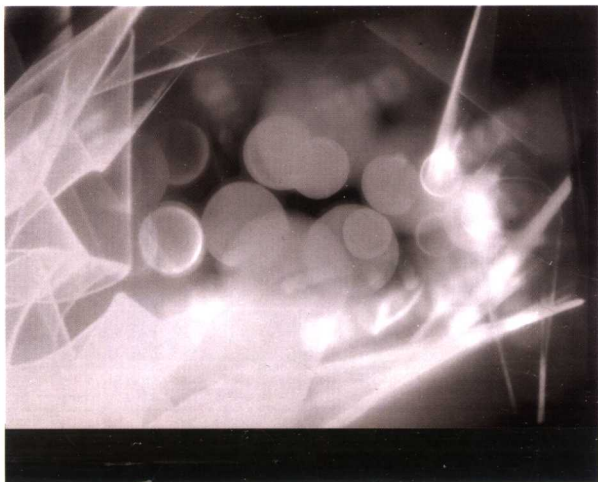


丁福臣 易玉峰 编著

制氢储氢技术



Chemical Industry Press



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

制氢储氢技术

丁福臣 易玉峰 编著



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

制氢储氢技术/丁福臣, 易玉峰编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 1

ISBN 7-5025-7813-7

I. 制… II. ①丁…②易… III. ①制氢-技术②氢气-储藏-技术 IV. TQ116. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 127573 号

制氢储氢技术

丁福臣 易玉峰 编著

责任编辑: 辛 田

文字编辑: 贾 婷

责任校对: 吴 静

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

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

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 15¼ 字数 399 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7813-7

定 价: 35.00 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

氢能是公认清洁能源，其来源广、资源丰富，最有希望在未来替代化石能源。本书对国内外已有的若干种制氢和储氢技术进行了详细的介绍。

全书共 11 章。第 1 章介绍了氢气的一般性质；第 2~6 章分别介绍了电解制氢、化石原料制氢、生物制氢、太阳能制氢等制氢技术；第 7~10 章分别介绍了物理储氢、金属氢化物储氢、新型碳材料储氢等储氢技术；第 11 章则介绍了氢的应用。

本书可供从事制氢储氢技术及相关科研、工程技术人员使用。

前 言

能源和环境是人类赖以生存和发展的基础，然而当今世界正面临着能源短缺、环境污染和温室效应等诸多问题，如何实现人类社会、经济与环境的协调可持续发展，已经引起国际社会的普遍关注。为了解决这些问题，开发洁净新能源和可再生能源迫在眉睫，人类必须在化石能源濒临枯竭和生存环境濒临崩溃之前，完成替代能源和相关技术的开发。因此，开发新型可再生清洁能源已成为世界各国共同的目标。

氢能是公认的清洁能源，它的来源广，资源极其丰富，最有希望在未来替代化石能源。然而，要将氢作为能源造福人类还面临着三大难题：氢大量、廉价的制取；安全方便的储运；广泛、经济的应用形式等。因此，国际社会给予了高度重视，学术界开展了广泛的相关研究。

近年来美国、日本、中国、欧洲经济和货币联盟（简称欧盟）等都制定了氢能发展规划和相应计划，投入大量经费支持氢能开发和应用示范活动。2003年11月，包括美国、澳大利亚、巴西、加拿大、中国、意大利、英国、冰岛、挪威、德国、法国、俄罗斯、日本、韩国、印度、欧盟委员会的代表共同签署了“氢经济国际合作伙伴计划（IPHE）”参考条款，目标是建立一种合作机制，有效地组织、评估和协调各成员国，为氢能技术研究开发、示范和商业化活动提供一个能推动和制定有关国际技术标准与规范的工作平台。企业界对开发和利用氢能也表现出了极大的热情，世界著名的

能源公司，如 Shell、Chevron、Texaco 等已把氢能开发作为公司发展的重要战略，并专门成立了子公司，进行氢能的研发和商业化。世界各大汽车制造商在氢燃料电池汽车的开发上也展开了激烈的竞争，通用、福特、丰田、本田、尼桑、克莱斯勒等世界著名汽车生产商都展示了最新研发的氢燃料电池汽车。我国中长期科学和技术发展规划战略中，也把氢能列为重点发展方向之一；国家“863”、“973”和科技攻关计划中，都包括氢的规模制备、储运及相关燃料电池的基础研究和应用技术研究。

对于这样一个备受关注、日新月异、发展迅猛的领域，及时系统地总结其最新研究成果是必要的。在这样的背景下编写了此书，希望对读者有所帮助。其实本书的真正作者是从事该领域研究、做出成果的广大科技人员。由于编者水平有限，时间仓促，加之氢能技术本身专业性强、专业跨度大，有些板块的内容编者也涉入不深，错漏和疏忽之处难免，恳请读者见谅。

丁福臣 易玉峰
2005年8月于北京

目 录

绪论	1
氢能在未来能源中的地位	2
国内外氢能研究计划	3
氢能研究待解决的问题和前景	4
第1章 氢气的一般性质	5
1.1 氢的发现简史	5
1.2 原子氢和氢的同位素	6
1.3 分子氢和氢的成键特征	7
1.4 氢的物理性质	8
1.5 氢的化学性质	9
1.6 氢的化合物	10
1.6.1 氢化物	10
1.6.2 配位氢化物	13
第2章 电解制氢技术	16
2.1 电解水制氢	17
2.1.1 电解槽的发展	17
2.1.2 电解质	22
2.1.3 电极	33
2.1.4 降低能耗的技术	45
2.1.5 电解制氢的前景	46
2.2 接触辉光等离子体电解制氢	46

2.2.1	接触辉光等离子体电解的特征	46
2.2.2	接触辉光等离子体的化学反应机理	47
2.2.3	接触辉光等离子体电解制氢	48
2.2.4	接触辉光等离子体电解制氢的优点	49
2.2.5	接触辉光等离子体电解制氢待解决的问题	49
	参考文献	50
第3章	化石原料制氢	56
3.1	烃类制氢	56
3.1.1	轻烃蒸汽转化制氢	57
3.1.2	烃类分解制氢	67
3.1.3	轻烃部分氧化制氢	69
3.1.4	烃类氧化重整制氢	69
3.1.5	等离子体蒸汽重整	70
3.2	天然气制氢	71
3.2.1	天然气制氢催化剂	71
3.2.2	天然气蒸汽转化	78
3.2.3	天然气部分氧化法制氢	82
3.2.4	甲烷自热催化重整	84
3.2.5	天然气催化裂解制氢	87
3.3	煤气化制氢	92
3.3.1	地面煤气化工艺和技术	93
3.3.2	地下煤气化技术	104
3.3.3	煤气化技术研究新动向	107
3.3.4	煤气化技术前景展望	113
3.4	甲醇制氢	114
3.4.1	甲醇水蒸气重整制氢	115
3.4.2	甲醇部分氧化制氢	122
3.4.3	甲醇分解制氢	124
3.4.4	部分氧化蒸汽重整耦合制氢	126

3.5	氨分解制氢	127
3.6	硫化氢制氢	129
	参考文献	135
第4章	生物制氢技术	141
4.1	生物制氢发展历程	141
4.2	能源微生物	142
4.3	制氢酶	149
4.3.1	固氮酶	149
4.3.2	氢酶	149
4.4	微生物产氢机理	150
4.4.1	光合细菌放氢和黑暗产氢机制	150
4.4.2	微藻光生物产氢的基本原理	152
4.4.3	发酵产氢机理	153
4.4.4	其他产氢机理	156
4.5	生物制氢原料	157
4.6	生物制氢方法	158
4.6.1	藻类产氢	158
4.6.2	发酵法生物制氢	164
4.6.3	光合细菌产氢	164
4.6.4	光合细菌和发酵细菌的耦合法	169
4.6.5	酶法制氢	171
4.7	生物制氢工艺	172
4.8	生物制氢技术展望	172
	参考文献	173
第5章	太阳能制氢技术	178
5.1	人类利用太阳能的历程	179
5.2	太阳能热化学裂解水制氢	185
5.3	太阳能光伏发电电解水制氢	185
5.4	太阳能光生物化学制氢	185

5.5	太阳能光电化学过程制氢技术	186
5.5.1	光电化学电解法制氢机理	188
5.5.2	光电催化材料	189
5.5.3	光催化剂效率的提高和可见光化	203
5.5.4	前景展望	210
	参考文献	211
第6章	其他制氢技术	216
6.1	生物质制氢	216
6.1.1	生物质热裂解制氢	217
6.1.2	生物质热化学气化制氢	219
6.1.3	超临界水生物质气化制氢	220
6.1.4	超临界水催化气化制氢应用前景	231
6.2	热化学循环分解水制氢	231
6.2.1	热化学循环反应	232
6.2.2	热源	234
6.3	乙醇制氢技术	235
6.3.1	乙醇催化制氢的可能途径	236
6.3.2	乙醇催化制氢催化剂	237
6.3.3	前景展望	240
	参考文献	240
第7章	物理储氢技术	243
7.1	高压压缩储氢技术	243
7.2	地下岩洞储氢	244
7.3	深冷液化法	245
7.4	玻璃微球储氢技术	246
	参考文献	247
第8章	金属氢化物储氢	248
8.1	储氢合金的理论基础	248
8.1.1	金属与氢反应的规律	248

8.1.2	储氢合金的特征	250
8.1.3	实用储氢合金的要求	251
8.1.4	储氢合金热力学	251
8.1.5	金属氢化物的晶体结构	253
8.2	储氢合金的种类	254
8.2.1	稀土系储氢合金	255
8.2.2	钛系储氢合金	264
8.2.3	镁系储氢合金	278
8.2.4	锆系	288
8.2.5	钒基固溶体型储氢合金	292
8.3	储氢合金的制备方法	299
8.3.1	机械合金法	299
8.3.2	感应熔炼法	309
8.3.3	化学合成法	318
8.3.4	氢化燃烧法	321
8.4	储氢合金的改性与提高方法	325
8.4.1	表面化学处理	326
8.4.2	表面镀膜处理	331
8.4.3	热处理方法	336
8.4.4	纳米化	337
8.4.5	非化学计量比化	340
8.4.6	非晶化	341
8.4.7	薄膜化	342
	参考文献	343
第9章	新型碳材料储氢技术	356
9.1	活性炭储氢	356
9.1.1	活性炭的制备原料	357
9.1.2	活性炭的结构特征	358
9.1.3	活性炭活化方法	359

9.1.4	活性炭活化工艺	371
9.1.5	活性炭的储氢性能研究	373
9.2	活性炭纤维储氢	375
9.3	纳米碳纤维储氢	377
9.4	C ₆₀ 富勒烯储氢技术	379
9.4.1	C ₆₀ 的结构和性质	379
9.4.2	C ₆₀ 富勒烯的制备	380
9.4.3	C ₆₀ /C ₇₀ 富勒烯的分离纯化技术	381
9.4.4	富勒烯的储氢性能	383
9.5	纳米碳管储氢技术	383
9.5.1	纳米碳管的结构	383
9.5.2	纳米碳管的制备方法	384
9.5.3	纳米碳管的纯化	388
9.5.4	纳米碳管的储氢性能	389
9.5.5	储氢机理和储氢模拟研究	394
	参考文献	399
第10章	其他储氢技术	406
10.1	有机液体储氢	406
10.1.1	有机液体储氢的反应体系及特征	406
10.1.2	有机液体储氢的实现	407
10.1.3	有机液体储氢技术展望	416
10.2	无机物储氢	416
10.2.1	碳酸氢盐与甲酸盐储氢	416
10.2.2	硼氢化钠储氢	417
10.2.3	络合氢化物储氢	426
	参考文献	427
第11章	氢的应用	432
11.1	氢作为能源	432
11.1.1	氢氧火箭发动机	432

11.1.2	航空、船舶燃气轮机	433
11.2	氢燃料电池	434
11.2.1	燃料电池的发展	434
11.2.2	燃料电池的特点	435
11.2.3	燃料电池的分类	436
11.3	氢作为化工原料	466
11.4	氢作为还原性/保护性气体	467
11.5	氢的其他用途	469
	参考文献	470

绪 论

能源是一切能量比较集中的含能体和提供能量的物质运动形式。在人类社会的发展历程中，能源一直伴随着人们的生产活动和社会活动的发展而发展。从最早生物质能到化石能源——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、核能等都为人类文明的发展做出了不可估量的贡献。世界经济的蓬勃发展和人类生活水平的大幅度提高导致了世界能耗的急剧上升。目前化石能源在人类生活中扮演着主要角色，但是，一方面化石能源的储量有限；另一方面，化石能源造成生态环境的污染日益严重。为了开发清洁的新能源，世界各国都在因地制宜地发展核能、太阳能、地热能、风能、生物能、海洋能和氢能等化石燃料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。

近年来，氢能逐渐成为能源科学界的宠儿，之所以如此，主要是出于对日益严重的气候变暖 and 环境污染以及化石能源终将面临枯竭的考虑。为了减轻排放污染，世界上的大汽车厂商都竞相开发氢能燃料发动机和氢燃料电池车。美国计划近年生产氢能汽车 50~100 万辆；美、欧、日、法也开始在飞机上使用氢能。已证明，双发动机飞机使用液氢，已经很安全，提供的能量是汽油的 3 倍。但目前的主要问题是想要用高科技的合金做容器，而且要 4 倍于常规油

箱，所以飞机厂商们正在考虑利用机翼储存的方案。美、日等国都寄希望于大力开辟氢能生产市场，其潜在市场规模非常大。其中不可忽视的是民用产品氢燃料电池，以驱动电视、微波炉、空调、汽车、公交车、便携式计算机以及其他家用电器等。

氢能在未来能源中的地位

关于以纯氢作为载能体的最早文献记载大概出现在 1870 年凡尔纳所写的一本科幻小说《神秘岛》中。他在书中写道：“我相信总有一天可以用水来作燃料，组成水的氢和氧可以单独地或者合在一起使用。这将为热和光提供无限的来源，所提供的光和热的强度是煤炭所无法达到的。所以我相信，一旦煤矿枯竭了，我们将会使用水来供热和取暖。水将是未来的煤炭。”凡尔纳在那时就已预见到用氢能源来取代枯竭的化石燃料。

氢气是最理想的二次能源，与化石能源相比具有以下优点。

① 氢是自然界中存在的最普遍的元素，氢燃烧反应又生成水，是一个取之于水又还原为水的顺应自然的循环，所以氢是一种不受资源限制、取之不尽用之不竭的能源。

② 氢本身无毒，是一种最清洁的能源。

③ 除核能以外氢的发热值是所有化石燃料、化工燃料和生物燃料中最高的，为 $(1.21 \sim 1.43) \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ H}_2$ ，是汽油发热值的 3 倍，是焦炭发热值的 4.5 倍。

④ 氢燃烧性能好，点燃快，与空气混合时有广泛的可燃范围，而且燃点高，燃烧速度快。

⑤ 所有气体中，氢气的导热性最好，较大多数气体的热导率高出 10 倍，因此在能源工业中氢是极好的传热载体。

⑥ 用途广泛，可直接用作发动机燃料、化工原料、燃料电池，用氢替代煤和石油，无需对现有技术装备做重大改造，现有的内燃机稍加改装即可使用。

⑦ 氢能可作为沟通和连接其他可再生能源如太阳能、风能等之间的桥梁,将其他不可储存的可再生能源转变为可储存的氢能。

国内外氢能研究计划

1974年在美国迈阿密首次召开了“国际氢能经济利用会议”,会后不久就成立了“国际氢能学会”(International Association of Hydrogen Energy, IAHE),此后每两年举行一次国际氢能会议。近年来,美国、日本、欧盟都制定了氢能发展规划和相应计划,投入大量经费支持氢能开发和应用示范活动,开始了更加深入和广泛的研究与开发。日本推出的新阳光计划中包括氢能技术,这项技术将在2020年前完成,耗资达3000亿日元。美国出台了《美国向氢经济过渡的2030年远景展望报告》。目前美国已制定了国家氢能发展路线图,并宣布今后5年政府拨款17亿美元支持氢能开发。欧盟委员鲁伊斯表示,欧盟分别拨出2000万欧元和600万欧元的专款用于氢能的生产、储存、运输和燃料电池研究开发。2003年中国、美国等15个国家和欧盟共同签署了“氢经济国际合作伙伴计划(IPHE)”参考条款,目标是建立一种合作机制,有效地组织、评估和协调各成员国,为氢能技术研究开发、示范和商业化活动提供一个能推动和制定有关国际技术标准与规范的工作平台。

目前我国氢气年产量已达800多万吨,成为仅次于美国的世界第二大氢气生产国。我国极为重视氢能的开发与研究,从20世纪60年代就开始对氢能进行研究,并取得很大的成就。在“863”高新技术发展规划和“973”计划中,都把储氢材料作为新型材料列入重点研究领域之一。科技部“七五”、“八五”、“九五”计划中都有氢能项目,“十五”科技攻关计划也将氢能研究课题提到重要的议事日程。

2002年1月18日,中国科学院正式启动科技创新战略行动计划重大项目——大功率质子交换膜燃料电池发动机及氢源技术。项

目以“863”项目“电动汽车重大专项”为背景，研究和开发具有自主知识产权的燃料电池发动机及氢源成套技术。2004年，由西安交通大学“长江学者”特聘教授郭烈锦任首席科学家主持的名为“利用太阳能规模制氢的基础研究”973项目正式启动。在加强自主开发的同时，中国科技部与BP集团和戴姆勒-克莱斯勒签署了氢燃料电池车合作协议，加强与国外的合作。

氢能研究待解决的问题和前景

氢能的开发和利用首先需解决如何实现廉价大规模地生产氢气。氢能至今还没有被广泛使用主要是由于成本过高。能源专家辛哈尔说：“很明显，目前最大的障碍就是成本。燃料电池的成本很高，制造、储存和输送氢气的费用也相当高。”

其次是如何安全地储存氢气的问题。国际能源署规定，实用的储氢系统必须达到5%（质量分数）及 $40\text{kg}/\text{m}^3$ （体积储氢量）的指标。美国能源署设定的目标则是6.5%（质量分数）及 $62\text{kg}/\text{m}^3$ （体积储氢量）的指标。因为按5人座的轿车行驶500km计算，需要3.1kg的氢气，以正常的油箱体积计算，氢气的存储密度应当达到上述指标。但目前研究的储氢方法大多难以达到上述指标。

此外，如何设计并安全运作一个像加油站一样的氢气站也是一大挑战。氢气比石油更容易挥发，这也意味着它更危险。即使是一个火花、只需要点燃石油1/10的量就可以点燃氢气。此外，氢气燃烧时的火焰是看不见的，而且它没有臭味。

尽管如此，国外氢经济初露端倪，以氢为动力的燃料电池汽车技术得到了世界各国政府和企业的的高度重视，并取得了重大进展，预计在未来的5~10年内燃料电池汽车将正式进入市场。研究人员也在努力面对各种挑战，希望氢能经济的远景在不久的将来成为现实。