

稀土改性 TiZrMnCr(V-Fe) 储氢合金及百千瓦时级 固态储氢系统应用研究

杨立恒, 孙 磊, 孙 蓉, 刘建军, 肖 鹏

(国网江苏省电力有限公司电力科学研究院, 江苏 南京 211103)

摘 要: 系统性研究了 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}$ 合金储氢性能及其稀土改性作用, 结果表明 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}$ 合金具有优良的综合储氢性能, 在室温下储氢容量达到 2wt% 以上, 添加稀土 La 或 Ce 改性后, 活化性能进一步提高, 添加 5wt% Ce 的合金一次吸放氢即可活化, 并且具有良好的吸放氢循环稳定性, 经过 100 次吸放氢循环后, 吸氢速度无明显变化, 容量保持率为 99%。使用该合金为介质设计制造了容量大于 $180 \text{ N}\cdot\text{m}^3$ 的列管式储氢装置, 与燃料电池构成的氢-电联用示范系统可进行稳定的发电供电, 充满氢气一次可发电 $200 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 以上。

关键词: 固态储氢; TiZrMnCr(V-Fe) 合金; 稀土改性

中图法分类号: TG139+.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)09-2313-06

1 引言

近年来,随着全球气候变化和环境问题日益加剧,清洁能源的开发和利用已成为各国研究人员的关注热点。“碳达峰、碳中和”目标的提出,推动了我国新能源产业进入倍增发展阶段^[1]。氢能具有高能量密度、零排放、可再生等优势,在交通运输、工业生产以及能量存储等领域有着广阔的应用前景。氢气的质量储能密度约为 120 MJ/kg , 然而单位体积能量密度仅 10.66 MJ/m^3 , 同时在储存和运输方面也存在较大挑战^[2-4]。

为克服氢密度低的缺点,研究人员积极探索各种新型储氢技术。其中,高压气态储氢是目前主要的商用储氢方式^[5-6], 虽然技术相对成熟,但存在压力高、体积储氢密度低等缺点。低温液氢储氢能量密度较高,但存在液化能耗高等短板,目前主要应用于航天领域^[7-8]。相比之下,固态储氢因其具有高能量密度、温和条件下即可释放与吸收氢气等优势,已成为备受关注的解决方案之一^[9-14]。

在固态储氢技术中,金属氢化物储氢材料是最核心的组成部分。金属氢化物储氢材料主要包括化学氢化物/配位氢化物和合金储氢材料 2 类。其中,配位氢化物如 NaAlH_4 ^[14] 等在储氢容量上具有显著优势,但是较高的吸放氢温度限制了其实际应用。而合金储氢材料,对其进行成分调控可以实现吸放氢温度和储氢容量的良好控制。目前针对金属氢化物固态储氢技术研究主要集中在提高储氢材

料的储氢性能,对固态储氢装置设计相关研究报道甚少。

在氢气储运过程中,固态储氢装置的结构以及控制系统起着至关重要的作用。具有高储氢密度、快速响应能力和良好安全性的固态储氢装置是实现其工程化应用的关键。本研究利用本团队研究开发的储氢合金,设计制造了一套固态储氢系统并与燃料电池进行示范运行,为储氢合金在储氢领域的实际应用提供了思路。

2 实验

本研究制备储氢合金所需的原材料 Ti、Zr、Cr、Mn、V-Fe(V 的原子分数为 80%) 的纯度 $\geq 99\%$, Ce、La 的纯度 $\geq 99.9\%$ 。实验室制备储氢合金样品采用深圳双平电源技术有限公司生产的 SPG-60AB 自控分体式高频感应炉制备,将各成分金属按照配比称量好(Mn 质量增加 4% 用于烧损),再将原料按照熔点从高到低的顺序放入坩埚中。对炉腔抽真空 5 次后,在 $6 \times 10^4 \text{ Pa}$ 氩气保护下进行熔炼,储氢合金反复熔炼 3 次以保证成分均匀。

最终的大样储氢合金采用上海钜晶精密仪器制造有限公司生产的 SRL-2000 真空感应熔炼炉制备,具体流程与实验室制储氢合金样品一致。

采用配有 Co K α 射线的 X 射线衍射仪(BRUKER D8 ADVANCE)检测储氢合金样品的物相,仪器采用连续扫描模式,工作电压为 35 kV,工作电流为 28 mA,样品测试的 2θ 范围为 $20^\circ \sim 100^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,扫描步

收稿日期: 2024-09-15

基金项目: 国网江苏省电力有限公司科技项目(J2021175)

作者简介: 杨立恒,男,1991 年生,硕士,高级工程师,国网江苏省电力有限公司电力科学研究院,江苏 南京 211103, E-mail: shwen_y@163.com

长为 0.02° 。采用 Zeiss Sigma 500 扫描电子显微镜对储氢合金的形貌进行观察,储氢合金的微区成分采用电镜配套的能量散射谱仪(EDS)来进行测试。

储氢合金的活化实验以及 PCT 曲线测量均采用实验室自制的 Sieverts 型吸放氢测试设备进行。该装置主要由压力巡检仪、真空泵机组、压力表、阀门、自制反应器等部件构成。活化条件为室温和 8×10^6 Pa 氢压。样品活化操作流程如下:将熔炼后的储氢合金手工研磨至粒径数十微米的粉末,称取 1 g 左右储氢合金粉末装入反应器并密封,然后将反应器在室温条件下抽真空 0.5 h,关闭真空泵,向反应器中通入 8×10^6 Pa 氢气进行活化实验。活化 5 次以后进行 PCT 曲线测试。储氢合金吸放氢循环性能条件为室温和 6.5×10^6 Pa 氢压下吸氢至饱和,然后室温下放氢基本完成后再抽真空 10 min。

固态储氢装置吸氢压力为 4×10^6 Pa,以 10°C 的循环冷却水对储氢装置进行冷却,吸氢温度为 10°C ,储氢单元吸氢饱和后,以 65°C 水为换热介质(放氢初期可以不用热水),对储氢单元进行放氢测试,采用氢气质量流量计测量瞬时流量和累积流量。

3 结果与分析

3.1 储氢合金活化性能

储氢合金成分采用本团队开发的 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}-(\text{V-Fe})_{0.2}$ 合金。对熔炼后的储氢合金进行了吸氢活化性能测定,测定条件为氢压 8×10^6 Pa,温度为室温,测得的活化曲线如图 1 所示。

由于储氢合金表面钝化,储氢合金粉末首次吸氢速度较慢,需要经历吸氢活化过程。在室温和 8×10^6 Pa 氢压条件下,该储氢合金首次吸氢过程经过约 19 min 孕育期后开始缓慢吸氢,第 1 次活化吸氢经过 120 min 后吸氢量达到约 1.5 wt%。合金第 2 次吸氢速度显著提升,在充氢 1 min 后即可吸收 1.68 wt% 的氢气,第 3 次吸氢经过 4 min 可吸氢至饱和。

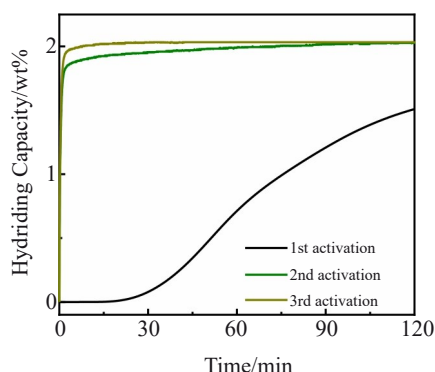


图 1 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}$ 室温活化曲线

Fig.1 Room temperature activation curves of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}-(\text{V-Fe})_{0.2}$

储氢合金活化性能会限制储氢合金吸氢能力,且多次活化会消耗大量能量,通过添加少量稀土元素 La 或 Ce 进一步改善储氢合金的活化性能。如图 2 所示,在 8×10^6 Pa 氢压和室温条件下, $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}$ 合金首次活化吸氢缓慢,相同条件下添加 5 wt% La 的合金在 10 min 时间内吸氢量可达到约 1.7 wt%,而添加 5 wt% Ce 的储氢合金样品首次吸氢可在 10 min 时间内达到饱和,即经过 1 次吸放氢即可活化。

3.2 储氢合金吸放氢性能

3.2.1 吸放氢热力学性能

$\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}-5\text{wt}\% \text{Ce}$ 合金在 5°C 、 20°C 、 35°C 3 个温度条件下的吸放氢 PCT 曲线如图 3 所示,储氢合金具有优良的吸放氢平台特性,最大储氢容量达到 2.0 wt% 以上,温度 20°C 下吸放氢平台压力分别为 11.9×10^5 和 6.1×10^5 Pa,温度 35°C 下吸放氢平台压力分别为 19.8×10^5 和 10.2×10^5 Pa,吸放氢压力滞后因子约为 0.7。图 3d 为该储氢合金吸放氢 Van't Hoff 图,由图计算得到储氢合金吸放氢焐变 ΔH 分别为 23.1 和 $25.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{H}_2$ 。储氢合金主要热力学参数列于表 1。

3.2.2 吸放氢循环性能

实验研究了 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}-5\text{wt}\% \text{Ce}$ 储氢合金在 20°C 、吸氢截止压力 6.5×10^6 Pa 条件下 100 次吸氢循环曲线(如图 4 所示),图中右边纵轴为储氢合金 100 次循环吸氢容量变化曲线(相对于第 1 次吸氢容量的百分数)。在 20°C 和吸氢终止压力约 6.5×10^6 Pa 条件下第 1 次吸氢量约为 1.9 wt%(吸氢压力降低到 6.5×10^6 Pa 后储氢合金吸氢量略有降低),储氢合金经过 100 次吸放氢循环后,吸氢速度无明显变化,容量保持率为 99%。上述结果表明储氢合金具有优良的循环稳定性。

3.3 储氢合金微结构

采用 XRD 方法测定了添加 La 或 Ce 的储氢合金相结构,其结果如图 5 所示。储氢合金主相晶体结构为六方

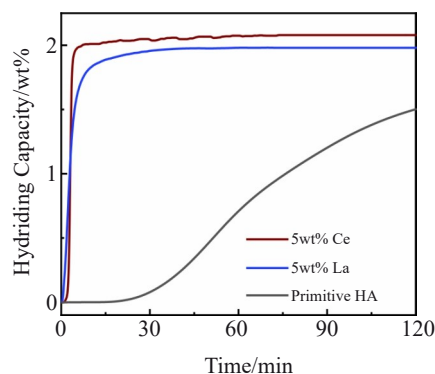


图 2 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}$ 及 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}-5\text{wt}\% \text{La}(\text{Ce})$ 合金的首次活化曲线

Fig.2 First activation curves of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}$ and $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}-5\text{wt}\% \text{La}(\text{Ce})$

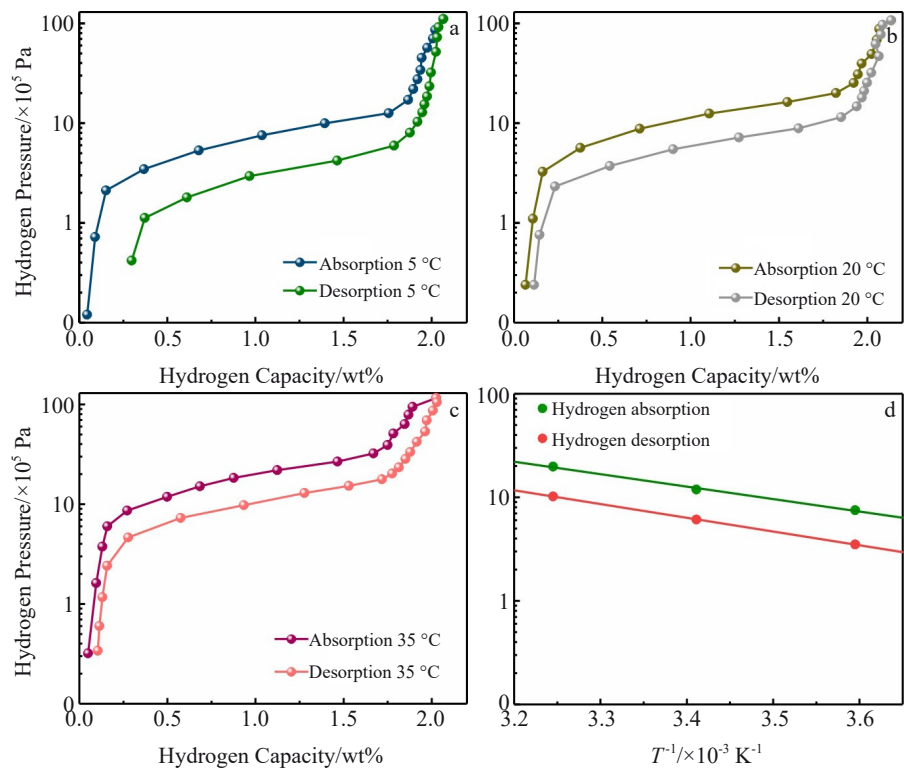


图3 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}\text{-5wt\%Ce}$ 的PCT曲线和Van't Hoff曲线
Fig.3 PCT (a–c) and Van't Hoff (d) curves of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}\text{-5wt\%Ce}$

表1 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}\text{-5wt\%Ce}$ 热力学数据

Table 1 Thermodynamic data of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}\text{-5wt\%Ce}$

Temperature/°C	Hydrogen absorption plateau pressure/ $\times 10^5$ Pa	Hydrogen desorption plateau pressure/ $\times 10^5$ Pa	Enthalpy change of hydrogen absorption, $\Delta H_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}_2$	Enthalpy change of hydrogen desorption, $\Delta H_d/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}_2$
5	7.5	3.5		
20	11.9	6.1	23.1	25.3
35	19.8	10.2		

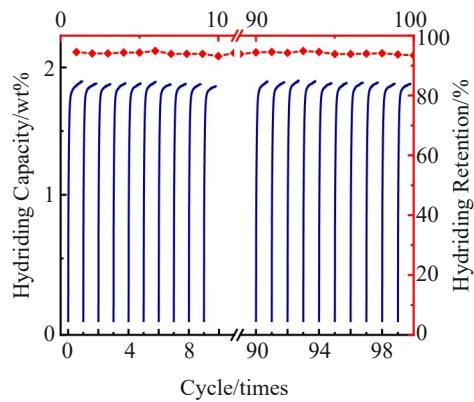


图4 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}\text{-5wt\%Ce}$ 合金 100 次吸放氢循环曲线
Fig.4 Hydrogen absorption/desorption curves of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}\text{-5wt\%Ce}$ after 100 cycles

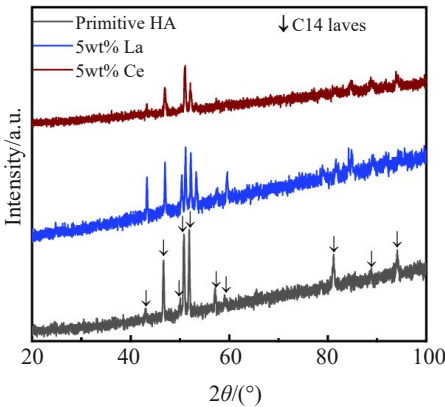


图5 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}$ 及 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}\text{-5wt\%Ce(La)}$ 样品的XRD图谱
Fig.5 XRD patterns of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}$ and $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}\text{-5wt\%Ce(La)}$

结构的 C14 型 Laves 相, 此外还检测出一些微量杂相。储氢合金中的微量杂相对自身活化性能有促进作用。采用 SEM 对储氢合金中稀土元素的分布进行观测, 如图 6 所示, 背散射电子模式下, Ce、La 元素与周围过渡金属元素分布存在显著的衬度差异。储氢合金在冷却过程中, 部分非均匀稀土相在晶界等缺陷处富集。一方面, 稀土元素在样品中会发生偏聚, 使得材料呈现出显著的脆性倾向, 偏聚后的样品更容易粉化, 粉化后的样品与氢气接触的面积增大, 增大了反应面; 另一方面稀土易与氢气进行结合形成稀土氢化物, 在界面处稀土氢化物的“氢泵”作用下, 材料的吸氢活化能力也得到了显著提升。

3.4 固态储氢系统设计

本工作研制的固态储氢系统目标储氢容量为 $180 \text{ N} \cdot \text{m}^3$, 为了便于制作和系统搬运, 将系统设计制作为 6 个独立储氢单元再组合。标况下氢气密度为 $0.089 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 以储存 $180 \text{ N} \cdot \text{m}^3$ 氢气计算, 总的氢气质量约为 16 kg。考虑到储氢合金在高压和低压部分的损失, 储氢罐装载储氢合金约 1000 kg。

储氢合金在吸放氢过程中存在显著热效应, 为了储氢装置吸氢和放氢过程顺利进行, 需要将吸氢时放出的

热量及时排除, 放氢过程及时提供热量。考虑储氢合金的吸放氢特性以及燃料电池对供氢速度的要求, 储氢装置设计通过 10°C 的冷水和 60°C 热水分别作为冷却和加热的换热介质。

由于水热交换介质的使用, 固态储氢装置的耐腐蚀性能也需要纳入考虑, 因此采用不锈钢作为储氢装置罐壁材料。为实现大容量固态储氢装置的快速吸放氢, 将装置设置为列管式结构。即不锈钢列管内部装载储氢合金, 列管外部为冷热水换热介质, 提高换热效率。列管选用外径为 76 mm 的无缝不锈钢管, 每根管的长度取 1.2 m。每个储氢单元设计有 12 根储氢单管, 储氢单管之间气路以并联方式进行连通。储氢单管外部以换热水套包裹, 填充循环水, 采用外换热方式进行导热。将 6 个储氢单元集成为 1 个储氢系统, 储氢单元之间水路和气路均以并联方式进行连通, 整个储氢系统长约 1.7 m, 宽约 1.6 m。

3.5 固态储氢系统的吸放氢特性

将固态储氢装置装配好后, 对其吸放氢性能进行了研究。以 $4 \times 10^6 \text{ Pa}$ 的氢气对储氢单元进行充氢, 并通以 10°C 的循环冷却水, 图 7 为其中 1 个储氢单元的吸氢累

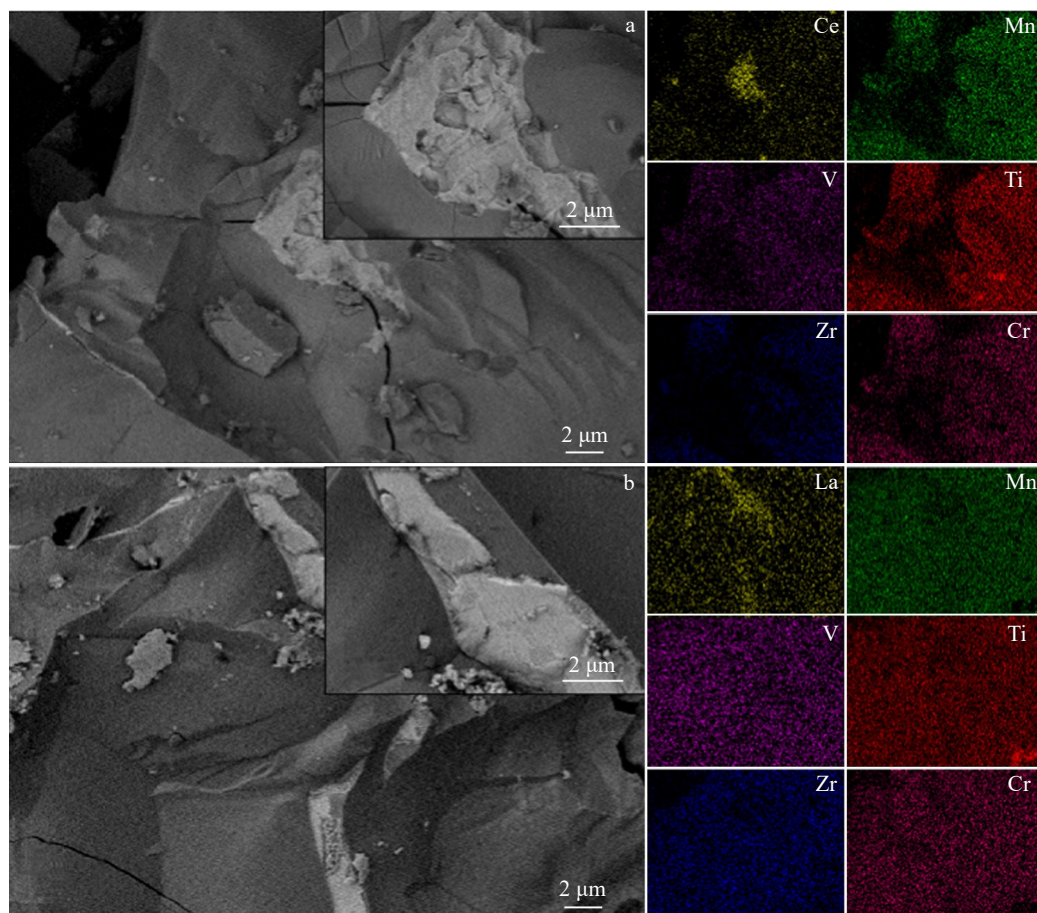


图 6 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}-5\text{wt}\%\text{Ce}(\text{La})$ 样品的背散射 SEM 照片及 EDS 元素面扫描

Fig.6 BSE images and EDS element mappings of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}-5\text{wt}\%\text{Ce}(\text{La})$: (a) 5wt% Ce and (b) 5wt% La

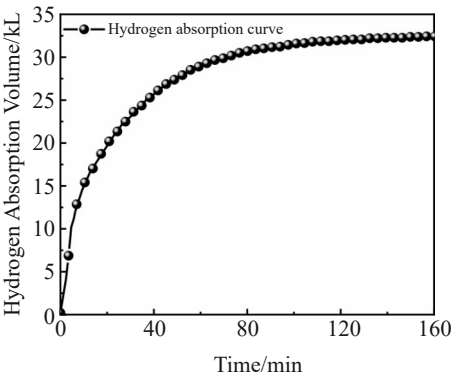


图7 固态储氢装置1个单元的吸氢曲线

Fig.7 Hydrogen absorption curve of one unit of the solid-state hydrogen storage equipment

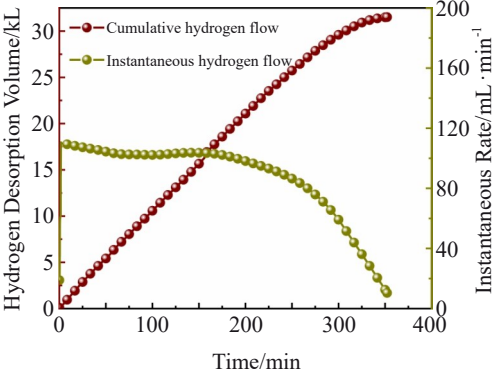


图8 固态储氢装置1个单元的放氢曲线

Fig.8 Hydrogen desorption curves of one unit of the solid-state hydrogen storage equipment

表2 固态储氢装置1个单元的吸放氢性能

Table 2 Hydrogen absorption/desorption performance of one unit of solid-state hydrogen storage equipment	
Test item	Value
Hydrogen charging pressure/ $\times 10^5$ Pa	40
Hydrogen absorption capacity/ $\text{N}\cdot\text{m}^3$	33.125
Circulating water temperature during hydrogen absorption/ $^{\circ}\text{C}$	10
Hydrogen desorption capacity/ $\text{N}\cdot\text{m}^3$	31.502
Circulating water temperature during hydrogen desorption/ $^{\circ}\text{C}$	65
Effective volumetric hydrogen storage density/ $\text{kg}\cdot\text{H}_2\cdot\text{m}^{-3}$	55.16
Hydrogen absorption and desorption efficiency/%	95.1

积流量随时间的关系曲线,总吸氢容量为33.125 N·m³。储氢单元吸氢饱和后,以65℃水为换热介质(放氢初期可以不用热水),对储氢单元进行放氢测试,图8为1个储氢单元的放氢累积流量随时间的关系曲线,总放氢容量为31.502 N·m³(约2.834 kg·H₂),装置吸放氢效率为95.1%(见表2)。

最后,将固态储氢系统与燃料电池连接进行示范运行。固态储氢系统充满氢后放氢供给燃料电池进行发电,作为示范,燃料电池输出端负载为电灯、风机和热水加热装置,系统运行稳定。固态储氢装置充满氢气后一次可发电200 kW·h以上。

4 结论

1)Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.2}Cr_{0.6}(V-Fe)_{0.2}是一种可在温和条件下快速吸氢及放氢的储氢材料,具有良好的综合储氢性能,添加5wt% La或Ce可进一步提升Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.2}Cr_{0.6}(V-Fe)_{0.2}合金的活化性能和吸放氢循环稳定性。

2)以该合金为储氢介质,采用列管式结构,制造的固态储氢装置储氢压力较低,放氢速度稳定。以固态储氢系统放氢供给燃料电池发电,系统运行稳定。

参考文献References

[1] Yu Guoqiang(于国强), Liu Ketian(刘克天), Hu Zunmin(胡尊民) *et al. Electric Power Engineering Technology*(电力工程技术)[J], 2023, 42(1): 243

[2] Yan Youhua(阎有花), Zhou Shaoxiong(周少雄). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(3): 894

[3] Liu Jianjun, Sun Lei, Yang Jinggang *et al. RSC Advances*[J], 2022, 12(55): 35744

[4] Chen Leilei(陈磊磊), Nian Heng(年珩), Zhao Jianyong(赵建勇) *et al. Electric Power Engineering Technology*(电力工程技术)[J], 2024, 43(2): 2

[5] Myilsamy D, Oh C B. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024, 50: 1245

[6] Yang Jingyao, Wang Haocheng, Dong Xueqiang *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2023, 48(69): 26881

[7] Schubert D, Neiner D, Bowden M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 645(S1): S196

[8] Liu Bowen, Yanzhong Li, Yuan Ma *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024, 55:1322

[9] Jin Chen, Zheng Haoyuan, Wang Li *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 969(6): 172247

- [10] Yang Xinglin, Lu Xiaohui, Zhang Jiaqi *et al. Materials Today Advances*[J], 2023, 19: 100387
- [11] Yan Shuai, Wei Lijun, Gong Yi *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024, 55: 521
- [12] Klopčič N, Grimmer I, Winkler F *et al. Journal of Energy Storage*[J], 2023,72(B):108456
- [13] Yao Jing, Wu Zhen, Wang Huan *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2022, 74: 218
- [14] Wu Xiaojuan(武晓娟), Peng Yong(彭涌), Deng Jifeng(邓霁峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 727

Rare-Earth-Modified TiZrMnCr(V-Fe) Hydrogen Storage Alloy and Its Application in Hundred-Kilowatt-Hour Scale Solid-State Hydrogen Storage System

Yang Liheng, Sun Lei, Sun Rong, Liu Jianjun, Xiao Peng

(State Grid Jiangsu Electric Power Co., Ltd. Research Institute, Nanjing 211103, China)

Abstract: The hydrogen storage properties of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}$ alloy and its rare earth modification effect were studied. The results show that $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{V-Fe})_{0.2}$ alloy has excellent comprehensive hydrogen storage performance, with a hydrogen storage capacity more than 2 wt% at room temperature. After adding rare earth La or Ce for modification, the activation performance is further improved. The alloy added with 5wt% Ce can be activated by only one hydrogen absorption and desorption cycle, and has good hydrogen absorption and desorption cycling stability. After 100 hydrogen absorption and desorption cycles, the hydrogen absorption rate does not change significantly, and the capacity retention rate is 99%. A tubular hydrogen storage equipment with capacity greater than $180 \text{ N}\cdot\text{m}^3$ was designed and manufactured using this alloy as the medium, and it was combined with a fuel cell to form a hydrogen-electric conversion system, which could provide stable power generation and generate power more than $200 \text{ kW}\cdot\text{h}$ at one time when filled with hydrogen.

Key words: solid-state hydrogen storage; TiZrMnCr(V-Fe); modification by rare-earth

Corresponding author: Xiao Peng, Ph. D., Senior Engineer, State Grid Jiangsu Electric Power Co., Ltd. Research Institute, Nanjing 211103, P. R. China, E-mail: vodoco@foxmail.com