

# 多壁碳纳米管的球磨处理对其吸附储氢性能的影响

姚运金, 张素平, 颜涌捷

(华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

**摘要:** 研究了球磨改性对多壁碳纳米管储氢性能的影响, 球磨处理前后的碳纳米管微观结构采用 TEM 和 XRD 进行表征. 结果发现, 球磨处理能使碳纳米管长度变短, 管端口打开, 缺陷增多, 表面积增大, 球磨处理 12 h 的碳纳米管的吸附量从未球磨的 1.60%( $\omega$ )提高到 2.55%( $\omega$ ), 表明球磨改性能明显提高碳纳米管的吸附量.

**关键词:** 多壁碳纳米管; 吸附储氢; 化学气相沉积法; 球磨

**中图分类号:** TK519 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)05-0837-04

## 1 前言

氢能是一种清洁可再生能源, 其独特的优势日益引起人们的注意. 氢能的利用包括氢的生产、储存、运输以及应用等几个方面, 其中氢的储存是较为关键的一个环节. 目前用于车用氢气的储存方法有: (1) 氢气压缩储存和液化储存; (2) 不可逆的化学载体储存(如甲醇和氨); (3) 可逆的金属氢化物储存; (4) 氢气在固体表面的吸附储存<sup>[1]</sup>. 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、成本低等优点, 越来越引起各国学者的关注, 并成为该领域的研究热点<sup>[2,3]</sup>. 近年来, 关于碳纳米管储氢方面的论文已不断发表<sup>[4]</sup>, 不同研究的实验结果相差很大, 理论与实验研究结果不吻合. 但研究表明, 通过对碳纳米管的提纯和结构的改进, 能明显改善其吸附性能, 其中机械球磨是一种很好的改变碳纳米管结构的处理方法. Pierard 等<sup>[5]</sup>得出通过球磨能够得到长度较短的碳纳米管结构, 并能使端口打开; 李弘波等<sup>[6]</sup>研究发现, 在空气中球磨 24 h 的碳管吸氢量从未球磨时的 0.29%( $\omega$ )提高到 1.81%( $\omega$ ).

本工作研究了不同球磨时间对多壁碳纳米管储氢性能的影响, 结果与以前的数据<sup>[5,6]</sup>有很大的不同, 因此有必要对碳纳米管的储氢性能进一步研究. 球磨能打断碳纳米管, 使其长度变小, 并使其开口, 产生更多的拓扑缺陷. 讨论了碳纳米管吸附机制.

## 2 实验

### 2.1 碳纳米管的制备与纯化

实验中的碳纳米管样品是采用化学沉积法自行研

制的<sup>[7]</sup>. 其过程是: 采用溶胶-凝胶法制备出 Fe/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 将粉末状催化剂平铺在石英舟上, 放于管式炉的恒温区中, 在氮气气氛下(流量为 500 mL/min)升温到 400 °C, 通入氢气以还原催化剂, 流量为 100 mL/min, 还原时间为 30 min. 升温到 600 °C, 通入乙炔, 流量为 50 mL/min, 反应 1 h, 最后在氮气气氛下冷却. 由于粗产物中含有较多的杂质, 要进行纯化处理. 首先用浓硝酸(AR 级)和氢氟酸(AR 级)进行纯化反应, 然后用去离子水充分洗涤并过滤烘干. 纯化后的样品用 I 表示.

### 2.2 球磨工艺

对纯化后的样品进行球磨改性处理. 将碳纳米管样品装入 QM-BP 型行星式球磨机的 50 mL 真空球磨罐中, 球磨罐材质为玛瑙,  $\Phi 6$  mm, 转速为 300 r/min, 球磨时间分别为 6, 12 和 24 h, 球磨后的碳纳米管样品分别用 II, III, IV 表示.

### 2.3 碳纳米管的储氢方法

碳纳米管储氢采用容量法<sup>[8,9]</sup>测量, 所用装置(与 Sieverts 装置相似)如图 1 所示. 该装置由样品池、储气室、气源、真空系统、压力传感系统及连接管线、阀门等组成. 使用高纯氢气为氢源(纯度 99.999%), 充氢压力高于 13 MPa, 连接管线采用  $\Phi 3$  mm 的高压不锈钢管, 壁厚 0.75 mm. 吸附反应在超级恒温水浴中进行.

根据体系压力变化值、系统的标定体积和样品质量, 按下式计算碳纳米管的质量储氢容量  $\eta$ :

$$\eta = \frac{2\Delta pV}{2\Delta pV + ZMRT} \times 100\%, \quad (1)$$

式中  $\Delta p$  为系统压降(atm),  $V$  为系统体积(L),  $Z$  为氢气压缩系数(10 MPa 下为 1.0607),  $M$  为样品质量(g),  $R$  为普适气体常数[0.082 atm·L/(mol·K)],  $T$  为实验温度(K).

收稿日期: 2005-10-31, 修回日期: 2006-01-05

基金项目: 上海市科委纳米专项基金资助项目(编号: 0352nm087)

作者简介: 姚运金(1976-), 男, 安徽省滁州市人, 博士研究生, 研究方向: 碳纳米材料制备及储氢技术, E-mail: yaoyunjin@hotmail.com; 颜涌捷, 通讯联系人.

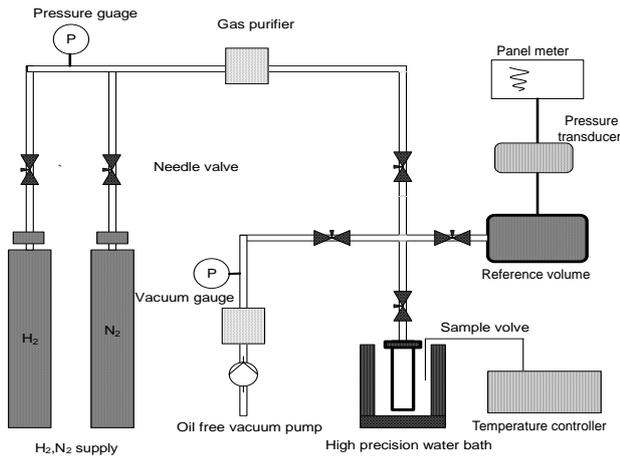


图1 测量碳纳米管储氢的实验装置示意图

Fig.1 Schematic representation of the apparatus used for the measurement of hydrogen uptake in MWNTs

针对容量法测量储氢量时存在的误差,采用以下方法避免或消除:

(1) 泄漏. 采用容量法测量储氢必须保证整个系统具有很好的气密性,因此每次实验前要进行检漏实验,保持系统压力 13 MPa,测得每天的泄漏率[(压力降/原始压力) $\times 100\%$ ]小于 0.05%时,即认为没有泄漏.

(2) 储氢平衡过程中室温的变化. 在 10 MPa 和 27  $^{\circ}\text{C}$  条件下,每降低 1  $^{\circ}\text{C}$  就会引起 0.033 MPa 左右的压力降. 如果将其算作碳纳米管的储氢量,对 100 mL 的样品池,就相当于每 0.1 g 样品有约 2.5% 的储氢量. 而一般情况下室温变化可达 2  $^{\circ}\text{C}$  或更大,因此实验中采用的恒温水浴控制温度精度为  $\pm 0.02$   $^{\circ}\text{C}$ .

(3) 高压氢气向真空样品池充压的过程中会引起样品池温度的升高,需要一定的时间才能恢复至室温,在恢复至室温的过程中压力也会相应下降. 因此,在充压的过程中尽量放慢进行操作.

(4) 容量压差法计算储氢量,样品量越小,则误差越大,故样品量最好在 1 g 以上. 实验采用的碳纳米管样品量多于 1 g.

(5) 碳纳米管在空气中极易吸附水蒸汽等气体,因此在吸附反应前在 400  $^{\circ}\text{C}$  下抽真空加热处理 5 h,除去吸附的杂质,并使碳纳米管活化.

(6) 为了能准确测量和计算样品的储氢量,要准确测出系统体积(样品池体积减去样品体积).

## 2.4 碳纳米管的表征

用透射电子显微镜(JEOL, JEM-1200EX11)观察球磨处理前后碳纳米管微观结构,用 X 射线衍射仪(日本 Rigaku D/max 2250 VB/PC)表征碳纳米管的晶体结构.

## 3 结果与讨论

### 3.1 球磨处理的碳纳米管

图 2 是碳纳米管样品分别进行球磨 0, 6, 12 和 24 h 的透射电子显微镜照片. 从图 2(a)可以看出,球磨前碳纳米管形貌为杂乱无序的纤维状,具有中空的管状结构,表面光滑,大部分碳纳米管的石墨化程度较好,但曲率较大,且相互缠绕,形成微米管团簇,碳纳米管的长度约 50  $\mu\text{m}$ ,在单张 TEM 图上很难测出,大部分碳纳米管的端口已经打开,但部分端口还有催化剂颗粒. 球磨后[图 2(c)~(f)]与未球磨相比,碳纳米管被截断,长度明显变短,基本上在几十到几百纳米,在单个 TEM 图上就可以测出,碳纳米管的长度随着球磨时间延长有明显减小的趋势. 碳纳米管不再缠绕在一起,而是比较分散,管两端都已打开,产生了大量的拓扑缺陷. 在图 2(f)中除了有碳纳米管外,还发现了大量的纳米级的碳颗粒. 一般情况下,碳纳米管中有缺陷的地方石墨层的结合不牢固,当受到冲击和摩擦时,很可能首先出现断裂<sup>[10]</sup>. 随着球磨的继续,断裂的石墨层越来越多,裂口也越来越大,最后导致整个碳纳米管断裂. 随着球磨时间的延长,碳纳米管受到磨球的冲击和摩擦增多,造成的缺陷也越来越多,表面积也增大,这将有利于碳纳米管的吸附储氢.

图 3 是碳纳米管球磨前和球磨 12 h 后的 X 射线晶体衍射谱图. 从图可以看出,球磨前后  $d_{002}$  峰的位置、形状和大小一致,其  $d_{002}$  值都是 3.41. 这表明 2 种样品的石墨化程度基本相同,球磨处理并没有改变碳纳米管的整体结构,球磨产生的断裂只是局部性的. 这与 TEM 观察的结果一致.

### 3.2 球磨处理前后的储氢量

图 4 是在 30  $^{\circ}\text{C}$  及 10 MPa 条件下球磨不同时间的碳纳米管样品的储氢量随时间的变化曲线. 从图可以看出,碳纳米管储氢速度较快,在很短的时间内达到饱和,达到饱和的时间各不相同,但都集中在 100~150 min 左右,不像金属储氢材料那样必须经过多次循环吸附才能达到饱和. 初期快速吸氢是碳纳米管外表面物理吸附的表现,随着吸氢过程的继续,氢分子扩散到管间空隙,进而沿着表面沟槽、缺陷和管端开口等部位扩散到碳纳米管深处. 从图还可以看出,碳纳米管的储氢量随着时间的增加而增加,样品 I, II, III 和 IV 的最大吸附量分别为 1.6%, 2.1%, 2.55% 和 1.75%,这表明随着球磨时间的延长,碳纳米管储氢量先增加后减小.

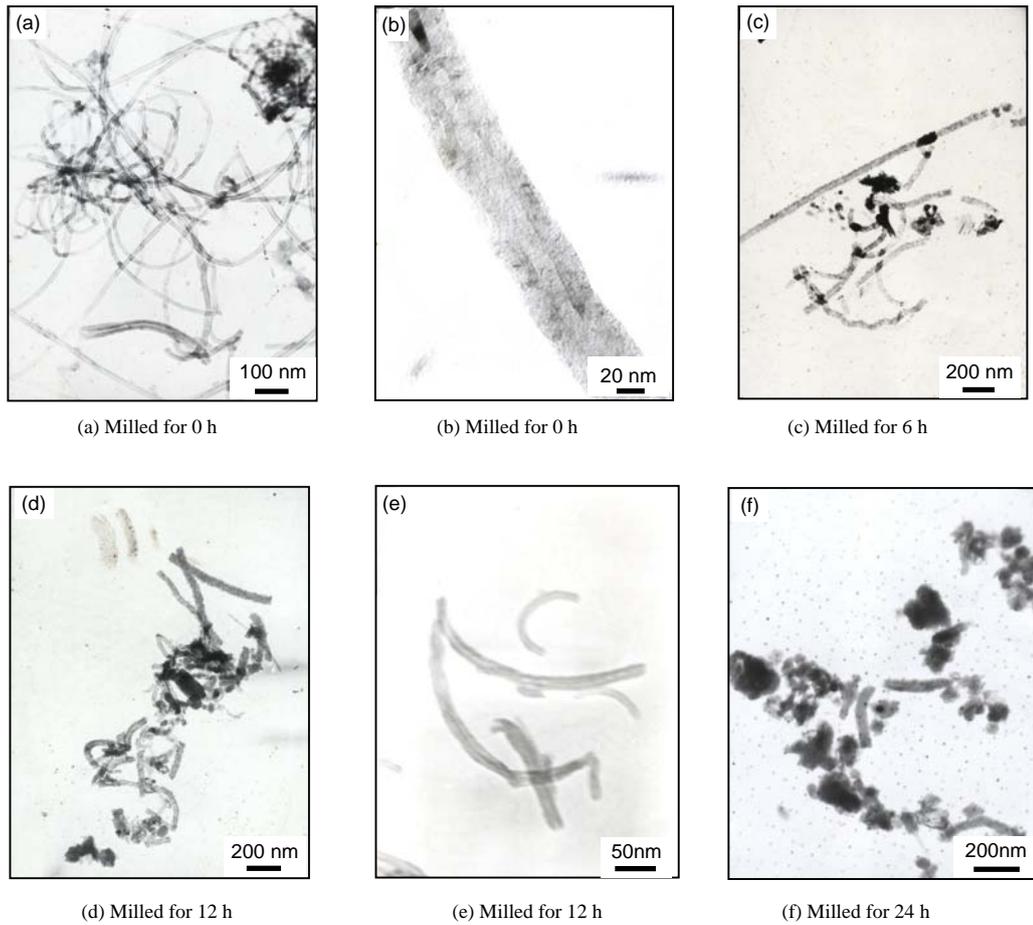


图 2 不同球磨时间下的碳纳米管的 TEM 照片  
Fig.2 TEM images of the carbon nanotubes before and after milling

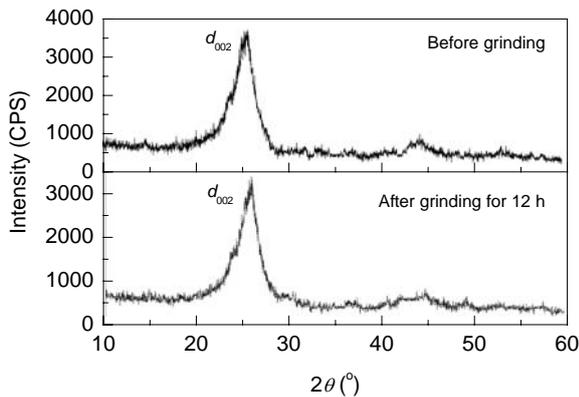


图 3 碳纳米管球磨前后的 XRD 谱图  
Fig.3 XRD patterns of carbon nanotubes before and after grinding

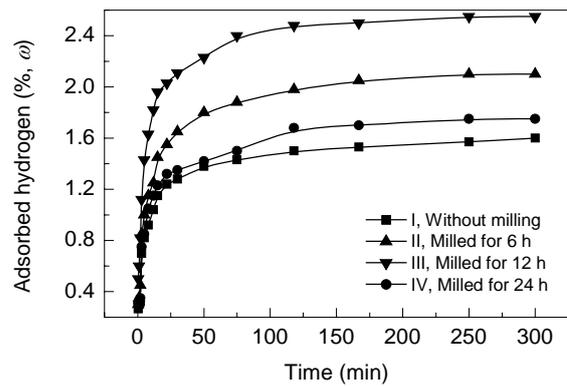


图 4 球磨前后碳纳米管储氢容量与时间的关系  
Fig.4 Amount of hydrogen adsorbed by the raw and ball-milled CNTs samples as a function of adsorption time

碳纳米管可看作是石墨烯片层卷积而成的无缝中空管，产生一些带有斜口形状的层板，层间距为 0.337 nm，而氢分子的动力学直径为 0.289 nm，所以碳纳米管能用来吸附氢气<sup>[10]</sup>。与单壁碳纳米管相比，多壁碳纳

米管一般不成束，除了具有最基本的纳米尺度的开口中空管腔(0.4~5 nm)外，还具有更多的堆积孔结构，这将引发更为强烈的毛细凝聚<sup>[11]</sup>。在本实验中，球磨处理前的样品 I 部分端口还没有被打开，碳纳米管的长度很长，

这些都不利于氢分子向碳纳米管表面扩散,导致其储氢量较低.而球磨处理后的碳纳米管端口都已经打开,同时有较多的扭曲和断裂,导致有较多的缺陷,大大增加了碳纳米管的表面积,氢分子进入碳纳米管的通道更为通畅,有利于氢分子向碳纳米管表面的扩散,导致其储氢量较高<sup>[12]</sup>.样品 II, III 和 IV 随着球磨时间的延长,碳纳米管受到的磨球冲击和摩擦增多,一方面导致碳纳米管的长度变得更短,产生更多的缺陷,有利于碳纳米管的吸附,另一方面,球磨时间延长,产生了更多的含碳颗粒,这又不利于氢的吸附,这就是随着球磨时间延长,碳纳米管的储氢量先增大后减小的原因.球磨 24 h 的样品中虽然存有一定量的碳纳米颗粒,但仍然有较高的吸附性能,这是因为形成碳颗粒的石墨层也存在大量缺陷,其内部中心孔径也比一般的碳纳米管大,因此碳颗粒也具有一定的储氢能力.与 Liu 等<sup>[13]</sup>制备的碳纳米管相比,样品的饱和和吸附量有一定的差异,可能是因为采用的制备方法和纯化方法不同,导致制备出的碳纳米管样品结构不同所致.本实验碳纳米管的最大储氢量为 2.55%,与美国能源部(DOE)提出的目标<sup>[1]</sup>,即重量储氢容量不低于 6.5%和体积容量不低于 62 kg/m<sup>3</sup>还有一定的差距,需要对材料进一步处理以提高储氢量.

## 4 结论

(1) 随着球磨时间的延长,碳纳米管的长度逐渐变短,产生的缺陷也越来越多,碳纳米管表面积也逐渐增大,这些将有利于碳纳米管吸附储氢.

(2) 碳纳米管的储氢量随着时间的增加而增加,球磨时间分别为 0, 6, 12 和 24 h 的样品的最大吸附量分别为 1.6%, 2.1%, 2.55% 和 1.75%,这表明随着球磨时间的延长,碳纳米管储氢量先增大后减小,最佳球磨时间使碳纳米管的储氢量达到最大值.

(3) 本实验碳纳米管样品的最大储氢量为 2.55%,与美国能源部(DOE)提出的标准还有一定的差距,有待于进一步的研究.

## 参考文献:

- [1] Conte M, Prossini P P, Passerini S. Overview of Energy/Hydrogen Storage: State-of-the-art of the Technologies and Prospects for Nanomaterials [J]. Mater. Sci. Eng. B, 2004, 108: 2-8.
- [2] Darkrima F L, Malbrunota P, Tartagliab G P. Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2002, 27: 193-202.
- [3] Cheng H M, Yang Q H, Liu C. Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes [J]. Carbon, 2001, 39: 1447-1454.
- [4] Michael H, Marion B, Miroslav H, et al. Are Carbon Nanostructures an Efficient Hydrogen Storage Medium [J]. J. Alloys Compd., 2003, 356/357: 433-437.
- [5] Pierard N, Fonseca A, Konya Z, et al. Production of Short Carbon Nanotubes with Open Tips by Ball Milling [J]. Chem. Phys. Lett., 2001, 335: 1-8.
- [6] 李弘波, 陈长聘, 王新华. 氩气、氢气和空气中球磨改性的多壁碳纳米管的吸氢性能 [J]. 太阳能学报, 2004, 25(5): 571-575.
- [7] 姚运金, 张素平, 颜涌捷. 温度对 CVD 法制备多壁碳纳米管的影响 [J]. 功能材料, 2005, 36(6): 900-902.
- [8] Angela L, Yang R T. Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes: Residual Metal Content and Pretreatment Temperature [J]. AIChE J., 2003, 49(6): 1556-1568.
- [9] Chambers A, Park C, Baker R T K, et al. Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers [J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102(22): 4253-4256.
- [10] Popov V N. Carbon Nanotubes: Properties and Application [J]. Mater. Sci. Eng., R, 2004, 43: 61-102.
- [11] Hou P X, Yang Q H, Bai S, et al. Bulk Storage Capacity of Hydrogen in Purified Multi-walled Carbon Nanotubes [J]. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 963-966.
- [12] 刘英, 张孝彬, 涂江平. 碳纳米管的球磨处理及其对储氢性能的影响 [J]. 太阳能学报, 2003, 24(1): 116-120.
- [13] Liu F, Zhang X B, Cheng J P, et al. Preparation of Short Carbon Nanotubes by Mechanical Ball Milling and Their Hydrogen Adsorption Behavior [J]. Carbon, 2003, 41: 2527-2532.

## Ball Milling Process and Its Effect on Hydrogen Adsorption Storage of MWNTS

YAO Yun-jin, ZHANG Su-ping, YAN Yong-jie

(School of Resource and Environment Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The effect of mechanical ball milling with different time on the hydrogen adsorption behavior of the multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) was studied. The microstructure characteristics of MWNTs before and after ball milling were examined by transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that ball milling could break MWNTs, shorten their length, open the tips of the tubes, and increased their surface defects and specific surface area at the same time. After ball milling for 12 h, the hydrogen storage capacity of MWNTs increased from 1.60% to 2.55%. The enhancement of hydrogen adsorption might result from the increase of defects and surface area of the MWNTs caused by ball milling.

**Key words:** MWNTs; hydrogen adsorption storage; chemical vapor deposition; ball milling