

利用太阳能规模制氢

郭烈锦¹ 刘涛² 纪军² 赵亮¹ 郝小红¹ 延卫¹

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室 西安 710049; 2. 国家自然科学基金委员会工程与材料科学部 北京 100085)

〔摘要〕 建立可持续发展的能源系统是当今人类社会必须解决的最为关键的问题之一。新的能源系统需要有一种可持续发展的能源载体来替代目前使用的燃料,氢正是这样一种理想的二次能源载体。利用太阳能规模制氢具有可持续发展的特点,对缓解能源紧缺、减少环境污染具有重大意义,是能源科技领域国际竞争的焦点之一,已被国际上许多大型氢能研究计划列为重要研究方向。国家科技部于2003年度正式批准在“973计划”中立项进行利用太阳能规模制氢的基础研究。在阐述利用太阳能规模制氢国内外研究现状的基础上,重点介绍了西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室近年来在该领域的理论和实验研究工作中所取得的一系列最新进展。

〔关键词〕 太阳能 氢能 生物质 光催化 超临界水气化

〔中图分类号〕 TK01 TK519 TK91

〔文献标识码〕 A

〔文章编号〕 1000-7857(2005)02-0029-05

HYDROGEN PRODUCTION IN MASS SCALE USING SOLAR ENERGY

GUO Lie-jin¹ LIU Tao² JI Jun² ZHAO Liang¹ HAO Xiao-hong¹ YAN Wei¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Department of Engineering and Materials Sciences, NSFC, Beijing 100085, China)

Abstract: Building a sustainable energy system is one of the most critical issues that today's society must address. A sustainable fuel is needed to replace current energy carrier in the new energy system. Hydrogen is an ideal secondary energy. Hydrogen production in large-scale using solar energy which can solve the problems of sustainability, environmental emissions, and energy security and become the focus of the international competition in the area of energy science and technology. It is also be set as an important research direction by many large international hydrogen program. The basic research of hydrogen production in mass scale using solar energy has being founded by NNSFC from 1998 and National Basic Research Program of China from 2003. The status and prospect of mass hydrogen production using solar energy were commented on firstly and a series newest progress of theories and experimental research achieved by the State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering of Xi'an Jitong University in this area were reported.

Key Words: solar energy, hydrogen energy, biomass, photocatalysis, supercritical water gasification

CLC Numbers: TK01 TK519 TK91

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2005)02-0029-05

收稿日期: 2004-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(90210027), 国家重点基础研究发展规划项目(2003CB214500), 教育部重点科研项目培植基金

作者简介: 郭烈锦,男,1963~;陕西省西安市咸宁西路28号西安交通大学长江学者特聘教授,973计划项目首席科学家,主要研究方向为多相流热物理、氢能制备与利用; E-mail: lj-guo@mail.xjtu.edu.cn

- receptors: a molecular basis for odor recognition [J]. *Cell*, 1991, 65: 175~87
- [2] Glusman G, Bahar A, Sharon D, Pilpel Y, White J, Doron Lancet, Mamm D. *Genome*, 2000(11):1 016~1 023
- [3] Zhang S, Firestein S. *Nature Neurosci*, 2002(5):124~133
- [4] Godfrey P A, Malnic B, Buck L B. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2004, 101: 2 156~2 161
- [5] Young J M, Friedman C, Williams E M, Ross J A, Tonnes-Priddy L, Trask B. *Hum. Mol. Genet*, 2002, 11: 535~546
- [6] Glusman G, Yanai I, Rubin I, Lancet D. *Genome Res*, 2001, 11: 685~702
- [7] Zozulya S, Echeverri F, Nguyen T. *Genome Biol*, 2001, 2, research 0018.1~0018.12
- [8] Nimura Y, Nei M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2003, 100: 12 235~12 240
- [9] Malnic B, Godfrey P A, Buck L B. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2004, 101: 2 584~2 589
- [10] Mombaerts P. *Annu. Rev. Neurosci*, 1999, 22: 487~509
- [11] Li J, Ishii T, Feinstein P, Mombaerts P. *Nature*, 2004, 428: 393~399
- [12] Zou Z, Horowitz LF, Montmayeur JP, Snapper S, Buck LB. Genetic tracing reveals a stereotyped sensory map in the olfactory cortex[J]. *Nature*, 2001, 414: 173~179

(责任编辑 李慧政)

1 概述

常规一次能源供应不足、液体燃料短缺、化石能源利用造成的严重污染、CO₂ 减排压力以及农村边远地区用能问题等已使我国能源系统面临多重压力^[1]。我国拥有极为丰富的太阳能资源,开发潜力巨大,从长远发展来看,完全可以满足国家可持续发展的需求^[2]。然而太阳能能量密度低、分散性强、不稳定、不连续的缺点使得我们至今仍缺乏对其高效低成本大规模利用的有效手段。大力加强太阳能转化利用的基础理论研究,发展高效低成本的太阳能优质转化与规模化利用技术,已成为我国能源科技领域今后一二十年最为紧迫的任务^[3]。

氢是一种理想的二次能源,具有能量密度高、可储存、可运输、无污染等优点,随着以燃料电池为代表的各种氢能利用技术的迅猛发展,未来人类对氢的需求量将大幅度上升。21 世纪人类将迈入氢经济时代^[4],然而要实现氢作为能源的使用,还需要解决氢的规模生产、储存及输送等一系列关键问题。各种制氢过程都需要消耗能量,水、生物质、天然气和煤等均可作为制氢原料。以水和生物质为原料,利用太阳能制氢是可持续发展的制氢途径。把太阳能转化为氢能,也为太阳能利用中各种困难的解决提供了理想的途径。发展高效低成本的太阳能规模化制氢技术具有重大的社会、经济效益^[5-6]。

2 利用太阳能规模制氢的可能途径

利用太阳能规模制氢的可能途径包括太阳能发电与电解水制氢、太阳能热化学分解水及生物质制氢、太阳能光电化学或光催化分解水制氢与光生物制氢等。

2.1 太阳能发电与电解水制氢

电解水制氢的生产工艺已基本成熟,商业电解水系统的电—氢转化效率已达到 60%~73% 以上。然而目前通过电解水方法生产的氢仅占全世界商业用氢供应量的 4%,这主要是由于电解水过程的耗电成本过高,缺乏商业竞争力。此外,目前过高的太阳能发电成本也制约了这一制氢方法的应用。然而越来越多的能源专家认为,随着可再生能源发电成本的迅速降低,其与电解水结合制氢有可能成为未来主要的制氢方式^[4]。

2.2 太阳能热化学分解水和生物质制氢

技术经济分析表明,利用热化学方法分解水及生物质制氢是近中期最有可能实现工业化的可再生能源制氢途径^[7]。美国能源部(DOE)提出的生物质制氢研究目标为 50% 的能量转换效率与 6~8 \$/MBTU (约合人民币 0.5~0.7 元/Nm³H₂) 的成本^[8],与当前天然气制氢的成本大体相当。

在各种利用生物质热化学分解制氢的方法中,近年来迅速发展起来的生物质超临界水气化技术利用水在临界点(374℃, 22.1MPa)附近的特殊性质,可使生物质气化率达到 100%,产物中氢气的体积百分含量超过 50%,且不生成焦油、焦炭等污染物,不造成二次污染。对含水量较高的湿生物质可直接气化;含水量达 70%~90% 的有机物浆料可直接作为反应原料,无需干燥,具有原料适应性强、反应迅速(几秒钟内即可完成反应)、气化率高、气化产物含氢量高、热值高等独特优势,显示出良好的开发前景,美国、日本及欧盟等均十分重视这一高新技术的研发工作^[9]。

利用聚焦太阳能装置为生物质热化学制氢反应供热,

可大大降低该技术的实施成本,并增强系统独立性。IEA 的“太阳能发电及化学能系统(SolarPACES)研究计划^[10]利用聚焦太阳能供热及热化学循环分解水制氢或分解水和化石燃料(天然气、石油、煤)制取富氢气体,供给燃料电池及微型燃气轮机发电,能够获取更高的能源综合利用效率。该项目已在德国、以色列、荷兰、澳大利亚及瑞士等获得成功,展现了聚焦太阳能供热与热化学反应结合制氢的美好前景。

2.3 太阳能光电化学与光催化分解水制氢

利用太阳能直接分解水制氢是最具吸引力的可再生能源制氢途径。自从 1972 年 Fujishima 和 Honda 报道 TiO₂ 单晶电极上的光解水产氢现象以来^[11],光电化学分解水制氢以及随后发展起来的光催化分解水制氢已成为全世界关注的热点。1999 年 DOE 氢能计划进展报告指出“利用光电化学及生物技术分解水制氢是将太阳能转化为化学能的最理想也是未来最主要的氢能生产技术”。DOE 为太阳能光解水制氢研究提出的光能转换效率目标是 15%,成本目标是 10~15 \$/MBTU (约合人民币 0.85~1.3 元/Nm³H₂)。要实现太阳能光催化分解水制氢的实用化,首先需要解决两大关键问题:高效稳定低成本的可见光催化剂的研制;高效稳定的光催化反应体系的构建。

近年来,国际上对于高效光催化剂的研究十分活跃并取得重要进展。2001 年 7 月,Asahi 等日本学者在 Science 杂志报道了用 TiO₂ 中掺杂氮的方法合成的化合物 TiO₂-xN_x 在可见光区有吸收(波长<500nm),并具有催化活性^[12];同年 8 月 D G Nocera 等美国学者又在 Science 杂志报道以钨的双核配合物做催化剂实现了可见光光解卤化氢制氢^[13];2001 年 11 月 Nature 杂志报道了邹志刚博士等在日本以 NiOy/In_{0.9}Ni_{0.1}TaO₄ 和 RuO₂/In_{0.9}Ni_{0.1}TaO₄ 做催化剂实现了可见光催化分解水制氢^[14];2002 年 9 月,Science 杂志报道了美国学者 Shahed 等在天然气中煅烧金属钛片得到 TiO₂-xC_x 碳化物,该化合物在可见光作用下对分解水有很好的活性^[15];Y. Bessekhouad 等采用新型不含贵金属的氧化物 CuMnO₂ 做催化剂,实现可见光条件下 0.95×10⁻²mlmg⁻¹h⁻¹ 的产氢速率^[16];中国科学院大连化学物理研究所雷志斌^[17]等采用水热法合成的 ZnIn₂S₄ 的紫外可见吸收峰达到 600nm,其在可见光条件下的催化产氢速率最高达到 213μmolh⁻¹g⁻¹。虽然效率还较低,但这些研究成果被有关专家誉为“利用太阳能的曙光”,预示着光催化制氢在不远的将来会有突破性的进展。

高效稳定的光催化反应体系是高效光催化剂发挥效力和形成持续稳定的产氢反应所必须的前提及支撑条件。将高效光催化制氢体系研究与有机污染物治理结合,可在提高太阳能制氢效率的同时实现污染物治理,值得进一步深入研究^[18]。采用不同的光催化剂使还原反应床产氢而氧化反应床产氧的双床反应体系,通过在体系中加入一定的氧化还原介质,使整个体系处于流动联通状态以保证体系的中性,有效地阻止了氢与氧的复合,也使光生电荷与空穴有效分离,在较长波段下实现光解水制氢,可提高太阳能的利用效率^[19]。

2.4 生物制氢

生物制氢过程大都在室温和常压下进行,不仅能源消耗小,而且环境良好,还可以充分利用各种废弃物,是另一类重要的可再生能源制氢途径。目前已报道的具有产氢能力的微生物可归纳为 5 类:异养型厌氧细菌、固氮菌、真核

藻类、蓝细菌和厌氧光营养细菌(光合细菌),其中产氢过程中需要利用太阳能的微生物为真核藻类、蓝细菌和厌氧光营养菌。

IEA (International Ergonomics Association) 的评估报告认为:“含固氮酶的蓝藻产氢过程需要消耗大量三磷酸腺苷(ATP)形式的代谢能,固氮过程中用于产氢的质子只有其光合作用系统产生质子总量的 25%,其太阳能利用效率不可能达到 10%,不能发展为实用的制氢技术,而可逆氢酶间接光生物水解制氢路线(绿藻)的太阳能利用效率可能达到 10%”^[21]。近 10 年来,微藻产氢研究的重点已逐渐转向绿藻可逆氢酶制氢的研究。藻类产氢的最大缺陷是在产氢的同时也产生氧气,而氧气除了能与氢反应生成水以外,还是氢酶活性抑制剂,从而影响产氢速率,而且当光强足够大时($E>500\text{lx}$),藻类的主要光合作用将转为吸收 CO_2 合成所需的有机物质,产氢反应将停止。因此如何提高藻类的耐氧性以稳定地产氢是目前的研究重点。

3 生物质超临界水气化制氢研究

1997 年以来,动力工程多相流国家重点实验室在国家杰出青年科学基金等项目资助下,在生物质及煤的热化学制氢方向持续开展了一系列理论和实验研究。已研制成功 4 套生物质超临界水气化制氢装置,分别为间歇釜式、连续管式小型和中型反应装置以及大型超临界水多相流热化学反应试验装置,设计温度和压力都可达到 650°C 、 30MPa 以上。间歇式反应装置冷却速度快,可迅速中止反应以收集气化过程的中间产物,可用于不同种类气化原料的实验研究。连续管式小型反应装置的设计流量为 1kg/h ,加热速率较快,反应温度高,反应条件稳定,适于进行反应动力学等研究。由双泵、双加料器组成的连续加料系统以及在物料中加入 CMC(即羧甲基纤维素钠)实现高效气化的方法,已申请国家发明专利(见图 1)^[22]。中型反应装置的设计流量 16kg/h 。采用了余热回收装置,有利于提高制氢过程的总效率;并采用两路进料,由预热过的主流热水迅速加热小流量物料,达到高效气化及高产氢率的效果。大型超临界水多相流热化学反应试验台设计参数达 40MPa 、 4t/h ,可进行中试实验。利用上述实验装置,我们已在实验室基本实现生物质模型化合物的完全气化,并释放出部分水中的氢,氢气产量最高可达到生物质原料中含氢量的 150%,获得了最佳反应条件和操作参数,及其对气化结果的影响规律^[23]。在原生生物质,如锯木屑、玉米秸秆和玉米芯的气化实验研究方面,实现了低浓度原生生物质的完全气化,获得了气化过程主要因素的影响规律:(1)对玉米芯的气化条件的正交实验优化结果表明,在 650°C 、 25MPa 、 40s 左右的停留时对于 2wt% 生物质

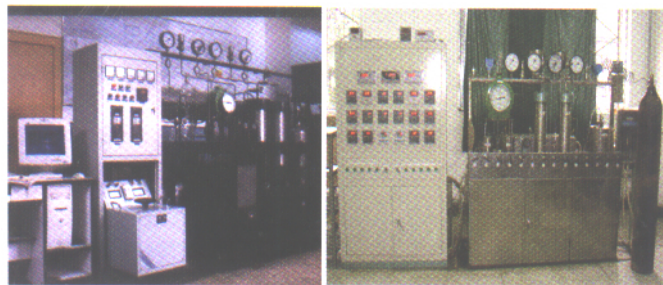


图 1 超临界水中煤与生物质混合连续反应流制氢实验装置

混合 1wt% CMC 可以达到最佳的气化效果;(2)在 650°C 、 25MPa ,对 2% 的生物质原料混合 2% CMC 进行了超临界水气化,选择生物质原料玉米芯、玉米秸秆、小麦秸秆、稻草、稻壳、高粱秆、花生壳进行了气化,结果表明高粱秆、稻壳和小麦秸秆的气化率都为 95% 左右,氢气含量达到 40% 左右^[24];(3)在 500°C 的较低温度条件下对 Ru/C、Pb/C、 CeO_2 颗粒、纳米 nCeO_2 和纳米 $\text{n}(\text{CeZr})\text{xO}_2$ 的催化超临界水气化制氢实验结果表明 Ru/C 具有较好的催化效果,CMC 的加入有助于提高纤维素催化气化的气化率及氢气产量,提出以 Ru/C 为催化剂,并在原料中加入 CMC 的超临界水催化气化新方法,在 500°C 、 27MPa 和 20min 的停留时间,10% 浓度的生物质和纤维素气化率可达到 95% 以上,氢气含量为 30% 左右^[25]。

4 太阳能光催化分解水制氢研究

在太阳能光催化分解水制氢研究方面,动力工程多相流国家重点实验室在成功合成 $\text{TiO}_2\text{-xN}_\text{x}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-PAn}$ (聚苯胺)两种复合可见光分解水制氢催化剂的基础上^[5],采用模板合成的方法合成了一类全新的复合催化剂 $\text{M-TiO}_2\text{-xN}_\text{x}\text{-WO}_3$ ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$)。利用 $\text{M}(\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt})$ 、 $\text{TiO}_2\text{-xN}_\text{x}$ 、 WO_3 3

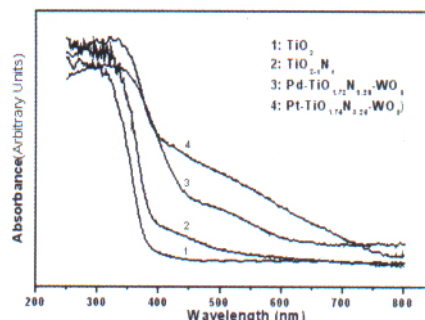
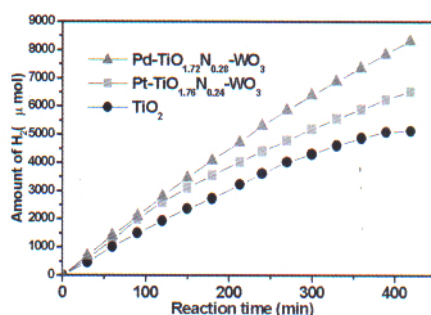
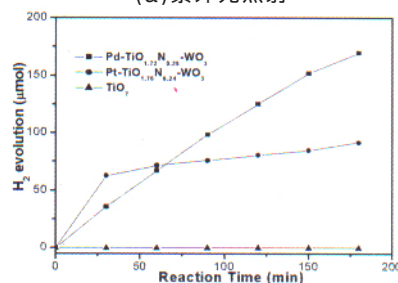


图 2 几种催化剂的紫外光谱图



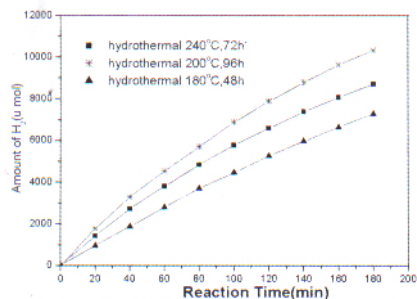
(a) 紫外光照射



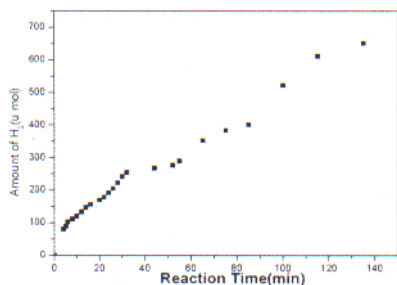
(b) 可见光照射

图 3 $\text{M-TiO}_2\text{-xN}_\text{x}\text{-WO}_3$ ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$) 在紫外光及可见光条件下的分解水制氢性能(a,b)
(反应体系为 $0.2\text{mol/L Na}_2\text{S}+0.05\text{mol/L Na}_2\text{SO}_3$ 溶液)

个组分间的能级匹配与相互作用,使 $M-TiO_2-xN_x-WO_3$ 的紫外可见吸收峰红移至可见光区,分别达到 600nm (Pd)和 750nm(Pt)(图 2)。研究表明,所合成催化剂在紫外与可见光下均具有催化分解水产氢活性,其中以 $Pd-TiO_2-xN_x-WO_3$ 的催化活性与光学稳定性最高,在以 Na_2S/Na_2SO_3 做牺牲剂的条件下,其在全波段光照条件下产氢的量子效率达到 3.4%,光能转换效率达到 1.44%,在可见光条件下的量子效率达到 0.45%,光能转换效率达到 0.23%(图 3)^[26]。



(a)紫外光照射



(b)可见光照射

图4 $CuxInySez$ 在紫外光及可见光条件下的分解水制氢性能 (反应体系为 0.6mol/L Na_2S +0.15mol/L Na_2SO_3 溶液)

表1 本实验室已合成的光催化剂及其产氢性能

催化剂	氢气量子产率 (UV) (%)	氢气量子产率 (Vis) (%)
TiO_2	2.09	—
TiO_2-xN_x	2.12	0.22
TiO_2-PAn	2.07	0.19
TiO_2 doped N/Cl	3.38	—
TiO_2 doped N/C	2.59	0.09
$Cr_2O_3-TiO_2$	1.44(doped Mo)	0.094
$M-TiO_2-xN_x-WO_3$ (M=Pt/Pd)	3.4(Pd), 2.66(Pt)	0.45(Pd), 0.24(Pt)
$RuO_2/BaTi_4O_9$	1.21	—
$Ba_{13}Fe_{10}Ti_{10}O_{41}$	1.60	—
$K_2Ti_6O_{13}/Cd_{10}Zn_{10}S$	0.78	0.10
$K_2Ti_6O_{13}/CdS$	0.96	0.067
$ZnO-WO_3$	1.40	0.08
$ZnO-Cu_3In_2S_4$	2.58	0.07
$Cu_3In_2Se_4$	9.36	1.14
$CuInZnSSe$	4.97	—
TiO_2 nanotube	2.51	—
TiO_2 nanosphere	3.34	—
TiO_2 nanofiber	3.76	—

采用水热合成技术合成的新的光催化剂 $ZnCuInSeS$ 及 $Cu_3In_2Se_4$ 在紫外及可见光条件下均显示了较好的光催化活性。其中 $Cu_3In_2Se_4$ 在紫外光条件下最高量子效率达到 9.3%, 可见光条件下分解水制氢的量子效率达到 1.14%(图 4)^[27]。利用复合催化剂中各组分间的能级匹配与相互作用,

有效提高催化剂材料对可见光吸收的方法,为可见光催化剂的研究开辟了新路。表 1 所列为本实验室已合成的光催化剂及其产氢性能。

组合化学技术可以大量快速合成与初步筛选半导体催化剂先导化合物,采用组合化学与经典合成相结合的研究方法在较短的时间内对尽可能多的化合物进行研究筛选,可大大提高新型光催化剂研究的效率与成功率。动力工程多相流国家重点实验室从 2002 年起开展了组合化学方法筛选催化剂的研究,目前已建立催化剂库快速合成的实验平台,研制出可用于催化性能快速测定的氢敏感器(图 5),并已申报国家发明专利^[28],为下一步的工作奠定了扎实的基础。

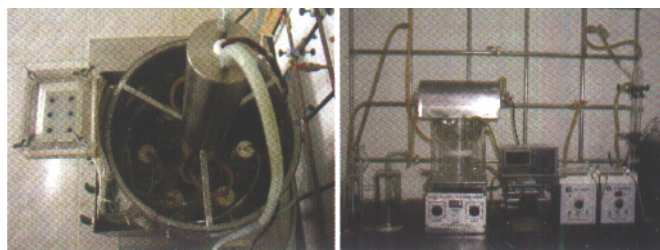
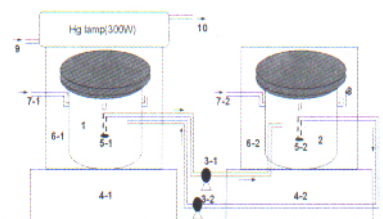


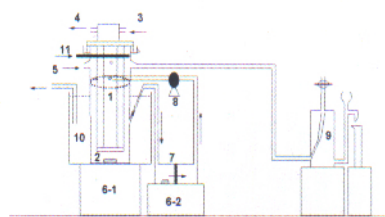
图5 用于催化性能快速测定的氢敏感器

图6 双还原型双床光催化分解水产氢实验装置

在光催化体系的研究方面,本实验室采用 $Pt-TiO_2$ 为催化剂,以 I^- 离子为空穴牺牲剂、 Cu_2O 为还原剂设计构建了一套新型的双还原型双床光催化分解水产氢体系(图 6),使其中一个反应床进行光催化分解水产氢反应。另一个反应床进行空穴牺牲剂的再生反应,以 Cu_2O 为还原剂,将光催化反应床中产生的 I_2 还原为 I^- ,重新作为光解水反应的空穴牺牲剂,从而将光催化产氢过程与空穴牺牲剂的再生过程耦合,实现循环条件下的连续光催化产氢,提高了整个体系的光催化产氢效率。研究表明,相同条件下普通单床反应器在光照 2.8 小时后产氢过程即终止;而采用双床反应体系,在光照 50 小时后产氢速率仍然保持稳定,并与开始光照时



(a) 内置式



(b) 外置式

图7 双床反应体系示意图 (a、b)

基本相同。目前该类双床体系已发展到第二代,能量转化效率得到了进一步提高,图7为两种双床反应体系示意图^[29]。这种将光催化产氢过程与空穴牺牲剂的再生过程相耦合的双还原型双床反应体系,为新型光催化分解水制氢体系的设计提供了新的思路。

5 结论

由于生物质在超临界水中的气化是一个极为复杂的过程,目前只能得到总体的反应速率模型,如何揭示生物质在超临界水中发生的具体反应过程及机理,提高能量转化效率和产氢率,以及如何直接利用聚焦太阳能来加热生物质热化学气化反应器进行超临界水部分氧化气化制氢,实现聚焦太阳能与生物质热化学制氢之间的最佳耦合,是需要进一步研究的关键科学问题。光催化分解水制氢研究尽管取得了一定的进展,但要真正实现高效低成本太阳能光分解水制氢,还需要在以下几个理论与技术难点上取得突破。(1)揭示各种光催化剂分解水制氢机理及其催化活性与结构的关系,指导新型高效可见光催化剂的合成;探索改变已知半导体光催化剂的制备或改性处理与表面修饰方法,提高光生电子—空穴的分离效率,抑制电子空穴的重新结合,以提高光催化剂的本征量子效率。(2)研究构建高效光催化反应体系,并建立基于控制反应机理的详细化学动力学模型;建立辐射能量衡算式,确定多相光催化反应体系中辐射能量传递及分布的规律以指导高效光催化反应器的设计,探索最佳反应条件及优化光催化反应体系。我们将力争在上述几个方面有所突破。

参考文献 (References)

- [1] 倪维斗, 江宁. 中国能源总体形势与科学研究发展方向 [J]. 动力工程, 2002, 5(22): 1 917~1 921
- [2] 朱俊生. 中国新能源和可再生能源发展状况 [J]. 可再生能源, 2003(2): 3~8
- [3] 周凤起, 周大地. 中国中长期能源战略[M]. 北京: 中国计划出版社, 1999
- [4] 杰瑞米·里夫金著, 龚莺译. 氢经济 [M]. 海口: 海南出版社, 2003
- [5] J A Turner. Sustainable Hydrogen Production [J]. *Science*, 2004, 305:972~974
- [6] Guo Liejin, Zhao Liang, et al. Study on Technologies of Hydrogen Production and Hydrogen Power System Based on Renewable Energy [J]. *Science Foundation in China (Bulletin of National Science Foundation of China)*, 2002, 10(2):19~23
- [7] Yoshida, Yoshikuni, et al. Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies – position of supercritical water gasification in biomass technologies [J]. *Biomass and Bioenergy*. 2003, 25 (3): 257~272
- [8] U S Department of Energy. A Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program –Rationale, Structure and Technology Roadmaps [EB/OL] [J]. <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/pdfs/bk28424.pdf>, 2000-04-25
- [9] 郝小红, 郭烈锦. 超临界水中湿生物质催化气化制氢研究评述 [J]. 化工学报, 2002(3): 221~228
- [10] IEA, Solar Power and Chemical Energy Systems (SolarPACES) Annual Report 2003 [EB/OL] [J].<http://www.solarpaces.org>, 2004

- [11] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37~38
- [12] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible -Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides [J]. *Science*, 2001,293: 269~271
- [13] Heyduk A F, Nocera D G. Hydrogen Production from Hydrohalic Acid Solutions by a Two-Electron Mixed-Valence Photocatalyst[J]. *Science*, 2001, 293: 1 639~1 641
- [14] Z Zou, J Ye, K Sayama, H Arakawa. Direct Splitting of Water under Visible Light Irradiation with an Oxide Semiconductor Photocatalyst[J]. *Nature*, 2001, 414:625
- [15] Shahed U M Khan, M A Shahry, W B Ingler. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemical Modified n-TiO₂[J]. *Science*, 2002, 297: 2 243
- [16] Y Bessekhouad, Trari M, Doumerc J P. CuMnO₂, a novel hydrogen photoevolution catalyst [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003, 28: 43~48
- [17] Zhibin Lei, Wansheng You, Can Li, et al. Photocatalytic water reduction under visible light on a novel ZnIn₂S₄ catalyst synthesized by hydrothermal method [J]. *Chemical Communication*, 2003(17): 2 142~2 143
- [18] Yuexiang Li, Gongxuan Lu, Shuben Li. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO₂ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001(214): 179~185
- [19] Linkous C A, Slattery D K. Solar Photocatalytic H₂ Production from Water Using a Dual Bed Photosystem[J]. *Proceedings of the 2001 Hydrogen Program Review*, NREL/CP-570-30 535
- [20] Amos W A, Mann M K, Spath P L, Lane J M. Process analysis work for the DOE hydrogen program-2000[J]. *Proceedings of the 2001 DOE hydrogen program review*, NREL/CP-570-30 535
- [21] Carolyn C E. IEA Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen Annual Report.1998:15
- [22] 郭烈锦, 郝小红. 有机固态物质的连续式超临界水气化制氢方法与装置[P]. 中国专利: CN 1375447A, 2002
- [23] Hao Xiaohong, Guo Liejin, et al. Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28(1): 55~64
- [24] Youjun Lu, Ximing Zhang, Chengmeng Ji, Xiaohong Hao, Qihui Yan, Liejin Guo. Gasification of wood sawdust and other biomass for hydrogen production in supercritical water [J]. *Proceedings of 3rd i-CIPEC*, Hangzhou, China, 2004(10): 21~23
- [25] Hao Xiao hong, Xi-ming Zhang, Guo Lie jin, Guan Yu . Hydrogen Production from Catalytic Gasification of Cellulose in Supercritical Water [J]. *Proceedings of 3rd i-CIPEC*, Hangzhou, China, 2004(10): 21~23
- [26] Guo Liejin, Yan Wei, et al. Photosplitting water under visible light with a series of composite photocatalysts[A].In:Proceedings of The International Hydrogen Energy Forum [C], Beijing, 2004. 303
- [27] 延卫, 郭烈锦, 等. 水热合成法制备硒化铜光催化剂研究 [A].见:第五届全国氢能会议论文集[C], 北京, 2004
- [28] 郭烈锦, 延卫. 多通道光解制氢催化性能快速评测装置[P]. 中国专利: 200410026102.7, 2004
- [29] 延卫, 郭烈锦, 等. 新型双床光催化分解水制氢体系的构建 [A].2004 年全国太阳能光催化学术会议论文集[C]. 兰州, 2004

(责任编辑 胡春华)