(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113981467 B
(45)授权公告日 2023.03.31

(21)申请号 202111194439.9
(22)申请日 2021.10.13
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113981467 A
(43)申请公布日 2022.01.28
(73)专利权人 西安交通大学
地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号
(72)发明人 陈玉彬 吕飞 李锐 郑学文 赵蕊 吴家哲
(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200
专利代理师 崔方方
(51)Int.Cl.
C25B 1/04(2021.01)
C25B 11/04(2021.01)
C25B 11/02(2021.01)
C01C 3/12(2006.01)
审查员 方胜凡

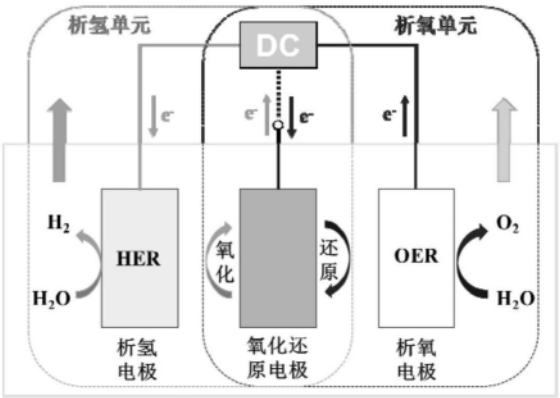
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢装置与方法

(57)摘要

本发明公开一种基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢装置与方法，包括设置在电解池内的析氢单元、析氧单元和电解环境液；所述析氢单元包含析氢催化电极以及钠普鲁士蓝媒介电极；所述析氧单元包含析氧催化电极以及钠普鲁士蓝媒介电极；所述电解环境液包含钠盐溶液，钠盐溶液浓度为0.5M-2M，pH值为0-7.5；所述钠普鲁士蓝媒介电极上包含钠普鲁士蓝，钠普鲁士蓝为$Na_{2-x}[R(CN)_6]_{1-y}$，其中M和R为Fe，Co，Ni，Mn，Cu，Zn等中的一种或多种，状态为固态。本发明引入钠普鲁士蓝电极材料作为分步电解水过程的媒介电极，首次实现了在宽pH值下稳定的分步电解水反应，有望降低分步电解水的成本，提高反应效率。



CN 113981467 B

1.一种基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢装置,其特征在于,包括设置在电解池内的析氢单元、析氧单元和电解环境液;

所述析氢单元包含析氢催化电极以及钠普鲁士蓝媒介电极;

所述析氧单元包含析氧催化电极以及钠普鲁士蓝媒介电极;

所述电解环境液包含钠盐溶液,钠盐溶液浓度为0.5M-2M,pH值为0-7.5;

所述电解环境液为中性的Na_2SO_4溶液或酸性的Na_2SO_4+0.5M H_2SO_4溶液;

所述钠普鲁士蓝媒介电极上包含钠普鲁士蓝,钠普鲁士蓝为$Na_{2-x}M[R(CN)_6]_{1-y}$,其中M和R为Fe,Co,Ni,Mn,Cu,Zn中的一种或多种,状态为固态;x=0～2;y<1;

所述钠普鲁士蓝媒介电极的制作方法为:

将钠普鲁士蓝与导电炭黑、聚四氟乙烯混合后辊压成膜,并压在金属钛网上形成电极;

所述钠普鲁士蓝的制备方法为:

将配体金属M的盐与$Na_{2-x}[R(CN)_6]_{1-y}$盐分别溶于水中形成均匀溶液,接着将配体金属M的盐溶液逐滴加入到$Na_{2-x}[R(CN)_6]_{1-y}$盐溶液中连续搅拌后陈化处理,离心收集样品并烘干得到钠普鲁士蓝;

所形成的配体金属M的盐与$Na_{2-x}[R(CN)_6]_{1-y}$盐溶液浓度为0.02-0.1M,混合后两者所含溶质的摩尔比为2:1;陈化时间为12-24h;

钠普鲁士蓝与导电炭黑、聚四氟乙烯按照70:16:14的比例混合,压制压力为10MPa。

2.根据权利要求1所述的一种基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢装置,其特征在于,所述析氢催化电极,包括选自Pt、Pd、Au及Ag的贵金属单质、合金或与碳的复合物,Ni的化合物,Co的化合物,Fe的化合物,Mo的化合物,W的化合物中的至少一种。

3.根据权利要求1所述的一种基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢装置,其特征在于,所述析氧催化电极包含Ir、Ru单质、合金或化合物中至少一种。

4.根据权利要求1所述的一种基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢装置,其特征在于,离心转速为5000转/每秒,烘干温度选择为60～80度。

5.权利要求1至4任一项所述的基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢装置的制氢方法,其特征在于,包括以下步骤:

在产氢单元中,水分子在析氢催化电极表面被电化学还原为氢气,同时钠普鲁士蓝媒介电极发生氧化反应而不产生氧气,进行单一氢气的制取;

在产氧电解池中,水分子在析氧催化电极表面被电化学氧化为氧气,同时在产氢过程完毕后的处于氧化态的钠普鲁士蓝媒介电极发生还原反应而不产生氢气,进行单一氧气的制取;

单一氢气的制取和单一氧气的制取交替循环进行,实现氢气和氧气在不同时间段的制取。

一种基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢装置与方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电解水制氢技术领域，具体涉及一种基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢装置与方法。

背景技术

[0002] 随着人口的增长和经济的发展，全球对能源的巨大需求和对地球环境的压力日益增大。原油、天然气和煤炭是目前主要的能源资源，但这些化石燃料资源有限且其巨大的消耗会产生温室气体的排放。氢气(H_2)作为一种清洁能源，因其高的能量密度和零污染性受到了广泛的关注。而在氢气制备工艺中，电解水制氢具有高清洁和模块化的性质，是一种很有前途的策略，允许方便的实施和广泛的应用。

[0003] 传统的电解水技术通常需要使用昂贵的离子交换膜来防止气体混合，在增加系统成本的同时，也增加了电解阻力和能量消耗。其次，电解水过程中差的析氧反应动力学限制了电解水反应的整体速率。此外，在电解过程中H_2和O_2之间的压差(理论H_2/O_2＝2:1)会降低离子交换膜的寿命，加剧了膜的衰落(或破坏)。最重要的是，H_2、O_2在同一时间和同一空间的产生及混合，在大规模电解水应用中存在潜在的安全问题。

[0004] 通过使用氧化还原媒介，可以将水分解反应分成两个半反应。如郑等发表了一种基于液流氧化还原媒介分步电解水制氢的装置和方法(CN 109321936A)，实现了氢气和氧气在不同时间上的分离和制取。但是使用这种液态的氧化还原媒介的装置需要额外的隔膜和泵这就意味着额外能量的消耗。此外，复旦大学王永刚教授等曾报道了基于NiOH/NiOOH氧化还原电极的分步电解水反应，实现了在无膜条件下的氢氧分离。但是这种媒介只能在单一的碱性条件下进行，意味着高的析氢过电势；同时NiOH/NiOOH氧化还原电极的合成比较繁琐及耗能。尽管已经有许多关于氧化还原媒介的报道用于分步电解水反应，但很多媒介材料存在制备工艺复杂，成本较高，且目前报道的媒介电极只允许在单一电解环境液下使用，局限性较大。

[0005] 针对这些问题，迫切需要开发工艺简单且能在尽可能复杂环境下稳定的氧化还原媒介用于分步电解水。普鲁士蓝或者普鲁士蓝衍生物材料具有高的稳定性，合成路线简单，且其氧化还原电位适合用于分步电解水的媒介电极。

发明内容

[0006] 为解决现有技术存在的问题，本发明提供一种基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢装置与方法。本发明引入钠普鲁士蓝电极材料作为分步电解水过程的媒介电极，首次实现了在宽pH值下稳定的分步电解水反应，有望降低分步电解水的成本，提高反应效率。

[0007] 为了实现上述目的，本发明提供了如下的技术方案。

[0008] 一种基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢装置，包括设置在电解池内的析氢单元、析氧单元和电解环境液；

[0009] 所述析氢单元包含析氢催化电极以及钠普鲁士蓝媒介电极；

[0010] 所述析氧单元包含析氧催化电极以及钠普鲁士蓝媒介电极；

[0011] 所述电解环境液包含钠盐溶液，钠盐溶液浓度为0.5M-2M，pH值为0-7.5；

[0012] 所述钠普鲁士蓝媒介电极上包含钠普鲁士蓝，钠普鲁士蓝为$Na_{2-x}M[R(CN)_6]_{1-y}$，其中M和R为Fe，Co，Ni，Mn，Cu，Zn等中的一种或多种，状态为固态；x＝0～2，y<1。

[0013] 作为本发明的进一步改进，所述析氢催化电极，包括选自Pt、Pd、Au及Ag的贵金属单质、合金或与碳的复合物，Ni的化合物，Co的化合物，Fe的化合物，Mo的化合物，W的化合物等中的至少一种。

[0014] 作为本发明的进一步改进，所述析氧催化电极包含Ir、Ru等单质、合金或化合物中至少一种。

[0015] 作为本发明的进一步改进，所述电解环境液为中性的Na_2SO_4溶液或酸性的Na_2SO_4+0.5M H_2SO_4溶液。

[0016] 作为本发明的进一步改进，所述钠普鲁士蓝的制备方法为：

[0017] 将配体金属M的盐与$Na_{2-x}[R(CN)_6]_{1-y}$盐分别溶于水中形成均匀溶液，接着将配体金属M的盐溶液逐滴加入到$Na_{2-x}[R(CN)_6]_{1-y}$盐溶液中连续搅拌后陈化处理，离心收集样品并烘干得到钠普鲁士蓝。

[0018] 作为本发明的进一步改进，所形成的配体金属M的盐与$Na_{2-x}[R(CN)_6]_{1-y}$盐溶液浓度为0.02-0.1M，混合后两者所含溶质的摩尔比为2:1；陈化时间为12-24h。

[0019] 作为本发明的进一步改进，离心转速为5000转/每秒，烘干温度选择为60～80度。

[0020] 作为本发明的进一步改进，所述钠普鲁士蓝媒介电极的制作方法为：

[0021] 将钠普鲁士蓝与导电炭黑、聚四氟乙烯混合后辊压成膜，并压在金属钛网上形成电极。

[0022] 作为本发明的进一步改进，钠普鲁士蓝与导电炭黑、聚四氟乙烯按照70:16:14的比例混合，压制压力为10MPa。

[0023] 一种基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢装置的制氢方法，包括以下步骤：

[0024] 在产氢单元中，水分子在析氢催化电极表面被电化学还原为氢气，同时钠普鲁士蓝媒介电极发生氧化反应而不产生氧气，进行单一氢气的制取；

[0025] 在产氧电解池中，水分子在析氧催化电极表面被电化学氧化为氧气，同时在产氢过程完毕后的处于氧化态的钠普鲁士蓝媒介电极发生还原反应而不产生氢气，进行单一氧气的制取；

[0026] 单一氢气的制取和单一氧气的制取交替循环进行，实现氢气和氧气在不同时间段的制取。

[0027] 与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

[0028] 本分步电解水装置采用钠普鲁士蓝媒介电极能够实现不同电解环境液下高效解耦水分解且媒介电极合成条件温和，成本低廉。同时，本分步电解水装置采用固态媒介电极，相比于液态媒介，减少了离子膜的使用以及其他外部能量的输入，从而降低了电解水系统的能耗，提高了电解质制氢的效率和速率。

附图说明

[0029] 在此描述的附图仅用于解释目的，而不意图以任何方式来限制本发明公开的范围。另外，图中的各部件的形状和比例尺寸等仅为示意性的，用于帮助对本发明的理解，并不是具体限定本发明各部件的形状和比例尺寸。在附图中：

[0030] 图1为基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢的工作示意图；其中左边框内为析氢单元，右边框内为析氧单元；

[0031] 图2为实施例1中基于钠普鲁士蓝媒介电极用于分步电解水制氢的电解曲线图；

[0032] 图3为实施例2中基于钠普鲁士蓝媒介电极用于分步电解水制氢的电解曲线图。

具体实施方式

[0033] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明中的技术方案，下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都应当属于本发明保护的范围。

[0034] 需要说明的是，当元件被称为“设置于”另一个元件，它可以直接在另一个元件上或者也可以存在居中的元件。当一个元件被认为是“连接”另一个元件，它可以是直接连接到另一个元件或者可能同时存在居中元件。本文所使用的术语“垂直的”、“水平的”、“左”、“右”以及类似的表述只是为了说明的目的，并不表示是唯一的实施例。

[0035] 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0036] 本发明一种基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢装置，包括：

[0037] 析氢单元：所述电解池的析氢单元包含常见的析氢催化电极以及钠普鲁士蓝媒介电极。在电解过程中，析氢电极发生还原反应产生氢气，而钠普鲁士蓝媒介电极只发生氧化反应且不产生氧气。

[0038] 析氧单元：所述电解池的析氧单元包含常见的析氧催化电极以及钠普鲁士蓝媒介电极。在电解过程中，析氧电极发生氧化反应产生氧气，而被氧化的钠普鲁士蓝媒介电极只发生还原反应且不产生氢气。

[0039] 电解环境液：所述电解槽的电解环境液需要保证钠普鲁士蓝媒介电极在其中稳定存在。进一步地，需要在电解环境液中添加额外的钠盐以补充钠普鲁士蓝媒介电极在氧化还原过程中钠离子脱嵌的损失，其浓度在0.5M-2M之间，pH值在0-7.5之间。

[0040] 所述的析氢催化电极，包括选自Pt、Pd、Au及Ag的贵金属单质、合金或与碳的复合物，Ni的化合物，Co的化合物，Fe的化合物，Mo的化合物，W的化合物等中的至少一种，且在所述电解环境液下能够稳定存在。

[0041] 所述的析氧催化电极，包括所述的产氧电解池中包含析氧催化电极包含Ir、Ru等单质、合金或化合物中至少一种，且在所述电解环境液下能够稳定存在。

[0042] 所述的钠普鲁士蓝的化学方程式可以简写为$NaM_x[R_y(CN)_6]$，其中M和R一般为Fe，

Co,Ni,Mn,Cu,Zn等过渡金属元素中的一种或多种,其特征为固态。所述钠普鲁士蓝的制备方法如下:

[0043] 将配体金属(M)盐与$Na_{2-x}[R(CN)_6]_{1-y}$盐分别溶于水中形成均匀溶液,接着将配体金属盐(M)溶液逐滴加入到$Na_{2-x}[R(CN)_6]_{1-y}$盐溶液中连续搅拌1h后陈化处理,最后离心收集样品并烘干。

[0044] 进一步地,所形成的配体金属(M)盐与$Na_{2-x}[R(CN)_6]_{1-y}$盐溶液浓度在0.02-0.1M之间,优选配体金属(M)盐浓度为0.1M,$Na_{2-x}[R(CN)_6]_{1-y}$盐溶液浓度为0.02M,且混合后两者所含溶质的比例为2:1;陈化时间为12-24h,优选24h。离心转速为5000转/每秒,烘干温度选择为70度。

[0045] 为了制作解耦水分解的媒介电极,将得到的钠普鲁士蓝粉末与导电炭黑,聚四氟乙烯(PTFE)按照70:16:14的比例混合后辊压成一定质量密度的膜,并压在金属钛网上做成电极。

[0046] 更进一步地,与导电炭黑,聚四氟乙烯的混合比例优选为70:16:14。压制压力为10MPa,保持1min。

[0047] 本发明的采用固态钠普鲁士蓝媒介电极作为媒介电极,整个装置不使用任何离子交换膜,同时能够满足不同电解环境液的需求(pH值在0-7.5之间)。

[0048] 一种基于钠普鲁士蓝媒介的宽pH分步电解水制氢方法,包括以下步骤:

[0049] S1.氢气的制取(步骤一):在产氢单元中,水分子在析氢催化电极(阴极)表面被电化学还原为氢气,同时钠普鲁士蓝媒介电极发生氧化反应而不产生氧气,实现单一氢气的制取。

[0050] S2.氧气的制取(步骤二):在产氧电解池中,水分子在析氧催化电极(阳极)表面被电化学氧化为氧气,同时在产氢过程完毕后的处于氧化态的钠普鲁士蓝媒介电极发生还原反应而不产生氢气,实现单一氧气的制取。

[0051] S3.所述一种基于钠普鲁士蓝媒介电极用于分步电解水制氢的方法,其步骤(一)和步骤(二)交替循环进行,实现氢气和氧气在不同时间段的制取。

[0052] 如图1所示,本发明提供的一种基于钠普鲁士蓝媒介电极用于分步电解水制氢装置包括三个部分:析氢单元、析氧单元、电解环境液。

[0053] 以下将对一种基于钠普鲁士蓝媒介电极用于分步电解水制氢装置作进一步描述,本实施例在以本发明技术方案为前提下进行试试,给出详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例,本领域技术人员在不改变本发明的精神和内容范围内,能够对其进行修改和润色。

[0054] 实施例1

[0055] 本实施例中,采用$Na\text{-}Ni[Fe(CN)_6]$材料作为分步电解水装置的媒介电极,其制备方法如下:首先将12mmol的硝酸镍溶解在120mL蒸馏水中得到绿色溶液。同时,将6mmol六氰基铁酸钠溶于280mL蒸馏水中得到黄色溶液。然后将得到的绿色溶液逐滴加到黄色溶液中,在室温下连续搅拌1h后,静置24h,沉淀钠普鲁士蓝颗粒。然后将这些颗粒用蒸馏水和乙醇洗涤几次,并使用5000转/每分的转速离心收集并在80℃下干燥过夜,最终研磨得到粉末状的钠普鲁士蓝颗粒。将得到的钠普鲁士蓝颗粒与导电炭黑、聚四氟乙烯粘结剂按照70:16:14的比例混合成膏状物质,然后使用辊压机将膏状物质辊压成膜,密度为100mg/cm^2,并切

成2×2.5cm^{2}的长方形块在10MPa的压力下保持1min压在金属钛网上制作成电极用于进一步测试。

[0056] 本实施例中的电解环境液为1M Na_2SO_4溶液，析氢催化电极采用商业化铂网电极(2×2.5cm^2)，析氧催化电极采用商业化IrO_2/RuO_2电极(2×2.5cm^2)，钠普鲁士蓝媒介电极采用Na-Ni[Fe(CN)$_6$]材料。

[0057] 氢气的制取(步骤一)：使用电化学工作站充当外部电源，使用三电极体系进行测量，将电化学工作站的工作电极与钠普鲁士蓝媒介电极相连，对电极与析氢催化电极连接，参比电极为AgCl/AgCl电极。对电解池施加50mA的阳极电流，运行300s得到的电解曲线如图2中左半部分区域所示(Step 1)，单步氢气生成反应所需要的平均电压约为1.47V；氧气的制取(步骤二)：将电化学工作站的工作电极与处于氧化态的媒介电极相连，对电极连接析氧催化电极，参比电极仍为AgCl/AgCl电极。对电解池施加50mA的阴极电流，运行300s得到的电解曲线如图2中右半部分区域所示(Step 2)，单步氧气生成反应所需要的平均电压约为0.96V。

[0058] 实施例2

[0059] 本实施例中，采用Na-Ni[Fe(CN)$_6$]材料作为分步电解水装置的媒介电极，其制备方法如下：首先将12mmol的硝酸镍溶解在120mL蒸馏水中得到绿色溶液。同时，将6mmol六氰基铁酸钠溶于280mL蒸馏水中得到黄色溶液。然后将得到的绿色溶液逐滴加到黄色溶液中，在室温下连续搅拌1h后，静置24h，沉淀钠普鲁士蓝颗粒。然后将这些颗粒用蒸馏水和乙醇洗涤几次，并使用5000转/每分的转速离心收集并在80℃下干燥过夜，最终研磨得到粉末状的钠普鲁士蓝颗粒。将得到的钠普鲁士蓝颗粒与导电炭黑、聚四氟乙烯粘结剂按照70:16:14的比例混合成膏状物质，然后使用辊压机将膏状物质辊压成膜，密度为100mg/cm^2，并切成2×2.5cm^{2}的长方形块在10MPa的压力下保持1min压在金属钛网上制作成电极用于进一步测试

[0060] 本实施例中的电解环境液为1M Na_2SO_4+0.5M H_2SO_4溶液，析氢催化电极采用商业化铂网电极(2×2.5cm^2)，析氧催化电极采用商业化IrO_2/RuO_2电极(2×2.5cm^2)，钠普鲁士蓝媒介电极采用Na-Ni[Fe(CN)$_6$]材料。

[0061] 氢气的制取(步骤一)：使用电化学工作站充当外部电源，使用三电极体系进行测量，将电化学工作站的工作电极与钠普鲁士蓝媒介电极相连，对电极与析氢催化电极连接，参比电极为AgCl/AgCl电极。对电解池施加50mA的阳极电流，运行300s得到的电解曲线如图3中左半部分区域所示(Step 1)，单步氢气生成反应所需要的平均电压约为0.75V。氧气的制取(步骤二)：将电化学工作站的工作电极与处于氧化态的媒介电极相连，对电极连接析氧催化电极，参比电极仍为AgCl/AgCl电极。对电解池施加50mA的阴极电流，运行300s得到的电解曲线如图3中右半部分区域所示(Step 2)，单步氧气生成反应所需要的平均电压约为1.03V。

[0062] 实施例3

[0063] 本实施例中，采用Na-Mn[Fe(CN)$_6$]材料作为分步电解水装置的媒介电极，其制备方法如下：首先将12mmol的硝酸锰溶解在120mL蒸馏水中得到白色溶液。同时，将6mmol六氰基铁酸钠溶于280mL蒸馏水中得到黄色溶液。然后将得到的白色溶液逐滴加到黄色溶液中，在室温下连续搅拌1h后，静置24h，沉淀钠普鲁士蓝颗粒。然后将这些颗粒用蒸馏水和乙醇

洗涤几次，并使用5000转/每分的转速离心收集并在80℃下干燥过夜，最终研磨得到粉末状的钠普鲁士蓝颗粒。将得到的钠普鲁士蓝颗粒与导电炭黑、聚四氟乙烯粘结剂按照70:16:14的比例混合成膏状物质，然后使用辊压机将膏状物质辊压成膜，密度为100mg/cm^2，并切成2×2.5cm^2的长方形块在10MPa的压力下保持1min压在金属钛网上制作成电极用于进一步测试。

[0064] 本实施例中的电解环境液可以为1M Na_2SO_4或1M Na_2SO_4+0.5M H_2SO_4溶液，析氢催化电极采用商业化铂网电极(2×2.5cm^2)，析氧催化电极采用商业化IrO_2/RuO_2电极(2×2.5cm^2)，钠普鲁士蓝媒介电极采用Na-Mn[Fe(CN)$_6$]材料。

[0065] 氢气的制取(步骤一)：使用电化学工作站充当外部电源，使用三电极体系进行测量，将电化学工作站的工作电极与Na-Mn[Fe(CN)$_6$]媒介电极相连，对电极与析氢催化电极连接，参比电极为AgCl/AgCl电极，对电解池施加一定的阳极电流进行产氢过程。氧气的制取(步骤二)：将电化学工作站的工作电极与处于氧化态的Na-Mn[Fe(CN)$_6$]媒介电极相连，对电极连接析氧催化电极，参比电极仍为AgCl/AgCl电极。对电解池施加一定的阴极电流进行产氧过程。

[0066] 实施例4

[0067] 本实施例中，采用Na-NiMn[Fe(CN)$_6$]材料作为分步电解水装置的媒介电极，其制备方法如下：首先将6mmol的硝酸镍和6mmol的硝酸锰溶解在120mL蒸馏水中得到前驱体溶液A。同时，将6mmol六氰基铁酸钠溶于280mL蒸馏水中得到黄色溶液。然后将得到的溶液A逐滴加到黄色溶液中，在室温下连续搅拌1h后，静置24h，沉淀得到钠普鲁士蓝颗粒。然后将这些颗粒用蒸馏水和乙醇洗涤几次，并使用5000转/每分的转速离心收集并在80℃下干燥过夜，最终研磨得到粉末状的钠普鲁士蓝颗粒。将得到的钠普鲁士蓝颗粒与导电炭黑、聚四氟乙烯粘结剂按照70:16:14的比例混合成膏状物质，然后使用辊压机将膏状物质辊压成膜，密度为100mg/cm^2，并切成2×2.5cm^2的长方形块在10MPa的压力下保持1min压在金属钛网上制作成电极用于进一步测试。

[0068] 本实施例中的电解环境液可以为1M Na_2SO_4或1M Na_2SO_4+0.5M H_2SO_4溶液，析氢催化电极采用商业化铂网电极(2×2.5cm^2)，析氧催化电极采用商业化IrO_2/RuO_2电极(2×2.5cm^2)，钠普鲁士蓝媒介电极采用Na-NiMn[Fe(CN)$_6$]材料。

[0069] 氢气的制取(步骤一)：使用电化学工作站充当外部电源，使用三电极体系进行测量，将电化学工作站的工作电极与Na-NiMn[Fe(CN)$_6$]媒介电极相连，对电极与析氢催化电极连接，参比电极为AgCl/AgCl电极，对电解池施加一定的阳极电流进行产氢过程。氧气的制取(步骤二)：将电化学工作站的工作电极与处于氧化态的Na-NiMn[Fe(CN)$_6$]媒介电极相连，对电极连接析氧催化电极，参比电极仍为AgCl/AgCl电极。对电解池施加一定的阴极电流进行产氧过程。

[0070] 实施例5

[0071] 本实施例中，采用Na-Cu[Fe(CN)$_6$]材料作为分步电解水装置的媒介电极，其制备方法如下：首先将12mmol的硫酸铜溶解在120mL蒸馏水中得到蓝色溶液。同时，将6mmol六氰基铁酸钠溶于280mL蒸馏水中得到黄色溶液。然后将得到的蓝色溶液逐滴加到黄色溶液中，在室温下连续搅拌1h后，静置24h，沉淀钠普鲁士蓝颗粒。然后将这些颗粒用蒸馏水和乙醇洗涤几次，并使用5000转/每分的转速离心收集并在80℃下干燥过夜，最终研磨得到粉末状

的钠普鲁士蓝颗粒。将得到的钠普鲁士蓝颗粒与导电炭黑、聚四氟乙烯粘结剂按照70:16:14的比例混合成膏状物质，然后使用辊压机将膏状物质辊压成膜，密度为100mg/cm^2，并切成2×2.5cm^2的长方形块在10MPa的压力下保持1min压在金属钛网上制作成电极用于进一步测试。

[0072] 本实施例中的电解环境液可以为1M Na_2SO_4或1M Na_2SO_4+0.5M H_2SO_4溶液，析氢催化电极采用商业化铂网电极(2×2.5cm^2)，析氧催化电极采用商业化IrO_2/RuO_2电极(2×2.5cm^2)，钠普鲁士蓝媒介电极采用Na-Cu[Fe(CN)$_6$]材料。

[0073] 氢气的制取(步骤一)：使用电化学工作站充当外部电源，使用三电极体系进行测量，将电化学工作站的工作电极与Na-Cu[Fe(CN)$_6$]媒介电极相连，对电极与析氢催化电极连接，参比电极为AgCl/AgCl电极，对电解池施加一定的阳极电流进行产氢过程。氧气的制取(步骤二)：将电化学工作站的工作电极与处于氧化态的Na-Cu[Fe(CN)$_6$]媒介电极相连，对电极连接析氧催化电极，参比电极仍为AgCl/AgCl电极。对电解池施加一定的阴极电流进行产氧过程。

[0074] 实施例6

[0075] 本实施例中，采用Na-Co[Fe(CN)$_6$]材料作为分步电解水装置的媒介电极，其制备方法如下：首先将12mmol的硝酸钴溶解在120mL蒸馏水中得到粉色溶液。同时，将6mmol六氰基铁酸钠溶于280mL蒸馏水中得到黄色溶液。然后将得到的粉色溶液逐滴加到黄色溶液中，在室温下连续搅拌1h后，静置24h，沉淀钠普鲁士蓝颗粒。然后将这些颗粒用蒸馏水和乙醇洗涤几次，并使用5000转/每分的转速离心收集并在80℃下干燥过夜，最终研磨得到粉末状的钠普鲁士蓝颗粒。将得到的钠普鲁士蓝颗粒与导电炭黑、聚四氟乙烯粘结剂按照70:16:14的比例混合成膏状物质，然后使用辊压机将膏状物质辊压成膜，密度为100mg/cm^2，并切成2×2.5cm^2的长方形块在10MPa的压力下保持1min压在金属钛网上制作成电极用于进一步测试。

[0076] 本实施例中的电解环境液可以为1M Na_2SO_4或1M Na_2SO_4+0.5M H_2SO_4溶液，析氢催化电极采用商业化铂网电极(2×2.5cm^2)，析氧催化电极采用商业化IrO_2/RuO_2电极(2×2.5cm^2)，钠普鲁士蓝媒介电极采用Na-Co[Fe(CN)$_6$]材料。

[0077] 氢气的制取(步骤一)：使用电化学工作站充当外部电源，使用三电极体系进行测量，将电化学工作站的工作电极与Na-Co[Fe(CN)$_6$]媒介电极相连，对电极与析氢催化电极连接，参比电极为AgCl/AgCl电极，对电解池施加一定的阳极电流进行产氢过程。氧气的制取(步骤二)：将电化学工作站的工作电极与处于氧化态的Na-Co[Fe(CN)$_6$]媒介电极相连，对电极连接析氧催化电极，参比电极仍为AgCl/AgCl电极。对电解池施加一定的阴极电流进行产氧过程。

[0078] 需要说明的是，在本发明的描述中，术语“第一”、“第二”等仅用于描述目的和区别类似的对象，两者之间并不存在先后顺序，也不能理解为指示或暗示相对重要性。此外，在本发明的描述中，除非另有说明，“多个”的含义是两个或两个以上。

[0079] 应该理解，以上描述是为了进行图示说明而不是为了进行限制。通过阅读上述描述，在所提供的示例之外的许多实施例和许多应用对本领域技术人员来说都将是显而易见的。因此，本教导的范围不应该参照上述描述来确定，而是应该参照前述权利要求以及这些权利要求所拥有的等价物的全部范围来确定。出于全面之目的，所有文章和参考包括专利

申请和公告的公开都通过参考结合在本文中。在前述权利要求中省略这里公开的主题的任何方面并不是为了放弃该主体内容，也不应该认为申请人没有将该主题考虑为所公开的发明主题的一部分。

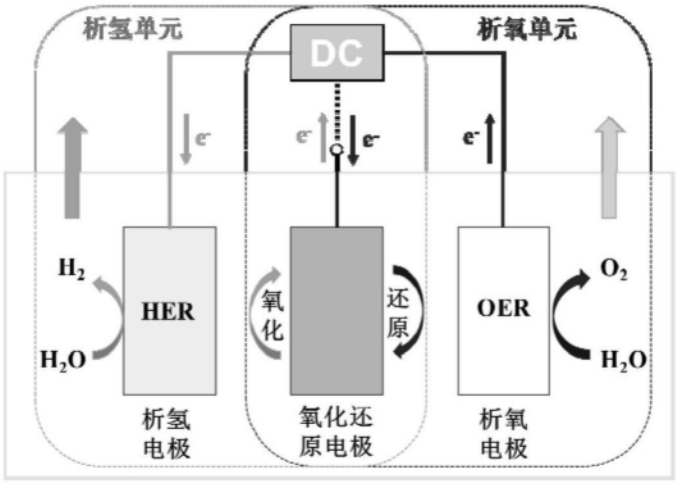

析氢单元
DC
析氧单元
e⁻
e⁻
e⁻
e⁻
H2
H2O
HER
氧化
还原
OER
O2
H2O
析氢电极
氧化还原电极
析氧电极

图1

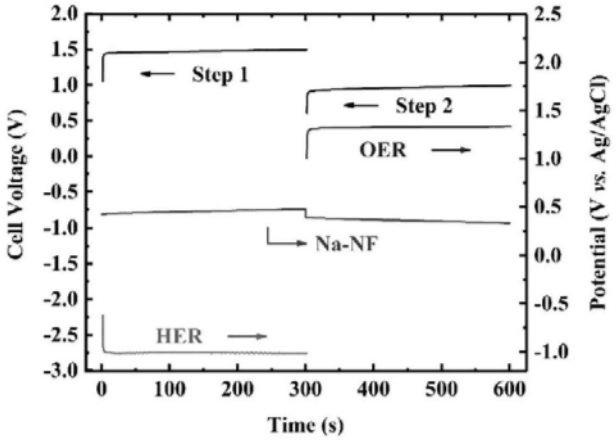

Step 1
Step 2
OER
Na-NF
HER
Cell Voltage (V)
Potential (V vs. Ag/AgCl)
Time (s)

图2

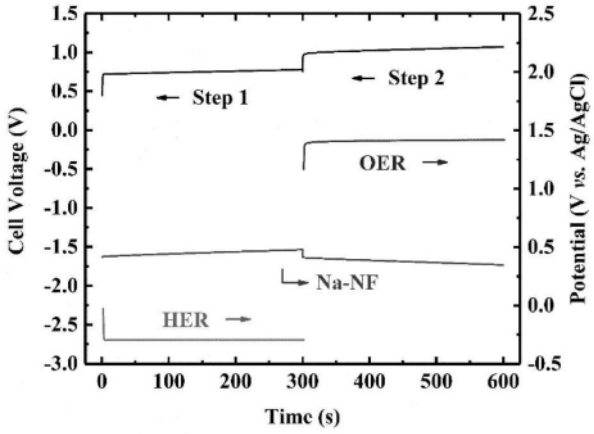

Step 1
Step 2
OER
Na-NF
HER
Cell Voltage (V)
Potential (V vs. Ag/AgCl)
Time (s)

图3