

真空热处理碳纳米管的储氢性能研究*

易双萍^{1)†} 张海燕²⁾ 欧阳玉³⁾ 王银海¹⁾ 庞晋山²⁾

1) 广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510009)

2) 广东工业大学材料与能源学院, 广州 510009)

3) 湖南大学政策研究办, 长沙 410082)

(2005 年 8 月 15 日收到, 2005 年 11 月 19 日收到修改稿)

研究了真空热处理对多壁碳纳米管(MWNTs)电化学储氢性能的影响. 采用化学气相沉积法(CVD)制备碳纳米管, 碳纳米管与 LaNi₅ 储氢合金按质量比 1:10 混合, 制作成 CNTs-LaNi₅ 电极. 电解池采用三电极体系, 6mol/L KOH 为电解液, Ni(OH)₂ 为正极, Hg/HgO 为参比电极. 实验结果表明, 在相同的充放电条件下, 850℃时 CNTs-LaNi₅ 电极的储氢性能最好, 克容量最大为 503.6mAh/g, 相应的平台电压高达 1.18V. 从 500—850℃随着温度升高, 放电量有较大幅度的增加, 但到 950℃时放电量反而下降. 由此可见, 碳纳米管的热处理温度对碳纳米管的电化学储氢性能有着较大的影响.

关键词: 碳纳米管(CNTs), 储氢性能, LaNi₅ 合金, 化学气相沉积法(CVD 法)

PACC: 8120, 8140

1. 引言

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)可看作由石墨片层卷绕而成的无缝中空纳米级管, 径向尺寸为纳米量级, 轴向尺寸为微米量级, 管子两端基本上都封口, 层与层之间保持固定的距离, 约 0.34nm. 含有一层石墨烯片层的称为单壁纳米碳管(single walled carbon nanotube, SWNT), 含有多于一层石墨烯片层的则称为多壁纳米碳管(multi-walled carbon nanotube, MWNT). 碳纳米管自从 1991 年被 Iijima^[1] 在高分辨透射电镜下发现以来, 与碳纳米管相关的科学和技术都有了明显的进步^[2-6]. 近年来, 围绕能源、环保等热点问题, 碳纳米管的另一研究热点是其储氢性能的研究. 由于碳纳米管具有较大的比表面积, 其特殊的管道结构及多壁碳管之间的芯部和表面都有大量分子级细孔, 比表面积很高, 因此可以吸附大量的气体, 具有很好的毛细吸附性能, 对氢气具有很好的吸附作用.

氢是自然界存在最普遍的元素, 氢气是人类可利用的最理想的能源. 作为能源材料, 氢是所有元素

中重量最轻, 所有气体中导热性最好的材料, 燃烧性能好, 点燃快, 燃烧时最清洁. 目前液氢已广泛用作航天动力的燃料, 但由于氢易气化、着火、爆炸, 因此如何妥善解决氢能的贮存和运输问题也就成为开发氢能的关键. 碳纳米管储氢是近年来发展起来的一种新型储氢材料, 其独特的结构与大的储氢能力和丰富的资源被认为是很有发展前景的新型储氢材料. 理论和实验研究表明, 碳纳米管具有目前已知材料中最大的储氢密度^[7], Chamber 等^[8]发现有人字形结构组成的碳纳米纤维(CNTs)作为新型储氢材料, 在室温和 12MPa 压力下储氢量高达 67wt%. Liu 等^[9]研究了有着较大平均直径 SWNT 的储氢性能, 他们发现在室温和中等高压(10MPa)下 SWNT 的储氢容量可以达到 4.2wt%.

碳纳米管储氢的电化学法测定是将碳纳米管制成电极材料, 测定系统的充放电容量, 进而得到碳纳米管的储氢容量. Nutzenadel 等人^[7]测定了混有催化剂(Fe 和 Ni)双含少量碳纳米管的样品的电化学储氢容量, 得到电化学储氢容量为 110mAh/g, 若采用高纯碳纳米管将会得到更高的电化学储氢容量. Rajalakshmi 等^[10]运用相同的方法测定了用酸和热处

* 国家自然科学基金(批准号: 50372013, 10574033), 广东省自然科学基金(批准号: 5001825)和广东省科技计划项目(批准号: 2004B10301008, 2003A1070301)资助的课题.

† E-mail: yishping@gdut.edu.cn

理方法处理过的纯净的单壁碳纳米管的电化学储氢性能,得到了 800mAh/g 的放电容量。Fazle Kibria 等^[11]测定了用化学汽相沉积法、碳弧法、激光法制备的碳纳米管的储氢容量,其中激光法制备的碳纳米管的储氢容量最高,而掺入碱金属(Li 或 K),储氢容量更高,得到电化学储氢容量为 440mAh/g。Lee^[12]等人测定了碳纳米管与镍粉及粘结剂聚四氟乙烯(PTFE)按 40:50:10 的比例压制成电极,在充放电电流为 0.4mA 时所得电化学储氢容量为 160mAh/g。秦学、高学平等^[13]用甲烷催化分解法制备的碳纳米管,与镍粉按质量比 1:10 制成电极,测定放电容量为 200mAh/g。实验结果说明,碳纳米管具有适合氢存储的理想孔隙结构,表现出良好的储氢性能。然而采用不同的方法制备,不同的纯化处理方法得到的不同管径的碳纳米管,其电化学储氢容量有很大的差别,而碳纳米管电极的不同制备方法、不同充放电制度也会影响其电化学储氢性能^[14-19]。本文研究了管径 20—40nm 的 MWNT 在真空不同温度下保温 1.5h 热处理后,对 CNTs-LaNi₅ 储氢合金电极电化学性能的影响。

2. 实 验

2.1. 碳纳米管的制备

用化学气相沉积法热解乙炔制备碳纳米管。

2.2. 电极的制备

本次实验测试化学气相沉积法(CVD 法)制造的多壁碳纳米管的电化学储氢性能。把纯化后管径 20—40nm 的碳纳米管,在真空 6×10^{-2} Pa 下分别加热到 500℃、650℃、750℃、850℃、950℃并保温 1.5h。热处理后的碳纳米管与 LaNi₅ 储氢合金按 1:10 的质量比混合,加入黏合剂搅拌均匀后涂覆在泡沫镍表面一适度厚层,室温干燥 12h 后,在 11MPa 和常温条件下压片至约 0.65mm 厚的六个 CNTs-LaNi₅ 电极(其中有一个未做热处理)。为了对比,在相同条件下将 LaNi₅ 合金填充到泡沫镍中,制作成纯 LaNi₅ 合金电极。

2.3. 电化学性能测试

电解池采用三电极体系,30% KOH 为电解液, Ni(OH)₂ 为正极, Hg/HgO 为参比电极。为了防止极片

上样品脱落,将正极、负极极片用隔膜隔开包裹,用夹片夹紧,放入电解液中。采用电化学性能测试仪,测定碳纳米管电极的充放电曲线、放电容量(储氢容量)、循环寿命等。充电电流密度为 100mA/g,放电电流密度为 60mA/g,放电截止电压为 0.2V(相对于饱和甘汞电极)。数据记录条件为 1 次/15s,安全保护参数为 -0.5—2.5V, ±500mA。

3. 结 果

为了使电化学储氢能反映纯碳管的性质(去掉制备过程中遗留的催化剂以及无定形碳的影响),对碳纳米管做纯化处理。如图 1 所示,为纯化后管径为 25nm 的碳纳米管的透射电镜图。图中发现碳纳米管是一种多壁管,管均呈缠绕状,具有中空结构,管壁较厚,平均外径约为 25nm,长度达 30μm。

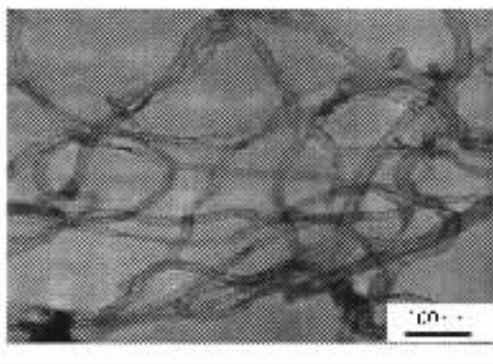


图 1 纯化后管径为 25nm 的碳纳米管的透射电镜图

如图 2 所示,没有添加 CNTs 的 LaNi₅ 电极的电化学储氢性能随放电循环次数的变化曲线,从第 3、6、9、12 到第 15 次循环的放电量分别为 162.0mAh/g、199.2mAh/g、225.7mAh/g、252.3mAh/g、265.6mAh/g,前阶段上升的比较快,但是 35 次到 45 次循环的上升幅度较小,15 次以后放电量不再上升。相应的放电平台电压约为 0.830V。具有较高较稳定的放电特性。

如图 3 所示,表示碳纳米管未经真空处理下 CNTs-LaNi₅ 电极电化学储氢性能随放电循环的变化曲线,从图中可以看出,碳纳米管 CNTs-LaNi₅ 电极在同等条件下的放电性能(无论是在容量稳定性还是放电平台方面)优于没有添加 CNTs 的 LaNi₅ 电极。第 5 次循环放出 202.0mAh/g,15 次循环时放出 240.2mAh/g,第 25、35、45 次循环的最大放电容量分别是 289.8mAh/g、339.3mAh/g 和 381.3mAh/g。45 次

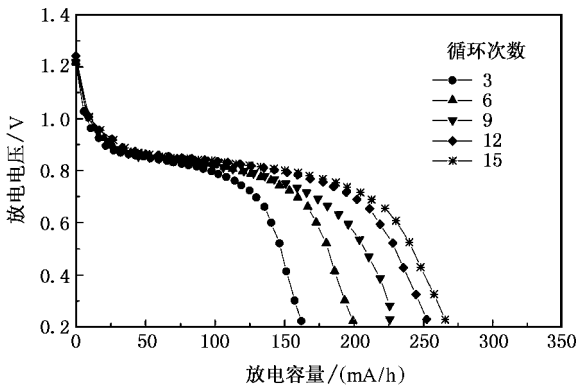


图2 没有添加 CNTs 的 LaNi₅ 电极的放电曲线

以后放电量不再增加.此外,该种 CNTs-LaNi₅ 电极放电的电压平台约为 1.02V.

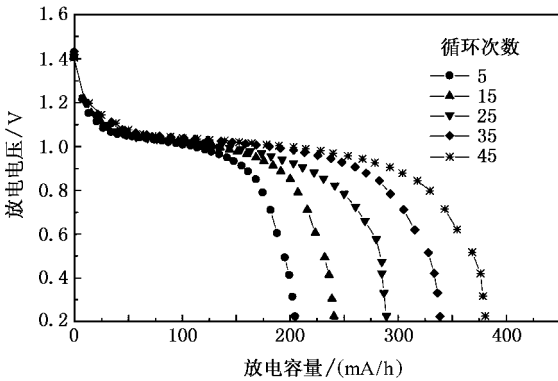


图3 碳纳米管未经真空热处理下 CNTs-LaNi₅ 电极放电曲线

如图4表示,在 500℃真空处理下碳管的 CNTs-LaNi₅ 电极电化学储氢性能随放电循环的变化曲线,从图中可以看出在 500℃真空处理下 CNTs-LaNi₅ 电极在同等条件下的放电性能(无论是在容量稳定性还是放电平台方面)比未经真空处理时优越许多.第 10 次循环放出 208.8mAh/g,第 20 次循环时放出 265.8mAh/g,第 30、40、55 次循环的最大放电容量分别是 343.2mAh/g、404.5mAh/g 和 425.9mAh/g.第 55 次以后放电量不再增加.该种管径的 CNTs-LaNi₅ 电极放电的电压平台约为 1.07V.

图5表示 20—40nm 管径碳纳米管在 650℃真空处理下 CNTs-LaNi₅ 电极的放电循环的变化曲线.从图中可以看出该种热处理温度下的碳纳米管 CNTs-LaNi₅ 电极在同等条件下的放电性能优于 500℃真空处理下的 CNTs-LaNi₅ 电极.第 10 次循环放出 203.8mAh/g,第 20 次循环时放出 262.6mAh/g,第 30、

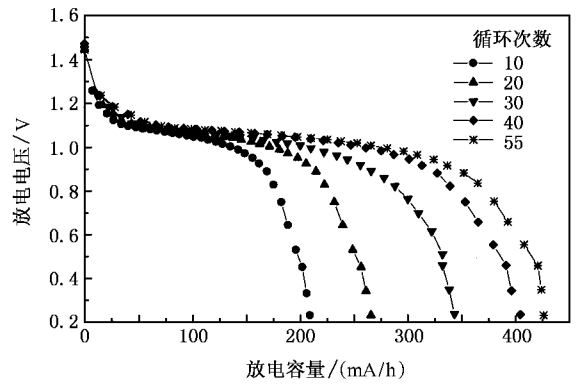


图4 碳纳米管在 500℃真空处理下 CNTs-LaNi₅ 电极的放电曲线

40、60 次循环的最大放电容量分别是 344.1mAh/g、407.5mAh/g 和 453.8mAh/g.第 60 次以后放电量不再增加,放电的电压平台约为 1.11V.高于 500℃真空处理下碳纳米管的 CNTs-LaNi₅ 电极的放电电压.

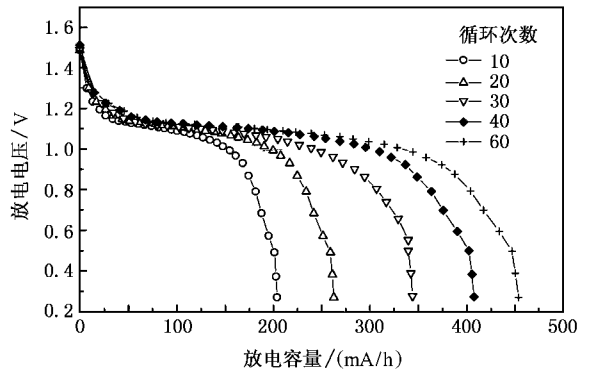


图5 碳纳米管在 650℃真空处理下 CNTs-LaNi₅ 电极的放电曲线

图6表示碳纳米管在 750℃真空处理下的 CNTs-LaNi₅ 电极电化学储氢性能变化曲线,可以看出该种热处理温度下的碳纳米管 CNTs-LaNi₅ 电极在同等条件下的放电性能优于 500℃、650℃真空处理下的 CNTs-LaNi₅ 电极.第 10 次循环放出 169.9mAh/g,第 20 次循环时放出 281.6mAh/g,第 30、40、60 次循环的最大放电容量分别是 378.8mAh/g、427.3mAh/g 和 485.6mAh/g.第 60 次以后放电量不再增加.此外,该种电极放电的电压平台约为 1.14V.

图7表示碳纳米管在 850℃真空处理下的 CNTs-LaNi₅ 电极电化学储氢性能随放电循环的变化曲线,可以看出该种热处理温度下的碳纳米管 CNTs-LaNi₅ 电极的放电性能(无论是在容量稳定性还是放电平台方面)优于 500℃、650℃、750℃真空处理下的 CNTs-

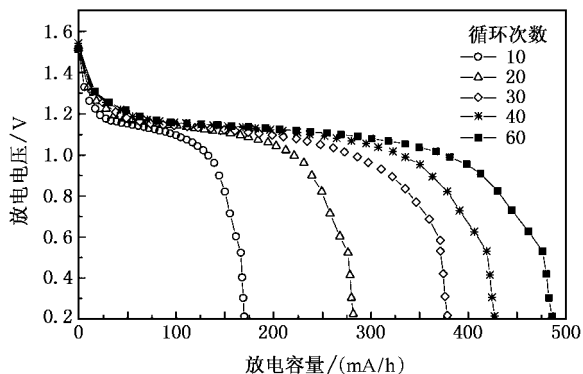


图6 碳纳米管在750℃真空处理下 CNTs-LaNi₅ 电极的放电曲线

LaNi₅ 电极.第10次循环放出 176.2mAh/g,第20次循环时放出 318.2mAh/g,第30 40 60次循环的最大放电容量分别是 402.8mAh/g,468.3mAh/g 和 503.6mAh/g.第60次以后放电量不再增加.该种 CNTs-LaNi₅ 电极放电的电压平台约为 1.18V.

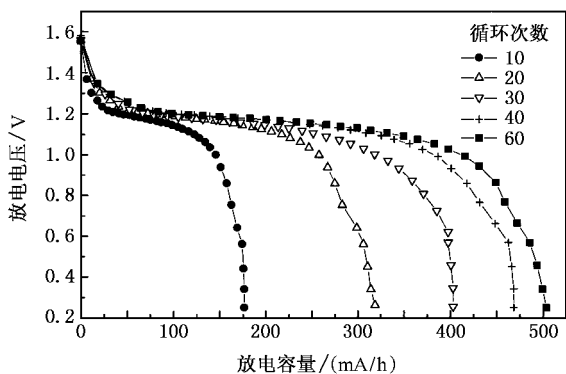


图7 碳纳米管850℃真空处理下 CNTs-LaNi₅ 电极放电曲线

图8表示碳纳米管在950℃真空处理下的 CNTs-LaNi₅ 电极电化学储氢性能随放电循环的变化曲线,可以看出该种热处理温度下的碳纳米管 CNTs-LaNi₅ 电极在同等条件下的放电性能反而次于 850℃,750℃真空处理下的 CNTs-LaNi₅ 电极.第10次循环放出 178.8mAh/g,第20次循环时放出 295.0mAh/g,第30 40 60次循环的最大放电容量分别是 378.5mAh/g,429.8mAh/g 和 476.6mAh/g.第60次以后放电量不再增加.该种 CNTs-LaNi₅ 电极放电的电压平台约为 1.13V.

图9表示不同温度真空热处理下碳纳米管 CNTs-LaNi₅ 电极在相同条件下的放电曲线对比.图10表示不同温度真空热处理下碳纳米管 CNTs-LaNi₅

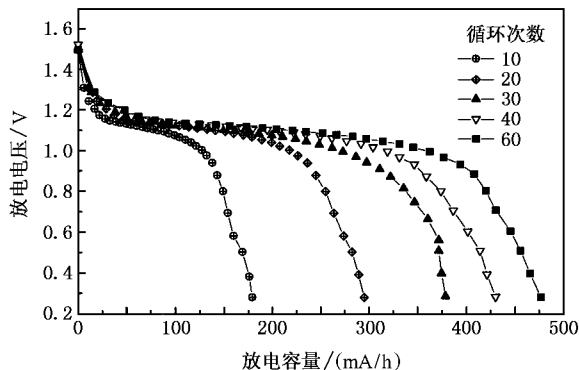


图8 碳纳米管950℃真空处理下 CNTs-LaNi₅ 电极放电曲线

电极在相同条件下的放电容量对比.从中可以明显地看出,同等制作条件和充放电条件下 20—40nm 的碳纳米管在 850℃真空处理下 CNTs-LaNi₅ 电极放电容量最大(达 503.6mAh/g),放电平台最高(达 1.18V),表现出特别优越的充放电特性.从 500—850℃随着温度升高,放电量有较大幅度的增加,放电平台也相应有些升高,但到 950℃时放电量及放电平台反而下降.由此可见,碳纳米管的热处理温度对 CNTs-LaNi₅ 电极的电化学储氢性能有着较大的影响.

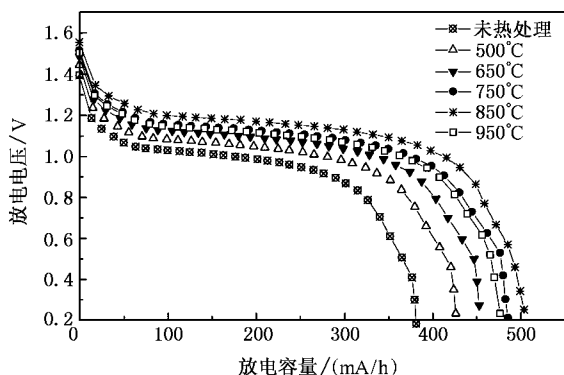


图9 不同温度真空热处理下碳纳米管 CNTs-LaNi₅ 电极的放电曲线

无论热处理或未经热处理的几种碳纳米管 CNTs-LaNi₅ 电极都比没有添加碳纳米管的 LaNi₅ 电极表现出更优越的充放电特性.在相同条件下没有添加碳纳米管的 LaNi₅ 合金电极的放电容量仅为 265.6mAh/g,相应放电平台电压仅为 0.83V.添加了碳纳米管的 CNTs-LaNi₅ 合金电极放电容量明显增加,放电平台也明显升高.这说明添加了碳纳米管的 CNTs-LaNi₅ 合金电极的电化学活性高于没有添加碳

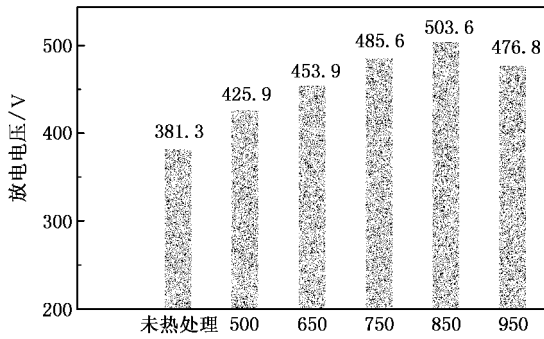


图 10 碳纳米管在不同温度真空处理后 CNTs-LaNi₅ 电极放电容量

纳米管的 LaNi₅ 合金电极,意味着真空热处理碳纳米管与 LaNi₅ 合金按质量比 1:10 混合制作成负极材料,两种较好的储氢材料的储氢性能优势得到了进一步提高。

4. 讨 论

根据碳纳米管的储氢机理:由于碳纳米管具有较大的比表面积,其特殊的管道结构及多壁碳管之间的芯部和表面都有大量分子级细孔,可以吸附大量的气体,具有很好的毛细吸附性能,对氢气具有好的吸附作用。对于多壁碳纳米管,氢分子可以储存在管的中空或管的层与层之间,氢的储存与 MWNTs 的结构有关。

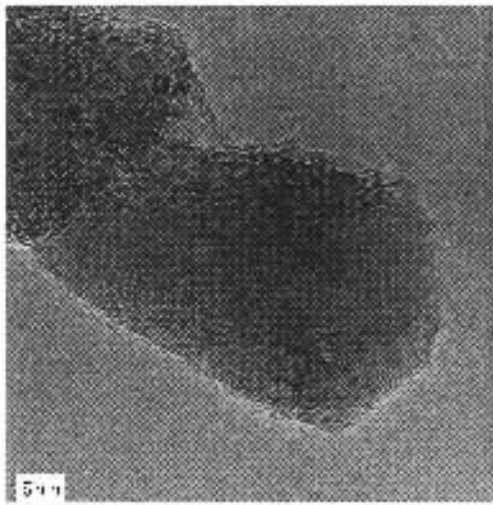


图 11 热处理前 MWNTs 端口高分辨电子显微镜照片

为了更进一步分析真空热处理后 MWNTs 的结构将发生如下变化,我们对 MWNTs 进行了高分辨电

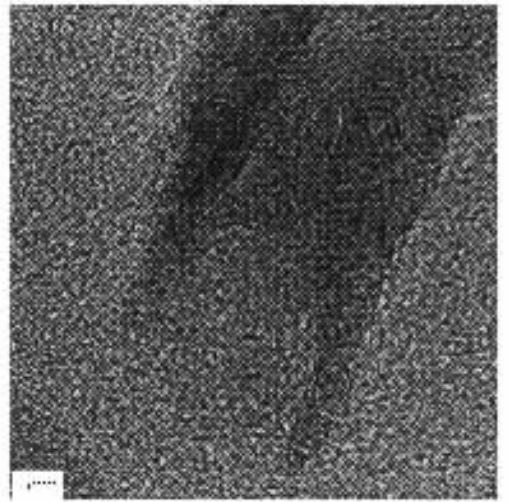


图 12 850°C 真空处理后 MWNTs 端口高分辨电子显微镜照片

子显微镜分析。如图 11 所示,为热处理前多壁碳纳米管端口高分辨电子显微镜照片。从图中可见,碳纳米管具有中空层状结构,管的端口封闭很好,管壁较厚,层数较多,管的外径约为 25nm。如图 12 所示,为 850°C 保温 1.5h 真空热处理后多壁碳纳米管端口高分辨电子显微镜照片。从图中可见,碳纳米管经过热处理后,部分 MWNTs 的端口已烧掉,端口被打开,管的外壁最外几层也被烧断,管壁变薄,层数变少,管的外径减小,外径约减少 3nm。

真空热处理后, MWNTs 结构的变化将引起 MWNTs 的电化学储氢性能发生如下变化: 1) MWNTs 原来封闭的端口部分被打开,更有利于氢气的吸收和脱附。2) MWNTs 的最外面的几层被烧断,最外几层原来稳定的层状结构被破坏,从而碳纳米管表面活性增大,更有利于氢气的吸收和脱附。3) 由于 MWNTs 的最外面的几层被烧断,所以管外径减小,比表面积增大,碳纳米管表面活性增大。4) MWNTs 的管壁变薄,层数减少,更有利于氢气的吸收和脱附。由此可知,真空热处理后的 MWNTs 具有更好的电化学储氢性能。真空热处理后碳纳米管的 CNTs-LaNi₅ 电极放电性能比未经热处理的 CNTs-LaNi₅ 电极更优良,但并非温度越高,放电量也越高。在 850°C 真空处理下 CNTs-LaNi₅ 电极放电容量最大,放电平台最高,可以近似认为在 850°C 真空热处理下碳纳米管的电化学活性达到了最佳状态。

5. 结 论

试验结果显示:在 100mA/g 的充电电流密度,

60mA/g 的放电电流密度和 0.2V 的放电终止电压下,不同温度真空热处理下碳纳米管的 CNTs-LaNi₅ 电极表现出不同的放电容量和放电特性.真空热处理后的 CNTs-LaNi₅ 电极放电性能比未经热处理的 CNTs-LaNi₅ 电极更优良.在 850℃ 真空热处理下 CNTs-LaNi₅ 电极放电容量最大(达 503.6mAh/g),放电平台最高(达 1.18V),表现出最优越的充放电特性.从 500—850℃ 随着温度升高,放电量有较大幅度的增加,放电平台也相应有些升高,但到 950℃ 时放电量及放电平台反而下降.因此,碳纳米管的热处理

温度对 CNTs-LaNi₅ 电极的电化学储氢性能有着较大的影响.可以近似认为在 850℃ 真空热处理下 20—40nm 碳纳米管的电化学活性达到最佳状态.此外添加了碳纳米管的 CNTs-LaNi₅ 电极都比没有添加碳纳米管的 LaNi₅ 电极表现出更优越的充放电特性.碳纳米管是一种极好的储氢材料,用来做为镍氢电池的负极材料可以达到较高较稳定的放电趋势和放电容量,碳纳米管有望成为将来的大规模生产的镍氢电池负极材料的部分添加物,改进镍氢电池的电化学性能.

- [1] Iijima S, Elical H 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Zhang H Y, Chen Y M, He Y Y *et al* 2000 *Chin. Phys.* **9** 375
- [3] Zhang H Y, Chen K X, Zhu Y J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 444 (in Chinese) [张海燕、陈可心、朱燕娟等 2002 物理学报 **51** 444]
- [4] Wang Z X, Wang S, Hu J G *et al* 2005 *Acta Phys Sin.* **54** 4263 (in Chinese) [王震遐、王 森、胡建刚等 2005 物理学报 **54** 4263]
- [5] Chen Q, Li T C, Shi Q W *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3962 (in Chinese) [陈 钦、李统藏、石勤伟等 2005 物理学报 **54** 3962]
- [6] Zhao T K, Liu Y N 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3961 (in China) [赵廷凯、柳永宁 2004 物理学报 **53** 3961]
- [7] Nutzenadel C, Zuttel A, Chartouni D *et al* 1999 *Electrochemical and Solid-State Letters* **2** 30
- [8] Chambers A, Park C, Terry R *et al* 1998 *Phys. Chem. B* **122** 4253
- [9] Liu C, Fan Y Y, Liu M *et al* 1998 *Science* **286** 127
- [10] Rajalakshmi N, Dhathathreyan K S, Govindaraj A *et al* 2000 *Electrochimica Acta* **45** 4511
- [11] Fazle Kibria AKM, Mo Y H, Park K S *et al* 2001 *International Journal of Hydrogen Energy* **26** 823
- [12] Lee S M, Park K S, Choi Y C *et al* 2000 *Synthetic Metal.* **113** 209
- [13] Qin X, Gao X P, Wu F *et al* 2000 *Electrochemistry* **6** 388 (in Chinese) [秦 学、高学平、吴 峰等 2000 电化学 **6** 388]
- [14] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A *et al* 1997 *Nature* **386** 377
- [15] Zhang H Y, Chen Y M, Li S H *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **11** 94
- [16] Zhang H Y, Fu X J, Yi S P *et al* 2004 *Physica B* **352** 66
- [17] Ma Y C, Xia Y Y, Zhao M W *et al* 2001 *Physical Review B* **63** 1542
- [18] Li Y H, Wang S G, Cao A Y *et al* 2001 *Chem. Phys. Lett.* **350** 412
- [19] Qin X, Gao X P, Liu H *et al* 2000 *Electrochemical and Solid-State Letters* **3** 532

Hydrogen storage properties of CNTs treated at different temperature in vacuum *

Yi Shuang-Ping^{1,2)†} Zhang Hai-Yan²⁾ Ouyang Yu³⁾ Wang Yin-Hai¹⁾ Pang Jin-Shan²⁾

¹⁾ School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510009, China)

²⁾ School of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510009, China)

³⁾ Office of Policy Research of Hunan University, Changsha 410082, China)

(Received 15 August 2005 ; revised manuscript received 19 November 2005)

Abstract

The effect of multi-wall nanotubes (MWNTs) treated at different temperature in vacuum on the electrochemical hydrogen storage properties were investigated. The MWNTs were synthesized by chemical vapor deposition. The CNTs(carbon nanotubes)-LaNi₅ electrodes were prepared by mixing MWNTs and LaNi₅ alloy in a weight ratio of 1 : 10. Three-electrode system was introduced. The CNTs-LaNi₅ electrodes were used as the working electrode. Ni(OH)₂/NiOOH worked as the counter electrode and Hg/HgO as the reference electrode. 6mol/L KOH solution acted as the electrolyte. Results showed that the CNTs-LaNi₅ electrodes with CNTs treated at 850°C in vacuum has the best electrochemical hydrogen storage capacity with a maximum discharging capacity of 503.6mAh/g and a corresponding discharging plateau voltage of 1.18V under the same testing condition. From 500°C to 850°C, the higher the temperature of heating, the better the electrochemical hydrogen storage property of MWNTs. However, CNTs-LaNi₅ electrodes with CNTs treated at 950°C in vacuum has lower discharging capacity under the same testing condition. This shows that the temperature of CNTs treatment in vacuum is an important factor that influences its electrochemical hydrogen storage performance.

Keywords : carbon nanotubes (CNTs), hydrogen storage properties, LaNi₅ alloy, chemical vapor deposition(CVD)

PACC : 8120, 8140

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50372013, 10574033), the Guangdong Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. 5001825), and the Science and Technology Program of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2003A1070301, 2004B10301008).

† E-mail : yishping@gdut.edu.cn