



# 四川轻化工大学课程实施大纲

课程名称：氢与燃料电池

授课班级：能化专业

任课教师：黄廷洪

工作部门：化学工程学院

联系方式：18808224732

四川轻化工大学 制

20XX 年 X 月

# 《氢与燃料电池》课程实施大纲

## 基本信息

课程代码：16143032

课程名称：氢与燃料电池

学 分：2.0

总 学 时：32

学 期：2023-2024 第 1 学期

上课时间：按照教务处安排

上课地点：按照教务处安排

答疑时间和方式：课间、平时；QQ 和邮箱

答疑地点：上课教室或第二实验楼 5090

授课班级：能化专业必修

任课教师：黄廷洪

学 院：化学工程学院

QQ：317264156

邮 箱：hth12389@163.com

联系电话：18808224732

## 目录

<b>1. 教学理念 .....</b>	<b>8</b>
<b>2 课程介绍 .....</b>	<b>8</b>
2.1 课程的性质 .....	8
2.2 课程在学科专业结构中的地位、作用 .....	9
2.3 课程的历史与文化传统 .....	9
2.4 课程的前沿及发展趋势 .....	9
2.5 课程与经济社会发展的关系 .....	10
2.6 课程内容可能涉及到的伦理与道德问题 .....	10
2.7 学习本课程的必要性 .....	10
<b>3 教师简介 .....</b>	<b>11</b>
3.1 教师的职称、学历 .....	11
3.2 教育背景 .....	11
3.3 研究兴趣（方向） .....	12
<b>4 先修课程 .....</b>	<b>12</b>
<b>5 课程目标 .....</b>	<b>12</b>
<b>6 课程内容 .....</b>	<b>13</b>
<b>7 课程实施 .....</b>	<b>16</b>
7.1 教学单元一 .....	16
7.1.1 教学目标 .....	16
7.1.2 教学内容（含重点、难点） .....	16
7.1.3 教学过程及方法 .....	16
7.1.5 参考资料 .....	18

7.2 教学单元二.....	18
7.2.1 教学目标.....	18
7.2.2 教学内容（含重点、难点） .....	19
7.2.3 教学过程及方法.....	19
7.2.4 作业安排.....	21
7.2.5 参考资料.....	22
7.3 教学单元三.....	22
7.3.1 教学目标.....	22
7.3.2 教学内容（含重点、难点） .....	22
7.3.3 教学过程及方法.....	22
7.3.4 作业安排.....	26
7.3.5 参考资料.....	26
7.4 教学单元四.....	26
7.4.1 教学目标.....	26
7.4.2 教学内容（含重点、难点） .....	26
7.4.3 教学过程及方法.....	26
7.4.4 作业安排.....	29
7.4.5 参考资料.....	29
7.5 教学单元五.....	29
7.5.1 教学目标.....	29
7.5.2 教学内容（含重点、难点） .....	29
7.5.3 教学过程及方法.....	30
7.5.4 作业安排.....	35
7.5.5 参考资料.....	35
7.6 教学单元六.....	35
7.6.1 教学目标.....	35
7.6.2 教学内容（含重点、难点） .....	35
7.6.3 教学过程及方法.....	35
7.6.4 作业安排.....	40
7.6.5 参考资料.....	40

7.7 教学单元七.....	40
7.7.1 教学目标.....	40
7.7.2 教学内容（含重点、难点） .....	41
7.7.3 教学过程及方法.....	41
7.7.4 作业安排.....	45
7.7.5 参考资料.....	45
7.8 教学单元三.....	45
7.8.1 教学目标.....	45
7.8.2 教学内容（含重点、难点） .....	45
7.8.3 教学过程及方法.....	46
7.8.4 作业安排.....	49
7.8.5 参考资料.....	49
7.9 教学单元三.....	49
7.9.1 教学目标.....	49
7.9.2 教学内容（含重点、难点） .....	50
7.9.3 教学过程及方法.....	50
7.9.4 作业安排.....	52
7.9.5 参考资料.....	52
7.10 教学单元十.....	52
7.10.1 教学目标.....	52
7.10.2 教学内容（含重点、难点） .....	53
7.10.3 教学过程及方法.....	53
7.10.4 作业安排.....	58
7.10.5 参考资料.....	58
7.11 教学单元十一.....	58
7.11.1 教学目标.....	58
7.11.2 教学内容（含重点、难点） .....	58
7.11.3 教学过程及方法.....	58
7.11.4 作业安排.....	66
7.11.5 参考资料.....	66

7.12 教学单元十二.....	66
7.12.1 教学目标.....	66
7.12.2 教学内容（含重点、难点） .....	66
7.12.3 教学过程及方法.....	66
7.12.4 作业安排.....	72
7.12.5 参考资料.....	72
7.13 教学单元十三.....	72
7.13.1 教学目标.....	72
7.13.2 教学内容（含重点、难点） .....	73
7.13.3 教学过程及方法.....	73
7.13.4 作业安排.....	78
7.13.5 参考资料.....	78
7.14 教学单元十四.....	78
7.14.1 教学目标.....	78
7.14.2 教学内容（含重点、难点） .....	78
7.14.3 教学过程及方法.....	78
7.14.4 作业安排.....	85
7.14.5 参考资料.....	85
7.15 教学单元十五.....	85
7.15.1 教学目标.....	85
7.15.2 教学内容（含重点、难点） .....	85
7.15.3 教学过程及方法.....	85
7.15.4 作业安排.....	91
7.15.5 参考资料.....	91
7.16 教学单元十六.....	92
7.16.1 教学目标.....	92
7.16.2 教学内容（含重点、难点） .....	92
7.16.3 教学过程及方法.....	92
7.16.4 作业安排.....	98
7.16.5 参考资料.....	98

8. 课程要求.....	99
9. 课程考核方式及评分规程 .....	99
10 考试诚信规定.....	99
11. 课堂规范 .....	100
12. 课程资源.....	100
13. 教学合约.....	100
14. 其他说明.....	100

## 1. 教学理念

确立学生的主体地位，树立“一切为了学生的发展”的思想。有“全人”的概念，关注教学效益，教学要有时间与效益的观念。在教学时既不能跟着感觉走，又不能简单地把“效益”理解为“花最少的时间教最多的内容”。教学效益不取决于教多少内容，而是取决于对单位时间内学生的学习结果与学习过程综合考虑的结果。

关注可测性和量化，如教学目标尽可能明确与具体，以便检测工作效益。但是并不能简单地讲量化就是好的、科学的。应该科学地对待定量与定性、过程与结果的结合，全面地反映学生的学业成就与自己工作表现。因此，有效教学既要反对拒绝量化，又要反对过于量化。具备一种反思的意识。要不断地反思自己的日常教学行为：“我的教学有效吗？”“什么样的教学才是有效的？”“有没有比我更有效的教学？”

有效教学也是一套策略。要求掌握有关的策略性知识，以便于自己面对具体的情景做出决策，并不要求掌握每一项技能。《氢与燃料电池》作为必修，是一门应用性很强的学科。因此，在向学生讲解与本专业有关的基础知识和应用，对学生强调以多练作为学习的方法与手段也是必要的。

## 2 课程介绍

### 2.1 课程的性质

本课程融汇了物理化学、有机化学学、大学物理、化工设计等多学科的知识，是

新能源科学与工程专业课程的重要组成部分。

## 2.2 课程在学科专业结构中的地位、作用

培养和提高学生的科研能力和科学素养的方法学课程。

## 2.3 课程的历史与传统文化

本课程涉及当前主要包括氢元素的特点、氢气的传统制备方法（煤、石油、天然气）与新型制备方法（生物质、醇类、电解）、氢气的提纯、氢气的储存及运输、燃料电池（碱性燃料电池、磷酸燃料电池、质子交换膜燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池和固体氧化物燃料电池）等及其在新能源产业中的应用技术。

## 2.4 课程的前沿及发展趋势

《中国氢能源及燃料电池产业白皮书2020》指出：“在2030年碳达峰情景下，我国氢气的年需求量将达到3715万吨，在终端能源消费中占比约为5%，可再生氢产量约为500万吨；在2060年碳中和情景下，我国氢气的年需求量将增至1.3亿吨左右，在终端能源消费中占比约为20%”。这些说明：氢能的发展前景十分乐观。因此，氢能的产业发展得到国家政策的大力扶持，如国务院发布的《新时代的中国能源发展》白皮书提出：“加速发展绿氢制取、储运和应用等氢能产业链技术装备，促进氢能燃料电池技术链、氢燃料电池汽车产业链发展”；国家工信部发布《新能源汽车产业发展规划（2021-2035年）》中有一个核心要点：“因地制宜开展工业副产氢及可再生能源制氢技术应用，加快推进先进适用储氢材料产业化”；国家科技部“氢能技术”2021重点专项目标提出：

“系统布局氢能绿色制取、安全致密储输和高效利用技术，贯通基础前瞻、共性关键、工程应用和评估规范环节，到2025年实现我国氢能技术研发水平进入国际先进行列”。

这些不仅说明氢的制备、存储、运输、高效利用是氢能发展的重要方向，而且说明氢能是国家重要清洁能源。与此同时，氢能的产业发展也得到四川省的大力扶持，如四川省在加快构建“5+1”现代工业体系的意见，明确提到：“重点发展清洁能源，加快建设国家重要的优质清洁能源基地”；《四川省氢能产业发展规划》（2021-2025）中明确提出：“将氢能产业打造为构建‘5+1’现代产业体系的重点，到2025年，将氢气制储运加技术实现阶段性突破”。这些说明：氢的制备、存储、运输等也是我省发展氢能产业的重点方向。因此，氢与燃料电池的课程教学显得尤为为重要。

## 2.5 课程与经济社会发展的关系

《氢与燃料电池》课程是能源化工相关专业学生需要理解、掌握的专业知识。与此同时，教育部新工科建设目标是培养实践能力强、创新能力强、具备国际竞争力的高素质复合型新工科人才。因而，《氢与燃料电池》的课程建设，实现高素质、复合型的新型光伏发电人才培养。

## 2.6 课程内容可能涉及到的伦理与道德问题

课程没有没有涉及到伦理与道德问题。

## 2.7 学习本课程的必要性

《氢与燃料电池》课程是能源化工程专业的核心考试课，属于必选课程。

### 3 教师简介

#### 3.1 教师的职称、学历

2018/3-至今, 四川轻化工大学, 副教授

2014/7-2018/3, 四川理工学院, 讲师

2011/9-2014/6, 天津大学, 化学工艺, 博士,

2008/9-2011/6, 广西师范大学, 无机化学, 硕士,

2004/9-2008/6, 绵阳师范学院, 化学, 学士,

#### 3.2 教育背景

黄廷洪, 博士, 副教授、硕士生导师。2014 年 6 月在天津大学获化学工艺博士学位, 先后参与三项国家自然科学基金的研究,。先后主持四川省科技厅-应用基础项目、四川省教育厅重点项目、料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金、四川省钒钛材料工程技术研究中心开放基金、精细化工助剂及表面活性剂四川省高校重点实验室开放基金等各类项目 10 余项。迄今在国内外学术杂志上发表论文 50 余篇, 部分在《Inorg. Chem》、《Chem. Eng. Sci.》、《Dalton Trans.》、《J. Alloy. Compd.》、《J. Lumin》等重要刊物上发表, 被 SCI 收录 40 余篇。先后被《J. Coord. Chem.》、《J. Mol. Struct.》、《Appl. Organomet. Chem.》、《Inorg. Chem》、《Chem.Eng .J》、《Saudi Pharm. J.》等期刊邀为审稿人; 同时担任四川省科技厅项目评审专家、四川省本科毕业论文(设计)抽检评审专家、广西壮族自治区本

科毕业论文(设计)抽检评审专家、教育部学位中心专家信息库—论文评审专家；2021 年盐都万人计划“优秀科技人才”。

### 3.3 研究兴趣（方向）

主要从事功能配合物的设计合成与催化性能研究；特殊结构染料的设计、制备及应用；可控催化剂的设计、合成、模拟、计算及其在电催化方面应用；发光器件设计、制备及其水污染中处理与应用。

## 4 先修课程

物理化学、无机化学、大学物理等

## 5 课程目标

(1) 通过本课程知识的系统学习，学生能掌握传统制氢方法（煤、石油、天然气）、新型制氢方法（生物质、醇类、电解）、氢气的提纯、氢气的储存及运输以及燃料电池（碱性燃料电池、磷酸燃料电池、质子交换膜燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池和固体氧化物燃料电池）的工作原理、关键材料、影响电池性能因素等基础知识；同时，结合有机化学、物理化学、化工设计等基础知识来进行氢气制备、提纯工艺的优化以及燃料电池的结构优化等；从而逐渐理解氢气的制备方法、提纯工艺、运输与储存特点以及燃料电池的工作原理、结构、材料制备特性，用于认识、判断氢能与燃料电池相关领域的复杂工程问题。

(2) 基于传统制氢（煤、石油、天然气）方法与工艺、新型制氢（生物质、醇类、电解）方法与工艺、氢的提纯工艺与储存运输、不同燃料电池的原理与结构，能针对相关领域的工程技术问题进行文献研究、分析过程影响因素并得出有效结论。

(3) 基于氢气的制备工艺、燃料电池的结构特性等相关背景，借助文献研究，分析和评价各种氢气制备工艺、方案的可行性以及燃料电池工艺合理性，从而使学生具备分析设计的基本能力。

(4) 使学生了解氢能与燃料电池领域艰苦卓绝的研发故事，感知当代企业勇攀高峰、奋勇前进的精神，熟悉氢能与燃料电池领域相关的科学精神、法治道德、哲学思想、安全环保等内容，具备正确的世界观和价值观，具有良好的光伏行业的职业道德、行业责任感和社会责任感支撑毕业要求

## 6 课程内容

### 第一章 氢

#### § 1.1 氢的概述

#### § 1.2 作为能量载体的氢

重点、难点：作为能量载体的氢

### 第二章 氢气的传统制备方法

#### § 2.1 石油制氢

##### § 2.1.1 石脑油制氢

##### § 2.1.2 重油制氢

##### § 2.1.3 石油焦制氢

##### § 2.1.4 炼厂干气制氢

## § 2.2 煤制氢

### § 2.2.1 煤焦化制氢

### § 2.2.2 煤气化制氢

### § 2.2.3 煤浆电解制氢

### § 2.2.4 煤炭超临界水气化制氢

## § 2.3 天然气制氢

### § 2.3.1 天然气蒸汽重整制氢

### § 2.3.2 天然气高温裂解制氢

### § 2.3.3 天然气部分氧化制氢

### § 2.3.4 天然气自热重整制氢

重点：

1. 石油制氢、煤制氢、天然气制氢的原理、提纯工艺
2. 石油制氢、煤制氢、天然气制氢的工艺路线

难点：

1. 石油制氢、煤制氢、天然气制氢的原理、工艺路线

## 第三章 氢气的新型制备方法

## § 3.1 生物质制氢

### § 3.1.1 生物质气化制氢

### § 3.1.2 生物质热解制氢

### § 3.1.3 生物质超临界水制氢

### § 3.1.4 生物质生物法制氢

### § 3.1.5 生物油重整制氢技术

## § 3.2 醇类制氢

### § 3.2.1 甲醇裂解制氢

### § 3.2.2 甲醇水蒸气重整制氢

### § 3.2.3 甲醇部分氧化重整制氢

### § 3.2.4 甲醇自热重整制氢

### § 3.2.5 甲醇水相法制氢

### § 3.3 电解水制氢

#### § 3.3.1 基本原理

#### § 3.3.2 电解槽

#### § 3.3.3 工艺流程

#### § 3.3.4 特点与发展趋势

### § 3.4 其他制氢方法

重点：

1. 生物质制氢原理、工艺路线
2. 甲醇制氢原理、工艺路线
3. 电解水制氢原理、工艺路线

难点：

1. 不同新型制氢的原理与工艺路线

## 第四章氢气的提纯、储存与运输

### § 4.1 燃料氢气的品质标准

### § 4.2 氢气的纯化

### § 4.3 储存与运输

重点：

1. 氢气提纯——杂质气体对电池危害
2. 氢气提纯——杂质气体的除杂方法

难点：

1. 氢气的提纯

## 第五章 燃料电池

### § 5.1 碱性燃料电池

### § 5.2 磷酸燃料电池

### § 5.3 质子交换膜燃料电池

### § 5.4 直接甲醇燃料电池

### § 5.5 熔融碳酸盐燃料电池

### § 5.6 固体氧化物燃料电池

重点：

1. 各类燃料电池的工作原理及结构
2. 各类燃料电池的关键材料与性能影响因素

难点：

1. 各类燃料电池的工作原理、结构、关键材料与性能影响因素

## 7 课程实施

### 7.1 教学单元一

#### 7.1.1 教学目标

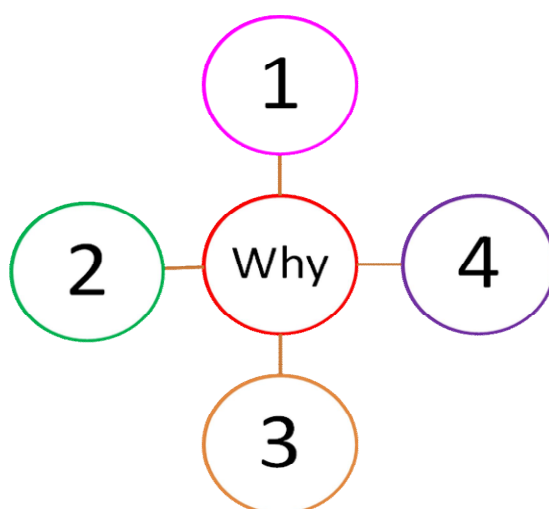
- (1) 了解氢的发展背景及状况
- (2) 掌握氢的四种状态、化学性质、氢键
- (3) 了解薄膜氢的利用、特点

#### 7.1.2 教学内容（含重点、难点）

- (1) 氢的四种状态、化学性质、氢键

#### 7.1.3 教学过程及方法

1. 为什么要学？(讲授法)



2. 如何学好这门课？(讲授法)

Ø 抓住主干，掌握规律； 课堂内外，勤阅读；

Ø 学习能力，多锻炼； 思维水平，多磨练；

Ø 方法，多总结

### 3. 考核方式(讲授法)

考核方式：成绩=平时成绩 (40%) +期末考试(60%)

考勤：若缺席一次，扣 10 分；缺席三次，不及格

氢的发展史

氢的同位素： $H$ 、 $D$ 、 $T$

### 4. 氢的化学性质取决于四种化学过程(举例法和讲授法):

1. 贡献价电子后形成氢离子  $H^+$

2. 接受一个电子形成氢化物离子  $H^-$

3. 与其它原子共用电子，形成一对共价键  $X-H$

4. 与所有原子共享一个电子形成金属键  $H^0$

### 5. 氢化物的种类(举例法和讲授法)

共价氢化物(通常是硼、铝、硅、锆和锡的氢化物)

氢化物盐或离子氢化物(碱金属和碱土金属)

各种氢化物

金属氢化物 ( $ZrH_2$ ,  $PdH$ ,  $VH$ ,  $VH_2$ )

复杂氢化物：离子键+共价键

### 6. 氢的物质性质：密度、反应

7. 氢的化学性质：酸碱反应、金属置换

8. 氢键：分子内、分子间

9. 氢的特性

- a. 存储方式多样
- b. 能量密度大
- c. 能量转化容易
- d. 燃烧产物无污染、无危害

10. 氢的利用

- a. 作为燃料
- b. 作为清洁能源
- c. 作为核反应堆

7.1.4 作业安排

自编作业 1、2

**7.1.5 参考资料**

1. 黄国勇编,《氢能与燃料电池》, 中国石化出版社, 2020 年
2. 吴朝玲, 王刚, 王倩 编,《氢能与燃料电池》, 化学工业出版社, 2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler), (德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著 (倪计民团队译),《氢与燃料电池》第二版, 机械工业出版社, 2023 年
4. 史践 著,《氢能与燃料电池电动汽车》, 机械工业出版社, 2021 年

**7.2 教学单元二**

**7.2.1 教学目标**

- (1) 掌握石油制氢种类

- (2) 掌握石脑油制氢的工艺原理
- (3) 掌握石脑油制氢的工艺路线、特点

### 7.2.2 教学内容（含重点、难点）

- (1) 石脑油制氢的工艺原理
- (2) 石脑油制氢的工艺路线、特点

### 7.2.3 教学过程及方法

#### 2.1. 氢气的传统制备方法（插入，引入）

- Ø 1. 石油制氢
- Ø 2. 煤制氢
- Ø 3. 天然气制氢

#### 2.1.1 石油制氢（讲述法）

- a. 石脑油制氢
- b. 重油制氢
- c. 石油焦制氢
- d. 炼厂干气制氢

##### 2.1.1 石脑油制氢

石脑油：石油蒸馏产物之一

分子式： $C_nH_m$  ( $n=4-7$ ;  $m=10-16$ )

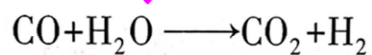
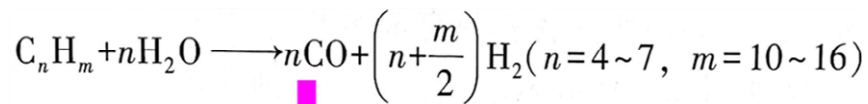
石脑油分类：轻石脑油和重石脑油

- Ø 轻石脑油：石油在 70-145 °C 馏分 (C4-C7)

##### 2.1.1.2 石脑油制氢原理（讲述法）

### ➤ 2.1.1.2 石脑油制氢原理

基本原理：石脑油与水蒸气在高温反应



### 2.1.1.3 石脑油制氢工艺流程（讲述法）

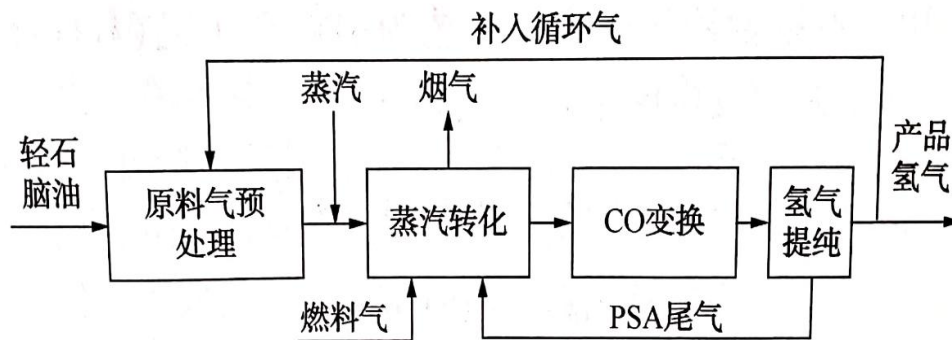


图 2-1 石脑油制氢流程图

石脑油制氢工艺流程：

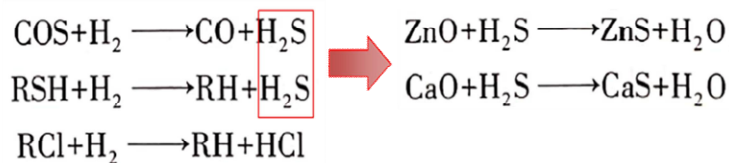
### ➤ 2.1.1.3 石脑油制氢工艺流程

a. 原料气处理单元：除硫、氯等杂质

好处

防止催化剂中毒    防设备、管道腐蚀

➤ 去杂质的主要反应：



### ➤ 2.1.1.3 石脑油制氢工艺流程

b. 蒸汽转化单元:  $\text{原料} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CO} + \text{H}_2$

c. CO变换单元:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

d. 氢气提纯单元: 变压吸附(组分随压力变化选择性吸附)

### 2.1.1.4 石脑油制氢的 HYCO 工艺流程（讲述法）

与传统工艺区别: 通入甲烷消耗反应中的  $\text{CO}_2$ ; 取消了 CO 转换单元, 增加了胺洗脱  $\text{CO}_2$  单元 (甲基二乙醇胺法: MDEA), 利用低温分离, 除甲烷和氮气, 得到高纯度 CO 和  $\text{H}_2$

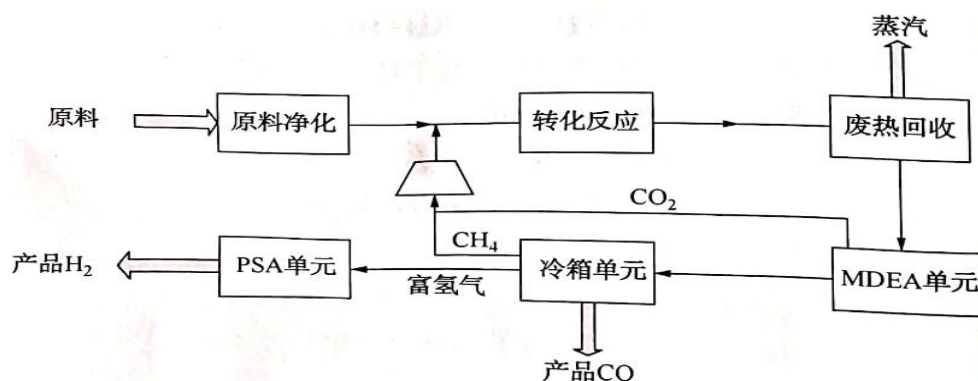


图 2-2 HYCO 装置工艺流程图

### 2.1.1.5 石脑油制氢的特点

- a. 原料价格上涨, 成本增加
- b. 石脑油杂质含量多: 需要预处理
- c. 制氢需要高温, 耗能较大

### 7.2.4 作业安排

自编 2.1、2.2

### 7.2.5 参考资料

1. 黄国勇编,《氢能与燃料电池》, 中国石化出版社, 2020 年
2. 吴朝玲, 王刚, 王倩 编,《氢能与燃料电池》, 化学工业出版社, 2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler), (德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著 (倪计民团队译),《氢与燃料电池》第二版, 机械工业出版社, 2023 年
4. 史践 著,《氢能与燃料电池电动汽车》, 机械工业出版社, 2021 年

## 7.3 教学单元三

### 7.3.1 教学目标

1. 掌重油制氢的特点、原理、工艺路线
2. 掌握石油焦制氢的特点、原理、工艺路线

### 7.3.2 教学内容（含重点、难点）

- (1) 重油制氢原理、工艺路线
- (2) 石油焦制氢的原理、工艺路线

### 7.3.3 教学过程及方法

#### 2.1.2.1 重油制氢(讲述法)

重油：提取汽油、柴油后的重质油

主要成分：C、N 元素 (S、N、O 杂质)

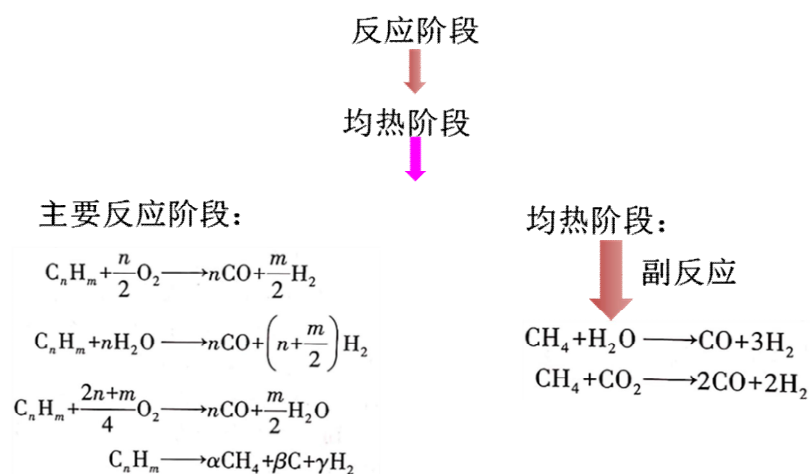
定义方法：重度和黏度

制氢原理：部分氧化法

重油、氧气、水蒸气→ $\text{CO}+\text{H}_2$

#### 2.1.2.2 重油制氢原理(讲述法)

➤ (1) 原理：重油的预热和汽化处理



### 2.1.2.3 重油部分氧化制氢工艺流程(讲述法)

(1) 主要组成：主体装置和辅助设施部分。

主体装置：**空气分离部分、油化气部分、碳黑回收装置、CO 耐硫变换部分等。**

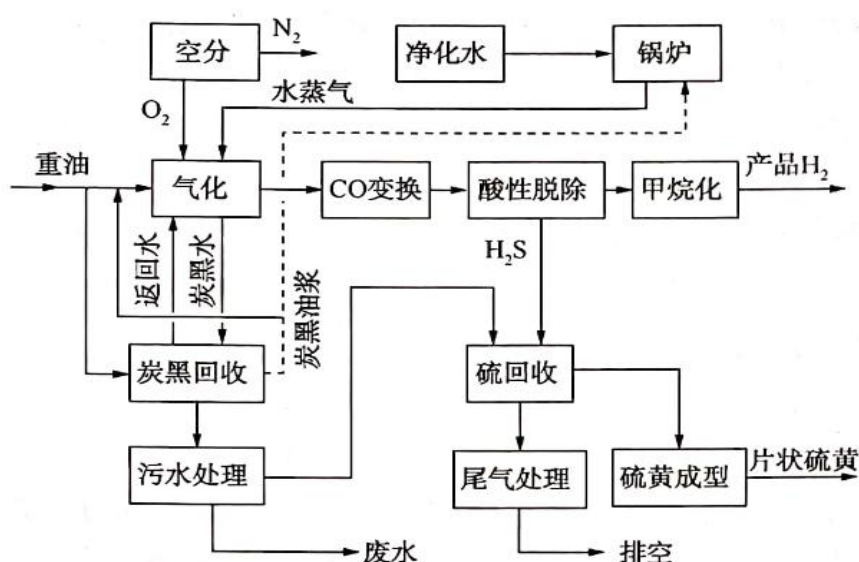



图 2-3 重油制氢流程图

主要工艺(讲述法)

- a. 空气分离部分：提供高纯度氧气和氮气。
- b. 油化气部分：重油部分氧化制氢过程原料转化为粗制合成气
- c. CO变换部分： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- d. 氢气提纯部分：甲醇物理吸附酸性气体  
 $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S})$    
 PSA装置

#### Ø 2.1.2.4 重油制氢的特点

- a. 重要价格低，副产物碳黑具有较好的经济效益。
- b. 工艺流程复杂、操作条件苛刻。
- c. 制氢过程对氧气纯度要求较高。
- d. 制氢过程能耗大、使制氢成本提高。
- e. 产生氨气、氰化物的副产物、需特定装置处理。

#### 2.1.3.1 石油焦制氢(讲述法)

石油焦：炼油厂焦化装置产生的一种固态副产品  
 （轻质油分离后，重油热分解而成的产品）

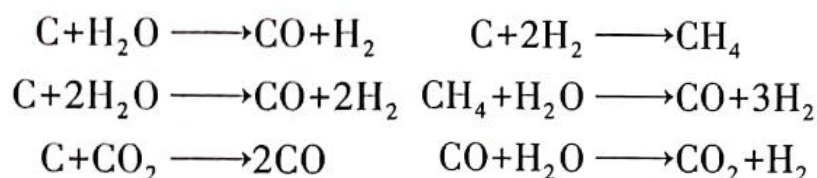
主要成分：C、H元素(S、N、O、金属等杂质)

现状：高硫石油焦处理

制氢原理：石油焦  $\xrightarrow[\text{气化反应}]{\text{高温和高压}}$   $\text{CO} + \text{H}_2$

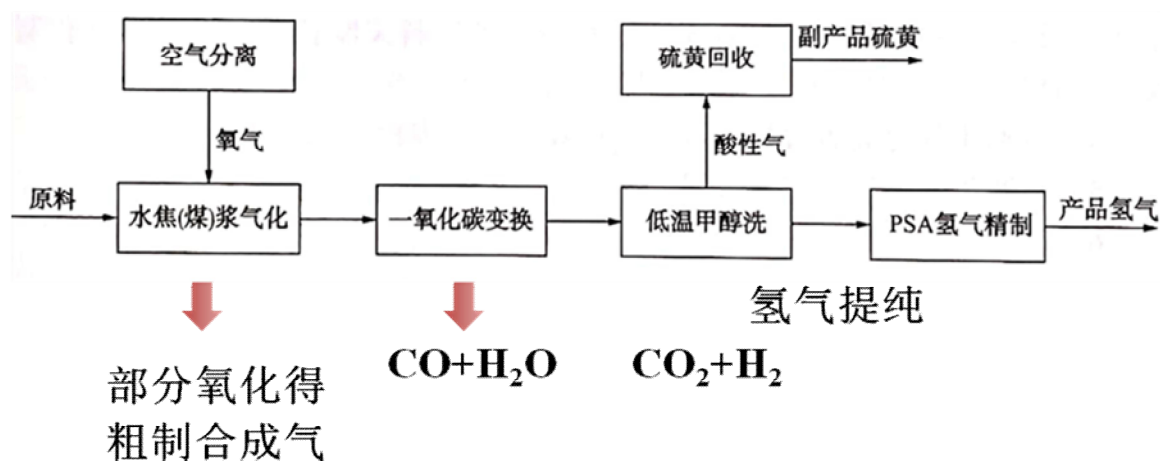
#### (2) 气化过程(水蒸汽气化)

- a. 干燥区：石油焦脱水。
- b. 裂解区：热裂解生成碳、氢气、甲烷、CO、CO<sub>2</sub> 焦油等
- c. 还原区：C、CO、CO<sub>2</sub> 还原→CH<sub>4</sub>+CO+H<sub>2</sub>



#### 2.1.3.2 石油焦制氢的工艺流程—氧化、水蒸汽气化(讲述法)

主体装置：**空气分离、石油焦气化、CO 变换、氢气提纯**等四大部分。



#### 2.1.3.4 石油焦制氢的特点

- a. 作为石油加工的副产物，利于解决高硫石油的出路问题，降低传统制氢的成本。
- b. 工艺技术成熟可靠，原料有保障。
- c. 制氢过程需要将固态石油焦进行浆制，浆料要求高，工艺复杂。
- d. 石油焦气化装置投资高、需要规模化产生收益。
- e. 石油焦气化反应速度较慢。
- f. 石油焦反应活性、可燃性相对较差。

### 7.3.4 作业安排

自编 2.6、2.8

### 7.3.5 参考资料

1. 黄国勇编,《氢能与燃料电池》,中国石化出版社,2020 年
2. 吴朝玲,王刚,王倩 编,《氢能与燃料电池》,化学工业出版社,2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler), (德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著 (倪计民团队译),《氢与燃料电池》第二版,机械工业出版社,2023 年
4. 史践 著,《氢能与燃料电池电动汽车》,机械工业出版社,2021 年

## 7.4 教学单元四

### 7.4.1 教学目标

1. 掌握炼厂干气的特点、原理、工艺路线
2. 掌握煤焦化制氢的原理
3. 煤气化制氢的原理、工艺路线、特点

### 7.4.2 教学内容(含重点、难点)

- (1) 炼厂干气的原理、工艺路线
- (2) 煤气化制氢的原理、工艺路线

### 7.4.3 教学过程及方法

#### 2.1.4.1 炼厂干气制氢(讲述法)

炼厂干气: 炼油厂炼油过程中产生并回收非冷凝气体

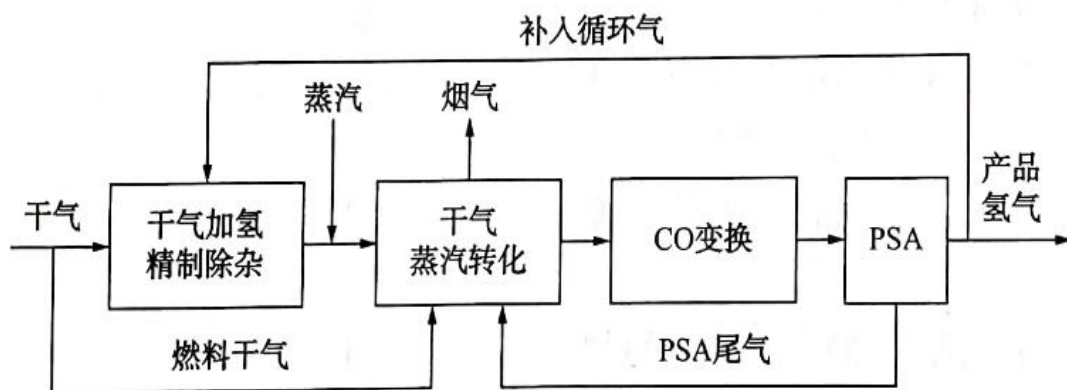
主要分类: 催化裂解干气、催化重整干气、加氢干气、炼化干气等。

主要成分: 烯烃(乙烯、丙烯等)和烷烃(甲烷、乙烷等)

#### 2.1.4.2 炼厂干气水蒸气转化制氢(讲述法)

(1) . 主要组成：主体装置和辅助设施部分。

主体装置：干气加氢精制除杂、干气蒸汽转化、CO 变换、PSA 等四大部分（水蒸气转化制氢）。



#### 2.1.4.2 炼厂干气选择氧化制氢(讲述法)

(1) 与水蒸气转化制氢相比，主主要优势如下：

- 氧气及催化剂下，选择氧化反应，将低碳烃类转化为 CO 和 H<sub>2</sub>，不需要额外热能，降低了能耗。
- 不受原料气烯烃影响，不需要加氢处理：减少了反应工序，降低了成本。
- 选择氧化剂具有高活性和高选择性，提高了原料的利用率。
- 选择氧化仅需要一种催化剂。

特点：

#### 2.2. 煤制氢(讲述法)

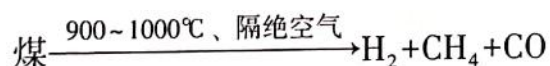
- 煤焦化制氢
- 煤气化制氢
- 煤浆电解制氢

#### d. 煤炭超临界水气化制氢

##### 2.2.1 煤焦化制氢(讲述法)

煤的炼焦过程：煤在高温条件下碳化室内的热解和焦化，发生复杂的化学和物理反应。

基本原理：煤在无氧、高温条件下的焦化过程，得到含氢气（55-60%）的焦炉煤气。

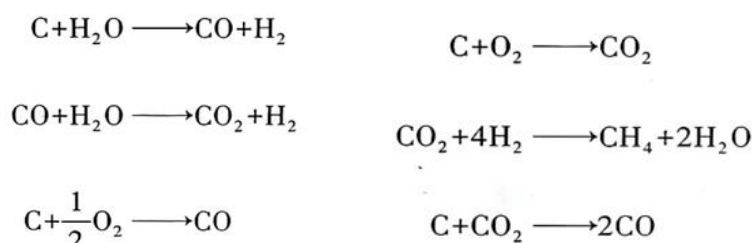


##### 2.2.2 煤气化制氢(讲述法)

煤的气化制氢：干燥、热解、气化、燃烧等四个阶段

基本原理：煤（煤粉、煤浆、煤焦）与气化剂在高温炉发生化学反应生成  $\text{CO} + \text{H}_2$ ， $\text{CO}$  变换，低温甲醇洗工艺、氢气提纯等。

气化的主要反应：水蒸气转化、水煤气变换、部分氧化、完全氧化（燃烧）、甲烷化、布多尔反应



##### 2.2.2.2 煤气化制氢的工艺流程(讲述法)

工艺过程：煤的气化单元、 $\text{CO}$  变换单元、酸性气体的脱除以及  $\text{H}_2$  提纯。

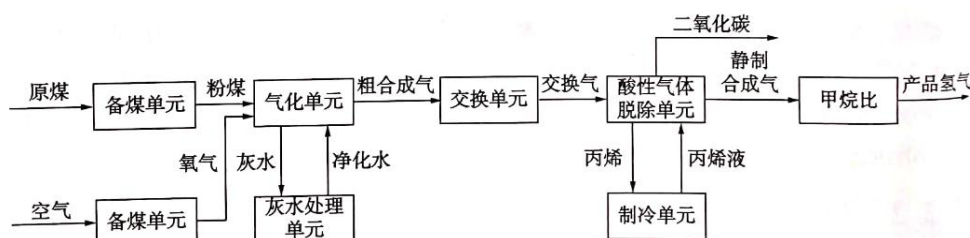


图 2-6 煤气化制氢工艺流程图

### 2.2.2.3 煤气化制氢的特点

- a. 我国煤资源丰富、成本低。
- b. 煤气化装置副产的大量蒸汽，节省燃油
- c. 煤气化装置工艺成熟
- d. 煤气化装置配套装置较多、设备结构复杂、运转周期较长、设备投资大

### 7.4.4 作业安排

自编 2.10、2.11

### 7.4.5 参考资料

1. 黄国勇编，《氢能与燃料电池》，中国石化出版社，2020 年
2. 吴朝玲，王刚，王倩 编，《氢能与燃料电池》，化学工业出版社，2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler)，(德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著（倪计民团队译），《氢与燃料电池》第二版，机械工业出版社，2023 年
4. 史践 著，《氢能与燃料电池电动汽车》，机械工业出版社，2021 年

## 7.5 教学单元五

### 7.5.1 教学目标

1. 掌握煤浆电解制氢的特点、原理
2. 掌握煤碳超临界水化制氢的工艺流程
3. 掌握天然气制氢的分类、重整制氢、裂解制氢的工艺路线

### 7.5.2 教学内容（含重点、难点）

- (1) 煤浆电解制氢的特点、原理
- (2) 超临界水化制氢的工艺流程
- (3) 天然气重整制氢、裂解制氢的工艺路线

### 7.5.3 教学过程及方法

#### 2.2.3 煤浆电解制氢（电解水煤浆制氢）(讲述法)

电解制氢：电解碱性水溶液、固体氧化物、聚合物、硫化氢、水煤浆

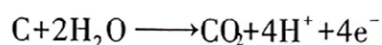
基本原理：恒压条件下，利用催化特性的惰性电极，电解水煤浆，在阴极产生氢气，阳极得到二氧化碳过程。

**传统水电解制备氢气：最小电压为 1.23 V；**

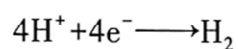
**煤浆电解制氢 最小电压为 0.21 V**

#### 煤浆电解制氢（电解水煤浆制氢）(讲述法)

阳极反应：



阴极反应：



总反应：



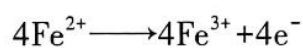
煤浆电解制反应如下：

溶液中的化学反应：

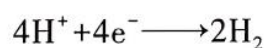
溶液中的化学反应：



阳极反应：



阴极反应：



总反应：



### 2.3.2 浆电解制氢（电解水煤浆制氢） 工艺的影响因素(讲述法):

(1) 电极体系的影响:

- a. 减小电解液的电压损失;
- b. 电解过程适当加入催化剂 : 降低电耗, 提高制氢效率
- c. 催化电极析氢活性提高: 改变阳极和阴极材料, 材料表面修饰

(2) 煤种类、煤浆浓度与煤颗粒大小的影响(讲述法)

**a. 杂质原子影响;**

**b. 浓度**

**c. 颗粒尺寸**

(3) 电解质膜材料的影响: 传导质子、阻隔气体

(4) 温度的影响: 活化能

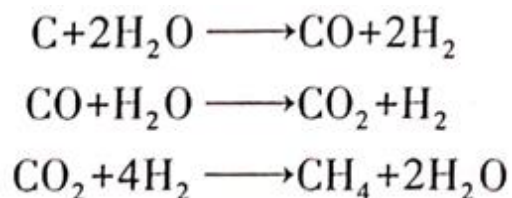
(5) 酸浓度的影响: 质子氢

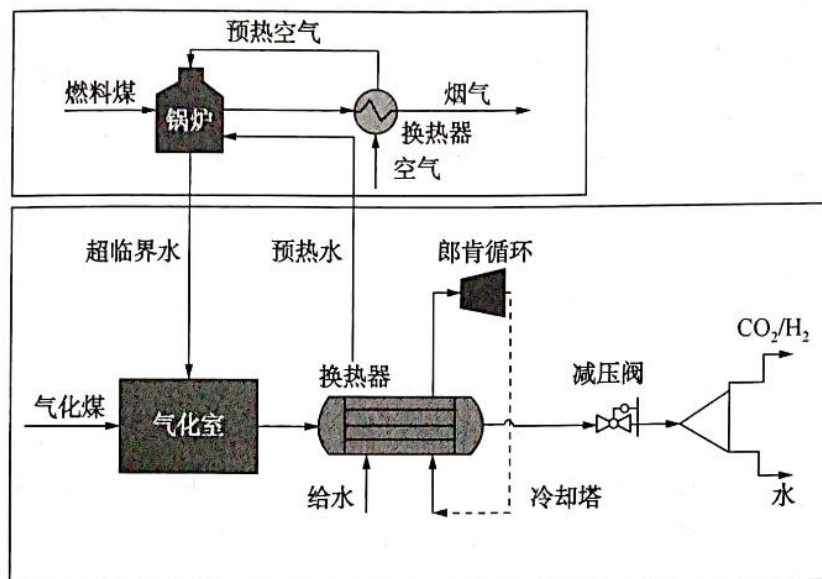
(6) 搅拌速率的影响: 速率越大, 电流越大

### 2.2.4 煤碳超临界水化制氢

基本原理: 利用超临界水的特殊性质使煤在这种环境下制氢的过程。该过程是一个微吸热过程, 不需要添加氧化剂。

可能反应:





- a. 氢气收率和转化率高于传统工艺。
- b. 利用超临界水的性质，避免氮、硫元素以气态方式排出，降低环境污染
- c. 超临界水气化制氢技术易与发电、高压加氢技术结合、能效更高。
- d. 该技术在 22 Mpa 以上高压下，对设备的强度和压力系统具有较高的要求。

### 2.3. 天然气制氢(讲述法)

- a. 天然气蒸汽重整制氢
- b. 天然气高温裂解制氢
- c. 天然气部分氧化制氢
- d. 天然气自热重整制氢

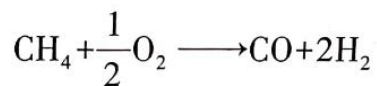
#### 2.3.2 天然气蒸汽重整制氢

天然气主要成分：甲烷（各类化合物中，氢原子占比最大：25%）

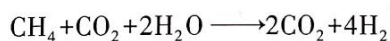
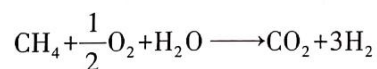
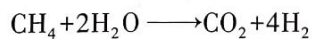
天然气蒸汽重整制氢：吸热、放热等两个个阶段

基本原理：在一定温度、压力及催化剂作用下，天然气中的烷烃分子与水蒸气发生重整反应产生氢气过程。

制备合成气步骤如下：

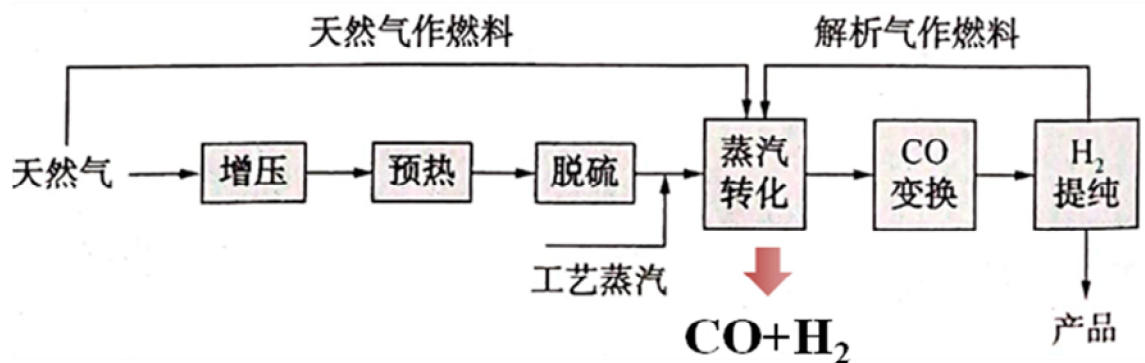


从物质流动角度上来讲，上述三个过程的总包反应方程式依次变为：



### 2.3.1.2 天然气蒸汽重整制氢的工艺流程(讲述法)

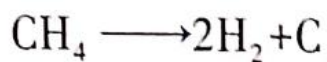
工艺过程：原料气预处理单元、蒸汽转化单元、CO 变换单元、H<sub>2</sub> 提纯单元。

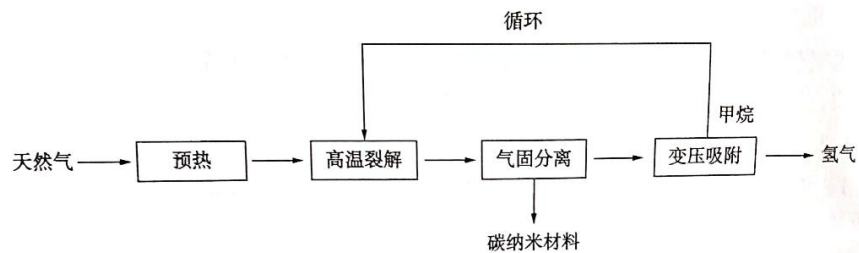


### 2.3.2.1 天然气高温裂解制氢(讲述法)

基本原理：在一定条件下，将分子内氢转化为氢气的过程。

制备步骤如下：





### 2.3.2.3 天然气高温裂解制氢的催化剂

催化剂：贵金属和过渡金属（镍的效果最佳）

高温裂解制：碳产生速率与扩散速率不匹配，易覆盖催化剂，导致失活。

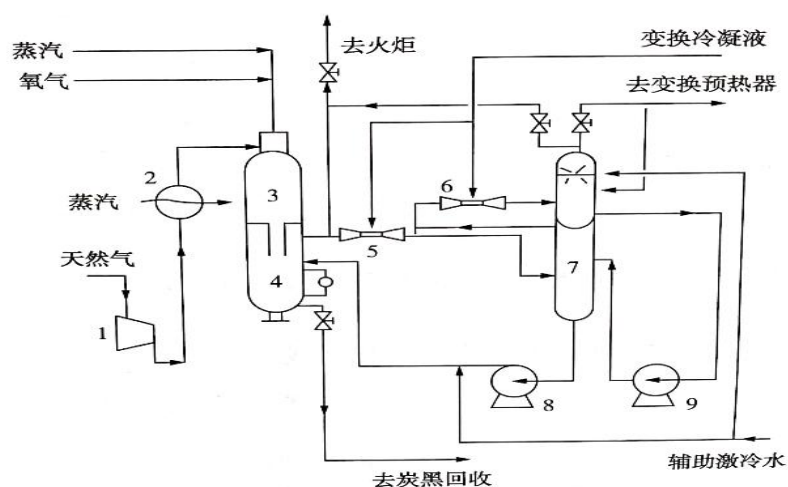
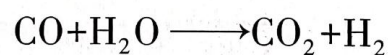
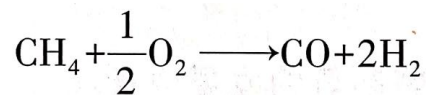
Ø 分散度好、稳定好的纳米金属催化剂

Ø 具有空间结构的催化剂，能容纳碳纳米

### 2.3.3.1 天然气部分氧化重整制氢(讲述法)

基本原理：在有限纯氧存在下，天然气进行加热氧化重整产生一氧化碳和氢气的过程。

制备步骤如下：



#### 2.3.4.1 天然气自热重整制氢(讲述法)

基本原理：在部分氧化中引入水蒸气，使放热量的部分氧化重整和强吸热的水蒸气重整过程结合，在部分氧化中产生热量被蒸汽重整吸收，以实现系统的热量平衡

制备步骤如下：
$$\text{CH}_4 + (2-2x)\text{H}_2\text{O} + x\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + (4-2x)\text{H}_2 \quad 0 < x < 1$$

#### 7.5.4 作业安排

自编 2.13、2.14

#### 7.5.5 参考资料

1. 黄国勇编，《氢能与燃料电池》，中国石化出版社，2020 年
2. 吴朝玲，王刚，王倩 编，《氢能与燃料电池》，化学工业出版社，2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler)，(德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著（倪民团队译），《氢与燃料电池》第二版，机械工业出版社，2023 年
4. 史践 著，《氢能与燃料电池电动汽车》，机械工业出版社，2021 年

### 7.6 教学单元六

#### 7.6.1 教学目标

1. 掌握生物质制氢的种类、特点
2. 掌握生物质气化制氢、热解制氢的的特点、原理、工艺路线

#### 7.6.2 教学内容（含重点、难点）

（1）生物质气化制氢、热解制氢的的特点、原理、工艺路线（2）石油焦

#### 7.6.3 教学过程及方法

##### 3.1. 生物质制氢(讲述法)

- a. 生物质气化制氢
- b. 生物质热解制氢

c. 生物质超临界水制氢

d. 生物质生物法制氢

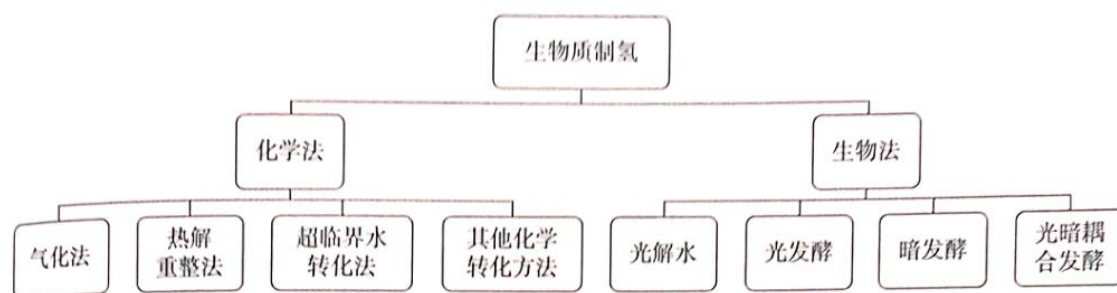
e. 生物油重整制氢技术

### 3.1.2 生物质气化制氢(讲述法)

生物质：半纤维素、纤维素、木质素及其他有机质构成的绿色植物。

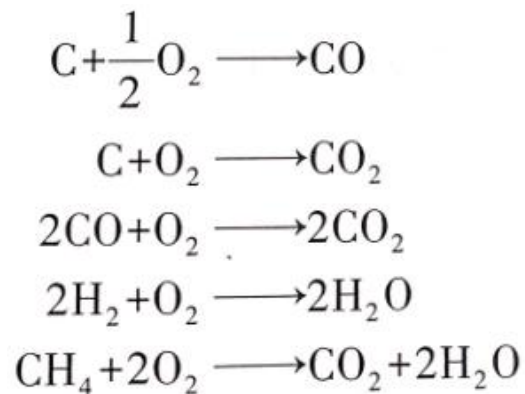
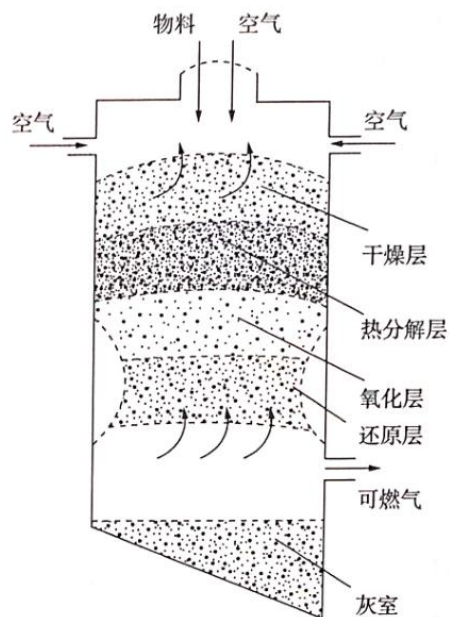
分类：木材及森林工业废弃物、农业废弃物、水生植物、油料植物、城市和工业废弃物、动物粪便。

根据制氢工艺不同：化学法、生物法

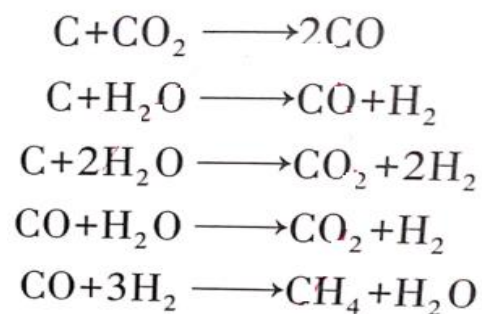


生物质气化制氢：预处理过的生物质，在气化剂（空气、氧气、水蒸气等介质）中加热转化为富氢气体的过程。

基本过程：干燥、热解、氧化反应和还原四个阶段



还原阶段

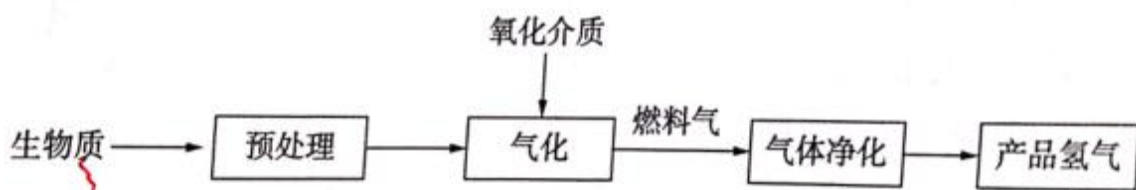


生物质气化制氢：一步法制氢和两步法制氢

一步法制氢：反应器中直接气化后，获得富含氢气的过程。

两步法制氢：第一步反应气化后，再二级反应器中发生裂化重整反应制取氢气的过程。

主要工艺流程：预处理、生物质气化过程、氢气分离与净化



催化剂：白云石、镍基催化剂

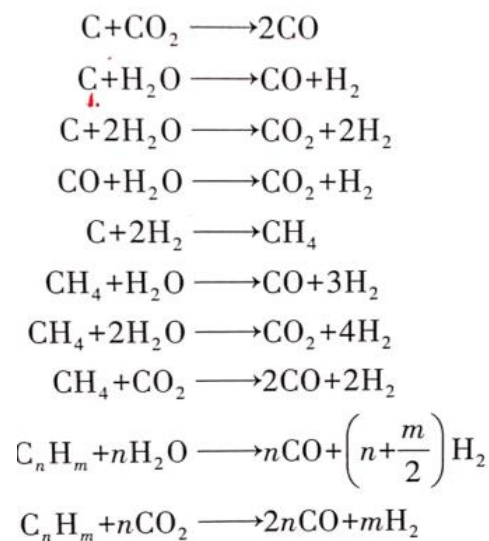
气化剂：氧气、空气、水蒸气

氧气：纯氧（空分装置），反应温度：1000-1400 摄氏度

空气：成本低，反应温度：900-1100 摄氏度，氮气稀释产品浓度。

水蒸气：利于提高氢气产氢（催化重整反应，将碳氢化合物和焦油转化为  $H_2$  和  $CO$ ）

水蒸气--气化剂主要反应(讲述法)



- a. 生物质气化工序简单
- b. 氢气产率高
- c. 产物不含硫氧化物、氮氧化合物，对环境污染小
- e. 气化过程产生一定的  $CO_2$
- f. 焦油的产生对气化工序具有不利影响。

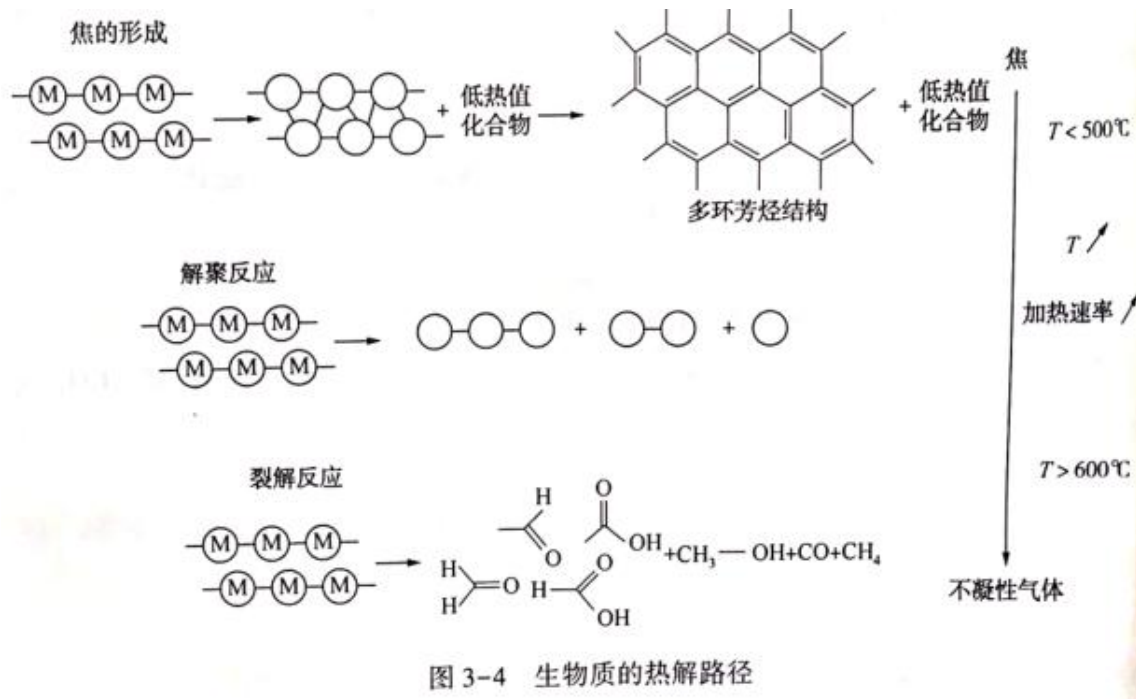
### 3.1.3 生物热解制氢(讲述法)

原理：生物质在有限供氧或完全缺氧的条件下，生物大分子的化学键在高温环境下发生断裂，使之转化为液体产物（生物油）、固体产物（固体炭）、不可冷凝气体（燃气）。

温度： 300-1300 °C

热解反应：一级反应、二级反应

一级反应：焦炭的形成、解聚反应、裂解反应

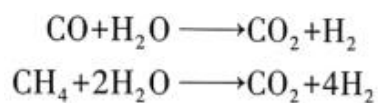


热解总反应：生物质→碳+液体（焦油）+气体

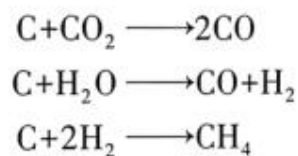
焦油的二次裂解： $\text{焦油} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO} + \dots$

生物热解制氢：

水蒸气与气体反应



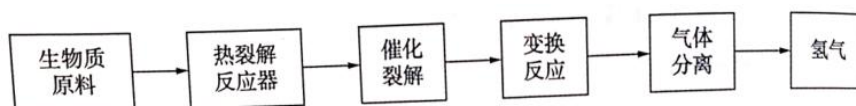
碳与气体反应：



生物质热解的工艺：干馏、慢速热解、常规热解、快速裂解和闪速热解。

表 3-1 不同热解工艺的比较

项目	干馏	慢速热解	常规热解	快速热解	闪速热解
反应温度	400℃	400~600℃	600℃左右	400~650℃	略小于 650℃
加热速率	极低	较低	逐渐升高但仍然较低	较高(约为 10~200℃/s)	非常高 (大于 1000℃/s)
停留时间	相对较长,一般要停留数天	约数小时	5~30min	0.1~2s	小于 1s
反应产物	焦炭	焦炭以及生物油	焦炭、生物油以及反应气体	生物油以及反应气体	生物油和反应气体



生物质热解的影响因素(讲述法):

- (1) 物料特性: 生物质的组成、含水量、物料颗粒
- (2) 反应条件: 热解温度、升温速率、反应时间

#### 7.6.4 作业安排

自编 3.1、3.2

#### 7.6.5 参考资料

1. 黄国勇编,《氢能与燃料电池》,中国石化出版社,2020 年
2. 吴朝玲,王刚,王倩 编,《氢能与燃料电池》,化学工业出版社,2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler), (德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著 (倪计民团队译),《氢与燃料电池》第二版,机械工业出版社,2023 年
4. 史践 著,《氢能与燃料电池电动汽车》,机械工业出版社,2021 年

### 7.7 教学单元七

#### 7.7.1 教学目标

1. 掌握生物质超临界制氢的原理、路线

2. 掌握生物质生物法制氢的原理、特点
3. 生物油重整制氢的原理、工艺

### 7.7.2 教学内容（含重点、难点）

- （1）生物质生物法制氢原理、特点
- （2）生物油重整制氢的原理、工艺路线

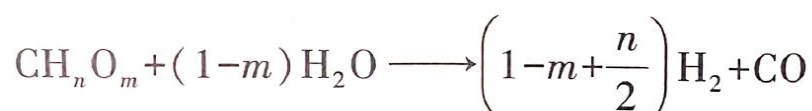
### 7.7.3 教学过程及方法

#### 3.1.4 生物质超临界水制氢(讲述法)

原理：以超临界水为反应介质，生物质在其中经过一系列热化学反应制取氢气的过程。

超临界水制氢反应：**蒸汽重蒸反应、水气转化反应、甲烷化反应。**

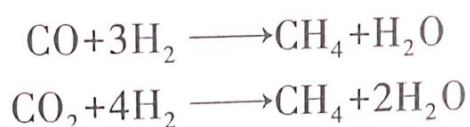
**蒸汽重蒸反应：**



**水气转化反应**



**甲烷化反应：**



**影响因素：**（1）**温度**，超临界水介电常数；

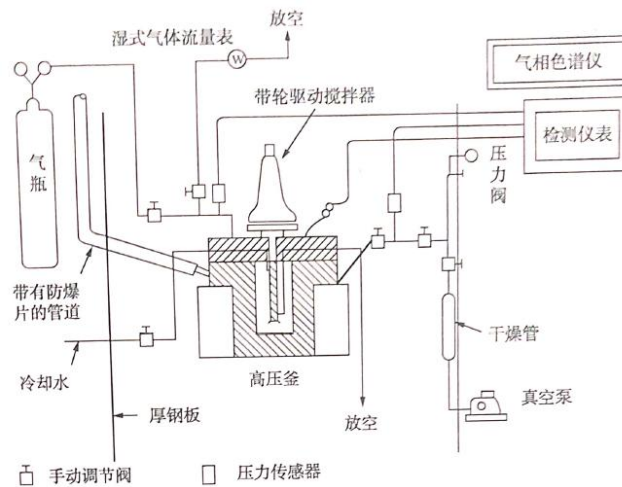
（2）**压力**，超临界水介电常数（小于温度）

（3）**反应物浓度**，影响接触面积

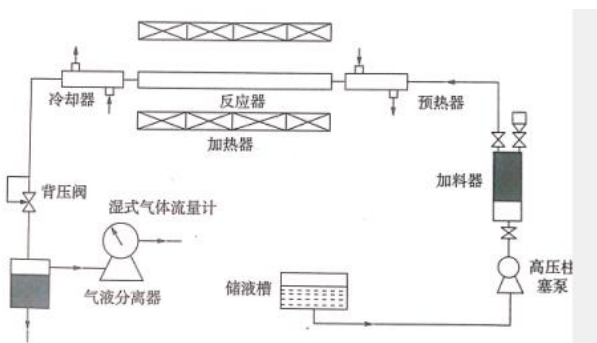
（4）**反应时间**，利于反应完全

**工艺：**主要有间歇式和连续式

**间歇式：**无法连续生产、很难均匀混合



连续式：废物焦炭难处理(讲述法)。



- a. 原料来源广泛
- b. 生物质中硫、氮含量低，减少空气污染
- c. 在连续流东下，生物质气化率极高
- d. 氢气纯度较高，体积分数约为 66%

### 3.1.5 生物质生物法制氢(讲述法)

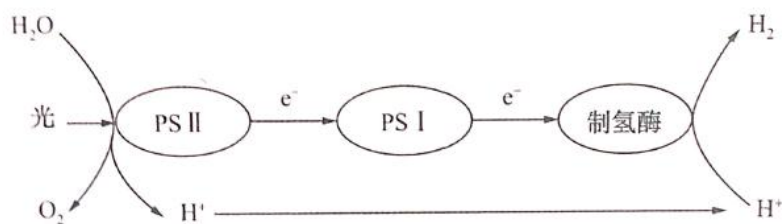
原理：利用微生物将有机废水、废料等通过生物降解来得到氢气的一种方法。

主要种类：绿藻、蓝藻、光合细菌的光解水制氢和发酵产氢。

主要种类：光解水生物制氢、光发酵制氢、暗发酵制氢、光暗耦合发酵制氢。生物质发酵制氢是重点

光解水生物制氢原理：以太阳光为能量，通过光合微生物（如蓝藻和绿藻）自身的产氢酶，分解水产生氢气和氧气的过程(讲述法)。

原料：空气、水、简单无机盐、光照(讲述法)



光发酵制氢原理：在厌氧和光照条件下，光发酵细菌利用有机小分子有机物提取的还原态物质，在光驱动下将氢离子还原为氢气的过程

原料：水、有机小分子、光照(讲述法)



暗发酵制氢原理：在无光照条件下，厌氧细菌在氮化酶或者氢化酶的作用下将有机物转化成氢气的过程。



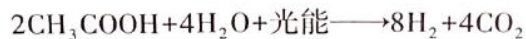
光发酵和暗发酵结合

以葡萄糖为例，耦合发酵反应如式(3-26)、式(3-27)所示。

暗发酵阶段：



光发酵阶段：



生物发酵制氢影响因素：

- (1) 接种物，环境；
- (2) 反应的 pH 值，影响微生物的代谢过程

(3) 温度，接种物和制氢原料

(4) 原料，碳水化合物高，产率高

产氢方式	微生物	优点	缺点
光发酵制氢	光合细菌	可利用多种有机物产氢，如脂肪酸、有机废水； 产氢效率较高，可利用光谱范围较宽，不存在氧的抑制作用	产氢过程需要在光照环境下进行，不易进行放大试验
暗发酵制氢	厌氧细菌	不需光照，可连续产氢；可利用多种有机物产氢，如单糖、多糖等；产氢过程厌氧，不受氧气限制，易实现放大试验	反应对 pH 要求较高，需控制 pH 值范围；原料利用率低，会产生丁酸等副产物；产物的抑制作用明显；尾气污染环境
光解水生物制氢	绿藻	以水为原料，太阳能转化率较高	反应过程需要光照，氧气会抑制产氢
	蓝细菌	以水为原料，产氧主要由固氮酶完成，可以固定大气中 $N_2$ ，不消耗有机底物	反应过程需要光照；产氢速率低；氧气对固氮酶起抑制，吸氢酶消耗氢气

### 3.1.6 生物油重整制氢

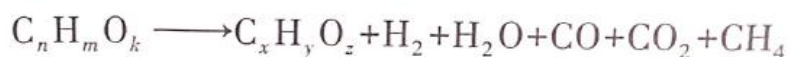
生物油：生物物质在完全缺氧情况下充分热解得到的液态物质（暗红色或棕红色有机液体）

生物油组成：含氧有机化合物和水组成混合物，组成复杂。水相和油相。

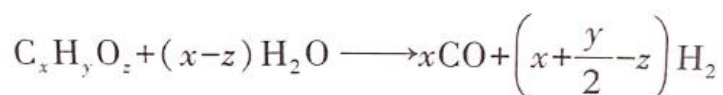
生物油蒸汽重整制氢：生物物质裂解油在高温、催化剂作用下发生裂解、水蒸气重整等反应生成氢气的过程。

过程：生物油热解、蒸汽重整和水煤气变换三个阶段(讲述法)。

生物油热解反应：



蒸汽重整反应：



水煤气变换反应：



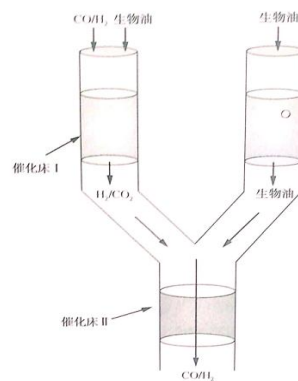
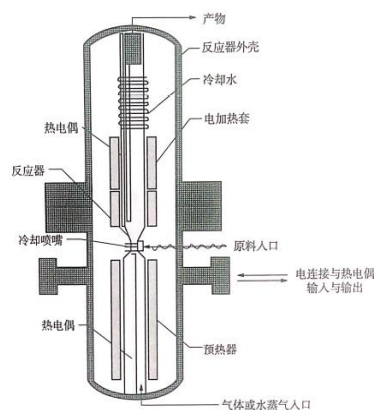


图 3-10 “Y”形反应器

## 7.7.4 作业安排

自编 3.3、3.4

## 7.7.5 参考资料

1. 黄国勇编,《氢能与燃料电池》,中国石化出版社,2020 年
2. 吴朝玲,王刚,王倩 编,《氢能与燃料电池》,化学工业出版社,2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler), (德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著 (倪计民团队译),《氢与燃料电池》第二版,机械工业出版社,2023 年
4. 史践 著,《氢能与燃料电池电动汽车》,机械工业出版社,2021 年

## 7.8 教学单元三

### 7.8.1 教学目标

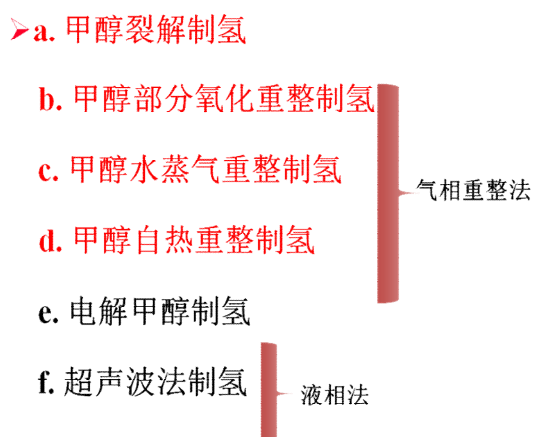
1. 掌握甲醇裂解制氢、部分氧化制氢、水蒸汽重整制氢的特点、原理
2. 掌握甲醇裂解制氢、部分氧化制氢、水蒸汽重整制氢的工艺路线

### 7.8.2 教学内容(含重点、难点)

- (1) 甲醇裂解制氢、部分氧化制氢、水蒸汽重整制氢的特点、原理
- (2) 甲醇裂解制氢、部分氧化制氢、水蒸汽重整制氢的工艺路线

### 7.8.3 教学过程及方法

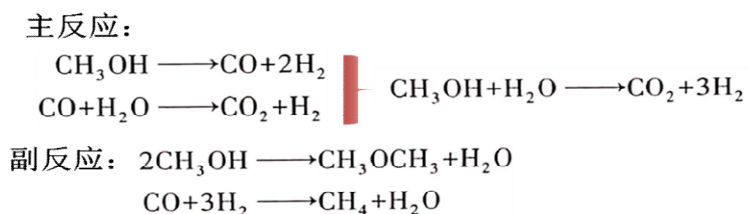
#### 3.2. 醇类制氢(讲述法)



##### 3.2.1 甲醇裂解制氢(讲述法)

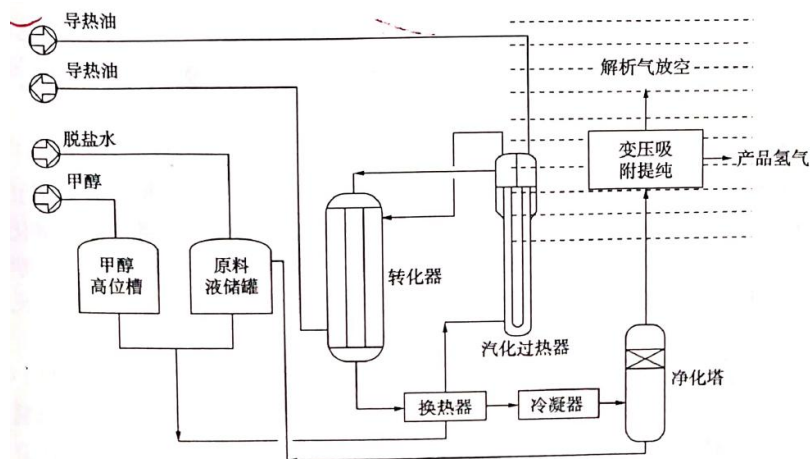
甲醇裂解制氢原理：甲醇和水在一定温度、压力、催化剂作用下发生裂解反应生成氢气、二氧化碳等产物的过程。

原料：甲醇、水



甲醇裂解制氢转化工段：原料汽化单元、催化裂解转化单元、转化气冷却单元和净化单元。

原料：甲醇、水

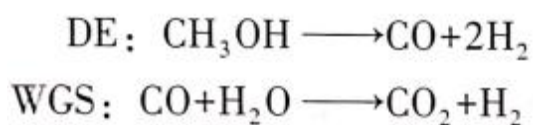


- a. 设备简单、投资少、自动化程度高
- b. 甲醇纯度高，可以直接参与反应，无需净化处理
- c. 甲醇常压下液体、运输方便
- d. 氢气纯度较高，体积分数约为 66%

### 3.2.2 甲醇水蒸气重整制氢(讲述法)

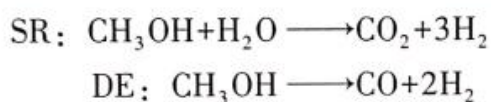
甲醇裂解制氢原理：甲醇在一定温度、压力、催化剂作用下发生蒸汽重整反应制取氢气的过程。

机理 1．甲醇分解-水汽置换

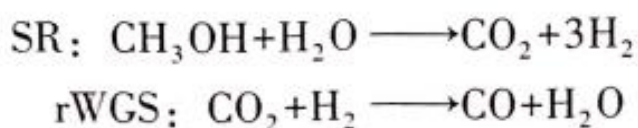


机理 2．甲醇蒸汽重整-甲醇分解

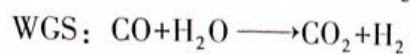
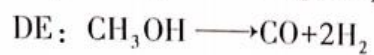
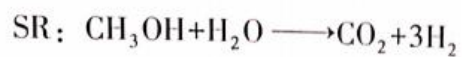
该机理认为 SR 和 DE 反应是同时进行的。其反应式如下：



机理 3. 甲醇蒸汽重整-水汽置换逆变换

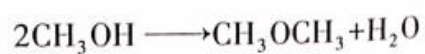


#### 机理 4. 甲醇蒸汽重整-甲醇分解-水汽置换



#### 机理 5. 含中间产物的反应机理

脱氢反应:



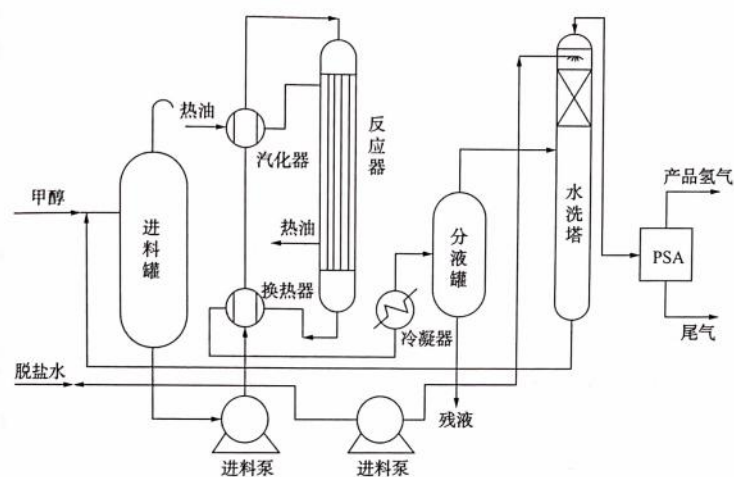
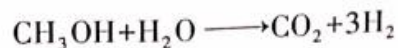
酯水解反应:



酸分解反应:



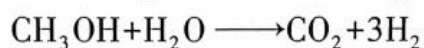
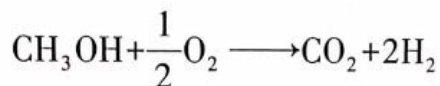
总反应:



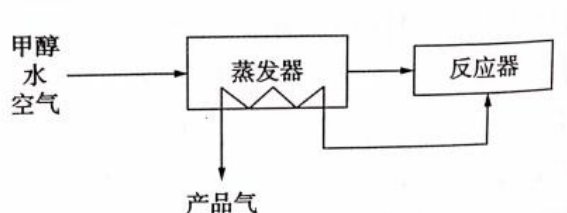
#### 3.2.3 甲醇部分氧化制氢(讲述法)

甲醇部分氧化制氢原理：在有限纯氧条件下，甲醇与水、氧气在反应器中加热重整产生一氧化碳和氢气的过程。

有学者认为甲醇部分氧化：甲醇的热氧化、甲醇的热分解、甲醇的热重整反应  
反应方程：



与甲醇水蒸气重整制氢相似



## 7.8.4 作业安排

自编 3.5、3.6

## 7.8.5 参考资料

1. 黄国勇编，《氢能与燃料电池》，中国石化出版社，2020 年
2. 吴朝玲，王刚，王倩 编，《氢能与燃料电池》，化学工业出版社，2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler)，(德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著（倪计民团队译），《氢与燃料电池》第二版，机械工业出版社，2023 年
4. 史践 著，《氢能与燃料电池电动汽车》，机械工业出版社，2021 年

## 7.9 教学单元三

### 7.9.1 教学目标

1. 掌握甲醇自热重整制氢、水相法制氢的工艺路线

2. 了解乙醇制氢的原理、工艺路线

## 7.9.2 教学内容（含重点、难点）

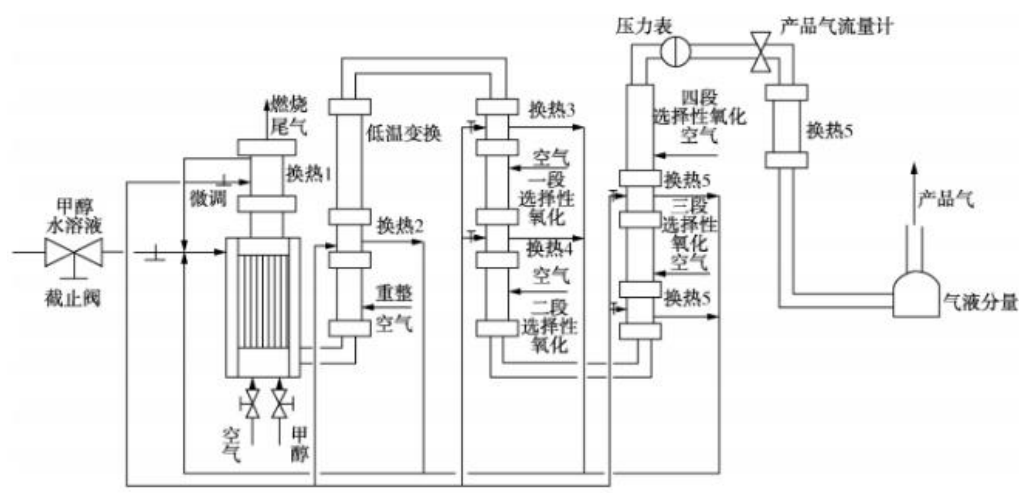
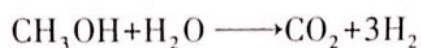
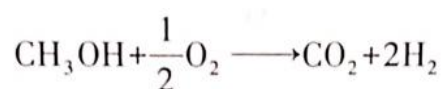
（1）甲醇自热重整制氢、水相法制氢的工艺路线

## 7.9.3 教学过程及方法

### 3.2.4 甲醇自热重整制氢

甲醇自热重整制氢原理：将吸热水蒸气重整反应与放热的部分氧化重整反应结合，进而实现反应器内的自我供热的制氢过程。（讲述法）

反应方程：



a. 热传递速度快

b. 自热重整不需要外部供热，降低能耗

c. 空气的引入能够提高反应对  $\text{CO}_2$  的选择性，使得重整气中  $\text{CO}$  明显降低

缺点：

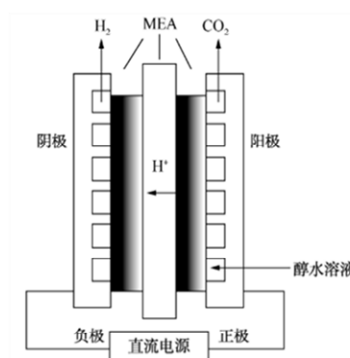
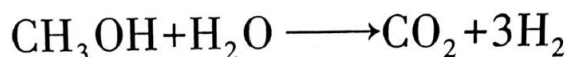
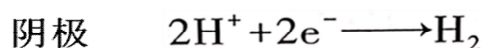
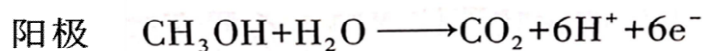
容易形成局部过热，对催化剂造成影响；空气中杂质含量高，增加提纯的难度

### 3.2.5.1 甲醇水相法制氢(讲述法)

水相甲醇重整制氢主要包括：**甲醇电解制氢**、**超声波分解甲醇水溶液制氢**等方法。

**甲醇电解制氢原理：**甲醇在通电情况下分解产生氢气的过程。它具有操作简单、成本低和产氢率高等优点。

主要反应：



电解甲醇制氢具有以下优点：

- (1) 甲醇的电解过程所需要的电压很低；
- (2) (电解甲醇溶液的过程不仅可以从甲醇中获得氢气，还可以通过水的电解得到部分氢气，提高了氢的利用率)产氢率高。

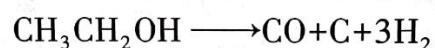
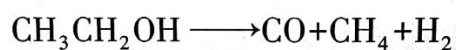
缺点：

- (1) 由于**电解甲醇的电解电压过低，电压较难控制**，会影响甲醇的电解；
- (2) 电压过高会使电解反应过快，影响产品氢气的收集。

超声波分解甲醇水溶液制氢：利用超声波的声空化效应。

### 3.2.6 乙醇制氢(讲述法)

**乙醇裂解制氢：**乙醇在高温和催化剂的作用下分解为氢气和 碳的化合物的过程。过程：  
吸热

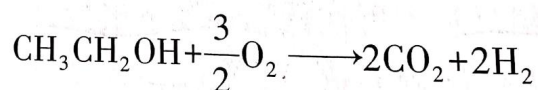
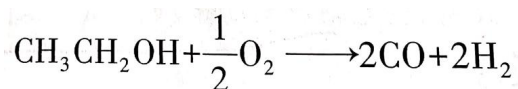
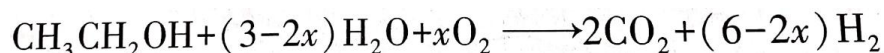


乙醇水蒸气重整制氢：是目前最常用的乙醇制氢方法。

主要反应： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$ ;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$

乙醇部分氧化蒸汽重整：



#### 7.9.4 作业安排

自编 3.7、3.8

#### 7.9.5 参考资料

1. 黄国勇编,《氢能与燃料电池》,中国石化出版社,2020 年
2. 吴朝玲,王刚,王倩 编,《氢能与燃料电池》,化学工业出版社,2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler), (德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著 (倪计民团队译),《氢与燃料电池》第二版,机械工业出版社,2023 年
4. 史践 著,《氢能与燃料电池电动汽车》,机械工业出版社,2021 年

### 7.10 教学单元十

#### 7.10.1 教学目标

1. 掌握电解制氢的特点、原理、工艺路线
2. 了解其他方法制氢原理和特点

## 7.10.2 教学内容（含重点、难点）

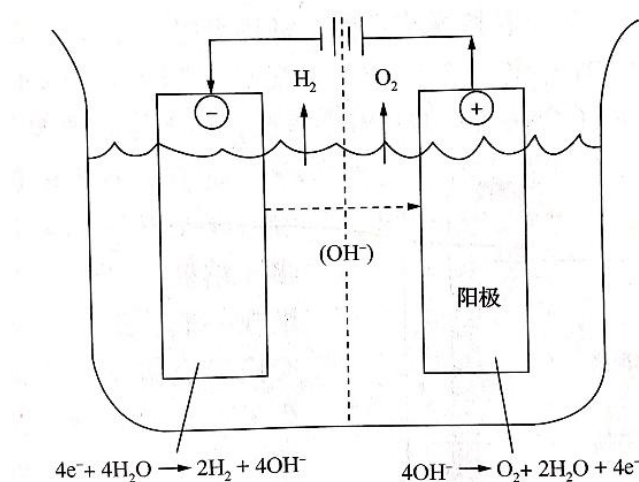
### （1）电解制氢的特点、原理、工艺路线

## 7.10.3 教学过程及方法

### 3.2.3.1 电解水制氢(讲述法)

电解水制氢的基本原理：水在通电条件下分解产生氢气和氧气的过程。该过程是电能转化为化学能和热能的过程。水发生分解：在阳极侧生成氧气，在阴极侧形成氢气。

电解质：酸性电解质、中性电解质、**碱性电解质**



电解槽：电解质、隔膜、电极

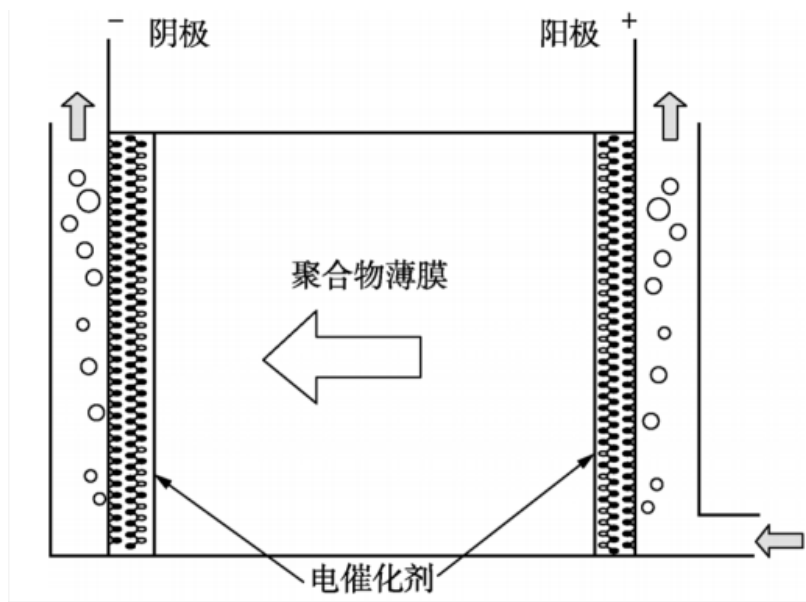
电解槽：**碱性电解槽**、**质子交换膜电解槽**、**固体氧化物电解槽**

碱性电解槽：具有结构简单、经济性好、操作方便等优点，目前已经得到了广泛应用，并已投入到大规模制氢工业中使用。但是碱性电解槽的电解效率是3种电解槽中最低的。

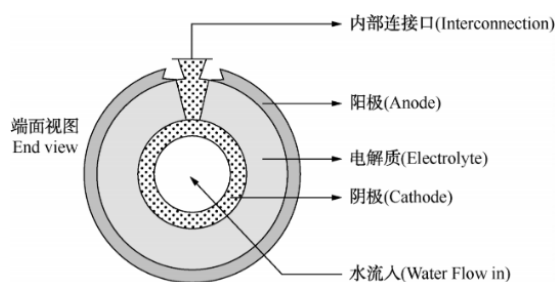
碱性电解槽的电解液主要**为氢氧化钾溶液**；隔膜主要为石棉，起分割正负极、分离气体的作用；电极通常为两种不同的金属合金，比如 Ni -Mo 和 Ni -Cr-Fe 等。

质子交换膜电解槽：由阴阳两极和质子**交换膜电解质**组成，通常将多孔铂催化剂电极与质子交换膜紧贴在一起，组成一体式结构。

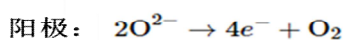
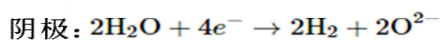
质子交换膜电解槽的特点：基于离子交换技术的高效电解槽。聚合聚合物：具有良好的化学和机械稳定性，将其应用于电解槽能减小电极与隔膜之间距离，提高了电解槽的电解效率。



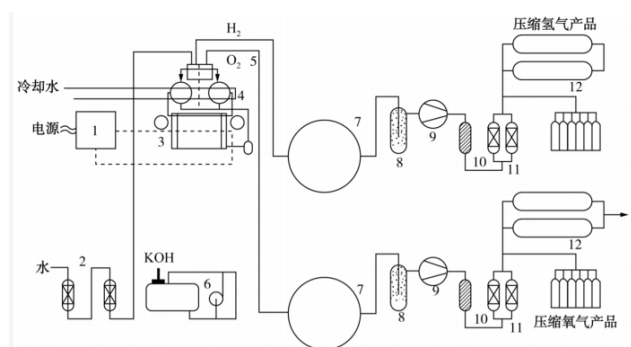
固体氧化物电解槽的特点：在高温环境下工作，工作时电能与热能共同作用，效率很高。基本结构：内部水流管道、阴极层、电解质层、阳极层等四部分组成



水在高温环境下转化为高温水蒸气，在管状电解槽的阴极处分解为  $\text{H}^+$  和  $\text{O}^{2-}$ ，随后  $\text{H}^+$  得电子生成  $\text{H}_2$ ；而  $\text{O}^{2-}$  则穿过电解质到达电解槽外部的阳极处生成  $\text{O}_2$  (讲述法)。

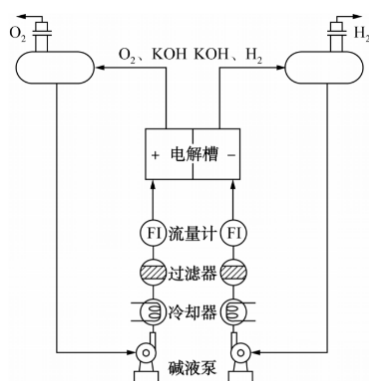


### 3.3.3.电解水制氢技术的工艺流程(讲述法)

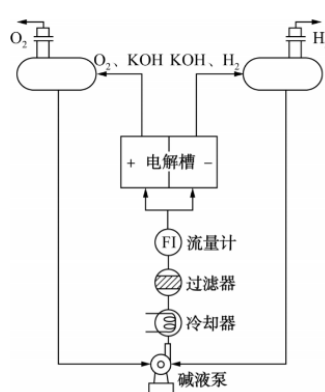


根据碱液的循环方式不同：**自然循环和强制循环**

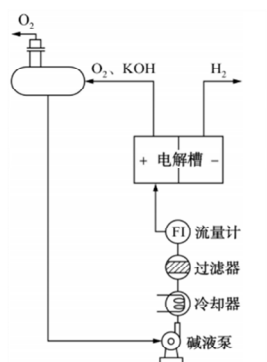
强制循环：**双循环、混合循环和单循环**



双循环



混合循环



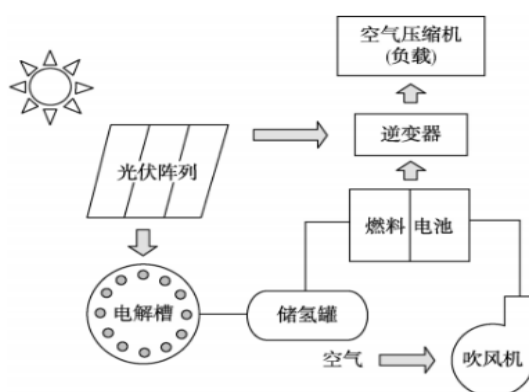
单循环

➤在单循环流程中阴极室无碱液，阳极测的碱液不许经过氢分离器，直接由碱液泵将其经冷却器、过滤器、流量计后送到阳极室。

(1) 电解水制氢过程较为简单、安全，可实现完全自动化，操作方便；

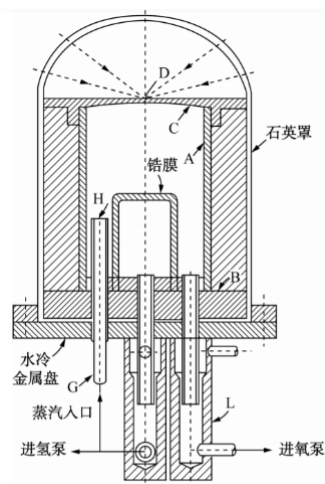
- (2) 氢气产品的纯度非常高，其主要杂质为水和氧气，无污染；
- (3) 电解水所用的原料为水，取之不尽；
- (4) 电解水制氢过程中不产生其它气体，不需要相应的氢气提纯和除杂设备，降低了成本。

### 3.4.太阳能制氢(讲述法)



太阳能热水解制氢：分为直接热分解法和间接热分解法（热化学循环法）制氢。

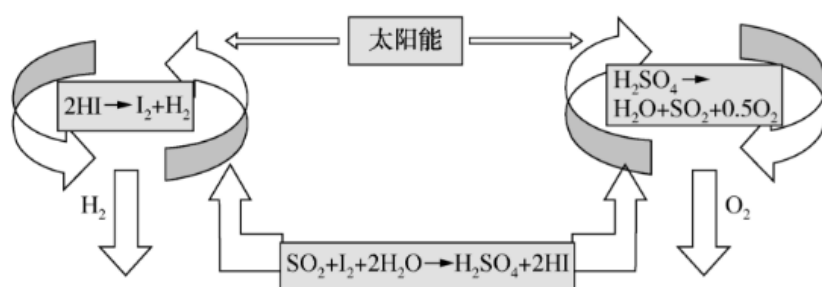
太阳能直接热分解法：利用太阳能的热能将水直接在高温下加热分解为氢气和氧气的过程。



太阳能**间接**热分解法：该方法利用某些中间物质，将热量分散的、在反应不同阶段下供给水分解系统，使水发生多步反应最终分解为氢气和氧气。整个反应过程只消耗水和热，其余物质在反应过程

中并不消耗，构成了一个封闭的循环系统。

根据中间物质的不同：可以将反应体系分为**金属氧化物体系、含硫体系、卤化物体系、杂化循环**等体系。其中含碘体系的**碘硫循环（I-S 循环）**曾引起许多国际研究中心的注意。



#### 太阳能光催化分解水制氢原理：

利用一些半导体材料如  $\text{TiO}_2$  的吸光特性，在光照条件下实现水分解产生氢气和氧气的反应。光催化分解水产氢的物理化学过程主要包括以下几方面：

- (1) 光催化材料吸收一定能量的光子后，产生电子和空穴对；
- (2) 电子-空穴对分离，向光催化剂表面移动；
- (3) 迁移到半导体表面的电子与水反应产生氢气；
- (4) 迁移到半导体表面的空穴与水反应产生氧气；
- (5) 部分电子与空穴复合，转化成对产氢无意义的热能或荧光。

#### 分解水制氢光催化剂

开发高效产氢光催化剂是光催化分解水制氢研究的核心，高效的产氢光催化剂应具有以下特征：

- (1) 光催化剂具有宽的太阳能响应范围，能够更好的吸收不同频谱的太阳光的能量；
- (2) 更容易实现光生电子和空穴的分离，并且光生电子和空穴不易复合；

- (3) 具有更多且高活性的表面反应位点;
- (4) 能够有效抑制光解水反应的逆反应;
- (5) 具有好的稳定性, 在体系中能够稳定存在。

当前研究的光催化剂主要分为金属氧化物、金属氮化物和氮氧化物、非金属光催化剂等。

#### 7.10.4 作业安排

自编 3.11、3.12

#### 7.10.5 参考资料

1. 黄国勇编,《氢能与燃料电池》, 中国石化出版社, 2020 年
2. 吴朝玲, 王刚, 王倩 编,《氢能与燃料电池》, 化学工业出版社, 2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler), (德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著 (倪计民团队译),《氢与燃料电池》第二版, 机械工业出版社, 2023 年
4. 史践 著,《氢能与燃料电池电动汽车》, 机械工业出版社, 2021 年

### 7.11 教学单元十一

#### 7.11.1 教学目标

1. 掌握氢气中有哪些杂质原子
2. 掌握氢中杂质原子的特点、危害、处理方法

#### 7.11.2 教学内容(含重点、难点)

- (1) 氢中杂质原子的特点、危害、处理方法

#### 7.11.3 教学过程及方法

氢燃料电池性能的好坏与所用燃料氢气的品质息息相关。燃料氢气中的杂质会使电池催化剂中毒, 当杂质含量过多时会使燃料电池的耐久性产生严重损害。因此, 必须对

氢气中的杂质进行严格控制，明确燃料氢气的品质标准(讲述法)。

表 4.1 质子交换膜燃料电池用燃料氢气品质标准

项目名称	指标
氢气纯度 (摩尔分数)	99.97%
非氢气体总量	300 $\mu$ mol/mol
单类杂质的最大浓度	
水 (H <sub>2</sub> O)	5 $\mu$ mol/mol
总烃 (按甲烷计)	2 $\mu$ mol/mol
氧 (O <sub>2</sub> )	5 $\mu$ mol/mol
氮 (He)	300 $\mu$ mol/mol
总氮 (N <sub>2</sub> ) 和氩 (Ar)	100 $\mu$ mol/mol
二氧化碳 (CO <sub>2</sub> )	2 $\mu$ mol/mol

一氧化碳 (CO)	0.2 $\mu$ mol/mol
总硫 (按 H <sub>2</sub> S 计)	0.004 $\mu$ mol/mol
甲醛 (HCHO)	0.01 $\mu$ mol/mol
甲酸 (HCOOH)	0.2 $\mu$ mol/mol
氨 (NH <sub>3</sub> )	0.1 $\mu$ mol/mol
总卤化合物 (按卤离子计)	05 $\mu$ mol/mol
最大颗粒物浓度	1mg/kg
当甲烷浓度超过 2 $\mu$ mol/mol 时, 甲烷、氮气和氧气的总浓度不准许超过 100mol/mol	

(来源: <http://www.gov.cn/fuwu/bzxxcx/bzh.htm>.)

国家规定的工业氢技术指标要求 (GB/T3634.1-2006), 适用于化学裂解、电解、吸附、膜分离以及氢化物等方法制取的瓶装、集装格装和管道输送的氢气(讲述法)。

表 4.2 工业氢技术产品指标要求

项目	指标分类		
	优等品	一等品	合格品
氢气 (H <sub>2</sub> ) 的体积分数/10 <sup>-2</sup> (≥)	99.95	99.50	99.00
氧的体积分数/10 <sup>-3</sup> (≤)	0.10	2.00	4.00
氮加氩 (N <sub>2</sub> +Ar) 的体积分数/10 <sup>-3</sup> (≤)	0.40	3.00	6.00
露点 (≤)	-43°C		

注: 管道输送以及其它包装形式的合格品工业氢的水分指标由供需双方商定。(来源: <http://www.gov.cn/fuwu/bzxxcx/bzh.htm>.)

工业氢中纯度最高的优等品也只有 99.95%, 低于质子交换膜燃料汽车用燃料氢气

的 99.97%，且氧以及总氮和氫的含量标准也远远高于质子交换膜燃料电池的标准，需要进行提纯处理。此外，工业氢技术指标仅对氧、氮与氫含量有要求，而工业氢中还存在其它影响质子交换膜燃料电池性能的杂质(讲述法)。

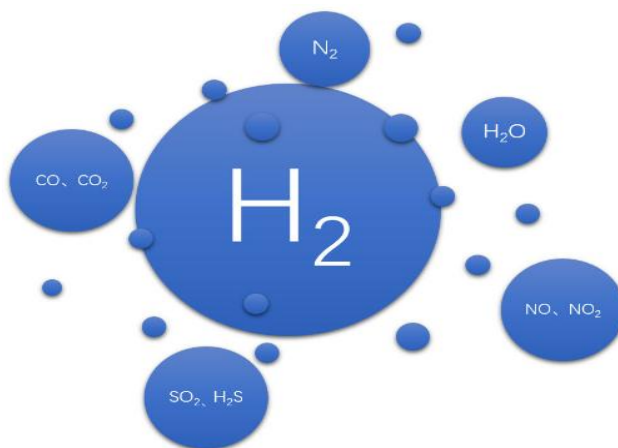


表 4.3 不同炼厂气的典型氢气含量

氢源	典型氢气含量 (V%)
甲酸加工尾气	70~90
石脑油重整尾气	65~90
乙烯脱甲烷塔尾气	60~90
加氢混合干气	60~70
甲苯加氢脱烷基化尾气	50~70
甲醇弛放气	50~70
变压吸附解吸气	50~60

杂质气体对燃料电池性能的危害(讲述法)

质子交换膜燃料电池的膜电极组件是电池的最核心部件，其性能的好坏决定着电池工作效率。然而，杂质气便主要通过对电极毒化作用来影响电池性能，主要会引起：

- (1) 破坏电池催化剂工作性能，使电池反应减慢甚至是停止；
- (2) 使电池整体阻抗增加；
- (3) 改变电极活性物质表面性质等。

为了抵抗杂质气体对电池的性能和寿命造成的影响，需要提高 Pt 催化剂载量，使得电池的成本增加。

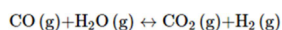
### 1. 一氧化碳(讲述法)

CO 是造成燃料电池中毒的最主要杂质成分之一，但是众多制氢方法所制得的氢气中总会掺杂有 CO。当前，国内外已经全面透彻地对 CO 杂质气影响燃料电池性能做了研究，比较认可的作用机制为：在燃料电池内，CO 会通过吸附在催化剂上使催化效率严重下降，进而影响燃料电池的性能。

当前被普遍认同的 CO 毒害燃料电池的机制为：CO 在 Pt 上的吸附系数要远远高于 H<sub>2</sub>，CO 会比 H<sub>2</sub> 更易吸附在 Pt 表面的催化活性位点上，而占据了更多的催化活性位点，从而大大降低 H<sub>2</sub> 的在催化剂上的吸附。因此要严格控制燃料氢气中 CO 的含量。除了其浓度会影响燃料电池性能外，电池工作温度、电池接触 CO 的时间长短以及工作电流密度的大小等也影响着 CO 对电池性能的毒害程度。CO 浓度越高，电池毒化程度越严重，但对电池通入纯净 H<sub>2</sub> 后毒化现象会减弱，甚至会得到恢复；电池工作温度越高，CO 的毒化程度越弱；燃料电池催化剂接触 CO 越长，性能衰退越明显；电池工作电流密度越大，电池催化剂会对毒化产生抗性。为防止 CO 影响燃料电池的性能，我们应对燃料氢气中的 CO 进行比较彻底的分处理。

### 2. 二氧化碳(讲述法)

由小分子有机燃料蒸汽重整所制得的氢气中会含有约 2.5% 的 CO<sub>2</sub>。当燃料电池中的 CO<sub>2</sub> 含量较少时可被认为是惰性气体，对电池的影响只是稀释了燃料氢气的浓度，但较高浓度的 CO<sub>2</sub> 会使燃料电池中的催化剂表面局部 H<sub>2</sub> 供应严重不足，使电池出现反极和碳蚀现象，导致 Pt/C 催化剂中 C 载体含量减少。也有研究人员认为 CO<sub>2</sub> 会发生水煤气反应的逆反应产生 CO 从而毒化电池。



根据上反应式，当 CO<sub>2</sub> 浓度越高时，逆反应更易进行，产生的 CO 会更多，通过建立理论模型进行模拟以及对具体实验进行比较也都证实了这一观点。CO<sub>2</sub> 对电池的影响也同 CO 一样是可恢复的，高纯 H<sub>2</sub> 可以使已经产生 CO<sub>2</sub> 中毒的燃料电池性能得以恢复。此外，有研究表明使用 Pt-Ru 合金催化剂代替 Pt 催化剂可以有效减缓燃料电池 CO<sub>2</sub> 中毒现象。

### 3. 硫化氢(讲述法)

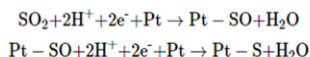
有研究表明，H<sub>2</sub>S 会牢固吸附在 Pt 催化剂表面从而影响对 H<sub>2</sub> 的吸附，这会使得电池电化学反应电荷转移阻抗增加，进而影响燃料电池的性能：燃料电池中 H<sub>2</sub>S 浓度越高，电池毒化程度越大，电池性能下降越快。除此之外，电池工作温度、电流密度、电池中毒时间等也严重影响着 H<sub>2</sub>S 对电池的毒化程度。

与前面提到的杂质气的影响后果不同的是，H<sub>2</sub>S 对电池性能的损害是逐渐积累的过程且不可逆的，即使是高纯氢气或使用其它催化剂都不会很好地减缓 H<sub>2</sub>S 对燃料电池性能的损害程度。

### 4. 二氧化硫(讲述法)

SO<sub>2</sub> 对燃料电池性能危害非常大，SO<sub>2</sub> 能够强烈地吸附在催化剂表面，即便是微量的 SO<sub>2</sub>，在与催化剂接触一定时间后也会对燃料电池的性能造成严重不可逆的损害。

此外，SO<sub>2</sub> 不仅影响电池阳极催化剂性能，也会影响阴极性能。当 SO<sub>2</sub> 吸附在 Pt 表面时，被吸附的 SO<sub>2</sub> 会被 Pt 还原生成 Pt-S，同时还会产生中间产物 Pt-SO，这会影响阴极燃料 O<sub>2</sub> 在 Pt 表面的催化还原效率。反应式如下：



## 5. 氮气

氮气是空气的主要组成气体，在空气中的含量约为 78%。由于质子交换膜燃料电池用空气作为氧化剂，所以燃料汽车所用燃料氢气中难免会含有氮气存在，因此电池的性能会与空气的质量有着密切的关系。氮气会稀释 H<sub>2</sub> 造成电极局部 H<sub>2</sub> 供应不足。当氮气含量过高时，会使电池发生反极化造成不可恢复的电池性能破坏。氮气也会稀释电池阴极的 O<sub>2</sub> 浓度，从而直接导致电池性能下降，但这种下降在对电通入足量的 O<sub>2</sub> 后会马上恢复。

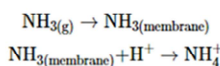
## 6. 水

水是质子交换膜燃料电池的工作产物，理论上并不会对电池性能造成威胁，但当电池中的水过多的在阴极催化剂上产生凝结时，便会住覆盖住膜电极部分活性位点，阻碍 O<sub>2</sub> 在阴极催化剂上的扩散与反应而影响电池性能。

## 7. 氨气

氨气对电池性能造成的影响较小，当前对于其影响机理的研究也较少。然而，微量 NH<sub>3</sub> 还是会造成电池性能的明显衰减，它主要是对电池电解质膜的性能造成一定的损害，降低其导电率，进而影响电池整体性能。NH<sub>3</sub> 浓度越高，造成电池性能衰减越严重；电池接触 NH<sub>3</sub> 时间越长，造成的电池性能衰减越不易被恢复，甚至是不可逆损害。

研究人员提出的，氨气影响燃料电池性能的机理主要为：NH<sub>3</sub> 消耗质子反应生成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>，从而使电解质膜的导电能力下降，这一影响是不可逆的。反应式如下：



## 8. 有机物

重整气制氢时，氢气中可能会存在甲烷、甲苯和甲醛等有机物气体，这些物质对电池也会有一定的毒害作用：甲烷对电池性能的影响并不大，仅仅只是起稀释燃料气的作用；甲苯可能会消耗氢气而发生加氢反应进行转化；存在甲醛时，纯 Pt 催化剂要比 Pt-Ru 合金催化剂更具优势。

- Ø 氢的纯化有很多方法，按机理可分为化学方法和物理方法两大类化学方法：溶剂吸收法和催化纯化法
- Ø 但基于化学溶剂对含氢气源中的杂质气体选择性低且对设备的腐蚀严重，工业生产中基本不采用吸收法对氢气进行分离提纯；物理方法包括变压吸附和深冷分离等。
- Ø 深冷分离和变压吸附这两种物理提纯方法只适用于大规模工业应用，金属氢化物分离以及无机物薄膜扩散法只适用于小到中等规模的生产。
- Ø 当前，综合型的粗氢气体除杂提纯方法主要有变压吸附法、膜分离法、深冷分离法以及水合物分离技术等。

表 4.5 部分氢的纯化方法比较

方法	性质	氢气纯度/%	回收率/%	适用规模
金属氢化物分离	化学	>99.9999	75~95	小至中规模
低温吸附	物理/化学	99.9999	约 95	大规模
无机物薄膜扩散法	膜分离	99.9999	99	小至中规模
变压吸附	物理	99.999	70~85	大规模
催化纯化法	化学	99.999	99	小至大规模
深冷分离	物理	90~98	95	大规模

- Ø 一氧化碳的除杂：铜氨络离子吸收法和甲烷化法(讲述法)。

选择性催化氧化脱除微量一氧化碳成为世界催化研究领域的热门课题之一，研究最多的主要有以氧化铝、氧化硅或活性炭等做载体担载 Pt、Rh、Ru、Au 等贵金属的催化剂。除此之外，开发用于变压吸附工艺的新型一氧化碳吸附剂也是高效除杂富氢气体中一氧化碳杂质的有效方法。目前，以铜系为活性组分，以活性炭和分子筛为载体的吸附剂研究最多。

常见的体系有：（1）银（铂）/活性炭催化剂；（2）铂/氧化铝催化剂；（3）铜/沸石分子筛吸附剂；（4）MA 型 Cu（I）分子筛吸附剂；5）负载 Cu（I）分子

筛。

## Ø 二氧化碳的除杂

CO<sub>2</sub> 会稀释 H<sub>2</sub> 浓度，含量过多时会使电池出现反极和碳蚀现象，并且还会转化为 CO 而造成电池电极中毒现象，对电池的性能十分不利。

工业上通常使用化学吸收法、物理吸收法、物理吸附法和膜分离等方法对中高分压气体中 CO<sub>2</sub> 组分进行脱除与回收。

甲基二乙醇胺（MDEA）化学吸收法在 CO<sub>2</sub> 捕集方面更具有广阔的应用前景。

碳捕捉与储存（CCS）技术在 CO<sub>2</sub> 脱除回收方面效果也较为显著。

## Ø 硫化物的除杂

Ø 由于 H<sub>2</sub>S 会吸附在 Pt 催化剂表面造成 H<sub>2</sub> 吸附困难，从而导致三相界面上的电化学反应所涉及的电荷转移阻抗增加，导致质子交换膜电池的性能下降，所以必须对燃料氢气中的 H<sub>2</sub>S 进行除杂处理。同时，含硫气体还会造成大气污染，且含硫工业原料气也会造成管道、设备腐蚀。对于气体中硫化物气体除杂的研究较为广泛。硫化物的除杂技术主要有：（1）络合铁法脱硫技术；（2）铁-碱溶液催化法气体脱硫脱碳脱氧技术；（3）活性炭基吸附剂脱除硫化物；（4）高交联度离子凝胶脱除二氧化硫。

## Ø 脱硝处理

氮气性能较为稳定，几乎不会造成电极催化剂的毒化，但会稀释燃料电池中氢气浓度。而氮氧化物被氢气还原为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 时，会引起电解质膜的导电率严重降低，严重时会产生不可逆的破坏。所以必须对燃料氢气进行脱硝处理。目前，脱硝处理工艺在治理烟气中 NO<sub>x</sub> 最为有效，开发具有高效催化还原的脱硝催化剂是当前的研究热点。目前应用较多的脱硝催化剂有：（1）贵金属催化剂；（2）分子筛催化剂；（3）碳基催化剂。

## Ø 气体的干燥

对于燃料电池而言，燃料气体中以及电池在工作时产生的水聚积会造成阴极水淹现象，影响电池性能，这要求必须要对燃料气体进行干燥处理。气体的脱水干燥工艺是根据不同的气体特性、不同工况的物性和脱水干燥的具体工艺指标进行综合设计。目前常用的脱水工艺主要有：**（1）冷却分离法；（2）溶剂吸收法；（3）固体吸附法。**

根据前面对于常见的提纯方法我们可以了解到，变压吸附技术是当前提纯技术中发展较为成熟的，在分离提纯氢气方面也具有更多的优点。**该项技术相比与深冷分离技术和膜分离技术和其它氢气提纯技术具有以下优点：（1）工艺流程较为简单；（2）装置调节能力强，具有较大的操作弹性；（3）吸附装置的使用寿命较长，不易发生故障，具有较高的可靠性；（4）工艺过程能耗小；（5）吸附剂的使用寿命长；（6）该工艺成本较低；（7）环境友好；（8）装置自动化程度高，操作方便。**

1. 变压吸附工艺基本操作步骤: 一个吸附塔在生产过程主要有**顺向升压、顺向吸附、逆向降压、逆向冲洗**这四个基本操作步骤。\_

2. 变压吸附提纯氢气的工艺改进

为提高产品气的质量，变压吸附工艺也在进行着各种改进，当前多采用以下新型工艺提纯氢气：**（1）多床变压吸附工艺；（2）合理装填吸附剂；（3）复合工艺分离提纯。**

3. 吸附剂工作效率的影响因素

吸附剂是变压吸附工艺的核心，所选用吸附剂的性能决定着最终产品的质量好坏以及对工艺设备的投入成本大小。

吸附剂工作效率的影响因素：**（1）原料气组成的影响；（2）操作压力的影响；（3）温度的影响；（4）原料气流量的影响；（5）吸附剂再生过程的影响**

#### 7.11.4 作业安排

自编 4.1、4.2

#### 7.11.5 参考资料

1. 黄国勇编,《氢能与燃料电池》, 中国石化出版社, 2020 年
2. 吴朝玲, 王刚, 王倩 编,《氢能与燃料电池》, 化学工业出版社, 2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler), (德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著 (倪计民团队译),《氢与燃料电池》第二版, 机械工业出版社, 2023 年
4. 史践 著,《氢能与燃料电池电动汽车》, 机械工业出版社, 2021 年

### 7.12 教学单元十二

#### 7.12.1 教学目标

1. 掌握燃料电池种类、特点
2. 掌握碱性燃料电池的工作原理、电池结构、特点

#### 7.12.2 教学内容(含重点、难点)

- (1) 碱性燃料电池的工作原理、电池结构、特点

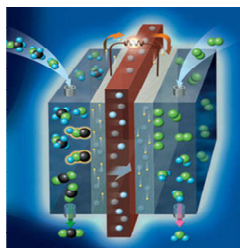
#### 7.12.3 教学过程及方法

##### 1. 燃料电池的区别、工作原理(讲述法)

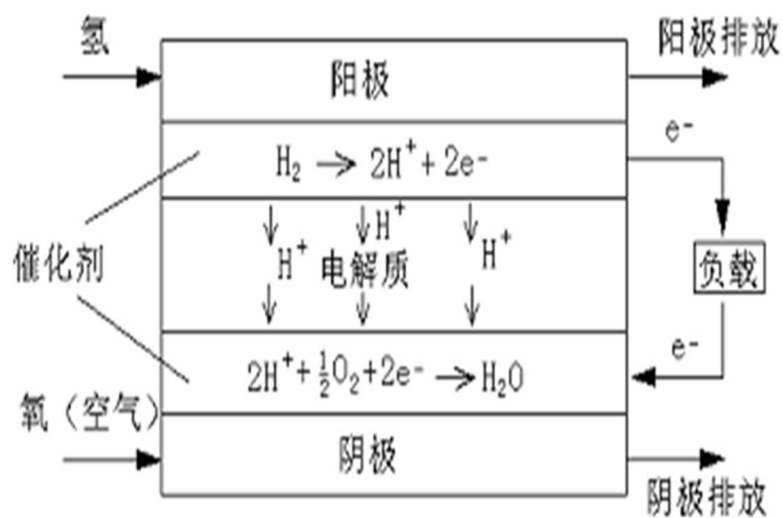
它由由**阴极**、**阳极**、**电解质**这几个基本单元构成。

➤ **工作原理**: 通过物质发生化学反应时连续地向其供给活物质(起反应的物质)--**燃料和氧化剂**, 促使物质发生化学反应时释出的能量直接将其转换为电能。

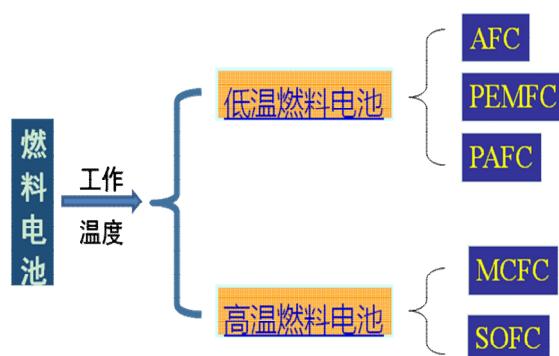
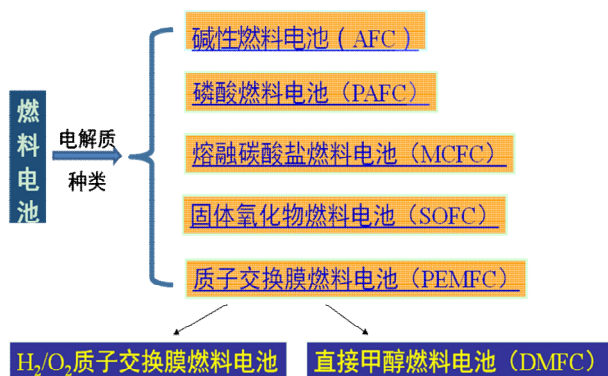
由于它是把**燃料通过化学反应释出的能量变为电能输出**, 所以被称为燃料电池。它是**利用氢和氧生成水**的过程来产生电力的一种装置。



燃料电池是利用水的电解的逆反应的"发电机"。



## 2. 燃料电池分类(讲述法)



燃料电池类型	碱性燃料电池	磷酸燃料电池	质子交换膜燃料电池	熔融碳酸盐燃料电池	固体氧化物燃料电池
英文简称	AFC	PAFC	PEMFC	MCFC	SOFC
电解质	氢氧化钾溶液	磷酸	质子渗透膜	碳酸钾	固体氧化物
燃料	纯氢	天然气, 氢	氢, 甲醇, 天然气	天然气, 煤气, 沼气	天然气, 煤气, 沼气
氧化剂	纯氧	空气	空气	空气	空气
效率/%	60~90	37~42	43~58	>50	50~65
使用温度/℃	60~120	160~220	60~120	600~1000	600~1000

五种燃料电池各自处于不同的发展阶段。

AFC 是最成熟的燃料电池技术，其应用领域主要在空间技术方面。在欧洲，AFC 在陆地上的应用一直没有间断。

PAFC 试验电厂的功率达到 1.3~11MW，50~250kW 的工作电站已进入商业化阶段，但成本较高。

MCFC 和 SOFC 被认为最适合供发电，MCFC 试验电厂的功率达到 MW 级，几十至 250kW 工作电站接近商业化。SOFC 的研究开发仍处于起步阶段，功率小于 100kW。

PEMFC 在 90 年代发展很快，特别是作为便携式电源和机动车电源，但目前的成本太高，还无法与传统电源竞争。

➤ 碱性燃料电池(AFC)是燃料电池系统中最早开发并获得成功应用的一种。

- 美国阿波罗登月宇宙飞船及航天飞机上即采用碱性燃料电池作为动力电源，
- 实际飞行结果表明，AFC作为宇宙探测飞行等特殊用途的动力电源已经达到实用化阶段。

➤ 电池工作温度而言，AFC系统分中温型与低温型两种。

- 中温型工作温度约为523K，阿波罗登月飞船上使用的AFC系统就属于这一类型。
- 低温型APC系统的工作温度低于373K，是现在AFC系统研究与开发的重点。其应用目标是便携式电源及交通工具用动力电源。

### 优势：

- 由于AFC的工作温度在373K以下，电池本体结构材料选择广泛。  
可以使用低廉的耐碱塑料。例如，阳极可采用镍系催化剂，既降低成本又能获得机械强度高的结构。阴极可采用银系催化剂。
- 能量转化率高，通常AFC输出电压为0.8~0.95V，其能量转化率高达60%~70%。
- 低温下氧还原时，电极极化损失小。

采用 KOH 等碱性溶液作电解质的不利之处是(讲述法)：

电池对燃料气中  $\text{CO}_2$  十分敏感，一旦电解液与含  $\text{CO}_2$  的气流接触，电解液中会生成碳酸根离子，若含量超过 30%，电池输出功率将急剧下降。

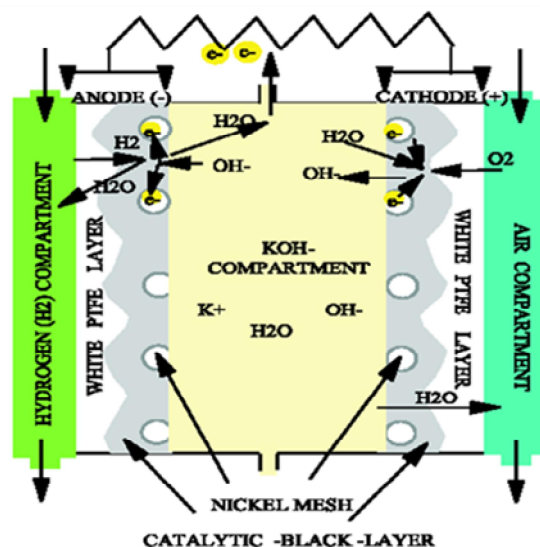
因此，对含碳燃料 AFC 系统中应配  $\text{CO}_2$  脱除装置。

Ø 另外，为了保持电解质浓度需进行适当控制，导致系统复杂化。

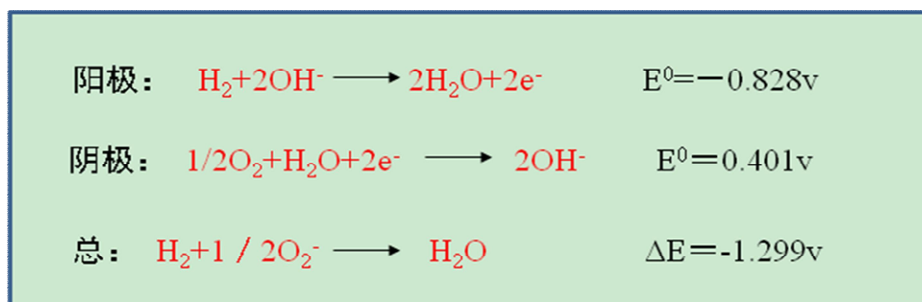
Ø 由于 AFC 工作温度低，电池冷却装置中冷却剂进出口温差小，冷却装置需有较大体积，废热利用也受到限制。

- AFC采用有限电解质溶液的措施来维持稳定的三相界面。通常，电解质采用30%~45%的KOH溶液。

- 在电解质内部传输的离子导体为 $\text{OH}^-$ ，由于阳、阴极的电极反应不同，在阳极一侧生成水。



碱性燃料电池是以强碱为电解质，氢为燃料，氧为氧化剂的燃料电池，其电极反应为：



### (1) 电池结构(讲述法)

电池结构大致分为使电解液保持在多孔质基体中的**基体型**和**自由电解液型**。

### (2) 电极与催化剂 —— 电极结构及制备(讲述法)

对于 AFC 电极的共同要求是：

- Ø 较好的导电特性，以便减少欧姆损失；
- Ø 足够的机械强度与合适的孔隙率；
- Ø 在碱性电解质环境中具有一定的化学催化活性；
- Ø 在较长时间内保持电化学催化活性。

#### 1) 双孔结构电极 （只适用于低温燃料电池）

培根采用朗尼合金制备双孔结构电极，粗孔层内充满反应气体，细孔层内填满电解液。细孔层的电解液浸润粗孔层，液气界面形成并发生电化学反应，离子和水在电解液中传递，而电子则在构成粗孔层和细孔层的朗尼合金骨架内传导。

为提高双孔电极的电催化活性，可将高催化活性的组分引入双孔电极粗孔层，例如用氯铂酸或硝酸银溶液浸渍双孔电极粗孔层，再用还原剂如水合肼还原，即可制备出粗孔层表面担有高电催化活性组分的双孔结构电极。

#### 2) 疏水的粘合型电极

- Ø 在水溶液电解质中，某些含有各种电催化剂的活性炭等材料可被浸润，同时又是电的良导体。
- Ø 这样的材料可提供电子导电与液相传质的通道，但它无法提供反应气传递的气体通道。
- Ø 加入 PTFE 等疏水物质，由于其疏水特性，可在电极中形成气体通道。
- Ø 疏水剂的加入除了提供气体通道之外，还有一定粘合作用，可使分散的电催化剂聚集体牢固结合。这种电催化剂与疏水剂构成的电极就是粘合型气体扩散电极。

### 3) 石棉膜

石棉的主要成分为氧化镁和氧化硅（分子式为  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），长期在浓碱的水溶液中浸泡，其酸性组分与碱反应生成微溶性的硅酸钾。

为减少石棉膜在浓碱中的腐蚀，可在石棉纤维制膜前用浓碱处理，也可以在涂入石棉膜的浓碱中加入百分之几的硅酸钾，抑制石棉膜的腐蚀，减小膜在电池中因腐蚀而导致的结构变化。

AFC 的隔膜材料是石棉膜。在石棉膜型碱性燃料电池中，饱浸碱液的石棉膜的作用有二，一是利用其阻气功能，分隔氧化剂和还原剂；二是为  $\text{OH}^-$  的传递提供通道。

### (3) 电池的排水与排热(讲述法)

#### 1) 电池的排水

对于碱性燃料电池，常用排水方法有动态排水与静态排水两种。

**动态排水：**动态排水法又称氢循环排水法。

**静态排水：**原理是在氢气腔背面加一块饱吸 KOH 的排水膜(该膜内吸饱的 KOH 电解液浓度比电解质隔膜内的要浓一些。膜的另一侧是水腔)，在多孔阳极内部电化学反应生成的水汽化，靠浓差迁移至排水膜燃料腔一侧并冷凝，然后靠浓差迁移通过排水

膜。

## 2) 排热

碱性燃料电池在放电过程中有热量产生，为了使电池工作温度维持在一定范围内，必须排除多余的反应热

## (4) 性能影响因素(讲述法)

### U 氧化剂对 AFC 运行特性的影响

### U 工作温度、压力对 AFC 运行特性的影响

提高压力对提高电池性能有利；从室温到 60℃，功率随电解质温度的增加几乎是线性的。

## 7.12.4 作业安排

自编 6.1、6.2

## 7.12.5 参考资料

1. 黄国勇编，《氢能与燃料电池》，中国石化出版社，2020 年
2. 吴朝玲，王刚，王倩 编，《氢能与燃料电池》，化学工业出版社，2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler)，(德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著 (倪计民团队译)，《氢与燃料电池》第二版，机械工业出版社，2023 年
4. 史践 著，《氢能与燃料电池电动汽车》，机械工业出版社，2021 年

## 7.13 教学单元十三

### 7.13.1 教学目标

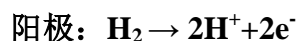
1. 掌握磷酸燃料电池的工作原理、电池结构、特点

### 7.13.2 教学内容（含重点、难点）

（1）磷酸燃料电池的工作原理、电池结构、特点

### 7.13.3 教学过程及方法

PAFC 以磷酸为电解质，磷酸在水溶液中易离解出氢离子，并将阳极（燃料极）反应中生成的氢离子传输至阴极（空气极）(讲述法)



Ø 电极必须有高活性、长寿命的电催化特性，还应有良好的多孔扩散功能，使电极能维持稳定的三相反应界面。

#### 2 特点(讲述法)

与 MCFC、SOFC 等高温燃料电池相比，PAFC 系统工作温度适中，构成材料易选；

启动时间短，稳定性良好，产生的热水可直接作为人们日常生活使用，余热利用效率高；

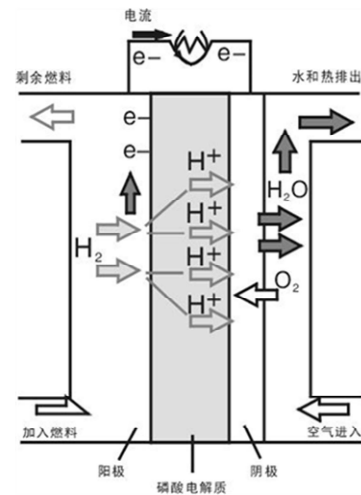
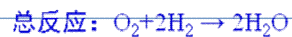
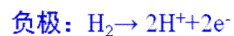
与 AFC（燃料气中不允许含  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$ ）及 PEMFC（燃料气中不允许含  $\text{CO}$ ）等低温型燃料电池相比，具有耐燃料气及空气中的  $\text{CO}_2$  能力，PAFC 更能适应各种工作环境。

#### 3. 原理(讲述法)

如图示，电池中采用的是100%磷酸电解质，其常温下是固体，相变温度是42℃。

- 氢气燃料被加入到阳极，在催化剂作用下被氧化成为质子，同时释放出两个自由电子。氢质子和磷酸结合成磷酸合质子，向正极移动。电子向正极运动，而水合质子通过磷酸电解质向阴极移动。

- 具体的电极反应表达如下。

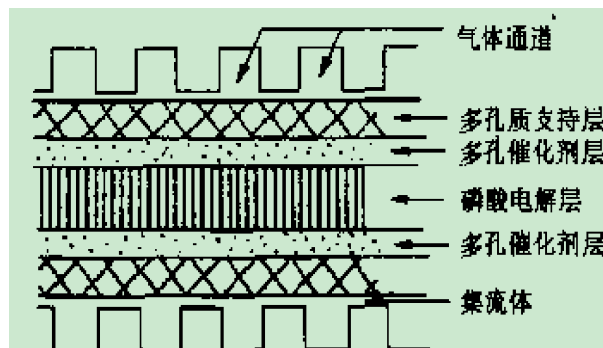


#### 4. 电池系统基本构成(讲述法)

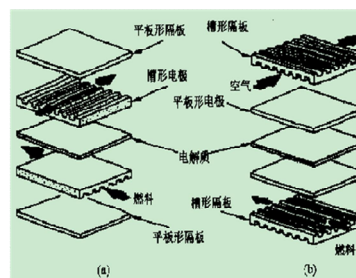
PAFC 系统主要包括：

电池本体、燃料转化装置、热量管理单元及系统控制等部分组成。

##### Ø 1) 单电池构造：



##### ① 电池本体



- 电极与隔板必须具有良好的导电性、耐腐蚀性和较长的寿命。

- 根据电极与隔板的结构形式，PAFC单电池分为槽形电极型与槽形隔板型。

典型PAFC结构图

(a)槽形电极型，(b)槽形隔板型

## ② 燃料转换装置

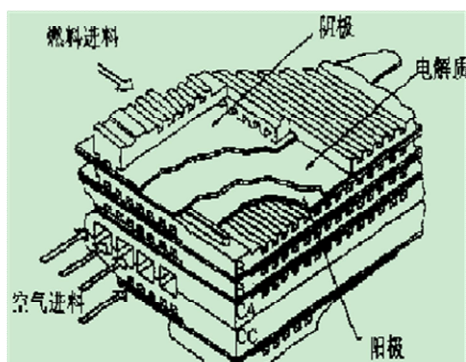
Ø 燃料转化过程包括脱硫、催化重整转化与一氧化碳变换三个反应过程

## ③ 热量管理单元

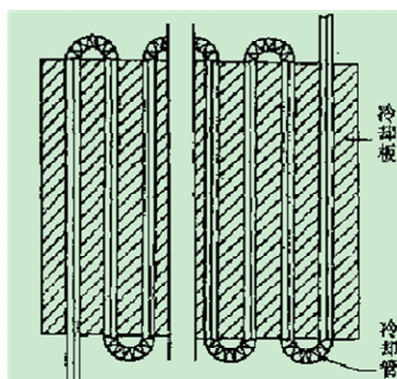
Ø 冷却方式:

在 PAFC 电池堆中, 有 3 种不同冷却方式: 水冷却、空气冷却和绝缘油冷却。

一般来讲, 水冷却式的冷却效果优于其他两种方式。



ERC-VE开发的DIGAS冷却方式电池结构



绝缘油冷却管模式图

## ④ 系统控制单元

系统控制包括逆变器和过程控制系统:

Ø 逆变器: 将燃料电池系统生产的直流电转换成交流电

Ø 过程控制系统: 设计的基本准则是有效的管理响应相时间相异的各个过程

个过程

## 2) 电池系统基本构成(讲述法)

### PAFC 关键材料 —— 1、电极材料

① 电极材料 电极材料包括载体材料和催化剂材料。

Ø 催化剂附着于载体表面;

Ø 载体材料要求导电性能好、比表面积高、耐腐蚀和低密度。

**p** PAFC 采用 **Pt/C 电催化剂**，其技术关键为在高比面积的炭黑上担载纳米级高分散的 Pt 微晶。

- **铂源一般采用氯铂酸，按制备路线可分为两类不同方法：**

- 先将氯铂酸转化为铂的络合物，再由铂的络合物制备高分散 Pt / C 催化剂；

- 从氯铂酸的水溶液出发，采用特定的方法制备纳米级高分散的 Pt/C 电催化剂。

为提高担体的抗腐蚀性能，可在惰性气氛下，高温处理碳材料增加炭材长程有序度，如 Vulcan XC-72 经过这种处理其抗腐蚀性大为改善。

### **纳米级铂微晶电催化剂中铂的表面积会逐渐减小**

因磷酸电解质和空气中杂质和磷酸本身与阴离子在铂表面吸附结块导致铂的有效活性表面积减少。

主要是由铂溶解一再沉积和铂在炭载体表面迁移和再结晶引起的。

另外，由于铂微晶与炭载体之间的结合力很小，小的铂微晶可经炭表面迁移、聚合，生成大的铂微晶导致铂表面积下降。

为防止因铂微晶的**溶解和迁移**、聚合导致铂表面积损失，人们想办法将**铂锚定在炭载体上**。

用 CO 处理 Pt/C 催化剂，因 CO 裂解沉积在铂微晶周边的炭起锚定铂微晶的作用；

引入合金元素与铂形成合金，增大铂与炭的结合力，同时增加铂的电催化活性。

## **PAFC 关键材料 —— 2、电解质材料**

**PAFC 的电解质 —— 浓磷酸溶液。**

### PAFC 的电解质 —— 浓磷酸溶液。

ü 磷酸在常温下导电性小，在高温下具有良好的离子导电性，所以 PAFC 的工作温度在 200℃左右。

✓ 磷酸是无色、油状且有吸水性的液体，它在水溶液中可离析出导电的氢离子。

ü 浓磷酸（质量分数为 100%）的凝固点是 42℃，低于这个温度使用时，PAFC 的电解质将发生固化。而电解质的固化会对电极产生不可逆转的损伤，电池性能会下降。

**所以 PAFC 电池一旦启动，体系温度要始终维持在 45℃以上。**

### PAFC 关键材料 —— 3、隔膜材料(讲述法)

PAFC 的电解质封装在电池隔膜内。

Ø 隔膜材料目前采用微孔结构隔膜，它由 SiC 和聚四氟乙烯组成，写作 SiC-PTFE。

ü 新型的 SiC-PTFE 隔膜有直径极小的微孔，可兼顾分离效果和电解质传输。

ü 设计隔膜的孔径远小于 PAFC 采用的氢电极和氧电极（采用多孔气体扩散电极）的孔径，这样可以保证浓磷酸容纳在电解质隔膜内，起到离子导电和分隔氢、氧气体的作用。

ü 隔膜与电极紧贴组装后，当饱吸浓磷酸的隔膜与氢、氧电极组合成电池的时候，部分磷酸电解液会在电池阻力的作用下进入氢、氧多孔气体扩散电极的催化层，形成稳定的三相界面。

### PAFC 关键材料 —— 4、双极板材料(讲述法)

双极板：双极板材料是玻璃态的碳板，表面平整光滑，以利于电池各部件接触均匀。为了减少电阻和热阻，双极板材料非常薄。

作用：分隔氢气和氧气，并传导电流，使两极导通。

要求：足够的气密性，以防止反应气体的渗透；在高温高压及磷酸中化学性能稳定性；良好的导电电热能力；足够的机械强度。

在 1000~2000℃对热固树脂（如酚醛树脂、环氧树脂）碳化制得的玻璃化碳强度高、气密性好。

## 电极结构与制备工艺

### 性能影响因素(讲述法)

- 1) 温度
- 2) 气体压力
- 4) 燃料电池寿命
- 3) 反应气体组成

#### 7.13.4 作业安排

自编 6.3、6.4

#### 7.13.5 参考资料

1. 黄国勇编,《氢能与燃料电池》,中国石化出版社,2020 年
2. 吴朝玲,王刚,王倩 编,《氢能与燃料电池》,化学工业出版社,2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler), (德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著 (倪计民团队译),《氢与燃料电池》第二版,机械工业出版社,2023 年
4. 史践 著,《氢能与燃料电池电动汽车》,机械工业出版社,2021 年

## 7.14 教学单元十四

### 7.14.1 教学目标

1. 掌握质子交换膜燃料电池的工作原理、电池结构、特点

### 7.14.2 教学内容(含重点、难点)

- (1) 质子交换膜燃料电池的工作原理、电池结构、特点

### 7.14.3 教学过程及方法

PEMFC 又称高分子电解质膜燃料电池(polymer electrolyte membrane fuel cell)(讲述法)。

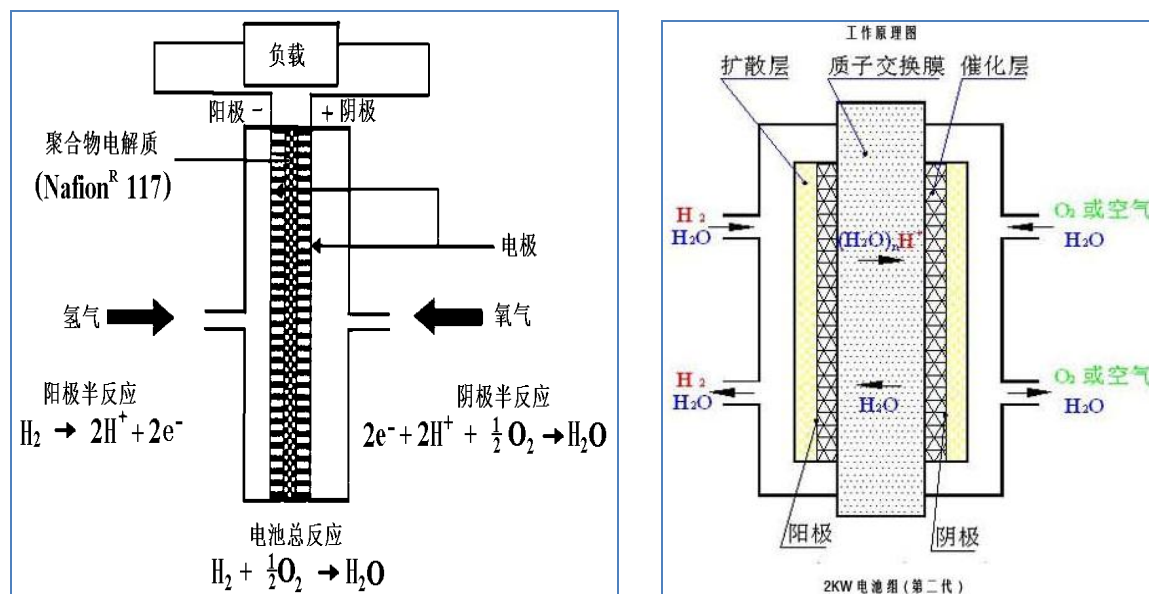
Ø 特点:

- 具有燃料电池的一般特点（如不受卡诺循环的限制、无污染、能量转换率高等）；
- 比能量高、比功率大；
- 寿命长；
- 水易排出；
- 无腐蚀；

可以在室温下启动。

PEMFC 适用于可移动动力源，是电动汽车和推进潜艇的候选电源之一，也将是理想的家庭动力源。

## 1 工作原理

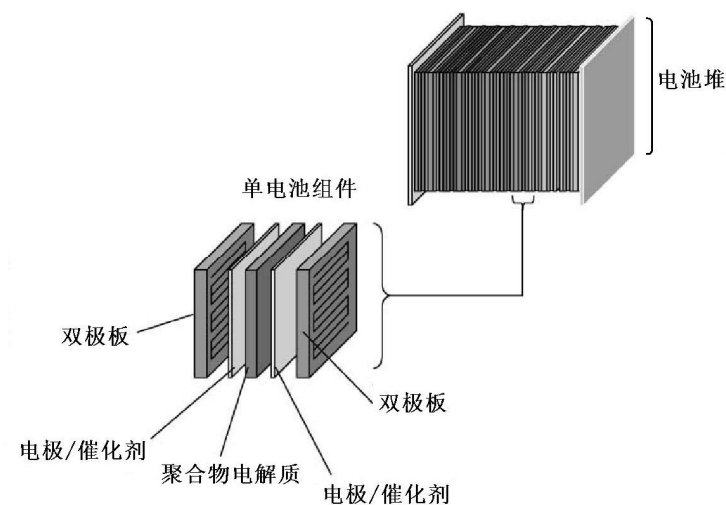


## 2. 电池系统基本构成(讲述法)

### (1) 系统组成

质子交换膜燃料电池发电系统由电堆、氢氧供应系统、水热管理系统、电能变换系统 and 控制系统等构成。电堆是发电系统的核心。

Ø 电堆由多个单体电池以串联方式层叠组合而成。



## (2) PEMFC 关键材料 —— 电催化剂材料（讲述法）

PEMFC 的关键材料有：**电催化剂、电极、质子交换膜和双极板。**

### 1) 电催化剂材料

Ø PEMFC 的电催化剂材料主要是以**铂**为主的催化剂组分。

ü **碳载铂合金催化剂** 合金元素主要有铂、铬、锰、钴和镍等，铂在合金元素中的比例一般在 35%~65%之间。铂合金通过化学还原法沉积在炭载体上，形成碳载铂合金催化剂。

ü 纳米级颗粒铂/炭催化剂，通常采用炭黑、乙炔炭做担体，采用化学方法将铂或者铂钌合金沉积于炭担体上。通过特定方法将铂制备成纳米级粒度（粒度一般为 1.5~2.5nm）使其具有高分散性。电催化剂要求高活性，以提高利用率。

## PEMFC 关键材料 —— 电催化剂材料(讲述法)

在 PEMFC 中对催化剂载体的要求如下：

1) **载体的活性组分与载体之间的相互作用**

2) **比表面，孔径分布，孔容等孔结构**

3) 导热性，密度，耐磨强度，耐压强度

4) 在反应条件下的热稳定性等

5) 经济性

质子交换膜燃料电池的电极一般都采用铂炭复合电极，其中铂为催化剂，炭为载体。

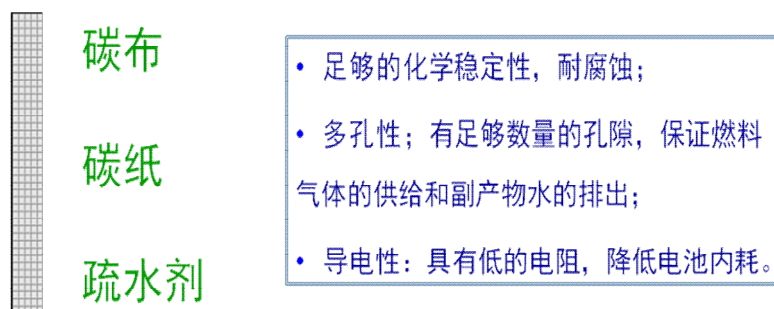
由于铂属于贵金属，其利用规模受到价格和资源的限制。因此，如何降低复合电极中的铂含量，或在低铂含量条件下提高复合电极的催化活性是目前离子交换膜燃料电池研制的主要课题之一。

## 2) 多孔气体扩散电极材料

由催化层和扩散层构成。

Ø 电极扩散层的材料通常是碳纸或碳布，厚度约为 0.20~0.30mm。

Ø 催化层的材料是纯铂黑和聚四氟乙烯乳液。



## 3) 质子交换膜(讲述法)

质子交换膜材料应具有以下的性质：

(1) 良好的质子导电性

(2) 离子交换膜材料的分子充分大

(3) 水分子在膜中电渗作用小，氢离子在其中迁移速度高

(4) 水分子在平行离子交换膜表面的方向上有足够大的扩散速度

(5) 气体（尤其  $H_2/O_2$ ）在膜中的渗透性尽可能小

(6) 膜的水合性、脱水性好，不易膨胀

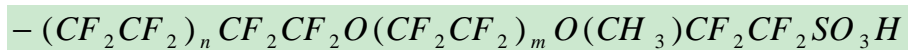
(7) 膜对氧化还原反应具有稳定性

(8) 足够高的机械强度和结构强度

(9) 膜的表面性质适合与催化电极结合

目前采用的质子交换膜为全氟磺酸型质子交换膜。

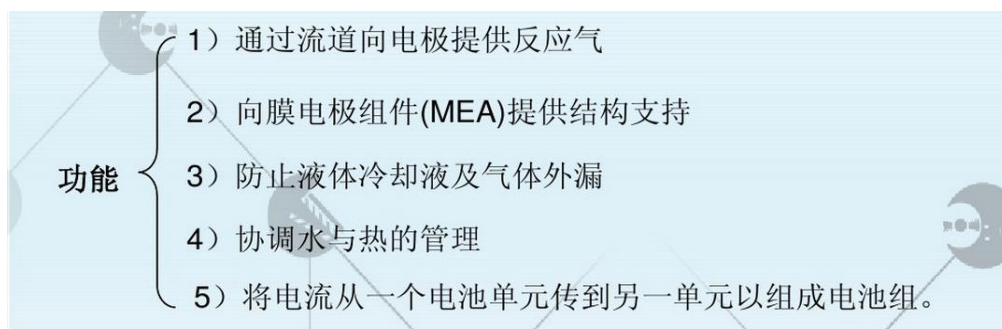
Ø 制备全氟磺酸型质子交换膜的原料是聚四氟乙烯，经聚合制备成高分子材料，其结构式为：



- 如果  $m=1$ ，是美国杜邦公司生产的 Nafion 膜；
- 如果  $m=0$ ，则为 Dow 公司制备的高电导的全氟磺酸膜。

质子交换膜起着电解质作用，不仅防止氢气与氧气直接接触，还防止燃料极和空气极直接接触造成短路，一种电子绝缘体。

#### 4) 双极板材料

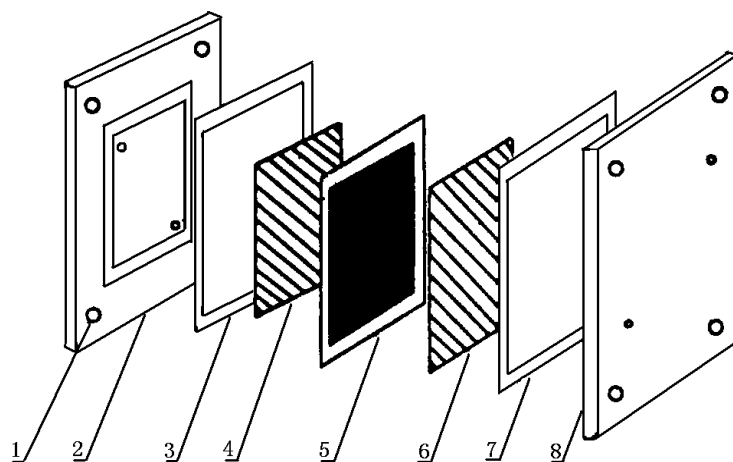


**重要性：**双极板占整个电池组重量的 60%，费用的 45%

**常用双极板材料：**石墨、金属板（带涂层与无涂层的）、高分子复合材料

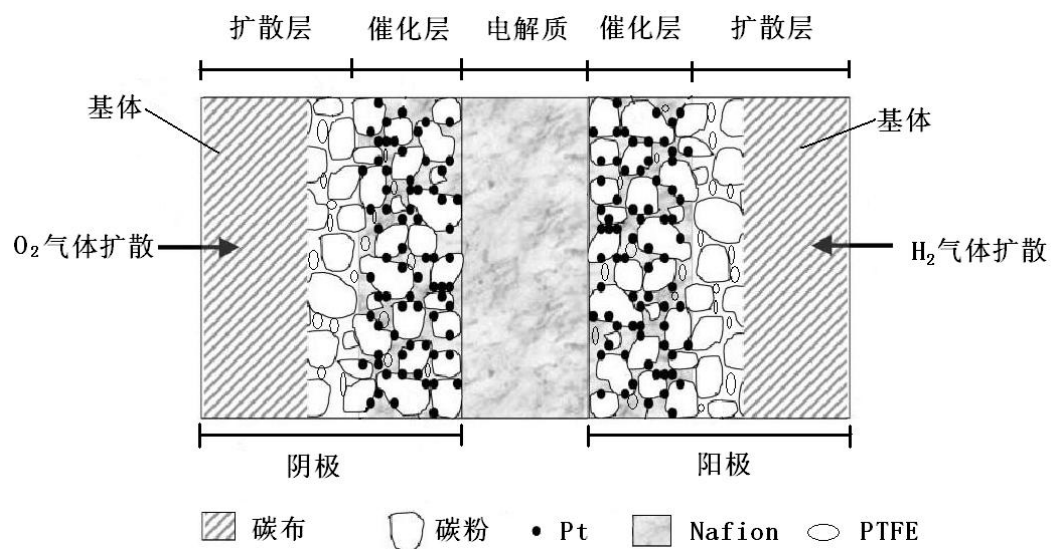
#### (3) 制备工艺(讲述法)

### 1) 电池主体结构



1-定位孔；2，8-不锈钢板；3，7-垫片；4，6-镍网；5-三合一膜电极  
质子交换膜燃料电池结构示意图

### 2) 电极主体结构(讲述法)



### 3) 电极扩散层(讲述法)

气体扩散电极-----立体电极

Ø 扩散层的功能：

- ① 支撑催化层：适于担载催化剂，有一定强度

② 气体通道：反应气需经扩散层才能到达催化层参与电化学反应多孔、适宜孔分布。

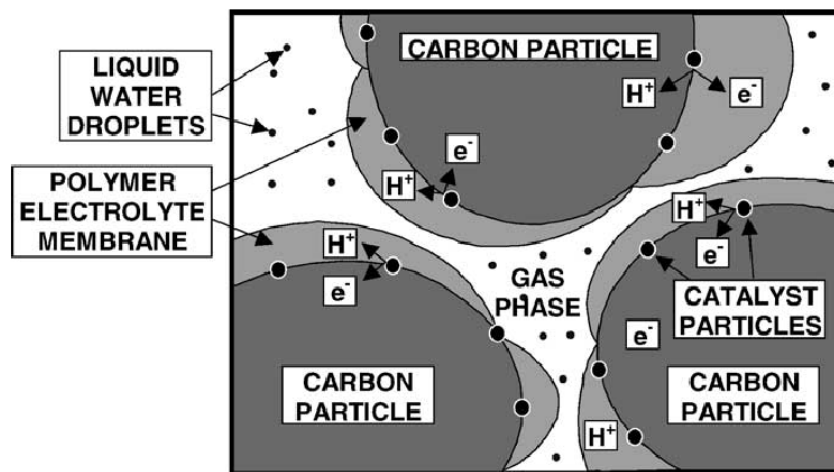
③ 集流体：收集电化学反应产生的电流 电良导体

④ 电极散热体：氧电极上产生热量要散热 热良导体

#### 4) 电极催化层(讲述法)

Ø 催化层：电极的核心部分，燃料电池电化学反应发生的场所

- 活性催化剂+碳载体+疏水物质+氢离子导体



Ø 膜电极三合组件：将阴阳极都与电解质膜压合起来形成膜电极三合组件。

#### (5) . 性能影响因素

① 聚合物的厚度与类型

② 催化剂

③ 电极和电极膜组件

④ 扩散层基体类型

⑤ 电池的操作条件：提高电池的操作温度；操作压力为压力比值；大多数氟系聚合物薄

膜的电导率和其水含量呈正比关系

#### 7.14.4 作业安排

自编 6.7、6.8

#### 7.14.5 参考资料

1. 黄国勇编,《氢能与燃料电池》,中国石化出版社,2020 年
2. 吴朝玲,王刚,王倩 编,《氢能与燃料电池》,化学工业出版社,2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler), (德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著 (倪计民团队译),《氢与燃料电池》第二版,机械工业出版社,2023 年
4. 史践 著,《氢能与燃料电池电动汽车》,机械工业出版社,2021 年

### 7.15 教学单元十五

#### 7.15.1 教学目标

1. 掌握熔融碳酸盐燃料电池的工作原理、电池结构、特点

#### 7.15.2 教学内容(含重点、难点)

- (1) 熔融碳酸盐燃料电池的工作原理、电池结构、特点

#### 7.15.3 教学过程及方法

MCFC 属高温燃料电池,与低温燃料电池相比,MCFC 的成本和效率很有竞争力,概况起来有四大优势(讲述法):

在工作温度下,MCFC 可以进行内部重整燃料,例如在阳极反应室进行甲烷的重整反应,重整反应所需热量由电池反应的余热提供;

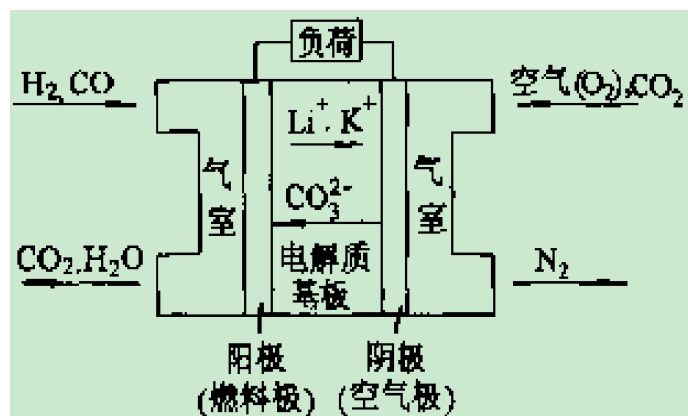
MCFC 的工作温度为  $650\sim 700^{\circ}\text{C}$ ,其余热可用来压缩反应气体以提高电池性能,也可以用于供暖;燃料重整时产生的 CO 可以作为 MCFC 的燃料,且由于 MCFC 为高温燃料电池,不会受到 CO 的中毒催化剂的威胁;催化剂为镍合金,不使用贵金属。

## 2. 工作原理(讲述法)

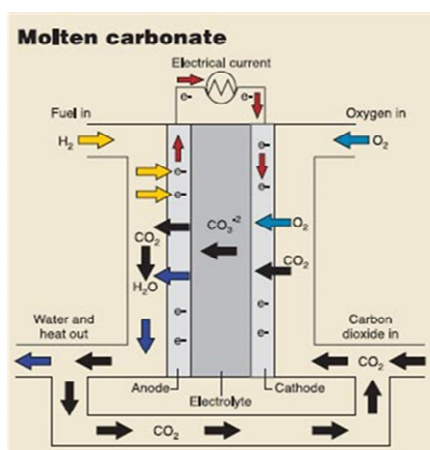
Ø MCFC 的电解质为熔融碳酸盐，一般为碱金属 Li、K、Na、Cs 的碳酸盐混合物，

隔膜材料是  $\text{LiAlO}_2$ ，正极和负极分别为添加锂的氧化镍和多孔镍。

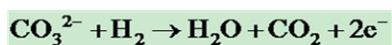
Ø MCFC 的燃料气是  $\text{H}_2$ ，氧化剂是  $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$ 。



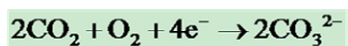
当电池工作时，阳极上的  $\text{H}_2$  与从阴极区迁移过来的  $\text{CO}_3^{2-}$  反应，生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，同时将电子输送到外电路。阴极上  $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  与从外电路输送过来的电子结合、生成  $\text{CO}_3^{2-}$ 。电池的反应方程式如下：



阳极反应：



阴极反应：



Ø 燃料气并不是纯的氢气，而是由天然气、甲醇、石油、煤等转化产生的富氢燃料气。

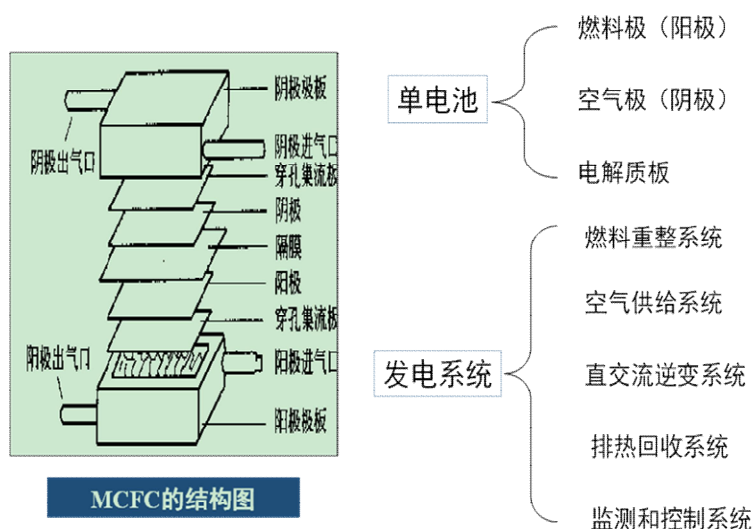
Ø 阴极氧化剂则是空气与二氧化碳的混合物，其中还含有氮气。

以烃类为燃料时，烃类要经过重整转化为氢和  $\text{CO}_2$  有三种形式，重整器是 MCFC 系统的重要组成部分。

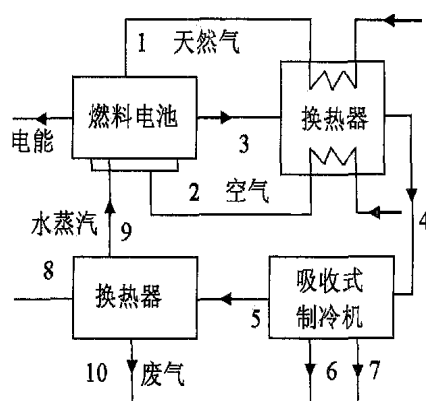
Ø 目前有内部转化和外部转化两种方式。

Ø 内部转化又区分为间接内部转化和直接内部转化。

### 3. 电池系统基本构成(讲述法)



MCFC 单体及电池堆的结构在原理上与普通的叠层电池类似，但实际上要复杂得多。



#### (1) 系统组成(讲述法)

MCFC 的主要特点：

① 阴、阳极活性物质都是气体，电化学反应需要合适的气/固/液三相界面。

因此，阴、阳电极必须采用特殊结构的三相多孔气体扩散电极，以利于气相传质、液相传质和电子传递过程的进行。

② 两个单电池间的隔离板，既是电极集流体，又是单电池间的连接体

- 它把一个电池的燃料气与邻近电池的空气隔开，因此，它必须是优良的电子导体并且不透气，在电池工作温度下及熔融碳酸盐存在时，在燃料气和氧化剂的环境中具有十分稳定的化学性能。
- 此外，阴阳极集流体不仅要起到电子的传递作用，还要具有适当的结构，为空气和燃料气流提供通道。

③ 单电池和气体管道要实现良好的密封，以防止燃料气和氧化剂的泄漏

- 熔融态的电解质必须保持在多孔惰性基体中，它既具有离子导电的功能，又有隔离燃料气和氧化剂的功能，在 4kPa 或更高的压力差下，气体不会穿透。

(2) 关键材料(讲述法)

MCFC 的材料包括**电极材料、隔膜材料和双极板材料**

✓ 1) 电极材料 MCFC 的电极是  $H_2$ 、CO 氧化和  $O_2$  还原的场所。

- MCFC 的电极必须具备两个基本条件：**①加速电化学反应，必须耐熔盐腐蚀；②保证电解液在隔膜、阴极和阳极间的良好分配，电极与隔膜必须有适宜的孔度相配。**
- MCFC 的阳极电催化剂经历了 Ag、Pt、Ni，现在主要采用 Ni-Cr 合金或 Ni-Al 合金。采用 Ni 取代 Ag 和 Pt 是为了降低电池成本，而演变为镍合金是为了防止镍的蠕变现象。
- MCFC 的阴极材料有 **NiO、LiCoO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、CuO 和 CeO<sub>2</sub>** 等，由于 NiO

电极在 MCFC 工作过程中会缓慢溶解,同时还会被从隔膜渗透过来的氢还原而导致电池短路, 所以  $\text{LiCoO}_2$  等新型阴极材料正逐渐取代  $\text{NiO}$ 。

## 2) 隔膜材料

✓ 隔膜是 MCFC 的核心部件, 必须具备高强度、耐高温熔盐腐蚀、浸入熔盐电解质后能阻气和具有良好的离子导电性能。

- 目前 MCFC 的隔膜材料是  $\text{LiAlO}_2$ 。
- $\text{LiAlO}_2$  粉体有三种晶型: 分别为  $\alpha$  型 (六方晶系)、 $\beta$  型 (单斜晶系) 和  $\gamma$  型 (四方晶系)。外形分别为球形、针状和片状, 密度则分别为  $3.400\text{g/cm}^3$ 、 $2.610\text{g/cm}^3$  和  $2.615\text{g/cm}^3$ 。

## 3) 双极板材料

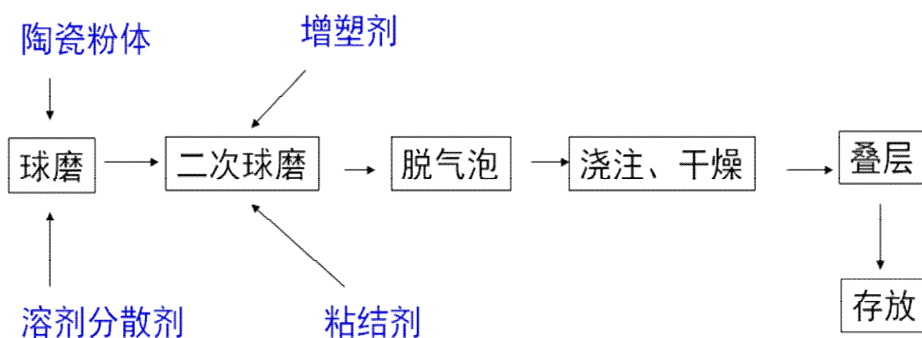
- MCFC 的双极板有三个主要作用: ① 隔开氧化剂 ( $\text{O}_2$  或空气) 与还原剂 (天然气、重整气); ② 提供气体流动通道; ③ 集流导电。
- MCFC 的双极板材料主要为不锈钢 (如 310<sup>#</sup> 或 316<sup>#</sup>) 和各类镍基合金。

## (3) 制备工艺(讲述法)

### 1) 隔膜的制备

- 目前 MCFC 的隔膜主要采用偏铝酸锂 ( $\text{LiAlO}_2$ ) 膜。
  - 为了保证隔膜的质量, 必须严格控制  $\text{LiAlO}_2$  的粒度、晶型和密度。
  - 偏铝酸锂隔膜的制备方法有热压法、电沉积法、真空铸造法、冷热液法和带铸法等。其中带铸法即适宜于大批量生产, 又能保证质量。
- ✓ 带铸法的主要步骤是:

①在  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 中加入 5%~15% 的 LiAlO<sub>2</sub>，同时加入一定比例的胶黏剂、增塑剂和溶剂，经长时间球磨得到浆料；②浆料经带铸机铸膜；③通过控制其中溶剂的挥发速度，将膜快速干燥；④将数张膜叠合，经热压制备出 MCFC 用隔膜，要求厚度为 0.5~0.6mm，堆密度为 1.75~1.85g/cm<sup>3</sup>。



## 2) 电极的制备

MCFC 的阳极是镍电极或镍-铬合金电极，MCFC 的阴极为 NiO、LiCoO<sub>2</sub> 电极。

两者的制备方法均采用带铸法，这与隔膜制备过程相似。

① MCFC 阴极的制备 原料选用羰基法制备的 Ni 粉，也可以选用高温合成法制备的 Ni-Cr 合金粉（Cr 的含量为 8%），加入一定比例的胶黏剂、增塑剂和分散剂，用正丁醇和乙醇作溶剂调成浆料，用带铸制膜。在电池程序升温过程中除去有机物，成品是多孔气体扩散电极。

Ni 电极通常厚度为 0.4mm，平均孔径为 5μm，孔隙度达到 70%。

Ni-Cr 电极的厚度是 0.4~0.5mm，平均孔径也是 5μm，孔隙度同样为 70%。

② MCFC 阳极的制备 原料选用 LiCoO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub> 或 CeO<sub>2</sub> 等，同样采用带铸法制成阳极。

LiCoO<sub>2</sub> 阳极的厚度为 0.4~0.6mm，平均孔径为 10mm，孔隙率为 50%~70%。

## 3) 隔膜与电极的孔匹配(讲述法)

- MCFC 的电解质是  $62\% \text{Li}_2\text{CO}_3 + 38\% \text{K}_2\text{CO}_3$  (摩尔分数,  $490^\circ\text{C}$ ), 它在  $\text{LiAlO}_2$  隔膜上完全浸润。
- MCFC 是高温电池, 电机内无增水剂, 电解质在隔膜、电极间分配主要靠毛细力实现平衡。

4) 双极板的制备(讲述法) 双极板的原材料主要为不锈钢或各种镍合金。

- 大功率电池组的双极板加工通常采用冲压成型加工, 小型电池可采用机械加工。
- 在 MCFC 的工作条件下, 双极板的腐蚀不可忽视。阳极侧的腐蚀速度高于阴极, 往往在阳极侧镀镍以实现防腐。

### (3) 性能影响因素

温度、压力、电流密度、反应气体组分和利用率、电解质的成分和电解板结构、气体中杂质

MCFC 实现商业化还有需要解决的问题, 主要包括阴极的溶解、阳极的蠕变、电解质的腐蚀作用与流失等。

#### 7.15.4 作业安排

自编 6.9、6.10

#### 7.15.5 参考资料

1. 黄国勇编,《氢能与燃料电池》, 中国石化出版社, 2020 年
2. 吴朝玲, 王刚, 王倩 编,《氢能与燃料电池》, 化学工业出版社, 2022 年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler), (德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著 (倪计民团队译),《氢与燃料电池》第二版, 机械工业出版社, 2023 年
4. 史践 著,《氢能与燃料电池电动汽车》, 机械工业出版社, 2021 年

## 7.16 教学单元十六

### 7.16.1 教学目标

1. 掌握固体氧化物燃料电池的工作原理、电池结构、特点

### 7.16.2 教学内容（含重点、难点）

- （1）固体氧化物燃料电池的工作原理、电池结构、特点

### 7.16.3 教学过程及方法

- Ø 固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, 简称 SOFC)属于第三代燃料电池, 是一种在中高温下直接将储存在燃料和氧化剂中的化学能高效、环境友好地转化成电能的全固态化学发电装置。
- Ø 被普遍认为是在未来会与质子交换膜燃料电池(PEMFC)一样得到广泛普及应用的一种燃料电池。
- Ø 迄今为止, 在人类所发明的能源转换方式中, 固体氧化物燃料电池是转换效率最高的。
- Ø 19 世纪末, Nernst 发现了固态氧离子导体, 1935 年 Schottky 发表论文指出, 这种 Nernst 物质可以被用来作为燃料电池的固体电解质。
- Ø Baur 和 Preis 在 1937 年首次演示了以固态氧离子导体作为电解质的燃料电池。

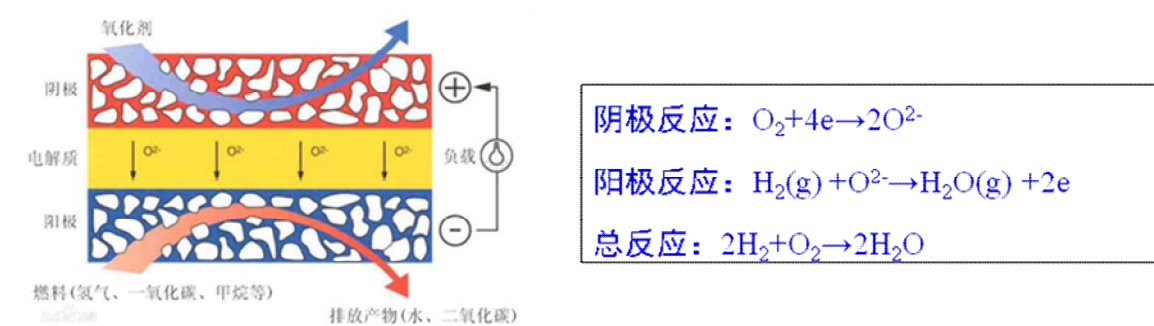
特点(讲述法):

1. 能量转换效率高;
2. 固态电解质对硫污染的具有较高的耐受性更稳定;
3. 无污染, 可实现零排放, 低噪音;
4. 全固态, 无液态电极腐蚀和电解质液渗漏等问题;
5. 高温操作, 余热利用率高;

6. 不需要贵金属催化剂；
7. 积木性强，规模和安装地点灵活。

## (2) 工作原理(讲述法)

氧分子在空气极得到电子，被还原成氧离子  $O^{2-}$ ，在阴阳极氧的化学位差作用下，氧离子（通常以氧空位的形式）通过电解质（固态）传输到阳极，并在阳极同燃料发生，生成水和电子，电子通过外电路的用电器做功，并形成回路。



从原理上讲，SOFC 是最理想的燃料电池类型之一，一旦解决了一系列技术问题，SOFC 有希望成为集中式发电和分散式发电的新能源

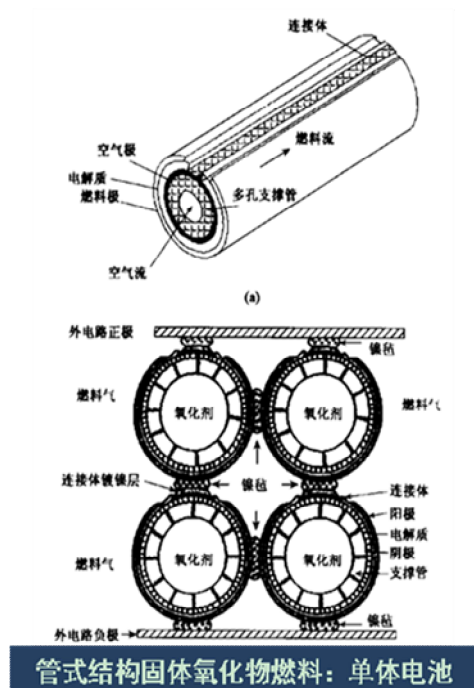
## (3) 电池系统基本构成

- U 由于是全固体的结构，固体氧化物燃料电池具有多样性的电池结构，以满足不同需求。
- Ø 主要电池结构有管式、平板式、套管型、单块叠层结构及热交换一体化的 HEXIS 结构等等。
- Ø 常采用的结构类型有管型和平板型两种。

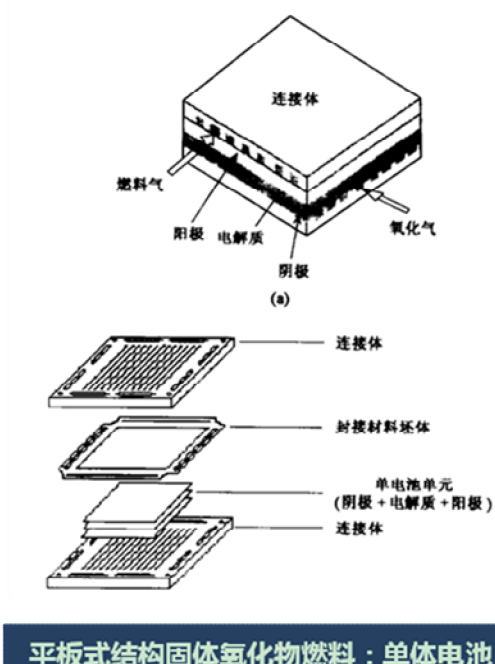
管型 SOFC 电池组由一端封闭的管状单电池以串联、并联方式组装而成。

平板型 SOFC 由空气电极/YSZ 固体电解质/燃料电极烧结成一体，组成“三合一”结构 (PEN)。

## 1) 常用结构类型 —— 管式\平板式 SOFC



- 管式SOFC电池组由一端封闭的管状单电池以串联、并联方式组装而成。
- 每个单电池由内到外由多孔支撑管、空气电极、固体电解质薄膜和金属陶瓷阳极组成。



平板型SOFC由空气/固体电解质/燃料电极烧结成一体，组成“三合一”结构，其间用开设导气沟槽的双极板连接，使其间相互串联构成电池组。

## 常用结构类型 —— 管式\平板式 SOFC(讲述法)

Ø 平板式 SOFC 结构简单；

- Ø 电极和电解质制备工艺简化;
- Ø 条件容易控制, 造价低;
- Ø 电流流程短, 采集均匀;
- Ø 电池的功率密度高。

管式 SOFC 电池单管组装相对简单, 避免了高温密封的技术难题。

通过串联或并联将电池组装成大规模的电池系统(讲述法)。

√ 目前平板式是 SOFC 研究领域的主流。

- 已开发的大规模的平板 SOFC 的功率为 10.7kW, 以氢和氧为燃料时, 950℃条件下功率密度为 0.6W/cm<sup>2</sup>, 远高于管式 SOFC。但平板式 SOFC 的电池性能衰减较快。
- 管式 SOFC 的电池功率密度为 0.15W/cm<sup>2</sup>, 比平板电池低, 但它衰减率低, 热循环稳定性好。

## 2) 关键材料(讲述法)

### ① 阳极材料

要求:

- **1. 稳定性** 在燃料气氛中, 阳极必须在化学、形貌和尺度上保持稳定。
- **2. 电导率** 阳极材料在还原气氛中要具有足够高的电子导电率, 以降低阳极的欧姆极化, 同时还具备高的氧离子导电率, 以实现电极立体化。
- **3. 相容性** 阳极材料与相接触的其它电池材料必须在室温至制备温度范围内化学上相容。
- **4. 热膨胀系数** 阳极材料必须与其他电池材料热膨胀系数相匹配。
- **5. 孔隙率** 阳极必须具有足够高的孔隙率, 以确保燃料的供应及反应产物的排出。

- **6. 催化活性** 阳极材料必须对燃料的电化学氧化反应具有足够高的催化活性。
- **7. 阳极还必须具有强度高、韧性好、加工容易、成本低的特点。**

**石墨：容易发生电化学氧化腐蚀(讲述法)。**

贵金属 Pt: Pt 电极在 SOFC 运行中，反应产生的水蒸气会使阳极和电解质层发生分离。

过渡金属：

Fe 阳极氧分压超过一定值时会被氧化，Co 相对比较稳定，但价格高，熔点低。

Ni1000℃时就容易烧结，阻塞阳极的气孔结构。

Ø **纯金属阳极都不能为 SOFC 技术所采用。**

Ø 在 SOFC 中，阳极通常由金属镍及氧化钇稳定的氧化锆（YSZ）骨架组成。

- 要阻止镍的烧结和晶粒生长，最好的办法就是在镍中添加电解质 YSZ,构成 Ni/YSZ 金属陶瓷。
- 复合阳极中的陶瓷组分阻止了在高温及长期运行时多孔金属结构的致密化，同时使阳极和电解质的结合更加紧密。

## ② 阴极材料(讲述法)

Ø 在 SOFC 中，对阴极材料有如下要求(讲述法)：

1、**稳定性** 在氧化气氛中，阴极材料必须具有足够的化学稳定性，且其形貌、微观结构、尺寸等在长期运行过程中不能发生明显变化。

2、**电导率** 阴极材料必须具有足够高的电子电导率，以降低在 SOFC 操作过程中阴极的欧姆极化；此外，阴极还必须具有一定的离子导电能力，以利于氧化还原产物向电解质的传递。

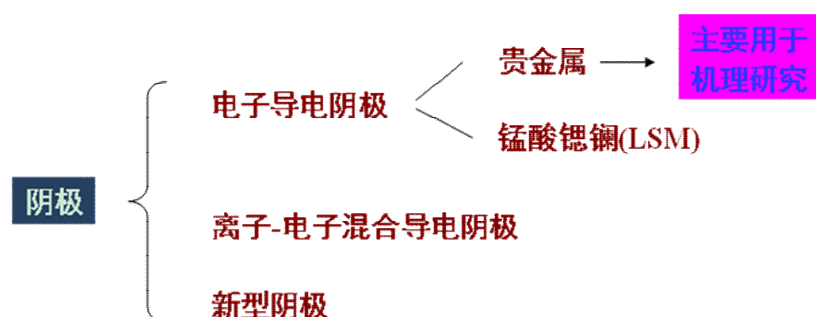
3、**催化活性** 阴极材料必须在 SOFC 操作温度下，对氧化还原反应具有足够高

的催化活性，以降低阴极上电化学反应活化极化过电位，提高电池的输出性能

4. **相容性** 阴极材料必须在 SOFC 制备和操作温度下与电解质材料、连接材料或双极板材料与密封材料化学上相容。

5. **热膨胀系数** 阴极必须在室温至 SOFC 操作温度，乃至更高的制备温度范围内与其他电池材料热膨胀系数相匹配。

6. **多孔性** SOFC 的阴极必须具有足够的孔隙率，以确保活性位上氧气的供应。



目前广泛采用的阴极材料为**掺杂锶的锰酸镧**（LSM， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ），一般  $x=0.1\sim0.3$ 。LSM 为钙钛矿结构，在高温（ $800\sim1000^\circ\text{C}$ ）下，具有合适的电子电导率和催化活性和良好的化学稳定性，且与 YSZ 有相近的热膨胀系数，从而成为高温 SOFC 的首选阴极材料。

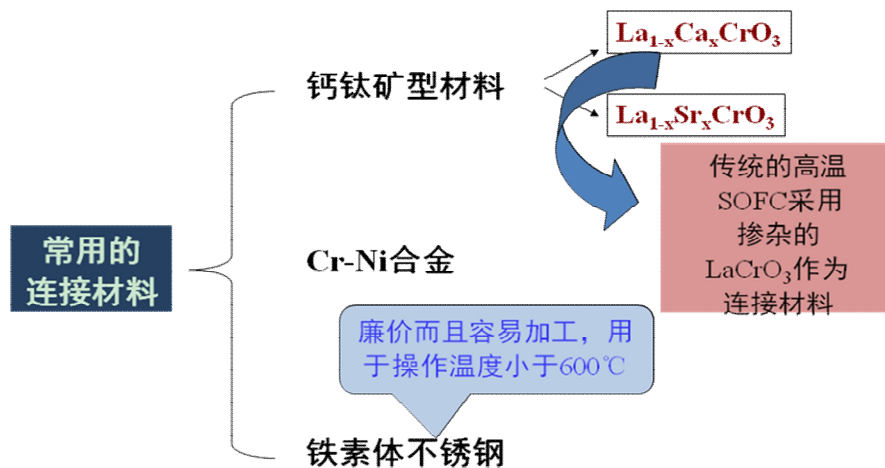
### ③ 电解质(讲述法)

电解质具备的条件：

- ✓ 高的离子电导率和可以忽略的电子电导率
- ✓ 在氧化和还原气氛中具有良好的稳定性
- ✓ 能够形成致密的薄膜
- ✓ 足够的机械强度（对于电解质支撑结构）和较低的价格

电解质	优点	不足之处
YSZ (氧化钇稳定的立方氧化锆)	在氧化和还原气氛下稳定性良好; 机械性能良好; 寿命可达4万小时以上; 稳定可靠的原材料供给	氧离子电导率低; 与部分阴极材料不相容
掺杂氧化 (DCO)	与阴极材料相容; 在低氧分压下为混合电子、氧离子导体	低氧分压下具有电子导电性, 开路电压低; 机械性能比YSZ低
LSGM (钙钛矿结构的镧酸镧基氧化物)	与阴极相容	低氧分压下Ga挥发; 与NiO不相容; 机械性能与DCO相当
SSZ (氧化钪稳定的立方氧化锆)	在氧化和还原气氛下稳定性良好	Sc昂贵, 来源受限制

#### ④ 连接材料(讲述法)



#### 7.16.4 作业安排

自编 6.13、6.14

#### 7.16.5 参考资料

1. 黄国勇编,《氢能与燃料电池》,中国石化出版社,2020年
2. 吴朝玲,王刚,王倩 编,《氢能与燃料电池》,化学工业出版社,2022年
3. (德)约翰内斯·特普勒(Johannes Topler), (德)约亨·莱曼(Jochen Lehmann)著 (倪计民团队译),《氢与燃料电池》第二版,机械工业出版社,2023年

4. 史践 著,《氢能与燃料电池电动汽车》, 机械工业出版社, 2021 年

## 8. 课程要求

学生根据教师提供的参考书、专业学术专著和刊物、网络课程资源等进行自学,认真做好记录,课堂练习。

## 9. 课程考核方式及评分规程

本课程实施综合考评,采取课堂讨论、期末作业等方法,注重学习的学习态度和最终成绩的平衡,以全面综合地评定学生的能力。

1、考核类别          考试

2、考核形式          闭卷

总成绩 (100%): 期末考试成绩 (60%) + 平时成绩 (40%)

平时成绩 (40%): 平时作业 (40%)

说明: 考勤: 旷课一次扣 15 分, 累计超过总课时的 1/3 者, 取消考核资格;; 每次作业按 A, A-, B+, B, B-, C+, C, C-, D, E 共 10 个等级 (分别对应百分制中的 100, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60), 所有作业的成绩作为平时成绩; 半期随堂测试作为平时成绩一部分。

## 10 考试诚信规定

考试违规与作弊依据学校相关规定

## 11. 课堂规范

1 课堂纪律：依据四川轻化工大学相关规定

2 课堂礼仪：依据四川轻化工大学相关规定

## 12. 课程资源

1 教材与参考书：以教师提供的参考书为准

2 专业学术专著：教师提供相关资源，学生根据自己实际情况自由选择参阅

3 专业刊物：教师提供相关资源，学生根据自己实际情况自由选择参阅

4 网络课程资源：教师提供相关资源，学生根据自己实际情况自由选择参阅

5 课外阅读资源：教师提供相关资源，学生根据自己实际情况自由选择参阅

## 13. 教学合约

1 教师作出师德师风承诺

2 阅读课程实施大纲，理解其内容

3 同意遵守课程实施大纲中阐述的标准和期望

## 14. 其他说明

无