

文章编号:1673-9981(2010)04-0297-05

# 质子交换膜燃料电池用金属氢化物储氢罐的研究进展

唐仁衡, 王英, 肖方明, 孙泰

(广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)稀有金属研究所, 广东 广州 510650)

**摘要:**综述了金属氢化物储氢罐储氢材料、储氢罐传热及结构设计研究现状,并对其在质子交换膜燃料电池的应用发展前景进行了展望。

**关键词:**质子交换膜燃料电池;金属氢化物储氢;储氢罐;传热

**中图分类号:** TM912.9; TM2

**文献标识码:** A

以氢气为燃料的质子交换膜燃料电池具有能量密度高、供电时间长、供电质量高、启动快速、工作温度较低、移动便利等重要优点。从技术成熟度、商业化进程等方面来看,具有明显优势。因此,这种燃料电池的开发,近年来一直是燃料电池领域的热点研究课题,并且在许多领域得到了应用。目前,氢气储存技术依然是制约燃料电池发展的技术瓶颈。氢气储存主要有液态储氢、气态储氢、固态储氢等方式。液态储氢的重量比和体积比均较高,但低温下储氢不但消耗大量的能量,而且需专门的绝热容器,成本较高,不太适合中小型 PEMFC 系统使用。高压气态储氢体积比较低,且重量比也不高。采用复合材料,会相应提高其重量和体积比,但价格也将增加很多,同时其安全性不好,故用于大功率 PEMFC 尚可,不适用于中小功率 PEMFC。至于不可逆金属储氢方法,其体积比与其他方法相差无几,重量比则介于液态储氢方法与可逆金属储氢方法之间,但因反应不可逆,限制了应用。可逆金属储氢方法具有较高的体积比,但重量比偏低,其优势在于可方便地多次使用,安全性好,体积小,既可用于大型 PEMFC,更适合于中小型 PEMFC。

采用金属氢化物储存氢气是一种较为理想而可行的方法。目前,金属储氢器在实用化过程中仍需要解决两个问题:一是由于金属氢化物储氢密度不够高,导致金属储氢器体积较大,重量较重,从而限制

了金属储氢法在大功率 PEMFC 发电系统中的应用。二是金属氢化物放氢时属吸热反应,而中小型 PEMFC 系统产生的余热较少,因此重点解决储氢合金在常温或接近常温条件下的放氢性能。本文主要对目前金属氢化物储氢罐的国内外研究现状进行综述。

## 1 金属氢化物储氢合金在储氢罐的应用

从储氢材料的结构、性能以及研究进展情况,综合考虑到储氢罐的工作环境,目前已用于燃料电池储氢罐的材料有:AB<sub>5</sub>、AB<sub>2</sub>、AB、AB<sub>3</sub>型储氢合金,A<sub>2</sub>B 镁基储氢合金以及 V 基固溶体。以 AB<sub>5</sub>型合金为储氢介质的储氢罐可在室温条件下正常工作,AB<sub>3</sub>型储氢合金在储氢罐中的应用尚未有关文献报道,其他体系合金材料吸放氢温度较高,活化较困难,需要进一步降低吸放氢温度,改善吸放氢动力学性能才能完全达到使用要求。而配位轻金属氢化物作为新型储氢材料,研究工作才刚刚开始,实际应用还需要很长一段时间。

1996年日本丰田公司开发出世界上第一套质子交换膜燃料电池(PEMFC)电动车用金属储氢化物储氢罐,在该储氢罐中,合金重量约100 kg,储氢量约2 kg。开发出的新型钛系储氢合金,可能为镁钛系

收稿日期:2010-10-22

作者简介:唐仁衡(1976—),男,湖南衡阳人,高级工程师,硕士。

合金,其储氢能力是传统  $\text{LaNi}_5$  合金的 2 倍以上. 日本三洋电器公司采用  $\text{Mm}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{Ni}_{4.95}\text{Mn}_{0.05}$  金属氢化物储氢器,为便携式 250 W 燃料电池提供氢源<sup>[1]</sup>. 德国奔驰公司和日本松下公司开发出  $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{CrMn}$ 、 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}$  等  $\text{AB}_2$  型储氢合金,储氢量(质量分数)为 1.8%~2.0%. 国内天津海蓝德公司针对燃料电池要求储氢合金低温放氢的性能开展了低温储氢合金的开发,先后开发出可在 0~10 ℃ 具有很好放氢性能的  $\text{AB}_2$  和  $\text{AB}_5$  两个系列合金,储氢量(质量分数)达到 1.8%~2.05%,氢释放量达到最大储氢量的 93%. 可在环境温度下无需外部加热,最大放氢速率达到 16.3 SL/min. 北京有色金属研究总院的金属氢化物储氢罐装填的是可以在低温稳定放氢的  $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MnCrVFe})_2$  ( $x = 0.01 \sim 0.03$ )<sup>[2]</sup>. 吴铸等人<sup>[3]</sup>采用 Ti 系 AB 型储氢合金组装储氢瓶,合金材料的可逆吸放氢量达到 194 mL/g. 储氢合金在吸氢与解吸过程中都伴随有明显的体积变化,吸氢时体积膨胀,放氢时体积收缩. 经过反复的胀缩,合金内部将累积应变而引起合金塑性变形,甚至使合金粉化. 粉末的形成使合金导热性能变差,从而影响金属储氢合金的吸放氢性能. 通过合适制备工艺,细化合金晶粒,可有效提高合金的抗粉化能力.

## 2 金属氢化物储氢罐

对于小功率的 PEMFC 移动电源及便携电源,采用金属氢化物储存氢气是一种较为理想而可行的方法. 除了选择合适的储氢合金作为高密度储氢介质外,金属储氢装置的结构设计也至关重要.

储氢合金在进行吸放氢反应的同时,伴随着热量的变化,储氢装置既是一个反应器,也是一个热交换器,反应过程中产生的热量向外部传递,所需要的热量也要由外部导入,热量的传递很大程度上决定了吸放氢反应的速度. 金属氢化物床的热导率和金属氢化物与反应器床之间的传热系数通常很低,尤其是当金属氢化物经过反复的吸/放氢反应后,因为产生形变逐渐粉末化,有效导热系数更进一步降低,使得反应进行的热量不能快速传导. 因此,获得较好的储氢性能,必须提高(改善)氢化物床的有效热导率. 为了改善氢化物粉体床传热、传质性能,各国科学工作者在氢化物容器的优化设计和制备复合材料方面做了大量的研究工作.

近年来,在我国,南开大学、北京有色金属研究总院、浙江大学和中国科学院上海冶金研究所等就开始了储氢材料的基础研究. 作为小型质子交换膜燃料电池用储氢罐,由于余热利用较少,要求储氢罐能在常温下放氢,目前可用的储氢合金主要为  $\text{AB}_5$  型,生产该类储氢合金氢化物储氢罐的厂家主要有加拿大 Palcan 燃料电池公司、美国 Ovonic 公司、德国的 UDOMI 公司、莱伯泰科有限公司以及我国的天津海兰德公司,产品规格主要有 10~2000 mL,储氢罐的重量储氢密度为 0.9%~1.1%.

储氢材料在吸放氢循环过程中易发生粉化,在气流驱动下粉末会逐渐堆积形成紧实区,这样既增加了氢流动阻力,也会导致容器变形甚至破坏. 而氢化物粉末导热性很差,使反应器内部热量传输缓慢,降低材料的吸放氢速率,所以改善和提高金属氢化物储氢罐的传热、传质性能非常重要. 目前,改善传热传质的研究工作主要集中在制备复合储氢材料及容器(热交换器)优化设计方面. 真空烧结多孔储氢复合材料、镀铜压块复合储氢材料、与塑料或液体溶剂混合组成的浆料复合储氢材料,不但为合金粒子提供了吸氢膨胀空间,也改善了导热性能. 此外,采用储氢合金与不吸氢的金属纤维混合组成复合储氢材料床体,并将床体分割,在容器中心加入不锈钢导流管. 不吸氢的金属纤维在氢化物粉末床中既起到阻止粉末床流动的网络骨架作用,又能造成足够的空隙,提供了合金吸氢膨胀的余地,同时由于金属纤维良好的导热性,改善了粉末床的传热性能<sup>[4]</sup>. 陈长聘等人<sup>[5]</sup>将  $\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ 、 $\text{TiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金分别与不吸氢的金属纤维或者合金纤维混合物装入储氢罐,有效地提高氢化物粉末的传热性能.

### 2.1 储氢罐传热理论研究

储氢罐内部传热传质的过程非常重要,直接决定储氢罐的性能. 特别是热的传导. 储氢合金吸放氢过程伴随着热量的变化,吸氢时放热,放氢时吸热,放出的热量如不能及时移走,或者需要的热量无法达到都将影响储氢罐吸放氢的能力. 刘晓鹏等人<sup>[6]</sup>对圆柱形金属氢化物储氢装置进行二维导热模型计算,发现空气换热型储氢装置内部的合金反应床存在明显的温度梯度场. 距离外界越近的地方,热量可以较快导出并通过空气热交换降低,而芯部位置热量较难快速导出而呈现出高温. 因此,在空气交换型储氢装置设计时,应强化装置芯部的换热条件. 储氢

装置与内部温度场分布图见图1、图2。Kemal Aldas<sup>[7]</sup>运用三维数学模型(见图3)推导和计算氢化物罐体热力学参数,并与多孔LaNi<sub>5</sub>氢化物罐体实际热力学数据进行对比,如罐体高度Z=15 mm和Z=25 mm处温度随时间的变化,不同时间内罐体纵截面的温度、储氢量的变化情况等,结果证明,理论与实验值有较好的拟合,可能与模型充分考虑了

热质传导、冷却液流动以及氢化过程中的化学反应有关。而Brendan D. 等人<sup>[8]</sup>在二维数学模型(见图4)中没有考虑罐体横截面不同位置温度随时间的变化情况。此外, Tim M. Brown<sup>[9]</sup>建立储氢罐动力学模型,见图5,给出了物质、能量及热传递过程中相应动力学参数的计算公式,为储氢罐的设计和正常运行提供理论依据。

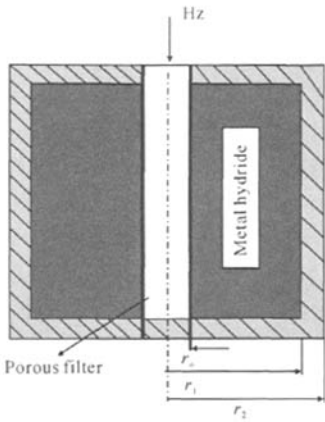


图1 储氢装置示意

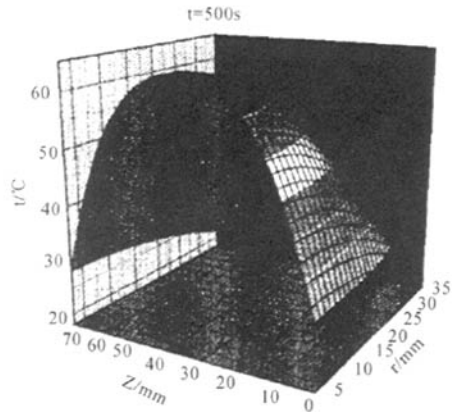


图2 储氢装置内部温度场分布

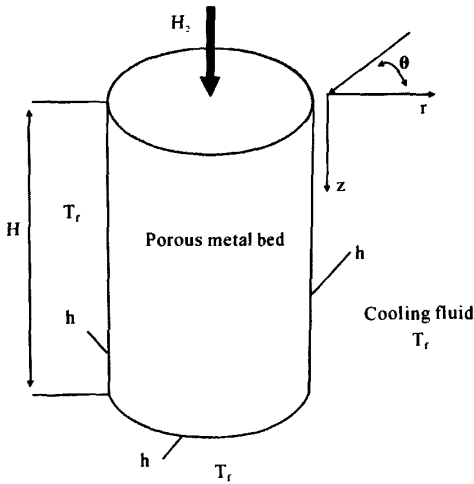


图3 理想三维数学模型

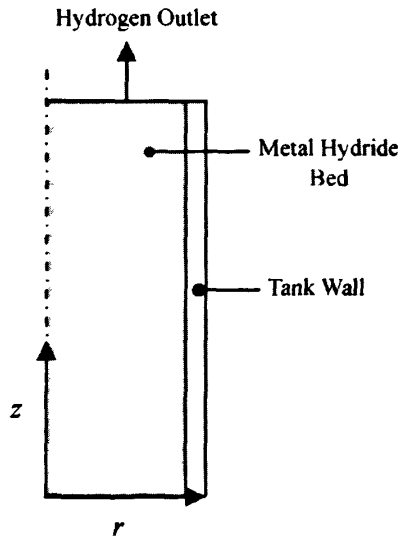


图4 二维数学模型

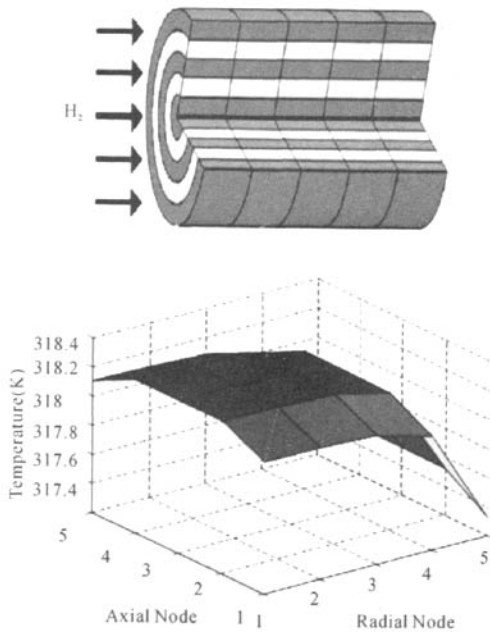


图5 储氢罐动力学模型及内部温度分布

## 2.2 储氢罐导热设计研究

储氢合金在进行吸放氢反应的同时,伴随着热量的变化,因此,储氢器的热传递性能,即反应产生的热量向外部传递,所需的热量由外部导入的能力,很大程度决定了吸放氢反应的速度.储氢合金氢化过程中释放的热量必须被移走,否则将使得氢化过程变慢,甚至中止.储氢器内部应采取特殊的结构,增加储氢器与外界环境接触面积,改善了储氢装置的传热性能.台湾汉氢科技股份有限公司提出了一种具有较佳传热效率的储氢装置,储氢罐为一长轴,采用分隔物将罐体分为几个隔间,分隔物具有一方型蜂巢式结构或扇形蜂巢式结构,巢室的内壁与储氢罐的长轴相垂直,有利于氢气的进出<sup>[10]</sup>.蒋利军等人<sup>[2]</sup>在储氢合金粉中混入导热剂、抗板结剂,还将若干散热片镶嵌于容器外边,热交换效率明显提高.S. Mellouli<sup>[11]</sup>在储氢罐中放入螺旋形热交换器,减少了吸放氢时间.同时发现,在一定的温度下,储氢罐吸氢速率和储氢量随氢源压力的增加而增大的,冷却液的温度对储氢时间及吸放氢速率有显著的影响,氢化过程的长短与热交换面积的大小有关.

## 3 质子交换膜燃料电池应急电源供氢系统应用展望

基于质子交换膜燃料电池的应急(备用)电源系统的开发研究近年来一直是燃料电池领域的热点研究开发课题,产品在国际上已形成了一定规模的市场.质子交换膜燃料电池应急电源系统可有效解决目前应急电源系统存在的供电时间短、供电质量不高、电池容易老化等严重的问题,是军事、航天、银行、医院、通讯等重要部门理想的备用电源和在自然灾害发生时理想的应急电源.开发这类电源对于保障我国的国家安全和推进我国燃料电池技术的进步具有十分重要的意义.应急备用电源是保持现代社会正常运转的不可或缺的重要设施,这种电源对于保障军事、航天航空控制、银行、医院、通讯等重要部门在紧急情况下的正常运转具有十分重要的意义.目前广泛使用的应急备用电源主要采用蓄电池(其中大多为铅酸蓄电池)作为电力储存和供给装置,存在能量/质量比(储存能力)低、供电时间短、供电质量不高、电池老化快、充电时间长、自放电严重等许多的问题,因此,开发具有高性能的应急备用电源系统一直是人们努力追求的目标.质子交换膜燃料电池的出现和性能的不断提高使得高性能应急备用电源的开发成为可能,氢气为燃料的质子交换膜燃料电池具有能量密度高、供电时间长、启动快速、供电质量高、移动便利等重要优点,以这种燃料电池作为电力的储存和供给装置的应急备用电源系统无疑可以有效地克服传统的应急备用电源存在的大多数问题.正是因为如此,燃料电池应急(备用)电源系统的开发研究近年来一直是燃料电池领域的热点研究开发课题,在全球范围内,事实上这种应急备用电源已形成产品,并且在许多领域得到了应用.从燃料电池技术的角度出发,许多人认为燃料电池应急(备用)电源系统将是燃料电池技术最早得到大规模商业化应用的领域之一.近年来,国内外许多单位都在从事有关的开发研究工作,开发出了许多功率不等的基于燃料电池的备用电源及独立电源系统.如:BALLARD(Canada),P21(Germany),Hydra Fuel Cells(USA),Helion(France),Electro Power Systems(Italy),CellKraft(Sweden),Altergy(USA)等均在从事质子交换膜燃料电池应急(备用)电源系统的开发研究、生产、以及市场推广工作.2008年6月,

美国 MTI Micro Fuel Cell Inc 宣布进军中国市场,该公司的主导产品就是便携式燃料电池电源.美国 PLUG POWER 公司也是世界上知名的燃料电池便携式电源的研目前的质子交换膜燃料电池应急备用电源系统存在氢的储存问题,由于尚缺乏大容量储氢材料,缺乏高效、安全和廉价的储氢手段,使得氢的供应量不足,供给成本偏高.

#### 参考文献:

- [1] NAKAMURA Y, NAKAMURA H, FUJITANI S, et al. Characteristics of a hydrogen-absorbing alloy developed for a portable fuel cell[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, 231: 898-902.
- [2] 蒋利军, 郑强, 苑鹏, 等. 金属氢化物储氢装置及其制作方法: 中国, CN1609499 [P], 2005-04-27.
- [3] 吴铸, 李志林, 杜立新, 等. 燃料电池电动车用储氢瓶的研究[C]//第三届全国氢能学术会议论文集, 杭州: 中国太阳能学会氢能专业委员会, 2001, 117-119.
- [4] 蒋利军, 屠海令, 黄倬, 等. 燃料电池用金属氢化物储氢罐的研究[J]. *稀有金属*, 2002, 26(6): 517-520.
- [5] 陈长聘, 陈立新, 王新华, 等. 一种储氢器: 中国, 1322266C[P]. 2005-03-30.
- [6] 刘晓鹏, 蒋利军, 陈立新. 金属氢化物储氢装置研究[J]. *中国材料进展*, 2009, 28(5): 35-37.
- [7] ALDAS K, MAT M D, KAPLAN Y. A three-dimensional mathematical model for absorption in a metal hydride bed[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27: 1049-1056.
- [8] BRENDAN D M, ANDREW M. Experimental and numerical analysis of dynamic metal hydride hydrogen storage systems[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174: 282-293.
- [9] BROWNA T M, BROUWERA J, SCOTT S G, et al. Accurate simplified dynamic model of a metal hydride tank[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 27: 5596-5605.
- [10] 施志刚, 黄先进, 法汉·白普丁. 储氢装置: 中国, 1800694A[P]. 2006-07-12.
- [11] MELLOULI S, ASKRI F, DHAOUA H, et al. A novel design of a heat exchanger for a metal-hydrogen reactor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 3501-3507.

## Progress in research of metal hydride canister used by proton exchange membrane fuel cell

TANG Ren-heng, WANG Ying, XIAO Fang-ming, SUN Tai

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** The hydride storage material of metal hydride canister and research status of heat transfer and structure design are summarized in this paper, the application prospects of proton exchange membrane fuel cells are advanced.

**Key words:** proton exchange membrane fuel cell; metal hydride; hydrogen storage canister; heat transfer