



国际电气工程先进技术译丛



Springer

储氢材料： 储存性能表征

Hydrogen Storage Materials

The Characterisation of Their Storage Properties

(英) Darren P. Broom 著

刘永锋 潘洪革 高明霞 等译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



目前，在氢成为世界范围内的能源载体以及全球经济转向所谓的“氢经济”的过程中，最主要的技术障碍是安全而有效的储氢。气态储氢和液态储氢存在的实际应用问题使得可逆固态储氢成为最有潜力的可能的解决方案。本书致力于介绍目前正在研究的储氢材料的储氢性能表征。

本书为资深研究者提供了最新的储氢材料及其表征的综述，但是它也包含着大量基础知识，可以作为该领域新进研究者实用的入门用书。



国际电气工程先进技术译丛

储氢材料：储存性能表征

(英) Darren P. Broom 著
刘永锋 潘洪革 高明霞 等译



机械工业出版社

本书是国际著名储氢材料表征和气体吸附测试专家 Darren P. Broom 博士专著的中译本。本书首先介绍了储氢技术的基本知识以及各类研究中的储氢材料，并结合储氢材料与应用相关的各项性能指标及其影响因素，着重讨论了不同性能和物理、化学性质表征手段的特点及适用范围，还列举了一些实际测试中可能碰到的问题。本书引用了大量的参考书籍和文献，便于读者学习和使用。本书对于储氢领域的资深研究者来说是一本实用的参考书，也可以帮助新进入储氢领域的研究者迅速掌握储氢材料特别是储氢材料表征的基础知识。此外，本书对于物理和化学等相关领域的研究者和工业界人士也有一定的参考价值。

Translation from English language edition:

Hydrogen Storage Materials

by Darren P. Broom

Copyright © 2011, Springer London

Springer London is a part of Springer Science + Business Media.

All Rights Reserved.

本书中文简体字版由机械工业出版社出版，未经出版者书面许可，不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。版权所有，翻印必究。

本书版权登记号：图字 01-2012-1675 号。

译者序

在能源危机和环境污染日益严重的今天，新型清洁能源的开发和利用已经成为世界各国关注的焦点。其中，氢具有清洁、储量丰富和能量密度高等优点，将在未来的能源结构中占据重要地位，而氢的储存技术一直是氢能领域的研究热点之一。用于氢储存的固态材料经历了多个发展阶段，从20世纪60年代储氢合金的发现到80年代多孔材料储氢的研究；90年代末期，储氢材料的研究又进入了新的发展阶段，温和条件下 NaAlH_4 可逆储氢的实现极大地促进了对金属配位氢化物、金属氮氢化合物以及化学氢化物储氢的研究。

不同类型储氢材料的物理、化学性质差别较大，储氢性能也明显不同，从而对表征手段提出了差异化的要求。此外，已有的储氢材料表征方法在近年获得了显著改进，新的表征技术也不断涌现。在储氢性能测定方面，体积法、重量法、温控脱附及其与色谱和质谱的联用技术等已经广泛应用于各类储氢材料。在结构解析和吸放氢机理研究方面，X射线衍射、中子衍射、红外光谱、拉曼光谱、核磁共振谱、X射线光电子能谱等测试手段也已广泛用于储氢材料的研究中。对于储氢领域的研究者来说，要在大量的表征方法，特别是在新型表征方法中选择适用于自己研究对象的方法，往往是较困难的。从这个意义上来说，Darren P. Broom博士所著的《储氢材料：储存性能表征》是一本兼具索引、汇编和综述的好书。作者毕业于英国Salford大学，现就职于Hiden Isochema公司，是储氢材料表征和气体吸附测试方面的知名专家，在储氢材料表征方面具有深厚的造诣。该书不仅对从事储氢材料研究的工作者和相关仪器开发的研究者来说是非常实用和方便的参考书，而且对于物理、化学及材料等领域的研究者也是很有价值的。

本书第1章和第2章首先介绍了储氢领域的基本概念以及现有的各类储氢材料；第3章介绍了储氢材料的各项性能指标以及相关的影响因素；第4章和第5章分别介绍了储氢材料的储氢性能的表征方法及其物理、化学性质表征方法；第6章归纳了一些储氢材料表征实验中需要注意的问题；第7章对全书进行了总结。本书全面而系统地介绍了储氢材料的各项性能指标以及相应的性能和物理、化学性质表征方法，并引用了大量的参考书籍和文献，有利于读者学习和参考。

本书由浙江大学材料系刘永锋、潘洪革和高明霞等翻译。其中第1章由顾

IV 储氢材料：储存性能表证

坚和高明霞翻译，第2章由张欣和刘永锋翻译，第3章由张怡和李由翻译，第4章由庞越鹏和潘洪革翻译，第5章由杨燕京和李超翻译，第6章由马瑞军和顾颖洁翻译，第7章由燕平和刘永锋翻译。全书由刘永锋和潘洪革统稿、审阅和校对。本书中介绍的储氢材料的表征技术涉及物理、化学和材料领域的测试方法，相关知识范围很广。由于我们能力有限，书中可能存在许多翻译不准确、甚至不正确的地方，欢迎读者随时提出宝贵的意见和建议，在此表示诚挚的谢意。

译 者

2013 年 7 月 2 日

前言

近十年来，氢燃料电池汽车和其他氢基交通运输技术对于合适的储氢技术的需求，极大地推动了储氢领域的研究。单位重量内氢能储存大量的化学能。但是，纯氢在室温条件下以密度较低的气态形式存在。大量的研究表明，氢气储存是从基于化石燃料的输运系统向以氢为主要能源载体的输运系统平稳过渡的主要障碍。我们现在对石油的依赖存在不少问题，包括不可再生的储量、能源安全以及所导致的气候变化等。现在普遍认为，向氢能源过渡是解决上述问题较好的方案，国际上的努力加速了这一过渡的进程。最近，日本本田汽车公司推出了氢燃料电池汽车（FCX Clarity），这是第一款量产的氢燃料电池汽车，体现出汽车工业引领了氢燃料电池技术的商业化。然而，仍然存在燃料电池的寿命、成本以及氢气储存等实际问题。在储氢技术方面，固体材料储氢技术是一个有希望的潜在解决方案。高效可逆储氢材料的发现和发展标志着向氢燃料未来迈进了一步。

可逆储氢材料一般是氢化物或微孔吸附材料，已有一些关于金属氢化物或利用气体吸附试验表征多孔材料的著作。关于氢化物的著作致力于论述金属-氢系统的性能，包括热力学、磁学和晶体学等性能。多孔材料方面的著作针对使用氢气外的其他气体吸附表征多孔材料和粉末的孔结构或表面积。此外，大约在2009年，由于对氢能兴趣的日益增长，出版了一些固态储氢方面数据的著作。但是，这些著作都不是从实用化的角度出发并结合储氢性能或氢气吸附性能的特征来阐述候选材料的性能的，而这恰恰是非常重要的。因为如果没有高准确度的表征，就不能准确地评价材料的储氢性能，与其他候选材料的比较也就无从谈起。

然而，考虑到氢气的物理性质、储氢应用所需的高压测试环境和许多材料较易受到污染，技术上急需一种吸放氢测量的实用化手段，特别是对于储存应用。虽然最近的一些书籍部分涉及了储氢材料上述方面的研究，但这并不是它们的重点，书中也没有详细介绍测试的准确性。因此，本书是一本关于储氢材料在这一重要方面研究的专著。整体考虑，本书介绍了不同类型的储氢材料以及该领域一些常见的表征技术。希望通过本书的介绍，能对该领域的初学者起到实际作用，并能成为经验丰富的储氢材料或氢化物研究人员的参考书。另外，尽管写作此书的主要动机来源于目前对合适的用作能量载体的储氢材料的

寻找，但也希望本书的内容能够吸引众多研究其他实际用途的氢气吸收或吸附材料的研究者以及对科学感兴趣的读者。

我在荷兰欧洲委员会能源研究所三年博士后期间的工作，为撰写本书的绝大部分内容奠定了基础，尤其是第 6 章，该章涵盖了误差来源和影响测试准确性的问题。其余部分是在我受雇于英国 Hiden Isochema 公司时完成的。本书的相关观点和意见均为我个人的，因此，我对于书中包含的任何不准确性负全责。我希望本书能给那些对该领域感兴趣的人带来帮助，并欢迎大家对本书所讨论和覆盖的任何观点和问题的反馈和提问。

Darren P. Broom
华盛顿，2010 年 8 月

致 谢

本书大部分内容的基本框架，特别是第 6 章是我在位于荷兰的欧盟能源研究所为期三年的博士后研究期间完成的。在此，我想对清洁能源组过去和现在的成员表示感谢，包括 Jean-Bernard Veyret 博士、Constantina Filiou 博士、Pietro Moretto 博士和 Marc Steen 博士，感谢他们给予我的机会。本书的部分内容得到了欧盟 DG 研究项目的资助，合同号为 SES6 - 2006 - 518271/NESSHY，作者对此表示感谢。

本书其他内容是我回到英国后在 Hiden Isochema 公司工作期间完成的。因此，我非常感激 Hiden Isochema 公司主管 Mike Benham 博士和公司的同事，他们包括 Mark Roper 博士、Pete Woodhead 博士、Michelle Mercer 博士、Charlie Cook、John Bullis、Gerry Duffy 和 Kathryn Gallimore，从他们身上，我获益良多。我特别要感谢 Mark，他热心帮助我校对整部书稿，并提出了宝贵意见。此外，我还要感谢 Mark Thomas 教授、Allan Walton 博士、Jenny Vitillo 博士、Dan Bull 博士、Eveline Weidner 博士、José Francisco Fernández 博士、Steve Tedds、Matt Beckner 以及其他人的帮助。我很幸运能在 Hiden Isochema 公司工作时获得他们的帮助。

假如没有 Manchester 大学的 Joule 图书馆和 John Rylands 大学图书馆为校外读者提供的电子期刊服务，这本书是不可能完成的。因此，我想感谢这一宝贵服务对本书的重要作用。此外，我想对 Springer 出版社的 Anthony Doyle 和 Claire Protherough 表示感谢，他们发起并指导了这本书的出版，耐心且专业的指导我完成了这本书的撰写工作。我尤其感谢 Salford 大学的 Keith Ross 教授将我引入了氢在材料中的行为这一研究领域以及我在 Salford 大学材料研究所他的研究组里学习时给予的指导和帮助。最后，我也要感谢我的父母在多年里给我的宝贵支持。

目 录

译者序

前言

致谢

第 1 章 引言	1
1.1 向氢能转变	1
1.2 技术壁垒	3
1.3 储氢技术	4
1.4 固态储存	6
1.5 材料的储氢性能	7
1.6 吸放氢测试	8
1.7 术语	10
1.8 总结	11
参考文献	12
第 2 章 潜在的储氢材料	14
2.1 微孔材料	14
2.1.1 碳	15
2.1.2 沸石类	17
2.1.3 金属有机框架	19
2.1.4 有机聚合物	21
2.2 间隙式氢化物	22
2.2.1 金属间化合物	23
2.2.2 固溶体合金	26
2.2.3 改性的二元氢化物	27
2.2.4 非晶和纳米合金	28
2.3 复杂氢化物	30
2.3.1 铝氢化物	30
2.3.2 氮化物、氨基化合物和亚氨基化合物	31
2.3.3 硼氢化物	32
2.3.4 过渡金属复杂氢化物	33
2.4 其他类型的材料	33
2.4.1 笼形包合物	34
2.4.2 离子液体	34
2.4.3 氢原子溢流机理的利用	35

2.4.4 有机和无机纳米管	35
2.5 总结	36
参考文献	38
第3章 材料的吸放氢性能	48
3.1 实际储存性能	48
3.1.1 可逆储氢容量	48
3.1.2 长期循环稳定性	57
3.1.3 气体杂质的抵抗力	59
3.1.4 易于活化	62
3.2 热力学性能	63
3.2.1 吸附焓	63
3.2.2 氢化物的生成和分解焓	66
3.3 动力学性能	68
3.3.1 氢吸附	68
3.3.2 氢吸收	69
3.4 等温模型	73
3.4.1 超临界氢吸附	73
3.4.2 氢吸收	77
3.5 动力学模型	78
3.5.1 表面渗透	80
3.5.2 氢扩散	82
3.5.3 相变	82
3.6 总结	83
参考文献	83
第4章 气态吸放氢测试技术	91
4.1 体积测试技术	91
4.1.1 测压法 (Sieverts 法)	92
4.1.2 其他体积法	94
4.1.3 动力学测试	96
4.2 重量测试技术	96
4.2.1 重量法	96
4.2.2 真空微天平	99
4.2.3 高压系统	100
4.2.4 其他重量法	101
4.3 热脱附	102
4.3.1 热重分析	102
4.3.2 热脱附谱	103
4.4 技术对比	103

4.5 总结	105
参考文献	105
第5章 辅助表征技术	108
5.1 热分析和量热测试	108
5.2 气体吸附测试	110
5.2.1 表面积测定	110
5.2.2 孔体积测定	111
5.2.3 孔尺寸分布测定	111
5.2.4 讨论	113
5.3 粉末衍射	117
5.3.1 中子	118
5.3.2 X射线衍射	120
5.3.3 小角散射	122
5.4 光谱法	123
5.4.1 非弹性中子散射	124
5.4.2 核磁共振	125
5.4.3 红外光谱	127
5.5 其他技术	128
5.6 总结	129
参考文献	130
第6章 实验事项	142
6.1 氢气的性质	142
6.1.1 压缩率	143
6.1.2 Joule-Thomson 效应	153
6.1.3 热导率	153
6.1.4 连续态、过渡态和自由分子态	154
6.1.5 热发散（热分子流）	154
6.1.6 气体纯度	155
6.2 材料的性质	156
6.2.1 样品体积、密度和重量	156
6.2.2 空气和湿度灵敏性	160
6.2.3 样品的处理历史	160
6.2.4 样品纯度	161
6.2.5 气体杂质吸收	162
6.3 常见的仪器问题	163
6.3.1 真空度和耐压能力的考虑	164
6.3.2 热稳定性和一致性	165
6.3.3 压力测试	166

6.3.4 温度测量	168
6.4 实验方法	168
6.4.1 样品除气和活化	168
6.4.2 平衡时间	169
6.5 体积法测试	170
6.5.1 热梯度	170
6.5.2 样品量和系统体积比	171
6.5.3 死体积校正	171
6.5.4 累积误差	172
6.5.5 泄漏	172
6.6 重量法测试	173
6.6.1 样品多少的考虑	173
6.6.2 浮力效应校正	173
6.6.3 天平的扰动	175
6.7 热脱附法测量	175
6.7.1 样品多少的考虑	176
6.7.2 升温速率	176
6.7.3 信号校正方法	176
6.8 总结	177
参考文献	177
第7章 结论	182
7.1 多实验室间合作研究	182
7.2 参比材料	186
7.3 测试准则	188
7.3.1 气体供应和仪器	188
7.3.2 有关样品的考虑	189
7.3.3 实验方法	189
7.3.4 数据简化	190
7.3.5 数据报道	190
7.4 研究展望	191
7.5 总结	192
参考文献	193

第 1 章 引 言

目前，寻找新型储氢材料备受科学界的广泛关注，其发展目标是获得一种能满足汽车交通领域实际储氢应用众多苛刻要求的材料，这主要包括可以轻质紧凑的储存大量氢气，能够快速充氢，经济、安全且易于大规模生产。

美国能源部（DOE）与汽车工业紧密合作，制定了车载储氢体系的性能指标，最常提及的目标是系统的重量储氢密度要超过 6wt% (2.0kWh kg^{-1})，这是 2010 年需要实现的目标^[1]，但后来降低到了 4.5wt% (1.5kWh kg^{-1})。在本书撰写过程中，2015 年的目标被重新确定为 5.5wt% (1.8kWh kg^{-1})。然而，除了高的重量储氢容量外，2015 年的目标还包括体积能量密度至少为 1.3kWh L^{-1} (0.04 kg L^{-1})；充氢时间少于 3.3min (1.5 kg min^{-1})；最低的循环寿命为 1500 次；操作压力在 3 ~ 100 个大气压 ($0.3 \sim 10.1\text{MPa}$)；储氢体系的净成本小于 2 美元 kWh^{-1} 。目前，尚未有一个已知的储氢体系能够满足上述所有指标。这一问题最有可能的解决方法就是利用固态储氢技术，因此，寻找合适的候选材料迫在眉睫。

在研究过程中，对于潜在储氢材料的性能表征是一个关键的因素。但由于较易引入误差，这也是一个表征技术不断发展的过程。因此，本书的主题就是如何确定这些性能参数。在引言部分，我们将介绍该方面的一些背景知识，诸如氢气作为能量载体的应用和储存方法以及用于储氢的固态材料。我们也将介绍气态吸氢的测试手段并简要讨论这些技术的准确性。本章的最后，我们定义了一些本书使用到的术语。

1.1 向氢能转变

目前，迈入一个氢经济时代，即向氢能转变^[2]，使得人们对潜在储氢材料表现出浓厚的兴趣，其想法是转变我们的运输系统，从以传统化石燃料为主导向以氢能为主导转变。如果上述转变成功，且氢气的制备主要是通过一些无碳排放和可持续的方法实现，那么就在缓解我们目前对石油的依赖、对环境所造成的负面效应方面迈出一大步。同时，这也将充分降低目前全球能源供应网络对于地缘政治不稳定的敏感性，并为化石燃料储量的不断消耗提供一个解决方案。

未来氢能源交通运输网络的核心是氢燃料电池^[3]。由燃料电池驱动的汽车产生的废弃物只有水，因此其另外一个明显的优势是能够消除石油内燃机（ICE）尾气排放所引发的有害和污染影响。燃料电池汽车，特别是燃料电池已经存在了很长

时间。1839 年，威尔士物理学家 Sir William Grove 制作了第一个燃料电池。在 20 世纪 50 年代末和 60 年代初，出现了第一辆燃料电池汽车^[4,5]。20 世纪中叶，太空应用对于高效和轻质能源的需求推动了燃料电池相关工作的发展，在这个领域，经济成本显然不是重要因素。然而，直到最近，氢燃料电池在家用交通工具中的应用所导致的技术进步促使我们离氢燃料未来更近了一步[⊖]。

随着 1973 年石油危机爆发，人们在 20 世纪 70 年代开始认真考虑大规模使用氢气作为交通工具燃料的想法，虽然大家的支持程度不一^[6,7]，但相关研究和开展工作一直延续到现在。1974 年，国际氢能协会（IAHE）成立，第二年，国际氢能杂志（IJHE）创刊^[8]。

20 世纪 90 年代，为了制造零排放汽车，汽车行业开始致力于发展氢燃料电池技术^[5]，这一举动毫无疑问有助于实现基于氢能的运输体系的实际应用。2003 年底，根据华盛顿突破科技研究院的报告，世界上至少 16 家主要的汽车制造商正积极研发燃料电池技术和燃料电池汽车^[9][⊖]。由于普遍认为氢能驱动的客车是一个实现燃料电池汽车商业化的有效途径，这使得相关的客车示范项目在世界范围内得以开展。大量以氢燃料电池驱动的轻重型交通工具发展起来，包括自行车、摩托车、高尔夫车、铲车、拖拉机和火车等，此外还包括船、潜艇和飞机。

自从 20 世纪 70 年代以来，政府和国际组织大力支持氢燃料电池技术的发展，通过实施各种提案和网络帮助向氢经济转变。1977 年，国际能源署（IEA）启动相关氢能计划^[11]。目前，该计划已包括了欧洲委员会（EC）在内的来自 21 个国家和地区的代表。2002 年，国际氢能协会联合在一起形成了推进氢能转变进程的伙伴关系（PATH）。第二年，为了“加快氢经济的转变”，氢经济国际伙伴关系（IPHE）确立。

鉴于该领域目前的研究水平和研发热点，政府和企业在该领域投入了大量资源；同时，对周围气候变化和能源安全以及成功向以氢能为基础的能源网络转变的可能性的关注也空前活跃[⊖]。然而，也存在一些障碍，它们阻止向氢经济过渡的转变，最低限度也是使其变得更加困难。

-
- ⊖ 氢气也可以用于内燃机汽车，但燃料的利用效率低于燃料电池，在这种情况下，只是增加了低密度氢气的储存问题。因此，氢气的使用主要集中在燃料电池上。
 - ⊖ 该报告总结了一些公司制定的燃料电池发展计划，如宝马、大发、戴姆勒克莱斯勒、菲亚特、福特、通用、本田、现代、马自达、三菱、尼桑、标志雪铁龙、雷诺、铃木、丰田和大众。Solomon 和 Banerjee^[7]也介绍了许多开展氢计划的公司。美国汽车协会（USCAR）LLC^[10]在最近的报告中指出，由于相关技术的进步和氢燃料电池汽车相比于非氢电动汽车技术所具有的巨大潜力，克莱斯勒、福特和通用公司联合倡议大力支持对氢燃料电池研究的持续资金投入。
 - ⊖ 需要指出的是，虽然氢经济的理念受到了越来越多的支持，但也不缺乏反对者^[12,13]。但此引言并不涵盖上述争论。

1.2 技术壁垒

向氢能转变的总体任务是非常艰巨的，这需要我们目前的能源供应网络和现在所使用的交通运输技术做出大范围的变化。虽然这些障碍并不都是技术层面的[⊖]，但主要技术问题的解决将为这一转变铺平道路。根据2004年美国国家研究委员会（NRC）和国家工程学院（NAE）的报道，要使氢燃料驱动汽车的广泛使用成为现实，四个技术和经济方面的挑战必须解决^[15]。第一个挑战是开发成本低、效益好、持久耐用、安全和环境友好的燃料电池和储氢体系。对此，车载储氢被认为是目前主要的“绊脚石”，这对于氢燃料电池在未来交通运输技术中的使用是至关重要的。其他三个挑战分别为：① 开发将氢气传输给轻型汽车所需的设备；② 降低从可再生能源制氢的成本；③ 捕获并储存使用煤气化制氢过程中所产生的CO₂副产物。同样的，美国能源部（US DOE）也提出我们面临的三大挑战，主要是改善储氢性能、降低制氢输氢成本，以及使燃料电池更加便宜且耐用^[16]。虽然这里只列出了两个例子，且均来自美国，但是其他关于氢能转变的研究和报道也承认车载储氢是主要的技术障碍之一^[17]。

除了与可持续的氢能基础设施相关的问题（制氢输氢、碳捕获和储存），燃料电池性能和储氢技术的显著改善将极大地促进氢经济的转变。我们首先简单回顾一下氢燃料电池，它在最近一段时间取得了长足的进展。目前，有很多类型的燃料电池，包括碱性、熔融碳酸盐、磷酸、质子交换膜及固体氧化物燃料电池^[4]。其中，主要是质子交换膜（PEM）燃料电池被考虑作为车载应用。这种类型的燃料电池也被称为聚合物膜燃料电池，其操作温度相对较低，且成本和性能正接近商业化应用所必须的要求。然而，这些电池的成本和耐久性仍然是一个问题。高成本主要来源于燃料电池的膜材料和贵金属催化剂的使用。虽然催化剂材料和膜制造仍然很昂贵，但通过更高的产量以及其他诸如催化剂的回收和循环利用等潜在途径^[18]，可以实现成本的大幅降低。耐久性，即使用过程中对性能衰减的抵抗力，是一个更加复杂和具有挑战性的问题。在燃料电池的使用过程中，许多实际因素导致了衰退的发生，包括载荷循环、启动/停止循环、冷启动和低温（低于冰点）操作以及燃料耗尽和燃料中杂质气体的出现。上述操作的负面影响包括膜的物理和化学衰减、催化剂铂的分解和烧结、碳（催化剂）载体的腐蚀。目前，许多关于燃料电池的耐久性和衰退方面的研究正在进行中^[19]。深刻理解膜、催化剂和催化剂载体的衰退机理也有助于燃料电池性能的全面改善。

⊖ 例如，根据戴姆勒克莱斯勒公司的Robertson和Beard^[14]的意见，“必须解决的一些诸如科学、工程、社会、消费者接受度、经济和政策问题是空前的”。