

新材料与应用技术丛书

NEW MATERIALS AND APPLIED TECHNOLOGY

贮氢材料

胡子龙 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

新材料与应用技术丛书

贮 氢 材 料

胡子龙 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

贮氢材料/胡子龙编著. —北京: 化学工业出版社,
2002.8

(新材料与应用技术丛书)

ISBN 7-5025-3960-3

I. 贮… II. 胡… III. 氢化物-功能材料 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 051057 号

新材料与应用技术丛书

贮 氢 材 料

胡子龙 编著

责任编辑: 丁尚林

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 蒋艳君

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 14½ 字数 392 千字

2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3960-3/TQ·1560

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了国内外目前正在开发和应用的贮氢材料的种类、组成、性能、制备和应用；针对提高贮氢材料的性能，即影响贮氢材料的诸因素进行了深入的剖析；并对各种贮氢材料存在的问题进行了分析；对有关氢及氢能的知识作了简要的阐述。

本书内容新颖，技术先进，理论与实践结合紧密，有较强的实用性及知识性，对从事贮氢材料研究开发的技术人员有较强的参考价值，也可作为高等院校师生的阅读参考书。

出版者的话

材料是社会技术进步的物质基础与先导。现代高技术的发展，更是紧密依赖于材料的发展。一种新材料的突破，无不孕育着一项新技术的诞生，甚至导致一个领域的技术革命。

新材料是指那些新出现或已在发展中的、具有传统材料所不具备的优异性能和特殊性能的材料。其范围主要是：电子信息、光电、超导材料；生物功能材料；能源材料和生态环境材料；高性能陶瓷材料及新型工程塑料；粉体、纳米、微孔材料和高纯金属及高纯材料；表面技术与涂层和薄膜材料；复合材料；智能材料；新结构功能助剂材料、优异性能的新型结构材料等。

新材料的应用范围非常广泛，发展前景十分广阔。当前，新材料产业已渗透到国民经济、国防建设和人民生活的各个领域，对电子信息、生物技术、航空航天等一大批高新技术产业的发展起着支撑和先导的作用，同时也推动着诸如机械、能源、化工、轻纺等传统产业的制造和产品结构的调整。因此，世界各国对新材料的研究、开发和产业化都给予了高度重视。我国也将新材料列为各重大科技开发和产业化计划重点支持的技术领域，这些计划的实施，已有力地推动了中国新材料产业的发展。

由于新材料是近几十年才快速发展起来的领域，国内这方面的图书较少，为了配合新材料的发展，满足我国广大读者的需要，我社组织国内有关专家编写了《新材料与应用技术丛书》。这套丛书包括以下几个分册：《新型电子薄膜材料》、《环境材料》、《现代功能材料及其应用》、《功能陶瓷材料》、《新型碳材料》、《新型高分子材料》、《绿色建筑材料》、《功能复合材料》、《功能橡胶及橡胶制品》、《贮氢材料》、《光电子材料》和《稀土功能材料》等。

丛书力求充分体现“新材料”的特点，选择了一些科技含量

高、未来发展空间大、实现产业化基础较好的且对我国国民经济有重要支撑作用的新材料。内容上以材料性能和应用技术作为重点，具有一定的先进性、技术性和实用性，适当体现前瞻性。我们希望这套丛书的出版对于我国新材料领域的科研生产、应用推广和技术进步起到一些推动作用，从而提高新材料行业的整体发展水平。

化学工业出版社

2002 年 4 月

前 言

随着天然能源的日益枯竭以及人类对环保意识的加强，开发清洁能源已成为人类十分关注的问题。氢是 21 世纪的重要新能源之一，它的廉价制取、存贮与输送已是当今的重点研究课题。贮氢材料因为能可逆地大量吸收和放出氢气，在氢的存贮与输送过程中是一种重要载体，加之氢及贮氢材料均是“绿色”环保产品，对新世纪的新能源开发和环境保护将起着不可估量的作用。这样的绿色天使，当然备受世人青睐。

金属氢化物、碳纤维、碳纳米管以及某些有机液体都是优良的贮氢材料。特别是金属氢化物，不仅是一种优良的贮氢材料，而且还是一种新型功能材料。可用于电能、机械能、热能和化学能的转换与贮存，具有广泛的应用前景。因此，金属氢化物技术，包括材料开发以及应用技术研究方面，近年来在世界各国已掀起了极大的热潮，并得到了很大的发展。我国也极为重视贮氢材料的研究与开发，在“863”高新技术发展规划和“973”计划中，都把贮氢材料作为新型材料列入重点研究领域之一，这将对新世纪新能源的开发利用起着重大的推进作用。为了进一步促进我国贮氢材料的发展，比较系统地介绍各种新型贮氢材料的发展概况及应用领域，特编写了这本《贮氢材料》。

全书以金属氢化物为主，全面系统地介绍了国内外目前开发和应用的贮氢材料的种类、组成、性能、制备和应用；针对提高贮氢材料的性能，即影响贮氢材料性能的诸因素进行了全面系统的剖析；并对各种贮氢材料存在的问题进行了分析；对有关氢及氢能的知识作了简要的阐述。希望对从事本专业的技术人员，以及有志于本专业的人员能有所裨益。

本书内容编排力求新颖，跟踪时代，适应国情，面向新能源新

世纪。但鉴于贮氢材料发展日新月异，内容广泛，有关文献资料森如瀚海，难免以偏概全，加之水平有限，因此在内容取舍、疏漏、不妥乃至错误之处，恳请专家和读者不吝赐教。同时对书中所引用文献资料的中外作者表示衷心感谢！

编 者

2002 年 6 月于北京

目 录

第一章 绪论	1
1.1 贮氢材料的发展和分类	1
1.1.1 贮氢材料的发展概况	1
1.1.2 贮氢材料的分类	2
1.2 贮氢材料的研究进展	3
1.2.1 贮氢材料受到各国的重视	3
1.2.2 主要贮氢材料的研究进展	4
参考文献	7
第二章 新能源中的氢与氢能系统	9
2.1 开发氢能的重要性	9
2.1.1 新能源是持续发展的基础	9
2.1.2 氢能是理想的二次能源	10
2.2 氢能系统	12
2.3 氢能技术	12
2.3.1 氢及其性质	12
2.3.2 制氢原料	15
2.3.3 制氢技术	16
2.3.4 制氢能源	20
2.3.5 贮氢技术	20
2.3.6 输氢技术	23
2.3.7 氢的利用技术	25
参考文献	29
第三章 二元金属氢化物及应用技术	31
3.1 氢化物分类及性质	31
3.1.1 离子型或类盐型氢化物	32
3.1.2 金属型氢化物	33
3.1.3 共价型或分子型氢化物	34

3.1.4 边界氢化物	34
3.2 二元金属氢化物的制取方法	35
3.2.1 金属与氢的直接反应	35
3.2.2 氯化物还原法	41
3.2.3 氧化物还原法	41
3.2.4 有机化合物分解法	42
3.2.5 金属有机化合物与氢直接合成法	42
3.3 金属氢化物的应用	42
3.3.1 金属氢化物用作还原剂	42
3.3.2 金属氢化物做合成原料	43
3.3.3 从氢化物制取高纯金属粉末	43
3.3.4 氢化物做便携式氢源	44
3.3.5 其他应用	44
参考文献	44
第四章 金属贮氢材料	45
4.1 贮氢合金的理论基础	45
4.1.1 何谓贮氢合金	45
4.1.2 贮氢合金的能量转换功能	46
4.1.3 贮氢合金的化学和热力学原理	49
4.1.4 贮氢合金的吸氢动力学	55
4.1.5 贮氢合金的电化学原理	56
4.1.6 合金的吸氢反应机理	60
4.1.7 合金中氢的位置	61
4.1.8 贮氢用金属氢化物的晶体结构	64
4.1.9 金属氢化物中氢的同位素效应	68
4.1.10 金属氢化物稳定性预测	69
4.2 贮氢合金的评价	73
4.2.1 贮氢合金的基本性质	73
4.2.2 金属氢化物贮氢材料应具备的条件	86
4.3 贮氢合金分类及开发现状	90
4.3.1 AB ₃ 型贮氢合金(稀土类及钙系合金)	91
4.3.2 AB ₂ 型贮氢合金(Ti、Zr系拉夫斯相合金)	118
4.3.3 AB型贮氢合金(钛系合金)	135

4.3.4	A ₂ B 型贮氢合金 (镁系贮氢合金)	147
4.3.5	体心立方 (BCC) 固溶体合金 (钒系合金)	161
4.3.6	新型贮氢合金	167
4.3.7	金属氢化物贮氢材料总结	173
	参考文献	177
第五章	贮氢合金的制取工艺及设备	186
5.1	感应熔炼法	186
5.1.1	感应电炉的基本电路	186
5.1.2	感应电炉的工作原理	187
5.1.3	感应电流的分布特征	188
5.1.4	感应熔炼用坩埚	189
5.1.5	贮氢合金常用原材料	192
5.1.6	混合稀土金属的制造技术	195
5.1.7	合金熔炼技术	196
5.1.8	合金铸造技术	200
5.1.9	气体雾化及熔体急冷技术的实践	206
5.2	机械合金化 (MA、MG) 法	210
5.2.1	机械合金化简介	210
5.2.2	机械合金化的特点	211
5.2.3	机械合金化在制取贮氢材料上的应用	211
5.3	还原扩散法制备金属间化合物	217
5.3.1	还原扩散法简介	217
5.3.2	还原扩散法的特点	218
5.3.3	还原扩散法的原理	218
5.3.4	还原扩散法的应用	219
5.4	共沉淀还原法	221
5.4.1	共沉淀还原法简介	221
5.4.2	共沉淀还原法的优点	221
5.4.3	共沉淀还原法的应用	221
5.5	置换扩散法	222
5.6	燃烧合成法	223
5.6.1	燃烧合成法简介	223
5.6.2	氢化燃烧合成法制造 Mg-Ni 系贮氢合金	223

5.7 合金热处理技术	226
5.7.1 热处理技术简介	226
5.7.2 热处理在贮氢合金中的应用	226
5.8 合金的制粉技术	231
5.8.1 贮氢合金的干式球磨	231
5.8.2 贮氢合金的湿式球磨	232
5.8.3 合金氢化制粉	232
5.9 贮氢合金的表面处理技术	233
5.9.1 表面处理概述	233
5.9.2 贮氢合金表面包覆金属膜	234
5.9.3 贮氢合金的碱处理	243
5.9.4 贮氢合金的氟化处理	249
5.9.5 贮氢合金盐酸处理	259
5.9.6 贮氢合金表面机械合金化	263
5.9.7 其他表面处理方法	263
5.10 贮氢合金粉的包装	266
参考文献	266
第六章 影响贮氢合金性能的诸因素剖析	271
6.1 贮氢材料组成对性能的影响	271
6.1.1 AB_x 合金中 A 元素的影响	271
6.1.2 AB_x 合金中 B 元素的影响	281
6.1.3 贮氢合金非化学计量的影响	304
6.2 熔体冷却条件对合金性能的影响	313
6.2.1 铸造方式与冷却速度	313
6.2.2 冷却速度对合金性能的影响	314
6.3 降低稀土基 AB_5 型合金成本分析	320
6.3.1 稀土基 AB_5 型贮氢合金的原材料成本分析	320
6.3.2 降低 AB_5 合金成本的可能性	321
参考文献	326
第七章 非金属贮氢材料	330
7.1 碳质贮氢材料	330
7.1.1 活性炭	330
7.1.2 碳纳米纤维	333

7.1.3 碳纳米管	336
7.1.4 球磨法制备纳米石墨	348
7.2 有机液体贮氢材料	349
7.2.1 有机液体氢化物贮氢原理	349
7.2.2 有机液体贮氢的特点	350
7.2.3 有机液体贮氢研究概况	351
参考文献	354
第八章 贮氢材料在电池上的应用	357
8.1 在小型民用电池上的应用	357
8.1.1 Ni-MH (镍-金属氢化物) 电池的背景及市场趋势	357
8.1.2 Ni-MH 电池的性能和应用	358
8.1.3 Ni-MH 电池的充放电机理	361
8.1.4 电池的结构及材料	362
8.1.5 小型 Ni-MH 电池的发展方向	367
8.1.6 Ni-MH 电池制取工艺	368
8.1.7 Ni-MH 电池的电解液	372
8.2 贮氢合金在电动车用电池中的应用	374
8.2.1 发展电动车的重要性及动向	374
8.2.2 电动车用 Ni-MH 电池的评价及特点	377
8.2.3 电动车用 Ni-MH 电池进展	377
8.2.4 Ni-MH 电池在电动车上的应用	385
8.3 贮氢合金在燃料电池中的应用	389
参考文献	392
第九章 贮氢合金在能量转换技术中的应用	394
9.1 在贮氢与输氢技术中的应用	394
9.1.1 对贮氢器的要求	394
9.1.2 金属氢化物贮氢装置的结构	395
9.1.3 金属氢化物输氢	400
9.1.4 贮氢容器开发现状	401
9.1.5 汽车用氢化物箱	403
9.2 在蓄热与输热技术中的应用	408
9.2.1 贮氢材料蓄热原理	408
9.2.2 蓄热用金属氢化物	409

9.2.3 金属氢化物蓄热系统开发现状	411
9.2.4 金属氢化物热泵	412
9.2.5 利用金属氢化物输热	422
9.3 在热-机械能转换中的应用	422
9.3.1 金属氢化物氢压缩机	422
9.3.2 金属氢化物传感器	429
参考文献	430
第十章 贮氢合金在其他方面的应用	433
10.1 氢分离、回收与净化	433
10.1.1 基本原理	433
10.1.2 净化装置	434
10.1.3 净化用贮氢合金	437
10.1.4 氢化物净化的应用	437
10.2 金属氢化物氢同位素分离	441
10.2.1 氢同位素分离的意义	441
10.2.2 氢同位素分离原理及所用金属	441
10.3 金属氢化物作催化剂	442
10.3.1 利用贮氢合金的催化反应	442
10.3.2 用于催化反应的贮氢合金	444
10.3.3 贮氢合金在催化反应中的应用	444
10.4 其他应用	448
10.4.1 贮氢合金贮能发电	448
10.4.2 利用贮氢合金变风能为热能	448
10.4.3 利用贮氢合金的真空绝热管	449
参考文献	450

第一章 绪 论

贮氢材料名义上是一种能够贮存氢的材料，实际上它必须是能在适当的温度、压力下大量可逆地吸收、释放氢的材料。它在氢能系统中作为氢的存贮与输送的载体是一种重要的候选材料。氢与贮氢材料的组合，将是 21 世纪新能源——氢能的开发与利用的最佳搭档。贮氢材料在高技术领域中占有日益重要的位置。因此，研究和开发贮氢材料已成为世界各国的热门课题。

1.1 贮氢材料的发展和分类

1.1.1 贮氢材料的发展概况

在人类发展的历史长河中，能源一直随着人类的生产活动和社会活动的发展而发展。从最早的化石能源——煤炭、石油、天然气，到后来的蒸汽能、电能，乃至近代的太阳能、风能、水力、潮汐能、地热能、生物能、核能等均为人类文明的发展作出了不可估量的贡献。但是，一方面化石原料的贮量有限，据估计，现有的石油资源按现在的开采速度到 2050 年将告耗尽，我们将面临着“世界能源危机”。另一方面，化石燃料作为能源材料造成全球生态环境污染日益严重；温室效应使气候变暖；风、涝、干旱等灾害频频发生，严重影响了人类生存和工、农、林、牧、渔业的发展，而且有愈演愈烈的趋势。因此，引起了世界各国的极大关注，纷纷采取切实步骤，保护环境，开发新能源。于是，氢能这一新能源体系应运而生。众多学者认为从保护环境、减少污染、充分发挥能源利用率、解决能源贮存和运输等诸多方面考虑，氢能是最理想的载体，而且是充分利用太阳能时不可缺少的重要环节。

随着氢能体系的出现，氢能的开发利用首先要解决的是廉价的氢源制取，其次是安全可靠的贮氢技术和输氢方法。从氢的制取方

面而言,最理想的方法是利用太阳能。目前利用太阳能分解水制氢的方法多种多样,例如利用太阳能发电电解水制氢、太阳热分解水制氢、阳光催化光解水制氢、太阳能生物制氢等。利用太阳能制氢,就等于把无穷无尽的、分散的太阳能转变成了高度集中的清洁能源了,有着重大的现实意义。因此世界各国都十分重视,投入了不少的人力、物力、财力,也取得了多方面的进展。就贮氢而论,方法也是多种多样,诸如常压贮氢、高压贮氢、液氢贮氢、金属氢化物贮氢、碳纤维贮氢、碳纳米管贮氢、玻璃微球贮氢、有机液体贮氢等。归纳起来不外乎2种方式,一种属物理方式贮氢,如压缩、冷冻、吸附等方式。另一种为化学方式,如金属氢化物等。高压贮氢和液氢贮氢是比较传统而成熟的方法,它们无需任何材料做载体,只需耐压或绝热的容器就行,它们的发展历史较早。而其他几种方法均是近二三十年才发展起来的,它们都需要利用一定性质的材料做介质,如金属氢化物、碳材等。这些氢化物材料虽然发展较晚,但由于它们具有优异的吸放氢性能,并且兼顾其他功能性质,因而发展迅速,将来有可能成为贮氢材料的主角,并在氢能体系中起着重要作用。

1.1.2 贮氢材料的分类

从目前发表的资料看,贮氢材料尚无明确的、公认的分类方法,本书把它分为金属贮氢材料和非金属贮氢材料以及有机液体贮氢材料3类。下面进行分类介绍。

(1) 金属(或合金)贮氢材料^[1~9] 氢几乎可以同周期表中各种元素反应,生成各种氢化物或氢化合物。但并不是所有金属氢化物都能做贮氢材料,只有那些能在温和条件下大量可逆地吸收和释放氢的金属或合金氢化物才能做贮氢材料用,例如氢与电负性低的、化学活性大的ⅠA、ⅡA族等元素反应生成的LiH、CaH₂等盐型氢化物,氢与很多过渡金属生成的间隙型化合物等。目前已开发的具有实用价值的金属型氢化物有稀土系AB₅型;锆、钛系拉夫斯相AB₂型;钛系AB型;镁系A₂B型;以及钒系固溶体型等几种。其中A是指可与氢形成稳定氢化物的放热型金属(La、Ce、

Mm——混合稀土金属、Ti、Zr、Mg、V等)。B是指难与氢形成氢化物但具有氢催化活性的吸热型金属(Ni、Co、Fe、Mn、Al、Cu等)。这些 AB_x 型金属,其中 x 由大变小时贮氢量有不断增大的趋势,但与之相反的是反应速度减慢、反应温度增高、容易劣化等问题增大。这类材料的贮氢量一般在3%以下。作为功能材料,应用较广。

(2) 非金属贮氢材料^[3,11,12] 从目前研究的情况分析,能够大量可逆地吸放氢的非金属贮氢材料仅限于碳系材料、玻璃微球等非金属材料,是最近几年刚发展起来的新型贮氢材料。例如碳纳米管、石墨纳米纤维、高比表面积活性炭、玻璃微球等。这类贮氢材料均属于物理吸附型的。也就是说利用其极大的活性比表面积,在一定的温度与压力下,吸取大量氢气,而当提高温度或减压下,则将氢气放出。这种贮氢材料的吸氢量,一般均大于金属吸氢材料,可达5%~10%(质量),是一种很有前途的新一代贮氢材料。

(3) 有机液体贮氢材料^[3,10,13,14] 某些有机液体,在合适的催化剂作用下,在较低压力和相对高的温度下,可做氢载体,达到贮存和输送氢的目的。其贮氢功能是借助贮氢载体(如苯和甲苯等)与 H_2 的可逆反应来实现的。其贮氢量可达7%(质量)左右。

(4) 其他贮氢材料^[15,16] 除了上述3类贮氢材料外,还有一些无机化合物和铁磁性材料可用作贮氢,如 $KHNO_3$ 或 $NaHCO_3$ 作为贮氢剂,其贮氢量约为2%(质量)。磁性材料在磁场作用下可大量贮氢,贮氢量比钛铁材料大6~7倍。

1.2 贮氢材料的研究进展

1.2.1 贮氢材料受到各国的重视

贮氢材料是伴随着氢能和环境保护在最近二三十年才发展起来的新型功能材料。由于其吸放氢特性优异,在配合氢能的开发中起着重要作用,从而受到各国政府的高度重视。美国能源部(DOE)用于氢贮存方面的研究经费约占氢能研究经费的50%^[3,16]。1992年10月24日通过了“国家能源政策议案”(102-486#),规定了能