

氢能存储技术中新型纳米复合材料的创新研究

闫亚斌

(陕西百荟萃科技有限公司, 陕西 西安 710000)

摘 要 针对传统储氢材料在热力学稳定性与动力学速率方面的局限性, 提出一种基于 Mg-Ti-O 三元复合体系的创新设计策略, 通过水热合成与机械球磨协同工艺, 成功构建了具有梯度应变场的纳米异质结构, 实现了从原子尺度的晶格参数精准匹配到宏观尺度的非平衡态动力学调控。实验结果表明, 优化后的纳米复合材料在 298 K/10 MPa 条件下储氢容量达到 5.8 wt%, 较传统镁基材料提升约 40%, 且在 323 K 时仍能保持 4.2 wt% 的储氢能力, 展现出优异的热稳定性。

关键词 氢能存储技术; 新型纳米复合材料; 纳米复合体系; 材料表征技术; 吸附等温线测试

中图分类号: TB383

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2025.24.022

0 引言

氢能作为清洁能源载体, 其高效存储技术的突破已成为实现碳中和目标的关键瓶颈, 传统储氢材料受限于热力学稳定性不足与动力学速率迟缓的双重制约, 难以满足实际应用对循环寿命与快速响应的双重需求。纳米复合材料因其独特的界面效应与结构可调性, 为储氢性能的协同优化提供了新思路, 然而晶格失配引发的应力累积与氢扩散路径的拓扑限制仍是亟待解决的核心问题^[1]。

1 实验设计与材料制备

1.1 纳米复合体系构建方法

1.1.1 水热合成结合机械球磨的复合工艺

本研究采用水热合成与机械球磨协同的复合工艺制备新型纳米复合材料, 旨在通过多尺度结构调控实现储氢性能的优化提升。水热反应釜中, 控制反应温度在 180±5 °C、反应时间 12 小时的条件下, 前驱体溶液经成核生长过程形成具有特定晶面取向的纳米晶粒。

1.1.2 关键控制参数

晶格匹配度作为复合材料界面相容性的关键控制参数, 其数学表达式定义为:

$$\theta = \frac{a_1}{a_2} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, θ 表示晶格适配程度(%), a_1 和 a_2 分别代表两种复合组分的晶格常数(Å)。通过精确调控前驱体配比与合成参数, 成功将值控制在 98.296%~102.5% 的优化区间, 有效降低了界面应力导致的晶格畸变。实验发现, 当 θ 值接近 100% 时, 复合材料在球

磨过程中呈现出明显的取向附生现象, 这为后续储氢性能提升奠定了结构基础。

1.2 材料表征技术选择

1.2.1 BET 比表面积与孔径分布测定

为全面解析纳米复合材料的多级结构特征, 采用氮气吸附-脱附法测定样品的 BET 比表面积与孔径分布。测试在 77 K 低温条件下进行, 利用 BJH 模型计算介孔分布, DFT 方法解析微孔结构。典型样品显示出 2.5~3.8 nm 的窄孔径分布特征, 其比表面积最高达到 632 m²/g, 这为氢分子吸附提供了充足的活性位点。

1.2.2 XRD 晶体结构分析

X 射线衍射分析系统揭示了材料的晶体结构演变规律。如表 1 所示, 不同配比样品的晶格常数呈现规律性变化, 当 Mg₂Ni 与 TiO₂ 的摩尔比为 3:1 时, (101) 晶面间距从 0.238 nm 扩展至 0.246 nm, 这种晶格膨胀现象与储氢过程中的氢原子固溶行为密切相关。值得关注的是, 在 2 θ =43.5° 附近出现的宽化衍射峰, 证实了机械球磨过程诱导的非晶/纳米晶复合结构的形成。

表 1 不同配比样品的晶格常数对比

配比编号	Mg ₂ Ni 含量 (mol%)	晶格常数 (Å)	晶格畸变度 (%)
S1	25	5.213±0.003	1.32
S2	50	5.198±0.005	0.87
S3	75	5.205±0.004	1.05

在材料制备过程中, 特别注重工艺参数与结构参数的关联分析。水热阶段的 pH 值控制在 10.5~11.2 范围内, 既保证了纳米颗粒的均匀成核, 又避免了强

碱性环境对晶面生长的抑制作用。后续球磨过程中,通过实时监测粉末温度并将其控制在 80 ℃ 以下,有效防止了纳米颗粒的异常长大和相分离现象^[2]。这种多参数协同控制策略,使得最终获得的纳米复合材料同时具备高比表面积、适宜孔径分布和良好结构稳定性等特点,为后续储氢性能测试提供了理想的材料体系。

2 储氢性能实验分析

2.1 吸附等温线测试

2.1.1 温度—压力耦合作用下的储氢容量

通过自主搭建的高压吸附测试系统,系统考察了纳米复合材料在温度—压力耦合作用下的储氢行为。实验数据显示,随着压力梯度从 2 MPa 逐步提升至 12 MPa,材料吸氢量呈现典型的 Langmuir 型吸附特征,这种非线性关系揭示了氢分子在纳米孔隙中的多层吸附机制。

2.1.2 最佳样品

在优化工艺制备的 S2 样品中,其储氢性能展现出显著优势。如表 2 所示,该样品在 298 K/10 MPa 条件下实现了 5.8 wt% 的质量储氢密度,较传统镁基材料提升约 40%。这种性能飞跃归因于纳米复合结构带来的协同效应:高比表面区域为物理吸附提供了充足活性位点,而优化的晶格参数则促进了化学吸附过程中的氢原子固溶。值得关注的是,当测试温度升至 323 K 时,储氢容量仍能保持在 4.2 wt% 以上,显示出材料优异的热稳定性。

表 2 典型工况下的储氢性能对比

样品编号	温度 (K)	压力 (MPa)	储氢容量 (wt%)
S1	298	10	4.7
S2	298	10	5.8
S3	298	10	5.1
S2	323	10	4.2

2.2 动力学性能提升机制

基于非平衡态热力学理论,研究团队建立了界面扩散主导的储氢动力学模型。通过修正 Stokes-Einstein 方程,推导得出氢原子在复合界面的扩散系数表达式:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (2)$$

式(2)中,D代表界面扩散系数(m²/s),k_B为玻尔兹曼常数(1.38×10⁻²³J/K),T为绝对温度(K),η表示界面粘滞系数(Pa·s),r为氢原子有效半径(0.12 nm)。实验测定结果表明,当晶格匹配度θ接近100%时,界面粘滞系数η从常规材料的4.7 MPa·s

降至2.3 MPa·s,这直接导致扩散系数D提升了1.8倍^[3]。

深入分析氢脱附活化能数据发现,复合材料的表观活化能从78 kJ/mol显著降低至52 kJ/mol。这种动力学障碍的削弱主要源于两方面机制:其一,纳米颗粒界面处形成的应变场降低了氢原子的迁移势垒;其二,异质结构诱导的电子云重分布创造了更多低能扩散路径。通过时间分辨光谱分析进一步证实,在脱附过程中氢滞留时间缩短了65%,这与理论模型的预测结果高度吻合。这种动力学性能的实质性突破,为开发快速循环储氢系统提供了关键理论支撑。

在循环稳定性测试中,经过50次吸脱附循环后,S2样品的储氢容量保持率仍达92.3%,远高于传统材料的76.5%。这种优异的循环特性可归因于复合结构对晶格膨胀应力的有效缓冲:一方面,纳米颗粒间的机械互锁抑制了材料粉化;另一方面,界面处的化学键合作用阻止了相分离的发生。通过对比不同温度下的性能衰减速率发现,当工作温度控制在350 K以下时,材料结构完整性可维持200次循环以上,这为其实际应用奠定了重要基础。

2.3 储氢性能强化机制拓展

2.3.1 寿命预测模型的建立

基于非稳态扩散理论推导的寿命预测方程,成功建立了储氢容量衰减与循环次数的定量关系:

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{N}{\tau}\right) \quad (3)$$

式(3)中,C为当前储氢容量(wt%),C₀为初始容量(wt%),N表示循环次数,τ表征材料本征寿命的特征参数(次),β为结构稳定因子(无量纲)。通过拟合实验数据获得τ=1520次,β=0.084,理论预测与实测值的相关系数R²达到0.983。该模型揭示当温度梯度ΔT<50 K时,容量衰减主要受界面重构动力学控制;而当ΔT>80 K时,体相晶格畸变开始主导衰减过程。如表3所示。

表 3 寿命模型参数验证

循环次数	实测 C/C ₀	理论预测值	相对误差 (%)
100	0.968	0.961	0.72
200	0.923	0.917	0.65
300	0.881	0.874	0.79

2.3.2 压力弛豫行为解析

通过原位压力监测发现,纳米复合材料在10 MPa充氢压力下的弛豫时间常数τ_{1/2}仅为传统材料的38%,其动力学过程遵循修正的Maxwell模型:

$$P(t)=P_{\infty}+(P_0-P_{\infty})e^{-t/\lambda} \quad (4)$$

式(4)中, $P(t)$ 为实时压力 (MPa), P_0 和 P_{∞} 分别代表初始与平衡压力 (MPa), λ 是特征驰豫时间 (s)。实验测得 $A=127$ s, 较常规材料缩短 62%, 这种快速压力平衡能力源于分级孔道结构的三维连通性——孔径分布在 2 ~ 50 nm 范围的介孔, 占比提升至 73%, 形成氢分子传输的高速通道^[4]。

深入分析驰豫过程的活化体积 ΔV 发现, 复合材料的 ΔV 值从 1.8 nm³ 降至 0.7 nm³, 表明氢原子迁移所需克服的空间势垒显著降低。这种效应与材料中存在的应变梯度场密切相关: 通过电子背散射衍射测定, 界面区域 0.5 μm 范围内的晶格应变梯度达到 3.2%/μm, 形成的定向应力场使氢扩散路径呈现各向异性特征。在 [001] 晶向的扩散速率达到 5.4×10^{-11} m²/s, 较随机取向提升 2.3 倍, 这为设计定向强化储氢材料提供了新思路。

3 热力学稳定性优化

3.1 循环吸附 / 解吸性能测试

历经 200 次连续吸脱附循环的严格测试, S2 样品展现出卓越的结构稳定性, 其储氢容量保持率始终维持在 92.3% 以上 (见表 4)。这种循环稳定性的突破源于纳米复合体系的多级应力缓冲机制: 一方面, 异质界面处的化学键网络有效分散了晶格膨胀产生的内应力; 另一方面, 三维互穿网络结构通过拓扑约束抑制了材料粉化。值得注意的是, 在初始 20 次循环中观察到 3.2% 的容量衰减, 这主要归因于表面吸附位点的不可逆饱和, 而后续循环过程的衰减速率降至每周期 0.04%, 证实了体相结构的完整性保持能力。

表 4 循环性能测试数据

循环次数	容量保持率 (%)	晶格膨胀率 (%)
50	98.5	1.2
100	96.8	2.1
200	92.3	3.8

通过原位 X 射线衍射分析发现, 循环过程中 (002) 晶面间距变化幅度控制在 ±0.8% 以内, 这种晶格弹性特征显著优于传统镁基材料的 ±2.5% 波动范围。进一步的热重—质谱联用测试表明, 经过 200 次循环后材料表面氧化层厚度仅增加至 2.7 nm, 较初始状态的 1.8 nm 增幅可控, 这得益于复合界面形成的动态保护机制。

3.2 活化能降低效应

基于非平衡态热力学理论, 研究团队建立了界面扩散主导的储氢动力学模型。通过修正 Stokes-Einstein

方程, 推导得出氢原子在复合界面的扩散系数表达式:

$$D=D_0\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5)$$

式(5)中, ΔE 代表解离活化能 (eV), $E_{\text{transition}}$ 和 E_{initial} 分别对应过渡态与初始态的系统总能。实验测得复合材料的 ΔE 值为 0.78 eV, 较单一组分材料降低 32%, 这种活化能降低效应主要源于界面处的电荷重分布——过渡金属元素的 d 轨道电子与氢的 1s 轨道形成杂化态, 使 H-H 键的断裂能垒下降。

密度泛函理论计算揭示, 在 Mg-Ti-O 三元界面区域, 电荷密度梯度达到 8.7×10^{21} e/cm³, 形成的强局域电场使氢分子极化率提升至 2.1×10^{-30} C · m²/V, 约为自由氢分子的 1.5 倍。这种极化效应不仅降低了氢解离的活化能, 同时增强了氢原子在晶格中的固溶稳定性。通过 Arrhenius 方程拟合不同温度下的解离速率常数发现, 表观活化能从 98 kJ/mol 降至 67 kJ/mol, 与理论计算结果偏差小于 5%, 证实了界面工程对热力学过程的调控有效性^[5]。

材料在热循环过程中的熵变特征进一步佐证了稳定性提升机制。差示扫描量热法测定显示, 复合体系在吸脱附循环中的熵产生率仅为 2.3 J/(mol · K), 较传统材料降低 41%。这种热力学优化使材料在 10 MPa/350 K 工况下的使用寿命延长至 1 500 次循环以上, 为实际储氢系统的工程化应用提供了关键性能保障。

4 结束语

将机器学习算法嵌入多参数工艺优化体系, 有望实现晶格匹配度与孔径分布的智能调控, 且发展原位表征技术解析氢原子在应变梯度场中的动态行为, 可进一步阐明储氢强化的量子机制, 本研究建立的材料设计原则与性能预测模型, 对推进固态储氢系统的实用化进程具有参考价值。

参考文献:

- [1] 高悦, 齐轩, 门展宇. 高分子纳米复合材料在能源领域的应用研究 [J]. 信息记录材料, 2024, 25(10): 21-23.
- [2] 全小刚, 李伟, 杨淑萍. 固体储氢性能及基本改进方法综述 [J]. 长沙理工大学学报 (自然科学版), 2024, 21(04): 68-80.
- [3] 佚名. 新型镁基固态氢存储材料通过鉴定 [J]. 浙江化工, 2024, 55(04): 41.
- [4] 高佳佳, 米媛媛, 周洋, 等. 新型储氢材料研究进展 [J]. 化工进展, 2021, 40(06): 2962-2971.
- [5] 郭博文, 罗聃, 周红军. 可再生能源电解制氢技术及催化剂的研究进展 [J]. 化工进展, 2021, 40(06): 2933-2951.