

氢能源存储技术中金属有机框架材料的性能评估

韦海洋

池州学院 安徽池州 247100

摘要: 本研究聚焦于氢能源存储技术中金属有机框架材料(MOFs)的性能评估。随着氢能作为清洁能源的重要性日益凸显,高效的氢存储技术成为关键。MOFs因其独特的结构特性在氢存储领域展现出巨大潜力。本文通过分析MOFs的比表面积、孔隙结构、热稳定性以及对氢气的吸附容量等关键性能指标,深入探讨其在氢存储方面的优势与不足。结合实验数据与理论研究,对MOFs材料在不同条件下的性能表现进行综合评估,为进一步优化材料和推动其在氢能源存储中的应用提供科学依据。

关键词: 氢能源存储;金属有机框架材料;性能评估;吸附容量

在全球能源转型背景下,氢能源由于具有清洁、高效和可循环的特点而被认为是未来能源结构的一个重要部分。但安全有效的氢存储技术却是制约氢能广泛使用的一个关键性瓶颈问题。作为一种创新的多孔材料,金属有机框架材料在氢存储这一领域获得了普遍的关注。

一、金属有机框架材料的结构特性与氢存储原理

(一) 结构特性

金属有机框架材料(Metal-Organic Frameworks,简称MOFs)作为一种新型的多孔材料,在氢能源存储领域展现出巨大的潜力。它所具有的特殊结构特性,是高效氢存储最关键的因素。MOFs指金属离子或者金属簇和有机配体之间以配位键方式自组装而成的一种周期性网络结构晶体材料。在结构上MOFs规整性高,可设计性强。金属离子或金属簇作为节点,有机配体作为连接体,二者的组合方式多种多样,这使得MOFs的结构可以根据不同的需求进行精确设计。MOFs比表面积非常大。MOFs因其独特的多孔构造,其表面积能够达到几千乃至上万平方米每克。这一极大的比表面积,为氢气提供了大量吸附场所。举例来说,像MOF-5和HKUST-1这样的MOFs材料,它们的比表面积可以分别超过 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 。高比表面积使MOFs能吸附较多氢气分子到单位质量材料中,增加氢存储容量。二是MOFs孔隙结构复杂多变。孔隙可划分为微孔、介孔及大孔三种不同的种类,孔径的尺寸在几埃至数十纳米之间。这种多尺度孔隙结构给氢气吸附与扩散带来不同通道与空间。微孔一般吸附作用力很强,适用于氢气分子单点吸附;介孔与大孔有利于氢气扩散与输送,增加

吸附速率^[1]。以部分分级孔隙结构MOFs为例,氢气可首先在大孔内迅速扩散再进入介孔及微孔内被吸附以达到氢的高效储存。再者MOFs结构是可调控的。通过调整金属离子和有机配体的类型以及合成的条件,能够精确地控制MOFs的各种结构参数,例如孔径的尺寸、比表面积和孔隙率等。如选用不同金属离子会使MOFs电子结构及化学性质发生变化,进而对氢气吸附性能产生影响。同时通过对有机配体长度、形状以及功能基团等参数的调控可实现MOFs孔隙结构及吸附特性的调控。这一可调控性,为MOFs氢存储性能的优化提供了一个广阔空间。

MOFs在结构上具有开放性、灵活性等特点。一些MOFs材料在外界条件(例如温度、压力、气体的吸附等)的作用下,其结构可以发生变化,从而适应不同的应用需求。比如一些MOFs吸附氢气之后孔隙结构出现扩张或者收缩现象,这一结构动态变化能够调控氢气吸附与解吸性能并增强氢存储可逆性。以一种名为ZIF-8的MOFs材料为例,它由锌离子和咪唑类配体组成,具有类似沸石的结构。ZIF-8显示出极高的化学和热稳定性,它的比表面积大约是 $1800\text{ m}^2/\text{g}$,而其孔径的尺寸大约是 11.6 \AA 。这一结构特性使ZIF-8对氢存储显示了很好的特性,它可以在一定温度、压力下对大量氢气分子进行吸附。

(二) 氢存储的原理

金属有机框架材料在储存氢能源方面起着至关重要的作用,其独特的氢存储机制主要是基于物理吸附和化学吸附这两种不同的机制。物理吸附是MOFs用于储存

氢气的主要途径之一。物理吸附时氢气分子通过范德华力作用吸附于MOFs表面或者孔隙。该吸附作用比较弱，但是可逆性强，吸附-解吸速度快。MOFs具有比表面积大、孔隙结构丰富等特点，在氢气物理吸附过程中提供了丰富吸附位点。氢气分子可在MOFs孔隙内形成多层吸附且吸附量随压力升高而升高。压力减小后，氢气分子可在MOFs上轻松脱附，从而达到氢气储存与释放的目的^[2]。如在某些比表面积大、微孔结构丰富的MOFs中，氢气分子能进入微孔并与孔壁产生很强的范德华力。该微孔填充效应使MOFs能够在较低压力下吸附大量氢气。同时由于物理吸附具有可逆性，使得MOFs在不显著损伤材料结构与性能的前提下，能够在不同压力与温度下多次吸附与解吸循环。化学吸附对MOFs中氢的储存也有影响。化学吸附是描述氢气分子与MOFs中的金属离子或有机配体进行化学作用，从而形成化学键并被吸附的过程。这类吸附作用比较强烈，但是一般要求在温度、压力等条件下进行吸附。化学吸附能够增加氢气存储密度及稳定性，但是解吸过程比较难。部分MOFs上的金属离子可作为活性位点化学吸附氢气分子。例如，在某些包含过渡金属离子的MOFs材料中，例如那些含有铜离子和镍离子的材料，金属离子能够与氢气分子形成微弱的化学键，这有助于增加氢气的吸附能力。另外有机配体的一些官能团还能化学吸附氢气分子。例如，含有氮、氧等原子的配体能够与氢气分子通过氢键或配位键进行互动，从而提高氢气的吸附能力。

二、氢能源存储技术中金属有机框架材料的性能评估

(一) 表面积

在氢能源存储技术领域，金属有机框架材料(MOFs)的表面积被视为一个非常关键的性能参数。表面积直接影响MOFs吸附氢气能力及存储容量。MOFs拥有极高比表面积的主要原因是其特殊的多孔结构。金属离子或者金属簇以配位键与有机配体自组装而成的MOFs具有大量微孔、介孔以及大孔等结构，它们为氢气分子的吸附提供了大量吸附位点^[3]。利用氮气吸附法等先进技术，能够测定MOFs的表面积，这一测量方法是基于氮气在低温环境(通常为77K)下对材料表面的吸附特性。根据吸附等温线的形状和数据，可以使用不同的理论模型(如BET模型)来计算MOFs的表面积。

高表面积MOFs对氢存储有明显优势。一是，吸附位点较多意味着能吸附较多氢气分子。例如，某些具有

超大表面积的MOFs，如MOF-210，它们的表面积可以达到6240 m²/g，这使得它们能够在特定的压力和温度条件下吸附大量的氢气。相比较而言，高压气瓶、金属氢化物等传统氢存储材料比表面积比较低，吸附能力受到一定限制。二是高表面积也能增加氢气吸附速率。氢气分子能迅速扩散到MOFs孔隙内，寻找吸附位点进行吸附，实现氢快速储存与释放。但单纯追求高表面积并不必然保证氢存储性能好，一方面表面积测量方法会产生一些误差，且测量条件及模型的差异也会造成测量结果的差异。因此，在对MOFs的表面积进行评估的过程中，要运用多样化的验证手段，并与其他性能指标进行全面的综合分析。另一方面高表面积MOFs也会出现稳定性及机械强度等问题。大表面积往往意味着孔壁薄、结构弱，可能会造成材料吸附、解吸时结构易坍塌或者破坏。如某些比表面积很大的MOFs，在压力较高时可能发生孔隙塌陷，导致氢存储性能下降。为在确保MOFs稳定性的前提下增大表面积，研究者们采用了各种不同的策略。一种方法是通过优化合成条件，如控制反应温度、时间、溶剂等，来调控MOFs的结构和孔隙大小，从而提高表面积。另一种方法是设计新型的有机配体和金属离子，以构建具有更高比表面积和更好稳定性的MOFs。如某些含芳香环及长链烷基等有机配体能使MOFs孔隙体积及表面积增大，而材料稳定性增强。

(二) 孔隙结构

在氢能源存储的技术应用中，金属有机框架材料(MOFs)的孔隙结构对其整体性能有着决定性的影响。MOFs孔隙结构可划分为微孔、介孔及大孔不同种类，孔径范围为几埃至数十纳米。这种多尺度孔隙结构给氢气吸附与扩散带来不同通道与空间。微孔一般吸附作用力很强，适用于氢气分子单点吸附；介孔与大孔有利于氢气扩散与输送，增加吸附速率。一是孔隙结构尺寸及形状对氢气吸附性能有直接的影响。适当孔径大小能匹配氢气分子大小以达到最佳吸附效果。比如氢气分子动力学直径大约2.9埃左右，所以孔径为数埃至数十埃的微孔、介孔对吸附氢气最有效。若孔径太大，氢气分子和孔壁相互作用很弱，吸附量将减少；若孔径太小，氢气分子很难进入孔隙中，同样影响其吸附性能。另外孔隙形状对氢气吸附有影响。某些特定形态的孔洞，例如球状、圆柱状或狭缝状，能够通过其几何特性来提高氢气的吸附能力。二是孔隙结构连通性与开放性是氢气扩散与运输的关键。较好的连通性能够使得氢气分子迅速扩

散到MOFs内部,从而提高吸附速率与存储效率。若孔隙间连通性差,则氢气分子扩散受阻,使吸附与解吸进程缓慢。同时开放性孔隙结构可使氢气分子能够自由出入,避免发生堵塞。例如,像MIL-101和UiO-66这样的具有三维开放框架结构的MOFs,它们展现出了出色的孔隙连通性和开放性,这使得它们在氢存储领域表现出了卓越的性能。再者,孔隙结构之稳定亦为重要考量。在氢气的吸附与解吸阶段,MOFs的孔隙构造可能会因压力、温度等外部因素而产生变动。若孔隙结构失稳,则有可能使材料性能劣化乃至破坏。所以有必要采用合理设计与合成方法来改善MOFs孔隙结构稳定性。如可选用化学稳定性高、热稳定性好的金属离子、有机配体等构筑牢固框架结构;同时通过调节合成条件来控制孔隙尺寸及形状以增强孔隙结构稳定性。

(三) 热稳定性

在氢能源储存技术领域,金属有机框架材料(MOFs)的热稳定性被视为一个非常关键的性能参数。热稳定性与MOFs的结构稳定性以及氢存储性能在各种温度下的可靠性有直接的关系,MOFs热稳定性在很大程度上决定于结构中金属离子与有机配体及其化学键强度的特性,在通常情况下,热稳定性强的金属离子与有机配体结合能够构筑更加稳定的MOFs框架结构。例如,一些含有过渡金属离子(如铜、锌、铁等)和芳香族有机配体的MOFs通常具有较好的热稳定性。其原因是过渡金属离子配位能力强、稳定性好,芳香族有机配体 $\pi-\pi$ 堆积作用强、热稳定性好。热稳定性显著影响MOFs氢存储性能。一是氢气吸附与解吸时伴有热的放出与吸收。若MOFs热稳定性差,温度变化后可能出现结构坍塌或者变形等现象,影响氢气吸附存储能力。如某些热稳定性较差的MOFs,在温度过高时可能丧失孔隙结构而使氢气不能被高效吸附。二是氢能源存储系统实际使用时可能面临的温度环境不一样,例如车辆行驶时存储系统有可能受发动机散热影响温度较高。所以热稳定性较好的MOFs可以在较宽温度范围内稳定氢存储性能。为了对MOFs的热稳定性进行评估,可以使用热重分析

(TGA)和差示扫描量热法(DSC)等多种技术方法。通过热重分析,能够观察MOFs在各种温度条件下的质量变化,进而准确地确定其热分解的温度和热稳定性。利用差示扫描量热法则,能够测定MOFs在加热时的热流变动,从而更深入地探讨其热稳定性和相变特性。除此之外,还能利用原位X射线衍射和红外光谱等先进技术,对MOFs在各种温度条件下的结构变动进行实时监控,从而评定其热稳定特性。为改善MOFs热稳定性可采用各种策略。一种方法是选择具有高热稳定性的金属离子和有机配体进行合成。例如,可以使用具有高熔点和热稳定性的金属离子,例如锆离子、钛离子等,以及具有刚性结构和高热稳定性的有机配体,例如苯并咪唑类配体、吡啶类配体等。另一种方法是通过后合成修饰的方法,在MOFs的表面或孔隙中引入热稳定的功能基团或纳米颗粒,以增强材料的热稳定性。例如,为了增强MOFs的热稳定性和机械强度,可以在其表面覆盖一层如二氧化硅或碳纳米管的材料。

结束语

综合考虑,金属有机框架材料在氢能源储存技术方面展示了其独有的性能特点和巨大的应用前景。从比表面积、孔隙结构、热稳定性及氢气吸附容量的研究和性能评估中可以明显看出MOFs材料能在一定条件下高效吸附并储存氢气。但是,虽然MOFs材料已经在实验室环境下展现出许多优点,但是在真实氢能源存储领域实现大规模的应用还存在一定的挑战。

参考文献

- [1]胡拥军,谭伟春.让碳纤维性能更强应用更广[N].中国石化报,2024-05-07(001).
- [2]张楠.智能电网下的能源存储技术及其应用[J].中华纸业,2024,45(03):73-75.
- [3]寇华日,王珂,李喜飞,丁书江.原子层沉积技术在能源存储和转换材料中的应用[J].河北工业大学学报,2020,49(01):1-17+25.