

创新·严谨·团结·奋进

当前位置：首页 > 科学传播 > 力学园地 > 前沿动态

前沿动态

【前沿动态】钛修饰石墨烯——氢能存储的新希望

发布时间：2024-09-19

编者按：中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室的彭庆研究员，通过先进的计算模拟技术，建议了一种新型的二维固态储氢材料。这项工作得到国家自然科学基金和中国科学院力学所力英计划的支持，研究结果发表于 *International Journal of Hydrogen Energy* 期刊上（论文链接：<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.115>）。本刊发表彭庆撰写的科普文章，以飨读者。

钛修饰石墨烯——氢能存储的新希望

彭庆

化石能源对环境的污染破坏使得社会不能够可持续发展，人们正在积极努力寻找新一代的绿色能源。在探索未来能源的道路上，氢能以其清洁、高效的特性，成为了科学家们梦寐以求的理想能源。因为水是它的唯一产物，

从而对环境十分友好。然而，氢气的储存问题一直是制约氢能源广泛应用的关键。

传统的高压氢气储存方法虽然可以实现，但安全隐患太大，因为高压氢气储存通常需要将氢气压缩到几百甚至上千大气压，一旦发生泄漏或意外，可能会引发爆炸。这不仅会导致设备损坏和环境污染，还可能对人员安全构成严重威胁。此外，氢气泄漏还可能引发火灾，因为氢气在空气中的燃烧速度非常快，且火焰几乎不可见，增加了事故的危险性。液态储氢也是一个选择，但它的成本高而且效率低。因为液态储氢需要在极低的温度下储存（零下253摄氏度左右），这对储存和运输设备提出了很高的要求。即使在低温条件下，液态氢也会因为蒸发而损失（每天约1-2%），所以在长时间储存或运输过程中损耗量便不容忽视。因此，液态储氢目前主要应用于某些特定领域，如航天领域。



图1 一个化工厂的氢气泄漏爆炸引发的事故现场（图片来源：网络）

在这种情况下，固态氢气储存技术应运而生。所谓的“固态储氢”是指利用材料对氢气的物理吸附和化学吸附作用将氢气存储在固体材料中。它可以在不改变材料结构的前提下，安全地吸收和释放大量的氢气。这种技术的出现

为氢气的储存提供了新的解决方案，有望推动氢能的大规模应用。目前的关键问题在于寻找一种储氢性能出色且能够方便地释放氢气的固态储氢材料。美国能源部提出了关于固态氢气储存技术的指导方针。根据这些方针，一个有效的固态储氢装置应当能够储存的氢气质量至少达到固态储氢材料质量的6.5%，这样便可以满足氢燃料电池车续航500英里（约805公里）的要求。为了实现这一目标，研究人员们正在不遗余力地探索各种可能的固态储氢材料，期待它们在储存和释放氢气时均能表现出优异的性能。

中国科学院力学研究所的彭庆研究员和广西大学的欧阳义芳教授领导的研究团队，通过先进的计算模拟技术，建议了一种名为Ti-decorated Irida-Graphene（钛修饰的鸢尾花型石墨烯，简称TIG）的二维固态储氢材料。这种材料通过在鸢尾花型石墨烯表面吸附钛原子而得到的。这一体系中，Irida-Graphene（鸢尾花型石墨烯，简称IG）是一种新型的类石墨烯材料，由三原子、六原子和八原子的碳环组成（参见图2a）。研究结果显示，TIG材料的储氢能力很高，氢气的质量百分比可达7.7%，这一数字超过了美国能源部设定的6.5%的目标，从而预示着氢燃料电池车续航能力将可望大幅提升。在图2中，灰色球体表示碳原子，黄色、红色和绿色点则表示钛原子可以在IG上放置的位置。研究团队计算了钛原子（采用蓝色球体表示）在不同位置与IG的结合能，给出了钛原子吸附在中空位（ H_1 ， H_2 ， H_3 ）和顶位（ T_1 ， T_2 ）时的结合能分别是： T_1 (-2.50 eV)、 T_2 (-2.17 eV)、 H_1 (-2.33 eV)、 H_2 (-2.84 eV) 和 H_3 (-2.77 eV)，其中的能量单位eV为电子伏特（表示一个电子经过1伏特的电位差加速后所获得的动能）。众所周知，结合能越低，结合越稳定。因此，钛原子在六角碳环的中空位时，TIG的结构是最稳定的（参见图2b）。这里需要说明的是，“中空位”是指处于碳环中心但不在碳环平面内（上下方均可）的位置。在六角碳环上方装饰了钛原子后，六角碳环的C-C键距从1.43 Å增加到1.46 Å，其中Å（读作“埃”）是一个长度单位：1埃=10⁻¹⁰米=0.1纳米。一个氢原子的直径约为0.5埃。

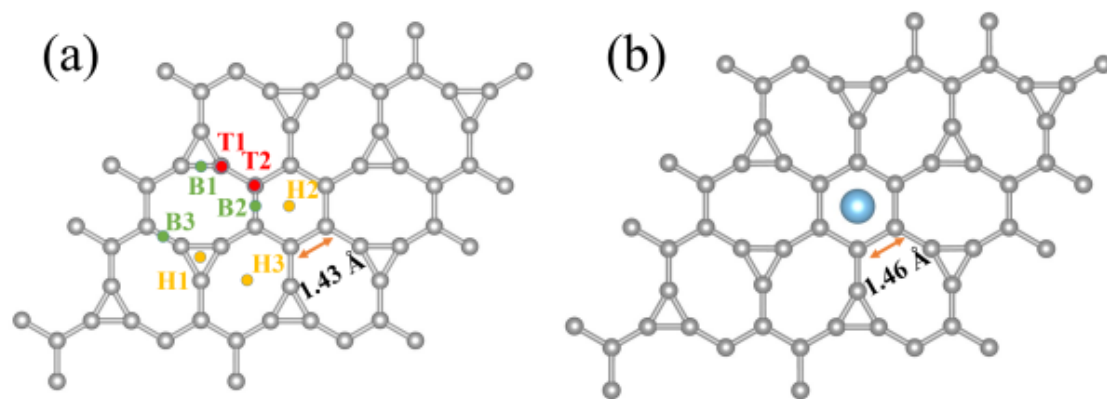


图2 (a) IG的二维平面图；(b) TIG的原子结构（图片来源：文献[1]）

那么，TIG材料是如何实现储氢能力的突破呢？首先，研究团队通过计算发现，钛原子在鸢尾花型石墨烯的特定吸附位点，也就是六原子环中心的中空位（Hollow），具有最高的吸附能力。这些装上了钛原子的位点就像是氢分子的“停车位”，每个“停车位”周围可以稳定地吸附5个氢分子。由于鸢尾花型石墨烯具有两个表面，这两个表面可以同时装上“停车位”用来吸附氢分子，从而大大提高了储氢效率。根据美国能源部给出的6.5%质量储氢密度可以使氢燃料电池车续航500英里（约805公里）的数据来估算，可以得知7.7%质量储氢密度的续航约为590英里（950公里）。

进一步的研究表明，在这一过程中，氢气分子与TIG材料之间形成了一种特殊的化学键，这种键被称为Kubas型键合。钛原子在在吸附氢气后，钛原子周围的电荷会转移到了氢分子上。氢气分子在获得电荷后，导致了氢分子的H-H键距略微延长，但不会破坏分子的结构。这种电荷转移和电子态的变化，是氢气得以在TIG材料中稳定吸附的关键。图3a~3e给出了一个处于中空位的钛原子从吸附1个氢分子开始逐次吸附到5个氢分子的过程。这里，灰球、蓝球和红球分别代表碳、钛和氢原子。图3f从平行二维石墨烯平面的视角给出吸附结构，其中在IG两侧各放置一个钛原子，每个钛原子都吸附5个氢分子。图3g给出氢分子（ H_2 ）的连续吸附能（Adsorption energies）。这里的

横坐标是被吸附的氢分子数 (Number of H_2 adsorbed) , 而纵坐标“连续吸附能”表示系统增加1个氢分子后的能量减去吸附前系统的能量和氢分子能量之和。当连续吸附能变为正值以后, 该系统便不能再吸附氢分子了。

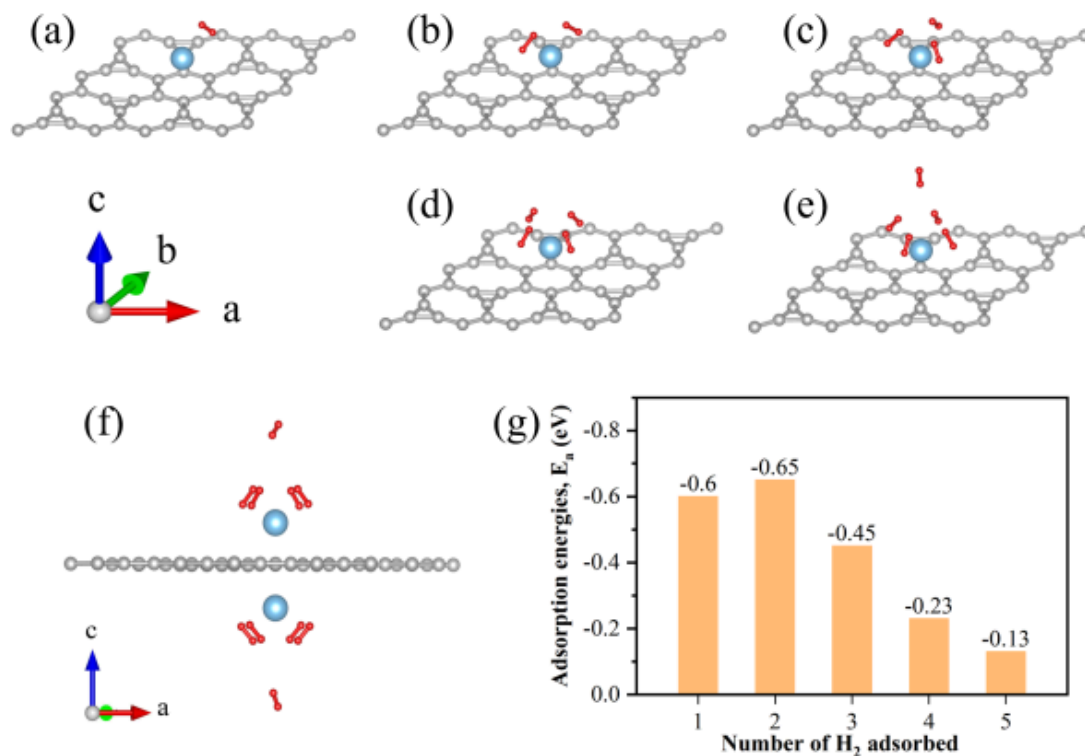


图3 TIG吸附 H_2 分子后的优化结构和吸附能 (图片来源: 文献[1])

当然, 要能够实际应用固态储氢材料所储存的氢气, 我们还需要将它释放出来, 而释放氢气的方式主要是通过加温来实现。当加温后, 氢气会从材料中释放出来。我们使用Van't Hoff方程进行计算得知: TIG的平均放氢温度为524开氏度 (K) , 也就是253摄氏度 ($^{\circ}C$) 。那么TIG材料在这样的高温会不会发生结构的破呢? 研究团队为此对TIG材料的热稳定性进行了深入研究。图4给出钛原子从碳六角环中空位向周围的八角环中空位迁移扩散时的能垒。这里的“迁移扩散能垒”是指原子从一个位置往另一个位置发生迁移扩散时所需要的能量 ($E-E_{in}$) , 能垒值越大, 表示迁移过程越难发生。钛原子在六原子环中间的初始状态的能量设定为零 (即 $E_{in}=0$) 。我们发现, 钛原子在

TIG材料中的迁移扩散能垒高达5.0电子伏特 (eV)。但是在氢气平均释放温度 (253摄氏度) 下，钛原子的热能仅为0.68电子伏特，远低于它的迁移扩散能垒值。这表明在吸氢和放氢过程中，钛原子不会发生迁移，从而避免了金属聚集现象，确保了储氢结构的完整性。

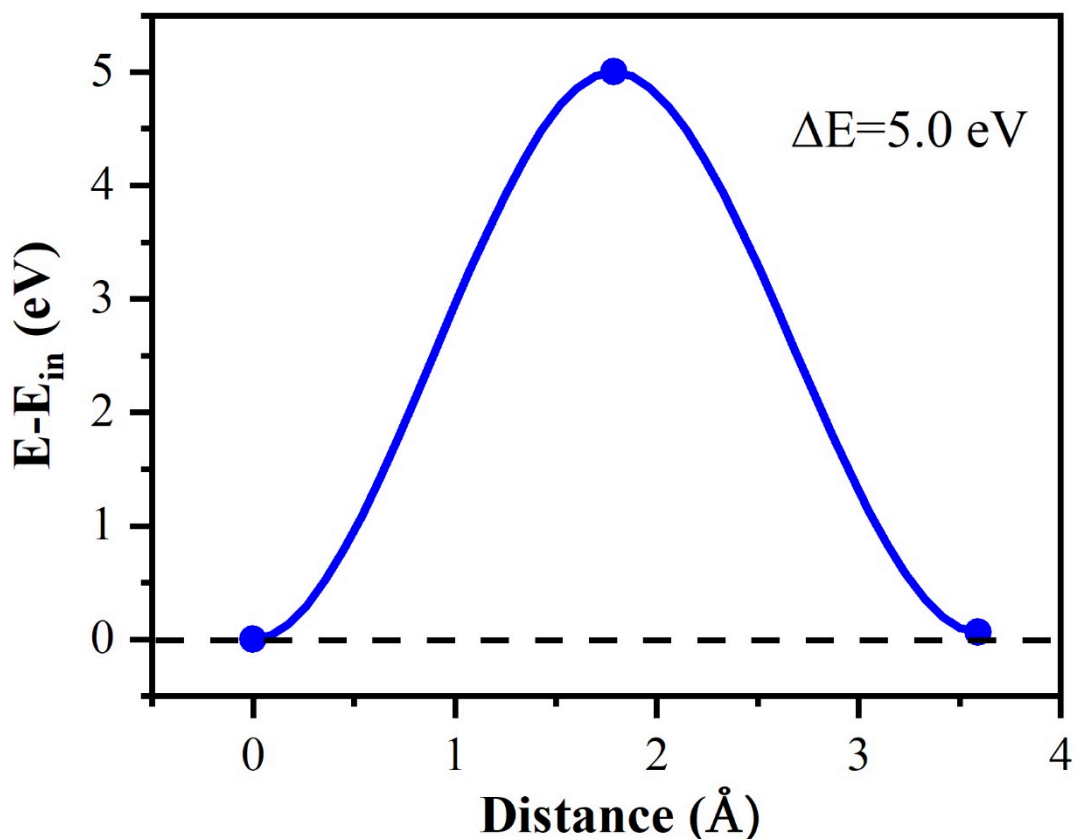


图4 钛原子迁移扩散能垒 (图片来源 : 文献[1])

此外，研究团队还发现TIG在室温300 K和高温600 K下的材料的结构不会发生变化。我们在计算机上对TIG系统进行了分子动力学模拟，给出了系统能量 (Energy) 和温度 (Temperature) 随时间 (Time) 的变化曲线。图5给出了计算结果，其中黑色线为系统能量，蓝色线为系统的实际温度。模拟温度分别为300 K (参见图5a) 和600 K (参见图5b)。在图5a和5b中的插图则分别是TIG在这两个温度下最后时刻的原子结构。可以看到，在整个模拟过程

中，系统的能量和温度都没有发生很大的变化。这表明在高温条件下TIG保持着结构的稳定性。这些理论预测结果为开发新型高效的储氢材料提供了新的视角和可能。

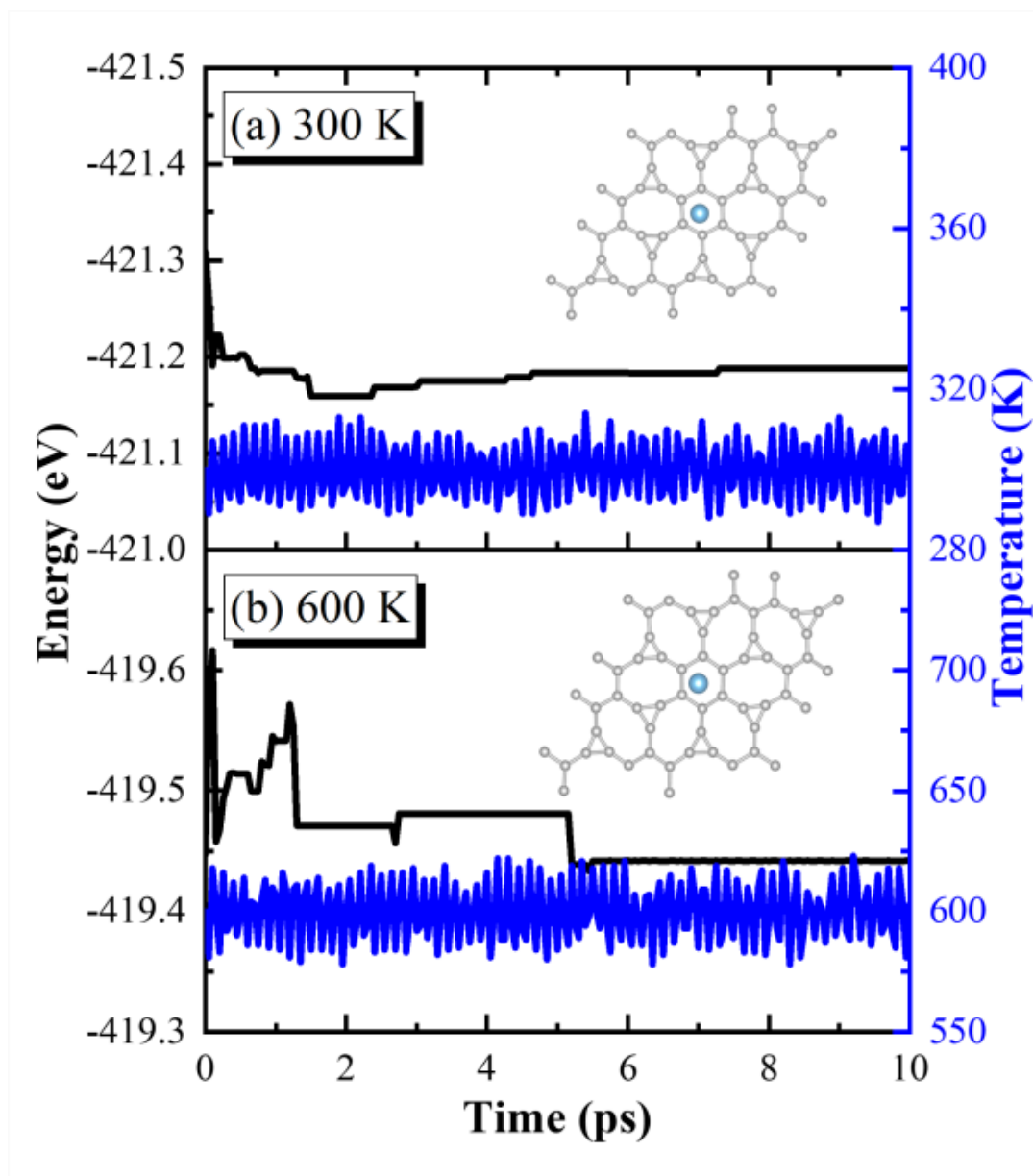


图5 TIG系统能量和温度随时间的变化曲线（图片来源：文献[1]）

综上所述，这项理论研究成果建议了一种新型的储氢材料，给出了钛修饰石墨烯的储氢与放氢的性能，并探讨了新材料结构的热稳定性，从而为氢能汽车的商业化应用迈出了重要一步。氢燃料电池车如果能够实现更长的续航，将极大地推动氢能技术在交通领域的应用，从而为实现绿色出行和减少

环境污染提供强有力的支持。随着氢能技术的不断进步，我们有理由相信，不久的将来，氢能将成为推动全球能源转型的重要支撑，而TIG材料的研究和应用，将为这一目标的实现提供坚实的基础。

参考文献

- [1] Tan Y, Tao X, Ouyang Y, Peng Q. Stable and 7.7 wt% hydrogen storage capacity of Ti decorated Ir-Graphene from first-principles calculations[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 50: 738-748.

上一篇：[【前沿动态】保障核反应堆安全的最后一道关卡](#)

下一篇：[【前沿动态】探索金属玻璃的奇妙之旅——揭示快速弛豫的劈裂与结构之谜](#)

版权所有 © 2024 中国科学院力学研究所 京ICP备05002803号-1 京公网安备110402500049

地址：北京市北四环西路15号 邮政编码：100190

