

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610020131.1

[51] Int. Cl.

C25B 1/10 (2006.01)

C25B 9/00 (2006.01)

C25B 11/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 1 月 24 日

[11] 公开号 CN 1900366A

[22] 申请日 2006.1.10

[21] 申请号 200610020131.1

[71] 申请人 四川大学

地址 610065 四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号

[72] 发明人 闫康平 周菊枚 鲁厚芳 王 伟
田 间

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称

利用太阳能直接分解水制氢的离子隔膜光电
解池

[57] 摘要

本发明是一种用于光电化学反应的离子隔膜光电
电解池结构,实现了无偏压直接光解水,该发明属
于光电化学技术领域。该光电池结构包括:用全氟
羧酸/磺酸复合离子膜将容器分为两个室,一个室盛
酸溶液,为“酸室”,一个室盛碱溶液,为“碱
室”。半导体光电材料固定在导电玻璃上作为光阳
极,放入碱室。将一种析氢过电压低的惰性阴极材
料放入酸室作为阴极。光电解池工作时将阳极和阴
极短接,光从碱室侧射入到光阳极上,在阴极产生
氢气。本发明的光电解池结构简单,利用电极电位
随电解液 pH 值改变而改变,将阴极和阳极分别放
入不同 pH 的酸和碱液中,提高了二者电位差,实
现无偏压直接光解水。

1. 一种用于光电化学反应的离子隔膜光电解池结构，该结构包括：

(1) 用全氟羧酸/磺酸复合离子膜将容器分为两个室，一个室盛酸溶液，为“酸室”，一个室盛碱溶液，为“碱室”。

(2) 将半导体光电材料固定在导电玻璃上，作为光阳极，放入(1)中的碱室。

(3) 将一种析氢过电压低的惰性阴极材料放入(1)中的酸室。

(4) 将(2)、(3)的光阳极和阴极短接。

(5) 光从碱室侧射入到光阳极上。

2. 按权利要求1所述的一种用于光电化学反应的离子隔膜光电解池结构，其特征在于：将容器分为了两个室。一个室装酸溶液，一个室装碱溶液，保证二者 pH 值之间足够大，并且导电性好。

3. 按权利要求1所述的一种用于光电化学反应的离子隔膜光电解池结构，其特征在于：步骤(1)中所述全氟羧酸/磺酸复合离子膜能阻挡 OH⁻离子迁移到酸室，防止酸碱的中和，至少能大大减缓，且有较低的膜电阻和耐久性。

4. 按权利要求1所述的一种用于光电化学反应的离子隔膜光电解池结构，其特征在于：步骤(2)中所述半导体光电材料固定在导电玻璃的导电面，固定方法可以是溶胶凝胶涂敷法或其它。

5. 按权利要求1所述的一种用于光电化学反应的离子隔膜光电解池结构，其特征在于：步骤(2)中所述半导体光电材料能耐碱，耐光腐蚀，与导电玻璃之间的结合性好，在碱中不会脱落。

6. 按权利要求1所述的一种用于光电化学反应的离子隔膜光电解池结构，其特征在于：步骤(2)中所述光阳极可以是独立活动的，插入到碱室中，也可以是直接将固定有半导体光电材料的导电玻璃粘在容器壁上，有半导体光电材料一面朝向溶液。

7. 按权利要求1所述的一种用于光电化学反应的离子隔膜光电解池结构，其特征在于：用于光分解水时，步骤(3)中所述惰性阴极材料具有低析氢过电位，可以是 Pt, NiO_x等。

8. 按权利要求1、2、3、4、5、6、7所述的一种用于光电化学反应的离子隔膜光电解池结构，其特征在于：按步骤(4)中所述将(2)、(3)的阳极和阴极短接，按步骤(5)中所述光从碱室侧射入到光阳极上后，阳极和阴极之间电位差较单室电池升高。无需外加电源，即可分解水。

利用太阳能直接分解水制氢的离子隔膜光电解池

一、技术领域

本发明涉及一种用于光电化学反应的离子隔膜光电解池结构，该发明属于光电化学技术领域。

二、背景技术

1972年 Fujishima 和 Honda 首次在 nature 发表文章，描述了半导体 TiO_2 电极组成的电化学电解槽，它通过光电解水的方法将光能转化为氢和氧的化学能。这种光电催化分解水制氢利用太阳能和水制得氢气，没有副产品，无污染。另外与光催化制氢相比，减少了电子-空穴对的复合，使得电子-空穴对的分离效率提高，能在两极上分别获得氢气和氧气。

但是一般情况下，光阳极材料不能提供足够的分解水的电压，需要另外加一偏压，施加偏压的方法主要有（1）外电源施加偏压、（2）利用光器件施加内部偏压、（3）利用阴阳两极浓度的不同在内部提供浓差偏压。因此光电化学电池的结构也主要有单池结构、叠层式结构和双池结构。

叠层式结构将不同带隙的半导体层叠起来，较宽带隙的材料放在上层，吸收较短波长的光子，能量小于带隙的光子可以穿过而由底层半导体吸收。这样提高了光的吸收率，也提高了太阳电池的总电压，可达到 2.0V 以上，但目前研究合适这种结构的电极材料有很强的光溶性。双池结构可以在阴阳极室分别加入不同的电解液，利用电极在不同电解液中有不同的氧化还原对电位，其电位差作为偏压。

双池结构较多的是中间以隔板将容器分为两个隔室。Fujishima 在“Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”一文中提到两个隔室之间用的是多孔隔

板。中国专利89-1036994号描述的双隔片光解池，以半导体光隔片固定在复合隔片上，再粘在容器壁上。O.N. Srivastava等在“Semiconductor-septum photo-electrochemical cell for solar hydrogen production”一文中是将半导体 TiO_2 固定在Ti板上，以 TiO_2/Ti 板隔开。这种以隔板隔开不利于溶液导通，增大了电解液的电压降；密封性不好；隔板对溶液的渗透没有选择性，会导致酸碱的中和。

三、发明内容

本发明设计了一种不施加偏压的全氟羧酸/磺酸复合离子膜光电化学池，解决了溶液导电性、压降以及酸碱中和等问题。该结构包括：

(1) 用全氟羧酸/磺酸复合离子膜将容器分为两个室，一个室盛酸溶液，称为“酸室”，一个室盛碱溶液，称为“碱室”。

(2) 将半导体光电材料固定在导电玻璃上，作为光阳极，放入(1)中的碱室。

(3) 太阳光从碱室侧射入到光阳极上。

(4) 将一种析氢过电压低的惰性阴极材料放入酸室，作为析氢的阴极。

(5) 将光阳极与阴极用导线短接。

全氟羧酸/磺酸复合离子膜由于 R_f-COOH 存在，能阻挡 OH^- 离子返迁移，有效地减缓了酸碱中和，另外它的膜电阻较低，耐久性好。这样能长时间保持两个室中的电解液pH值有较大的差别，则阴阳极的电位差也能保持在最大。导电玻璃有良好的透光性和低的面电阻。因此将半导体光电材料固定于其上，二者结合得好，光阳极的电阻较小。半导体光电材料受光照激发出的电子就能很好地通过导电玻璃以及外电路传到阴极上。在阳极上发生氧化反应，在阴极发生还原反应。无需偏压就可以光分解水。

本发明具有以下优点：

(1) 光电解池无需施加偏压，

(2) 利用太阳光直接分解水，

- (3) 阴极制备氢气、阳极制备氧气，
- (4) 设备简单、制备方便，
- (5) 电解无需其它牺牲剂，不发生其它副反应。

四、具体实施方式

下面通过实施例对本发明进行具体描述，有必要在此指出的是本实施例只用于对本发明进行进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，该领域的技术熟练人员可以根据上述本发明的内容作出一些非本质的改进和调整。

实施例 1:

1、半导体光电阳极材料采用耐光腐蚀、化学稳定性好的 TiO_2 。采用溶胶/凝胶+粉末法将 TiO_2 固定在导电玻璃表面。

TiO_2 溶胶制备流程：蒸馏水加入适量浓硝酸，用恒温水浴加热到 70°C 。取 1: 3 的异丙醇：钛酸丁酯溶液混合均匀后，缓慢滴加到恒温的蒸馏水中并搅拌，继续恒温搅拌 2h，制得含 TiO_2 为 27g/L 的 TiO_2 溶胶，密封保存。流程见附图 1。

TiO_2 浆料制备流程：取适量 TiO_2 溶胶，加入纳米 TiO_2 粉（纳米 TiO_2 粉按料浆中 TiO_2 总量为 120g/L 计算加入），研磨、超声波分散，制得 TiO_2 浆料。

TiO_2 涂层制备流程：将 TiO_2 浆料均匀涂敷于洗净的 ITO 导电玻璃的导电面，放入高温炉中 450°C 烧结 30min，自然冷却。重复以上操作多次，制备得到 TiO_2 / ITO 薄膜电极。

2、测试 TiO_2 / ITO 薄膜电极电位与电解液 pH 值的关系。初始电解液 pH 值调整到 1，以 4 mol/L KOH 水溶液调节 pH 值。以饱和甘汞电极作为参比电极，待电极电位稳定后读数（换算成氢标电极电位），所得结果见图 2。

图 2 可见， TiO_2 / ITO 薄膜电极电位跟氢电极一样随着 pH 增大而负移。电位越负，

对作光阳极越有利，因此 TiO_2/ITO 薄膜电极放入碱室。

3、所用离子膜为全氟羧酸/磺酸复合离子膜。

4、将全氟羧酸/磺酸复合离子膜密封在两块“U”形板中间，并用薄板封分成两个室。其中一个盛酸溶液作为“酸室”，另外一个盛碱溶液作为“碱室”。光电解池结构见图3。

5、将 TiO_2/ITO 薄膜电极放入盛碱溶液（1mol/L 的 KOH 溶液）的碱室，作为光阳极。

6、将析氢过电压低的情性阴极材料（铂）放入盛酸溶液（1mol/L 的 H_2SO_4 溶液）的酸室，作为析氢的阴极。

7、太阳光从碱室一侧照射到 TiO_2/ITO 光阳极表面。

8、用导线将上述光阳极和阴极联结，形成电子通道。

9、用上述结构的光电解池直接分解水，采用排气收集法在阴极收集氢气，得到结果列入表1（为使每次试验光强固定，太阳光用 350W 的氙灯模拟）。

实施例2：条件同实施例1，光源为成都市区6月正午的太阳光。

比较例1：阴极和阳极同实施例1，单室光电解池，溶液为 1mol/L 的 KOH 溶液；光照为 350W 的氙灯，距离 TiO_2 板为 70mm。采用排气收集法在阴极收集氢气，得到结果列入表1。

比较例2：阴极和阳极同实施例1，单室光电解池，溶液为 1mol/L 的 KOH 溶液；外加 0.6V 的偏压。光照为 350W 的氙灯，距离 TiO_2 板为 70mm。采用排气收集法在阴极收集氢气，得到结果列入表1。

表1 本发明离子隔膜光电解池与单室光电解池的析氢比较

电极 氢气量 mm × mm 实例	TiO ₂ (100×65)-Pt(10×5)	TiO ₂ (330×200)-Pt(10×5)	TiO ₂ (330×200)-Pt(20×5)
实施例 1	3.34 L·m ⁻² ·h ⁻¹ (无偏压)	17.34 L·m ⁻² ·h ⁻¹ (无偏压)	19.3 L·m ⁻² ·h ⁻¹ (无偏压)
实施例 2	2.21 L·m ⁻² ·h ⁻¹ (无偏压)	12.23 L·m ⁻² ·h ⁻¹ (无偏压)	13.56 L·m ⁻² ·h ⁻¹ (无偏压)
比较例 1	0 (无偏压)	0 (无偏压)	0 (无偏压)
比较例 2	2.0 L·m ⁻² ·h ⁻¹ (偏压 0.6V)		

表1可见，单室光电解池在无偏压时，阴极无氢气产生。而离子隔膜光电解池在无偏压下，能直接分解水制得氢气。且随着光阳极 TiO₂的面积增大，产氢量增加。在比较例2，0.6V 偏压下产氢 2.0 L·m⁻²·h⁻¹，实施例1，无偏压产氢 3.34 L·m⁻²·h⁻¹，比较例2量大。说明面积相同的光阳极，离子隔膜光电解池的池电压远高于单室光电解池的池电压。

本发明附图说明：

图1 溶胶/凝胶+粉末法流程图。

图2 TiO₂/ITO 薄膜电极电位与电解液 pH 值的关系。

图3 离子隔膜光电化学池示意图。

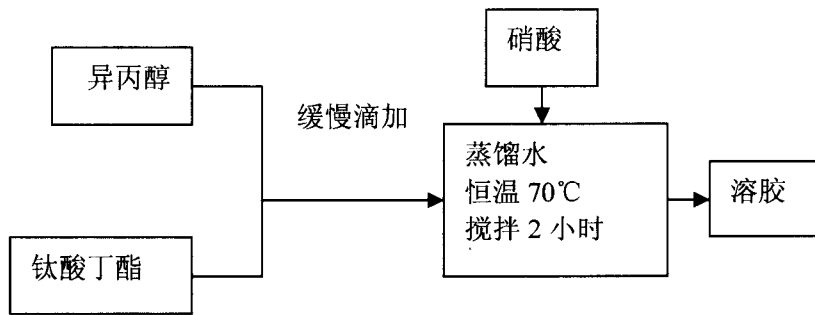


图 1

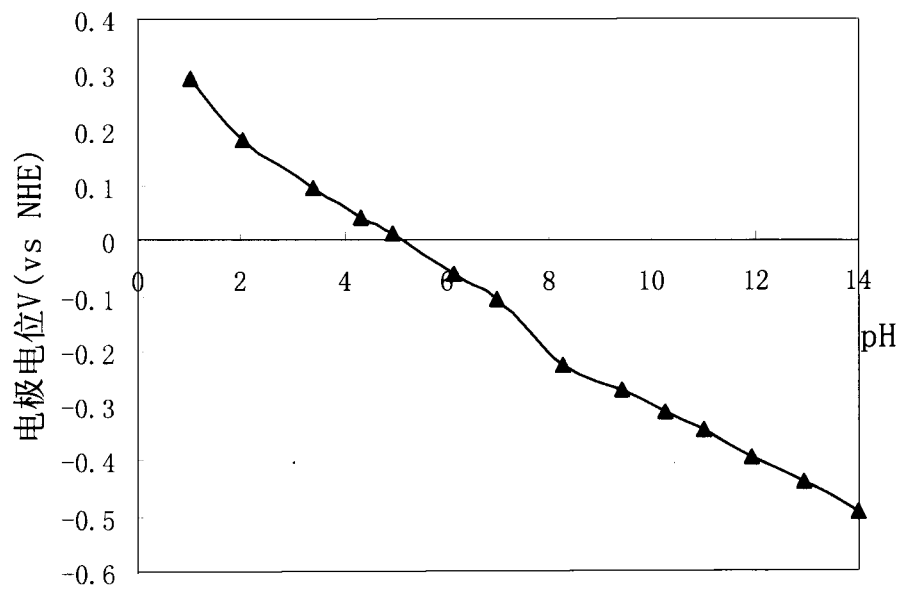


图 2

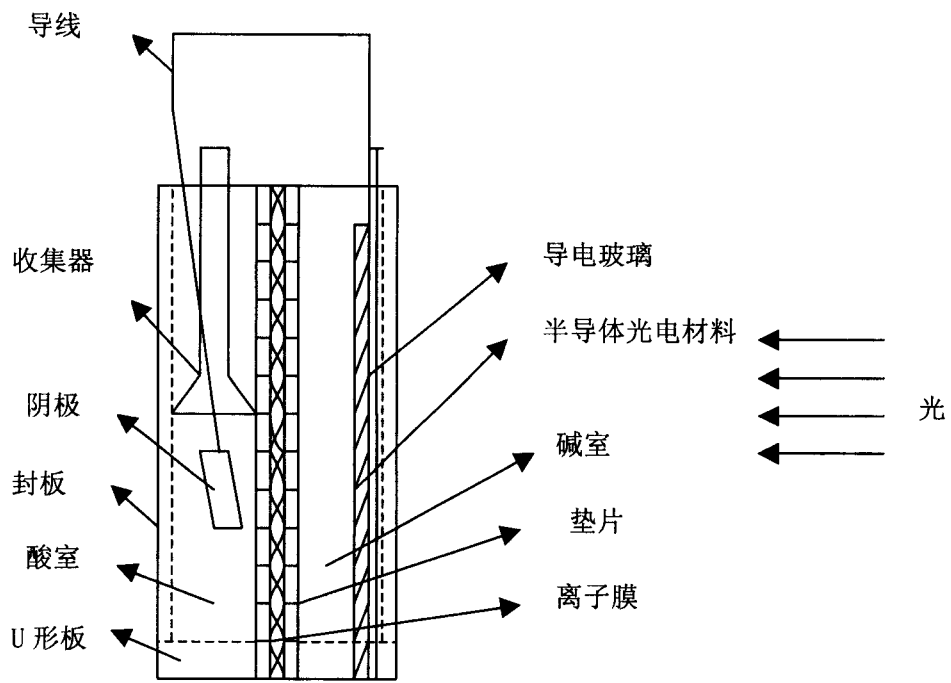


图 3