储能XXXX

石墨烯-MWCNT基复合吸附剂的高密度固态储氨性能研究

邓浩楠，张宝良，符世鲲，高　鹏
（上海理工大学 能源与动力工程学院，上海 200093）

摘　要：氨作为无碳燃料，在车船动力系统低碳化中具有重要应用潜力。液态储氨存在泄漏风险高和安全防护要求严格等问题，限制了其在车船场景的应用。固态储氨技术安全性较高，但现有吸附剂仍面临传热传质性能受限和体积储氨密度不足的问题。本文采用液氮定向冷冻法制备了氯化锶-还原氧化石墨烯-多壁碳纳米管复合吸附剂（$SrCl_2$-rGO-MWCNT）。定向排列的rGO片层构建径向层状骨架和连续孔道，为$SrCl_2$负载以及NH_3传输提供结构基础。MWCNT则在相邻rGO片层间提供额外热传输路径并缓解片层堆积，从而形成更连续的传热传质网络。为提高体积储氨密度并兼顾传热传质性能，进一步测试了400、500和600 kg m^{-3}压制密度下样品的储氨性能。结果表明，500 kg m^{-3}压制密度下复合吸附剂表现出较优综合性能。在该压制密度下，$SrCl_2$-rGO-MWCNT较$SrCl_2$-rGO在不同热源温度下均表现出更快的释氨速率，体积储氨密度提高至273.1 kg m^{-3}，增幅约为5.5%，热导率提高约11.7%。此外，本文对装填500 kg m^{-3}压制密度的$SrCl_2$-rGO-MWCNT固态储氨装置在船舶氨-柴油双燃料系统中的应用进行分析。分析结果表明，采用该固态储氨/供氨方案的氨-柴油双燃料运输船可实现降低CO_2排放量31.1%。研究结果可为车船场景下导热增强型高体积储氨密度固态吸附剂设计和氨燃料利用提供实验依据。

关键词：固态储氨；石墨烯-MWCNT；传热传质强化；复合吸附剂；体积储氨密度
doi：10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0824
中图分类号：TK 02　　文献标志码：A　　文章编号：2095-4239（XXXX）XX-1-10

Investigation into solid ammonia storage of graphene-MWCNT-based composite sorbent with high ammonia storage density

Deng Haonan, Zhang Baoliang, Fu Shikun, Gao Peng
(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Ammonia is a promising carbon-free fuel for decarbonizing vehicle and marine power systems. However, liquid ammonia storage poses leakage risks and stringent safety requirements, limiting its application in transportation. Solid ammonia storage provides a safer alternative, but existing sorbents remain limited by inefficient heat and mass transfer and insufficient volumetric ammonia storage density. In this study, a strontium chloride-reduced graphene oxide-multi-walled carbon nanotube composite sorbent ($SrCl_2$-rGO-MWCNT) was prepared by liquid nitrogen directional freezing. The directionally aligned rGO layers form a radially layered framework with continuous pore channels, providing a structural basis for

收稿日期：2026-09-17；修改稿日期：2026-010-08。
基金项目：国家自然科学基金青年项目（52206017）
第一作者：邓浩楠（2002—），男，硕士研究生，研究方向：固态氨储存与利用，E-mail：243420239@st.usst.edu.cn通信作者：高鹏（1988—），副教授，研究方向：固态氨存储及利用、太阳能制冷，E-mail：p.gao@usst.edu.cn
引用本文：邓浩楠, 张宝良, 符世鲲, 等. 石墨烯-MWCNT基复合吸附剂的高密度固态储氨性能研究[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-10.
Citation：Deng Haonan, Zhang Baoliang, Fu Shikun, et al. Investigation into solid ammonia storage of graphene-MWCNT-based composite sorbent with high ammonia storage density[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-10.

$SrCl_2$ loading and NH_3 transport. MWCNTs bridge adjacent rGO layers, provide additional cross-layer heat-transfer pathways, and alleviate layer stacking, thereby forming a more continuous heat-transfer network and favorable pathways for NH_3 diffusion. To improve volumetric ammonia storage density while maintaining heat and mass transfer performance, compaction densities of 400, 500, and 600 kg m^{-3} were evaluated. A favorable balance between charging performance and volumetric ammonia storage density was achieved at 500 kg m^{-3}. At this density, $SrCl_2$-rGO-MWCNT exhibits faster NH_3 discharging rates than $SrCl_2$-rGO under different heat source temperatures. Its volumetric ammonia storage density reaches 273.1 kg m^{-3}, approximately 5.5% higher than that of $SrCl_2$-rGO, while the thermal conductivity increases by approximately 11.7%. Furthermore, the application of a solid ammonia storage device packed with $SrCl_2$-rGO-MWCNT at a compaction density of 500 kg m^{-3} was analyzed for marine ammonia-diesel dual-fuel operation. The results indicate that this storage and supply approach can reduce annual diesel consumption by 31.1% and CO_2 emissions by 4494.22 t, corresponding to an annual saving of approximately USD 660,700 in CO_2 related emission costs. These findings support the development of sorbents with enhanced thermal transport and high volumetric ammonia storage density for onboard ammonia utilization.

Keywords: Solid ammonia storage; Graphene-MWCNT; Enhanced heat and mass transfer; Composite sorbent; Volumetric ammonia storage density

随着全球能源需求持续增长，交通运输领域化石燃料消耗及其碳排放问题日益受到关注[1]。道路交通和航运是交通运输领域碳排放的重要来源[2]。其中化石燃料汽车和航运船舶的碳排放总量占比约20%[3]。氨分子不含碳，被认为是具有前景的清洁燃料之一，在重型车辆和船舶动力系统中的应用受到广泛关注[4-5]。然而，氨的毒性和腐蚀性，在移动场景中的安全储存是制约氨燃料应用的重要因素。现有氨燃料主要采用液态储存技术，通常通过加压或低温条件维持氨的液态状态，对储罐密封与安全系统要求较高，在移动场景中仍面临泄漏风险及系统复杂性问题[6]。相比之下，固态氨储存技术利用固体吸附剂与氨之间的物理和化学作用实现氨燃料的储存，具有较高的安全性和紧凑性，适合用于局部化、分散化的场景[7]。对于车船场景应用，固态储氨技术除了需要满足安全性要求外，还需要同时拥有良好的传热传质性能和较高的体积储氨密度，以满足快速充注，持续稳定释放的需求[8]。因此，如何开发兼具良好传热传质性能和高体积储氨密度的固体储氨吸附剂是重要研究方向。

金属氯化物（MCs）作为常见的固体吸附剂可与NH_3发生可逆配位反应形成配合物，展现出优秀的NH_3吸附容量[9]。然而，MCs自身的导热性能较差，且与NH_3反应后会发生体积膨胀和颗粒团聚现象，导致材料内部传热传质性能衰退[10]。将MCs负载于具有骨架支撑作用的多孔材料中形成复合吸附剂，已成为改善MCs固体吸附剂性能的重要策略。膨胀石墨（ENG）等多孔碳材料被认为是复合吸附剂的重要基质之一[11]。ENG与MCs复合可增强吸附剂的循环稳定性和传热效果，从而缩短吸附/解吸循环周期[12-13]。与此同时，通过提高复合吸附剂的压制密度能够提高材料热导率，并减小储氨单元体积[14]。然而，随着压制密度提高，ENG复合吸附剂的传质性能受到限制[15]。因此，如何在保持良好传热性能的同时提高体积储氨密度，是复合吸附剂实现高体积储氨密度和快速储/释氨需求需要解决的关键问题。

与ENG相比，石墨烯及其衍生多孔碳材料具有取向可调、网络连续等特点，可构建定向传质通道和高效导热路径[16]。采用定向冷冻法制备的径向排列NaBr-GA复合吸附剂对NH_3的吸附速率较纯NaBr提高了175%，且有序孔道能够强化NH_3传质过程[17]。Cao等[18]将$SrCl_2$负载于还原氧化石墨烯中，盐负载量达到80 wt%，并使吸附剂吸附和解

吸过程比纯$SrCl_2$分别快140%和540%。但石墨烯多孔材料的高孔隙率也会降低材料堆积密度，从而限制复合吸附剂体积储氨密度的提升。Gao等[19]将石墨烯基吸附剂压制至400 kg m^{-3}，使其体积储氨密度较石墨烯气凝胶提高约10.4倍，说明压实是提高此类材料体积储氨密度的有效途径。然而，对于具有定向层状结构的石墨烯复合吸附剂，压实过程会改变片层间距和孔道结构，可能导致有效传质孔道被压缩，进而增大传质阻力。因此，石墨烯复合吸附剂设计需在保持结构优势的基础上，进一步提升传热传质性能和体积储氨密度。碳纳米管（CNT）作为一维高导热材料，可改善石墨烯片层间的连接，并有助于减少片层堆叠，为协调复合吸附剂的体积储氨密度和快速储释氨性能提供了可能[20-21]。现有石墨烯与碳纳米管复合网络的研究主要集中在相变材料和聚合物等体系中，在金属氯化物固态储氨体系中的作用少有研究。而固体吸附剂在工作过程中同时受孔隙结构、热传导以及NH_3扩散等因素的综合影响。因此，石墨烯与碳纳米管协同网络在MCs复合吸附剂中对体积储氨密度和传热传质性能的作用效果仍需进一步探究。

基于此，本文以$SrCl_2$作为氨燃料的载体，利用定向冷冻法构建具有径向层状孔道的rGO传热传质骨架，并引入多壁碳纳米管（MWCNT）与rGO片层形成协同导热网络，制备$SrCl_2$-rGO-MWCNT复合吸附剂。考虑到压制密度可以提高吸附剂的体积储氨密度但可能影响传热传质过程，因此本文测试了不同压制密度样品的储氨性能，以确定兼顾传热传质性能和体积储氨密度的压制密度。在此基础上，对比$SrCl_2$-rGO-MWCNT与$SrCl_2$-rGO的储/释氨行为，探究rGO-MWCNT协同导热网络对吸附剂传热性能和储/释氨行为的影响。进一步基于可更换式固态储氨系统方案，对$SrCl_2$-rGO-MWCNT在船用氨燃料供给场景中的应用可行性及经济性进行分析。

1 实验部分

1.1 实验材料

无水氯化锶（$SrCl_2$，99%）、多壁碳纳米管（MWCNT，95%）由国药集团化学试剂有限公司提供。抗坏血酸（L-AA，99.7%）采购自天津市登峰化学试剂厂。氧化石墨烯（GO，99%）购自深圳市穗衡科技有限公司。去离子水由苏州威立特环保科技有限公司提供。

1.2 $SrCl_2$-rGO-MWCNT的合成

氯化锶-石墨烯-多壁碳纳米管复合吸附剂（$SrCl_2$-rGO-MWCNT）的制备流程如图1所示。将氧化石墨烯（GO）粉末加入去离子水中，配制10 mg/mL的GO分散液，超声处理2 h。随后，按MWCNT、GO、$SrCl_2$和抗坏血酸质量比为0.05∶1∶4∶1向GO分散液中加入MWCNT、$SrCl_2$和抗坏血酸，搅拌1 h后获得均匀分散液。将混合分散液倒入特制塑料模具，采用液氮定向冷冻法使GO-MWCNT片层定向排列。冻结样品随后在-60℃和近真空条件下冷冻干燥48 h。所得样品在氩气氛围的管式炉中进行600℃热处理并保温2 h。自然冷却至室温后，利用自制模具将所得$SrCl_2$-rGO-MWCNT进行密度压制，所得产物记为$SrCl_2$-rGO-MWCNT-D（D代表压制密度）。MWCNT作为一维导热填料加入GO体系，将相邻石墨烯片层连接起来，为构建连续的导热网络提供结构基础。

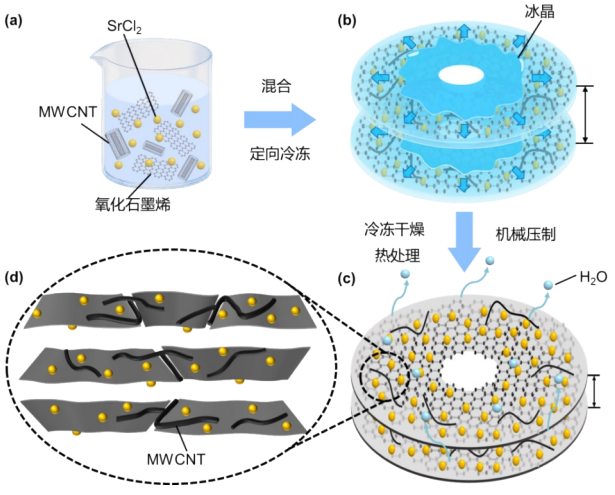

图1 $SrCl_2$-rGO-MWCNT复合吸附剂的制备过程：(a) 含有MWCNT、rGO、$SrCl_2$和L-抗坏血酸的均匀分散液的制备；(b) 均匀分散液的定向冷冻；(c) 经过冷冻干燥、热处理及机械压制的样品；(d) MWCNT在相邻rGO层之间连接的示意图

Fig. 1 Preparation process of the $SrCl_2$-rGO-MWCNT composite sorbent: (a) preparation of a homogeneous dispersion containing MWCNTs, GO, $SrCl_2$, and L-ascorbic acid; (b) directional freezing of the homogeneous dispersion; (c) freeze-drying, heat treatment, and mechanical compression of the frozen sample; (d) schematic illustration of MWCNT bridging between adjacent rGO layers

1.3 吸附/解吸实验

本文搭建了如图2所示的实验系统，用于测试复合吸附剂的储/释氨性能。系统主要由固态储氨单元管、冷凝/蒸发器、两个独立恒温槽、压差变送器和质量流量控制器（MFC）组成。固态储氨单元管由不锈钢外壳、中心不锈钢水管和复合吸附剂组成，圆环状复合吸附剂填充并固定在外壳与中心水管之间。恒温槽1与冷凝/蒸发器相连，通过调节套管内乙二醇溶液温度调节充注和释氨过程中的反应压力。恒温槽2与固态储氨单元管中心水管相连，通过循环冷却水或热水实现固态储氨单元管的冷却与加热。

实验工况根据发动机实际应用需求设定，用于模拟NH_3充注和释放过程。吸附实验中，通过调节恒温槽1温度控制蒸发器内NH_3压力，模拟高压快速充注条件。恒温槽2提供30℃冷却水，用于移除吸附反应热。解吸实验中，恒温槽1温度设为−20℃，对应解吸压力0.19 MPa，模拟低压供氨场景。恒温槽2水温设为75℃、85℃和95℃，模拟车船发动机缸套冷却水温度[22-23]。

实验过程中，压差变送器数据表示蒸发/冷凝器内氨液柱由蒸发/冷凝过程引起的压强变化，由安捷伦数据采集仪每10 s采集一次。充/释氨量通过氨液柱的压差变化换算得到：

$$\Delta m_{NH3}=\left[1-\frac{v'(T_{eva})}{v''(T_{eva})}\right]\frac{\Delta p\cdot A}{g}+\frac{V}{v''(T_{eva})} \tag{1}$$

式中，Δm_{NH3}为氨质量变化；Δp为压差变送器测得的液氨液柱压差；A为蒸发/冷凝器的有效截面积；V为蒸发/冷凝器的体积；$v'(T_{eva})$为饱和氨液得比体积；$v''(T_{eva})$为饱和氨蒸气得比体积。

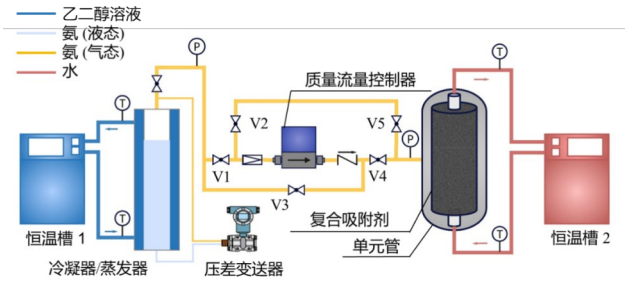

图2 固体储氨单元储/释氨实验系统示意图

Fig. 2 System schematic of charging and discharging experiments for the solid ammonia storage unit

2 结果与讨论

2.1 复合吸附剂的表征

$SrCl_2$-rGO-MWCNT复合吸附剂采用定向冷冻法制备，以rGO-MWCNT片层为骨架，$SrCl_2$负载于其中。为观察其微观形貌及元素分布，采用扫描电子显微镜（SEM）和能力色散光谱仪（EDS）对样品进行表征。图3（a）展示了$SrCl_2$-rGO-MWCNT的SEM图像和EDS元素分布情况。SEM结果显示，液氮定向冷冻有效构造了石墨烯层状孔道结构，该结构提供的连续传热传质路径有利于热量传输和NH_3扩散。EDS结果显示，C元素沿层状结构连续分布，Sr和Cl元素在扫描区域内广泛分布，并与C元素区域具有较好的空间对应关系，说明$SrCl_2$较均匀地负载于层状骨架中，未出现明显团聚，为改善复合吸附剂传热传质性能提供结构基础。

本文采用X射线衍射仪（XRD）进行表征，以石墨（PDF#41-1487）、$SrCl_2{\cdot}2H_2O$（PDF#25-0891）和$SrCl_2{\cdot}6H_2O$（PDF#77-1375）标准PDF卡片作为参考，进一步分析$SrCl_2$-rGO-MWCNT的晶相组成。图3（b）显示，$SrCl_2$-rGO-MWCNT在2 θ=12.8°、15.7°和27.8°等位置的衍射峰与$SrCl_2$相关标准卡片的特征峰基本吻合。表明复合及后续热处理后主要晶体结构基本保持，可为吸附过程中NH_3配位吸附提供盐组分基础。

2.2 $SrCl_2$-rGO-MWCNT的氨充注/释放性能

在面向车船场景的固态储氨/供氨系统中，储/释氨速率是评估系统运行效率的关键指标。为分析充注压力和热源温度对储/释氨性能的影响，对$SrCl_2$-rGO-MWCNT进行吸附/解吸性能测试。在吸附实验阶段设置三种蒸发器温度，分别为0℃、5℃和10℃，对应充注压力分别为0.43 MPa、0.52 MPa和0.62 MPa。解吸实验阶段热源温度分别设为75℃、85℃和95℃，冷凝温度设为-20℃，对应解吸压力为0.19 MPa。

图4（a）给出了$SrCl_2$-rGO-MWCNT在三种恒定充注压力下的充注行为，充注百分比均表现为先快速上升，后趋于平稳的变化特征。充注初期，NH_3与吸附剂中大量可用吸附位点快速反应并形成配位键，使充注百分比迅速增加。随着吸附位点趋于饱和，充注过程进入稳定阶段。

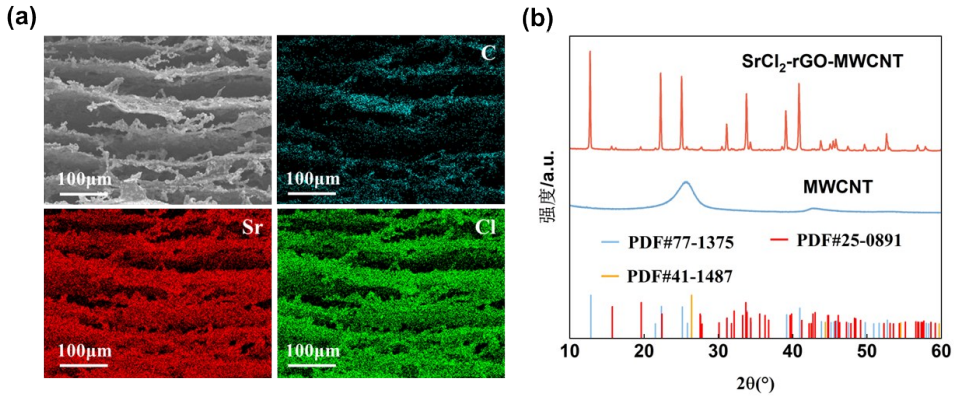

图3 $SrCl_2$-rGO-MWCNT的微观结构与元素组成：(a) $SrCl_2$-rGO-MWCNT的SEM图像和EDS元素分布图；(b) MWCNT和$SrCl_2$-rGO-MWCNT的XRD衍射图谱

Fig. 3 Structure and elemental composition of $SrCl_2$-rGO-MWCNT: (a) SEM image and EDS elemental distribution map of $SrCl_2$-rGO-MWCNT; (b) XRD patterns of MWCNT and $SrCl_2$-rGO-MWCNT

随着充注压力提高，$SrCl_2$-rGO-MWCNT的充注速率增大，达到充注平衡所需时间缩短。在0.62 MPa和0.52 MPa充注压力下，$SrCl_2$-rGO-MWCNT分别在约70 min和79 min达到充注结束条件。而在0.43 MPa下，充注百分比在90 min内仍缓慢上升。由于吸附反应为放热过程，较高充注压力提高了$SrCl_2$-NH_3体系的反应平衡温度。在相同冷却水温度条件下，反应平衡温度升高使体系与冷却水之间的温差增大，强化了反应热移除能力，有助于维持较高的NH_3分压力，加快充注过程。此外，在较高充注压力时，$SrCl_2$-rGO-MWCNT的最大充注百分比分别提高5.3%和7.4%。较高的充注压力不仅增强NH_3持续供给能力，还促进NH_3向吸附剂内部扩散和传输，推动反应平衡向氨络合物生成方向移动[19]。

图4（b）进一步展示了热源温度对$SrCl_2$-rGO-MWCNT释氨速率的影响。随着热源温度升高，$SrCl_2$-rGO-MWCNT达到相同释氨百分比所需时间明显缩短。当热源温度为95℃时，$SrCl_2$-rGO-MWCNT约在135 min接近释氨平衡，释氨百分比达到84.6%。而85℃和75℃条件下，接近释氨平衡所需时间分别延长至182 min和364 min。在135 min时，85℃条件下的释氨百分比为73.2%，75℃条件下仅为57.7%。这主要源于在0.19 MPa解吸压力下，$SrCl_2$理论反应平衡温度为51.2℃，当热水温度由75℃升高至95℃，热源温度与平衡温度之间的温差由23.8℃提高至43.8℃。较大的温差促进热量向吸附剂内部传递，同一时间内$SrCl_2$-NH_3络合物中的配位键断裂数量增多，从而加快氨气释放。

2.3 MWCNT对复合吸附剂性能的提升

在设计面向车船场景的复合吸附剂时，需同时考虑体积储氨密度与传热传质性能。已有研究表明，提高吸附剂的压制密度可提高体积储氨密度。而过高的压制密度将导致NH_3传质阻力增大，影响储氨性能。因此，在探究MWCNT对石墨烯基质复合吸附剂性能的影响之前，需先确定能够兼顾体积储氨密度与储氨性能的压制密度。本研究按照1.2节所述步骤制备了不添加MWCNT的$SrCl_2$-rGO，并将其分别压制为400、500和600 kg m^{-3}的样品（$SrCl_2$-rGO-D，D表示压制密度），填入固态储氨单元管以测试其体积储氨密度和储氨性能。

根据图5（a）所示的BET结果，三组$SrCl_2$-rGO样品吸附等温线形成明显的H3型回滞环，孔径主要分布在2~50 nm，表明压制后仍保留了典型的层状孔隙特征。图6（a）显示，随着压制密度的提高，复合吸附剂的最大充注百分比逐渐降低。$SrCl_2$-rGO-400具有较大的平均孔径和比表面积，分别为29.67 nm和9.74 m^2 g^{-1}，如图5（b）所示。较为疏松的内部结构有利于NH_3分子进入吸附剂内部，因此获得更大充注百分比。但较低压制密度导致其初期导热能力偏弱，使整体充注速率较慢。当压制密度提高至600 kg m^{-3}时，$SrCl_2$-rGO-600的平均孔径和比表面积分别降低至20.05 nm和5.06 m^2 g^{-1}。过高压制密度可能造成部分孔道收缩或闭合，增加NH_3扩散阻力，从而限制充注过程[24]。相

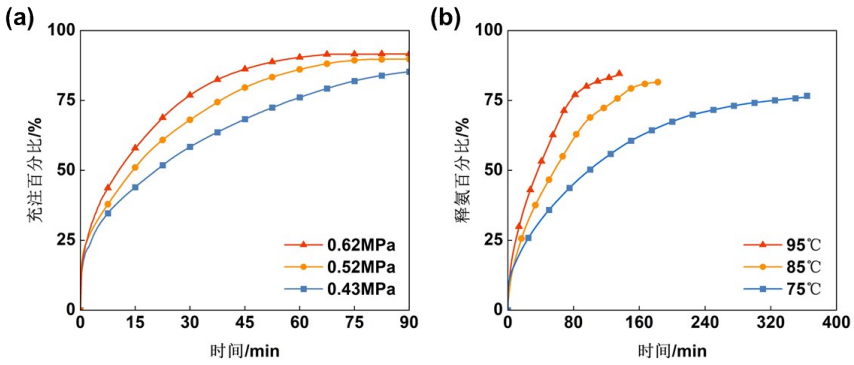

图4 $SrCl_2$－rGO－MWCNT在不同工作条件下的充放氨行为：(a) 在0.43、0.52和0.62 MPa充注压力下，$SrCl_2$-rGO-MWCNT的充注百分比；(b) 在75、85和95℃热源温度下，$SrCl_2$-rGO-MWCNT的释氨百分比

Fig. 4 Charging and discharging behaviors of $SrCl_2$-rGO-MWCNT under different operating conditions: (a) charging percentage of $SrCl_2$-rGO-MWCNT under charging pressures of 0.43, 0.52, and 0.62 MPa; (b) discharging percentage of $SrCl_2$-rGO-MWCNT at heat-source temperatures of 75, 85, and 95℃

比之下，$SrCl_2$-rGO-500的平均孔径和比表面积分别为22.06 nm和9.16 $m^2 g^{-1}$，既保留了较好的孔结构，又增强了片层接触状态，吸附剂内部导热通路连续性得到改善，使其表现出更快的充注速率和较高的最大充注百分比。

图6（b）进一步展示了压制密度对体积储氨密度的影响。三组样品的体积储氨密度分别为207.2、258.9和310.7 kg m^{-3}。较高压制密度，增加了单位体积内的吸附剂质量，更多$SrCl_2$参与反应，使体积储氨密度得以提高。值得注意的是，$SrCl_2$-rGO-600虽然具有最高的体积储氨密度，但其充注速率和最大充注百分比却不优于$SrCl_2$-rGO-500。综合来看，$SrCl_2$-rGO-500在充注速率、最大充注百分比和体积储氨密度之间表现出较好的平衡特性。因此，本文将同为500 kg m^{-3}密度的$SrCl_2$-rGO-MWCNT和$SrCl_2$-rGO进行性能对比，以探究MWCNT加入后rGO-MWCNT协同导热网络对复合吸附剂传热性能和储/释氨行为的影响。

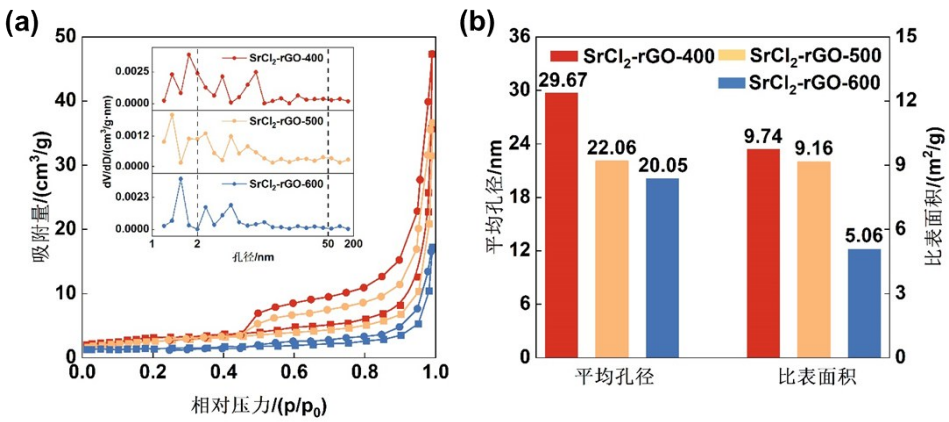

图5 不同压制密度$SrCl_2$-rGO的BET表征：(a) N_2吸附-脱附等温线及孔径分布；(b)平均孔径和比表面积

Fig. 5 BET characterization of $SrCl_2$-rGO with different packing densities: (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions; (b) average pore diameters and specific surface areas

图7（a）比较了两者在95℃热源温度下的释氨速率。释氨初期，靠近中心水管的区域先受热，NH_3从吸附剂中快速释放。随着反应推进，络合物含量逐渐降低，释氨速率下降并进入稳定阶段。由于$SrCl_2$-rGO-500和$SrCl_2$-rGO-MWCNT-500压制密度相同，且装填于相同结构的固态储氨单元管，在相同热源温度和解吸压力条件下，水侧对流换热阻力和不锈钢管壁传热阻力可认为基本一致。此时，$SrCl_2$-rGO-MWCNT-500表现出更高的释氨速率，表明性能提升主要来自吸附剂内部传热过程的

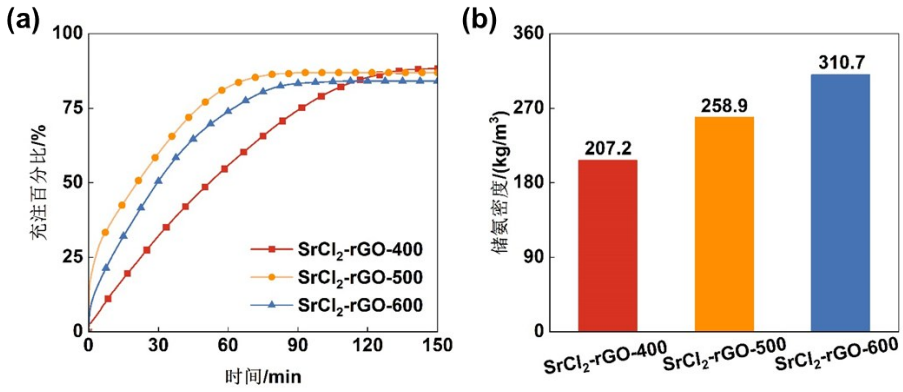

图6　不同压制密度$SrCl_2$-rGO的氨充注性能：(a) 在0.43 MPa充气压力下，不同压制密度$SrCl_2$-rGO的氨充注百分比；(b) $SrCl_2$-rGO在压制密度为400、500和600 kg m^{-3}时的体积储氨密度

Fig. 6　Charging performance of $SrCl_2$-rGO with difference packing density: (a) charging percentages of $SrCl_2$-rGO with different packing densities at a charging pressure of 0.43 MPa; (b) volumetric ammonia storage densities of $SrCl_2$-rGO with packing densities of 400, 500, and 600 kg m^{-3}

改善。

从图7（b）所示的$SrCl_2$-rGO微观结构可以看出，其片层表面和边缘较为粗糙，存在局部褶皱和不连续区域。该结构可能削弱导热网络的连续性，导致rGO片层间的热传输路径中断，不利于吸附剂内部热量传递[25]。相比之下，图3（a）所示的$SrCl_2$-rGO-MWCNT片层连接更紧密，片层连续性和完整性有所改善。热导率测试表明，$SrCl_2$-rGO-MWCNT热导率由$SrCl_2$-rGO的1.02 W m^{-1} K^{-1}提高至1.14 W m^{-1} K^{-1}增幅约为11.7%。MWCNT作为一维管状高导热填料，可在相邻片层间提供额外的热传输路径，构建更加完整和连续的传热网络，从而增强吸附剂热传导能力[21]。

$SrCl_2$-rGO-MWCNT-500和$SrCl_2$-rGO-500的NH_3充注行为如图7（c）所示。$SrCl_2$-rGO-MWCNT-500表现出更快的充注速率和更短的充注时间，最大充注百分比也提升了约5.5%。图7（d）进一步比较了两者的体积储氨密度，$SrCl_2$-rGO-MWCNT-500的体积储氨密度提高至273.1 kg m^{-3}。这一提升主要来自MWCNT对复合吸附剂传热传质性能的增强作用。一方面，更有效的热传导有助于减弱吸附剂内部的热量堆积，从而维持充注过程的持续进行。另一方面，MWCNT的一维管状结构可使rGO片层形成更加连通的传质网络，阻碍片层紧密堆叠，从而为NH_3扩散提供更有利的传质路径[21]。更多$SrCl_2$能够在充注过程中参与NH_3络合反应，使$SrCl_2$-rGO-MWCNT-500表现出更快的充注速率、更高的最大充注百分比和更高的体积储氨密度。

2.4　应用分析

柴油发动机具有功率密度高和可靠性强等优势，是重型车辆和船舶的主要动力单元。而柴油燃烧会产生大量CO_2，难以满足交通运输低碳化需求。氨不含碳元素，可与柴油掺混后作为发动机燃料参与燃烧，从而降低CO_2排放和柴油消耗量。现有氨燃烧发动机主要采用高压双燃料和低压双燃料喷射策略[26]。而低压双燃料模式对发动机结构改造需求低，更适合与现有柴油发动机系统集成。已有研究表明，氨-柴油双燃料燃烧能提升燃烧效率，当氨能量比（AER）为30%时，燃烧效率由纯柴油模式的43.34%提高至44.04%[27]。

基于此，本文以$SrCl_2$-rGO-MWCNT-500为核心，将其装填于可更换式储氨装置中，参与发动机掺氨燃烧，如图8（a）所示。该装置利用发动机冷却水作为热源，驱动NH_3从固态储氨单元管中释放后进入氨燃料准备室，并由MFC调节后进入发动机参与燃烧，从而实现连续、可控的氨燃料供应。图8（b）展示了采用模块化设计的固态储氨装置的结构，由多个可拆卸的固态储氨反应器组成。每个反应器包含6个尺寸为Φ159×2×1500 mm的固态储氨单元管。发动机冷却水流经尺寸为Φ25×2×1500 mm的中心水管，通过水循环通道向固态储氨单元管提供热量，驱动NH_3解吸。

以一艘193.9 m×28.2 m×15.6 m，单次载重能力为31000 t的多用途重型运输船为例，该船在传统柴油模式下的年度燃油消耗量m_{Diesel}'=4500 t[28]。

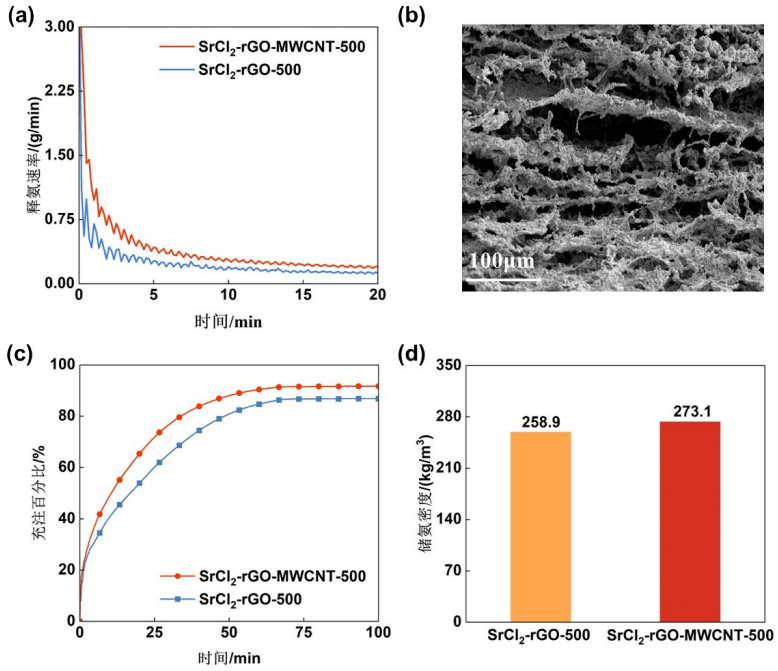

图7 相同工况下$SrCl_2$-rGO-MWCNT-500与$SrCl_2$-rGO-500的充放氨性能比较，以及$SrCl_2$-rGO的微观结构：(a) 热源温度为95℃时的释氨速率；(b) $SrCl_2$-rGO的SEM图像；(c) 在0.62 MPa充注压力下的充注能力；(d) 体积储氨密度

Fig. 7 Charging and discharging performance comparison of $SrCl_2$-rGO‐MWCNT-500 and $SrCl_2$-rGO-500 under the same conditions, as well as the microstructure of $SrCl_2$-rGO: (a) ammonia discharging rate at a heating source temperature of 95℃; (b) SEM image of $SrCl_2$-rGO; (c) charging capacity at 0.62 MPa; (d) volume ammonia storage density

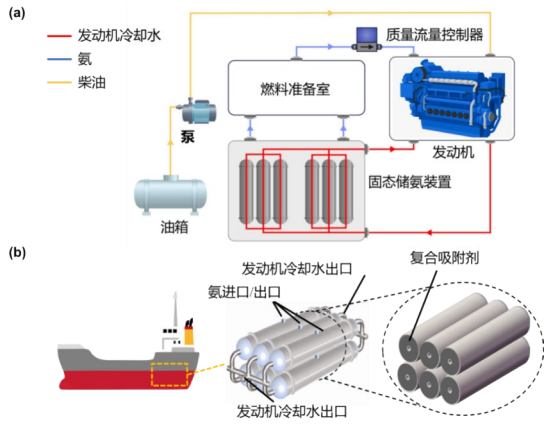

图8 用于船舶的固体氨储存反应器：(a) 固态储氨反应器工作示意图；(b) 固体储氨反应器结构示意图

Fig. 8 Solid ammonia storage reactor for marine: (a) schematic diagram of the solid ammonia storage reactor operation; (b) structural diagram of the solid ammonia storage reactor

设定其在氨-柴油双燃料模式下的燃油消耗量为m_{Diesel}（t）。运输任务相同的情况下，采用传统柴油模式和氨-柴油双燃料模式的运输船适用于以下能量平衡方程：

$$m_{Diesel}' \times LHV_{Diesel} \times \eta_d = (m_{NH3} \times LHV_{NH3} + m_{Diesel} \times LHV_{Diesel}) \times \eta_{df} \quad (2)$$

其中，LHV_{Diesel}为船用柴油的低位热值（kJ kg^{-1}）；LHV_{NH3}为氨的低位热值（kJ kg^{-1}）；m_{NH3}为氨的消耗量（kg）；η_d为纯柴油模式发动机指示热效率（%）；η_{df}为氨-柴油双燃料模式发动机指示热效率（%）。

氨的能量比公式定义为：

$$AER = \frac{m_{NH3} \times LHV_{NH3}}{m_{NH3} \times LHV_{NH3} + m_{Diesel} \times LHV_{Diesel}} \quad (3)$$

氨-柴油双燃料模式下消耗的柴油质量为：

$$m_{Diesel} = m_{Diesel}'(1 - AER)\frac{\eta_d}{\eta_{df}} \quad (4)$$

纯柴油燃烧模式下，多用途重型运输船发动机指示热效率η_d为43.34%。当采用AER为30%的氨-柴油双燃料模式时，发动机指示热效率η_{df}提升至44.04%[27]。船用柴油和NH_3的低位热值分别为42780 kJ kg^{-1}和18800 kJ kg^{-1}。由公式（4）计算可得，氨-柴油双燃料模式下年度柴油消耗量m_{Diesel}为3099.93 t,年度NH_3需求量m_{NH3}为3023.14 t。与纯柴油模式相比，氨-柴油双燃料模式可减少柴油

消耗量1400.07 t，降幅约为31.1%。进一步取柴油CO_2排放因子EF_{CO2}为3.21，则该运输船年度CO_2减排量$M_{emission,CO2}$为4494.22 t。如图9（a）所示，船舶CO_2排放成本为147 USD t^{-1}时[29]，装备该固态储氨装置每年可节省CO_2环境成本约66.07万美元。

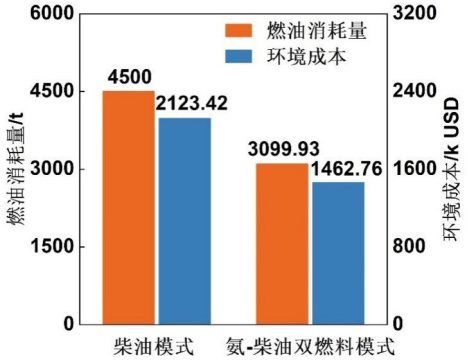

图9 柴油模式和氨-柴油双燃料模式的柴油消耗量和环境成本对比

Fig. 9 Comparison of diesel consumption and environmental costs between the diesel mode and the ammonia-diesel dual-fuel mode

3 结 论

本文面向车船场景的储/供氨需求，采用液氮定向冷冻方法制备了具有径向层状结构的$SrCl_2$-rGO-MWCNT复合吸附剂，并系统研究了其储/释氨性能。在0.62 MPa充注压力下，$SrCl_2$-rGO-MWCNT可在70 min内完成充注，最大充注百分比较0.43 MPa条件提高约7.4%。当热源温度由75℃升高至95℃时，$SrCl_2$-rGO-MWCNT接近释氨平衡所需时间缩短62.9%。

压制密度对复合吸附剂的体积储氨密度和储/释氨性能具有重要影响。本文通过制备不同压制密度的$SrCl_2$-rGO样品，确定了合适的复合吸附剂压制密度。结果表明，500 kg m^{-3}的样品在充注速率、最大充注百分比和体积储氨密度之间实现较好的性能平衡，因此确定500 kg m^{-3}作为后续复合吸附剂对比的基础压制密度。

MWCNT的加入可在相邻rGO片层间提供额外的热传输路径，构建更连续的传热传质网络，从而增强复合吸附剂的传热传质性能。与$SrCl_2$-rGO-500相比，$SrCl_2$-rGO-MWCNT-500在不同热源温度下均表现出更快的释氨速率，热导率提高了约11.7%，体积储氨密度提高至273.1 kg m^{-3}，增幅约为5.5%。

本文进一步对以$SrCl_2$-rGO-MWCNT-500为核心的固态储氨装置进行了应用分析。在面向柴油发动机掺氨燃烧场景下，装备该装置的运输船较传统柴油燃烧模式可降低CO_2排放量31.1%，节省CO_2环境成本约66.07万美元。

本文制备的$SrCl_2$-rGO-MWCNT-500复合吸附剂在体积储氨密度和传热传质等方面表现出较好的综合性能，并初步验证了其利用发动机缸套冷却水驱动供氨的可行性。未来将进一步结合发动机冷却水温度和流量波动，验证系统动态供氨稳定性和流量调节能力。

参 考 文 献

[1] 杨文栋,陈诺,郝艳. 基于协同式特征选择与集成学习的区域交通碳排放预测[J/OL]. 环境科学,2026-08-12. https://doi.org/10.13227/j.hjkx.202601228. DOI:10.13227/j.hjkx.202601228.
YANG Wendong, CHEN Nuo, HAO Yan. Regional Transport Carbon Emission Forecasting Based on Collaborative Feature Selection and Ensemble Learning[J/OL]. Environmental Science, 2026-08-12. https://doi. org/10.13227/j. hjkx. 202601228. DOI: 10.13227/j.hjkx.202601228.

[2] Singh D, Paul U K, Chaudhuri R, et al. How to reduce environmental impacts and achieve sustainability: exploring electric car adoption through a hybrid approach[J/OL]. Corporate Social Responsibility and Environmental Management. https://onlinelibrary. wiley. com/doi/abs/10.1002/csr. 70336. DOI: 10.1002/csr.70336.

[3] Li R, Li H, Huang W, et al. Accelerating green shipping with spatially optimized offshore charging stations[J/OL]. Nature Energy,2025,10(2):243-254. DOI:10.1038/s41560-024-01692-7.

[4] 陈永珍,韩颖,宋文吉,等. 绿氨能源化及氨燃料电池研究进展[J/OL]. 储能科学与技术,2023,12(1):111-119. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0390.
CHEN Yongzhen, HAN Ying, SONG Wenji, et al. Research progress of green ammonia energy and ammonia fuel cell[J/OL]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(1): 111-119. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0390.

[5] Stolz B, Held M, Georges G, et al. Techno-economic analysis of renewable fuels for ships carrying bulk cargo in Europe[J/OL]. Nature Energy, 2022, 7(2): 203-212. DOI: 10.1038/s41560-021-00957-9.

[6] 李玉星,刘奕婷,张函菁,等. 液氨合成、储运及应用全产业链技术发展现状及趋势[J]. 油气储运,2026,45(5):489-502.
LI Yuxing, LIU Yiting, ZHANG Hanjing, et al. Current status and development trends of technologies for the full industry chain of liquid ammonia synthesis, storage, transportation and application

[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2026, 45(5): 489-502.

[7] Sarangi P K, Srivastava R K, Gitanjali J, et al. Exploring cutting-edge advances in green ammonia production and storage technologies[J/OL]. Fuel, 2024, 371: 131863. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.131863.

[8] Sánchez A, Martín Rengel M A, Martín M. A zero CO2 emissions large ship fuelled by an ammonia-hydrogen blend: reaching the decarbonisation goals[J/OL]. Energy Conversion and Management, 2023, 293: 117497. DOI: 10.1016/j. enconman. 2023. 117497.

[9] Wang L, Chen L, Wang H L, et al. The adsorption refrigeration characteristics of alkaline-earth metal chlorides and its composite adsorbents[J/OL]. Renewable Energy, 2009, 34(4): 1016-1023. DOI:10.1016/j.renene.2008.08.003.

[10] 王科迪,符世鲲,高鹏,等. 基于新型石墨烯基复合吸附剂的太阳能热驱动蓄冷研究[J/OL]. 制冷学报,2025-11-17. https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbcode=CAPJ&dbname=&filename=.
WANG Kedi, FU Shikun, GAO Peng, et al. Solar Thermal-Driven Cold Energy Storage Based on a Novel Graphene-Based Composite Sorbent[J/OL]. Journal of Refrigeration, 2025-11-17. https://kns. cnki. net/KCMS/detail/detail. aspx? dbcode= CAPJ&dbname=&filename=.

[11] 吴永生,郑青榕. 氨在活性炭-膨胀石墨混合吸附剂上的吸附平衡分析[J/OL]. 集美大学学报(自然科学版),2014,19(1):42-46. DOI: 10.19715/j.jmuzr.2014.01.008.
WU Yongsheng, ZHENG Qingrong. Analysis of Adsorption Equilibrium of Ammonia on Composite from Activated Carbon/Expanded Graphite[J/OL]. Journal of Jimei University (Natural Science), 2014, 19(1): 42-46. DOI:10.19715/j.jmuzr.2014.01.008.

[12] Sunil, Agarwal A, Thakur A D, et al. Demonstration of long-term cyclic sorption of ammonia in modified expanded graphite-calcium chloride composites for practical applications[J/OL]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2024, 150:107206. DOI:10.1016/j.icheatmasstransfer.2023.107206.

[13] Wang K,Wu J Y,Wang R Z,et al. Effective thermal conductivity of expanded graphite – CaCl2 composite adsorbent for chemical adsorption chillers[J/OL]. Energy Conversion and Management, 2006,47(13):1902-1912. DOI:10.1016/j.enconman.2005.09.005.

[14] Tang K,Lu Y,Jiang L,et al. Investigation of thermal characteristics of strontium chloride composite sorbent for sorption refrigeration [J/OL]. Thermal Science and Engineering Progress,2019,10:179-185. DOI:10.1016/j.tsep.2019.01.020.

[15] Jiang L,Wang L W,Wang R Z. Investigation on thermal conductive consolidated composite CaCl2 for adsorption refrigeration[J/OL]. International Journal of Thermal Sciences, 2014, 81: 68-75. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2014.03.003.

[16] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J/OL]. Advanced Materials, 2010,22(35):3906-3924. DOI:10.1002/adma.201001068.

[17] Joshi D N, Kim D. NaBr-impregnated graphene aerogel for ammonia-based adsorption heat pump application[J/OL]. ACS Materials Letters,2023,5(7):1886-1891. DOI:10.1021/acsmaterialslett.3c00374.

[18] Cao Z, Akhtar F. Porous strontium chloride scaffolded by graphene networks as ammonia carriers[J/OL]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(30): 2008505. DOI: 10.1002/adfm.202008505.

[19] Gao P, Fu S, Zhang B, et al. Oriented, lightweight and compact graphite-sheet-fin-based solid ammonia carriers enabling risk-free, sustainable onboard ammonia energy supply[J/OL]. Journal of Materials Chemistry A,2026,14(33):21659-21671. DOI:10.1039/D6TA01691J.

[20] Liu L,Xu C,Yang Y,et al. Graphene-based polymer composites in thermal management: materials, structures and applications[J/OL]. Materials Horizons, 2025, 12(1): 64-91. DOI: 10.1039/D4MH00846D.

[21] Xiong K,Ma C,Wang J,et al. Highly thermal conductive graphene/carbon nanotubes films with controllable thickness as thermal management materials[J/OL]. Ceramics International,2023,49(6):8847-8855. DOI:10.1016/j.ceramint.2022.11.039.

[22] Lebedevas S,Čepaitis T. Complex use of the main marine diesel engine high- and low-temperature waste heat in the organic rankine cycle[J/OL]. Journal of Marine Science and Engineering, 2024,12(3):521. DOI:10.3390/jmse12030521.

[23] Cipollone R, Di Battista D, Gualtieri A. A novel engine cooling system with two circuits operating at different temperatures[J/OL]. Energy Conversion and Management,2013,75:581-592. DOI: 10.1016/j.enconman.2013.07.010.

[24] Tang K,Lu Y,Jiang L,et al. Investigation of thermal characteristics of strontium chloride composite sorbent for sorption refrigeration [J/OL]. Thermal Science and Engineering Progress,2019,10:179-185. DOI:10.1016/j.tsep.2019.01.020.

[25] Wang C, Liu Y, Li L, et al. Anisotropic thermal conductivity of graphene wrinkles[J/OL]. Nanoscale,2014,6(11):5703-5707. DOI: 10.1039/C4NR00423J.

[26] Zhou X,Li T,Wang N,et al. Pilot diesel-ignited ammonia dual fuel low-speed marine engines: A comparative analysis of ammonia premixed and high-pressure spray combustion modes with CFD simulation[J/OL]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023,173:113108. DOI:10.1016/j.rser.2022.113108.

[27] Jin Z, Mi S, Zhou D, 等 . Insights into the combustion characteristics, emission formation sources, and optimization strategy of an ammonia-diesel dual-fuel engine under high ammonia ratio conditions[J/OL]. Applied Energy, 2024, 373: 123894. DOI:10.1016/j.apenergy.2024.123894.

[28] Wang H, Zhou P, Jeong B, et al. Life cycle analysis of ammonia fuelled ship-case ship studies for marine vessels[J/OL]. Journal of Cleaner Production, 2025, 520: 146105. DOI: 10.1016/j.jclepro.2025.146105.

[29] Kim S, Oh S, Kang S. Techno-economic assessment of liquefied hydrogen tanker ships utilizing various propulsion systems[J/OL]. Energy Conversion and Management, 2025, 336: 119895. DOI: 10.1016/j.enconman.2025.119895.