

# 碳纳米材料储氢性能的研究进展

张颖 李赏 高学平\* 闫杰 宋德瑛

(南开大学新能源材料化学研究所 天津 300071)

**摘 要** 碳纳米材料是一种新型储氢材料, 本文介绍了单壁碳纳米管、多壁碳纳米管和石墨纳米纤维的储氢性能研究的最新进展, 并简要讨论了其储氢机理。

**关键词** 碳纳米管 石墨纳米纤维 储氢材料

## The Development of Nanocarbon Material for Hydrogen Storage

ZHANG Ying, LI Shang, GAO Xueping, SONG Deying

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

**Abstract** Nanocarbon material is a new type of hydrogen storage materials. Recent research on hydrogen storage of single-walled carbon nanotubes, mutli-walled carbon nanotubes and graphite nanofibers are introduced in this review, and the mechanism of hydrogen storage is briefly discussed.

**Key words** Carbon nanotubes, Graphite nanofibers, Hydrogen storage materials

氢是公认的理想能源, 它资源丰富、无污染。但是如何安全储存和运输是利用氢能的关键。碳纳米管和石墨纳米纤维具有强的气体吸附性能, 这为寻找新型储氢材料开拓了新的思路。

### 1 碳纳米材料的分类与制备

碳纳米材料有许多种, 这里主要介绍碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)和石墨纳米纤维(Graphite Nanofiber, GNF)两种。CNT 是由单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米管。由其管壁结构可分为单壁碳纳米管(Single-walled nanotube, SWNT)和多壁碳纳米管(Multi-walled nanotube, MWNT)。GNF 的主要形态有: 管状(tubular)、片状(platelet)、鱼骨状(herringbone)。

目前合成 CNT 和 GNF 的主要方法有直流电弧放电法、化学气相沉积法、激光蒸发法<sup>[1]</sup>等。合成 SWNT 的方法主要是直流电弧放电法, Dillon 等<sup>[2]</sup>和 Rajalakshmi 等<sup>[3]</sup>分别以 Co 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni 为催化剂制得 SWNT, Liu 等<sup>[4]</sup>用半连续电弧放电法合成出大量 SWNT。这种方法得到的 SWNT 中含有大量的无定型碳和金属颗粒, 分离、纯化极其困难, 所以合成大量高纯度的 SWNT 的方法还需要继续研究。最近研究发现, 化学气相沉积法(Chemistry Vapor Deposition CVD)也可以制备 SWNT<sup>[5]</sup>。目前制备 MWNT 主要由 CVD 法将碳氢化合物或 CO 催化热裂解得到。Chen 等<sup>[6]</sup>和 Wu 等<sup>[7]</sup>用 CH<sub>4</sub> 和 CO 为原料气制得多壁碳纳米管。Xie 等<sup>[8,9]</sup>发明了一种采用模板法(template)制备大面积、高密度、离散分布的碳纳米管阵列的方法。Chen 等<sup>[10]</sup>以不锈钢为基底制得分布均匀的碳纳米管阵列。MWNT 也可以用电弧放电法制得, 最早报道 CNT 的 Iijima<sup>[11]</sup>就是在电弧放电时首先得到 MWNT 的。Gupta 等<sup>[12]</sup>、Browning 等<sup>[13]</sup>和 Zhu 等<sup>[14]</sup>采用不同的催化剂和原料气由 CVD 法制得了 GNF。Chamber 等<sup>[15]</sup>合成出管状、片状和鱼骨状的 GNF。

张颖女, 24岁, 博士生, 现从事材料化学研究。\*联系人 E-mail: [xpgao@nankai.edu.cn](mailto:xpgao@nankai.edu.cn)

国家自然科学基金(50081003)和天津市自然科学基金(003604411)

2001-01-15 收稿, 2001-07-05 修回

## 2 碳纳米材料的储氢性能研究及机理探讨

### 2.1 碳纳米材料的气-固储氢

碳纳米材料的储氢可分为单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、碱金属嵌入多壁碳纳米管和石墨纳米纤维储氢, 文献所载储氢有关数据总结于表 1。

表 1 碳纳米材料气-固储氢的文献所载数据

碳纳米材料的种类	储氢量/(wt)%	温度/K	压力/MPa	参考文献
SWNT	5~10	273	0.04	[2]
SWNT	8.25	80	10	[16]
SWNT	4.2	300	10~12	[4]
MWNT	5.08	300	10	[14]
MWNT	0.25	298	0.1	[7]
MWNT	13.8	298	10	[10]
Li 掺 MWNT	20	200~400	0.1	[6]
K 掺 MWNT	14	300	0.1	
Li 掺 MWNT	2.5	200~400	0.1	[19]
K 掺 MWNT	1.8	300	0.1	
GNF	65	298	12	[15]
GNF	6.54	300	12	[13]
GNF	10	300	12	[12]
GNF	9.99	300	0.1	[22]
GNF	<0.083	77	0.1	[20]
		300		

2.1.1 单壁碳纳米管储氢 Dillon 等<sup>[2]</sup>用直流电弧放电法制取的含 SWNT 及无定型碳的烟炱, 经水蒸气中氧化处理后, 用 TPD 仪(Temperature Programme Desorption Spectroscopy)研究其 H<sub>2</sub> 的解吸情况。从实验结果来看, SWNT 中的氢脱附分两步进行: 在高温区(299~285K)符合方程  $\ln(T_m^2/b) = E_d/RT_m$  ( $b$  是加热速率,  $T_m$  是峰值温度,  $E_d$  是脱附活化能), 说明发生了物理脱附, 从方程计算脱附活化能为 19.6kJ/mol, 与其物理吸附热相等。而在 100K 左右的低温区发生化学脱附。烟炱的储氢量是~0.01wt%。根据 TEM 进行图形积分, 烟炱中含 SWNT0.1(wt)%~0.2(wt)%。则纯 SWNT 在 0.04MPa、273K 时吸氢量约 5(wt)%~10(wt)%。他们认为管径为 1.38nm 的纯 SWNT 具有很好的吸氢性能。

Ye 等<sup>[16]</sup>用 Sieverts' 仪研究比较了 SWNT 与 Saran 碳吸氢情况。发现 SWNT 在 80K、高压(>4MPa)下吸氢量比低压(0.32MPa)下的吸氢量增加了一个数量级, 而 Saran 碳的吸氢量却受压力影响不大。这可用 SWNT 和 Saran 碳吸氢量与其表面积成正比来解释。低压下氢先吸附在 SWNT 管束的外表面, 压力升高时 H<sub>2</sub> 渗入管束间, 把它们分成单个 SWNT。此外, SWNT 结构中的三角形晶胞的缺陷会降低管子之间的结合能, 使管束容易分裂成单个管子, 这都使 SWNT 比表面积增加, 因而储氢量增加; 而 Saran 碳在高压下未增加表面积, 储氢量变化不大。第一周的吸-放氢使 SWNT 结构重排, 形成完美的三角形晶胞, 结构较为稳定, 所以实验中第二周的储氢量比第一周降低了约一半。在 80K、10MPa 下第一周吸氢量达到 8.25(wt)%。与 Williams 等<sup>[17]</sup>和 Darkrim 等<sup>[18]</sup>计算机模拟的结果基本一致。

Liu 等<sup>[4]</sup>用半连续电弧放电法制得含纯 SWNT 约 50(wt)%~60(wt)% 样品。用不同的方法对样品进行处理后, 用测量压力变化的方法在密闭的容器中分别测出各样品的储氢量。在 37(wt)%

的 HCl 中浸泡 48h, 用去离子水清洗, 423K 下干燥, 再在 773K 真空中烧 2h 的样品的吸氢量最大, 其吸氢量大于 4.2(wt)% (298K、10~12MPa), 其中 78.3(wt)% 的氢可在常温常压下释放, 其余的加热后也可释放。而且经过四次吸—放氢循环, 储氢量几乎不变。

2.1.2 多壁碳纳米管储氢 Zhu 等<sup>[14]</sup>用  $C_2H_2-H_2$  为原料制得 MWNT, 并用不同方法进行表面处理进行吸氢实验。将样品在 Ar 气中 1973 K 烧 2h 可以使一些纳米碳颗粒氧化掉, 在室温、10MPa 下的吸氢量为 5.08(wt)%。酸处理可以除去碳纳米管中的杂质并使其顶端开口, 但是它却使 MWNT 表面带上大量含氧官能团, 使 MWNT 结块, 其表面积降低, 吸氢量也随之降低。而 NaOH 是很好的分散剂, 它与 MWNT 表面的有机官能团反应, 避免了 MWNT 的结块, 增大了碳纳米管的表面积, 提高了吸氢量。他推测储氢机理是 MWNT 外表面首先进行物理吸附, 待表面吸附的氢达到一定浓度时化学吸附开始, 一些氢分子通过微孔或狭缝扩散到 MWNT 的管层间, 或通过开口进入管中, 与石墨层表面的离域 $\pi$ 电子强烈地相互作用。

Wu 等<sup>[7]</sup>以 CO 为原料制得 MWNT, 纯化后在 1373K 烧 60min, 以提高其晶化程度。样品在 PERKIN ELMER TGA7 热重分析仪中于氢气流下进行处理后, 在常温(298K)、常压下可吸氢 0.25(wt)%, 当温度升至 400℃时, 完全脱附。

Chen 等<sup>[10]</sup>用模板法制得碳纳米管阵列, 在室温下进行吸氢实验。发现, 不经过处理的样品在 0.2MPa 下不吸氢, 而在 1MPa 下处理 2h 后储氢量可达到 5(wt)%~7(wt)%。在真空中 573K 加热 2h 后的样品在 0.2MPa 下吸氢量可达 4.7(wt)%~7.8(wt)%。除去催化剂颗粒后的碳纳米管在 1MPa 下的储氢量最高可达 13.8(wt)%, 这表明中空部分也参与了储氢。

2.1.3 碱金属嵌入的多壁碳纳米管储氢 Chen 等<sup>[6]</sup>用 Li、K 的化合物与 MWNT 进行固相反应制得嵌入 Li、K 的多壁碳纳米管。热重分析测得常压下 Li-MWNT (653K)吸氢量达 20(wt)%, K-MWNT(673K)为 14(wt)%。吸-脱附循环 20 多次后体系吸氢量降低 10%。他们认为吸氢过程是在嵌入的碱金属的催化作用下, 被解离的  $H_2$  与吸附剂碳发生了氢化作用。

Yang<sup>[19]</sup>指出 Chen 等<sup>[6]</sup>的储氢量数值并不确切, 因为  $H_2$  中含有少量水, 故而在吸附过程中 Li、K 与  $H_2O$  反应生成氢氧化物甚至水合物。他利用干燥的氢气在相同条件下测得的储氢量为 2.5(wt)%与 1.8(wt)%。

2.1.4 石墨纳米纤维储氢 Chamber 等<sup>[15]</sup>用 CVD 法制取了多种形态的 GNF, 测得在 298K、12MPa 下鱼骨形 GNF 可吸氢 67.55(wt)%(24H/C), 这是目前所知碳纳米材料最高储氢量。对于如此高的储氢量, 作者解释为石墨纳米纤维的层间距最小值与单晶石墨的层间距 0.335nm 相同, 稍大于氢分子的动力学直径 (0.289nm), 因此适于吸氢。而且在 GNF 的内部, 具有大量截面积很小的石墨片, 使得扩散极限很容易被克服。同时当氢被局限在微孔中时, 石墨层中的  $\pi$  电子与相邻的氢分子形成强相互作用, 在常温下发生毛细管冷凝, 在此过程中石墨晶胞扩大, 发生了多层吸附, 使气体分子的活动性受到抑制, 具有了一些液体的性质。这个结果一经提出就有不少人对此数据提出异议, Browning 等<sup>[13]</sup>认为 0.34nm 的层间距对常温下的氢分子的扩散来说太窄了。Ahn 等<sup>[21]</sup>指出只有每层石墨吸附 16 个单分子层的  $H_2$  才能符合 Chamber 等<sup>[12]</sup>的结论, 但是显然是不可能的。Rzepka 等<sup>[21]</sup>用计算机模拟了 Chamber 等<sup>[15]</sup>的实验条件, 结果是当 GNF 内部的石墨层间距  $d=0.34nm$  时根本无法吸氢, 即使假设在吸氢过程中层间距扩大, 当  $d=0.7nm$  时

吸氢量也仅为 1(wt)%。

Browning 等<sup>[13]</sup>用  $C_2H_4$  为原料, Fe/Ni/Cu 为催化剂制取 GNF。在 Ar 气中高温(1273K)处理后其储氢量提高, 可由 4.18(wt)%提高至 6.54(wt)%, 可能是由于高温处理使一些抑制吸氢的基团脱附。

Gupta<sup>[12]</sup>用  $C_2H_4$  为原料由 CVD 法制得的 GNF, 在 423K、12MPa 氢气气氛中将其活化 1h, 用 Sieverts' 仪测得在 300K、12MPa 下的吸氢量达~10(wt)%, 结果可以重复。

毛宗强等<sup>[22]</sup>在大于 10MPa、室温下将经适当处理的 GNF 吸氢, 用排水法测得其储氢量可达 9.99(wt)%, 是储氢合金  $LaNi_5$  的 7 倍。他认为碳纳米纤维的表面改性对于其储氢性能很重要。

Ahn 等<sup>[20]</sup>用不同方法处理的催化剂制得的石墨纳米纤维用 Sieverts' 仪测得 0.45MPa、77K 时氢的脱附量为 0.17(wt)%, 16MPa、300K 时增加为 0.24(wt)%

2.1.2 理论计算 当前的材料技术还无法大量制备出高纯度的碳纳米材料, 这增大了有针对性重复试验的难度。因此计算机分子模拟的作用受到广泛重视。氢分子在碳材料上的计算机模拟方法主要有平均场理论(MFT, Mean Field Theory)、密度泛函理论(DFT, Density Functional Theory)、巨正则蒙特卡罗法(GCMC, Grand Canonical Monte Carlo)以及考虑氢分子量子效应的路径积分蒙特卡罗法(PIGCMC)。

Rzepka 等<sup>[21]</sup>用巨正则系综蒙特卡罗法的程序计算了狭孔以及管式结构的吸氢量。吸氢量与样品的表面积有关, 最大可达 0.7(wt)%( $T=300K, p=6MPa$ )。计算结果与实验数据 0.6(wt)%相符。

Williams 等<sup>[17]</sup>用蒙特卡罗方法模拟  $H_2$  在有限直径的单壁碳纳米管管束中的物理吸附, 得到如下(表 2)的结果:

表 2 蒙特卡罗法模拟有限直径单壁碳纳米管管束的物理吸  $H_2$  量

压力/MPa	温度/K	储氢量/(wt)%
10	300	1.4
10	77	9.6
1	300	0.2
1	77	5.9

Darkrim 等<sup>[18]</sup>用蒙特卡罗方法模拟低温 (77K)下正方形晶胞的 SWNT 管束的吸附性质。用 Lennard-Jones 势能来计算气—气分子以及气—吸附剂之间的相互作用。在 10MPa 和 77K 下, 直径为 2.2nm、管间距为 1.1nm 时吸氢量为 11.24(wt)%,  $H/C$  原子比等于 2。在低温(77K)下气体的吸附量要比高温时的(273K)高, 说明低温下有利于气体与吸附剂之间的吸引作用。

## 2.2 碳纳米材料的电化学储氢法

Nützenadel 等<sup>[23]</sup>于 1999 年首次报道了碳纳米管的电化学储氢研究。目前相关文献报道数量较少。电化学储氢包括 SWNT 和 MWNT 储氢。在 SWNT 的电化学储氢研究中, Nützenadel 等最初报道, SWNT 电极在低电流密度( $25\text{ m}\cdot\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ )下放电容量为  $80\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其储氢容量取决于 SWNT 的纯度和制备条件, 当选用 Ni/Fe 催化剂电弧法制备的纯度为 50% 的 SWNT 的电化学容量最高可达  $550\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 如果假设仅 SWNT 具有储氢能力, 则纯 SWNT 的电化学容量可推算为  $1100\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Rajalakshmi<sup>[3]</sup>以  $Y_2O_3$  和 Ni 为催化剂用电弧法制得 SWNT, 粗产品的电化学储氢容量  $87\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 提纯后的 SWNT 的电化学储氢容量达到  $800\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。二者的 SWNT 测定结果具有一定的一致性。在 MWNT 的电化学储氢研究中, Nützenadel 等<sup>[23]</sup>的最初报道为多壁

碳纳米管与金属钨粉制备电极的放电容量为  $110\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。秦学等<sup>[24,25]</sup>采用 CVD 法制备了直径为  $30\sim 60\text{nm}$  的多壁碳纳米管,测定 MWNT-Ni 电极在  $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的电化学储氢容量达到  $200\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。目前报道的 MWNT 的电化学容量均低于 SWNT 的电化学容量。总的来说由于 SWNT 与 MWNT 均具有明显高的比表面,所以它们的高倍率放电效率十分优越。同时,由于碳纳米管的抗氧化能力较强,提高了电极循环性能,研究发现电极循环寿命的降低一般与碳纳米管的部分脱落有关<sup>[23~25]</sup>。

CNT 的电化学储氢的基本原理是水在碳纳米管表面电解,有人认为产生的氢进入了碳纳米管内部。Lee 等<sup>[26]</sup>对电化学储氢后的 SWNT 的拉曼光谱研究发现氢以分子形式存在于碳纳米管中。他们还对储氢量进行了计算机模拟,指出 SWNT 的储氢量随直径的增加而增加,而 MWNT 的储氢量则与直径无关。模拟结果还需要得到实验的进一步验证。

碳纳米管的电化学储氢研究刚刚开始,还存在许多问题,主要有:碳纳米管本身的电催化活性还有待进一步提高、氢在碳纳米管中的储存过程机理方面有待进一步研究与确定。

### 3 展望

综上所述,碳纳米管和石墨纳米纤维是优良的储氢材料,具有重量轻、原料来源丰富等优点。但其储氢性能还需进一步改善,以达到国际能源协会(IEA)所确定的未来新型储氢材料的标准( $373\text{K}$  下储氢容量达到  $5(\text{wt}\%)$ )。同时还应看到,储氢合金的储氢性能优良,并且其储氢机理已经研究清楚,但重量比容量仍显不足,所以如何把碳纳米材料和储氢合金两者的优势结合起来,制备出新型的复合储氢材料将是一个十分有理论意义和实际意义的重要研究课题。

### 参考文献

- [1] 程大典, 于荣清, 张强. 高等学校化学学报, 1995,16(6):948~949.
- [2] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, et al. Nature, 1997,386(27): 377~379
- [3] Rajalakshmi N, Dhathathreyan K S, Govindaraj A et al. Electrochimica Acta, 2000,45: 4511~4515.
- [4] Liu C, Fan Y Y, Liu M et al. Science, 1999,286: 1127~1129.
- [5] Kong J, Soh H T, Cassell A M et al. Nature, 1998,395: 878~881.
- [6] Chen P, Wu X, Lin J et al. Science, 1999,285(2): 91~93.
- [7] Wu X B, Chen P, Lin J et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2000,25: 261~265.
- [8] Li W Z, Xie S S, Qian L X et al. Science, 1996,274:1701~1703.
- [9] Pan Z W, Xie S S, Chang B H et al. Nature, 1998,394:631~632.
- [10] Chen Y, Shaw DT, Bai X D et al. Applied Physics Letters, 2001,78(15): 2128~2130.
- [11] Iijima S. Nature, 1991, 354: 56~58.
- [12] Gupta B K, Awasthi K, Srivastava O N. Hydrogen Energy Progress XIII, 2000,1: 487~492.
- [13] Browning D J, Gerrard M L, Lakeman J B et al. Hydrogen Energy Progress XIII, 2000,1: 554~559.
- [14] Zhu H W, Ci L J, Chen A. et al. Hydrogen Energy Progress XIII, 2000,1: 560~564.
- [15] Chamber A, Park C, Terry R et al. Physics Chemistry B, 1998,102(22): 4253~4256.
- [16] Ye Y, Ahn C C, Witham C et al. Applied physics letters, 1999,74(16): 2307~2309.
- [17] Williams K A, Eklund P C. Chemical Physics Letters, 2000,320: 352~358
- [18] Darkrim F L, Levesque D. Journal of Physical Chemistry, 2000,B104: 6773~6776
- [19] Yang R T. Carbon, 2000,38:623~641
- [20] Ahn C C, Ye Y, Ratnakumar B V et al. Applied Physics Letters, 1998,73(23): 3378~3380.
- [21] Rzepka M, Lamp P, de la Casa-Lillo M A. Journal of Physical Chemistry B, 1998,102: 10849~10898.
- [22] 毛宗强, 徐才录 等. 新型碳材料, 2000,15(1): 64~67.
- [23] Nützenadel C, Züttel A, Chartouni D et al. Electrochemical and Solid-State Letters, 1999,2(1): 30~32.
- [24] 秦学, 高学平, 吴锋 等. 电化学, 2000,6(4): 388~392
- [25] Qin X, Gao X P, Liu H et al. Electrochemical and Solid-State Letters, 2000,3(12): 532~535.
- [26] Lee S M, Park K S, Choi Y C et al. Synthetic Metals, 2000,113: 209~216.