



INTRODUCTION TO ADVANCED  
HYDROGEN STORAGE MATERIALS

# 先进储氢材料导论

朱 敏 主编



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

# 先进储氢材料导论

朱 敏 主编

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书主要内容包括镁基合金储氢材料、配位氢化物储氢材料、金属-N-H体系储氢材料、氨硼烷及其衍生物储氢材料、金属有机框架(MOFs)与其价有机框架(COFs)储氢材料等高容量储氢材料,储氢材料的制备与表征,储氢材料的应用,既全面深入论述储氢材料特别是新发展的储氢材料的基础理论,也注重材料制备、表征与应用。本书全面系统地阐述先进储氢材料科学技术发展中的新技术、新成果、新产品和新理论,且全面提供各种储氢材料的主要物理和化学性能,具有很强的先进性、科学性和参考价值。

本书可供氢能、材料及其他相关行业领域的科研技术人员和学生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

先进储氢材料导论 / 宋敏主编. — 北京: 科学出版社, 2015. 6  
ISBN 978-7-03-044905-4

I. ①先… II. ①宋… III. ①储氢合金-研究 IV. ①TG139

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 124936 号

责任编辑: 周巧龙 杨莹辉 / 责任校对: 赵桂芬  
责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达欣艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2015 年 6 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2015 年 6 月第一次印刷 印张: 30 1/4 插页: 1

字数: 605 000

定价: 150.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## 序 一

1766年,英国物理学家和化学家卡文迪什用锌、铁、锡与盐酸或稀硫酸反应制出了氢气。他当时认为氢是金属中含有的“燃素”在溶于酸后释放出的“可燃空气”。有趣的是,如今我们正是利用这一“可燃空气”为火箭、新能源汽车、发动机、化学电池等提供燃料。

氢作为可再生二次能源的载体,在缓解化石能源减少、环境污染巨大压力的进程中,有望扮演极为重要的角色。近年来,世界发达国家已在氢的制取、储运、应用方面进行了大量的研发与工程化工作,并取得了可喜的进展。但是,现有储氢材料的技术性能尚不能满足车载氢源系统以及作为太阳能、风能、生物质能等可再生能源载体的要求。储氢技术依然是氢能发展的瓶颈,亟待取得突破。

当前,我国的固态储氢技术研发工作方兴未艾,其中973计划项目“新型高容量储氢材料的关键基础科学问题研究”,在新型储氢材料的设计理论、制备技术、表征方法以及催化/储氢机理等基础研究方面取得了重要进展,使我国储氢材料的研究水平步入国际先进行列。

该书叙述了该领域国内外研究的新进展以及我国科研人员所做的新贡献。其内容包括:①氢能的基本概念、地位和分类,重要储氢材料体系,包括储氢合金、配位氢化物、金属-氮-氢、氮硼烷、金属有机框架和共价有机框架,以及部分水解制氢材料;②储氢热力学和动力学的基本原理,储氢材料的先进制备技术与表征方法,以及储氢体系的结构与性能调控;③利用储氢材料作为储氢介质的系统集成技术,并对其实用性进行了深入的分析。

我相信该书的出版可进一步推动氢能知识和储氢技术的普及,同时也希望从事新能源教学与研究的读者们能从中得到有益的启发。

屠海仑

2014年8月

## 序 二

氢是结构最简单和最独特的化学元素，也是宇宙中分布最广、最丰富的元素。氢与其他元素的结合蕴含着广泛的物理和化学现象。氢的高能量密度和易于与其他能源相互转化的特性，赋予了氢作为能源载体的独特优势。早在 20 世纪 70 年代，在西方国家爆发的石油危机就引发了人们用氢替代石油作为汽车燃料的想法。

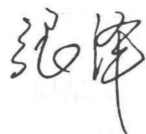
当前，人类社会的可持续发展面临日趋严重的化石能源枯竭和环境污染的双重压力。在这样的情况下，作为可再生新能源的重要成员，氢能可为这一问题提供解决方案。未来氢循环的图景是：通过太阳光催化水分解获取氢，或利用可再生新能源电解水制氢；再通过管道或集约式储氢罐将氢输运至氢燃料电池发电站；在燃料电池中氢和氧的电化学反应将氢能高效率地转换为电能，水是该过程的唯一产物。因此，氢能具有无与伦比的环保和可再生特性，这正是推动氢能作为未来新能源的最大动力。

但我们也应该清楚地认识到氢能的规模利用还任重道远，在制氢、储氢和氢应用三个方面仍面临技术、安全、经济等多方面的挑战。在储运环节中，由于氢的体积能量密度低，如何实现高效的储氢是关键制约瓶颈技术。基于储氢材料的固态储氢方式虽是一种相对安全的储氢技术，但现有储氢材料的储氢容量、工作温度、可逆性等性能指标，尚不能或同时满足车载氢燃料电池以及作为太阳能、风能等可再生能源的二次能源载体等应用要求，亟待取得突破。

在国家和地方政府特别是科技部 973 计划的支持下，“新型高容量储氢材料的关键基础科学问题研究”项目围绕储氢材料的关键基础科学问题，针对新型高容量储氢材料的设计理论、制备技术、表征方法以及催化/储氢机理等基础理论方面开展深入研究，在轻质储氢材料、低温高容量氨基氢化物、非可逆高容量化学氢化物等方面取得了一批重要的原创性成果。这些成果不仅推进了储氢材料在氢燃料电池中的实际应用，也使我国储氢材料的研究水平进入了国际领先行列。

该书介绍了近年来国内外在镁氢化物、铝氢化物、硼氢化物、氨基氢化物、有机框架材料等几类有重要应用前景的储氢材料所取得的最新进展。相信广大读者通

过阅读此书,一定会对储氢材料的历史和现状有一个清晰的认识,并从中了解到储氢材料研究的新方法、新理论与前沿技术。



2014年6月



## 前 言

能源是人类生存与发展的基础。储量有限的煤炭、石油和天然气等化石燃料是不可再生能源,其过度消耗不仅给大气和环境造成了严重污染,也使能源供给面临难以持续的前景,给生态系统和人类生存带来了严重损害和挑战。解决这一问题的根本出路是减少对化石能源的依赖和发展可替代的新能源。正因如此,开发利用可再生能源及其相关技术备受全球重视和支持。

利用太阳能、风能、水力能、生物质能、潮汐能、波浪能和地热能等组成的可再生能源是解决化石能源面临的困境的重要途径。在世界各国的共同努力下,可再生能源在能源体系中所占的比例不断提高。但上述可再生能源具有天然的局域性、时间性,需要合适的二次能源与之配合,以实现能源的储存和配送。在智能电网系统中,能源的储存和配送也十分重要,需要合适的能源储存方法实现“削峰填谷”的功能。氢能不仅能量密度高、可以实现大规模的储存,而且易于实现氢电、氢热转换,无污染。因此,氢能是匹配可再生一次能源的优质二次能源。正因如此,与氢能相关的基础和应用研究的国际竞争十分激烈。

氢能的规模应用涉及氢气的低成本制备、安全储运、高效利用方式等诸多科学与技术问题。本书涉及的储氢材料属于氢气的安全储运范围。目前国内已经出版了一些关于氢和氢能方面的书籍,但涉及储氢材料的不多,尤其是反映储氢材料研究最新进展的几乎没有。事实上,自20世纪90年代末以来,储氢材料的重点研究对象已从过渡族金属氢化物转变为以碱金属、碱土金属以及硼、氮等元素组成的轻质化合物。随着研究对象的转变,研究内容和研究方法与过去相比,虽有类似之处,但也有很大的不同。我们编写这本《先进储氢材料导论》的目的是希望能够全面地反映该领域已取得的新进展和发展趋势,同时也帮助读者更多更好地了解这些不同点。

全书共9章,第1章由华南理工大学朱敏编写,主要介绍氢能在新能源中的地位和作用、氢的存储技术、储氢材料的发展概况。第2章由北京大学辛恭标、杨懿智和李星国编写,主要介绍储氢材料的先进制备技术、储氢性能和微观结构分析表征方法。第3章由华南理工大学朱敏和安徽工业大学张庆安编写,主要介绍镁基储氢合金及其储氢特性,重点阐述采用合金化、纳米化、催化、多相复合等方法对镁

基合金的结构和储氢性能的调控。第4章由复旦大学孙大林和南开大学王一菁编写,主要介绍配位氢化物的制备、晶体结构及其物化性质;围绕金属铝氢化物和硼氢化物,重点阐述利用掺杂催化、尺寸效应、空间限域等方法改善其储氢性能。第5章由浙江大学潘洪革、刘永锋和高明霞编写,主要介绍基于金属-氮-氢体系的化合物合成、结构特征和储氢机理,重点阐述该类材料成分、结构和储氢性能的关系,以及调控性能的方法。第6章由桂林电子科技大学孙立贤、徐芬和北京大学李星国编写,主要介绍金属有机框架和共价有机框架两类储氢材料的制备表征、储氢原理、储氢性能及其发展前景。第7章由中国科学院大连化学物理研究所熊智涛、吴国涛和李墨编写,主要介绍氨硼烷及其衍生物的储氢应用基础,包括氨硼烷的合成、热解脱氢机理、热解产物再生,重点介绍如何调变氨硼烷及其衍生物的储氢热力学和动力学性能。第8章由中国科学院金属研究所王平和戴洪斌编写,主要介绍基于水解反应或水相条件下分解放氢的化学储氢体系,重点阐述硼氢化钠催化水解体系和铝/水体系的反应机理,以及影响放氢过程的要素和改善方法。第9章由北京有色金属研究总院叶建华和李志念编写,以储氢罐、热电联用系统及同位素分离为例,介绍基于储氢材料为工质的系统集成技术和示范应用。全书由华南理工大学朱敏统稿。

我国中央和地方政府对储氢材料研究高度重视,有力地推动了我国储氢材料的发展。在编写过程中,我们注重体现我国科研人员在储氢材料研究中所做出的重要贡献,注重展示具有我国自主知识产权的新方法、新材料、新技术。我们特别感谢科技部国家重点基础研究发展计划、国家高技术研究发展计划和国家自然科学基金委员会对该领域研究给予的长期支持。感谢科学出版社周巧龙编辑的热忱帮助。

在编写本书的过程中,我们尽量收集国内外的最新资料,力求客观准确。尽管如此,由于时间和水平有限,书中难免有误,恳请读者批评指正。

朱敏

2015年2月



# 目 录

序一  
序二  
前言

第 1 章 引言	1
1.1 概述	1
1.2 氢的基本性质	2
1.3 氢能与氢的储存	3
1.3.1 清洁能源系统	3
1.3.2 氢能	5
1.3.3 氢的储存	8
1.4 储氢材料	12
1.4.1 储氢材料发展概况	12
1.4.2 基于化学吸附机制的储氢材料	14
1.4.3 基于物理吸附机制的储氢材料	18
1.4.4 复合储氢材料	21
1.4.5 不可逆储氢材料	22
1.5 总结与展望	22
参考文献	24
第 2 章 储氢材料的制备与表征	28
2.1 概述	28
2.2 储氢材料的制备方法	29
2.2.1 熔炼法	29
2.2.2 电弧蒸发法	34
2.2.3 球磨法	38
2.2.4 气相反应法	41
2.2.5 固相反应法	47
2.2.6 溶液反应法	51
2.2.7 氢化燃烧合成+机械球磨法	54
2.2.8 其他方法	56
2.3 储氢材料的结构与性能表征	60

2.3.1	晶体结构与微观形态的表征 .....	60
2.3.2	储氢材料的热力学性能表征 .....	75
2.3.3	储氢材料的动力学性能表征 .....	81
2.3.4	储氢材料的其他性能表征方法 .....	85
2.4	总结与展望 .....	95
	参考文献 .....	96
<b>第3章</b>	<b>镁基合金储氢材料</b> .....	<b>101</b>
3.1	概述 .....	101
3.2	主要的 Mg 基储氢合金体系及其储氢特性 .....	102
3.2.1	Mg-H 系 .....	102
3.2.2	Mg-TM-H 系 .....	104
3.2.3	Mg-RE-H 系 .....	109
3.2.4	Mg-TM-RE-H 系 .....	113
3.2.5	其他 Mg 基体系 .....	118
3.3	Mg 基储氢合金的热力学与动力学调控 .....	121
3.3.1	合金化 .....	121
3.3.2	纳米化 .....	124
3.3.3	催化 .....	129
3.3.4	多相复合 .....	135
3.3.5	改变反应路径 .....	140
3.4	Mg 基储氢电极合金 .....	143
3.4.1	Mg-Ni 储氢电极合金 .....	144
3.4.2	RE-Mg-Ni 系储氢电极合金 .....	146
3.5	总结与展望 .....	149
	参考文献 .....	149
<b>第4章</b>	<b>配位氢化物储氢材料</b> .....	<b>162</b>
4.1	概述 .....	162
4.2	配位氢化物的分类 .....	162
4.3	铝氢化物储氢材料 .....	163
4.3.1	铝氢化物的制备与合成 .....	163
4.3.2	铝氢化物的物化性质与晶体结构 .....	165
4.3.3	铝氢化物的吸/放氢特性 .....	168
4.3.4	铝氢化物储氢性能的调制 .....	175
4.4	硼氢化物储氢材料 .....	203
4.4.1	硼氢化物的制备与合成 .....	204

4.4.2	硼化物的物化性质和晶体结构	205
4.4.3	硼化物的吸/放氢特性	212
4.4.4	硼化物储氢性能的调制	216
4.5	总结与展望	228
	参考文献	229
<b>第5章</b>	<b>金属-N-H体系储氢材料</b>	<b>245</b>
5.1	概述	245
5.2	金属-N-H体系储氢材料的基本性质与储氢机理	246
5.2.1	金属-N-H体系储氢材料的结构特征	246
5.2.2	金属-N-H体系储氢材料的制备	252
5.2.3	金属-N-H体系储氢材料的吸/放氢机理	254
5.3	金属-N-H体系储氢材料的储氢行为	259
5.3.1	二元体系	259
5.3.2	三元体系	263
5.3.3	多元体系	271
5.4	Li-Mg-N-H体系储氢材料的性能改善与调控	272
5.4.1	成分调控的影响	272
5.4.2	添加剂的影响	275
5.4.3	颗粒尺寸的影响	281
5.5	总结与展望	283
	参考文献	283
<b>第6章</b>	<b>金属有机框架与共价有机框架储氢材料</b>	<b>293</b>
6.1	概述	293
6.1.1	MOFs与COFs材料及在储氢应用中的发展	293
6.1.2	MOFs的合成方法	294
6.1.3	MOFs的结构与表征	296
6.2	MOFs与COFs材料的储氢原理	298
6.2.1	MOFs与COFs材料的储氢机理	298
6.2.2	MOFs与COFs储氢性能的影响因素	299
6.3	MOFs与COFs材料的储氢性能	307
6.3.1	基于羧酸类配体MOFs材料的储氢性能	307
6.3.2	基于多氮唑类配体MOFs材料的储氢性能	311
6.3.3	混合配体MOFs材料的储氢性能	314
6.3.4	COFs材料的储氢性能	320
6.4	总结与展望	325

参考文献	326
<b>第 7 章 氨硼烷及其衍生物储氢材料</b>	333
7.1 氨硼烷储氢材料	333
7.1.1 氨硼烷的制备和晶体结构	333
7.1.2 氨硼烷热分解放氢反应机理	335
7.1.3 改善氨硼烷热分解放氢性能的技术途径	337
7.1.4 氨硼烷再生	346
7.2 金属氨基硼烷储氢材料	349
7.2.1 金属氨基硼烷的制备	349
7.2.2 金属氨基硼烷晶体结构和放氢性能	350
7.2.3 金属氨基硼烷的放氢反应机理和再生	361
7.3 金属氨基硼烷氨合物储氢材料	362
7.3.1 锂氨基硼烷氨合物	363
7.3.2 钙氨基硼烷氨合物	363
7.3.3 镁氨基硼烷氨合物	366
7.4 总结与展望	368
参考文献	369
<b>第 8 章 可控化学制氢</b>	375
8.1 概述	375
8.2 硼氢化钠催化水解制氢	376
8.2.1 硼氢化钠水解反应催化剂	377
8.2.2 硼氢化钠催化水解反应动力学	380
8.2.3 硼氢化钠催化水解反应机理	386
8.2.4 硼氢化钠水解反应副产物再生技术	388
8.2.5 硼氢化钠可控水解制氢系统研制	389
8.3 铝/水反应可控制氢体系	392
8.3.1 铝/水反应机理	392
8.3.2 铝/水反应动力学的改善方法	393
8.3.3 铝/水反应副产物再生	398
8.3.4 铝/水反应可控制氢系统及其应用	398
8.4 其他化学氢化物水解/分解制氢体系	401
8.4.1 氢化镁水解制氢	401
8.4.2 氨硼烷催化水解制氢	403
8.4.3 水合肼催化分解制氢	406
8.4.4 甲酸催化分解制氢	411

8.5 总结与展望 .....	415
参考文献 .....	415
<b>第9章 储氢材料的应用</b> .....	<b>428</b>
9.1 概述 .....	428
9.2 储氢材料应用 .....	428
9.2.1 二次电池中的应用 .....	428
9.2.2 高真空获得 .....	429
9.2.3 氢气压缩与氢同位素分离 .....	430
9.2.4 氢气回收与纯化 .....	430
9.2.5 相变储热 .....	431
9.2.6 催化反应 .....	431
9.3 可逆固态储氢系统类型 .....	431
9.3.1 简单圆柱形固态储氢系统 .....	432
9.3.2 外置翅片空气换热型固态储氢系统 .....	432
9.3.3 内部换热型固态储氢系统 .....	434
9.3.4 外置换热型固态储氢系统 .....	434
9.3.5 储氢材料/高压混合储氢系统 .....	436
9.3.6 轻质储氢材料固态储氢系统 .....	437
9.4 可逆固态储氢系统设计 .....	439
9.4.1 储氢系统床体传热性能的改善 .....	439
9.4.2 储氢系统性能计算模拟优化 .....	440
9.5 可逆固态储氢系统典型应用 .....	447
9.6 非可逆储氢系统及应用 .....	450
9.6.1 $\text{NaBH}_4$ 水解制氢储氢系统 .....	450
9.6.2 铝水反应制氢储氢技术 .....	452
参考文献 .....	453
<b>附录一 储氢材料常用单位及换算表</b> .....	<b>457</b>
<b>附录二 储氢材料数据库</b> .....	<b>461</b>
<b>中英文对照主题词</b> .....	<b>462</b>
<b>索引</b> .....	<b>467</b>
<b>彩图</b>	

# 第 1 章 引 言

## 1.1 概 述

1766 年英国科学家卡文迪什(H. Cavendish)收集到铁、锌与硫酸反应产生的气体,并发现该气体与空气燃爆,与空气的  $1/5$  转化成水。这实际上非常准确地描述了氢气与氧气燃烧生成水的反应,但可惜的是卡文迪什受到燃素学说的局限,认为那个气体是来自金属中的燃素,未能正确指出这是由酸中产生的氢气。11 年后,法国化学家拉瓦锡(A. Lavoisier)指出可燃气体是水的一部分,并将之命名为氢(hydrogen)<sup>[1]</sup>。氢不仅广泛存在于各种与人类生活密切相关的化合物中,如水、碳氢化合物等,也是大量使用的重要工业原料。

由于氢具有很高的能量密度,用作燃料是其重要的用途。特别是自 20 世纪 70 年代发生石油危机以来,大量使用化石能源引起资源短缺的问题,这一问题得到了能源严重依赖进口的发达国家的高度重视。进入 21 世纪以来,大量使用化石能源带来的污染和温室气体排放等环境问题日趋突出。这两方面的原因极大地刺激并推动了太阳能、风能、地热、潮汐、生物质等清洁可再生能源的发展。这些清洁的可再生一次能源具有不稳定、时间局限、地域局限等特点,需用合适的二次能源载体对它们进行储存和输出。氢不仅能量密度高,且燃烧的产物是水,是十分理想的二次能源载体。但是氢能的规模利用必须解决氢的制取、储存与运输、氢能转换等关键技术。对这些关键技术的研究受到了世界各发达国家的广泛重视,在过去几十年各发达国家和地区纷纷推出研究计划和示范项目进行推进。如美国能源部(Department of Energy, DOE)的“氢燃料电池项目”(Hydrogen and Fuel Cells Program),欧盟的第六和第七研究框架中的氢燃料电池平台计划,日本的“日光计划”和“新日光计划”中的氢能及燃料电池的基础和应用研究项目,我国的“973 计划”、“863 计划”中的燃料电池、氢能专项。

发展高性能的储氢材料是解决氢的储存与运输的重要途径,各国科学家已为此努力了近 50 年,并取得了巨大的进展。一些储氢材料已得到广泛应用,有力地推动了氢能的利用。本章简要介绍氢的基本性质、氢能与储氢材料。

## 1.2 氢的基本性质

氢元素位于元素周期表之首,是最轻的元素,其相对原子质量为 1.008。氢在地球中的储量丰富,是自然界分布最广的元素之一,它在地壳中的丰度以质量计为 0.76%,如以原子分数计,则为 17%<sup>[2]</sup>。氢主要存在于水和大气中。氢共有三个同位素,即氕、氘、氚,其中氕和氘为稳定的同位素,丰度分别为 99.984% 和 0.0156%,氚为放射性同位素。氢原子的玻尔半径仅为 0.053nm,约为氧原子的二分之一。因此,氢原子易存在于固体材料的晶格间隙中,也易于在固体中扩散。例如,室温条件下氢在 Pd 中的扩散系数是  $2.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>[3]</sup>,而氧仅是  $1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>[4]</sup>。这种情况实际上可看成是对氢透过而对氧不透过。利用这种特性可进行氢分离或对氧活性高的储氢材料进行抗氧化保护,如在镁的表面包覆一层仅 20nm 的 Pd,该包覆层氢可容易穿透,而氧难以穿透,这样可保证镁与氢反应,同时避免了镁被氧化<sup>[5]</sup>。另外,金属中的氢对其力学性能也有显著的影响,由氢引起的金属氢脆就是最典型的例子<sup>[6]</sup>。

氢原子仅有一个核外电子,既可失去电子,也可得到电子,因此,氢的化学性质十分活泼,几乎可与除惰性气体之外的周期表中所有元素发生反应。氢可以正氢( $\text{H}^+$ )、负氢( $\text{H}^-$ )和原子氢( $\text{H}^0$ )的状态存在。原子氢与金属或合金以金属键结合,形成金属氢化物,如  $\text{PdH}_{0.7}$ 、 $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  等。负氢与众多金属以离子键形式结合形成离子化合物,如  $\text{LiH}$ 、 $\text{MgH}_2$ 、 $\text{AlH}_3$  等,这些氢化物构成储氢材料的重要来源。此外,氢与许多元素反应,形成共价键型的化合物,如各种碳氢化合物,其中如甲烷( $\text{CH}_4$ )、乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )是目前使用的重要燃料或燃料的组成部分。此外,还有一些复杂的化合物由多个含氢基团构成,有的基团中氢为正氢,有的为负氢,如  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  的  $\text{NH}_3$  基团中氢为正氢,而在  $\text{BH}_3$  基团中氢为负氢。这类复杂的化合物也是储氢材料的重要基础物质。

纯氢通常以气态方式存在,即两个氢原子结合生成一个氢分子( $\text{H}_2$ )。标准状态下氢气的密度为  $0.0899\text{kg}/\text{m}^3$ 。图 1-1 是纯氢的相图。由图可见,氢气在一个标准大气压(即  $101.325\text{kPa}$ )下需冷却到  $-252.7^\circ\text{C}$  ( $20.3\text{K}$ ) 的低温下才能转变成液态,液氢的密度是  $70.8\text{kg}/\text{m}^3$ 。将标准状态的氢气转变为液氢消耗的功为  $15.2\text{kWh}/\text{kg}$ ,这约占到了氢气燃烧产生能量的二分之一。而得到固态氢则需要  $-262^\circ\text{C}$  的苛刻条件。按氢的电子结构特点,固态氢应有金属特性,因此又称金属氢。理论预测金属氢应具有高温超导等特性<sup>[7]</sup>。但由于金属氢存在的条件太苛刻,研究金属氢十分困难。最近李新征等通过理论计算提出由于氢原子核本身的核量子效应<sup>[8]</sup>,在  $900 \sim 1200\text{GPa}$  压力下,氢可能以一种低温金属液体的形式存在。



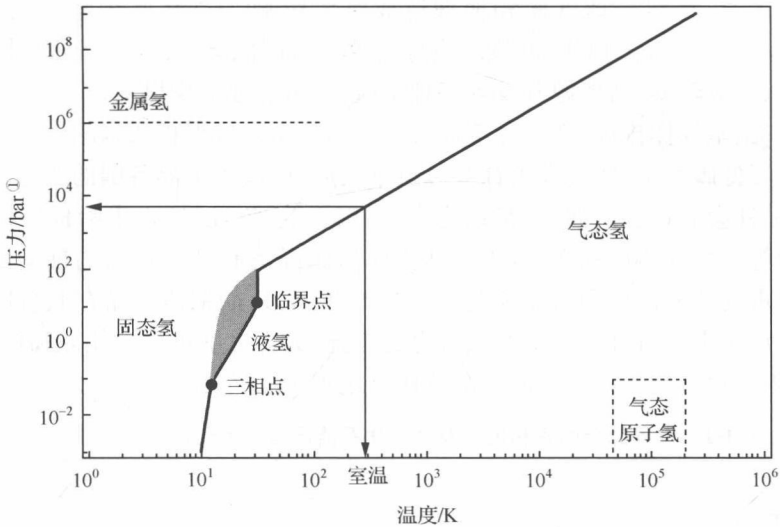


图 1-1 氢的温度压力相图

## 1.3 氢能与氢的储存

### 1.3.1 清洁能源系统

能源是人类生产和社会活动的基本保障。随着人类社会经济的发展,能源的消耗量不断增加,特别是 18 世纪工业革命之后,人类社会对煤炭、石油、天然气等化石能源的消耗急剧增加。化石能源的大量使用产生了两方面的问题:一是环境污染问题,二是能源资源枯竭的问题。

以煤炭和石油为主的化石能源的使用会排放大量的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  等污染物,造成过量温室气体排放、酸雨、雾霾等一系列的环境问题。据估算,每燃烧 1t 标准煤,会排放 2419kg  $\text{CO}_2$ 。而随着地球人口的增加和生活水平的提高,能源的消耗量还将持续增加。表 1-1 是目前和预测的化石能源年消耗量<sup>[9]</sup>。显然,随着化石能源消耗量的不断增加,大气中  $\text{CO}_2$  含量的变化也不断增加,特别是近年来呈加速增长的趋势。从最后一个冰河期结束到工业革命开始前,地球  $\text{CO}_2$  的体积分数基本保持在 0.027%,地球的气温也比较稳定。18 世纪工业革命以来,这一状况发生了明显的变化,21 世纪初,其体积分数约为 0.038%。据有关气候模型的研究,当  $\text{CO}_2$  体积分数达到约 0.045% 时,地球的气温将比 0.027% 时上升约  $2^\circ\text{C}$ ,这将对社会生产和生活带来紊乱和干扰,近年来极端天气频发可能与此有关。如果地球

① bar 为非法定计量单位,1bar=100kPa。

气温继续上升,将对全球气候和地理造成巨大影响<sup>[10]</sup>。在此形势下,低碳经济(low carbon economy, LCE)的概念应势而生。所谓低碳经济是指通过技术创新、制度创新、产业转型、新能源开发等多种手段,尽可能地减少煤炭、石油等高碳能源消耗,减少温室气体排放,达到经济社会发展与生态环境保护双赢的一种经济发展形态。发展低碳经济,实现人类社会可持续发展,已成为世界各国的普遍共识。近年来,国际社会制订了诸如《京都议定书》(1997年12月)、《哥本哈根协议》(2009年12月)等一系列协议和文件,为全球迈向低碳经济起到了积极的推动作用。我国也十分重视环境保护和新能源发展。2009年9月,胡锦涛主席在联合国气候变化峰会上承诺中国将进一步采取强有力的措施,大力发展可再生能源和核能,争取到2020年非化石能源占一次能源消费比例达到15%左右。

表 1-1 世界部分国家和地区及全球化石能源消耗量(百万吨油当量)<sup>[9]</sup>

	1980年	2000年	2007年	2015年	2030年
中国	603	1 105	1 970	2 783	3 827
美国	1 802	2 280	2 337	2 291	2 396
欧盟		1 684	1 757	1 711	1 781
俄罗斯		611	665	700	812
印度	207	457	595	764	1 287
日本	345	518	514	489	488
非洲	274	499	630	716	873
拉丁美洲	292	457	551	633	816
全球	7 228	10 018	12 013	13 488	16 790

另外,随着化石能源的大量消耗,资源供给与需求的矛盾将日益突出,乃至人类的社会经济发展难以为继。近年来,在世界上许多国家和地区间频发冲突,究根寻源与争夺和控制能源有关。因此,发展可持续的清洁能源具有十分重要的意义。应当指出的是,世界各国也积极开发各种新的油气资源,如页岩气、可燃冰等。据估计页岩气储量高达250万亿 $\text{m}^3$ ,美国已大量开采使用这种资源。可燃冰(又称天然气水合物)存在于深海底部,储量极为丰富,是未来洁净的新能源。

可持续的清洁能源应满足资源丰富、清洁无污染、易于获取等要求。目前水电、太阳能、风能、地热、潮汐能、生物质等都是受到高度重视并得到大力开发的清洁能源。以太阳能为例,太阳每秒钟辐照到地球表面的能量约为 $1.73 \times 10^{17} \text{J}$ ,折合600万t标准煤,全年辐照能量达到 $1.51 \times 10^{18} \text{kWh}$ 。因此,辐照到地球的太阳能即使只有1%加以利用,也足可满足现在世界能源的需求。太阳能取之不尽,又无污染排放。同样,风能也是清洁可持续的能源。我国可利用风能资源总量约为10亿kW,接近我国现有发电装机总容量12.5亿kW。丰富的清洁能源将在未来能源战略中占有不可替代的地位。世界各发达国家无不在其能源发展计划中把清