

乙醇催化裂解法制备高储氢量碳纳米管

张艾飞, 刘吉平, 刘 华

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:采用乙醇催化裂解法制备碳纳米管,有效解决了以烃为碳源制备的碳纳米管的团聚、长度不可控、分离纯化复杂、得率低的难题。透射电镜和 Raman 光谱分析表明,使用乙醇催化裂解法可以直接制备纯度高、管长适中的离散碳纳米管。这种碳纳米管在 600℃ 以下时不分解,吸附性能优异,在 298℃、15 MPa 时最大吸氢量为 6.90%,远高于以苯为碳源制备的碳纳米管的最大吸氢量(1.65%),已达到美国能源车用储氢系统的标准。

关键词:碳纳米管;制备;乙醇;储氢

中图分类号:TB383

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)04-0043-03

Synthesis of carbon nanotube possessing high hydrogen storage capacity from catalytic pyrolysis of alcohol

ZHANG Ai-fei, LIU Ji-ping, LIU Hua

(School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: An alcohol-catalytic pyrolytic method was found to directly synthesize isolated carbon nanotube (CNT) with high purity and appropriate length demonstrated by TEM and Raman analyses, which effectively resolved some serious problems disturbing CNT prepared with hydrocarbon as carbon feeder, such as agglomeration, uncontrolled length, complicated process of separation and purification and very low yield. This sort of CNT doesn't decompose below 600℃ and owns excellent adsorptive property with a 6.90% (mass ratio) hydrogen storage capacity at 298 K, 15 MPa, which is much higher than that of CNT with benzene as carbon feeder with only a 1.65% and has reached DOE energy standard of vehicular hydrogen storage.

Key words: carbon nanotube; synthesis; alcohol; hydrogen storage

碳纳米管具有卓越的性能,其制备方法主要有激光烧蚀法、电弧法和化学气相裂解法^[1-4],但无论哪种方法制备的碳纳米管都存在严重的团聚和缠绕,不易分离。为了便于研究和应用,必须对其进行复杂费时的纯化和切短处理,因此造成大量的碳管被氧化分解^[5-7],使得碳管的工业化进程进展缓慢。催化裂解法是能够实现大规模生产的碳纳米管制备方法,目前主要是以苯、乙烯、正己烷等烃类为碳源^[8-12],而未见以含氧有机物为碳源的报道。笔者以含氧元素的醇类作为碳源,通过引入适当的氧化气氛以解决碳纳米管的团聚缠绕问题,并对这种方法合成的碳纳米管的储氢动力学进行初步研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

乙醇、苯、二茂铁、噻吩,均为分析纯,韦斯化学试剂公司;氦气,纯度为 99.995%,北京氦普北分气体工业有限公司;氢气由氢气发生器产生。

1.2 制备工艺

制备碳纳米管的装置为卧式气相裂解炉。作为反应容器的石英玻璃管(长度 1 500 mm,外径 75 mm,内径 65 mm),水平放置在电阻炉中。石英管右侧为进气口和反应溶液入口。以乙醇和苯为碳源,二茂铁为催化剂,噻吩为生长促进剂,以 He 和 H₂ 混合气作为载气,He 和 H₂ 流量分别为 800 mL/min 和 200 mL/min。炉温升至反应温度时开始通 H₂,将碳源带入反应区。碳纳米管的生长温度为 973 ~ 1 173 K,生长时间为 10 ~ 60 min。反应结束后以 He 为保护气,自然冷却至室温后从管左侧取出产物。

分别采用苯和乙醇为碳源制备碳纳米管,并对 2 种碳源制备得到的碳纳米管(分别称为苯-碳纳米管,简称 BCNT,和乙醇-碳纳米管,简称 ACNT)的结构和吸附特性进行比较研究。

1.3 性能测试和表征

取适量样品添加到乙醇中,超声分散 10 min 后,用铜网捞取分散后,颗粒利用透射电镜(TEM)观

收稿日期:2005-01-14

基金项目:国防基础研究项目(J1500E00)资助

作者简介:张艾飞(1973-),男,博士生,助理研究员,主要从事纳米材料制备及应用研究;刘吉平(1951-),男,博士,教授,主要从事特种材料的制备及应用研究,通讯联系人,010-68914530,liujp@bit.edu.cn。

察其微孔结构和尺寸大小。用扫描电镜(SEM)观察碳管的表面形貌。用 Raman 光谱仪鉴别不同的碳结构。比表面积采用 ASAP-2000 型自动吸附仪(美国 Micromeritics)测定,以 N₂ 为吸附质,在 77 K 进行吸附等温线的测定,从而利用 BET 法计算碳纳米管的比表面积。采用高压吸附装置(北京防护材料与技术研究所在)、恒容压差法测量 CNT 的吸氢动力学。

2 结果与讨论

2.1 乙醇-碳纳米管和苯-碳纳米管的形貌和结构

BCNT 的 TEM 图见图 1(a),大量的碳纳米管卷曲缠绕在一起,碳管的管端多呈封闭状态,另外弯曲的碳管中生长缺陷较多,使得在生长过程中大多以无定形态存在。这由图 2(a)的 Raman 光谱图可以看出,面积最大的峰出现在 1 061 cm⁻¹处,而表示碳管存在的 1 570 cm⁻¹和 1 346 cm⁻¹峰面积相对较小,1 346 cm⁻¹的峰面积接近 1 570 cm⁻¹的面积,说明 BCNT 主要是无定形结构。从图 1(a)也可以看出,碳管像缠绕的线团状,难以清楚观察每根碳管的始端和末端,这种碳管的分散性和吸附特性都比较差,其储氢质量分数只有 1.5%(指每 100 g CNT 所吸附氢气的质量,下同)左右,与超级活性炭的储氢质量相当。

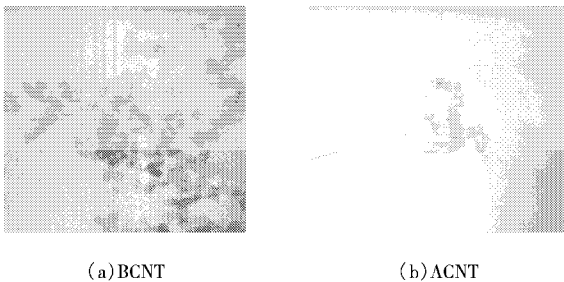


图 1 不同碳源得到碳纳米管的 TEM 图(放大 10 万倍)

图 1(b)是 ACNT 的 TEM 电镜照片,碳纳米管基本呈离散状态而不相互团聚。管长比较适中,且管端由于氧的氧化蚀刻作用,大都呈开口状态,使氢气分子易于进入管内腔,从而产生较大容量的吸附。图 1(b)中央是一根单独存在的碳纳米管,图 2(b)的 Raman 光谱图显示,1 600 cm⁻¹和 1 365 cm⁻¹峰的强度对比说明产物中存在大量的碳纳米管,在 1 588 cm⁻¹的分裂峰证明了单壁碳纳米管的大量存在。

2.2 乙醇-碳纳米管和苯-碳纳米管的稳定性

BCNT 几乎全部以团聚状态存在,多为无定形结构,抗氧化能力较差,在浓硝酸溶液中于 100℃回流 12 h 后,85% 以上的碳纳米管都分解成 CO₂ 气体。540℃在空气中处理 30 min 后,碳管约分解 30%,且

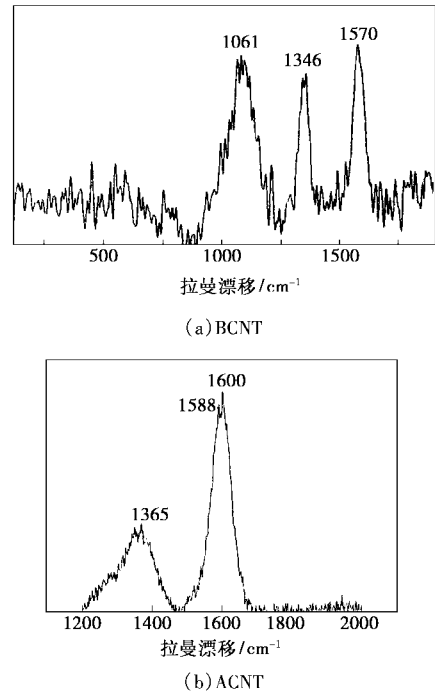


图 2 不同碳源得到碳纳米管的 Raman 光谱

难以得到离散的碳纳米管。600℃在空气中处理 30 min 后,残留的碳纳米管不到 15%,而且留下的仍是较长而且有一定程度团聚的碳纳米管。图 3 的热重分析(TGA)也说明 BCNT 在加热到 526℃开始大量分解,而 ACNT 在 600℃之前都不分解,其碳管的结晶度高,热稳定性好。

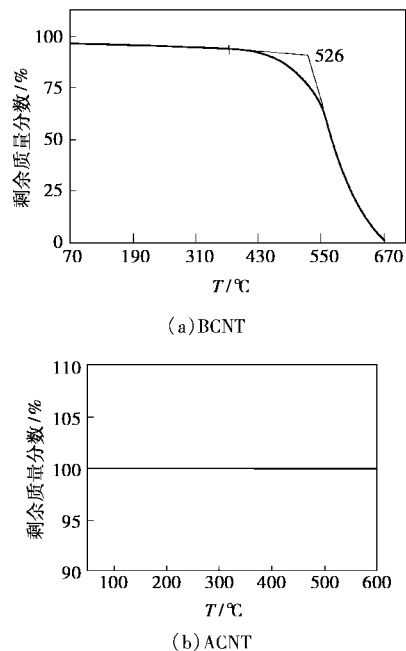


图 3 碳纳米管的 TGA 图

2.3 乙醇-碳纳米管和苯-碳纳米管的吸氢动力学

图 1 可看出 BCNT 相互缠绕,碳管的绝大部分

都被富勒烯结构所封闭,且管中许多部分堵塞不通,使得有可能储存凝聚态氢的管内腔得不到利用,经测定这种碳纳米管的比表面积较小,只有 $169.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。而 ACNT 由于管端开口率高,管内腔空间基本未被封闭,因而比表面积较大,经测定为 $584.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

图4是 BCNT 和 ACNT 的吸氢动力学曲线(298 K、15 MPa),碳纳米管的吸氢量随着时间的延长逐渐增加,在一定的时间后达到饱和吸附。在该条件下,BCNT 吸附约 2 h 后达到吸附平衡,饱和吸附量为 1.65%;ACNT 吸附平衡时间为 4.5 h,达到平衡时吸附量为 6.90%。ACNT 的高吸附容量主要是由于其较高的比表面积所致。另外,ACNT 的吸附平衡时间比 BCNT 长了 2.5 h,这主要是由于 BCNT 的纳米狭长孔大部分都被封闭,使得纳米管内腔没有发挥吸氢性能,因此在较短的时间内就达到了吸附平衡。而 ACNT 的纳米管内腔大部分都呈开口状态,使得氢分子能够进入管内腔,但氢分子进入管内腔要比吸附在碳纳米管外表面克服更大的阻力,因此需要更长的吸附时间。

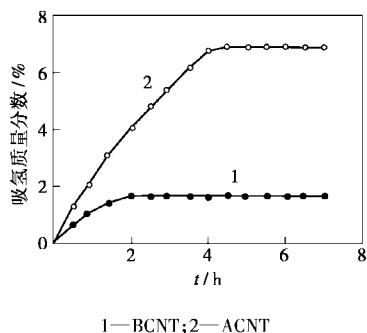


图4 碳纳米管的吸氢量与吸附时间关系

另外,ACNT 比表面积为 $584.7 \text{ m}^2/\text{g}$,远低于超级活性炭的比表面积($3000 \text{ m}^2/\text{g}$)。但 ACNT 在 298 K、15 MPa 下的储氢量远高于活性炭,这也说明管内

腔在提高碳纳米管储氢性能中发挥着重要作用。

3 结语

以乙醇为碳源,直接制备离散碳纳米管。TEM 和 Raman 光谱表明产物中含有大量长度适中的离散碳纳米管。ACNT 与 BCNT 相比,免去了复杂的纯化和切短处理,将推动碳纳米管在储氢、催化剂载体、高分子和陶瓷材料改性中的应用。

ACNT 具有良好的热稳定性,在 600°C 以下不分解,吸附性能特别优异,比表面积由 BCNT 的 $169.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高到 $584.7 \text{ m}^2/\text{g}$,在 298 K、15 MPa 时储氢质量分数由 BCNT 的 1.65% 提高到 6.90%,已达到美国能源车用储氢系统的标准。

参考文献

- [1] Iijima S. [J]. Nature, 1991, 354: 56 - 58.
- [2] Zhu H W, Xu C L, Wu D H. [J]. Science, 2002, 296: 884 - 886.
- [3] Huang Shaoming, Maynor B, Cai Xinyu. [J]. Adv Mater, 2003, 15(19): 1651 - 1655.
- [4] Yang Quanhong, Shao Bai, Sauvajol J-I. [J]. Adv Mater, 2003, 15(10): 792 - 795.
- [5] Chen Yao K, Green M L H, Griffin J L, et al. [J]. Adv Mater, 1996, 8(12): 1012 - 1015.
- [6] Bonard J-M, Stora T, Salvétat J-P, et al. [J]. Adv Mater, 1997, 9(10): 827 - 831.
- [7] Dujardin E, Ebbesen T W, Krishnan A, et al. [J]. Adv Mater, 1998, 10(8): 611 - 613.
- [8] Peng H B, Ristorph T G. [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(20): 4238 - 4240.
- [9] Huang Shaoming, Cai Xianyu, Du Chunsheng. [J]. J Phys Chem B, 2003, 107(48): 13251 - 13254.
- [10] Li Y L, Kinloch Ian A, Shaffer M S P, et al. [J]. Chem Phys Lett, 2004, 384(1-3): 98 - 102.
- [11] Alexandrescu R, Crunteanu A, Morjan R E, et al. [J]. Infrared Phys Tech, 2003, 44: 43 - 50.
- [12] Ward J W, Wei B Q, Ajayan P M. [J]. Chem Phys Lett, 2003, 376(5-6): 717 - 725. ■

罗地亚推出适应新环境要求的新产品

罗地亚专门化学品集团的子公司 PPMC 公司从 2005 年 1 月 1 日起更名为罗地亚高性能涂料及服务部门 (Rhodia Performance Coatings & Services)。罗地亚公司高性能涂料及服务部门继 2003 年成功推出 Rhoximat[®] UP 新一代“可再分散性胶乳粉”后又正式推出新产品 Rhoximat[®] UP620E。该公司 Rhoximat[®] 品牌的产品主要用于混凝土砂浆的配方、瓷砖粘接剂、材料表面加固和保护。

Rhoximat[®] UP600B 是罗地亚公司于 2003 年推出的第 1 个产品,是为高性能瓷砖而开发的砂浆粘接剂,还可用于勾缝剂和石膏材料粘接剂。最新推出的 Rhoximat[®] UP620E 产品以创新技术为基础,它的应用既不需要溶剂,也不使用增塑剂,符合目前欧洲环境立法的高要求。该公司不断推出新产品以满足工程技术上高性能的要求,也可满足为保护环境而提出的更严格的要求。(法国科技新闻处)