

## 氢气在碳纳米管基材料上的吸附 - 脱附特性\*

周振华 武小满 王毅 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** 利用高压容积法测定多壁碳纳米管(MWCNTs)及钾盐修饰的相应体系( $K^+$ -MWCNTs)的储氢容量,并用程序升温脱附(TPD)方法表征研究氢气在MWCNTs基材料上的吸附-脱附特性.结果表明,在经纯化MWCNTs上,室温、9.0 MPa实验条件下氢的储量可达1.51% (质量分数); $K^+$ 盐对MWCNTs的修饰对增加其储氢容量并无促进效应,但相应化学吸附氢物种的脱附温度有所升高; $K^+$ 的修饰也改变了MWCNTs表面原有的疏水性.在低于723 K的温度下, $H_2$ /MWCNTs体系的脱附产物几乎全为氢气;773 K以上高温脱附产物不仅含 $H_2$ ,也含有 $CH_4$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_2$ 等 $C_1/C_2$ 烃混合物; $H_2$ / $K^+$ -MWCNTs储氢试样的脱附产物除占主体量的 $H_2$ 及少量 $C_1/C_2$ 烃混合物外,还含水汽,其量与吸附质 $H_2$ 源水汽含量密切相关. $H_2$ 在碳纳米管基材料上吸附兼具非解离(即分子态)和解离(即原子态)两种形式.

**关键词:** 多壁碳纳米管, 碳纳米管基储氢材料, 氢吸附-脱附特性,  $H_2$ -TPD

**中图分类号:** O647

鉴于氢气具有资源丰富和无污染等优点,氢能被认为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之一.研究开发安全、高效的储氢技术一直是储氢科技界多年来追求的目标.在现有的储氢方式中,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,这从近年来一系列有关碳纳米材料储氢研究的报导可见一斑<sup>[1-5]</sup>.然而迄今文献上有关碳纳米管储氢容量的报导差别甚大;如,稍早有称达到70%<sup>[2]</sup>,但随后引起颇多争议<sup>[6-7]</sup>;接着有报导在室温下达到13%<sup>[3]</sup>,但也有称只能达到0.25%<sup>[8]</sup>,甚至更低<sup>[9]</sup>.不同研究者所制备储氢材料及所采用氢吸附实验条件不全都规范、统一,以致所报储氢容量水平差别悬殊,尤其是一些高水平的数据迄今未获重复<sup>[9-12]</sup>.在另一方面,现有见诸于文献的工作主要集中于储氢容量的测定,有关碳纳米材料上 $H_2$ 的吸附-脱附特性及储氢机理的研究则较鲜见.本文利用高压容积法评价碳纳米管基材料上 $H_2$ 的吸附-脱附行为,用程序升温脱附方法、

$H_2$ -TPD-GC和 $H_2$ -TPD-MS,跟踪表征碳纳米管上化学吸附氢的脱附过程及相应的脱附产物,其结果对于深入了解 $H_2$ 在碳纳米管基储氢材料上的吸附-脱附特性及储氢机理,澄清文献上有关碳纳米管基储氢容量相互矛盾的一些报导,以及实用型碳纳米管基储氢材料的研制开发,均有重要意义.

## 1 实验

### 1.1 碳纳米管的制备

碳纳米管(CNTs)的制备系在参考文献[13-14]的报导技术基础上经放大的操作方法进行,所制得碳纳米管为多层壁碳纳米管(MWCNTs).典型的制备操作是:自行制备的Ni-Mg-O催化剂前驱物10 g置于固定床常压连续流动管式反应器(管径为57 mm)内,于873 K、 $H_2$ 气流中预还原30 min,后转换到碳纳米管制备反应所需温度,在一定流速下导入纯 $CH_4$ 原料气,反应2 h后渐冷至室温,得粗产物55~60 g;后者在363 K下经盐酸或硝酸反复浸洗6~8 h,以溶去黏附在碳纳米管管端的催化剂颗粒,

2001-12-19收到初稿,2002-02-28收到修改稿.联系人:张鸿斌 (Email: hbzhang@xmu.edu.cn)

\*国家自然科学基金(50072021)、

教育部科技基金(99069)和福建省自然科学基金(2001H017)资助项目

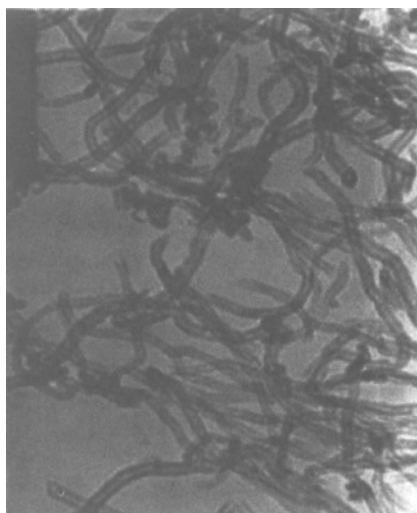


图1 由  $\text{CH}_4$  催化分解长成 MWCNTs 的 TEM 图  
Fig. 1 TEM image ( $\times 10^5$ ) of the MWCNTs grown catalytically from  $\text{CH}_4$  decomposition

经水洗、烘干后,于 673 K 氢气流处理 3 h,得纯化碳纳米管产物。图 1 为本文制备 MWCNTs 的 TEM 图。

上述由催化合成法在 873 ~ 973 K 温度范围制备的碳纳米管,经 TEM、HRTEM、SEM、XRD、XPS、LRS、TPO、TPD、BET 及元素分析等方法对其进行联合表征,表明其技术参数为<sup>[15-16]</sup>:外径 10 ~ 40 nm,内径 2.8 ~ 3.6 nm,管长 10 ~ 100  $\mu\text{m}$ ,含碳量  $\geq 99\%$ ,石墨状碳含量  $\geq 85\%$ ,比表面积  $\sim 140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,堆密度  $\sim 0.33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

钾盐修饰碳纳米管( $\text{K}^+$ -MWCNTs)系将计算量 MWCNTs 基质与相应钾盐(AR 级  $\text{KNO}_3$  或  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,按  $\text{K}/\text{C} = 1/8$ ,摩尔比)均匀混合,加入适量蒸馏水充分搅拌,烘干,最后在  $\text{H}_2$  气氛下 873 K 焙烧 12 h 而得。

## 1.2 储氢容量的测定

碳纳米管基材料储氢容量测定由高压容积法进行。实验前先对整个实验装置在 10 MPa 压力下进行 36 h 的气密试验;在确保实验系统气密之后,将计算量( $\sim 1000 \text{ mg}$ )的吸附剂试样置入样品室,以  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  升温速率加热至 873 K 并在该温度下进行抽空脱气处理 2 h 后冷却至室温,充入氢气(纯度 99.999%),数分钟内升至指定压力(在 9 ~ 10 MPa 范围),关闭充气气源,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 30 ~ 40 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  $\text{H}_2$  吸附量。

鉴于在向样品池输入氢气的短暂过程中业已发生一小部分  $\text{H}_2$  吸附,遂采用高纯 He 代替高纯  $\text{H}_2$  作对照实验,对由于小部分氢吸附引起的充气后系统起始压力读数的偏差进行适当校正。例如:设定储气罐储气( $\text{H}_2$  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 8.00 MPa ( $p_1$ );而在相应的  $\text{H}_2$  吸附实验中该压力读数为 7.96 MPa ( $p_2$ ), $\text{H}_2$  吸附达到平衡后系统的压力读数为 7.88 MPa ( $p_3$ ),则由于试样吸附  $\text{H}_2$  引起系统的压力降应为:  $\Delta p = p_1 - p_3 = 0.12 \text{ MPa}$  (而非  $p_2 - p_3 = 0.08 \text{ MPa}$ )。

考虑到高压下实际气体的行为已明显偏离理想气体状态方程,本工作采用 Van der Waals 方程来计算一定压力下一定体积气体的摩尔数,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  $\text{H}_2$ ,  $a = 2.4875 \times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 26.66 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将经对照实验校正的  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  质量  $m_1$  和  $m_3$ ,两者之差  $m_2 = m_1 - m_3$  为被试样吸附的  $\text{H}_2$  质量。该试样的储氢容量(用质量分数表示)测为  $(m_2 / m_0) \times 100\%$ ,其中  $m_0$  为吸附剂试样的质量。

## 1.3 氢脱附量的测定

氢吸附达到平衡后,在系统逐渐卸压(最终卸至常压)及随后逐渐升温的脱附过程中  $\text{H}_2$  脱附量的测定由排水法(刻度读数可准确到 0.1 mL)进行。此法测得的常压下的气体总体积实际上包含着:实验体系气相空间气体卸压膨胀,卸压引起氢脱附,及升温引起氢脱附共三部分贡献。高纯 He 气被用作为平行对照试验介质,用以测定相应于体系气相空间气体卸压膨胀的那一部分贡献。例如,当试样从  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  作对照实验相应体系卸压膨胀后气体体积为  $V_2$ ,则由常温下卸至常压引起脱附的  $\text{H}_2$  量(体

积)应为  $V_1 - V_2$ ; 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, 由排水法测得的体系的总脱附  $H_2$  及含氢脱附物种的总体积为

$$V_T (\text{脱附 } H_2 \text{ 及含氢脱附物种}) = (V_1 - V_2) + (V_3 - V_4)$$

#### 1.4 TPD 测试

TPD (程序升温脱附) 实验分为常温加压吸附 - 常压测试和常压高温吸附 - 常压测试两种. 前者系在室温 (298 K) 下将试样置于加压  $H_2$  吸附装置中, 引入高纯  $H_2$  气, 加压至 2.0 MPa, 在静态下保持 2 h, 后卸至常压, 将试样转移至 TPD-GC 或 TPD-MS 测试装置上, 用 Ar 或 He (纯度均为 99.999%) 气流吹扫至 GC 或 MS 分析仪基线达到稳定, 接着在 298 ~ 1073 K 温度范围以  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率进行程序升温脱附, 脱附产物由 102GD 型气相色谱仪或 Omnistar GSD 2000 质谱仪进行在线分析.

常压高温吸附 - 常压测试系直接在常压流动  $H_2$  吸附 - TPD-GC 测试系统上进行. 将待测试样置于石英质吸附 - 脱附管中, 在流动  $H_2$  气氛下从 298 K 加热至 973 K 并维持 1 h, 接着自然降至室温并在室温、流动  $H_2$  (流速为  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 气氛下保持 2 h, 随后的 TPD-GC 测试操作同上. TPD 实验每次试样用量为 50 mg, 脱附载气 Ar (纯度 99.999%) 流速为  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 MWCNTs 基材料的储氢性能

图 2 示出 298 K、9.0 MPa 吸附实验条件下, 三种 MWCNTs 基材料储氢容量的测试结果. 在氢气与碳纳米管试样接触的瞬间, 即有一小部分  $H_2$  (约占总吸附容量的 10% ~ 20%) 发生吸附. 这部分  $H_2$  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, 其后的吸附过程进展极为缓慢. 未经任何处理的新鲜制备碳纳米管对氢的吸附 24 h 近乎达到平衡, 298 K、9.0 MPa 条件下的饱和吸附量约为 0.60% (图 2a), 在三种试样中其储氢容量最小; 这最可能缘于未经纯化处理的碳纳米管, 其管口未打开,  $H_2$  吸附主要发生在其外表面之故. 经

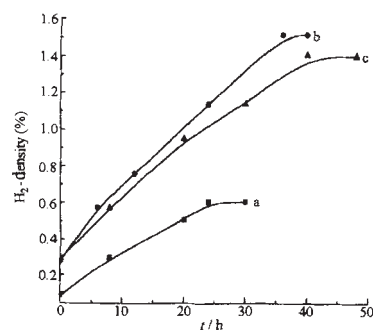


图 2 MWCNTs 基材料上贮氢容量对时间的依赖关系

Fig. 2 Dependence of hydrogen-storage capacity upon time

- a) MWCNTs as-prepared; b) purified MWCNTs;  
c)  $K^+$ -modified MWCNTs

纯化处理的碳纳米管, 原先黏附于其管基端的催化剂颗粒已被溶去, 管的另一端半球形封内经盐酸或硝酸煮沸、回流、酸洗可能相当一部分已被剥蚀, 管子端口已打开,  $H_2$  的吸附不只在外面、同时也在管的内表面进行, 因此储氢容量明显升高, 吸附 36 h 才近乎达到平衡, 储氢容量达 ~ 1.51% (图 2b). 实验结果也表明, 碱金属钾盐 ( $KNO_3$ ) 的修饰对碳纳米管基材料的储氢能力并无促进效应. 在本文实验条件下其储氢容量最高只达 ~ 1.40% (图 2c), 略低于未经  $K^+$  盐修饰的纯化碳纳米管; 此结果与 Yang<sup>[12]</sup> 和 Pikerton 等<sup>[11]</sup> 的实验结果十分接近.

本文用排水法跟踪测量氢吸附达到平衡后的碳纳米管试样由高压卸至常压, 以及随后升温的脱附过程中  $H_2$  的脱附量. 实验结果显示, 当体系在常温下卸至常压时, 其所吸附氢的 ~ 97% 即已释放出来, 剩余 ~ 3% 的吸附氢在随后的加热升温脱附过程中才陆续释放出来 (见图 3); 由排水法测得卸压 - 升温引起吸附氢物种脱附的总  $H_2$  量与由高压容积法测得的总  $H_2$  吸附量基本一致, 表明绝大部分 (~ 99%) 氢的吸附是可逆的. 从脱附温度高低可推断存在着两类  $H_2$  吸附态即物理吸附和化学吸附. 前者约占总吸附氢量的 ~ 97% (即 ~ 1.46%, 质量分数), 当体系卸压时即行脱附; 后者约占总吸附氢量 ~ 3% (即 ~ 0.05%, 质量分数), 随着温度升高才逐渐脱附, 直至 673 K 才近乎完全地脱附出来.  $H_2$  在三种试样上常温高压吸附 (储存) 及常温卸压升温脱附 (释放) 的容量测定结果示于表 1.

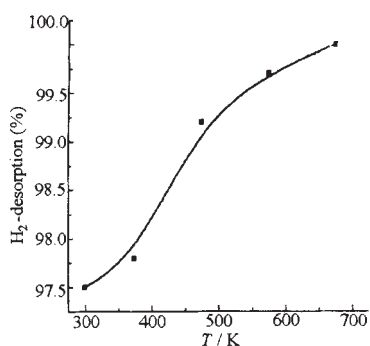


图3 H<sub>2</sub>/MWCNTs 吸附体系在卸压-脱附后的升温-脱附曲线

Fig. 3 Dependence of H<sub>2</sub>-desorption upon temperature of H<sub>2</sub>/MWCNTs system after pressure relief from 9.0 MPa to atmospheric pressure

## 2.2 H<sub>2</sub> 在 MWCNTs 基材上吸附的 TPD 研究

吸附 H<sub>2</sub> 之后的试样, H<sub>2</sub>/MWCNTs 和 H<sub>2</sub>/K<sup>+</sup>-MWCNTs 的程序升温脱附实验在常压、298 ~ 1073 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 分析仪基线稳定约需 30 min (对于 GC) 或 120 min (对于 MS), 在 MWCNTs 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被载气 Ar 或 He 气流带走, 因此从 TPD 测试得到的是与卸压脱附后的常压升温过程中脱附出来的那部分化学吸附氢物种相关的信息。

### 2.2.1 H<sub>2</sub>/MWCNTs 和 H<sub>2</sub>/K<sup>+</sup>-MWCNTs 的 TPD-MS

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

表 1 氢在 MWCNTs 试样上吸附 (储存) 及脱附 (释放) 容量 (%)

Table 1 Hydrogen adsorption/desorption capacities measured on the MWCNTs samples (mass fraction)

Sample	As-prepared	Purified	K <sup>+</sup> -modified
	MWCNTs	MWCNTs	MWCNTs
Hydrogen-adsorption capacity at 9.0 MPa, 298 K	0.60	1.51	1.40
Released hydrogen amount (1)*	0.58	1.46	1.34
Released hydrogen amount (2)**	0.02	0.05	0.06

\* measured by decreasing pressure from 9.0 to 0.1 MPa at 298 K;

\*\* measured by increasing temperature from 298 to 673 K after the pressure decreased to 0.1 MPa

验证据。从图 4a 所示结果可见, H<sub>2</sub>/MWCNTs 试样的脱附产物几乎不含水汽; 从低温到高温一直有 H<sub>2</sub> 陆续放出, 但由于在开始升温记谱之前, 长达 120 min 的 He 载气吹扫使全部物理吸附 H<sub>2</sub> 及部分弱化学吸附氢已经脱附, 故而在 700 K 以下温度区域 H<sub>2</sub> 脱附峰的强度相当低; 在接着的升温过程中, 在 743 和 853 K 处出现强的 H<sub>2</sub>-MS 峰, 另在 753、848 和 923 K 处出现较强的属于 C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> 烃 (包括 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 的 MS 峰。

以上结果暗示, H<sub>2</sub> 在碳纳米管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; 这一推断也从该试样上观察到可归属于分子态吸附氢 H<sub>2</sub>(a) ( $\nu_{\text{H-H}} = 3\,950\text{ cm}^{-1}$ , Raman) 和解离态吸附氢  $\underline{\text{CH}}_2$  ( $\nu_{\text{C-H(s)}} = 2\,850\text{ cm}^{-1}$ , Raman) 及  $\underline{\text{CH}}_3$  ( $\nu_{\text{C-H(as)}} = 2\,967\text{ cm}^{-1}$ , Raman) 等吸附物种获得佐证<sup>[17-18]</sup>。分子态吸附 H<sub>2</sub>(a) 吸附键能低, 在较低温度下即行脱附。解离吸附氢 H(a) (实际上是  $\underline{\text{CH}}_x$ (a)) 的吸附键能高, 只在足够高的温度下才能脱附; 或偶联成 H<sub>2</sub>, 或与一些较不稳定的碳原子结合成 CH<sub>4</sub>, 或两个比邻  $\underline{\text{CH}}_x$ (a) 物种偶联成 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 等。

图 4b 示出 K<sup>+</sup> 盐 (KNO<sub>3</sub>) 修饰碳纳米管吸氢试样 (H<sub>2</sub>/K<sup>+</sup>-MWCNTs) 的 TPD-MS 谱。该试样的脱附产物不仅含 H<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> 烃 (主要是甲烷、乙烯、乙炔), 也含有相当量的 H<sub>2</sub>O。从低温到高温整个 TPD 过程中一直有 H<sub>2</sub> 陆续放出, 在 578 和 653 K 处出现两个 H<sub>2</sub> 脱附强峰; C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> 烃混合物则直到温度上升到 600 K 以上才开始出现, 在 660 和 683 K 处先后出现一强峰和一肩峰; 较宽的 H<sub>2</sub>O 脱附峰从 353 K 开始, ~413 K 处达到峰顶, 一直延续至 ~773 K 才结束。强的 H<sub>2</sub>O 脱附峰的出现很可能缘于 K<sup>+</sup> 盐对碳纳米管的修饰改变了纯碳纳米管表面原有的疏水性性质即纯碳纳米管表面几乎不吸附氢气中微量的水汽 (图 4a), 而 K<sup>+</sup> 修饰的 MWCNTs 表面因 K<sup>+</sup> 组分极容易与 H<sub>2</sub>O 发生相互作用而变为亲水, 故而在 H<sub>2</sub>/K<sup>+</sup>-MWCNTs 试样上, 可观测到较宽的脱附水峰。

### 2.2.2 H<sub>2</sub>/MWCNTs 和 H<sub>2</sub>/K<sup>+</sup>-MWCNTs 的 TPD-GC

与 TPD-MS 谱稍有不同, 由于在开始升温记谱之前, 待测试样只经历 30 min Ar 气吹扫 GC 基线已达稳定, 较短的吹扫时间使相当一部分弱化学吸附氢并未脱附, 故而在 723 K 以下温度区域仍可记录

图4 吸附 H<sub>2</sub> 的 MWCNTs 基试样的 TPD-MS 谱Fig. 4 TPD-MS spectra of H<sub>2</sub>/MWCNTs (a) and H<sub>2</sub>/K<sup>+</sup>-MWCNTs (b)

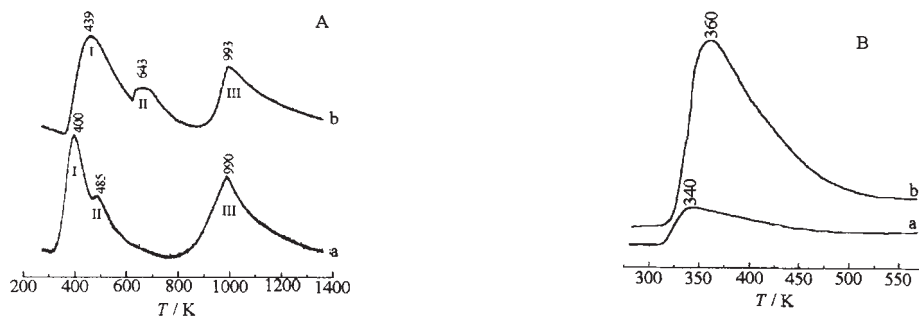
到强度甚高、源于低温脱附物种的 TPD-GC 峰。纯碳纳米管吸氢试样 H<sub>2</sub>/MWCNTs 的 TPD-GC 谱示如图 5A-a。当温度升至 313 K 时开始有气体放出, 第 I 个脱附峰峰温为 400 K, 接着在 485 K 处出现强度甚弱的第 II 个脱附峰(肩峰), 第 III 个脱附峰始于 773 K, 在 990 K 处达到极大。进一步的 GC 分析表明, 723 K 以下的第 I、II 个 TPD 峰的脱附产物几乎全为 H<sub>2</sub>, 而以峰温在 990 K 为中心的第三个 TPD 峰的脱附产物不仅含 H<sub>2</sub>, 也含有一些碳氢小分子产物, 如甲烷、乙烯、乙炔等, 这些与上述该体系的 TPD-MS 测试结果相一致。

H<sub>2</sub>/K<sup>+</sup>-MWCNTs 试样的 TPD-GC 谱示如图 5A-b。该体系的 TPD-GC 谱的谱峰形貌与未经 K<sup>+</sup> 修饰的相应体系 H<sub>2</sub>/MWCNTs 的大致相仿, 但 K<sup>+</sup> 盐修饰的体系谱峰峰形变宽, 位置均略滞后, 相应氢吸附物种的脱附温度有所提高, 暗示吸附氢与 MWCNTs 表面的相互作用有所加强。表 2 示出两吸附体系观测得到的 TPD-GC 峰的相对面积。通过比较可以看出, K<sup>+</sup> 组分对碳纳米管的修饰使峰 I 面积显著增加, 峰 II 面积无明显变化, 峰 III 面积则

明显减小, 说明在 K<sup>+</sup> 修饰的 MWCNTs 上低温吸/脱附物种数量有所增加, 高温吸/脱附物种数量相应下降。参照 TPD-MS 测试结果可以认为, K<sup>+</sup> 修饰体系峰 I 面积的增加不仅源于脱附 H<sub>2</sub>, 在相当程度上也包含微量脱附 H<sub>2</sub>O 的贡献。

为进一步验证水汽对 H<sub>2</sub> 在 K<sup>+</sup>-MWCNTs 上吸附-脱附的影响, 遂用含有微量水汽的 H<sub>2</sub> (99.99%) 代替原先的高纯 H<sub>2</sub> (99.999%) 作吸附-脱附实验。图 5B 的结果表明, K<sup>+</sup> 修饰的体系对微量 H<sub>2</sub>O 汽表现出很强的吸附性能, 其 TPD-GC 峰(峰温为 360 K)的面积大约是未经修饰的纯碳纳米管体系相应谱峰(峰温为 340 K)的 3 倍。鉴于上文的对比研究结果(图 2b 对图 2c)业已表明 K<sup>+</sup> 盐的修饰对 MWCNTs 的储氢性能并无促进作用, 可见图 5B-b (较之图 5B-a) 谱峰面积的显著增加实为吸附 H<sub>2</sub>O 之脱附所贡献。

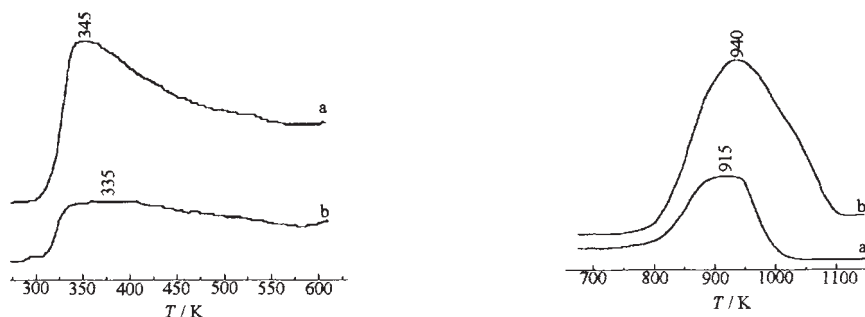
对于同一碳纳米管试样, H<sub>2</sub> 吸附温度不同, 所得 TPD 谱有相当差别。图 6 的结果(谱图分两段示出, 273~623 K 区纵坐标作了适当放大, 以利于弱峰的分辨)显示, 常温(298 K)下吸附 H<sub>2</sub> 的试样其低

图5 吸附 H<sub>2</sub> 的 MWCNTs 基试样的 TPD-GC 谱Fig. 5 TPD-GC spectra of H<sub>2</sub>

H<sub>2</sub> purity: A) 99.999%, B) 99.99% (involving a trace amount of moisture); adsorbed on a) MWCNTs, b) K<sup>+</sup>-MWCNTs

表2 H<sub>2</sub>/MWCNTs 和 H<sub>2</sub>/K<sup>+</sup>-MWCNTs 体系 TPD 峰的相对面积Table 2 Relative area of TPD peaks observed on H<sub>2</sub>/MWCNTs and H<sub>2</sub>/K<sup>+</sup>-MWCNTs systems

TPD peak observed	H <sub>2</sub> /MWCNTs		H <sub>2</sub> /K <sup>+</sup> -MWCNTs	
	Peak-temperature (K)	Relative area	Peak-temperature (K)	Relative area
I	400	70	439	100
II	485	34	643	35
II	990	99	993	76

图6 不同氢吸附温度的 H<sub>2</sub>/MWCNTs 试样的 TPD-GC 谱图Fig. 6 TPD-GC spectra of H<sub>2</sub>/MWCNTs samples with H<sub>2</sub> adsorbed at different temperatures

a) 298 K, b) 973 K

温脱附峰强度相对较高, 高温峰强度较低(图 6a); 而高温(973 K)下吸附 H<sub>2</sub> 的试样情形恰恰相反, 低温峰强度较低, 高温峰强度反而高得多(图 6b). 这一现象很可能缘于不同温度下 H<sub>2</sub> 吸附生成吸附氢物种的相对浓度有所差别. 常温下 H<sub>2</sub> 的吸附主要是物理吸附及非解离化学吸附, 解离式化学吸附氢的数量相对较少; 而在高温(973 K)下 H<sub>2</sub> 的解离式化学吸附在较大程度上可以发生, 非解离吸附氢在总氢吸附量中所占份额相应下降. 由于非解离吸附氢 H<sub>2</sub>(a)在低温下就能脱附, 而解离吸附氢 H(a)脱附所需温度要高得多, 因此就表现为, 在图 6a 中低温峰面积较大, 高温峰面积较小(大部分 H<sub>2</sub> 的吸附属非解离吸附即弱化学吸附); 而在图 6b 中低温峰面积变小, 高温峰面积相应大为增加(表明大部分 H<sub>2</sub> 的吸附属解离式吸附即强化学吸附).

### 3 结论

1) 在经纯化的 MWCNTs 上, 室温、9.0 MPa 实验条件下氢的储存容量可达 1.51%; 当体系在常温下卸至常压时, 其所吸附氢的 ~97% (基本上为物理吸附 H<sub>2</sub>) 即已释放出来, 剩余 ~3% 的吸附氢 (主要是化学吸附氢) 在随后的加热升温脱附过程中也陆续释放出来; 由高压容积法测得氢吸附总量与由排

水法测得吸附氢物种脱附总氢量基本一致, 表明绝大部分 (~99%) 氢的吸附/脱附是可逆的.

2) H<sub>2</sub> 在 MWCNTs 基材料的吸附兼具非解离 (即分子态) 和解离 (即原子态) 两种形式; H<sub>2</sub>/MWCNTs 体系的低温 (≤ 723 K) 脱附产物几乎全为氢气; 高温 (≥ 773 K) 脱附产物不仅含 H<sub>2</sub>, 也含有 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 等 C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> 烃混合物.

3) K<sup>+</sup> 盐对 MWCNTs 的修饰对增加其储氢容量并无促进效应, 但吸附 H<sub>2</sub> 使 MWCNTs 表面的相互作用有所加强, 表现为相应 H<sub>2</sub> 吸附物种的脱附温度有所提高; K<sup>+</sup> 盐对碳纳米管的修饰改变了纯碳纳米管表面原有的疏水性质, 使其对吸附气氛中微量水汽的存在变得极为敏感; H<sub>2</sub> 在 K<sup>+</sup>-MWCNTs 上吸附试样的脱附产物除含主体量的 H<sub>2</sub> 及少量 C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> 烃外, 还含有一定量的水汽; 后者在脱附产物中含量的多寡与作为吸附质的 H<sub>2</sub> 气源水汽含量高低密切相关.

### References

- 1 Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, Kiang C H, Bethune D S, Heben M J. *Nature*, **1997**, **386**: 377
- 2 Chambers A, Park C, Baker R T K, Rodriguez N M. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**: 4253
- 3 Fan Y Y, Liao B, Liu M, Wei Y L, Lu M Q, Cheng H M.

- Carbon, **1999**, **37**: 1649
- 4 Dillon A C, Heben M J. *Appl. Phys. A*, **2001**, **72**: 133
- 5 Chen P, Wu X, Lin J, Tan K L. *Science*, **1999**, **285**: 91
- 6 Ahn C C, Ye Y, Ratnakumar B V, Witham C, Bowman R C Jr, Fultz B. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **73**: 3378
- 7 Wang Q, Johnson J K. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**: 577
- 8 Wu X B, Chen P, Lin J, Tan K L. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2000**, **25**: 262
- 9 Tibbetts G G, Meisner G P, Olk C H. *Carbon*, **2001**, **39**: 2291
- 10 Strobel R, Jorissen L, Schlier T, Trapp V, Schulz W, Bohmhammel K, Wolf G, Garche J. *J. Power Sci.*, **1999**, **84**: 221
- 11 Yang R T. *Carbon*, **2000**, **38**: 623
- 12 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
- 13 Chen P, Zhang H B, Lin G D, Hong Q, Tsai K R. *Carbon*, **1997**, **35**: 1495
- 14 Chen P, Zhang HB, Lin GD, Tsai KR. Chinese Patent, ZL 96 1 10252. 7, 2000 [陈萍, 张鸿斌, 林国栋, 蔡启瑞. 中国发明专利, ZL 96 1 10252. 7, 2000]
- 15 Chen P, Zhang HB, Lin GD, Tsai KR. *Chem. J. Chinese Univ.*, **1998**, **19**(5): 765 [陈萍, 张鸿斌, 林国栋, 蔡启瑞. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1998**, **19**(5): 765]
- 16 Zhang Y, Zhang H B, Lin G D, Chen P, Yuan Y Z, Tsai K R. *Appl. Catal. A: General*, **1999**, **187**: 213
- 17 Zhou ZH, Lin GD, Chen T, Liao YY, Zhang HB. *J. Xiamen University (Nat. Sci. Ed.)*, **2001**, **40**(1), 34 [周振华, 林国栋, 陈铜, 廖远琰, 张鸿斌. 厦门大学学报 (自然科学版) (*Xiamen Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)*), **2001**, **40**(1): 34]
- 18 Zhang HB, Zhou ZH, Dong X, Lin GD, Chen T, Liao YY. *Chinese J. Light Scattering*, **2001**, **13**(4): 210 [张鸿斌, 周振华, 董鑫, 林国栋, 陈铜, 廖远琰. 光散射学报 (*Guang Sanshe Xuebao*), **2001**, **13**(4): 210]

## Characteristics of Adsorption and Desorption of Hydrogen on Multi-walled Carbon Nanotubes\*

Zhou Zhen-Hua Wu Xiao-Man Wang Yi Lin Guo-Dong Zhang Hong-Bin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry for the Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Storage capacities of H<sub>2</sub> in a kind of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and its corresponding system modified with K<sup>+</sup> salt were measured using volumetric method, and characteristics of adsorption and desorption of hydrogen on MWCNTs were studied by means of temperature-programmed desorption (TPD) method. The results showed that the storage capacities of H<sub>2</sub> in the purified MWCNTs could reach 1.51% (mass fraction) under condition of room temperature and 9.0 MPa, with adsorption of ~99% of the H<sub>2</sub> being reversible. A comparative study indicated that the modification of the K<sup>+</sup> salt to the MWCNTs did not improve its storage capacity of hydrogen, but led to elevating of desorption temperature of adsorbed hydrogen H<sub>2</sub>(a) to a certain extent; in addition, the K<sup>+</sup> modification resulted also in changing of surface property of the MWCNTs from original hydrophobicity to hydrophilicity. The products desorbed on H<sub>2</sub>/MWCNTs involved exclusively H<sub>2</sub> at  $T \leq 723$  K, and main part of H<sub>2</sub> and small amount of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> at  $T \geq 773$  K; whereas on H<sub>2</sub>/K<sup>+</sup>-MWCNTs, H<sub>2</sub>O was also involved in the desorbed products, in addition to H<sub>2</sub> and small amount of C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>-hydrocarbons. The adsorption of H<sub>2</sub> on the MWCNTs-based materials is in the two models: associative (molecular state) and dissociative (atomic state).

**Keywords:** Multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs-based H<sub>2</sub>-storage material, Adsorption-desorption characteristics of H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-TPD

Received: December 19, 2001; Revised: February 28, 2002. Correspondent: Zhang Hong-Bin (E-mail: hbzhang@xmu.edu.cn).

\* The Project Supported by NSFC(50072021), Education-Ministerial Science Foundation(99069) and NSF of Fujian Province (2001H017)