

文章编号: 1000-8241 (2018) 11-1207-06

车载储氢技术研究现状及发展方向

张志芸^{1,2} 张国强^{1,2} 刘艳秋^{1,2} 康启平^{1,2}

1. 北京市氢燃料电池发动机工程技术研究中心; 2. 北京亿华通科技股份有限公司

摘要: 车载储氢技术是研发高效、安全、低成本氢燃料电池车的关键。阐述了高压气态储氢、低温液态储氢、高压低温液态储氢、金属氢化物储氢及有机液体储氢等技术的研究现状, 并对其技术特点进行了分析对比。结果表明: 各储氢技术已在车载储氢系统中得到应用, 其中气态储氢的应用已经商业化, 但各储氢技术尚未完全达到美国能源部对车载储氢系统提出的技术要求, 中国的技术水平与国外仍有差距。车载储氢技术今后将持续向高质量储氢密度、低成本、方便操作等方向发展。(图 3, 表 4, 参 23)

关键词: 氢燃料电池车; 车载储氢技术; 高质量储氢密度; 气态储氢

中图分类号: TE832

文献标识码: A

doi: 10.6047/j.issn.1000-8241.2018.11.002

Research status and development direction of on-board hydrogen storage technologies

ZHANG Zhiyun^{1,2}, ZHANG Guoqiang^{1,2}, LIU Yanqiu^{1,2}, KANG Qiping^{1,2}

1. Beijing Hydrogen Fuel Cell Engine Technology Research Center; 2. Beijing Sinohytec Co. Ltd.

Abstract: On-board hydrogen storage technology is the key to the development of efficient, safe and low-cost hydrogen fuel cell vehicles. In this paper, the research status of various hydrogen storage technologies were illustrated and their technical characteristics were analyzed and compared, including high-pressure gas storage hydrogen, low-temperature liquid hydrogen storage, high-pressure low-temperature liquid hydrogen storage, solid metal-hydride hydrogen storage and liquid organic hydrogen storage. It is indicated that these hydrogen storage technologies have been applied in the on-board hydrogen storage systems, and the application of gas hydrogen storage technology has been commercialized. However, none of these hydrogen storage technologies has fully met the technical requirements of on-board hydrogen storage systems stipulated by the US Department of Energy, and there is still a technical gap between China and foreign countries. The future key studies on the on-board hydrogen storage technologies shall follow the direction of high-quality hydrogen storage density, low cost and convenient operation. (3 Figures, 4 Tables, 23 References)

Key words: hydrogen fuel cell vehicle, on-board hydrogen storage technology, high-quality hydrogen storage density, gas hydrogen storage

随着氢燃料电池车的发展, 氢被视为连接化石能源和可再生能源的重要桥梁^[1]。氢能具有储量丰富、来源广泛、能量密度高、可循环利用、温室气体及污染物零排放等特点, 是公认的清洁能源, 有助于解决能源危机、环境污染及全球变暖等问题^[1-2]。

氢在常温常压下为气态, 密度仅为空气的 7.14%。基于氢燃料电池车必需满足高效、安全、低成本等要求, 车载储氢技术的改进是氢燃料电池车发展的重中

之重。目前, 氢燃料电池车车载储氢技术主要包括高压气态储氢、低温液态储氢、高压低温液态储氢、金属氢化物储氢及有机液体储氢等^[3-6]。衡量储氢技术的性能参数有体积储氢密度、质量储氢密度、充放氢速率、充放氢的可逆性、循环使用寿命及安全性等, 其中质量储氢密度、体积储氢密度及操作温度是主要评价指标^[7-8]。为了达到并超过柴油车的性能要求, 众多研究机构对车载储氢技术提出了新标准, 其中美国能

源部(Department of Energy, DOE)公布的标准最具权威性。DOE 先后提出车载储氢技术研发目标^[8-9],其终极目标必须达到质量储氢密度(即储氢质量分数)为7.5%,体积储氢密度为70 g/L,操作温度为40~60℃。根据DOE 燃料电池车载储氢系统相关要求,对储氢技术的研究现状、特点以及存在的问题进行了分析,并展望了未来的发展方向。

1 研究现状

1.1 高压气态储氢

在车载储氢中,增加内压、减小罐体质量、提高储氢容量是储氢容器的发展方向。高压气态储氢是一种最常见、应用最广泛的储氢方式,其利用气瓶作为储存容器,通过高压压缩方式储存气态氢。目前,高压气态储氢容器主要分为纯钢制金属瓶(I型)、钢制内胆碳纤维缠绕瓶(II型)、铝内胆纤维缠绕瓶(III型)及塑料内胆纤维缠绕瓶(IV型)^[6,10]。由于高压气态储氢容器I型、II型质量储氢密度低、氢脆问题严重,难以满足车载质量储氢密度要求;而III型、IV型瓶由内胆、碳纤维强化树脂层及玻璃纤维强化树脂层组成,明显减少了气瓶质量,提高了单位质量储氢密度^[11]。因此,车载储氢瓶大多使用III型、IV型。

III型瓶以锻压铝合金为内胆,外面包覆碳纤维,使用压力主要有35 MPa、70 MPa两种。中国车载储氢中主要使用35 MPa的III型瓶,70 MPa瓶也已研制成功并小范围应用。2010年,浙江大学成功研制了70 MPa 轻质铝内胆纤维缠绕储氢瓶,解决了高抗疲劳性能的缠绕线形匹配、超薄(0.5 mm)铝内胆成型等关键技术,其单位质量储氢密度达5.7%,实现了铝内胆纤维缠绕储氢瓶的轻量化^[11]。目前,70 MPa III型瓶使用标准GB/T 35544—2017《车用压缩氢气铝内胆碳纤维全缠绕气瓶》已经颁布,并小范围应用于轿车中。

IV型瓶是轻质高压储氢容器的另一个发展方向,美国Quantum公司、Hexagon Lincoln公司、通用汽车公司、日本丰田汽车公司等国外企业,已成功研制多种规格的纤维全缠绕高压储氢瓶,其高压储氢瓶设计制造技术处于世界领先水平^[12]。其中,丰田汽车Mirai的高压储氢瓶即采用IV型瓶(图1),其由3层结构组成:内层为高密度聚合物,中层为耐压的碳纤维缠绕层,表层则是保护气瓶和碳纤维树脂表

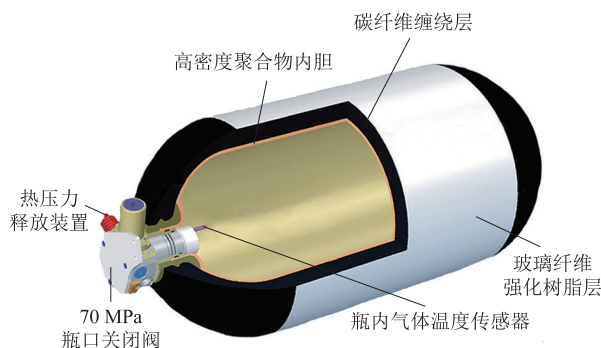


图1 IV型轻质高压气态储氢瓶模型图

面的玻璃纤维强化树脂层。IV型瓶的使用压力为70 MPa,质量储氢密度为5.7%^[13]。

高压气态储氢以气瓶为储存容器,其优点是成本低、能耗少,可以通过减压阀调节氢气释放速度,充气、放气速度快,动态响应好,能在瞬间开关氢气,满足氢燃料电池车车用要求。同时,其工作温度范围较宽,可在常温至零下几十度的环境下正常工作^[3]。高压气态储氢是目前较为成熟的车载储氢技术,但其质量储氢密度还很小,未达到美国能源部制定的发展目标。今后,高压气态储氢还需向着轻量化、高压化、低成本、质量稳定的方向发展。

1.2 低温液态储氢

液氢是一种高能、低温的液态燃料,其沸点为-252.65℃、体积储氢密度为70 g/L,其中密度是气态氢的845倍,是高压气态储氢的数倍。通常,低温液态储氢是将氢气压缩后冷却至-252℃以下,使之液化并存放于绝热真空储存器中^[4]。与高压气态储氢相比,低温液态储氢的质量储氢、体积储氢密度均有大幅度提高^[14]。如果从质量储氢、体积储氢密度角度分析,低温液态储氢是较理想的储氢技术。但是,容器的绝热问题、氢液化能耗是低温液态储氢面临的两大技术难点:①低温液态储氢必须使用特殊的超低温容器,若容器装料和绝热性能差,则容易加快液氢的蒸发损失;②在实际氢液化中,其耗费的能量占总能量的30%。

目前,低温液态储氢已应用于车载系统中,如2000年美国通用公司已在轿车上使用了长度为1 m、直径为0.14 m的液体储罐(图2)^[7,15],其总质量为90 kg,可储氢4.6 kg,质量储氢密度、体积储氢密度分别为5.1%、36.6 g/L。但低温液态储氢技术存在成本高、易挥发、运行过程中安全隐患多等问题,商业化难度大。今后,低温液态储氢还需向着低成本、低挥发、质量稳定的方向发展。

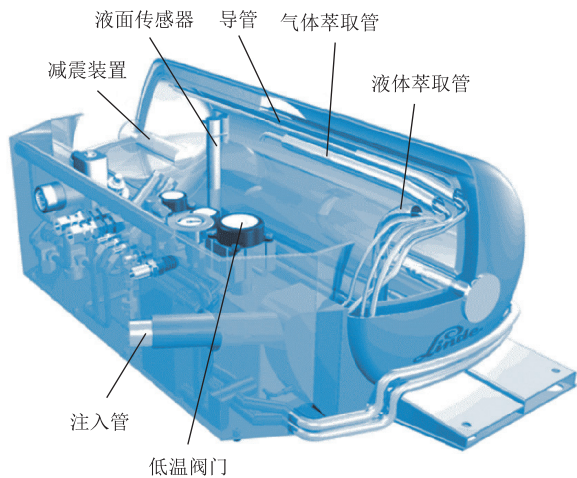


图2 美国通用公司在轿车上使用的低温液态储氢罐模型图

1.3 高压低温液态储氢

高压低温液态储氢是在低温下增加压力的一种储存方式。在高压下，液氢的体积储氢密度随压力升高而增加，如在-252℃下液氢的压力从0.1 MPa增至23.7 MPa后，其体积储氢密度从70 g/L增至87 g/L，质量储氢密度也达到了7.4%。美国加利福尼亚州的劳伦斯利沃莫尔国家实验室研发了新型高压低温液态储氢罐(图3)^[16]，外罐长度为129 cm、直径为58 cm。该储氢罐内衬为铝，外部缠绕碳纤维，外套保护由高反射率的金属化塑料和不锈钢组成，储氢罐和保护套之间为真空状态。现有的低温液态储氢罐仅能维持介质2~4天无挥发，将新研发的高压低温液态储氢罐安装在混合动力车上进行测试，结果表明有效降低了液氢的挥发，可以保持6天无挥发。与常压液态储氢相比，高压低温液态储氢的氢气挥发性小、体积储氢密度更大，但成本、安全性等问题亟需解决。

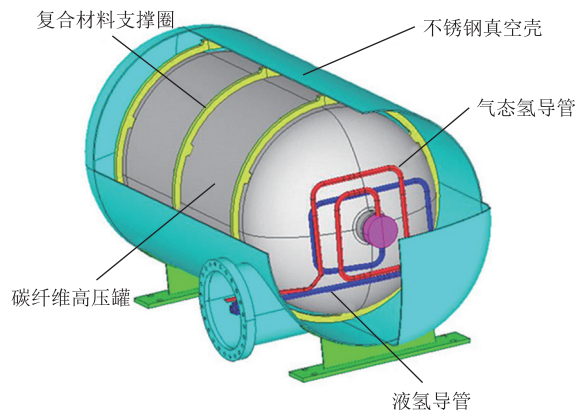


图3 美国劳伦斯利沃莫尔国家实验室研发的新型高压低温液态储氢罐模型图

1.4 金属氢化物储氢

金属氢化物储氢是利用过渡金属或合金与氢反

应，以金属氢化物形式吸附氢，然后加热氢化物释放氢，其反应方程式为^[5]：



式中：M 为过渡金属或合金；ΔQ 为反应热，kJ。

当金属单质作为储氢材料时，能获得较高的质量储氢密度，但释放氢气的温度高，一般超过300℃。为了降低反应温度，目前主要使用LaNi₅、Ml_{0.8}Ca_{0.2}Ni₅、Mg₂Ni、Ti_{0.5}V_{0.5}Mn、FeTi、Mg₂Ni等AB₅、A₂B、AB型合金(表1)^[9,17]，合金储氢材料的操作温度均偏低，质量储氢密度为1%~4.5%。

表1 合金储氢材料的储氢性能

合金	放氢温度 /℃	压力 /MPa	质量储氢密度 %
LaNi ₅	22	0.10	1.37
FeTi	60	0.50	1.89
Mg ₂ Ni	-18	0.10	3.59
CeNi ₄ Zr	20~60	3.20	4.00
CeNi ₄ Cr	20~60	3.10	4.30
LaNi _{4.5} Sn _{0.5}	25	0.75	0.95
Zr _{0.9} Ti _{0.1} Cr _{0.8} Ni _{0.4}	100	0.10	2.00
Ti _{0.5} V _{0.5} Mn	-13	35.00	1.90
Ti _{0.47} V _{0.46} Mn	33	12.00	1.53
Ml _{0.8} Ca _{0.2} Ni ₅	20	30.00	1.60

由于储氢合金具有安全、无污染、可重复利用等优点，已在燃气内燃机汽车、潜艇、小型储氢器及燃料电池车中开发应用^[18]。浙江大学成功开发了燃用氢-汽油混合燃料城市节能公共汽车，其使用的是Ml_{0.8}Ca_{0.2}Ni₅合金储氢材料，在汽油中掺入质量分数为4.5%的氢，使内燃机效率提高14%，节约汽油30%^[17]。日本丰田汽车公司采用储氢合金提供氢的方式，汽车时速高达150 km/h，行驶距离超过300 km^[18]。

虽然金属氢化物储氢在车上已有应用，但与2017年DOE制定的储氢密度标准相比，差距仍较大。将其发展成为商业车载储氢还需进一步提高质量储氢密度，降低分解氢的温度与压力，延长使用寿命等。同时，车载储氢技术不仅与储氢金属材料有关，还与储罐的结构有关，需要解决储罐的体积膨胀、传热、气体流动等问题^[3]。

1.5 有机液体储氢

有机液体储氢材料是利用不饱和有机物液体的加氢和脱氢反应来实现储氢。某些有机物液体可以可逆吸放大量氢，且反应高度可逆、安全稳定、易运

输,可以利用现有加油站加注有机液体^[12]。目前,常用储氢的有机液体包括苯、甲苯、萘、咪唑及四氢基吡啶等(表2)。传统有机物(苯、甲苯、萘)的质量储氢密度为5.0%~7.5%,达到规定标准,但反应压力在1~10 MPa,反应温度为350℃左右,需要贵金属催化剂^[19-21]。可见,有机液体储氢技术操作条件较苛刻,导致该储存技术成本高、寿命短。

表2 不同有机液体储氢材料的储氢特性

有机液体 氢化物	理论质量 储氢密度/%	催化剂	脱氢温度 /℃
苯	7.2	0.5%Pt-0.5%Ca/Al ₂ O ₃	300
甲苯	6.2	10%Pt/AC	298
		0.1%K-0.6%Pt/Al ₂ O ₃	320
萘	7.3	10%Pt/AC	320
		0.8%Pt/Al ₂ O ₃	340
咪唑	6.7	5%Pd/C	170
四氢基吡啶	5.8	10%Pd/SiO ₂	170

传统有机液体氢化物脱氢的温度高、压力高,难以实现低温脱氢,制约了其大规模应用和发展。He等^[20]采用不饱和芳香杂环有机物储氢,其质量、体积储氢密度较高,最重要的是可有效降低加氢和脱氢反应温度,如咪唑和四氢基吡啶的脱氢反应温度为170℃,比传统有机液储氢材料的脱氢温度低(表2)。聚力氢能公司成功开发出一种稠杂环有机分子,将其作为有机液体储氢材料,可逆储氢量达到了5.8%,在160℃下150 min即可实现全部脱氢,在120℃下60 min即可全部加氢,且循环寿命高、可逆性强,其储

存、运输方式与石油相同,80 L稠杂环有机分子液体产生的氢气可供普通车行驶500 km。2017年,中国扬子江汽车与氢阳能源联合开发了一款城市客车,利用有机液体储氢技术,加注30 L的氢油燃料,可行驶200 km。

有机液体储氢技术极具应用前景,其储氢容量高、运输方便安全,可以利用传统的石油基础设施进行运输、加注^[19]。目前,有机液体储氢技术的理论质量储氢密度最接近DOE的目标要求,该技术进一步发展的关键是提高低温下有机液体储氢介质的脱氢速率与效率、催化剂反应性能,改善反应条件,降低脱氢成本。

2 优缺点对比

目前各种储氢技术均已在车载中应用,但是中国的技术水平与国外还存在一定的差距:①国外乘用车已经开始使用质量更轻、成本更低、质量储氢密度更高的IV型瓶,而中国IV型瓶还处于研发阶段^[22],成熟产品只有35 MPa和70 MPa的III型瓶(表3),其中70 MPa的III型瓶在乘用车样车上应用。②中国制造的III型瓶的主要原材料为碳纤维,由于研发起步晚、原材料性能差等原因^[23],国产碳纤维还不能满足车用储氢瓶的要求,主要依赖进口。③国外液氢储罐已在汽车上应用,而中国还未实现^[18]。通用汽车、福特汽车、宝马汽车等都推出了使用车载液氢储罐供氢的概念车,而中国可以自行生产液氢,但尚未将其应用于车载氢系统。

表3 国内外储氢瓶性能参数

国别	生产公司	型号	容积/L	质量/kg	压力/MPa	质量储氢密度/%
国外	Hexagon Lincoln. Inc	IV	64	43.0	70	6.0
	丰田 Mirai 汽车公司	IV	60	42.8	70	5.7
国内	北京天海工业有限公司	III	140	80.0	35	4.2
		III	165	88.0	35	4.2
		III	54	54.0	70	>5.0
	北京科泰克科技有限责任公司	III	140	—	35	4.0
		III	65	—	70	>5.0
	斯林达安科新技术有限公司	III	128	67.0	35	4.0
		III	52	52.0	70	>5.0
	中材科技股份有限公司	III	140	78.0	35	4.0
		III	162	88.0	35	4.0
		III	320	—	35	—

储氢技术各有优缺点(表4)。从技术成熟方面分析,高压气态储氢最成熟、成本最低,是现阶段主要应

用的储氢技术,在行驶里程、行驶速度及加注时间等方面均能与柴汽油车相媲美,但如果对氢燃料电池汽车

表 4 不同车载储氢技术的质量储氢密度及优缺点对比

储氢技术	质量储氢密度%	优点	缺点
高压气态储氢	5.7	技术成熟,成本低	质量储氢密度低
低温液态储氢	5.7	质量储氢密度高	易挥发,成本高
高压低温液态储氢	7.4	质量储氢密度高	成本高,安全性差
金属氢化物储氢	4.5	安全,操作条件易实现	成本高,质量储氢密度低
有机液体储氢	7.2	质量储氢密度高	成本高,操作条件苛刻

有更高要求时,该技术不适用。从质量储氢密度分析,液态储氢、有机液体储氢的质量储氢密度最高,能达到 DOE 的标准,但两种技术均存在成本高等问题,且操作、安全性等较之气态储氢要差。从成本方面分析,液态储氢、金属氢化物储氢及有机液体储氢成本均较高,目前不适合推广。

3 结束语

车载储氢技术取得了快速发展,高压气态储氢、低温液态储氢、高压低温液态储氢、金属氢化物储氢及有机液体储氢已在车载储氢中应用,其中气态储氢技术已经大规模商业化应用。但车载储氢技术仍存在不足,如质量储氢密度低、成本高等问题,尚未完全达到 DOE 对车载储氢系统提出的要求。储氢技术将继续向着 DOE 目标发展,同时,还需不断探索开发新的储氢技术,如碳纳米管、石墨烯、有机骨架材料等纳米材料储氢,将为新能源汽车领域开拓新的局面,为全球的低碳经济做出贡献。

参考文献:

[1] 赵伟刚,罗路,王洪艳. 高比表面积活性炭吸附储氢材料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报,2016,34(5):848-853.

ZHAO W G, LUO L, WANG H Y. Super activated carbons for hydrogen storage by adsorption: A review[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2016, 34(5): 848-853.

[2] 赵永志,蒙波,陈霖新,等. 氢能源的利用现状分析[J]. 化工进展,2015,34(9):3248-3255.

ZHAO Y Z, MENG B, CHEN L X, et al. Utilization status of hydrogen energy[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(9): 3248-3255.

[3] ZHANG Y H, JIA Z C, YUAN Z M, et al. Development and

application of hydrogen storage[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2015, 22(9): 757-770.

[4] ROSS D K. Hydrogen storage: The major technological barrier to the develop of hydrogen fuel cell cars[J]. Vacuum, 2006, 80(10): 1084-1089.

[5] 隋然,白松,龚剑. 氢气储存方法的现状及发展[J]. 舰船防化, 2009(3):52-56.

SUI R, BAI S, GONG J. Status and progress in hydrogen storage technology[J]. Chemical Defence on Ships, 2009(3): 52-56.

[6] HELMOLT R V, EBERLE U. Compressed and liquid hydrogen for fuel cell vehicles[M]. New York: Springer-Verlag, 2014: 245-253.

[7] 高金良,袁泽明,尚宏伟,等. 氢储存技术及其储能应用研究进展[J]. 金属功能材料,2016,23(1):1-11.

GAO J L, YUAN Z M, SHANG H W, et al. Research progress on storage technology and stored energy application of hydrogen[J]. Metallic Functional Materials, 2016, 23(1): 1-11.

[8] US Department of Energy. Targets for onboard hydrogen storage systems for light-duty vehicles[EB/OL]. (2015-01-19)[2018-01-22]. http://energy.gov/sites/prod/files/2015/01/f19/ftc_myrrdd_table_onboard_h2_storage_systems_doe_targets_ldv.pdf.

[9] LEY M, MEGGOUH M, MOURY R, et al. Development of hydrogen storage tank systems based on complex metal hydrides[J]. Materials, 2015, 8(9): 5891.

[10] 杨文刚,李文斌,林松,等. 碳纤维缠绕复合材料储氢气瓶的研制与应用进展[J]. 玻璃钢/复合材料,2015(12):99-104.

YANG W G, LI W B, LIN S, et al. Research and application progress of carbon fiber composite hydrogen storage cylinder[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2015(12): 99-104.

[11] 陈虹港. 70 MPa 复合材料氢气瓶液压疲劳试验装置及压力和温度控制方法研究[D]. 杭州: 浙江大学,2014:5-14.

CHEN H G. Research on hydraulic fatigue test system for 70 MPa composite hydrogen cylinder and control method of

- pressure and temperature[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014: 5-14.
- [12] 张媛媛, 赵静, 鲁锡兰, 等. 有机液体储氢材料的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(9): 2869-2874.
- ZHANG Y Y, ZHAO J, LU X L, et al. Progress in liquid organic hydrogen storage materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(9): 2869-2874.
- [13] 国海证券. 燃料电池正迎来春天——燃料电池行业深度报告[R/OL]. (2016-05-26)[2018-01-22]. <http://data.eastmoney.com/report/20160526/hy, APPH3qb24Lg9Industry.html>.
- Sealand Securities. Fuel cell industry in-depth report: spring is coming[R/OL]. (2016-05-26)[2018-01-22]. <http://data.eastmoney.com/report/20160526/hy, APPH3qb24Lg9Industry.html>.
- [14] WOLF J. Liquid-hydrogen technology for vehicles[J]. MRS Bulletin, 2011, 27(9): 684-687.
- [15] ARNOLD G, WOLF J. Liquid hydrogen for automotive application next generation fuel for FC and ICE vehicles[J]. Cryogenic Engineering, 2005, 40(6): 221-230.
- [16] ACEVES S M, ESPINOSA-LOZA F, LEDESMA-OROZCO E, et al. High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(3): 1219-1226.
- [17] 王新华, 李寿权, 葛红卫, 等. MI-Ca-Ni 系储氢合金的储氢特性及其在氢-汽油混合燃料车中的应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(3): 228-231.
- WANG X H, LI S Q, GE H W, et al. Hydrogen storage properties and application of the alloy MI-Ca-Ni in a hydrogen-gasoline hybrid fuel bus[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30(3): 228-231.
- [18] 孙大林. 车载储氢技术的发展与挑战[J]. 自然杂志, 2011, 33(1): 13-17.
- SUN D L. Development and challenge for on-board hydrogen storage[J]. Chinese Journal of Nature, 2011, 33(1): 13-17.
- [19] BOURANE A, ELANANY M, PHAM T V, et al. An overview of organic liquid phase hydrogen carriers[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(48): 23075-23091.
- [20] HE T, PEI Q, CHEN P. Liquid organic hydrogen carriers[J]. Journal of Energy Chemistry, 2015, 24(5): 587-594.
- [21] PREUSTER P, PAPP C, WASSERSCHIED P. Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): toward a hydrogen-free hydrogen economy[J]. Accounts of chemical research, 2017, 50(1): 74-85.
- [22] 李璐伶, 樊栓狮, 陈秋雄, 等. 储氢技术研究现状及展望[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(4): 586-594.
- LI L L, FAN S S, CHEN Q X, et al. Hydrogen storage technology: current status and prospects[J]. Energy Storage Science and Technology, 2018, 7(4): 586-594.
- [23] 蒋茂川, 范雨娇. 国内碳纤维产业发展浅析及展望[J]. 新材料产业, 2017(8): 38-43.
- JIANG M C, FAN Y J. Analysis and prospect of carbon fiber industry development in China[J]. Advanced Materials Industry, 2017(8): 38-43.
- (收稿日期: 2018-01-23; 修回日期: 2018-09-14; 编辑: 李在蓉)

基金项目: 北京市科技专项课题“首都科技领军人才培养工程”, Z181100006318011。

作者简介: 张志芸, 女, 1984年生, 工程师, 2017年博士毕业于西安交通大学材料科学与工程专业, 现主要从事氢能与燃料电池汽车产业的研究工作。地址: 北京市海淀区西小口路66号中关村东升科技园B-6号楼C座七层, 100192。电话: 18601939903, Email: zhangzhiyun_525@163.com