

# 固态储氢技术现状与发展趋势研究

姜雯昕 付超 徐俊

青岛达能环保设备股份有限公司 山东青岛 266300

**摘要:** 固态储氢技术是储氢领域的重要分支。当前主流氢气储运技术仍是气态高压氢, 固态储氢在多个场景得到小规模示范应用, 但大规模示范应用仍受到综合技术性能和成本高的制约。技术方面储氢机理研究及性能提升, 温和吸放氢、高容量可逆新型储氢材料开发, 低膨胀应力、高导热储氢床开发, 轻质耐压、高空间利用率储氢罐体设计, 以及快速响应、安全可靠储氢装置的系统设计优化等是攻关重点。本文就此展开了探究。

**关键词:** 固态储氢; 储氢技术; 储氢材料

## 引言

氢被认为是未来实现能源可持续循环供给的重要载体, 已成为全球绿色能源转型发展的焦点之一。根据氢能行业相关预测数据显示, 2060年中国氢年需求量将超过 $1.3 \times 10^8$ t。绿氢产业链整体可分为绿氢制取、氢能储运、氢能应用三大环节。储氢作为绿色氢能产业链关键环节之一, 是连接氢生产到应用的桥梁, 也是高效利用氢能的关键基础, 更是制约氢能大规模发展的重要因素, 约占投资成本的20%~30%, 但目前对其关注度相对不足。随着我国新能源电力体系的发展布局, 可再生能源的波动特性与供电稳态过程的矛盾开始凸显, 电力产供体系的稳定性必将承受频繁冲击。规模化储氢技术作为解决上述问题的关键措施之一, 在合理利用弃风弃光资源的同时, 可在整个氢/能源系统中起到平稳调控、稳定储供的“蓄水池”作用, 对维护电网稳定具有十分积极的作用, 预期未来几年能源行业储氢及氢储能需求将集中迸发。

## 一、固态储氢发展现状

### 1. 主要技术路线

固态储氢是指在一定温度、压力等条件下, 利用固态储氢材料实现可逆存储与释放氢气的技术, 主要分为物理吸附储氢和化学储氢, 具有体积储氢密度高、吸放氢条件温和、可逆性和循环寿命高、安全性好、供氢纯度高等特点。物理吸附储氢利用储氢材料高比表面积和高微孔容积等结构特点实现高密度储氢, 典型吸附材料包括碳纳米管、金属有机框架物(MOFs)、共价有机框架材料(COFs)等, 主要通过范德华力实现氢气与吸附

材料可逆储氢。比表面积是影响吸附材料储氢容量的主要因素。多孔碳材料比表面积和孔容较高, 稳定性好且密度低, 可重复存储。理论上碳材料和其他无机多孔材料的质量储氢密度可达5%~10%, 甚至更高。MOFs和COFs材料是储氢材料另一个重要分支, 具有框架密度更小、比表面积更大等优势, 但低温吸附质量储氢密度低于3%。总体上物理吸附储氢处于研究阶段, 高储氢容量吸附材料的制备是研究焦点, 主要通过内部结构调制和表面改性等手段实现温和条件下高储氢容量。化学储氢借助金属键、共价键等生成金属氢化物和配位氢化物等物质形态实现储氢, 主要包括金属氢化物和非金属氢化物。金属氢化物是金属/金属合金与氢发生可逆反应时生成的一类氢化物, 借助金属氢化物吸附氢, 并通过加热氢化物释放氢, 是目前最具商业化前景的固态储氢路线。根据构成二元合金的原子比不同, 金属氢化物储氢合金主要包括镁系、稀土系、钛系、锆系等。其中镁系合金( $MgH_2$ )固态储氢材料处于示范及应用初期阶段。镁价格低、资源有保障, 全球已开采镁矿中90%在国内, 不存在储氢材料被“卡脖子”。另外镁系合金储氢过程反应简单、无副产物、控制性良好, 储氢密度最大可达7.6wt.% ( $106kg/m^3$ ), 为标准状态下氢气密度的1191倍, 70MPa高压气氢的2.7倍, 液氢的1.5倍, 材料可回收, 对环境友好。总体上, 轻质、高容量储氢合金的开发和性能提升仍是化学储氢材料的研究重点。

### 2. 技术目标

国内外固态储氢技术研究聚焦在调控材料体系、提升材料综合性能和优化储氢系统方案。为推动技术应用, 美国能源部(DOE)、欧洲燃料电池和氢能联合组织

(FCHJU)、日本新能源和工业技术开发组织(NEDO)以及国际能源署(IEA)等机构对体积/重量储氢密度、氢压范围、循环寿命与成本等关键技术参数提出明确发展目标和要求,为固态储氢技术发展及应用指明了方向。固态储氢整体处于示范阶段,不具备规模化生产储氢材料、承压容器及阀门管道等配件的条件,导致固态储氢系统成本偏高<sup>[1]</sup>。相同储氢规模,高压气氢和镁基固态储氢的投资、经济运输半径接近,适合200km以内短距离运输。液氢远距离、大规模运输成本优势突出,但投资大。未来基于应用场景,开发新型储氢材料、优化储氢材料制备及使用条件、充分发挥国内合金材料产业规模优势是加速固态储氢技术降本和应用的主要路径。

## 二、固态储氢技术的应用

### 1. 镁系储氢合金

镁在300~400℃和2.4~40MPa高压环境下可以直接与氢气反应生成氯化镁,而且其质量储氢密度和体积储氢密度可分别达到7.6%和110kg/m<sup>3</sup>。目前的研究热点且具备产业化前景的镁基化合物为MgH<sub>2</sub>,但由于放氢焓值高和扩散系数低等因素影响,MgH<sub>2</sub>脱氢温度达到290℃、放氢速度缓慢且易高温团聚,限制了其在氢能领域的推广应用。当前镁储氢主要的优化方法包括合金化、纳米化、添加稀土或催化剂等。合金化主要添加过渡金属元素(Fe、Ni等)和稀土元素(La、Nd等),形成MgTM-H系、Mg-RE-H系和Mg-TM-RE-H系合金。其产生的多相边界效应可提供大量的活性位点,同时生成次稳定的氢化物而降低MgH<sub>2</sub>的稳定性,进而改善其储放氢性能。Yu等<sup>[6]</sup>采用真空感应炉法制备了Mg80Ni<sub>15</sub>Y<sub>5</sub>三元合金,发现由于Ni元素有效降低了MgH<sub>2</sub>能带间隙和YH<sub>3</sub>氢泵效应,使该合金初始吸氢温度下降至200℃,1min内吸附约5.4%(质量分数)H<sub>2</sub>,达到90%饱和储氢容量。李增翼通过高温热处理制备了Fe-Ni@NC-CNTs复合材料,与MgH<sub>2</sub>球磨混合得到MgH<sub>2</sub>-Fe-Ni@NC-CNTs储氢材料。该材料的起始放氢温度约为188℃,脱氢和吸氢的表观活化能分别为(50.76±5.86)kJ/mol和(61.74±2.11)kJ/mol,远低于未掺杂的MgH<sub>2</sub>。该材料在温度325℃下30min内可放出6.67%(质量分数)H<sub>2</sub>,完全脱氢后在150℃、3MPa条件下300s内即可吸收4.38%(质量分数)H<sub>2</sub>。李英杰等制备了Mg90Ce5RE5(RE=La、Nd、Sm、Y)合金,构建了稀土掺杂的储氢合金体系,证实提高稀土氢化物催化能力可改善MgRE系合金储氢性能。纳米化可增大比表面积,增加活性位点和原子暴露程度,减小

氢原子的扩散路径,进而提高金属镁吸放氢速率。孙洪亮等采用高能球磨法制备Mg-x%Mg1.8La0.2Ni(x=10、20和30)纳米复合储氢材料,测试表明,该复合材料具有纳米晶和非晶态混合结构的性质,吸氢温度降低且具有较好的吸放氢动力学性能,在423K、2.5MPa条件下50s内即可达到最大吸氢量<sup>[2]</sup>。雍辉等通过真空感应熔炼和球磨协同技术制备了纳米晶/非晶结构的稀土-镁基储氢合金,研究表明,随着球磨时间的增加,合金纳米晶/非晶相逐渐增加,且等温平台压升高,使合金具备优秀的放氢动力学性能,其中球磨15h的合金2min内便可释放5.5%(质量分数)的氢气。

### 2. 钛系储氢合金

钛系储氢合金主要包括AB型(Ti-Fe)和AB<sub>2</sub>型(Ti-Mn、Ti-Ni等)两类。以研究比较多的CsCl型结构金属间化合物Ti-Fe为例,其理论储氢密度达到1.86%(质量分数),室温下平衡氢压为0.3MPa。由于金属钛的特性影响,表面易生成致密的TiO<sub>2</sub>层而难以活化,且活化后易受杂质气体毒化而导致吸放氢性能和循环使用寿命下降。为进一步改善吸放氢反应动力学和循环稳定性,减小滞后效应,部分研究采用过渡元素或稀土元素部分取代Fe形成多元合金或Zr、Nb等元素置换Ti方式,以改进其常温活化和抗毒性性能。表面处理或改性方法可通过去除储氢合金表面氧化层或者形成新的具有高催化活性的表面层,改变合金的表面性质或组织结构以提高合金的吸放氢性能。有学者使用含氟水溶液对TiFe、TiFeMn、TiZrVNi等合金进行表面处理,检测发现,合金表面形成氟化物保护层,有效提高了合金吸放氢和抗毒性性能<sup>[3]</sup>。王大辉等采用机械合金化制备了Ti-V-Cr-Mn-La-Mg-Ni复合改性储氢材料,该材料在3.5MPa、室温条件下经过26h即可活化,但合金储氢量并没有明显改变。王立民等发现Ti-V合金加入稀土元素改性,可明显改善材料的吸放氢热力学、循环稳定性以及表层抗毒性性质,同时可减少合金氧含量和提高活化特性。

### 3. 其他系储氢合金

金属钒可在室温常压下吸放氢,其氢化物储氢量最大可达3.8%(质量分数)。钒系储氢合金主要包括V-Ti-Fe、V-Ti-Ni等,具有储氢密度大、平衡压适中等优点,但钒合金价格昂贵,循环稳定性比较差,限制了其广泛应用。稀土系储氢合金主要包括RE-Ni、RE-Mg-Ni系等。以典型代表LaNi<sub>5</sub>为例,25℃、0.2MPa条件下,储氢量约为1.38%(质量分数),具有活化性好、抗毒化等优

点,但成本高,且吸氢后晶体膨胀约23.5%造成合金粉化。部分研究以混合稀土元素Mm(Ce、Nd、Sm、Er等)取代LaNi<sub>5</sub>中的La形成新型合金,以实现储放氢性能提升和成本降低。锆系储氢合金主要包括Zr-V、Zr-Cr系等,典型代表为ZrMn<sub>2</sub>,储氢量范围为1.8%~2.4%(质量分数)<sup>[4]</sup>。锆系储氢合金具有储氢量较高、耐氧化、循环寿命大等特点,但初期活化困难、氢化产热损失大,目前应用较少。针对上述储氢合金的研究重点依然是采用调整合金化学组成、优化合金组织结构、表面处理改性等方法,提高合金储放氢性能。

### 三、固态储氢技术发展趋势

氢气储运是氢能产业关键环节,整体呈现“低压到高压”“气态到多相态”的发展态势。不同应用场景适用的氢气储运方式有所不同,而提高氢气储运密度、降低储运成本是共同发展目标<sup>[5]</sup>。《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》指出,我国将稳步构建氢能储运体系,推动氢储运技术研发,探索固态等储运方式应用。固态储氢作为氢气储运的重要技术分支在美国、日本及欧盟得到广泛研究。2005—2010年,美国能源部支持多家机构调查研究了400多种材料的潜在储氢能力和应用前景。同时为满足车载储氢系统的应用需求,美国能源部还制定了车载储氢系统的技术路线图,提出了不同阶段的技术目标。但当前文献报道中,尚没有储氢系统能够同时满足所有的技术要求。目前固态储氢技术研究聚焦新型储氢材料、系统装置以及储氢应用场景<sup>[6]</sup>。系统集成优化提升固态储氢整体效率、环保性和经济性,如现有固态储氢材料放氢温度高,可考虑与SOFC电站进行集成设计,充分利用SOFC余热作为储氢材料放氢的热源。应用方面近期以加快拓展固定式储氢应用市场为主,尤其需要关注与可再生能源制氢集成的现场储氢,该场

景有望成为现有固态储氢技术规模化发展的重要突破口。中远期车载固态储氢是重要市场,但目前对标高压储氢和车载储氢应用要求仍有差距,仍需技术攻关快速响应、安全可靠、大容量车载储氢系统。

### 结束语

固态储氢具有体积密度高、安全性好等优势,正成为氢储运技术研发与产业布局热点。本文综述固态储氢技术现状和发展趋势,梳理了主要技术路线和目标,指出技术存在问题和优化提升方向,分析了固态储氢应用场景,并提出未来技术发展及应用相关建议。本文研究结果可为开展固态储氢技术研究及工程示范提供参考借鉴。

### 参考文献

- [1]刘名瑞,王晓霖,李遵照,薛倩,孙进.基于化学吸附机制的固态储氢技术与展望[J].炼油技术与工程,2023,53(11):1-5.
- [2]宋百爽.国外储氢技术发展现状及发展趋势[J].一重技术,2023,(02):61-63.
- [3]卢胤龙,柳星宇,钟怡.固态金属储氢技术在加氢站领域的应用及展望[J].上海煤气,2022,(04):12-15.
- [4]张晓飞,蒋利军,叶建华,武媛方,郭秀梅,李志念,李海文.固态储氢技术的研究进展[J].太阳能学报,2022,43(06):345-354.
- [5]曹军文,覃祥富,耿嘎,张文强,于波.氢气储运技术的发展现状与展望[J].石油学报(石油加工),2021,37(06):1461-1478.
- [6]李飞.轻金属硼氢化物可逆储氢材料的性能研究[J].当代化工研究,2020,(04):36-37.