

碳纳米管和碳纳米管-四氢呋喃水合物的储氢特性

臧小亚^{1,2}, 梁德青¹, 吴能友¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 研究了单壁碳纳米管(SWNTs)干法储氢和碳纳米管(SWNTs)-四氢呋喃(THF)水合物法储氢的过程. 结果表明, 实验所用的SWNTs在16.5 MPa压力下, 温度为0.5 °C时, 氢气的吸附存储量为0.75% (质量分数), 经浓酸处理后, 氢气的存储量可以达到1.15%, SWNTs-THF水合物法储氢量为0.37%, 与碳纳米管干法储氢相比, 储氢量有所降低.

关键词 单壁碳纳米管; 水合物; 储氢; 吸附

中图分类号 O647.32

文献标识码 A

DOI: 10.3969/j.issn.0251-0790.2012.03.028

氢气是一种高品质的清洁能源, 在能源与环境问题日益凸显的今天, 氢能以其独特优势而备受关注^[1]. 氢能的利用中氢气的储存和运输是一个关键环节. 目前用于氢气储存的方法主要有高压及液化储氢、金属氢化物储氢、有机物储氢和多孔物质吸附储氢等^[2]. 综合衡量成本、能量密度、脱附或放氢吸附速度以及抗杂质毒化程度等因素, 吸附储存以其工作压力低、储存容器重量轻、形状选择余地大和成本低等优点而越来越引起各国学者的关注, 并成为该领域的研究热点.

碳纳米管(SWNTs)自1991年被发现以来即以其特殊的结构和潜在的工业应用价值被誉为“超级材料”, 引起了研究者的广泛关注^[3]. 由于其特殊的管道结构及多壁碳管之间的石墨层空隙和表面都存在大量分子级细孔, 比表面积很高, 因此可以吸附大量气体, 这个特性使得SWNTs成为储氢的潜在材料. 1997年Dillon等^[4]采用程序控温脱附仪测量单壁碳纳米管(SWNTs)的储氢量, 从结果推测碳纳米管的储氢量可以达到5%~10% (质量分数), 并认为SWNTs是唯一可用于氢燃料电池汽车的储氢材料. Ye等^[5]利用纯化后的SWNTs, 测量氢气在80 K, 0~12 MPa条件下的吸附量. 结果表明, 压力小于4 MPa时吸附量较低, 氢分子主要吸附在管束的外表面; 当压力达到4 MPa时, 吸附量增加; 压力为12 MPa时吸附量可达8% (质量分数). Ye等^[5]认为压力高于4 MPa后氢分子在管束表面的覆盖状态发生了转变, 氢分子开始渗透到管束内部, 将本来聚集在一起的碳纳米管逐渐分离开来, 使得吸附剂的比表面积增加了一个数量级. Züttel等^[6]采用体积法对SWNTs的储氢过程进行了研究, 结果表明, 在77 K时样品能吸附约5.5% (质量分数)的氢气, 随着温度升高储氢量下降, 在室温下储氢质量分数仅为0.6%左右. 成会明等^[7]用氢等离子电弧法制备的高纯度SWNTs在常温下储存氢气的质量分数可达4.2%, 且有78.3%的储氢在常温下可以释放出来, 剩余的氢经加热后也可以释放出来. 这些实验得出的储氢量有很大的分散性, 最大储氢量也不能很好地重复, 特别是不同直径的SWNTs储氢性能的结果很不一致^[8].

天然气水合物是一种在低温和高压条件下形成的笼形晶体化合物, 自然界中主要存在于海底和陆地永久冻土带, 是21世纪的潜在能源^[9]. 同时天然气水合物的内部笼形结构可以为氢气存储提供空间, 因此水合物法储氢已得到越来越多的重视^[10]. 但是纯氢气水合物形成条件比较苛刻, 需要相当高

收稿日期: 2011-05-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50906087, 50876107)、国家“九七三”计划项目(批准号: 2009CB219504)、国家自然科学基金委员会——广东省人民政府自然科学基金联合基金(批准号: U0933004)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(批准号: KGCX2-YW-805)资助.

联系人简介: 梁德青, 男, 博士, 研究员, 主要从事天然气水合物基础应用研究. E-mail: liangdq@ms.giec.ac.cn

的压力, 储氢量也并不理想. 在氢气水合物中增加一种客体组分能有效降低水合物法存储氢气所需的压力^[11,12], SWNTs 作为一种多孔介质也能在一定条件下促进水合物的生成^[13], 因此实验中采用四氢呋喃(THF)作为第二种客体组分, 来研究 SWNTs-THF 水合物体系的储氢机理以及与 SWNTs 直接储氢及储甲烷过程的区别.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SWNTs 储氢实验在自制实验装置上进行, 装置主要由管路、气瓶、缓冲罐、真空泵、恒温水浴和反应釜组成^[14]. 反应釜为自制不锈钢反应釜, 内体积 25 mL. 温度由恒温水浴控制在 $-50 \sim 100$ °C. 反应釜中温度传感器信号和压力传感器信号由安捷伦数据采集仪采集, Pt-100 温度传感器精度为 ± 0.1 °C, 压力传感器精度为 0.25 级, 量程为 $0 \sim 25$ MPa.

甲烷和氢气(纯度 $\geq 99.999\%$), 广东佛山市华特气体有限公司; SWNTs(纯度 $> 90\%$, 深圳市纳米港有限公司)的直径介于 $0.6 \sim 1.2$ nm 之间, 长度介于 $5 \sim 15$ μm 之间, 比表面积介于 $500 \sim 700$ m^2/g 之间, 堆积密度为 7 g/cm^3 ; 实验用水均为自制二次蒸馏水.

1.2 实验过程

SWNTs 直接储存气体采用 2 种样品, 一种是未经处理的原样品, 另一种是经过亲水提纯处理后的样品. 亲水处理的具体方法是将 SWNTs 粉末在浓硫酸和浓硝酸(体积比 3:1)配成的浓酸中浸泡 3 h 后进行真空干燥.

SWNTs 直接储氢的实验过程: 将 2 g SWNTs 样品放入反应釜中后将反应釜抽真空, 然后通入一定压力的氢气并将反应釜密封, 尽量保证釜内温度恒定. 将反应釜放入恒温(0.5 °C)水浴中, 记录反应釜中温度和压力的变化数据, 直至釜内压力不再发生变化.

SWNTs-THF 水合物法储氢的实验过程: 取 2 g 浓酸处理后的 SWNTs 粉末放进反应釜中, 并将 6 g 四氢呋喃-水(质量比 19:81)溶液均匀喷洒于 SWNTs 粉末体系内, 然后将反应釜密封并抽真空. 接着通入压力为 16.5 MPa 的氢气, 先将水浴温度设定在 0.5 °C, 保持一段时间后采用温度振荡法促进氢气水合物的生成, 即将温度降低到 -5 °C 并保持一段时间后再升温至 0.5 °C.

根据气体状态方程计算反应釜内氢气的消耗量, 换算得到 SWNTs 吸附存储的氢气量.

2 结果与讨论

实验采用的 SWNTs 直径介于 $0.6 \sim 1.2$ nm 之间, 而氢分子的动力学直径为 0.289 nm, 因此氢气分子可以很容易地进入到 SWNTs 管壁以及管径内部. 高压条件下, 气体达到一定浓度后, 有一部分气体分子开始通过 SWNTs 表面的微孔、沟槽及两端的开口向 SWNTs 的层间扩散, 进入 SWNTs 管壁之间, 撑开管束, 并依靠范德华力吸附在 SWNTs 管壁上以及管束之间, 故 SWNTs 能成为氢气以及甲烷等气体存储的良载体^[15,16]. 实验中采用体积法研究 SWNTs-水合物对氢气的存储量, 利用反应釜内的温度和压力参数, 根据 SHBWR 状态方程计算反应开始以及反应结束后反应釜内气相的氢气量, 从而得到存储在 SWNTs-水合物体系内的氢气量. 计算公式如下:

$$m_g = [(V_{\text{Cell}} - V_{\text{Exp}})pM_{\text{H}_2}] / ZRT$$

$$\eta = (m_g / m_{\text{SWNTs}}) \times 100\%$$

式中, m_g 为 SWNTs 存储氢气质量; V_{Cell} 为反应釜的容积; V_{Exp} 为 SWNTs 堆积体积(包括四氢呋喃-水溶液); p 为反应釜内气相压力; M_{H_2} 为氢气的摩尔质量; R 为通用气体常数取 8.314 $\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$; T 为反应釜内温度; Z 为氢气的压缩因子, 在实验中, 氢气的压缩因子通过经 Starling-Han 改进的 BWR 状态方程(SHBWR)求出; η 为 SWNTs 相对存储氢气量; m_{SWNTs} 为 SWNTs 的质量.

表 1 为不同条件和 SWNTs 体系中储氢量以及储甲烷量的数据, 其中储气量的计算以 SWNTs 的质量为准. 相同的储气温度下, SWNTs 储存甲烷气体的量要比储氢的量, 这是由于 SWNTs 管壁直径比较小, 容易吸附分子量比较大的气体^[17]. 经过表面处理后, SWNTs 表面得到净化, 直接储氢和甲烷的

量都有所提高. 但 SWNTs 直接储甲烷的量要小于 SWNTs-水合物法储甲烷的量, 而 SWNTs 直接储氢的量要大于 SWNTs-THF 水合物法储氢的量.

Table 1 Gas storage results of different materials at 0.5 °C

Experiment material	Pressure/MPa	Gas	Gas storage capability, mass fraction(%)
SWNTs	7.8	CH ₄	2.79 ^[14]
SWNTs after concentrated acid treatment	7.8	CH ₄	3.42
SWNTs after concentrated acid treatment+H ₂ O	7.8	CH ₄	5.11 ^[14]
SWNTs	16.5	H ₂	0.75
SWNTs after concentrated acid treatment	16.5	H ₂	1.15
SWNTs after concentrated acid treatment+THF+H ₂ O	16.5	H ₂	0.37

2.1 SWNTs 浓酸处理前后储氢过程与储甲烷过程的变化

从图 1(A)中可以看出, SWNTs 干法储氢的过程比较平稳, 压力下降过程中未见明显波动, 而在 SWNTs 干法储存甲烷的过程中[图 1(B)], 气体吸附过程不稳定, 反应进行到一定时间之后压力波动比较明显, 气体脱附反应强烈, 因此整个吸附过程持续的时间比较长. SWNTs 干法储气的原理为超临界气体物理吸附过程, SWNTs 总体的储气量为表面吸附存储量与空隙体积内压缩存储量之和. 甲烷气体分子和氢气气体分子都是非极性分子, 但是甲烷分子量比较大, 在同样的吸附摩尔量之下, 所吸附甲烷气体的质量要大于吸附氢气的质量.

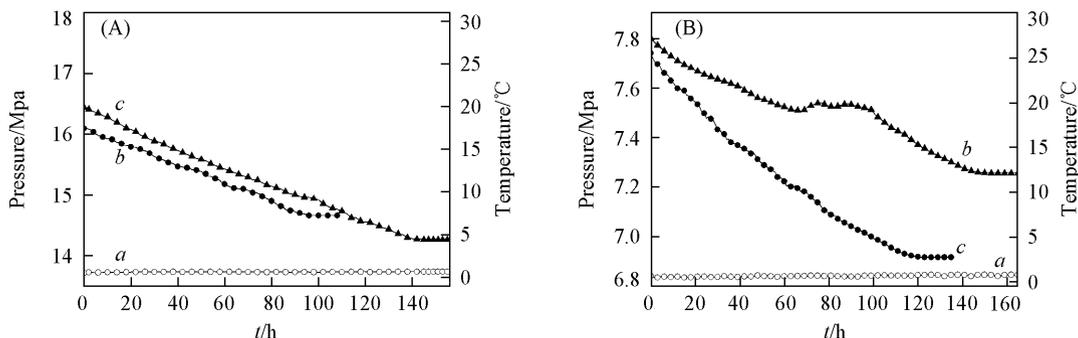


Fig. 1 Temperature (a) and pressure (b, c) variation during the H₂ (A) and CH₄ (B) storage experiments of SWNTs before (b) and after (c) concentrated acid treatment

图 2(A) 示出了浓酸处理前后的 SWNTs 储氢过程, 实验初始压力为 16.5 MPa, 储氢温度为 0.5 °C. 从图中可以看出, 经过浓酸处理后, SWNTs 的表面活性增强, 储氢量相对增加, 相对储氢量约为 1.2%, 而未经处理的 SWNTs 在相同条件下的相对储氢量为 0.8% 左右. 相应地, 经过处理的 SWNTs 储存甲烷的量也大于未经处理的 SWNTs 的储甲烷量[图 2(B)].

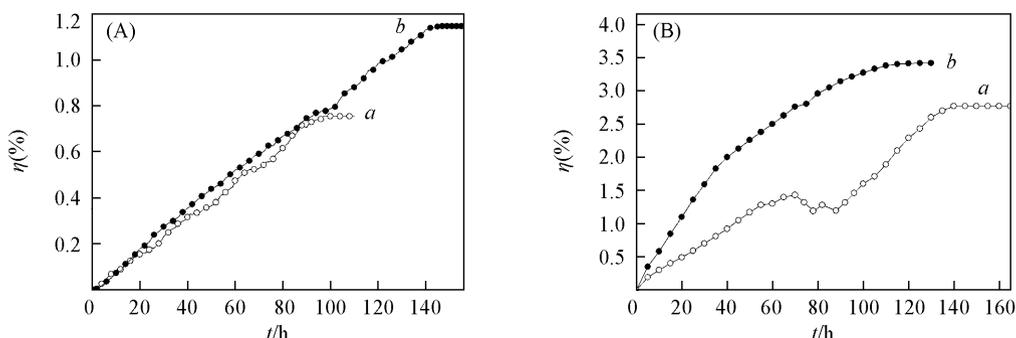


Fig. 2 H₂ (A) and CH₄ (B) storage capacity vs. time of SWNTs before (a) and after (b) concentrated acid treatment

2.2 SWNTs-THF 水合物法储氢量的变化

THF 水合物是 II 型水合物, 最小笼的直径为 0.77 nm, 而 SWNTs 的管径介于 0.6 ~ 1.2 nm 之间, 长度介于 5 ~ 15 μm 之间, 因此, 水合物笼很难在 SWNTs 壁内形成, 而氢气分子既可进入 SWNTs 管束之间, 又可进入 THF 水合物笼. 同时, SWNTs 在水合物的生成过程中能起到多孔介质的媒介作用, 可

有效促进水合物的生成. SWNTs-THF 水合物法理论储氢过程是利用 SWNTs 中的 THF 水溶液先生成 THF 水合物, 然后在高压环境下氢气进入 THF 水合物笼中, 生成 THF-氢气水合物, 达到 SWNTs-THF 水合物法双重储氢的目的. 由于氢气水合物的生成需要较高压力和较低温度, 生成比较困难, 因此采用温度振荡方法来促进氢气水合物的生成. 当实验进行到 50 和 120 h 时分别将体系温度降低至 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并保持 25 h, 以加速氢气水合物的生成. 将浓酸处理后的 2 g SWNTs 粉末加入 6 g THF 水溶液 [$m(\text{THF}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 19 : 81$] 中后, SWNTs 体系储氢过程压力的变化如图 3 所示. 可以看出, 在初始 50 h 内且温度保持不变的情况下, 体系压力变化不大, 伴随着每一次降温过程, 反应釜内压力都会小幅下降, 这表明降温过程中反应体系的氢气量减少, SWNTs-THF 水合物体系储氢量增加.

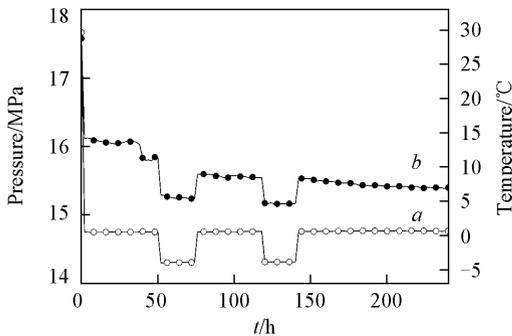


Fig. 3 Temperature (a) and pressure (b) variation during the H_2 storage experiment of SWNTs+THF+ H_2O system

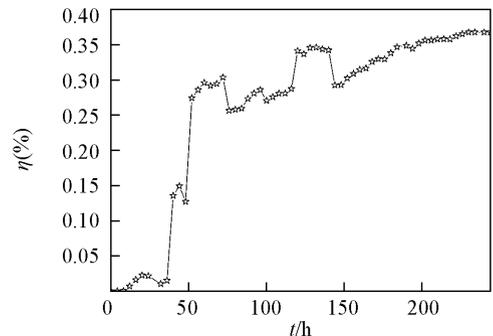


Fig. 4 H_2 storage capacity vs. time of SWNTs+THF+ H_2O system

将浓酸处理后的 2 g SWNTs 粉末加入到 6 g THF 水溶液 [$m(\text{THF}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 19 : 81$] 中后, 体系储氢量随时间的变化如图 4 所示. 从图 4 可以看到, 储氢量在初始的 37 h 内基本无变化, 37 h 后储氢量开始增加. 50 h 后, 随着第一次温度振荡的开始, 储氢量大幅增加, 2 h 后, 温度稳定在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 储氢速率也开始趋于稳定. 75 h 后, 温度回到设定温度 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 储氢量有小幅下降, 说明体系储存的氢气随着温度的升高会有一部分释放出来. 120 h 后, 第二次温度振荡开始, 与第一次温度振荡有类似的规律, 体系储氢量随着温度的降低大幅增加, 而后趋于稳定. 当温度振荡结束, 温度升高至 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 仍有小部分的氢气被释放出来. 这种现象说明在温度振荡过程中, THF 水合物先生成, 而后温度的降低有利于氢气进入到 THF 水合物的笼中, 从而增加体系储氢量, 振荡结束后温度升高, 体系相对不稳定, 小部分的氢气会从 THF 水合物笼中溢出, 然后再慢慢地通过扩散作用进入到 THF 水合物笼中. 最后, 体系的相对储氢量为 0.37%.

2.3 SWNTs-水合物法储氢及储甲烷机理

在气固吸附中, 吸附势随吸附剂孔隙的固体表面间距的减小而增大, 且碳纳米材料中的孔隙结构大多为微孔, 有利于氢气的大量吸附储存. 氢气和甲烷都能进入 SWNTs 的微孔中, 且在高压条件下, SWNTs 管束间距离可能增大, 分开形成单独的 SWNTs, 从而进一步增加比表面积, 增大储气量, 如图 5(A) 中所示. 实验条件下, SWNTs 直接储氢气与直接储甲烷的过程基本类似, 都属于超临界气体的吸附过程. 在 SWNTs 储甲烷的过程中, 吸附完成后, 将体系温度升高至室温, 甲烷大部分发生脱附反应, 但是仍有约 25% 的甲烷不能脱附, 需要将体系升高至更高的温度才能完全将其释放, 表明这部分吸附气体和化学吸附有关, 需要一个较高的解吸能. 这就说明在高压条件下 SWNTs 储甲烷的过程中, 既存在物理吸附过程又存在少量化学吸附过程^[18].

在 SWNTs-水合物法储气过程中, 首先 SWNTs 具有极高的比表面积, 经酸化处理后表面有大量官能团, 能有效吸附水分, 实验采用 6 g 水来充分润湿 SWNTs, SWNTs 的孔隙内部都充满了水. SWNTs 管壁碳原子排列结构与水合物的笼状结构有一定的相似性, 能有效促进水合物笼子的形成, 同时 SWNTs 的存在大大增加了气-水接触面积, 使水合物容易生成. 而在相同的条件下, 不论甲烷水合物还是氢气水合物都是很难生成的. 因此, SWNTs-水合物法储甲烷的原理实际上是甲烷水合物储甲烷与 SWNTs 吸附储甲烷的双重作用, 水与甲烷在 SWNTs 作为媒介的作用下生成了甲烷水合物, 甲烷不仅

储存在 SWNTs 管壁内部,也储存在生成的甲烷水合物笼中,甲烷水合物笼吸收甲烷分子的能力也比 THF 水合物吸附氢气的能力强,因此储气量较干法来说也有了很大的提高.而在 SWNTs-THF 水合物法储存氢气的量反而要小于 SWNTs 直接储氢的量,这是由于 THF 水溶液首先占据了 SWNTs 的微孔,由于四氢呋喃很容易生成水合物,同时,在体系降温过程中,THF 水合物就已经在 SWNTs 管束中生成,并将 SWNTs 孔隙充填,氢气不能进入 SWNTs 的微孔,只能进入 THF 水合物的空笼中,具体过程如图 5(B)所示.实验中生成 THF 水合物笼的数量远远小于 SWNTs 微孔孔隙的量,因此,与 SWNTs 直接储氢相比,SWNTs-THF 水合物储氢量反而下降.Ogata 等^[19]曾对 THF 水合物在不同压力下的储氢量研究的结果表明,在 20 MPa 压力和 277.5 K 时,纯 THF 水合物的相对储氢量可以达到 0.345%.实验中 SWNTs-THF 水合物相对储氢量为 0.37%,与已有 THF 水合物储氢研究得到的储氢量也比较吻合.

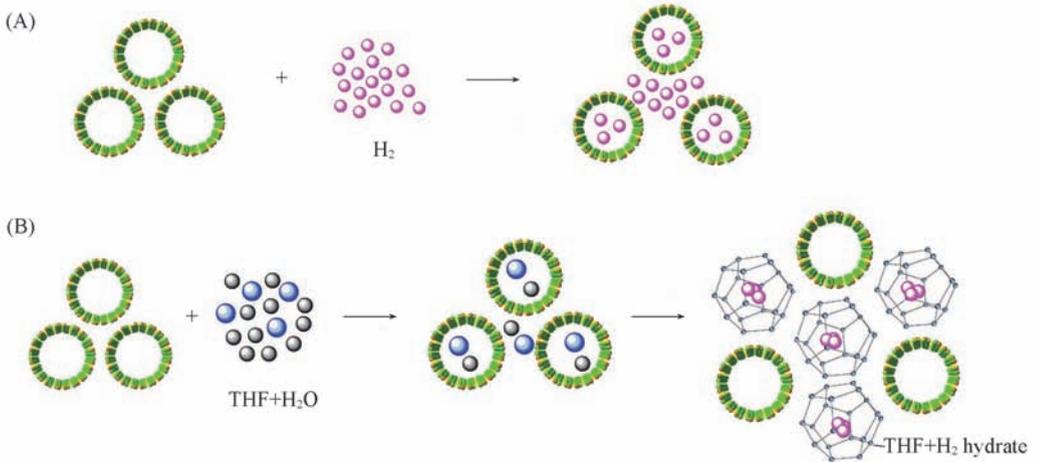


Fig. 5 Adsorption process of H_2/CH_4 on SWNTs(A) and on SWNTs+THF hydrate(B)

SWNTs 经浓硫酸处理前后的 TEM 照片如图 6 所示.由图 6(A)可见看出,未经处理的 SWNTs 团聚比较严重,杂质也比较多.经过浓酸处理后的 SWNTs 杂质明显减少[图 6(B)],能很清晰地看到 SWNTs,有利于提高氢气气体的吸附存储率.

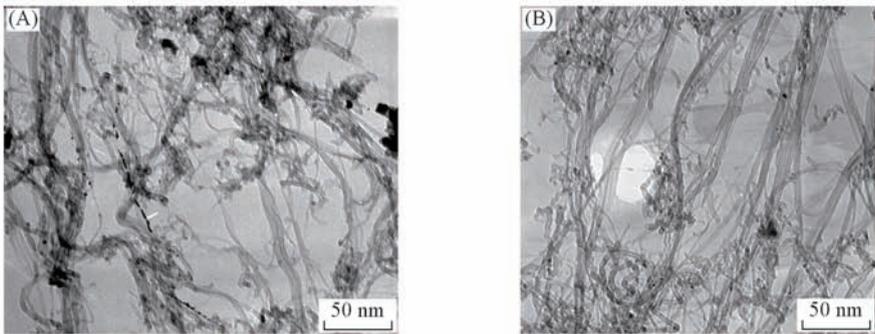


Fig. 6 TEM images of SWNTs before(A) and after(B) concentrated acid treatment

采用傅里叶变换红外光谱仪对浓酸处理前后 SWNTs 进行光谱分析,结果如图 7 所示.可见,未经处理的纯 SWNTs 无明显吸收峰,经过酸处理的 SWNTs 样品在 3450 cm^{-1} 附近和 1700 cm^{-1} 有明显的吸收峰,表明样品中有 $-OH$ 以及 $-COOH$ 基团, 1345 cm^{-1} 附近的吸收峰表明样品中可能存在 $C-N$ 基团, 1110 cm^{-1} 附近的吸收峰说明样品中可能存在 $C-O$ 基团.这些官能团的存在使得 SWNTs 侧壁得到功能化,从而使得 SWNTs 表面吸附势能增加,更有利于气体的吸附过程,因此经浓酸处理后的

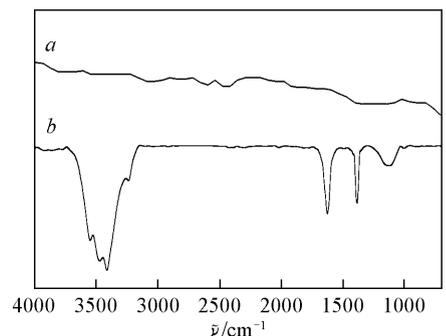


Fig. 7 FTIR spectra of SWNTs before(a) and after(b) concentrated acid treatment

SWNTs 储氢量和储甲烷量都有所增加。

参 考 文 献

- [1] Conte M. , Proisini P. , Passerini S. . Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol. [J] , 2004 , **108**(1/2) : 2—8
- [2] Züttel A. . Naturwissenschaften[J] , 2004 , **91**(4) : 157—172
- [3] Iijima S. . Nature[J] , 1991 , **234** : 56—58
- [4] Dillon A. C. , Jones K. M. , Bekkedahl T. A. , Kiang C. H. , Bethune D. S. , Heben M. . J. Nature[J] , 1997 , **386** : 377—379
- [5] Ye Y. , Ahn C. C. , Witham C. , Fultz B. , Liu J. , Rinzler A. G. , Colbert D. , Smith K. A. , Smalley R. E. . Appl. Phys. Lett. [J] , 1999 , **74**(16) : 2307—2309
- [6] Züttel A. , Nutzenadel C. , Sudan P. , Mauron P. , Emmenegger C. , Rentsch S. , Schlapbach L. , Weidenkaff A. , Kiyobayashi T. . J. Alloy. Compd. [J] , 2002 , **330** : 676—682
- [7] Cheng H. M. , Yang Q. H. , Liu C. . Carbon[J] , 2001 , **39**(10) : 1447—1454
- [8] Tokuraa A. , Maedaa F. , Teraakab Y. , Yoshigoeb A. , Takagic D. , Hommac Y. , Watanabed Y. , Kobayashia Y. . Carbon[J] , 2008 , **46**(14) : 1903—1908
- [9] Sloan E. D. . Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd Ed. [M] , New York: Marcel Dekker, 1997 : 1—24
- [10] Mao W. L. , Mao H. K. , Goncharov A. F. , Struzhkin V. V. , Guo Q. Z. , Hu J. Z. , Shu J. F. , Hemley R. J. , Somayazulu M. , Zhao Y. S. . Science[J] , 2002 , **297**(5590) : 2247—2249
- [11] Florusse L. J. , Peters C. J. , Schoonman J. , Hester K. C. , Koh C. A. , Dec S. F. , Marsh K. N. , Sloan E. D. . Science[J] , 2004 , **306**(5695) : 469—471
- [12] Mulder F. M. , Wagemaker M. , van Eijck L. , Kearley G. J. . Chem. Phys. Chem. [J] , 2008 , **9**(9) : 1331—1337
- [13] Cha S. B. , Ouar H. , Wildeman T. R. , Sloan E. D. . J. Phys. Chem. [J] , 1988 , **92**(23) : 6492—6494
- [14] ZANG Xiao-Ya(臧小亚) , LIANG De-Qing(梁德青) , WU Neng-You(吴能友) . Journal of Engineering Thermophysics(工程热物理学报)[J] , 2010 , **31**(5) : 725—728
- [15] ZHU Chang-Chun(朱长纯) , YUAN Shou-Cai(袁寿财) , LI Yu-Kui(李玉魁) . Micronanoelectronic Technology(微纳电子技术)[J] , 2002 , **8** : 1—6
- [16] Hirsch A. . Angew. Chem. , Int. Ed. [J] . 2002 , **41**(11) : 1853—1859
- [17] Foroutan M. , Nasrabadi A. T. . Chem. Phys. Lett. [J] , 2010 , **497**(4—6) : 213—217
- [18] Liu C. , Fan Y. Y. , Liu M. , Cong H. T. , Cheng H. M. , Dresselhaus M. S. . Science[J] , 1999 , **286**(5442) : 1127—1129
- [19] Ogata K. , Hashimoto S. , Sugahara T. , Moritoki M. , Sato H. , Ohgaki K. . Chem. Eng. Science[J] , 2008 , **63S**(23) : 5714—5718

H₂ Adsorption Storage Capabilities of SWNTs and SWNTs-THF Hydrate

ZANG Xiao-Ya^{1,2} , LIANG De-Qing^{1*} , WU Neng-You¹

(1. Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Hydrogen absorption capability of three types of samples(dry SWNTs before and after concentrated acid treatment, and THF solution absorbed SWNTs) were compared. The results indicate that when temperature is 0.5 °C and pressure is 16.5 MPa, the hydrogen gas absorption rate of dry SWNTs before and after concentrated acid treatment are 0.75% and 1.15% (mass fraction), respectively. Hydrogen absorption rate of THF solution absorbed SWNTs is about 0.37% (mass fraction), lower than that of dry SWNTs because of the formation of THF hydrate.

Keywords Signal-walled carbon nanotubes(SWNTs); Hydrate; Hydrogen storage; Adsorption

(Ed. : V, Z, M)