

活性氧缺位铁酸铜的制备及其在热化学分解水制氢中的应用

于波, 张平, 张磊, 陈靖*, 徐景明

清华大学核能与新能源研究院核化学工艺研究室, 北京 102201

* 联系人, E-mail: jingxia@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2007-11-24; 接收日期: 2008-01-31

高等学校博士学科点专项科研基金新教师基金(批准号: 20070003033)资助

摘要 热化学循环分解水制氢是近年来国际上核能制氢计划的研究热点课题, 除美国通用原子能公司(GA)发明的碘硫(IS)循环和东京大学发明的 UT-3 循环外, 作为最简单的热化学循环制氢体系, 氧化物体系热化学分解水制氢近年来受到了国际上的广泛关注. 采用化学共沉淀法制备了具有尖晶石结构的铁酸盐, 经高温煅烧使其形成了初始分解温度仅为 839℃ 的高活性氧缺位铁酸铜($\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta}$), 设计并开发了两步骤热化学循环制氢反应试验装置. 利用 XRD, DTA-TG, AAS 和 GC 等分析方法和实验技术, 对制备出的氧缺位铁酸铜样品的结构、性质、化学组成及氧缺位程度 δ 值进行了详细的研究, 并对 $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 分解水制氢过程和循环性能进行了探讨和研究.

关键词

铁酸铜
氧缺位
热化学循环分解水
制氢

1 引言

随着我国经济的持续快速增长和人民生活水平的不断提高, 对能源的需求不断上升, 加上经济粗放增长的方式尚未根本转变, 能源利用效率低, 使得能源供需之间的矛盾越来越突出^[1-3]. 氢由于其高效、清洁无污染和可储可输等特点, 被视为未来理想的能源载体. 利用核能作为热源实现氢气的大规模高效制备是近年来氢能研究的基础和热点问题. 在 Funk^[4,5]提出热化学循环制氢的概念后, 研究者们提出了上百种多步骤的热化学循环系统^[6]. 美国能源部于 1998 年启动了核能制氢计划, 对所有发表的循环进行了评估和筛选, 优选出碘硫循环和 UT-3 循环, 可以在低于 1273 K 的温度下分解水产生 H_2 和 O_2 , 预测的制氢效率分别达 52% 和 48%. 但是, 这些过程比较复杂, 并存在气体分离、材料腐蚀等难题. 作为最

简单的热化学循环制氢体系, 氧化物体系热化学分解水制氢技术受到国际上的普遍关注, 其原理是利用较活泼的金属与其氧化物之间的互相转换或者不同价态的金属氧化物之间进行氧化还原反应的二步循环实现制氢, 该方法反应温度低、过程简单和无气体分离的问题, 是一种有前景的大规模制氢技术.

日本科学家 Nakamura^[7]最早开发了 Fe 氧化物体系, 利用 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 互相转换可以将 CO_2 固化成 C(转化率接近 100%). Nakamura 在研究中还发现尖晶石结构的铁酸盐被还原后造成的氧缺位, 可使 H_2O 分解 O_2 和 H_2 , Fe_3O_4 分解顺利进行所需温度要高于 1875 K. 在铁氧化物基础上, 研究者们又相继开发了锌氧化物、锰氧化物以及各种类型的铁酸盐和不同的铁酸盐之间的混合. 研究中发现 ZnO 和 Mn_3O_4 的分解温度分别为 2350 和 1810 K^[8-11]; $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ 的体

系, 虽然氢气的产率可达 99.7%, 但是 Nb_2O_5 的分解温度仍然高达 3600 K^[12], 难于与高温气冷核反应堆(出口温度 700~950℃)进行耦合. 因此目前研究主要是围绕降低氧化物的分解温度, 并在此基础上增加产氢量而展开的. 对氧化物本身的性质、制备、分解过程、制氢机理目前尚未彻底清楚, 这些问题的解决对金属氧化物热化学分解水制氢有重要意义.

本文主要研究了铁酸铜类铁酸盐的合成技术和制氢性能, 相对于其他铁酸盐, 铁酸铜能在更低的温度下发生分解释放氧气, 是一种非常有竞争力的氧化物. 研究中采用共沉淀法和两次高温煅烧成功制备了高活性氧缺位 $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta}$, 研究了不同试验条件对氧缺位值及分解温度的影响, 并对 $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 分解水制氢过程, 铁酸铜的失氧机理和循环性能进行了初步探索. 直接使用活性氧缺位铁酸铜热分解水制氢的研究目前尚未见报道.

2 实验部分

2.1 氧缺位铁酸铜 $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 的制备

CuFe_2O_4 的制备: 由共沉淀法完成. 配制氢氧化钾的水溶液, 在持续搅拌下, 将配制好的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 混合液, 用蠕动泵以一定的速度点滴入氢氧化钾溶液中, 并快速升温至要求的温度, 持续搅拌 24 h. 制备过程中在线测量 pH 值. 产物经过蒸馏水、丙酮洗涤过滤后, 120℃ 下干燥 24 h, 产物研磨至 300 目, 制得 CuFe_2O_4 . 所有试剂皆为分析纯.

氧缺位 $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 的制备: 在惰性气体保护下高温煅烧, 促进晶格氧损失, 制得氧缺位 $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 化合物.

2.2 铁酸铜的样品的物相表征

铁酸铜的晶体结构表征采用 X 射线衍射(日本理学 Rigaku D/max-RB 型衍射仪), $\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.154$ nm, 石墨单色器滤光, 扫描区域 2θ 在 $5^\circ \sim 90^\circ$ 范围内, 高压 40 kV, 管电流 120 mA. 用布拉格衍射公式计算晶面指数. X 射线光电子能谱 XPS 采用 PHI-5300 ESCA 仪器; 铁酸铜的热稳定性能表征采用 TGA-DTA 分析(美国 Thermal Analysis 公司 SDT2960 差热-热重联用仪), 灵敏度 0.1 mg. 分别在 N_2 和 O_2 气氛下, 流速控制为 20 mL/min, 以 20 K/min 升温至 1673 K.

元素化学分析采用原子吸收光谱分析(日本日立公司 180-80 型原子吸收光谱仪), 灵敏度为 0.1 mg/kg. ICP-AES 采用美国 TJA 公司 IRIS Advantage 等离子体光谱仪, 高频功率 1.1 kW, 载气压力 0.22 MPa.

2.3 铁酸铜氧缺位程度(δ 值)测量方法

采用化学分析法测量铁酸铜的氧缺位程度(δ). 原理是氧缺位铁酸铜中含有大量的 Fe^{3+} , 在铁酸铜的溶解过程中, 铁酸铜中的 Cu^+ 被 Fe^{3+} 氧化, 这样就可以通过测量溶液中 Cu^{2+} , Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 样品中 3 种离子的含量得到铁酸铜样品的化学组成和氧缺位值. 实际操作中先用原子吸收测定铁酸盐中 Cu 和总 Fe 含量; 再用紫外分光光度法测定氧缺位铁酸盐中 Fe^{2+} 的含量(邻菲罗啉作为显色剂, NH_4F 作掩蔽剂, NaAc-HAc 作为缓冲溶液), 将配制好的标准 Fe^{2+} 溶液(浓度依次为空白、1, 2, 3 $\mu\text{g/mL}$), 由低浓度到高浓度, 分别测定其吸光度(A). 以测得的 A 为横坐标, 标准溶液 Fe^{2+} 浓度(c)为纵坐标, 绘制 A-c 标准曲线. 在相同的实验条件下, 测定待测试样溶液的 A, 由标准曲线求出试样中 Fe^{2+} 的含量; 通过计算得出非计量铁酸盐的化学组成, 进而明确其 δ 值的大小.

3 结果与讨论

3.1 铁酸铜样品表征

3.1.1 物相特性

图 1 是利用共沉淀法生成并在 1000℃ 下煅烧 6 h 后的铁酸铜样品 XRD 谱. 扫描区域 2θ 在 $0^\circ \sim 80^\circ$. 从图中可以看出, 该煅烧样品在扫描区域内的衍射峰有 112, 103, 211, 220, 321, 224 等, 在 35° 左右出现最强的衍射峰, 是尖晶石结构化合物的结构特征, 最强峰对应 211 晶面. 整个衍射谱中无其他杂峰, 谱库检索表明合成产物为 CuFe_2O_4 .

3.1.2 初始分解温度

初始分解温度是表征缺位氧化物分解水制氢能力高低的最重要特征参数之一, 直接反映样品表面能量高低及还原活性. 样品的分解温度越低, 表明该化合物表面活化能越低, 反应活性越大, 分解水蒸气制氢能力越强.

从图 2 中合成样品的变温热重(TG)曲线可以看

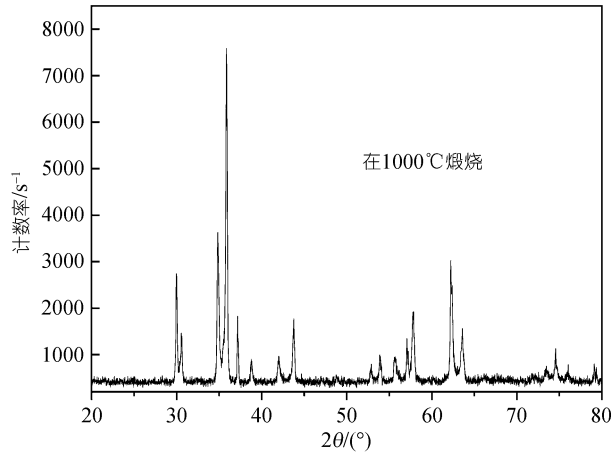


图1 1000℃下煅烧6 h的铜铁氧体样品 XRD 衍射分析曲线

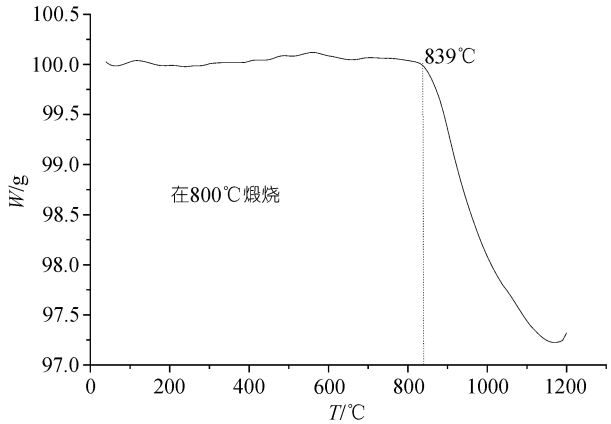


图2 活性铜铁氧体的 TG 曲线

出共沉淀法合成 CuFe_2O_4 初始分解温度分别为 839℃ (1114 K)，明显低于国际上研究较活跃的 Zn 系和 Mn 系缺位氧化物的分解温度(2350 和 1810 K)。

3.2 制备条件对 δ 值的影响

3.2.1 煅烧温度对 δ 值的影响

在氧缺位铁酸铜的制备过程中为增大样品的 δ 值使用了两次煅烧工艺。铁酸铜的煅烧制度为：(1) 第 1 次煅烧，温度 T_1 ；(2) 样品在空气中冷却到室温；(3) 第 2 次煅烧，温度 T_2 。表 1 列出了一次煅烧温度 (T_1) 分别为 800 和 1000℃，二次煅烧温度(T_2)为 1000, 1100 和 1200℃的样品 δ 值。

从表 1 中的数据可以看出，当 $T_1 = 800^\circ\text{C}$ 时，

表 1 不同煅烧温度下制备的铁酸铜的氧缺位值

$T_2/^\circ\text{C}$	$T_1 = 800^\circ\text{C}$	$T_1 = 1000^\circ\text{C}$
900	0.21	—
1000	0.35	0.22
1100	0.44	0.36
1200	0.51	0.43

CuFe_2O_4 样品的 δ 值明显高于 $T_1 = 1000^\circ\text{C}$ 的样品。这可能是由于一次煅烧温度较低时， CuFe_2O_4 的 Cu—O 和 Fe—O 键结合力较弱，容易失氧。从表 1 中数据也可以看出，样品的 δ 值随着二次煅烧温度 T_2 的增高而增大，可能的原因是高温造成 CuFe_2O_4 晶体缺陷增多，氧缺位值增大。但是当煅烧温度达到 1300℃ 以上时， CuFe_2O_4 易发生分解生成 CuFeO_2 。

3.2.2 pH 值对 δ 值的影响

不同 pH 值下样品的化学组成和 δ 值结果列于表 2。可以得出，pH 对 δ 值的影响并不十分明显，这可能是因为 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 完全沉淀时所需的 pH 分别 6.5 和 4，在 pH = 8 以上时，两种离子已经完全沉淀，而且，又经过两次高温煅烧，晶粒逐渐长大并趋于完整，温度成为影响 δ 值的主要因素，消除了其他各种影响因素。同时，也说明在高温下煅烧晶粒大小对 δ 值的影响不大。

表 2 pH 对 δ 值的影响

pH	初始组成	二次煅烧 ^{a)}	δ 值
8	$\text{CuFe}_{1.98}\text{O}_{3.97}$	$\text{CuFe}_{1.98}\text{O}_{3.86}$	0.11
9	CuFe_2O_4	$\text{CuFe}_2\text{O}_{3.87}$	0.13
10	$\text{CuFe}_{1.99}\text{O}_{3.98}$	$\text{CuFe}_{1.99}\text{O}_{3.88}$	0.10
11	$\text{CuFe}_{1.99}\text{O}_{3.98}$	$\text{CuFe}_{1.99}\text{O}_{3.85}$	0.13
12	$\text{CuFe}_{1.97}\text{O}_{3.955}$	$\text{CuFe}_{1.97}\text{O}_{3.845}$	0.11

a) 煅烧条件为：用 100 目筛分后，称取相同质量(0.6 g)的样品在 900℃, 100 mL/min N_2 气氛保护下煅烧 2 h

3.2.3 共沉淀温度对 δ 值的影响

不同共沉淀温度下样品的化学组成和 δ 值结果列于表 3。可以看出，在较高的共沉淀温度下获得的 δ 值较大，这可能是由于较高共沉淀温度下获得的样品晶粒分布较为均匀，形成的尖晶石结构中， Cu—O ， Fe—O 之间的结合力变弱，氧更容易被释放出来。

表 3 共沉淀温度对 δ 值的影响

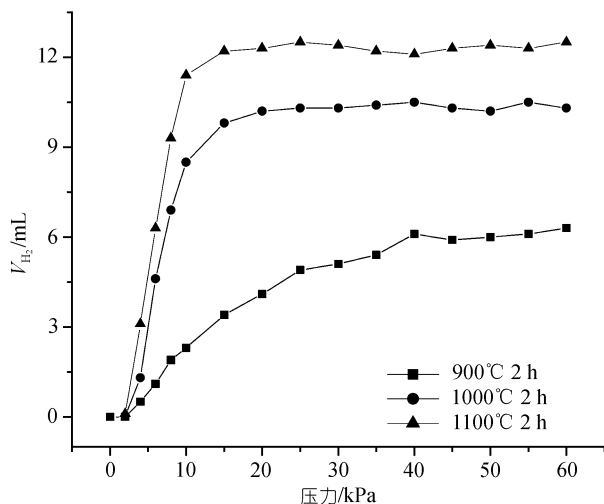
共沉淀温度/°C	初始组成	二次煅烧 ^{a)}	δ 值
30	CuFe _{1.99} O _{3.98}	CuFe _{1.99} O _{3.78}	0.20
50	CuFe _{1.98} O _{3.97}	CuFe _{1.98} O _{3.79}	0.18
70	CuFe _{1.96} O _{3.94}	CuFe _{1.96} O _{3.69}	0.25
90	CuFe ₂ O ₄	CuFe ₂ O _{3.86}	0.24

a) 煅烧条件为: 用 100 目筛分后, 称取相同质量(0.6 g)的样品在 950°C, 100 mL/min N₂ 气氛保护下煅烧 2 h

3.3 氧缺位的铜铁氧体分解水制氢研究

3.3.1 二次煅烧温度对样品 H₂ 产量的影响

图 3 为在不同二次煅烧温度下(900, 1000, 1100°C)反应 2 h 后制备的氧缺位铁酸铜样品用于分解水制氢的情况, 通入蒸汽压力 5 kPa. 可以看出, 900°C 下活化的样品, 随着反应时间的延长, 产氢量逐渐增加; 在与蒸汽反应 40 min 后, 其产氢量达到平衡值. 而在 1000 和 1100°C 活化的样品, 在 15 min 之内, 产氢量随着反应时间显著增加, 此后产氢量基本不再增加, 意味着达到了平衡值. 氧缺位值随二次煅烧温度的升高而增大(表 1), 氧缺位程度越大, 化学势能就越高, 氧缺位铁酸盐就越不稳定, 还原能力就越强, 其分解 H₂O 的能力也就越强. 随着与水反应的不进行, 其氧缺位值逐渐减小, 反应速率不断减慢, 直到停止.

图 3 不同二次煅烧温度下铁酸铜样品 H₂ 产量的变化

3.3.2 水蒸气压力对 H₂ 产量的影响

在 800°C 下抽真空后逐渐通入水蒸气到特定压

力, 并检测产生的 H₂ 的体积, 直到 H₂ 不再产生为止, 得到的结果如图 4 所示. 可见在低于 4 kPa 压力下, 没有 H₂ 产生, 在压力增加到 5 kPa 之后, 通过气相色谱能够检测到 H₂ 的产生, 而且随着压力的增加得到的 H₂ 的体积几乎成直线增加, 但增幅并不大. 同时, 水蒸气压力越大, 水分解反应达到平衡所需要的时间越短, 这说明在 800°C 下, 氧缺位铁酸铜分解水的反应主要受水分子扩散控制.

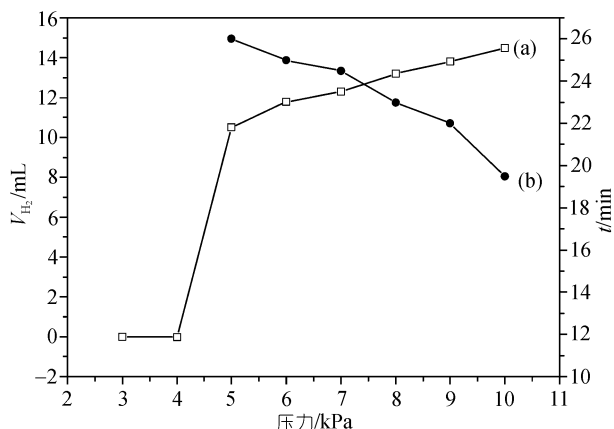


图 4 水蒸气压力对水分解反应的影响

(a) H₂ 产量随蒸汽压力的变化; (b) 反应平衡所需时间随蒸汽压力的变化

3.3.3 反应温度对水分解反应的影响

将铁酸铜置于 N₂ 气氛中经 1000°C 活化 2 h 后, 在不同温度下分别进行氧缺位铁酸铜分解水制氢的研究, 得到的结果如图 5 所示.

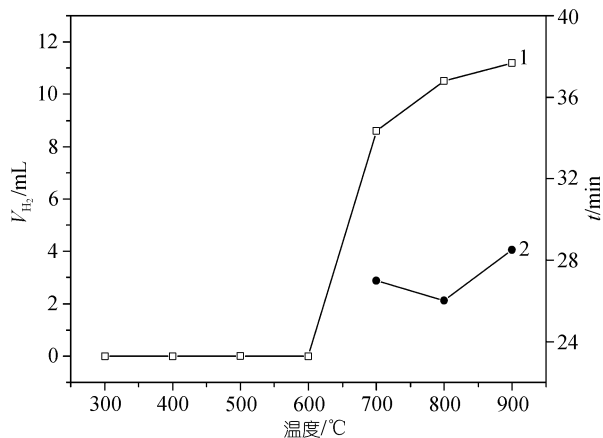


图 5 温度对水分解反应的影响

1, H₂ 产量随温度的变化; 2, 反应平衡所需时间随温度的变化

从图中可以看出, 在低于 700℃ 下没有检测到 H₂ 的产生, 这可能是因为温度过低达不到反应所需的活化能. 而在高于 700℃ 的情况下温度越高 H₂ 的产量越大. 这说明在较低的温度下, 氧缺位铁酸铜分解水反应并没有非常充分地进行.

另外, 实验中发现并不是温度越高反应速率越快, 随着温度的升高, 水分解到达平衡的时间先减短后增长, 即反应速率先增大后降低. 这主要是因为热力学因素和动力学因素均对水分解反应产生影响, 而这两者之间相互竞争相互制约的结果必然导致在中间温度下水分解的速率较大.

3.3.4 循环制氢性能研究

虽然对于氧缺位铁酸盐分解水制氢已经进行了比较广泛的研究, 但是对其循环使用时性能变化的研究尚未见报道. 本文通过气相色谱以及 X 射线衍射分析等手段研究了铁酸铜循环分解过程中铁酸铜的结构稳定性以及其对 H₂ 产量的影响.

称取 10 g 铁酸铜样品在 N₂ 气氛和 1000℃ 下活化 2 h 后, 降温至 800℃, 抽真空后通入蒸汽至压力为 6 kPa 左右, 记录 H₂ 的产量直至氢气体积不发生变化为止, 如此反复进行, 得到的 H₂ 体积如图 6 所示.

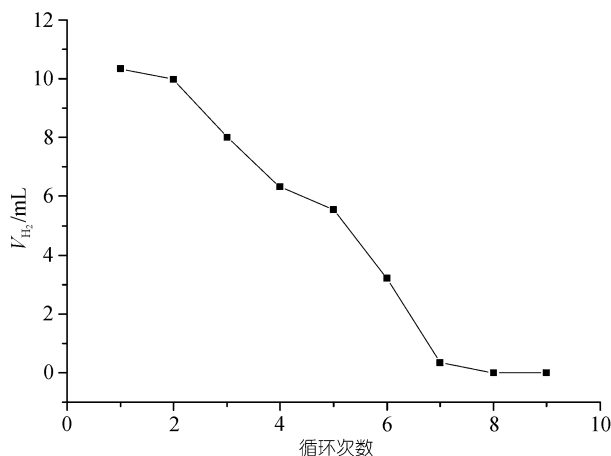


图 6 H₂ 产量随着循环次数增加的变化情况

从图 6 中可以看出, 随着循环次数的增加, 产生的 H₂ 的体积逐渐降低. 铁酸铜煅烧现象加剧, XRD 分析表明铁酸铜的尖晶石晶体结构也逐渐变化, 产生 CuFeO₂ 和 Fe₂O₃. 因此有必要在下阶段的试验中对铁酸铜的抗煅烧性能进行进一步研究.

4 铁酸铜失氧和制氢机理

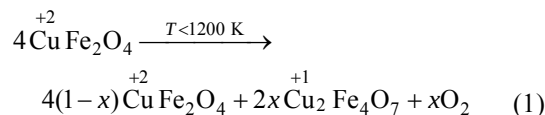
4.1 铁酸铜失氧机理研究

Tamaura 等^[10]认为铁酸盐的失重一般是由 Fe³⁺ 被还原成 Fe²⁺ 造成的, 其起始分解温度在 1200 K 以上. 不同种类的氧缺位铁酸盐如 MnFe₂O₄, NiFe₂O₄ 和 ZnFe₂O₄ 等铁酸盐, 在惰性气氛下 1000℃ 时失重量为 0.1% 左右, 符合从 Fe³⁺ 被还原成 Fe²⁺ 造成的失氧量. 但是本课题组在研究中发现, CuFe₂O₄ 的失重量却能高达 2.7%, 远大于其他铁酸盐. 由此可见铁酸铜的分解失氧量不仅与铁有关, 而且与 Cu 在该过程中的变化密切相关.

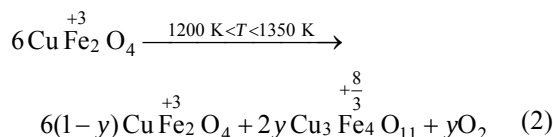
图 7 是通过热力学计算得出的 Cu-O 和 Fe-O 体系在不同温度和不同氧气压力下的相图. 从热力学结果可以看出 Cu-Fe-O 体系中不同氧化物的生成以及是否稳定存在主要取决于氧气分压和温度. 从图 7 可以看出, 当氧分压为 1 时, 随着温度的不断升高铁酸铜的失氧过程主要经历 3 个阶段, 如图 7 所示: I 阶段失氧的主要原因是 Cu²⁺ 转化为 Cu⁺ (<1200 K). II 阶段失氧的主要原因是部分 Fe³⁺ 转化为 Fe²⁺ (1200 ~ 1350 K). III 阶段失氧发生在 1350 K 以上, 主要原因是 Cu⁺ 转化为 Cu⁰.

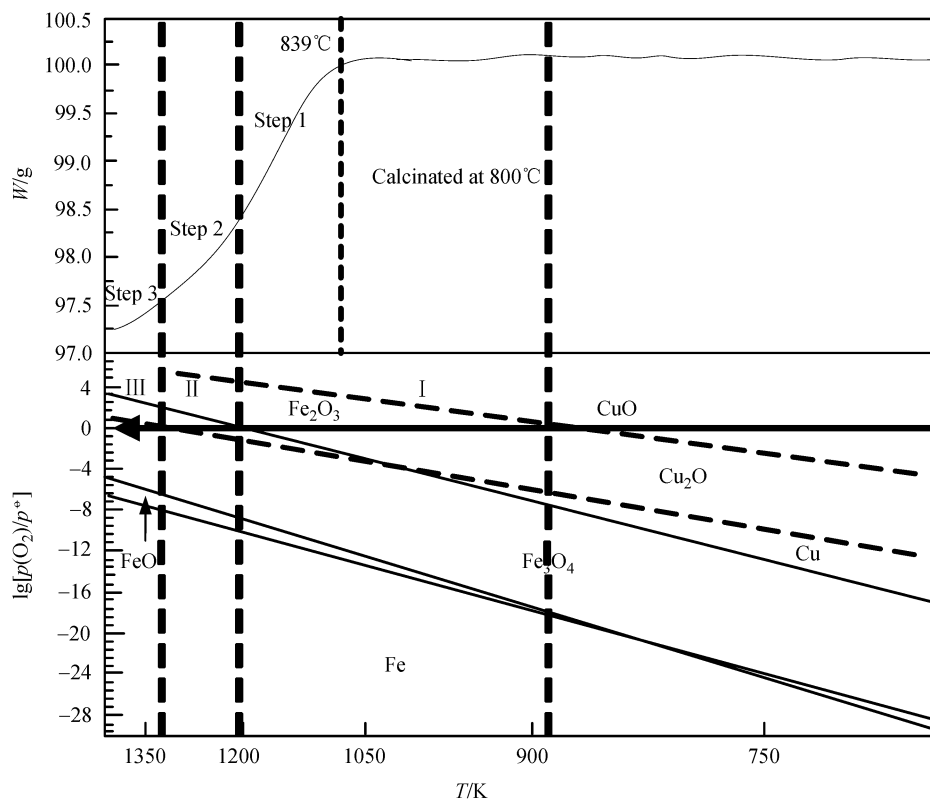
对应于铁酸铜在空气中的 TG 阶段曲线, 可以看出 step1 的失重速率明显大于 step2, step3. 3 个阶段的失重量分别为 1.68%, 0.69% 和 0.25%. 对应的氧缺位 δ 值为 0.28, 0.10 和 0.04. 由此可以得出, 在空气中 1200 K 之前 CuFe₂O₄ 体系中失氧发生的主要反应为 Cu²⁺ 被还原成 Cu⁺. 而由 Fe₂O₃ 分解为 Fe₃O₄ 过程发生的部分 Fe³⁺ 被还原成 Fe²⁺ 主要在 1200 K 之后起主要作用. 温度超过 1573 K 以后, XRD 衍射解析证实此时铁酸铜发生分解产生 CuFeO₂. CuFeO₂ 的失氧反应历程可以表示如下:

Step1:

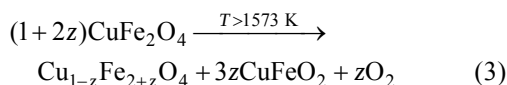


Step2:



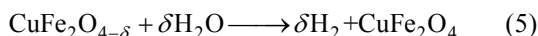
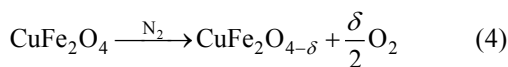
图 7 Cu-O 和 Fe-O 体系在不同温度和不同氧气压力下的相图及相应 CuFe₂O₄ 的 TG 曲线

Step3:

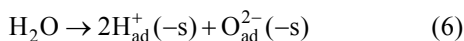


4.2 铁酸铜分解 H₂O 机理初探

氧缺位铁酸铜分解水制氢过程可以分别用下面两式表示:



由于氧缺位铁酸铜表面的原子存在及其不饱和性的键, 有剩余价力, 因此 H₂O 容易在其表面吸附. 表面吸附的 H₂O 解离成 3 个粒子, 即两个氢离子和一个氧离子, 而且各占据一个吸附中心. 其解离吸附可以表示为

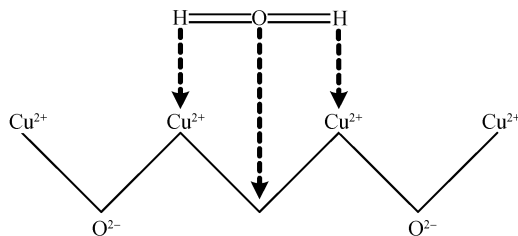


其中(-s)代表氧缺位铁酸铜表面上的吸附位.

Nishizawa 等通过实验验证了氧缺位铁酸盐表面上的气体的吸附符合等温解离 3 个粒子吸附公式, 即

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\infty} K^{1/3}} \cdot \frac{1}{p^{1/3}} + \frac{1}{V} \quad (7)$$

其中 V_{ad} 和 V_∞ 分别为表面单分子层实际吸附气体的体积和饱和吸附体积, K 为吸附系数, 它的大小表示固体表面吸附气体能力的强弱程度. 氧缺位铁酸铜上 H₂O 的吸附解离可以用图 8 表示.

图 8 H₂O 在氧缺位铁酸铜表面上解离吸附示意图

解离后的 O²⁻ 结合到氧缺位铁酸铜的晶格中, 而 H⁺ 易得到 Cu⁺ 的电子而被还原成 H₂. 实际上, 氧缺位铁酸铜分解 H₂O 制氢的作用主要在于: 一是其晶格中存在氧缺位, H₂O 中的氧能结合到晶格中; 二是在铁酸铜晶体中, 不仅在 Cu⁺/Cu²⁺, Fe²⁺/Fe³⁺ 之间存在

电子迁移现象, 而且在 $\text{Cu}^+/\text{Fe}^{3+}$ 之间也存在电子迁移现象, 电子的易迁移使 H^+ 很容易得到电子而被还原; 另外, 由于铁酸铜失氧而被活化成氧缺位铁酸铜的过程中, 造成大量阳离子向晶格内聚集使晶格间隙扩大或晶格扭曲并引起晶格变异, 使其化学势能增加, 进一步增强了氧缺位铁酸铜结构的不稳定性, 晶体结构不稳定需要捕获 O^{2-} 来填补氧的缺位, 进而表现出强的还原性. 因此, 氧缺位铁酸铜的不稳定性和较强的还原性是其分解 H_2O 的基础.

在铁酸铜失氧过程中, Cu^{2+} 还原得到的 Cu^+ 向晶格内聚集并快速移动到晶格中的空位或间隙位置, 而在氧缺位铁酸铜夺取 H_2O 中的氧结合到自身晶格后 Cu^+ 被氧化同时向外移动, 但铁酸铜的晶体结构并没有变化,

为了考察在铁酸铜形成相应的氧缺位体及分解水之后的结构变化, 对原始样品和分解水后的样品进行了 XRD 分析, 如图 9 所示. 从图中可以看出, 反应前后的样品均为四方型铁酸铜尖晶石晶体结构, 在整个过程中并没有生成杂相.

5 结论

通过共沉淀法及一次和二次煅烧可以制备出高活性的氧缺位活性铜铁氧体 CuFe_2O_4 , 实验研究表明该化合物的初始分解温度分别为 839°C , 明显低于国际上研究较活跃的 Zn 系和 Mn 系缺位氧化物的分解

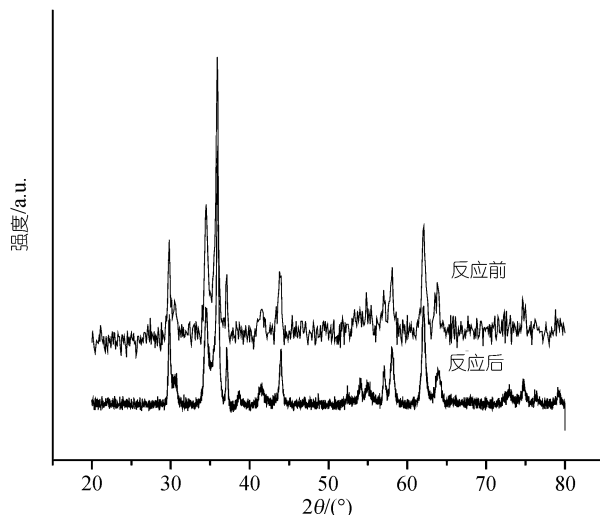


图 9 反应前后铁酸铜样品的 XRD 谱图

温度(2077 和 1537°C). 氧缺位铁酸铜分解水制氢实验表明, 氧缺位值越大, 水分解反应的速率越快, H_2 的产量也越大. 制备的高活性的氧缺位活性铜铁氧体可以考虑将来与高温核反应堆出口温度区间内($700\sim 950^\circ\text{C}$)进行耦合实现两步循环反应分解水制氢.

机理研究表明, 在铁酸铜失重过程中, 1200 K 之前 Cu-Fe-O 体系中发生的主要反应为与 Cu^{2+} 结合的晶格氧首先从晶格中脱离, Cu^{2+} 被还原成 Cu^+ . 而由 Fe_2O_3 分解为 Fe_3O_4 过程的发生的 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 主要在 1200 K 之后起主要作用.

参考文献

- 1 国家统计局课题组. 积极缓解能源约束, 努力实现有序发展. 统计研究, 2005, (6): 3—11
- 2 申泮文. 21 世纪的动力——氢与氢能. 天津: 南开大学出版社, 2001. 15—58
- 3 李鑫, 李斌. 氢经济. 太阳能, 2004, (2): 11—12
- 4 Funk J E, Reinstrom R M. System study of hydrogen generation by thermal energy. TID 20441, (EDR 3714) (2) (Suppl A), Allison Division of General Motors Corporation, 1964
- 5 Funk J E, Reinstrom R M. Energy requirements in the production of hydrogen from water. Indus Eng Chem-Process. Design Development, 1966, 5(3): 336—342
- 6 Funk J E. Thermochemical hydrogen production: past and present. Int J Hydrogen Energy, 2001, 26(3): 185—190 [\[DOI\]](#)
- 7 Nakamura T. Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures. Sol Energy, 1977, 19(5): 467—475 [\[DOI\]](#)
- 8 Kaneko H. Decomposition of Zn-ferrite for O_2 generation by concentrated solar radiation. Sol Energy, 2004, 76(1): 317—322 [\[DOI\]](#)
- 9 Tamaura Y, Kojima N. Stoichiometric studies of H_2 generation reaction for $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ system. Int J Hydrogen Energy, 2001, 26(9): 917—922 [\[DOI\]](#)
- 10 Tamaura Y. Water splitting with the $\text{Mn(II)-Ferrite-CaO-H}_2\text{O}$ system. Energy, 1998, 23(10): 879—886 [\[DOI\]](#)
- 11 Hosokawa Y, Kojima N, Yokota O. Multi-step water splitting with Mn-ferrite/sodium carbonate system. In: Proceedings of 34th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference. Vancouver: British Columbia (CA), 1999. 2670—2673
- 12 Nalbandian L, Zaspalis V T, Evdou A, Agrafiotis C, Konstandopoulos A G. Redox materials for hydrogen production from the water decomposition reaction. Chem Eng Trans, 2004, (4): 43—48