|  |
| --- |
| **如何把氢储存起来？** |
|  |
| 氢能体系主要包括氢的生产、储存和运输、应用三个环节。而氢能的储存是关键，也  是目前氢能应用的主要技术障碍。大家知道，所有元素中氢的重量最轻，在标准状态下，它的  密度为0.0899g/L，为水的密度的万分之一。在-252.7℃时，可以为液体，密度70g/L，仅为  水的十五分之一。所以氢气可以储存，但是很难高密度的储存。  液氢和液化天然气在大的储罐中储存时都存在热分层问题。即储罐底部液体承受来自上  不的压力而使沸点略高于上部，上部液氢由于少量挥发而始终保持极低温度。静置后，液体下  “热”上“冷”的两层。上层因冷而密度大，蒸气压较低；反之底层因热而密度小，蒸气压较  高。显然这是一个不稳定状态，稍有扰动，上下两层就会翻动，如果略热而蒸汽压较高的底层翻  到上部，就会发生液氢爆沸，产生大体积氢气，使储罐爆破。为防止事故的发生，大的储罐都备  有缓慢的搅拌装置以阻止热分层。如果在液氢中加入胶凝剂，进一步降温就会生成液氢和固体氢  的混合物（即胶氢），含有50%固体氢的胶氢的温度为13.8K，密度为81.5kg/m³。我国已经可以  自行生产液氢，并成功的用于航天航空事业。  液氢方式储运的最大优点是质量储氢密度高（按目前的技术可以大于5%），存在的问题是  液氢蒸发损失和成本问题。  **固体氢储存:**研究发现，某些金属具有很强的捕捉氢的能力，在一定的温度和压力条件下，这些  金属能够大量“吸收”氢气，反应生成金属氢化物，同时放出热量。其后，将这些金属氢化物加  热，它们又会分解，将储存在其中的氢释放出来。这些会“吸收”氢气的金属，成为储氢合金。  常用的储氢合金有：稀土系（AB5型）、钛系（AB型）、锆系（AB2型）、镁系（A2B型）四大系  列。自20世纪70年代起，储氢合金就受到重视。为改善合金的储氢性能和降低成本，科技工作  者们合金成分、制备工艺等方面进行不懈的探索。  储氢合金的优点是有较大的储氢容量，单位体积储氢密度是相同温度、压力条件下气态氢的  1000倍，也即相当于储存了1000个大气压的高压氢气，其单位体积储氢密度可高达40~50kg/m³。  储氢合金安全性也很好，即使遇枪击也不爆炸。  该方法的缺点是质量储氢密度低，多数储氢金属的质量密度仅为1.5~3%，在车上使用会增加  很大的负载。另外，储氢合金易粉化。储氢时金属氢化物的体积膨胀，而解离释氢过程又会发生  体积收缩。经多次循环后，储氢金属便破碎粉化，氢化和释氢变得越来越困难。例如具有优良储  氢和释氢性能的LaNi5，经10次循环后，其粒度由20目降至400目。如此细微的粉末，在释氢是  就可能混杂在氢气中堵塞管路和阀门。储氢合金的低温特性不好，要是储氢合金释放氢，必须向  合金供应热量，AB5型合金需加热温度最低，为40~50℃，而镁基合金则需加热到300℃左右。实  际应用中还装设热交换设备，进一步增加了储氢装置的体积和重量。同时车上的热源也不稳定，  因此储氢合金难以在汽车上应用。  上面三种储氢方法是目前实际应用的主流，特别是高压储氢方法应用最为广泛。但是，都没有达  到美国能源部的最低储氢要求。所以，科学家正在积极探索新的储氢方法，例如玻璃微球储氢、无  机物储氢、高压及液氢复合技术、储氢合金与高压复合技术以及地下岩洞储氢等等。  **储氢新方法:**无机物储氢是有希望近期工业化的储氢方法之一。不少离子型氢化物，如络合金属  氢化物NH3BH4、NaBH4等加热可分解放出氢气，其理论质量储氢密度分别高达19.6%和10.7%，引起  了科学家的注意。其实，这些可以算是较早的储氢材料，我国在20世界50年代就开始了这类氢化  物合成和应用的研究。近年来国内外的研究更注重实用化，主要聚焦在释放氢用催化剂、吸放氢速  度控制、氢化物复用等方面。这类储氢系统用于氢燃料汽车的主要问题是系统的动态响应，另外，  化合物的高昂价格也是大问题。除上述的氢化物外，我们常见的氨(NH3)也是一种有效的氢载体，经  分解和重整后可从中获得大量氢气。  有机物储氢也是一种有希望储氢方法。有机液体化合物储氢剂主要是苯和甲苯，其原理是苯  （或甲苯）与氢反应生成环乙烷（或甲基环已烷），此载体在0.1MPa、室温下呈液体状态，  其贮存和运输简单易行，通过催化脱氢反应产生氢以供使用，该贮氢技术具有储氢量大（环  乙烷和甲基环已烷的理论贮氢量分别为7.19%和6.18%）、能量密度高、储存设备简单等特点，  已成为一项有发展前景的储氢技术。  有机液体氢化物作为氢载体的贮氢技术是在20世纪80年代发展起来的。美国布鲁克海文国家  实验室（BNL）首先成功的将Lani5等粉末加入到3%左右的十一烷或异辛烷中，制成了可流动的  浆状储氢材料。近年来，浙江大学在国家氢能973项目的支持下，系统研究了高温型稀土-镁基  储氢合金及其氢化物在浆液中催化液相苯加氢反应的催化活性，对合金相结构、微观结构形貌、  表面状态及吸放氢性能的影响及其相关机制，提出了合金表面与有机物中碳原子发生电荷转移的  新机制。  但该体系的缺点也很突出，加氢时放热量大、脱氢时能耗高，脱放氢时的温度在1000℃左右，  也正是氢循环时的高温限制了它的应用。该系统能否应用的关键性问题是要开发低温高效、长  寿命的脱氧催化剂。  碳质储氢材料一直为人们所关注。碳质储氢材料主要是高比表面活性炭、石墨纳米纤维和碳纳米  管。特殊加工后的高比表面积活性炭，在2~4MPa和超低温（77K为液氮的温度）下，质量储氢密  度可达5.3~7.4%，但低温条件限制了它的广泛应用。  纳米碳材料是20世纪90年代才发展起来的储氢材料。已报道的储氢碳材料包括纳米碳纤维、纳  米碳管等高碳原子簇材料。1995年，有科学家报道纳米碳纤维的吸附特性与常规活性炭的吸附特  性正好相反，表明纳米碳纤维有可能对小分子氢显示超强吸附。1997年，美国人A.C.Dillon等曾  报道单壁纳米碳管对氢的吸附量比活性炭大的多，其吸附热约为活性炭的5倍。最令人心动的结果  是1998年，美国东北大学罗格里德斯教授（Rodrigues）等报道的实验结果，她们得到纳米石墨  纤维在12MPa下的储氢容量高达23.33L/g纳米石墨纤维的实验结果，比现有的各种储氢技术的  储氢容量高出1~2个数量级，引起了世人的瞩目。按照她的结果推算，按现有汽车的油箱大小的  体积，装上纳米碳储氢，一次储氢足够燃料电池汽车行驶8000公里。此外，1999年7月2日的  《科学》杂志介绍了新加坡国立大学的科学家在碳纳米管中嵌入钾离子和锂离子之后，在200~400℃  时吸放氢的数据相当高。一时，纳米碳储氢成为炙手可热的题目，世界上许多科学家都参与研究开  发纳米碳储氢。经过几年努力，发现纳米碳的储氢容量也就在1%左右，并不像原先期望的那样高。  先期的数据严重偏高的原因在于当时对纳米碳储氢机理认识不足，试验设计有错误。目前，还有人  研究纳米碳储氢，但总的看来研究处于低潮。  另外还有一些复合储氢方法，如同时使用高压和储氢合金、同时使用高压和液氢等，希望提高  储氢容量，改善储氢系统特性。  **攀登无止境:**储氢技术是氢能应用的必须克服的难关。储氢材料吸放氢的过程就是储氢材料与氢  的可逆循环反应，涉及材料多孔界面微区的传热、传质，氢分子、氢原子的动态激发及其能级迁  跃，情况较复杂，由于受测试仪器精度的限制，许多过程机理尚不清楚。为了提高储氢材料的性  能，使之早日实用化，目前有必要抓紧基础理论的研究，开拓全新的储氢方法，走向“柳暗花明  又一村”的新境界。  在能源过渡的战略决策中，随着现代化高新技术的发展，人类肯定会有所创新，有所前进，最终  走出困境。新能源在国家能源结构中所占的比重将会不断增加，以氢为能源载体、储氢材料为载  能材料的技术突破，将进一步为可持续利用的能源资源开辟全新的道路。 |