



## Views &amp; Comments

## 加快固态储氢技术创新和应用

蒋利军<sup>a,b</sup><sup>a</sup> National Engineering Research Center of Nonferrous Metals Materials and Products for New Energy, GRINM Group Co., Ltd., Beijing 100088, China<sup>b</sup> GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China

## 1. 引言

氢能可储可输，既是氢能的优势所在，又是氢能应用的主要瓶颈。固态储氢可为氢能的高密度、高安全储存提供重要的解决方案。一是固态储氢的体积储氢密度高，在现有的高压气态、液态或固态等储氢方式中，固态储氢具有最高的体积储氢密度。以MgH<sub>2</sub>储氢为例，其体积储氢密度可达106 kg·m<sup>-3</sup>，为标准状态下氢气密度的1191倍，70 MPa高压储氢的2.7倍，液氢的1.5倍。二是固态储氢安全性好，可在常温常压下储氢，储罐易密封，在突发事件下即使发生氢气泄漏，储罐也可自控式地降低氢气泄漏速度和泄漏量，为采取安全措施赢得宝贵时间。

但是当前氢能储运的主流技术仍是高压气态压缩技术，固态储氢仍只在一些特定场合中得到小规模应用，究其原因在于：①固态储氢的综合性能还不能完全满足车载储氢技术的要求。成熟体系的储氢材料（包括稀土系、Ti系和TiV固溶体材料）重量储氢率偏低，其中可逆储氢容量最高的TiV固溶体材料也只有2.6 wt%。一些高容量的轻质储氢材料，如配位氢化物、金属氨基氢化物、金属氨硼烷等尚在开发当中，这些材料虽具有较高的重量储氢率（如氨硼烷重量储氢率可达19.6 wt%），但仍存在着吸放氢温度高、吸放氢速度慢、吸放氢循环性能差等问题。②成本偏高，由于

固态储氢多处于示范应用阶段，储氢材料多处于实验室或中试阶段，制造批量小，成品率偏低，承压容器加工成本高，阀门管道等配件价格高，导致固态储氢系统的成本偏高。

为加快固态储氢在氢能市场的应用，应充分发挥固态储氢高密度高安全的本征优势，提高市场占有率，在实际应用中不断完善技术，开发新材料，开发新技术，实现螺旋式上升，特提出如下建议：①加快拓展固定式储氢应用市场，针对特定细分市场需求，采用较为成熟的固态储氢技术，有效控制系统成本，满足特定市场要求，如分布式供能系统等；②与高压和液体储氢相结合，开发复合储氢技术，如基于镁基储氢材料的复合氢浆、静态压缩高密度储氢一体化装置等，满足运氢和加氢站需求；③面向绿氢供应链，简化供氢流程，降低供氢成本，开发大容量车载储氢系统。

## 2. 加快成熟技术在固定式储氢领域的推广应用

虽然成熟的金属储氢材料重量储氢率偏低，但体积储氢密度高，占地面积小，储存压力低，安全性好，因而非常适合于固定式应用，关键在于找准细分市场，有效控制成本，提高技术经济竞争力。

2012年我们就已开发出了储氢量达40 m<sup>3</sup>的固态储氢系统，并与5 kW燃料电池系统成功耦合，为通信基

站连续供电近17 h。但示范之后却未能得以推广，究其原因主要在于当时市场需求不旺，当年4G替代3G后，其通讯基站用电量较3G显著下降，锂离子电池供电即可满足应用需求，且锂离子电池成本迅速下降，而燃料电池当时售价高达1万元·kW<sup>-1</sup>，与锂离子电池相比，价格明显缺乏竞争力。近两年随着5G的推广，通讯基站用电量大幅度增加，基站电源需求将发生逆转，燃料电池大功率长时间供电优势凸显；同时近两年我国燃料电池技术发展迅速，每千瓦燃料电池售价已降至1699元，使之在基站电源市场的技术经济竞争力快速提升。

与之配套的固态储氢装置应同步发展，以全面满足基站通讯电源的技术经济要求。快速降低储氢成本已成为加快燃料电池备用电源系统商业化应用的当务之急，如将固态储氢成本控制在8000元·kg<sup>-1</sup>左右，则其储能成本完全可与锂离子电池相竞争。

与可再生能源规模制氢相匹配的现场储氢，也应是当下固态储氢成熟技术应用的重要场景。法国McPhy公司开发的McStore镁基固态储氢系统已用于可再生能源规模储能中，我们也已研制出1000 m<sup>3</sup> TiFe固态储氢系统，有望应用于河北沽源风电制氢项目中，作为现场安全紧凑的氢气缓存，并提供6 N高纯氢源，实现高值化利用。能否得到市场认可，关键仍在于系统综合成本与高压储氢相比是否具有竞争力。

### 3. 复合储氢的新尝试

为拓宽金属储氢材料的应用，将固态储氢与高压和液体储氢相结合，开发复合式储氢技术，如静态压缩高密度储氢一体化装置、基于镁基储氢材料的复合氢浆等，这些新技术的发展，有望开辟一片固态储氢应用的新天地。

储氢材料在某一恒定温度下吸放氢时将会出现一吸放氢平台，当温度升高时，其吸放氢平台压力将随之呈指数性增大，利用这一特性，可采用换热介质，实现氢气的静态增压，低温时低压储氢，高温时高压加注，常温储存时，储氢压力低，储氢密度高，安全性好，可缩小储氢罐的占地面积和站内安全间距。为提高储氢罐的放氢快速响应特性，可将固态储氢与高压储氢适当混合，利用高压储氢的快速放氢特性，提高混合储氢系统的快速响应特性。根据这一原理，我们已先后开发出45 MPa和90 MPa静态压缩和高密度储氢一体化装置。

镁的储氢密度高，但放氢温度高，如将其高温加氢

和放氢环节固定于应用终端，运氢处于常温常压状态，则将是一种很好的高密度、高安全性的运氢方式。为提高单车运氢量，需将镁基储氢材料装在一个大罐中，以尽量减轻运氢罐体重量，而将多管束反应器固定在加氢端和应用端。这就需要镁基储氢材料流动起来，为实现流动，我们将镁基储氢材料与有机储氢材料复合，形成氢浆。在此氢浆中，镁基储氢材料粉末和有机液体均是高密度的储氢介质，与此同时，镁基储氢材料还可作为有机液体储氢的催化剂，有机液体储氢材料还可改善镁基储氢材料的传热传质特性，两者相得益彰。初步试验已证明，氢化物对于有机液体储放氢均具有较好的催化作用，可以取代原有的贵金属催化剂，镁基储氢材料在气固液三相界面上仍具有较好的吸放氢性能，这些结果证明了这一构想的可行性。

### 4. 面向绿氢供应链的高容量车载储氢系统

绿氢是氢能应用的初衷，我们应充分利用绿氢特性，构建绿氢供应链，简化供氢流程，降低供氢成本。我们可将可再生能源电解水制氢得到的4 MPa绿氢，直接通入4 MPa纯氢输氢管道，送至低压加氢站中，无需加压，直接充入燃料电池汽车低压固态储氢系统中。低压加氢省掉了高压加氢站中的高压压缩机和高压储罐，从而显著降低了加氢站的装备成本，提高了加氢安全性和可靠性，降低了加氢成本，而这一切均源于低压车载储氢系统的应用。

我们采用TiMn系储氢材料进行了初步探索，合作开发的低压储氢燃料电池9 m公交车，在5 MPa低压加氢条件下，15 min即可加满氢，在满载公交模式下百公里的耗氢量为4.77 kg，17 kg的储氢量可满足一次连续行驶300 km以上的要求，但与高压储氢相比，燃料电池客车百公里的耗氢量仍多0.2~0.3 kg，急需降低储氢系统重量。开发更高容量的储氢材料尤为迫切，我们开发的LiMgBNH材料在150 °C、8 MPa条件下10 min可吸氢5.3%，0.1 MPa下可放出4.1%的氢，以此材料开发的储氢罐与35 MPa高压储氢系统重量储氢率相近。我们的合作伙伴德国KIT Maximilian团队采用这一材料装罐，与高温质子交换膜燃料电池耦合应用，满足了燃料电池的应用要求[1]。最近，北京航空航天大学水江澜等通过氟氨酸不完全蚀刻Mxene，开发了一种高容量的室温储氢材料，在室温和60 bar（1 bar = 10<sup>5</sup> Pa）压力的条件下，可储存8.8 wt%的氢气[2]。这些研究为高容量储

氢材料的应用探索出一条新路径。

面向绿氢供应链的高容量车载储氢系统还有较长的路要走，高温质子交换膜燃料电池的可靠性和经济性尚需验证，高容量储氢材料性能还需继续提高，固态储氢系统的相关标准尚需完善。一旦这些问题得以解决，氢能局面将为之一变。

## References

- [1] Baricco M, Bang M, Fichtner M, Hauback B, Linder M, Luetto C, et al. SSH2S: hydrogen storage in complex hydrides for an auxiliary power unit based on high temperature proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 2017;342:853–60.
- [2] Liu S, Liu J, Liu X, Shang J, Xu L, Yu R, et al. Hydrogen storage in incompletely etched multilayer  $\text{Ti}_2\text{CT}_x$  at room temperature. *Nat Nanotechnol* 2021;16(3): 331–6.