

文章编号:1672-058X(2013)05-0062-05

超高比表面积活性炭孔分布对氢气储存性能的影响*

谢红梅, 艾咏梅, 陈爽, 赵玲英, 豆爱明, 李仁炳, 任建敏

(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘要:将制得的具有相比表面积和不同孔分布的超高比表面积活性炭用作吸附剂, 研究活性炭吸附剂的孔分布对氢气吸附储存性能的影响。研究表明, 氢气吸附储存性能明显受吸附剂孔分布的影响, 活性炭吸附剂中孔($2\text{ nm} < d < 50\text{ nm}$)更有利于氢气的有效吸附储存, 压力对中孔百分率高的活性炭吸附剂储存氢气能力的影响更显著; 氢气脱附量与压力满足线性关系: $V = k \cdot P + b (k > 0)$; 在吸附温度为 273 K、压力为 9.0 MPa 时, 中孔百分率为 79.06% 的超高比表面积活性炭吸附剂上氢气脱附量达 $26.67\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词:超高比表面积活性炭; 吸附剂; 氢气; 吸附储存; 孔分布

中图分类号:TK512+.3

文献标志码:A

氢资源丰富、可再生、环境友好等特点, 使 H_2 被看作是理想的用于替代化石燃料(如:石油、煤及天然气等)的能源资源^[1]。氢是宇宙中最丰富的元素之一, 地球上的物质 66% 是由氢组成。 H_2 具有非常高的燃烧值, 可用作飞机、汽车等内燃机燃料。氢气来源非常广泛, 可通过电解水, 石油、天然气、煤等化石燃料制取, 也可由常规燃料醇、烃类制得, 也可以由生物质制取(如, 细菌制氢、发酵制氢等)^[2,3]。但氢气的车载储存存在较大的问题, 即使在 273 K、6.0 MPa 下, 其氢气的重量储存量仅 0.59%^[5], 远不能满足实际情况的正常使用。由于活性炭具有复杂的多孔结构及大的比表面积, 在低温下表现出了良好的 H_2 吸附特性, 从而受到了人们高度的重视, 早在 1967 年就有关于活性炭用于 H_2 吸附储存的报道^[6,7]。近些年, 超高比表面积活性炭的问世^[8], 进一步引起了人们研究 H_2 在超高比表面积活性炭上的吸附性能的兴趣。超高比表面积活性炭具有更大的比表面积、孔径更小且分布更均匀, 更适宜 H_2 吸附储存。研究超高比表面积活性炭的结构对 H_2 吸附储存能力的影响, 这为 H_2 吸附储存材料的开发有效的理论依据。目前将活性炭用于 H_2 吸附储存及活性炭孔结构对氢气“吸-脱”附性能的影响主要集中在理论上的研究^[9-11], 结合超高比表面积活性炭的制备, 研究活性炭吸附剂孔分布对 H_2 吸附储存能力的影响具有重要的实际应用价值。

现以石油焦为原料, KOH 为活化剂制得比表面积相同、孔分布不同的超高比表面积活性炭, 以氢气为吸附质研究了制得的超高比表面积活性炭吸附剂孔分布对氢气储存能力的影响。

收稿日期:2012-03-05; 修回日期:2012-04-10.

* 基金项目:重庆市教委科学技术研究项目(KJ110711); 重庆市自然科学基金计划资助项目(CSTC, 2010BB4257); 重庆工商大学科技创新基金项目(134018).

作者简介:谢红梅(1977-), 女, 四川广安, 硕士, 助理研究员, 从事多孔材料制备及应用研究。

1 实验部分

1.1 超高比表面积活性炭吸附剂的制备

以石油焦为炭前驱材料,粉碎筛选一定粒度的原料石油焦,按不同的比例与活化剂 KOH 混合,在不同的活化温度、活化时间下在惰性气氛中活化。冷却到室温经洗涤、干燥制得比表面积相同,孔分布不同的超高比表面积活性炭吸附剂:AC₁ 和 AC₂。

1.2 活性炭吸附剂结构参数的测定

用 Autosorp ZXF-06 仪测定所制得的活性炭结构。准确称取 0.200 0 g 左右样品,在 473 K 下真空处理 2 h 左右,用高纯氮气为吸附质,用液氮作冷阱(77 K),根据静态低温氮吸附容量法测定各活性炭的比表面积和孔分布。

1.3 氢气储存性能的测定

采用实验室自建吸附装置,以容量法测定氢气脱附量来测定吸附剂储氢性能。分别以活性炭 AC₁ 及 AC₂ 为吸附剂,在一定的吸附温度下通入氢气到一定的压力,让其吸附平衡足够的时间,在 273 K、常压下达脱附平衡后测量氢气脱附量。管线及样品死体积由氢气测定并扣除,活性炭使用前于 393 K 下干燥 10 h。

由上述测得活性炭吸附剂上氢气脱附量(mL·g⁻¹),根据实际气体状态方程(1)^[12]可求得该活性炭吸附剂上脱附氢气的量(mol):

$$(P + a \cdot n^2/V^2) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

式中: P 为 101.325 × 10³/Pa; n 为氢气的量/mol; V 为 298 K、101.325 × 10³ Pa 下活性炭吸附剂上脱附氢气的体积/mL; R 为 8.314 /J·mol⁻¹·K⁻¹; T 为 298/K; a 为 2.47 × 10⁻²/m⁶·Pa·mol⁻²; b 为 2.66 × 10⁻⁵/m³·mol⁻¹。

将各参数代入式(1),整理得:

$$6.50 \times 10^{-7} \cdot n^3 \cdot V^{-2} - 2.47 \times 10^{-2} \cdot n^2 \cdot V^{-1} + 2481.5 \cdot n - 101.325 \times 10^3 \cdot V = 0 \quad (2)$$

将实验测得的 V 值代入式(2),用试差法可求得氢气脱附量 $n/\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

活性炭吸附剂上氢气质量脱附量的计算: $N = n/1000 \text{ M}$ (M——活性炭吸附剂的量/g)(mmol·g⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂结构分析

通过低温静态 N₂ 吸附法,结合 BET 方法测得所制得超高比表面积活性炭吸附剂 AC₁ 和 AC₂ 的比表面积分别为:2 610 m²·g⁻¹和 2 644 m²·g⁻¹,其孔分布如图 1。通过 BET 法测试可知,所制得的超高比表面积活性炭吸附剂具有非常相近的比表面积。根据国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry—IUPAC)规定,2~50 nm 的孔为中孔,小于 2 nm 的孔为微孔。由图 1 可知,所制得的两活性炭吸附剂的孔分布明显不同,AC₁ 和 AC₂ 吸附剂的孔结构主要集中在中孔和微孔部分,AC₂ 吸附剂中微孔所占的百分率达 47.88% 远高于 AC₁ 吸附剂中微孔百分率 20.94%,相应地 AC₂ 吸附剂中孔所占的百分率为 52.12%,远低于于 AC₁ 吸附剂中孔百分率 79.06%,吸附剂孔分布的差异可能会直接影响其对氢气的吸附性能。

2.2 压力对氢气脱附量的影响

在吸附温度为 273 K 时,考察了吸附压力对活性炭 AC₁ 及 AC₂ 上氢气脱附量的影响,研究了吸附压力对不同孔分布活性炭上氢气脱附量的影响,如图 2。

由图 2 可知,在吸附温度为 273 K 时,活性炭上氢气脱附量($V/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)与压力(P/MPa)满足线性关系: $V = k \cdot P + b (k > 0)$;对于 AC_1 和 AC_2 ,其曲线斜率分别为: $k_1 = 2.92, k_2 = 2.46$ 。 $k_1 > k_2$,说明活性炭的中孔所占的百分率越大,氢气脱附量受吸附压力的影响越大,即增加吸附压力越有利于提高中孔百分率大的吸附剂上氢气的脱附量。在吸附温度为 273 K、压力为 9.0 MPa 时,比表面积为 $2\,610 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、中孔百分率为 79.06% 的超高比表面积活性炭上氢气脱附量达 $26.67 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;而中孔百分率为 52.12% 的超高比表面积活性炭上氢气脱附量仅为 $22.52 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

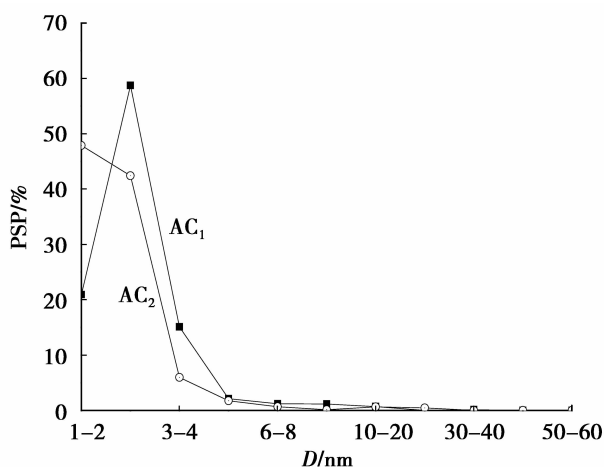


图 1 活性炭 AC_1 和 AC_2 孔分布

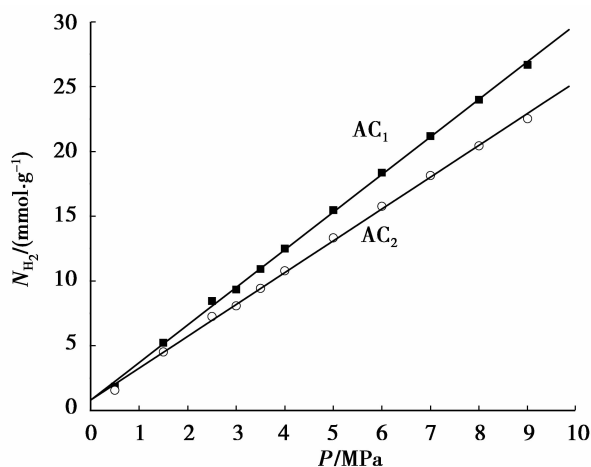


图 2 不同孔分布活性炭上氢气脱附等温线

由 BET 分析测试结果可知,所制得的两活性炭吸附剂的比表面积超过 $2\,600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;而图 1 表明,选用的两活性炭吸附剂具有发达的孔结构,即活性炭高的比表面积存在于其复杂的孔结构中,也就是说氢气分子吸附储存于吸附剂复杂的孔结构中。活性炭的孔壁表面存在许多受力不平衡的原子^[13],孔壁表面原子受力不平衡会使得孔壁间形成吸附势场,势场的强弱因孔径的大小而异,孔径越小相应的势场越强,则相应的孔对氢气分子的吸附能力越强^[14]。在孔径较小的孔(如,微孔)中,间距较小的两孔壁势场叠加而形成强的吸附场,使得这部分孔能将氢气分子牢固地吸附于孔壁表面上,且由于孔空间的限制氢气分子多以单分子层被吸附于活性炭表面上形成吸附相,这可能会使得部分被吸附的氢气分子不易脱附。同时,在较小的孔中由于气阻的存在,使得氢气分子不能进入其中,则在吸附储存氢气时所对应的表面积得不到充分的利用而降低了氢气的储存能力。在孔径较大的孔中,两孔壁间距较大而使得孔中势场较弱,在脱附过程中被吸附的氢气分子容易脱附。在较大孔中具有大的容积空间,故较大孔中除了吸附相(单层或多层吸附)氢气分子外,因压力的作用还存在较多的气相(压缩态)氢气分子。因此,整个储存于活性炭吸附剂中的氢气分子,除了吸附相外还有气相氢气分子,且吸附相氢气分子之间的作用力远远大于气相氢气分子间的作用力,故吸附态氢气的性质与气相完全不同^[15]。吸附相氢气的密度远大于压缩相,且吸附相对氢气储存能力的贡献也远大于气相。吸附压力的增加,不但能增加气相氢气的密度,还能增加吸附相氢气的密度,故随着吸附压力的增加吸附剂上氢气脱附量相应地增加。

2.3 温度对氢气脱附性能的影响

在 3.0 MPa、不同的吸附温度下,考察了超高比表面积活性炭 AC_1 及 AC_2 上氢气脱附性能,研究了吸附温度对不同孔分布活性炭上氢气脱附量的影响。活性炭上氢气脱附等压线,如图 3。

由图 3 可知,随着吸附温度的增加,超高比表面积活性炭吸附剂上氢气的脱附量降低。吸附温度由 273 K 升高到 298 K 时,氢气脱附量受吸附温度的影响较小,对于 AC_1 其降低率为 3.64%,对于 AC_2 其降低率为 12.5%;吸附温度由 298 K 升高到 323 K 时,活性炭上氢气脱附量急剧降低,对于 AC_1 和 AC_2 吸附剂氢气脱附量分

别降低 $6.88 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.43 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 当吸附温度高于 323 K 时, 氢气脱附量降低的程度趋于平稳。 AC_1 和 AC_2 吸附剂上氢气储存能力的突变温度区存在一定的差异, 突变温度区分别为: $308 \sim 323 \text{ K}$ 和 $298 \sim 308 \text{ K}$, AC_2 吸附剂氢气储存能力突变温度低于 AC_1 吸附剂。

超高比表面积活性炭吸附储存氢气的整个体系中, 存在于活性炭吸附剂复杂孔结构中的氢气分子主要存在两种形态: 吸附剂表面处于吸附态的吸附相氢气分子; 另一部分为处于活性炭吸附剂孔道中压缩态的气相氢气分子。低温有利于氢气分子吸附于活性炭表面, 提高吸附相氢气的密度; 低温时压缩态氢气分子的间距更小, 有利于提高单位体积内储存气相氢气分子的数目, 从而提高气相氢气的密度, 故在低的吸附温度下活性炭具有高的吸附储存氢气的能力。气体分子从吸附剂表面脱附时存在脱附能, 当温度达到一定值后吸附体系能量急剧增加, 气体分子热运动加剧而克服了脱附能, 使其脱离吸附剂表面而进入气相。当吸附温度较低时吸附体系能量低, 体系能量不足以克服氢气分子脱附能, 储存于活性炭吸附剂体系中的吸附氢气分子很难脱附, 故在相对较低的温度下氢气储存能力受温度的影响较小; 体系能量随着吸附温度的升高而增加, 在体系能量达到甚至超过氢气分子脱附能时, 储存于活性炭吸附剂体系中的吸附氢气分子很容易脱附, 此时活性炭吸附储存氢气的能力急剧降低。故如图3所示, 对于 AC_1 和 AC_2 活性炭吸附剂, 在一定的温度下均出现了氢气脱附量急剧降低的现象。由于活性炭吸附剂 AC_2 具有比 AC_1 更高的微孔百分率, 小的孔径尺寸使其孔内具有更强的吸附势场, 强的吸附势场使得温度对氢气储存能力的影响更明显, 故 AC_2 吸附剂上氢气储存能力的突变温度比 AC_1 吸附剂低。当吸附温度升到一定程度后, 能吸附于活性炭表面的氢气分子的数量很少, 存在于活性炭吸附剂体系内的氢气分子主要依靠压缩而存在, 因此在吸附温度在大于或等于 320 K 时, AC_1 和 AC_2 吸附剂上氢气脱附量较低且随吸附温度而变化的趋势趋于平稳。

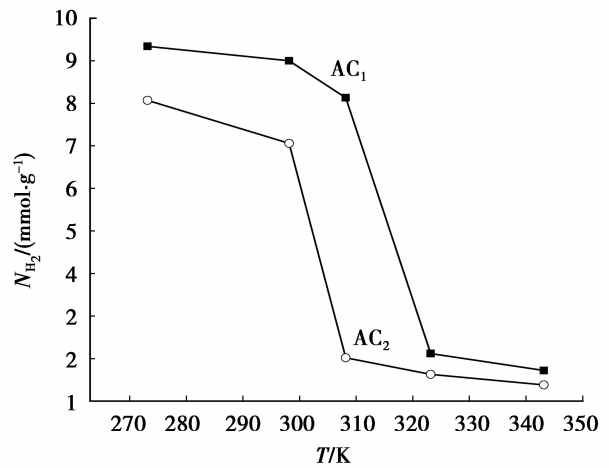


图3 不同孔分布活性炭吸附剂氢气脱附等压线

3 结 论

(1) 超高比表面积活性炭吸附剂的中孔百分率越高, 越有利于氢气的有效吸附储存, 且储氢性能受吸附压力的影响越明显; 氢气脱附量 ($V/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 与压力 (P/MPa) 满足线性关系: $V = k \cdot P + b (k > 0)$; 在吸附温度为 273 K 、压力为 9.0 MPa 时, 比表面积为 $2610 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、中孔百分率为 79.06% 的超高比表面积活性炭上氢气脱附量达 $26.67 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; 而中孔百分率为 52.12% 的超高比表面积活性炭上氢气脱附量仅为 $22.52 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 超高比表面积活性炭吸附剂吸附储存氢气的的能力随着吸附温度的升高而降低, 吸附剂的微孔百分率越高吸附储存氢气的的能力降低的突变温度越低; 吸附温度由 298 K 升高到 323 K 时, AC_1 和 AC_2 活性炭吸附剂上氢气脱附量急剧降低, 分别降低 $6.88 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.43 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] KIYOBAYASHI T, TAKESHITA T, TANAKA H, et al. Kuriyama. Hydrogen adsorption in carbonaceous materials: How to determine the storage capacity accurately[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330-332: 666-669
- [2] YAMADA O. Generation of hydrogen gas by reforming biomass with superheated steam[J]. Thin Solid Films, 2005, 508: 13-17

- [3] 张桂芝. 光合细菌生物制氢研究进展[J]. 重庆工商大学学报:自然科学版,2011,28(6):631-634
- [4] 王勇,任南琪,孙寓姣,等. 乙醇型发酵与丁酸型发酵产氢机理及能力分析[J]. 太阳能学报,2002,23:366-373
- [5] ZHOU L,ZHOU Y P,ZHOU S Y. A comparative study of hydrogen adsorption on superactivated carbon versus carbon nanotubes [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2004,29:475-479
- [6] KIDNAY A J,HIZA M J. High pressure adsorption isotherms of neon,hydrogen and helium at 76 K[J]. Advance in Cryogenic Engineering,1967,12:730-738
- [7] 周桂林,谢红梅,邱发礼. 活性炭吸附储存 H₂ 的研究[J]. 太阳能学报,2007,28(11):1256-1261
- [8] 周桂林,蒋毅,谢红梅,等. 制备条件对超高比表面积活性炭结构的影响[J]. 化工科技,2005,13(2):7-11
- [9] 周亚平,周理. 超临界氢在活性炭上的吸附等温线研究[J]. 物理化学学报,1977,13(2):119-127
- [10] ZHAN L,LI K X,WANG Y L, et al. A linear comprehensive adsorption model of hydrogen on super activated carbon under supercritical conditions[J]. Journal of Alloys and Compounds,2002,250:63-66
- [11] 郑青榕,顾安忠,杨晓东,等. 氢气在炭狭缝微孔内吸附的预测[J]. 化学物理学报,2001,14(6):675-680
- [12] 曹锡章,宋天佑,王杏乔. 无机化学[M]. 北京:高等教育出版社,1994
- [13] 傅献彩,沈文霞,姚天扬. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社,1990
- [14] XIE H M,WU M,GAO T T, et al. Influence of structure of activated carbon with super-high specific surface area on hydrogen storage capacity[J]. Journal of Materials Research,2013,28(4):605-610
- [15] 高燕,宋怀河,陈晓红. 超临界状态下炭基材料的储氢[J]. 化学通报,2002(3):153-156

Influence of the Pore Size Distribution of Super-high Specific Surface Area Activated Carbon on the Hydrogen Storage Capacity

XIE Hong-mei, AI Yong-mei, CHEN Shuang,

ZHAO Ling-ying, DOU Ai-ming, LI Ren-bin, REN Jian-min

(College of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: The influence of pore size distribution of super-high specific surface area activated carbon on hydrogen gas adsorption storage capacity was studied when the specific surface area is equal. The study results indicated that the percent of mesoporous ($2\text{nm} < d < 50\text{nm}$) was advantageous factor for hydrogen affective adsorption storage, and hydrogen adsorption storage capacity evidently depends on the pressure for the activated carbon adsorbent with high mesoporous percent. The hydrogen desorption amount and the pressure abide to the linear equation: $N = k \cdot P + b (k > 0)$. At 273 K and 9.0 MPa, hydrogen desorption amount reached $26.67 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ for the super-high specific surface area activated carbon with the percent of mesoporous reached 79.06%. And the hydrogen desorption amount decrease with the increment of adsorption temperature.

Key words: super-high specific surface area activated carbon; adsorbent; hydrogen; adsorption storage; pore size distribution

责任编辑:田 静