

CHUQING JISHU YU CAILIAO

# 储氢技术与材料

蔡颖 许剑轶 胡锋 赵鑫 编著

非外借



化学工业出版社

CHUQING JISHU YU CAILIAO

# 储氢技术与材料

蔡颖 许剑轶 胡锋 赵鑫 编著



化学工业出版社

·北京·

氢能被誉为 21 世纪能源,其开发和储运成为世界能源领域的研究热点。《储氢技术与材料》详细介绍了多种储氢材料的制造、性能以及吸氢和脱氢过程与控制。

本书适宜从事新能源领域工作的技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

储氢技术与材料/蔡颖等编著. —北京:化学工业出版社, 2018. 10

ISBN 978-7-122-32793-2

I. ①储… II. ①蔡… III. ①储氢合金  
IV. ①TG139

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 179557 号

责任编辑:邢涛

文字编辑:陈雨

责任校对:王鹏飞

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印装:河北鹏润印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 17 $\frac{1}{4}$  字数 338 千字 2018 年 11 月第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究



# 前言



现代文明生活的各个方面，无不与能源联系在一起，机器的运转、车辆的行驶、卫星的发射、电信的畅通，乃至日常生活中的衣食住行，都离不开能源。当前的严重问题是作为主要能源的天然气、石油和煤炭由于长期大量开采而面临枯竭的危险。面对越来越严重的环境污染及能源危机，人类面临的紧迫任务是开发非污染而且能够再生的新能源。在诸多新能源中，氢能占有非常重要的位置。氢是一种高发热值、资源丰富的燃料，同时氢燃烧以后生成水，不污染环境，是一种非常干净的燃料；氢还具有易于长期储存、运输过程中无能量损耗及用途广泛等特点，所以说，氢是理想的二次能源，国际社会将其视为 21 世纪的绿色能源和战略能源。氢能经济已被美国、欧盟、日本、中国等国家及地区列入发展规划，并投入巨资进行氢能相关技术研发，以期在未来氢经济社会占据主动权。

面对这一备受关注、发展迅猛的新兴领域，学习以及总结其最新研究成果是十分必要的。鉴于此，笔者编写了此书，以期对读者有所帮助。全书共分 7 章，由蔡颖等共同编写。其中，第 1 章由蔡颖执笔；第 2 章，第 4 章 4.2 节的 4.2.2、4.3 节~4.7 节以及第 5 章由许剑轶执笔；第 3 章，第 4 章 4.2 节的 4.2.4 以及第 7 章由胡锋执笔；第 4 章 4.1 节，4.2 节的 4.2.1、4.2.3、4.2.5、4.2.6，4.8 节和第 6 章由赵鑫执笔；全书由蔡颖和许剑轶定稿。

本书可作为材料专业尤其是储氢材料相关行业技术人员的参考书籍，亦可作为高等院校相关专业教学参考书。

本书在编写过程中参考了部分文献，谨此对这些文献作者表示深深的谢意。由于编者水平有限，再加上储氢材料是一门正在发展的新材料，所涉及范围极广，书中不足之处恳请读者批评指正。

蔡颖

2018 年 5 月



1.1	概述 .....	1
1.2	氢能 .....	4
1.2.1	氢的一般性质 .....	4
1.2.2	氢的化合物 .....	6
1.3	氢能的特点 .....	8
1.4	氢气的制备与纯化 .....	11
1.4.1	氢气的制备 .....	11
1.4.2	氢气的纯化 .....	23
1.5	氢气的储存 .....	24
1.5.1	气态储存 .....	25
1.5.2	液化储存 .....	26
1.5.3	固态储存 .....	26
1.6	氢气的运输 .....	27
1.6.1	气氢 (GH <sub>2</sub> ) 输送 .....	27
1.6.2	液氢 (LH <sub>2</sub> ) 输送 .....	28
1.6.3	固氢 (SH <sub>2</sub> ) 输送 .....	28
1.7	氢能经济竞争发展态势 .....	29
1.8	氢能的应用 .....	33
1.8.1	直接燃烧 .....	33
1.8.2	氢燃料电池 .....	34
1.8.3	核聚变 .....	36
	参考文献 .....	36
	阅读资料 .....	38

2.1	储氢材料的定义 .....	44
2.2	对储氢材料的要求 .....	45

第 3 章

2.3 储氢材料的分类 .....	47
2.4 储氢材料的吸氢原理 .....	54
参考文献 .....	55
阅读资料 .....	57

储氢材料的研究方法

60

3.1 简介 .....	60
3.2 表征 .....	60
3.2.1 X射线衍射分析 .....	60
3.2.2 透射电镜分析 .....	63
3.2.3 扫描电镜分析 .....	65
3.3 储氢性能测试 .....	69
3.3.1 压力-组成-温度 (PCT) 曲线 .....	69
3.3.2 电化学放电容量测试 .....	74
3.3.3 电化学循环寿命测试 .....	76
3.3.4 高倍率放电性能测试 .....	77
3.3.5 交流阻抗测试 .....	78
3.3.6 动电位极化测试 .....	80
3.3.7 恒电位阶跃放电测试 .....	81
3.4 吸/放氢反应的热力学和动力学 .....	82
3.4.1 吸/放氢反应热力学研究 .....	82
3.4.2 吸/放氢反应动力学研究 .....	84
参考文献 .....	89

第 4 章

储氢合金

93

4.1 金属储氢原理 .....	93
4.1.1 离子型或类盐型氢化物 .....	93
4.1.2 金属型氢化物 .....	94
4.1.3 共价型或分子型氢化物 .....	94
4.2 储氢合金的分类 .....	95
4.2.1 简介 .....	95
4.2.2 稀土系 AB <sub>5</sub> 型储氢合金 .....	97
4.2.3 AB <sub>2</sub> 型 laves 相合金 .....	105
4.2.4 Mg 系储氢合金 .....	105
4.2.5 钒系固溶体合金 .....	133

4.2.6	新型稀土-镁-镍 (RE-Mg-Ni) 系储氢合金 .....	134
4.3	储氢合金的制备 .....	136
4.3.1	稀土储氢合金常用原料 .....	136
4.3.2	合金的制取工艺及设备 .....	139
4.4	储氢合金的热处理技术 .....	149
4.5	稀土储氢合金的制粉技术 .....	150
4.5.1	干式球磨制粉技术 .....	150
4.5.2	湿式球磨制粉技术 .....	151
4.5.3	合金氢化制粉 .....	151
4.6	稀土储氢合金的表面处理 .....	152
4.6.1	表面包覆金属膜 .....	153
4.6.2	储氢合金的碱液处理 .....	154
4.6.3	储氢合金的酸处理 .....	155
4.6.4	储氢合金的氟化处理 .....	156
4.6.5	表面高分子修饰处理 .....	157
4.6.6	其他表面处理方法 .....	157
4.7	储氢合金粉的包装 .....	158
4.8	储氢合金的应用 .....	159
4.8.1	镍/金属氢化物 (Ni/MH) 电池 .....	159
4.8.2	氢的存储与运输 .....	159
4.8.3	氢的回收、分离、净化 .....	160
4.8.4	热能系统及其他领域的应用 .....	160
	参考文献 .....	161

5.1	吸附理论基础 .....	167
5.1.1	物理吸附理论基础 .....	169
5.1.2	化学吸附理论基础 .....	173
5.2	活性炭储氢材料 .....	173
5.2.1	活性炭结构及特性 .....	174
5.2.2	活性炭制备方法 .....	178
5.2.3	活性炭储氢性能研究 .....	190
5.3	活性炭纤维储氢材料 .....	193
5.3.1	活性炭纤维结构及其特性 .....	193

5.3.2	活性炭纤维制备工艺	195
5.3.3	活性炭纤维储氢研究	198
5.4	碳纳米纤维储氢材料	198
5.5	C <sub>60</sub> 富勒烯储氢材料	200
5.5.1	C <sub>60</sub> 富勒烯的结构及特性	200
5.5.2	C <sub>60</sub> 富勒烯的制备及分离提纯	201
5.5.3	C <sub>60</sub> 富勒烯储氢研究	204
5.6	碳纳米管储氢材料	205
5.6.1	碳纳米管的结构及特性	206
5.6.2	碳纳米管的制备及纯化	207
5.6.3	碳纳米管储氢	214
5.7	石墨烯储氢材料	222
5.7.1	石墨烯的结构及特性	222
5.7.2	石墨烯的制备	224
5.7.3	石墨烯的储氢研究现状	227
	参考文献	227

6.1	轻金属-B-H 化合物储氢	231
6.1.1	LiBH <sub>4</sub> 的合成	232
6.1.2	LiBH <sub>4</sub> 的结构变化	233
6.1.3	LiBH <sub>4</sub> 的吸/放氢反应	236
6.1.4	LiBH <sub>4</sub> 储氢性能的改性研究	237
6.2	轻金属-Al-H 化合物储氢	239
6.2.1	NaAlH <sub>4</sub> 的合成	239
6.2.2	NaAlH <sub>4</sub> 的结构特征	240
6.2.3	NaAlH <sub>4</sub> 的储氢原理	241
6.2.4	NaAlH <sub>4</sub> 的改性研究	241
6.3	M-N-H 化合物储氢	244
6.3.1	LiNH <sub>2</sub> 的结构	244
6.3.2	Li-N-H 体系储氢性能的研究	245
6.3.3	Li <sub>2</sub> Mg(NH) <sub>2</sub> 的结构	246
6.3.4	金属-N-H 化合物的储氢机理	247
6.3.5	金属-N-H 化合物的储氢性能调控	248
6.4	氨硼烷类化合物储氢	251



6.4.1	$\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 性质和分子结构 .....	252
6.4.2	$\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 热解制氢 .....	252
6.4.3	$\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 水解制氢 .....	254
	参考文献 .....	256

7.1	有机液体储氢的原理、研究目的及尚存在的技术难题 .....	259
7.1.1	原理 .....	259
7.1.2	该技术的技术难题 .....	262
7.1.3	目前研究的目标 .....	262
7.2	有机液体储氢材料的特点 .....	262
7.3	有机液体储氢材料的种类 .....	263
7.3.1	苯及环己烷 .....	263
7.3.2	甲苯与甲基环己烷 .....	264
7.3.3	十氢化萘 .....	265
7.3.4	咪唑 .....	265
7.3.5	乙基咪唑 .....	266
7.4	吸/脱氢催化剂 .....	269
7.4.1	吸氢催化剂 .....	269
7.4.2	脱氢催化剂 .....	270
	参考文献 .....	272

# ≡ 第 1 章 ≡

---

## 绪 论

能源是人类社会赖以生存和发展的重要物质基础。在人类的社会发展历程中,能源与人类的生产、生活息息相关,人类社会科技的每一次重大进步、经济的迅速发展,都伴随着能源的改进和更替,开发和利用能源资源始终贯穿于社会文明发展的全过程。特别是在当代社会,人类与能源的关系比以往任何时候都更加重要,无论是人们的基本活动(衣、食、住、行),还是人们的文化、娱乐、发展等方方面面均与能源密不可分。人类社会没有了能源,经济、社会的发展就会停滞不前,甚至出现倒退,人类社会离不开能源,就像人类离不开空气、水、粮食一样重要。

### 1.1 概述

究竟什么是“能源”呢?能源又称为能量资源或能源资源(energy sources),其本意是指能量的来源。现在,我们用这个词不是指它的本意,而是指在自然界中能够直接取得或者通过加工、转换而取得有用能的各种资源,这些资源可以使我们在生产和生活过程中得以利用。简单地说,就是产生人类所需光、电、热等任意形式能量的物质的统称。所谓能量,就是物质能够做功的能力。例如,钢铁冶炼需要热能;移动物体、开动各种车辆需要机械能;各种电机和电器设备,它们在工作时需要消耗电能等。这些主要的能量形式在我们的生活和生产中普遍使用,不过呈现的形式不同。

目前,已经被人类认识、开发利用的能源种类繁多,从不同角度出發,有多种分类方法。如,从能源产生出发,可以分为一次能源和二次能源。前者是指在自然界现成存在的能源,如煤炭、石油、天然气、水能等,即天然能源。一次能源又分为可再生能源(水能、风能及生物质能)和非再生能源(煤炭、石油、天然气、核能等),其中,煤炭、石油和天然气三种能源是一次能源的核心,它们

是全球能源的基础；除此以外，太阳能、风能、地热能和氢能等可再生能源也被包括在一次能源的范围内。非再生能源又称为次级能源或人工能源，是指由一次能源直接或间接加工转换成其他种类和形式的能量资源，例如：电力、煤气、汽油、柴油、焦炭、洁净煤、激光和沼气等能源都属于二次能源。二次能源又可以分为过程性能源和含能体能源。从能源性质出发，可以分为燃料型能源和非燃料型能源。人类最早使用的燃料木材以及后来用的各种化石燃料，如煤炭、石油、天然气等属于燃料型能源。而太阳能、氢能、风能、潮汐能等属于非燃料型能源，由于这些非燃料型能源目前仍处在研究和开发利用初期，所以又称为新能源。根据能源消耗后是否造成环境污染可分为污染型能源和清洁型能源，污染型能源包括煤炭、石油等，清洁型能源包括水力、电力、太阳能、风能以及核能等。

能源存在于自然界，并随着人类智力的发展而不断被发现、被开发，又强有力地推动了人类文明的发展。人类从一诞生就与能源密不可分，可以说，整个人类社会发展史其实就是争夺和利用能源的发展史。

在能源的利用史上，就其划时代性革命转折而言，主要有三大转换：第一次是煤炭取代木材等成为主要能源；第二次是石油取代煤炭而居于主导地位；第三次是目前正在出现的向多能结构的过渡，这一转换现在还没有完成。人类利用能源的历史大致经历了柴草、煤炭、石油三个能源时期。火的使用，使人类第一次支配了一种自然力，从而使人类和动物界彻底分开。火的发现和利用是人类有意识利用能源的开始，也是人类文化的起源。随着火进入家庭，形成“刀耕火种”原始农业的主要技术。此后经过无数次实践活动，人类掌握了用火冶炼金属的方法。标志着人类从石器时代进入铜器时代，然后是铁器时代。正是在火的光辉照耀下，人类才迈开了大发展的步伐。由于人类用火这种新的能源改善了人类环境，也促进了人类的生存和发展，所以希腊神话中把人和上帝称为“一样的角色”。人是造物者，是革新者，是人类世界和人自己的改造者。但是，当时人类还没有掌握把热能变成机械能的技巧，因此，柴草并不能产生动力。从茹毛饮血的原始社会到漫长的奴隶社会、封建社会，人力和畜力是生产的主要动力。风力和水力的利用，使人类找到了可以代替人力和畜力的新能源。随着生产的发展，社会需要的热能和动力越来越多。而柴草、风力、水力所提供的能量受到许多条件的限制而不能大规模使用。

人类对火的利用，一直延续到前资本主义时期，木材是当时的主要燃料。随着文明发展，生活水平提高，人口增多，对木材的需求出现了供不应求的局面。16世纪发生于欧洲的“木材危机”，曾使欧洲文明一度出现停滞局面，迫使人们用煤代替木材作为主要能源。煤炭这种新兴矿物质燃料能源的开采使用，引起社会生产力、生产技术、生产结构一系列变革。煤的发现，提供了大量热能；风车

和水车的制作，积累了机械制造的丰富经验；于是，两者结合起来，蒸汽机出现了。蒸汽机的使用，不但奠定了各国工业化的基础，也开辟了人类利用矿物燃料作动力的新时代。但是，蒸汽机十分笨重，效率又低，无法在轻便的运输工具如汽车、飞机上使用。人类在生产实践中又发明了新的热机——内燃机。内燃机的使用，引起了能源结构的一次又一次变化，石油登上了历史舞台。世界各国依赖石油创造了经济发展的奇迹。

20世纪50年代，世界能源开始了以石油、天然气为主的时代。石油成为世界的主要能源，以及廉价石油的大规模开采、利用，使得世界经济有了突飞猛进的发展，各主要资本主义国家依靠廉价石油，实现了经济发展的“黄金时代”。但是，人类在享受能源带来的经济发展、科技进步等利益的同时，也遇到了一系列无法避免的能源短缺、能源争夺等能源安全挑战。能源争夺严重影响了国际社会的安定，甚至引发战争。如20世纪90年代的海湾战争和伊拉克战争，其本质也就是为了争夺一种传统能源——石油而引起的国际争端。能源储备与需求之间已趋失衡，难以长期满足人类社会对能源的需求，而其他形式的能源，近期尚难替代现有常规能源，从而引发能源危机。目前，世界各国普遍存在着不同形式的能源危机。“能源危机”问题，说到底是一个能源资源和资源生产、供应与消费之间的矛盾问题。能源危机与能源问题对不同的国家有着不同的意义，其关注点和应对策略也不尽相同。

与能源危机相伴而行的是全球环境的日益恶化。自从工业革命以来，人类通过燃烧化石燃料，已经把数十亿吨有毒污染物排放在大气层中。矿物燃料燃烧时排放的二氧化硫、一氧化碳、二氧化碳、烟尘、氮氧化物、放射性飘尘等大量有害物质导致大气污染、酸雨和温室效应的加剧。发达国家在工业化初期因大量的煤炭燃烧而付出了沉痛代价，英国伦敦在20世纪50~60年代素有“雾都”之称。在1952年的一次烟雾事件中，死亡人数高达4000人。在新技术革命到来之时，一些发达国家抢先发展低能耗的高技术产品，将烟囱工业转嫁给发展中国家，从而使本国的环境质量得以改善。与此同时，欠发达国家的一些城市比20世纪50年代西方国家出现的最坏情况还要糟糕。由于化石燃料的燃烧产物是二氧化碳，巨大的能量消耗导致每年有 $3 \times 10^{12}$  kg的二氧化碳排放到大气中。CO<sub>2</sub>浓度升高导致地球温度升高。地球上98%的CO<sub>2</sub>溶解在海水里，海水温度每升高1℃，CO<sub>2</sub>的溶解度便下降3%，所以地球温度升高又导致海水向大气释放更多的CO<sub>2</sub>，从而造成温室效应的恶性循环。2006年10月30日，英国政府公布了一份有关全球气候变暖问题的报告，这份长达700页的《斯特恩报告》指出，如果各国政府在未来10年内不采取有效行动遏制“温室效应”，那么全球将为此付出高达6.98万亿美元的经济代价，这将超过两次世界大战和20世纪30年代美国经济大萧条时期所付出的代价。此外，冰川大量融化所引起的气候变化会导

致全球 1/6 的人口严重缺水，40% 以上的野生物种灭绝，并造成了多达两亿的“环境难民”。这些问题严重地威胁着人类的生存与发展。

世界上越来越多的国家认识到一个能够持续发展的社会应尽可能多地用洁净能源代替高含碳量的矿物能源，寻找替代能源，开发利用可再生能源成为社会经济发展的必然趋势。为了开发清洁的新能源，世界各国都在因地制宜地开发或大力研究太阳能、风能、生物能、氢能等化石能源以外的新型替代能源，其中，氢能被认为是未来最有希望的能源之一，有的科学家甚至将 21 世纪称为氢能源世纪。氢能之所以成为科学家眼中的宠儿是基于以下几个主要原因：超级洁净，生成物为水，基本实现温室气体和污染物的零排放；化学活性高，燃料电池避开热机转换循环可实现能量高效转换；通用性强，可用于大多数终端燃烧设备；可望实现低损耗运送。由此，氢能这一新能源体系受到美、中、日、欧等各个国家和地区高度重视，许多国家都在加紧部署、实施氢能战略。氢经济（hydrogen economy）的概念也应运而生，科学家们正在面对各种问题和挑战，希望氢经济在不久的将来成为现实。

## 1.2 氢能

### 1.2.1 氢的一般性质

氢气（ $H_2$ ）的人工合成早在 16 世纪已有明确的记载，瑞士炼金术士帕拉切尔苏斯（Paracelsus）将某些金属置于强酸中发生反应制备出了氢气，但由于当时人们对氢气的认识较局限，直接把这种新气体划分为空气。1766 年，英国的物理学家和化学家亨利·卡文迪许（H. Cavendish）实验发现，氢气是一种与以往所发现气体不同的另一种气体，被命名为“可燃空气”。1785 年杰出的化学家拉瓦锡（A. L. Lavoisier）首次明确定义氢气，将这种可燃气体命名为“Hydrogen”。这里“Hydro-”是希腊文中“水”的含义，“gen”是“源泉”的含义，“Hydrogen”就是“水的源泉”的意思。

氢是原子序数为 1 的化学元素，化学符号为 H，在元素周期表中位于第一位，在所有元素中具有最简单的结构。其原子质量为 1.00794u，价电子层结构为  $1s^1$ ，电负性为 2.2，当氢原子同其他元素的原子化合时，可以形成离子键、共价键和特殊的键型。氢有三种同位素：氕（元素符号 H），氘（元素符号 D），氚（元素符号 T）。在它们的原子核中分别含有 0、1 和 2 个中子，它们的质量数分别为 1、2、3。由于氢的这三种同位素具有相同的电子层结构。核外均有一个电子，所以它们的化学性质基本相同。但由于它们的质量相差较大，导致了它们的单质和化合物在物理性质上的差异。氢是最轻的元素，也是宇宙中含量最多的

元素, 大约占据宇宙质量的 75%。主星序上恒星的主要成分都是等离子态的氢。而在地球上, 自然条件形成的游离态的氢单质 (以分子态氢存在) 十分罕见。在临近海面的大气中只含有 0.00005% (体积分数) 的氢气, 但化合态氢的丰度却很大, 例如氢存在于水、碳水化合物和有机化合物以及氨和酸中。含有氢的化合物比其他任何元素的化合物都多。氢在地壳外层的三界 (大气、水和岩石) 中占 17% (原子分数), 仅次于氧而居于第二位。

单质氢无色、无臭、无毒、无腐蚀性、无放射性, 是已知的最轻的气体 (101.325kPa, 0°C 下密度为 0.0899kg/m<sup>3</sup>), 难溶于水 (273K 时 1 体积的水仅能溶解 0.02 体积的氢), 具有很大的扩散速度和很高的导热性。单质氢可以气、液、固三种状态存在, 将氢冷却至 20K 时, 气态氢转化成液态。冷却至 14K 时, 液态氢变为雪花状固体。液态氢可以把除氦以外的其他气体冷却转变为固体。单质氢是由两个氢原子以共价单键的形式结合而成的双原子分子, 其键长 74pm, 键能 436kJ/mol。由于 H—H 键键能大, 在常温下, 氢气比较稳定。在较高的温度下, 特别是存在催化剂时, 氢气很活泼, 能燃烧, 并能与许多金属、非金属发生反应, 其化合价为 1。氢气的标准电极电势比铜、银等金属低, 但当氢气直接通入这些金属的盐溶液后, 一般不会置换出这些金属。单质的化学性质表现如下。

### (1) 氢气与非金属的反应

常温下分子氢不活泼。但氢在常温下能与单质氟在暗处迅速反应生成 HF, 而与其他卤素和氧不发生反应。



氢和氧需要在 733K 以上温度才能发生反应, 但是当用铂作催化剂和周围有明火时, 氢和氧在室温下也能发生反应。氢在 288K 和 0.1013MPa 下与氧的反应热方程式为:



由于氢的热导率大, 扩散速度快, 氢与氧燃烧易发生爆炸。高温下, 氢气还能从卤素、氮气、硫等非金属反应, 生成共价型氢化物, 例如工业上的合成氨反应等。

### (2) 氢气与金属的反应

氢原子核外只有一个电子, 它与活泼金属如钠、锂、钙、镁、钡作用而生成氢化物, 可获得一个电子, 呈 -1 价。这些金属包括碱金属、碱土金属 (除铍和镁)、某些稀土金属、第六主族金属 (除硅) 以及钡、铟、铀和钷。此外, 铁、

镍、铬和铂系金属都能依确定的化学配比吸收氢气。



### (3) 氢气与金属氧化物反应

高温下，氢气还能将许多金属氧化物置换出来，使金属还原，被还原的金属是那些在电化学顺序中位置低于铁的金属，这类反应多用于制备纯金属。如：



### (4) 氢气与其他化合物反应

在高温时，氢气还可与许多氯化物或其他盐类发生置换反应，反应式为：



在格林试剂的存在下，氢气同 Cr、Fe、Ni、Co、W 或 Mo 的卤化物反应，可制备不稳定的整比金属氢化物。



### (5) 氢气的加成反应

在高温和催化剂存在的条件下，氢气可对 C=C 双键和 C=O 双键起加成反应，可将不饱和有机物变为饱和化合物，将醛、酮（结构中含有—C=O 基）还原为醇。如一氧化碳与氢气在高压、高温和催化剂存在的条件下可生成甲醇，其反应式为：



## 1.2.2 氢的化合物

氢气在自然界中的含量很大，但很少以纯净的状态存在于自然界，通常以化合物的形式存在于自然界中，这些化合物又称为氢化物。除稀有气体以外，大多数的元素都能与氢结合生成氢化物。依据元素电负性的不同，氢化物可以分为离子型或类盐型氢化物、共价型或分子型氢化物、金属型或过渡型氢化物以及配位型氢化物四大类。

### (1) 离子型或类盐型氢化物

离子型氢化物是由活泼性最强的碱金属或碱土金属与氢在较高的温度下直接



化合，氢获得一个电子成为离子而形成的。碱金属氢化物具有 NaCl 晶格， $\text{H}^-$  占据面心立方晶格的结点，其半径在  $\text{F}^-$  和  $\text{Cl}^-$  的半径大小之间（理论值 208pm，实测值 126~154pm），碱土金属氢化物具有斜方晶系的结构。离子型氢化物均为白色盐状晶体，常因含有少量金属而显灰色。除 LiH 和  $\text{BaH}_2$  具有较高的熔点（如 LiH，965K； $\text{BaH}_2$ ，1473K）外，其他氢化物均在熔化前就分解为单质。离子型氢化物均不溶于非水溶剂，但能溶解在熔融的碱金属卤化物中。离子型氢化物熔化时能导电，并在阳极上放出氢气，这一事实证明了离子型氢化物均含有负氢离子。

离子型氢化物具有很高的反应活性，与水发生剧烈的反应，放出氢气：



利用这一特性，有时可用离子型氢化物（如  $\text{CaH}_2$ ）除去水蒸气或溶剂中的微量水分。但水量较多时不能使用此法，因为这是一个放热反应，能使产生的氢气燃烧。离子型氢化物都是强还原剂，尤其是在高温下可还原金属氯化物、氧化物和含氧酸盐。

## (2) 共价型或分子型氢化物

共价型氢化物也称为分子型氢化物是由周期表中第 III A~VII A 族元素（除稀有气体、铟、铊外）与氢结合所形成的。根据它们结构中电子数和键数的差异，分为三种存在形式：第一类是缺电子氢化物，是与第 III A 族元素形成的氢化物。如在乙硼烷  $\text{B}_2\text{H}_6$  结构中，B 原子未满足 8 电子构型，两个 B 原子通过氢桥键连接在一起形成的。第二类是满电子氢化物，是由第 IV A 族元素与氢结合形成的。如 C 有 4 个价电子，在形成  $\text{CH}_4$  时，中心原子的价电子全部参与成键，没有剩余的非键电子时，满足了 8 电子构型，形成满电子氢化物。第三类是富电子氢化物。第 V A、VI A、VII A 族的氢化物均属于富电子氢化物。如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、HF 等，中心原子成键后，还有剩余未成键的孤电子对，由于孤电子对对成键电子的排斥作用，使  $\text{NH}_3$  分子呈三角锥形、 $\text{H}_2\text{O}$  分子呈 V 形，HF 是通过氢键而缔结的链状结构等。

共价型氢化物属于分子型晶体，它们是由单个的饱和共价分子通过很弱的范德瓦尔斯力或在某些情况下通过氢键把分子结合在一起而构成的。这种结构使得共价型氢化物的熔、沸点较低，通常条件下为气体。由于共价型氢化物共价键的极性差别较大，其化学性质比较复杂。如单就与水的反应来说：C、Ge、Sn、P、As、Sb 等的氢化物不与水作用；Si、B 的氢化物与水作用时放出氢气；N 的氢化物  $\text{NH}_3$  在水中溶解并发生加合作用而使溶液显弱碱性；S、Se、Te、F 等的氢化物  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{Se}$ 、 $\text{H}_2\text{Te}$ 、HF 等在水中除发生溶解作用外，还会发生弱的酸式电离而使溶液显弱酸性；Cl、Br、I 的氢化物在水中则发生强的酸式电离而



使溶液显强酸性，HCl、HBr 和 HI 均具有还原性，同族氢化物的还原能力随原子序数的增加而增强。

### (3) 金属型或过渡型氢化物

过渡型氢化物是由 d 区或过渡金属的钪、钛、钒以及铬、镍、钯、镧系和铜系的所有元素，还有 s 区的铍和镁，与氢生成确定的二元氢化物。过渡型氢化物基本上保留了金属的外观特征，有金属光泽，具有导电性，它们的导电性随氢含量的改变而改变。这些氢化物还表现出其他金属性，如磁性等。所以这些氢化物，又称为金属型氢化物。金属型氢化物的密度比母体金属的密度低，某些过渡金属能够可逆的吸收和释放氢气。在多数情况下，金属型氢化物的性质与母体金属的性质非常相似，例如它们都具有强还原性等。

### (4) 配位型氢化物

配位氢化物是一大类在工业上和许多不同的化学领域中具有重要用途的化合物，如氢化铝锂 (LiAlH<sub>4</sub>)、氢化铝钠 (NaAlH<sub>4</sub>)、硼氢化锂 (LiBH<sub>4</sub>)、硼氢化钠 (NaBH<sub>4</sub>)、硼氢化钾 (KBH<sub>4</sub>) 等。这类氢化物还有 LiGaH<sub>4</sub>、Al (BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 等，它们被广泛地应用于有机和无机合成中作为还原剂或在野外用作生氢剂，(因为它们与水猛烈反应生成氢气)，虽然十分方便，但价格十分昂贵。

氢原子与其他物质结合在一起形成化合物的种类很多，能作为能源载体的含氢化合物的种类并不是太多。常见的含氢化合物的储能特性如表 1-1 所示，这些化合物都和氢气一样，可以作为能量载体在能量的释放、转换、储存和利用过程中发挥重要的作用。

表 1-1 含氢化合物的储能特性

储能特性	物质名称							
	单质氢 (g, 20MPa)	单质氢 (l)	MgH	FeTiH	甲烷 (l)	甲醇	优质 汽油	煤油
含能量/ (kW·h/L)	0.49	2.36	3.36	3.18	5.8	4.42	8.97	9.5
含能量/ (kW·h/kg)	33.3	33.3	2.33	0.58	13.8	5.6	12.0	11.9

## 1.3 氢能的特点

氢能是氢的化学能是通过氢气和氧气反应所产生的能量。关于以纯氢作为二次能源的最早记载出现在 1839 年，英国威廉·格罗夫 (William Grove) 首次提出用氢气为燃料的燃料电池。1870 年，法国著名的科幻小说和冒险小说作家儒勒·凡尔纳 (Jules Verne)，被誉“现代科学幻想小说之父”、“科学时代的伟大预言家”。在其所著的小说《神秘岛》中就已预测到了未来已枯竭的化石能源会