



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 19 675 T2** 2004.09.30

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 931 855 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 19 675.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 301 444.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **27.02.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.07.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.09.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C25B 1/00**
C25B 1/02

(30) Unionspriorität:

32570897 27.11.1997 JP

(73) Patentinhaber:

**Director-General of the Agency of Industrial
Science and Technology, Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

P.E. Meissner und Kollegen, 14199 Berlin

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Sayama, Kazuhiro, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, JP;
Arakawa, Hironori, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, JP;
Okabe, Kiyomi, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, JP;
Kusama, Hitoshi, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, JP**

(54) Bezeichnung: **Wasserstoff-Herstellung aus Wasser mit einem Photkatalyse-Elektrolyse hybriden System**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Hintergrund der Erfindung**

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffgas aus Wasser. Es wird gegenwärtig angenommen, daß Wasserstoff eine wichtige Energiequelle ist, die für Batterien, Kraftstoffe für Motoren, usw. nützlich ist. Ein bekanntes Verfahren zum Herstellen von Wasserstoff aus Wasser ist eine katalytische Zersetzung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung von Sonnenlicht und einem Photokatalysator. Da der in dem bekannten Verfahren verwendete Photokatalysator nur für UV-Licht aktiv ist, wird sichtbares Licht des Sonnenlichts nicht genutzt. Es ist auch ein Verfahren bekannt, in dem Wasser einer Elektrolyse unterzogen wird, um Wasserstoff zu erhalten. Um die Elektrolyse effektiv vorstatten gehen zu lassen, ist es jedoch notwendig, eine höhere Badspannung als die theoretische Badspannung von 1,23 V zu verwenden. Wenn daher Sonnenenergie für die Elektrolyse verwendet wird, werden Hochleistungs-sonnenbatterien benötigt. Eine kurze Lebensdauer und hohe Herstellungs- und Wartungskosten solcher Sonnenbatterien machen das herkömmliche Elektrolyseverfahren für die tatsächliche Praxis unannehmbar.

Zusammenfassung der Erfindung

[0002] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, das Wasserstoff aus Wasser mit verminderten Kosten herstellen kann.

[0003] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren der obenerwähnten Art bereitzustellen, das eine reduzierte elektrische Energie bei der Elektrolyse von Wasser benötigt.

[0004] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren der obenerwähnten Art bereitzustellen, das Sonnenenergie effektiv in Wasserstoffenergie umwandeln kann.

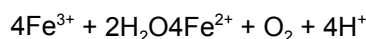
[0005] Bei der Lösung der obigen Aufgabe wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffgas aus Wasser bereitgestellt, das ein Hybridsystem nutzt, das eine Katalytische Reaktion einschließt, die einen Photokatalysator und Elektrolyse nutzt. Das Verfahren weist die Schritte auf:

(a) Bestrahlen einer wässrigen Lösung, die Eisen(III)-Ionen enthält, mit Licht, während die wässrige Lösung in Kontakt mit einem Photokatalysator gehalten wird, um die Eisen(III)-Ionen auf dem Photokatalysator zu Eisen(II)-Ionen zu reduzieren; und

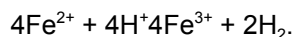
(b) dann Elektrolysieren der Eisen(II)-Ionen-haltigen wässrigen Lösung, die in Schritt (a) erhalten wird, um Wasserstoffgas freizusetzen.

[0006] Die in den obigen Schritten (a) und (b) enthaltenen Reaktionen sind jeweils wie folgt:

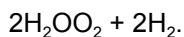
(a)



(b)



[0007] Folglich ist die Gesamtreaktion:



[0008] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Wasser umfaßt die beiden Schritte von (a) Energiespeicherung durch katalytische Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} ($\text{DG} > 0$) und (b) Nutzung der gespeicherten chemischen Energie zur Herstellung von Wasserstoff durch Elektrolyse mit einer reduzierten elektrischen Energie.

[0009] Die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} auf einer Kohlenstoff- oder Platinkathode mit TiO_2 als Gegenanode wird in Takehara u. a., Hydrogen Energie (1981), 2(Hy.Energie Prog. B. 2) 631-40 und Takehara u. a., Int. J. Hydrogen Energie, 8, 23-31 offenbart. Die saure Reduktion in einem Metallionen-Redoxsystem wird außerdem in JP-A-53/006116 offenbart.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0010] Andere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der detaillierten Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung deutlich werden, die folgt, wenn

sie in Licht der beigefügten Zeichnungen betrachtet wird, in der: die einzige Figur eine graphische Darstellung ist, die eine Beziehung zwischen dem Strom und dem Elektrodenpotential unter Elektrolyse im Beispiel 5 (gepunktete Linie) und im Vergleichsbeispiel 1 zeigt.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung

[0011] Es kann jeder Photokatalysator für den Zweck der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die Verwendung eines Halbleiter-Photokatalysators, insbesondere Halbleiter-Photokatalysators mit einer Bandlücke von nicht mehr als 3,3 eV, ist aus Gründen einer effektiven Energiespeicherung wünschenswert. Die bevorzugtesten Photokatalysatoren sind jene, die alle der folgenden Kriterien erfüllen: (a) eine Bandlücke von nicht mehr als 3,3 eV zu haben, (b) ein Leitungsbandpotential zu haben, das (als Absolutwert) höher als der Redoxpegel von Fe(III)/Fe(II) ist, (c) ein Valenzbandpotential zu haben, das (als Absolutwert) niedriger als der Redoxpegel von O_2/H_2O ist, und (d) unter den Reaktionsbedingungen stabil zu sein. Veranschaulichend für geeignete Photokatalysatoren sind WO_3 , TiO_2 , $SrTiO_3$, Ta_2O_5 , In_2O_5 , SiC und $FeTiO_x$, wobei x eine Zahl von 3–3,5 ist.

[0012] Es wird bevorzugt, daß aus den Gründen einer effektiven und effizienten Nutzung verschiedener Wellenlängen, die UV und sichtbare Bereich umfassen, eine Mischung von zwei oder mehreren unterschiedlichen Photokatalysatoren verwendet wird. Der Photokatalysator wird im allgemeinen in der Form von Teilchen verwendet, um eine große Oberflächengröße sicherzustellen. Vorzugsweise liegt der Teilchendurchmesser des Photokatalysators zwischen 1–2000 nm, bevorzugter 2–200 nm. Um die Lichtaussetzungseffizienz zu verbessern, wird auch bevorzugt, daß der Photokatalysator auf Trägerteilchen, wie Silika und Zirkonerde gehalten wird. Zum Zweck der Beschleunigung der Ladungstrennung oder einer Überspannungsreduzierung kann der Photokatalysator vorzugsweise mit einem Additiv, wie RuO_2 , IrO_2 oder NiO in einer Menge von 0,01–20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–5 Gew.-% zusammengesetzt sein.

[0013] Die Art der Anionen, pH und Konzentration von Fe^{3+} der wässrigen Lösung haben einen Einfluß auf die katalytische Reaktion des obigen Energiespeicherungsschritts. Diese Bedingungen werden in Hinblick auf den anschließenden Elektrolyseschritt geeignet festgelegt, der die Umkehrreaktion zwischen Fe^{3+} und Fe^{2+} ist.

[0014] Der Energiespeicherungsschritt kann in einem Außenbecken unter Verwendung von Sonnenlicht als Lichtquelle ausgeführt werden. Natürlich kann der Energiespeicherungsschritt unter Verwendung einer künstlichen Lichtquelle durchgeführt werden. Auf jeden Fall ist es empfehlenswert, den Energiespeicherungsschritt unter Bedingungen durchzuführen, die eine hohe Lichteinstrahlungseffizienz und eine hohe Katalysator-Wasser-Kontakteffizienz sicherstellen.

[0015] Die wässrige Lösung, in der mindestens ein Teil der Eisen(III)-Ionen in Eisen(II)-Ionen umgewandelt worden ist, wird dann einer Elektrolyse unterzogen, um Wasserstoffgas zu bilden.

[0016] Die Elektrolyse wird vorzugsweise unter Verwendung einer Zelle durchgeführt, die durch eine Membran, vorzugsweise eine Kationenaustauschmembran, in Anoden- und Kathoden-Kammern getrennt ist. Die Kathode, an der Wasserstoff erzeugt wird, besteht vorzugsweise aus einem Material, das eine kleine Wasserstoff Überspannung aufweist, wie einer Kohlenstoff-Elektrode mit einer kleinen Menge Pt oder Ni, die darauf gehalten wird. Die Anode, an der Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen oxidiert wird, kann aus demselben Material wie dem der Kathode bestehen oder kann eine Kohlenstoff Elektrode ohne Metalle sein.

[0017] Da die Lichtenergie als chemische Energie (Eisen(II)-Ionen) gespeichert worden ist, kann die Elektrolyse mit einer niedrigeren Elektrolysebadspannung (z. B. 1 V oder weniger) als jene ausgeführt werden, die in der herkömmlichen Elektrolyse verwendet wird (etwa 2 V).

[0018] Folglich kann als elektrische Energiequelle eine gewöhnliche Sonnenbatterie verwendet werden. Um die Elektrolyseeffizienz zu verbessern, können verschiedene Maßnahmen ergriffen werden, wie das Bad nahe der Anode zu rühren, die Badtemperatur zu erhöhen, die Eisen(II)-Ionen-haltige wässrige Lösung kontinuierlich zuzuführen, ein Stromsammelmaterial zu verwenden, die Elektrodenstromdichte zu senken und den Abstand zwischen den Elektroden zu reduzieren.

[0019] Die folgenden Beispiele werden die vorliegende Erfindung werter veranschaulichen.

Beispiel 1

[0020] In einen Reaktor, der innen mit einer Quecksilberhochdrucklampe (400 V) ausgestattet war, wurde eine Mischung geladen, die 400 ml Wasser, 2 mmol Eisen(III)sulfat und 1 g WO_3 enthielt. Der Raum über der Mischung im Reaktor wurde durch Argon ausgetauscht und dann so evakuiert, daß der Druck im Reaktor auf etwa 35 Torr gehalten wurde. Die Mischung wurde dann mit der Lampe unter Rühren bestrahlt, während die Menge des erzeugten Sauerstoffs durch Gaschromatographie gemessen wurde. Die durchschnittliche Sauerstoffherzeugungsrate MA zwischen 2 und 4 Stunden vom Beginn der Bestrahlung betrug 40 $\mu\text{mol}/\text{Stunde}$, die kumulative Menge MT des bis zu 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung erzeugten Sauerstoffs betrug 270 μmol , und das Verhältnis R der Menge von Fe^{2+} zu jener von Fe^{3+} bei 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung betrug 1,2 : 1. Die Bestrahlung wurde für 20 Stunden fortgesetzt. Dann wurde die Mischung im

Reaktor sofort gefiltert und das Filtrat wurde in einer der beiden Kammern angeordnet, die durch eine Ionenaustauschmembran getrennt sind. Dieselbe Menge reinen Wassers wurde in der anderen Kammer angeordnet. Es wurde dann eine Menge Schwefelsäure jeder Kammer hinzugegeben, so daß die SO_4^{2-} -Konzentration in der Lösung in jeder Kammer 0,5 mol/Liter betrug. In jeder Kammer wurde ein Platindraht als Elektrode angeordnet. Als Referenzelektrode wurde Ag/AgCl (NaCl) verwendet, um das Anodenpotential unter Elektrolyse zu messen. Das elektrische Potential zwischen der Anode und Kathode wurde mit einer Sweep rate von 0,02 V/Minute unter Verwendung eines Potentiostats erhöht. Als Ergebnis begann bei einem Anodenpotential von 1,0 V (Ag/AgCl) mit der gleichzeitigen Erzeugung von Wasserstoffgas ein Strom zu fließen.

Vergleichsbeispiel 1

[0021] Eine Mischung, die 400 ml Wasser und 2 mmol Eisen(III)sulfat enthielt, wurde in einer der beiden Kammern angeordnet, die durch eine Ionenaustauschmembran getrennt sind. Dieselbe Menge reinen Wassers wurde in der anderen Kammer angeordnet. Es wurde dann jeder Kammer eine Menge Schwefelsäure hinzugegeben, so daß die SO_4^{2-} -Konzentration in der Lösung in jeder Kammer 0,5 mol/Liter betrug. Es wurde dann eine Elektrolyse in derselben Weise wie im Beispiel 1 ausgeführt. Bei einem Anodenpotential von 1,5 V (Ag/AgCl(NaCl)) begann mit der gleichzeitigen Erzeugung von Wasserstoffgas ein Strom zu fließen. Eine Strom-Potential-Beziehung der Elektrolyse wird durch eine durchgezogene Linie in der Figur gezeigt.

Beispiel 2

[0022] In einen Reaktor, der innen mit einer Quecksilberhochdrucklampe (400 V) ausgestattet war, wurde eine Mischung geladen, die 400 ml Wasser, 2 mmol Eisen(III)sulfat, 1 g WO_3 und eine Menge Schwefelsäure enthielt, die eine SO_4^{2-} -Konzentration von 0,5 mol/Liter lieferte. Die Mischung wurde dann mit der Lampe in derselben Weise wie im Beispiel 1 bestrahlt. Die durchschnittliche Sauerstofferzeugungsrate MA zwischen 2 und 4 Stunden vom Beginn der Bestrahlung betrug 40 $\mu\text{mol/Stunde}$, die kumulative Menge MT des bis zu 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung erzeugten Sauerstoffs betrug 260 μmol , und das Verhältnis R der Menge von Fe^{2+} zu jener von Fe^{3+} bei 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung betrug 1,1 : 1. Die Bestrahlung wurde für 20 Stunden fortgesetzt. Dann wurde die Mischung im Reaktor sofort gefiltert, und das Filtrat wurde in einer der beiden Kammern angeordnet, die durch eine Ionenaustauschmembran getrennt sind. Dieselbe Menge Wasser mit einer SO_4^{2-} -Konzentration von 0,5 mol/Liter wurde in der anderen Kammer angeordnet. Es wurde dann eine Elektrolyse in derselben Weise wie im Beispiel 1 ausgeführt. Bei einem Anodenpotential von 1,0 V (Ag/AgCl) begann mit der gleichzeitigen Erzeugung von Wasserstoffgas ein Strom zu fließen.

Beispiel 3

[0023] Das Beispiel 1 wurde in derselben Weise wie beschrieben wiederholt, mit der Ausnahme, daß Eisen(III)chlorid anstelle von Eisen(III)sulfat eingesetzt wurde und daß Salzsäure anstelle von Schwefelsäure eingesetzt wurde. Die durchschnittliche Sauerstofferzeugungsrate MA zwischen 2 und 4 Stunden vom Beginn der Bestrahlung betrug 20 $\mu\text{mol/Stunde}$, die kumulative Menge MT des bis zu 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung erzeugten Sauerstoffs betrug 250 μmol , und das Verhältnis R der Menge von Fe^{2+} zu jener von Fe^{3+} bei 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung betrug 1,0 : 1. In der Elektrolyse begann bei einem Anodenpotential von 0,9 V (Ag/AgCl) mit der gleichzeitigen Erzeugung von Wasserstoffgas ein Strom zu fließen.

Vergleichsbeispiel 2

[0024] Eine Mischung, die 400 ml Wasser und 2 mmol Eisen(III)chlorid enthielt, wurde in einer der beiden Kammern angeordnet, die durch eine Ionenaustauschmembran getrennt sind. Dieselbe Menge reinen Wassers wurde in der anderen Kammer angeordnet. Es wurde dann eine Menge Salzsäure jeder Kammer hinzugegeben, so daß die Cl^- -Konzentration in der Lösung in jeder Kammer 0,5 mol/Liter betrug. Es wurde dann eine Elektrolyse in derselben Weise wie im Beispiel 1 ausgeführt. Bei einem Anodenpotential von 1,3 V (Ag/AgCl(NaCl)) begann mit der gleichzeitigen Erzeugung von Wasserstoffgas ein Strom zu fließen.

Beispiel 4

[0025] Beispiel 1 wurde in derselben Weise wie beschrieben wiederholt, mit der Ausnahme, daß TiO_2 (Rutil) anstelle von WO_3 eingesetzt wurde. Die durchschnittliche Sauerstofferzeugungsrate MA zwischen 2 und 4 Stunden vom Beginn der Bestrahlung betrug 20 $\mu\text{mol/Stunde}$, die kumulative Menge MT des bis zu 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung erzeugten Sauerstoffs betrug 260 μmol , und das Verhältnis R der Menge von Fe^{2+} zu jener von Fe^{3+} bei 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung betrug 1,1 : 1. In der Elektrolyse

begann bei einem Anodenpotential von 1,0 V (Ag/AgCl) mit der gleichzeitigen Erzeugung von Wasserstoffgas ein Strom zu fließen.

Beispiel 5

[0026] Teilchen aus WO_3 wurden mit einer wässrigen Lösung getränkt, die RuCl_3 enthielt, und dann bei 500°C für 2 Stunden in Luft geglüht, um vier Arten von WO_3 - RuO_2 -Verbundstoffen (I)–(IV) mit RuO_2 -Gehalten von 0,3; 1,3 bzw. 5 Gew.-% zu erzeugen.

[0027] Beispiel 1 wurde dann in derselben Weise wie beschrieben wiederholt, mit der Ausnahme, daß jeder der WO_3 - RuO_2 -Verbundstoffe (I)–(IV) anstelle von WO_3 eingesetzt wurde. Die durchschnittliche Sauerstofferzeugungsrate MA zwischen 2 und 4 Stunden vom Beginn der Bestrahlung betrug im Fall des Verbundstoffs (I) $120\ \mu\text{mol/Stunde}$, im Fall des Verbundstoffs (II) $190\ \mu\text{mol/Stunde}$, im Fall des Verbundstoffs (III) $180\ \mu\text{mol/Stunde}$ und im Fall des Verbundstoffs (IV) $120\ \mu\text{mol/Stunde}$. Die kumulative Menge MT des bis zu 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung erzeugten Sauerstoffs betrug im Fall des Verbundstoffs (I) $380\ \mu\text{mol}$, im Fall des Verbundstoffs (II) $410\ \mu\text{mol}$, im Fall des Verbundstoffs (III) $440\ \mu\text{mol}$ und im Fall des Verbundstoffs (IV) $400\ \mu\text{mol}$. Das Verhältnis R der Menge von Fe^{2+} zu jener von Fe^{3+} bei 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung betrug im Fall des Verbundstoffs (I) $3,2 : 1$, im Fall des Verbundstoffs (II) $4,6 : 1$, im Fall des Verbundstoffs (III) $7,3 : 1$ und im Fall des Verbundstoffs (IV) $4,0 : 1$. Im Fall des Verbundstoffs (III) wurde festgestellt, daß bei einem Anodenpotential von $0,85\ \text{V}$ (Ag/AgCl(NaCl)) mit der gleichzeitigen Erzeugung von Wasserstoffgas ein Strom zu fließen begann. Eine Strom-Potential-Beziehung der Elektrolyse wird durch die gepunktete Linie in der Figur gezeigt.

Beispiel 6

[0028] Teilchen aus WO_3 wurden mit einer wässrigen Lösung getränkt, die RuCl_3 enthielt, und dann für 2 Stunden in Luft bei drei unterschiedlichen Temperaturen von 300°C , 400°C und 600°C geglüht, um jeweils drei Arten von WO_3 - RuO_2 -Verbundstoffen (V)–(VII) zu erzeugen, die jeweils einen RuO_2 -Gehalt von 3 Gew.-% aufwiesen.

[0029] Beispiel 5 wurde dann unter Verwendung der Verbundstoffe (V)–(VII) in derselben Weise wie beschrieben wiederholt. Die durchschnittliche Sauerstofferzeugungsrate MA zwischen 2 und 4 Stunden vom Beginn der Bestrahlung betrug im Fall des Verbundstoffs (V) $90\ \mu\text{mol/Stunde}$, im Fall des Verbundstoffs (VI) $90\ \mu\text{mol/Stunde}$ und im Fall des Verbundstoffs (VII) $80\ \mu\text{mol/Stunde}$. Die kumulative Menge MT des bis zu 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung erzeugten Sauerstoffs betrug im Fall des Verbundstoffs (V) $340\ \mu\text{mol}$, im Fall des Verbundstoffs (VI) $380\ \mu\text{mol}$ und im Fall des Verbundstoffs (VII) $320\ \mu\text{mol}$. Das Verhältnis R der Menge von Fe^{2+} zu jener von Fe^{3+} betrug 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung im Fall des Verbundstoffs (V) $2,1 : 1$, im Fall des Verbundstoffs (VI) $3,2 : 1$ und im Fall des Verbundstoffs (VII) $1,8 : 1$.

Beispiel 7

[0030] Teilchen aus TiO_2 wurden mit einer wässrigen Lösung getränkt, die Ammoniumwolframat enthielt, und dann in Luft bei 500°C geglüht, um einen WO_3 - TiO_2 Verbundstoff mit einem WO_3 -Gehalt von 10 Gew.-% zu erzeugen.

[0031] Beispiel 1 wurde dann in derselben Weise wie beschrieben wiederholt, mit der Ausnahme, daß der WO_3 - TiO_2 Verbundstoff anstelle von WO_3 eingesetzt wurde. Der durchschnittliche Sauerstofferzeugungsrate MA zwischen 2 und 4 Stunden vom Beginn der Bestrahlung betrug $70\ \mu\text{mol/Stunde}$, die kumulative Menge MT des bis zu 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung erzeugten Sauerstoffs betrug $400\ \mu\text{mol}$, und das Verhältnis R der Menge von Fe^{2+} zu jener von Fe^{3+} bei 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung betrug $4,0 : 1$.
[0032] Die obigen Ergebnisse werden in der Tabelle unten zusammengefaßt.

Tabelle

Beispiel Nr.	Photokatalysator	MA*1 μmol/Stunde	MT*2 μmol	R*3	Potential V*4
1	WO ₃	40	270	1,2	1,0
2	WO ₃	40	260	1,1	1,0
3	WO ₃	20	250	1,0	0,9
4	TiO ₂	20	260	1,1	1,0
5	RuO ₂ (0,3 Gew. %)-WO ₃	120	380	3,2	-
	RuO ₂ (1 Gew. %)-WO ₃	190	410	4,6	-
	RuO ₂ (3 Gew. %)-WO ₃	180	440	7,3	0,85
	RuO ₂ (5 Gew. %)-WO ₃	120	400	4,0	-
6	RuO ₂ (3 Gew. %)-WO ₃				
	(geglüht: 300°C)	90	340	2,1	-
	(geglüht: 400°C)	90	380	3,2	-
	(geglüht: 500°C)	180	440	7,3	0,85
	(geglüht: 600°C)	80	320	1,8	-
7	WO ₃ (10 Gew. %)-TiO ₂	70	400	4,0	-

*1MA: durchschnittliche Sauerstofferzeugungsrate zwischen 2 und 4 Stunden vom Beginn der Bestrahlung (μmol/Stunde)

*2MT: kumulative Menge des bis zu 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung erzeugten Sauerstoffs (μmol)

*3R: Verhältnis der Menge von Fe²⁺ zu jener von Fe³⁺ bei 4 Stunden nach dem Beginn der Bestrahlung

*4Spannung relativ zur Ag/AgCl(NaCl)-Referenzelektrode

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffgas aus Wasser, das die Schritte aufweist:
 - Bestrahlen einer wässrigen Lösung, die Eisen(III)-Ionen enthält, mit Licht, während die wässrige Lösung in Kontakt mit einem Photokatalysator gehalten wird, um die Eisen(III)-Ionen auf dem Photokatalysator zu Eisen(II)-Ionen zu reduzieren; und
 - dann Elektrolysieren der wässrigen Lösung, die die Eisen(II)-Ionen enthält, um Wasserstoffgas freizusetzen.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Photokatalysator ein Halbleiter-Photokatalysator ist.
- Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Halbleiter-Photokatalysator aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus WO₃, TiO₂, SrTiO₃, Ta₂O₅, In₂O₅, SiC und FeTiO_x besteht, wobei x eine Zahl von 3–3,5 ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Photokatalysator in der Form von Teilchen vorliegt.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Photokatalysator auf Trägerteilchen gehalten wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Photokatalysator mit einem Metalloxid zusammengesetzt ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus RuO₂, IrO₂ und NiO besteht.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Licht Sonnenlicht ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Photokatalysator in der wässrigen Lösung im Schritt (a) dispergiert ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Photokatalysator von der Eisen(II)-Ionenhaltigen wässrigen Lösung vor Schritt (b) getrennt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt (b) in einer Zelle durchgeführt wird, die durch eine Membran in Anoden- und Kathodenkammern getrennt ist.

11. Verfahren zum Herstellen von Wasserstoffgas aus Wasser unter Verwendung von Sonnenenergie, das die Schritte aufweist:

(a) Bestrahlen eines Beckens einer Mischung eines Photokatalysators mit einer wässrigen Lösung, die Eisen(III)-Ionen enthält, mit Sonnenlicht, um die Eisen(III)-Ionen auf dem Photokatalysator in Eisen(II)-Ionen zu reduzieren;

(b) Einleiten eines Anteils der Eisen(II)-Ionen-haltigen wässrigen Lösung, die in Schritt (a) erhalten wird, in eine Elektrolysezone, die eine Anode und eine Kathode aufweist, die elektrisch mit positiven bzw. negativen Polen verbunden sind, einer Sonnenbatterie, um die Eisen(II)-Ionen-haltige wässrige Lösung zu elektrolysieren und um mit der gleichzeitigen Reduktion der Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen Wasserstoffgas freizusetzen;

(c) Rückgewinnen des im Schritt (b) erhaltenen Wasserstoffgases; und

(d) Rückführen der Eisen(III)-Ionen-haltigen wässrigen Lösung, die im Schritt (c) erhalten wird, in das Becken im Schritt (a).

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

