

技术进展

规模储氢技术及其研究进展

任建伟, 廖世军, 刘军民

(华南理工大学化学科学学院, 广东 广州 510640)

摘要:介绍了几种常用的储氢技术如高压压缩储氢技术、吸氢物质强化压缩储氢技术、液化储氢技术和金属氢化物储氢技术的研究进展,并对规模储氢技术的发展前景进行了预测和展望,指出规模储氢技术目前急待解决的问题是提高储氢密度、储氢安全性和降低储氢成本。

关键词:规模储氢;压缩储氢;液化储氢

中图分类号:TQ077;TQ116.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)03-0015-04

Progress in large-scale hydrogen storage technology

REN Jian-wei, LIAO Shi-jun, LIU Jun-min

(College of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The progress in several primary hydrogen storage techniques, including high pressure compression, intensified compression with absorbent materials, liquefaction and metal hydride, was reviewed in detail. In addition, the prospect of hydrogen storage technology was forecasted and expected. It is pointed out that improving the density and safety of hydrogen storage, decreasing the cost were the problems desired urgently to be resolved.

Key words: large-scale hydrogen storage; compression hydrogen storage; liquefaction hydrogen storage

能源短缺及矿物燃料燃烧引起的环境污染已成为人类所面临的两大问题。氢能源因具有来源丰富、可再生、热效率高和燃烧清洁等特点,被认为是燃料电池理想的燃料。随着氢能应用研究的不断深入,特别是氢内燃机汽车和以氢为动力的燃料电池汽车技术日趋接近于大规模商业化应用,氢的储存技术显得十分重要,从某种意义上来说,大规模、经济、高效和安全储氢技术的发展将直接影响到氢能技术的推广应用,尤其是在车辆和移动工具方面。美国 2003 年氢燃料计划中 50% 的经费用于氢储运研究^[1],储氢技术重要性可见一斑。

氢可以高压气态、液态、金属氢化物、有机氢化物和吸氢材料强化压缩等形式储存。衡量一种氢气储运技术好坏的依据有储氢成本、储氢密度和安全性等几个方面,对于移动式或便携式氢气的应用,上述指标显得更为重要。美国能源部(DOE)提出的车载氢源目标的要求是:质量和体积储氢密度分别为 6% 和 60 kg/m³^[2]。由于氢具有质量轻,难以压缩,难以液化,易燃、易爆,高压下可透过容器壁,易与容

器金属形成氢化物而产生氢脆的特点,因此探索和寻找能适用于大规模储氢的技术将是一项重要的研究课题。本文介绍了几种常见的规模储氢技术,并对其研究进展进行了详细综述。

1 加压压缩储氢技术

加压压缩储氢是最常见的一种储氢技术,通常采用笨重的钢瓶作为容器,由于氢密度小,故其储氢效率很低,加压到 15 MPa 时,质量储氢密度 ≤ 3%。对于移动用途而言,加大氢压来提高携氢量将有可能导致氢分子从容器壁逸出或产生氢脆现象。对于上述问题,加压压缩储氢技术近年来的研究进展主要体现在以下 2 个方面:

第一个方面是对容器材料的改进,目标是使容器耐压更高,自身质量更轻,以及减少氢分子透过容器壁,避免产生氢脆现象等。过去 10 年来,在储氢容器研究方面已取得重要进展,储氢压力及储氢效率不断得到提高,目前容器耐压与质量储氢密度分别可达 70 MPa 和 7% ~ 8%。所采用的储氢容器

收稿日期:2005-12-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20476034),广东省科技攻关项目(2003C105001)

作者简介:任建伟(1978-),男,博士生;廖世军(1958-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事燃料电池及储氢材料方面的研究;刘军民(1976-),女,博士,讲师,主要从事燃料电池方面的研究,通讯联系人,020-87113586,liujm@scut.edu.cn。

通常以锻压铝合金为内胆,外面包覆浸有树脂的碳纤维。这类容器具有自身质量轻、抗压强度高及不产生氢脆等优点。

美国通用汽车公司(GM)首先开发出用于燃料电池的、耐压达 70 MPa 的双层结构储氢罐,内层是由无缝内罐及碳复合材料组成,外层是可吸收冲击的坚固壳体,体积与以往耐压为 35 MPa 的储氢罐相同,可储存 3.1 kg 压缩氢。美国加利福尼亚州 Irvine 的 Impco 技术公司随后也研制出耐压达 69 MPa 的超轻型 Trishield 储氢罐,质量储氢密度可达 7.5%,该公司目前正致力于开发质量储氢密度达 8.5% 和 11.3%、耐压性能更好的储氢罐。加拿大 Dynetek 公司也开发并商业化了耐压达 70 MPa、铝合金内胆和树脂碳纤维增强外包层的高压储氢容器,广泛用于与氢能源有关的行业。美国福特(Ford Motor)公司也曾报道过类似的压缩储氢瓶,其成本比液氢储罐成本约低 20%,但由于最大耐压为 20 MPa,故储氢密度偏低^[3]。

德国基尔(HDW)造船厂所研制的新型储氢罐内有很多特种合金栅栏,气态氢被高度压缩进栅栏内,其储氢量要比其他容器大得多,另外这种储氢罐所用材料抗压性能好,可靠性高,理论使用寿命可达 25 年,是一种既安全又经济的压缩储氢工具^[4]。在此基础上,Takeichi 等^[5]在 2003 年提出了一种新型压缩储氢容器(Al-CFRP),它是由铝碳纤维加固塑料与储氢合金构成的混合器,质量和体积能量密度都较高,可储氢 5 kg。

第二方面则是在容器中加入某些吸氢物质,大幅度地提高压缩储氢的储氢密度,甚至使其达到“准液化”的程度,当压力降低时,氢可以自动地释放出来。这项技术对于实现大规模、低成本、安全储氢无疑具有重要的意义。

目前研究过的吸氢物质主要是具有纳米孔结构或大比表面积的物质,如纳米碳材料和过渡金属改性材料等。研究表明,把经过开口处理或符合一定内、外径要求的纳米碳管及其他纳米碳材料加入容器中进行储氢实验,质量储氢密度可达 1.0% ~ 6.3%^[6]。在此基础上,一些研究者采用经过过渡金属改性的纳米碳材料作为添加物来进行储氢实验,主要是把 Ni、Pa、Ni-MgO 等过渡金属或化合物的纳米颗粒负载到碳材料上,在温和的条件下,质量储氢密度为 2.8% ~ 3.7%^[7-9]。Copper 等^[10]向储氢容器中添加碳与金属氢化物的复合材料如 Pt/石墨、Pd/活性炭、Ti/纳米纤维等,结果表明,复合材料储

氢量比单一材料储氢量的加和要大得多。一些具有类似于纳米碳管微孔结构及较大比表面积的物质,如 BN 纳米管、TiS₂ 纳米管、MoS₂ 纳米管、磷酸镍、碳凝胶等也都被用作添加物进行储氢实验,复合材料质量储氢密度为 1% ~ 4%^[11-14]。另外, Ramat 等^[15]采用新方法合成的纳米纤维掺杂的碳液晶体,经过水蒸气活化后比表面积得到很大提高,在常压、77.3 K 条件下,系统质量储氢密度可达 3.5%。

由上可知,经过对储氢容器材质的改进及辅助储氢物质的添加,可以更好地发挥压缩储氢技术的优点。该技术凭借其简单易行的特点,有望成为最为普遍的氢能储运技术。

2 液化储氢技术

液化储氢技术是将纯氢冷却到 -526 K 使之液化,然后装到“低温储罐”储存。为了避免或减少蒸发损失,储罐必须是真空绝热的双层壁不锈钢容器,2 层壁之间除保持真空外还要放置薄铝箔来防止辐射。该技术具有储氢密度高的优点,对于移动用途的燃料电池而言,具有十分诱人的应用前景。然而,由于氢的液化十分困难,导致液化成本较高;其次是对容器绝热要求高,使得液氢低温储罐体积约为液氢的 2 倍,因此目前只有少数汽车公司推出的燃料电池汽车样车上采用该储氢技术。

2000 年,美国通用公司在北京展出其带有液氢储罐的轿车,其整个储氢系统质量为 95 kg,可以储氢 5 kg。后来该公司又推出改进型轿车,其使用的液氢储罐长 1 m,直径 0.4 m,质量 90 kg,可储氢 4.6 kg,质量和体积储氢密度分别为 5.1% 和 36.6 kg/m³。另外,德国宝马(BMW)公司也将液氢作为其内燃机车燃料,氢的液化是通过压缩机、换热器、扩张机和节流阀等部件将氢气冷却到 20 K 后储存于液化罐中来实现的,该公司的样车燃料箱可以储存 140 L 的液氢,充满液氢的燃料箱可以使汽车续驶 1 000 km 以上^[16]。

由于实际应用中液化储氢需要一个或多个冷却循环装置,导致成本偏高。墨西哥 SS-Soluciones 公司最近发明了一种能循环冷却的装置,其内部是一种称作 CRM 的特殊冷却材料,其最大特性是热焓变化大,该液化储氢系统有望很快应用到燃料电池车供氢装置中^[17]。

总之,液化储氢技术是一种高效的储氢技术,其优点是非常明显的。其存在问题主要是氢的液化成本太高,目前制取 1 L 液氢的能耗为 11 ~ 12 kWh(相

当于液氢质量能量的30%)。2004年德国Linde公司宣称可使液氢制备价格与欧洲的石油价格相当,但这还未成为公认的事实^[18]。如果能够有效降低氢的液化成本,液化储氢技术也将是一种非常有前景的储氢技术。

3 金属氢化物储氢技术

可逆金属氢化物储氢的最大优势在于高体积储氢密度和高安全性,这是由于氢在金属氢化物中以原子态方式储存的缘故。但金属氢化物储氢目前还存在两大严重问题:一是由于金属氢化物自身质量大而导致其质量储氢密度偏低;二是金属氢化物储氢成本偏高。目前金属氢化物储氢主要用于小型储氢场合,如二次电池、小型燃料电池等。

目前报道的储氢合金大致分为4类:①稀土镧镍,储氢密度大;②钛铁合金,储氢量大,价格低,可在常温、常压下释放氢;③镁系合金,是吸氢量最大的储氢合金,但吸氢速率慢,放氢温度高;④钒、铌、锆等多元素系合金,由于该合金都是由稀有金属构成,只适用于某些特殊场合^[19]。在将储氢合金用作规模储氢方面,一些公司做了很多尝试性工作。

日本丰田(Toyota)公司于1996年首次将金属氢化物储氢装置规模化应用到燃料电池车中,其储氢装置外形尺寸为700 mm × 150 mm × 170 mm,使用TiMn系BCC储氢合金100 kg,储氢量2 kg。2001年初,该公司宣布所开发的新型燃料电池样车也是采用储氢合金供氢方式,该车最高时速为150 km,续驶距离在300 km以上^[20]。

美国福特公司展出的燃料箱剖面模型中,把储氢合金做成海绵状来降低自身质量,但同时也降低了储氢容量。目前采用金属氢化物的氢汽车大多数使用的是TiFe、Mg₂Ni燃料箱,TiFe属低温工作型合金,而Mg₂Ni属高温工作型合金,放氢温度较高。德国奔驰(Benz)公司采用了TiFe-Mg₂Ni联合应用方案,即汽车启动时借助低温型的TiFe合金供氢,此后借助汽车尾气的余热促使Mg₂Ni合金供氢,维持汽车的连续行驶^[21]。

2002年,日本政府产业技术研究所(Research Institute of Innovative Technology)研究人员把镁和钛粉末置于钢制容器中研磨成体心立方结构的合金。据分析,该合金储氢量是实用化镧系合金储氢量的2倍多,质量却轻了约30%。2003年,日本埼玉内谷恒温装置公司(CTC)开发出一小型储氢装置,该装置是由装活性铁粉的箱子、带有微型计量泵的送水

槽和电加热元件等构成,铁粉中含有铝、钨和微量铂族金属催化剂。该装置能产生相当于铁粉质量4.8%的氢气,比传统储氢合金质量储氢密度(2.6%)要高很多。且铁粉活性耗尽后可借助外界的H₂恢复。据估计,一辆使用此种装置的燃料电池轿车行驶500 km约需105 kg的活性铁粉^[22]。

一些学者也对金属氢化物储氢性能进行了大量的理论研究,具体有NaH-Al-Ti、Li₃N-LiNH₂、MgB₂-LiH、MgH₂-Cr₂O₃及Ni(Cu, Rh)-Cr-FeO_x等物质,质量储氢密度为4.5%~10%^[23-25]。除金属氢化物外,也有一些利用硼氢化物作储氢载体的实验研究,与金属氢化物不同的是,硼氢化物为一次性氢载体,而金属氢化物具有可逆性,可以多次反复使用。

由于储氢合金质量及价格的原因,目前还难以将此技术用于大规模商业化储氢。

4 有机化合物储氢技术

自从20世纪70年代利用可循环液体化学氢载体储氢的构想被提出以来,研究人员开辟了这种新型储氢技术,其优点是储氢密度高、安全和储运方便;缺点是储氢及释氢均涉及化学反应,需要具备一定条件并消耗一定能量,因此不像压缩储氢技术那样简便易行。

日本北海道大学(Hokkaido University)研发出萘-十氢化萘(苯)-环乙烷储氢体系。在循环的起点,首先要将萘(苯)在100~150℃、100~300 kPa条件下氢化成十氢化萘(或环乙烷),然后呈雾状喷射到负载在活性炭上的高温铂催化剂上,反应得到氢气,然后通过冷凝将氢气和萘(苯)及未反应的十氢化萘(环乙烷)分离,回收的萘(苯)再送去重新加氢。此系统可以承载相当于其自身质量7%以上的氢^[26]。

Rosi等^[27]合成了一种具有金属氢化物框架结构的物质Zn₄O(BDC)₃(BDC为1,4-乙二酸基苯),并将其用于储氢研究。该物质具有立方三维多孔结构,实验表明,在78 K、常压下,其质量储氢密度可达4.5%。Férey等^[28]用具有多孔结构的物质M(OH)(O₂C-C₆H₄-CO₂)(M=Al³⁺、Cr³⁺)做储氢实验,在77 K、1.6 MPa条件下,质量储氢密度分别为3.8%和3.1%。

浙江大学曾开发出由高储氢容量金属氢化物与液体有机氢化物组成的“浆液”储氢体系。据报道,由质量分数为20%的Mg-Ni合金与80%的C₆H₆组成的浆液储氢体系在210~260℃、4.0~4.5 MPa条

件下,体系的总质量储氢密度可达 5.9% ~ 6.4%^[29]。

由于有机化合物储氢涉及化学反应,不像压缩储氢那样简便易行,另外产生的氢因含有杂质气体常常还需要净化,因此,该技术商业化大规模使用还有很远的距离。

5 结语

规模储氢技术是燃料电池能否走向实用化、规模化的关键。目前急待解决的关键问题是提高储氢密度、储氢安全性和降低储氢成本。尽管几种常用的储氢技术目前都取得了很大进步,但是离大规模商业化应用还有一定的差距。由于能源问题的日趋严重,采用氢作为能源已迫在眉睫。开展规模储氢技术的研究,解决相关的技术瓶颈问题,对于促进燃料电池技术的发展和氢能源的应用将具有十分重要的意义。

参考文献

- [1] Brumfel G. Hydrogen cars fuel debate on basic research[J]. Nature, 2003, 422: 104 - 105.
- [2] Schulz R, Huot J, Liang G, *et al.* Recent development in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies[J]. Mater Sci Eng A, 1999, 267(2): 240 - 245.
- [3] Haaland A. High-pressure conformable hydrogen storage for fuel cell vehicle[C]//Proceedings of the 2000 USDOE hydrogen program review, Munich: University of Munich Press, 2001: 22 - 24.
- [4] Bossel U, Eliasson B, Taylor G. Future of the hydrogen economy: bright or bleak[C]. Lucerne: University of Lucerne Press, 2003: 10 - 11.
- [5] Takeichi N, Senoh H, Yokota T, *et al.* Hybrid hydrogen storage vessel, a novel high-pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material[J]. Int J Hydrogen Energy, 2003, 28(5): 1121 - 1129.
- [6] Poirier E, Chahine R, Bénard P, *et al.* Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures[J]. Appl Phys, 2004, A78(7): 961 - 967.
- [7] Kim H S, Lee H, Han K S, *et al.* Hydrogen storage in Ni nanoparticle-dispersed multiwalled carbon nanotubes[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(18): 8983 - 8986.
- [8] Lueking A, Yang R T. Hydrogen storage in carbon nanotubes: residual metal content and pretreatment temperature[J]. AIChE, 2003, 49(6): 1556 - 1568.
- [9] Yoo E, Gao L, Komatsu T, *et al.* Atomic hydrogen storage in carbon nanotubes promoted by metal catalysts[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(49): 18903 - 18907.
- [10] Air Products and Chemicals Inc, Allentown PA. Hydrogen storage using carbon-metal hybrid compositions: US, 6596055B2[P]. 2003 - 07 - 22.
- [11] Ma R Z, Bando Y, Zhu H W, *et al.* Room-temperature hydrogen uptake by TiO₂ nanotubes[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(26): 7672 - 7673.
- [12] Chen J, Li S L, Tao Z L, *et al.* Titanium disulfide nanotubes as hydrogen-storage materials[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(18): 5284 - 5285.
- [13] Lim S H, Luo J Z, Zhong Z Y, *et al.* Room-temperature hydrogen uptake by TiO₂ nanotubes[J]. Inorg Chem, 2005, 44(12): 4124 - 4126.
- [14] Forster P M, Eckert J, Chang J S, *et al.* Hydrogen adsorption in nanoporous Nickel (II) phosphates [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(5): 1309 - 1312.
- [15] Ramat D S, Talapatra S, Lafdi K, *et al.* Use of novel carbon-nanofiber-doped carbon liquid crystals as suitable adsorbents for hydrogen storage [J]. Appl Phys, 2004, A78(7): 969 - 973.
- [16] Johnston B, Michael C, Khare A. Hydrogen: the energy source for the 21st century[J]. Tech-novation, 2005, 25(6): 569 - 585.
- [17] Neimark A V. Calibration of adsorption theories proceedings [C] // The 12th international conference on fundamentals of adsorption, Kyoto: University of Kyoto Press, 2004: 159 - 160.
- [18] Leung N P, Sumathy M K. Hydrogen-the fuel of the future modern vehicle power [C]. Amsterdam: University of Amsterdam Press, 2004: 4 - 8.
- [19] Dantzer P. Properties of intermetallic compounds suitable for hydrogen storage applications [J]. Sci Eng, 2002, A329/330/331(3): 313 - 320.
- [20] Mitsugi C, Harumi A, Kenzo F. Japanese hydrogen program [J]. Int J Hydrogen Energy, 1998, 23(3): 159 - 165.
- [21] Ananthachar V, Duffy J J. Efficiencies of hydrogen storage systems on-board fuel cell vehicles [J]. Solar Energy, 2005, 78(5): 687 - 694.
- [22] Schlapbavh L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications [J]. J Alloys Compd, 2003, 414(1/2): 353 - 358.
- [23] Hu Y H, Ruckenstein E. High reversible hydrogen capacity of LiNH₂/Li₃N mixtures [J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(5): 1510 - 1513.
- [24] Vajo J J, Skeith S L. Reversible storage of hydrogen in destabilizer LiBH₄ [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(9): 719 - 722.
- [25] Otsuka S, Nomura K, Hanaizumi N, *et al.* Storage and formation of pure hydrogen mediated by the redox of modified iron oxides [J]. App Cata A: General, 2005, 282(1/2): 333 - 341.
- [26] Ronchin L, Toniolo L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a Ru-catalyst suspended in an aqueous solution in a mechanically agitated tetraphase reactor: a study of the influence of the catalyst preparation on the hydrogenation kinetics of benzene and cyclohexene [J]. App Cata A: General, 2001, 208(1/2): 77 - 89.
- [27] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, *et al.* Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks [J]. Science, 2003, 300: 16 - 17.
- [28] Férey G, Latroche M, Serre C, *et al.* Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O₂C-C₆H₄-CO₂) (M = Al³⁺, Cr³⁺) [J]. Chem Commun, 2003, 3(24): 2976 - 2977.
- [29] Chen C P, Cai G M, Chen Y, *et al.* Hydrogen absorption properties of the slurry system composed of liquid C₆H₆ and F-treated Mg₂Ni [J]. J Alloys Compd, 2003, 350(1/2): 275 - 279. ■