

加氢站氢压缩机用静态氢压缩材料研究进展

阎有花^{1,2}, 周少雄^{1,2}

(1. 江苏集萃安泰创明先进能源材料研究院有限公司, 江苏 常州 213002)

(2. 创明(韶关)绿色能源材料技术研究院有限公司, 广东 韶关 512000)

摘要: 加氢站是氢能产业建设的关键环节, 氢压缩机是加氢站的核心关键单体设备之一, 高密度安全氢压缩材料是加氢站氢压缩机大规模实用化的基础。本文综述了基于优势资源的高密度 AB_2 型储氢材料研究进展, 指出了平台压高度匹配的静态氢压缩材料, 低于 100 °C 下初级、中级和终极放氢平衡压分别达 25、45 和 85 MPa, 满足长管拖车、III 型瓶乘用车和 IV 型瓶商用车应用需求。高效氢压缩材料的多级压力匹配, 兼容现有加氢系统, 促进加氢站氢压缩机工程化应用。

关键词: 氢压缩机; 金属氢化物; Ti 基 AB_2 型材料; 吸放氢平台压

中图分类号: TG139^{+.7}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)03-0894-08

氢能以其环保性和经济性等优势, 受到世界各国的重视和发展, 加氢站是发展氢能产业必不可少的基础设施。压缩机作为加氢站内的核心设备, 承担了氢气增压的重要作用。金属氢化物 (metal hydride, MH) 化学热压缩原理是利用氢化物的压力-温度特性 (Van't Hoff 方程) 进行工作的。储氢材料在室温和较低压力下吸收氢气形成金属氢化物, 饱和后提高金属氢化物的温度, 则其平衡压力相应提高, 处于高温的氢化物可以释放相应高压的氢气^[1]。

高效的压缩机主要取决于所用储氢材料的特性, 应符合下列要求: (1) 吸氢量大, 可逆性好; (2) 动力学特性好, 吸放氢速度快; (3) 压力平台宽; (4) 滞后小; (5) 压缩比大; (6) 生成热大。开发平台压高度匹配的高压缩比静态氢压缩材料至关重要, 实现氢压缩材料在低于 100 °C 下放氢平衡压分别达 25、45 和 80 MPa, 对应于初级、中级和终极增压需求, 满足长管拖车、III 型瓶乘用车和 IV 型瓶商用车应用需求^[2]。图 1 给出三级氢压缩机示意图^[3], 在 100 °C 下, 初级氢压缩材料作为氢压缩机三级压缩的第 1 级, 通常将氢气由 8 MPa 压缩至 25 MPa; 中级压缩材料作为第 2 级, 通常将氢气由 20 MPa 压缩至 45 MPa; 末级压缩材料作为第 3 级, 通常将氢气由 40 MPa 压缩至 80 MPa。

本文综述了基于资源优势的高密度 AB_2 型储氢材

料研究进展, 指出了平台压高度匹配的静态氢压缩材料, 应用于静态氢压缩机研究进展和展望, 氢压缩材料工程化应用的经济意义和社会意义显著。

1 Ti 基 AB_2 型储氢材料

Ti 基 AB_2 型储氢材料具有储氢容量大、平台压宽和成本低等优势, 受到学术界和产业界关注。 AB_2 型储氢材料是 A 侧和 B 侧密堆积排列形成 Laves 相的金属间化合物, 典型的相结构有 C14 型 (MgZn₂, 六方型)、C15 型 (MgCu₂ 型, 立方型) 和 C36 (MgNi₂ 型, 六方型), AB_5 型和 AB_2 型储氢材料晶格结构如图 2 所示^[4]。Laves 相具有可容纳氢原子的间隙位置, 这一特点使得该类型的储氢材料具有较高的储氢容量, 但缺点是热力学性能较差, 需高温活化才能放氢完全。

Ti 基 AB_2 型储氢材料由 TiCr₂ 和 TiMn₂ 储氢材料发展而来。TiMn₂ 是一种 Laves 相材料, 具有 C14 型 (MgZn₂) 结构。Gamo 等^[5]发现 Ti 含量小于 36at% 的 Ti-Mn 二元合金几乎不吸收氢, 但含 Ti 较多的合金在室温下不经活化处理容易与氢反应。TiCr₂ 具有储氢容量大、吸放氢平台压可调、动力学性能良好和成本低廉等优势。一般来说, 对于 Ti 基 AB_2 材料的改性研究主要为多元合金化, 通过在 A 侧使用 Zr 部分取代 Ti, 在 B 侧使用 Fe、Co、Ni、Cu、V 和 Mo 等过渡金属元

收稿日期: 2023-03-18

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFB1505101); 2021 年常州市工业科技支撑项目 (CE20210043)

作者简介: 阎有花, 女, 1973 年生, 博士, 高级工程师, 江苏集萃安泰创明先进能源材料研究院有限公司, 江苏 常州 213002, 电话: 0519-83999985, E-mail: yanyh@aemcn.com

素部分取代 Cr 或 Mn 来改善材料的储氢性能。过化学计量或改变 AB 侧组元的比例,也能显著改善材料的储氢性能。Johnson 等^[6]研究发现 TiCr_{1.8} 材料储氢量高达 3.6% (质量分数),但吸氢条件极为苛刻,需要在 -78 °C、100 MPa 氢压下保压 6 天才能实现。

1.1 A 侧多元合金化

AB₂ 型 TiCr₂ 基储氢材料 A 侧合金化,主要选用 Zr 元素部分取代 Ti, Zr 原子半径大于 Ti, Zr 部分取代 Ti 使晶胞膨胀,晶格参数和晶胞体积相应地增大。Park^[7]等研究了 Ti_{1-x}Zr_xMn_{0.8}Cr_{1.2} 材料,发现随材料中 Zr 替代 Ti 量增加,吸氢量增大,平台压力降低,放氢平台斜率增加,吸氢量增大归因于 Zr 部分替代 Ti 导致材料中容纳氢的间隙位点增加。由 Lundin 等^[8]发现的“孔洞尺寸效应”可知,晶胞体积增大使材料中可供氢原子容纳的间隙位置增多,氢在材料中输运更容易,同时,与 Ti 相比, Zr 与氢的结合力更大,使材料的平台压降低,储氢量增加。

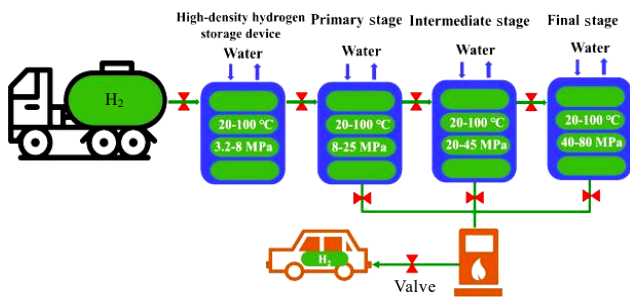


图 1 三级氢压缩机示意图

Fig.1 Schematic diagram of three stage hydrogen compressor^[3]

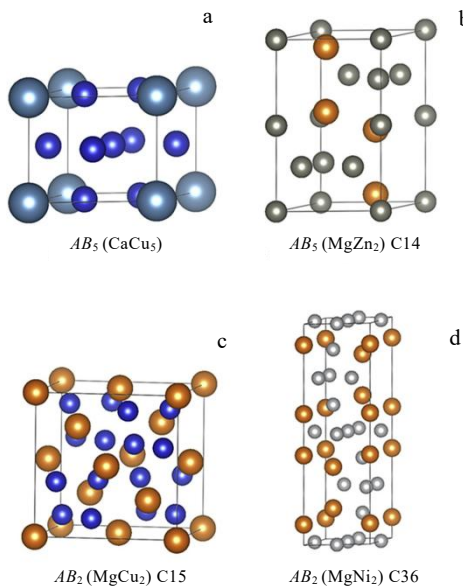


图 2 AB₅ 和 AB₂ 型材料典型的晶格结构

Fig.2 Typical lattice structures of the AB₅ and AB₂ type materials^[4]

Guo 等^[9]研究了 Ti_{1-x}Zr_xMnCr 材料,随材料中 Zr 含量的增加,吸氢/放氢平台压力单调下降,平均焓值 ΔH 线性增大,平均焓值 ΔS 略有下降。Cao 等^[10]对 Ti_{0.87-z}Zr_{0.15+z}Cr_{0.95}Fe_{0.95}V_{0.1}(z=0~0.04) 材料研究结果显示,由于 Zr 的原子半径较大, Ti 被 Zr 部分取代会导致晶胞膨胀,扩大间隙尺寸。随 Zr 含量从 0.15 增加到 0.19, 80 °C 时放氢平台压力从 26.65 MPa 下降到 17.51 MPa。Klyamkim 等^[11]证实 Zr 部分替代 Ti 原子时,材料的平台压力降低,储氢量增加。图 3 给出 Galvis 等^[12]用于三级金属氢化物氢压缩机的 3 种 AB₂ 型化合物 M1: Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{1.33}V_{0.3}, M2: Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.2}Cr_{0.6}V_{0.2} 和 M3: Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.47}Cr_{0.4}V_{0.2}。由图 3 可见,随温度从 23 °C 升高到 80 °C, M1、M2 和 M3 吸放氢平台均升高, Zr 部分替代 Ti 可有效调节吸氢和放氢平台压。

1.2 B 侧多元合金化

1.2.1 Mn 替代

Mn 和 Cr 是 Ti 基 AB₂ 储氢材料中 B 侧最重要的 2 种元素。Mn 单质具有多种相结构, Mn 加入会使材料中产生其他相,而相结构的变化容易导致材料产生缺陷,材料的缺陷是氢化反应中的活性位点,活性位点的存在使活化性能和动力学性能提升,最大储氢量减小,材料吸放氢焓值变化甚微。图 4 给出 Jiang 等^[13]采用密度泛函理论计算和实验相结合的方法研究 TiCr_{2-x}Mn_x(x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) 材料。结果显示 Mn 掺杂的 TiCr₂ 材料具有稳定的 C14 相,随着锰含量增加,放氢平台压增大,ΔH 值降低。Mn 掺杂使四面体间隙体积增大,扩散能垒从 0.20 eV 降低到 0.17 eV,有利于氢原子在氢化物中扩散。但随着氢化物中氢浓度不断增加,四面体受到挤压,氢扩散受到阻碍。在温度 -10、10 和 30 °C 下 Ti_{1+y}Cr_{2-x}Mn_x(y=0, 0.05, x=0.5, 0.75) 材料 PCT 测试结果如图 5 所示^[14],可见通过锰含量的成分调整,可以增加平台压力,改善平台的斜率因子,这与 Chen 等^[15]Mn 部分取代 Cr 对 TiCr_{1.4-x}Mn_xFe_{0.6}(x=0.1, 0.2, 0.3) 材料吸放氢平台压研究结果一致。

1.2.2 Fe、Ni、Co 和 Cu 部分取代

Fe 元素与氢的亲合力较弱,不与氢发生反应,但它能调节其他金属与氢的作用力,调节吸放氢平台压力,从而改善材料的储氢性能。Fe 的原子半径小于 Cr 和 Mn,在 B 侧化学计量不变的前提下,Fe 掺入导致 Ti-Cr-Mn 基材料的晶胞体积变小,吸放氢平台压显著升高,储氢量降低,滞后降低,但 Fe 掺入也会导致材料活化性能降低。李星国课题组^[16]研究了 Ti_{1.02}Cr_{2-x-y}Fe_xMn_y(0.6 ≤ x ≤ 0.75, y=0.25, 0.3) 材料的储氢性能,发现随铁化学计量比增加,晶格参数减小,放氢平台

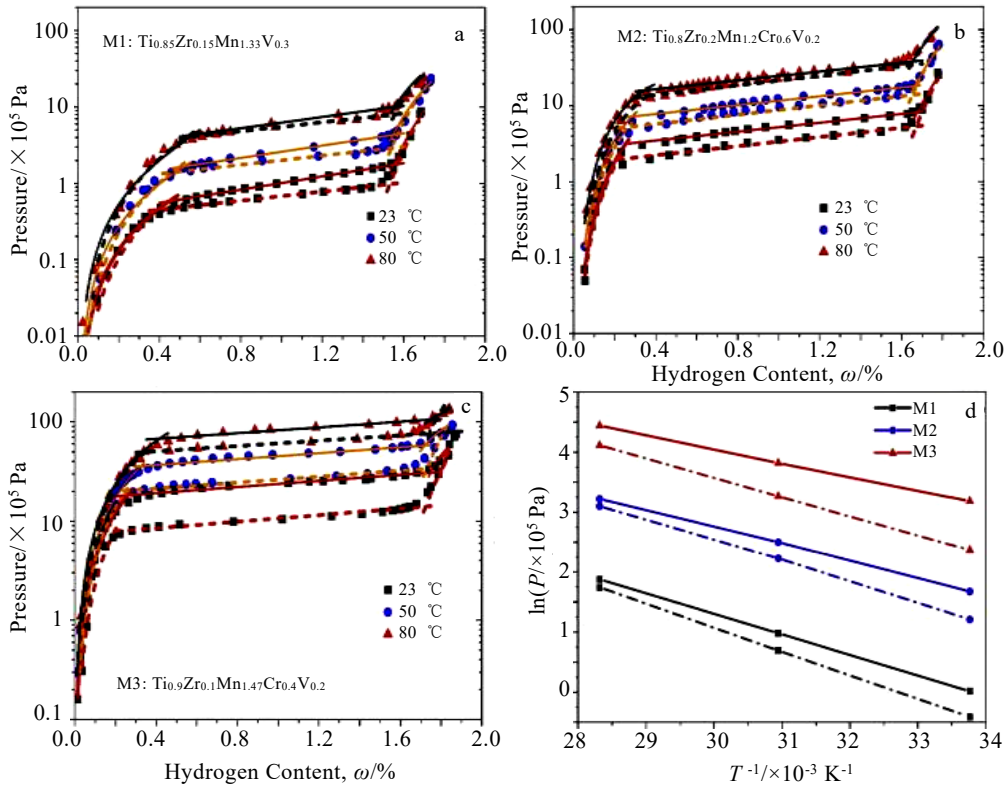


图 3 M1、M2 和 M3 材料热力学性质

Fig.3 Thermodynamic properties of M1 (a), M2 (b) and M3 (c) materials; Van't Hoff plots for absorption (solid line) and desorption (dash line) (d)^[12]

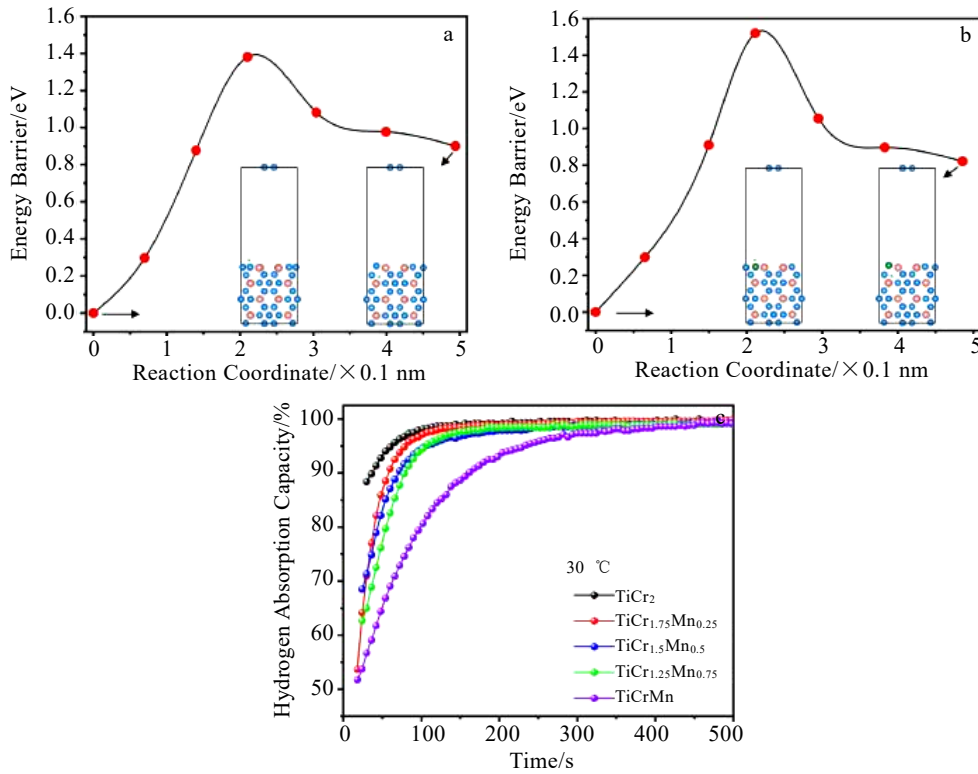


图 4 密度泛函理论计算结果

Fig.4 Density functional theory calculation results of the diffusion barrier of H atom from the surface to $TiCr_2$ block (a) and $TiCr_{2-x}Mn_x$ block (b); normalized isothermal hydrogen absorption curves of $TiCr_{2-x}Mn_x$ alloy at 30 °C (c) ^[13]

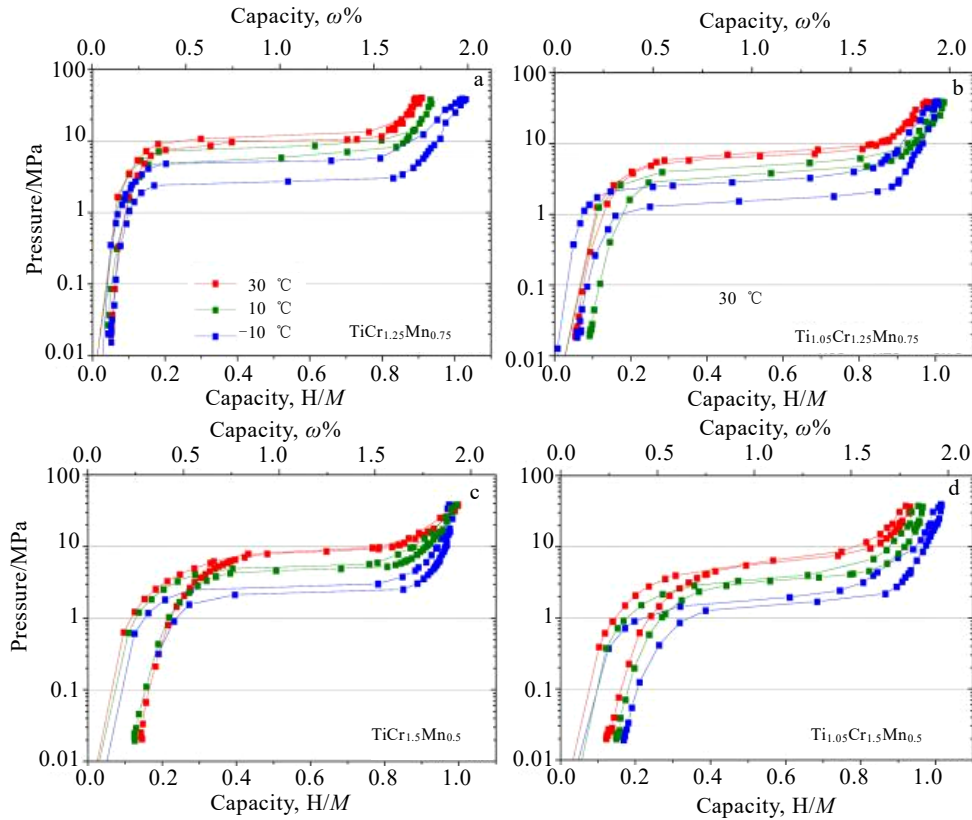


图 5 在-10、10 和 30 °C 下 $Ti_{1+y}Cr_{2-x}Mn_x$ ($y=0, 0.05; x=0.5, 0.75$) 材料的 PCT 曲线

Fig.5 PCT curves of $Ti_{1+y}Cr_{2-x}Mn_x$ ($y=0, 0.05; x=0.5, 0.75$) alloy at the temperature of -10, 10 and 30 °C^[14]

压力增大。 $Ti_{1.02}Cr_{1.0}Fe_{0.75}Mn_{0.25}$ 材料具有较好的放氢平台斜率因子, -40 °C 可逆储氢容量保持在 1.55% (质量分数), 焓值 ΔH_d 为 14 kJ/molH₂。

在 $TiCr_2$ 材料中, Ni、Co、Cu 可被用来部分取代 Cr 以改善储氢材料的性能。Cu 在 $TiCr_2$ 基材料中不能与氢直接发生反应, Cu 在材料中主要作用是改善材料吸放氢平台性能, Cu 能使平台区域变宽, 改善平台倾斜, 同时会使平台压升高。这主要归因于 Cu 较大的原子半径会使材料晶胞膨胀, 导致晶格结构出现畸变或缺陷, 为氢在材料中的运输提供额外的通道。Young 等^[17] 研究表明, 随铜加入, 粉碎速率提高, 活化变得容易。表面积和电荷转移电阻之间达到最优平衡, 对于 C14 为主相 AB_2 材料的低温用途, 添加 1at% Cu 为宜。Liu 等^[18] 研究了 $Ti_{0.5}Zr_{0.5}(Mn_{0.5}Cr_{0.5})_{2-x}Ni_x$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 1.4$) 材料氢化行为和微观结构, 发现 Ni 替代量在 $x=0\sim 1.0$ 范围内, Ni 可进入金属间化合物, 保持 C14 Laves 结构; x 在 1.0~1.4 范围内, 保持 C15 Laves 结构, 所有粉末在 40 °C 和 1.0 MPa 的氢压下均能活化。Peng 等^[19] 研究了室温下 $(Ti_{0.85}Zr_{0.15})_{1.05}Mn_{1.2}Cr_{0.6}V_{0.1}M_{0.1}$ ($M=Ni, Fe$) 材料的储氢性能, 表明在 Ni、Fe 和 Co 部分替代 Cr, 真空条件下, 在 25 °C 和 4 MPa 氢压力, 1 次吸放氢循环材料即可活化。

$TiCr_2$ 基材料抗 CO₂ 毒化与添加元素有关。Hanada^[20] 研究 CO₂ 对 $Ti_{0.515}Zr_{0.485}Mn_{1.2}Cr_{0.8}$, $Ti_{0.515}Zr_{0.485}Mn_{1.2}Cr_{0.8}Fe_{0.1}$, $Ti_{0.515}Zr_{0.485}Mn_{1.2}Cr_{0.8}Co_{0.1}$ 和 $Ti_{0.515}Zr_{0.485}Mn_{1.2}Cr_{0.8}Ni_{0.1}$ 材料吸氢性能的影响, 如图 6 所示。图 6 给出 AB_2 、 AB_2 -Fe、 AB_2 -Co 和 AB_2 -Ni 在 20 °C 下的第 1、第 2 和第 3 循环吸氢特性^[20], 在 AB_2 材料表面, CO₂ 分解为 CO 和 O, 然后氧原子与 AB_2 材料发生反应。 AB_2 材料中的添加元素可控制着 CO₂ 耐受性, 铁添加具有最高的 CO₂ 耐受性, 铁和钴的添加提高了吸氢性能对 CO₂ 中毒的耐受性, 镍元素降低了材料的 CO₂ 耐受性。

1.2.3 稀土元素部分取代

稀土元素具有极强化学活性, 在储氢材料中加入适量的稀土元素即可显著改善材料的活化性能。研究发现在 $TiCr_3V_{16}Ce_x$ 材料中 Ce 掺杂可降低活化温度, 随 Ce 掺杂量的增加, 脱氢速率增加^[21] (图 7)。Liu 等^[22] 为改善 AB_2 材料在气固反应中的活化特性, 添加少量 La 或 Ce, 制备了 $Ti_{1-0.5x}Zr_{1-0.5x}(LaCe)_xMn_{0.8}Cr_{0.8}Ni_{0.4}$ ($x=0.0\sim 0.05$) 材料, La 或 Ce 掺杂形成的 La 或 Ce 富集的第二相均匀分布在原 AB_2 相的晶界和颗粒表面, 显著改善活化性能。

Yao 等^[23] 采用感应悬浮熔炼法制备了掺杂稀土 (RE) 的 $Ti_{1.02}Cr_{1.1}Mn_{0.3}Fe_{0.6}RE_{0.03}$ ($RE=La, Ce, Ho$) 材料, 如图 8 所示。

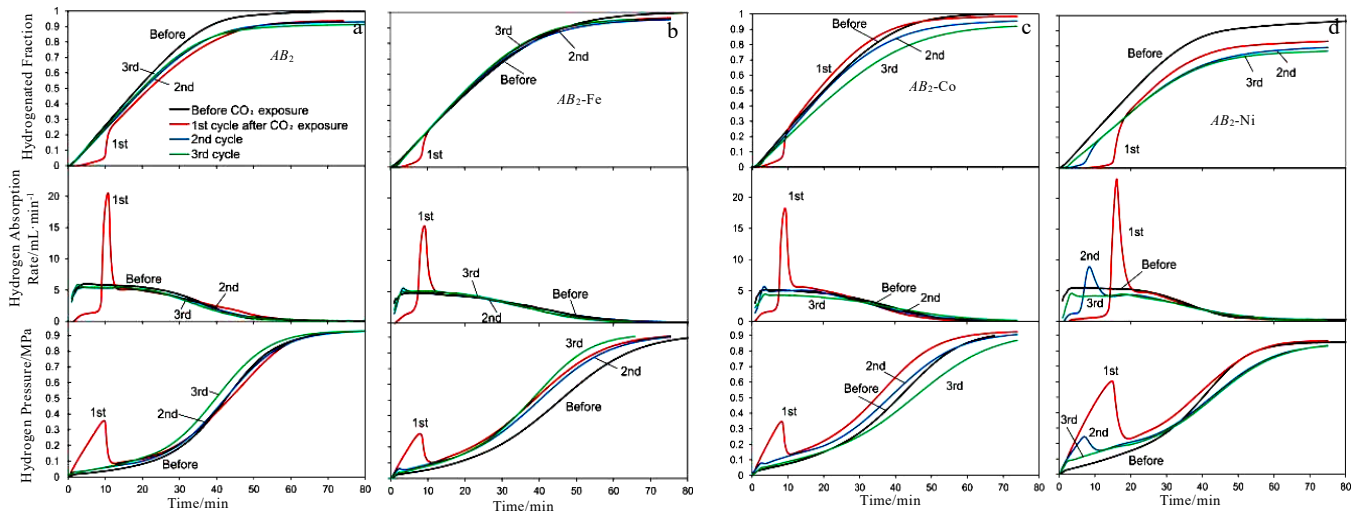


图 6 AB_2 、 AB_2 -Fe、 AB_2 -Co、 AB_2 -Ni 在 20 °C 下的第 1、第 2 和第 3 循环吸氢特性

Fig.6 Hydrogen absorption characteristics of the first, second and third cycles of AB_2 (a), AB_2 -Fe (b), AB_2 -Co (c), and AB_2 -Ni (d) at 20 °C^[20]

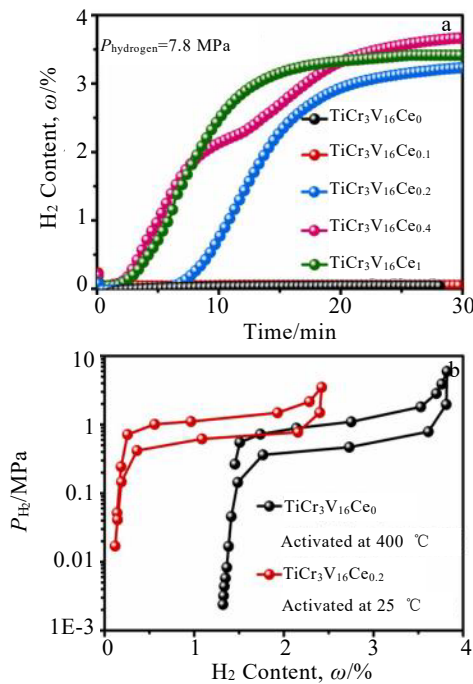


图 7 $TiCr_3V_{16}Ce_x$ 材料在 7.8 MPa 氢压下吸氢动力学曲线及 $TiCr_3V_{16}Ce_0$ 和 $TiCr_3V_{16}Ce_{0.2}$ 材料 PCT 曲线

Fig.7 Hydrogen absorption kinetics of $TiCr_3V_{16}Ce_x$ alloy at hydrogen pressure of 7.8 MPa (a); PCT curves of $TiCr_3V_{16}Ce_0$ and $TiCr_3V_{16}Ce_{0.2}$ alloys (b)^[21]

稀土掺杂后, $Ti_{1.02}Cr_{1.1}Mn_{0.3}Fe_{0.6}RE_{0.03}$ 材料的活化行为明显改善, 储氢容量增加, 放氢平台压降低。 $Ti_{1.02}Cr_{1.1}Mn_{0.3}Fe_{0.6}La_{0.03}$ 材料综合性能最好, 可在室温下完全活化。Wu 等^[24]通过研究提出了稀土元素对材料的活化性能有作用, 对平台性能、动力学性能等影响不大。

1.3 非化学计量对储氢材料性能影响

在 $TiCr_2$ 基材料中, A 侧和 B 侧非化学计量对材料结构影响不同, 造成的性能变化也不尽相同。 A 侧元素的过计量能显著提高材料的吸氢量, 改善材料的活化性, 过量的 B 侧原子会进入 A 侧, 形成反位置缺陷^[25]。Osumi 等^[26]发现随着 Ti 的过化学计量增大, 材料活化性能提高, 可逆储氢量降低。Chen 等^[27]采用感应悬浮熔炼法制备了高放氢平台压力 $Ti_{1+x}Cr_{1.2}Mn_{0.2}Fe_{0.6}$ ($x=0.02, 0.05, 0.1$) 材料, 结果表明, 过化学计量比 $Ti_{1+x}Cr_{1.2}Mn_{0.2}Fe_{0.6}$ ($x=0.02, 0.05, 0.1$) 材料具有较大的储氢容量和较低的放氢平台压, $Ti_{1.02}Cr_{1.2}Mn_{0.2}Fe_{0.6}$ 综合储氢性能最优, 318 K 放氢平台压为 37.69 MPa, 储氢容量 1.61% (质量分数), 放氢焓值 ΔH_d 为 16.67 kJ/mol H_2 。汪洋等^[28]在研究 $Ti_{1+x}Cr_xMn$ 材料时发现, A 侧 Ti 过计量显著提高了活化性能, 材料吸放氢平台降低, 平台滞后因子减小。Kandavel 等^[29]发现随着材料中 A/B 降低, 材料的晶胞体积收缩, 导致吸放氢平台压力提高。Bobet 等^[30]研究发现, 若材料 AB 侧的实际计量比标准化学计量稍低, 材料的储氢量较高, 活化性能更好, 归因于 AB 侧比例改变导致材料晶格结构发生改变, 从而影响了材料的储氢性能。

2 氢压缩材料

2.1 氢压缩储氢材料

储氢材料在室温和较低压力下吸收氢形成金属氢化物, 饱和后提高金属氢化物的温度, 则其平衡压力相应提高, 因此处于高温的氢化物可以释放相应高压的氢

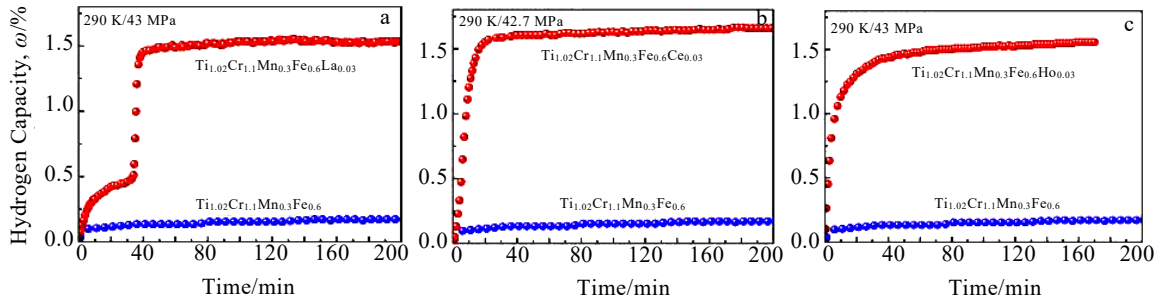


图8 Ti_{1.02}Cr_{1.1}Mn_{0.3}Fe_{0.6} 和 Ti_{1.02}Cr_{1.1}Mn_{0.3}Fe_{0.6}RE_{0.03} 材料的第一吸氢曲线

Fig.8 First hydrogen absorption curves of Ti_{1.02}Cr_{1.1}Mn_{0.3}Fe_{0.6} and Ti_{1.02}Cr_{1.1}Mn_{0.3}Fe_{0.6}RE_{0.03} alloys: (a) RE=La, (b) RE=Ce, and (c) RE=Ho [23]

气, 这就是金属氢化物的化学热压缩原理^[31]。图9给出不同温度氢化物形成化合物的PCT曲线($T_L < T_H < T_x$), 图9b给出相应的Van't Hoff曲线, C_p 表示压缩系数^[14]。由图9可知, 在低温 T_L 、低压 P_L 下, 储氢材料首先吸收高体密度的氢气形成金属氢化物MH; 吸收热量, 在高温 T_H 、高压 P_H 下氢气放氢; 冷却过程, 在 T_L 氢气被供应到MH压缩机处于低压 P_L , 使得金属M返回至其完全氢化状态。MH材料的周期性冷却/加热导致周期性低压氢吸收/高压氢释放。

图10为两级氢压缩机示意图^[32]。Piao等^[33]研究金属氢化物氢压缩机用低成本无钒Ti-Zr-Cr-Mn-Fe材料, 发现Ti_{0.95}Zr_{0.07}Cr_{1.3}Mn_{0.3}Fe_{0.4}具有最优综合性能, 10 °C吸氢平台压力5.74 MPa, 80 °C放氢平台压26.97 MPa, 适用于20 MPa级工作压力的金属氢化物氢压缩机用储氢材料, 具有快速响应特性和高循环稳定性。Li等^[3]采用正交分析法研究了氢压缩机用Ti-Zr-Cr-Fe材料, 优选为(Ti_{0.85}Zr_{0.15})_{1.05}Cr_{1.1}Fe_{0.9}材料, 最大和可

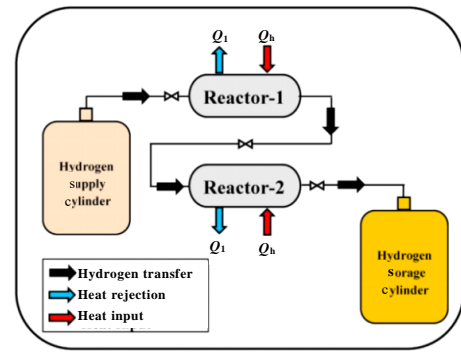


图10 两级氢压缩机示意图

Fig.10 Schematic diagram of the two-stage hydrogen compressor^[32]

逆储存容量分别为1.75%和1.40% (质量分数), 25 °C吸氢平台压是16.3 MPa, 在90 °C时, 根据Van't Hoff方程得出的放氢平台压力为45.5 MPa, 适合于中级氢压缩机用储氢材料。

王新华等^[34]采用Ti_{0.95}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.7}V_{0.2}和Ti_{0.95}Zr_{0.07}-Cr_{1.4}Mn_{0.4}Fe_{0.1}Cu_{0.1}分别作为两级热驱动化学氢压缩器的低压级和高压级材料, 以水为热交换介质可将压力2.5 MPa氢气压缩到40 MPa。Charbonnier等^[35]研究表明, 在30 °C时, Ti_{0.83}V_{0.08}Nb_{0.25}Mn_{1.17}Ni_{0.60}-Al_{0.07}化合物在24.2 MPa时吸收氢, 在80 °C释放氢压达41.8 MPa, 压力增加17.6 MPa。Van't Hoff曲线显示, 如果氢化物被加热到124 °C, 它将以80 MPa的氢压力释放氢气, 媲美商业化MH压缩机。Gupta等^[36]提出了一种新型多级吸附氢气压缩机, 分析了以La_{0.9}C_{0.1}Ni₅、Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5}、MmNi₅和TiCrMn为吸附剂, 在0.95 MPa/25 °C供氢压力下, 从第一阶段开始到第4阶段结束的最大氢压缩比为257, 25 °C吸氢压力0.27 MPa, 80 °C放氢压力达69.5 MPa。Peng等^[37]采用正交试验优化获得85 MPa级氢压缩材

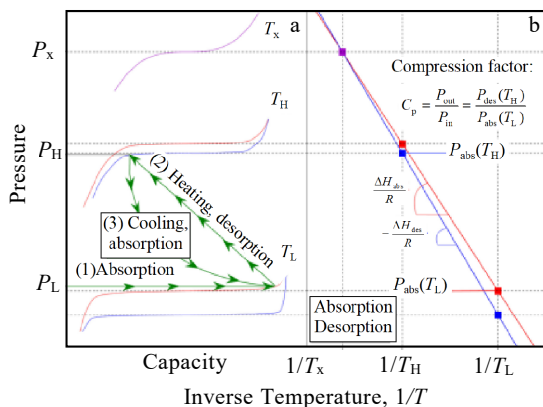


图9 PCT和Van't Hoff曲线

Fig.9 PCT curves of hydride forming compounds at different temperatures ($T_L < T_H < T_x$) (a); corresponding Van't Hoff curves (hydrogen absorption-red, hydrogen release-blue) (b) [14]

料, 优选地 $Ti_{1.08}Cr_{1.3}Mn_{0.2}Fe_{0.5}$ 具有最佳氢压缩性能, 在 20 °C 吸氢压力和 90 °C 放氢压力分别为 (14.00 ± 0.52) MPa 和 (89.19 ± 3.21) MPa, 作为末级储氢材料具有实用化潜力。

2.2 氢压缩材料应用实例

在 20 世纪 80 年代中期, 萨瓦那河发电厂 (Savannah river site, SRS) 的氚设施, 将氢同位素压缩到 62 MPa。采用三级金属氢化物压缩机, 初级压缩材料 $LaNi_{4.5}Al_{0.5}$ 氢压升高至 1.4 MPa, 中级压缩材料 $LaNi_{4.9}Al_{0.1}$ 氢压升高至 20 MPa, 末级压缩材料 $TiCr_{1.8}$ 氢压升高至 62 MPa。使用超过 20 年时间里提供了安全可靠的运行^[38]。Lototsky 等^[39]报道了二级金属氢压缩机, 初级压缩材料 AB_5 氢压升高至 6 MPa, 中级压缩材料 AB_2 氢压升高至 20 MPa, 压缩机在 20~150 °C 的温度范围内工作, 氢压缩量为 1~20 MPa, 平均产能达到 1 m³/h。

Li 等^[40]发现 $La_{0.35}Ce_{0.45}Ca_{0.2}Ni_{4.95}Al_{0.05}$ 在 25 °C 吸氢平台压 1.91 MPa/150 °C 放氢平台压达 41.2 MPa, $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Cr_{0.95}Fe_{0.95}V_{0.1}$ 合金 25 °C 吸氢平台压 8.9 MPa, 150 °C 放氢平台压达 84.5 MPa。利用已开发合金, 设计并制造了 70 MPa 级氢压缩机, 以温度为 150 °C 的油为热源, 压力为 5 MPa 的氢气为原料气, 可生产压力为 70 MPa 氢气, 压缩机的氢气流量达到 34.6 L/min。2022 年 12 月, 有研工程院牵头承担的国家重点研发计划项目加氢站用固态储供氢技术 (项目编号 2019YFB1505101), 开发了供氢压力稳定、流量稳定、多级压力匹配多级氢压缩材料, 突破了具有高储氢密度和高动态响应特性的静态氢压缩机的设计、制造及安全评价等技术难题。创新性采用多级氢压缩材料应用于新型列管式氢压缩机, 在广东省广州市、四川省德阳市实现了 35 和 70 MPa 级加氢站示范应用。

3 结果与展望

满足氢能产业链中加氢站重大需求, 本文综述了加氢站氢压缩机用静态氢压缩材料研究进展。主要结果如下:

1) 高密度安全储氢技术和氢压缩材料是实现氢能大规模利用的重要支撑。创制基于资源优势的高密度氢压缩材料是氢压缩机推广应用的核心。

2) Ti 基 AB_2 型材料的改性主要为多元合金化, 采用 A 侧 Zr 部分取代 Ti, B 侧 Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 等部分取代 Cr 或过化学计量等实现材料热力学和动力学双调控以及抗 CO₂ 毒化能力。掺杂适量的稀土元素可改善材料的活化性能。

3) 高效氢压缩材料的多级压力匹配, 应用于新型

列管式氢压缩机, 实现 35 MPa 和 70 MPa 级加氢站示范应用, 拓展在加氢站领域固态储氢应用场景。

金属氢化物储氢材料高密度高安全的优势明显, 随着氢能产业链完善, 氢压缩材料在实际应用中不断创新, 助推氢能行业加氢站用氢压缩机发展。展望如下:

1) 开发高储氢容量、高压比、高效率 and 抗毒性新型 AB_2 型储氢材料是氢压缩机广泛实用化的基础。氢压缩材料的原材料成本及资源优势性对于该技术的广泛应用至关重要。

2) 初级、中级和末级氢压缩材料需要平台压匹配, 具有可逆吸放能力, 最小的膨胀和热容等实际应用需求。MH 氢压缩机推广应用取决于制造成本, 利用工业废热可降低其运营成本。

3) 氢压缩机未来发展聚焦于低压压缩步骤、快速氢交换动力学、有效的传热传质、低瞬态热损失和长时间稳定运行。随金属氢化物氢压缩机日益发展创新, 有望成为加氢装置的“心脏”。

参考文献 References

- [1] Lototsky M V, Yartys V A, Pollet B G *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39: 5818
- [2] Peng Z Y, Li Q, Sun J Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 891-890: 161791
- [3] Li Q, Peng Z Y, Jiang W B *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 889: 161629
- [4] Liu W, Webb C J, Gray E *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41: 3485
- [5] Gamo T, Moriwaki Y, Yanagihara N *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 1985, 10(1): 39
- [6] Johnson J R. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1980, 73(2): 345
- [7] Park J G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 325(1-2): 293
- [8] Lundin C E, Lynch F E, Magee C B. *Journal of the Less-Common Metals*[J], 1977, 56(1): 19
- [9] Guo X M, Wu E D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 455(1-2): 191
- [10] Cao Z M, Zhou P P, Xiao X Z *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46 (41): 21580
- [11] Klyamkin S N, Kovriga A Y, Verbetsky V N. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 1999, 24(2-3): 149
- [12] Galvis E A R, Leardini F, Ares J R *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(13): 6666
- [13] Jiang W B, He C C, Yang X B *et al.* *Renewable Energy*[J], 2022, 197: 564
- [14] Charbonnier V, Enoki V H, Asano K *et al.* *International*

- Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(73): 36369
- [15] Chen Z W, Xiao X Z, Chen L X *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(29): 12803
- [16] Li J G, Jiang X J, Li G L *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44: 15087
- [17] Young K, Ouchi T, Huang B *et al. Journal of Power Sources*[J], 2012, 204: 205
- [18] Liu F J, Sud S, Sandrock G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1996, 232: 232
- [19] Liu P, Xie X B, Xu L *et al. Progress in Natural Science-Materials International*[J], 2017, 27: 652
- [20] Hanada N, Asada H, Nakagawa T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 705: 507
- [21] Xue X Y, Ma C M, Liu Y R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 934: 167947
- [22] Liu F J, Kitayama K, Suda S. *Vacuum*[J], 1996, 47(6-8): 903
- [23] Yao Z D, Liu L X, Xiao X Z *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 731: 524
- [24] Wu C L, Yan Y G, Chen Y G *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2008, 33(1): 93
- [25] Li Shuo(李硕). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2018
- [26] Osumi Y, Suzuki H, Kato A *et al. Journal of the Less Common Metals*[J], 1983, 89(1): 257
- [27] Chen Z W, Xiao X Z, Chen L X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 585: 307
- [28] Wang Yang(汪洋), Zhang Yan(张琰), Wang Xinhua(王新华) *et al. Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 2006, 42(6): 641
- [29] Kandavel M, Ramaprabhu S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 381(1-2): 140
- [30] Bobet J L, Chevalier B, Darriet B. *Intermetallics*[J], 2000, 8(4): 359
- [31] Lototsky M, Klochko Y, Davids M W *et al. Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(4): 10514
- [32] Sharma V K, Satheesh A, Kumar E A. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(33): 17282
- [33] Piao M Y, Xiao X Z, Cao Z M *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2023, 297: 127407
- [34] Wang Xinhua(王新华), Chen Rugan(陈如柑), Li Shouquan(李寿权) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(12): 2216
- [35] Charbonnier V, Enoki H, Asano K *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2022, 47(75): 32252
- [36] Gupta S, Sharma V K. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46: 1056
- [37] Peng Z Y, Li Q, Sun J Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 891: 161791
- [38] Heung L K. *Trans Fusion Technol*[J], 1995, 27: 85
- [39] Lototsky M, Klochko Y, Linkov V *et al. Energy Procedia* [J], 2012, 29: 347
- [40] Li H, Wang X H, Dong Z H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 502: 503

Research Progress of Static Hydrogen Compression Materials for Hydrogen Compressor in Hydrogen Refueling Station

Yan Youhua^{1,2}, Zhou Shaoxiong^{1,2}

(1. Jiangsu JITRI Advanced Energy & Materials Research Institute Co., Ltd, Changzhou 213002, China)

(2. Charmming (Shaoguan) Green Energy Materials Technology Research Institute Co., Ltd, Shaoguan 512000, China)

Abstract: Hydrogen refueling station is the key links in the hydrogen energy industry chain. The hydrogen compressor is one of the central monomer equipment in the hydrogen refueling station, and the high-density safe hydrogen compression material is the foundation of the hydrogen compressor for the large-scale application. This paper summarizes the research progress of the AB_2 type hydrogen storage materials based on the resource advantages, and describes the static hydrogen compression materials with highly matching plateau pressure. Below 100 °C, the hydrogen plateau pressure of the primary, intermediate, and ultimate states reaches 25, 45, and 85 MPa, respectively, meeting the application requirements of long-tube trailers, III type bottle passenger cars, and IV type bottle commercial vehicles. The multi-level pressure matching of high-efficiency hydrogen compression materials is compatible with existing hydrogenation systems, promoting the engineering application of hydrogen compressors in the hydrogen refueling station.

Key words: hydrogen compressor; metal hydride; Ti-based AB_2 type material; hydrogen absorption and desorption platform pressure

Corresponding author: Yan Youhua, Ph. D., Senior Engineer, Jiangsu JITRI Advanced Energy & Materials Research Institute Co., Ltd, Changzhou 213002, P. R. China, Tel: 0086-519-8399998, E-mail: yanyh@aemcn.com