

• 研究论文 •

H₂ 在 K⁰-MWCNTs 上储存和吸附/脱附特性研究

武小满 王毅 董昆明
周金梅 林国栋 张鸿斌*

(厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 利用高压容积法辅以卸压升温脱附排水法, 测定金属 K 修饰多壁碳纳米管对 H₂ 的吸附储存容量. 结果表明, 在室温(25 °C), 7.25 MPa 实验条件下, x%K⁰-MWCNTs (x%=30%~35%, 质量百分数)对 H₂ 的吸附储存容量可达 3.80 wt%(质量百分数), 是相同条件下单纯 MWCNTs 氢吸附储量的 2.5 倍; 室温下卸至常压的脱附氢量为 3.36 wt%(占总吸附氢量的~88%), 后续升温至 673 K 的脱附氢量为 0.41 wt%(占总吸附氢量的~11%). 利用 LRS 和 H₂-TPD-GC/MS 等谱学方法对 H₂/K⁰-MWCNTs 吸附体系的表征研究表明, H₂ 在 K⁰-MWCNTs 上吸附存在非解离(即分子态)和解离(即原子态)两种吸附态; 在≤723 K 温度下, H₂/K⁰-MWCNTs 体系的脱附产物几乎全为 H₂ 气; 723 K 以上高温脱附产物不仅含 H₂, 也含有 CH₄, C₂H₄ 和 C₂H₂ 等 C₁/C₂-烃.

关键词 MWCNTs; K⁰-MWCNTs; H₂ 的吸附储存; H₂/K⁰-MWCNTs 的 Raman 光谱

Study of Storage and Adsorption/Desorption Characteristics of H₂ on MWCNTs Modified by Metal Potassium

WU, Xiao-Man WANG, Yi DONG, Kun-Ming
ZHOU, Jin-Mei LIN, Guo-Dong ZHANG, Hong-Bin*

(Institute of Chemistry & Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Storage capacity of H₂ in a kind of potassium-modified multiwalled carbon nanotubes, K⁰-MWCNTs, was measured by using high-pressure volumetric method combined with desorption water-displacement method. It was experimentally shown that appropriate incorporation of a certain amount of metallic potassium into the MWCNTs could significantly increase the storage capacity of hydrogen. Under conditions of 7.25 MPa and ambient temperature, H₂ uptake of 3.8 wt% could be achieved by the x%K⁰-MWCNTs (x%=30%~35%, mass percentage), which was 2.5 times as high as that by the K⁰-free MWCNTs under the same conditions. It was also indicated that adsorption of 99% of the H₂ was reversible, and that 88% of the stored hydrogen (equalling storage capacities of 3.36 wt%) could be desorbed while the pressure was relieved to atmospheric pressure and ~11% of the stored hydrogen (equalling storage capacities of 0.41 wt%) was desorbed in the following process of elevating temperature from room temperature to 673 K. The Raman-spectroscopic and TPD-MS/GC investigations of the H₂/K⁰-MWCNTs adsorption systems showed that adsorption of H₂ on the MWCNTs could occur in associative and dissociative forms, with the observed $\nu_3(\text{C}-\text{H})$ for $\underline{\text{C}}\text{H}_2$, $\nu(\text{C}-\text{H})$ for $\underline{\text{C}}\text{H}$ and $\nu(\text{H}-\text{H})$ for H₂ (a) at 2856, 3228 and 3946 cm⁻¹, respectively, and that H₂ was the predominant products desorbed at temperatures lower than 723 K, whereas in addition to H₂, light hydrocarbons such as CH₄, C₂H₄, C₂H₂, etc. were also

* E-mail: hbzhang@xmu.edu.cn

Received April 14, 2004; revised September 25, 2004; accepted November 20, 2004.

国家自然科学基金(No. 50072021)和福建省自然科学基金(No. 2001H017)资助项目.

involved in the products desorbed at temperatures higher than 723 K.

Keywords MWCNTs; K⁰-MWCNTs, hydrogen-storage; Raman spectra of H₂/K⁰-MWCNTs

氢能是一种理想的绿色洁净能源. 寻找理想的储存和运输方式是氢能利用中亟待解决的关键问题. 在现有储氢方式中, 吸附储氢因其具有安全、低成本、吸放氢条件温和等优点而备受关注; 其中碳纳米管储氢是近些年来储氢研究的热点之一^[1]. 然而, 迄今文献上有关碳纳米管储氢容量的报道差别甚大; 稍早有称储氢容量可达 70 wt%^[2], 但随后引起颇多争议^[3,4]; 接着有报道室温下储氢容量可达 13 wt%^[5], 但也有称只能达到 0.25 wt%^[6]. 不同研究者所制备碳纳米管材料及储氢实验条件不够规范、统一, 导致实验结果差别悬殊, 尤其是一些高水平数据未能重复^[7-9]. 最近 Tibbetts 等^[10]对包括石墨、活性炭、碳纤维和不经其他促进组分修饰的碳纳米管等多种碳材料的吸附储氢容量进行较严格的测定, 并据所得结果, 对迄今宣称在这些碳材料上、室温低压下吸附储氢容量高于 1 wt%的报道提出质疑. 我们曾报道^[11], 在经纯化、纯度达~90%的多壁碳纳米管(MWCNTs)上, 在室温、9.0 MPa 条件下对氢的吸附储存容量的确只达 1.51%. 随着碳纳米管制备纯度不断提高及相应储氢实验条件较严格规范, 碳纳米管储氢实验数据的可信度不断提高并较接近现实^[12].

现有文献报道有关氢吸附储存容量的测定方法常见的有两种, 即热重分析法和容积法. 前者测量过程较直接, 但受外界因素(环境温度、气流速度波动等)影响较大, 可能引入的误差也较大; 后者测量过程虽较繁复, 但仍被广泛采用. 本文报道一种金属 K 修饰多壁碳纳米管新型储氢材料, 利用高压容积法测定其在室温下对 H₂ 的吸附储存容量, 并辅以卸压升温脱附排水法测量脱附 H₂ 量对其进行校验, 结果表明, 适量金属钾对 MWCNTs 的修饰能明显提高单纯 MWCNTs 对氢的吸附储存容量; 利用 LRS 和 H₂-TPD-GC/MS 等谱学方法, 表征研究氢在 MWCNTs 基材料上的吸附态及其程序升温脱附行为.

1 实验

1.1 碳纳米管的制备和纯化

本文所用碳纳米管为一类“鱼骨型”MWCNTs, 系以 CH₄ 为碳源, 按先前报道的方法^[13]自行制备. 新鲜制备的碳纳米管产物经 8 mol/L 硝酸在 363~373 K 温度下煮沸回流 6~8 h, 冷却后, 弃去酸液重新加入 8 mol/L 硝酸, 继续煮沸回流 6~8 h, 如此重复操作 6 次, 后用

去离子水洗至中性, 经 393 K 烘干, 823 K 流动 H₂ 气氛中处理 8 h, 则得纯化 MWCNTs, 保存于干燥器中备用. 经多种物理化学方法联合表征, 证实所制备 MWCNTs 外管径在 15~45 nm 范围, 内管径~3 nm, 比表面积为~135 m²·g⁻¹, 管壁纵截面结构呈所谓“鱼骨形”, 碳素含量≥99.5%; 石墨状碳含量≥90%. 图 1 示出该类 MWCNTs 的 TEM 和 XRD 图像.

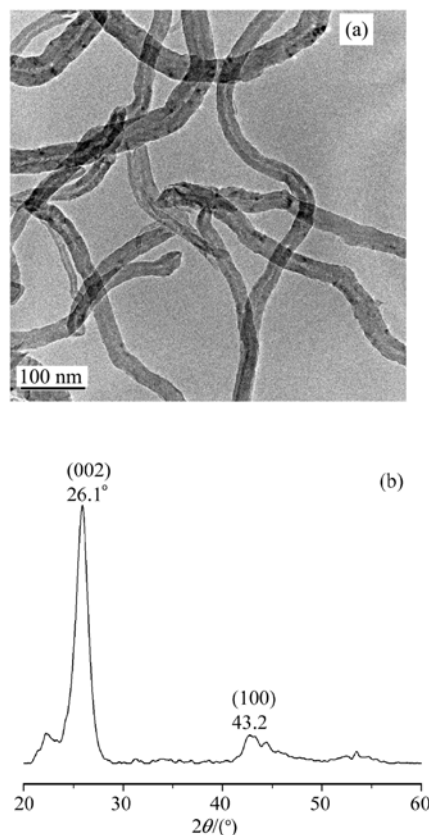


图 1 经纯化后 MWCNTs 的 TEM (a)和 XRD (b)图像
Figure 1 TEM image (a) and XRD pattern (b) of the purified MWCNTs

1.2 金属 K 修饰碳纳米管的制备

金属钾修饰碳纳米管(记为 x%K⁰-MWCNTs, x%为质量百分数)的制备, 仿照石墨层间化合物的制备方法, 在自行设计的 H₂ 吸附-脱附测试系统, 原位、高温、真空条件下进行. 整个实验系统预先经 10 MPa 压力级别、历时 36 h 的气密试验, 确证实验系统达到气密. 金属 K 对 MWCNTs 的修饰反应在衬于样品室(空载时体积为 35 mL)内的石英质反应管中进行. 管底部放置计量金属 K, 中上部放置由铜丝网支撑的计量 MWCNTs 试样, 装

填毕, 将反应管置入样品室, 在 373 K 下抽真空 2 h 对 MWCNTs 试样进行表面热脱附处理, 后关闭通向样品室的真空线主阀, 在真空条件下以 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率将温度升至 853 K 并在该温度下恒温进行修饰反应, 历时 36 h; 后降至室温, 以备原位转入吸附储氢试验.

1.3 储氢容量的测定

MWCNTs 基材料吸附储氢量测定在自行组装的高压容积法-卸压升温脱附排水法联合测试装置上进行. 由实验现场制备的 $x\% \text{K}^0\text{-MWCNTs}$ 试样, 先经 873 K 温度下抽空脱气处理 2 h, 后冷却至室温, 开启连接高压氢储气罐(体积为 100 mL)和样品室之间的主进气阀, 向样品室导入高纯 H_2 (纯度为 99.999%), 数分钟内升至指定压力($\sim 7.4 \text{ MPa}$), 关闭主进气阀, 令其在静态下进行氢的吸附, 直至系统压力不再下降(历时约 40~50 h), 表明吸附已大体达到平衡, 即可从充气后系统的起始压力与吸附达到平衡后系统的压力的差数推算出该压力下的 H_2 吸附储量.

鉴于在打开主进气阀向样品池输入 H_2 气的短暂过程中已发生一小部分 H_2 吸附, 遂采用高纯 He 代替高纯 H_2 作平行空白对照实验, 对由于小部分氢吸附引起充气后系统起始压力读数的偏差进行校正. 例如: 设定储气罐储气(H_2 或 He)压力为 10.00 MPa (p_0), He-空白实验中开启储气罐与样品池之间的连通阀向样品池导气后系统(包括储气罐和样品池)的压力读数为 7.38 MPa (p_1); 而在相应的 H_2 吸附实验中该压力读数为 7.36 MPa (p_2), H_2 吸附达到平衡后系统的压力读数为 7.33 MPa (p_3), 则由于试样吸附 H_2 引起系统的压力降应为: $\Delta p = p_1 - p_3 = 0.05 \text{ MPa}$ (而非 $p_2 - p_3 = 0.03 \text{ MPa}$).

考虑到高压下实际气体的行为明显偏离理想气体状态方程, 采用 van der Waals 方程来计算一定压力下一定体积气体的克分子数, 并由此推算储氢量. 该方程的解析式为:

$$(p + n^2 a/V^2)(V - nb) = nRT$$

其中, a , b 为 van der Waals 常数, 对于 H_2 , $a = 2.4875 \times 10^{10} \text{ Pa}\cdot\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$, $b = 26.66 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. 将经对照实验校正的 H_2 吸附初始压力值 p_1 , 吸附达到平衡后系统的压力值 p_3 , 以及经现场标定的在装样状态下吸附系统的气相空间体积 V , 一并代入上述 van der Waals 方程, 则可算出相应充填于吸附实验系统气相空间的 H_2 质量数 m_1 和 m_3 , 两者之差 $m_2 = m_1 - m_3$ 则为试样吸附的 H_2 质量数. 该试样的储氢容量(用质量百分数表示)则为 $(m_2/m_0) \times 100\%$, 其中 m_0 为吸附剂试样的质量数.

1.4 氢脱附量的测定

氢吸附达到平衡后, 在系统逐步卸至常压及随后升

温脱附过程中, H_2 脱附量的测定由排水法(刻度读数准确到 0.1 mL)进行; 由排水法测得常压下的气体总体积包含: 样品室吸附实验体系气相空间气体卸压/升温膨胀、卸压引起氢脱附及升温引起氢脱附等三部分贡献. 高纯 He 气被用作空白校正实验的介质, 用以测定(以便扣除)吸附实验体系气相空间(即所谓“死空间”)气体卸压/升温膨胀的那一部分贡献. 例如, 当试样从 H_2 吸附平衡后的压力 p_3 在室温下卸至常压时由排水法测得体系卸压膨胀后气体的总体积为 V_1 , 用 He 代替 H_2 作对照实验相应体系卸压膨胀后气体的体积为 V_2 , 则由常温下卸至常压引起脱附的 H_2 量(体积)则为 $V_1 - V_2$; 在卸至常压后, 当加热 H_2 吸附试样引起体系气相空间气体体积的增加量为 V_3 , 而用 He 代替 H_2 作对照实验相应体系受热膨胀体积增量为 V_4 , 则由升温引起脱附的 H_2 及含氢脱附物种的体积应为 $V_3 - V_4$; 于是, 由排水法测得体系的总脱附 H_2 及含氢脱附物种的总体积则为:

$$V(\text{脱附 } \text{H}_2 \text{ 及含氢脱附物种}) = (V_1 - V_2) + (V_3 - V_4)$$

1.5 H_2 在 MWCNT-基材料上吸附的谱学表征

激光 Raman 光谱(LRS)测试在 Renishaw UV-vis Raman System 1000R 仪器上进行, 以 Kimmon IK 3201 R-F He-Cd 激光器产生的 325 nm 线作为激发源. 原位(即控制在 H_2 气氛下)与非原位(氢吸附后暴露于空气中)预测实验结果显示, 两者所得氢吸附 Raman 谱并无明显差别, 暗示在相当短暂的记谱时间内尚无可测量吸附氢的脱附; 为简便起见, 一般将待测试样直接置于样品台上进行观测、记谱. XRD 测量在 Rigaku Rotaflex D/Max-C 型转靶 X 射线粉末衍射仪上进行, 仪器工作条件为: 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, 采用连续扫描方式, 扫描范围为 $20^\circ \sim 60^\circ$, 扫描速度 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

H_2 -TPD 试验在常规程序升温-GC/MS 组合装置上进行. 每次 MWCNTs 试样用量为 50 mg. 金属 K 修饰 MWCNTs 的吸附 H_2 试样在 TPD-GC 测试装置上依下述步骤原位制备, 即: 将计量洁净金属 K 和 MWCNTs 试样依次放入反应管中, 在高纯 Ar(纯度为 99.999%)气氛中以 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 393 K 并保持 2 h 对 MWCNTs 及金属 K 进行表面吹扫处理, 后关闭反应管进出口阀, 管中保持高纯 Ar 气氛, 将温度升至 873 K 并在该温度下保持 24 h, 进行金属 K 对 MWCNTs 的修饰处理, 处理毕自然降至室温, 用高纯 H_2 气(纯度为 99.999%)以 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速吹扫 30 min, 接着保持在该高纯 H_2 气氛中室温下吸附 12 h, 后切换为高纯 Ar 气吹扫至 GC 分析仪工作基线平稳(约需 30 min), 始以 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温至 973 K 温度范围进行

H₂-TPD-GC 观测, 脱附尾气由气相色谱仪(Shimadzu GC-8A) TCD 作在线检测. H₂-TPD-MS 观测用的试样按上述步骤预先制备, 然后在高纯 Ar 气氛保护下转移至 TPD-MS 测试装置上, 用高纯 Ar 气流吹扫至 MS 分析仪基线平稳(约需 2 h), 始以 10 K·min⁻¹ 的升温速率从室温至 973 K 温度范围进行 H₂-TPD-MS 观测, 脱附产物由 Omnistar GSD 2000 质谱仪作在线分析.

2 结果与讨论

2.1 金属钾修饰碳纳米管氢吸附储量的测定

图 2 示出 295 K, 7.25 MPa 吸附实验条件下, 32%K⁰-MWCNTs 与单纯 MWCNTs 参比样对 H₂ 的吸附储量的测试结果. 从图 2a 可见, 在 H₂ 气开始同该试样接触的瞬间, 即有一小部分 H₂ 发生吸附, 这部分 H₂ 很可能是通过物理吸附附着在碳纳米管表面或快速扩散进入其内部; 开头 5 h 的吸附 H₂ 量(~2.4 wt%) 几占总过程吸附氢量的~63%; 如此静态吸附延续至 40~45 h 后 H₂ 吸附才达到平衡, 总过程 H₂ 的吸附储量达 3.8 wt%. 反观不经金属 K 修饰的单纯 MWCNTs, 前 6 h 的吸附 H₂ 量只有~0.6 wt%, 之后吸附过程进展缓慢, 至 36 h 吸附达到平衡, 总储氢容量为~1.51 wt%(图 2b), 与先前报道的结果相一致^[11]. 通过图 2a 和 2b 所示结果比较显而易见, 金属 K 对碳纳米管的修饰不仅导致对 H₂ 的吸附速度大为加快, 还促进 H₂ 的吸附储量大为提高. 在本文实验条件下, 金属 K 修饰的试样 32% K⁰-MWCNTs 对 H₂ 的吸附储量是单纯 MWCNTs 的 2.5 倍.

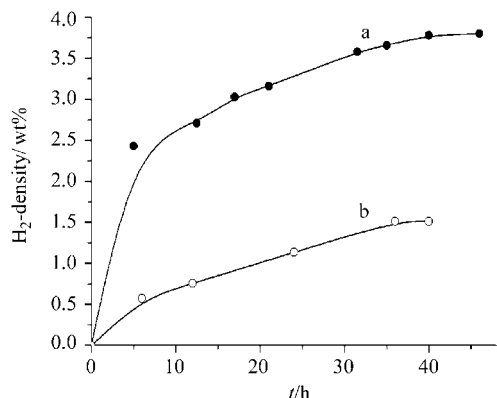


图 2 MWCNTs 基材料上 H₂ 吸附储量随时间的变化

Figure 2 Change of H₂-adsorption-storage capacity with time on (a) 32%K⁰-MWCNTs; (b) MWCNTs

图 3 示出用排水法跟踪测量 H₂ 吸附达到平衡后的 H₂/32%K⁰-MWCNTs 及相关参比体系在室温下由高压卸至常压, 及随后升温脱附过程中脱附 H₂ 量的测试结果. H₂/32%K⁰-MWCNTs 吸附体系在室温下卸至常压的

脱附氢量为 3.36 wt%(占总吸附氢量的~88%), 随后升温的脱附氢量为 0.41 wt%(占总吸附氢量的~11%)(见图 3a); 而单纯 MWCNTs 的吸附 H₂ 体系在室温下卸至常压时, 有 1.46 wt% 的吸附氢(占总吸附氢量的~97%)即释放出来, 剩余 0.05 wt% 的吸附氢(占总吸附氢量~3%)在随后的升温脱附过程中才陆续释放出来(见图 3b). 由排水法测得卸压-升温引起吸附氢物种脱附的总 H₂ 量与由高压容积法测得的总 H₂ 吸附量基本一致, 由此可见~99% 氢的吸附是可逆的.

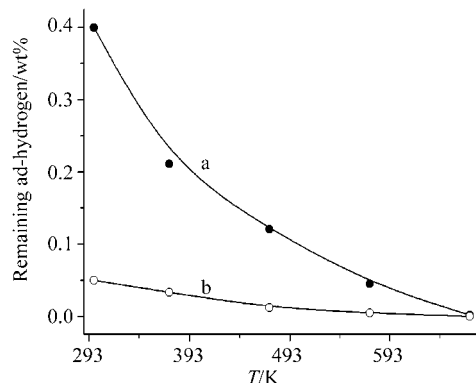


图 3 吸附 H₂ 试样在室温下卸压脱附后的升温-脱附曲线

Figure 3 Dependence of hydrogen desorption upon temperature on (a) H₂/32%K⁰-MWCNTs and (b) H₂/MWCNTs, respectively, after the relieving pressure from ~7.25 MPa to atmospheric pressure

优化试验表明, 就本文所用 MWCNTs 而言, 金属钾与 MWCNTs 的相对用量似以 $m(K)/m(MWCNTs) = (30\% \sim 35\%)/(70\% \sim 65\%)$ 为宜. H₂ 在这样的一些试样上常温高压吸附(储存)接着常温卸压升温脱附(释放)的储氢量测定结果示于表 1. 排水法因其在常压下进行脱附气体体积测量的读数可精确至 0.1 mL, 所得数据精确度较高. No. 1~4 四个试样对 H₂ 的吸附储量均在 3.88 wt%~3.74 wt% 之间(排水法测得数据). 试样 No. 5, 6 可能由于总投料量过多(相对于特定容积的样品池而言), 金属钾与 MWCNTs 之间进行的修饰反应不够均匀, 修饰效果差, 相应制得的 K⁰-MWCNTs 试样对氢的吸附储量较低, 虽然仍高于未经金属 K 修饰 MWCNTs 的 1.51 wt%.

2.2 H₂ 在 K⁰-MWCNTs 材料上吸附的 TPD 研究

吸附 H₂ 之后的试样 H₂/K⁰-MWCNTs 的程序升温脱附实验在常压、298~973 K 温度范围进行. 鉴于用载气 Ar(对于 GC 检测)或 He(对于 MS 检测)吹扫 TPD 测试系统直至 GC 或 MS 分析仪基线平稳约需 30 min(对于 GC)或 120 min(对于 MS), 在待测试样上的绝大部分吸附氢(尤其是物理吸附氢)在常温常压下实际上均已脱附并随载气 Ar 或 He 气流带走, 因此从 TPD 测试得到的只是

表 1 K^0 -MWCNTs 上氢吸附储量测定结果
Table 1 Results of measurement of H_2 adsorption-storage capacity on the K^0 -MWCNTs

Experiment No.	1	2	3	4	5	6
MWCNT loading/mg	170.2	170.6	150.7	150.1	292.7	238.5
Metal K loading/mg	77.6	78.9	80.8	81.2	147.4	117.3
K content in K^0 -MWCNTs/wt%	31.3	31.6	34.9	35.1	33.5	33.0
Temperature for adsorption, T_{ad}/K	300	300	295	295	300	297
Pressure when H_2 -adsorption reached equilibrium, p_e/MPa	7.15	7.21	7.22	7.33	7.23	7.13
V_{Total} of H_2 desorption ^a /mL (STP)	2435.2	2452.9	2422.5	2443.1	2450.4	2406.0
V_{Total} of He expansion ^b /mL (STP)	2354.6	2371.8	2354.9	2376.6	2379.5	2334.2
H_2 -storage capacity obtained by volumetric method/wt%	3.92	3.51	3.81	3.77	1.81	2.53
H_2 -storage capacity obtained by water-displacement method/wt%	3.88	3.82	3.75	3.74	1.95	2.61

^a V_{Total} of H_2 desorption: the volume of H_2 desorbed by relieving the p_e followed by elevating T , measured by water-displacement method; ^b V_{Total} of He expansion: volume of He expanded by relieving pressure followed by elevating temperature measured by desorption-water-displacement method in the blank test.

与卸压脱附后在常压升温过程中才脱附出来的那一部分化学吸附氢物种相关的信息。

2.2.1 H_2 -TPD-MS 表征

吸附 H_2 试样的 TPD-MS 测试能提供有关脱附产物分子质量数的信息, 从而为推断脱附产物的组成提供直接的实验证据. 图 4 示出 $H_2/32\%K^0$ -MWCNTs 及其参比体系 $H_2/MWCNTs$ 的 H_2 -TPD-MS 谱. 从图 4a 可见, $H_2/MWCNTs$ 试样的脱附产物几乎不含水汽; 由于在开始升温记谱前, 长达 120 min 的 Ar 载气吹扫使全部物理吸附 H_2 及部分弱化学吸附氢已经脱附, 故而在 623 K 以下温度区域脱附氢的信号很弱; 在进一步升温过程中, 在 782 和 973 K 后分别出现较弱和强的 H_2 -MS 峰, 它们对应于两种化学吸附氢物种的脱附; 另在 693 和 743 K 出现较强的属于 C_1/C_2 烃(包括 CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2)的 MS 峰.

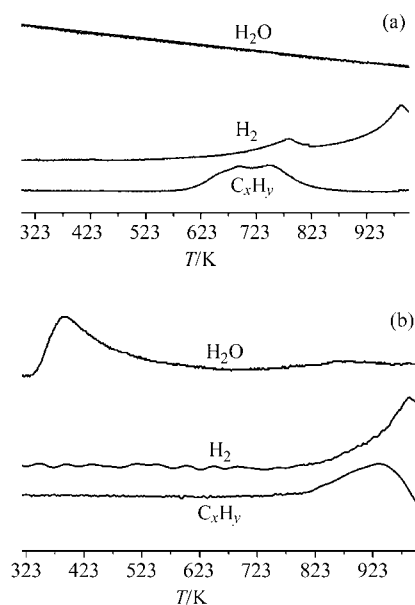


图 4 $H_2/MWCNTs$ 和 $H_2/32\%K^0$ -MWCNTs 吸附体系的 TPD-MS 谱
Figure 4 TPD-MS spectra of hydrogen-adsorbing system: (a) $H_2/MWCNTs$; (b) $H_2/32\%K^0$ -MWCNTs

图 4b 示出 $H_2/32\%K^0$ -MWCNTs 吸附体系的 TPD-MS 谱. 由于该谱为非原位测试记录, 脱附产物不仅含 H_2 , C_1/C_2 烃(包括 CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2), 也含有相当量脱附峰温在 ~ 390 K 的吸附水(可能缘于试样转移过程难以避免暴露于空气中, 加之 K 组分强吸湿所致). 强的 $H(a)$ 和 $C_xH_y(a)$ 的脱附峰直到 823 K 以上温度才出现; $C_xH_y(a)$ 脱附峰在 933 K 达到峰顶, 而后迅速下降; 强的 $H(a)$ 脱附峰随温度升至 ~ 973 K 才达峰顶. 与不经钾修饰的参比体系相比, $H(a)$ 和 $C_xH_y(a)$ 的脱附峰温度都明显上移, 暗示金属钾的掺入/修饰加强了 H_2 与 MWCNTs 之间的相互作用.

以上结果表明, H_2 在 MWCNTs 上的化学吸附兼具非解离(即分子态)和解离(即原子态)两种形式. 分子态吸附 $H_2(a)$ 吸附键能低, 在较低温度下即行脱附. 解离吸附氢 $H(a)$ [实际上大多是 $CH_x(a)$] 的吸附键能高, 大部分在足够高的温度下才脱附; 或偶联成 H_2 , 或与一些较不稳定的碳原子结合成 CH_4 , 或两个毗邻 $CH_x(a)$ 物种偶联成 C_2H_4 , C_2H_2 等.

2.2.2 H_2 -TPD-GC 表征

与 TPD-MS 谱稍有不同, TPD-GC 测试所用试样均为原位制备, 试样不必转移, 于是避免了转移过程中因暴露于空气而引入水汽的干扰; 另一方面是, 在升温记谱之前, 试样只需经历 30 min 的 Ar 气吹扫 GC 工作基线即达平稳, 相当一部分弱化学吸附氢并未脱附, 故而在低温区仍可记录到强度甚高、源于低温脱附物种的 TPD-GC 峰. 图 5 所示 $H_2/32\%K^0$ -MWCNTs 及相应参比体系的 TPD-GC 谱均为原位测试结果.

从图 5a 可见, 纯 MWCNTs 吸附 H_2 的试样在 370 和 973 K 处出现两个主脱附峰, 低温峰略显不对称, 其高温侧谱线下降趋势十分缓慢(一直延伸至 543 K 才结束), 暗示这个峰除主要为非解离吸附氢物种的贡献之外, 很可能还包含弱解离吸附氢物种的贡献; 在 ~ 973

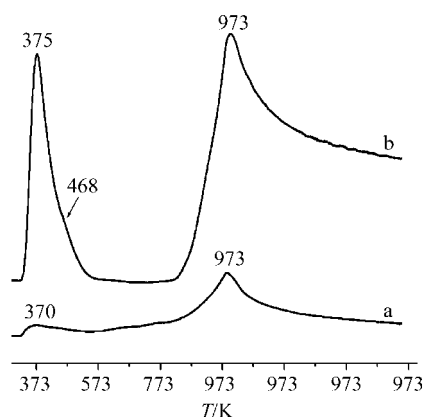


图 5 H₂/MWCNTs 和 H₂/32%K⁰-MWCNTs 吸附体系的 TPD-GC 谱

Figure 5 TPD-GC spectra of hydrogen-adsorbing system: (a) H₂/MWCNTs; (b) H₂/32%K⁰-MWCNTs

K 处的高温峰则对应于强解离化学吸附氢物种的脱附. 金属 K 对 MWCNTs 的修饰导致相应 TPD 谱峰强度大为增加(见图 5b), 峰温位置略为后移, 其中在 468 K 可归属于弱解离吸附氢物种的肩峰变得较为明显. 这与上文有关 H₂ 在 K⁰-MWCNTs 和 MWCNTs 上高压吸附, 然后卸至常压, 接着升温脱附的对比实验结果相一致, 并进一步支持如下推断, 即: 金属 K 的修饰增强了 MWCNTs 与吸附氢物种之间的相互作用, 不仅促进 H₂ 的吸附储量大为增加, 还导致相应吸附物种的脱附温度略有提高.

对照上文 H₂-TPD-MS 的检测结果, 可以推断, 图 5 中对应于低温峰的脱附产物绝大部分为 H₂ 气, 高温峰的脱附产物不仅含 H₂ 气, 还含有 C₁/C₂ 烃(甲烷、乙炔、乙烯等); 后者很可能源于高温下强化学解离吸附氢物种与一些价键不饱和、具有较多悬键的表面 C 原子发生加氢反应. 由此看来, H₂ 在 K⁰-MWCNTs 或 MWCNTs 上吸附似乎总有一小部分是不可逆的; 即有一小部分属强化学解离吸附的氢物种, 即使在较高温度下也不一定脱附为 H₂, 而可能与某些表面碳发生加氢反应, 以 C₁/C₂ 烃产物的形式释放出来.

通过对图 5 中 TPD-GC 谱峰相对面积强度的分析拟合, 可粗略估计: 常温常压下 H₂ 在 32%K⁰-MWCNTs 上的总吸附储量大约是单纯 MWCNTs 的 5 倍.

2.3 H₂/K⁰-MWCNTs 吸附体系的 LRS 表征

为深入了解 H₂ 在 K⁰-MWCNTs 上的吸附态, 利用激光 Raman 光谱(LRS)方法对 H₂/32%K⁰-MWCNTs 吸附体系及相关参比样的 Raman 散射行为进行比较观测, 结果示于图 6(谱图分 A, B 两段示出, 高波数段纵坐标作了适当放大, 以利于弱峰的分辨). 峰 2331 cm⁻¹ 系源于

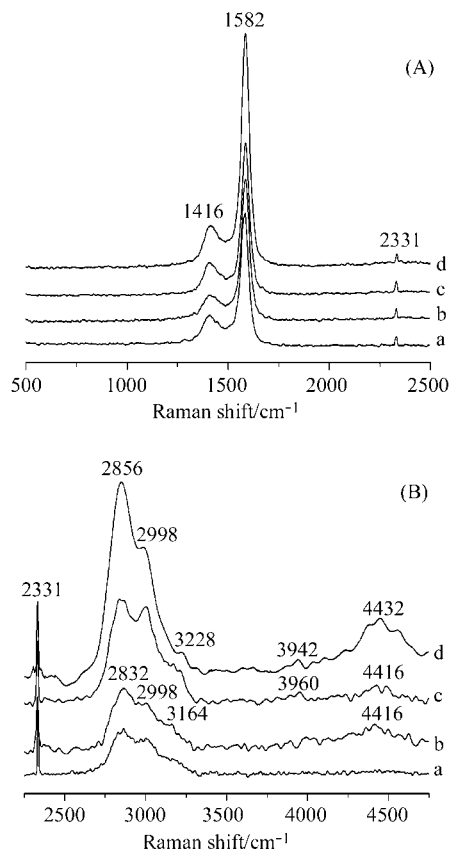


图 6 K⁰-MWCNTs 和 MWCNTs 以及它们吸附 H₂ 体系的 Raman 光谱

Figure 6 Raman spectra of K⁰-MWCNTs, MWCNTs and their hydrogen-adsorbing systems

(a) MWCNTs; (b) 32%K⁰-MWCNTs; (c) H₂/MWCNTs; (d) H₂/32%K⁰-MWCNTs

光路上空气中分子氮的 N—N 伸缩模, 它可兼作仪器的波数尺读数及两段谱图谱峰相对强度的内标. 从图 6 可见, 32%K⁰-MWCNTs 与纯 MWCNTs 的 Raman 谱(图 6B 和 6A)特征谱峰的位置、形状及相对强度均十分相似, 表明金属 K 的修饰并不导致 MWCNTs 的 LRS 可测表面层结构发生明显变化. 基于文献[14]及前文[15]所述依据, 最强和次强峰, 1582 和 1416 cm⁻¹, 可分别归属于类石墨的 Raman 活性基频模 E_{2g} 和缺陷诱导的基频模 D; 2832, 2998, 3164 和 ~4416 cm⁻¹ 处峰可分别指认为基频模 E_{2g} 和 D 的二阶、三阶组合频, 2D, D+E_{2g}, 2E_{2g} 和 2D+E_{2g}.

先有关 H₂/MWCNTs 体系的表征研究[11,15]及上文 H₂/32%K⁰-MWCNTs 吸附体系的 TPD-MS 测试结果都表明, H₂ 在这类 MWCNTs 上的吸附有两种形式, 即非解离吸附分子氢 H₂(a)和解离吸附生成含氢表面物种 CH_x (x=3, 2, 1); 因此, 图 6d 中在 2856~2998~3228 cm⁻¹ 区强的 Raman 带, 除包含基频 E_{2g} 和 D 的两倍频及它们的二阶组合频的贡献外, 也不同程度地包含来自表面 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ 的 $\nu_s(\text{C—H})$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 的 $\nu_{\text{as}}(\text{C—H})$ 和 $\underline{\text{C}}\text{H}$ 的 $\nu(\text{C—H})$ 的贡

献(正烷烃类—CH₂ 和—CH₃ 基的对称/不对称 C—H 伸缩频率可期分别为 2856~2920 和 2883~2967 cm⁻¹, 芳香 C—H 伸缩频率~3100 cm⁻¹, 炔基 C—H 伸缩频率~3300 cm⁻¹[16]). 此外, 在 3942 cm⁻¹ 处的 Raman 带则可归属于非解离吸附 H₂(a) 的 H—H 伸缩模, 它较之纯 MWCNTs 上 H₂(a) 的 H—H 伸缩带(3960 cm⁻¹, 图 6c) 下移~18 cm⁻¹.

从图 6d 和 6c 可以粗略估计, H₂/32%K⁰-MWCNTs 体系源于 H₂ 解离吸附产生表面 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 和 $\underline{\text{C}}\text{H}$ 的 Raman 带的相对强度是参比样 H₂/MWCNTs 的~2 倍(以主峰 2856 cm⁻¹ 估算); 前者归属于非解离吸附分子氢 H₂(a) 的 H—H 伸缩带的相对强度较后者也有所提高. 这些结果表明, 金属 K 修饰对 MWCNTs 吸附储氢的促进作用既表现在氢吸附物种(尤其是解离吸附产生的原子态 H(a) 吸附物种) 的浓度明显增加, 也表现在非解离吸附的分子态 H₂(a) 物种的 H—H 伸缩振动频率有所下降.

以上 Raman 光谱表征结果与上文储氢容量测量结果及 H₂-TPD 表征结果相吻合. 基于上述表征研究结果, 可以推断, 金属钾修饰的体系对 H₂ 的吸附储存容量大幅度提高很可能与金属 K 在 MWCNTs 管壁类石墨层间的嵌入密切相关, 这与金属钾-石墨层间化合物(K⁰-GICs) 及相应吸附氢体系的情形十分相似[17]. 嵌入于类石墨层间的 K⁰ 原子对 sp²-C 构成的碳六元环面可以有相当程度的 4s 电子给予, 于是有利于类石墨层面离域性大的 nππ 电子向吸附于管壁表面(这些位置实际上是类石墨锥形面的边沿) 的分子氢 σ* 轨道反馈, 这有助于削弱 H—H 键, 增加其解离吸附的机率, 解离后的原子态吸附氢通过溢流可以渗入类石墨层间, 导致总的 H₂ 吸附储存容量大为提高.

3 结论

1. 利用高压容积法辅以卸压升温脱附排水法测定 MWCNTs 基材料对 H₂ 的吸附储量, 表明金属 K 对 MWCNTs 的修饰促进其吸附储氢能力明显提高: 在室温、7.25 MPa 实验条件下, 32%K⁰-MWCNTs 对 H₂ 的吸附储存容量可达~3.80 wt%, 是单纯 MWCNTs 吸附储氢量的~2.5 倍; 当体系在室温下卸至常压时, 约占总吸附氢量 88% 的吸附氢(相当于 3.38 wt% 的储氢量) 即释放出来, 剩余约占总吸附氢量~11% 的吸附氢(相当于 0.41 wt% 的储氢量) 在随后的升温脱附过程中才陆续释放出来, 表明~99% 以上的 H₂ 在 32%K⁰-MWCNTs 上的吸附是可逆的.

2. LRS 和 TPD-MS/GC 联合表征研究证实, H₂ 在 K⁰-MWCNTs 上吸附共存着两种氢吸附态, 即: 非解离吸附

分子氢 H₂(a) 和解离吸附生成含氢表面物种 $\underline{\text{C}}\text{H}_x$ (x=3, 2, 1); 在低于 723 K 的温度下, H₂/MWCNTs 体系的脱附产物几乎全为 H₂ 气; 723 K 以上高温脱附产物不仅含 H₂, 也含有 CH₄, C₂H₄, 和 C₂H₂ 等 C₁/C₂-烃混合物.

3. 金属 K 修饰对 MWCNTs 吸附储氢的促进作用既表现在氢吸附物种(尤其是解离吸附产生的原子态 H(a) 吸附物种) 浓度明显增加, 还表现在非解离吸附的分子态 H₂(a) 吸附物种的 H—H 伸缩振动频率有所下降. 这种促进效应很可能与金属 K 在 MWCNTs 管壁类石墨层间的嵌入密切相关.

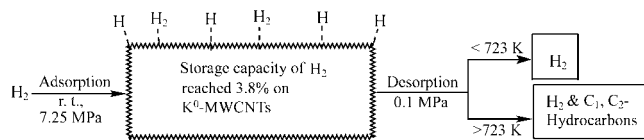
References

- Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Klang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J. *Nature* **1997**, *386*, 377.
- Chambers, A.; Park, C.; Baker, R. T. K.; Rodriguez, N. M. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4253.
- Ahn, C. C.; Ye, Y.; Ratnakumar, B. V.; Witham, C.; Bowman, R. C. Jr.; Fultz, B. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3378.
- Wang, Q.; Johnson, J. K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 577.
- Fan, Y.-Y.; Liao, B.; Liu, M.; Wei, Y.-L.; Lu, M.-Q.; Cheng, H.-M. *Carbon* **1999**, *37*, 1649.
- Wu, X.-B.; Chen, P.; Lin, J.; Tan, K.-L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2000**, *25*, 261.
- Strobel, R.; Jorissen, L.; Schlier, T.; Trapp, V.; Schulz, W.; Bohmhammel, K.; Wolf, G.; Garcke, J. *J. Power Sci.* **1999**, *84*, 221.
- Yang, R.-T. *Carbon* **2000**, *38*, 623.
- Pinkerton, F. E.; Wicke, B. G.; Olk, C. H.; Tibbetts, G. G.; Meisner, G. P.; Meyer, M. S.; Herbst, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9460.
- Tibbetts, G. G.; Meisner, G. P.; Olk, C. H. *Carbon* **2001**, *39*, 2291.
- Zhou, Z.-H.; Wu, X.-M.; Wang, Y.; Lin, G.-D.; Zhang, H.-B. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2002**, *18*, 692 (in Chinese). (周振华, 武小满, 王毅, 林国栋, 张鸿斌, 物理化学学报, **2002**, *18*, 692.)
- Dillon, A. C.; Heben, M. J. *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 133.
- Chen, P.; Zhang, H. B.; Lin, G. D.; Hong, Q.; Tsai, K. R. *Carbon* **1997**, *35*, 1495.
- Eklund, P. C.; Holden, J. M.; Jishi, R. A. *Carbon* **1995**, *33*, 959.
- Zhang, H.-B.; Lin, G.-D.; Zhou, Z.-H.; Dong, X.; Chen, T. *Carbon* **2002**, *40*, 2429.
- Dollish, F. R.; Fateley, W. G.; Bentley, F. F. *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compound*, John Wiley, New York, **1974**.
- Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. *Adv. Phys.* **1981**, *30*, 139.

Study of Storage and Adsorption/Desorption Characteristic of H₂ on MWCNTs Modified by Metal Potassium

WU, Xiao-Man; WANG, Yi; DONG, Kun-Ming; ZHOU, Jin-Mei; LIN, Guo-Dong; ZHANG, Hong-Bin*

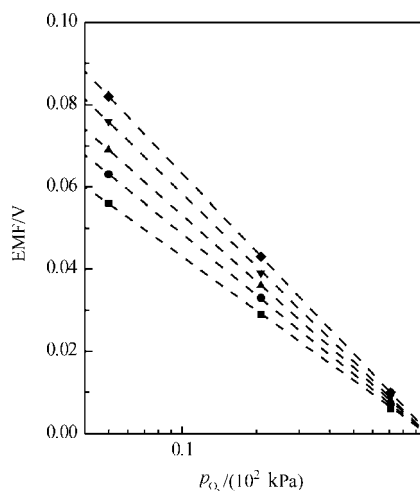
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(6), 484



Hydrothermal Synthesis of (ZrO₂)_{0.86}(Sm₂O₃)_{0.14} Nano-powders and Electrical Properties of Its Sinter

LIU, Rong-Mei; MA, Gui-Lin*; ZHOU, Li; CHEN, Rong

Acta Chimica Sinica **2005**, 63(6), 491

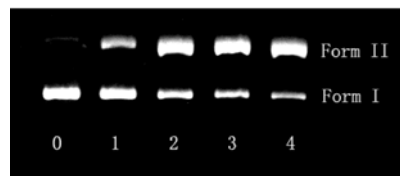


(ZrO₂)_{0.86}(Sm₂O₃)_{0.14} nanocrystallites was hydrothermally prepared in basic medium. The conduction in (ZrO₂)_{0.86}(Sm₂O₃)_{0.14} ceramic is purely oxide-ionic over the whole temperature range of 600~1000 °C. This ceramic is obviously superior to YSZ ceramic in oxygen pump performance.

Experimental Studies on Photocleavage of DNA by Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes

XU, Hong*; LI, Hao; LIU, Yun; MO, Chong-Ying; LIANG, Yi; LIU, Jian-Hong; ZHANG, Qian-Ling; JI, Liang-Nian

Acta Chimica Sinica **2005**, 63(6), 497

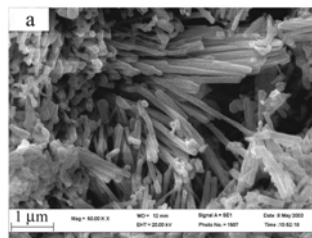


Photoactivated cleavage of pBR 322 DNA by a series of ruthenium(II) polypyridyl complexes has been studied. The experimental results suggest that the capacity of ruthenium(II) polypyridyl complex to photocleave DNA depends on not only the mode and strength of the complex binding to DNA, but also the electron structure of the complex. The mechanism involving singlet molecular oxygen of DNA cleavage of these complexes was also proposed.

Synthesis of Surface-Modified Lead Iodide Nanorods by Room Temperature Solid-state Reaction

WANG, Li; JIA, Dian-Zeng*; LIU, Lang; ZHANG, Li

Acta Chimica Sinica **2005**, 63(6), 503



Surface-modified lead iodide nanorods were synthesized by a novel one-step room temperature solid-state reaction. The products consist of a large quantity of nanorods. The chemical composition and structural features of the products were investigated by XRD, IR, elemental analysis, TG, SEM and TEM, respectively.