



清洁能源技术：原理与应用

房建华

上海交通大学
化学化工学院





1983-
湖南
本科

硕士

1996-2002

日本山口大学
博士，非常勤研究员

2002-2003 美国Case
Western Reserve
University研究助理
(Research Associate)

2003-至今
上海交通大学

1 2 3



房建华

化学A楼412室

- ***E-mail: jhfang@sjtu.edu.cn***
- ***Tel: 54747504, 13601827938***

课程网站: <http://cc.sjtu.edu.cn>





郭晓霞老师

参与了本课程的筹划、教学大纲的制定、课程内容的讨论、部分ppt的制作等工作

助教：童晶晶

Email: 18818206076@163.com

Mobile phone: 18818206076





- ① 燃料电池用高分子电解质膜
- ② 锂离子电池用新型隔膜材料
- ③ 全钒液流电池用新型隔膜材料
- ④ 膜分离（气体分离、渗透气化）
- ⑤ 药物缓释
- ⑥ 有机光电导材料
- ⑦ 非线性光学材料
- ⑧ 高性能微电子封装材料
- ⑨ 耐热性高分子材料

清洁能源

节能、环保

清洁能源





阳光动力2号太阳能飞机

翼展: 72米

重量: 2.3吨

最大飞行高度: 8500米

最高时速: 140公里

动力: 1) 光伏电池 (白天, 17248块)

2) 锂离子电池 (夜间, 633千克)



机体材料: 碳纤维 (机翼)、
聚氨酯泡沫 (舱体)、聚氨酯
复合材料 (门锁和舷窗) 等。



基本概况
基本原理
实际应用
技术关键
研究热点
问题与挑战
发展趋势

...

材料结构-性能关系



① 平时作业和上课参与程度： 20%

作业、出勤率

② 期中小组大作业及报告讨论（ppt发表）： 40%

5人/组，主要考核文献查阅、分析问题、解决问题、创新思维、口头及文字表达等方面的能力。

③ 期末考试（小论文）： 40%

独立完成，参照中文核心期刊要求，写一篇与本课程内容有关的学术论文。





1. 清洁能源材料导论，梁彤祥等编著，哈尔滨工业大学出版社，2003
2. 燃料电池技术，肖钢编，电子工业出版社，2009
3. 聚合物锂离子电池 (Polymer lithium ion batteries) 吴宇平编，化学工业出版社，2007
4. 氢能技术，日本氢能协会编；宋永臣；宁亚东；金东旭译，科学出版社，2009
5. 新能源汽车技术，崔胜民主编，北京大学出版社，2009
6. 太阳能技术与应用，钱伯章编，科学出版社，2010
7. 风能技术与应用，钱伯章编，科学出版社，2010
8. 生物质能技术与应用，钱伯章编，科学出版社，2010



教材（初稿）

清洁能源课程教材初稿

课程网站: <http://cc.sjtu.edu.cn>

教学参考书 → 教学资料

仅供参考！





第一章

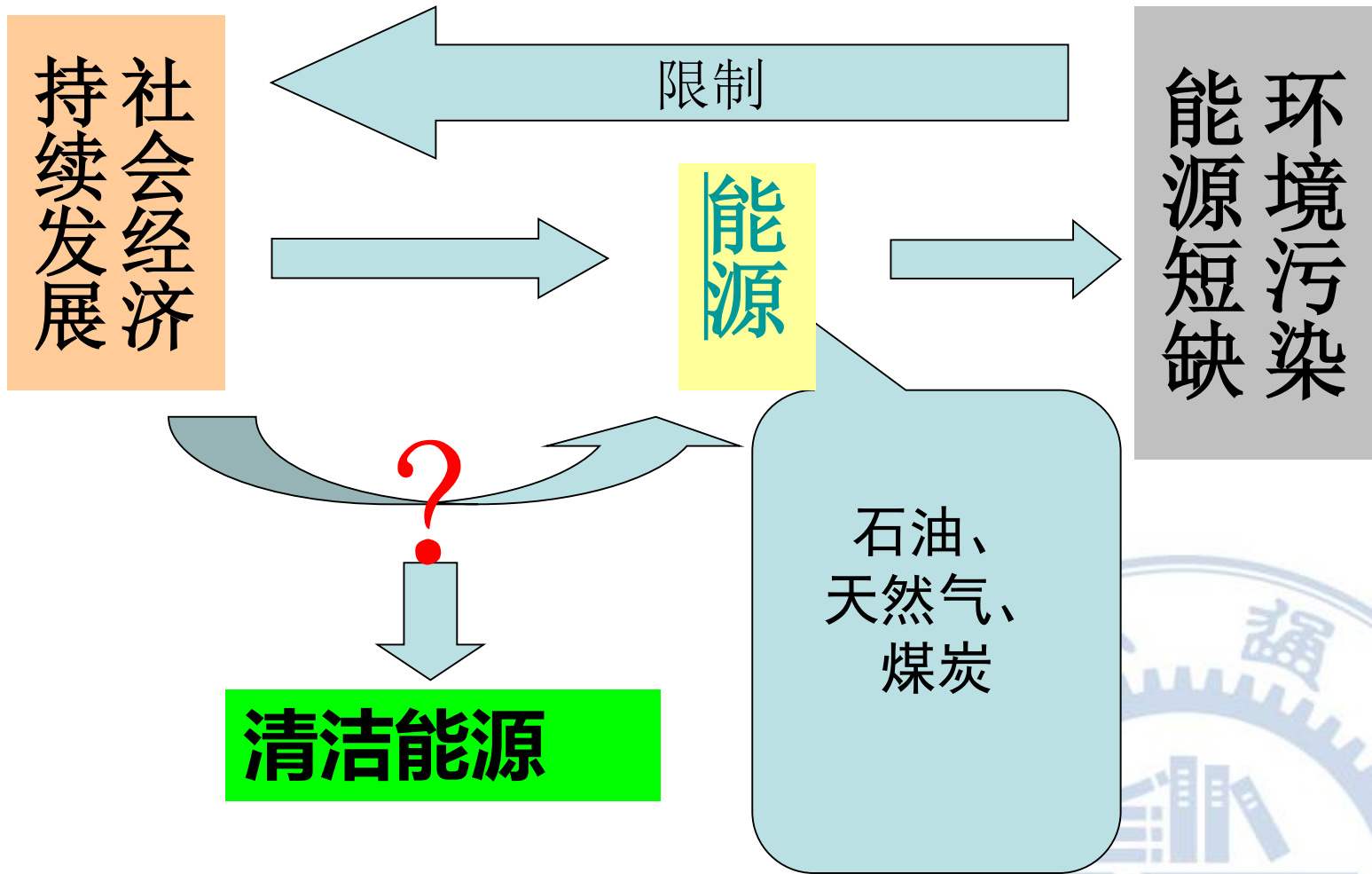
清洁能源与高分子材料概论





- 能源的分类方式，应用场合以及各种能源的优缺点
- 传统能源对于社会经济的重要性以及制约因素
- 清洁能源的种类，应用场合以及发展概况
- 清洁能源与传统能源的优缺点，异同点
- 高分子材料的基本概念以及对于社会生活的重要性
- 高分子材料在清洁能源中的可能的用途







能源的定义



能源是可以直接或经转换提供人类所需的光、热、动力等任一形式**能量**的**载能体资源**。——《能源百科全书》

能源是可从其获得热、光和动力之类**能量**的**资源**。
——《科学技术百科全书》

能源是一个包括着所有燃料、流水、阳光和风的术语，人类用适当的转换手段便可让它为自己**提供**所需的**能量**。
——《大英百科全书》

能量 (Energy)





M. B. McElroy, “Energy perspectives, problems and prospects”

一个系统的**能量**定义为该系统**做功的能力**大小。

功 (work) :

功是**力**对**位移**的累积的物理量。

$$W = \vec{F} \cdot \vec{d}$$

爱因斯坦质能方程:

$$E = MC^2$$





按能源的来源分类

➤ 来自地球外部天体的能源：

主要是太阳能，由太阳能转化来的风能、水能、生物能和矿物能源

➤ 地球本身蕴藏的能量：

原子核能，地热能

➤ 地球和其他天体相互作用而产生的能量：

潮汐能等





按能源的产生方式分类

➤ 一次能源即天然能源：

煤炭、石油、天然气、太阳能、核能、风能、地热能、海洋能、生物能

➤ 二次能源即人工能源：

电力、煤气、汽油、柴油、焦炭、洁净煤、激光、沼气、氢能等





按能源的（燃烧）性质分类

➤ 燃料型能源：

煤炭、石油、天然气、木材等

➤ 非燃料型能源：

水能、风能、地热能、海洋能





按能源消耗后是否造成环境污染分类

➤ 污染型能源:

煤炭、石油等

➤ 清洁型能源:

氢能、太阳能、风能、水能、生物质能、
地热能、海洋能、（核能）等





按照是否可以再生分

➤ 非再生能源:

煤炭、石油、天然气等

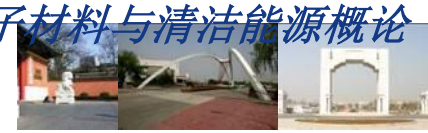


化石能源

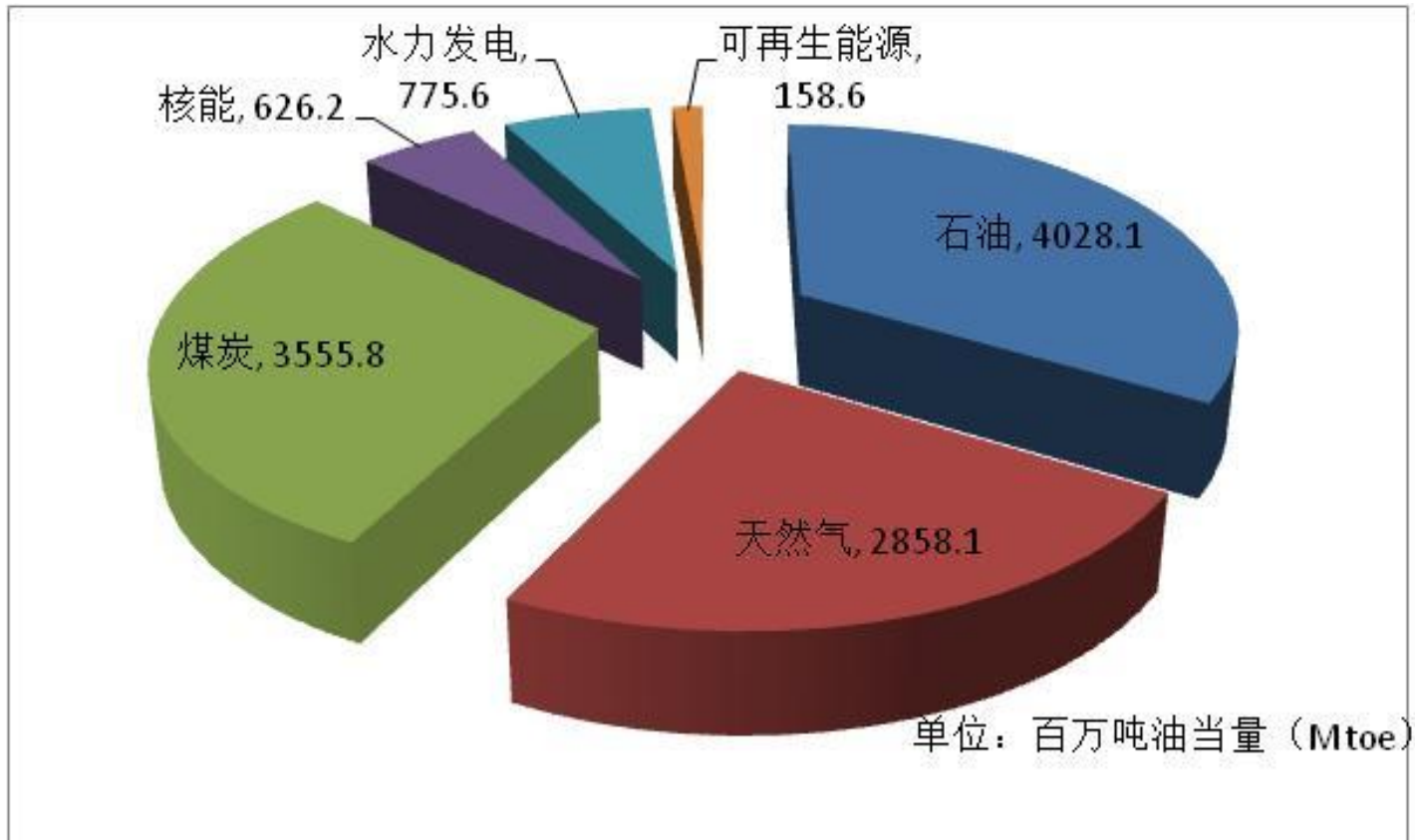
➤ 可再生能源:

风能、太阳能、生物质能、水能、海洋能等





2010年世界一次能源消费结构



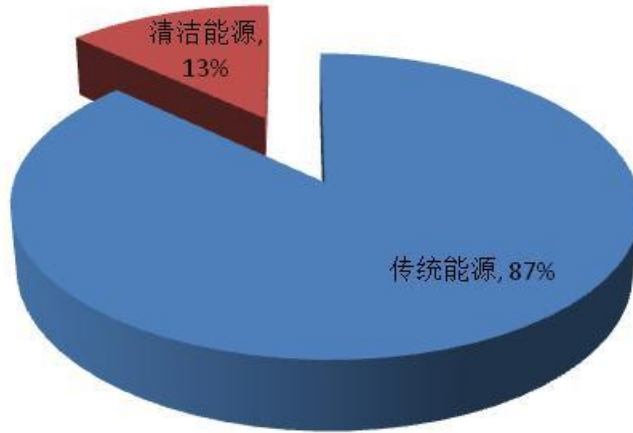
石油 33.56% 天然气 23.81% 煤炭 29.63%
核能 5.22% 水力发电 6.46% 可再生能源 1.32%

Mtoe = Million tons oil equivalent

1 Mtoe = 2.3 百万吨煤 = 41.868 PJ (10^{15} J)



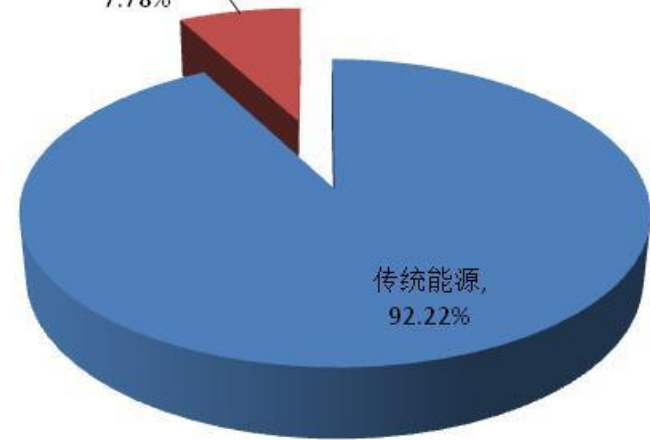
传统能源与清洁能源消费结构比较



传统能源：
石油，天然气，煤炭
清洁能源：
核能，水力发电，
可再生能源

传统能源：
石油，天然气，
煤炭，核能
清洁能源：
水力发电，
可再生能源

清洁能源，
7.78%



➤ 煤炭的形成



世界上绝大多数煤炭产生在距今3亿年前的石炭世纪，是由当时**植物残体**（枝叶和根茎）在地面上堆积而成的一层极厚的黑色的腐植质，由于地壳的运动不断地埋入地下，长期与**空气隔绝**，并在**高温高压**下，经过一系列**复杂漫长的物理化学变化**，所形成的黑色可燃化石。

➤ 无机质: 泥沙

➤ 有机质:

复杂的高分子有机化合物，主要由**碳、氢、氧、氮、硫和磷**等元素组成，其中，碳、氢、氧三者总和约占有机质的**95%**以上；碳是煤中最重要的组分，其含量随煤化程度的加深而增高。

	泥炭	褐煤	烟煤	无烟煤
碳含量 (%)	50-60	60-70	74-90	92-98

	高硫煤	富硫煤	中硫煤	低硫煤	特低硫煤
硫含量 (%)	>4.0	4.0-2.5	2.5-1.5	1.5-1.0	≤1.0

➤ 石油的形成

✓ 生物成油理论

石油主要是由史前的海洋动物和藻类尸体经过漫长而复杂的化学变化（60-160℃、一定压力）而形成的。

✓ 非生物成油理论

这个理论认为在地壳内已经有许多碳，其中一部分以碳氢化合物的形式存在。碳氢化合物比岩石空隙中的水轻，因此沿岩石缝隙向上渗透。石油中的生物标志物是由居住在岩石中的、喜热的微生物分解所导致的。在地质学家中这个理论只有少数人支持。一般它被用来解释一些油田中无法解释的石油流入，不过这种现象很少发生。

化学组成:

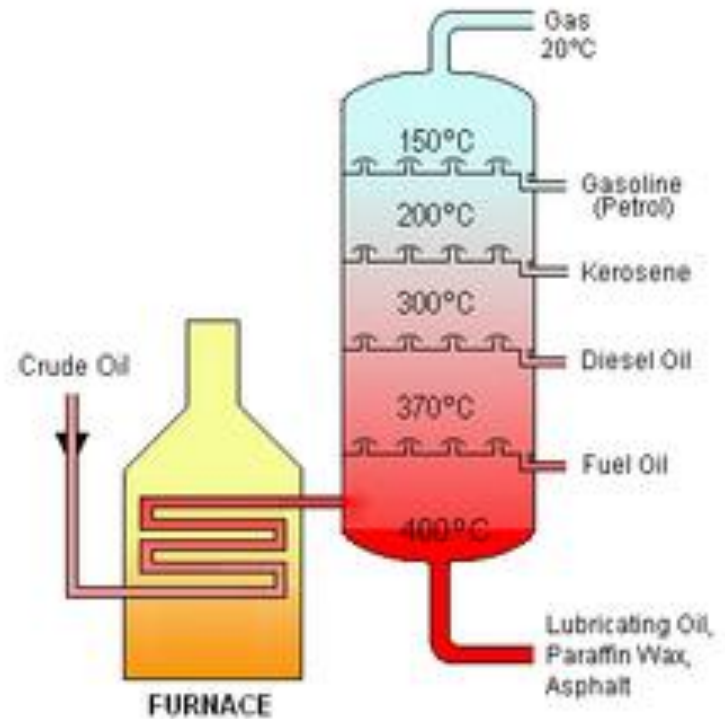
石油是由不同的**碳氢化合物**组成的**混合物**，其化学组成主要包括**碳**（83% ~ 87%）、**氢**（11% ~ 14%）两种元素，其余为硫（0.06% ~ 0.8%）、氮（0.02% ~ 1.7%）、氧（0.08% ~ 1.82%）及微量金属元素（镍、钒、铁、锑等）。由碳和氢化合形成的烃类构成石油的主要组成部分，约占95% ~ 99%，各种烃类按其结构分为：烷烃、环烷烃、芳香烃。

根据形态区分:

原油的成分主要有：**油质**（这是其主要成分）、**胶质**（一种粘性的半固体物质）、**沥青质**（暗褐色或黑色脆性固体物质）、**碳质**（一种非碳氢化合物）。

➤ 高温 (400-600 °C) 裂解 (Cracking)

➤ 分馏 (Fractional distillation)



汽油的组成:

C4-C12的烃类混合物

沸点: 40-200 °C

密度: 0.67-0.71 g/cm³

爆炸极限: 1.3-6%

汽油的牌号:

90#、93#、97# (新: 92#、95#)

辛烷值:

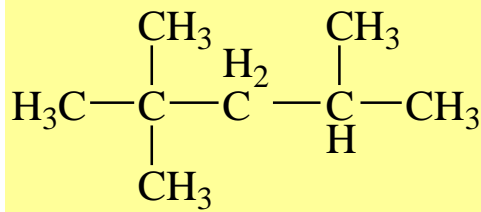
表征汽油抗爆震性能的参数



环境污染



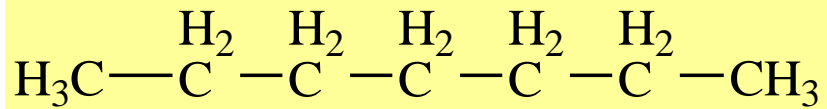
辛烷值 (Octane Number)



异辛烷 (iso-octane)

2,2,4-三甲基戊烷
(2,2,4-trimethylpentane)

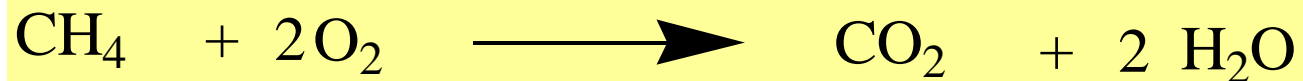
辛烷值 = 100



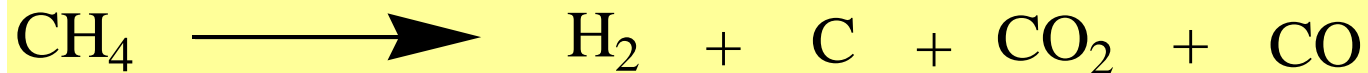
正庚烷
(n-heptane)

辛烷值 = 0

甲烷 (CH₄)



➤ 工业制氢



传统能源的消耗所产生的环境问题

④ 大气污染:

石油和煤炭燃烧时产生二氧化碳等气体以及浮尘

④ 酸雨:

煤炭中含有较多的硫，燃烧时产生二氧化硫等物质
这些物质在降水过程中溶入雨水，使其成为酸雨

④ 光化学烟雾:

氮氧化合物和碳氢化合物在大气中受到阳光中强烈的紫外线照射后产生的二次污染物质——光化学烟雾



大气污染

气溶胶状态污染物（颗粒物）

PM（particulate matter） 每立方米空气中这种颗粒的含量，这个值越高，就代表空气污染越严重

PM2.5（可入肺颗粒物） $d \leq 2.5 \mu\text{m}$ (不到人的头发丝粗细的1/20)
来自化石燃料的燃烧（如机动车尾气、燃煤）、挥发性有机物，吸烟等

PM10（可吸入颗粒物） $2.5 \mu\text{m} \leq d \leq 10 \mu\text{m}$

主要来自道路扬尘等

TSP（总悬浮颗粒物 Total Suspended Particulate Matter） $d \leq 100 \mu\text{m}$

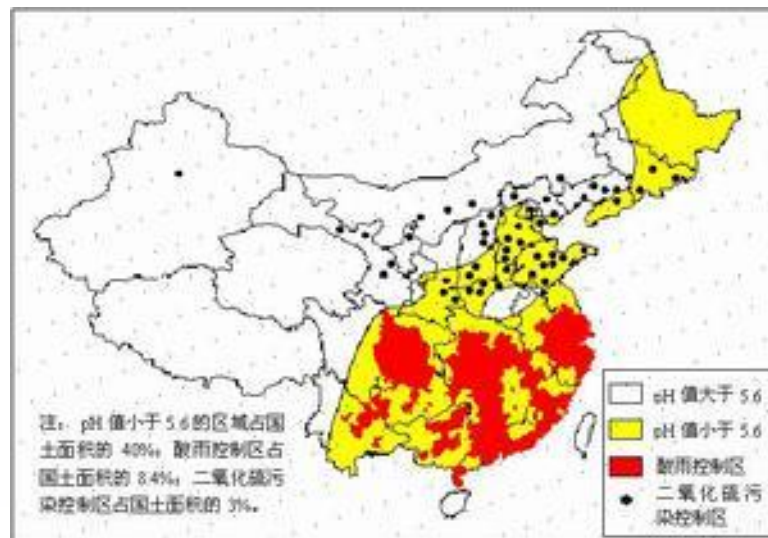
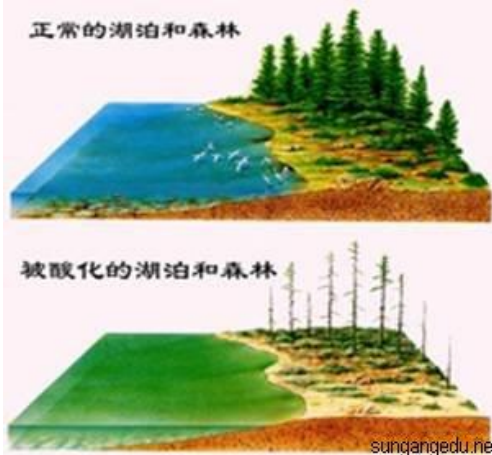
燃料燃烧时产生的烟尘、生产加工过程中产生的粉尘、建筑和交通扬尘、风沙扬尘以及气态污染物经过复杂物理化学反应在空气中生成的相应的盐类颗粒

酸雨

- 酸雨(pH年均值低于5.6)
- 较重酸雨(pH年均值低于5.0)
- 重酸雨(pH年均值低于4.5)



- ① 中国酸雨面积：2010年，约120万平方公里，12.6%
- ② 酸雨区分布：1. **华中** 2. **西南** 3. **华东沿海**
- ③ 主要致酸物质：硫酸盐。



酸雨的形成 (I)

天然排放源

- **海洋：** 海洋雾沫，它们会夹带一些硫酸到空中
- **生物：** 土壤中如动物死尸在细菌作用下可分解某些硫化物，继而转化为二氧化硫
- **火山爆发：** 喷出可观量的二氧化硫气体
- **森林火灾：** 雷电和干热引起的森林火灾是一种天然硫氧化物排放源,因为树木也含有微量硫
- **闪电：** 高空雨云闪电能使空气中的氮气和氧气部分化合生成一氧化氮,继而在对流层中被氧化为二氧化氮
- **细菌分解：** 土壤硝酸盐在土壤细菌的帮助下可分解出一氧化氮，二氧化氮和氮气等气体

酸雨的形成 (II)

④ 人工排放源

- 煤、石油和天然气等化石燃料燃烧
- 工业过程，如金属冶炼
- 化工生产，特别是硫酸生产和硝酸生产
- 交通运输,如汽车尾气

核能污染

● 日本地震核泄漏

- 2011年3月11日，日本福岛第一核电站1号反应堆所在建筑物爆炸
- 福岛在核泄漏中，19名医护人员被污染，核泄漏将东京污染。
- 共有21万人正紧急疏散到安全地带



光化学烟雾污染

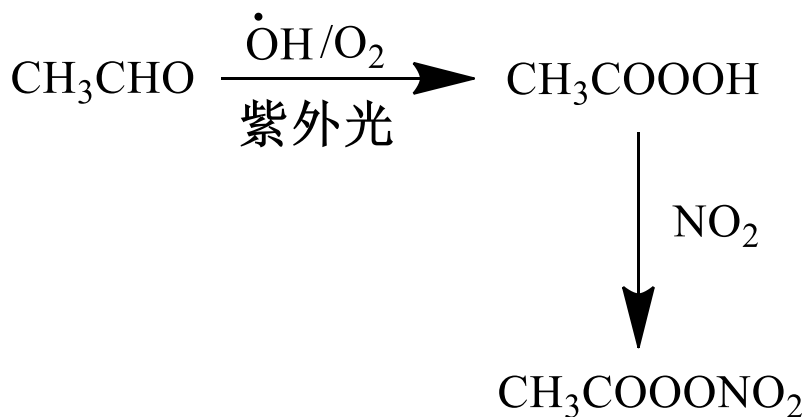
- ① 1943年，美国洛杉矶市发生了世界上最早的光化学烟雾事件
- ② 1970年，美国加利福尼亚州发生光化学烟雾事件，农作物损失达2500多万美元。
- ③ 1971年，日本东京发生了较严重的光化学烟雾事件，使一些学生中毒昏倒。
- ④ 1997年夏季，拥有80万辆汽车的智利首都圣地亚哥也发生光化学烟雾事件



到2014年止，中国还没有发生过像美国、日本等国家那样严重的光化学烟雾事件，在以北京、太原、上海、南京、成都为中心的重污染地区，污染指数随时都可能处在发生光化学烟雾事件的危险之中。

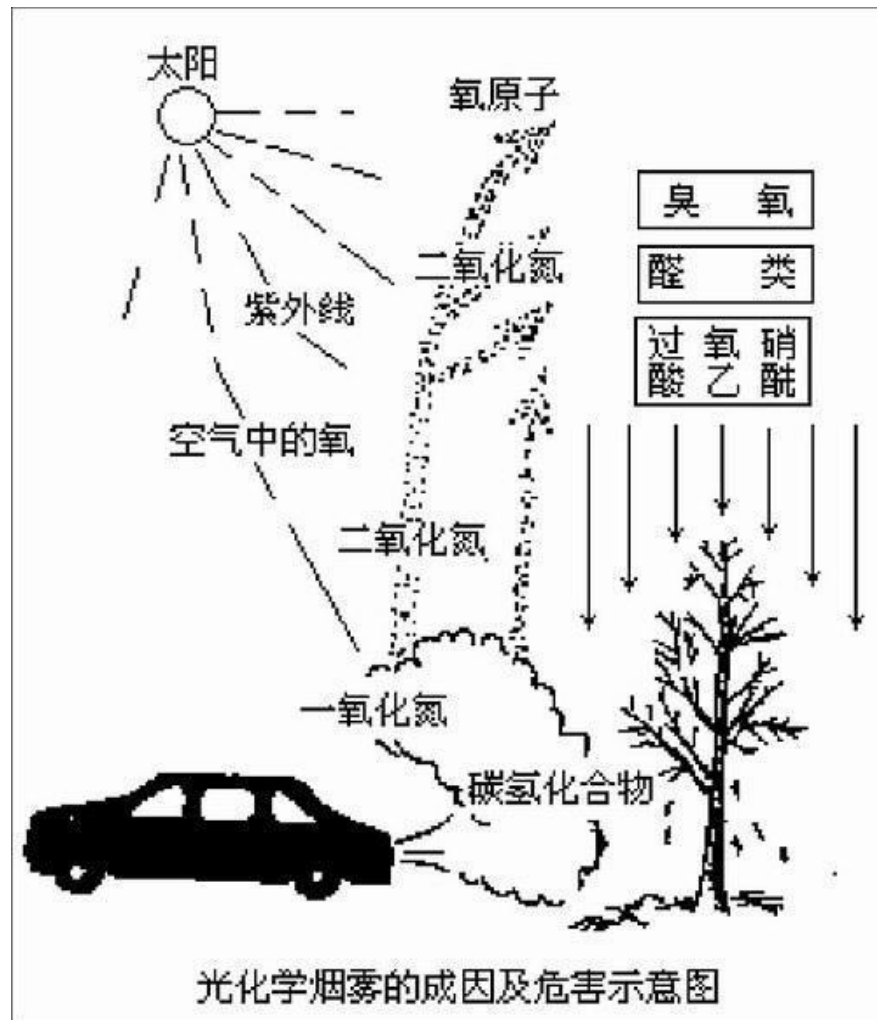
光化学烟雾的成因

- 充足的阳光
- 干燥的气候
- 汽车尾气的排放和污染



Peroxyacetyl nitrate, PAN

(过氧乙酰硝酸酯)



清洁能源

① **可再生能源：**消耗后可得到恢复补充，**不产生或极少产生污染物。**



太阳能、风能、生物能、水能，地热能等

② **非再生能源：**在生产及消费过程中**不产生或极少产生污染物**

氢能、核能、低污染的化石能源（如天然气等）
和利用清洁能源技术处理过的化石能源，如洁净煤、洁净油等



传统能源与清洁能源的比较

- | | |
|---|---|
|  传统能源 |  清洁能源 |
| ➤ 不可再生 | ➤ 可再生 |
| ➤ 污染环境 | ➤ 不产生或极少产生污染物 |
| ➤ 不受自然条件的影响 | ➤ 受自然条件的影响 |
| ➤ 发电成本低 | ➤ 投资和维护费用高，效率低，发电成本高 |

思考题（一）

1. 能源可以分为哪几类？
2. 请说明化石能源与环境污染的关系。
3. 常见清洁能源及其利用技术有哪些？
4. 如何处理发展清洁能源与利用传统化石能源之间的关系？

通过课程网站提交

高分子 (Macromolecule) , 亦称聚合物 (Polymer) , 是具有重复单元的大分子, 通常指分子量在10000以上的大分子。

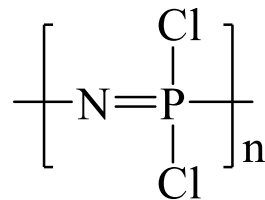
分子量在1000-10000以上的物质称为预聚物 (Oligomer) 。

分子量在1000以下的物质称为小分子物质 (Small Molecule) 。

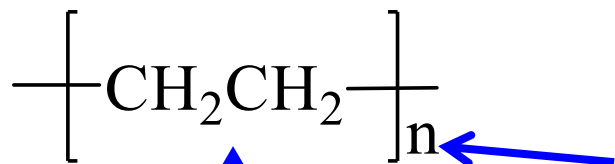
有机高分子 (Organic Polymer)

以C-C共价键为基本结构的高分子

无机高分子 (Inorganic Polymer)



聚磷腈 (Polyphosphazene)

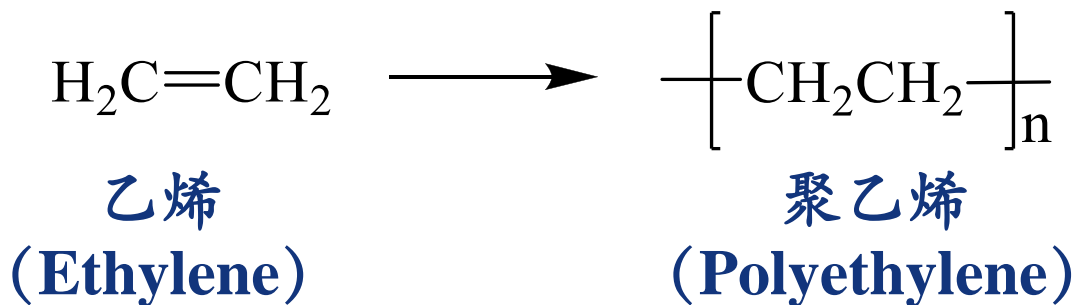


重复单元
(Repeat Unit)

聚合度
(Degree of Polymerization)

命名：

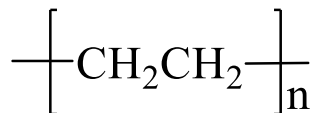
一般在单体名称之前加词缀“聚 (Poly)”



缩写：PE

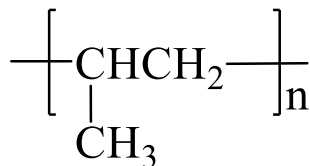
均聚物：

只有一种重复单元的聚合物称为均聚物。



聚乙烯

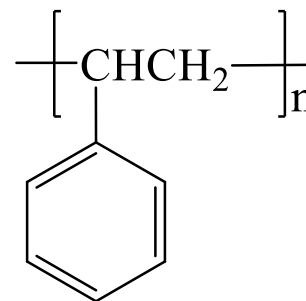
PE



聚丙烯

(Polypropylene)

PP

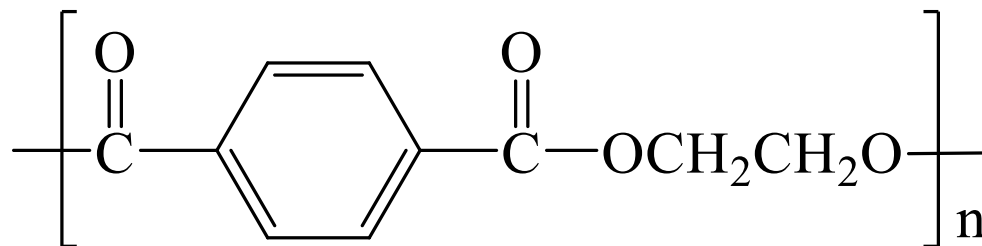
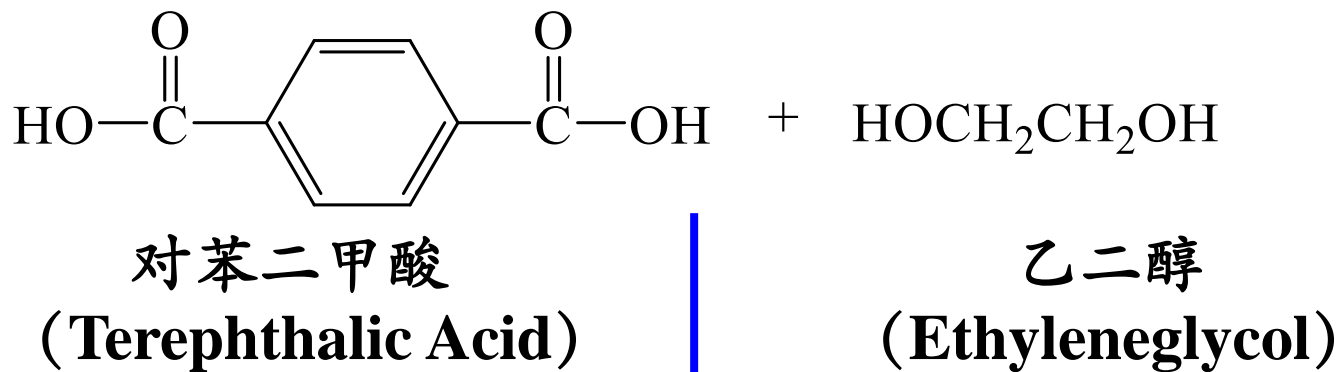


聚苯乙烯

(Polystyrene)

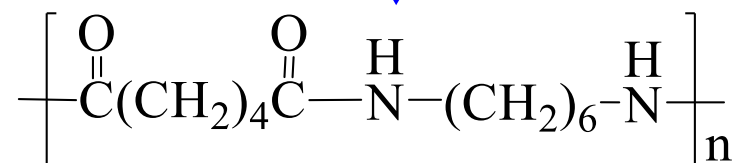
PS

两种单体聚合而成的均聚物

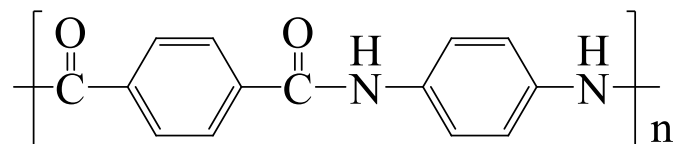
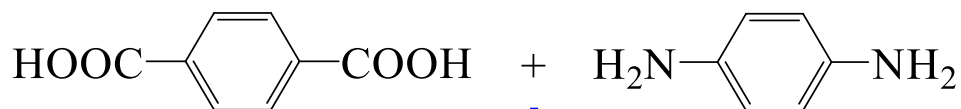


聚（对苯二甲酸乙二酯）
Poly(ethylene terephthalate)

缩写：PET

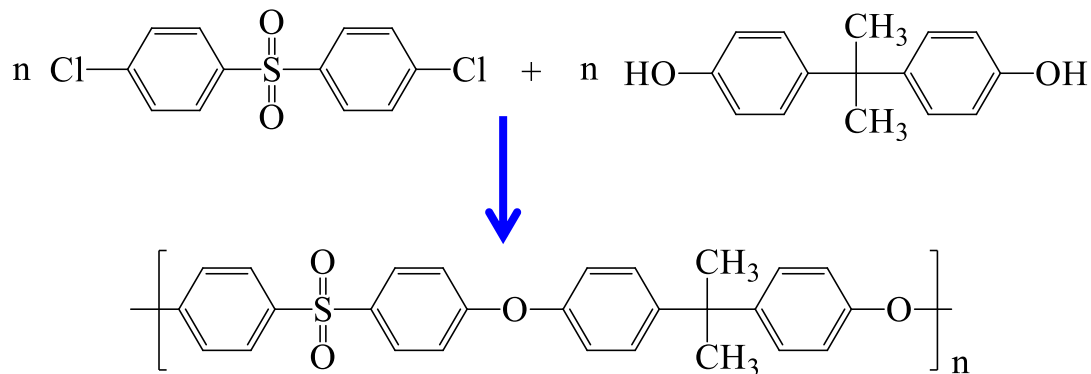


尼龙6,6
(Nylon6,6)

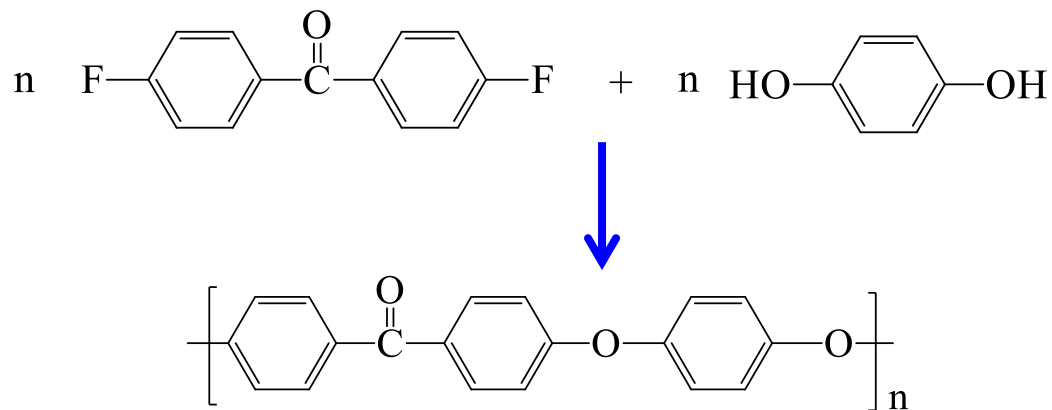


聚（对苯二甲酰对苯二胺）

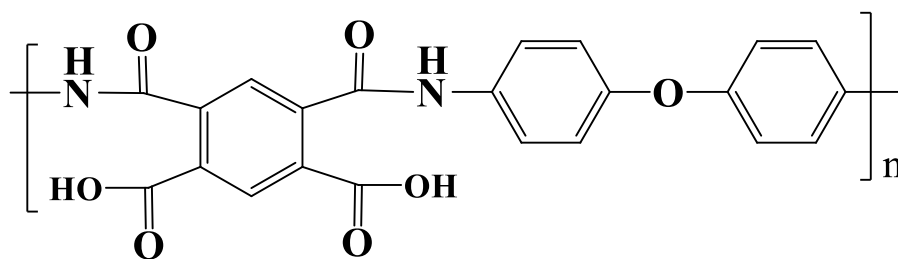
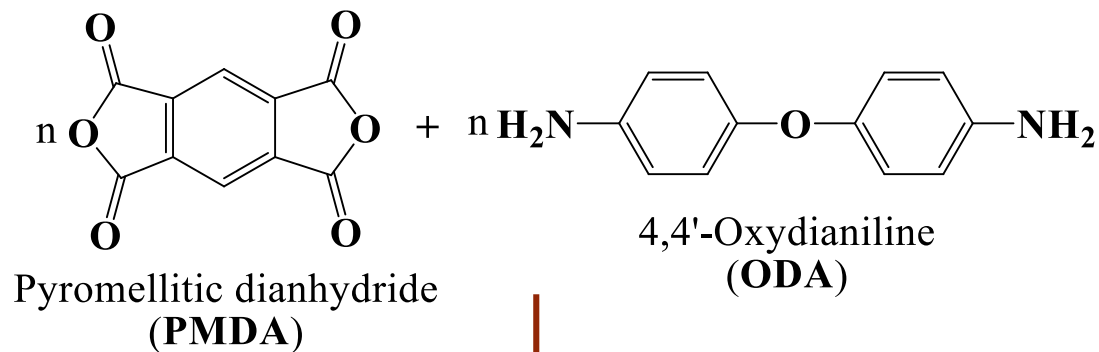
商品名：Kevlar
俗称：芳纶



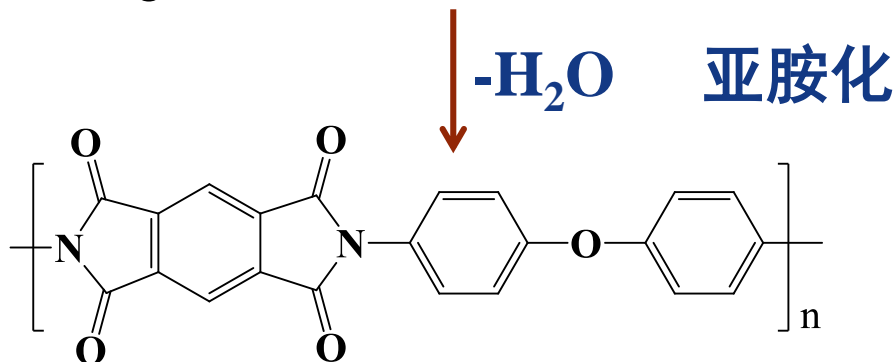
聚醚砜 (Poly(ether sulfone), PSF)



聚醚醚酮 (Poly(ether ether ketone), PEEK)



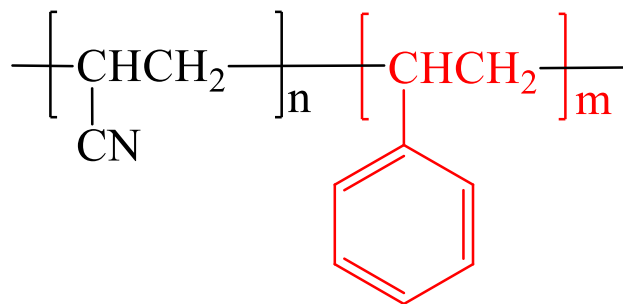
Poly(amic acid)
聚酰胺酸



Polyimide
聚酰亚胺

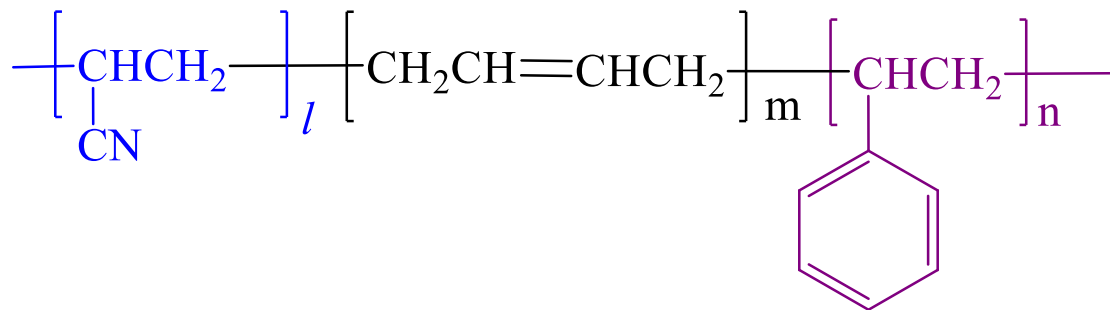
共聚物：

由两种或两种以上重复单元组成的聚合物称为共聚物。



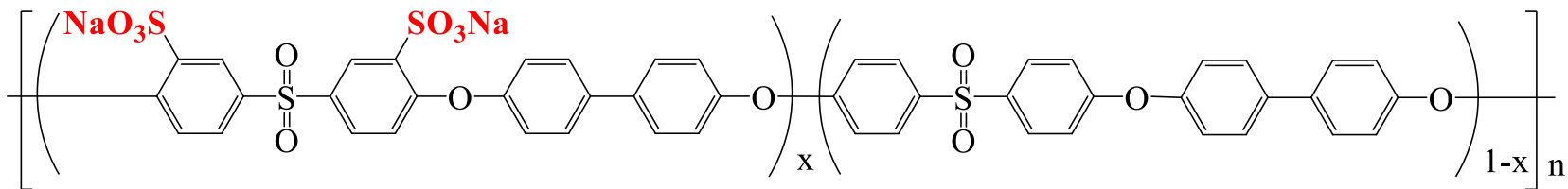
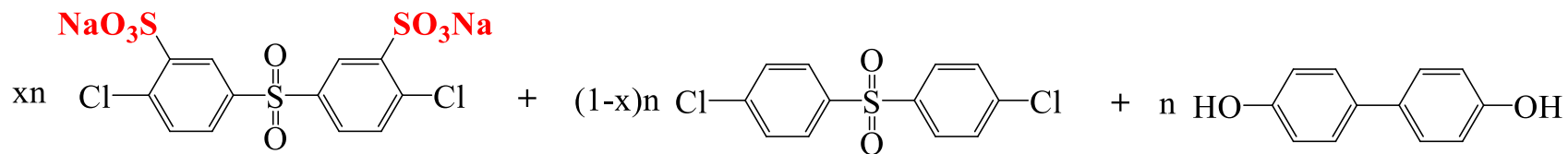
聚（丙烯腈-*co*-苯乙烯）

Poly(acrylonitrile-*co*-styrene)



聚（丙烯腈-*co*-丁二烯-*co*-苯乙烯）

ABS塑料



$$0 < x < 1$$

- 高分子材料通常是由长短不一（不同聚合度）的大分子组成的混合物。
- 高分子没有确定的分子量，通常用平均分子量来表示其分子量的大小
- ✓ 数均分子量（Number-averaged molecular weight）**M_n**
单个分子的分子量的总和除以总的分子数量

分子量: $M_1, M_2, M_3, \dots, M_i$

分子数量: $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$

$$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}$$

✓ 重均分子量 (Weight-averaged molecular weight) **M_w**

以不同分子量的分子重量进行平均所得到的统计平均分子量

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}$$

举例:

分子量: 80 100 120

分子数量: 1 2 2

$$M_n = \frac{80 \times 1 + 100 \times 2 + 120 \times 2}{1 + 2 + 2} = 104$$

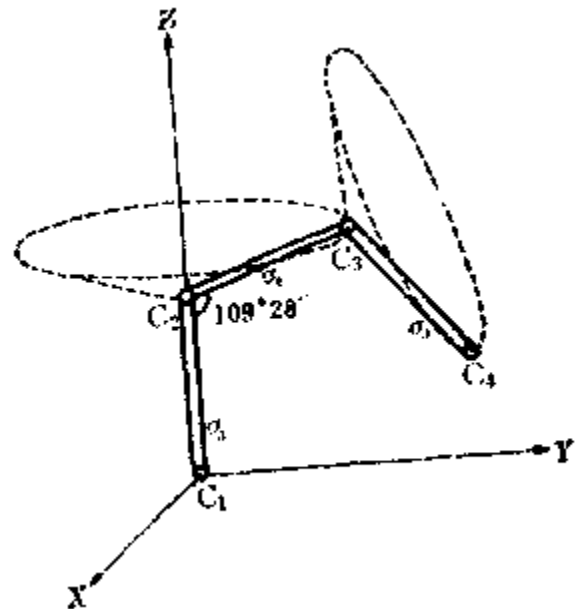
$$M_w = \frac{80^2 \times 1 + 100^2 \times 2 + 120^2 \times 2}{80 \times 1 + 100 \times 2 + 120 \times 2} = 106.2$$



单键内旋转

C-C、C-O、C-N、Si-O

高分子链越长，可发生内旋转的单键数目越多，高分子主链的柔顺性越强



C=C、C=N、C=O 双键

C≡C C≡N 叁键



不发生内旋转（刚性）

色散力 (dispersion force)

分子的瞬时偶极间的作用力，分子量越高，色散力越强。

诱导力 (induction force)

由于诱导偶极而产生的作用力，发生在极性分子之间及极性分子与非极性分子之间。

取向力 (orientation force)

永久偶极之间的作用力，发生在极性分子与极性分子之间，偶极矩越大，取向力越强。

特例：氢键



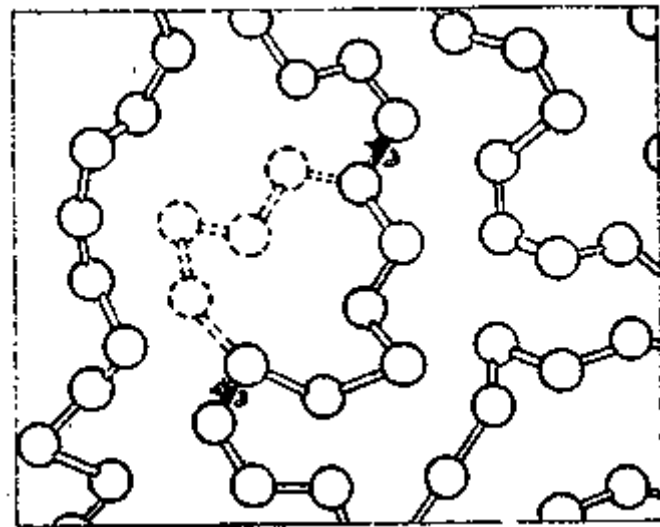
高分子的分子间作用力

由于高分子是由大量重复单元通过共价键连接起来的大分子，其分子间作用力比一般小分子大得多，从而赋予高分子很多不同于小分子的性质。

高分子的聚集态只有固态和液态，没有气态（高温下聚合物发生裂解）。

➤ 玻璃态

在低温下，聚合物主链及链段都处于“冻结”状态，不能自由运动，只有那些较小的运动单元如侧基、支链和小链节能运动，聚合物此时的状态称为玻璃态。



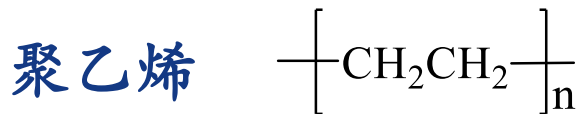
➤ 高弹态

随着温度的升高，分子热运动能量逐渐增加，当达到一定温度时，分子热运动的能量足以克服单键内旋转的位垒，链段运动被激发，聚合物开始进入高弹态。

聚合物由玻璃态开始转变为高弹态时的温度称为玻璃化转变温度（glass transition temperature），常用 T_g 表示。

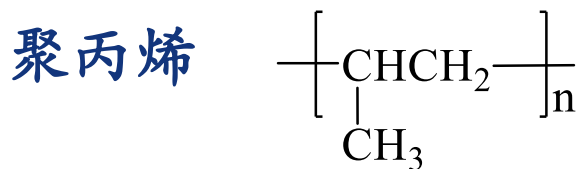
➤ 粘流态

随着温度的进一步升高，整个高分子链段的运动被激发，聚合物开始进入粘流态（熔融）。



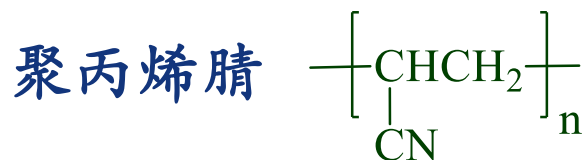
PE

-68 °C



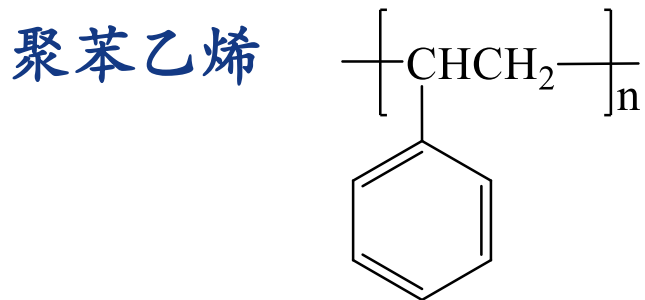
PP

-20 °C



PAN

104 °C

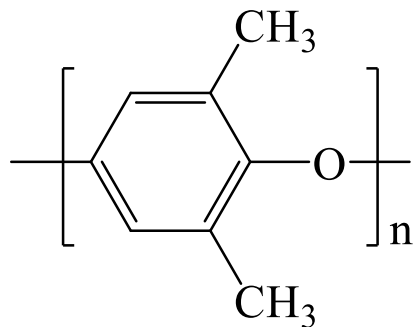


PS

100 °C

常见高分子的T_g

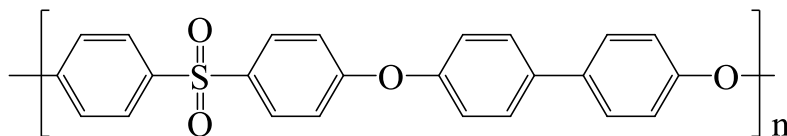
聚苯醚



PPO

220 °C

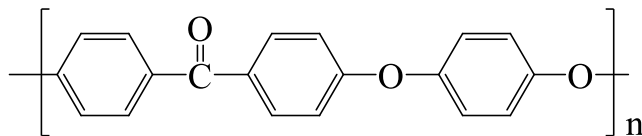
聚醚砜



PES

221 °C

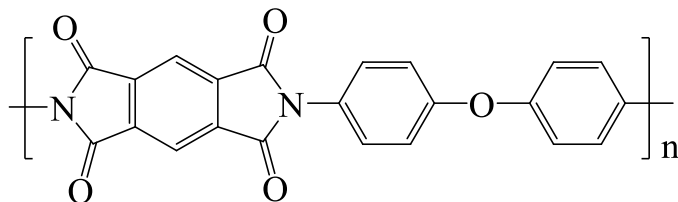
聚醚醚酮



PEEK

143 °C

聚酰亚胺



PI (Kapton) ~400 °C

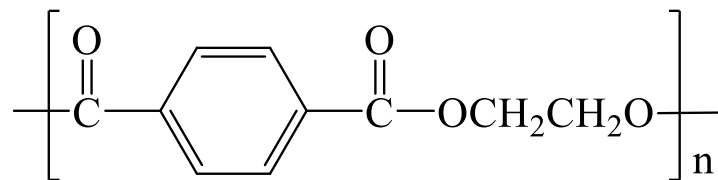
➤ 塑料 (Plastic) :

在一定条件（温度、压力等）下可塑成一定形状并且在室温下保持其形状不变的材料。

聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯 (PVC)、ABS、聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚甲基丙烯酸甲酯 (有机玻璃, PMMA)、聚碳酸酯 (PC)、尼龙、聚苯硫醚 (PPS) 等

小知识介绍

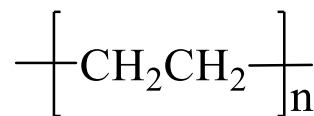
1号 (PET)



PET

2号 (HDPE)

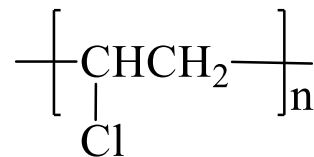
3号 (PVC)



PE

4号 (LDPE)

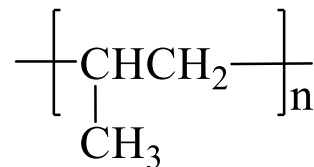
5号 (PP)



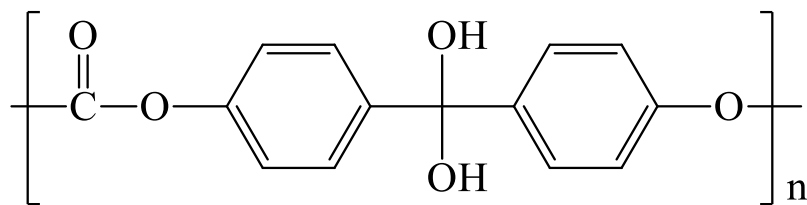
PVC

6号 (PS)

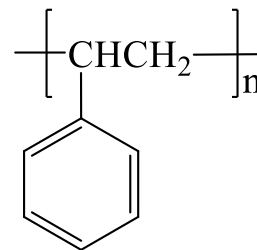
7号 其它 (PC, PA等)



PP



PC

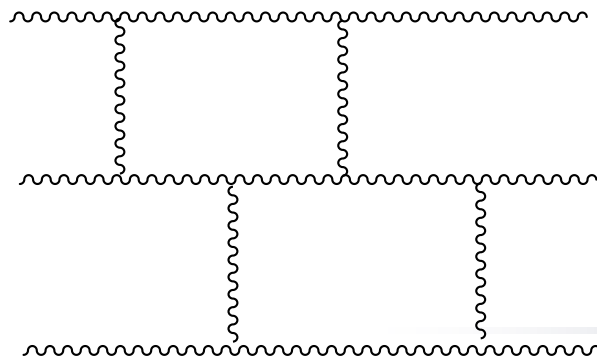


PS

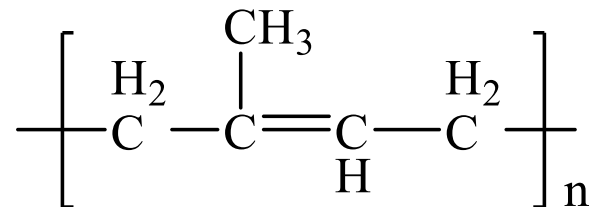
➤ 橡胶 (Rubber) :

有机高弹性化合物，在很宽的温度 ($-50\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) 范围内具有优异的弹性，所以又称高弹体。

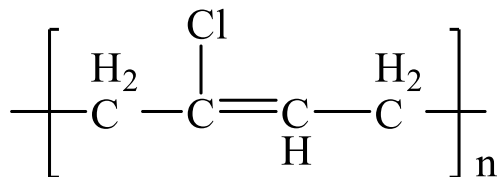
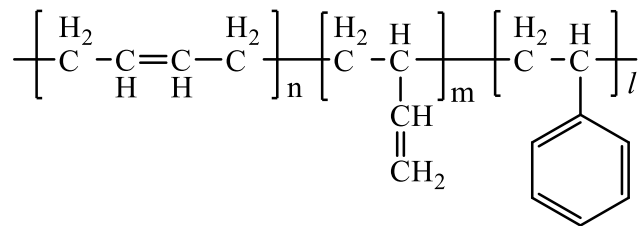
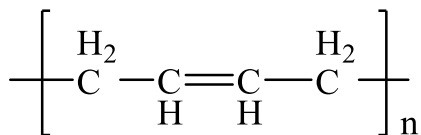
- ✓ 橡胶的玻璃化转变温度远低于室温。
- ✓ 橡胶在使用条件下不结晶或结晶度很小，主链高度柔顺。
- ✓ 橡胶经交联（硫化）后具有三维交联网状结构，在使用条件下无分子间相对滑移。



➤ 天然橡胶 (Natural Rubber) :

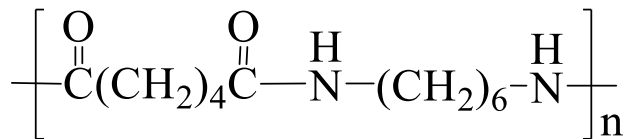


➤ 合成橡胶 (Synthetic Rubber) :

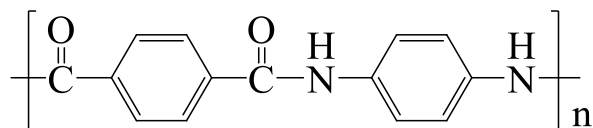


纤维 (Fiber)

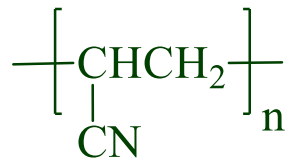
➤ 合成纤维 (Synthetic Fiber) :



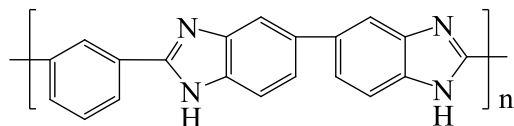
尼龙6,6 (Nylon6,6)



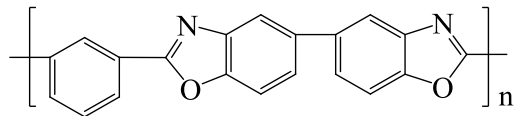
Kevlar (芳纶)



腈纶 (奥纶、开司米纶)



聚苯并咪唑 (PBI)



聚苯并𫏓恶唑 (PBO)

➤ 天然纤维 (Natural Fiber) :

棉花、蚕丝、亚麻等

- ① 燃料电池中的隔膜（质子交换膜、碱性阴离子交换膜）
- ① 锂电池中的隔膜（微孔膜、全固态高分子电解质膜）
- ① 储能电池中的隔膜（离子交换膜）
- ① 太阳能电池（聚合物薄膜、封装膜）
- ① 风能叶片涂层、粘结剂

思考题（二）

1. 名词解释：高分子材料、均聚物、共聚物、塑料、橡胶。
2. 举例说明高分子材料的种类、化学结构和应用（不少于3种）。

通过课程网站提交