

水气变换制氢新策略

■本报记者 张晶晶

伴随着第四次工业革命,全球向新能源转型已经开始,由高碳向低碳、非碳发展,正在经历从化石能源向氢能等非化石能源过渡的第三次能源体系重大转换。氢能作为氢的化学能表现为物理与化学变化过程中释放出能量,是具有二次能源属性的一种重要的能源类型。

目前,水气变换(WGS)反应($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)是工业上大规模制备氢气的主要方法。但WGS过程通常需要在高温(180°C~450°C)和高压(1.0~6.0MPa)的条件下进行。

近日,中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室研究员邓德会团队首次提出并实现了一种高能量效率制取高纯氢气(>99.99%)的新策略:室温电化学水气变换(EWGS)反应。相关论文成果发表在《自然-通讯》上。

WGS:传统方法痛点多

目前,工业上制氢的方法主要有三种:一是以煤、石油和天然气为原料得到CO,再通过水气变换制氢;二是甲醇重整制氢;三是电解水制氢。其中水气变换反应是大规模制氢的主要方法。该方法的优点是技术成熟、适用范围广、规模大。

2017年,全球主要人工制氢原料的96%以上都来源于传统化石资源的热化学重整,仅有4%左右来源于电解水。煤炭和天然气同样是我国人工制氢的主要原料,占比分别为62%和19%。《中国氢能产业基础设施发展蓝皮书(2018)》数据显示,2016年中国氢气产量约为2100万吨,其中煤制氢占比62%,为主要的氢气来源;天然气制氢其次,占比19%。

但水气变换反应(WGS)却有一

个严重的缺点,其所需要的反应条件十分苛刻,需要在180°C~450°C的高温、1~6 MPa高压条件下进行。除了苛刻的反应条件之外,通过WGS反应制得的氢气往往含有1%~10%的CO残留及反应产物 CO_2 和 CH_4 等,需要进一步的分离纯化才能进行下游的应用。

长期以来,科学家们都希望发展更经济、更环境友好的方法,在温和条件下直接制备高纯氢气。邓德会团队经过长期探索,结合电化学反应原理,巧妙地将WGS的氧化还原反应拆分为彼此分离的两个半反应,首次提出了一种能在常温常压下直接制备高纯氢气的电化学水气变换概念。

EWGS:巧思解决传统痛点

中国科学院大连化学物理研究所研究员邓德会在采访中告诉《中国科学报》,他从博士阶段开始,就在从事多相催化领域的研究——“涉及很多C1分子的催化转化,这一直都是传统热催化的热点和难点”。

与此同时,他也接触了很多电化学化的研究,所以一直希望能用电催化的方法来解决传统热催化难啃的硬骨头。

“比如涉及CO分子的EWGS反应,其反应一直都需要高温、高压的苛刻条件,且产物分离困难,能解决里面的任何一个问题都是极具挑战的。”

在2015年,他就产生了一个想法:能否利用电化学的原理,将WGS反应分成电化学的两个半反应来进行呢?如果能这样做,那么就可以利用电能来代替热能,提高能量效率,并从原理上避免产物的分离,直接在室温下制备高纯氢气,从而彻底解决传统WGS反应的三个痛点。

巧思是关键,但也只是一个起点。真正实现WGS向EWGS的进化经过了一段漫长的探索。邓德会介绍说,他首先和同事们筛选了大部分已知的传统WGS较好的催化剂,但结果发现大多数的WGS催化剂在EWGS上是没有效果的;经过大量筛选之后,终于选定了Pt催化剂,但该催化剂制氢效率当时却是极低的。

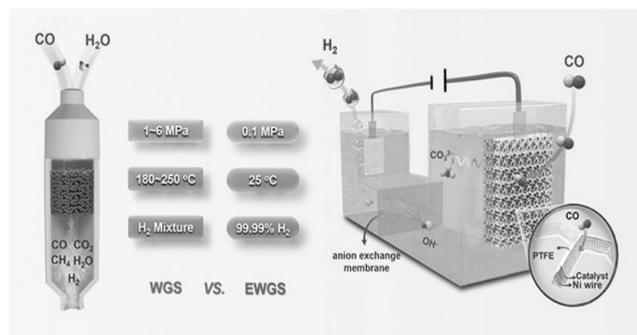
经过探索攻关,团队最终发现了两个影响反应活性的重要因素:CO分子在水溶液里的扩散和催化剂的本征活性。发现这两个因素之后,他们有针对性地进行了优化。

“一方面,我们通过对电极结构的设计,使其变得疏水亲气,促进CO分子的快速扩散,以使其更容易地接触到催化剂;另一方面,我们通过引入Cu,合成了PtCu催化剂,Cu与Pt的电子相互作用,减弱了CO在Pt表面的吸附,从而促进了EWGS反应,提高了催化活性和稳定性。”

室温常压下实现高效低耗制氢

在室温电化学水气变换(EWGS)反应中,CO在阳极发生氧化反应,生成的 CO_2 与电解质KOH进一步反应生成碳酸钾,避免了 CO_2 的排放;同时在阴极直接被还原生成高纯氢气。阴阳两极由阴离子交换膜分隔开,保持溶液离子平衡的同时分隔两极产物,因此从原理上避免了传统WGS中氢气需要分离提纯的过程。

同时通过对催化剂的设计和电极结构的优化,EWGS在常温常压条件下实现99.99%高纯氢气的制备并且达到接近100%的产氢法拉第效率。优化后的PtCu催化剂在EWGS反应中的阳极起始电位降低至接近0V,显著



大连化物所实现室温电化学水气变换制备高纯度氢气示意图

低于电解水的阳极理论电位1.23V;在0.6V时LSV电流密度达到70mA/cm²,比商品的Pt/C催化剂的活性提升了12倍以上;该催化剂经过475小时的稳定性测试后仍能够保持高的活性。

对于Cu的引入,邓德会解释说:“对于催化反应来讲,反应分子吸附在催化剂的表面,作用力适中。太弱了,不能进行催化反应;太强了,容易毒化催化剂。对于纯的Pt/C催化剂,CO分子在Pt的表面吸附太强,很容易毒化催化剂,使其失去催化活性。Cu的引入,与Pt形成合金,Pt-C之间的电子相互作用减弱了CO在Pt表面的吸附,从而大大提升了EWGS反应性能。”

与大连化物所研究员苏海燕合作进行的理论计算结果验证了这一判断。结果证实,Cu的引入减弱了CO在Pt上的吸附,有效避免了催化剂的中毒,从而实现了该催化剂在EWGS中的高活性和高稳定性。

北京大学教授马丁认为:“相比于传统的WGS,EWGS是一种完全不同的、可以在室温常压下进行的高效催化过程,这为低能耗生产高纯氢气提供了新思路。用WGS大规模制备氢气已经工业化多年,技术成熟,目前制备氢气的成本在0.9~1.4元/m³,而室温EWGS是在实验室里刚提出的一个新概念,技术成熟度暂时还无法与WGS相比。但考虑到室温EWGS的装置会比WGS设备简单许多,随着EWGS催化剂和反应系统的优化,以及人们环保意识的增强,对高纯氢的需要会更明显,室温EWGS将具有广阔的应用前景。”

邓德会表示,团队未来会在EWGS的基础和应用研究上继续深入挖掘,进一步优化电极结构,提高催化活性和稳定性,接下来将着手设计成本更低、性能更高的催化剂,同时发展更高效的反应系统。

相关论文信息:DOI:https://doi.org/10.1038/s41467-018-07937-w

热词



太阳能供热示范系统现场

小型集中型太阳能供热系统

中国科学院电工研究所太阳能热利用技术研究部研制的小型集中型太阳能供热示范系统,实现共计3000~5000平方米的建筑供暖,至今持续运行3个月,集中型太阳能供热技术实现示范应用。

该供热系统由太阳能塔式聚光吸热系统、跨季节水体储热系统、自控系统组成,可实现太阳能全年收集、存储,有效解决建筑冬季清洁供热问题。定日镜采光面积760平方米,跨季节水体储热容量3000平方米,满足3000平方米建筑冬季供热。其关键部件完全实现中科院自主知识产权。

该系统采用山地塔式聚光光学设计,实现山地小定日镜高效聚光;开发容积式吸热器和列管吸热器,利用多孔材料实现高效吸热。据测算,系统出水温度达90°C要求时,冬季热效率可到50%以上。

通过跨季节储热水体斜温层控制技术和低热损技术,储热系统取热量可达储热量的80%以上。(王剑整理)

“2018年度十大绿色能源品牌”等奖项揭晓

本报讯 近日,由华夏能源网主办的2018第五届中国能源传播大会暨颁奖典礼在京召开。大会现场揭晓并颁发了“2018年度十大绿色能源品牌”“2018年度最具成长力能源品牌”“能源品牌与传播成就奖”等六大类34个奖项。

中宣部新闻局副局长兼中国国际新闻杂志社社长武家奉在致辞中表示,能源是关系国计民生的重要行业,能源企业更要有品牌意识,更要让绿色环保的理念深入人心。无论行业环境如何变化,优秀的能源企业品牌一定能够穿透行业迷雾,在时光的磨砺中历久弥新,成为绿色环保的代名词。

中国能源传播大会以“传播绿色品牌,传递社会责任”为宗旨,通过权威奖项评选,以官、学、企、媒四方交流对话研讨等形式,致力于构建能源企业绿色品牌传播生态贡献一份力量。

华夏能源网总编辑王康鹏在致辞中表示,在当下的能源大变革时代,在中国能源企业一步步成长为世界品牌的过程中,能源媒体与企业品牌公关人不仅仅是见证者、亲历者,更是整个行业健康可持续发展的推动者。在全行业的共同努力下,中国能源企业绿色品牌的品牌形象一定会更加深入人心,中国能源企业也一定会出现超越GE、比肩苹果的大品牌和百年品牌。

此外,大会邀请了武家奉,天合光能首席品牌官杨晓忠,中央电视台品牌顾问李光斗等嘉宾作专题演讲。(李惠钰)

PAN为高性能压电复合材料提供新思路

■本报记者 李惠钰

压电聚合物具有压电性合理、机械柔性好、对电压变化敏感、阻抗低等优点,在气体、液体和生物传感器中有着广泛的应用。

近日,天津工业大学纺织科学与工程学院副教授王闻宇、教授林童的课题组,发现了聚丙烯腈(PAN)可以在强电场极化下具有较弱的压电效应,打破了目前压电聚合物仅以聚偏二氟乙烯(PVDF)作为研究热点的现状。相关研究已在线发表于国际著名能源期刊《纳米能源》,并被选为该期刊的封面论文。

课题组针对PAN具有较强压电性能的机理进行了系统的分析。与PVDF利用β晶区控制压电性能的机理不同,提出了通过设计PAN的分子构象来增强力-电转换能力。

林童告诉《中国科学报》,PAN属于非结晶聚合物,分子链上具有强极性基团,通过改变分子链构象,即可提高PAN的压电效应。这种新的压电机理,拓宽了压电聚合物的种类,为继续开发新的更高性能的压电聚合物材料提供了一个新的思路,也为今后压电聚合

物的设计、机理的研究及应用提供了新的视角。

PAN性能更优

PVDF是一种典型的压电聚合物,具有较强的压电拉伸和极化性能。林童解释称,PVDF的压电性来自于它的β相晶体结构,当处于β晶型时,其单位偶极矩高达2.1德拜。而PAN是一种无定形聚合物,它的分子链中包含大量氰基(-CN),这使其具有很强的极性。

林童表示,PAN有两个典型的构象:平面锯齿形构象和螺旋形构象。PAN在平面锯齿形构象时的单位偶极矩约为3.5德拜,大于β相PVDF。另外,与PVDF相比,PAN具有更小的介电损耗、更高的热稳定性和更低的价格。

为了更好地确保数据的准确性,在测试之前,研究人员对PAN和PVDF两种材料采用完全一样的制备条件,并进行了静电消除、样品的封装、抽真空、厚度、压力作用力频率、作用力的大小等外界干扰因素,并进行多个样品反复测

试,保证样品的数据准确性,其结果都证明了PAN具有比PVDF更加优异的压电性能。

研究人员发现,利用静电纺丝制备的PAN纳米纤维膜,其压电性优于PVDF纳米纤维膜。对其施加压力,一小块电纺PAN非织造纤维膜可以产生2.0V和1.1μA的电力输出。当纤维膜内纤维取向增加时,会产生更大的电输出(6.0V和5.1μA)。与相同尺寸和相同压力条件下的电纺PVDF纳米纤维膜相比,PAN纳米纤维膜具有更大的电输出。

其中,有取向的PAN电纺膜的优势更加突出。林童表示,取向后的PAN膜的压电输出值可达到近7V。在动能致电转换测试当中,PAN压电薄膜所制成的器件,在2Hz的压力作用2分钟,可以作为一个商业LED灯供电3.5分钟,充分体现PAN具有超低的介电损耗及高压电输出能力。

应用仍需进一步研究

可以说,PAN无论从材料本身、压电机理,还是压电性能,均与

以往业内所理解的压电聚合物材料所不同。

“压电聚合物通常应具有带有压电效应的晶区的结晶性聚合物,比如前面提到的PVDF的β相具有更好的压电效应,因此,加工过程中,如何提高β相,是提高聚合物压电性能的主要工作。”林童说。

他进一步指出,PAN具有压电聚合物密度低、柔性好、阻抗低、易与轻质负载相匹配的特性,但同样具有单一的高聚物压电常数低、各向异性和温度稳定性差等缺陷,还不能完全适应不同环境、不同应用领域的需求。因此,利用新型PAN压电材料,开发高压电常数、高温稳定性、低介电常数的PAN基压电材料是未来研究方向。

“如PAN的共聚物,改变分子偶极矩,提高其压电性能;开发新型的PAN压电复合材料,突破聚合物的温度限制等,而对于新型PAN压电材料来讲,无论是机理还是应用效果都需要研究者进一步快速跟进。”林童强调说。

百叶窗

树脂有望代替传统化石燃料?

目前,科学家最新研究表明,树脂可以取代化石燃料,用于制造打印机墨水、鞋油等。转基因树木可以供给胶水、油漆、清漆和其他家庭用品所需的化学物质。

科学家发现修改火炬松的基因生成的树脂具有特殊作用,可以帮助制造商生产更环保的化石燃料替代品,其中包括:表面涂料、黏合剂、印刷油墨、芳香剂、清漆、鞋油、油布、家居清洁用品等。

美国华盛顿州立大学生物化学研究所教授Mark Lange说:“基因改良火炬松的树脂化学成分与从原油中提取的某些成分没有太大差别,未来通过增大树脂生产,将帮助减少化学工业对化石燃料的依赖。化石燃料是经过数百万年形成的,它们也是不可再生资源,意味着一旦我们使用完,就无法在合理时间内补充。”

其实,在原油作为一种廉价原材料出现之前,人们就开始采集松树脂,成为沿海地区普遍的家庭日用品。而当前只有两个行业从松树



“科学家发现修改火炬松的基因生成的树脂具有特殊作用,可以帮助制造商生产更环保的化石燃料替代品。”

中制造出商业价值——木材和造纸业。Mark Lange说:“我们在考虑如何减少对化石资源的依赖,同时增加可再生资源的使用。”目前这项研究报告发表在《实验植物学杂

志》上。

Mark Lange解释称,我们的直接目标是让松树如何产生大量树脂,长远目标是利用转基因技术培育能够生产更多树脂的树木。这些树木仍然可以为木材、纸张和造纸工业提供可持续性收获,但是这些树脂可能作为绿色化学品的来源提供附加值。换句话说,我们并不认为树脂是初级产物,而是将其作为一种高价值副产品。包括大规模在内的许多商业基础设施都已到位。

他和同事仔细剖析火炬松生成油性树脂的机制,事实上油性树脂是树脂的一种有毒成分,是树木抵御昆虫和病原体提供的重要屏障。动物可以逃避飞行捕食者,但是树木却没有这种能力,因此火炬松会分泌树脂。这种化学物质毒性很大,必须存储在特殊分区——树脂管道,以防止自身中毒。

为了了解火炬松是如何产生树脂,研究人员分析了树脂管道周围的细胞,用配备激光的显微镜

将它们切割出来。之后他们将树脂管道附近的细胞与较远位置的细胞进行了比较,从而找到触发树脂生成的基因。

“我们的研究有助于揭示树脂生成机制,树脂是一种分泌物,也是生产可再生绿色化学品的基础物质。了解火炬松的基因蓝图将有助于科学家提高松树的树脂产量,甚至在不同物种(例如大肠杆菌或者酵母)中复制产生树脂的机制,这样可以帮助降低树脂成本,使其与石油和天然气化学副产品相竞争。”Mark Lange说。

目前,植物已经成为生产大量消费品的宝贵资源,其中包括吗啡、化疗药物、香蕉精油、模仿雌激素的化合物、抗氧化剂、控制疼痛的大麻二酚,以及大多数人喜欢的兴奋剂、咖啡因。通过取代石油和天然气作为一种资源,植物可以帮助世界摆脱对化石燃料的依赖,帮助人们对抗气候变化。(杨艳)

相关论文信息:DOI:doi.org/10.1093/jxb/ery338

能言快语

光伏产业是我国为数不多的、可同步参与国际竞争并在产业化方面取得领先优势的产业。

在技术水平上,我国全球领先,并在前沿技术上加速布局;在企业实力上,我国各环节均有5家企业进入全球前十;在产业布局上,我国在全球近20个国家或地区建厂,产品出口至全球近200个地区。

特别是在产业规模上,我国自2007年起连续多年世界第一。2018年,多晶硅产量超过25万吨,同比增长超过3.3%,其中上半年多晶硅产量14.3万吨(增长约24%);硅片产量109.2GW,同比增长19.1%,其中上半年硅片产量超过50GW(增长约39%);电池片产量87.2%,同比增长约21.1%,其中上半年电池片产量约39GW(增长约22%)。

在应用端,2018年,我国光伏新增装机超过43GW,同比下降18%,累计装机超过170GW;其中集中式约23GW,同比下降31%,分布式约20GW,同比增长5%。

2018年我国光伏市场的发展特点是,发电量升高的幅度非常快,弃光率从两位数以上降至3%左右。特别是从对外贸易形势来看,总体利大于弊。2018年8月,欧盟宣布对华光伏产品反倾销和反补贴措施于2018年9月3日到期后终止,这也意味着欧盟对我国长达5年的“双反”告一段落。

8年来,我国光伏产品全球市场占有率越来越高。2018年我国光伏产品(硅片、电池片、组件)出口总额161.1亿美元,为“双反”后最高水平。各环节出口量均超过2017年,其中组件出口量约41GW,增长30%。

2018年,光伏组件出口市场集中度继续下降,形成传统市场和新兴市场(南美、中东北非)结合的多元化市场。结合国内企业海外投资建成情况看,海外布局正在配套化,电站建设也开始走出去。

2018年也是我国光伏行业技术创新最活跃的一年,在多晶硅、电池片、组件环节等领域都不断有新的技术产生。另外,从全球来看,光伏市场竞争格局也发生变化,产量进一步向东南亚地区和中国集中,国外知名企业持续处于经营劣势。我国来看,多晶硅产能进一步向西部地区转移,新疆、内蒙古、青海等中西部地区多晶硅产量在总产量的占比由2017年的41.4%提升至2018年的50%以上。

此外,硅片环节产业集中度进一步提升,呈现协鑫、隆基、中环、晶科四巨头格局。专业化电池厂商开始崛起,通威、爱旭、展宇、中来、阳光中科产量快速提升。组件方面,产业集中度进一步提升,龙头企业继续保持品牌优势。

光伏政策正引导产业走向高质量发展道路,追求质量、效率。针对2018年的市场情况,光伏市场有许多值得关注的部分。

第一,市场需求与补贴拖欠不协调,行业的可持续发展和能源革命的积极推进需要保持一定的市场规模。

第二,稳增长与行业整合之间的不协调,产能存在着成长中的、阶段性的过剩倾向,行业需要整合才能走向健康可持续发展。当前正面临复杂的内外部形势,稳增长和维稳压力较大,给行业整合带来较大压力,影响落后产能的及时退出。

第三,晶硅绝对优势与新技术蓬勃之间的不协调,从国内看市场仍主要以大型电站和屋顶分布式项目为主,晶硅电池市场份额逐年上升,且占据绝对领先。一家独大对其他技术发展形成压力。

第四,标准数量多与实践难之间的不协调,新业态、新模式与现行管理机制之间不协调。一方面,新业态、新模式、新产品加速涌现;另一方面,光伏支撑模式仍以地面电站和分布式电站为主,对新业态支撑有待提升。

2019年,全球光伏市场前景乐观,国际装机市场遍地开花,国内光伏市场方面要控制节奏,但一定体量的市场是没有问题的,中国市场是相对乐观的。中国仍然是政策导向的市场,全球也是一样,政策对于产业发展影响是非常大的,真正实现平价上网后,我们仍然需要政策的支持。未来我们要面对稳增长和能源革命,需要我国光伏市场稳定持续的发展。

(作者系中国光伏行业协会副理事长兼秘书长,本报记者李惠钰根据其于“光伏行业2018年发展回顾与2019年形势展望研讨会”上的发言整理)

光伏:一个很争气的产业

■王勃华