

文章编号: 1008-1542(2011)01-0060-04

不同预处理对多壁碳纳米管储氢性能的影响

郭丽霞¹, 庄正宁², 李海华³, 郭红霞⁴

(1. 河北科技大学机械电子工程学院, 河北石家庄 050018; 2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西西安 710049; 3. 大地建筑事务所(国际), 河北石家庄 050011; 4. 大同热电责任有限公司, 山西大同 037039)

摘要: 研究了经不同预处理后多壁碳纳米管的储氢性能。结果表明: 多壁碳纳米管的吸附量在 0~12 MPa 范围内有一个极大值, 极值点的压力和吸附量与样品的种类, 处理方法等密切相关; 不同量不同碱金属的掺杂对多壁碳纳米管吸附的影响稍有不同; 加热活化对提高多壁碳纳米管的吸附量很有效, 常温下, 在将近 9 MPa 的平衡压力下, 可以达到 4.48% (质量分数) 的最大吸附量。适当增加环境温度有利于吸附。

关键词: 预处理; 多壁碳纳米管; 储氢

中图分类号: TK519

文献标志码: A

Effect of different pretreatments on multi-walled carbon nanotubes' hydrogen storage

GUO Li-xia¹, ZHUANG Zheng-ning², LI Hai-hua³, GUO Hong-xia⁴

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an Shaanxi 710049, China; 3. Great Earth Architects and Engineers(International), Shijiazhuang Hebei 050011, China; 4. Datong Heat and Power Company Limited, Datong Shanxi 037039, China)

Abstract: In this paper, the hydrogen storage in pretreated carbon nanotubes is studied. The results indicate that there exists an uptake maximum at certain pressure between 0~12 MPa, and this maximum is related with the kind and the treatment of the samples. For different quantity and different kinds of alkali-doped samples, the alkalis plays different roles. High-temperature activation is effective for adsorption. At room temperature, under 9 MPa, the highest uptake is about 4.48% (mass ratio). Increasing ambient temperature properly benefits adsorption.

Key words: pretreatment; multi-wall carbon nanotubes; hydrogen storage

氢能是一种洁净的可再生能源, 它的发展可能带来能源结构的重大改变^[1]。目前它是一种理想的低污染或零污染的车用能源, 国际上公认在不远的将来普及氢燃料电池汽车将是解决城市大气污染的最主要途径之一。

氢能的利用主要包括氢的生产、储存和运输、应用 3 个方面, 氢能要作为一种常规能源, 不单单需要研究氢的制备问题, 更重要的是探索氢的储存问题, 只有解决了它的储存问题以后, 才谈得上充分的利用, 因而氢能的储存很关键。

收稿日期: 2010-04-30; 修回日期: 2010-11-01; 责任编辑: 冯 民

作者简介: 郭丽霞(1978-), 女, 山西大同人, 讲师, 硕士, 主要从事热能与动力工程方面的研究。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

对于车用储氢系统,国际能源署(IEA)提出的目标是重量储氢量大于 5%(质量分数,下同)、体积储氢量在 50 kg/m^3 以上;美国能源部(DOE)提出的目标是重量储氢量不低于 6.5%,体积储氢量不低于 62 kg/m^3 ^[12]。但迄今还没有一种固态储氢材料和技术能满足上述要求。各种实验结果的稳定性还有待于进一步考察。

碳纳米管^[3]拥有中空管状结构和巨大的比表面积,材料在纳米尺度上具有的独特的小尺度效应,理论上具有潜在的优良储氢性能,是轻便高效储存氢气的理想载体。

综合现有碳纳米管储氢性能实验研究的结果可以看出^[4-7],由于使用的原料和采用的检测方法的不同,实验测定的储氢容量也存在着很大的差异。各种储氢研究都是探索如何改善储氢、放氢环境,怎样提高储氢量,以获得适当条件下的高储氢量,从而为其实际应用奠定基础。因此,笔者主要是针对预处理后的多壁碳纳米管进行储氢实验研究。为了使研究实用化,本实验的吸附温度为室温范围。

1 实验

1.1 实验材料

多壁碳纳米管具有多种孔隙结构:少量的微孔,一定量的小尺度中孔和大量的尺度较大的堆积孔。而这种尺度的孔隙可导致气体在较低压力下在其中形成毛细凝聚。

本实验所采用的多壁碳纳米管使用乙炔为原料气,催化剂采用铁钴镍铝系列催化剂,通过催化热解法(即 CVD 法)得到,由中国科学院成都有机化学有限公司出品。产品的结构参数见表 1。

表 1 多壁碳纳米管的结构参数

Tab. 1 Structure parameters of multi-wall carbon nanotubes

纯度	外径 / nm	内径 / nm	长度 / μm	比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	颜色	容积密度 / $(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	实际密度 / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
> 95%	8 ~ 15	3 ~ 5	50	233	黑色	0.07	2.1 左右

1.2 实验原理及方法

氢气瓶中的高压氢气通过减压阀减压后进入样品室,将进气截止阀关闭,这样在进气截止阀、样品室和排水截止阀之间就形成一个密封回路。碳纳米材料在密封系统中吸附氢气势必引起氢气压力的变化,因此可以通过压力变送器和数据采集系统记录压力及其变化过程,得出吸附过程的进程,甚至吸附的量。待压力不再变化时打开排水截止阀,高压气体膨胀排水,同时吸附的部分气体脱附,将水收集到容器中,直至不再有水排出,最终系统压力将降至常压,此时关闭排水截止阀,通过称重法得到排水的量,因此便可得到脱附气体的量。由于氢气极难溶于水,所以脱附氢气量由排出的水量来确定。

碳纳米管的掺杂是通过将原始样品与碱金属碳酸盐或硝酸盐固体混合,然后加入适量蒸馏水充分搅拌,烘干,最后在氢气氛围内加热十几分钟来实现的^[8-9]。加热活化是通过将原始样品在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温下真空加热几十分钟实现的^[10]。

本实验的实验系统见图 1,主要由氢气瓶、减压阀、真空泵、样品室、压力变送器、数据采集系统、排水系统以及管路组成。

1.3 数据处理

储氢量计算:

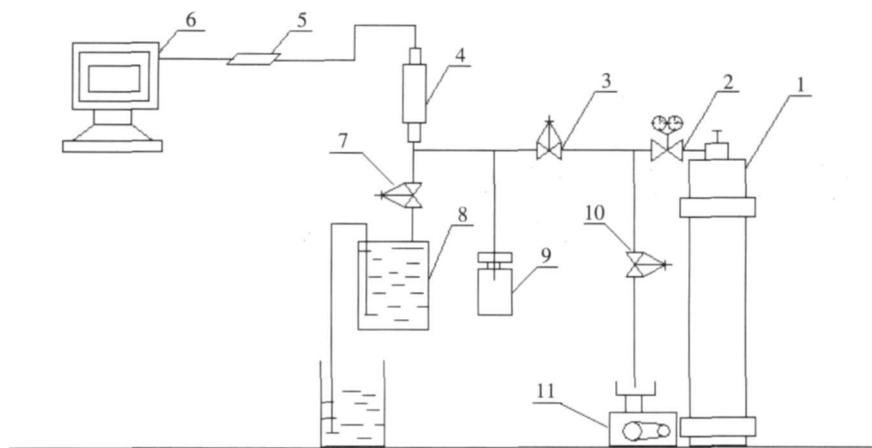
吸附体积(常压) = [排水体积 \times (排水压力 - 水蒸气分压) / 常压 + 工作段气相空间体积] - 工作段高压气体膨胀到常压下的体积。

工作段高压气体的量根据实际气体状态方程得出,得到吸附体积后,再根据理想气体状态方程求得氢气的物质的量 n 。

重量吸附量(%) = $(2n / \text{样品质量}) \times 100$ 。

2 实验结果与讨论

笔者对 6 种经过不同预处理的多壁碳纳米管的储氢性能进行了实验研究。



1- 氢气瓶; 2- 减压阀; 3- 进气截止阀; 4- 压力变送器; 5- 数据采集板;
6- 计算机; 7- 排水截止阀; 8- 水箱; 9- 样品室; 10- 抽真空截止阀; 11- 真空泵

图1 实验系统图

Fig. 1 System of the experiment

2.1 平衡压力的影响

在图2中, 吸附量随着平衡压力的增加而上升, 但当平衡压力达到某一值后, 吸附量随压力的增加而减小, 存在一个极值点。导致了这种独特等温吸附变化的主要原因有3个: 1) 碳纳米材料独特的一维纳米孔隙结构; 2) 氢气分子的小直径; 3) 氢气的超临界吸附。从图2可以看出, 各样品的吸附等温线与Langmuir类型^[11] 吸附等温线类似, 只是存在一个极值点, 所以推

断多壁碳纳米管对氢气的超临界吸附可能是单层吸附^[12]。

2.2 碱金属掺杂的影响

样品掺杂碱金属之后, 吸附等温线的形状有所改变, 极值点也发生变化, 这说明碱金属的掺杂对碳管的吸附过程有影响。在原始样品极值点前的同一平衡压力下, 掺杂碱金属样品的吸附量较低, 这有可能是掺杂的碱金属会对氢气分子的凝聚以及扩散产生一种阻碍作用, 此时如果增加氢气的吸附压力便会使氢气分子克服这种阻碍进一步进行吸附, 所以达到最大吸附量时掺杂碱金属样品的平衡压力较高。

4种掺杂样品的吸附等温线较原始样品均有差别, 而且不尽相同, 这说明不同量不同碱金属的掺杂对吸附过程的影响是不同的。4种样品的极值点压力均稍高于10 MPa, 高于原始样品, 这说明任何一种碱金属的掺杂都会影响多壁碳纳米管的吸附, 而且会阻碍氢气分子的凝聚以及扩散, 使其极值点处的平衡压力有所增加。样品一的吸附等温线远高于其他3种样品, 其最大重量吸附量达到了3.44%, 而其他几种样品的最大重量吸附量均在1.5%左右, 除了掺杂碱金属类别的不同和掺杂碱金属量的不同外, 最主要的原因在于只有样品一进行了高温加热, 这表明加热处理对材料的吸附性能影响很大。

2.3 加热活化的影响

将原始样品在500 °C下真空加热几十分钟后, 冷却到室温下, 样品每个工作压力下的重量吸附量都较

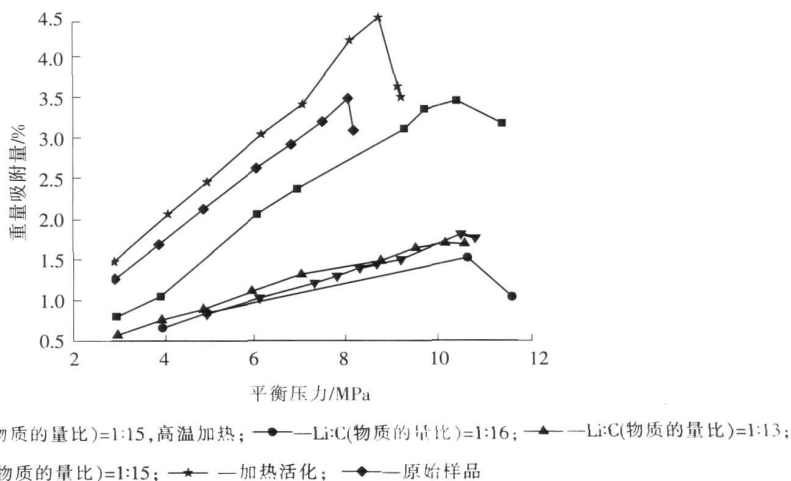


图2 各样品的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isothermal curves of samples

原始样品有所增加, 虽然其极值点的平衡压力 8.65 MPa 要比原始样品 7.97 MPa 稍高, 但极值点处的重量吸附量也有所增加, 原始样品的重量储氢量由 3.47% 增加到 4.48%。

加热可以改变固体表面原子活动性, 加热后固体表面的原子活动性增强, 表面自由力场也增强, 因此对气体的作用力也增强, 所以有更多的分子被吸引, 同时分子摆脱吸附质的束缚也变得困难, 从而使吸附得到加强。高温加热有利于降低碳纳米管的官能团含量, 而且通过高温处理可以使碳纳米管的晶化程度有所提高, 使氢分子和碳原子之间的作用力得到加强, 又不会完全石墨化。

高温加热后, 还可以改善碳管的孔隙结构, 一般情况下, 多壁碳纳米管开口率较低, 加热可以使部分碳管的端口打开, 这样多壁碳纳米管的中孔管和层间孔便裸露出来, 氢气要由外向内进行扩散, 只有在高的平衡压力下, 氢气分子才可能挣脱碳管表面碳原子和氢气分子的束缚, 进入到碳管内孔中, 所以当多壁碳纳米管的可用存储空间全部充满氢气分子时, 此时的平衡压力比较高, 因此吸附等温线的极值点右移。

2.4 环境温度的影响

在吸附过程中, 影响吸附的不仅有吸附温度, 环境温度对吸附过程也有影响。为了验证这个推断, 笔者进行了 7.5 MPa 的工作压力, 18.3 °C 吸附温度下掺杂 Li, Li/C(物质的量比) = 1/15 样品和原始样品不同气温下的储氢实验研究。

2 种样品的吸附量均随着环境温度的降低而减少, 而且减少的幅度相当, 都不是很大。

3 结 语

多壁碳纳米管的重量吸附量在 0 ~ 12 MPa 范围内有一个极大值, 极值点的压力和重量吸附量与样品的种类、处理方法等密切相关。碱金属的掺杂对多壁碳纳米管的吸附特性没有很大的改善, 不同量、不同碱金属的掺杂对吸附量的影响是不同的, 在一定范围内稍微增加碱金属的量对多壁碳纳米管的吸附有一定的促进作用。

加热活化可以增加多壁碳纳米管各个平衡压力下的重量吸附量, 在将近 9 MPa 的平衡压力下, 加热活化的多壁碳纳米管便达到了最大重量吸附量, 重量储氢量达到 4.48%。在一定范围内适当提高环境温度可以增强氢气在多壁碳纳米管中的吸附。

参考文献:

- [1] 肖元真, 益 涵, 吴泉国. 全面实施节能减排 构建资源节约型社会[J]. 河北科技大学学报(社会科学版)(Journal of Hebei University of Science and Technology(Social Sciences)), 2008, 8(1): 19-23.
- [2] 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 马 静, 陈维视, 李 军. 纳米碳管的结构及应用前景[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2004, 25(3): 30-33.
- [4] 姚运金, 张素平, 颜涌捷. 多壁碳纳米管吸附储氢性能的研究[J]. 太阳能学报(Acta Energiae Solaris Sinica), 2008, 29(6): 767-770.
- [5] 陈 校. 平衡压力对碳纳米材料储氢的影响[J]. 清华大学学报(自然科学版)(Journal of Tsinghua University(Science and Technology)), 2002, 42(5): 659-661.
- [6] 李雪松, 朱宏伟, 慈立杰, 等. 结构与表面特性对碳纳米管储氢性能的影响[J]. 科学通报(Chinese Science Bulletin), 2001, 46(9): 785-787.
- [7] 周振华. 氢气在碳纳米管基材料上的吸附-脱附特性[J]. 物理化学学报(Acta Physico-Chimica Sinica), 2002, 18(8): 692-698.
- [8] CHEN P, WU X, LIN J, et al. High H₂ uptake by alkali doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures [J]. Science, 1999, 285: 91-92.
- [9] YANG R T. Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited[J]. Carbon, 2000, 38(2): 623-641.
- [10] 姚运金, 张素平, 颜涌捷. 热处理对多壁碳纳米管储氢性能的影响[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版)(Journal of Hefei University of Technology(Natural Science)), 2008, 31(12): 1969-1972.
- [11] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [12] 周 理. 碳基材料吸附储氢原理及规模化应用前景[J]. 材料导报(Materials Review), 2000, 14(3): 3-5.

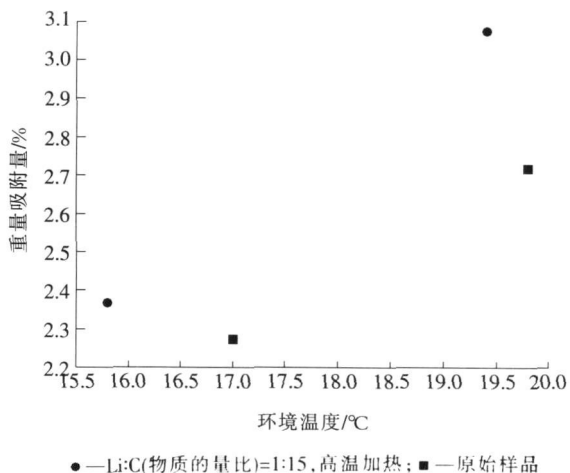


图 3 环境温度对重量吸附量的影响

Fig. 3 Affection of ambient temperature for adsorption