

汉麻杆基活性炭表面织构与储氢性能的研究

韩磊¹ 杨儒^{*1} 刘国强¹ 李敏¹ 张建春^{1,2} 郝新敏² 张华²

(¹化工资源有效利用国家重点实验室,北京化工大学,北京 100029)

(²总后勤部军需装备研究所士兵系统研究中心,北京 100088)

摘要:以天然汉麻杆为原料,采用 KOH 化学活化的方法改变活化时间制备出了高比表面积活性炭,并且对其表面进行硝酸氧化处理,研究活性炭表面化学状态对其吸附性能的影响。采用 77 K 低温氮气吸附和 FTIR 对样品进行了表征,并在 77 K、100 kPa 的条件下测定样品的氢气吸附等温线。结果表明,所有样品具有较高的比表面积($2\,435.93\sim 3\,240.95\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和总孔容($1.3\sim 1.98\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$),且随活化时间的延长而增加,3.5 h 达到最大值,之后由于骨架坍塌有所减小。所有样品的孔径分布较为一致呈多峰型分布,主要以小于 2 nm 的微孔为主,同时含有少量的中孔和大孔。活化 3.5 h 样品的吸氢量最大,达到 3.28wt%。研究发现,吸氢量受比表面积和孔容等参数影响较大,77 K 下不仅小于 2 nm 的微孔对活性炭吸氢行为贡献较大,中孔也有十分重要的影响。样品经硝酸氧化处理后,BET 比表面积和总孔容均在一定程度上减小,而氢气吸附量也有所降低。

关键词:活性炭;汉麻杆;孔结构;储氢

中图分类号:O611.4

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2009)12-2097-08

Texture and Hydrogen Adsorption of Activated Carbons Based on Hemp Stems

HAN Lei¹ YANG Ru^{*1} LIU Guo-Qiang¹ LI Min¹ ZHANG Jin-Chun^{1,2}

HAO Xin-Min¹ ZHANG Hua¹

(¹State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(²The Quartermaster Institute of General Logistics Department of CPLA, Beijing 100088)

Abstract: Hemp stems were used as raw materials and high-surface-area activated carbons were prepared through chemical activation with KOH as active agent in different activation times. The sample was treated with HNO_3 to study the effect of surface modification on adsorption capacity. The properties of the resulting samples were characterized by N_2 adsorption-desorption techniques and FTIR. Hydrogen storage capacities at 77 K and 100 kPa were also determined. All samples obtain high surface areas($2\,435.93\sim 3\,240.95\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and total pore volumes($1.3\sim 1.98\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). Both of the surface area and total pore volumes increase with increasing activation time. As the activation time increase more than 3.5 h, both of the surface area and total pore volumes descend, which is due to the structure collapse. Pore size distributions were nearly similar and show multimodal dominated by micropores smaller than 2 nm with a small amount of meso/macropores. The maximum hydrogen uptake measured for the sample activated at 800 °C for 3.5 h reached 3.28wt%(in gravimetric). Hydrogen adsorption is controlled mainly by textural properties such as surface area and pore volume. At 77 K, not only micropores smaller than 2 nm but also mesopores contribute to the hydrogen adsorption. Treatment with HNO_3 lowered surface areas, total pore volumes and hydrogen adsorption capacities.

Key words: activated carbons; hemp stems; porous structure; hydrogen storage

收稿日期:2009-05-11。收修改稿日期:2009-09-09。

北京市自然科学基金资助项目(No.2052017)。

*通讯联系人。E-mail: yangru@bbn.cn, Tel: 010-64436736

第一作者:韩磊,男,25岁,硕士研究生;研究方向:纳米多孔材料。

化石燃料的日益消耗已加剧了自然环境的恶化,因此采用非传统的,更为洁净的氢能源来替代化石燃料成为世界各国关注的焦点。充分利用氢能需要有效地解决氢的制取、储运和应用等问题,其中氢气储运是利用氢能的关键^[1]。现行的储氢方法主要有 4 种:气体压缩、氢气液化、金属氢化物以及多孔材料包括碳质材料、金属骨架化合物、多孔复合物等^[2],但是还尚未达到美国能源部(DOE)设定的目标:2010 年,质量储氢密度达到 6wt%,体积密度为 45 g·L⁻¹;2015 年,质量储氢密度达到 9wt%,体积密度为 81 g·L⁻¹^[3]。为了实现这个目标,研究新型的储氢材料及其储氢技术已成为研究焦点,多孔材料的物理吸附技术已被普遍认为是最有希望的储氢技术而被广泛研究^[4]。

由于碳质多孔材料具有高比表面积、较强的 H₂-C 相互作用、良好的化学稳定性以及完全可逆的物理吸附等优点被认为是最有潜力的储氢材料之一^[5]。目前,常用于储氢研究的碳质多孔材料主要有碳纳米管、活性炭纤维以及活性炭^[2,3,5]。文献^[6]研究了活性炭和活性炭纤维的储氢性能,得出适合于氢气吸附的最优孔径为两层吸附分子的厚度,并且相同吸附条件下,活性炭的储氢性能优于活性炭纤维。碳纳米管比表面积较小,限制了储氢量的提高^[7],在 77 K 下,超级活性炭和多壁碳纳米管氢气吸附的结果表明,超级活性炭储存氢气的量是 MWNT 的 3~5 倍^[8]。目前研究已表明,低温下具有大比表面积^[9]以及较小孔径(0.56 nm^[10]、0.65 nm^[11]、0.71 nm^[12])的活性炭储氢性能较好,合适的孔结构能够提高吸附质分子与吸附剂之间的相互作用能从而提高储氢量^[13]。高比表面积活性炭由于具有大比表面积以及发达的微孔结构,表现出优良的氢吸附性能,因此受到人们的广泛关注。传统的制备活性炭的方法往往难以得到高比表面积(>2 500 m²·g⁻¹)、微孔发达且分布均匀的活性炭,而近年出现的刚性模板法制备活性炭^[14],复杂的工艺过程以及高成本又限制其应用。生物质是一种可再生的廉价资源,主要来源于各种植物的废弃物以及各种农作物副产物,已经被广泛应用于制备活性炭^[15]。国内外以植物果壳、农作物废料等生物质为原料制备高比表面积活性炭的研究比较活跃,但以汉麻秆为原料制备超高比表面积活性炭及其孔道结构和氢气吸附性能的研究鲜见报道。本文以汉麻秆为原料,制备了微孔结构高比表面积(>3 000 m²·g⁻¹)活性炭,采用 BET 和 FTIR 对样品的

表面织构、表面化学性质以及吸氢性能进行了分析,研究了吸氢性能随样品孔结构和表面官能团的变化规律。

1 实验部分

1.1 样品的制备

以产自云南省西双版纳州的去皮汉麻秆为原料。实验前将汉麻秆切成 4 cm×4 cm×4 cm 的小块,经去离子水洗涤数次,置于烘箱 100 °C 干燥后,移至水平放置的碳化炉中,在氮气气氛中,以 5~10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 500 °C 碳化 2~4 h。按照碳化物与 KOH 质量比为 1:4.5 称取药品,将 KOH 加 100 mL 去离子水溶解,并将碳化物浸泡在 KOH 溶液中。在 100 °C 下加热蒸发干燥 24 h,随后将混合物转移到碳化炉中,以 5~10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 800 °C,分别保温 2、3、3.5、4、4.5 h,冷却至室温后,其产物用 4 mol·L⁻¹ 稀盐酸洗涤 1 次,再用去离子水洗涤至 pH 为中性,100 °C 干燥 12 h 得到活性炭样品,分别记为 DM-X, X=2, 3, 3.5, 4, 4.5。

1.2 表面氧化处理

将活性炭样品浸泡在 30% 的稀硝酸溶液中,100 °C 下冷凝回流 48 h。其产物先用 2 mol·L⁻¹ 的 KOH 稀溶液洗涤 1 次再用去离子水洗涤直至中性,100 °C 下干燥 12 h,所得样品记为 DM-3.5OX。

1.3 样品表征及氢气吸附

采用美国 Micromeritics ASAP2020 型全自动快速表面积和孔隙率分析仪。样品经 250 °C 下真空脱气 12 h 后,于液氮温度下(77 K)测定样品的液氮吸附脱附等温线。依据相对压力 0.05~0.35 范围内的吸附等温线数据,采用 BET(Brunauer-Emmet-Teller)方程计算材料的比表面积(S_{BET}),由相对压力 0.995 时的氮气吸附量计算总孔容(V_{t})。利用 α_{s} 方法对氮气吸附等温线进行了分析,并计算了微孔孔容($V_{\text{µp}}$)、外比表面积(S_{ext})等织构参数。微孔比表面积($S_{\text{µp}}$)以及中孔孔容分别由 S_{BET} 和 S_{ext} 以及 V_{t} 和 $V_{\text{µp}}$ 的差值得到。样品的孔径分布采用密度泛函理论计算得到^[16]。

采用美国 Micromeritics ASAP2020 型全自动快速表面积和孔隙率分析仪,于液氮温度下(77 K),测定 0~109.324 kPa 压力范围的氢气吸附量,样品测定前于 250 °C 脱气 12 h。本实验采用氢气为高纯氢气(99.996%)。

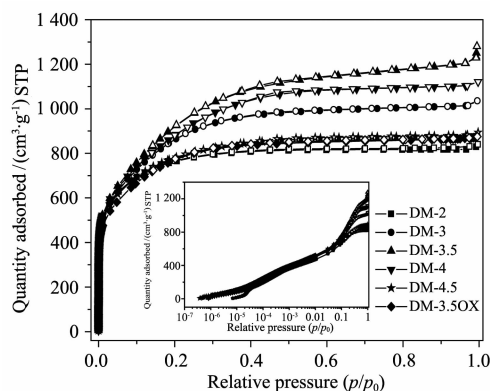
样品的红外光谱测试在美国 Nicolet 公司的 Nexus 670 型傅立叶变换红外光谱仪上进行,溴化钾

压片制样。测试范围为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 氮气吸附

图 1 示出了不同活化时间样品以及表面氧化处理后样品的氮气吸脱附等温线。由图 1 可以看出, 按照 IUPAC 对吸附等温线的分类^[17], 所有样品均呈现 I 型吸附等温线的典型特征。低相对压力时, 不同活化时间样品均具有很高的吸附量, 随相对压力的增大, 各样品的吸附等温线形成“膝盖型”弯曲, 随后逐渐形成吸脱附平台, 表明样品为典型的微孔材料。而相对压力大于 0.95, 活化 3.5 h 的样品吸附等温线却出现了向上的“拖尾”现象, 说明 3.5 h 样品还伴有微量的大孔^[14]。由图 1 还可看出, 样品吸附等温线膝盖型弯曲的压力范围和吸附量, 随着活化时间延长, 均呈先增大后降低的变化趋势, 说明活化时间对样品的表面织构和孔分布有较大影响, 由此推测样品的孔分布呈先宽化后窄化的趋势^[18]。样品吸附等温线相对压力为 0.3~0.6 范围内的局部放大图示于图 2。由图 2 可以清楚看出, 吸附与脱附分支未完全重合, 显示出较明显的滞后环, 进一步表明样品除微孔以外还存在微量的中孔^[17]。样品氮气吸附量随着活化时间呈先增加后降低的趋势, 说明延长活化时间有利于孔道的生成和深化, 但过度活化又会使已形成的孔道收缩甚至坍塌, 导致孔的数量减小和吸附量降低。“拖尾”和滞后环的存在, 说明干燥过程中, 前驱体中的 KOH 与空气中的 CO_2 反应生成碳

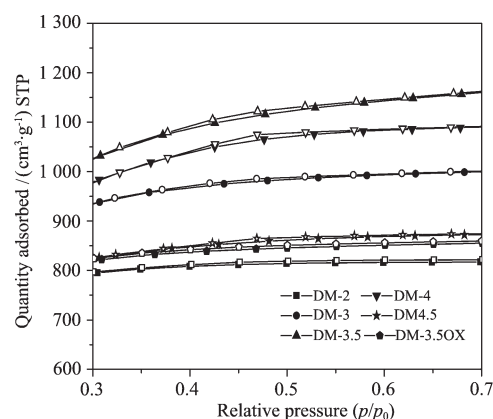


Solid symbol presents adsorption and hollow symbol, desorption.

Insert: semi-logarithmic scale isotherms.

图 1 不同活化时间活性炭样品的氮吸脱附等温线

Fig.1 Nitrogen adsorption-desorption isotherms on synthetic activated carbons prepared in different activation times



Solid symbol presents adsorption and hollow symbol, desorption

图 2 不同炭化时间活性炭样品的局部氮吸脱附等温线

Fig.2 Local nitrogen adsorption-desorption isotherms on synthetic activated carbons prepared in different activation times

酸钾, 随后的活化过程中碳酸钾分解导致形成中孔甚至大孔。表面氧化处理的样品吸附量明显低于氧化处理前的活性炭样品, 等温线弯曲部分斜率也比较小且“拖尾”现象消失, 说明表明氧化处理后样品微孔区域分布变窄且大孔消失, 说明硝酸的强氧化作用可以破坏活性炭本身的微孔结构^[19], 部分微孔孔壁塌陷或收缩, 导致孔隙率减小。

由图 1 中插图对数坐标吸附等温线可以看出, 在相对压力为 10^{-6} 的极低压力下, 所有样品均已开始吸附, 即具有一定的吸附量, 表明存在小于 0.7 nm 的极微孔, 主要对应由孔壁力场叠加形成的高吸附势能空间, 吸附剂与吸附质之间的作用力增强, 从而引起的孔填充过程^[20]。而表面氧化处理的活性炭样品, 开始吸附的相对压力较高 (相对压力为 10^{-5}), 表明表面氧化处理的样品极微孔数量减少或缺失。随着相对压力的增大, 较大的孔开始发生填充, 在相对压力达到 10^{-2} 时超微孔的表面单层吸附完成, 相对压力大于 10^{-2} 以后, 在孔径大于 2 个氮气分子直径的超微孔中完成单层吸附的氮气分子与未吸附的氮气分子之间发生协同效应, 导致样品吸附量增加^[20]。随着相对压力接近 1.0, 吸附量骤增, 是中孔和大孔发生毛细凝聚作用的结果。

氮气吸附等温线的 α_s 曲线示于图 3。从图 3 可以看出, 所有样品在初始阶段吸附量随 α_s 的增大而快速增加, 且在 α_s 为 0~0.5 和 0.5~1.0 区域内向上弯曲, 分别对应微孔填充吸附(FS, filling swing)和协

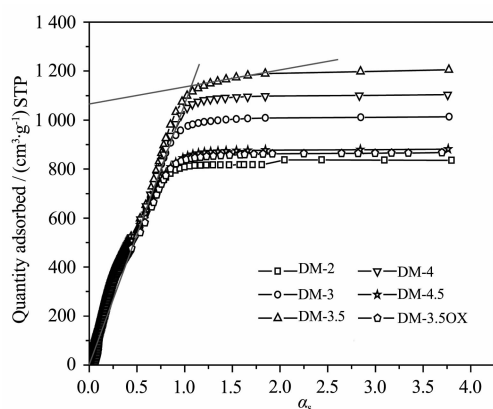


图 3 不同活化时间活性炭样品氮吸附等温线的 α_s 曲线

Fig.3 α_s plots drawn from N_2 adsorption isotherms on synthetic activated carbons prepared in different activation times.

同吸附(CS, cooperative swing)。FS 主要对应孔径小于 2 个吸附质分子直径(小于 1 nm)极微孔的单分子层吸附,由于受极微孔内强分子场的影响,增强了吸附剂与吸附质之间的作用力,进而导致吸附量的陡增,表现为曲线向上弯曲。而 CS 则对应孔径大于 1 nm 的超微孔中的协同吸附,此时单层吸附基本完成,表面吸附的吸附质分子会与未吸附分子发生协同作用,增强了活性炭样品表面的氮气吸附能力,使得曲线向上发生偏离^[21]。根据文献的研究结果^[22],具有两种填充吸附且弯曲不显著的 α_s 曲线,其孔分布

属于典型的双峰型(B type)分布,主要对应在 0.7~2.5 nm 范围内多峰型孔径分布的高比表面积活性炭特征,表明 KOH 在高温下对炭表面刻蚀严重,形成不同大小孔径的孔,导致样品孔径分布变宽。表面氧化处理后样品的 α_s 曲线在较小的 α_s 范围内,吸附量明显高于氧化前样品,表明样品经过表面氧化处理后极微孔数量增加。

分别采用 BET 和 α_s 法计算得到的样品表面织构参数列于表 1。由表 1 可知,虽然两种孔结构分析方法基础理论不同,但计算得到的比表面积值、孔容值呈现相同的变化规律。样品总孔容 V_t 随着活化时间呈先增加后减小的趋势,3.5 h 时达到最大值,主要是由于在活化过程中,活化剂与碳化物的活性中心如无序碳原子、杂环碳原子以及石墨边缘碳原子发生反应,导致新孔的生成及孔道的拓宽^[21],但较长时间的活化会导致孔壁坍塌、石墨微晶的过度烧失以及孔道的收缩,比表面积和孔容减小。此外,由 α_s 法计算得到的孔参数变化规律与 BET 法算出的相同,样品总微孔孔容、外比表面积以及中孔孔容都随活化时间而增大,表明 KOH 化学活化的过程中孔的形成与拓宽是同时进行的。样品经表面氧化处理后 BET 比表面积降低了 21.5%,外比表面积以及中孔孔容也显著降低,这是因为硝酸的强氧化作用破坏了原有的孔道结构,骨架结构发生扭曲坍塌,孔隙率减小。

表 1 由氮气吸附(77 K)等温线计算得到的不同反应条件制得样品的表面织构参数和吸氢量

Table 1 Texture parameters deduced from N_2 adsorption isotherm at 77 K on samples prepared under different activation conditions

Sample ID	N ₂ 77 K						H ₂ Uptake* / wt%
	S _{BET} / (cm ² ·g ⁻¹)	V _i / (cm ³ ·g ⁻¹)	α _s method				
			S _{μet} / (m ² ·g ⁻¹)	S _{ext} / (m ² ·g ⁻¹)	V _{μet} / (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{mes} / (cm ³ ·g ⁻¹)	
DM-2	2 435.93	1.30	2 418.74	16.26	1.25	0.05	2.84
DM-3	2 933.82	1.60	2 786.77	105.25	1.46	0.14	2.97
DM-3.5	3 240.95	1.98	3 033.61	207.34	1.63	0.42	3.28
DM-4	3 077.63	1.73	2 871.24	134.12	1.57	0.16	3.18
DM-4.5	2 537.87	1.38	2 497.69	73.31	1.29	0.09	2.98
DM-3.5OX	2 543.43	1.35	2 477.59	65.41	1.23	0.12	2.73

采用密度泛函理论(DFT)对样品进行分析,对应的孔径分布曲线示于图 4。按照 IUPAC 对孔结构的分类^[17]:孔径小于 2 nm 的为微孔,介于 2~50 nm 之间的为中孔,大于 50 nm 的为微孔,其中微孔按孔径又可分为极微孔(孔径<0.7 nm)和超微孔(孔径

0.7~2 nm)。由图 4 可以看出,样品孔分布呈现 5 nm 以下范围内的多峰型分布,对应 Norihiko Setoyama 的 B 型分布^[22],存在少量的中孔和大孔。活化时间延长至 3.5 h 以上,小于 1 nm 的微孔数量显著减少,而大于 1 nm 的微孔及中孔则呈现逐渐增大的趋

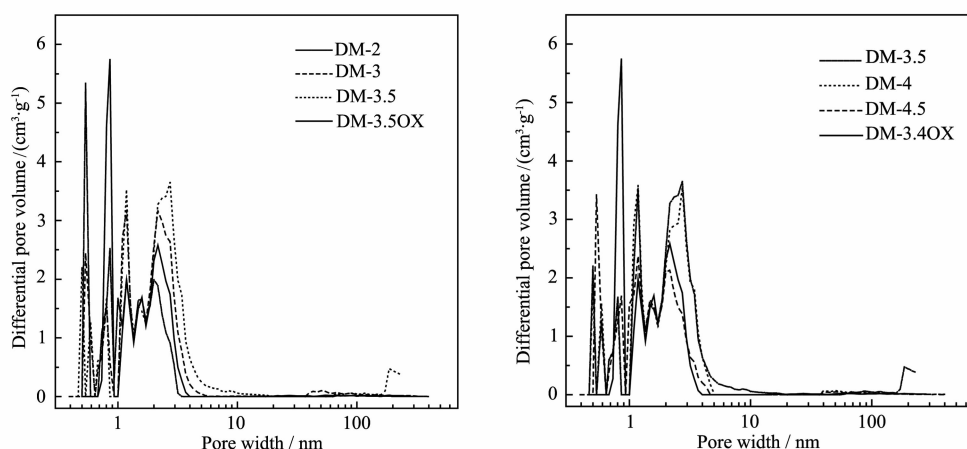


图 4 不同活化时间活性炭样品的 DFT 孔径分布

Fig.4 Differential pore size distributions based by the DFT theory on samples prepared under different activation conditions

势,孔径分布范围也从 1~3 nm 向 1~5 nm 变化,3.5 h 样品在大于 100 nm 附近出现的大孔对应颗粒堆积形成的间隙,导致氮气吸脱附等温线表现为“拖尾”。继续延长活化时间,孔径分布向相反的方向变化,且 4.5 h 样品的中孔和大孔完全消失。由 DFT 法计算得到的织构参数示于表 2。由表 2 可知,随着活化时间的延长, $V_{\mu\text{p}<1\text{ nm}}$ 以及 $V_{\mu\text{p}<2\text{ nm}}$ 都呈现先减小后增大的趋势,而中孔孔容(V_{mp})则相反,呈先增大后降低的趋势,说明在孔的产生和形成过程中活化时间

对孔分布有直接影响,由于 KOH 具有很强的反应活性,一方面通过插层作用进入炭层发生反应,生成大量的微孔,同时又进入原有的孔隙中使微孔部分刻蚀,而发生扩孔作用,形成少量的中孔和大孔。径向插层和刻蚀扩孔同时进行,造成孔分布趋宽和中孔数量增大的趋势,但延长活化时间,又会导致微晶石墨的过量烧失,从而引发孔壁的坍塌或者重排,导致孔道收缩,使大于 1 nm 微孔数量增多,其微孔孔径相应增大,中孔数量减少。

表 2 DFT 方法计算得到的不同反应条件样品的表面织构参数比较

Table 2 Comparison of texture parameters deduced in DFT method on samples prepared under different activation conditions

Sample ID	DFT method			Pore size / nm
	$V_{\mu\text{p}<1\text{ nm}} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\mu\text{p}<2\text{ nm}} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mp}} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	
DM-2	0.43	0.88	0.22	2.13
DM-3	0.24	0.81	0.55	2.19
DM-3.5	0.22	0.78	0.75	2.45
DM-4	0.21	0.79	0.70	2.25
DM-4.5	0.35	0.84	0.33	2.18
DM-3.5OX	0.35	0.80	0.35	2.13

2.2 红外表征

硝酸氧化处理前后活性炭样品的 FTIR 谱示于图 5。由图 5 可以看出,吸收峰出现在 3430、2920、1605、1200 cm^{-1} 附近。3430 cm^{-1} 附近出现的宽峰,归属于羟基基团和物理吸附水中 O-H 的伸缩振动峰,宽峰位置偏低及其不对称的形状表明还存在较强的氢键,2920 cm^{-1} 附近的吸收峰,应归属于 $-\text{CH}_3$ 甲基基团,可能来自于与木质素中的芳环相连的甲

氧基,1605 cm^{-1} 的谱峰对应于芳环骨架中 C=C 的伸缩振动峰,1200 cm^{-1} 附近出现的强而宽的谱带,则为醚、醇或者酚中 C-O 的伸缩振动峰^[24]。经氧化后的样品除上述 4 个位置出现吸收峰外,在 1720 cm^{-1} 处还出现 1 个明显的峰,表明存在未与双键或芳基相连的羧基、酮基、和内酯基的 C=O 双键的伸缩振动峰^[25]。由 FTIR 的分析结果可知,硝酸的氧化处理去除了部分的羟基基团,但同时增加了含氧官能团

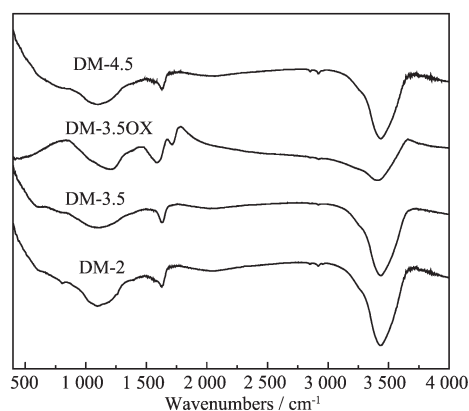


图 5 不同活化时间活性炭样品的的红外谱图

Fig.5 FRIR Spectra of the samples prepared under different activation conditions

的含量,表明硝酸氧化不仅对样品的孔道结构产生影响,同时改变了样品的表面化学状态,使得活性炭表面上极性含氧官能团数量增加。

2.3 氢气吸附

不同活化时间样品以及表面氧化处理样品的氢气吸附等温线示于图 6, 各样品的氢气吸附量列于表 1。由图 6 可以看出,样品吸氢量随活化时间呈先增大后减小的趋势, 具有与比表面积和孔容等结构参数相同的变化规律, 在 77 K, 100 kPa 时, 活化 3.5 h 样品的吸氢量达到最大, 达到 3.28wt%。而且还可以看出,随系统压力的增大,样品的吸氢量显著增大,压力达到 1.0×10^5 Pa 时仍未达到饱和,表明继续增大压力能够得到更高的氢气吸附量。由表 1 可知,表面氧化样品的织构参数与活化 4.5 h 样品基本相同,但其吸氢量却显著低于 4.5 h 样品。

图 7 示出了样品各表面织构参数与吸氢量随活

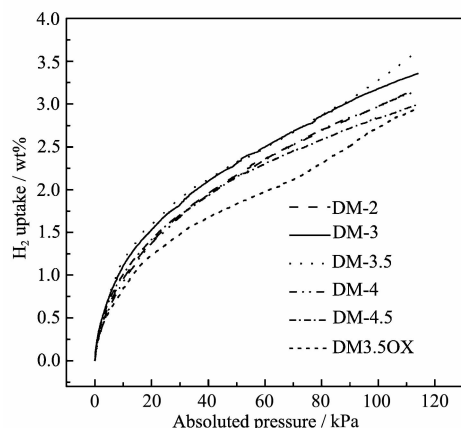


图 6 不同活化时间活性炭样品的氢吸附等温线

Fig.6 Hydrogen adsorption isotherms on samples prepared under different activation conditions

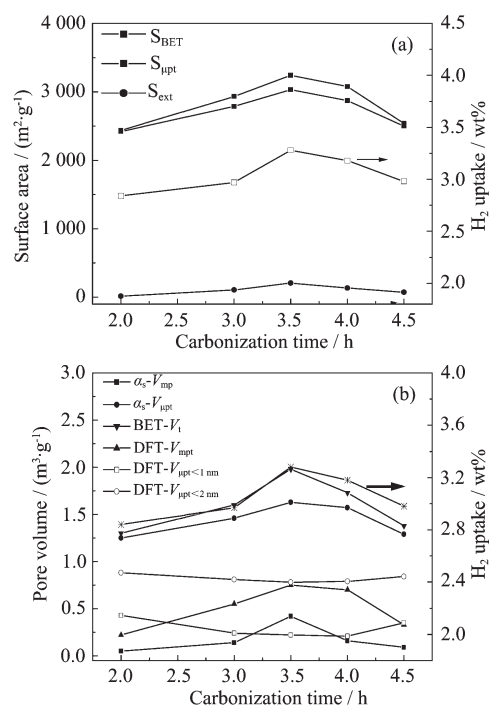


图 7 活性炭样品表面积(a)及孔容参数(b)与氢吸附量随活化时间的变化曲线

Fig.7 Various surface areas (a) and pore volume parameters (b) of synthetic activated carbons and their hydrogen uptakes as a function of activation times. The H_2 uptake is from Table 1

化时间的变化规律, 其中图 7a 为表面积的变化规律, 图 7b 为各项孔容参数的变化规律。由图 7a 可以看出, 由 BET 计算得到的总比表面积 S_{BET} 、由 α_s 法计算得到的微孔比表面积 $S_{\mu pt}$ 以及中孔比表面积 S_{ext} 和吸氢量随活化时间均呈现出相同的变化规律, 表明表面积的大小直接反映了样品吸氢量的大小, 是样品吸氢量的主要影响参数。由图 7b 可以看出, 总孔容 V_t 以及由 α_s 法计算得到的微孔孔容 $V_{\mu pt}$ 和中孔孔容 V_{mes} , 同样与吸氢量表现出完全相同的变化规律, 表明微孔孔容和中孔孔容也是样品吸氢量的主要影响参数。基于不同理论基础的计算方法其结果也存在差异, 采用 DFT 计算只能得到微孔孔容 $V_{\mu p < 2 \text{ nm}}$ 以及极微孔 $V_{\mu p < 1 \text{ nm}}$, 2 个参数均随活化时间呈先减小后增大, 与吸氢量呈相反的变化趋势, 显然这与 DFT 法分析时低估了 1 nm 的孔容^[20], 导致在计算 2 nm 以下微孔孔容时也出现偏差有关。除微观结构外, 活性炭的表面化学状态对其氢气吸附性能也存在一定的影响^[26]。由表 1 可知, 表面氧化处理后的样品与 4.5 h 样品具有相似的比表面积和孔容, 但其吸氢量却明显低于后者, 样品经硝酸氧化处理

后,其表面官能团含氧量增加,氧原子的强电负性促使活性炭表面碳原子的电子状态和吸附势分布发生改变,富氧的碳原子倾向于吸附极性分子,导致对非极性的氢气分子吸附量降低^[27]。

研究表明 77 K 下,活性炭上的氢气吸附量与比表面积和微孔孔容具有良好的线性关系^[4,6,28],即储氢性能受活性炭比表面积和孔容等织构参数的影响较大。除此之外,孔型以及孔径大小也是影响活性炭储氢性能的重要因素。Rzepka 等^[29]假设吸附剂中存在狭缝状和圆柱状 2 种孔结构,通过理论和实验的方法研究发现,吸附氢气分子理想的几何孔结构为大约 2 倍氢气分子直径的狭缝状孔,并且在不同的吸附条件下,孔径大小对氢气吸附能力影响较大,1 nm 的微孔更有利于氢气吸附。77 K 下多孔碳质材料氢气吸附性能超临界吸附理论分析的结果表明^[30],在 0.1 MPa 至 4.0 MPa 的系统压力下,氢气的相对压力较大,此时不仅微孔对氢气吸附有贡献,较大的微孔也对氢气吸附有贡献,总体上表现为样品的储氢量与总微孔孔容呈良好的线性关系。从制备的汉麻杆基活性炭比表面积和孔容,结合孔分布曲线综合分析可以看出,3.5 h 样品具有最大的表面积和孔容参数,其孔分布范围最宽,孔径分布延伸到 5 nm,而且在系列样品中具有最大的吸氢量,说明 2 nm 以下的微孔吸氢为主以外,2~5 nm 的中孔也可以起到重要作用。因此可以得出微孔分布和微孔孔容相近的样品,提高其中孔孔道数量和中孔孔容也可以提高其吸氢量。

3 结 论

以汉麻秆为原料,800 °C 活化温度下制备得到高比表面积(2 435.93~3 240.95 m²·g⁻¹)活性炭。采用不同方法对所研究样品的氮气吸附等温线进行分析,得到了样品孔隙结构的特征。所有样品的比表面积和总孔容都随活化时间的延长而增加,3.5 h 达到最大值,之后由于骨架坍塌有所下降。所有样品的孔径分布一致均呈多峰型,主要分布在 2 nm 以下的微孔范围,在中孔和大孔范围内有少量分布。3.5 h 样品经硝酸表面氧化处理后,羧基、酮基、和内酯等含氧官能团数量明显增加。所有样品在 77 K、100 kPa 下测得的氢气吸附量主要分布在 2.7wt%~3.3wt% 范围内,通过比较样品各表面织构参数与吸氢量随活化时间的变化规律发现,氢气吸附性能受比表面积和微孔孔容等结构参数的影响较大,不仅

小于 2 nm 的微孔对储氢有很大的影响,2~5 nm 的中孔也具有十分重要的作用。表面氧化样品由于其表面富氧的碳原子倾向于吸附极性分子,因而对非极性氢气分子吸附量较小。

参考文献:

- [1] Cheng F Y, Liang J, Zhao J Z, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20** (5):1889~1995
- [2] Schlaphbach L, Zuttel A. *Nature*, **2001**,**414**:353~358
- [3] Strobel R, Garche J, Moseley P T, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**159**:781~801
- [4] Thomas K M. *Catal. Today*, **2007**,**120**:389~398
- [5] Mara J B, Dolores L C, Fabian S G, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2007**,**112**(1~3):235~242
- [6] Casa-Lillo M A de la, Lamari-Darkrim F, Cazorla-Amorós D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:10930~10934
- [7] Zhou L, Zhou Y P, Sun Y. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **2006**, **31**:259~264
- [8] Zhou L, Zhou Y P, Sun Y. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **2004**, **29**:475~479
- [9] Zhang F, Ma H, Chen J, et al. *Biores. Techn.*, **2008**,**99**(11): 4803~4808
- [10] Cabria I, Lopez M J, Alonso J A. *Carbon*, **2007**,**45**:2649~2658
- [11] Kowalczyk P, Tanaka H, Hoyst R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(36):17174~17183
- [12] Georgiev P A, Ross D K, Albers P, et al. *Carbon*, **2006**,**44**: 2724~2738
- [13] Jagiello J, Betz W. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**,**108**: 117~122
- [14] Xia K S, Gao Q M, Wu C D, et al. *Carbon*, **2007**,**45**(10): 1989~1996
- [15] Jin H K, Lee Y S, Hong I. *Catal. Today*, **2007**,**120**:399~406
- [16] Ryu Z Y, Zheng J T, Wang M Z, et al. *Carbon*, **1999**,**37**: 1257~1264
- [17] Gregg S J, Sing K S W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd ed., London: Academic Press, **1982**,206
- [18] Figueroa-Torres M Z, Robau-Sanchez A, Torre-Saenz L De la, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2007**,**98**:89~93
- [19] Joong S N, Schwarz J A. *Carbon*, **1990**,**28**(5):675~682
- [20] Puziy A M, Poddubnaya O I, Martinez-Alonso A, et al. *Carbon*, **2002**,**40**(9):1507~1519
- [21] Ryu Z Y, Zheng J T, Wang M Z, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2000**,**230**(2). 312~319
- [22] Setoyama N, Suzuki T, Kaneko K. *Carbon*, **1998**,**36** (10): 1459~1467

- [23]Kruk M, Jaroniec M, Gadkaree K P. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1997**,**192**(1):250~256
- [24]Park S J, Jang Y S. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2002**,**249**:458~463
- [25]Puziy A M, Poddubnay O I, Martnez-Alonso A, et al. *Carbon*, **2002**,**40**:1493~1505
- [26]Su W, Zhou Y P, Wei L F, et al. *New Carbon Mater.*, **2007**, **22**(2):135~140
- [27]Zhao X B, Xiao B, Fletcher A J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:8880~8888
- [28]Kang K Y, Lee B I, Lee J S. *Carbon*, **2009**,**47**:1171~1180
- [29]Rzepka M, Lamp P, Casa-Lillo M A. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**:10894~10898
- [30]Jorda-Beneyto M, Suarez-Garca F, Lozano-Castello D, et al. *Carbon*, **2007**,**45**(2):293~303