



氢能技术

〔日〕氢能协会 编
宋永臣 宁亚东 金东旭 译

新能源技术

氢能技术

〔日〕氢能协会 编
宋永臣 宁亚东 金东旭 译

科学出版社
北京

图字：01-2007-2510 号

内 容 简 介

本书是“新能源技术”丛书之一。主要介绍氢能的基础知识以及氢能的制取、氢的储存及运输、氢的利用、加氢站及氢气的安全保障技术等，内容广泛、丰富和充实，并备有大量的实物照片。此外，本书还介绍了美国、日本及欧洲关于氢能的研究及实施计划等。

本书可供从事氢能技术及燃料电池研究、设计、运行和管理等工作的专业人员、技术管理员使用，也可作为高等院校相关专业的本科生、研究生、教师的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

氢能技术/(日)氢能协会编；宋永臣，宁亚东，金东旭译。—北京：科学出版社，2009
(新能源技术)

ISBN 978-7-03-025067-4

I. 氢… II. ①氢… ②宋… ③宁… ④金 III. 氢能-利用 IV. TK91

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 126550 号

责任编辑：刘红梅 杨 凯/责任制作：魏 谨

责任印制：赵德静/封面制作：李 力

北京东方科苑图文有限公司 制作

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

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>

西源印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 8 月第 一 版 开本：B5(720×1000)

2009 年 8 月第一次印刷 印张：13 1/2

印数：1—4 000 字数：233 000

定 价：35.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

编委会主任

太田 健一郎 横滨国立大学

编委会委员

秋叶 悦男	产业技术综合研究所
冈崎 健	东京工业大学
冈野 一清	氢能协会
坂田 兴	能源综合工学研究所
谷生 重晴	横滨国立大学
福田 健三	能源综合工学研究所
安田 勇	东京燃气株式会社

执笔者

秋叶 悦男	产业技术综合研究所	3.1~3.4 节
石原 显光	横滨国立大学	1.1 节,1.2 节,1.4 节,1.5 节
岩渊 宏之	能源综合工学研究所	第 7 章
太田 健一郎	横滨国立大学	1.1 节,1.2 节,1.4 节,1.5 节
冈崎 健	东京工业大学	1.3 节
冈野 一清	氢能协会	第 4 章,第 5 章
冈林 一木	三菱重工业株式会社	第 6 章
小堀 良浩	新日本石油株式会社	3.5 节
坂田 兴	能源综合工学研究所	1.6 节
白崎 义则	东京燃气株式会社	2.1 节,2.5 节
竹中 启恭	产业技术综合研究所	2.2 节,2.3 节
武野 计二	三菱重工业株式会社	第 6 章
谷生 重晴	横滨国立大学	2.4 节
千岁 敬子	三菱重工业株式会社	第 6 章
横滨国立大学		附录

编辑协助者

山根 公高 武藏工业大学 4.6 节,4.7 节

前 言

氢是由一个质子和一个电子构成的最简单的元素。两个氢原子结合到一起就形成了氢分子,氢作为 21 世纪人类可持续发展的能源被广泛关注。

氢能的概念已经不是新鲜事物,在 20 世纪 70 年代,作为电力的长距离输送手段及核燃料利用的介质,在日本与欧美等国得到了积极开发。1982 年,氢能协会(当时叫氢能系统研究会)以技术总括的形式出版了和本书同名的书籍。当时正值石油危机之后不久,书中强调了必须要寻找石油资源的替代能源。

现在的能源问题既受资源制约,同时还受地球温暖化等环境问题的制约。世界人口在不断增加,将来要满足人们的物质文化生活需要、维持世界的可持续发展,就不得不依赖氢能。

能源不仅要干净清洁,还要便于使用,输送和储藏也非常重要。自然界中不存在天然的氢气,它需要从水或碳氢化合物等其他物质中制造出来。

关于氢能技术,现在和 20 世纪 70 年代相比已经有了显著进步。现在氢燃料电池汽车在大街小巷里穿梭,这在过去是不敢想象的。不过,要想达到普及还存在许多课题。而这些课题有望不断被攻克,人类会尽早迎来氢能社会。

本书由氢能协会各位同仁策划执笔。本书的出版如果能使读者加深对氢能的理解或者对氢能的技术发展有所帮助,将是我们最大的欣慰。

最后,向为本书从策划直至出版付出努力且时常鞭策和激励我们的出版社的各位深表谢意。

氢能协会会长
横滨国立大学教授
太田 健一郎

目 录

1 什么是氢能

1.1 氢的基本性质	1
1.1.1 氢能的定义	1
1.1.2 氢元素	3
1.1.3 氢的基础物性	3
1.2 作为能量载体的氢	10
1.3 利用氢能的意义	14
1.3.1 对氢能导入的期待	14
1.3.2 氢能社会的中间情景	14
1.3.3 氢在各种地球温暖化对策中的意义	15
1.3.4 以氢为中间载体的中低温热能的高品质再利用	15
1.4 地球上物质循环中氢能的定位	16
1.5 氢能技术的开发历史	20
1.6 能源资源与氢	22
1.6.1 今后的能源需求将增加	22
1.6.2 有关化石能源有限性的讨论	23
1.6.3 地球温暖化的应对	26
1.6.4 利用氢能来解决的可能性	27
引用·参考文献	29

2 氢的制取

2.1 燃料的改质	31
2.1.1 水蒸气改质反应	31
2.1.2 部分氧化反应	34

2.1.3	自热改质反应	34
2.1.4	CO 变质反应	34
2.1.5	脱 硫	34
2.1.6	改质技术的开发动向	35
2.1.7	煤的改质	36
2.2	水的分解	36
2.2.1	水的电解	37
2.2.2	水的热化学分解法(热化学制氢法)	42
2.2.3	水的光解	44
2.3	副产氢气的利用	45
2.3.1	食盐电解行业的副产氢气	45
2.3.2	钢铁行业的副产氢气	46
2.3.3	利用已有制氢设备制氢	47
2.3.4	副产氢气与能源体系	47
2.4	生物质的利用	48
2.4.1	热化学气化法	48
2.4.2	生物制氢法	50
2.5	氢的纯化	54
2.5.1	吸收法	54
2.5.2	低温分离法	55
2.5.3	利用吸附剂的氢的纯化(PSA)	55
2.5.4	利用膜分离的氢的纯化	56
2.5.5	膜反应器研究的进展	58
	引用·参考文献	59

3 氢的储存及输送

3.1	氢的物性及氢的输送与储存技术	61
3.2	压缩气体氢的输送与储存技术	62
3.2.1	氢的压缩因子	62
3.2.2	压缩气体容器的结构	63
3.2.3	压缩气体容器的课题	64
3.2.4	压缩气体容器的用途开发	64

3.2.5 缓和措施	65
3.3 液态氢的输送与储存	66
3.3.1 关于液态氢	66
3.3.2 液态氢的制造	66
3.3.3 正-仲氢转化	68
3.3.4 液态氢储存容器	68
3.3.5 液态氢储存与输送的课题	69
3.4 基于储氢材料的氢的输送与储存	69
3.4.1 储氢材料的特征	69
3.4.2 储氢材料的分类	70
3.4.3 氢吸储合金	71
3.4.4 无机系储氢材料	77
3.4.5 高比表面积材料	81
3.4.6 有机氢化物	82
3.5 氢气输送体系	83
3.5.1 引 言	83
3.5.2 制氢原料的输送	83
3.5.3 压缩氢气的输送	84
3.5.4 液态氢的输送	85
3.5.5 利用储氢介质输送	86
3.5.6 利用管道输送	87
引用·参考文献	87

4 氢的利用

4.1 燃料电池技术	91
4.1.1 燃料电池的基本原理	92
4.1.2 燃料电池的种类和用途	92
4.1.3 燃料电池的特征	93
4.1.4 燃料电池系统	94
4.1.5 燃料电池的成本	96
4.2 燃料电池汽车	97
4.2.1 燃料电池汽车的优点	97

vi 目 录

4.2.2	燃料电池汽车用混合电源系统	97
4.2.3	燃料电池汽车的开发经过	98
4.2.4	燃料电池汽车的开发现状	99
4.2.5	燃料电池公共汽车的开发状况	101
4.3	家庭用燃料电池	102
4.3.1	家庭用燃料电池的优点	102
4.3.2	家庭用燃料电池的规格和系统	103
4.3.3	家庭用燃料电池的开发状况	103
4.3.4	家庭用燃料电池的课题	104
4.3.5	未来家庭用燃料电池及其普及	104
4.4	商业用燃料电池	105
4.4.1	商业用燃料电池的优点	105
4.4.2	商业用燃料电池的种类和规格	105
4.4.3	商业用燃料电池的开发和利用	106
4.4.4	对商业用燃料电池的期待	107
4.5	船舶、铁路、飞机、民用设备	107
4.5.1	船舶用系统及开发状况	108
4.5.2	燃料电池铁路车辆系统及开发状况	109
4.5.3	氢在飞机上的应用	110
4.5.4	在民用设备上的应用	111
4.6	氢发动机汽车	112
4.6.1	氢发动机技术	113
4.6.2	BMW 氢发动机汽车的开发状况	114
4.6.3	马自达氢发动机汽车的开发状况	116
4.6.4	欧美氢发动机汽车引进的动向	117
4.6.5	氢发动机汽车的展望	118
4.7	大容量氢发动机系统(氢柴油发动机)	118
4.7.1	氢/空气开式循环柴油发动机	119
4.7.2	氢/氧闭式循环柴油发动机	119
4.8	氢燃烧透平	120
4.8.1	氢/空气燃烧透平	120
4.8.2	氢/氧燃烧透平	120
4.8.3	氢/空气燃烧透平发电站建设计划	121

引用·参考文献	123
---------------	-----

5 加氢站

5.1 加氢站的种类及设备	125
5.1.1 加氢站的基本系统	126
5.1.2 燃料改质型加氢站	127
5.1.3 水电解型加氢站	131
5.1.4 压缩氢储藏型加氢站	133
5.1.5 液体氢储藏型加氢站	134
5.1.6 氢管道利用型加氢站	135
5.1.7 加氢站的高压设备装置	136
5.1.8 日本 JHFC 燃料电池汽车/加氢站实证试验计划	140
5.1.9 商业用加氢站	142
5.1.10 移动式加氢站	143
5.1.11 加氢站设备的供氢能力与标准化	144
5.1.12 加氢站的安全措施	145
5.1.13 有关加氢站设置的相关法令	145
5.2 汽车用氢基础设施的构筑	146
5.3 大规模氢基础设施的构筑	147
5.3.1 氢需要量	147
5.3.2 大规模基础设施技术和氢能利用技术	147
5.3.3 大规模氢基础设施的氢源	147
5.4 氢能的市场导入课题	148
引用·参考文献	149

6 氢气的安全保障技术

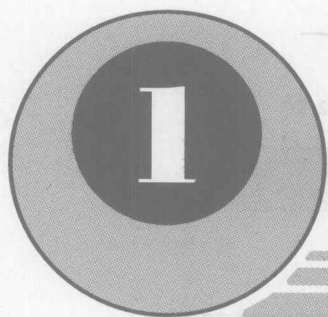
6.1 氢气检测技术	151
6.1.1 浓度测量原理及分类	151
6.1.2 浓度变化的测量	154
6.1.3 可视化	155
6.2 氢气的安全性	155

6.2.1 氢气的基本特性	155
6.2.2 典型的燃烧及爆炸特性	161
6.2.3 氢气的扩散特性	166
6.2.4 安全措施	168
6.3 氢材料的安全评价	168
6.3.1 候补材料	169
6.3.2 焊接法	169
6.3.3 今后的研究方向	171
6.4 氢能系统的安全性	171
6.4.1 氢能设备及装置的安全性	172
6.4.2 确保氢能系统安全的课题	173
6.4.3 氢能系统的风险管理	173
引用·参考文献	174

7 氢能系统的实现方案

7.1 日本及其他国家的氢能导入计划	177
7.1.1 日本的氢能导入计划	178
7.1.2 美国的氢能导入计划	182
7.1.3 欧盟的氢能导入计划	186
7.1.4 日本、美国、欧盟的氢能导入战略的比较	188
7.2 氢能技术开发与实证项目	190
7.2.1 日本的氢能技术开发与实证项目	190
7.2.2 美国的氢能技术开发与实用项目	194
7.2.3 欧盟的氢能技术开发与验证项目	195
引用·参考文献	199

附 录	201
-----------	-----



什么是氢能

氢是宇宙中最丰富的元素。在地球上,如果考虑海洋中的水,它的储量可以说是无限的。如果把氢作为二次能源来利用,就有可能构筑低环境负荷的能源体系。本章首先以能源利用为中心,考察氢的基本性质。然后,从能源的资源问题、环境问题出发,结合环境负荷系数来考察氢能体系所具有的意义和必要性。

大气中二氧化碳浓度的增加是由化石燃料的大量消费引起的。由于支撑氢能体系的是大量的水循环,可以避免这种事态,因此氢能可以用来建立面向可持续发展社会的能源体系。

1.1 氢的基本性质

1.1.1 氢能的定义

氢分子 H_2 与氧分子 O_2 反应而生成水 (H_2O) 的时候要释放出能量,这种能量就是氢能。所以,严格地说,氢能是指相对于 H_2O 的 H_2 和 O_2 所具有的能量。由于 O_2 在地球大气中大量存在,一般不被看成是反应物,所以单独强调 H_2 而称为氢能。每 mol H_2 的氢能在数值上为 1 mol H_2 和 $1/2$ mol O_2 所具有的能量与 1 mol H_2O (液态) 所具有的能量的差,在 1 atm 及 $25^\circ C$ 条件下,标准焓的变化 (ΔH°) 为 $-285.830 kJ$, 标准吉布斯能的变化 (ΔG°) 为 $-237.183 kJ$ 。焓的变化是全部能量的变化,而吉布斯能的变化是在焓的变化中能够作为功而提取的那部分能量的变化,如果组成电池则可以作为电能来提取。不提取电能时,焓的变化将全部作为热量来释放(图 1.1)。

因为地球上几乎不存在天然的 H_2 , 所以 H_2 要利用含有 H 的化合物来制取。为了制取 H_2 需要消费能源,由于用于这个过程的能源是一次能源,所以 H_2 便成了二次能源。从 H_2O 制取 H_2 时,需要提供高温条件,或者从外部提供电能或光能。例如,通过从外部提供电能可以把 1 mol H_2O 分解成 1 mol H_2 和 $1/2$ mol O_2 。



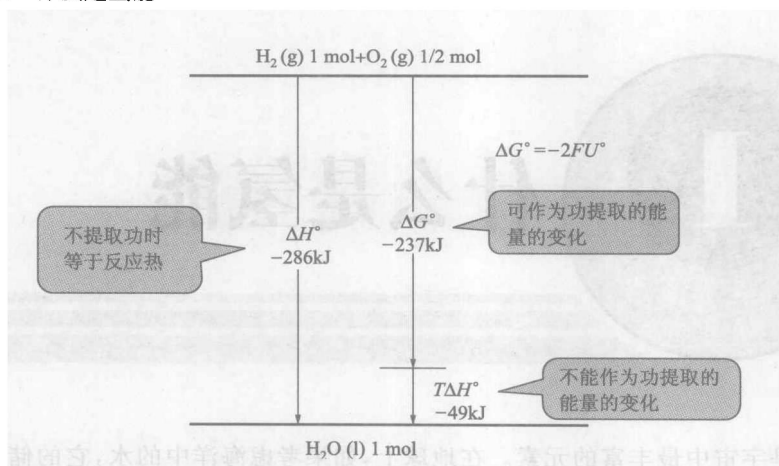


图 1.1 每 mol H_2 的氢能:在水生成反应中焓的变化、吉布斯能的变化、熵的变化关系
(在 25°C 标准状态下的值)

在 25°C 条件下,这个反应的标准吉布斯能的变化为 $+237.183\text{kJ}$,其化学平衡偏向于 H_2O 。所以,需要从外部施加电能以促使式(1.1)的反应向右侧进行而生成 H_2 和 O_2 。这意味着把电能转换成了 H_2 和 O_2 所具有的化学能。其结果是, 1mol H_2 和 $1/2\text{mol O}_2$ 与 $1\text{mol H}_2\text{O}$ 相比,在 1atm 及 25°C 条件下,要高出 237.183kJ 标准吉布斯能的状态,自发反应生成 H_2O ,可利用燃料电池提取出作为化学能储存于 H_2 和 O_2 的电能,如图 1.2 所示。当然也可以全部作为热能(此时将产生相当于标准焓变化的 285.830kJ 的热量)提取出来加以利用。无论何种利用方法,只有通过利用入射到地球的太阳能,把 H_2O 分解成 H_2 和 O_2 ,再把太阳能转换成氢能,最终根据需要使用氢能,才是理想的能源体系。

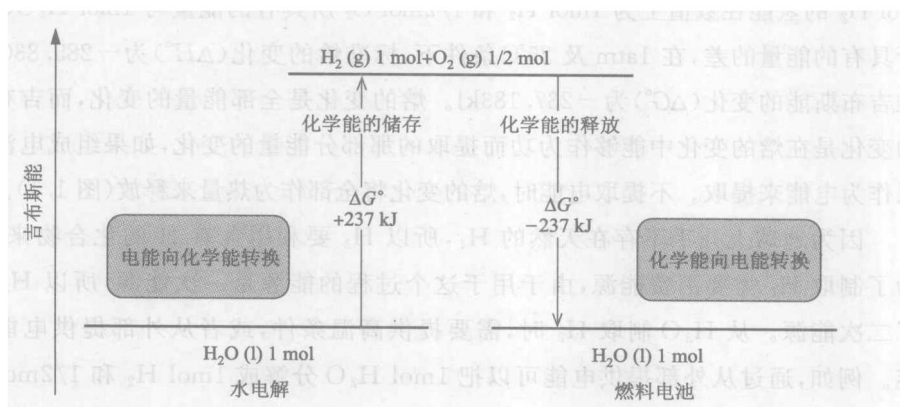


图 1.2 化学能与电能的相互转换(25°C 标准状态下的值)

1.1.2 氢元素

氢是原子序号为 1 的元素,在所有元素中最轻、最小。其同位素有质量数为 1 的氕(H: Protium, 原子量 1.007 825)、质量数为 2 的氘(D: Deuterium, 原子量 2.014 102)和质量数为 3 的氚(T: Tritium, 原子量 3.016 05)。无论哪一种,其原子核里都只有 1 个质子,而中子数则分别是氕为 0、氘为 1、氚为 2。这些同位素与其他元素相比, H、D、T 之间的相对质量比大,是同位素效果最大的元素。

氕和氘可以稳定地存在,而氚是具有放射性(半衰期 12.33 年)的同位素。在自然界的储量中,氕为 99.985%,占绝大部分,氘为 0.015%,占很小部分。天然氚只占极少量,为 $10^{-16}\%$,但人工可以利用 ^6Li 等的核反应生成物来获得,还可以作为同位素示踪物来使用。氕和氘是被当作梦幻能源而被人们正在抓紧研究的核聚变的原料,不过本书不讨论这些。

宇宙中存在着丰富的氢。在原始太阳系星云中,氢所占的比重按重量计为 75.6%,其次为氦,占 23.8%,宇宙几乎是由氢和氦组成的。在宇宙中,质量数大的其他元素(重元素)是由最简单的元素氢元素开始,通过核聚变反应而生成的。对于太阳来说,它的能量源泉就是那里大量存在的氢的核聚变反应,如果考虑到化石能源是太阳能的产物的话,那么我们现在使用的能源的大部分也都来源于氢。

在地球上,大气中存在的单体氢气分子仅为 0.5ppm(体积)左右。由于大气含有氧气,氢不能作为单体稳定地存在,要么与氧结合成水,要么作为氢氧化物或者配位水及结构水存在于矿物中。另外,氢还能与其他元素形成各种各样的化合物而存在,如碳化氢或者氨的衍生物等。虽然氢在地壳中的含量按质量比计仅为较小的 0.14%,但在非金属中排在氧、硅之后的第 3 位,在所有元素中排第 10 位。氢在地壳中的含量没有包括海洋水里的氢。如果考虑海洋的话,由于海洋的水量无穷大,氢的含量就非常大了。

1.1.3 氢的基础物性

1. 氢分子

两个氢原子组成一个氢分子。表 1.1 归纳了由同位素组成的氢分子的物理化学性质^[1~5]。表中的物质均是在室温下,达到正-仲氢平衡(后述)比时的混合物。

因为由核自旋产生的核磁角动量的相互作用比较小,形成氢分子后各原子核的核自旋方向不发生变化,所以存在两个原子核自旋方向相同或者相反的 2 种氢分子。具有相同的自旋方向的氢分子称为正氢,而具有相反的自旋方向的氢分子称为仲氢。对于 H_2 来说,由于仲氢的旋转能相对较低,低温时仲氢的比例将增加。而高温时服从玻尔兹曼分布的正氢与仲氢之比为 3 : 1,称这样的氢为常态氢。

表 1.1 由同位素组成的氢分子的物理化学性质

	单 位	H ₂	HD	D ₂	T ₂
分子量		2.0519	3.0221	4.0282	6.0321
核间距	pm	74.166	74.13	74.143	74.142
基准振动数	cm ⁻¹	4395.24	3817	3118.46	2546.5
离解能(298.15K)	kJ·mol ⁻¹	436.002	439.446	443.546	446.9
零点能	kJ·mol ⁻¹	25.9		18.5	15.1
标准熔点	K	13.957	16.60	18.73	20.62
标准沸点	K	20.397	22.13	23.67	25.04
三相点温度	K	13.956	16.60	18.73	20.62
三相点压力	kPa	7.17	12.5	17.15	21.60
临界温度	K	33.24	35.91	38.35	40.44
临界压力	kPa	1298	1483	1665	1850
临界密度	kg·m ⁻³	30.1		67.4	106.2
溶解热	kJ·mol ⁻¹	0.117	0.159	0.197	0.250
气化热	kJ·mol ⁻¹	0.904	1.075	1.226	1.393

H₂ 在液氢温度下达到热平衡时,90%的氢作为仲氢存在。但由于正氢和仲氢之间的转化速度比较慢,通常冷却时在常态氢的状态就被液化,然后逐渐地放热转化而成仲氢。从正氢转化成仲氢时焓的变化量(发热量)为 1.406kJ·mol⁻¹。此外,常态氢的蒸发潜热是 0.904kJ·mol⁻¹,所以在储存液氢之前有必要使用氧化铁或氧化铬等催化剂把正氢转化成仲氢。

2. 氢的物理特性

与 He、N₂ 及 O₂ 相比较的 H₂ 的物理性质如表 1.2 所示^[1~5]。尽管 H₂ 的质子数和电子数与氢原子相等,但由于不含中子,分子量为氢原子量的 1/2,在所有物质中最小,这极大地影响了 H₂ 的物性值。由于分子量最小,在气体、液体、固体的各个状态,H₂ 的密度都是所有物质中最小的。

另外,H₂ 的摩尔热容量虽然与其他具有 2 原子的分子相差不大,但由于分子量小,因此比热较大,是 N₂ 和 O₂ 的 14 倍,而且导热系数也是 N₂ 和 O₂ 的 7 倍。由于这些性质,氢还被用于发电机等的冷却剂。

由于氢原子很小,可以不受立体阻碍进入分子或晶体内。普通的氢原子核内没有中子,因而质量小。根据量子力学中的隧道效应,它可轻易地在晶体内移动。例如,如果在 200℃下比较氢和碳在钷中的扩散系数,则氢大约为 10⁻⁸m²/s,而碳大约为 10⁻¹⁹m²/s,相差很大。在常温下,氢在铁中的扩散最快,其扩散系数可达 10⁻⁸m²/s。

表 1.2 氢的物理化学性质以及与其他元素的比较

		单 位	H ₂	He	N ₂	O ₂
分子量			2.0159	4.0026(原子量)	28.0341	31.9988
原子间距		pm	74.16	—	109.8	120.7
分极率		10 ⁻²⁴ cm ⁻³	0.81	0.205	1.74	1.57
范德华系数	a	atm dm ⁶ · mol ⁻²	0.2484	0.0346	1.370	1.382
	b	dm ³ · mol ⁻¹	0.026 51	0.023 56	0.0387	0.031 86
电离能		MJ · mol ⁻¹	1.488 41	2.372	1.593 36	1.1647
转化温度		K	215	46	621	893
密度	气体(0℃, 101.3kPa)	g · dm ⁻³	0.089 88	0.1785	1.2506	1.4291
	液 体	g · cm ⁻³	0.070 85 (b. p. 20.35K)	0.1255 (4.27K)	0.808 (77.37K)	1.447 (b. p. 27.23K)
	固 体	g · cm ⁻³	0.8077 (11.15K)		1.026 (20.65K)	1.425 (20.65K)
离解能(298.15K)		kJ · mol ⁻¹	436.002	—	945.33	498.34
定压热容量 (298.15K, 0.103kPa)		J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	28.83	27.786	29.124	29.36
定压比热		J · K ⁻¹ · g ⁻¹	14.30	5.193	1.039	0.9175
标准熔点		K	13.597	1(2.533kPa)	63.14	54.75
标准沸点		K	20.39	4.215	77.36	90.19
三相点温度		K	13.96	2.173(λ点)	63.15	54.361
三相点压力		kPa	7.17	5.05	12.53	0.152
临界温度		K	33.19	6.2014	126.20	54.361
临界压力		kPa	1297	227.46	3400	5043
溶解热		kJ · mol ⁻¹	0.117	0.021	0.72	0.44
气化热		kJ · mol ⁻¹	0.904	0.084	5.58	6.82
导热系数(300K)		10 ⁻⁴ W · m ⁻¹ · K ⁻¹	1815	1510	259	267.4
黏度(290K)		10 ⁻⁶ Pa · s	8.32	18.48	16.45	18.96
水中的溶解度 (298.15K, 101.3kPa)		10 ⁻⁵ 摩尔分率	1.411	0.6997	1.183	2.293

H₂ 所具有的另一个突出的特点是焦耳-汤姆逊系数的转换温度低。焦耳-汤姆逊膨胀是指等焓不可逆绝热膨胀,在这个过程中,温度随压力的变化率被定义为焦耳-汤姆逊系数,用 μ 来表示,即

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right] \quad (1.2)$$

式中, T 为绝对温度, P 为压力, H 为焓, C_p 为定压比热, V 为体积。

对于理想气体 $\mu=0$, 但对于实际气体, 根据气体的种类和状态, μ 可正可负。从正变为负的状态, 即 $\mu=0$ 的状态称为焦耳-汤姆逊转换点, 其轨迹称为转换曲线。图 1.3 给出了氢气的转换曲线^[3]。在被 $P=0$ 的纵轴和转换曲线所围成的区域内, μ 值为正, 这是温度随压力下降而下降的领域, 这个范围被用于气体的冷却。由于在 101.13kPa 附近, 高温侧的转换点对气体液化具有重要的意义, 所以被称为转换温度。N₂ 和 O₂ 的转换温度分别是 621K 和 893K, 大多数气体的这个温度都是数百℃以上, 比较高。不过, 由于 H₂ 的转换温度是较低的 215K, 所以从常温开始冷却 H₂ 时, 起初不能使用绝热膨胀过程, 需要利用液态空气等方法冷却至转换温度以下。氢的状态图如图 1.4 所示^[6]。

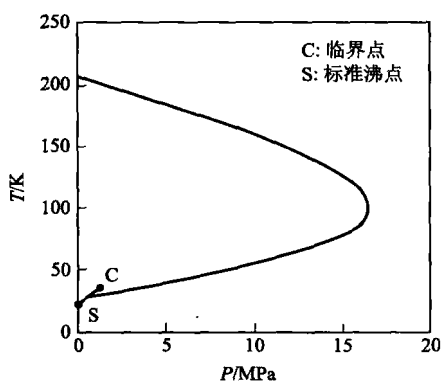


图 1.3 氢气的转换曲线

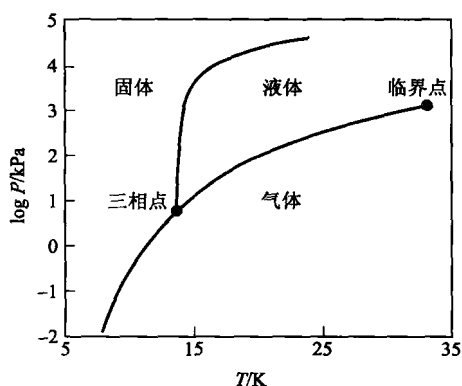


图 1.4 氢的状态图

(1) 气体氢的性质

气体氢的定压摩尔热容量对温度的依赖性如图 1.5 所示^[5]。当直线型 2 原子分子是理想气体时, 定压热容量可用下式表示:

$$C_p = \frac{7}{2nR} + \left(\frac{\partial U_{\text{vb}}}{\partial T} \right)_p \quad (1.3)$$

式中, n 为物质量, R 为气体常数, U_{vb} 为振动能。

在通常情况下, 如果忽略数值较小的 $\left(\frac{\partial U_{\text{vb}}}{\partial T} \right)_p$ 项, 那么直线型分子的定压热容量 $C_{p,m}$ 为 $7R/2 = 29.10\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与气体氢在 298.15K、101.3kPa 下的 $28.83\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相近。但高温时振动的贡献变大, 热容量的值增加。

(2) 固体氢、液体氢的性质

在饱和蒸气压下固体氢和液体氢的定压摩尔热容量对温度的依赖性如图 1.6