



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102336453 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 01

(21) 申请号 201010238737. 9

(22) 申请日 2010. 07. 28

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 俞红梅 李永坤 衣宝廉 洪有陆
邵志刚

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

C02F 1/461 (2006. 01)

C02F 1/30 (2006. 01)

C25B 1/04 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种光电解池分解水产氢装置

(57) 摘要

本发明涉及一种新型光电解池结构, 具体的说是在低于水的理论分解电压下, 借助光的激发作用, 在碱性溶液中将水分解为氢气和氧气的一种装置。本发明在传统碱性水电解池的基础上加以改进, 内部采用膜电极结构, 有效保证了电极和隔膜之间的零间距, 提高了电解效率, 降低了能耗, 且该装置具有良好的稳定性。

1. 一种光电解池分解水产氢装置,其特征在于:

其依次由金属端板、阴极、石棉膜、阳极、导电金属网,刚性透光端板叠合而成;

金属端板靠近阴极侧设置有水流场、且金属端板上设有进水口和出水口,进水口和出水口与水流场相连通;阴极为碳纸电极,碳纸电极靠近石棉膜一侧担载有析氢催化剂;石棉膜为碱性石棉膜;

阳极为碳纸电极,碳纸电极靠近石棉膜一侧担载有析氧催化剂、另一侧担载有光催化剂的碳纸电极、刚性透光端板上设有贯穿端板的进水口和出水口;

金属端板和导电金属网分别通过导线与直流电源的负极和正极相连接;于刚性透光端板外侧设有照射刚性透光端板的光源。

2. 按照权利要求书 1 所述的装置,其特征在于:

进水口和出水口分别通过管路与装有质量浓度 5-30%氢氧化钾或氢氧化钠溶液储罐相连,在进水口和 / 或出水口的管路上设有液泵。

3. 按照权利要求书 1 所述的装置,其特征在于:

所述析氢催化剂为 Pt/C, Pt-Ni/C 或 Pt-Pd/C 催化剂;

析氧催化剂为 Pt, Ir, RuO₂ 或 IrO₂ 催化剂;

光催化剂为 P25TiO₂, ZnO₂, Fe₂O₃ 或 WO₃ 催化剂。

4. 按照权利要求书 1 所述的装置,其特征在于:

所述金属端板为镍板、钛板或不锈钢板;

导电金属网为镍网、钛网或不锈钢网;

刚性透光端板为石英玻璃板或为中部镶嵌有石英玻璃板的环状金属板。

5. 按照权利要求书 1 所述的装置,其特征在于:

所述光源为模拟太阳光辐射的氙灯或其它连续可调光源。

一种光电解池分解水产氢装置

技术领域

[0001] 本发明涉及光辅助电解水产生氢气装置,具体的说是在碱性溶液体系中外加电压并辅以光照将水分解为氢气、氧气并在线分离的结构装置。

背景技术

[0002] 近年来,随着世界经济的不断发展,煤、石油、天然气等不可再生化石燃料的加速消耗,传统的能源体系正一步步发生改变,新能源的开发,研制工作已迫在眉睫。在众多的可持续能源中,太阳能是唯一能替代化石燃料并能满足人类大规模应用的能源。然而,由于存在地区差异性,以及昼夜特性,太阳能必须转化为其它能源,才能解决存储运输问题。

[0003] 另外,在二十一世纪的能源体系中,氢是一种理想的二次能源,与其他能源相比,氢能源高效,环保,其能量密度 (140MJ kg^{-2}) 是固体燃料 (50MJkg^{-2}) 的两倍多,且其燃烧产物为水,对环境无污染,被认为是最有潜力的能源之一。现在很多科研机构都致力于氢能的生产、存储、利用、运输等新技术。受此种观点启发,将太阳能转化为高能量密度的氢能,引起了科研人员的广泛兴趣。而自然界中含氢物质主要是水,通过水电解是获得氢能的一条直接途径。

[0004] 目前工业上常用的水电解为碱性水电解,电极反应式为:

[0005] 阴极: $4\text{H}_2\text{O}+4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2+4\text{OH}^-$ $\phi^0 = -0.83\text{V}$

[0006] 阳极: $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2+4\text{e}$ $\phi^0 = +0.40\text{V}$

[0007] 除碱性水电解外,当电解反应在酸性体系或中性体系中时,其电极反应式为:

[0008] 阴极: $4\text{H}^++4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2$ $\phi^0 = 0\text{V}$

[0009] 阳极: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}$ $\phi^0 = 1.23\text{V}$

[0010] 从上式可以看出,水的理论分解电压与溶液的 PH 值无关,其实质都是水的分解反应,但由于各种金属材料在酸性溶液中更容易发生腐蚀,故目前工业上多采用碱性溶液。

[0011] 在水的电解反应中,氧的阳极析出是一个非常复杂的电极过程,涉及到一个有四电子参加的电化学反应,过程中伴随着较大的过电位,因此氧的阳极析出反应需要在比氧的平衡电位更正的电位下才能发生,特别是在酸性介质中,能作为电极的只能是 Au、Pt 等贵金属,或者是在酸性溶液中能形成稳定氧化物的各种金属,而在碱性体系中进行电解水反应时,阳极电位较低,能够有效的防止金属的腐蚀问题,因此,碱性水电解是近期工业制氢的一种手段。

[0012] 但在碱性水电解中,由电能到二次能源氢能的转化,电耗较高。如果能有效利用自然界中的光能,利用半导体材料的光电转换过程,直接完成“光化学能”的转换,既能防止金属的腐蚀问题,又能充分的提高能量利用效率。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于提供一种新型光电解池结构,可在低于水的理论分解电压下,借助光的激发作用,在碱性溶液中将水分解为氢气和氧气。本发明在传统碱性水电解池的

基础上加以改进,内部采用膜电极结构,有效保证了电极和隔膜之间的零间距,提高了电解效率,降低了能耗,且该装置具有良好的稳定性。

[0014] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0015] 一种光电解池分解水产氢装置,其依次由金属端板、阴极、石棉膜、阳极、导电金属网,刚性透光端板叠合而成;

[0016] 金属端板靠近阴极侧设置有水流场、且金属端板上设有进水口和出水口,进水口和出水口与水流场相连通;阴极为碳纸电极,碳纸电极靠近石棉膜一侧担载有析氢催化剂;石棉膜为碱性石棉膜;

[0017] 阳极为碳纸电极,碳纸电极靠近石棉膜一侧担载有析氧催化剂、另一侧担载有光催化剂的碳纸电极、刚性透光端板上设有贯穿端板的进水口和出水口;

[0018] 金属端板和导电金属网分别通过导线与直流电源的负极和正极相连接;于刚性透光端板外侧设有照射刚性透光端板的光源。

[0019] 进水口和出水口分别通过管路与装有质量浓度 5-30% 氢氧化钾或氢氧化钠溶液储罐相连,在进水口和 / 或出水口的管路上设有液泵。

[0020] 所述析氢催化剂为 Pt/C, Pt-Ni/C 或 Pt-Pd/C 催化剂;析氧催化剂为 Pt, Ir, RuO₂ 或 IrO₂ 催化剂;光催化剂为 P25TiO₂, ZnO₂, Fe₂O₃ 或 WO₃ 催化剂。

[0021] 所述金属端板为镍板、钛板或不锈钢板;导电金属网为镍网、钛网或不锈钢网;刚性透光端板为石英玻璃板或为中部镶嵌有石英玻璃板的环状金属板。所述光源为模拟太阳辐射的氙灯或其它连续可调光源。

[0022] 本发明在光的辅助作用下,当外加电压低于水的理论分解电压时即能将水分解为氢气、氧气,并能对其进行在线分离。

[0023] 操作过程如下:

[0024] 1) 阳极端板处留有透光区,外界光源可透过石英玻璃照射到阳极表面。

[0025] 2) 在两块不锈钢端板中间加入膜电极结构,靠机械力压紧组装光电解池。

[0026] 3) 不锈钢端板两侧分别开有进水口和出水口,溶液从底部进水口进入电解池,产生的气液两相从顶部出水口排出。

[0027] 4) 在光电解池内阳极表面发生析氧反应,阴极表面发生析氢反应,产生气体由中间膜隔开,分别进行收集。

[0028] 本发明将光催化剂直接担载到阳极表面,而不是分散于阴极侧、阳极侧的空腔中,使光电解池的体积进一步压缩,整体结构更加紧凑,不同于 Robert 等人设计的光电解池。

[0029] 本发明是通过优化光电解池的内部结构,借助光的作用来降低电解过程所需的外加电压,将部分光能直接转换为氢能,增加系统的能量利用效率;并提供一种气体在线分离方法,将光电解池电解水产生的氢气、氧气直接分离,避免气体混合产生的系统安全性问题以及后处理过程中所需的能耗问题。

[0030] 本发明具有以下优点:

[0031] 1. 电解池阳极材料由半导体组成,结合光的作用能充分降低水分解所需的外界电压,从而有效避免阳极在高电位下腐蚀的问题。

[0032] 2. 能够将阴阳极与膜组合到一起,形成膜电极组件,减小电解过程中的欧姆阻抗损失。

[0033] 3. 光电解过程中产生的气体直接在线分离,产生的氢气纯度高,无杂质气体存在,省去气体分离的后处理步骤。

[0034] 4. 本发明的结构设计具有良好的稳定性,且体积小,能够有效的利用光照面积。

附图说明

[0035] 图1为本发明设计结构的示意图:其中1为不锈钢镀镍端板;2为进水口;3为排水口;4为阴极;5为光电阳极;6为碱性石棉膜;7为金属钛集流网;8为石英玻璃。

[0036] 图2为光电解池在常温下,有无外加光照时的电压-电流关系曲线

[0037] 图3为光电解池在常温下,1.23V,350W 氙灯光照条件下测得的电流-时间关系曲线。

[0038] 图4为光电解池在1.23V外加电压下,于碱性溶液体系中分解水,阴极排出气体经色谱分析后的结果图像。

具体实施方式

[0039] 下面结合附图对本发明作进一步说明:

[0040] 本发明借助于SPE水电解的结构,在阳极端板开一60mm*40mm口,开口处镶嵌一片石英玻璃,以利于光的透过,在两电极中间夹入膜电极组件,靠机械力压紧,靠近端板开口处为光电阳极,外界光源发出的光透过石英玻璃照射到光电阳极,产生电子-空穴分离,引发整个反应。过程如下:

[0041] 阳极: $4h^+ + 4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$

[0042] 阴极: $2e^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$

[0043] 反应产生的氢气、氧气经中间膜隔开,分别从两侧排出,经气液两相分离罐进行分离收集。

[0044] 本发明在碱性水电解的基础上,结合太阳能的光电转换作用,将水分解为氢气、氧气,并对其在线分离;通过中间膜电极结构的运用,将光电解池的体积进一步压缩,降低其空间占有率。

[0045] 如图1所示,各组成拆分后的光电解池装置结构示意图,其中1为不锈钢金属镀镍端板;2为进水口;3为出水口;4为阴极,担载量为 $0.4mg/cm^2$ 的Pt/C电极;5为阳极,担载商业化 $P25TiO_2$ 和 RuO_2 的TGP-H-60炭纸;6为饱浸碱液的碱性石棉膜;7为开孔率0.7的金属钛集流网;8为石英玻璃。

[0046] 组合方式:两电极置于碱性石棉膜两侧,其中阳极担载有光催化剂的一面朝向端板开口处,并与金属钛网接触,金属钛网置于石英玻璃之上,边缘与金属端板接触,膜电极组件置于两端板之间,靠机械力压紧固定。

[0047] 实施例1:

[0048] 其具体实施方式如下:

[0049] 1) 采用图1中结构组装光电解池并置于测试平台之上,两侧通1M KOH溶液,并使其在常温下稳定30分钟。

[0050] 2) 30分钟之后将在0-2V之间进行极化曲线测试,测试完成后,打开光源,稳定5分钟,在外加光照条件下测试极化曲线。

[0051] 图 2 为组装后的光电解池在常温下电流与外加电压之间的关系曲线。由图 2 的结果可以看到,在外加光照条件下光电解池在电压 1v 时即可出现微弱电流。随外加电压的逐渐增大,电流增大,并且光照影响随电压升高更为突出。

[0052] 本试验中通过外加光照的方法得到的极化曲线与无外加光照下相比,电流值明显偏高,说明阳极对光照产生响应,跃迁后的电子能够有效的转移至阴极,光电解池集流效果良好。

[0053] 实施例 2 :

[0054] 图 3 为光电解池在常温,1.23V 外加电压下的电流 - 时间关系曲线。

[0055] 从图 3 的结果可以看出,在恒定的外加电压下,当有外加光照时电流值可达到 12mA,且保持稳定。当突然停止光照时,电流值骤降,稳定后约为 1mA 左右,并逐渐趋于稳定,待重新恢复光照,电流值迅速上升,逐渐增加至稳定值。系统连续运行 2h,电流值并无衰减,证明自行设计的光电解池性能相对稳定。

[0056] 图 4 为光电解池在稳定运行状态下阴极产生气体的色谱分析图像。

[0057] 由图 4 中相关结果可以看出,光电解池阴极所产气体为氢气,氮气峰的出现可能是由于在进行色谱分析的过程中,空气中的氮气进入微样注射器而带入色谱柱所引起。为证实氮气峰的出现确实是由于微样注射器所引起,用同样注射器抽取纯氢进入色谱仪分析,同样会出现氮气峰,说明微量氮气的出现确实来源于空气,光电解池阴极排出气体确为氢气,且纯度高。

[0058] 以上实例说明,采用本发明装置能够有效的将光电解产生的氢气、氧气分离,所得氢气纯度高,另外,整套装置体积小,中间 MEA 结构能够有效的降低电解过程中存在的阻抗损失,结构设计也具有着良好的稳定性。

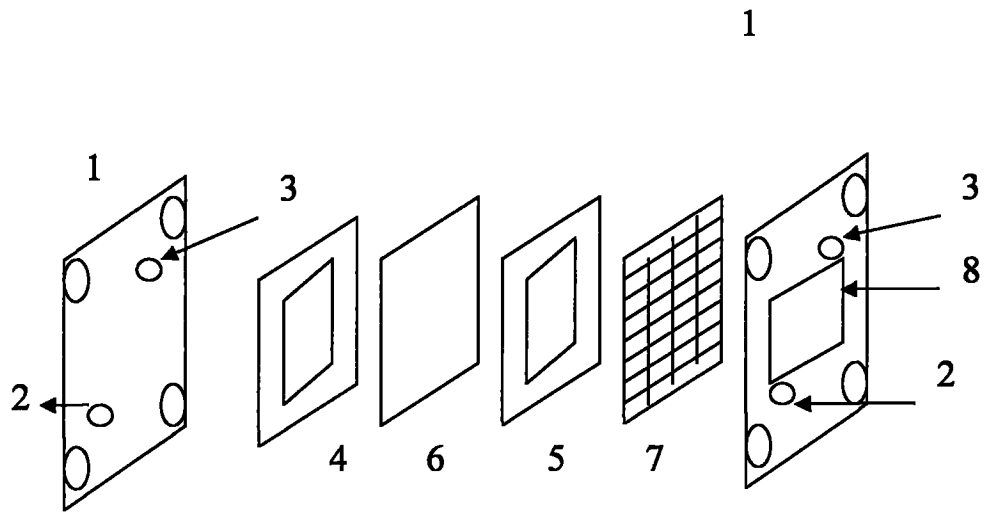


图 1

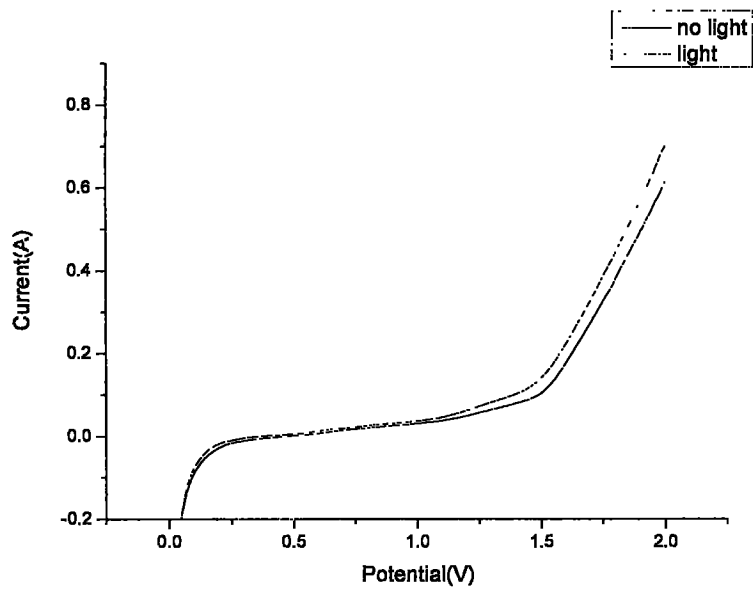


图 2

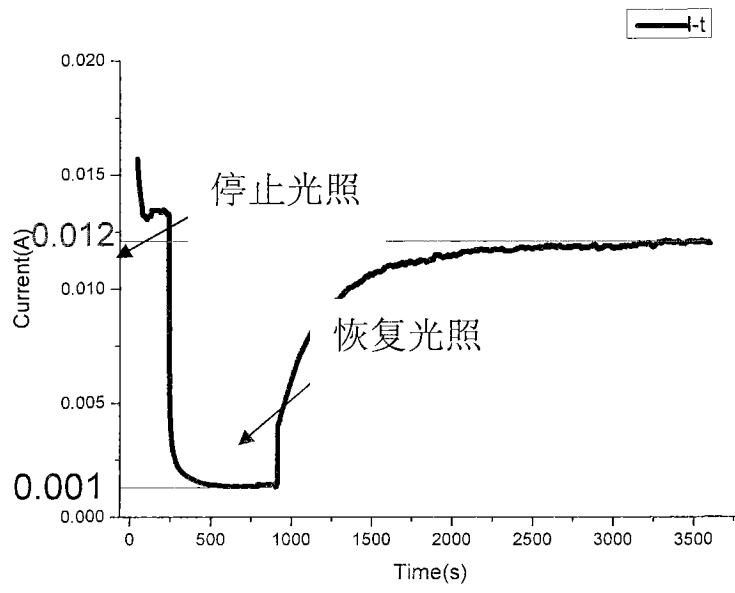


图 3

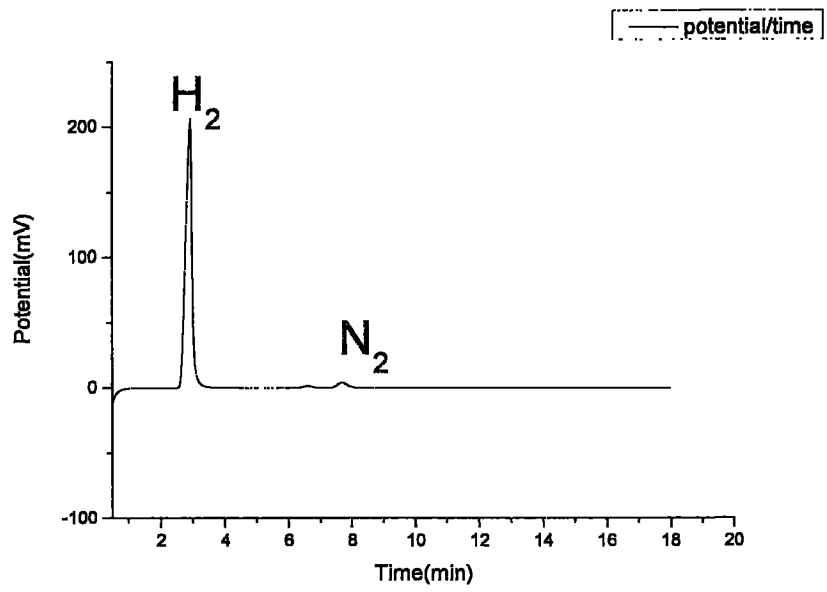


图 4