

四川省科技厅科技支撑计划项目资助，项目编号为：2009PZ55

项目名称为：钒基固溶体储氢材料的制备和性能研究

# QING CAILIAO

## 储氢材料的 理论基础及应用

CHUQING CAILIAO DE LILUN JICHU JI YINGYONG

谌晓洪 杜泉 金蓉 著

重庆大学出版社

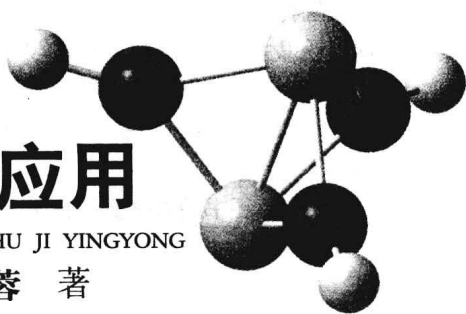
四川省科技厅科技支撑计划项目资助，项目编号为：2009PZ55

项目名称为：钒基固溶体储氢材料的制备和性能研究

# 储氢材料的 理论基础及应用

CHUQING CAILIAO DE LILUN JICHU JI YINGYONG

谌晓洪 杜 泉 金 蓉 著



QING  
CAILIAO



电子科技大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

储氢材料的理论基础及应用 / 谌晓洪, 杜泉, 金蓉著.

—成都: 电子科技大学出版社, 2011. 8

ISBN 978-7-5647-0879-5

I. ①储… II. ①谌… ②杜… ③金… III. ①储氢合金  
IV. ①TG139

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 151977 号

## 储氢材料的理论基础及应用

谌晓洪 杜泉 金蓉 著

---

出 版: 电子科技大学出版社 (成都市一环路东一段 159 号电子信息产  
业大厦 邮编: 610051)

策划编辑: 汤云辉

责任编辑: 汤云辉

主 页: [www.uestcp.com.cn](http://www.uestcp.com.cn)

电子邮箱: [uestcp@uestcp.com.cn](mailto:uestcp@uestcp.com.cn)

发 行: 新华书店经销

印 刷: 成都火炬印务有限公司

成品尺寸: 140mm×203mm 印张 8.5 字数 218 千字

版 次: 2011 年 8 月第一版

印 次: 2011 年 8 月第一次印刷

书 号: ISBN 978-7-5647-0879-5

定 价: 25.00 元

---

■ 版权所有 侵权必究 ■

- ◆ 本社发行部电话: 028-83202463; 本社邮购电话: 028-83208003。
- ◆ 本书如有缺页、破损、装订错误等质量问题, 请寄回印刷厂调换。

# 前 言

随着人类的进步，能源环保与社会发展的矛盾成为一个日益突出的问题。开发清洁环保、可再生和能持续供应的能源成为解决这个矛盾的手段之一。氢能源作为一种清洁、可再生能源受到世界各国的普遍重视。氢能源体系主要由氢的制备、氢的储存、氢的输运和氢能源的转化四个部分组成，这四个部分都涉及新材料、新技术和新工艺。其中，储氢材料是氢能源研究的热门话题之一，而储氢材料的实验研究已经取得了比较丰富的成果。本书将进一步对储氢材料的原子、分子理论进行探索。

金属和金属合金的氢化物、碳纳米管、碳纤维、某些有机液体等都可能是优良的储氢材料。某些金属或金属合金氢化物，特别是过渡金属及合金氢化物，不仅可能是良好的储氢材料，还可能是新型功能材料，可能应用于电能、机械能、热能和化学能等的转换及储存。储氢材料的研究在我国也得到了重视，“863”高新技术发展规划和“973”计划都将储氢材料作为新型材料列入重点研究领域。从理论上研究储氢材料的结构、性质和储氢过程中的吸氢脱氢机理及预测新的储氢材料也是储氢材料研究的重要内容之一。研究储氢材料的理论基础主要是量子力学、化学和物理学基础理论，可以应用这些理论研究储氢材料的结构和性质以及相关动力学过程的机理。但这些理论基础内容庞杂，也比较难懂，为此本书准备将目前这些理论的最基础的部分，即分子轨道理论、分子结构和势能函数、原子分子反应静力学、量子化学的部分基础理论进行综合、简述。应用这些理论，本书对铝的部分化合物和它们的氢化物以及钒的氢化物的结构和性质以储氢过程的同位

素效应进行了较系统的研究。

本书共分 8 章。第 1 章，简要概述氢能材料的研究背景、研究现状和理论方法。第 2 章，介绍氢能材料的化学键理论。第 3 章，介绍氢能材料的量子力学、群论和原子分子反应静力学基础。第 4 章，介绍部分双原子分子的势能函数和光谱。第 5 章，介绍  $Al_xO_y$  ( $x=1\sim 2, y=1\sim 3$ ) 系列分子的几何结构与稳定性。第 6 章，介绍  $AlH_y$  ( $y=1\sim 3$ ) 分子结构及  $Al+3/2 H_2\rightarrow AlH_3$ ，化学反应的热力学函数。第 7 章，介绍络合物理论的金属钒储氢材料。第 8 章，介绍  $Al_2O_3H_x$  ( $x=1\sim 3$ ) 的结构、频率和电子状态、热稳定性、热力学函数，及  $Al_2O_3$  对氢同位素的吸附。

本书力求新颖，与时代同步，适应国情，但储氢材料发展日新月异，内容广泛，相关文献资料浩如烟海，研究储氢材料的理论方法、计算条件也不断提高，难免以偏概全，再则作者本身水平和视野所限，不免有取舍不当、疏漏、不妥甚至错误之处，恳请相关专家和读者不吝赐教。同时在此对书中所引用文献资料的中外作者表示衷心感谢。对四川省科技厅编号为 2009PZ055 的科技支撑计划和四川省教育厅编号为 10ZA105 的重点科研项目的支持表示感谢。

作者

2011 年 7 月于成都

# 序 言

氢具有能量密度高、无污染、资源丰富、可储存和易运输等优点，所以氢作为首选燃料显得越来越重要。储氢材料是实现氢能的储存、运输和使用的重要方式，同时具有民用和军用的意义。一般来讲，氢能的化学储存有两种基础理论，即金属键理论和金属络合物理论。以金属钛为例，如用金属键理论，则只能为  $\text{TiH}_2$ ，如用金属络合物理论，则可能为  $(\text{TiH}_6)^{-4}$ ，这表明根据金属络合物理论，每个钛原子可能结合三个氢分子，可能储存更多的氢。

以谌晓洪副教授为负责人的科研团队潜心研究了储氢材料的原子、分子理论基础和应用，特别注意氢能化学储存的金属键理论和金属络合物理论，具有前沿性，对氢能的应用和储氢材料的发展能起到一定促进作用。

我祝贺这本专著的出版。

朱正和

2011年6月于四川大学

## 目 录

第 1 章 引言 .....	1
§1.1 氢能问题的提出.....	1
§1.2 制氢技术简介.....	3
§1.3 储氢技术与储氢材料.....	6
§1.4 部分储氢材料的研究进展.....	10
§1.5 火箭固体燃料中的氢能材料.....	16
第 2 章 氢能材料的化学键理论.....	25
§2.1 化学键理论概况.....	25
§2.2 分子轨道理论与氢分子及氢分子离子的结构.....	29
§2.3 电子配对法和分子轨道法对共价键理论的解释 .....	34
§2.4 多原子分子体系的结构和轨道杂化理论 .....	40
第 3 章 氢能材料的量子力学、群论及原子分子反应静力学 基础 .....	71
§3.1 分子势能函数.....	71
§3.2 分子势能函数的量子力学计算.....	75
§3.2.1 波函数的构造.....	75
§3.2.2 分子轨道 (molecular orbital, MO) 对称性 匹配 .....	76
§3.2.3 电子相关效应.....	79
§3.2.4 基态与激发态能量表述方法.....	81
§3.2.5 MP2 方法.....	85

§7.2	钒氢化物 $\text{VH}_6^{-1}$ 和氢分子的量子力学计算.....	186
§7.3	金属钒的计算.....	188
§7.4	氢化反应的热力学计算.....	189
§7.5	结论.....	192
第8章	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x$ ( $x=1\sim3$ ) 的稳定性、热力学函数、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 氢同位素的吸附.....	193
§8.1	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x$ ( $x=1\sim3$ ) 结构.....	193
§8.1.1	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x$ ( $x=1\sim3$ ) 系列分子的结构研究.....	193
§8.1.2	计算方法.....	193
§8.1.3	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x$ ( $x=1\sim3$ ) 分子的可能基态结构.....	201
§8.1.4	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x$ ( $x=1\sim3$ ) 系列分子可能的基态 结构的频率.....	206
§8.2	热力学性质.....	209
§8.3	小结.....	211
§8.4	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附氢同位素的量子力学计算.....	213
§8.4.1	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附氢同位素的热力学函数计算.....	213
§8.4.2	结论.....	242
参考文献	.....	244



# 第1章 引 言

氢作为宇宙中丰度最大的元素，也是元素周期表中的第一号元素，不仅在宇宙形成和演变过程中有重要作用，而且在宇宙能量转换中扮演着重要角色。氢能材料指能在氢原子参与的能源存储与转换过程中出现和需要的材料。

## §1.1 氢能问题的提出

能源问题是人类生存和发展的物质基础。它一直随着人类的生产和社会活动的扩大和深入而不断变化和发展。人类最早的能源是自然界提供的，从燧石起火到木材等植物，再到煤炭，石油，到天然气、蒸汽、电能、太阳能、风能、水力、潮汐能、地热能、生物能以及核能等。由于工业化社会的发展及人类人口的膨胀，21世纪，能源和环境已成为可持续发展面临的两大重要问题。人类对煤和石油等化石燃料的消耗量日益增加使其储量日益减少，终有一天这些资源将会枯竭。由于这类能源的大规模应用，大量排出的 $\text{CO}_2$ 等温室气体相当程度导致了温室效应和大气污染，极大改变了地球环境和生态结构，部分地方已经威胁到人们的健康，对人类的生存与发展构成了威胁。即

便如此，据估计现有的石油资源按现在的开采速度到 2050 年也将耗尽<sup>[1]</sup>，目前传统能源的消耗正改变着地球的大气环境，使极端气候变得日益频繁，物种灭绝速度加快，南北极冰原加速融化，海平面上升等，这就使人们迫切地需要寻找一种不依赖化石燃料的、储量丰富的新型能源。目前，核能作为一种无可奈何的新能源，被很多国家接受，但核能的安全问题和核废料的处理却非常困难。1979 年美国三里岛核电站事故，1986 年苏联的切尔诺贝利核电站事故，2011 年日本福岛核电站事故向人们展示了核能安全对人类的巨大危害。并且核能所需要的核材料的供应也非常有限，只能作为解决能源问题的一个临时过渡手段。目前能满足稳定来源、低碳环保的能源尚没有成熟，但保护环境，开发清洁、高效和供应稳定的新能源是人们的愿望和努力方向。

自然界存在最广泛的元素是氢，它构成了宇宙可见质量的 75%<sup>[2]</sup>，大量存在于水中。氢作为能源，发热值很高，是汽油的 3 倍；易储运，适应各种环境的要求；本身无毒，在氧气环境下燃烧只产生水，没有任何污染等特征。氢能这一新能源体系，因这些特征而受到广泛关注。氢能的开发和利用要解决的首要问题是廉价的氢制取，其次是安全可靠的储氢技术和氢运输方法，最后是怎样让氢参与化学或机械过程中能量的转换，使化学能或内能转换为机械能和电能。

## §1.2 制氢技术简介

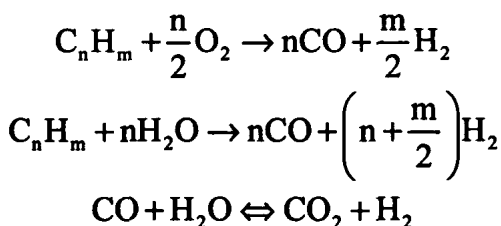
获得氢的途径多种多样<sup>[3]</sup>，从原料来源看，主要可以分为两大类：一类是以矿物资源（如煤、石油或天然气等）为原料，经重整或部分氧化制取氢，该方法的不足是同时会生成温室效应的  $\text{CO}_2$  气体；另一类是以水为反应物，将水电解或热解制氢等。由于以水制氢，没有  $\text{CO}_2$  气体产生，因而以水为原料，利用核能和太阳能大规模制氢，已成为世界各国共同努力的目标。其中太阳能光催化分解水制氢最具吸引力和现实意义。目前利用太阳能分解水制氢的方法多种多样，例如太阳能发电电解水、太阳能热分解水、光催化分解水、太阳能生物制氢等，但这些方法都尚处于探索阶段，不能实际运用。但由于水和太阳光的供应都不成问题，所以具有非常好的研究前景。而日本学者 Fujishima 和 Honda<sup>[4]</sup>自 20 世纪 60 年代末发现用紫外光照射 n 型半导体  $\text{TiO}_2$  电极可以使水分解产生氢气，表明利用太阳能分解水制氢或者说将太阳能直接转化为化学能是可能的。随着由电极电解水演变为多相光催化分解水<sup>[5]</sup>，以及除  $\text{TiO}_2$  以外许多新型光催化剂<sup>[6]</sup>的相继发现和光催化效率的相应提高，光催化分解水制氢的曙光出现了，因而受到了世界各国政府和学者的关注。开发高效太阳能转换光催化材料体系已成为当前国际材料领域为从根本上解决能源和环境污染问题所进行的

重大前沿科学探索之一。这种制氢过程中没有碳参与，是真正的低碳环保。

化石燃料制氢<sup>[3, 7]</sup>：目前，人们所用氢的 90%是化石燃料制取的，主要是以煤、石油或天然气等化石燃料为原料，该方法从经济实用和现实上具有相当大的竞争力，主要方法有蒸汽转化法、部分氧化法、煤气化法以及煤的高温干馏及炼油厂和石化厂副产品制氢。

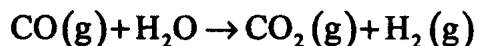
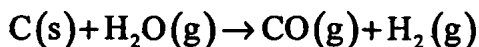
主要的蒸汽转化法过程有水煤气的合成反应、水煤气的转换反应、气体的分离与提纯。这样得到氢的纯度为 97%~98%。用变压吸附法可以提高 H<sub>2</sub> 的纯度，可使氢的纯度达到 99%以上。

利用水蒸气与氧通过重油等 H/C 值低的重碳氢化物制氢是所谓的部分氧化法制氢。该过程的主要化学反应有：



这些石化类反应物通过脱硫、脱 CO<sub>2</sub>、甲烷化或变压吸附后可以制得比较高纯度的氢。

用煤气化法制氢有以下三个主要过程：造气反应、水煤气变换反应、氢的提纯。该方法的主要化学过程是：



作为比较成熟的煤气化法制氢的工艺比较多，但所有传统的石化燃料制氢都会有大量的  $\text{CO}_2$  排出，例如，甲烷制氢，每一吨甲烷转化，就可能产生 4 吨  $\text{CO}_2$  排放进大气中<sup>[8]</sup>。由于环保的需要，近年来，无  $\text{CO}_2$  排放的化石燃料制氢技术正在被人们开发，这些方法中，有的方法<sup>[3, 8, 9]</sup>可以使得到的氢的浓度高，排放出的主要是固体碳，仅有极少量  $\text{CO}_2$  的排出，对大气污染较少。

用水制氢：电解水制氢<sup>[3]</sup>是一种成熟和传统的制氢方法，能产生纯度高的氢气，该方法商业化已有 80 余年，但它的能耗高、成本高，这始终是难以解决的问题，目前该方法制备得到的氢气只占氢气产量的 1%~4%<sup>[10]</sup>。降低成本、提高效率且降低能耗的制备氢的办法是目前人们探索的目标。

热化学循环分解水制氢：将水直接分解为氢气和氧气需要 4000K 以上的高温<sup>[11]</sup>。这给设备提出了很高要求，20 世纪 60 年代后，许多热化学循环工艺被人们提出，但还没有达到实用阶段。

光催化分解水制氢<sup>[12]</sup>：虽然人们正在进行种种努力，但尚未达到实用阶段。

由生物制氢<sup>[13]</sup>：例如，有些微生物在常温下进行酶催化可以制氢，但这些微生物的发现、优化筛选、基因改造、培养和

环境的掌握以及产业化，都需要进一步探索，也存在技术难题。

储氢的方法也是多种多样的。如常压储氢、高压储氢、液氢储氢、金属化合物储氢、碳纤维储氢、碳纳米管储氢、玻璃微球储氢以及有机液体储氢等。储氢材料也是氢能材料的一个类型。

### §1.3 储氢技术与储氢材料

作为氢能源利用的一个关键环节——储氢技术，近年来也有很大的发展。总的来说，储存氢气的方法有两种，即物理储存和化学储存。物理储存方法主要有：液氢储存、高压储存、活性炭吸附储存、碳纤维和碳纳米管储存、玻璃微球储存、地下岩洞储存等。化学储氢方法有：金属氢化物储氢、合金氢化物储氢、有机液态氢化物储氢、无机氢化物储氢、铁磁性材料储氢等。

液体储氢<sup>[14]</sup>：即将氢气加压，冷却到 21K 以下，让氢气转化为液态氢，然后储存到特制的绝热真空容器中。标准状态下液氢的密度是气体氢的 845 倍，氢的液体的体积能量密度比压缩状态下的氢气高许多倍。因而，用同样体积的储氢容器，可以较大提高储存的氢质量。液氢存储方法适宜于运载空间有限的场合，比如航天飞机的火箭发动机、汽车发动机和洲际飞行运输工具等。可是要用液体氢存储，需要将氢气液化，这个过

程需要大量能量，1 千克氢气液化需要耗电 4~10kW·h，液氢的存储也需要耐超低温和保持超低温的特殊容器，而液氢的熔点为-259.2℃，环境温度与容器内液氢的温度相差很大，为安全起见，储存容器需要抗冻、抗压以及必须严格绝热，因而该方法极不经济。

高压法储氢：高压储氢常用到工业上，将氢气加压到 15MPa 以上，储存到圆形钢制容器中。这种存储方法的缺点有：需要抗压的厚重容器，由于容器的笨重，搬动不易；储存的氢气质量只占容器质量的 1%~2%，且处于高压状态，从经济和安全角度上看都有问题。需要储存氢气的规模很大时，采用地下加压储存是一种选择，但运输不方便。

金属或金属合金的氢化物也可以储氢：与氢结合的某些金属或金属合金，经过加热或其他外在条件下又可以将氢气放出，由于这些金属的这种特点，可以有效地将氢储存，某些金属或金属合金的氢化物中氢的密度可以达到标准状态下氢气的 1000 倍左右。表 1-1 列出了部分金属氢化物的储氢能力。

金属氢化物储氢，是将原子状态的氢存储于金属或金属合金中。氢原子要以氢气的形式放出需要经过扩散、相变、化合等过程。这些物理或化学的过程受热效应及速度控制，不容易爆炸，安全性高。金属或金属合金氢化物不仅可以做储氢材料，还可能有某些特殊的光学、电学或磁学性质而作为某些功能材料，因而得到人们的关注。

表 1-1 部分金属或金属合金氢化物的储氢能力<sup>[14]</sup>

储氢介质	氢原子密度 ( $10^{22}$ 个/ $\text{cm}^{-3}$ )	储氢相对密度	含氢量/% (质量比)
标准状态的氢气	$5.4 \times 10^{-3}$	—	100
钢瓶中的氢气 (15MPa)	$8.1 \times 10^{-1}$	150	100
液氢	4.2	778	100
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	6.2	1148	1.37
FeTiH <sub>1.95</sub>	5.7	1056	1.85
MgNiH <sub>4</sub>	5.6	1037	3.6
MgH <sub>2</sub>	6.6	1222	7.65

非金属储氢：非金属储氢主要有两种方式，一种为化合物储氢，另一种为物理吸附。这类型的储氢方式也正在研究和发展中。

有机液体储氢：始于 20 世纪 80 年代的有机液体储氢，是一种新型的储氢方式，目前正处于研究和探索阶段，也可能是一种有效、安全经济的储氢方式。

有效的储氢方式还需要有价值的储氢材料才能实现。目前储氢材料种类繁多，按材料类型主要分为金属储氢材料、非金属储氢材料、有机液体储氢材料与其他储氢材料。



金属类储氢材料<sup>[15]</sup>：氢原子几乎可以与元素周期表中包含金属的所有元素发生化学反应，生成氢化物或氢化合物，但不是所有金属氢化物都能做储氢材料，只有那些在某些温度、压强或其他条件下，能大量吸收和释放氢原子并形成氢气的金属或金属合金才有可能作为储氢材料，如：电负性低，化学活性大的 IA、IIA 族（碱金属和碱土金属）等元素原子与氢原子反应生成的如  $\text{LiH}$ 、 $\text{CaH}_2$  等氢化物；许多过渡金属原子与氢原子生成的间隙型化合物等。这些有可能成为有效的储氢材料。有实用价值的金属型氢化物有稀土系  $\text{AB}_3$  型，锆及钛系拉夫斯相  $\text{AB}_2$  型，钛系  $\text{AB}$  型，镁系  $\text{A}_2\text{B}$  型以及钒系固溶体型等种类已成功开发。通式中的 A 可以是如 La、Ce、Mm（混合稀土金属）、Ti、Zr、Mg、V 等可与氢原子形成较稳定的金属氢化物的放热型金属，B 可以是比如 Ni、Co、Fe、Mn、Al、Cu 等与氢原子难以形成稳定金属氢化物的具有氢反应催化活性的吸热型金属。研究表明这些  $\text{AB}_y$  型金属合金中的  $y$  由大到小单调变化时该类金属合金的储氢量有不断增大的趋势，但随着  $y$  的减小反应速度减慢、反应温度增高、容易中毒等问题随之表现出来。这类储氢材料的储氢质量比一般小于 3%，但可能有特殊的光学、电学等特殊性质，还是可能的功能材料。

非金属类储氢材料<sup>[16]</sup>：如某些碳系材料、玻璃微球等金属材料，也可能大量、可逆地吸附和脱出氢气，是近些年才发展起来的非金属储氢材料，比如：碳纳米管、石墨纳米管、高