

单壁纳米碳管的制备及其储氢特性

刘 畅 成会明

(金属研究所 沈阳 110015)

摘要 单壁纳米碳管是近年来材料科学以及凝聚态物理研究的前沿和热点。本研究提出一种有效制备单壁纳米碳管的半连续氢电弧法,实现了高纯度单壁纳米碳管的大量制备。在室温及中等压力下测定了氢电弧法制备单壁纳米碳管的储氢容量。初步研究结果表明: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,合成,储氢

纳米碳管是 90 年代初发现的碳素家族新成员,它可以看作是二维的石墨烯片层卷积的结果,其理想结构是由六边形碳原子网格围成的无缝、中空管体,两端通常由半球形的大富勒烯分子罩住,直径在零点几纳米到几十纳米,长度则为几到几百个微米。根据管壁碳原子层数的不同,可将其分为多壁纳米碳管(管壁由 2 到数十个碳原子层组成)和单壁纳米碳管(管壁由单层碳原子组成)。

纳米碳管自 1991 年发现以来^[1],一直是碳素界以及凝聚态物理研究的前沿和热点。由于其具有介观尺度及奇异的理化性能而被认为极具理论研究价值,从实际应用的角度看,纳米碳管直接与纳米技术相关联,也倍受人们关注。单壁纳米碳管是纳米碳管的一种极限状态,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,可望在结构增强材料、纳米电子器件、场发射材料等众多领域得到广泛的应用。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质的储气材料。

制备技术是单壁纳米碳管研究中一个关键的环节,高纯度单壁纳米碳管的大量制备是对其进行结构表征、性能测试以及进一步应用研究的前提和基础。目前“大量(large scale)”制备单壁纳米碳管的方法主要有三种,即:电弧法^[2]、激光蒸发法^[3]和碳氢化合物的催化分解法^[4]。然而,单壁纳米碳管的“大量”制备只是相对而言,总体看来其产量和纯度都还比较低。以在国际上最具影响力的美国 Rice 大学斯莫利(Smalley)小组发明的激光蒸发法为例,日产量也仅为数克的水平。这在很大程度上不利于单壁纳米碳管宏观性能研究的深入进行。

在院创新基金的资助下,我们研究开发出一种可以半连续、大量制备单壁纳米碳管的等离子氢电弧法^[5,6]。该方法具有如下特点:

(1) 在大直径阳极圆盘中填充混合均匀的反应物,可以有效地克服传统电弧法制备单壁纳米碳管时,反应物数量有限而且均匀性较差的缺点,有利于单壁纳米碳管的大量制备。

(2) 阴极棒与阳极圆盘上表面成斜角而不是垂直相对, 这样在电弧吹力的作用下, 可在反应室内形成一股等离子流, 及时将反应生成的单壁纳米碳管携带出高温反应区, 避免在传统电弧法中可能出现的产物烧结现象。同时保持反应区内产物浓度较低也有利于碳管的持续生成。

(3) 阴极与阳极的位置均可调整, 当部分原料反应完毕后可通过调整电极位置, 利用其它区域的原料继续单壁纳米碳管的合成, 基本实现了制备过程的半连续化。

我们还进行了其它改进, 如用氢气取代氦气作为缓冲气体, 有效地提高了产物的纯度; 添加某种含硫生长促进剂使产物的生成量大大提高。产物的宏观形貌表现为大片的膜状物、网状物以及长达 10 厘米的绳状物, 说明生成单壁纳米碳管的长度较大。扫描电镜和透射电镜观察表明: 产物主要由均匀分布、相互缠绕的单壁纳米碳管束组成, 无定形炭等杂质的含量很少。所得绳状物由定向性良好、排列紧密的单壁纳米碳管束构成, 激光拉曼光谱分析结果(图 1)表明: 产物中含有较高纯度的单壁纳米碳管, 而且碳管的平均直径较大。采用等离子氢电弧法制备单壁纳米碳管, 产量可达每小时 1 克以上, 高于其它单壁纳米碳管的制备方法。大量高纯度单壁纳米碳管的获得为进一步的储氢性能研究奠定了基础。

随着化石能源的大量消耗, 储备逐渐减少,

寻找新型的替代能源已势在必行。氢在自然界的储量丰富, 更具有燃烧后不污染环境的优点, 因而被认为是新型能源的理想候选者。利用氢能的关键技术环节是氢的存储和输运, 而现有的储氢技术尚无法满足实际应用的要求。初步研究表明, 单壁纳米碳管是一种很有前途的储氢材料^[7]。但在已进行的纳米碳管储氢研究工作中, 采用的储氢样品或者纯度较低(0.1—0.2 wt. %) 或者数量很少(仅几毫克), 为了更全面、准确地把握纳米碳管的储氢特性, 亟需在宏观量度上研究其储氢能力和特性。

我们采用宏观数量的样品, 在室温及中等压力下, 测定了用氢电弧法制备的单壁纳米碳管的质量储氢容量。所用储氢装置由样品室、储气室、气源、真空系统、压力传感系统、微机处理系统及联接管线、阀门等组成。将储氢样品约 500 毫克准确称重后置入样品室内; 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 10 兆帕、纯度为 99.999% 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容量。经过初步预处理样品的初次储氢容量可达 4.2 wt. % (图 2)。循环储氢性能测试结果表明: 在前 4 次循环中样品的储氢容量基本保持不变, 8 次循环实验后样品的储氢容量降至初始值的 76%; 循环过程中样品储氢量变化平缓, 无剧烈的跳跃式增减。

利用氢电弧法制备单壁纳米碳管的优异成型性能, 我们还获得了较高的体积储氢容量。单壁纳米碳管的放氢特性研究表明: 常温常压下氢的释放量为储存氢气量的 70%—90%, 尚未放出的氢可能与碳管形成了化学吸附, 脱附时需要克服更高的能量势垒。孔结构分析结果表明: 氢电弧法制备的单壁纳米碳管具有较大的比表面积和丰富的微孔结构; 储氢实验后, 样品中微孔的孔径分布及孔容有所改变, 这可能与 H_2 在纳米碳管微孔中的吸附有关。纳米碳管具有独特的孔隙结构, 初步推测氢分子在纳米碳管的中空管道及碳管束间隙中的吸附是其储

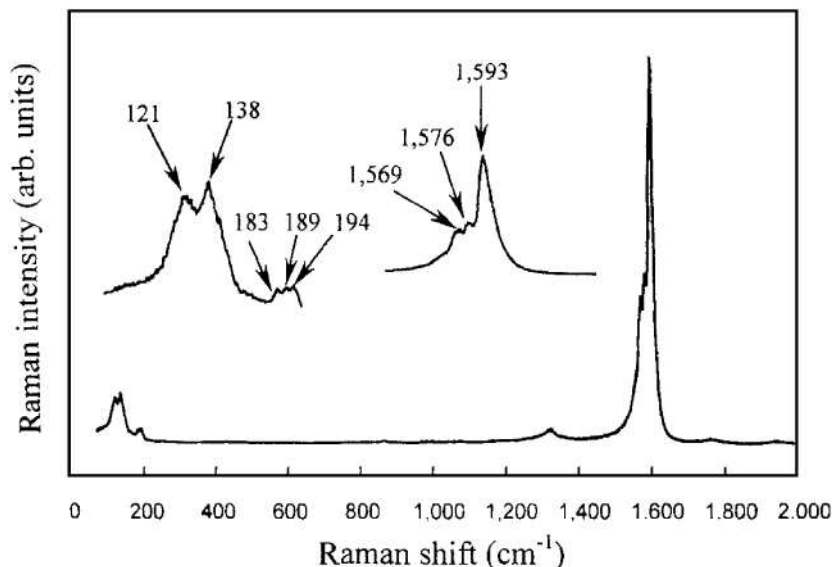


图 1 氢电弧法制备的单壁纳米碳管的激光拉曼光谱

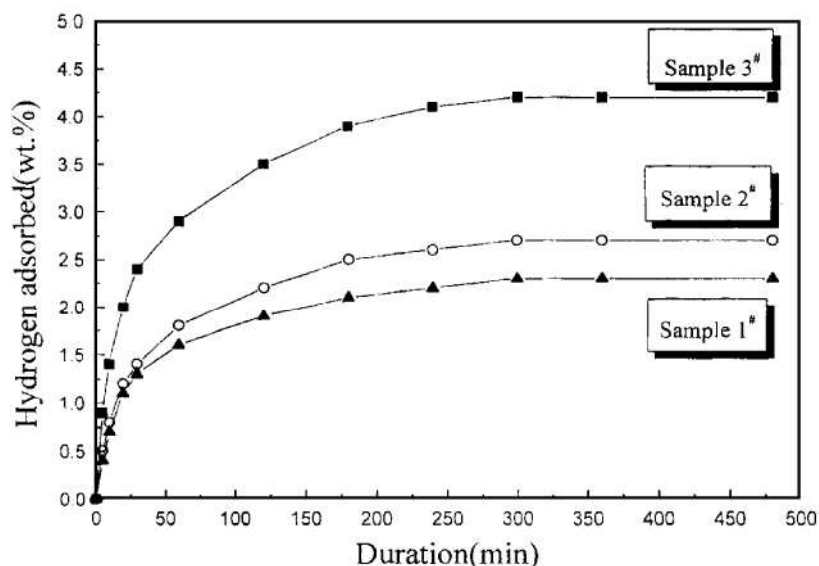


图2 单壁纳米碳管的储氢容量与储氢时间的关系曲线

氢的主要机制。而储氢前处理和单壁纳米碳管束的晶格结构,包括碳管的直径、间距、排列方式等,是影响单壁纳米碳管储氢容量的关键因素。

上述研究结果表明,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。由于我们采用储氢样品量大,而且吸氢在常温下进行,更接近实用条件,因而倍受关注。题为“Hydrogen Storage in Single-walled Carbon Nanotubes at Room Temperature”的研究论文于1999年11月在*Science*发表后,美国*Chemical & Engineering News*(《化学与工程新闻》)发表评价文章称“该研究成果更为合理和令人信服”;日本《产业新闻》以“储氢性能优异的碳素材料”为题做了报道;GM/Opel公司全球动力替换推进中心的Hassenaur博士评价称:“纵观近几年关于纳米碳管储氢的研究报道,没有哪一篇如此全面:从制备到预处理、储氢过程及理论分析,因而也更为可信。”“储氢纳米碳管研究”则被评为“1999年度中国十大科技进展”第二项。截至2000年6月,我们于1999年11月发表在*Science*的文章,已在*Physics World*、*J. Chem. Phys.*、*J. Mater. Chem.*等杂志中先后被引用5次。其中W. A. deHeer在*Physics World*撰文称:“关于单壁纳米碳管的储氢研究已取得了令人信服的结果,如沈阳中国科学院金属所的科

学家们报道,在中等压力下大约两个碳原子可以吸附一个氢原子,而且被吸附的绝大部分氢可在常温常压下放出。”到目前为止,已有多家国内外企业、科研单位等提出了合作意向,并有部分合作已付诸实施。为确保自主知识产权,我们就主要研究成果分别申请了国内及国际专利。

在院创新基金的支持下,我们在单壁纳米碳管的制备及储氢性能研究方面取得了一些初步成果,并得到了国内、国际同行的好评。然而国内外相关研究毕竟才起步两三年,还有诸如循环特性、储放氢热力学和动力学行为等许多方面的研究尚欠成熟,对如何进一步提高其质量储氢容量和体积储氢容量、储放氢机理等问题也需要进行深入细致的研究。我们正在为此而努力。

参考文献

- 1 Iijima S. Helical microtubules of graphite carbon. *Nature*, 1991, 354: 56–58.
- 2 Journet C, Master W K, Bernier P *et al.* Large scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric arc technique. *Nature*, 1997, 388: 756–758.
- 3 Thess A, Lee R, Nikolaev P *et al.* Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 1996, 273: 483–487.
- 4 Cheng H M, Li F, Su G *et al.* Large scale and low cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72: 3282–3284.
- 5 Liu C, Cong H T, Li F *et al.* Semi continuous synthesis of single-walled carbon nanotubes by a hydrogen arc discharge method. *Carbon*, 1999, 37: 1865–1868.
- 6 Liu C, Fan Y Y, Liu M *et al.* Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science*, 1999, 286: 1127–1129.
- 7 Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A *et al.* Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 1997, 386: 377–379.

Synthesis and Hydrogen Storage Properties of Single-walled Carbon Nanotubes

Liu Chang Cheng Huiming

(Institute of Metal Research, CAS, 110015 Shenyang)

Single-walled carbon nanotube (SWNT) is a hot and frontier topic of materials science and condensed matter physics in recent years. A hydrogen arc discharge method for preparing SWNTs was developed in this research, by which high-quality SWNTs can be synthesized in a large scale. The hydrogen storage capacities of the SWNTs synthesized by this method were investigated under moderate high pressure and room temperature, and the preliminary results showed that SWNTs are very promising for hydrogen storage.

刘 畅 男,工学博士。主要从事纳米碳管的制备及性能研究。在 *Science*、*Advanced Materials*、*Carbon* 等国内外杂志发表论文十余篇,获 2000 年度中国科学院“院长奖学金”特别奖及金属研究所“师昌绪”奖学金一等奖。

———— * ————— * ————— * —————

(转接 58 页)

侯亚梅 女,古脊椎动物与古人类研究所副研究员,兼龙骨坡巫山古人类研究所研究员和联合国国际史前及原史科学协会常务理事。1990 年获该所硕士学位,2000 年底在该所完成旧石器考古学(在职)博士学位。曾从事泥河湾盆地东谷坨遗址、百色盆地旧石器遗址、盘县大洞遗址的发掘、调查与研究。1996—1997 年赴法工作并参加不同时期、不同类型的 5 个旧石器考古遗址的发掘实践,曾在德国、法国、意大利以及斯洛文尼亚参与地质或考古调查。发表学术论文 26 篇。