文章编号：1008－8857(2022)01－0001－07　**DOI**: 10.13259/j.cnki.eri.2022.01.001

超临界氢存储技术的研究进展

王利峰，陈　曦，张笑宇，杨树林，宋雨欣，张萤莹，郭烨宏
（上海理工大学 能源与动力工程学院，上海 200093）

摘　要：氢能的利用是当今世界发展必然趋势，使用超临界氢存储技术可对氢能进行储存。介绍了超临界氢，并详细分析了超临界储氢、气态压缩储氢和低温液态储氢的优缺点。然后，对超临界储氢技术进行了详细论述，介绍了超临界吸附储氢和低温压力容器储存超临界氢两种技术的研究进展。最后，根据超临界氢存储技术的研究现状，提出了一些对超临界氢存储技术的发展及应用具有一定指导意义的建议。

关键词：储氢技术；超临界氢；吸附材料；热效应；低温压力容器
中图分类号：TK91　　**文献标志码**：A

Research progress of hydrogen storage technologies under supercritical condition

WANG Lifeng，CHEN Xi，ZHANG Xiaoyu，YANG Shulin，
SONG Yuxin，ZHANG Yingying，GUO Yehong
(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Hydrogen is a promising energy in the future, which can be stored under supercritical condition. Supercritical hydrogen was briefly introduced initially, and the advantages and disadvantages of supercritical hydrogen storage, compressed hydrogen storage, and low-temperature liquid hydrogen storage were analyzed in detail. And then supercritical hydrogen storage technology was detailed. The research progress of hydrogen storage by supercritical adsorption and cryogenic pressure vessel was introduced. Finally, according to the research status of supercritical hydrogen storage technology, some suggestions were put forward, which can provide some guidance for its future development and application.

Keywords: hydrogen storage technology; supercritical hydrogen; adsorption material; thermal effect; cryogenic pressure vessel

收稿日期：2020－07－01
第一作者：王利峰(1997—)，男，硕士研究生。研究方向：斯特林低温制冷机。
E-mail：wanglifengstudy@163.com
通信作者：陈　曦(1977—)，男，教授。研究方向：线性压缩机及小型低温制冷机。
E-mail：chenxistudy@163.com

据美国石油业协会研究[1]，目前全球化石燃料存储量只够使用数百年，同时化石燃料燃烧时会产生大量有害气体，加剧温室效应。氢气作为一种清洁能源，燃烧热值高，比内能约为 1.25×10^6 kJ·kg^{-1}，此外，还具有储量丰富、来源广泛、制取方法多等优点，因此将氢能作为替代能源是一种理想选择[2]。为实现将氢能作为能源载体，亟需解决以下三个问题：氢的廉价制取、安全高效储运以及大规模应用[3]。其中，安全高效储运问题是现代工业领域中一个巨大难题。表 1 为美国能源部设定的储氢系统阶段化实用目标。

表 1 美国能源部设定的储氢系统阶段化实用目标

Tab. 1 Targets of hydrogen storage system based on real-world experience from Department of Energy, United States of America

指标	2010年	2015年	最终
重量储氢密度/%	4.50	5.50	7.50
体积储氢密度/(g·L^{-1})	28.00	40.00	70.00
氢气损耗率/[g·(h·kg)$^{-1}$]	0.10	0.05	0.05

氢气的常规储存方法主要有气态储存、液态储存、固态储存三种方式[4–5]。气态储氢是目前应用最广泛的储存方法，具有成本低廉、简单易行等优点，但需要厚重耐压容器且易发生泄露；液态储氢安全性较好，循环性能优良，但亦有储存成本昂贵、技术复杂等缺点[6]；固态储氢主要通过物理吸附作用或化学反应将氢气储存于固体材料中。

超临界氢是研究人员在液氢研究基础上，提出的一种新型储运形式。就存储性能和安全水平而言，超临界储氢已被证明是非常有前景的。本文通过对目前国内外超临界氢存储技术的调研，综合分析超临界氢存储方法，探讨其未来可能的发展方向。

1 氢的物性及超临界储氢

图 1 为氢的相位图。由图中可知：在极低温下氢以固态形式存在；在三相点和临界点之间为液态氢，密度约为 70.8 kg·m^{-3}；当压力和温度均超过临界点时氢处于超临界状态，即为超临界氢。其中临界点压力为 1.296 MPa，温度为 33.15 K，密度为 29.77 kg·m^{-3} [7]。不同温度、压力下氢的密度如图 2 所示。

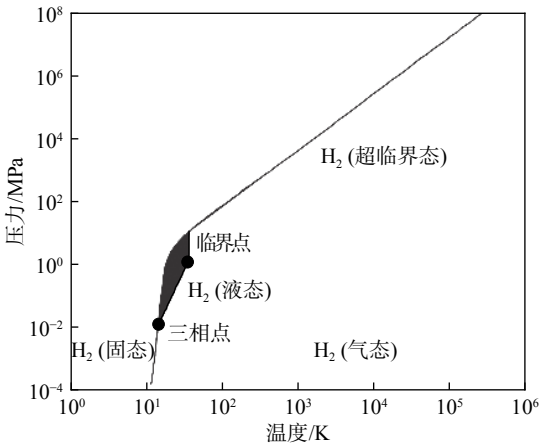

图 1 氢的相位图

Fig. 1 Phase diagram of hydrogen

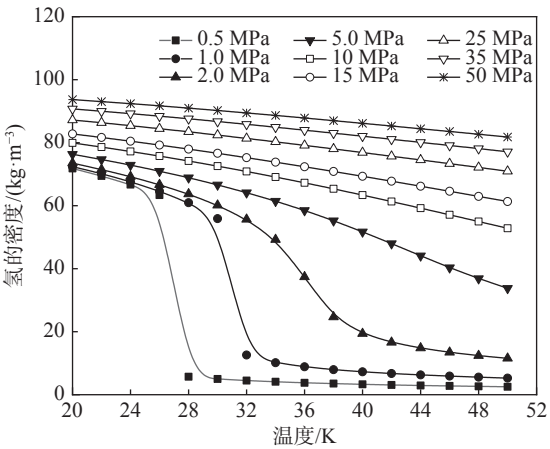

图 2 不同温度、压力下氢的密度

Fig. 2 Hydrogen density at different temperature and pressure

与高压气态氢相比，超临界氢存储密度更大，且不受加注时温升的影响，有利于提高氢能利用效率；液氢存储时需要外部耗能将氢气降温至 20.0 K，而超临界储氢不需要 20.0 K 低温，因此节约能源，同时避免了液氢蒸发所造成的一系列问题。3 种储氢方法主要性能对比如表 2 所示。

表 2　3 种储氢方法主要性能对比

Tab. 2　Comparison of main performance among three hydrogen storage technologies

储氢方法	存储密度	压力	温度	成本	安全性	运输便利性
高压气态	最小	最高	最高	最低	最差	好
低温液态	最大	最低	最低	最高	较差	较好
超临界态	较大	较高	较低	较高	较好	较好

2　超临界氢存储技术

2.1　超临界吸附储氢

超临界吸附储氢使用多孔固体吸附剂吸附储氢。图 3 为常温下压缩储氢与 77 K 液氮温度下吸附储氢密度曲线。由图中可知，当存储压力为 4.0 MPa 时，液氮温度下吸附储氢密度可达 37.5 $g\cdot L^{-1}$，而常温压缩储氢密度仅为 4.0 $g\cdot L^{-1}$，即吸附储氢密度可达压缩储氢密度的 9 倍。

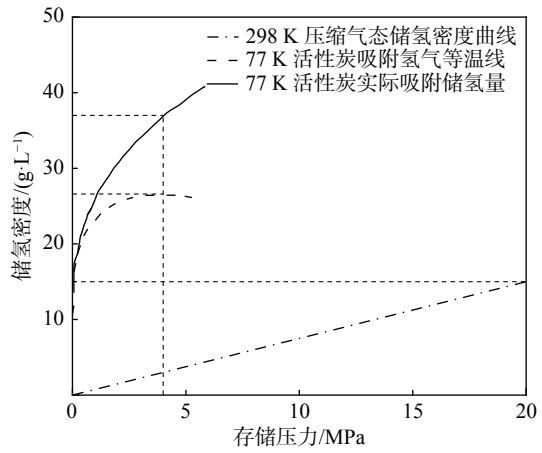

图 3　常温下压缩储氢与 77 K 吸附储氢密度曲线

Fig. 3　Density curves of compressed hydrogen storage at room temperature and adsorption hydrogen storage at 77 K

超临界吸附储氢常用的吸附材料有四类：碳基吸附材料、金属有机骨架化合物 (MOFs)、共价有机物骨架 (COFs) 及矿物多孔材料。储氢技术实现规模化应用需同时满足以下 3 个基本条件：吸放氢条件温和、储氢容量大及成本低。氢气在碳基吸附材料上的吸附过程属于物理吸附，没有化学键的打开与生成，故而吸放氢条件温和；经气体吸附实验测定，碳基吸附材料吸附容量巨大，以活性炭为例，其比表面积为 3 000.0 $m^2\cdot g^{-1}$；碳基吸附材料化学稳定性好，在较高温度下解吸再生，其晶体结构无变化，可重复使用，经济性好[8−9]，因此，碳基吸附材料储氢被认为是目前最具前景的储氢方式之一。

碳基吸附储氢材料有活性炭、碳纳米管和碳纤维三种。活性炭材料孔隙结构发达、比表面积大且吸附性能优良。周亚平等[10] 首次利用自主研制的大容量超低温恒温槽，在 77～298 K、0～7 MPa 范围内系统研究了氢在超级活性炭 AX−21 上的吸附特性，实验结果如图 4 所示。Zhou 等[11] 提出在液氮温度下对活性炭进行压缩吸附储氢，并通过之前实验数据证明该方法可以提高储氢密度，同时可以减小存储系统压力，提高安全性。Jiménez 等[12] 研究了活性炭、活性碳纤维、碳纳米纤维的吸附特性；3 种材料物性如表 3 所示，其中活性炭微孔面积和微孔容积最大，由吸附储氢机理可知其储氢性能最优。Benard 等[13] 提出在低温下使用活性炭储存氢气，并对比研究不同温度 (77.0、150.0、293.0 K) 下活性炭吸附储氢与气态储氢密度，结果表明，在低温下活性炭吸附储氢性能优于气态压缩储氢。

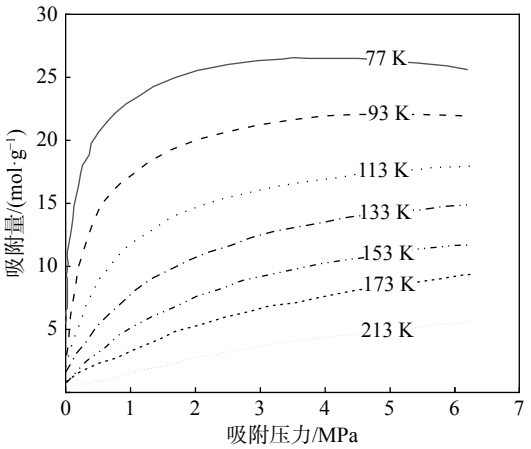

图 4　氢在 AX−21 上的吸附等温线

Fig. 4　Adsorption isotherms of hydrogen on AX-21

表 3 3 种储氢材料的性能对比

Tab. 3 Comparison of the performance among three hydrogen storage materials

储氢材料	活性炭	活性碳纤维	碳纳米纤维
总面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	884.0	570.0	127.0
微孔面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	806.0	305.0	33.0
微孔面积占比/%	91.2	53.5	26.0
总容积/($m^3 \cdot g^{-1}$)	17.56	4.58	0.74
微孔容积/($m^3 \cdot g^{-1}$)	17.28	3.43	0.15
微孔容积占比/%	98.4	74.9	20.3

碳纳米管是一种具有完整分子结构的纳米尺度新型碳材料，由石墨的一层碳原子卷曲而成的无缝、中空管体。Dillon 等[14] 研究了单壁碳纳米管 (SWNTs) 储氢性能，此后更多学者对碳纳米管储氢进行了深入、广泛的研究。Zhang 等[15] 研究了不同尺寸碳纳米管的储氢性能，发现碳纳米管尺寸是影响其储氢性能的一个重要因素。Poirier 等[16] 研究了单壁碳纳米管和金属有机骨架 (MOF) 在 77.0～300.0 K 范围内的吸附性能，发现在 77.0 K 下单壁碳纳米管最大过量吸附范围为 1.5%～2.5%(质量分数)。为了提高碳纳米管储氢性能，相关学者利用金属元素和碳纳米管掺杂以改变碳纳米管电子结构来提高其储氢量[17–18]，此外碳纳米管阵列排布亦能明显提高其储氢能力。表 4 为不同材料的储氢性能的研究结果。

表 4 不同材料的储氢性能

Tab. 4 Hydrogen storage performance by different materials

材 料	温度/K	压力/MPa	储氢量/%	研究机构
活性炭	303.0	10.0	0.67	研究与创新学院(日本)[19]
	293.0	13.5	0.90	沈阳材料科学国家实验室[20]
	77.0	2.0	5.00	研究与创新学院(日本)[19]
	77.0	4.0	5.50	阿利坎特大学(西班牙)[21]
	77.0	1.0	2.02	卡斯蒂利亚–拉曼恰大学(西班牙)[11]
碳纳米纤维	303.0	10.0	0.35	诺丁汉大学(英国)[22]
活性炭纤维	303.0	10.0	0.42	诺丁汉大学(英国)[22]
	303.0	3.0	0.53	忠南大学(韩国)[23]
碳纳米管	298.0	6.9	1.02	台湾成功大学(中国)[24]

2.2 低温压力容器储存超临界氢

Aceves 等[25] 提出使用低温压力容器储氢，通过分析低温压力容器中氢能损失情况，发现相较于液态储氢，低温压力容器储氢可以延长氢能稳定时间并减小蒸发率，而且低温压力容器可以用液态氢或气态氢进行燃料供应，因此具有广阔的应用前景。表 5 为燃料电池客车不同储氢方法性能对比。由表中可以看出，低温压力容器储存超临界氢的性能要显著优于高压气态储氢。

目前，对于低温压力容器储存超临界氢的研究主要包括储氢性能、热动力学评估、安全可靠性。

在储氢性能方面，Aceves 等[26] 对车用低温

表 5 用于燃料电池客车的低温压力容器储氢和高压气态储氢性能对比

Tab. 5 Comparison of hydrogen storage performance between cryogenic pressure vessel and high-pressure hydrogen for fuel cell bus

储氢方法	低温压力容器储氢1	低温压力容器储氢2	高压气态储氢
存储压力/MPa	50.0	50.0	35.0
存储温度/K	72.0	99.6	288.0
存储密度/($g \cdot L^{-1}$)	74.7	64.6	24.0
重量储氢密度/%	8.4	7.6	4.4
体积储氢密度/($g \cdot L^{-1}$)	50.8	44.4	18.5

压力容器储存超临界氢系统进行研究，分析低温压缩储氢的可行性与优势，证明低温压缩存储系统可以获得高密度氢，并从车载性能、安全性、储氢成本等方面对低温压力容器进行研究[27]，结果表明低温压力容器具有很大的安全优势且成本较低。Ahluwalia 等[28] 主要从性能和成本两个方面对用于汽车的低温压缩氢存储系统进行评估，结果表明第三代低温压缩氢存储系统重量储氢密度可达 5.5%，体积储氢密度可达 41.8 $g \cdot L^{-1}$。赵延兴等[29] 提出在低温高压下储存超临界氢，并通过分析储氢密度和能耗等因素，得到几组较好的储氢参数，结果如表 6 所示。

表 6　推荐的几组低温高压储氢参数

Tab. 6　Hydrogen storage recommendations at low temperature and high pressure

温度/K	压力/MPa	储氢密度/($kg \cdot m^{-3}$)
100.0	50.0	65.3
100.0	45.0	62.3
90.0	40.0	62.8
80.0	35.0	63.5
70.0	30.0	64.5

在热动力学评估方面，Ahluwalia 等[30] 设计出动力学模型，用于分析加氢、放氢时低温压力容器中氢所处状态。Petitpas 等[31] 基于集中参数热力学模型对低温压缩储氢和低温吸附储氢两种方法进行对比：分别确定其对应的最优方案，探讨将低温压缩和低温吸附结合组成“混合”系统，该系统将更为有效地提高储氢密度和延长稳定时间。

作为有前景的商业化储氢技术，需要对低温压力容器的安全可靠性进行全面研究。Petitpas 等[32] 对低温压力容器发生故障的情况进行建模分析，结果表明相较于高压气态压缩氢，低温压力容器内超临界氢膨胀时的关键参数（如压力、能量释放速率等）都大大减小，因此具有一定的安全优势。在此基础上他们继续分析在氢气突然泄露时产生的爆裂能量，发现该能量和温度有很大关系[33]，相较于常温高压储氢，低温压缩储氢泄露时产生的爆裂能量可以降低 90% 以上，所以低温压缩储氢可以大大降低氢气泄漏时的安全隐患。

3　总结与展望

超临界吸附储氢具有吸放氢条件温和、储氢容量大和成本低等特点。目前，国内外众多学者已在超临界吸附储氢技术上取得一定成果。若要继续提高吸附储氢性能，未来可从两方面进行改进：一方面开发新颖的超临界氢吸附材料，获得性能更加优良的材料；另一方面改进和完善工艺方法，对吸附和解吸氢气过程中涉及到的系统不断进行工艺改进与完善。

低温压力容器能够储存高密度氢，相较于高压气态储氢和低温液态储氢均具有显著优势。未来，若要实现低温压力容器储氢技术的大规模应用，主要可从两方面进行完善：一方面提高系统安全性，通过降低压力来提高系统安全性，同时延长系统稳定时间；另一方面降低低温压力容器制造成本。

此外，将低温压缩和低温吸附结合起来成为具有更高储氢密度和稳定时间的“混合”系统，也极可能会成为未来超临界储氢领域的一个重要发展方向。虽然目前氢能存储技术还不够成熟，但是随着科学技术和储氢材料不断发展，氢能在不久的未来一定会得到广泛应用。

参考文献：

[1] 张传坤, 牛文东, 赵舒铭, 等. 全球能源短缺调查及思考 [J]. 国网技术学院学报, 2019, 22(2): 36 – 38.

[2] 黄红霞, 黄可龙, 刘素琴. 储氢技术及其关键材料研究进展 [J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 27 – 29, 57.

[3] BERRY G D, ACEVES S M. The case for hydrogen in a carbon constrained world[J]. Journal of Energy Resources Technology, 2005, 127(2): 89 – 94.

[4] 于蓬, 王健, 郑金凤, 等. 氢能利用与发展综述 [J]. 汽车实用技术, 2019(24): 22 – 25.

[5] 许炜, 陶占良, 陈军. 储氢研究进展 [J]. 化学进展, 2006, 18(2–3): 200 – 210.

[6] BARTHÉLÉMY H. Hydrogen storage - Industrial

prospectives[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(22): 17364 − 17372.
[7] ZÜTTEL A. Materials for hydrogen storage[J]. Materials Today, 2003, 6(9): 24 − 33.
[8] 周理. 氢能利用与高表面活性炭吸附储氢技术 [J]. 科技导报, 1999(12): 10 − 11.
[9] 王业贵. 活性炭在储氢领域的应用探究 [J]. 当代化工研究, 2017(1): 26 − 27.
[10] 周亚平, 周理. 超临界氢在活性炭上的吸附等温线研究 [J]. 物理化学学报, 1997, 13(2): 119 − 127.
[11] ZHOU L, ZHOU Y P, SUN Y. Enhanced storage of hydrogen at the temperature of liquid nitrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(3): 319 − 322.
[12] JIMÉNEZ V, SÁNCHEZ P, DÍAZ J A, et al. Hydrogen storage capacity on different carbon materials[J]. Chemical Physics Letters, 2010, 485(1−3): 152 − 155.
[13] BÉNARD P, CHAHINE R. Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26(8): 849 − 855.
[14] DILLON A C, JONES K M, BEKKEDAHL T A, et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes[J]. Nature, 1997, 386(6623): 377 − 379.
[15] ZHANG H Y, FU X J, YIN J F, et al. The effect of MWNTs with different diameters on the electrochemical hydrogen storage capability[J]. Physics Letters A, 2005, 339(3−5): 370 − 377.
[16] POIRIER E, CHAHINE R, BÉNARD P, et al. Hydrogen adsorption measurements and modeling on metal-organic frameworks and single-walled carbon nanotubes[J]. Langmuir, 2006, 22(21): 8784 − 8789.
[17] SILAMBARASAN D, SURYA V J, VASU V, et al. Investigation of single-walled carbon nanotubes-titanium metal composite as a possible hydrogen storage medium[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(34): 14654 − 14660.
[18] LAVANYA R, SURYA V J, LAKSHMI I, et al. Hydrogen storage in TiO_2 functionalized (10, 10) single walled carbon nanotube (SWCNT)-First principles study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(10): 4973 − 4980.
[19] XU W C, TAKAHASHI K, MATSUO Y, et al. Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(13): 2504 − 2512.
[20] HOU P X, XU S T, YING Z, et al. Hydrogen adsorption/desorption behavior of multi-walled carbon nanotubes with different diameters[J]. Carbon, 2003, 41(13): 2471 − 2476.
[21] JORDÁ-BENEYTO M, LOZANO-CASTELLÓ D, SUÁREZ-GARCÍA F, et al. Advanced activated carbon monoliths and activated carbons for hydrogen storage[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 112(1−3): 235 − 242.
[22] BLACKMAN J M, PATRICK J W, ARENILLAS A, et al. Activation of carbon nanofibres for hydrogen storage[J]. Carbon, 2006, 44(8): 1376 − 1385.
[23] IM J S, PARK S J, KIM T J, et al. The study of controlling pore size on electrospun carbon nanofibers for hydrogen adsorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 318(1): 42 − 49.
[24] LIN K Y, TSAI W T, CHANG J K. Decorating carbon nanotubes with Ni particles using an electroless deposition technique for hydrogen storage applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(14): 7555 − 7562.
[25] ACEVES S M, BERRY G D, RAMBACH G D. Insulated pressure vessels for hydrogen storage on vehicles[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23(7): 583 − 591.
[26] 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.
[27] ACEVES S M, PETITPAS G, ESPINOSA-LOZA F, et al. Safe, long range, inexpensive and rapidly refuelable hydrogen vehicles with cryogenic pressure vessels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(5): 2480 − 2489.
[28] AHLUWALIA R K, HUA T Q, PENG J K, et al. Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(9): 4171 − 4184.
[29] 赵延兴, 公茂琼, 周远. 气相低温高压储氢密度和能耗的理论分析及比较 [J]. 科学通报, 2019, 64(25): 2654 − 2660.
[30] AHLUWALIA R K, PENG J K. Dynamics of cryogenic hydrogen storage in insulated pressure vessels for automotive applications[J]. International Journal of

Hydrogen Energy, 2008, 33(17): 4622 − 4633.
[31] PETITPAS G, BÉNARD P, KLEBANOFF L E, et al. A comparative analysis of the cryo-compression and cryo-adsorption hydrogen storage methods[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(20): 10564 − 10584.
[32] PETITPAS G, ACEVES S M. Modeling of sudden hydrogen expansion from cryogenic pressure vessel failure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(19): 8190 − 8198.
[33] PETITPAS G, ACEVES S M. The isentropic expansion energy of compressed and cryogenic hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(35): 20319 − 20323.

信息

全球首艘液化氢运输船抵达澳大利亚

1 月 20 日，日本川崎重工建造的全球首艘液化氢运输船“SUISO FRONTIER”到达澳大利亚，停泊在哈斯汀港(Hastings)。“SUISO FRONTIER”号全长 116 m，宽 19 m，约 8 000 总吨，定员 25 人，由川崎重工神户工厂建造。船上搭载了川崎重工播磨工厂制造的椭圆形氢气储罐。该储罐长 25 m、高 16 m，能够储存 1 250 m^3 液化氢。

按照计划，“SUISO FRONTIER”号将装载澳大利亚氢能源供应链(HESC)项目的氢气。该项目价值 5 亿澳元(约合 3.6 亿美元)，由川崎重工牵头，日澳两国政府资助。在试点阶段，“SUISO FRONTIER”号将进行世界首次从澳大利亚到日本神户之间约 9 000 km 液化氢运输试验。

“人造太阳”新世界纪录

欧洲核聚变研发创新联盟(EUROfusion)、英国原子能管理局(UKAEA)和国际热核聚变实验堆(ITER)2 月 9 日联合召开新闻发布会称，欧洲科学家在通过聚变等离子体生产能源的道路上取得了重大成功——世界上规模最大的核聚变反应堆欧洲联合环状反应堆(JET)中产生了能量输出为 59 MJ 的稳定等离子体。这是自 1997 年以来，世界首次氘氚核聚变实验。JET 中的聚变反应在等离子体放电的 5 s 阶段以中子形式释放出总共 59 MJ 能量，JET 在 5 s 内实现了平均超过 11 MW 的功率输出。

世界首台“五塔合一”百万 kW 机组建成投产

1 月 5 日 12 时 58 分，由中国能建山西院设计、安徽电建一公司承建的世界首台“五塔合一”百万 kW 机组——中电投神头第二发电有限公司“上大压小”二期 2×1 000 MW 扩建工程 3 号机组圆满完成 168 h 试运行。

项目具备国际领先的“五塔合一”(间冷塔、烟囱、一二级吸收塔、湿电“合一”的设计，缩小了工程占地面积和单位容积比，间冷塔高度达到 205 m，为国内最高双曲线混凝土间冷塔)、超超临界间接空冷、一站式上煤和低氮燃烧技术等设计亮点，安装高效电袋除尘器，同步建设脱硫脱硝设施。

(王　波)