

金属氮氢系固体 储氢材料

张 轲 张国英 曹中秋 张 辉 编著



科学出版社

金属氮氢系固体储氢材料

张 轲 张国英 曹中秋 张 辉 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统介绍作者及国内外储氢领域科学家近几年对金属氮氢系储氢材料的研究成果。全书共7章,第1章对储氢材料研究背景、分类、储放氢原理、制备技术进行了简单介绍;第2、3章介绍金属氮氢系储氢材料的研究方法和制备方法;第4、5章应用第一原理对金属氮氢、硼氢化锂储氢材料释氢影响机理、催化机理进行了分析;第6、7章介绍金属氮氢系储氢材料吸放氢机理、储氢性能和硼氢化锂、铝氢化锂对其改性的研究成果。

本书可供从事储氢材料及能源类研究与工程开发的科技工作者阅读,也可作为该领域高年级本科生、研究生及大学教师的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

金属氮氢系固体储氢材料 / 张轲,张国英,曹中秋,张辉编著. —北京:科学出版社,2013. 10

ISBN 978-7-03-038432-4

I. ①金… II. ①张…②张…③曹…④张… III. ①储氢合金
IV. ①TG139

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 196889 号

责任编辑:吴凡洁 陈构洪 / 责任校对:桂伟利

责任印制:赵德静 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年10月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2013年10月第一次印刷 印张:14

字数:268 000

定价:68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

随着世界人口的持续增长和发展中国家的工业化,全球对能源的需求迅速增加。作为能源主要来源的化石资源逐渐枯竭,而化石燃料的燃烧带来了环境污染和温室效应等问题,迫切需要寻找一种不依赖化石燃料而又储量丰富的新型替代能源并完成相关技术的开发。氢能作为一种清洁、环保的新能源,其众多优异的特性引起了人们广泛的关注,最有希望在未来替代化石能源。氢能的开发和利用涉及氢气的制备、储存、运输和应用等四大关键技术,其中氢气的储存技术已成为氢能利用走向实用化、规模化的瓶颈。近几年车载燃料电池汽车工业的发展,推动了对新型高容量储氢材料的研究。世界各国都投入了大量的经费开发新型高容量储氢材料。国家重点基础研究发展计划(973 计划)、国家高技术研究发展计划(863 计划)、国家自然科学基金都把储氢材料作为新型材料列入重点研究领域。

氢的储存可分为高压气态、高压低温液态以及固态储氢材料储氢三种,其中固态储氢材料具有储氢密度大、安全度高、运输方便且操作容易的特点,特别适合对体积要求较严格的场合,如在汽车储氢罐、车载燃料电池、热泵及氢传感器上的使用。在过去的几十年里,固态储氢材料的研究取得了较大的进展,开发出大量的有前景的固体储氢材料,包括金属氢化物材料、配位氢化物材料、金属氮氢基材料、化学储氢材料,还有碳基储氢材料、金属有机骨架材料等。然而这些储氢材料都各有缺点,有的储氢量低,有的释氢温度高,有的动力学速率慢,还有的储放氢不可逆等。因此,今后储氢研究面临两大挑战:①高储氢含量、近室温操作、可控吸/放氢、长寿命的新型、高效、安全的储氢材料研发;②氢与储氢材料相互作用的本质及其对储放氢性能(如储氢量、热力学稳定性及动力学性能)的影响的深入理解。

显然,为应对上述挑战,应对现存的各类储氢材料进行筛选,找出最有前途的储氢材料体系;然后对所选的储氢体系进行系统研究,包括对该体系储放氢、催化改性机理的理论研究,对其储放氢性能、循环性能、催化改性等进行深入系统的研究。

本书作者及其研究团队自 1998 年以来致力于 M-N-H 高密度储氢材料的开发,得到 863 计划的大力支持,取得了一些有意义的成果,受到国内外同行的关注。在此基础上,作者还参阅了国内外大量的科技文献,总结了国内外储氢材料的最新研究进展,充分融入作者多年科研工作取得的成果,撰写成这部关于金属氮氢系固体储氢材料的储氢技术与机理的专著。书中首先对氢能系统、金属氮氢系储氢材料研究方法进行了介绍(第 1、2 章);然后详细叙述了金属氮氢系储氢材料的重要

组成物质金属氢化物和氨基化物的制备方法(第3章)给出了金属氮氢系储氢材料吸放氢机理、储氢性能和硼氢化物以及铝氢化物对其改性的研究成果(第6、7章);第4章给出了金属氮氢、硼氢化锂储氢材料释氢影响机理、催化机理的第一原理研究;第5章叙述了氢相关缺陷、杂质及缺陷杂质复合体对M-N-H储氢材料释氢影响机理的第一原理研究。本书最后对储氢材料的研究进行了展望。本书的大部分内容是作者近几年的研究成果,这些成果是在863项目(2009AA05Z105)和辽宁省教育厅科研项目(L2012394)的支持下取得的,在此表示衷心感谢。

欢迎读者对本书涵盖的内容进行提问和反馈。鉴于储氢材料发展日新月异,涉及领域广泛,有关文献资料森如瀚海,加之作者水平有限,书中难免有不当之处,恳请专家和读者不吝赐教。最后,对书中所引用的文献资料的中外作者表示衷心感谢。

目 录

前言

第 1 章 固体储氢材料概述	1
1.1 引言	1
1.2 氢能	2
1.2.1 氢能的特点	2
1.2.2 氢能的开发和制氢技术	2
1.2.3 储氢技术	4
1.2.4 氢的输运技术	5
1.2.5 氢能的利用	5
1.2.6 氢能的安全性	6
1.3 储氢材料	7
1.3.1 储氢材料的定义	7
1.3.2 对储氢材料的要求	8
1.3.3 储氢材料的分类	8
1.3.4 储氢材料的吸氢原理	11
1.3.5 储氢合金电极电化学反应过程	12
1.3.6 储氢材料的制备技术	15
1.3.7 储氢材料的应用	18
1.4 本书的主要内容	20
参考文献	21
第 2 章 金属氮氢系储氢材料的研究方法	25
2.1 储氢材料研究方法简述	25
2.2 储氢材料测试样品的制备	26
2.2.1 试验原材料和气体的纯度	26
2.2.2 储氢材料样品的制备	27
2.2.3 活化处理	29
2.2.4 储氢材料样品的分析测试准备	30
2.3 储氢材料测试样品的表征	31
2.4 储氢性能的测试方法	31
2.4.1 热重法	32

2.4.2 容量法	33
2.5 吸放氢反应的热力学和动力学	37
2.5.1 吸放氢反应的热力学方程	37
2.5.2 吸放氢反应的动力学	38
2.6 实验数据的作图与分析	39
参考文献	44
第3章 金属氢化物和氨基化物的制备方法	45
3.1 金属氢化物的制备方法	45
3.1.1 金属氢化物简介	45
3.1.2 金属氢化物制备方法	46
3.2 轻金属氨基化物的制备方法	48
3.2.1 化学法	49
3.2.2 球磨法	50
3.3 球磨法制备的金属氨基化物热分析性能研究	64
3.3.1 氨基锂的热分析性能研究	64
3.3.2 氨基镁的热分析性能研究	69
3.4 本章小结	72
参考文献	72
第4章 金属氮氢系储氢材料释氢影响及催化机理第一原理研究	74
4.1 密度泛函理论	74
4.1.1 量子多体理论	75
4.1.2 Hohenberg-Kohn 定理	77
4.1.3 密度泛函的基本思想	79
4.1.4 Kohn-Sham 方程	80
4.1.5 交换关联泛函	82
4.1.6 基于密度泛函理论第一原理解决方案	84
4.1.7 CASTEP 软件简介	88
4.2 Li-N-H、Li-B-N-H 系储氢材料释氢、催化反应机理理论研究	89
4.2.1 基于电子理论高密度储氢材料筛选	89
4.2.2 LiNH_2 释氢影响机理研究	95
4.2.3 Ti 催化剂对 LiNH_2 释氢反应催化机理研究	101
4.2.4 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 储氢材料释氢影响机理和催化机理的第一原理研究	105
4.3 本章小结	110
参考文献	111

第 5 章 缺陷对储氢材料储放氢反应影响机理的第一原理研究	114
5.1 空位、掺杂、杂质-空位复合体在 LiNH_2 储氢材料释氢反应中作用机理研究	114
5.1.1 计算模型与理论方法	114
5.1.2 结果及分析	115
5.1.3 结论	119
5.2 间隙 H 与掺杂原子交互作用对 LiNH_2 释氢性能影响机理研究	119
5.2.1 计算模型和理论方法	119
5.2.2 结果及分析	120
5.2.3 结论	124
5.3 氢相关缺陷和金属添加对 LiNH_2 储氢材料释氢影响机理研究	124
5.3.1 计算模型和理论方法	124
5.3.2 结果分析与讨论	125
5.3.3 结论	129
5.4 本征缺陷、掺杂、掺杂-缺陷复合体对 LiBH_4 释氢的影响机理研究	130
5.4.1 计算模型和理论方法	131
5.4.2 结果与讨论	132
5.4.3 结论	136
5.5 本章小结	136
参考文献	136
第 6 章 金属氮氢系储氢材料的储氢性能	138
6.1 Li-N-H 系统	139
6.1.1 系统的组成	139
6.1.2 系统的储氢性能	140
6.1.3 催化剂的影响	149
6.2 Li-Mg-N-H 系统	150
6.2.1 系统的组成	150
6.2.2 系统的储氢性能	151
6.2.3 催化剂的影响	161
6.3 Na-Mg-N-H 系统	162
6.3.1 系统的组成	162
6.3.2 系统的储氢性能	162
6.4 Ca-Mg-N-H 系统	166
6.4.1 系统的组成	166

6.4.2 系统的储氢性能	166
6.5 Ca-Li-N-H 系统	169
6.5.1 系统的组成	169
6.5.2 系统的储氢性能	169
6.6 其他 M-N-H 储氢材料系统	172
6.6.1 Ca-N-H 系统	172
6.6.2 Ca-Na-N-H 系统	173
6.6.3 Mg-N-H 系统	175
6.7 M-N-H 储氢材料系统释氢机理	176
6.8 本章小结	178
参考文献	178
第 7 章 金属氮氢系储氢材料的改性	183
7.1 硼氢化物改性的 M-N-H 系统	184
7.1.1 $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系统	185
7.1.2 $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 系统	188
7.1.3 其他硼氢化物改性	198
7.2 铝氢化物改性的 M-N-H 系统	200
7.2.1 $\text{LiAlH}_4\text{-LiNH}_2$ 系统	201
7.2.2 $\text{LiAlH}_4\text{-NaNH}_2$ 系统	205
7.2.3 $\text{LiAlH}_4\text{-Mg(NH}_2)_2$ 系统	208
7.2.4 其他铝氢化物改性	209
7.3 本章小结	210
参考文献	210

第 1 章 固体储氢材料概述

1.1 引言

能源是人类赖以生存的基本资源。在人类发展的长期历史进程中化石能源一直是人类使用的主要能源。由于石油、煤等资源的储量是有限的,而且随着工业的发展和人类物质精神生活水平的提高,能源的消耗也与日俱增,全球最近 25 年内能源的消耗量相当于过去 100 年的消耗量,化石能源的长期大量消耗,导致资源日渐枯竭。在环境方面,使用化石燃料备受关注的是它们的碳成分,燃烧过程中碳以气体(包括二氧化碳等)形式进入大气中。全球温度的升高与大气中二氧化碳含量的增高有关,所以人们不希望含二氧化碳的气体进入大气中。如果化石燃料持续占总能源供给的 81%,那么到 2030 年二氧化碳排放量估计会达到每年 40.4Gt。这将导致全球温度进一步上升,结果势必对全球生态系统造成毁灭性影响^[1~6]。

上面提到的环境破坏和能源安全问题可通过采用清洁、可持续发展的能源技术来解决。可持续发展的能源技术可利用可再生能源,如风能、太阳能和海洋潮汐能。这些技术允许在本土生产能源,从而降低对外国能源市场的依赖,并且比化石能源对环境具有更轻的损害。但可再生新能源的发展,既有技术瓶颈、成本劣势,亦有政策掣肘、制度羁绊。且不说能量转化率、利用率偏低这一世界性技术难题,仅电力质量一项,就令人头疼不已。火电、水电,可以听从调度,而光伏发电与风电,从能源上来说都是随机的、间歇性的,这将直接导致电压波动和频率波动等而难以保证电力质量。如用可再生能源来满足能源需求,那么剩余的能量必须得储存起来。人们提出用氢来实现能量的储存,即把产生的多余能量用氢以化学的方式储存起来以备不时之需。不过,这种储能方式在实际应用上还是有争议的。

用可再生能源制氢,与化石燃料相比是一种环境友好型燃料,燃烧产物只是水。这使得氢在汽车工业具有较大应用潜力,因为为满足交通需求所燃烧的化石燃料每年产生大量二氧化碳。在现代汽车工业使用氢作为能源会大大减弱地球变暖进程。为此,发展可再生清洁能源是目前全球面临的一个重要课题。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。

1.2 氢 能

氢位于元素周期表之首,它的原子序数为1,是宇宙中普遍存在的元素。自然界中氢在常温常压下以气态氢分子的形式存在,在超低温或超高压下可成为液态或固态。氢能是指以氢及其同位素为主体的反应中或氢的状态变化过程中所释放的能量,主要包括氢化学能和氢核能两大类。 H_2 的发热值为142MJ/kg,而化石燃料仅为47MJ/kg,因此,作为将来的能源载体,氢能是一种理想的洁净能源,被很多国内外专家誉为“21世纪的绿色能源”、“人类未来的能源”^[7]。

1.2.1 氢能的特点

与化石能源相比,氢能具有以下优点^[8]。

(1) 氢在所有元素中,质量最轻。在标准状态下,氢气的密度为0.08988g/L,在-253.7℃时,可成为液体,若将压力增大到数百大气压,液氢可变为金属氢。

(2) 氢在所有的气体中,导热性最好。氢比大多数气体的导热系数高出10倍,因此氢在能源工业中是极好的传热载体。

(3) 氢是自然界中存在最普遍的元素。虽然自然氢的存在极少,但氢以化合物形式储存于地球上最广泛的物质——水中。据推算,如把海水中的氢全部提取出来,它所产生的总热量比地球上所有化石燃料放出的热量还大9000倍。

(4) 氢的发热值虽然比核燃料低,但它却是所有化石燃料、化工燃料和生物燃料中最高的,约为 1.4×10^5 kJ/kg,是汽油发热值的3倍。

(5) 氢的燃烧性好,点燃快,与空气混合时有广泛的可燃范围,而且燃点高,燃烧速率快。

(6) 氢燃烧后的产物是水,无环境污染问题,而且燃烧生成的水还可以继续制氢,可反复循环使用。

(7) 氢能的利用形式多,氢能利用既可包括氢与氧燃烧所放出的热能,又可包括氢与氧发生电化学反应直接获得的电能。

(8) 氢的储存方式很多,可采用气体、液体、固体或化合物的形式将氢储存和运输,因而可适应环境的不同要求。

1.2.2 氢能的开发和制氢技术

到目前为止,在氢能的开发和制氢技术领域有三个方向,分别为化石燃料(包括石油、煤和天然气)的裂解^[9]、电解水^[10]和生物技术制氢^[11]。

制氢所需的原材料一般为碳氢化合物和水。工业用氢的制备方法主要是化石燃料的热分解,包括天然气的重整、碳氢化合物的部分氧化和煤的气化,产氢的成

本较低。然而,这些技术严重依赖化石燃料的资源并且还排放二氧化碳。近年来也发展了从化石燃料产氢而不释放二氧化碳的方法,即直接热分解和催化裂解碳氢化合物,这种方法已经被用于制备碳^[9],但相对来说制氢成本较高,还处于发展阶段。

电解水制氢的能量效率是相当高的,通常大于 70%,但需要电,因此较为昂贵。电解水制氢的发展方向是与风能、太阳能、地热能以及潮汐能等洁净能源相互配合从而降低成本。这些洁净能源由于其能量大小与时间的关系具有波动性,所以在发电时系统给出的电能是间歇性的,通常是不可以直接进入电网的,必须进行调节后方可入网。成本最低、最方便的储能方法是将其电解制氢、储氢、输运氢,然后利用氢能发电入网或转化为其他能量形式。已经证明太阳能电池电解水制氢的能量效率可高达 93% 以上^[10],但由于太阳能电池成本较高导致大规模制氢的成本上升,因此降低太阳能电池的成本是关键。另外值得一提的是利用风能发电-电解水制氢可降低制氢成本。全世界风能的装机容量以每年 27% 的速度增长,2004 年,我国仅有 6 家风力涡轮机制造商,2009 年,这一数字已提高到 70 家以上。同时我国风电装机容量也激增,保守估计到 2020 年可以实现 8000 万~10000 万 kW 的装机容量,成为继火电、水电的第三大主流能源。目前风电的成本已经下降到 0.5~0.6 元/(kW·h),这是风电的完全成本,并且随着技术进步以及风电制造业的规模化,成本还将进一步下降,而火电目前的不完全成本在 0.2~0.3 元/(kW·h),但这并不包括化石能源价格未来的不断上升以及污染排放的处理成本,因此风电的完全成本在不远的将来有可能低于火电的不完全成本,从而降低电解水制氢的成本。

生物技术制氢,与传统的热化学和电化学制氢技术相比,具有低能耗、少污染等优势,随着近年来在发酵菌株筛选、产氢机制、制氢工艺等方面取得的较大进展^[12],生物制氢技术已经成为未来制氢技术发展的重要方向。但生物制氢技术目前存在问题也较多,比如如何筛选产氢率相对高的菌株、设计合理的产氢工艺来提高产氢效率、高效制氢过程的开发与产氢反应器的放大、发酵细菌产氢的稳定性和连续性、混合细菌发酵产氢过程中彼此之间的抑制、发酵末端产物对细菌的反馈抑制等还需要进一步研究。

目前,我国氢气年产量已达 800 多万吨,成为仅次于美国的第二大氢气生产国,我国对氢能的研究一直给予高度重视和支持,863 计划和 973 计划中都把储氢材料列为重点研究项目。《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020 年)》中也把“高容量储氢材料技术”列入了前沿技术中的新材料技术,推动我国氢能技术的发展,但目前的储氢技术与应用的要求仍有相当的差距(国际能源组织的

目标是在低于 100℃ 的条件下,可逆储氢容量达到 5.0%^①)。可见,进一步发展储氢技术具有重要意义。

1.2.3 储氢技术

储氢技术按氢的聚集状态可分为高压气态储氢、低温液态储氢以及固体储氢材料储氢。由于在常压下氢气的密度只有 0.08988g/L,体积能量密度非常低,因此必须对其进行高压压缩以提高能量密度。高压气态储氢通常是将氢气压缩至压力高达 700bar(1bar 约等于 1atm^②)储存于碳纤维增强的复合材料罐中,可应用于电动汽车的车载氢源,比如通用汽车氢能 3 号燃料电池汽车的车载氢源在 700bar 下携带 3.1kg 的氢可使汽车运行 270km^[13]。高压气态储氢的关键是超高压压缩技术和耐超高压复合材料技术进展,主要问题是制作罐体复合材料碳纤维的价格太高。另外一种提高氢气的能量密度的方法是低温液体储氢。在压力为 700bar,液氮温度(77K)下,氢为液态,此时密度为 0.070kg/L,约为常压下氢气密度的 1000 倍,常温(压力为 700bar 时为 0.039kg/L)时的两倍^[14],因此低温液态储氢技术相对于高压气态储氢具有更大的吸引力。然而低温液态储氢技术的关键是如何降低汽车在停车时车载低温液态储氢罐中液态氢的气化损耗,该气化损耗有时可以达到每天 1%甚至更多^[13]。即使消除了液态氢的气化损耗,液化氢气需要的能量以及低温氢气较低的燃烧焓(较常温常压下的值约低 40%)都是低温储氢技术需要解决的技术难题。

一些固体氢化物被发现在一定的条件下可以可逆地吸放氢,从而避免了高压和低温所带来的技术难题,因此更安全、高效的固体储氢材料的制备以及吸放氢性能被广泛地研究^[15],这也成为储氢技术未来的主要发展方向。固体储氢材料最重要的性能是储氢量(一般为每克储氢材料吸放氢的克数,以质量分数来计)和吸放氢动力学(吸放氢温度、压力和速率)。从最初的金属间化合物,如 AB₅型(LaNi₅, 储氢量约为 1.5%)^[16]、AB₂型^[17](结构为 Laves 相,A 为 Ti 或 Zr,B 为原子具有 3d 电子的金属,比如 V、Cr、Mn 和 Fe,储氢量约为 2%)合金体系,到现在新型的 Ti 基固溶体合金体系(结构为体心立方 BCC,如 TiVCrMn 合金,储氢量为 2.5%~4%)^[18],储氢量越来越高且价格越来越便宜,但是,其储氢量还远未达到美国能源部设定用于车载氢源的 6.5%。近十几年来,碱金属、碱土金属的氢化物^[19]、硼氢化物^[20]、氨基化物^[21]、铝氢化物^[22]等重量轻、储氢量大的固体储氢材料相继被研发出来并有望解决储氢量的问题。如研究表明,Mg(NH₂)₂-LiH 系统在 120~200℃ 范围内可逆吸放氢的量可高达 7%^[23]。然而,这些固体储氢材料系

① 本书中如无特别说明,同类情况下百分号(%)均表示质量分数。

② 1atm=1.01325×10⁵Pa。

统或多或少都存在问题,难以实际应用,比如氨基化物系统在释放氢的同时会伴有氨气,后者会危害燃料电池的寿命,同时也会降低该系统的储氢量;而其他系统存在吸放氢动力学较慢、可逆性较差或者吸放氢条件较为苛刻等其他问题。尽管如此,相对于高压气态储氢、低温液态储氢以及金属间化合物固体储氢材料来讲,这些储氢量大的轻质储氢材料是今后研发的重点。当然,还有其他新型固体储氢材料,比如单壁碳纳米管、多孔纳米金属有机网络材料(MOFs)、可形成氢簇的过氢化物等^[24],也具有很大的发展前途。

1.2.4 氢的输运技术

氢的输运根据需求可采取气态、液态和固态的方式。氢在长距离输运时可采用地下管道像输运天然气一样的方式输送。目前已有 200km 的输氢管道处于实际应用中,将来也可对天然气输运管道做较小的改动来输运氢,这样可以降低输运成本,但输运管道材料的氢脆和泄露问题值得特别注意^[2]。从经济角度考虑,有研究表明超过 1000km 的管道输氢要比输电更节省成本^[25]。当然,短距离区域间的输运方式可采用高压气罐、液罐以及固态储氢罐,但这样成本将非常高,可达产氢成本的 2~5 倍。

1.2.5 氢能的利用

氢能转化为其他形式的能量,即氢能的利用技术已经应用于实际中,比如电动汽车、燃料电池发电等,并且还在不断地取得技术进步和扩大应用范围。氢能的利用技术大致可分为三类,一为与氧直接反应燃烧产生热能;二为在燃料电池中发电;三为氢化物中的化学能与氢能相互转换。在这些利用技术中充分体现了氢能的两个优点,即高效和洁净。

1.2.5.1 第一类氢能利用技术

与氧直接反应燃烧又可分为三种。①直接燃烧产生水蒸气,其效率接近 100%^[26],可用于电厂用电高峰期间发电、工业水蒸气供给、小型生物和医药用水蒸气发生器。②内燃机和涡轮发动机燃料。氢内燃机的平均效率比汽油内燃机要高出约 20%,并且其排放的氮氧化物要低一个数量级。尽管由于其在内燃机缸内混合气体中的能量密度较低导致约 15%的能量损失,但这可以通过采用先进的燃料喷射技术和液氢加以改进^[27]。氢涡轮发动机的进口温度比燃油涡轮发动机高出 800℃,提高了效率,并且由于燃烧后的产物为水蒸气,从而避免了发动机叶片上存在沉积物并减轻了高温腐蚀,减少了维护费用和延长了发动机的寿命。③低温催化氧化。在合适的催化剂上氢可与氧在室温至 500℃范围内催化氧化为水蒸气产生热能,由于催化氧化的温度远低于氢火焰的温度(约为 3000℃),所以氮氧

化物污染物不能生成,并且氢源的浓度远高于氢爆炸的极限浓度(75%),因此这种方式用于家庭厨房灶具燃料是安全的^[28]。

1.2.5.2 第二类氢能利用技术

在燃料电池中发电是氢能利用技术中最具吸引力和最有前途的技术,即无需燃烧、依靠电化学反应产生直流电。根据电池中采用的电解液不同,燃料电池可分为碱性燃料电池(alkaline fuel cells, AFC)、导电聚合物膜或质子交换膜燃料电池(polymer electrolyte membrane or proton exchange membrane fuel cells, PEM-FC)、磷酸燃料电池(phosphoric acid fuel cells, PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(molten carbonate fuel cells, MCFC)、固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cells, SOFC)。相对于氢与氧直接反应燃烧,燃料电池最大的优点是具有更高的能量转换效率。燃料电池的理论效率接近 83%,而实际效率只是电池电压的函数。比如燃料电池在典型工作电压 0.6~0.8V 时,其能量转换效率为 0.48~0.64,而且其产物只有水蒸气,从而实现了零排放。当然,燃料电池最大的缺点是成本太高,成本高的原因一方面是生产规模较小,另一方面是原材料昂贵,比如其隔膜材料目前广泛采用磺化全氟聚合物、电极材料表面铂和铂合金催化剂以及受腐蚀因素限制的不锈钢和镍合金双极板材料等。燃料电池另一个缺点是加氢站等基础设施少,为了解决这一问题,电动汽车生产厂家已经和石油、天然气公司合作开发以汽油和甲醇为燃料的汽车用燃料电池,但汽油和甲醇作为燃料也带来了一些诸如催化剂中毒、发动机瞬间载荷降低等额外技术困难。

1.2.5.3 第三类氢能利用技术

氢与金属可逆的反应生成金属氢化物,这个过程不但可以储氢,而且该可逆反应还伴随着热量的放出(生成氢化物)与吸收(氢化物分解)以及氢气压力的变化,因此有可能用于制冷制热、气体压缩、真空系统、废热利用^[29]、发电以及氢气的提纯与分离等,目前这些技术还有待进一步开发。

1.2.6 氢能的安全性

氢气是一种易燃易爆的气体,但不是人们通常想象的那样危险。氢气的危险性并不比天然气、汽油和丙烷大多少,这主要是由于氢气的物理化学性质不同于其他可燃性工业气体。氢气的某些性质使其危险性大一些,而某些性质使其危险性降低,下面就做简要的比较说明。常温常压下氢气的密度为 0.08988g/L,约为空气的 1/14,分子小且黏度小(0.0101mPa·s),扩散系数很大,为 0.634cm²/s,所以易扩散和泄露,扩散速率约为空气的 3.8 倍,导致常温低压下氢气通过相同大小缝隙泄露速率为天然气的 1.26~2.8 倍。从高压储氢罐中发生大量泄露时,泄露速率

取决于介质中的声速,氢气中声速为 1308m/s,约为天然气(449m/s)的3倍,因此泄露速率也较天然气快得多。但同温同压下天然气的能量密度是氢气的3倍,这导致泄露带来的能量损失差不多,并且当有泄露发生时氢气也可以很快消散从而降低爆炸的危险性。氢气还可以对有些金属材料产生氢脆影响,特别是高温高压时会使材料变脆,降低其韧性,从而发生开裂失效,因此选择储氢罐、输氢管线材料时一定要选择对氢脆不敏感的材料来避免氢脆的发生。氢气为无色、无臭的可燃性气体,在空气中的燃点为 574℃,着火燃烧界限为 4%~75%(体积分数,下同),范围较其他工业燃气大(天然气为 5.3%~15%;丙烷为 2.1%~10%;汽油为 1%~7.8%),但实际上当泄露发生时燃烧取决于界限下限,氢气的可燃下限约为汽油的4倍、丙烷的2倍,只比天然气略小。然而氢气的燃烧速率是天然气和汽油的7倍,再考虑到其泄露速率大,因此一旦被点燃,爆炸的危险性较大。氢气的爆炸界限为 18.3%~59%,其中爆炸下限的氢气/空气比为 13%~18%,是天然气的2倍、汽油的12倍。事实上爆炸的发生很复杂,取决于温度、合适的燃气/空气比,有时还与泄露发生时的空间几何形状有关,在敞开的大气中氢气难以发生爆炸,只有在非常特殊的情况时才会发生爆炸,比如氢气在一个相对密闭的空间发生泄露并积累至 13%,一旦有火星就会触发爆炸。当然发生爆炸时,由于氢气的能量密度小,爆炸能量只有在相同条件下汽油的 1/20。由于氢火焰无色无味,这会导致人们没有意识到氢气在燃烧从而产生危险,这可通过在氢气中加入显色的化学试剂来解决。液氢的泄露也是一个安全问题,较大的泄露在敞开的条件下很快就消散了;另一个潜在危险是液氢压力阀失效时会膨胀发生猛烈的爆炸。总之,氢具有危险性但并不如人们所想象的那样危险,从许多方面来看,氢较汽油和天然气更安全。迄今为止,氢无论作为全世界广泛应用的工业气体,还是作为民用燃气的组成部分,都具有良好的安全记录^[30~32]。

1.3 储氢材料

1.3.1 储氢材料的定义

储氢材料是指在一定的温度和压力下能与氢形成氢化物并且能可逆地吸放氢的材料^[33,34]。其反应过程可表示为



式中, M 为金属或合金; MH_x 为氢化物; ΔH 为反应放出的热量。

以镍-氢化物电池为例^[35,36],储氢合金的电化学反应过程为



式中, M 代表储氢合金; MH_x 代表氢化物。总的电极反应为



1.3.2 对储氢材料的要求^[37]

通常,对储氢材料有以下几个要求:

- (1) 合金有较大的储氢容量;
- (2) 反应的可逆性好,吸放氢过程中的滞后现象小;
- (3) 生成的金属氢化物稳定性适中;
- (4) 扩散速率、吸放氢速率快,容易活化;
- (5) 离解压力适中;
- (6) 充放氢循环寿命长;
- (7) 抗杂质气体毒害性能好;
- (8) 成本低廉。

如果在电化学条件下储氢还要考虑到以下几个因素:

- (1) 在氢的阳极氧化电位范围内储氢合金具有较强的抗氧化力;
- (2) 在碱性电解质溶液中有良好的化学稳定性;
- (3) 良好的导电导热性能。

1.3.3 储氢材料的分类

储氢材料大致可分为金属、碳基材料、无机化合物和有机化合物四种。储氢合金可分为稀土系储氢合金、钛系储氢合金、锆系储氢合金、V 型固溶体型合金、镁系储氢合金和 M-N-H 系储氢合金等。表 1.1 列出常见的储氢材料的特性。

表 1.1 常见的储氢材料的特性

金属氢化物	氢含量/%	分解压/atm	分解温度/°C	生成热/(cal/mol)①
LiH	12.7	1	894	-43.3
MgH ₂	7.6	1	290	-17.8
Mg ₂ NiH ₄	3.6	1	250	-15.4
CeMg ₁₂ H	4.0	3	325	—
AlH ₃	10.1	—	—	-2.7
Ti _{1.2} Cr _{1.2} Mn _{0.8} H _{3.2}	2.0	7	-10	-6.1
V _{0.8} Ti _{0.2} H _{1.6}	3.1	3~10	100	-11.8
LiNH ₂	10.4	—	—	—

① 1cal=4.1868J。