

储氢方法的研究进展

张 谦 吴路晶 (国华 (江苏) 风电有限公司, 江苏 盐城 224000)

摘 要: 氢是一种可再生和环保的能源, 以高效和安全的方式连接能源生产者和能源消费者, 被认为是替代化石燃料的理想清洁能源载体。氢气可通过多种方式利用可再生能源生产, 其中, 储氢是氢经济的关键。当前, 氢气主要以气态、液态或固态形式储存, 每种形式都有其独特的优势, 然而, 开发安全、高效、经济的储氢方法仍然是实际应用中的一大挑战, 本文简述了气态、液态和固态三种储氢方法的背景、发展现状和未来前景。

关键词: 氢; 储氢; 氢气安全; 清洁能源

1 介绍

氢因其具有高能量密度、环境友好性、无限供应、温室气体零排放、能源效率高等特点, 被认为是最具潜力的能源载体^[1]。由于基础设施不足和成本高昂, 如今氢的使用区域受到限制。

要实现氢能的广泛利用, 高效、低风险的储氢方式必不可少。储存氢气的方法有三种。

氢能储存和运输问题是当前和发展中的问题, 这些在氢经济中发挥着重要作用。随着技术和研究的发展, 这些问题将在未来得到解决。

2 储氢方式

储存氢的目的是安全高效, 随时随地使用。纯氢的体积能量密度低, 重量能量密度高^[2]。氢的贮存有三种方法: 高压气态储氢、液态储氢和固态存氢。

2.1 高压气态储氢

压缩高压氢气是当今最常用的方法之一。根据不同的使用场景, 高压气态储氢容器可分为固定式、车载式和散装式三种。

2.1.1 固定式高压气态储氢容器

目前, 固定式高压气态储氢容器主要有两种, 即: 无缝式储氢容器和多功能分层固定式储氢容器。无缝储氢容器由高强度无缝管制成, 符合各种标准规范, 但这种容器的体积很小。为了满足大存储容量的要求, 需要带有必要阀门和互连管道歧管的多容器组件。由于无缝厚壁管的直径限制, 无缝储氢容器的体积受到限制, 使用更高强度的钢材来提高最大允许工作压力。但随着钢的强度水平和氢压力的增加, 氢的影响变得更加明显, 无缝储氢容器变得更容易发生氢脆。因此, 研究了一种多功能分层固定式储氢容器, 该容器由扁平钢带缠绕圆柱体、两个双层半球形封头、两个加强环、一个支架

和一些喷嘴组成。扁钢带缠绕筒体由薄内壳、分层壳和保护壳组成。无论是气缸长度还是外壳厚度, 尺寸都没有制造限制。因此, 制造具有较高压力的超大型储氢容器是可行的。同时与氢接触的部件采用氢相容性好的材料来解决氢脆问题。理论分析、实验和应用案例证明, 扁钢带缠绕气缸在工作压力下的失效模式始终是泄漏, 而不是意外的整体脆性断裂, 即“只漏, 不爆”, 具有可靠稳定性。此外, 双层磁头和带保护壳的扁钢带筒结构还方便在线安全监控。

2.1.2 车载高压气态储氢容器

车载高压气态储氢罐源于车载氢气供应系统的需求。考虑到目前氢燃料汽车的基准性能、适应氢系统的汽车结构变化、成本等因素, 一般选择带有非金属衬里的 IV 型全包裹容器用于大多数车辆。通常, IV 型容器由无缝的高密度聚乙烯衬里组成, 该衬里用设置在树脂基质中的碳纤维进行外层包裹。于 2000 年开发出 IV 型轻型高压气态储存容器, 最高工作压力为 35MPa, 之后开发出工作压力为 70MPa 的 IV 型储氢容器。IV 型容器为全复合结构, 通常具有较高的重量储存密度。然而, 聚合物衬垫在高压气态存储系统整个生命周期内的氢相容性和耐久性尤为重要, 正在开发具有更高的强度、阻隔性能和耐热性的衬垫。

2.1.3 散装运输高压气态储氢容器

散装运输高压气态储存容器主要是将氢气从产地运送到最终用户或加氢站。通常情况下, 散装气态氢是用管拖车运输的, 管拖车主要由几个无缝的高压气体容器组成。压力通常在 16MPa 和 20MPa 之间, 单程输送的氢气不超过 280kg^[3]。这些管拖车的低载氢能力导致高昂的运输成本。为实现散装运输高压气态储氢的轻量化, 进一步增加单程

量, 经过研究开发了大容量全缠绕高压气态储罐。于 2008 年制造了一种缠绕式高压储氢容器^[4]。该容器在 8.5m^3 (水量) 的体积中, 在 25MPa 的压力下具有 150kg 的氢气容量。目前安装四个容器的组件可以储存约 600kg 的气态氢。调查表明, 通过将工作压力增加到 35MPa, 可以将其储氢量增加到 800kg, 极大的提高了运输高压气态储氢容器的储氢量, 降低了运输成本。

2.2 液态储氢

液态被认为是向氢能源市场大规模运输和储存氢的可行选择^[5]。液体形式存储的氢的密度大于以压缩气体形式存储的氢的密度, 并且每单位体积存储的能量更多。液态氢是概念上最简单的储氢方式, 基于氢气液化所需的极低温度的复杂性和成本高的现状, 促使人们考虑使用其他具有中等储存条件的液体载体。其中特别关注两种载体: 氨和液态有机氢载体。两者都比液态氢具有更温和的存储要求, 使得预计的氢运输和存储成本显著降低, 促进基于这些载体的氢供应链的积极发展。

2.2.1 液态有机氢载体储氢

液态有机氢载体可以储存氢而不会将其他物质结合或释放到大气中或从大气中释放出来, 并且可以在适当的冷凝后通过脱氢产生纯氢。例如, 甲苯吸收氢气形成甲基环己烷, 释放氢气后可返回甲苯循环使用。与甲苯类似的液态有机氢载体是汽油的一种成分, 因此可以使用现有的化学品罐车和基础设施进行运输, 具有在环境温度和压力下进行大规模、长期和长距离储氢、运输的优势。

研究的第一个液态有机氢载体化合物是环状烷烃化合物, 例如环己烷、甲基环己烷和萘烷, 在 300–350℃ 时, 主要使用铂基催化剂脱氢生成相关的芳族化合物。这些简单的材料可以释放高比重的氢气, 其体积氢气密度与 70MPa 氢气相似, 因此其极具吸引力。然而, 高脱氢温度和所需的昂贵催化剂阻碍了它们的商业应用。为了解决此问题, 研究主要集中在通过修饰液态有机氢载体分子来降低脱氢温度以降低反应焓或寻找更活泼、更稳定和储量丰富的脱氢催化剂。

改变脱氢焓的方法主要集中在将杂原子, 特别是氮引入环状结构中。许多取代后的材料已被证明比未取代的具有更好的储氢和释放特性。经研究可采用金属化策略来优化有机化合物的储氢性能, 其方法是用碱金属或碱土金属取代有机化合物的活性氢以形成金属化对应物。结晶锂化胺是通过用氢

化锂球磨伯胺合成的, 表现出温和的吸热脱氢和增强的氢释放选择性。还开发了苯酚钠环己醇盐对, 其脱氢焓变大大低于原始苯酚 – 环己醇对。发现这种焓变与从氧到苯氧化物苯环的电子离域有关。钌是氮取代体系中最活跃的加氢催化剂, 而负载钯已被发现是最活跃的脱氢催化剂。在一些催化脱氢反应中, 没有观察到完全反应, 产生的部分脱氢产物, 限制了可接近的氢含量。在催化剂载体中, 已发现材料可以提高氢化速率, 这可以通过负载在共价三嗪骨架上的钯纳米粒子的活性得到提高来证明。

2.2.2 氨储氢

氨是一种很有前途的储氢液体载体, 具有相对较高的体积能量密度和重量能量密度。基于其全球大规模生产, 为利用现有设施大规模储存 / 运输氢气提供了优势。经过研究利用氨来储氢的成本和效率发现, 从氨中释放氢气并不是一项成熟的技术, 因为它不构成现有氨市场的重要组成部分。过渡金属作为氨分解、氨合成催化剂的催化活性已经进行一定研究。其中, 钌是最活跃的金属, 但使用铁、钴和钼等地球含量丰富的金属也可以实现高性能。由于氨脱氢的吸热性质, 温度也是一个考虑因素, 即使是最活跃的钌基催化剂也需要相对较高的温度 ($> 450^\circ\text{C}$) 才能接近 100% 转化为氢气。为了获得更高的能源效率, 开发在较低的温度 ($< 450^\circ\text{C}$) 下能够完全分解氨以释放纯氢的新型催化剂是非常必要的。

最近, 金属 – 氮 – 氢材料 (主要是轻金属酰胺和酰亚胺) 已被证明可以有效地促进氨分解, 从而实现与负载钌催化剂相当的催化活性。对于这些新的催化剂体系, 已经探索了两条研究途径: 金属酰胺 / 酰亚胺作为单独的催化剂以及与过渡金属及其氮化物的复合材料。金属酰胺和酰亚胺也被报道是新型氨合成途径的一部分。它们被假设为氢化锂和过渡金属 (氮化物) 复合材料中的中介物质, 被认为是双位氨合成催化剂, 打破了氮活化与中间物质结合强度之间的比例关系, 实现了非常高的氨合成活性。这些更温和的氨合成方法很可能使较小规模的合成装置需要更少的资本投资, 并且能够更好地与可变的可再生电力供应相耦合。

2.3 固态储氢

固态氢化物储氢提供了一种安全且紧凑的储氢方法。为解决氢的储存问题, 人们发现钛、铝、镁、钠等金属和它们的合金, 能像海绵吸水一样将氢储存起来, 形成储氢金属, 而且还可以根据需求随时

将氢释放出来,这就是金属氢化物储氢。这样,极大地方便了人们对氢的储存、运送和使用。对固态储氢方法进行了多项研究和实验。固态存储方法可大致分为复合氢化物、金属氢化物、镁基合金和纳米结构材料。

2.3.1 铝酸盐储氢

由于其高容量和相对较低的原材料成本,铝酸盐被认为是最有希望的储氢候选物之一。其中,铝酸锂和铝酸钠作为两种具有代表性的金属铝酸盐引起了广泛关注。在过去的几十年里,人们研究了具有高储氢容量的铝酸锂。然而,较差的可逆性和不令人满意的解吸动力学也限制了其发展的实用性。为了解决这些问题,人们采用了多种方法来提高其储氢性能,包括高能球磨、复合和掺杂催化剂。此外,铝酸钠是研究最深入的铝基氢化物材料,其理论氢容量高,具有优异的可逆性。遗憾的是,铝酸钠的实际有效储氢容量较低,无法满足储氢密度要求。因此,探索和合成具有优异催化性能的活性掺杂剂,对于开发具有高可用氢容量掺杂添加剂的轻质金属铝酸盐至关重要。经研究发现可通过纳米尺度、掺杂催化剂、复合改性等方法提高铝酸锂和铝酸钠的储氢性能。

2.3.2 金属氢化物储氢

硼氢化物具有高储氢能力,可溶于水。硼氢化锂、硼氢化镁、硼氢化钠和硼氢化钙是金属硼氢化物中储氢密度高的氢化物。硼氢化锂在高分解温度和实际条件下不发生可逆反应,因此不适合储氢过程。然而,随着二氧化硅催化剂的加入,其热力学性能得到了改善。通过添加钛和镁作为催化剂,储氢效率得到了提高。硼氢化钠化合物储氢中最重要的问题之一是再生问题。硼氢化钠化合物在储氢中具有重要地位,因此对其研究更加全面、深入。使用镁再生硼氢化钠化合物,经试验表明这是一种简单且经济的方法。将氢化镁的使用与之前的研究进行比较,成本降低了数十倍,硼氢化钠的再生效率达到了68.55%。为了研究硼氢化钠的再生,将镁添加到水解化合物中,最终形成高产率的硼氢化钠,而且极大地降低了原材料成本。因此,在对硼氢化钠的研究中,实现了单级制氢和储氢,原料成本显著降低。

2.3.3 镁基合金储氢

镁基合金是近年来研究用于储氢的一类材料。由于其低成本、丰富、优异的可逆性和高储氢容量而受到广泛关注。然而,镁基材料不利的吸附性能、

高热力学稳定性和缓慢的氢气吸收/解吸动力学限制了它们的实际应用。已经探索了各种方法来提高镁基材料的储氢性能,例如球磨、化学气相沉积、合金化、纳米结构等。氢气压力下的球磨、机械研磨和等离子辅助研磨可以产生高比例的纳米级镁基合金颗粒,从而提高储氢性能。另一方面,随着纳米技术和纳米结构材料的发展,不同镁过渡金属合金的储氢能力,克服了储氢材料的一些局限性。纳米结构材料可以通过增加其孔隙内的表面来储存更多的氢进而提高其储存容量。除了使用制备方法来提高镁基合金的储氢性能外,镁基纳米复合材料也可用于储氢应用。经研究不同氢化物的储氢率大不相同,相同元素不同比例形成的氢化物,储氢能力也大不相同。因此可通过分析不同比例的氢化物形成元素,来提高氢化物的储氢能力。

3 结论

氢是一种无碳替代能源,可用于未来的能源框架,具有环境友好和高能量密度的优点。与其他类型的能源相比,氢能的最大优势在于它可以储存和运输。因此,人们对氢能的储存和运输进行了许多研究。当前,储氢方法一般分为气态、液态和固态储氢,这些方法非常有前景,但在应用之前,仍然需要改进和优化,需要进一步的研究和开发。提高可再生能源的利用效率,提高环境质量,最终实现真正的可持续发展社会。

参考文献:

- [1]Veziroglu TN,Sahin S.21st Century's energy: hydrogen energy system[J].Energy Conversion & Management,2008,49(7):1820-1831.
- [2]Yang J,Sudik A,Wolverton C,et al.High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery[J].Chemical Society Reviews,2010,39(2):656-675.
- [3]Zheng J,Kai F,Liu Z,et al.Risk assessment and control of high pressure hydrogen equipment[J].Acta Energiae Solaris Sinica,2006,27(11):1168-1174.
- [4]Zheng J Y,Liu X X,Xu P,et al.Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies[J].International Journal of Hydrogen Energy,2012(37):1048-1057.
- [5]Sordakis K,Tang C H,Vogt L K,H,et al.Homogeneous catalysis for sustainable hydrogen storage in formic acid and alcohols[J].Chemical Reviews,2018(118):372-433.