

2000-11-28

Electrochemical Hydrogen Storage Properties of Carbon Nanotubes

Xue QIN

Xue ping GAO

Feng WU

Hong LIU

Ying LAN

Hua-tang YUAN

De ying SONG

See next page for additional authors

Recommended Citation

Xue QIN, Xue ping GAO, Feng WU, Hong LIU, Ying LAN, Hua-tang YUAN, De ying SONG, Pan wen SHEN. Electrochemical Hydrogen Storage Properties of Carbon Nanotubes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(4): 388-392.

DOI: 10.61558/2993-074X.1399

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss4/1>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Electrochemical Hydrogen Storage Properties of Carbon Nanotubes

Authors

Xue QIN, Xue ping GAO, Feng WU, Hong LIU, Ying LAN, Hua-tang YUAN, De ying SONG, and Pan wen SHEN

Corresponding Author(s)

Xue QIN

文章编号: 1006-3471(2000)04-0388-05

碳纳米管的电化学贮氢性能研究

秦学*, 高学平, 吴峰, 刘宏, 兰英, 袁华堂, 宋德瑛, 申泮文

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 研究了碳纳米管电极的电化学性能, 其电化学储氢量达到 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 且具有高的电化学活性和良好的循环寿命. 采用循环伏安法研究了氢在碳纳米管电极上吸附/氧化机理.

关键词: 碳纳米管; 电化学储氢; 氢的吸附

中图分类号: O646, TM911

文献标识码: A

近年来, 碳纳米管和碳纳米纤维作为新型贮氢材料已经引起广泛关注. Chamber 等^[1]发现由人字形结构组成的碳纳米纤维(CNFs), 在室温 12 MPa 压力下储氢容量高达 67 wt %. Chen 等^[2]报告了嵌钾或者锂的多壁碳纳米管(MWNTs)在 200 ~ 400 °C 或者室温常压下能吸收 14 ~ 20 wt % 的氢. Liu 等^[3]研究了有着较大平均直径的单壁碳纳米管(SWNTs)的储氢性能, 他们发现在室温和中等高压(10 MPa)下 SWNTs 的储氢容量可以达到 4.2 wt %. 但是, 以碳纳米材料作为电化学储氢的研究较少. 迄今, 仅瑞士的 Nutzenadel 等^[4]报道了含 10% ~ 40% CNT 样品的电化学储氢容量, 他们发现该样品的储氢容量仅为 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 其电极由 20 mg 的样品混合 80 mg 铜或者金粉制备. 由于铜粉在碱性溶液中易被腐蚀, 而金粉较昂贵, 一般电极不适宜采用. 故本文采用常用金属镍作为电极材料, 主要是根据其在电化学反应中具有高催化的性能. 同时, 还研究了在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液里碳纳米管—镍(CNTs-Ni)电极的电化学性能.

1 实验

1.1 碳纳米管(CNTs)的制备

CNTs 由甲烷催化分解制备. 催化剂采用金属镍负载于 La_2O_3 上构成. 在 600 °C 下使甲烷通过催化剂 2 h, 收集样品. 之后样品经 37 wt % 盐酸浸泡 48 h 以除去催化剂, 再用去离子水冲洗, 干燥得到碳纳米管.

收稿日期: 2000-06-08; 修订日期: 2000-07-07

* 通讯联系人

基金项目: 国家教育部博士点基金(97005519); 教育部留学回国人员科研启动基金; 天津市自然科学基金(003604411)资助项目

1.2 CNTs-Ni 电极的制备

将 20 mg CNTs 与 200 mg 金属镍填充到泡沫镍中制备得到 CNTs-Ni 电极. 为了对比, 在相同条件下将 200 mg 金属镍填充到泡沫镍制得镍电极, 两种电极表观面积均为 4.0 cm^2 .

1.3 电化学性能测试

电解池装置采用三电极体系, 高容量烧结镍电极作为对电极, Hg/HgO 为参比电极, 电解液为 6 mol L^{-1} KOH. 在常压室温下进行测试. CNTs-Ni 电极以 200 mA g^{-1} 的电流密度充电, 在同样的电流密度下放电. CNTs-Ni 电极的循环寿命实验以 1000 mA g^{-1} 的电流密度进行充放电, 放电截止电位均为 -0.4 V (vs. Hg/HgO). 电极循环伏安实验采用 Solartron1287 装置.

2 结果与讨论

图 1 为 600 下, 甲烷在 Ni 催化剂上分解制备的碳纳米管样品的 SEM 图象. 由图可见, 所得产物为长度超过微米尺寸、直径为 $90 \sim 110 \text{ nm}$ 的碳纳米管.

图 2 是在 200 mA g^{-1} 电流密度下 CNTs-Ni 电极的放电曲线. 由图可见, CNTs-Ni 电极放电容量高于 200 mAh g^{-1} . 而在相同的放电条件下, 镍电极的放电容量仅为 0.24 mAh g^{-1} , 表明金属镍对 CNTs-Ni 电极放电容量贡献极小, 而 CNTs-Ni 电极的放电容量主要归因于其中的碳纳米管. Nutzenadel 等^[4]报道了在很低的电流密度下 (5 mA g^{-1}) 放电到 0 V 时, CNTs 的放电容量为 110 mAh g^{-1} , 而我们所研究的 CNTs-Ni 电极在 200 mA g^{-1} 的电流密度下放电仍有较高的储氢容量. 从图 2 还可看到 CNTs-Ni 电极的放电曲线出现类似于金属氢化物放电曲线的放电平台, 平台电位高于 -0.6 V (vs. Hg/HgO). 这意味着碳纳米管很有可能作为新的储氢电极材料.

电极的循环寿命是电极实用化的关键因素之一, 由于碳材料高的化学稳定性, 碳纳米管电

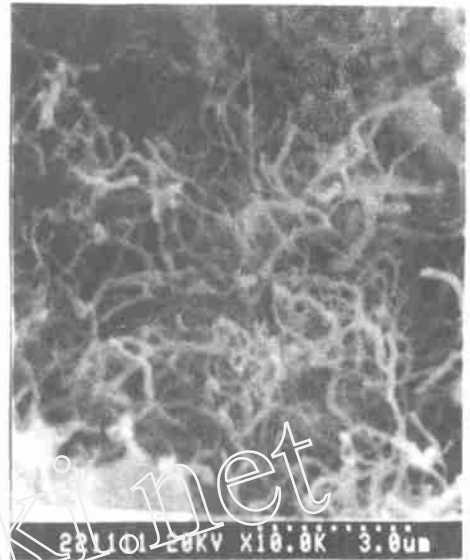


图 1 碳纳米管 SEM 图象

Fig. 1 SEM images of the carbon nanotubes

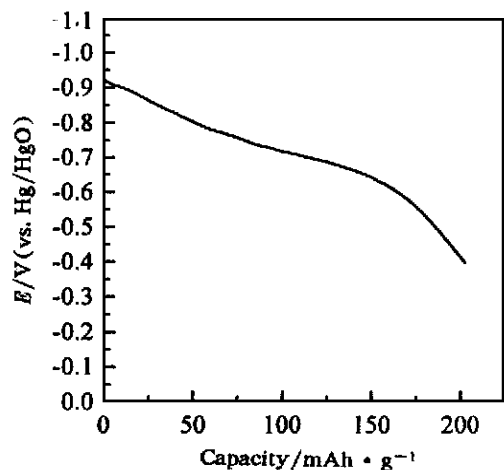


图 2 CNTs-Ni 电极放电曲线

Fig. 2 The discharge curve of CNTs-Ni electrode

极可望具备好的循环性能. 图 3 是 CNTs-Ni 电极在充放电电流密度为 $1\ 000\ \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环寿命曲线. 从图中可以明显地发现 CNTs-Ni 电极有一个活化过程, 而且活化较容易. 循环几个周期后, 放电容量达 $180\ \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$. 100 周循环后放电容量仍高于 $150\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量降低 17%, 这表明 CNTs-Ni 电极在高的电流密度下有着良好的稳定性. 电极的容量损失是由于 CNTs-Ni 电极电化学活性的降低和 CNTs 从电极上的脱落. 100 周期后电解池中存在少量黑色沉淀.

图 4 (a) (b) 分别示出不同的扫速下镍电极及 CNTs-Ni 电极的循环伏安图. 图 4 (a) 表明, 镍电极的氧化峰和吸附峰分别在 $-0.56 \sim$

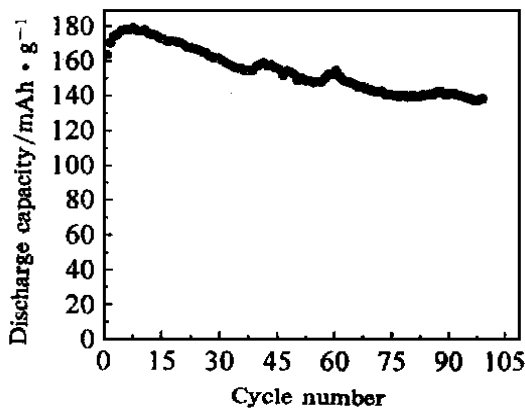


图 3 CNTs-Ni 循环寿命曲线

Fig. 3 Discharge capacity as a function of cycle number for CNTs-Ni electrode

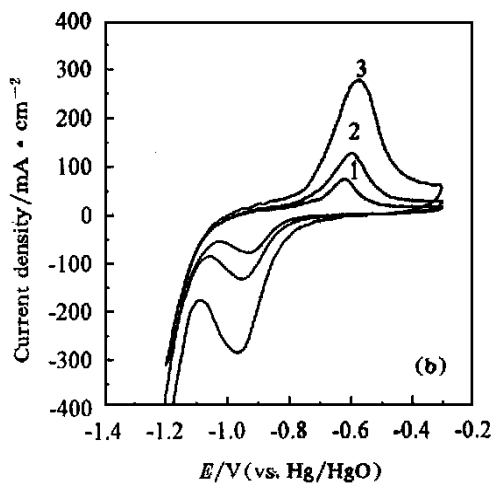
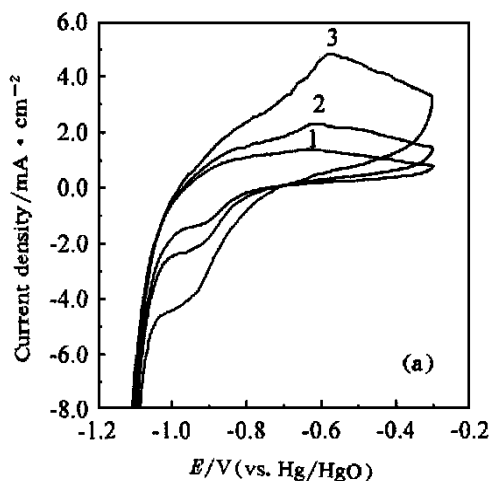


图 4 镍电极 (a) 和 CNTs-Ni 电极 (b) 的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of the Ni-electrode (a) and CNTs-Ni electrode (b) at different sweep rate
1: 10 mV/s 2: 20 mV/s 3: 50 mV/s

$-0.65\ \text{V}$ (vs. Hg/HgO) 和 $-0.91 \sim -0.93\ \text{V}$ (vs. Hg/HgO) 之间. 而 CNTs-Ni 电极的循环伏安曲线 (图 4 (b)) 则出现更为明显的氢吸附峰和氧化峰. 在同样的扫速下, CNTs-Ni 电极峰电流较镍电极几乎高出 50 倍, 表明 CNTs-Ni 电极的电化学活性远高于镍电极. 由于 CNTs-Ni 电极的吸附/氧化峰电位几乎与镍电极的吸附/氧化峰电位相同, 因此有理由认为 CNTs-Ni 电极的

氢吸附/氧化当发生在该电极表面的镍活性点上.从图4(a)镍电极的循环伏安曲线计算得出,其吸附/氧化峰电流与扫描速度之间呈现良好的线性关系,表明氢吸附作用和氢氧化作用支配着全部的电化学反应过程.氢在阴极方向被吸附,在阳极方向被氧化^[4,5].对于CNTs-Ni电极的循环伏安扫描(图4(b))吸附/氧化峰电流,其与扫描速度之间也基本成线性关系,与镍电极相似.这同样表明CNTs-Ni电极在6 mol L⁻¹ KOH中电化学反应是吸附/氧化过程控制的.由以上实验结果可以推断CNTs-Ni电极在6 mol L⁻¹ KOH中的电化学反应过程包含以下步骤:



3 结 论

CNTs-Ni电极的电化学容量在200 mA·g⁻¹的放电电流密度下超过200 mAh·g⁻¹,在高电流密度下具有良好的循环性能.CNTs作为新型储氢电极材料有着很大的潜力.CNTs-Ni电极和镍电极在6 mol L⁻¹ KOH中电化学反应受吸附/氧化过程控制.

Electrochemical Hydrogen Storage Properties of Carbon Nanotubes

QIN Xue^{*}, GAO Xue-ping, WU Feng, LIU Hong, LAN Ying,
YUAN Hua-tang, SONG De-ying, SHEN Pan-wen

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The electrochemical properties of carbon nanotubes (CNTs) electrode have been investigated in this paper. The high discharge capacity of 200 mAh·g⁻¹ was measured for the CNTs-Ni electrode at a discharge density of 200 mA·g⁻¹. CNTs-Ni electrode, the high electrochemical activity and the long cycle life were observed. The electrochemical mechanism of hydrogen adsorption and oxidation at the CNTs-Ni electrode was studied by cyclic voltammetry method.

Key words: Carbon nanotubes (CNTs), Electrochemical hydrogen storage, Hydrogen adsorption

References :

- [1] Chambers A , Park C , Baker R T K , et al. Hydrogen storage in graphite nanofibers[J]. J. Phys. Chem. B , 1998 , 122 : 4 253.
- [2] Chen P , Wu X , Lin J , et al. High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotube under ambient pressure and moderate temperatures[J]. Science , 1999 , 285 : 91.
- [3] Liu C , Fan Y Y , Liu M , et al. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotube at room temperature[J]. Science , 1999 , 286 : 1 127.
- [4] Nützenadel C , Zütel A , Chartouni D. Louis schlögl , electrochemical storage of hydrogen in nanotube materials[J]. Electrochemical and Solid-state Letters , 1992 , 2(1) :30.
- [5] Gao Xueping , Lin J , Ye Shihai , et al. Hydrogen adsorption of metal nickel and hydrogen storage alloy electrodes[J]. J. Alloys Comp. 1997 , 253 : 515.
- [6] Deng Bohua , Li Yongfang , Wang Rongqiu , et al. Two reduction processes for hydrogen adsorption and adsorption at MmNi_x-type alloy electrodes[J]. Electrochimic Acta , 1999 , 44 : 2 853.

www.cnki.net