



机械催化分解水制氢

催化中国（3C网）、小木虫催化专版联合出品

www.CataChina.Cn & www.emuch.net

“氢经济”时代——水分解制氢

21 世纪人类所面临的最大问题是实现经济和社会的可持续发展，而能源安全、和谐自然环境是社会实现可持续发展的必要条件。传统的化石燃料随着社会的不断发展必然导致能源消费的不断增加，化石燃料在可预见的不久将被消耗殆尽，无法满足人类社会可持续发展的要求。因而，发展洁净能源或替代新能源是未来能源建设的世界潮流，其中氢能是最佳选择。由于氢、氧结合不会产生二氧化碳、二氧化硫和烟尘等污染物，所以氢被看作是未来理想的洁净能源，有“未来石油”之称。

“碳氢经济”时代即将或迟早会过去，可能这个时代的离去还需要漫长的时间，但是“氢经济”时代必将来临。

有关“氢能与氢经济”的一篇文章，值得一读：

http://www.sciencenet.cn/blog/user_content.aspx?id=8421

制氢方法简介

- 利用化石燃料制氢，其为目前主要的制氢方法；
- 风能、地热能、生物质能、潮汐能制氢，这些方法为制氢提供持久的可再生能源；
- 电能转化为化学能——电解水制氢，主要用于电池、汽车等方面；
- 利用太阳能分解水制氢，采用光催化分解水是最重要的也将是最终解决没有二氧化碳排放的能源问题的有效手段；
直接利用太阳光分解水产生氢气，被称为**21世纪梦的技术**。

本文介绍一种新颖的方法：直接将机械能转化为化学能——**机械催化分解水制氢！！**

机械催化分解水制氢 简要历程介绍

起因

Domen一直从事光催化分解水制氢的研究，1998年发现**Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light Irradiation**，并在**CC**上发表通讯文章。

Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation

Chem. Commun., 1998 357

Michikazu Hara,^a Takeshi Kondo,^a Mutsuko Komoda,^a Sigeru Ikeda,^a Kiyooki Shinohara,^b Akira Tanaka,^b Junko N. Kondo^a and Kazunari Domen^{*a}

Received in Cambridge, UK, 15th October 1997; 7/07440I

文章采用 H_2^{18}O 、 H_2^{16}O 观察产生 H_2 、 $^{18}\text{O}_2$ 、 $^{16}\text{O}_2$ 之间的定量关系以及反应前后 Cu_2O 的XPS、Auger谱的比较证实 O_2 是来自于水并非 Cu_2O ，从而成功地在可见光条件下将水分解产生 H_2 和 O_2 。

activity for more than 30 runs as shown in Fig. 1. The total amounts of evolved H_2 and O_2 for 1900 h reached 3.8 and 1.9 mmol, respectively, and are comparable to the amount of Cu_2O used (0.5 g, 3.5 mmol). Furthermore, there was no noticeable

后续研究发现：

切断光源后，反应不会随即停止

~~catalytically~~.⁵ ~~In the subsequent study of the system, however, we found several characteristics of the reaction which are unusual for conventional photocatalytic ones. The most striking aspect of the reaction was the continuous evolution of H_2 and O_2 even after the light was turned off. This cannot be understood by~~

光催化反应——光能转化为化学能

机械催化反应——机械能转化为化学能



历程

Received in Cambridge, UK, 16th June 1998; 8/04549F

Mechano-catalytic overall water splitting

Chem. Commun., 1998 2185

Shigeru Ikeda,^a Tsuyoshi Takata,^a Takeshi Kondo,^a Go Hitoki,^a Michikazu Hara,^a Junko N. Kondo,^a Kazunari Domen,^{*a} Hideo Hosono,^b Hiroshi Kawazoe^b and Akira Tanaka^c

1998年Domen在CC上首次发表机械催化制氢通讯文章，紧接着1999年在PCCP上以Full paper形式发表。

Mechano-catalysis—a novel method for overall water splitting

Shigeru Ikeda,^a Tsuyoshi Takata,^a Mutsuko Komoda,^a Michikazu Hara,^a Junko N. Kondo,^a Kazunari Domen,^{*†a} Akira Tanaka,^b Hideo Hosono^c and Hiroshi Kawazoe^c

^a *Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan*

^b *Nikon Corp., 1-10-1 Asamizodai, Sagamihara 228—0828, Japan*

^c *Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan*

Received 4th May 1999, Accepted 5th August 1999

PCCP

2000年是个丰收年，对以前的研究进行了深入，催化剂也进行了扩展！

Mechano-catalytic overall water splitting (II) nafion-deposited Cu_2O

Michikazu Hara, Hironori Hasei, Masaaki Yashima, Sigeru Ikeda, Tsuyoshi Takata,
Junko N. Kondo, Kazunari Domen^{1,*}

780

J. Phys. Chem. B 2000, 104, 780–785

A Study of Mechano-Catalysts for Overall Water Splitting

Michikazu Hara, Mutsuko Komoda, Hironori Hasei, Masaaki Yashima, Sigeru Ikeda,
Tsuyoshi Takata, Junko N. Kondo, and Kazunari Domen^{*,‡}

ELSEVIER

Catalysis Today 63 (2000) 175–181

www.elsevier.com/locate/cattod

Mechano-catalytic overall water splitting on some mixed oxides

Go Hitoki^a, Tsuyosi Takata^a, Shigeru Ikeda^a, Michikazu Hara^a,
Junko N. Kondo^a, Masato Kakihana^{a,b}, Kazunari Domen^{a,c,*}

ELSEVIER

Applied Catalysis A: General 200 (2000) 255–262

www.elsevier.com/locate/apcata

Mechano-catalytic overall water splitting on some oxides (II)

Tsuyosi Takata^a, Shigeru Ikeda^a, Akira Tanaka^b, Michikazu Hara^a,
Junko N. Kondo^a, Kazunari Domen^{a,c,*}

2004年Ross在JPCB上提出质疑

19076

J. Phys. Chem. B **2004**, *108*, 19076–19077

COMMENTS

Comment on “A Study of Mechano-Catalysis for Overall Water Splitting”

David S. Ross*

2
0
-2
|orr

Domen紧接着给予反驳、辩论

19078

J. Phys. Chem. B **2004**, *108*, 19078

Reply to “Comment on ‘A Study of Mechano-Catalysts for Overall Water Splitting’”

Michikazu Hara[†] and Kazunari Domen^{*,‡,§}

also should be examined, H₂ an oxides, includin dependence of th

结局

不了了之，成为学术问题！

——从个人主页上发表的文献来看，2001年后再也没有发表有关**机械催化分解水制氢**的文章了！

主角 简介

Domen 个人简介

个人主页

<http://www.domen.t.u-tokyo.ac.jp>

Professor, School of Eng., Univ. Tokyo

研究方向

- ✓ Development of photocatalysts for water splitting under visible light irradiation
- ✓ Development of novel catalysts (mesoporous materials, nanosheets, etc)
- ✓ Surface reaction dynamics

文章列表

<http://www.domen.t.u-tokyo.ac.jp/paper/Domen/2007> (年份可以修改).html

到目前为止已经有**418**篇文章，基本上都是光催化分解水制氢的，尤其是可见光光催化；**80**多篇综述。



机械催化分解水制氢文章目录

1998年

(206) S. Ikeda, T. Takata, T. Kondo, G. Hitoki, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, H. Hosono, H. Kawazoe and A. Tanaka , "Mechano-catalytic Overall Water Splitting." , **Chem. Commun.**, 1998, 2185-2186

1999年

(232) S. Ikeda, T. Takata, M. Komoda, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, A. Tanaka, H. Hosono and H. Kawazoe , "Mechano-catalysis -a novel method for overall water splitting." , **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 1999, 1 (18), 4485-4491.

2000年

(241) G. Hitoki, T. Takata, S. Ikeda, M. Hara, J. N. Kondo, M. Kakihana and K. Domen , "Mechano-catalytic overall water splitting on Some Mixed Oxides." **Catal. Today**, 2000, 63 (2-4), 175-181.

(251) M. Hara, M. Komoda, H. Hasei, M. Yashima, S. Ikeda, T. Takata, J. N. Kondo and K. Domen , "A Study of Mechano-Catalysts for Overall Water Splitting." , **J. Phys. Chem. B**, 2000, 104 (4), 780-785.

(252) M. Hara, H. Hasei, M. Yashima, S. Ikeda, T. Takata, J. N. Kondo and K. Domen , "Mechano-catalytic overall water splitting (II) nafion-deposited Cu₂O." , **Appl. Catal. A: General**, 2000, 190 (1-2), 35-42.

(259) T. Takata, S. Ikeda, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo and K. Domen "Mechano-catalytic overall water splitting on Some Oxides(II)." , **Appl. Catal. A: General**, 2000, 200 (1-2), 255-262.

浅谈机械催化分解水制氢

——读Domen科研组工作

机械催化概念

Domen在研究 Cu_2O 可见光下光催化分解水制氢过程中发现：

- 光源切断，反应未终止；
- 在无光条件下，产生的 H_2 、 O_2 远超过 Cu_2O 的用量；
- 反应速度取决于搅拌速度，停止搅拌反应则停止。

为此提出假设：

搅拌过程中的机械能在 Cu_2O 作为媒介或催化剂的情况下可以直接转化为化学能，从而导致 H_2O 裂解为 H_2 和 O_2 ！



反应装置及分析方法

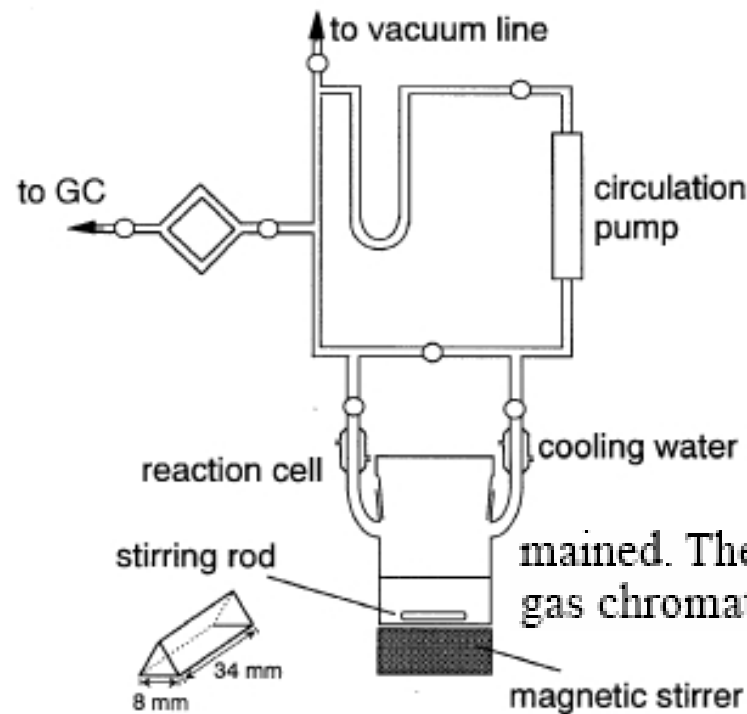


Fig. 1 A schematic view of apparatus. The reaction was carried out in a flat-bottomed reaction cell made of Pyrex glass with 0.1 g of oxide powder and 200 cm³ of distilled water which was magnetically stirred (F-205, Tokyo Garasu Kikai, stirring rate 1500 rpm, triangular prism-type stirring rod (8³ × 34 mm) sealed by PTFE [Teflon®]) in most of the experiments. A closed gas circulation and evacuation system made of Pyrex glass was connected to the reaction cell and evolved gases were accumulated in it (470 cm³) for gas chromatography analysis without any contamination from air.

催化剂

- ✓ Cu_2O 、 NiO 、 Co_3O_4 、 Fe_3O_4 均表现出较好的活性；
- ✓ RuO_2 、 IrO_2 也具有一定的活性；
- ✓ CuO 、 Fe_3O_4 没有任何活性；
- ✓ 常规的光催化剂 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 也没有任何活性。

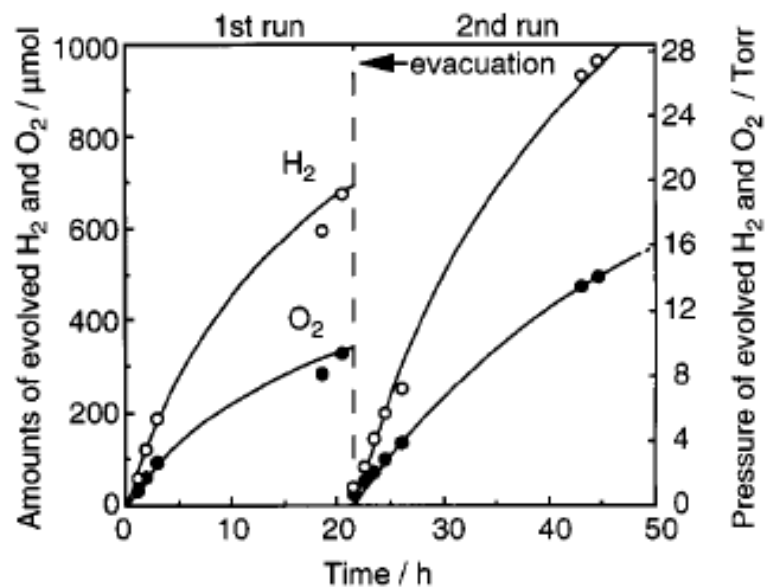


Fig. 1 Time course of H_2 (open circles) and O_2 (filled circles) evolution on NiO in the dark. The gas phase was evacuated at a reaction time of 22 h. Catalyst (NiO): 0.1 g, H_2O : 200 cm^3 .

实验发现:

- 不同形状的搅拌子对水分解有很大影响，扁的比圆的效果好
- 由此可见，搅拌对反应是必要的；
- 为排除磁场可能存在的影响，试验中改用机械搅拌，水裂解效果未发生任何改变，表明磁场不存在任何作用；
- 根据第一、二热力学定律，单纯的摩擦热还不足以导致水裂解成 H_2 和 O_2 。

由此判断：在催化剂的作用下机械能可以转变为化学能。

文章最后对前面的一项工作进行了说明、更正：

由于 Cu_2O 在光照条件下产 H_2 的速率要比无光照快3倍，从而导致他们误认为 Cu_2O 分解水是光催化过程。

Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation

Michikazu Hara,^a Takeshi Kondo,^a Mutsuko Komoda,^a Sigeru Ikeda,^a Kiyooki Shinohara,^b Akira Tanaka,^b Junko N. Kondo^a and Kazunari Domen^{*a}

1999年发表在PCCP期刊上的文章对机械催化分解水制氢做了具体报道。

文章除了报道了Cu₂O、NiO、Co₃O₄、Fe₃O₄催化剂外，还对可适用的催化剂做了扩展：

Table 1 Activity of various oxides to overall water splitting ($\mu\text{mol h}^{-1}$)^a

Oxide	H ₂	O ₂	Oxide	H ₂	O ₂	Oxide	H ₂	O ₂
Cr ₂ O ₃	1.0	0.001	TiO ₂	0	0	SiO ₂	0	0
MnO	0	0	ZrO ₂	0	0	SnO ₂	0	0
Mn ₃ O ₄	0	0.01	V ₂ O ₅	0.06	0	SnO	0.006	0
MnO ₂	0	0	Nb ₂ O ₅	0	0	PbO	0	0
FeO	0.5	0	Ta ₂ O ₅	0	0	Pb ₃ O ₄	0	0.1
Fe ₂ O ₃	0.02	0	MoO ₃	0	0	PbO ₂	0	0.3
Fe₃O₄	1.68	0.97	WO ₃	0	0	Bi ₂ O ₃	0	0.007
CoO	0.3	0	RuO ₂	0.1	0.05	La ₂ O ₃	0.1	0
Co₃O₄	44.2	22.5	Rh ₂ O ₃	0	0	CeO ₂	0	0
NiO	46.0	22.7	IrO ₂	0.22	0.07	Pr ₅ O ₁₁	0	0
CuO	0	0	PdO	0	0.2	Nd ₂ O ₃	0	0
Cu₂O	5.7	3.7	Ag ₂ O	0	0	Sm ₂ O ₃	0	0
ZnO	0	0	CdO	0.05	0	Dy ₂ O ₃	0	0
Sc ₂ O ₃	0	0	Al ₂ O ₃	0	0	Ho ₂ O ₃	0	0
MgO	0	0	Ga ₂ O ₃	0.04	0	Er ₂ O ₃	0	0
Y ₂ O ₃	0	0	In ₂ O ₃	0	0	Tm ₂ O ₃	0	0

^a Each reaction was continued for 24 h, and the total amounts of evolved H₂ and O₂ were divided by 24. All the reactions were carried out using a flat-bottomed reaction vessel with 0.1 g of oxide powder and 200 cm³ of distilled water which was magnetically stirred. A triangular prism-type stirring rod (8³ × 34 mm) sealed by PTFE was used (see Fig. 1). Catalyst 0.1 g, H₂O 200 cm³, stirring rate 1500 rpm. Bold type indicates catalytic water decomposition.

CuMO₂ (M = Al, Ga, Fe)

结果表明：Cu(I)是活性的，而Cu(II)为惰性的

文章通过几种措施验证、说明反应过程中产生的 H_2 、 O_2 是来自水非催化剂本身

➤ H_2 、 O_2 计量比

对产生的 H_2 、 O_2 定量，发现符合 H_2O 裂解的计量比；另外，人为引入Ar、 H_2 、 O_2 不影响产生 H_2 、 O_2 的计量比

➤ 催化剂用量

反应过程中，对于NiO催化剂运行5次，产生的 H_2 、 O_2 分别为1700、840 μmol ，而NiO的量仅为1300 μmol

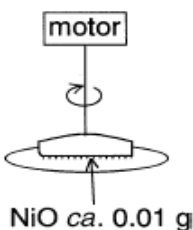
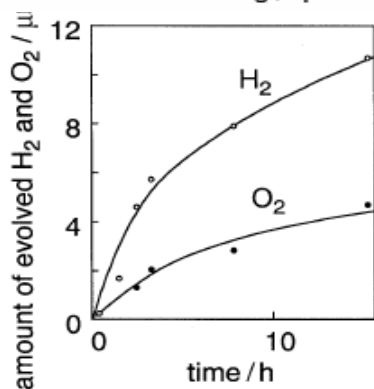
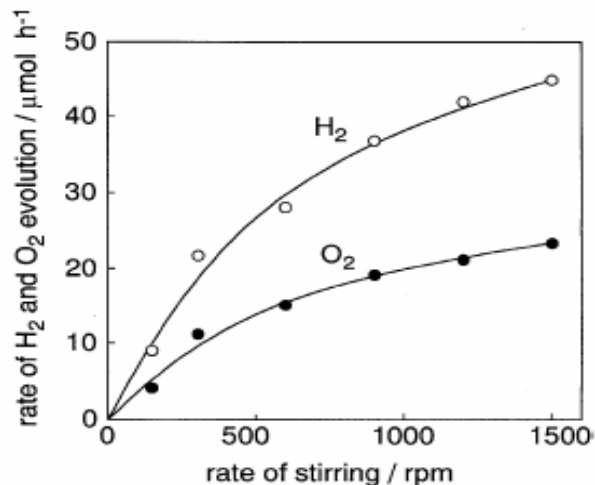
➤ ICP、pH值测试

结果表明溶液中无催化剂组分，pH也没有发生变化

➤ 同位素

采用 $^{16}\text{O}_2$ 和 $^{18}\text{O}_2$ 配比为4.7的水为原料，跟踪产生的 O_2 情况，得到的 $^{16}\text{O}_2/^{16}\text{O}^{18}\text{O}/^{18}\text{O}_2$ 的比例为22/9.5/1.0，即 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}=4.7$ ，符合原料计量配比

搅拌速度的影响



磁场、搅拌方式的影响

Fig. 6 Time course of H₂ and O₂ evolution in the reaction performed under a free-of-magnetic-field condition. Schematic view of motor-drive type reaction cell is shown in the inset. 0.01 g of NiO powder was stuck onto the flat bottom of the stirring rod made of alumina. Simultaneous H₂ and O₂ evolution was observed. H₂O: 200 cm³, stirring rate: 1500 rpm.

- 搅拌速度越快，产生的H₂、O₂越多越快
- 磁场对反应无影响
- 反应是由搅拌子与反应器底部摩擦界面所消耗的机械能而驱动的

产氢影响因素考察

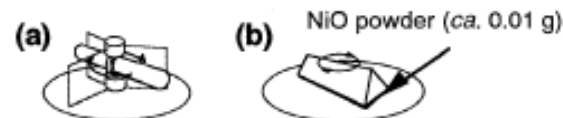
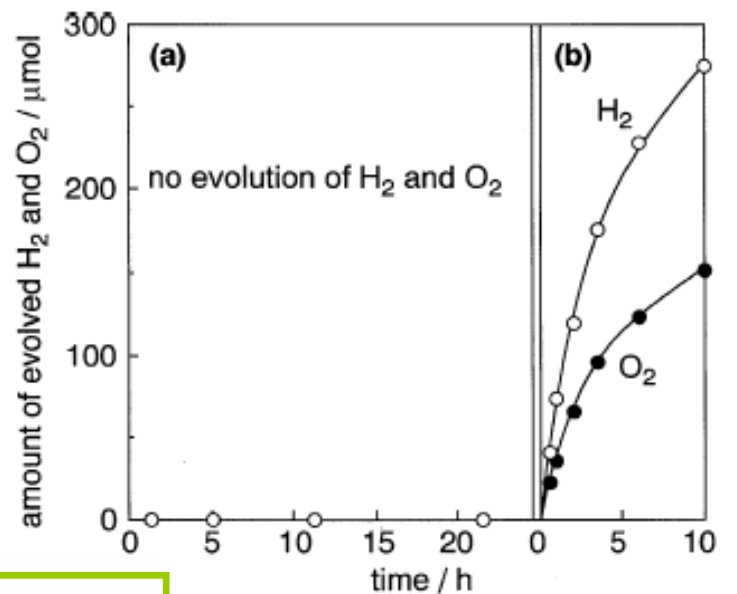


Fig. 7 Change by stirring manner of the rate of H₂ (open circles) and O₂ (filled circles) evolution. (a) Stirring NiO (0.1 g)-suspended distilled water with a floating type stirring rod, the stirring rod was rotated without contact with the bottom of the reaction vessel. There was no evolution of H₂ and O₂. (b) Double-sided adhesive tape was stuck on the flat bottom of the stirring rod and ca. 0.01 g of NiO powder was stuck onto the other side of the tape. Stirring the NiO (ca. 0.01 g)-glued flat-bottomed rod in suspension-free water. Similar to the suspension system shown in Fig. 2, a simultaneous H₂ and O₂ evolution was observed. H₂O: 200 cm³, stirring rate: 1500 rpm.

机械能—化学能转化效率计算

$$E_i(\text{kJ h}^{-1}) = 2\pi \times [\text{revolution rate (rpm)/60(s)}] \\ \times \text{torque (N m)} \times 3600(\text{s})$$

$$\eta(\%) = E_c/E_i \times 100$$

- E_c : the chemical energy accumulated by water decomposition
- E_t : the total mechanical energy provided into the system for stirring
- E_i the mechanical energy consumed at the interface between the rotating rod and the bottom of the reaction vessel
- η : conversion efficiency from E_i to E_c

NiO催化剂的转化效率

$$E_c = 46 \mu\text{mol h}^{-1} = 0.011 \text{ kJ h}^{-1},$$

$$E_i = 0.83 \text{ kJ h}^{-1},$$

$$\eta = (0.011/0.83) \times 100 = 1.3 (\%).$$

When a larger stirring rod with triangular prism-shape ($13^3 \times 54$ mm) was used for the NiO catalyst, higher efficiency was obtained as follows:

$$E_c = 200 \mu\text{mol h}^{-1} = 0.047 \text{ kJ h}^{-1}$$

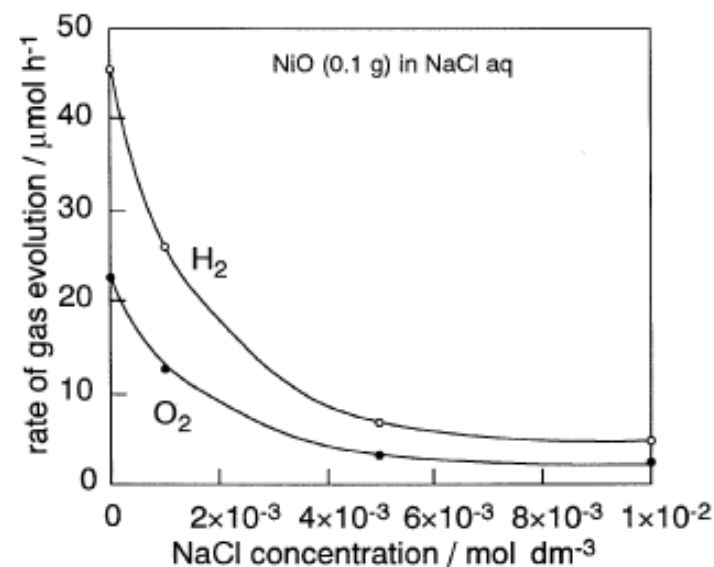
$$E_i = 1.10 \text{ kJ h}^{-1}$$

$$\eta = (0.047/1.10) \times 100 = 4.3 (\%).$$

机械能—化学能转化效率是衡量催化剂效果的标尺！

进一步研究结果

- 10% 甲醇溶液对 O_2 的释放无影响；
- 纯甲醇无 O_2 产生， H_2 产生量与水相同；
- 电解质如NaCl等的加入影响 H_2 产生速度；
- quartz glass plate 反应器的反应速率比Pyrex glass慢一半，而 Al_2O_3 (sapphire)、 CaF_2 plates的要慢一个数量级，PTFE、acrylate board只产生少量 H_2 、无 O_2 产生



机械催化分解水制氢机理探讨

Domen提供了一组热力学数据:

- 液态水在298K下分解的 ΔG^0 为237kJ/mol
- 水蒸气在298、1000、2000K下分解的 ΔG^0 分别为229、193和135 kJ/mol

上述数据表明在298和2000K温度下，1bar水蒸气所需要的 H_2 平衡压力为 3×10^{-27} 和 5×10^{-4} bar。

而实际实验表明：在0.04bar水蒸气压力下能够获得0.1bar的 H_2 ，尽管在搅拌的过程中由于摩擦会产生高温，但是要产生高于2000K的高温几乎是不可能的。

由此，Demen得出结论：**水分解不单单是由热量所驱动的反应，必定有超出摩擦热之外的能量所驱动。**

机械化学反应概念

机械化学反应（ mechanochemical reaction）

也可称为力化学反应，指在机械力作用下所进行的化学反应，称为力化学反应。一般在机械力作用下会产生高温，从而促使化学反应的进行。

另外，摩擦化学反应（tribochemical reaction）是机械化学反应的一种形式。



$\Delta G^0=377\text{kJ/mol}$ ，即为常见的机械化学反应之一。由摩擦力或剪切力所产生的热量驱动，属于**计量、不可逆反应**（stoichiometric and irreversible reaction）。

通过反应前后催化剂的**SEM**照片发现：

催化剂反应前后几乎没发生任何变化(粒径)；
另外，产生的 O_2 与催化剂量不成计量关系。

结论：

机械催化分解水制氢有别于常见的机械化学反应。

由此可见：

机械催化分解水制氢反应机理应该为可逆的机械作用。

机理解释：摩擦电 (Triboelectricity)

在真空或气相条件下，当两种物质相互摩擦接触时很容易产生静电荷分离转移。

针对本实验：

氧化物催化剂带负电荷，而反应器底部带正电荷，在搅拌摩擦过程中产生摩擦电荷转移。摩擦电荷促使氧化还原反应导致水分解。

两点佐证：

- 光电子发射 (photoemission) 发生在搅拌子旋转界面——静电荷在溶液中容易发生分离转移
- 添加电解质 H_2 、 O_2 产生速度降低

采用摩擦电来解释反应机存在几点疑问：

- 当反应原料换成水蒸气时无 H_2 、 O_2 产生（按理论气相中应该更容易发生反应）；
- 机械能-化学能转化效率不高（4.3%）（按理论转化效率应该很高）；
- 仅有少数的几个氧化物才具有活性（按理论 MgO ， Al_2O_3 ， ZrO_2 应该是活性的）。

机械催化分解水制氢的机理采用摩擦电来解释可能有些勉强。

更为合理的解释还待探寻！




Mechano-catalytic overall water splitting (II) nafion-deposited Cu₂O

Applied Catalysis A: General 190 (2000) 35–42

这篇文章的主要工作为：

- ✓ 对Cu₂O催化剂进行改性，力图提高催化剂活性；
Nafion改性（一种全氟化高分子聚合物磺酸盐阳离子交换膜）
- ✓ 优化实验条件，提高机械能的转化率、催化活性。

Relationship between reaction efficiency on nafion/Cu₂O and the shape of stirring rod

Stirring rod	Evolution rates ^a ($\mu\text{mol h}^{-1}$)		E_c^b (kJ h^{-1})	E_t^c (kJ h^{-1})	E_i^d (kJ h^{-1})	η^e (%)
	H ₂	O ₂				
A 	17	8	40×10^{-3}	1.65	0.22	1.8
B 	55	29	1.3×10^{-2}	2.92	0.82	1.6
C 	59	31	1.4×10^{-2}	3.31	0.43	3.3

^a Reaction was performed under light irradiation at $\lambda > 550 \text{ nm}$.

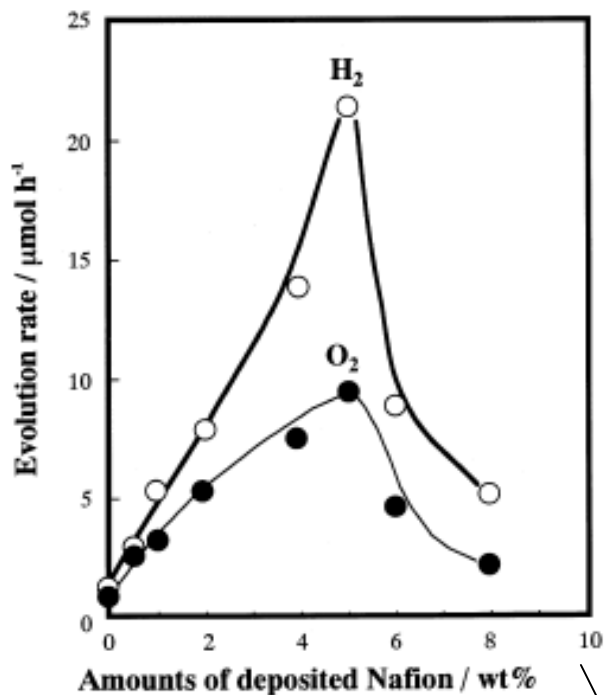
^b Chemical energy accumulated during reaction.

^c Total mechanical energy provided into the system for stirring.

^d Mechanical energy consumed at the interface between stirring rod and the bottom of the reaction vessel.

^e $\eta = (E_c/E_i) \times 100$.

结果 简报



Stirring rod	η^e (%)
A	1.8
B	1.6
C	3.3

C形搅拌子的转化效率最高!

5wt% nafion效果最好, 比Cu₂O高20倍!

值得注意的是: 上述实验都是在>550nm的可见光照射下进行的, 因为有光照的效果更好!

nafion/Cu₂O在无可见光照射下, 反应进行150h, 析氢速率基本稳定, 为起初速率的1/3; 而在>550nm可见光照射下, 长时间不发生变化。

光线波长的影响:

无光: 析H₂起始速率高, 随后快速下降;

>550nm: 析H₂起始速率比无光低, 但随后速率增加, 最终比无光条件下的高并维持长时间不变;

>380nm: 析H₂起始速率比无光低, 并一直恒定不变。

A Study of Mechano-Catalysts for Overall Water Splitting

本文主要工作:

提出金属-金属氧化物之间的氧化还原是机械催化分解水制氢的关键所在。

实验发现:

nafion/Cu₂O、Cu₂O长时间（150h）反应后，XRD表明有金属态的Cu，且nafion/Cu₂O上的Cu比Cu₂O明显。

为此，提出在催化循环过程中存在Cu₂O \rightleftharpoons Cu之间的还原氧化。

NiO、Co₃O₄催化剂

前文提及NiO、Co₃O₄也是非常活性的催化剂，但是其反应前后并没有观察到金属态的Ni和Co，可能原因在于快速的氧化还原过程。为此，通过在水中添加KI-I₂来检测金属态Ni、Co的生成。

试验结果表明：

有 3.6 μ mol (9.4 x10⁻⁵ M) 的Ni 和6.0 μ mol (1.5x10⁻⁴ M) 的Co生成（反应4h后）

由此可见，机械催化过程中金属氧化物都伴随着一个还原过程！

KI-I₂溶液经常用来检测金属氧化物中的金属： $M+I_2 \rightarrow MI_2$

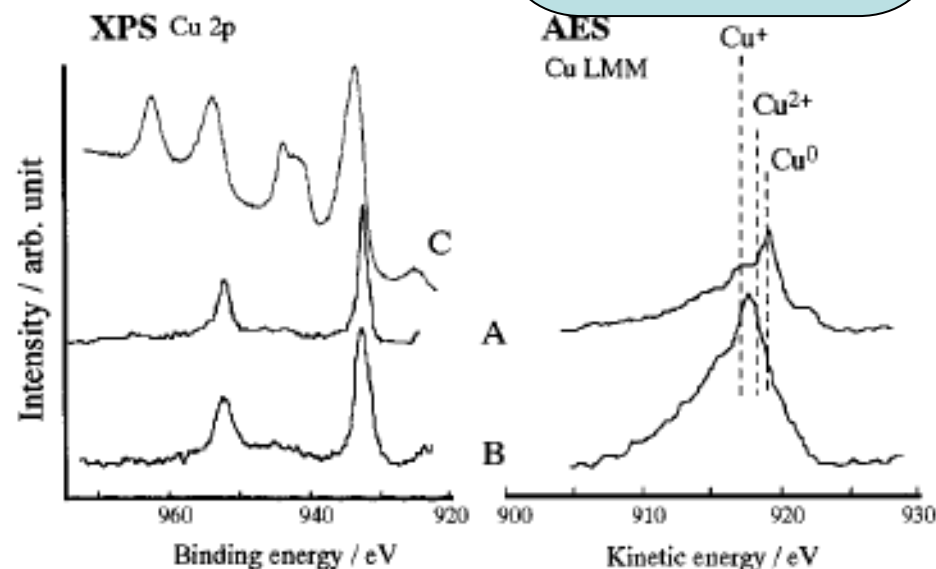
单质金属作用考察

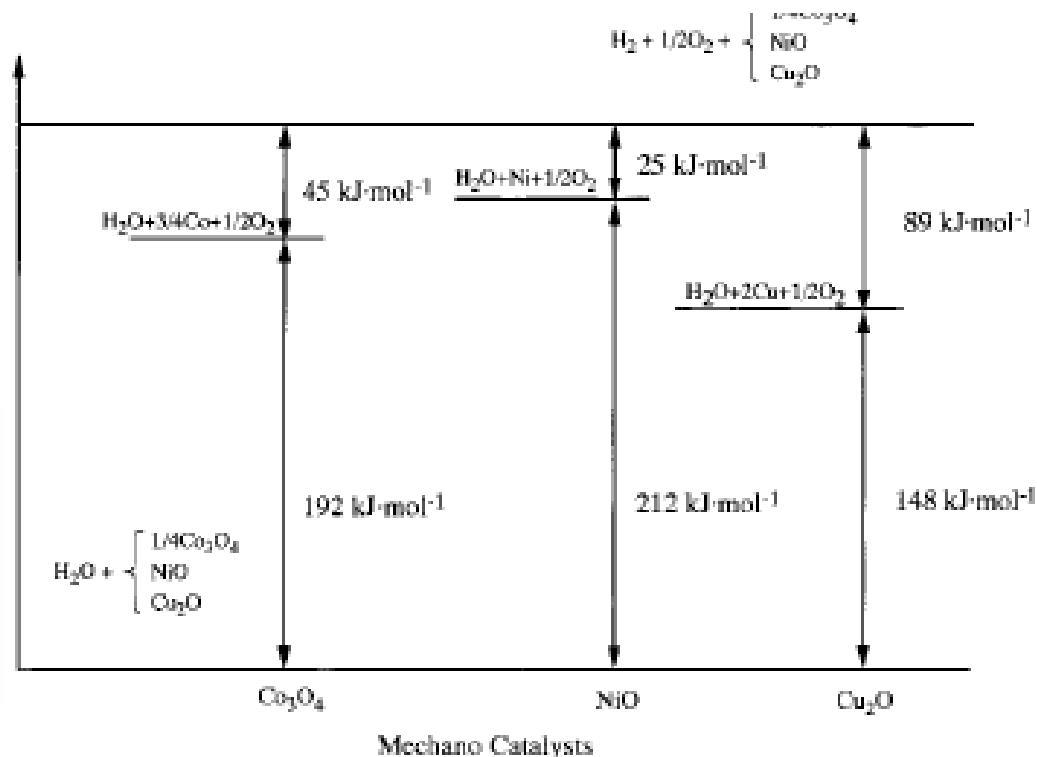
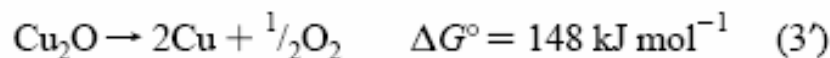
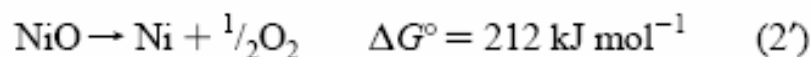
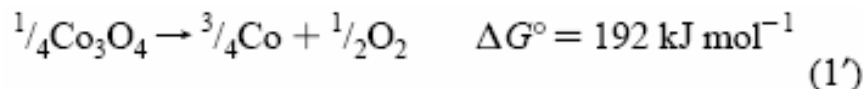
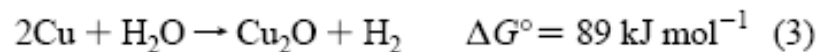
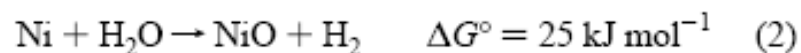
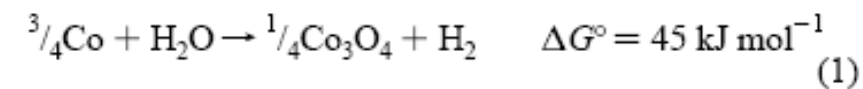
为了验证金属态的Cu在反应过程中为活性物种而非反应副产物，具体考察了Cu的催化活性。实验发现：起初只有H₂析出，而O₂在30h之后才析出。

XPS、XRD表明表面的Cu被氧化为Cu₂O；
Ni、Co的实验结果与Cu相一致。

金属还原水，从而产生H₂和O₂，而表面金属很快被O₂所氧化！

为此，基本上可以确定金属氧化物-金属还原氧化在机械催化中的作用——氧化还原机理





氧化还原机理存在的问题：

- (1) 金属氧化物还原需要能量比较大，还原并非易事（前面实验表明金属才是真正的活性物种）；
- (2) 按机理， O_2 应该来自催化剂，但是同位素实验表明 O_2 直接来自于水。

Mechano-catalytic overall water splitting on some oxides (II)

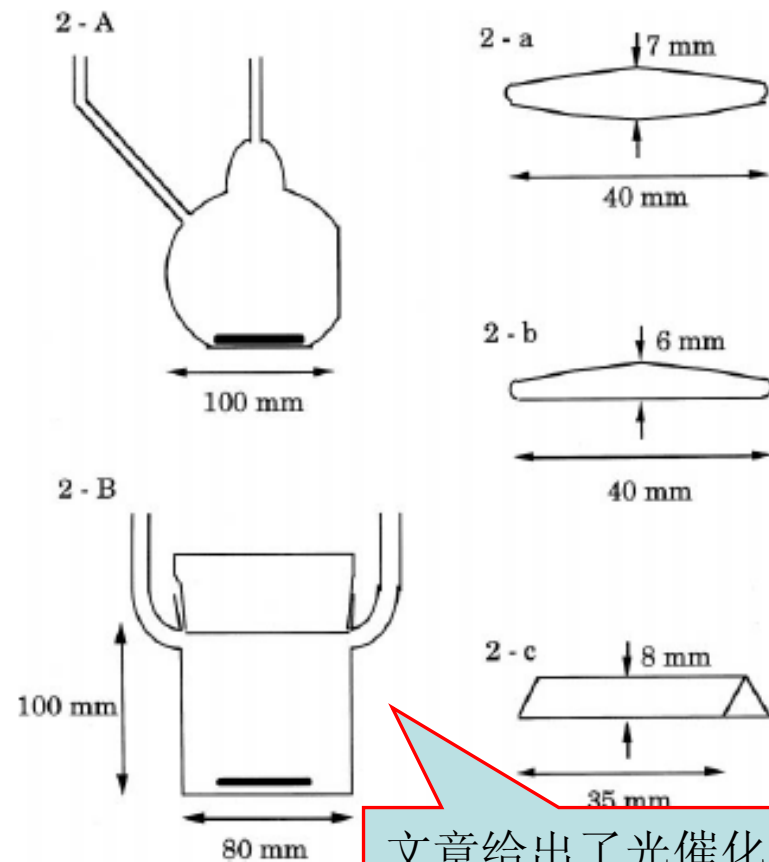
主要具体介绍了 Co_3O_4 、 NiO 用于水机械催化制氢。

Co_3O_4

- Co_3O_4 具有很好的机械催化活性；
- 搅拌子的形状影响产氢量，但并不影响析氢的速率。

NiO

- NiO 粉末和 NiO 片（板）均具有催化活性；
- NiO 粉末活性比 NiO 片高。



文章给出了光催化以及机械催化的反应器示意图！

反应条件及摩擦材料的影响

说明：施加在催化剂上的力（由于实验不可测原因）采用施加在搅拌子上的力取代

对于 Co_3O_4 催化剂：

- ✓ 析氢速率随压力增加而增加（搅拌子转速为900rpm）；而在2.4N处表现出最大析氢速率（1500rpm）
- ✓ 1.57N压力下，析氢速率随搅拌速度增加而增加；4.1N压力下，析氢速率在1200rpm处表现最大值

上述结果表明：**水的分解是由于催化剂与反应器摩擦而产生的机械能有关。**

试验结果表明：**摩擦材料无明显影响，关键是催化剂与反应器底部要存在有效的摩擦界面。**

Mechano-catalytic overall water splitting on some mixed oxides

本文工作亮点:

前面几篇文章均在介绍简单的氧化物催化剂，而本文则主要考察 ABO_4 (A= Fe, Co, Ni and Cu, etc., B=W, Mo)复合氧化物机械催化分解水制氢的活性！

Rate of H_2 and O_2 evolution on various ABO_4 (A = Mn, Fe, Co, etc., and B = W and Mo) compounds

AWO_4 or $AMoO_4$	Transition metal tungstates and molybdates	Rate of gas evolution ($\mu\text{mol h}^{-1}$)	
		H_2	O_2
AWO_4	MnWO ₄	Trace	0
	FeWO ₄	28	13
	CoWO ₄	40	19
	NiWO ₄	54	23
	CuWO ₄	36	17
	ZrWO ₄	0	0
	MgWO ₄	0	0
	CaWO ₄	0	0
	SrWO ₄	0	0
	BaWO ₄	2	1
$AMoO_4$	MnMoO ₄	0	0
	FeMoO ₄	16	4
	CoMoO ₄	13	7
	NiMoO ₄	39	36
	CuMoO ₄	Trace	Trace
	ZnMoO ₄	0	0
	MgMoO ₄	Trace	0
	CaMoO ₄	Trace	0
	SrMoO ₄	Trace	Trace
	BaMoO ₄	Trace	0

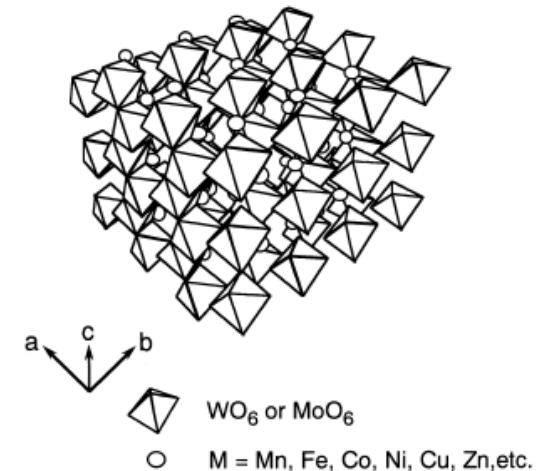


Fig. 1. Schematic structure of ABO_4 (A = Fe, Co, Ni and Cu, etc., B = W, Mo) compounds.

点 评

Catalysis Today 63 (2000) 175–181

和

Applied Catalysis A: General 200 (2000) 255–262

这两篇文章基本上没什么新意，也没有实质性的内容（很多内容与前面的文章重复）！只是将两类催化剂——简单氧化物和复合氧化物单独以全文的形式进行了实验描述性的介绍，不具备可研究、阅读性，纯粹属于灌水文章！

Applied Energy 67 (2000) 159–179

Mechano-catalytic overall water-splitting into hydrogen and oxygen on some metal oxides

这篇文章长达21页，更是集前面所有文章之大成，可以说是对以前研究的汇总——文章所报道的内容以及观点在前面几篇文章中都有涉及！



Comment on “A Study of Mechano-Catalysis for Overall Water Splitting”

David S. Scott, Canada, Vice President for the Americas;
国际氢能协会 (IAHE)

David S. Ross*

J. Phys. Chem. B 2004, 108, 19076–19077

Demon等人在*J. Phys. Chem. B.*上文章出来后，Ross给与了反驳，说：Demon等人的机械催化分解水制氢其实就是热分解水产生氢，因为搅拌过程中摩擦力可以产生高达1500度的高温，在如此高的温度下并存在适当催化剂条件下，水当然可以分解！随后，Demon也给与反驳并从能量上的理论计算以及各种比较一再证明他的机械催化没问题，而且他还透漏目前他们正在通过microplasma（微等离子体）概念来解释这个现象。

Reply to “Comment on ‘A Study of Mechano-Catalysts for Overall Water Splitting’”

J. Phys. Chem. B 2004, 108, 19078

在Demon研究机械催化分解水制氢时，有一位忠实的fans一直在做相应的工作，在或显或隐地支持着Domen。

这个人就是Ohta——Tokio Ohta

一个新生事物既然存在就有其一定的合理性，
既然有人反对，当然也有人赞成！

Tokio Ohta 研究工作

- A note on the gas-evolution of mechano-catalytic water-splitting system, T. Ohta, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(4), 2001, 401.
- Efficiency of mechano-catalytic water-splitting system, T. Ohta *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(12), 2000, 1151.
- On the theory of mechano-catalytic water-splitting system, T. Ohta, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(10), 2000, 911 .
- Preliminary theory of mechano-catalytic water-splitting, T. Ohta, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(4), 2000, 287
- Mechano-catalytic water-splitting, T. Ohta, *Applied Energy*, 67(1-2), 2000, 181
- Energy systems and adaptive complexity, T. Ohta, *Applied Energy*, 67(1-2), 2000, 3.

Ohta何许人？

Vice President for the Pacific and Southeast Asia, the International Association for Hydrogen Energy 国际氢能协会 (IAHE)

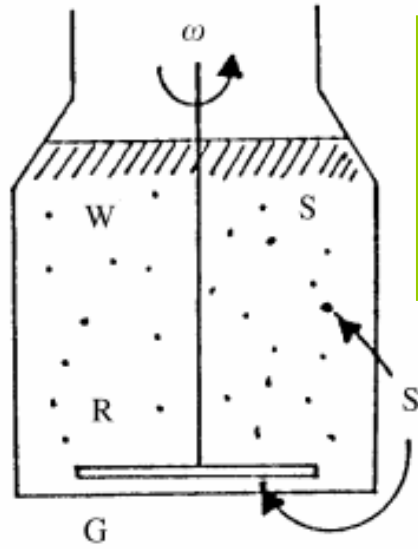
Yokohama National University, Prof. Emeritus, 4-8-15 Inamuragasaki, Kamakura 2480024, Japan

尽管Ohta承认机械催化分解水制氢，但是他更认为应该以电子-空穴理论来解释其机理！由此，他的研究给人感觉是更深度一些！

Ohta的工作重点在于找到合适的理论解释！



装置改进



缺点:

- ✓ 摩擦电荷产生率不高
- ✓ 理论处理复杂

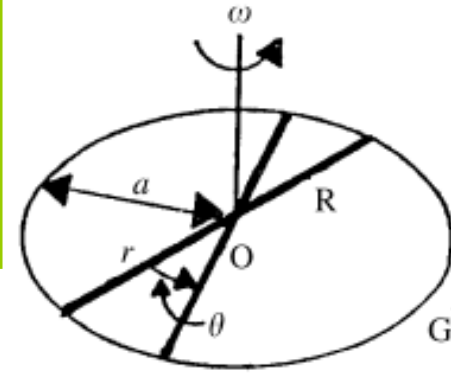


Fig. 1. Bottom friction type (BFT) mechanism. G, R, S, W and ω represent the glass bottom, the stirrer, the semiconductor powder, the slurry and angular velocity, respectively.

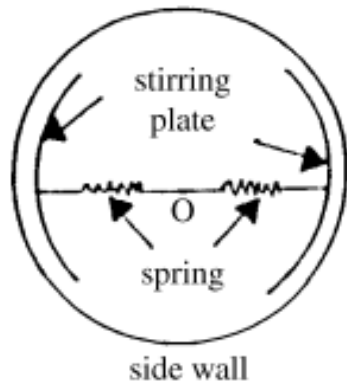
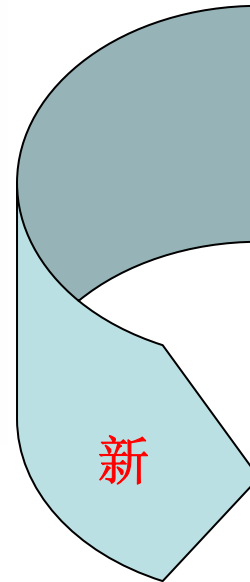


Fig. 4. SFT — a view from the top.

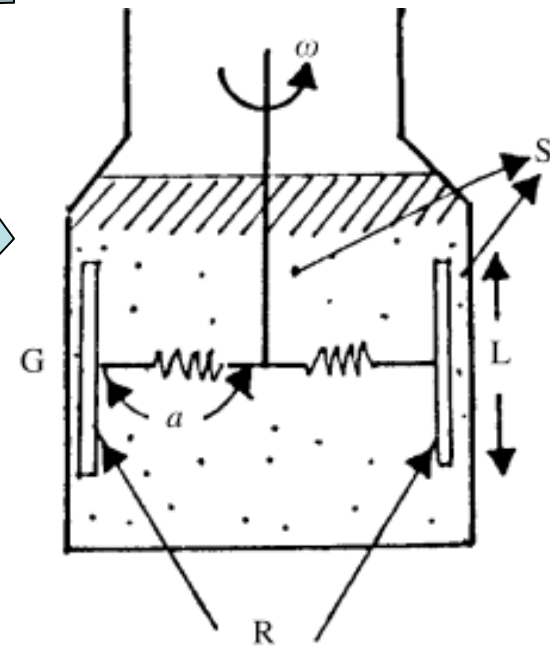


Fig. 3. Side friction type (SFT) mechanism. a is the radius.

机理重谈

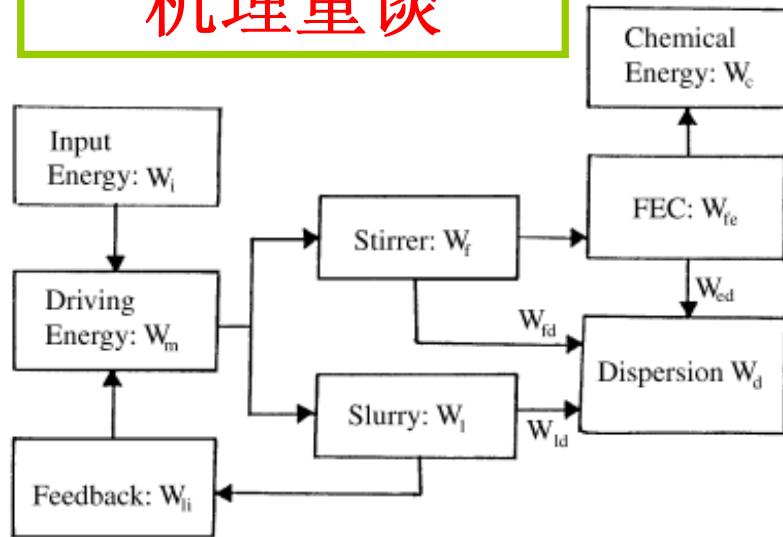


Fig. 5. Energy flow diagram for the mechanolysis system.

$$\eta_s = \frac{W_c}{W_c + W_d} = \frac{1}{1 + W_d/W_c},$$

$$l.r. = \frac{4\eta\tau^2\omega}{\pi\rho a^2}.$$

This formula is useful to design an efficient cell for mechanolysis.

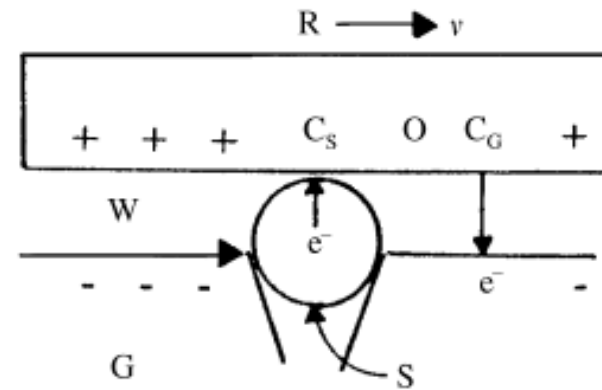


Fig. 6. Charge conveying system by the stirrer R. C_s and C_G are the loading and the unloading contacting places, respectively.

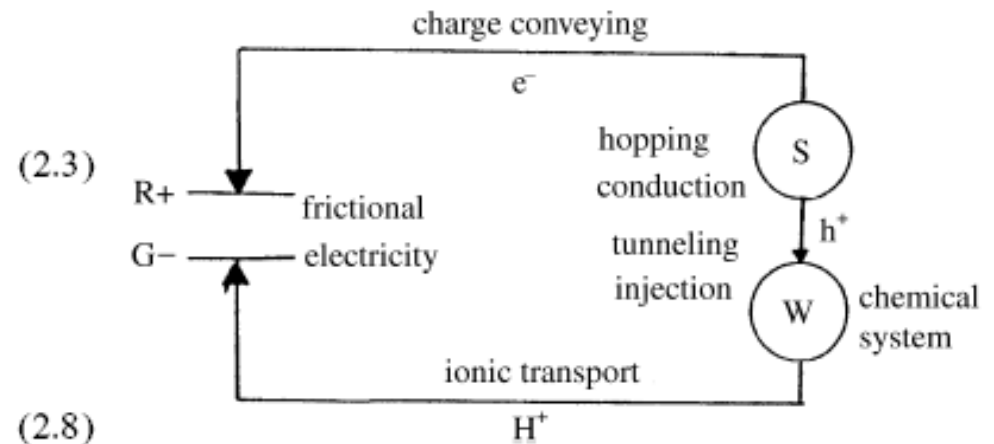


Fig. 7. Charge transfer systems in the mechanolysis.

有关Ohta具体研究工作在此不给予进一步地展开了！感兴趣的可以看看上面提供的一些相关文献！

美工程师发明鸡蛋壳生产氢的方法

据阿根廷《21世纪趋势》周刊网络版日前报道，美国俄亥俄州立大学的工程师发明了用鸡蛋壳生产氢的方法。

氢可以成为常规能源，关键是要找到简便可行的办法，将氢与二氧化碳分离开，使提取出来的氢能够用作燃料。俄亥俄州立大学的工程师发现，鸡蛋壳含有大量的碳酸钙，吸收能力强，正好可以用来将二氧化碳与氢分离开来。

在这个过程中，鸡蛋壳的作用是吸收二氧化碳，提取纯氢。根据美国农业部提供的数字，去年美国生产鸡蛋900亿枚，即有45.5万吨鸡蛋壳可以用来生产氢。

提取氢的同时，还可以把鸡蛋壳膜所含的骨胶原分离出来，用于商业开发。鸡蛋壳膜含有大约10%的骨胶原，每克骨胶原售价1000美元左右，骨胶原提取出来可用于制药、食品和医疗工业，如帮助烧伤患者恢复皮肤或进行整容手术等。

最近在**Angewandte Chemie**发表一篇文章 ——二矽化钛分解水的效率比半导体系统更高

领导该项研究的是德国马普生物无机化学研究所的**Martin Demuth**，他和同事利用的新型催化剂源自二矽化钛(TiSi_2)，一种具有特殊光电性能的半导体材料。研究表明，在反应最初阶段，二矽化钛表面的微小氧化物会促使接触反应中心形成，从而直接、高效地将水分解为氢气和氧气。值得注意的是，二矽化钛在反应中所起到的不仅仅是光催化作用，它同时能够可逆存储产生的气体，从而实现氢和氧的完美分离。

Demuth表示，“二矽化钛催化剂分解水的效率比其他利用可见光的半导体系统更高。”此外，尽管存储的气体中有氢气也有氧气，但由于氧气只有在温度高于100摄氏度而且黑暗的条件下才能释放出来，因此研究人员可以方便地利用低温来分离出氢气。

Water Splitting

A Titanium Disilicide Derived Semiconducting Catalyst for Water Splitting under Solar Radiation—Reversible Storage of Oxygen and Hydrogen**

*Peter Ritterskamp, Andriy Kuklya, Marc-André Wüstkamp, Klaus Kerpen, Claudia Weidenthaler, and Martin Demuth**

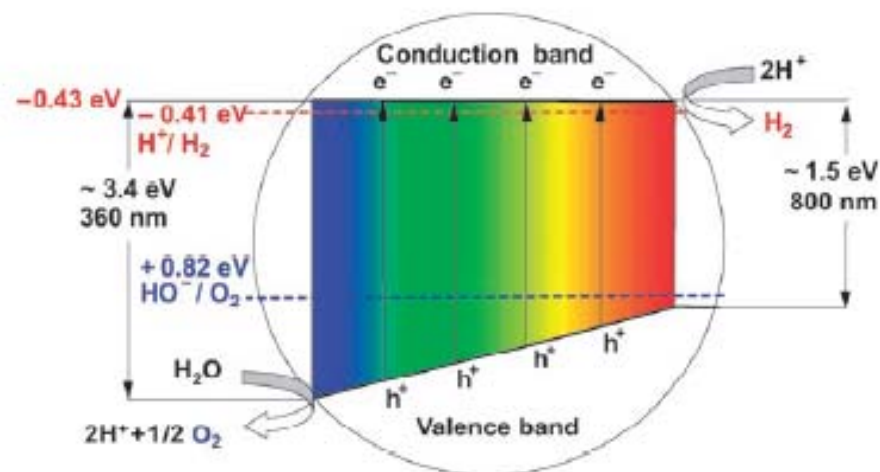


Figure 1. Band-gap range of the TiSi₂-based semiconducting catalyst employed in this work. h⁺ = hole with positive charge.

Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 1–6

其他最新动态

美国宾夕法尼亚州立大学的科学家在Nano Letters Journal上发文称，由自动排列、垂直定向的钛铁氧化物纳米管阵列组成的薄膜，可在太阳光的照射下将水分解为氢气和氧气。这种新的光电解水技术费用低廉、污染少，而且还可以不断改进。

该团队目前正试图通过优化纳米管结构以克服铁的低电子空穴迁移性。通过减少钛铁氧化物纳米管壁的厚度，研究人员希望，具有赤铁矿带隙的材料可以获得接近**12.9%**的理论最大光电转换率。

氢能相关网络资源

国内网站:

世界氢能网

<http://www.86ne.com/Hydric/>

中国可再生能源信息网

<http://www.creinfo.org.cn/index.htm>

国际新能源网

<http://www.in-en.com/newenergy>

新能源商情网

<http://www.newenergyinfo.com/>

中国新能源网

<http://www.newenergy.org.cn/>

新能源网

<http://www.xnynet.cn/>

国外网站:

International Association of Hydrogen Energy

<http://www.iahe.org/>

Pure Energy Systems

<http://pureenergysystems.com/>

Hydrogen Energy

<http://www.hydrogenenergy.net/>

Energy Information Administration

<http://www.eia.doe.gov/>

Hydrogen Energy Center

<http://www.hydrogenenergycenter.org/>

博客: <http://www.cleantechblog.com/2007/07/hydrogen-energy.html>

谢谢！