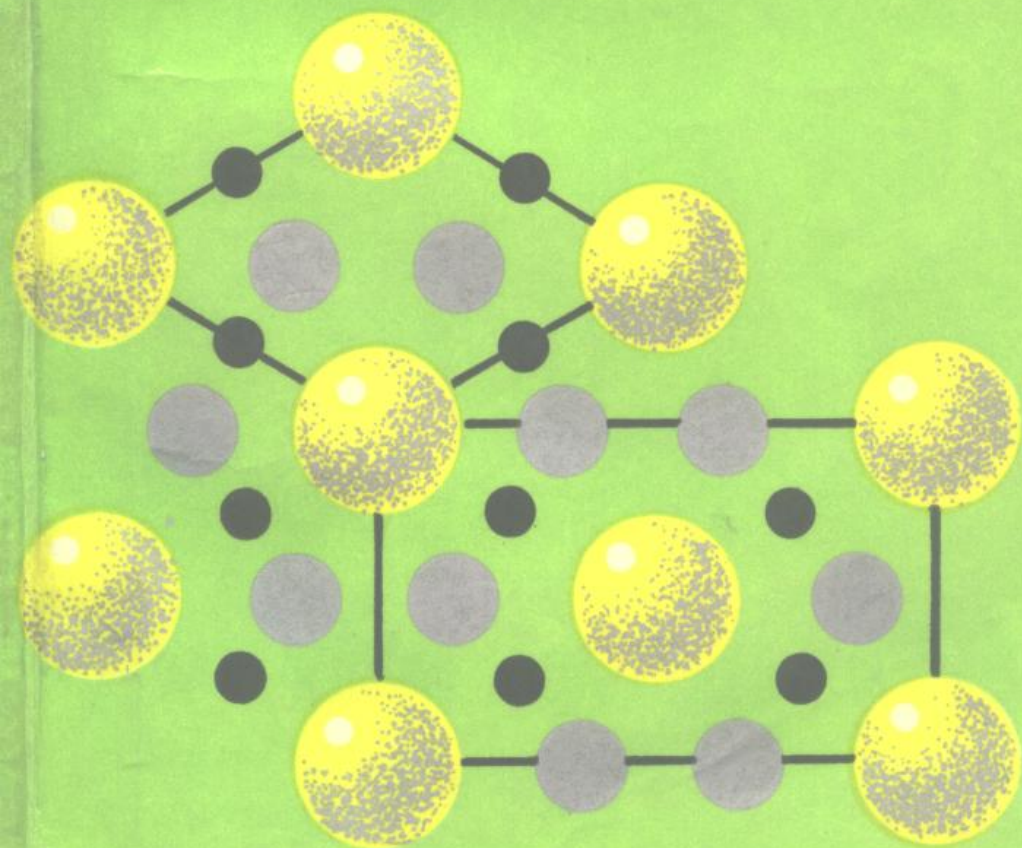


金属氢化物的性质与应用

[日] 大角 泰章 著

化学工业出版社



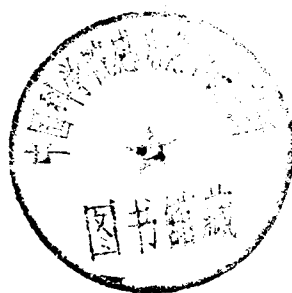
56-9/58

金属氢化物的性质与应用

〔日〕 大角泰章 著

吴永宽 译
苗艳秋

刘 芸 审校



化学工业出版社

内 容 简 介

金属氢化物的应用是一项新的技术。它对氢作为能源的应用、能量的转换、高纯度氢的制备,及其在催化剂和燃料电池中的应用等方面提出了新的途径。本书着重论述金属氢化物的物理化学性质;金属氢化物的能量转换及其在热储存、输送中的应用,金属氢化物在储氢中的应用等。

本书可供从事能源、氢的制备等科技人员阅读,也可供有关专业的大专院校师生参考。

大角泰章 著

(增补)金属水素化物

——その物性と応用——

化学工業社 1986年版

金属氢化物的性质与应用

吴永宽 译
苗艳秋

刘 芸 审校

责任编辑:谢丰毅

封面设计:任 辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $13^{5/8}$ 字数313千字

1990年9月第1版 1990年9月北京第1次印刷

印 数 1—1,830

ISBN 7-5025-0751-5/TQ·430

定 价 7.80元

译 者 的 话

石油资源的日趋枯竭，促进了各国石油替代能源的开发研究。作为一种很有吸引力的能量变换材料，金属氢化物技术，不论在材料开发，还是在应用技术的研究方面，近年来都取得了很大的发展。

本书作者根据自己长期从事这项技术开发研究的实践经验，从理论到实践，系统阐述了金属氢化物化学、热力学；金属氢化物的结构与特性；金属-氢系的实验装置与方法；金属氢化物的能量变换机能；各种金属氢化物的开发现状；金属氢化物在能量变换技术中的应用；金属氢化物利用过程中存在的问题；以及金属氢化物在储存与输送氢、氢燃料汽车、蓄热系统、金属氢化物热泵、热-机械能转换系统、氢的分离与精制系统、电池和催化剂方面的最新开发研究成果与应用等。

本书在翻译、出版过程中，承蒙朱亚杰、申泮文教授的推荐和支持，在此谨致谢意。

译者

1987年11月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 做二次能源用的氢.....	1
1.2 做新能源转换材料的金属氢化物.....	1
第2章 新能源——氢	4
2.1 氢能系统.....	4
2.2 能量转换与储存技术的重要性.....	5
2.3 氢能技术的现状.....	6
2.3.1 氢的制造技术.....	6
2.3.2 氢的输送与储存技术.....	11
2.3.3 氢的利用技术.....	13
第3章 金属氢化物化学	19
3.1 氢化合物的分类.....	19
3.2 金属氢化物的合成方法及其性质.....	21
3.2.1 金属氢化物的合成方法.....	21
3.2.2 金属氢化物的性质.....	25
3.2.3 金属-氢二元系氢化物	30
第4章 金属氢化物热力学	34
4.1 金属-氢系的相平衡	34
4.2 氢化物的生成热.....	39
4.3 金属氢化物的同位素效应.....	45
4.4 压力-组成等温线中的滞后	47
4.5 氢化物的晶格能.....	50
第5章 金属氢化物的结构与性质	54
5.1 氢在金属中的特性.....	54

5.1.1	金属氢化物的生成	54
5.1.2	金属-氢的相图	58
5.1.3	氢在金属中的存在状态	61
5.2	晶格结构与相的关系	64
5.2.1	盐型氢化物	64
5.2.2	金属型氢化物	66
5.2.3	共价键高聚合型氢化物	71
5.2.4	储氢用金属氢化物	71
5.3	金属氢化物的物理性质	74
5.3.1	氢化物的电性质	74
5.3.2	氢化物的磁性质	74
第6章	金属-氢系的实验装置与方法	78
6.1	合金的制造装置与方法	78
6.1.1	弧光式真空高温熔解法	78
6.1.2	电阻加热式高真空高温熔解装置	79
6.1.3	特殊试样的熔解法	80
6.1.4	高频感应真空熔解法	81
6.1.5	合金试样的制备方法	82
6.1.6	合金粒度分布的测定方法	82
6.2	实验用高纯度氢的制造	83
6.3	金属-氢系的热分析法	84
6.3.1	高压差示热分析(DTA)	85
6.3.2	热重分析(TG)	86
6.3.3	差示扫描热量计(DSC)分析	88
6.3.4	金属氢化物生成和分解反应的热分析	89
6.3.5	合金和氢化物的热特性	92
6.3.6	金属氢化物层导热率的测定方法	95
6.4	高压实验装置与方法	95
6.4.1	金属氢化物高压法的制造装置	95
6.4.2	合金的活化处理	96

6.4.3	氢化物吸收、分解压-组成等温线的测定	97
6.4.4	金属-氢系反应速度的测定	98
6.5	储氢合金寿命的试验装置与方法	99
6.6	高温高压X线衍射装置	101
第7章	金属氢化物的能量转换机能	103
7.1	热-化学能转换技术的必要性	103
7.2	金属氢化物的能量转换机能	104
第8章	金属氢化物的开发现状	107
8.1	开发金属氢化物的目标	107
8.2	吸氢用金属氢化物的探索	111
8.3	碱金属系金属氢化物	113
8.4	碱土金属系金属氢化物	116
8.4.1	镁系金属氢化物	116
8.4.2	钙系金属氢化物	128
8.4.3	铍系金属氢化物	130
8.5	铝系金属氢化物	131
8.6	稀土类金属氢化物	132
8.6.1	镧-镍系金属氢化物	132
8.6.2	稀土金属混合物系金属氢化物	139
8.7	钛系金属氢化物	167
8.7.1	钛-铁系金属氢化物	167
8.7.2	钛-钴系金属氢化物	181
8.7.3	钛-锰系金属氢化物	190
8.7.4	钛-铬系金属氢化物	192
8.7.5	钛系其它金属氢化物	195
8.8	锆系金属氢化物	197
8.9	钒、铌系金属氢化物	199
8.10	其它金属氢化物	200
8.11	金属氢化物的评价	201
8.11.1	评价项目及其基准的制定	204

8.11.2 金属氢化物的评价结果	206
第9章 金属氢化物在能量转换技术中的应用	215
9.1 在氢的储存与输送技术中的应用	215
9.1.1 金属氢化物储氢系统的开发	216
9.1.2 金属氢化物输氢系统的开发	225
9.1.3 氢汽车燃料箱的开发	230
9.2 在热的储存、输送技术中的应用	240
9.2.1 热能系统中金属氢化物的应用	240
9.2.2 做蓄热材料用的金属氢化物	241
9.2.3 金属氢化物蓄热系统的开发	241
9.2.4 热泵	246
9.2.5 利用太阳热的空调系统	248
9.2.6 做热泵循环的应用	251
9.2.7 金属氢化物输热系统的开发	252
9.3 在热-机械能转换中的应用	254
9.3.1 利用金属氢化物的热机	254
9.3.2 静态压缩机和泵	255
9.4 在风力-热能转换技术中的应用	258
第10章 金属氢化物新的应用	262
10.1 在氢分离精制技术中的应用	262
10.2 在氢同位素分离技术中的应用	266
10.3 做化学合成的催化剂	269
10.4 在氢燃料电池中的应用	270
10.5 其它方面应用	273
10.6 一般应用	274
第11章 金属氢化物利用中的问题	279
11.1 利用过程中的主要问题	279
11.2 合金活化	279
11.3 合金热处理	284
11.4 金属-氢系的滞后现象	292

11.5	合金寿命	296
11.6	合金中毒	300
11.7	合金的粉末化	302
11.8	金属-氢系的反应速度	308
11.9	金属氢化物的传热特性	315
11.10	合金制造中的问题	321
11.11	金属氢化物的安全性	325
第12章	最新金属氢化物的开发与应用	331
12.1	金属氢化物新的利用形式	331
12.1.1	流体化	332
12.1.2	非结晶化	337
12.1.3	薄膜化	344
12.1.4	膜片化	351
12.1.5	实用金属氢化物的开发现状	355
12.2	金属氢化物的应用技术	359
12.2.1	金属的氢化反应及其能量转换机能	359
12.2.2	氢的储存与输送容器	361
12.2.3	氢汽车	368
12.2.4	蓄热系统	373
12.2.5	金属氢化物热泵	381
12.2.6	热-机械能转换系统	402
12.2.7	氢的分离与精制系统	407
12.2.8	做电池材料	412
12.2.9	做催化剂材料	423

第1章 绪 论

1.1 做二次能源用的氢

能源是人类社会活动的源泉，清洁的环境是人类社会健康发展的基础。但是，由于石油资源分布过于集中和日趋枯竭，以石油为主的现代能源系统使社会发生深刻的能源危机。替代石油的新能源开发，对全人类，特别是对资源贫乏的日本，是一个紧急的重要课题。1974年开始的“阳光”计划，是日本最早、长期、综合的技术开发计划。

开发氢能技术，是“阳光”计划的一部分。未来能源中的一次能源，是以原子能和太阳能为主的能源系统。因此，由一次能源获得的能量形式，主要是热能及其转换成的电能。为使这些能源得到有效利用，应有最佳形式的二次能源。人们认识到，氢能清洁，而且是以近于无限的水为原料，可作为未来的二次能源。

1.2 做新能源转换材料的金属氢化物

可以储存，是二次能源氢的又一特点。目前，是以气体状态，用大容量气罐和钢瓶来储存与输送。气体的氢，在储存与输送过程中要用高压。这在安全上易出问题。而且这样做，也增加了氢气的成本。因此，这未必是一种行之有效的储氢方法。另外，以液体形式储存氢时，气体的液化要消耗大量的能量和需要昂贵的设备投资。相比之下，某些金属或合金，与氢反应后，以金属氢化物形式吸收氢，而生成的金属氢化物加热

1106682

后，又能把氢放出来。因此，氢的上述特性如能得到有效利用，就可以有效地储存与输送氢。用这种方法储氢，因金属和合金的不同，有的储氢密度为标准状态下氢的1000倍左右，与液体氢相同，或超过液体氢，使单位重量可利用的氢量大；不用复杂容器就可长时间储存；和可获得高纯度氢。因此，这是一种经济、有效的储氢方法。最近，各国都在对储氢合金和氢的储存与输送装置进行开发研究。

金属氢化物，不仅具有储氢特性，而且具有将氢化学能转换为热能或机械能的能量转换材料的机能。目前，已在许多方面，对把金属氢化物的能量转换机能作为能源系统中的能量储存、输送与转换介质的应用技术进行开发研究。即：

(1) 利用金属氢化物单位体积的氢密度大，可与液体氢相比的特点，进行氢的储存、输送容器和氢燃料汽车用燃料箱的开发研究；

(2) 利用反应过程中的焓变化，开发热能的化学储存与输送技术；

(3) 利用热能转换为压力的机能，对使用低质热源的热泵、动力转换和发电等技术进行开发研究；

(4) 利用金属与氢反应的选择性，开发氢的分离、精制技术；

(5) 为进行热核反应堆实验，对用金属氢化物储存与回收氙的技术进行研究；

(6) 对金属与氢反应的同位素效应应用于氢同位素分离的技术进行开发研究；

(7) 利用金属与氢反应的可逆性，对以氢为燃料（活性物质）的电池进行研究；

(8) 利用金属吸收的氢对有机化合物的氢化反应有极高

活性的特点，对做合成化学催化剂进行实验研究。

目前，氢气已广泛用于化学工业、半导体工业、金属工业、制氢工业和做为燃料之用。食盐电解副产的氢气是一种高纯度氢，与以石油类和煤为原料生产的氢气不同。因此，开发这种高纯度、高附加价值氢的有效利用方法，和从石油精炼、合成化学与炼铁工业等的副产气体中分离精制氢及其利用方法，是今后的课题。把这种氢作为能源介质用于能源系统，并建立合理、有效的能量转换与储存技术是很重要的。即把金属氢化物用于能量转换系统，会在储氢容器、输氢系统、氢燃料汽车、热泵和化学发动机等许多方面得到应用。

第2章 新能源——氢

2.1 氢能系统

目前的能源系统，是以燃料和电力为两大支柱的混合系统。因此，仅使用其中某一种能源的单一能源系统，不能合理满足整个能源领域的需求。

代替石油的新能源，当前是原子能和煤炭，将来是太阳能、地热等自然能源，以及快速增殖反应堆与热核反应堆的核能等。为了使这些新能源有效、方便地得到使用，要有与之相适应的二次能源。为了方便社会生活，要有相当于目前汽油和城市煤气的燃料做二次能源。能满足这一条件的就是氢。

用氢做未来的二次能源，主要有以下理由：

- (1) 以地球上储量丰富的水做原料，资源不受限制；
- (2) 燃烧生成物为水，环境污染少，而且不破坏自然循环，
- (3) 可经济、有效地输送能源；
- (4) 可做蓄能介质；
- (5) 用途广泛。

可见，氢具有许多优点。如果能大量、经济生产、储存和输送，就会使目前的能源系统产生巨大变革，将来就会出现与目前电力经济相匹敌的氢经济。即可利用多用途的高温气化炉或太阳热将水分解成氢，并将制取的氢输送和储存，必要时再做二次能源用。这是氢能系统的要点。氢能系统的框图示于图2-1。

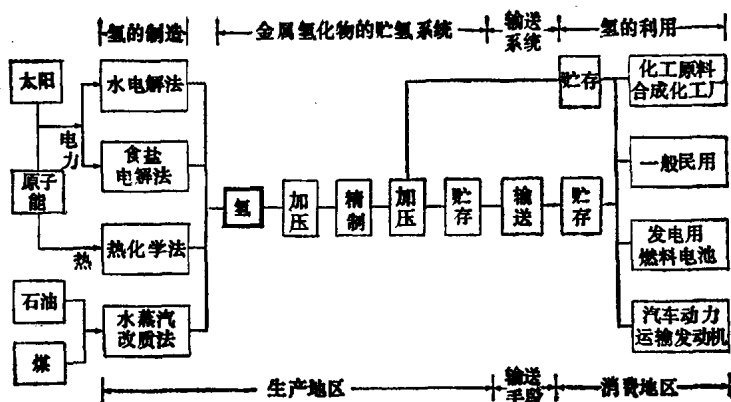


图 2-1 氢能系统框图

2.2 能量转换与储存技术的重要性

能源系统中，使一次能源得到有效利用，是一个重要课题。迄今的能源系统，是以化石燃料，特别是以石油能源为主。将这些燃料变为电力，或汽油和城市煤气，然后将必要的能源分配给各工厂和家庭等。但是，今后的能源消费中，化石燃料的比例将减少，而原子能、太阳能和地热能的比例将增加。因此，必须有与这些能源相对应、最有效的能源转换与储存技术。

作为能源输送手段，电能有许多优点；化学能是很好的储能介质。预计，在今后的能源系统中，这两种能源将会占有重要地位。将来的一次能源，有原子能和自然能源。但是，由这些一次能源获得的能源为热能。如果将来消耗的大部分能源是热能，那么，为了有效利用热能，当前必须立即开发热能的供给——输送——储存——消费系统。或将高温热源变为电力，

或用热化学法将水分解成氢。将氢气以高压氢、液态氢或金属氢化物形式储存、输送，需要时，再将氢气燃烧以获得热能，或通过燃料电池使氢气变为电力。另外，从节能观点看，开发各过程排出废热的储存、利用技术也很重要。

热，是一种质量最差的能源，难于储存。但是，在今后的新能源技术与节能技术中，热能有效利用技术将起重要作用。为有效利用热能，应将热能转换成其它形式能源。例如，将热能转换为电力。但是，电能的储存性差。因此，又必须将电能转换为其它能源后再储存起来。能源形式的反复转换，要相应降低能源效率。因此，这种做法不是上策。把热能先变为易储存的化学能，然后再利用，是一种有效途径。相信，由蓄热技术所创造的经济效益将无法估量。

2.3 氢能技术的现状^[1~5]

为使日本的能源问题获得根本解决，并同时消除耗能社会严重的环保问题，日本从1974年开始推行“阳光”计划。“阳光”计划，包括太阳能、地热能、煤的气化与液化，和氢能的四大能源。

二次能源的氢，以储量无限的水为原料，并由水的分解来制取。由氢的燃烧获得能量。氢是一种清洁能源，燃烧时不产生污染环境的烟尘和 SO_2 。并具有由于其燃烧生成物是水汽，不破坏地球的物质循环等很多特点，人们对氢能技术的开发寄予很大期望。为开发出图2-1示的氢能系统，要解决氢气的经济、大量生产工艺；安全、经济储存与输送方法；安全、无公害燃烧方法和燃料电池等利用方法方面的问题。

2.3.1 氢的制造技术

目前用的氢，是靠石脑油和天然气的水蒸汽变换与部分氧

化, 以及食盐水溶液的电解法制取。但是, 在将来, 石油和天然气等化石燃料资源日趋枯竭, 价格高, 而且食盐水溶液电解的氢量也有限。因此, 煤等重质化石燃料制氢是化石燃料经变换制氢的唯一有效方法。但是, 从长远观点看, 用水做制氢原料, 是大家公认的。因此, 今后应开发用低成本水的高效制氢方法。

关于水分解成氢和氧反应的标准自由能变化 ΔG° 与标准焓变化 ΔH° 示于图2-2。可以看到, 为使水仅靠吸收的热能而分解成氢气和氧气, 必须使 $\Delta G^\circ \leq 0$ 。在图2-2里, $\Delta G^\circ = 0$ 时的温度为4300 K。即只有在高于该温度条件下才能使水分解成氢和氧。这是直接热解法制氢的条件。要使这种方法实现工业生产, 尚有很多技术难点有待解决。

(1) 水电解法

在 $\Delta G^\circ > 0$ 条件下, 为使水分解, 必须由外部施加相当于 ΔG° 的功。这种功, 如果来自电能, 就是电解法。

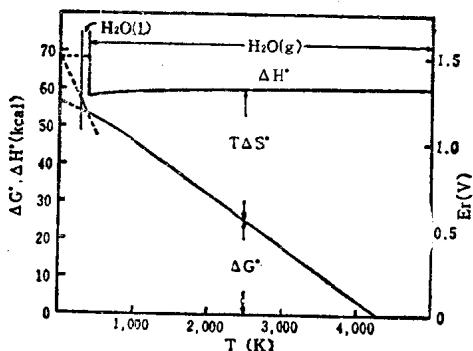


图 2-2 水分解的标准自由能变化与标准焓变化^[2]

水的电解, 技术上已经成熟。二次大战前, 日本已将这种方法用于工业生产。目前的操作温度为60~80℃, 能源效率约60%。在制氢成本中, 电费占很大比例。因此, 目前这种方法

只能在电费便宜的地方采用。将来,为了有效利用来自原子能和太阳能等的电力,要有储存电力的手段。为解决这一问题,目前,正着手水电解技术的开发研究。用多余的电力电解水,然后把氢储存起来。需要时,再通过一定途径把氢作为能源或化工原料加以利用。

水的理论电解电压 1.23 V 。但是,实际上,由于氧和氢的生成反应过程中的过电压、电解液电阻及其它电阻,需要的电压为 $2.0\sim 2.2\text{ V}$,比理论值高很多。因此,产生的能量损失使制氢成本升高。为了能用电解水法制氢,需要大幅度提高电力效率和电流密度。

目前,在进行水的高温高压电解法的实验研究^[6,7]。提高电解温度,不仅能使理论电解电压降低,而且还可降低由过电压和电阻所引起的损失。另外,适当提高电解槽压力,可使生成的氧气和氢气的气泡变小,避免因气泡作用而减少电极的工作面积。

“阳光”计划中,对高温高压电解水制氢装置的性能应达到的目标作了规定,见表2-1。为了实现这一目标,对高温高压的操作条件、隔膜材料、电极材料和电解槽结构进行了实验研究。过去所用的工业电解槽在高温高压条件下操作时,石棉系隔膜和管道材料腐蚀严重,并加剧镍电极的惰性化,而不能使用。因此,槽组成材料的研究是一个重要课题。

为了开发低电阻、且耐高温高压碱性水溶液的隔膜,对各种材料作了试验研究。发现了在多孔聚四氟乙烯膜孔中充填钛酸钾后具有亲水性的新隔膜^[7]。这种隔膜上有 $1\sim 5\mu\text{m}$ 小孔,在 20°C 、 $30\%\text{ KOH}$ 水溶液中的电阻值很小,为 $0.28\Omega\text{ cm}^2$ (厚 0.5 mm)。在膜厚 0.05 mm 的电解试验中,当电流为 50 A/dm^2 、 110°C 时的总电阻电压降达到 0.15 V 以下。为改进电极性能,