

绪论

一、氢能概述

1. 氢能特点

- 优点：**零碳排放（产物为水）、质量能量密度最高（141.8 MJ/kg）、来源广泛（水、生物质等）。
- 缺点：**体积能量密度低、储运困难、成本高。
- 定位：**氢是“能源载体”，类似电能，需通过其他能源制取。

2. 氢能产业链

- 上游：**制氢（电解水、天然气重整、生物质制氢等）。
- 中游：**储运（高压气态、液态、固态储氢）、加氢站。
- 下游：**应用（燃料电池汽车、分布式发电、工业脱碳等）。

二、氢能发展背景与挑战

1. 能源转型需求

- 全球趋势：**油气时代→低碳时代（第三次能源转型）。
- 中国能源困局：**煤炭占比高（2020年56.8%），清洁能源占比需提升。
- 碳中和目标：**中国承诺2060年碳中和，氢能是重要路径。

2. 国际氢能战略

- 中国：**《氢能产业发展中长期规划（2021-2035年）》，2030年碳达峰。
- 日本：**聚焦车用/家用燃料电池（如丰田Mirai）。
- 欧盟：**重点发展储氢和交通应用。
- 美国：**氢燃料电池技术领先，2050年净零排放。

三、制氢技术对比

制氢方法	原料	效率 (%)	碳排放 (kg CO ₂ /kg H ₂)	优缺点
电解水 (绿氢)	水+可再生能源	70-80	0	清洁但成本高，依赖廉价电力。
天然气重整 (灰氢)	天然气	65-75	10-12	成熟但高碳排放。
煤气化 (灰氢)	煤炭	50-60	20-25	成本低但污染严重。
生物质制氢	生物质	50-60	2-4	可持续但技术不成熟。
热化学循环制氢	水+核能/太阳能	40-50	0	高效但高温条件苛刻。

四、储氢技术对比

储氢方式	技术特点	质量储氢密度	体积储氢密度	应用场景
高压气态储氢	70MPa碳纤维瓶 (IV型)	5.7 wt%	40 g/L	车载储氢 (如 Mirai)。
液态储氢	-253°C低温液化	100%	70.8 kg/m ³	航天、大规模运输。
固态储氢	金属氢化物 (如MgH ₂)、配位氢化物 (如NaAlH ₄)	7-18 wt%	50-150 kg/m ³	便携设备、固定储能。
有机液体储氢	环己烷、氨 (NH ₃) 等	5-7 wt%	50-60 kg/m ³	长距离运输。

五、氢能应用

1. 交通领域

- 燃料电池汽车: 丰田Mirai (续航500km, 5分钟加氢)。
- 商用车: 氢燃料电池公交、物流车 (中国目标2025年5万辆)。

2. 分布式能源

- 家庭用燃料电池: 日本ENE-FARM (总能效97%, 热电联供)。
- 储能调峰: 风电/光伏制氢, 解决可再生能源波动问题。

3. 工业脱碳

- 炼钢: 氢替代焦炭还原铁矿石 (瑞典HYBRIT项目)。
- 化工: 绿氢替代灰氢生产氨、甲醇等。

六、中国氢能现状与目标

1. 现状

- 全球最大制氢国 (3300万吨/年), 但以灰氢为主 (煤制氢占比62%)。
- 加氢站: 2022年250座, 2025年目标1000座。

2. 中长期规划

- 2025年: 可再生能源制氢量10-20万吨/年, CO₂减排100-200万吨。
- 2035年: 形成氢能产业体系, 绿氢占比显著提升。

第二章 电解水制氢

一、基本原理与电解定律

1. 电解水原理 (P2)

- 反应式: $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{H}_2(\text{阴极}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{阳极})$
- 特点: 能耗高 (4.5~5.5 kWh/m³) , 纯度 > 99.95% , 效率75~85%。

2. 法拉第电解定律 (P3-7)

- 第一定律: 析出物质质量与电量成正比 $M = kIt$ 。
- 第二定律: 相同电量下, 析出物质质量与其当量重量成正比。
- 数学表达: $n = \frac{Q}{zF}$ (F=96485 C/mol) 。
- 应用: 计算理论产量 (例: 铜电解, P10) 。

3. 电流效率 (P9)

- 公式: $\eta = \left(\frac{m_{\text{实际}}}{m_{\text{理论}}} \right) \times 100\%$ 。

二、电解电压与能耗

1. 理论电解电压 (P12)

- 基于吉布斯自由能: $E = \frac{\Delta G}{nF} = 1.23 \text{ V}$ (标准条件) 。
- 理论电耗: 2.95 kWh/m³。

2. 实际电解电压 (P13)

- 公式: $U = U_0 + IR + \Phi_H + \Phi_O$ (U实际=1.65~2.2 V) 。
- 实际电耗: 4.5~5.5 kWh/m³。

3. 极化现象 (P14-15)

- 浓差极化 (浓度差异) 与活化极化 (能量不足) 。
- 氢超电位公式 (P15) : $\varepsilon_H = \varepsilon_H^\theta + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_H^+}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}$ 。

三、电解槽类型与关键技术

1. 碱性电解槽 (ALK) (P22-30)

- 结构: 电解液 (20~30% KOH) 、石棉隔膜、镍基电极。
- 反应式:
 - 阴极: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 - 阳极: $2\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$
- 优缺点 (P90) : 技术成熟、成本低, 但电流密度低、碱液易流失。

2. PEM电解槽 (P51-76)

- 核心组件: 质子交换膜 (Nafion) 、铂/铈催化剂、钛扩散层。
- 反应式:
 - 阳极: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$
 - 阴极: $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$
- 优缺点 (P54, 90) : 效率高 (85%) 、响应快, 但成本高 (贵金属) 、酸性腐蚀。

3. AEM电解槽 (P77-82)

- 特点: 阴离子交换膜 (OH⁻传导)、非贵金属催化剂 (Ni/Fe合金)。
- 反应式:
 - 阴极: $4\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$
 - 阳极: $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$
- 优势: 成本低、弱碱性环境, 但膜材料仍在研发。

4. 高温固体氧化物电解槽 (SOEC) (P83-89)

- 原理: 高温 (700~900°C) 下电解水蒸气, 氧离子传导。
- 反应式:
 - 阴极: $2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-}$
 - 阳极: $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4e^-$
- 优势: 效率 > 85%、可逆运行 (与SOFC结合), 但寿命短 (< 1万小时)。

四、关键参数与优化措施

1. 电解液要求 (P35-37, 46-49)

- 碱性电解液: KOH纯度 > 95%, Cl⁻ < 800 mg/L。
- 杂质影响: Cl⁻腐蚀阳极, Fe³⁺堵塞隔膜。

2. 电极材料 (P36-37)

- 要求: 高比表面积、高催化活性、耐腐蚀 (如Raney Ni、IrO₂)。

3. 降低电压措施 (P18-19)

- 提高温度 (降低电阻)、加压 (减少气泡)、优化流道设计 (蛇形流道)。

4. 系统组件 (P39-45)

- 气液分离器 (冷却、分离电解液)、压力调节器 (平衡氢氧压力)。

五、对比表格 (P90)

指标	碱性电解槽 (ALK)	PEM电解槽	SOEC电解槽
效率	60~82%	74~87%	75~100%
电流密度	0.2~0.4 A/cm ²	0.6~2.0 A/cm ²	0.3~2.0 A/cm ²
寿命	6~9万小时	2~6万小时	< 1万小时
优势	成本低、稳定	响应快、效率高	效率最高、可逆
缺点	碱液易流失	贵金属成本高	技术不成熟

第三章化石燃料制氢

一、全球制氢现状

1. 产量与来源

- 全球年产量：约5千万吨，年增长率6%~7%。
- 96%的商用氢来自化石燃料（煤、石油、天然气）。
- 中国80%的氢用于合成氨（煤为主，占62%~65%）。

2. 制氢方法占比（2011年数据）

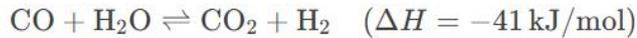
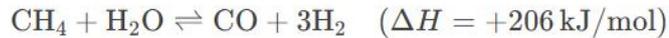
- SMR（蒸汽甲烷重整）：49%
 - 煤制氢：29%
 - 石油重整：17%
 - 电解水：3.9%
-

二、主要制氢技术

1. 甲烷重整制氢

(1) 水蒸气重整 (SMR)

- 反应式：

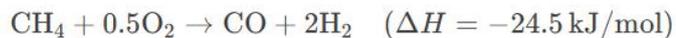


- 条件：

- 温度：700~1100°C，压力：20~30 bar
 - 催化剂：镍基
 - 水碳比 (S/C)：2.5:1~3:1
- 效率：65%~75%
 - 缺点：高碳排放（每产1吨H₂排放6吨CO₂）。

(2) 自热重整 (ATR)

- 特点：结合SMR（吸热）与POX（放热），热量自平衡。
- 反应式：



- 产物比例：

- 使用CO₂时，H₂:CO = 1:1
 - 使用水蒸气时，H₂:CO = 2.5:1
- 适用场景：大规模制氢，需氧气供应。

(3) 部分氧化 (POX)

- 反应式:



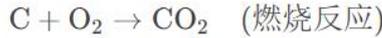
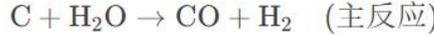
- 优点: 反应快、设备小; 缺点: H_2 产率低于SMR。

2. 煤气化制氢

(1) 气化炉类型对比

气化炉	特点	适用煤种	效率	优缺点
Texaco (水煤浆)	湿法进料, 耐火砖衬里	烟煤、石油焦	70%~76%	设备简单但氧耗高、需低灰煤
Shell (干燥粉)	水冷壁结构, 干法进料	褐煤、烟煤	80%~83%	高效但投资高、结构复杂
GSP (干燥粉)	激冷流程, 适合合成氨	无烟煤、石油焦	80%~83%	水冷壁寿命长, 设备成本低
鲁奇固定床	高压固态排渣, 含 CH_4 高 (10%~12%)	块煤	70%~75%	煤气净化复杂, 污水处理难

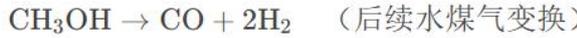
(2) 煤气化反应式



3. 其他制氢技术

(1) 甲醇裂解制氢

- 反应式:



- 应用: 小型分布式制氢, 燃料电池。

(2) 地下煤气化 (UCG)

- 原理: 直接在地下煤层中注入气化剂 ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$), 生成合成气。
- 优势: 避免采矿, 减少污染; 挑战: 地质条件限制。

(3) 基于CaO的化学链制氢

- **反应式:**



- **优点:** 碳捕集集成, 减少排放; **效率:** 59.3% (系统净发电效率)。
-

三、关键对比与总结

1. 碳排放与碳捕集

- SMR无碳捕集: 6吨CO₂/吨H₂;
- 结合CCS后: 1.5吨CO₂/吨H₂。

2. 效率与成本

- **SMR:** 成熟但高碳排放;
- **煤气化:** 适用煤种广, 但设备复杂;
- **ATR/POX:** 适合大规模, 需氧气供应。

3. 工业应用

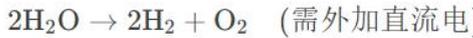
- **中国:** Shell气化技术 (18个许可, 11个运行);
- **合成氨:** 主要依赖煤制氢 (鲁奇气化炉)。

水分解制氢

一、水电解制氢

1. 基本原理

◦ 反应式:



- **电解液:** 碱性溶液 (如NaOH、KOH)。
- **理论分解电压:** 1.23 V (吉布斯自由能计算)。

2. 关键设备与参数

- **设备:** 电解槽、气液分离器、气体洗涤器、电解液循环泵。
- **操作条件:** 温度70~80°C (常规), 120~150°C (改进型)。
- **效率:** 电能利用率约65%~80%。

3. 优缺点

- **优点:** 技术成熟、氢气纯度高 (>99.9%)。
- **缺点:**
 - 成本高 (电费占82%) ;
 - 依赖廉价可再生能源 (水电、风电、太阳能)。

4. 适用场景

- 可再生能源丰富地区, 结合电网峰谷电价优化成本。
-

二、高温热解水制氢

1. 原理

- 高温 (>3000°C) 直接分解水:



- **产物分离:** 需分离H₂、O₂、H、O、OH等组分。

2. 技术难点

- **热源:** 需极高温度, 能源消耗大;
- **材料:** 高温下反应器材料易损坏;
- **分离:** 高温气体分离技术复杂。

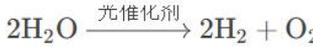
3. 现状

- 尚未工业化, 仅实验室研究。
-

三、光催化分解水制氢

1. 基本原理

- 光电效应：半导体吸收光能，产生电子-空穴对，驱动水分解。
- 反应式：



2. 光催化剂要求

- 能带：禁带宽度 ≥ 1.23 eV (吸收可见光至紫外光)；
- 电荷分离：高结晶度、低缺陷；
- 表面活性：负载助催化剂 (如Pt、NiO)。

3. 研究进展

- 东京大学 (2020)：SrTiO₃:Al催化剂，量子效率96%；
- 密歇根大学 (2023)：InGaN/GaN系统，太阳能转化效率 (STH) 9.2%。

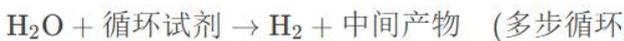
4. 挑战

- 可见光利用率低 (仅43%太阳光谱)；
- 催化剂寿命与成本问题。

四、热化学循环制氢

1. 原理

- 多步化学反应利用热能分解水，避免高温直接分解。
- 通用反应式：



2. 主要体系

循环体系	步骤	效率	特点
硫碘循环 (SI)	3步	40%~50%	无毒性，需高温硫酸分解
UT-3循环	4步	35%~40%	日本主导，反应温和
Zn/ZnO循环	2步	<1%	需2000°C高温，物料易挥发

3. 优缺点

- 优点：能耗低、避免高温分离；
- 缺点：步骤复杂、中间产物处理难。

热化学硫碘循环分解水制氢

1. 氢能背景及意义

- 问题:** 化石能源使用导致CO₂排放, 加剧气候变化。
- 氢能优势:** 清洁无碳、高热值、可储存, 是新能源核心方向。
- 制氢技术对比:**

制氢方法	优点	缺点
化石燃料重整/气化	技术成熟	排放CO ₂ , 不可再生
电解水	无污染、高纯度氢	能耗高 (效率20-30%)
高温热解水	原理简单	需2500-3000°C高温, 不可行
热化学循环水分解	反应温和、热效率高、可规模化	步骤复杂, 需耐腐蚀材料

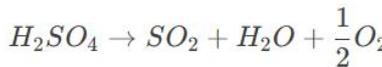
2. 热化学硫碘循环 (SI循环) 原理

• 三步反应:

1. Bunsen反应:



2. 硫酸分解:



3. 碘化氢分解:



• 优点:

- 最高温度仅800-900°C (低于直接热解水), 可匹配核能/太阳能热源。
- 热效率高 (闭路循环可达51%, 开路联产系统达66.79%)。

3. 核心反应研究重点

(1) Bunsen反应

- 关键参数:** 温度 (353-358K)、压力 (常压)、H₂O/SO₂比例。
- 液相分层特性:**
 - HI相 (上层, 低密度) 与H₂SO₄相 (下层, 高密度) 自然分离。
 - 超恒沸溶液条件:** HI/(HI+H₂O) > 0.156, 需精馏浓缩HI。
- 电化学优化:**
 - 阳极: SO₂氧化生成H₂SO₄; 阴极: I₂还原生成HI。
 - 抑制副反应 (如H₂S生成), 提高电流密度可加速反应。

(2) 碘化氢 (HI) 分解

- 催化剂:
 - 贵金属: Pt/CeO₂活性最佳 (500°C时转化率22.4%), 但成本高。
 - 廉价材料: 活性炭 (AC) 效果最优 (773K接近平衡分解率), 来源广。
- 分解机理:
 - 低温 (<700°C): $HI + HI \rightarrow H_2 + I_2$ (主要路径)。
 - 高温 (>700°C): $HI + H \rightarrow H_2 + I$ (自由基路径)。

(3) 硫酸分解

- 两步反应:
 1. $H_2SO_4 \rightarrow SO_3 + H_2O$ (450-550°C)
 2. $SO_3 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ (需催化剂, 600-900°C)
- 催化剂:
 - CeO₂-CuO/SiC复合催化剂显著降低分解温度 (700°C接近平衡转化率)。
 - 载体SiC-Al₂O₃抗高温氧化, 活性位点多。

4. 硫磺制氢系统设计

- 开路循环: 联产氢气和硫酸, 热效率达66.79%。
- 闭路循环: 纯制氢系统, 热效率达75.17% (计入废热发电)。
- 关键设备:
 - 本生反应器、液液分离装置、精馏塔、膜反应器、多级闪蒸器。
- 挑战: 材料耐腐蚀性、高温反应器设计、副反应控制。

5. 创新成果与未来展望

- 创新点:
 - 提出Bunsen反应分层机理、电化学优化路径。
 - 开发高效催化剂 (Ce基、活性炭) 并验证机理。
 - 建成全球最大规模中试系统 (120m³/天)。
- 未来方向:
 - 规模化放大 (5000L/h工艺包)、可再生能源耦合、储氢技术集成。

附: 关键公式与数据速查

- Arrhenius方程: $\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A)$
- 电化学Bunsen平衡电势: $E_0 = -9.195 \times 10^{-5}T \cdot \exp(\frac{81.5}{T})$
- 热效率计算: $\eta = \frac{n \cdot \Delta H_{H_2}}{E_{heat} + Q_{elec} - W'_{elec}}$

储氢及氢燃料利用

一、储氢技术

1. 储氢形态与挑战

- 气态储氢**: 需高压容器 (35~70 MPa), 体积密度低, 安全性要求高 (如钢制/纤维缠绕瓶)。
- 液态储氢**: -253°C低温液化, 体积密度高 (70.8 kg/m³), 但液化能耗高、蒸发损失大 (航天领域成熟, 民用受限)。
- 固态储氢**: 通过金属氢化物吸附, 体积密度高 (40~50 kg/m³), 但重量密度低 (需5.5wt%以上), 吸放氢需特定温度 (如LaNi₅、TiFe合金)。

2. 技术对比与目标

- 高压气态储氢**: 最成熟 (中国重点发展), 储氢密度40g/L (700 bar), 应用广泛 (汽车、加氢站)。
- 美国能源部目标**: 质量密度5.5wt%, 体积密度40g/L, 工作温度-40~60°C。
- 储氢材料问题**: 金属氢化物质量储氢率不足 (需突破6.5wt%以上), 需高容量材料 (如MgH₂、络合氢化物)。

3. 关键案例

- 浙江大学技术**: 郑津洋团队研发98MPa全多层高压储氢容器, 国际领先。
- 移动储氢设备**: 长管拖车 (20~30MPa)、车用70MPa储氢罐 (丰田Mirai)。

二、氢燃料电池

1. 工作原理

- 化学反应: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + \text{电能} + \text{热能}$, 效率80~90%。
- 核心组件: 质子交换膜 (Nafion膜)、催化层 (Pt/C)、气体扩散层 (碳纸/布)、双极板 (石墨/合金)。

2. 分类与特点

类型	优点	缺点	应用领域
PEMFC	启动快 (分钟)、功率密度高	依赖贵金属催化剂 (Pt)	汽车、移动电源
SOFC	燃料灵活 (H ₂ 、CO)	启动慢 (≥10h)、高温 (750°C)	大型发电厂
AFC	效率高 (50~60%)	需纯氧、易被CO ₂ 毒化	航天领域

3. 技术难点

- 关键材料**: 质子膜降解、催化剂成本高、双极板耐腐蚀性。
- 系统集成**: 热管理、水气循环、快速启动 (如丰田Mirai系统)。

三、氢能应用

1. 交通领域

- 燃料電池汽車：補能快（3~5分鐘），續航650~800 km（豐田Mirai、現代NEXO）。
- 中國示範項目：北京奧運會（20輛）、上海世博會（200輛）、加州示範運行。

2. 工業與電力

- 氫冶金：替代焦炭，降低碳排放（富氫高爐、直接還原鐵）。
- 綠氫化工：合成氨、甲醇（替代灰氫）。
- 零碳燃料：氨（NH₃）摻燒，能源轉換效率85%，NOx排放可控（100ppm以下）。

3. 建築與社區

- 熱電聯供：日本家用燃料電池（數十萬套）。
- 天然氣摻氫：摻3%以下，無縫切換終端設備。

四、國際發展對比

1. 加氫站建設

- 全球現狀：2023年1362座，2024年預計1724座。
- 各國規劃：
 - 日本：2030年320座，補貼1/3成本。
 - 歐盟：德國1000座，法國600座。
 - 中國：各省規劃（如河北2030年100座，上海2023年100座）。

2. 技術差距

- 中國燃料電池汽車：續駛里程（400 km vs 國際800 km）、冷啟動溫度（0°C vs -30°C）。

五、關鍵圖表速查

1. 儲氫技術性能對比

- 液態H₂：71g/L（20K）；高壓氣態：40g/L（700 bar）；金屬氫化物：100-150g/L。

2. 燃料電池參數

- PEMFC：功率密度1~2 W/cm²，效率50~60%；SOFC：效率50~60%，需高溫。

3. 氨燃料特性

- 液氨體積熱值11.48 MJ/L，爆炸極限16~25%，易儲運（常溫10 bar液化）。

生物质制氢

一、生物质制氢技术概述

- 定义:** 利用生物质（农业废弃物、林业残余物、城市有机垃圾等）通过热化学或生物法转化为氢气的技术。
- 核心优势:**
 - 可再生性:** 生物质源自太阳能，可持续利用。
 - 碳中和性:** 生物质生长吸收CO₂，制氢过程释放的CO₂可被循环吸收。
 - 资源多元化:** 减少对电力或化石能源的依赖，适合生物质丰富地区。

二、生物质制氢技术分类

1. 热化学法

方法	过程	特点
热解及催化重整制氢	分两阶段：热解（无氧条件下生成固/液/气产物） → 催化重整（分离纯氢）	- 高温（500-750°C）提升产氢量 - 催化剂（如Ni基）提高效率，但易失活
气化制氢	高温（700-1200°C）气化生物质生成合成气（H ₂ 、CO、CH ₄ 等） → 分离纯氢	- 气化剂（蒸汽最优）显著影响产氢效率 - 流化床气化炉适合工业化应用
超临界水气化制氢	在超临界水（374°C, 22.1MPa）中气化，水既是溶剂又是反应物	- 无需干燥预处理 - 设备要求高，适合处理高含水量原料（如废水）

2. 生物法

方法	原理	优缺点
直接光解法	藻类光合作用分解水→氢化酶催化产氢	- 无污染，但效率低且需光照
暗发酵	厌氧菌分解有机物产氢（如葡萄糖→H ₂ +CO ₂ +有机酸）	- 产氢速率快，无需光照 - 副产物（有机酸）需处理
光发酵	光合细菌利用有机物和光产氢（如乳酸→H ₂ +CO ₂ ）	- 可处理暗发酵副产物 - 效率低，系统复杂
光暗耦合发酵	联合暗发酵（产有机酸）和光发酵（转化有机酸为H ₂ ）	- 理论产氢量高达12 mol/葡萄糖 - 需优化菌群协同和反应器设计

三、关键影响因素

1. 热化学法:

- **温度:** 高温促进产氢, 但需平衡能耗 (如气化温度700-1200°C)。
- **催化剂:** Ni基催化剂成本低但易失活; 贵金属 (Pt、Ru) 高效但昂贵。
- **气化剂:** 蒸汽制氢效率高, 但焦油多; 氧气效率高但成本高。

2. 生物法:

- **pH值:** 最佳pH 5.2-6.0 (暗发酵)。
 - **温度:** 35-45°C适合暗发酵, 30-35°C适合光发酵。
 - **氢气分压:** 需及时排出H₂以避免抑制反应。
 - **微生物种类:** 丁酸梭菌产氢量高 (2.81 mol/葡萄糖)。
-

四、典型案例

1. 微藻暗-光耦合发酵:

- 理论产氢量从322.3 mL/g提高至1435.2 mL/g。
- 通过水热降解藻类释放还原糖, 联产氢气和甲烷。

2. 杭州市餐厨垃圾工程:

- 日处理200吨垃圾, 产沼气10000 m³/天, 联产车用生物天然气。

3. 生物氢烷气 (HCNG) :

- 掺氢19%的氢烷气热效率38%, 比天然气高3%, 污染物排放降低20-50%。
-

五、未来展望

1. **热化学法:** 开发高效低成本催化剂 (如抗积碳Ni基催化剂), 优化气化剂比例 (S/B、S/C)。
 2. **生物法:** 筛选高产菌株, 优化反应器设计 (如内置光源反应器), 提升光能利用率。
 3. **系统集成:** 结合电解水制氢技术, 构建多联产系统 (如生物质发电+制氢+碳封存)。
-

六、常见考题思路

1. 简述生物质制氢的特点:

- 可再生性、碳中性、原料广泛、废弃物资源化、技术互补性。

2. 对比气化制氢与热解重整制氢:

- **气化:** 高温 (700-1200°C), 合成气成分复杂, 需分离; 适合大规模应用。
- **热解:** 分阶段 (热解+重整), 产物可控, 催化剂依赖性强。

3. 生物法制氢途径及优缺点:

- 直接光解 (无污染但效率低)、暗发酵 (快但副产物多)、光暗耦合 (高效但复杂)。
-

聚光全光谱太阳能有序转化

一、研究背景及科学意义

1. 太阳能利用方式

- **非热效应**: 光子激发半导体产生载流子 (电子-空穴对) 直接利用, 如光伏、光催化。
- **热效应**: 光子能量通过声子转化为热能 (晶格振动), 如光热发电。
- **全光谱单一效应转化难点**:
 - 非热效应需多级能带匹配, 技术复杂;
 - 热效应高频光子损耗大 (高频光子→多个低能声子)。

2. 分光谱能量梯级利用

- 聚光提升载流子质量与数量, 增强非热效应; 同时提高热效应温度。
- 分光器件分离不同波段:
 - 高频段 (非热效应) → 光伏/光催化;
 - 低频段 (热效应) → 光热转化。

二、聚光全光谱有序转化构想

- **目标**: 太阳能→化学能 (如氢能) 和热能的高效协同转化。
 - **创新思路**:
 - 高频段驱动化学反应 (如光催化制氢);
 - 低频段提供高品质热能 (如蒸汽发电)。
 - **温度区分应用场景**:
 - **<300°C**: 光热协同制氢耦合界面蒸发;
 - **300-500°C**: 合成碳氢燃料;
 - **>500°C**: 高温固体氧化物光电解制氢 (SOEC)。
-

三、应用场景及关键技术

1. 场景1：光热协同制氢耦合界面蒸发

- 材料：粉煤灰漂珠（低密度、亲水性强、低导热系数）。
- 结构：多层设计（催化层、集热层、导水层）。
- 性能：
 - 产氢速率：32.12 L/h·m²；
 - 水蒸发速率：8 kg/h·m²；
 - 光氢效率≥98%。
- 优势：联产绿氢与废水净化/海水淡化。

2. 场景2：槽式聚光光热协同系统

- 技术路线：
 - 高频段驱动光化学反应（如合成燃料）；
 - 低频段集热发电（槽式光热）。
- 效率提升：化学能效率10%时，系统焓效率提高4.98%。

3. 场景3：高温固体氧化物光电解制氢（SOEC）

- 原理：光+热+电协同，减少电能投入，提升太阳能→化学能效率。
- 实验数据：
 - 光诱导氢产率提高11.7%（800°C）；
 - 稳定性优于传统SOEC（50小时无退化）。

四、光热协同催化材料设计

1. 材料改性方法

- 过渡金属掺杂（Cu/Fe/Ni/Co/Zn）：
 - Cu掺杂氧空位形成能力最强，但需负载Ni激活；
 - 双金属掺杂（如Ni-Cu）优化能带结构，降低反应能垒。
- LSPR效应金属负载（如Pd纳米颗粒）：
 - 增强光吸收，减少载流子复合。

2. 化学反应路径优化

- CO₂还原：碱性位点（MgO）提高CO₂吸附选择性；贵金属（Au）LSPR热电子促进还原。
 - H₂O分解：Ga₂O₃掺杂抑制OH基氧化，维持氧空位活性。
-

五、热效应对反应路径的影响

1. 光吸收与载流子行为

- 热效应使吸收边红移，提升光吸收；
- 减小载流子迁移电阻，延长寿命。

2. 反应动力学

- 温度升高：
 - 降低水分解能垒（产率提高1.8倍）；
 - 液固界面产率 > 气固界面（最高达10倍）。
 - CO₂还原选择性：
 - Ga₂O₃掺杂→CO选择性提高；
 - La₂O₃掺杂→CH₄/CH₃OH选择性提高。
-