

具有优异储氢性能的高质量单壁纳米碳管的合成*

成会明¹⁾ 刘 畅

丛洪涛

(中国科学院金属研究所 沈阳 110015) (中国科学院金属研究所 快速凝固非平衡合金国家重点实验室 沈阳 110015)

摘要 高纯度单壁纳米碳管的合成是应用研究和实际应用的基础和关键.提出了一种氢等离子电弧方法,在适当的生长促进剂的作用下,能大量制备出高纯度的单壁纳米碳管.选用宏观数量的单壁纳米碳管,进行适当预处理,在室温及约100atm下进行储氢实验,发现该材料的储氢容量可达(4.2—4.7)wt%,经过5次循环实验,其储氢容量先略有下降,随后便稳定不变.这些初步实验结果表明,单壁纳米碳管是一种很有前途的储氢材料.

关键词 单壁纳米碳管, 储氢

THE SYNTHESIS AND HYDROGEN UPTAKE OF HIGH PURITY SINGLE WALLED CARBON NANOTUBES

CHENG Hui Ming¹⁾ LIU Chang

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

CONG Hong Tao

(State Key Laboratory for Rapidly Solidified Non-equilibrium Alloys, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

Abstract Large-scale synthesis of single-walled carbon nanotubes (SWNT) is a key issue for both fundamental research and application exploration of this novel material. High quality SWNTs were synthesized on a large scale by a hydrogen arc discharge method. Moreover, it was found that, under about 100 atm of hydrogen and at room temperature, a hydrogen storage capacity of (4.2—4.7) wt% could be achieved for the suitably pre-treated SWNTs, and after 5 cyclic measurements, the capacity was at first marginally decreased and then kept stable. These preliminary results indicate that SWNTs may be a very promising candidate for hydrogen storage materials.

Key words single-walled carbon nanotubes, hydrogen storage

纳米碳管是90年代初被发现的碳家族的新成员,它可以看作是石墨片层结构卷曲而成的无缝中空管.根据构成管壁碳原子的层数,可将其分为单壁纳米碳管(single-walled carbon nanotubes, SWNT)和多壁纳米碳管(multi-walled carbon nanotubes, MWNT).其中单壁纳米碳管是纳米碳管的极限形式,管壁仅由一层碳原子构成,直径通常为1—2nm,长度为几十到一百个微米.单壁纳米碳管具有独特的结构特征,如长径比大、结构缺陷少、端部曲率半径小等,这使得单壁纳米碳管表现出奇异的力学、电学及磁学性质,可望在结构增强、制作纳电子器件、用作场发射材料等众多领域取得广泛的应用.同时,由于单壁纳米碳管具有纳米尺度的中空孔道,也被认为是一种极具潜力的储氢材料.

在过去的一个世纪里,人类对自然的认识与开发利用达到了前所未有的高度,人类文明空前发展.但对资源的过度开采及大量的废物排放使人类正面

临着严重的全球性问题:能量资源日益匮乏,环境污染日趋严重.随着传统化石能源的锐减,寻找新的替代能源已势在必行.氢资源储量丰富,能量蕴含值高,更具有燃烧后不污染环境的优点,因而成为新型能源的当然候选者.氢气的存储是利用氢能的一个关键环节.传统的储氢方法有金属氢化物储氢、液化及高压储氢、有机氢化物储氢等,它们有各自的优势,但均存在一些弊端,特别是不能满足氢能燃料电池电动汽车的要求.单壁纳米碳管的发现引起了人们的极大兴趣和广泛关注,单壁纳米碳管的直径通常为10—20 Å,而氢分子的直径是2.89 Å,因此理论上在单壁纳米碳管的中空管道中储存氢气是可行的.

1997年,美国可再生能源实验室的Dillon等人

* 国家自然科学基金资助项目,国家“八六三”高技术计划资助项目

2000-03-13 收到

1) 联系人,E-mail: cheng @ imr.ac.cn

研究了电弧法制备未经提纯处理的单壁纳米碳管[单壁纳米碳管的含量仅为(0.1—0.2)wt%]的储氢性能,从相关结果推测出纯净单壁纳米碳管的储氢能力可达(5—10)wt%^[1]。一台氢燃料电池驱动的电动汽车在500km的行程中需要消耗3.1kg氢气,根据油箱的通常容量推算,储氢材料的储氢量必须达到6.5wt%以上才能满足要求。Dillon等人在研究各种储氢方法后指出,单壁纳米碳管是目前唯一可能达到这一指标的储氢材料,这吸引了众多科研工作者的关注,纳米碳管的储氢研究也随之全面展开。1998年,美国Ye等人报道在80K及超过120atm的氢气压力下,单壁纳米碳管束的吸氢能力可以达到8.0wt%^[2]。1999年,新加坡Chen等人报道掺杂锂或钾的多壁纳米碳管可分别达到20wt%及14wt%的储氢容量^[3],但这两种碱金属掺杂的材料分别存在吸放氢过程需要升温及化学稳定性差的缺陷。然而上述工作采用的储氢样品纯度低或样品量少(仅数毫克),为了全面把握纳米碳管的储氢特性,急需在宏观量度上研究其储氢能力和特性。

中国科学院金属研究所于1997年率先提出制备单壁纳米碳管的碳氢化合物催化分解法,获得了纯度较高的单壁纳米碳管以及长达3cm的具有定向性的单壁纳米碳管绳^[4,5]。1998年,我们又开发出一种可大量制备高纯度单壁纳米碳管的半连续氢等离子电弧方法^[6]。与传统电弧法相比,该方法是以氢气取代氦气作为缓冲气体,这既提高了产物质量,又降低了成本;该方法研究筛选出一种有效的生长促进剂,并实现制备的半连续化,使产量得到大幅度提高;高分辨电镜及激光拉曼光谱分析表明,该方法制备出单壁纳米碳管的直径较大(约1.85nm),而理论计算表明,这种大直径的单壁纳米碳管可能具有更高的储氢容量。制得产物的宏观形态为网状物或大片的膜状物,扫描电镜下可见其主要由均匀分布的单壁纳米碳管束构成,杂质含量很少(图1)。热失重分析和电镜观察结果表明,制得单壁纳米碳管的

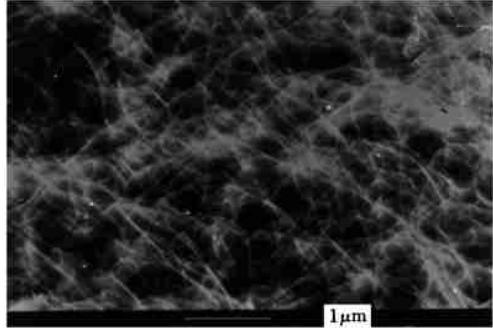


图1 氢电弧法制备单壁纳米碳管的扫描电镜照片

纯度约为50wt%。

大量制备高纯度的单壁纳米碳管是进一步开展性能研究的前提和基础,成功地开发出大量制备单壁纳米碳管的氢电弧法为我们的储氢研究提供了材料上的保障。单壁纳米碳管的储氢实验在室温及100atm的氢压力下进行。储氢装置包括样品室、储气室、气源、真空系统、加热系统、压力传感系统及联接管线、阀门等。实验前多次进行空载保压实验,以确保装置的气密性;同时利用该装置测定了一些传统储氢材料(如LaNi₅、活性碳等)的储氢量,结果与资料记载吻合得很好,从而进一步确证了该测量系统的准确性。储氢过程如下:首先将制得的单壁纳米碳管经过HCl酸洗和真空773K热处理等预处理后置入样品室内,启动加热系统和真空系统,脱除样品表面可能吸附的气体,然后将压力约为100atm的高纯氢引入系统,通过压力传感系统测定体系的压力变化,从而得出单壁纳米碳管的储氢量。实验结果表明,经适当预处理后,样品的储氢量可达(4.2—4.7)wt%,约为金属氢化物储氢量的2—3倍。经过5次初步循环实验,其储氢容量先略有下降,随后便稳定不变,表明材料的循环吸氢性能良好。由于样品中单壁纳米碳管的含量约为50wt%,因此可推测纯净单壁纳米碳管的储氢量应为8wt%左右。由于我们采用储氢样品量大,而且吸氢是在常温下进行的,更接近实用条件,因而令人信服,倍受关注,并且研究论文被《Science》杂志发表^[6]。

上述初步研究结果表明,单壁纳米碳管是一种极具发展前途的储氢材料,有望推动和促进氢能利用,特别是氢能燃料电池汽车的早日实现。然而国内和国外的相关研究毕竟起步才两三年,还有许多方面(如循环特性、储放氢热力学和动力学行为、如何进一步提高其质量储氢容量和体积储氢容量、储放氢机理等等),需要进行深入细致的研究。目前我们也正在为之努力。

参 考 文 献

- [1] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A et al. *Nature*, 1997, 386:377
- [2] Ye Y, Ahn C C, Witham C et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74: 2307
- [3] Chen P, Wu X, Lin J et al. *Science*, 1999, 285:91
- [4] Cheng H M, Li F, Su G et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72: 3282
- [5] Cheng H M, Li F, Su G et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 289: 602
- [6] Liu C, Cong H T, Li F et al. *Carbon*, 1999, 37:1865
- [7] Liu C, Fan Y Y, Liu M et al. *Science*, 1999, 286:1127