

有序介孔碳 CMK-3 的化学活化及储氢性能

谢春林¹ 刘应亮^{*,1} 孙立贤² 邱会华¹ 肖勇¹ 武拥建¹ 靳权¹ 王海波¹

(¹暨南大学化学系, 广州 510632)

(²中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 选用 KOH、NaOH、H₃PO₄ 对有序介孔碳 CMK-3 进行了活化, 通过 X 射线衍射、低温氮吸附-脱附等对样品进行了表征, 发现活化后样品的结构发生了巨大的变化。有序介孔碳 CMK-3 的有序性逐渐降低, 比表面积明显增大, 2 nm 介孔明显增多。讨论了 CMK-3 和 KOH 质量比、活化温度、不同活化剂对活化效果的影响。储氢测试表明活化能够明显提高 CMK-3 的储氢性能, 77 K、100 kPa 时的储氢性能高达 2.32wt%。

关键词: 有序介孔碳; 化学活化; 储氢性能

中图分类号: O613.71; O613.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)12-2395-06

Chemical Activation and Hydrogen Storage Properties of Mesoporous Carbon CMK-3

XIE Chun-Lin¹ LIU Ying-Liang^{*,1} SUN Li-Xian² QIU Hui-Hua¹ XIAO Yong¹

WU Yong-Jian¹ JIN Quan¹ WANG Hai-Bo¹

(¹Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou, 510632)

(²Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023)

Abstract: Activation of mesoporous carbon CMK-3 with KOH, NaOH, H₃PO₄ was studied. Huge structure and texture changes emerge for the activated CMK-3 based on the characterization by using XRD, low temperature nitrogen adsorption-desorption. The ordered mesoporous structure of CMK-3 gradually became disorder, specific surface area and mesoporous (2 nm) were enhanced remarkably. The effect on activation results was studied of mass ratio for CMK-3 to KOH, activation temperature, chemical used. Hydrogen sorption measurement shows that the activation leads to an obvious increase in the H₂ sorption capacity of CMK-3. The H₂ uptake of 2.32wt% at 77 K and 100 kPa was obtained.

Key words: mesoporous carbon; chemical activation; hydrogen storage properties

0 引言

为了解决日趋严重的能源与环境问题, 具有量大、可再生、无污染、高能量的氢引起了科学界的高度关注^[1]。氢能的安全、高密度贮存成为解决氢能实际使用的问题关键。具有高比表面积、大孔容、质轻

价廉的碳材料被认为是有潜力的储氢材料之一。活性炭、碳纳米管、碳纳米纤维等材料的储氢性能已经有了研究, 但效果都不太理想^[2-4]。研究表明, 微孔(特别是 0.7 nm 左右微孔)对储氢起主要作用, 介孔起通道作用, 加快吸放氢速度, 同时也有一定的储存能力, 大孔对储氢作用不大^[5-6]。活化是改善孔性材料结

收稿日期: 2011-01-19。收修改稿日期: 2011-05-12。

国家自然科学基金(U0734005, No.21031001)、中央高校基本科研业务费专项资金(No.21610102)和广东省高等学校科技创新重点项目(No.cxzd1014)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tliuy1@jnu.edu.cn; 会员登记号: S060017521P。

构、提高储氢性能常用、有效的方式^[5-11],已经利用的活化方式有物理活化(如 CO_2)^[5-8]和化学活化(如 KOH 、 NaOH 、 H_3PO_4)^[9-11]。有序介孔碳 CMK-3 具有非常稳定、有序的介孔孔道,同时具有一定的微孔^[12],高秋明课题组^[5]利用 CO_2 对其进行了活化研究,并测试了储氢性能,77 K、100 kPa 时储氢量达 2.27 wt%,但是, CO_2 活化对设备气密性要求高、活化温度高、活化时间长、能耗大。为节省时间、降低能耗,化学活化成为理想的选择。

本工作自制了有序介孔碳 CMK-3,利用 KOH 、 NaOH 、 H_3PO_4 对其进行了活化,通过 X 射线衍射、低温氮吸附-脱附等对样品进行了表征,讨论了 KOH 用量、活化温度、不同活化剂对活化效果的影响。测试了活化前后样品的储氢性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与原料

三嵌段聚合物 P_{123} (Sigma-Aldrich, 平均分子量为 5800, 分子式 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$); 浓硫酸 (质量分数 98%), 广州化学试剂厂; 蔗糖, 广州化学试剂厂; 正硅酸乙酯, 天津市大茂化学试剂厂; 氢氟酸 (质量分数 40%), 广州化学试剂厂; KOH , 天津市大茂化学试剂厂; NaOH , 天津市大茂化学试剂厂; H_3PO_4 , 天津市大茂化学试剂厂; 所用试剂均为分析纯试剂, 所用水为实验室用去离子水。

1.2 CMK-3 化学活化

CMK-3 的制备参考文献报道方法^[12]。按一定质量比称取自制 CMK-3 和化学活化剂、4 g 水、2 g 乙醇, 充分均匀后 60 °C 烘干, 转入管式炉中, N_2 保护下 3 °C·min⁻¹ 升温至活化温度后恒温 1 h, 自然冷却至室温, 盐酸洗涤、水洗至 pH=7, 抽滤, 120 °C 烘干。命名为 C-X-Y1Y2-Z, 其中, X 代表活化剂、Y1Y2 代表 CMK-3 和活化剂的质量比、Z 代表活化温度, 如, C-KOH-21-800, 表示 CMK-3 与 KOH 质量比为 2:1, 在 800 °C 活化 1 h。

1.3 样品的表征

样品的 X 射线衍射分析 (XRD) 采用 Bruker D8 X 射线衍射仪; 比表面及孔结构在 Micromeritics 公司的 Tristar 3000 型氮气吸附-脱附分析仪上进行, 以氮气为吸附质, 在液氮温度 (77 K) 下测定, 测定前样品均在 300 °C 下真空脱气 6 h 以上, 样品用量为 0.10~0.15 g, 采用 BET (Brunauer-Emmet-Teller) 方法计算样品的比表面积, 基于 Kelvin 方程, 用 BJH

(Barett-Joyner-Halenda) 方法取吸附分支计算孔径分布; 孔容为 $p/p_0=0.972$ 时得到的数据; 样品的吸/放氢性能在美国康塔仪器公司的 Autosorb-1 全自动比表面和孔径分布分析仪, 以氢气为吸附质, 在液氮温度 (77 K) 下测定, 测定前样品均在 300 °C 下真空脱气 6 h 以上, 样品用量为 0.10~0.15 g。

2 结果与讨论

2.1 自制 CMK-3 结构

图 1 是 CMK-3 及不同 KOH 用量活化后样品的低角 XRD 图, 从图中可以看出, CMK-3 有 1 个非常强烈的衍射峰和 2 个明显的衍射峰, 分别可以被归属为二维六方结构的 (100)、(110) 和 (200) 衍射峰 (空间群 $P6mm$), 表明具有二维六边形结构, 孔道非常有序^[12]。

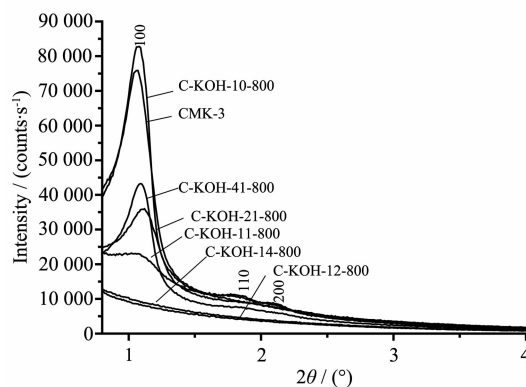


图 1 CMK-3 及不同 KOH 用量活化后样品的低角 XRD 图

Fig.1 Low angle XRD patterns for the as-prepared CMK-3 and those activated with KOH

图 2 是 CMK-3 及不同 KOH 用量活化后样品的 N_2 吸/脱附等温曲线图和孔径分布图, 从图 2(a) 可以看出, CMK-3 的 N_2 吸/脱附等温曲线属于典型的 IV 型, 说明具有介孔结构存在, 图 2(b) 中可以看出孔径大小主要在 3~4.5 nm, 同时具有部分微孔。表 1 列出了其 BET 总表面积为 1 282 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 微孔表面积为 265 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 介孔表面积为 1 017 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔体积为 1.20 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, DJH 平均孔径为 3.88 nm。为了证明 CMK-3 的热稳定性, 对其进行了再次碳化, 样品命名为 C-KOH-10-800, 从图 1 可以看出其 (100) 衍射峰变得更尖锐、稍微向高角度移动, 这可能跟再次碳化后孔壁收缩, 孔道稍增大、更有序有关。从图 2 及表 1 可知, 再次碳化后基本保持了 CMK-3 原有的孔道结构, 说明 CMK-3 很稳定。

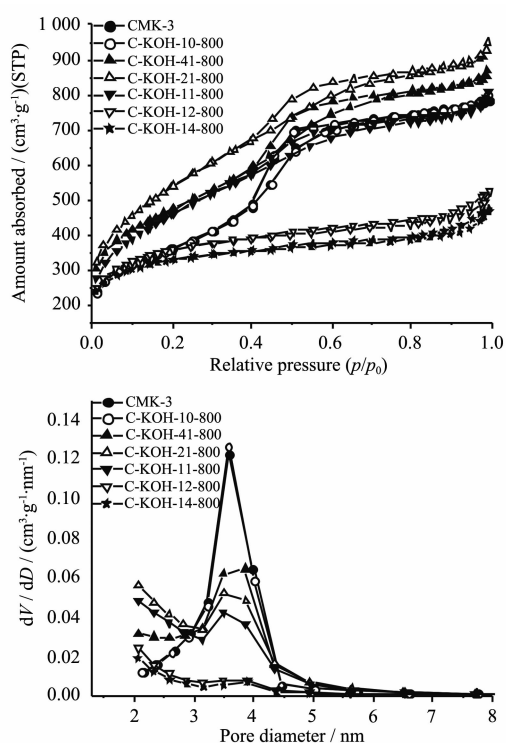


图 2 CMK-3 及不同 KOH 用量活化后样品的 N₂ 吸/脱附等温曲线图(a)和孔径分布图(b)

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) for the as-prepared CMK-3 and those activated with KOH

2.2 不同 KOH 用量对 CMK-3 活化的影响

从图 1 可以看出,随着活化剂 KOH 用量增加,(100)衍射峰强度明显降低,(110)、(200)衍射峰已经无法看出,这应该是样品结晶化降低的缘故。但是,应该强调,在 CMK-3 和 KOH 质量比为 1:1 之前,CMK-3 原有二维六边形结构得到一定程度的保留,

孔道仍具有一定的有序性。同时可以看到,随着 KOH 用量增加,(100)衍射峰变得宽泛、移向高角度,这可能跟孔道稍微变得无序、结构收缩有关。在 CMK-3 和 KOH 质量比为 1:2 之后,观察不到 XRD 衍射峰,说明 CMK-3 的原有结构遭到破坏,孔道变得无序。如图 2(a)所示,样品的 N₂ 吸/脱附曲线均属于 IV 类曲线,存在明显的滞后环,说明具有介孔结构存在。随着 KOH 用量增加,滞后环逐渐变宽,说明介孔结构的有序性逐渐降低,这与 XRD 表明的结果一致。从图 2(b)及表 1 可见,随着 KOH 用量增加,孔结构参数呈现一定的规律性。孔径分布变宽,CMK-3 中主要存在 3.7 nm 左右的介孔,平均孔径为 3.88 nm,C-KOH-41-800、C-KOH-21-800、C-KOH-11-800 样品中 2~3 nm 的介孔均增多,这应该是 KOH 对原有孔道的扩大,3.5~4 nm 的介孔减少,这可能跟结构稍微坍塌,堵塞孔道有关。C-KOH-12-800、C-KOH-14-800 中介孔明显减少,这应该跟结构坍塌,堵塞孔道明显有关。从表 1 可以看出,随着 KOH 用量增加,BET 总表面积、总孔体积、介孔表面积先增加后减小,这与 KOH 造孔、扩孔及随后的结构坍塌有关;微孔表面积先增加后减小再增加,这跟 KOH 的造孔和扩孔有关,当结构坍塌后,KOH 主要以造孔为主。需要特别指出的是活化后 2 nm 左右的孔道明显增多,C-KOH-21-800 中增加最为明显,这些孔道有利于提高材料的储氢性能。综合 CMK-3 原有结构的保持、孔结构参数,认为 CMK-3 和 KOH 质量比为 2:1 时较佳,BET 总表面积高达 1 950 m²·g⁻¹、孔体积高达 1.39 cm³·g⁻¹。

表 1 CMK-3 及活化后样品的孔结构参数

Table 1 Pore properties for the as-prepared CMK-3 and those activated

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{meso}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{BET}} / \text{nm}$
CMK-3	1 282	265	1 017	1.20	3.88
C-KOH-10-800	1 281	253	1 028	1.20	3.95
C-KOH-41-800	1 680	360	1 320	1.30	3.70
C-KOH-21-800	1 950	137	1 813	1.39	3.53
C-KOH-11-800	1 660	117	1 543	1.18	3.52
C-KOH-12-800	1 243	545	698	0.75	4.33
C-KOH-14-800	1 134	575	559	0.68	4.45
C-KOH-21-750	1 307	311	996	0.97	3.72
C-KOH-21-850	1 103	294	809	0.80	3.61
C-H3PO4-21-800	1 106	180	926	1.03	3.94
C-NaOH-21-800	1 530	154	1 376	1.19	3.58

2.3 不同温度对 KOH 活化 CMK-3 的影响

图 3 是不同温度下 KOH 活化 CMK-3 后样品的 XRD 图。从图 3 可见,随着活化温度的升高,(100)衍射峰强度逐渐降低、稍微变得宽泛、稍微向高角度移动,这应该与热处理导致结构收缩、KOH 的活化导致有序性降低有关。但值得提出的是(100)衍射峰均比较明显,说明 CMK-3 原有结构没有完全遭到破坏,

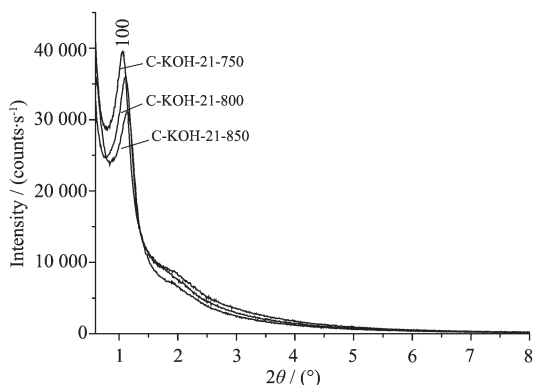


图 3 不同温度下 KOH 活化 CMK-3 后样品的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns for CMK-3 samples activated with KOH at different temperatures

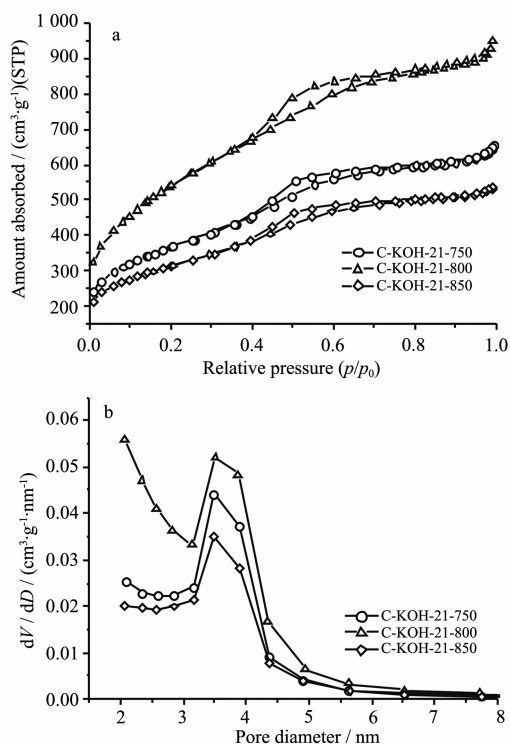


图 4 不同温度下活化后样品的 N_2 吸/脱附曲线图 (a)、孔径分布图 (b)

Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) for samples activated with KOH at different temperatures

与 KOH 用量相比,温度对有序性的影响较低。图 4 是不同温度下 KOH 活化 CMK-3 后样品的 N_2 吸/脱附曲线图、孔径分布图。如图 4(a)所示,样品的 N_2 吸/脱附曲线均属于 IV 类曲线,存在明显的滞后环,说明具有介孔结构存在。随着活化温度升高,滞后环稍有变宽,说明介孔结构的有序性稍有降低,这和 XRD 表明的结果一致。从图 4(b)中可以看出,活化温度由 750 $^{\circ}C$ 升高到 800 $^{\circ}C$, 2~3 nm 介孔明显增多, 3~7 nm 介孔有所增多,这可能是温度增加,对微孔、原有介孔扩大能力增强、创造部分微孔所致,这一推测和表 1 列出的孔结构参数一致。活化温度为 850 $^{\circ}C$ 时,结构有所坍塌,堵塞部分孔道,导致孔结构参数数值降低,这和 XRD 显示结果一致。

2.4 不同活化剂对 CMK-3 活化的影响

图 5 是 CMK-3 及不同活化剂活化 CMK-3 后样品的 XRD 图。从图 5 中可以明显看出,(100)衍射峰都有所降低,其中 C-NaOH-21-800 降低最明显, C- H_3PO_4 -21-800 降低最少,说明活化剂对 CMK-3 原有结构均造成了破坏,其中 C-NaOH-21-800 的结构破坏最大, C- H_3PO_4 -21-800 的结构破坏最小,表明在相同质量比时对 CMK-3 活化能力大小顺序为 NaOH>KOH> H_3PO_4 。图 6 是不同活化剂对 CMK-3 活化后样品的 N_2 吸/脱附曲线图、孔径分布图。如图 6(a)所示,样品的 N_2 吸/脱附曲线均属于 IV 类曲线,存在明显的滞后环,说明具有介孔结构存在。滞后环稍有变宽,说明介孔结构的有序性稍有降低,这和 XRD 表明的结果一致。从图 6(b)及表 1 可以看出, C- H_3PO_4 -21-800 与 CMK-3 相差不大,比表面积有所降低,这可能跟孔道稍微扩大有关,从 BJH 孔径增大可以得

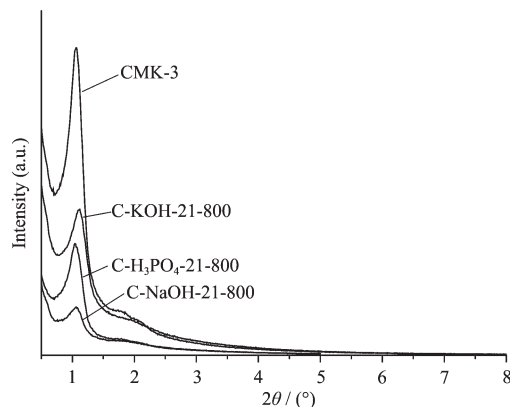


图 5 CMK-3 及不同活化剂活化 CMK-3 后样品的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns for CMK-3 and samples activated with different chemicals

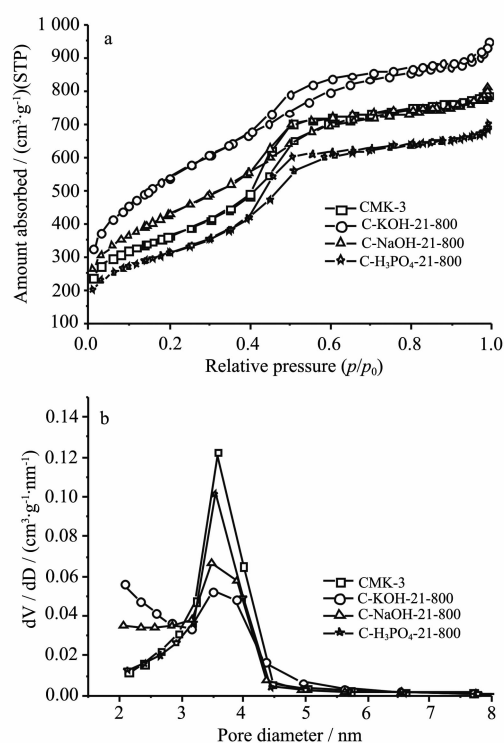


图 6 不同活化剂对 CMK-3 活化后样品的 N_2 吸/脱附曲线图(a)、孔径分布图(b)

Fig.6 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) for samples activated with different chemicals

到证实,这和 XRD 显示的结果一致;C-NaOH-21-800 与 C-KOH-21-800 相比,2~3 nm 孔数量减少,3~4 nm 孔数量增多,这与 NaOH 对 CMK-3 扩孔、有序性降低更明显有关,这与 XRD 显示结果一致。

2.5 吸放氢性能

图 7 是 CMK-3 及 C-KOH-21-800 在 77 K,0~100 kPa 压力下吸/放氢性能图。表 2 列出了 CMK-3、C-KOH-21-800、商品化活性炭^[8]、商品化活性炭活化

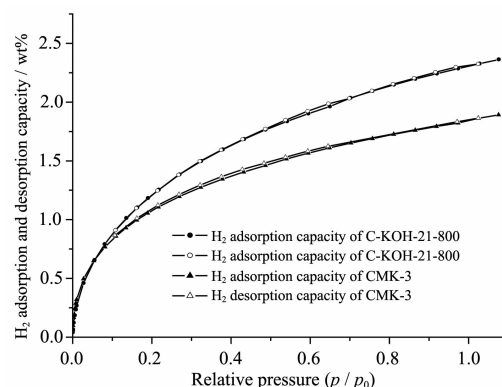


图 7 CMK-3 及 C-KOH-21-800 吸/放 H_2 性能图

Fig.7 Hydrogen adsorption and desorption isotherms of the as-prepared CMK-3 and C-KOH-21-800

后^[8]的孔结构参数和 77 K、100 kPa 时的储氢性能。从图 7 和表 2 可以看出,活化后的样品 C-KOH-21-800 吸氢性能明显好于 CMK-3,77 K、100 kPa 时 C-KOH-21-800 吸氢性能高达 2.32wt%,明显高于 CMK-3 的 1.86wt%,同时也高于一般的孔性碳材料。文献报道^[6-10],微孔(特别是 0.7 nm 左右的超微孔)对储氢贡献最大,这一点从表 2 中微孔体积增加与储氢性能提高可以看出,但是文献同时指出储氢性能与其他因数也有关系。从表 2 中可以看出,CMK-3 和 C-KOH-21-800 的微孔体积较小,但是储氢能力却比商品化活性碳的好,说明它们的储氢能力并非只与微孔有关。从图 7 中可以看出,压力在 0~10 kPa 时,CMK-3 和 C-KOH-21-800 储氢性能基本相同,压力在 20 kPa 之后,C-KOH-21-800 储氢性能明显好于 CMK-3,这可能跟活化后样品 C-KOH-21-800 的介孔(特别是 2 nm 左右孔)增多、BET 表面积增大有关。从吸/放氢曲线来看,样品 C-KOH-21-800 的吸氢曲线和放氢曲线重合的更好,这可能跟活化后样品的不同孔径介孔增多及介孔的结构有关。

表 2 样品的孔结构参数和储氢性能

Table 2 Pore properties and H_2 sorption for samples

Sample	$S_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{micro} / (cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{micro} / V_t / \%$	H_2 Sorption / wt%
CMK-3	1282	0.12	10	1.86
C-KOH-21-800	1950	0.09	6	2.32
AC ^[8]	1585	0.59	41	1.3
AC-KOH-13-750 ^[8]	2009	0.82	82	2.2
AC-KOH-15-750 ^[8]	3190	1.09	64	2.5

3 结 论

以 KOH、NaOH、 H_3PO_4 为活化剂对自制的

CMK-3 进行了活化,探讨了 KOH 用量、活化温度、活化剂对 CMK-3 结构的影响。结果表明,活化剂用量影响最大,活化温度对有序性影响较小、但对孔结

构影响较大,在相同质量比时对 CMK-3 活化能力大小顺序为 $\text{NaOH} > \text{KOH} > \text{H}_3\text{PO}_4$, 综合有序性及孔参数数值认为较佳的活化条件为 CMK-3 与 KOH 质量比为 2:1、活化温度为 800 °C。对样品进行储氢测试发现,活化后样品的储氢性能明显好于 CMK-3, 77 K、100 kPa 时吸氢性能高达 2.32wt%, 2 nm 左右孔径对储氢性能提高有一定作用。

参考文献:

- [1] Schlappbach L, Zuttel A. *Nature*, **2001**, **414**:353-358
- [2] Mandoki N T, Dentzer J, Piquero T, et al. *Carbon*, **2004**, **42**: 2744-2747
- [3] Anson A, Callejas M A, Benito A M, et al. *Carbon*, **2004**, **42**: 1243-1248
- [4] Browning D J, Gerrard M L, Lakeman J B, et al. *Nano Lett.*, **2002**, **2**:201-205
- [5] Xia K S, Gao Q M, Wu C D, et al. *Carbon*, **2007**, **45**:1989-1996
- [6] Xia K D, Gao Q M, Song S Q, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, **33**:116-123
- [7] Jiang J H, Gao Q M, Zheng Z J, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, **35**:210-216
- [8] Wang H L, Gao Q M, Hu J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**: 7016-7022
- [9] Guo H L, Gao Q M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, **35**:7547-7554
- [10] Xu B, Wu F, Mu D B. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, **35**: 632-637
- [11] Liou T H. *Chem. Eng. J.*, **2010**, **158**:129-142
- [12] Jun S, Sang H J, Ryong R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:10712-10713