

钾掺杂多壁纳米碳管储氢性能研究*

黄宛真^{ab}, 张孝彬^{ab**}, 孔凡志^{ab}, 涂江平^c,
马建新^c, 陈长聘^c, 宁月生^{ab}, 孙沿林^{ab}

(浙江大学 a. 材料物理与微结构研究所, b. 硅材料国家重点实验室, c. 金属材料研究所, 杭州 310027)

摘要: 使用自制的钴催化裂解碳氢气法制备多壁纳米碳管, 并对其进行了退火、掺杂等一系列预处理, 然后使用高压高纯氢源, 在中压(12 MPa)和室温条件下, 进行钾掺杂多壁纳米碳管的储氢性能实验. 结果表明, 预处理对纳米碳管的储氢性能有很大影响. 实验条件下, 经过氮气退火, 并在 1.0 mol/L 硝酸钾溶液中掺杂的多壁纳米碳管吸氢量最大(H/C 质量分数为 3.2%). 上述样品在室温下的放氢量一般不超过其吸氢量的 50.8%.

关键词: 多壁纳米碳管; 预处理; 吸氢

中图分类号: TQ342+.742 文献标识码: A

1 引言

氢能一直以来被认为是一种理想的清洁能源. 它可再生, 来源广泛, 与电能转化的效率也高. 但到目前为止, 还没有实用的储存和运输氢气的方法. 虽然现有的金属氢化物系统可在高于室温及低于数十大气压条件下储氢, 但这些材料太重且价格较昂贵^[1,2]. 在低温吸附系统中, 常用活性炭作为吸附剂, 其优点是尺寸、质量适中, 但为维持氢的物理吸附, 它要求的条件较苛刻(液氮温度及约 2 MPa)^[3]. 而纳米碳管自 1991 年问世以来, 其制备工艺、性能特征及应用价值越来越备受关注^[4-7]. 目前纳米碳管(包括多壁纳米碳管 MWNTs 和单壁纳米碳管 SWNTs)的储氢性能研究方兴未艾^[8-12]. Dillon 等首先研究了单壁纳米碳管在中温常压下的储氢性能^[8]. Ye 和 Liu 等的储氢实验结果则表明 SWNTs 在低温或高压下才可能得到比较理想的吸附量^[9,10]. 其中 Liu 等的结果还表明预处理对纳米碳管的吸氢量有很大影响^[10]. 对于多壁纳米碳管, Chen 和 Yang 等在相同条件下先后对碱掺杂 MWNTs 进行了储氢性能研究^[11,12], 但二者结果却大相径庭. Chen 等认为 K 掺杂 MWNTs 在室温下的吸氢量可达 14%, 而 Yang 利用干燥氢气进行的测试则表明掺碱多壁纳米碳管仅

可吸收 2% 的氢, 并且认为在 Chen 等的实验中由于氢源中含有水分导致了储氢量测量的不准确. 而后来关于碱掺杂 MWNTs 的吸氢性能又鲜有文献报道, 对 MWNTs 的吸氢性能研究也大多在中压以下. 本文则在中压和室温条件下对钾掺杂和退火后的多壁纳米碳管进行了储氢性能研究, 并对其结果作了简要分析.

2 实验

2.1 样品的制备

本实验中采用浙江大学自行研制的钴催化裂解碳氢气法制备的多壁纳米碳管. 实验时先对卧式石英管式炉升温, 并在该升温过程中不断通入乙炔(100 mL/min)和氮气(300 mL/min), 待炉温升至 750℃时将催化剂置于炉中, 30 min 后取出. 对该法制备的纳米碳管进行 TEM 观察, 结果如图 1 所示. 纳米碳管直径约 20~30 nm, 长为几十到几百微米, 呈弯曲或螺旋状, 表面比较光洁. 多数纳米碳管缠绕在一起.

由于粗产物中含有较多杂质, 首先用浓硝酸(AR)和氢氟酸(AR)进行纯化; 用去离子水充分清洗、过滤烘干后, 分别在管式炉的石英管中进行退火处理, 气氛为氮气、空气, 500℃, 2 h; 最后再用去离

* 国家重点基础研究基金资助项目(G20000264-06) 国家自然科学基金资助项目(59872030).

** 通讯联系人, Email: zhangxb@zjuem.zju.edu.cn

收稿日期: 2001-07-02; 修回日期: 2001-11-06.

子水配制 0.1 和 1.0 mol/L 的硝酸钾溶液, 进行液相掺杂. 过滤烘干后即可进行储氢实验.

图 1b 为在氮气中退火并在 1.0 mol/L 硝酸钾溶

液中掺杂后的样品的 TEM 照片. 该照片表明经一系列处理后, 样品保持了原有的状态, 即用于储氢的样品仍是纳米碳管, 而非其它产物.

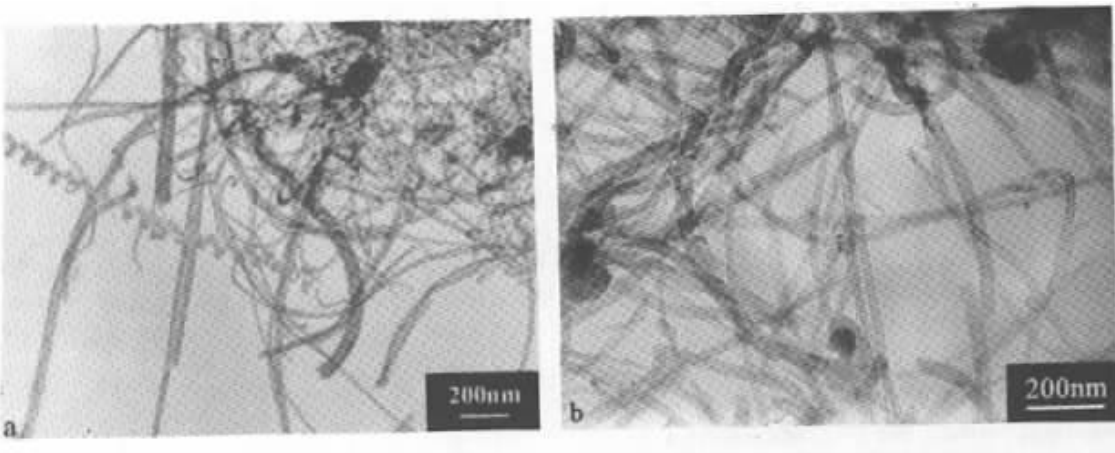


图 1 多壁纳米碳管的 TEM 像

a. 纯化后; b. 在氮气中退火并在 1.0 mol/L KNO_3 溶液中掺杂

Fig.1 TEM images of MWNTs

a. Purified, b. Annealed in nitrogen and doped in 1.0mol/L KNO_3

2.2 储氢实验

储氢实验采用等容压差法, 即实验装置的空容是一个定值, 然后根据压力的变化量计算纳米碳管的吸氢量. 实验装置示意图见图 2. 实验时先将 1 g 左右的样品放入反应器中, 然后对其进行加热 (100°C) 抽真空处理, 用冷水剧冷后即加氢压开始储

氢实验. 实验装置中配置有自制的压缩氢气釜, 用作氢源, 同时通过水浴加热可将氢气压力提高到 15 MPa, 纯度可达 99.9999%, 从而排除了氢气中含有水分而影响了本实验结果的精确性. 每次储氢实验的初始氢压是 12 MPa. 储氢实验包括吸氢和放氢实验.

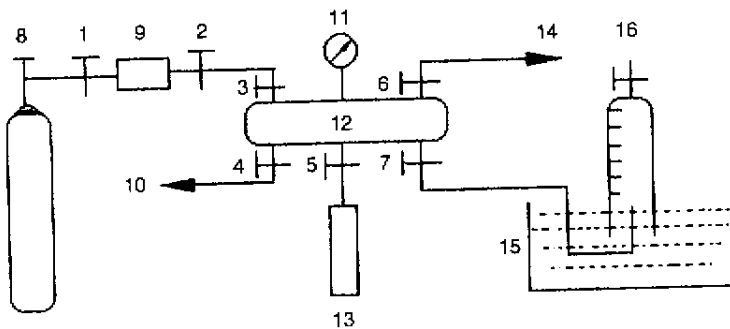


图 2 储氢测试系统示意图

1~7. 阀门, 8. 氢气钢瓶, 9. 压缩氢气釜, 10. 接真空泵, 11. 精密压力表, 12. 氢库, 13. 反应器, 14. 放空, 15. 水槽, 16. 集气量筒

Fig.2 Schematics of hydrogen storage system

17. Valve, 8. Hydrogen source, 9. Compressed hydrogen, 10. Vacuum system, 11. Pressure gauge, 12. Hydrogen reservoir, 13. Sample cell, 14. Venting system, 15. Flume, 16. Measuring cylinder.

3 结果与讨论

实验过程中当氢压升至 12 MPa 时, 打开连接氢

库和反应室的阀门 (图 2 中阀门 5) 并记录瞬时氢压值, 随后每隔 0.5 h 记录一次压力值, 并将其换算成 H/C 质量分数 (%), 把它与时间的关系绘制成曲线,

如图 3 所示.

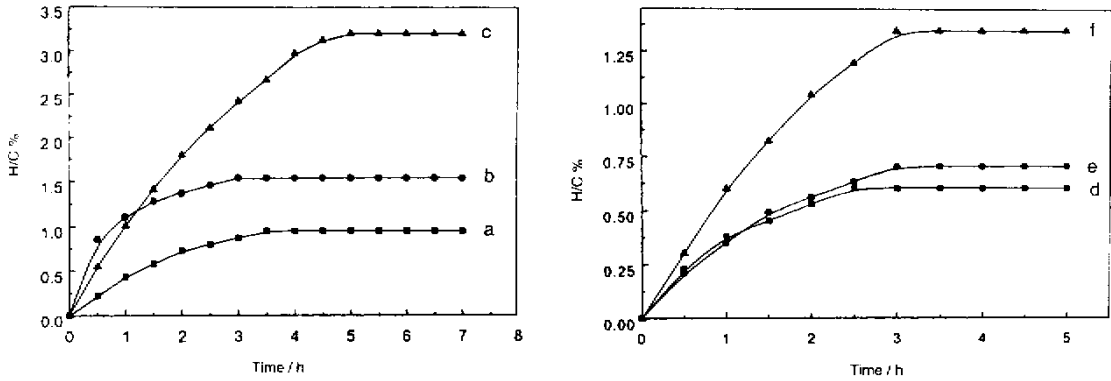


图 3 纳米碳管的吸氢速率曲线

- a. 在氮气中退火未掺杂 ; b. 在氮气中退火 0.1 mol/L KNO₃ 溶液中掺杂 ;
- c. 在氮气中退火 , 1.0 mol/L KNO₃ 溶液中掺杂 ; d. 在空气中退火未掺杂 ;
- e. 在空气中退火 , 0.1 mol/L KNO₃ 溶液中掺杂 ;
- f. 在空气中退火 , 1.0 mol/L KNO₃ 溶液中掺杂

Fig.3 Curves for hydrogen adsorption rate of MWNTs

- a. Annealed in nitrogen but not doped , b. Annealed in nitrogen and doped in 0.1 mol/L KNO₃ solution
- c. Annealed in nitrogen and doped in 1.0 mol/L KNO₃ solution , d. Annealed in oxygen but not doped
- e. Annealed in oxygen and doped in 0.1 mol/L KNO₃ , f. Annealed in oxygen and doped in 1.0 mol/L KNO₃

由图 3 可以看出 : 纳米碳管的吸氢量随着时间的增加而增加 , 且在一定时间内达到饱和 . 达到饱和的时间各不相同 , 但都集中在 3 ~ 5 h ; 不管是在氮气中退火 , 还是在空气中退火 , 纳米碳管的吸氢量具有以下规律 : 在 1.0 mol/L 硝酸钾溶液中掺杂的纳米碳管吸氢量最大 , 在 0.1 mol/L 溶液中掺杂的纳米碳管的吸氢量其次 , 而未掺杂的纳米碳管则最小 . 另外 : 对在氮气中退火的纳米碳管 , 未掺杂的纳米碳管吸氢速率最小 , 而对于掺杂的纳米碳管 , 吸氢开始 1 h 内 , 在 0.1 mol/L 硝酸钾溶液中掺杂的纳米碳管吸氢速率较大 , 1 h 之后 , 则是在 1.0 mol/L 溶液中掺杂的纳米碳管的吸氢速率较大 , 而对在空气中退火的纳米碳管 , 在 1.0 mol/L 硝酸钾溶液中掺杂的纳米碳管吸氢速率最大 , 而对于未掺杂的和在 0.1 mol/L 溶液中掺杂的纳米碳管 , 在吸氢开始的 1 h 内 , 未掺杂的纳米碳管吸氢速率较大 , 但过后则是掺杂的纳米碳管吸氢速率大于未掺杂的 .

比较图 3 我们还可以得出 :

(1) 在氮气中退火比在空气中退火效果好 (氮气中退火的样品最大吸氢量 3.2% , 空气中退火的最大吸氢量则只有 1.34%). 这可能是因为氧气比氮气活泼得多 , 在空气中退火时易和纳米碳管形成氧官能团 , 使得纳米碳管团聚成大的碳颗粒 , 从而降低了纳

米碳管的表面积和表面活性 , 减少了吸氢量 . 这可以从图 4 得到证明 , 图 4 为用压片法对样品做的

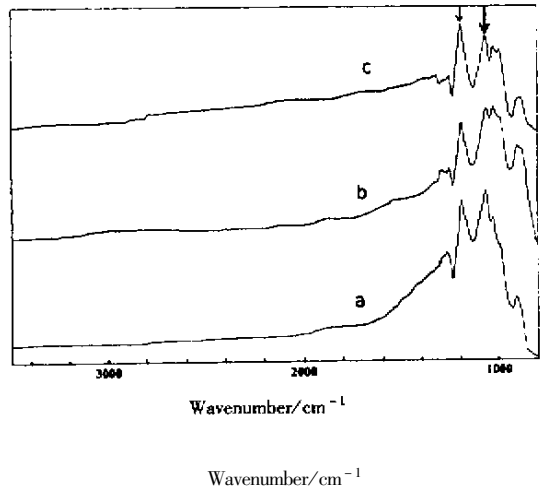


图 4 不同预处理纳米碳管的 FTIR 谱

a. 未退火 ; b. 氮气退火 ; c. 氧气退火

Fig.4 FTIR spectra of carbon nanotubes purified (a) , annealed in nitrogen (b) and in air (c)

FTIR 测试谱线 . 以 1060 cm⁻¹ 处的谱峰 (图中粗箭头所示) 为基准 , 考察 1188 cm⁻¹ 处的谱峰 (图中细箭头所示) , 可知该峰为氧官能团的谱峰 , 且经空气退火后 , 谱峰明显增大 , 而经氮气退火的样品在该处的谱

峰相对于 1060 cm^{-1} 的谱峰则基本不变. 这就说明经空气退火后样品中的氧官能团明显增多了, 从而导致吸氢量的降低.

(2) 掺杂比未掺杂效果好, 且当掺杂液浓度从 0.1 mol/L 增加到 1.0 mol/L 时, 吸氢量增加. 这可能是因为掺杂后 K 成为了纳米碳管的催化活化中心, 活化了纳米碳管, 增加了其吸氢量; 或者是经过掺杂, 纳米碳管的缺陷增加了, 从而为氢的进入提供了更多的渠道. 本实验结果是在 99.9999% 的高纯氢源、可排除水分干挠的条件下得出的, 因此较好地支持了 Yang 关于 Chen 等的氢源中含有水分^[11] 的设想^[12]. 本实验的测量精度还在于样品的质量是克数量级 (1 g 左右), 而 Chen、Yang 的储氢样品质量最大也只有 10 mg . 另外, 本实验对 MWNTs 进行的是液相掺杂, 用的是 KNO_3 溶液, 而在 Chen 等的实验中采用的是固相掺杂, Yang 的掺杂方法也不同.

当样品经过一定时间达到吸氢饱和后, 于室温下放氢, 并用排水法收集样品放出的氢气量, 同样换算成 H/C 质量分数, 分别与各自的吸氢量对比后发现: 所有样品的氢气在室温下均没有完全释放, 放氢量与吸氢量之比, 最多的也只有 50.8% . 由于纳米碳管的氢气吸附同时包括物理吸附和化学吸附^[13], 物理吸附的氢比较容易释放出来, 而化学吸附的氢则要在一定温度或压力下才可能完全释放. 本实验是在室温条件下进行的, 因此放出的应是物理吸附的氢.

4 结 论

1. 常温中压下, 本实验室用催化剂裂解碳氢气法制备的多壁纳米碳管经纯化、球磨、退火及掺杂后可储存一定量的氢气. 且在氮气中退火的纳米碳管吸氢量大于在空气中退火的纳米碳管的吸氢量.

2. 掺杂后多壁纳米碳管的吸氢量更高, 而且随着掺杂溶液浓度的增加纳米碳管的吸氢量增加.

3. 室温下纳米碳管吸附的氢不能完全脱附, 这主要是由于纳米碳管的吸氢包括物理吸附和化学吸附两部分, 而化学吸附的氢比较难释放的缘故.

4. 用催化剂裂解碳氢气法制备的多壁纳米碳管在氢能应用方面具有诱人的应用前景. 但对于纳米碳管的储氢机理还有待进一步研究.

参 考 文 献

- [1] Carter G C, Carter F L. Metal - Hydrogen Systems, Nejat Veziroglu T, Ed. Pergamon, Oxford, 1981, Chap. 7
- [2] Buchner H, Pelloux - Gervais P, Müller M, Grafwallner F, Luger P. Hydrogen and Other Alternative Fuels for Air and Ground Transportation, Pohl H W, Ed., Wiley, Chichester, UK, 1995, Chaps. 7 to 11
- [3] Nitsch J, Peschka W, Schnumberger W, Fischer M, Eichert H. in Hydrogen as an Energy Carrier, Winter C, Nitsch J, Eds., Springer - Verlag, Berlin, 1988.
- [4] Amelinckx S, Zhang X B, et al. *Science*, 1994, **256**: 635
- [5] Bethune Ds, Kiang Ch. et al. *Nature*, 1993, **363**: 605
- [6] Zhan Yehong (詹业宏). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 575
- [7] Dong Shurong (董树荣). MS Dissertation (硕士学位论文), Zhejiang University (浙江大学), Hangzhou (杭州), 1998.
- [8] Dillon A C, Jones K W, Bekkedahl T A, Kiang C H, Bethune D S, Heben M J. *Nature*, 1997, **386**: 377
- [9] Ye Y, Ahn C C, Witham C, Fultz B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 2307
- [10] Liu C, Fan Y Y, Liu M, Cong H T, Cheng H M, Dresslhaus M S. *Science*, 1999, **286**: 1129
- [11] Chen P, Xu W, Liu J, Tan K L. *Science*, 1999, **285**: 91
- [12] Ralph T. Yang. *Carbon*, 2000, **38**: 623
- [13] Lee S M, Lee Y H. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 2879

Hydrogen Storage Capacity of Potassium-doped Multi-walled Carbon Nanotubes^{*}

Huang Wanzhen^{ab}, Zhang Xiaobin^{ab**}, Kong Fanzhi^{ab}, Tu Jiangping^c,
Ma Jianxin^c, Chen Changpin^c, Ning Yuesheng^{ab}, Sun Yanlin^{ab}

(*a. Institute of Material Physics and Micro-structures, b. State Key Laboratory of Silicon Materials, c. Institute of Matel Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Multi-walled carbon nanotubes with diameters of 2030nm were synthesized by cobalt-catalytic decomposition of acetylene, which are showed by TEM images. A series of pretreatments including purification, annealing and doping were performed before carrying out hydrogen storage experiments at room temperature and modest pressure (12 MPa). For comparison, the annealing treatments were processed under ambient pressure in air and nitrogen atmosphere respectively. KNO₃ solutions (0.1 mol/L and 1.0 mol/L) were used to dope carbon nanotubes. The results suggest that both annealing and doping play an important role in the hydrogen storage capacity of carbon nanotubes. Under the same conditions conducted, MWNTs annealed in nitrogen adsorbed more hydrogen than those annealed in air. FTIR spectra of the samples shows that the amount of oxygen functional groups linked to MWNTs after annealed in air is more than that treated in nitrogen. The former treatment may bring about more agglomeration of MWNTs, decrease the specific area and surface activity of MWNTs and eventually lead to lower capacity of hydrogen adsorption. The results also show that with the same dopant, the capacity of hydrogen adsorption has great difference when the concentration of the doping solution changed. Hydrogen adsorption of MWNTs increased not only after doped in KNO₃ solution but also with the increase of solution concentration in certain extent. An optimal result (3.2%) was obtained when carbon nanotubes were annealed in nitrogen at 500°C and doped in 1.0mol/L KNO₃ solution. Hydrogen desorption experiments were also carried out at room temperature. It is found that after a typical adsorption/desorption cycle under ambient temperature, the MWNTs samples still retain significant amount of stored hydrogen. The phenomenon may be attributed to the existence of two types of adsorbed hydrogen in the structure: physical and chemical adsorptions, the former can be released easily and the latter is strongly bound and could be released more difficultly.

Key words Multi-walled carbon nanotubes, Pretreatment, Hydrogen storage

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (59872030) and the National Major Foundation Research Project (G20000264-06).

** To whom correspondence should be addressed, Email: zhangxb@zjuem.edu.cn