

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C25B 11/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480024707.0

[43] 公开日 2006 年 10 月 18 日

[11] 公开号 CN 1849413A

[22] 申请日 2004.5.24

[21] 申请号 200480024707.0

[30] 优先权

[32] 2003.6.27 [33] US [31] 10/608,509

[86] 国际申请 PCT/US2004/016306 2004.5.24

[87] 国际公布 WO2005/006391 英 2005.1.20

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.27

[71] 申请人 通用汽车公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 T·L·吉布森 N·A·凯利

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 范 赤 段晓玲

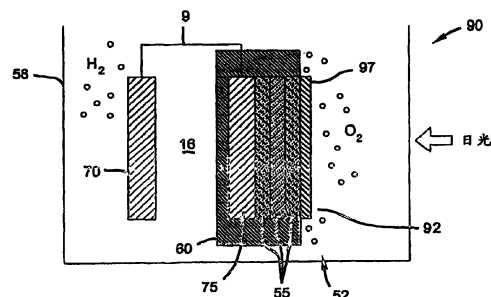
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 3 页

[54] 发明名称

光电化学装置和电极

[57] 摘要

在一个方面,本发明提供用于通过电解分解水的光电化学(PEC)电极或光电极。光电极具有接触电解质溶液的导电表面。这种表面为掺杂氧化锡层,其与 PEC 光电极的半导体太阳能电池材料电接触。在本发明的变体中,在掺杂氧化锡层和半导体材料之间布置另一层具有透明、抗反射和导电性质的金属氧化物。



1. 一种光电极，包括半导体层，该半导体层具有与导电衬底接触的第一主表面、与透明导电金属氧化物（TCO）层接触的第二主表面、靠近所述第二主表面的透明导电的掺杂氧化锡（ SnO_2 ）层，所述掺杂 SnO_2 层与所述 TCO 层导电接触布置。

2. 权利要求 1 的光电极，其中所述掺杂 SnO_2 层基本由氟掺杂的氧化锡（ $\text{SnO}_2:\text{F}$ ）组成。

3. 权利要求 1 的光电极，其中所述掺杂 SnO_2 层和所述 TCO 层彼此隔开，布置导电材料使其既接触所述掺杂 SnO_2 层又接触 TCO 层，在其间提供电接触。

4. 权利要求 3 的光电极，其中所述导电材料包括导电金属-环氧树脂密封剂。

5. 权利要求 3 的光电极，其中不透性的绝缘材料覆盖所述导电材料。

6. 权利要求 1 的光电极，其中所述掺杂 SnO_2 层直接覆盖所述 TCO 层，借此提供所述导电接触。

7. 权利要求 1 的光电极，其中所述掺杂 SnO_2 层与所述 TCO 层共同扩张。

8. 权利要求 1 的光电极，其中所述掺杂 SnO_2 层被布置在非导电的透明衬底上，所述非导电的透明衬底布置在所述 TCO 层和所述掺杂 SnO_2 层之间。

9. 权利要求 8 的光电极，其中导电材料被布置在所述透明衬底的周缘表面上，并与所述 TCO 和掺杂 SnO_2 层接触。

10. 权利要求 1 的光电极，其中不透性的绝缘材料覆盖所述导电衬底、半导体和 TCO 层的周缘表面。

11. 权利要求 1 的光电极，其中所述导电衬底具有背离所述半导体层的表面，不透性的绝缘材料覆盖所述背离表面。

12. 权利要求 1 的光电极，其中所述掺杂 SnO_2 层包括透明衬底，透明衬底具有面向所述 TCO 的第一主表面和与所述第一主表面相对的第二主表面、由所述透明衬底的所述主表面之间的厚度限定的周缘表面，涂在所述透明衬底的两个主表面上的掺杂 SnO_2 和涂在所述透明衬底的所述第一和第二主表面之间的所述周缘表面至少一部分上的掺杂

SnO₂，借此在所述 TCO 层和掺杂 SnO₂ 层之间提供所述导电接触。

13. 权利要求 1 的光电极，其中所述半导体层包括光电非晶硅三结材料。

14. 权利要求 13 的光电极，其中所述光电极按次序包括，包括 ss/Ag/ZnO 的所述导电衬底和包括 n-i-p 的所述半导体；其中所述 n-层面向所述 ZnO，所述 p-层面向所述 TCO。

15. 权利要求 1 的光电极，其中所述 TCO 层基本由氧化铟锡 (ITO) 组成。

16. 权利要求 1 的光电极，其为光阳极。

17. 权利要求 3 的光电极，其中所述金属-环氧树脂密封剂的所述金属选自银、镍、铂、钨、铌、铁、铁氧化物和它们的合金以及它们的混合物。

18. 一种光电极，包括半导体层，该半导体层具有与导电衬底接触的第一主表面和与透明导电掺杂氧化锡 (SnO₂) 层接触的第二主表面；其中所述半导体层包括光电非晶硅 n-i-p 材料，该材料具有与所述 n-i-p 的 p 接触的所述掺杂 SnO₂ 层。

19. 权利要求 18 的光电极，其中所述掺杂 SnO₂ 层基本由氟掺杂的氧化锡 (SnO₂:F) 组成。

20. 权利要求 18 的光电极，其中所述半导体层包括 a-Si-nip/nip/nip 三结材料。

21. 权利要求 18 的光电极，其中所述光电极按次序包括，包括 ss/Ag/ZnO 的所述导电衬底和包括 n-i-p 的所述半导体；其中所述 n-层面向所述 ZnO，所述 p-层面向所述 TCO。

22. 一种用于电解水产生氢气的光电化学装置，包括：

装有光电极、反电极和电解质溶液的容器，所述光电极和所述反电极在所述容器中彼此隔开，并且各自与所述电解质溶液接触；

光电极包括：半导体层，半导体层具有与导电衬底接触的第一主表面和涂有第一导电层的第二主表面；所述第一导电层包括透明、抗反射和导电的第一金属氧化物；第二导电层包括透明和导电的第二金属氧化物；所述第二导电层靠近所述第二主表面并与所述第一导电层导电接触布置；和所述第二导电层在碱性溶液中比所述第一导电层更稳定；

所述反电极包括金属；

所述溶液包括溶剂和溶质，溶剂包括水，溶质包括碱；和
在所述光电极和所述反电极之间的电电路径。

23. 权利要求 22 的光电化学装置，其中所述反电极的所述金属在碱性溶液中是稳定的，并具有低的用于氢析出反应的过电压。

24. 一种光电极，包括：半导体层，该半导体层具有与导电衬底接触的第一主表面和涂有第一导电层的第二主表面；所述第一导电层包括透明、抗反射和导电的第一金属氧化物；第二导电层包括透明和导电的第二金属氧化物；所述第二导电层靠近所述第二主表面并与所述第一导电层导电接触布置；以及所述第二导电层在碱性溶液中比所述第一导电层更稳定。

25. 权利要求 24 的光电极，其中所述第一导电层基本由氧化铟锡 (ITO) 组成。

26. 权利要求 24 的光电极，其中所述第二导电层包括氟掺杂的氧化锡 ($\text{SnO}_2:\text{F}$)。

27. 一种光电极，包括半导体层，半导体层具有与导电衬底接触的第一主表面、与透明导电金属氧化物 (TCO) 层接触的第二主表面、和由所述半导体层的所述主表面之间的厚度限定的周缘表面；

与所述半导体层的所述周缘表面的至少一部分接触并与所述 TCO 层接触的导电材料；和

靠近所述 TCO 层的透明绝缘层。

28. 权利要求 27 的光电极，其中所述绝缘透明层与所述 TCO 层隔开，借此形成间隙，并且所述导电材料填充所述间隙的至少一部分。

29. 权利要求 28 的光电极，其中所述导电材料覆盖半导体层的所述周缘表面和覆盖所述 TCO 层的面向所述透明层的主表面的至少一部分。

30. 权利要求 27 的光电极，其中所述 TCO 层具有面向所述透明层的主表面，并具有周缘表面，并且所述导电材料覆盖所述 TCO 层的所述周缘和主表面的至少一部分。

光电化学装置和电极

发明领域

本发明涉及用于太阳能光电解水产生氢气的光电化学 (PEC) 装置。

发明背景

目前产生氢气的主要方法是甲烷的蒸汽转化。制造氢气的另一种方式是水的电解。电解需要的电主要来自电力网，电网电力的主要来源即化石燃料的燃烧产生排放物，如氮氧化物和颗粒物，以及二氧化碳。消除这种排放物的一种方法是使用太阳能产生的电力电解水制造氢气。目前，努力已集中到提高制氢方法的效率、持久性和成本上。

但是，与通过甲烷的蒸汽转化生产氢气相比，由太阳能电池组成的发电系统和将水离解成氢气和氧气的电解槽是昂贵的。

发明概述

在一个方面，本发明提供用于通过电解分解水的光电化学 (PEC) 电极或光电极。光电极具有接触电解质溶液的导电表面。这种表面为掺杂氧化锡层，其与 PEC 光电极的半导体太阳能电池材料电接触。这类半导体太阳能电池优选为三结非晶硅 (a-Si) 太阳能电池。电解质溶液通过腐蚀和溶解作用侵蚀包括一些金属和金属氧化物的多种表面。对于电解质溶液的侵蚀，掺杂氧化锡层是坚固的。掺杂氧化锡材料为透明导电氧化物 (TCO)，因此，它是导电和透明的。这种掺杂氧化锡优选为氟掺杂的氧化锡 ($\text{SnO}_2:\text{F}$)。

在本发明的一种变体中，另一具有透明、抗反射和导电性质的金属氧化物层布置在掺杂氧化锡层和非晶态半导体材料之间。与掺杂氧化锡层相比，这种内部金属氧化物层对电解质溶液的侵蚀可能不太坚固。这种内部金属氧化物层在掺杂氧化锡层之前被沉积在太阳能电池上。这种内部层优选为氧化铟锡 (ITO)，其一般用做抗反射涂层。ITO 也为 TCO 材料。因此，在这种实施方案中，有两个 TCO 层。

在另一实施方案中，光电极的半导体材料覆盖有透明、抗反射、

导电的金属氧化物层，这种层通过覆盖有非导电的透明材料优选不透电解质溶液的玻璃、聚合物或塑料受到保护。非晶态半导体层具有周缘表面和导电材料，在一种实施方案中，导电材料与半导体层周缘表面的至少一部分接触，并与TCO层接触。导电材料优选由金属、金属聚合物复合材料或导电密封剂组成。利用这种布置，提供从半导体层到TCO层然后到暴露于电解质溶液的导电材料的导电路径。透明绝缘层保护TCO层不与侵蚀性电解质溶液接触。

本发明适用的更多领域将在下面提供的详细描述中变得明显。应认识到，详细描述和具体的实施例在显示本发明的优选实施方案时，仅用于说明目的，并不用于限制发明范围。

附图简述

从详细描述和附图中将能更充分地理解本发明，其中：

图1为光电化学(PEC)装置的示意截面图，装置包括安装在容器中的光电极和反电极，容器内具有碱性(碱性电解质)水溶液；PEC电极具有面向透明玻璃罩的涂有ITO的主表面。

图2为光电化学(PEC)装置的示意截面图，装置包括安装在容器中的光电极和反电极，容器内具有碱性水溶液；PEC电极具有面向涂有掺杂氧化锡的透明玻璃罩的涂有ITO的主表面。

图3为光电化学(PEC)装置的示意截面图，装置包括安装在容器中的光电极和反电极，容器内具有碱性水溶液；PEC电极具有涂有ITO的主表面，掺杂氧化锡涂层覆盖ITO涂层。优选这种掺杂氧化锡涂层直接被沉积在ITO涂层上。

图4为光电化学(PEC)装置的示意截面图，装置包括安装在容器中的光电极和反电极，容器内具有碱性水溶液；PEC电极具有涂有掺杂氧化锡的主表面。

图5为光电化学(PEC)装置的示意截面图，装置包括安装在容器中的光电极和反电极，容器内具有碱性水溶液；PEC电极具有涂有ITO的主表面，玻璃衬底全部侧面上涂有覆盖ITO涂层的掺杂氧化锡。

图6类似于图2，除了电绝缘环氧树脂不覆盖导电金属-环氧树脂密封剂。

优选实施方案详述

下面的优选实施方案描述实际上仅仅是示例性的，不用于以任何方式限制本发明、它的应用或用途。

在本发明的一个方面，提供用于电解水产生氢气的光电化学（PEC）装置。PEC 装置包括装有光电化学（PEC）电极（光电极）、反电极和电解质溶液的容器。在 PEC 装置的优选方面，涂有 TCO 的光电极为阳极，并产生氧，而反电极为阴极，并产生氢。光电极和反电极在容器中彼此隔开，每个电极都与电解质溶液接触。优选地，反电极包括在还原条件下在阴极处稳定并具有用于产生氢的低过电压的金属如 Pt 或 Ni。电解质溶液包括溶剂，其优选包括水，和溶质，其优选包括碱。在一种优选实施方案中，电解质为碱性（碱性）水溶液。使用酸代替碱也是可以的。不建议酸是因为腐蚀问题，但在电解质溶液中使用酸或中性盐代替碱在本发明的范围内。在光电极和反电极之间提供外部（不在溶液中）导电路径。

光电极包括半导体层，一般并优选三结 a-Si，具有第一和第二主表面。第一主表面为导电衬底。在优选布置中，第一主表面为不锈钢（ss），在其上面沉积一层银、一层 ZnO_2 、然后是三层 n-型、i-型和 p-型半导体材料（参见 Deng 和 Schiff, 2003, “Amorphous Silicon Based Solar Cells”, 12 章 505-565 页中，在 Handbook of Photovoltaic Engineering 中，A. Luque & S. Hegedus 编辑，John Wiley & Sons, Ltd., 出版，该章由 Deng 和 Schiff 在 2002 年单独公布在 Xunming Deng 的网站：<http://www.physics.utoledo.edu/~dengx/papers/deng03a.pdf> 上）。第二主表面为与第一金属氧化物层接触的坚固透明导电和透明金属氧化物层，第一金属氧化物层包括第一透明、抗反射和导电的金属氧化物材料。第二或外部金属氧化物层包括第二透明的导电材料。这个第二层靠近半导体的第二主表面。第二金属氧化物层与第一金属氧化物层导电接触布置；并且第二金属氧化物层在碱性溶液中比第一金属氧化物层更稳定。优选地，第二层形成气态电解产物一般是氧气在该处形成的电极表面。

在优选的方面中，第一金属氧化物材料（第一 TCO）包括称为 ITO 的氧化铟锡 In_2O_3 : SnO_2 。第二金属氧化物材料（第二 TCO）为氟掺杂的氧化锡（ SnO_2 : F）。 SnO_2 : F 与第一 TCO 层导电接触布置，并在第一 TCO

层和电解质溶液之间。

在另一相关方面中，本发明提供包括半导体层的光电极，其中半导体层具有与导电衬底接触的第一主表面和与透明导电的掺杂氧化锡（ SnO_2 ）层接触的第二主表面；其中半导体包括光电 a-Si 三结材料。

在另一实施方案中，本发明提供包括半导体层的光电极，其中半导体层具有与导电衬底接触的第一主表面和与透明导电金属氧化物（TCO）层接触的第二主表面。透明绝缘层靠近 TCO 层，并被布置在 PEC 装置的 TCO 层和电解质溶液之间。半导体具有由厚度限定的周缘表面，导电材料与半导体层周缘表面的至少一部分接触，并与 TCO 层接触。周缘表面也称为外部表面或边。优选地，导电材料形成其中气态电解产物在该处形成的电极表面。

在进一步描述本发明前，理解常规设计的局限性是有用的。通过光电解产生氢气和氧气发生在电池中，其中电解质可为酸性、碱性或中性的。电池的布置和电极的设计将至少部分上由电解质的性质决定。典型地，使用光电化学电池产生氢气需要光电极，和至少一个对光电极的反电极。光电极和它的反电极都布置在具有电解质的合适容器中，电解质提供氢源和有助于电解的合适离子物种。电化学电池一般使用金属电极如 Pt 或 Ni 作为反电极。

在一种布置中，当电解质为碱且反电极为金属阴极时，反电极处的反应为： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ 。

为光阳极的光电极处的碱性电解质中的反应为： $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ 。

当电解质为酸性时，光阳极和反电极处的反应不同于碱性情况。例如，阴极反应为： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 。阳极反应为： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ 。注意到在酸性或碱性条件下，在阴极（发生还原的电极）处产生 H_2 ，在阳极（发生氧化的电极）处产生 O_2 。

在具有碱性（碱）电解质的优选系统中，当半导体光阳极暴露于光时，电子被激发，借此在价带中形成空穴和在导带中形成自由电子。在光阳极处产生的电子通过外部电路路径传导到反电极，在那里电子与电解质中的水分子结合产生氢气和氢氧离子。在光阳极处，从溶液中的羟基离子中提供电子填充因激发电子从光阳极离开形成的空穴，并析出氧气。为了最佳性能，系统中使用的半导体具有在分解水所需

范围(1.6-2.2V)内的电压,在本文优选的实施方案中,这种半导体包括由非晶硅材料形成的三结光电型电池。

因此,半导体中吸收的入射日光或模拟日光(电磁辐射)形成电子/空穴对。光激发的电子由于p-n结处的内部电场而被向着半导体的n-层加速。p-n结处的空穴被向着半导体的p-层加速。当用足够的能量(电压)加速电子和空穴时,它们可与水溶液中存在的离子分别在阴极和阳极处反应。根据上文描述的有关碱性或酸性溶液的反应,氧气在光阳极处析出,氢气在反电极(阴极)处析出。

用于将光转化成电的常规光电电池涂有氧化铟锡(ITO)层。在这类电池面上的这种涂层一般用作抗反射涂层,并从电池表面的所有部位收集电流,因此可使单个的太阳能电池互连形成太阳能电池组件和太阳能电池板。由于它们的腐蚀性,这类涂层因此还未被发现适用于电解电池的侵蚀环境。

因此,优化常规装置面临的一个问题是电解质腐蚀ITO和随后破坏半导体。还没有研制出能承受这种界面处环境的氧化铟锡涂层。我们发现,当n-型层靠近电解质(所谓的插脚装置),而且在还原型过程中试图在受辐照电极(阴极)上产生氢气时,ITO涂层的降解立即在电解质中发生。

因此,本发明的设计基于具有靠近ITO的p型层和基于具有暴露于电解质的氟掺杂氧化锡层。这种所谓的n-i-p装置提供了能承受腐蚀性阳极产生氧气的光阳极。阳极到氢析出的金属反电极的外部连接完成了光电解电池。在这种优选的电池布置中,生成氢气和生成氧气反应可在物理上分开,从而气体不会混合。

由于非常侵蚀性或腐蚀性的氧气产生反应在本发明的n-i-p型电极(阳极)处发生,因此在电解质界面处的电极上存在强的ITO涂层降解趋势。本发明通过这种电极的新型设计克服了这种困难。利用本发明,可在电解环境中使用这种带涂层的电池,因为本发明的设计为这种暴露的涂有ITO的电极表面提供了必要的保护。

参考图1,显示了装在容器8中的光电化学(PEC)装置10。PEC装置10包括通过导线9连接的PEC光电极12和反电极20。参考图1的PEC10,使用导电银环氧树脂密封剂13将罩11附着到光电非晶硅三结光电极12的正面上。复合材料13由在聚合物树脂粘合剂中的细

分散金属粉末组成。布置玻璃罩 11 保护装置的外部氧化铟锡 (ITO)、透明导电氧化物 (TCO)、表面涂层 14 和下面的非晶硅 (a-硅) 层 15 在浸入到碱性电解质 16 中时免受腐蚀。与导电环氧树脂 13 和罩 11 一起布置的非导电材料 30 形成容纳光电极 12 的容器。通过真空溅射将由氧化铟锡 (ITO) 组成的 TCO 14 施加到三结非晶硅太阳能电池 15 的外表面 18 上。也就是说, 按下文所述通过真空溅射施加 ITO 到 PEC 装置 10 的半导体部分上。真空溅射描述在 Deng 等人, 1998, "Study of sputter deposition of ITO films for a-Si:H n-i-p solar cells" 中, 在 Proceedings of 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 700-703 中。

金属环氧树脂密封剂 13 被施加在保护玻璃罩窗口 11 下面, 并接触光电极 12 的导电 ITO 层 14。注意到 ITO 作为抗反射涂层 14 被施加到光电电池上, 并还用于从三结 a-Si 太阳能电池 15 的外 (p-层) 部传导电流。因此, 当 PEC 装置 10 暴露于模拟太阳能辐射时, 金属复合材料密封剂 13 非常有效地将电流从太阳能电池光电极 12 传导到电解质 (例如 KOH 水溶液) 16 上以分解水, 并在反电极 20 处析出氢气和在光电极 12 处析出氧气。与 a-Si 太阳能电池光电极 12 的面积大致相等的导电密封剂 13 的面积被留下暴露于电解质 16 以用作阳极, 而具有大致相等面积的镍或铂阴极 20 被连接到形成光电极 12 的异性极 (阴极) 的金属衬底或不锈钢衬背 25 上。玻璃罩窗口 11 有效地阻止了碱性电解质 16 接触并侵蚀 PEC 光电极 12 的 ITO 涂层 14 和 a-Si 材料 15。这种保护窗口设计延长了浸入在 1 摩尔 KOH 水溶液中的 PEC 电极的寿命。对于 KOH 溶液中的水分解, 只有标准 ITO 涂层 (90%In₂O₃, 10%SnO₂) 的 PEC 电极持续约 2 至 3 小时。对于既具有玻璃 11 又具有 ITO 涂层 14 的 PEC 电极 12 的本发明设计, 当用估计辐射量为 120-140mW/cm² 的模拟日光照射时观察到大于 4 天的不定长寿命 (此时试验结束)。能比玻璃更方便和廉价地被施加 PEC 电极 12 正面上的其它透明材料包括透明聚合物涂料和密封剂也可用于 PEC 电极 12 设计的这种罩 11 部分。在光电极 12 的金属复合材料密封剂 13 (阳极) 处析出氧气气泡, 在金属阴极 20 处析出氢气。

对于持续大于几天的不定时间的电解来说, 银复合材料 13 为有效的催化表面。严重的灰色变色 (银失去光泽) 形成在银复合材料的表

面上。这暗示在复合材料 13 中可优选其它替代金属。对于本发明，镍/树脂复合材料，包括在环氧树脂中的镍粉末和在树脂粘合剂中的其它金属粉末为替代银环氧树脂的适宜低成本密封剂。也可使用几种导电和催化金属在粘合剂中的混合物。

在使用 PEC 装置 10 的电解试验中，镍电极证实在 KOH 溶液中非常耐腐蚀，并对从水分解中析出氢有良好的催化性能。镍氧化物、铁氧化物、钼氧化物、钨氧化物和其它过渡金属氧化物和相应的金属过渡元素也可加入到复合材料密封剂（阳极）中或施加到用作氢电极的金属阴极 20 上以更好地催化电解反应。

参考图 2，显示了装在容器 58 中的光电化学（PEC）装置 50。PEC 装置 50 包括通过导线 9 连接的光电极 52 和反电极 70。参考图 2 的 PEC 装置 50，玻璃罩 51 被切割大到正好足以覆盖非晶硅电池电极 52 活性面，并在其外表面 59 上涂敷一薄层氟掺杂的氧化锡（ $\text{SnO}_2:\text{F}$ ）57。用涂有 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 的玻璃 51 代替图 1 中的平面保护玻璃窗口 11。通过导电金属复合材料密封剂 53 将 $\text{SnO}_2:\text{F}$ ，一种薄层电阻为 15 欧姆/平方厘米的透明导电氧化物（TCO），称为 TEC 15 玻璃，连接到 PEC 光电极 52 上的 ITO 54 涂层上，其中密封剂 53 用作防水粘合剂并密封涂有 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 的玻璃窗口 51 到 PEC 光电极 52 的正面上。然后用附加的外层绝缘密封剂（普通环氧树脂）60 覆盖金属环氧树脂密封剂 53 以前暴露的区域，以防止金属导体密封剂 53 与电解质 16 接触。将透明导电的 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 涂层 57 施加到玻璃窗口 51 上，从而形成分解水的氧电极（阳极）。当用估计辐射量为 $120\text{--}140\text{mW}/\text{cm}^2$ 的模拟日光照射时光电解无限持续，即超过 31 天的情况下，电极 52 上的 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 涂层 57 和玻璃 51 在浸入到 1M KOH 水溶液中时证实具有极好的耐蚀性和催化能力。在图 2 的 PEC 装置 50 中，镍金属电极 70 连接到 PEC 电极 52 的金属衬背 75 上用作氢产生电极（阴极）。完整的装置（PEC 50，图 2）以大约 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的稳定电流密度运行，并在 31 天试验中连续析出氢气和氧气气泡。

在试验图 1 中的 PEC 10 和图 2 中的 PEC 50 时，水在碱性电解质（KOH 水溶液）中通过电解分解成氢和氧，对于图 1 中的系统为 4 天，随之结束试验，此时电极仍在工作；对于图 2 中的系统超过 31 天，随之试验结束，此时电极仍在工作。因此，图 1 和 2 的 PEC 电池 10 和 50 连续无限期运行，而没有因电极 12 和 52 的腐蚀失败。这些电极在光

解水分解试验中的寿命（从超过 4 天到超过 31 天）显著大于涂有标准常规 ITO 涂层的电极所表现出的 2-3 小时的寿命，所述常规 ITO 涂层在 210℃ 用 0% 氧气和 8.2 分钟的溅射时间和 50W 的射频能量沉积约 700 埃厚。

在构造图 1 和 2 的 PEC 10 和 50 中使用的廉价材料以及初步试验中太阳能转化为氢的大约 10% 的效率能满足商业开发的要求。这在试验室中通过在 1.6-2.3V 的电势下使用图 1 和 2 中的 PEC 10 和 50 电解（水分解）得到证实，并在大约 1.2-1.4 个太阳条件（120-140mW/cm²）下在涂有 ITO 的 a-Si 光电极上产生大约 10mA/cm² 的电流密度。这种电势和电流完全由 PEC 装置光电极 52 内的受辐射薄膜三结非晶硅太阳能电池 55 供应，在试验室中使用利用校准的 FRS Omega 24 瓦金属卤化物光源（Solarc 灯）模拟的太阳能对其测试。

参考图 3，显示了装在容器 58 中的光电化学（PEC）装置 80。PEC 装置 80 包括通过导线 9 连接的 PEC 电极 82 和反电极 70。图 3 的系统包括类似于图 1 和图 2 的基本部件。在图 3 中，与图 2 中所含部件类似的部件被类似标记。图 3 不同于图 2 之处在于图 2 的中间玻璃衬底 51 在图 3 中不存在。因此，在图 3 中，保护性掺杂氧化锡导电涂层 87 被直接放在透明导电氧化铟锡涂层 84 上。可通过喷涂热解技术产生涂层 87 到涂层 84 上的这种施加。

用于在如图 2 中玻璃上得到 SnO₂:F 涂层的技术不优选用于直接在三结 a-Si/ITO 装置上沉积 SnO₂:F，因为用于用 SnO₂:F 商业涂敷玻璃的化学气相沉积方法需要会最大可能地降解 a-Si 太阳能电池电极的高温。因此，优选使用方法如喷涂热解。这种喷涂热解可在低温下进行，甚至如 ITO 溅射方法一样低（<250℃）。因此，在制造大片 a-Si/ITO/SnO₂:F 基 PEC 电极中使用这类方法是更实用和有利的，因为该方法可在生产线上的一系列涂敷步骤中完成。

用于制备 SnO₂:F 涂层的喷涂热解技术是已知的，一个例子描述在 Arcosta 等人 1996 年的论文中，“About the structural, optical and electrical properties of SnO₂ films produced by spray pyrolysis from solutions with low and high contents of fluorine”，Thin Solid Films, 288, 1-7。描述了本领域中已知的用于产生 SnO₂:F 薄膜的几种方法，喷涂热解最便宜。在标准喷涂热解

方法中,将 SnCl_4 的喷涂溶液溶解在乙醇和 NH_4F 中,并在保持在约 300°C 的衬底上喷涂这种溶液。该温度被认为是 $\alpha\text{-Si}$ 基 PEC 电极的相对上限。因此,喷涂热解技术可用于直接在 ITO 上面产生 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 涂层。

在另一变体中,图 4 的 PEC 光电极 92 具有直接施加在 $\alpha\text{-Si}$ 半导体材料 55 上面的掺杂氧化锡涂层 97,并且不包括 ITO 层。

在又一变体中,图 5 的 PEC 电极 102 具有施加在透明衬底 101 上的掺杂氧化锡涂层 107,从而衬底 101 优选在它的全部侧面上被涂敷,从而提供从 ITO 涂层 104 到并穿过掺杂氧化锡涂层 107 并到与电解质溶液 16 接触的涂层 107 的暴露表面 109 的传导路径。因此,需要导电或抗反射性能的全部侧面均被涂敷。可看到,在这种布置中,以及在图 3 的布置中,图 2 中需要的导电金属环氧树脂密封剂 53 可被去掉。

因此,掺杂氧化锡 87 可被直接施加到 ITO 84 上面(图 3);直接施加到玻璃 51 的第一表面上,然后是玻璃 51 的第二表面上,玻璃 51 靠近 ITO 54 放置(图 2);或 ITO 可被省略,掺杂氧化锡 97 放在半导体材料 55 上(图 4);和/或掺杂氧化锡 102 可被施加到玻璃 101 的几个侧面上,其中掺杂氧化锡 102 的一个涂有掺杂氧化锡的表面与 ITO 104 接触,另一个掺杂氧化锡表面与电解质 16 接触(图 5)。

图 2 例子中使用的涂有掺杂氧化锡的透明玻璃可购自 Pilkington Specialty Glass Products of Toledo, Ohio USA。本文使用的掺杂氧化锡的具体类型为氟掺杂的氧化锡,并以规格 TEC Glass™ 得到,TEC Glass™ 为 Pilkington 的商标。TEC Glass™ 的各种标号都是可用的,本文使用的具体类型为涂有氟掺杂氧化锡的 Pilkington TEC 7 和 Pilkington TEC 15 玻璃。氟掺杂的氧化锡在本领域中被称作 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 和 $\text{SnO}_2\text{-F}$,这种表达可互换使用。另外,可使用技术如上述的喷涂热解将 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 直接施加到 ITO 上,如图 3 所示,或直接施加到非晶硅半导体上,如图 4 所示。

图 6 类似于图 2,除了电绝缘环氧树脂 60 没有覆盖导电金属-环氧树脂密封剂 53。图 6 中的所有其它部件编号都按照图 2 中的等价部件。

存在可用于应用如本发明光电化学装置的侵蚀碱性环境的导电和非导电环氧树脂体系。一种非导电的这类耐化学性环氧树脂体系可从 Cranston, Rhode Island 的 Epoxies, Etc. 以种类 20-3004 HV (高粘度) 得到,其为双组分耐化学性环氧树脂体系,具有很好粘合到各

种衬底上的能力。

导电环氧粘合剂涂层也从 Epoxies, Etc. 得到, 具体类型为 40-3905, 其是为要求到各种衬底如金属、陶瓷、玻璃、酚醛塑料的粘合力良好的应用而设计的导电体系, 包括填充有纯银作为导电剂的不含溶剂的环氧树脂体系。

在本发明的优选实施方案中, 这种 PEC 电池包括光电非晶硅三结电池。这种非晶硅基电池包括通过优选的射频等离子增强化学气相沉积方法 (PECVD) 沉积的非晶硅薄膜材料, 如 Deng 和 Schiff 在 2003 年所述, “Amorphous Silicon Based Solar Cells”, 12 章, 505-565 页, 在 Handbook of Photovoltaic Engineering 中, A. Luque & S. Hegedus 编辑, John Wiley & Sons, Ltd. 出版, 这一章由 Deng 和 Schiff 在 2002 年单独公布在 Xunming Deng 的网站: <http://www.physics.utoledo.edu/~dengx/papers/deng03a.pdf> 上。用于高效三结太阳能电池的非晶硅和硅锗材料由 United Solar、ECD、Fuji、University of Neuchatel、BP Solar、Canon、University of Toledo 和 Sharp 制造。对于本文描述的试验, 三结非晶硅太阳能电池购自 University of Toledo (Xunming Deng 教授)。方法在与环境隔绝的系统中在超高真空多室布置中进行。优选使用两个沉积室。一个室用于 a-Si 和 a-SiGe 材料的生长。通过使 Si 与 Ge 合金化, 可调整得到的半导体的带隙, 和相应的通过光量子的光电子的产生, 从而更有效地使用太阳光谱。另一个室用于制备 n-型、a-Si 和 p-型微晶硅 ($\mu\text{c-Si}$) 层。在方法中, Si_2H_6 、 GeH_4 和氢用于分别沉积 a-Si 和 a-SiGe 材料。使用 BF_3 掺杂实现 p-层的沉积, 而使用 PH_3 掺杂实现 n-层的沉积。n-和 p-层的组合与它们之间的 i-层一起提高性能, 最终形成 a-Si 和 a-SiGe n-i-p 结。即使三结电池包含 Ge, 并且非晶硅为氢化的非晶硅 (a-Si:H), 它们也被称为 a-Si 电池。

优选的衬底为不锈钢箔, 具有或没有银-锌氧化物背面反射涂层, 用于支撑硅基层。硅基电极的上面覆盖有使用 In_2O_3 和 SnO_2 的各种混合物利用射频溅射室沉积的 ITO 层, 其中各种混合物主要有 In_2O_3 和变化量的 SnO_2 , 例如 5%、10% 和 15% 的 SnO_2 。ITO 涂层的溅射条件为: 溅射靶=90% In_2O_3 /10% SnO_2 ; 沉积时间=50 分钟; 温度=215℃; 压力=8 mTorr; 气氛=含 0% 氧气的氩气; 射频 (rf) 功率=50 瓦。ITO 涂层的

厚度为大约 4200 埃。通过上文中前述溅射方法 (Proceedings of 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 1998) 制备 ITO 涂层, 在 University of Toledo 进行。

上述太阳能电池具有三个插针结以使用称为“光谱分裂”的技术利用宽范围的太阳能光谱。上部电池(插针结)利用太阳能光谱的紫外光和部分可见区域产生光电子。中部电池使用可见区域和部分红外区域, 而底部电池使用部分可见区域或红外区域产生光电子。三个电池串联排列, 因而它们各自的电压被加到一起。底层, 指在本发明的优选半导体中靠近氧化锌/银/不锈钢衬底的层, 为底部电池的 n-型半导体。顶层, 指靠近 ITO 的层, 为顶部电池的 p-层。在每个电池的 n-和 p-层之间有中间 i-层。

上述三个电池的串联电排列使其能获得适合于水电解的超过 2V 的电势。理论上, 可在 1.23V 下电解水。由于称为过电压的固有损耗, 水电解需要至少 1.6V 的电势。因此, 由三结 a-Si 排列产生的大约 2V 的电势是相当令人满意的。

已知几种多结太阳能电池用于在 a-Si 光电池中直接将日光转化成电。双结 a-Si/a-SiGe 电池和三结 a-Si/a-SiGe/a-SiGe 电池能使“光谱分裂”成为可能以收集日光, 这能获得较高的转化效率。已知 a-Si (1.8eV)/a-SiGe (1.6eV)/a-SiGe (1.4eV) 三结太阳能电池为最有效的 a-Si 基电池之一。

非晶硅太阳能电池包括三结非晶硅太阳能电池的设计、构造和优点的讨论包含在 Deng 和 Schiff, 2003, “Amorphous Silicon Based Solar Cells”, 12 章 505-565 页中, 在 Handbook of Photovoltaic Engineering 中, A. Luque & S. Hegedus 编辑, John Wiley & Sons, Ltd., 出版, 该章由 Deng 和 Schiff 在 2002 年单独公布在 Xunming Deng 的网站: <http://www.physics.utoledo.edu/~dengx/papers/deng03a.pdf> 上。可在以下文献中找到非晶硅基结构的基本光电化学性能的综述: Proceedings of the 2002 U. S. DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-610-32405, 题目 “Photoelectrochemical Systems for Hydrogen Production”, 作者 Varner 等人, 2002; 和 “Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review” NREL/CP-570-28890, 题目为 “Photoelectrochemical Hydrogen Production”, 作者 Miller

和 Rocheleau, 2000.

本文描述的发明包括由廉价的三结非晶硅 (a-Si) 太阳能电池制成的光电化学 (PEC) 装置, 其中太阳能电池通过耐用的透明导电材料而免于腐蚀。这种设计产生通过原位电解水直接产生氢的实用方法。这种系统通过去掉光电电池需要的精细集电栅格和安装可潜在地便宜得多地产生大量氢气。在 PEC 装置中, 通过从活性硅供应电子直接通过最短的距离到沉积在外边的催化剂层来获得更大的效率, 在催化剂层析出氢气和氧气。三结装置中三个堆叠太阳能电池的每一个都吸收部分太阳光谱, 并用于升高装置的电压输出至超过 2V - 对分解水来说足够高 (分解水最小需要 1.23V, 出于实用目的, 需要超过 1.6V, 以克服电极处的“过电压”效应)。本文中, 与结晶或多晶硅相比, 尤其与高效但非常昂贵的晶体半导体晶片如 GaAs、GaInP₂ 和 AlGaAs 相比, a-Si 电池是廉价的。另外, 除 KOH 以外, 还可使用各种碱, 如 Na₂CO₃ 或 NaOH。酸和中性盐的使用在本发明的范围内, 以产生含水电解质。

本发明的描述实际上仅仅是示例性的, 因此, 不脱离本发明要点的变化都在本发明的范围内。这种变化不能被视为脱离本发明的精神和范围。

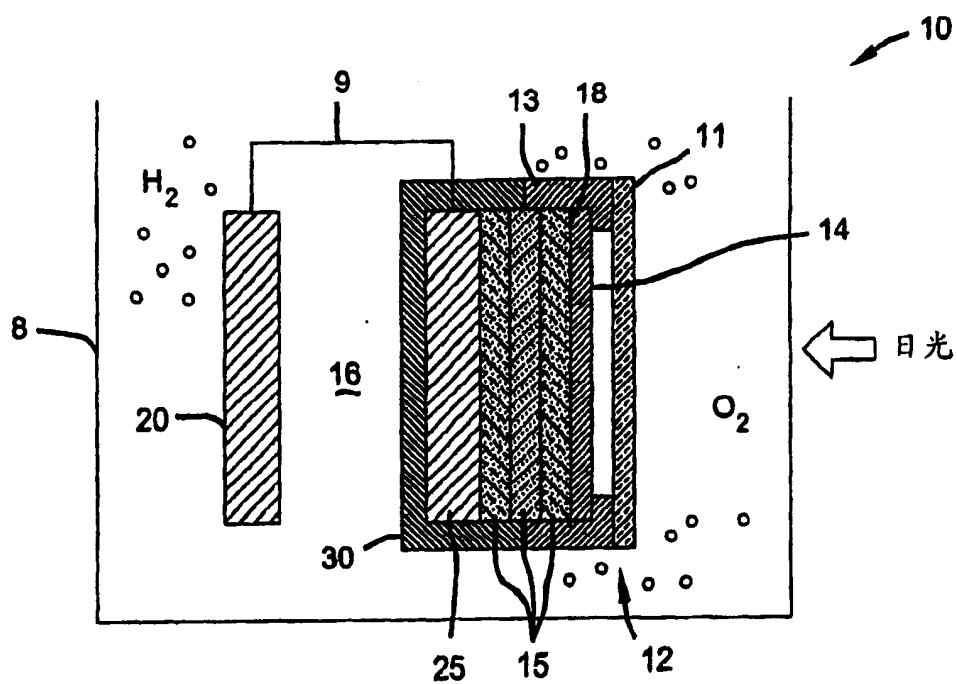


图 1

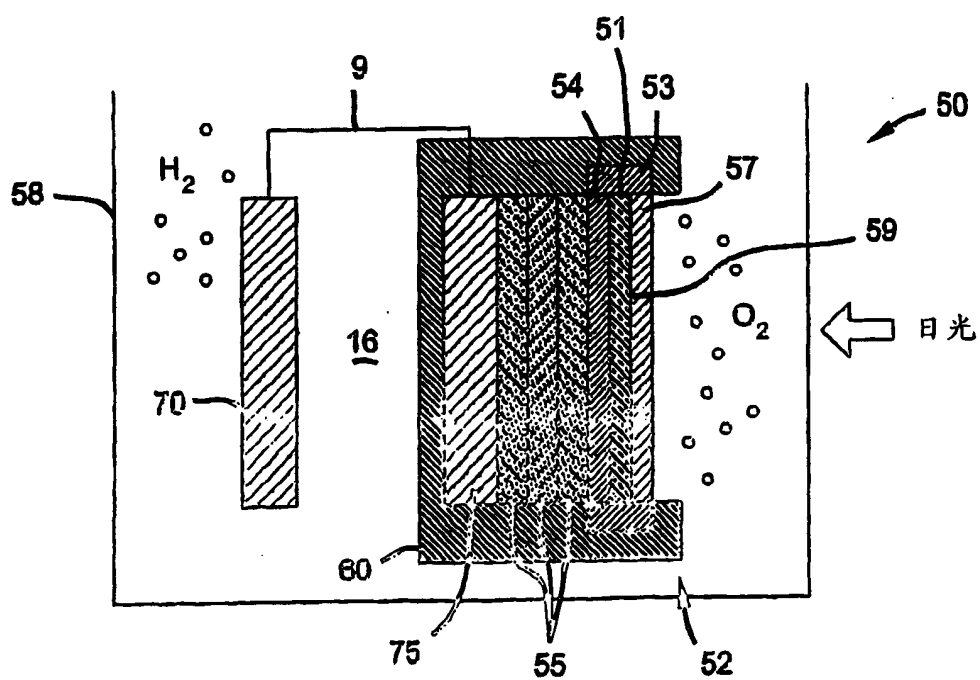


图 2

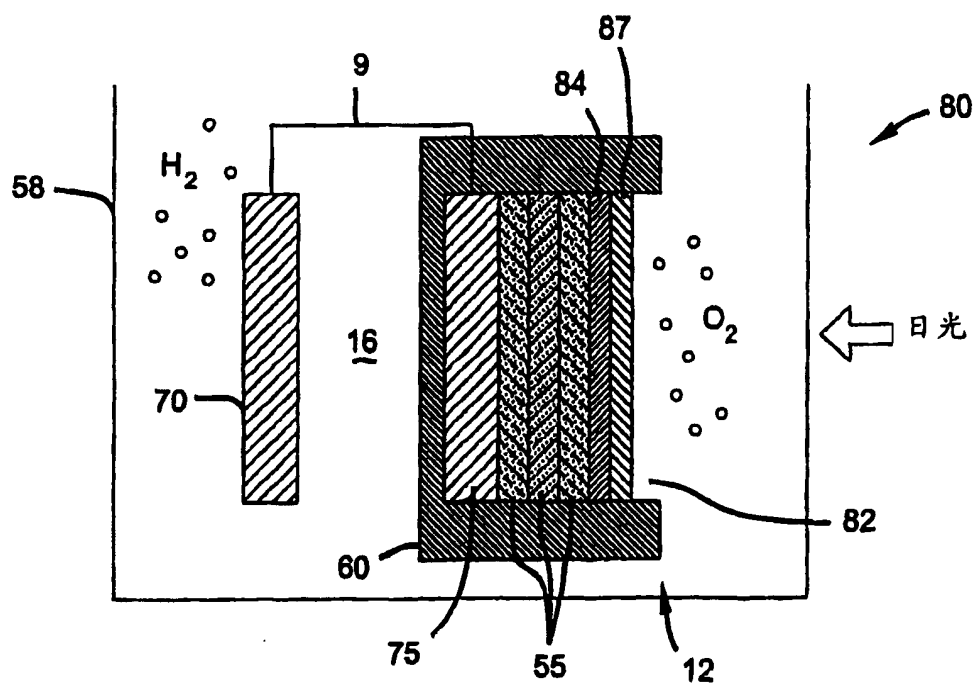


图 3

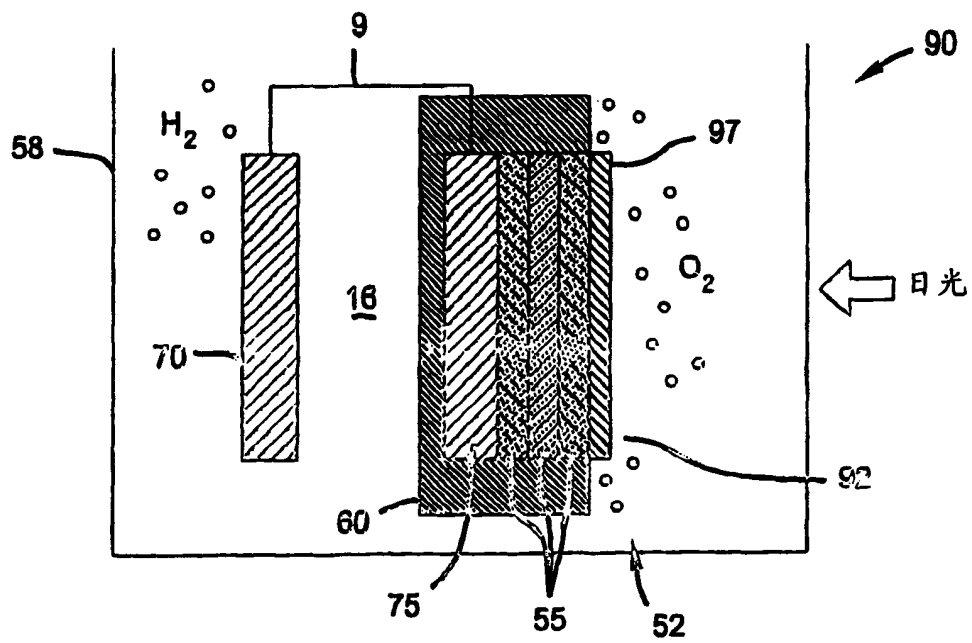


图 4

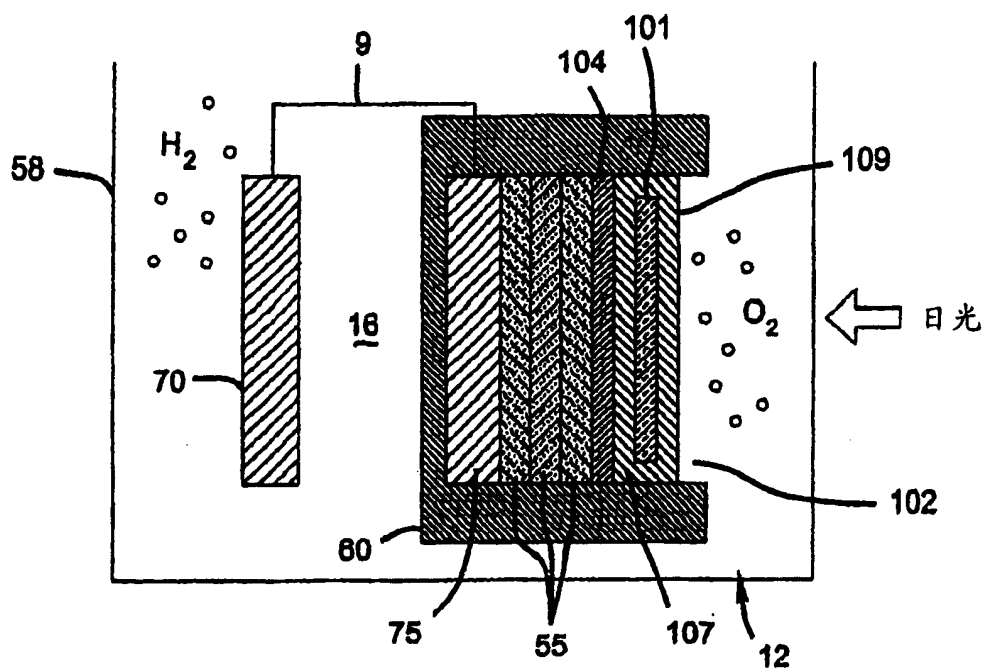


图 5

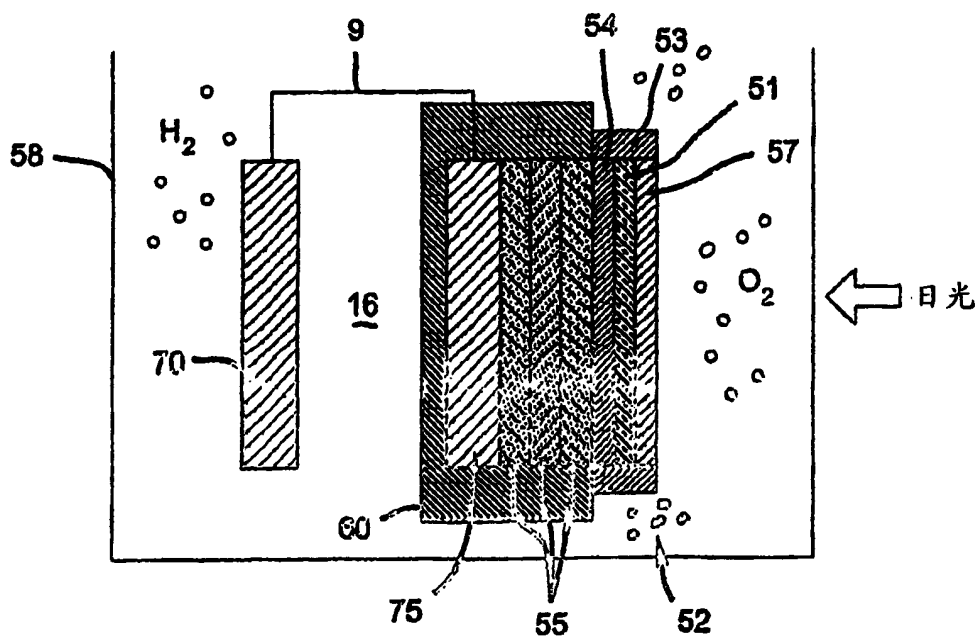


图 6