

·学科进展与展望·

实现氢经济及其相关基础研究所面临的挑战

邵玉艳 尹鸽平 高云智

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

[摘要] 以氢为基础的能源体制的建立是人类最近开始追求的目标。本文简要概述了氢经济的三要素:生产、储运和应用,指出了氢经济的现状以及实现氢经济的困难,仅靠现有技术的增量进步无法克服这些困难,必须大力开展基础研究,并提出了一些建议。

[关键词] 氢经济, 太阳能电池, 储氢材料, 仿生材料, 燃料电池

最近,氢经济成为发达国家关注的一个热点。2002年1月9日,美国能源部联合美国三大汽车公司成立了 FreedomCAR 项目,共同推进氢燃料电池汽车的发展;2003年1月28日,美国总统布什推出了“氢燃料行动(Hydrogen Fuel Initiative)”,并提出12亿美元的资助计划,在未来5年内,美国政府对氢经济研究的投入将达到17亿美元;2004年4月1日,加拿大总理保罗·马丁在Globe 2004上宣布,2010年冬奥会之前,在范库弗峰与威斯特勒市之间建成一条“氢公路”;2004年4月20日,美国加州州长阿诺·施瓦辛格宣布,2010年在全加州建立氢公路网,使每个加州公民都能使用氢燃料;2004年4月27日,美国能源部长斯宾塞·亚伯拉罕宣布3.5亿美元资助全美氢经济研究,将对氢经济的各领域(生产、储运、应用)的研究工作进行资助。中国相继启动了“氢能的规模制备、储运及相关燃料电池的基础研究(973)”、“国家863计划电动汽车重大专项”、中国科学院知识创新工程重大项目“大功率质子交换膜燃料电池及氢源系统”、“中国燃料电池公共汽车商用化示范项目”等一批与氢经济相关的研究和产业化计划和措施,国家自然科学基金也对此进行了大量的资助。由此可看出氢经济所受重视的程度。但是在氢的生产、储运和应用等领域还存在很多困难。本文对实现氢经济及其相关基础研究面临的挑战作一简要论述,以期对中国在这个领域的工作有所借鉴。

1 氢经济的技术现状及困难

1.1 氢的生产

目前产氢的主要方式还是化石燃料(如天然气)重整,但是这会产生大量的 CO_2 。研究表明,如果要将全球的平均气温在2020年之前控制在 2°C 的上升幅度内,非碳能源的消耗要上升到占总能源的30%^[1]。另外,化石燃料制得的 H_2 中含有CO,会造成低温燃料电池($<130^\circ\text{C}$)阳极中毒。因此,氢的生产必须同时走两条路:(1)降低目前化石燃料制氢的成本,并发展 CO_2 回收技术和气体分离技术(提纯氢),但目前还没找到合适的 CO_2 回收方法;(2)研究和发非化石能源制氢技术。非碳燃料制氢的途径大致有两种:

(1)太阳能制氢。太阳能制氢是通过太阳能电池电解水、光催化分解水、光生物学分解水或太阳能热分解水制氢。这是一个非常诱人的技术路线。但是现有的太阳能电池成本高、效率低。太阳能电池的成本低于 $\$0.20/\text{W}$ 才能与化石氢竞争,这意味着太阳能电池的成本与效率比要下降10倍以上。目前,太阳能电池的效率为3%–25%,而电解水的系统效率在75%左右,所以太阳能光伏与电解产氢的效率为15%(2%–18%)左右。

(2)生物制氢。地球上的生物过程每年产氢 250Mt ^[2],其中大部分来自光合作用固定了的碳的厌氧发酵。可以看出,自然界的产氢能力是很大的,人类试图模仿自然界的产氢机制来开发自己的制氢系

本文于2004年6月7日收到。

统的研究尚处于早期阶段,生物酶催化制氢是发展较快的一个方面^[3]。目前对于生物系统氢循环的理解非常有限,距实际应用还有很大差距。

1.2 氢的储运

氢的储存和运输是氢经济的关键部门,很多人认为这是实现氢经济最主要的挑战。氢的储运可以按用途分为两种方式:固定用储氢系统,如住宅供热和供电;交通用储氢系统,按照美国 FreedomCAR 的目标必须能使汽车的续航里程达到 480km,这意味着要储存 5—10kg 的氢。FreedomCAR 确定要实现的目标详见 <http://www.uscar.org/freedomcar/>。

目前人们找到的储氢方式有多种,如气瓶储氢、金属氢化物等。

气体和液体储氢:高压气瓶储氢是最成熟的技术,但其最大缺点是储氢能量密度低,在 68.95MPa 下才有 4.4MJ/L(汽油 31.6MJ/L)。液体储氢的密度比气体稍高,能量密度 8.4MJ/L,质量密度为 70.8kg/m³。可见这一参数不能满足 FreedomCAR 目标。另外,无论是压缩氢气还是液化氢气,都需要消耗额外的能量,降低了储氢的整体效率,液体储氢的耗能竟可以高达储氢能量的 1/3。

固体储氢:普遍认为固体是理想的储氢方式。目前发现的元素、化合物、合金等有 2000 多种可以形成氢化物(<http://hydpark.ca.sandia.gov>),但还没有任何一种能满足 FreedomCAR 目标。传统的储氢合金的储氢量(氢的质量分为 W 为 1.4%—3.6%)^[4]。最有希望的固体储氢材料为金属和复合氢化物、纳米结构材料^[5,6]。

1.3 氢的应用

燃料电池是氢应用的最理想方式:清洁、高效、应用广泛,从大型固定电站到交通工具再到个人电子产品。燃料电池的种类很多,这里介绍两种最有代表性,也最具发展潜力的两种:低温——质子交换膜燃料电池(PEMFC)和高温——固体氧化燃料电池(SOFC)。

低温燃料电池:主要是 PEMFC。研究表明,以目前的技术进行 PEMFC 大规模生产,成本将超过 \$100/kW,目前的小规模生产成本则高达大约 \$3 000/kW,而内燃机的成本低于 \$35/kW。可见,燃料电池的成本还要降低近 2 个数量级才能满足汽车要求。质子交换膜、贵金属催化剂、气体扩散层、双极板占电池系统成本的 70%,其中任意两个组件的成本都高于系统的目标成本。为了获得更有效的散热效果(车用系统需要)、抗杂质的性能和提高整

体效率,需要工作温度高于 100℃ 的膜材料。车用 PEMFC 的耐用性也很重要,目前的车用燃料电池(> 80℃)的电压衰减 > 50μV/h(要求 < 10μV/h, 5000h 寿命),固定 PEMFC(< 80℃)衰减 10—20μV/h(要求 < 1μV/h, 寿命 40 000h),显然还有很大的差距。

高温燃料电池:SOFC 燃料来源广泛,可以是氢和烃(特别是天然气),SOFC 是现有示范燃料电池中寿命最长的。Siemens-Westinghouse 的 100kW 的 SOFC 系统已经运行 20 000h 而没有任何性能衰减^[7]。不像车用 PEMFC,固定用 SOFC 不需要频繁“关机或启动”,这有利于延长寿命。SOFC 适宜于热电联产,总效率可达 85%。和 PEMFC 一样,目前 SOFC 的成本很高,并且还没有明显的降低成本以达到商业化目标(\$400/kW)的途径。为了降低材料的制造成本,必须降低 SOFC 的工作温度。

2 氢经济的基础研究

由以上分析可以看出,目前状况离实现氢经济的差距是巨大的,仅仅依靠现有技术的增量进步弥补不了这些差距,因此必须进行基础研究,力求在氢的生产、储存、应用等氢经济的三个重要领域取得革命性的突破。结合以上对技术障碍的分析,提出开展基础研究工作的一些建议。

2.1 低成本、高效率太阳能产氢

太阳能制氢是最有发展前景的产氢方式。目前,太阳能电池的效率为 3%—25%,高端为单晶硅光伏电池(photovoltaic, PV),其效率接近单能带器件的理论能量转换效率(32%),没有太大的发展空间;而多带隙电池能量转换的理论效率为 65%^[8],并且电池材料较便宜,如有机电池、光敏电池、半导体纳米晶体电池等,有很大的提升空间(目前效率在 3%左右)。发展太阳能制氢有个两个策略:(1)在适度成本下,发现新的物理现象,开发新的合成技术,以获得高能量转化率(> 40%);(2)在适度效率下(> 10%),发展新材料和新的化学过程,降低成本。从这个角度出发,下面三种太阳能制氢值得关注。

(1)有机 PV 体系。如果该体系的效率可以提到高于 10%,有机 PV 与电解槽联合,以及直接产氢的有机光电化学电池是生物氢理想选择,不幸的是,目前这些电池的光电效率不足 3%。该体系目前存在的问题和应加强的研究有:(i)采光,目前只能利用太阳光谱中的一小部分,所以必须研究扩大太阳光谱的利用率,能够利用尽可能多的太阳光谱;(ii)

有机固体和薄膜中的光过程,目前对这一过程知之甚少,必须理解结构与能量转化的关系;(iii)自组装现象,有机和有机-无机混合体系可以自发形成规整的纳米结构,这种现象对设计薄膜有机太阳能电池是很有用处的;(iv)化学成分,必须研究低成本材料替代透明导体和贵金属催化剂,研究更好的电子-空穴导电聚合物;(v)发展表征界面动力学过程的手段和工具。

(2)多组分太阳能电池组装和光催化剂。光催化水分解直接制氢的体系简单,是光电池的替代产品。现在可见光分解水的材料很少,效率很低。要深入研究光诱导电荷分离、电荷复合过程,研究提高氢氧化速率的催化剂。邹志刚等在这方面取得了很大进展^[9]。

(3)基于无机半导体和纳米颗粒的太阳能电池。基于无机纳米颗粒的太阳能电池有望突破 Shockley-Quiesser 能量转化限制^[8],为太阳能电池提供广阔的发展空间。

2.2 纳米尺度催化剂设计

氢经济中催化剂的应用相当广泛:化石燃料制氢、光电化学和光化学制氢、燃料电池、固体储氢的氢活化等。现在的催化材料大多存在中毒、腐蚀、结垢等问题,并且有些严重依靠 Pt 等贵金属,而 Pt 的储量有限。科学技术的进步,如纳米科学和纳米制作技术、催化特性的理论模拟、纳米和原子尺度的表征方法、高通量组合合成法等,大大促进了催化剂的研究。理论和实验的结合为设计高选择性、高活性、耐用的催化剂提供了新的平台。催化剂基础研究应包括:提高催化活性、选择性,催化剂失活机制,催化过程中活性位的化学和结构状态表征,金属-载体的相互作用,催化剂的尺寸效应,双金属和多金属催化剂中金属间的相互作用。

(1)提高贵金属催化剂活性。发展高质量比活性(A/mg)的催化剂。对于 Pt,即使尺寸小到 3—4nm,其利用率仅有 25%—40%,因为只有表面的 Pt 原子才发挥作用。提高 Pt 的分散性是降低成本的方法,可以采用“铂肤(Pt-skin)”结构。另外,研究不能局限在酸性体系中,比如 Au 在碱性中就表现出很好的氧还原催化性能。

(2)非 Pt 催化剂。对于非 Pt 催化剂,其性能应至少达到 Pt 的 10%,否则其重量和体积太大^[10]。寻找非 Pt 催化剂的困难是巨大的,自从燃料电池发明 150 年来还没有发现比 Pt 好的材料。

(3)催化剂载体和新的担载方法。最近日本的

研究表明,碳纳米管可以显著提高载体耐用性^[11]。清华大学徐柏庆研究小组也开展了碳纳米管等催化剂载体的研究^[12],并且发现氧化镁-纳米碳管复合材料(MgO-CNTs)作为载体的催化剂表现出良好的稳定性和催化活性^[13]。

2.3 复合氢化物储氢材料、纳米结构和其他储氢材料

研究者认为,固体是较好的储氢方式。目前主要研究两种固体储氢材料:

(1)轻金属的复合氢化物储氢材料。其储氢量较高,如 Na、Li、B、Al 中的 LiBH_4 W(H_2)18mass%。但是它们的应用受到两个因素的限制:放氢温度高和可逆性差。一些物理方法在改善其储氢行为上表现出较好的效果,比如用球磨法减小颗粒尺寸和提高表面积。应该从以下方面开展研究:(i)理解影响键能、动力学、吸氢和脱氢以及性能衰减的因素;(ii)应用这些基础理论提高现有的储氢材料的性能;(iii)发现新材料。

(2)纳米材料储氢。纳米材料通常具有较快的吸氢和放氢速率。纳米材料储氢的研究内容应包括:(i)纳米材料的尺寸和曲率研究。纳米材料的尺寸和曲率对储氢热力学的影响、小尺寸对材料的电子和原子结构的影响、孔径和曲率对压力平台的影响;(ii)新的氢化物不同的材料化合,找到新的储氢材料;(iii)储氢材料的化学稳定性和机械稳定性;(iv)高表面纳米孔材料,如金属-有机物结构、气凝胶、刚刚被人们认识的夹层复合物等。

2.4 材料和分子过程的理论和模拟

随着计算机技术和计算方法的发展,理论计算和模拟已成为现代基础研究尤其是材料科学研究的重要手段。理论计算不仅可以解释实验现象,还可以预测实验结果,得到目前实验不能得到的结果和趋势。理论计算和模拟研究应包括:(1)对基本的化学和物理过程的理解。研究储氢,氢(原子和分子)与材料表面、界面、晶界、本体缺陷的相互作用;(2)研究聚合物电解质中离子的传输行为和电极上电子的传导机制,研究电子在电解质/电极界面上的传输机制;(3)催化反应机制;(4)新材料设计,预测材料的性能趋势,加速寻找新材料,最终实现第一原理设计新材料。

2.5 膜技术

在氢生产过程中的气体分离和燃料电池中都存在膜性能低的问题。对于 PEMFC 来说,CO 引起的阳极中毒问题严重影响其性能和成本,如果发展工

作温度较高的膜材料,可以减轻甚至消除 CO 中毒现象,不仅可以减低贵金属催化剂的用量,还为非 Pt 催化剂的发展提供了空间。温度高于 200℃(200—400℃)的电解质膜将使 PEMFC 取得突破。600℃(500—600℃)以下的电解质膜也是 SOFC 的关键技术。有关膜材料的研究重点应放在:(1)气体分离的纳米结构多孔材料;(2)研究电极三相界面的化学组装和结构与性能关系,催化剂和用于传输燃料、离子和氧的孔道都是纳米尺度的。

2.6 生物、仿生和生物诱导材料和过程

生物通过自身酶催化来实现氢的利用,比如许多绿藻可以利用太阳光分解水,即生物光分解。这些酶催化剂是在生物体环境中以其现有的材料合成的。但是目前对于生物过程的理解非常有限,还不能立即应用。生物体系氢代谢基本原理的研究可望为人类的氢经济发展提供突破。

(1)仿生催化剂。实用的太阳能转化与储存体系的实现依赖于对光化学电荷分离、转移、储存原理的理解和掌握。仿生光合作用提示了一个利用太阳能生产高纯氢的途径。这方面的研究刚刚开始,但在采光和光化学反应催化剂、分子间电荷转移、水氧化和质子还原等方面已经有较大的进展。目前氢还原仿生催化剂(氢化酶)有三种:以铁为中心、以铁镍为中心和无金属体系,但这些酶可以被氧毒化,因此要发展对氧不敏感的氢化酶。研究的重点包括:自然界生物催化分解水催化剂的结构和机制;氧引起的氢化酶失活的根源以及抗氧研究;把自然界产氢机制应用到仿生催化剂设计中。

(2)开发生物多样性应用到生物催化剂。尽管人们知道金属在酶催化和电子转移过程中发挥基础性作用,但是对酶和蛋白质是如何组装和调节的、在不同生物体中的作用机制如何、如何模仿金属蛋白等问题依然不清楚。研究应从以下几个方面入手:(i)开发和应用能够高通量地从新的有机体中筛选促进氢代谢和水分解的成分;(ii)发展生物化学、分析和计算工具,确定和解释金属蛋白和氧化还原蛋白;(iii)研究和确定在氢代谢和光分解水过程中的影响因素和途径;(iv)开发可以用于光分解水制氢的新型复合生物体。

另外,氢的大规模应用必然带来排氢量的增大,甚至影响空气的组成比例。据估计,人类转到以氢为基础的能源体制将增大向空气中的排氢量,从现在的每年 75Mt 增到 120—180Mt^[14]。目前排向大气中的氢大部分消耗在表面土壤的微生物氢代谢中。

所以,大量的氢必将(1)影响空气的氧化能力;(2)通过润湿平流层对臭氧造成冲击;(3)通过间接增加甲烷的存在寿命改变气候变化的步伐;(4)改变表面土壤中耗氢微生物的生态系统平衡。氢的大规模应用还必将导致公众与氢的紧密接触。氢引起的材料氢脆现象、快速漏泄、快速扩散、浮扬性及易燃性都将对人们造成潜在的危害。当然,简单的有关氢安全的知识就可以大大减小其安全隐患。因此对公众进行教育和培训是必要的,也是氢经济的重要部分之一。所有这些,都必须加以考虑,并开展相应的前瞻性基础研究。

参 考 文 献

- [1] Caldeira K, Jain A K, Hoffert M I. Climate Sensitivity Uncertainty and the Need for Energy without CO₂ Emission. *Science*, 2003, 299: 2052—2054.
- [2] Etiope G, Klusman R W. Geologic Emissions of Methane to the Atmosphere. *Chemosphere*. 2002, 49: 777—789.
- [3] Reysenbach A L, Shock E. Merging Genomics with Geochemistry in Hydrothermal Ecosystems. *Science*, 2002, 296: 1077—1082.
- [4] Sandrock G. A Panoramic Overview of Hydrogen Storage Alloys from a Gas Reaction Point of View. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 887: 293—295.
- [5] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. Metal Oxides as Catalysts for Improved Hydrogen Sorption in Nanocrystalline Mg - based Materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 315: 237—242.
- [6] Barkhordarian G, Klassen T, Bormann R. Fast Hydrogen Sorption Kinetics of Nanocrystalline Mg Using Nb₂O₅ as Catalyst. *Scripta Materiala*, 2003, 49(3): 213—217.
- [7] George R, Casanova A C, Veyo S. Status of Siemens Westinghouse SOFC Program. Extended Abstracts of the 2002 Fuel Cell Seminar, Courtesy Associates, Inc., Washington, DC, 2002, 977—979.
- [8] Licht S. Multiple Band Gap Semiconductor/Electrolyte Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 6281—6294.
- [9] Zou Zhigang, Ye Jinhua, Sayama Kazuhiro et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature*, 2001, 414: 625—627.
- [10] Ross P N, Jr. Oxygen Reduction Reaction on Smooth Single Crystal Electrodes. in Vielstich W, Lamm A, and Gasteiger H A. (Eds.), *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 2, Part 5 (The Oxygen Reduction/Evolution Reaction), Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2003, 465—480.
- [11] Endo M, Kim Y A, Masay E et al. Selective and Efficient Impregnation of Metal Nanoparticles on Cup-Stacked-Type Carbon Nanofibers. *Nano Letters*, 2003, 3(6): 723—726.
- [12] Yin Shuangfeng, Zhang Qinhui, Xu Boqing et al. Investigation on the catalysis of CO₂-free hydrogen generation from ammonia. *Journal of Catalysis*, 2004, 224: 384—396.
- [13] Yin S F, Xua B Q, Wang S J et al. Magnesia-Carbon Nanotubes (MgO-CNTs) nanocomposite: novel Support of Ru Catalyst for the Gen-

eration of CO₂-Free Hydrogen from Ammonia. *Catalysis Letters*, 2004, 96 (3—4): 113—116.

of a Hydrogen Economy on the Stratosphere. *Science*, 2003, 300: 1740—1742.

[14] Tromp T K, Shia R L, Allen M et al. Potential Environmental Impact

CHALLENGES OF HYDROGEN ECONOMY AND ITS BASIC RESEARCH NEEDS

Shao Yuyan Yin Geping Gao Yunzhi

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Construction of the hydrogen economy has attracted many attentions recently. The current status of hydrogen production, storage and use was presented and the challenges were analyzed. The enormous gap between our present capabilities for hydrogen production, storage, and use and those required for a competitive hydrogen economy can not be bridged by incremental advances in current technologies. Innovative basic research is needed, which was proposed in this article.

Key words hydrogen economy, solar cell, hydrogen storage materials, bio-inspired materials, fuel cell

·资料·信息·

国家自然科学基金委员会与教育部共同主办研究生暑期学校

国家自然科学基金委员会(以下简称自然科学基金会)长期资助的一项富有特色的工作——研究生暑期学校,已获得良好资助效果,并成为教育部研究生创新工程的一项重要内容。研究生暑期学校是利用暑期,委托有关研究生培养单位,面向全国招收在学研究生和青年教师,聘请海内外学术水平高、教学经验丰富的知名专家、学者担任主讲教师,根据不同的学科讲授若干门基础课程,同时开设选修课程和前沿学术报告,介绍本学科领域的学术发展动态和最新研究成果,为期1个月,学习结束,考试合格者各培养单位给予认定学分。

它的日常管理工作主要由教育部学位管理与研究生教育司负责,自然科学基金会计划局归口协调,并由自然科学基金会相关科学部发挥其在学科领域的优势,组织专家参与审定教学方案,进行学术指导、咨询和推荐讲课专家;承办学校则成立由校领导挂帅的暑期学校领导小组,制定周密的教学方案,保证暑期学校的顺利举行。

1997年开始,自然科学基金会计划局和教育部研究生工作办公室签署协议,在物理学、化学、生物学、环境科学等学科共同举办全国研究生暑期学校,由自然科学基金会青少年科技活动专项经费给予资助。近几年,针对国家关注的重大问题,同时为适应学科发展的形势、满足培养单位的不同需要,配合自然科学基金会有关科学部的学术活动,还不定期举办了公共卫生与SARS防治、应用数学等其他学科的暑期学校。

迄今为止,共举办暑期学校23次,其中数学8届、物理学3届、化学2届、生命科学1届、环境科学2届,其他学科7届。参加暑期学校学习的研究生共计3800余人;授课教师总数540余人次,其中为暑期学校授课的院士达到60多人次,境外教师150多人次;在暑期学校开设的课程共计540门次,学术报告和讲座280余次。2004年度教育部和自然科学基金会共同资助7个暑期学校。

(本刊编辑部 供稿)