

环境科学学术文库·环保能源

环境友好型阳极燃料研究

冯瑞香 著



Research on Environmental-friendly
Anodic Fuel for Fuel Cell



华中科技大学出版社

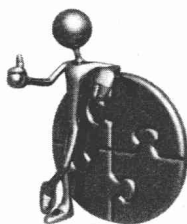
<http://www.hustp.com>

环境科学学术文库·环保能源

环境友好型阳极燃料研究



冯瑞香 著



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

中国·武汉

图书在版编目(CIP)数据

环境友好型阳极燃料研究/冯瑞香著. —武汉: 华中科技大学出版社,
2015. 9

(环境科学学术文库)

ISBN 978-7-5680-1030-6

I. ①环… II. ①冯… III. ①燃料电池-阳极-燃料-研究 IV. ①TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 157622 号

环境友好型阳极燃料研究

冯瑞香 著

策划编辑: 王汉江

责任编辑: 熊 慧

封面设计: 范翠璇

责任校对: 张会军

责任监印: 周治超

出版发行: 华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编: 430074 电话: (027)81321913

录 排: 武汉市洪山区佳年华文印部

印 刷: 湖北新华印务有限公司

开 本: 850mm×1168mm 1/32

印 张: 4.25

字 数: 105 千字

版 次: 2015 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

定 价: 20.00 元



本书若有印装质量问题, 请向出版社营销中心调换

全国免费服务热线: 400-6679-118 竭诚为您服务

版权所有 侵权必究

内 容 提 要

能源是人类社会生存和发展的基础和必要条件,而燃料就是人们利用能源的物质基础。氢极有可能成为未来时代会得到大范围应用的环境友好型清洁燃料。目前对氢燃料的主要应用是将其作为燃料电池的燃料。硼氢化物是一类富氢化合物,理论储氢量高,便于储存和运输,可通过化学反应产生氢气,将其作为燃料电池的阳极燃料或将硼氢化物直接作为质子交换膜燃料电池的阳极燃料。

本书首先对硼化钴作为碱性 NaBH_4 水解析氢反应催化剂的催化性能进行了研究;然后对金属 Au 和银镍合金作为直接硼氢化物燃料电池催化剂的电化学性质进行了研究,这些实验研究将为硼氢化物作为阳极燃料的系统研究打下坚实基础;最后对几类金属(Ni 类、Pt 类和 Au 类)上 BH_4^- 直接电氧化行为进行分析归纳,探讨了 BH_4^- 的电化学氧化机理及其影响因素,总结 BH_4^- 阳极电氧化过程的普遍模型。研究结果表明,这些催化剂对硼氢化物水解析氢反应或 BH_4^- 直接电氧化行为的催化性能都非常好,具有较高的实用价值,会进一步推动硼氢化物燃料的实用性发展。

本书适合环境工程和环境电化学相关领域的学者和研究生学习和参考。

前 言

能源与环境是当今人类社会可持续发展的两大主要问题。随着不断增长的资源消耗和环境恶化,基于化石燃料的能源结构已难以支持未来社会的可持续发展,建立高效、清洁、可再生的新能源结构成为人类社会的唯一选择。在新能源技术中,氢能被认为是理想的替代能源,而燃料电池是氢能利用的高效清洁方式。目前,燃料电池应用发展的关键因素之一是发展高密度储氢技术。硼氢化物作为富氢的配位氢化物,不仅可水解产生纯氢作为氢-氧燃料电池的燃料,也可直接作为阳极燃料发电。针对这一情况,本书研究工作选择了硼氢化物(NaBH_4 、 KBH_4)作为化学储氢材料,研究了这些新体系作为燃料电池阳极活性物质的应用问题,特别是直接电化学反应性质。主要研究结果如下:

(1) 采用溶液还原的方法合成了纳米非晶态结构的硼化钴(Co-B)合金,并将其作为碱性 NaBH_4 水解析氢反应的催化剂,考察了温度、碱液浓度、 NaBH_4 浓度和催化剂载体对水解制氢速度的影响,优化了室温下催化反应体系的最佳参数。实验发现,与其他类型催化剂相比,硼化钴具有更小的活化能,也就意味着其催化活性最高。 NaBH_4 的催化水解速度与碱液浓度和 NaBH_4 浓度密切相关,最合适的反应液组成为:10% NaBH_4 、3% NaOH 、87% H_2O 。采用为泡沫镍支撑的硼化钴/PTFE 催化剂具有良好的催化活性,放氢速度为 $1467 \text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{g})$, NaBH_4 的利用率可达

96%，整体放氢重量比为4%。这些结果表明，非晶态硼化钴合金催化剂可快速催化碱性 NaBH_4 现场水解反应，能够满足实用化的要求。

(2) 针对直接硼氢化物燃料电池中普遍存在的阳极电催化、化学析氢和反应物穿透等问题，提出了采用对 BH_4^- 既无水解活性，又同时具有氧还原电催化作用的空气电极的新思路。实验结果表明，本书研究工作发现的 MnO_2 催化正极同时具备上述多种功能，可用作直接硼氢化物燃料电池的氧电极催化剂，从而在根本上解决 BH_4^- 的穿透问题。采用氢超电势较高的金作为炭载纳米金阳极电催化剂，可大幅度提高 KBH_4 燃料电池的能量转换效率。循环伏安扫描和模拟电池放电实验均表明，每个 BH_4^- 在 Au/C 阳极上的氧化反应电子数可达到7个以上。相对于理论上的八电子反应而言，对每个 BH_4^- 的利用率可达90%以上。以此为基础，提出了关于直接硼氢化物燃料电池的新构思：以 MnO_2 空气电极为阴极、炭载纳米金为阳极， KBH_4 电解液为阳极燃料，可构建一种高效的直接 KBH_4 燃料电池。

(3) BH_4^- 在阳极氧化过程中的化学水解反应会降低电池效率和 BH_4^- 的利用率。针对这一问题，我们采用双功能催化剂，即将对 BH_4^- 水解呈惰性的 Ag 元素与另一种对 BH_4^- 电氧化高活性的 Ni 元素合金化，发展一种能够催化 BH_4^- 直接电化学氧化的高效阳极催化剂。实验发现，机械球磨法制备的银镍合金具有表面富银的核壳结构，既保持了 Ni 对 BH_4^- 电氧化的催化活性，又体现出 Ag 对 BH_4^- 化学水解的惰性，作为直接硼氢化物燃料电池的阳极催化剂，可使每克 KBH_4 的放电容量在 $3500 \text{ mA} \cdot \text{h}$ 以上，释放出90%以上的理论容量。比较表明，银镍合金的放电电压平台和放电容量均优于 Ag 的，低氢超电势元素的加入有助于改善 Ag 的催化活性。

(4) 通过对几类金属(Ni 类、Pt 类和 Au 类)上 BH_4^- 电氧化行为的分析归纳,探讨了 BH_4^- 的电化学氧化机理及其影响因素,总结出 BH_4^- 阳极电氧化过程的普遍模型。 BH_4^- 的阳极电氧化过程由一对共轭反应共同决定: BH_4^- 的电氧化反应和 BH_4^- 的水解反应。不同的阳极材料和电极电势会导致主导反应的改变,表现出不同的电极反应特点。

本书的出版受到了中南财经政法大学基本科研业务费青年教师创新项目“环保高效制氢体系的研究”和信息与安全工程学院出版基金的资助,同时也得到了华中科技大学出版社的大力支持和帮助,在此一并表示衷心的感谢!

限于编写时间较紧,书中不免有错误和谬误之处,恳切希望读者批评指正,以便再版时修正。

作者

2015 年 6 月

目 录

1	绪论	(1)
1.1	氢能经济的基本概念	(1)
1.2	氢能的应用问题	(4)
1.3	氢燃料电池	(14)
2	NaBH_4 水解制氢的高效催化剂研究	(33)
2.1	引言	(33)
2.2	实验	(35)
2.3	结果与讨论	(38)
2.4	本章小结	(53)
3	直接硼氢化物燃料电池的新构思	(55)
3.1	引言	(55)
3.2	实验	(57)
3.3	结果与讨论	(61)
3.4	本章小结	(70)
4	Ag 合金催化的硼氢化物电氧化性质	(71)
4.1	引言	(71)
4.2	实验	(72)
4.3	结果与讨论	(73)
4.4	本章小结	(87)

5 关于 BH_4^- 电氧化机理的探讨	(88)
5.1 引言	(88)
5.2 关于 BH_4^- 电氧化机理的探讨	(89)
5.3 BH_4^- 电氧化机理模型 ^[189]	(100)
参考文献	(102)

1 绪 论

1.1 氢能经济的基本概念

能源是人类社会存在的基础。目前人类所利用的能源主要是煤炭、天然气和石油等化石燃料,不仅其燃烧产物带来严重的环境污染、温室效应与生态失衡,而且蕴藏量有限,面临枯竭的危险。如图 1-1 所示,石油可供人类使用 40 年,天然气可供人类使用 60 年,而储量丰富的煤最多也只能使用 170 年,并且我们对能源的需求量正以更高的速度增长^[1]。因此,未来能源问题的出路就是发展清洁无污染环境友好型的可再生能源。

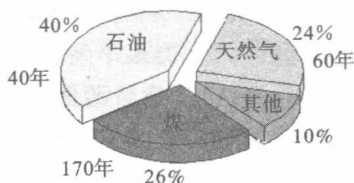


图 1-1 传统化石燃料储量分布及使用年限

可再生能源是相对于传统的能源形式来说的,指的是太阳能、风能、潮汐能、氢能等许多种尚未得到有效利用的自然能源。这些能源的共同特点是资源丰富、清洁无污染或低污染,但同时也存在着一些共有的问题:能量供应的间歇性、区域性和不稳定性。太阳

能需要通过光电转换才能转化为电能,且受天气条件的影响。风能和潮汐能等的转换也取决于气候条件。

氢能的主要特点是资源丰富、热值高和无污染。氢是元素周期表中最轻的元素,具有最高的重量比能量。氢的燃烧值远比烃类和醇类化合物的高,约为汽油或天然气的 2.7 倍和煤的 3.5 倍。与化石燃料燃烧时排放大量污染物和温室气体不同,氢气燃烧或产生电化学反应的产物是水,对环境无污染,因此它是一种理想的洁净能源。

另一方面,化石燃料(如石油、煤炭)巨大的污染性给世界经济发展和人们生活带来了挥之不去的阴影。因此,基于氢能的巨大优点,各国都投入了大量的研究经费用于发展氢能源系统。有人预计,氢能将在本世纪引发一场新的能源革命,使世界最终摆脱碳氢经济所带来的诸多困扰,进入清洁、安全、便利的氢能经济时代,以氢为能源驱动经济发展。

1970 年,美国通用汽车公司技术中心第一次提出氢能经济的概念,近几年这个构想又不断被人提起^[2-5],人们对氢能经济理解也日渐加深。

纵观能源发展史,就会发现一个现象,即人类所用燃料中氢和碳的比例随年代逐步升高^[2]。人类最早使用的能源是柴薪,然后是煤炭,现在主要是石油、天然气,最后则是不含碳的氢气。煤、石油和天然气都是碳氢化合物,柴薪、煤、石油、天然气中氢、碳原子比的比例大约是 0.1 : 0.5 : 2 : 4,对于未来的氢能,氢、碳的比例则趋于无限大。由于碳和氢的相对原子质量分别为 12 和 1,因此能源中氢比例增加的同时,能源的重量却越来越轻,随之能源重量比能量越来越高。同样,我们发现人类的燃料,从固体的柴薪、煤炭到液体的石油,再到气态的天然气,燃料的替代按照固—液—气的方向进行。这是否也提示我们,氢气必然是未来的燃料呢?

氢能的利用主要通过直接燃烧、燃料电池和核聚变三种方式来体现。目前第三种方式正在探索阶段,前两种方式已经接近商业化。直接燃烧氢的方式(如氢发动机)已经用于航天动力,民用氢发动机也达到相当成熟的技术水平。燃料电池是一种按电化学方式直接将燃料的化学能转化为电能的高效发电装置,不经过热机过程,不受卡诺循环的限制,能量转化效率高达80%以上,而且环境污染小,噪声低。正是由于这些突出的优越性,燃料电池技术的研究和开发备受各国政府与大公司的重视,特别要指出的是氢燃料电池技术将引发一场汽车技术革命。根据统计,汽车消耗的石油燃料占世界石油总消耗的30%^[6],而且随着发展中国家汽车普及率的不断提高,这一数值必将迅速增长,因此全球会面临更加严重的环境污染问题。解决这一问题的最有效方式就是发展电动或者混合动力汽车,通过以燃料电池作为电源代替内燃机驱动的方式来实现废气的“零排放”。

除用作汽车动力源外,供电、供热是燃料电池的第二大消费市场。燃料电池可进行分散式发电,使每一栋楼房和每一家住户都可以成为发电的场所,由此可减少发电和输电时的大量能源损耗,并可充分利用发电时产生的热能给住宅供暖、供给热水等。移动电源是燃料电池另一个广阔的市场。由于微电子技术的迅猛发展,可移动电子设备的功能日趋复杂,而体积愈来愈小,重量越来越轻,因此,对化学电源体系比能量的要求也愈来愈高。现在市场上普遍采用的镍镉电池、镍氢电池及锂离子电池已经远远不能胜任这些便携式电子产品发展的要求。现有的电池技术相对成熟,难以在能量密度上大幅度提高,而微型燃料电池则具有高能量密度的发展潜力,正成为电池新技术发展的一个重点。

虽然氢能经济有上述许多优点及应用前景,但在氢的制备和储存技术上仍有很多问题亟待解决。因此,要从现在的碳氢经济

转变至氢能经济,我们还有很长的路要走。

1.2 氢能的应用问题

跨入氢能经济的主要阻碍是氢制备和储存技术跟不上,下面简述现有的氢的制备和储存技术的特点。

1.2.1 氢的制备

氢的制备是氢能应用的基础。氢能的开发利用首先必须解决氢源问题。世界上以单质态存在的氢很少,氢必须从其化合物(化石燃料、水和生物质)中提取。如果在制氢过程中不产生污染,那么氢的应用全过程则可实现无污染。目前较为成熟的制氢方法有四种:化石燃料制氢、电解水制氢、热化学制氢和生物质制氢。

1. 化石燃料制氢

氢可由化石燃料制取,也可由可再生能源获得,但可再生能源制氢技术目前尚处于初步发展阶段,因此比较成熟的化石燃料制氢技术作为一种过渡工艺,仍将在未来一段时间发挥主要的作用。

目前全球氢产量约为 5000 万吨/年,并且以每年 6%~7% 的速度递增。世界上商业用的氢大约有 96% 是由煤、石油和天然气等化石燃料制取的^[7]。化石燃料制氢方法通常包括三种:水蒸气重整法、部分氧化法和自热重整法。在这三种方法中,水蒸气重整法的技术最为成熟,产物中氢的含量相对较高,但由于水蒸气重整是吸热反应,须外部供给热量以维持反应的进行,不利于重整器的小型化。部分氧化法与自热重整法的主要区别在于:部分氧化法先注入原料和少量氧气,利用氧化反应产生的热量使重整器达到水蒸气重整所需的温度;而自热重整法则将氧气、水和原料一起加入重整器,在发生氧化反应的同时进行水蒸气重整。研究证明,自

热重整所需的反应温度低、催化效率高,可有效避免积碳现象,是可移动电源用重整制氢最理想的方法^[8]。

由于化石燃料储量有限,制氢过程释放出的温室气体和硫化物气体会对环境造成污染,因此应大力发展其他制氢方法。

2. 电解水制氢

电解水制造氢气是一种传统的制造氢气的方法,其生产历史已有 80 余年。该法消耗电能较高,因此目前利用水电解制造氢气的产量仅占总产量的约 4%。电解水制氢技术具有产品纯度高和操作简便的特点。电解水制氢过程是氢与氧燃烧生成水的逆过程,其工艺过程简单,无污染,效率一般在 75%~85%,但消耗电量较大,每立方米氢气耗电量为 4.5~5.5 kW·h。在电解水制造氢气的生产费用中,电费占整个电解水制造氢气生产费用的 80% 左右。因此通常意义上这种制氢方法不具有竞争力,目前使用电解水制造的氢气主要用于要求纯度高、用量不多的工业企业。

3. 热化学制氢

热化学制氢的概念最早由 Funk^[9] 于 1966 年提出。热化学制氢是指在水系统中,在不同温度下,经历一系列不同但又相互关联的化学反应,最终将水分解为氢气和氧气的过程。在这个过程中,仅仅消耗水和一定热量,参与制氢过程的添加元素、化合物均不消耗,整个反应过程构成一个封闭循环系统。由于在热化学制氢过程中需消耗水和热,因此热源是关键,而该法反应温度与高温原子反应堆或太阳能匹配是人们对其感兴趣的原因之一。

4. 生物质制氢

生物质能是一种可再生能源,它们由生物质通过光合作用将太阳能以碳水化合物形式存储起来,在生物质生命周期中吸收的 CO₂ 的量与作为能源使用时排出的 CO₂ 的量相当。从整体看,生物质能在利用过程中并不排放额外的 CO₂。生物质能不能以作

为能源直接使用于现代工业设备,往往需要转化。生物质制氢的主要方法如图 1-2 所示。生物质能的利用主要有微生物转化和热化工转化两类,前者主要产生燃料,如甲醇、乙醇及氢,后者在高温下通过化学方法将生物质能转化为可燃的气体或液体。从长远和战略的角度来看,以水为原料,利用光能通过生物体制取氢气是一种有发展潜力的方法。

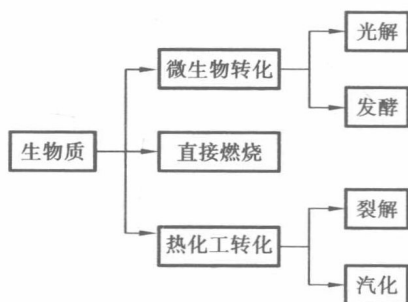


图 1-2 生物质制氢方法

1.2.2 氢的储存

氢的储存是氢能应用的主要瓶颈。氢能工业对储氢的要求总的来说是储氢系统要安全、容量大、成本低、使用方便,具体到不同的氢能终端用户又有很大的差别。氢能的气源根据终端用户可分为两类:一类是供应民用和工业的气源,另一类是交通工具的气源。对于前者,要求特大的储存容量,对于后者则要求较大的储氢密度。因此,美国能源部(DOE)将储氢系统的目标定为:重量储氢密度达到 6.5%,体积储氢密度达到 62 kg/m^3 [10]。

储氢方式大致可分为两大类:物理方式储氢和化学方式储氢。其中,物理方式储氢包括高压储氢、液化储氢和物理吸附储氢;化学方式储氢主要是化合物储氢(如金属氢化物储氢)。图 1-3 给出

了各种储氢材料的重量储氢密度和体积储氢密度。从中可以看出,重量储氢密度在 5% 以上,体积储氢密度在 40 kg/m^3 以上的材料体系,基本上都是轻元素(如部分碱金属元素、碳和硼等)与氢的化合物。

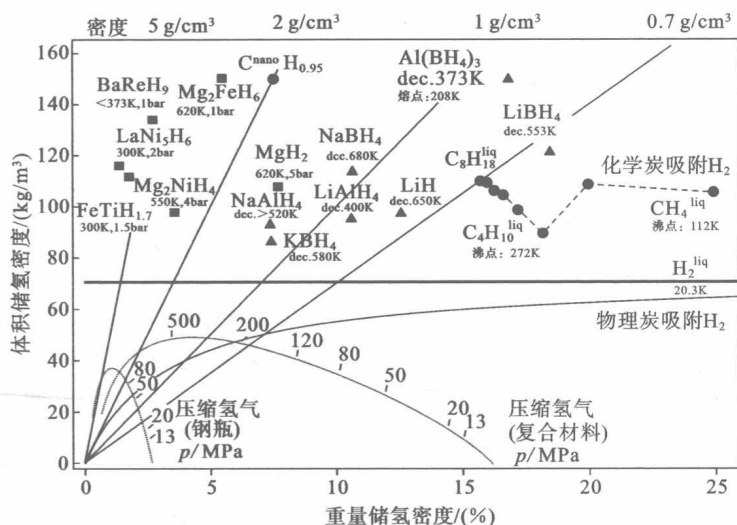


图 1-3 各种储氢材料的重量储氢密度和体积储氢密度^①

1.2.2.1 物理方式储氢

1. 高压储氢

早期的高压储氢一般采用密度较大的钢铁材料作为储氢罐,由于钢铁材料的强度并不十分理想,因此压缩氢气的气压大约为 15 MPa,体积约 40 L,储氢量约 6 m^3 ,重量储氢密度仅为 1%,这样使得储氢罐远未能达到实用的要求。目前大多数储氢罐都采用具有奥氏体组织的不锈钢材料,制造储氢罐理想的材料应该具有

^① 图中 1 bar = 0.1 MPa,下同。

很大的材料张力、很小的密度,并且不与氢气发生反应^[11]。近几年来,出现了一些用钛、碳或硼合金制成的高强度、轻质量的储氢容器,大幅度提高了储氢的压力^[12]。35 MPa 下,这种类型储氢罐的储氢密度已达到 48 g/kg 和 18 g/L;当压力为 70 MPa 时,储氢密度达到 35 g/kg 和 24 g/L。加拿大 Dynetek 公司宣称已经制造出 82.5 MPa 的固定储氢容器,作为车载用,有 70 MPa 的加氢容器^[13]。尽管采用改进的储氢罐所获得的储氢容量成倍提高,但压缩氢气所消耗的能量仍较大(70 MPa 时,压缩氢气所消耗的能量约为总压缩氢能量的 15%),以及压缩氢气本身存在的巨大安全隐患,一直都是阻碍该储氢系统应用的重要因素。

2. 液化储氢

除通过压缩的方式储氢外,还可以将氢气液化储存。虽然液化储氢的体积储氢密度较高(约 71 g/L),但就目前的发展状况来看,这种方法仍面临诸多工程技术问题。例如,氢的沸点很低,液态氢要被储存在 21.2 K 的低温容器中(常压),而气态氢($T=300$ K)和液态氢($T=21.2$ K)之间的焓变值高达 11640 kJ/kg,因而氢的液化须消耗大量能量;并且,氢极低的临界温度(32 K)也导致液氢只能被储存于敞开式系统中,使得在储存过程中氢会因蒸发造成大量蒸发损耗而难以长期储存等。现阶段的研究主要集中在如何将储罐进行有效保温以减少氢的蒸发损耗上。为此,液氢储罐分为两层,为减少对流传热,一般是把液氢储存在抽成真空、外面套上多层保温材料的容器里^[14];为减少辐射传热,两层之间加入多层反射层(如镀铝涤纶薄膜)。典型的液氢储氢器的储氢密度为 36 g/kg 和 24 g/L,每天蒸发损耗大于 2%。液态储氢法能耗大、成本高、对储氢设备材质要求很高,操作和使用条件苛刻,这些都严重制约着低温液态储氢系统的发展。

3. 物理吸附储氢