

# 多壁碳纳米管储氢的物理吸附特性

赵力<sup>a,b</sup>, 程锦荣\*, 黄德财<sup>a</sup>, 袁兴红<sup>a</sup>, 张立波<sup>a</sup>, 唐瑞华<sup>a</sup>

(a. 安徽大学物理系, 合肥 230039; b. 中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 采用巨正则蒙特卡罗方法, 模拟常温、10 MPa 下氢在扶手椅型多壁碳纳米管中的物理吸附过程. 氢分子之间、氢分子与碳原子之间的相互作用采用 Lennard-Jones 势能模型. 研究了双壁碳纳米管外(内)径固定而内(外)径改变时的物理吸附储氢情况. 发现氢分子主要储存在双壁碳纳米管的管壁附近, 当双壁碳纳米管的内外管壁间距由 0.34 nm 增大到 0.61 或 0.88 nm 时可有效增加物理吸附储氢量, 并给出了相应的理论解释. 在此基础上, 计算了管壁间距为 0.34、0.61 和 0.88 nm 时的三壁碳纳米管的物理吸附储氢量, 并与相同条件下单壁和双壁碳纳米管的物理吸附储氢量作了比较, 发现多壁碳纳米管的物理吸附储氢量随碳管层数的增加而减小.

**关键词:** 多壁碳纳米管; 储氢; 物理吸附; 巨正则系综; 蒙特卡罗模拟

**中图分类号:** O647.3      **文献标识码:** A

## The Properties of Hydrogen Physisorbed in Multi Walled Carbon Nanotubes

Zhao Li<sup>a,b</sup>, Cheng Jinrong\*, Huang Decai<sup>a</sup>, Yuan Xinghong<sup>a</sup>, Zhang Libo<sup>a</sup>, Tang Ruihua<sup>a</sup>

(a. Department of Physics, Anhui University, Hefei 230039;

b. Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** The physisorption of hydrogen stored in armchair multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) is simulated by the grand canonical Monte Carlo (GCMC) method on the condition of 10 MPa at normal temperature. Hydrogen-hydrogen and hydrogen-carbon interactions are both modeled with Lennard-Jones potential. The hydrogen storage in double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) has been investigated on the condition that the internal or external radius is changed while the other radius remains constant. The results show that hydrogen molecules are mostly absorbed near the tube walls, and the hydrogen storage capacity is improved effectively when the difference between the internal radius and the external radius increases from 0.34 to 0.61 or 0.88 nm. Its simple theoretic explanation also is given. Furthermore, the capacity of hydrogen physisorbed in three-walled carbon nanotubes (TWCNTs) is calculated when the wall-wall distance is 0.34, 0.61 and 0.88 nm respectively. Then its hydrogen storage capacity is compared with that of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and DWCNTs, and it is discovered that the capacity of hydrogen physisorbed in MWCNTs decreases as the number of wall increases.

**Keywords** Multi-walled carbon nanotube, Hydrogen storage, Physisorption, Grand canonical ensemble, Monte Carlo simulation

### 1 引言

当前, 环境保护和能源短缺问题日益成为人们

关注的焦点, 世界各国都在努力开发洁净的新能源. 其中, 氢能以其独特的优势和丰富的资源引起了人们的普遍关注. 氢能的开发包括氢的生产、储存、运

输和应用,而氢的储存则是关键.碳纳米管于1991年由Sumio在电弧放电的阴极沉淀物中首次发现<sup>[1]</sup>.由于碳纳米管具有大的比表面积和中空的结构,近年来被广泛应用于储氢研究<sup>[2-5]</sup>.材料学界普遍认为碳纳米管是最具开发应用前景的储氢材料.

我们在研究单壁碳纳米管储氢性能的基础上<sup>[6]</sup>,采用巨正则蒙特卡罗(GCMC-Grand Canonical Monte Carlo)方法,模拟常温293 K、10 MPa下,氢在扶手椅(Armchair)型多壁碳纳米管中的物理吸附过程.通过数值计算与分析,揭示了多壁碳纳米管储氢的物理吸附特性.从而为碳纳米管储氢的应用研究提供了有益的参考.

## 2 多壁碳纳米管物理吸附储氢特性的

### GCMC 模拟

单壁碳纳米管可以认为是由石墨平面卷曲而成<sup>[7]</sup>,而多壁碳纳米管则可以认为是由多根单壁碳纳米管同轴套构而成.双壁碳纳米管的结构如图1所示.



图1 双壁碳纳米管的结构

Fig. 1 The structure of double-walled carbon nanotube

在描述碳原子与氢分子、氢分子与氢分子和碳原子与碳原子之间的相互作用时,Lennard-Jones(L-J)势能模型被广泛采用<sup>[8,9]</sup>.对于相距为 $r_{ij}$ 的一对粒子 $i$ 和 $j$ ,其L-J势为:

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中,参数 $\epsilon_{ij}$ 和 $\sigma_{ij}$ 分别为L-J势的阱深和粒子的直径.当恒定压强 $P=10$  MPa、温度 $T=293$  K时, $\epsilon_{ij}$ 和 $\sigma_{ij}$ 的取值分别为<sup>[8]</sup>:

$$\begin{aligned} \epsilon_{CC} &= 28.2 k_B, & \sigma_{CC} &= 0.34 \text{ nm} \\ \epsilon_{HH} &= 36.7 k_B, & \sigma_{HH} &= 0.2958 \text{ nm} \\ \epsilon_{CH} &= \sqrt{\epsilon_{CC}\epsilon_{HH}} = 32.17 k_B \end{aligned} \quad (2)$$

$$\sigma_{CH} = (\sigma_{CC} + \sigma_{HH})/2 = 0.3179 \text{ nm}$$

其中 $k_B$ 为Boltzmann常数.

本工作中,对于由 $m$ 个碳原子和 $n$ 个氢分子组成的系统,其总势能的计算方法如(3)式所示.

$$U = \sum_{i=1}^n \left[ \sum_{j=i+1}^n \phi_{ij}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|) + \sum_{k=1}^m \phi_{ik}(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|) \right] + \sum_{k=1}^m \sum_{l=k+1}^m \phi_{kl}(|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k|) \quad (3)$$

式中, $\mathbf{r}_i$ 和 $\mathbf{r}_j$ 分别为第 $i$ 和第 $j$ 个氢分子的位置矢量; $\mathbf{r}_k$ 和 $\mathbf{r}_l$ 分别为第 $k$ 和第 $l$ 个碳原子的位置矢量; $\phi_{ij}$ 、 $\phi_{ik}$ 和 $\phi_{kl}$ 分别为氢与氢、氢与碳和碳与碳之间的相互作用.

GCMC模拟时,以给定管径和管长的多壁碳纳米管作为一个模拟盒子(为了减少计算工作量,我们将管长固定为2 nm),并以管壁为界面将整个模拟盒子分成若干个子空间.在整个盒子内等概率地随机产生三种类型的操作,分别为平移、插入和删除一个氢分子,直至系统达到平衡(模拟盒内的氢分子数保持稳定.对于不同的管径,实际的模拟次数为 $5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ ,管内的氢分子数一般为数百至数千个).平移时,沿轴向施加周期性边界条件;考虑到氢分子的动力学直径(2.89 Å)大于碳纳米管元胞(正六边形)的边长(1.42 Å),在径向规定氢分子不可穿越管壁.接受三种类型操作的概率分别为<sup>[10]</sup>:

$$\text{平移: } \min \left[ 1, \exp \left( -\frac{\Delta U}{k_B T} \right) \right]$$

$$\text{插入: } \min \left[ 1, \frac{V_i}{\lambda^3 (N_i + 1)} \exp \left( \frac{\mu - \Delta U}{k_B T} \right) \right]$$

$$\text{删除: } \min \left[ 1, \lambda^3 \frac{N_i}{V_i} \exp \left( -\frac{\mu + \Delta U}{k_B T} \right) \right].$$

其中, $\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ 为de Broglie波长; $\Delta U$ 为实施某种操作之后系统总势能的增量; $h$ 为Planck常数; $m$ 为氢分子质量; $T$ 为温度; $\mu$ 为化学势; $V_i$ 为被选粒子所在第 $i$ 个子空间的体积; $N_i$ 为第 $i$ 个子空间中的氢分子数.模拟过程中,采用球形截断法(Spherical Cutoff),氢分子之间相互作用的截断半径为 $2.5\sigma_{HH}$ ,氢分子与碳原子相互作用的截断半径为 $2.5\sigma_{CH}$ .

## 3 结果与讨论

首先,固定双壁碳纳米管内外管径中的一个,通过改变另一个管径的大小,考察物理吸附储氢量(氢分子平均数密度 $n_{AV}$ 和H/C质量分数)随外管径 $R$

或内管径  $r$  的变化情况. 本工作中, 固定管采用 (30, 30) 扶手椅管, 固定管的半径为 2.03 nm. 具体结果如图 2 所示.

由图 2 可见, 随着  $r$  减小或  $R$  增大,  $n_{AV}$  和 H/C 质量分数的变化比较复杂. 但从总体上看, 两者均有增大的趋势. 当  $r=0$  时, 双壁碳纳米管变成了单壁碳纳米管, 此时  $n_{AV}$  和 H/C 质量分数均达到最大 ( $n_{AV}=27.93 \text{ nm}^{-3}$ , H/C% = 10.49). 当  $R \gg r$  时, 双壁管亦可视为单壁管. 上述结果表明, 就物理吸附而言, 双壁碳纳米管的储氢性能不如单壁碳纳米管.

另外, 由图 2 可见,  $n_{AV} \sim r$  关系曲线上有两个明显的突峰 A 和 B, 它们所对应的内管分别为 (21, 21) 和 (17, 17), 内管半径分别为 1.42 和 1.15 nm. 而  $n_{AV} \sim R$  关系曲线也有两个与 A、B 相似的突峰 A' 和 B'. 对应于 A、B 两种情况, 储氢达到稳定状态后, 氢分子在碳管内的分布分别如图 3 所示. 图 3 表明, 当管壁间距  $\Delta r=0.61 \text{ nm}$  时, 在内外碳管之间恰好形成一层氢环; 而  $\Delta r=0.88 \text{ nm}$  时, 在内外碳管之间则恰好形成两层氢环. 下面就 A、B 两种情况作进一步的分析.

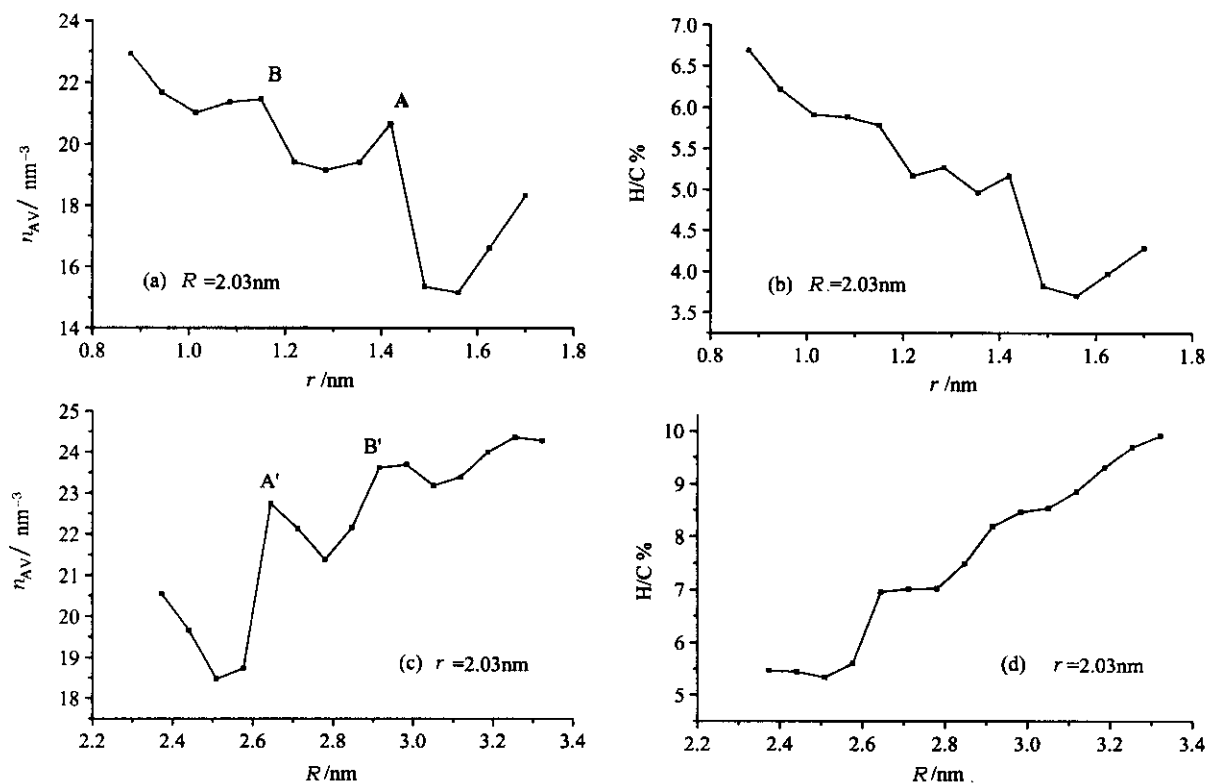


图 2  $n_{AV} \sim r$  或  $R$  和 H/C%  $\sim r$  或  $R$  关系曲线

Fig. 2 The relation curves of  $n_{AV} \sim r$  or  $R$  and H/C%  $\sim r$  or  $R$

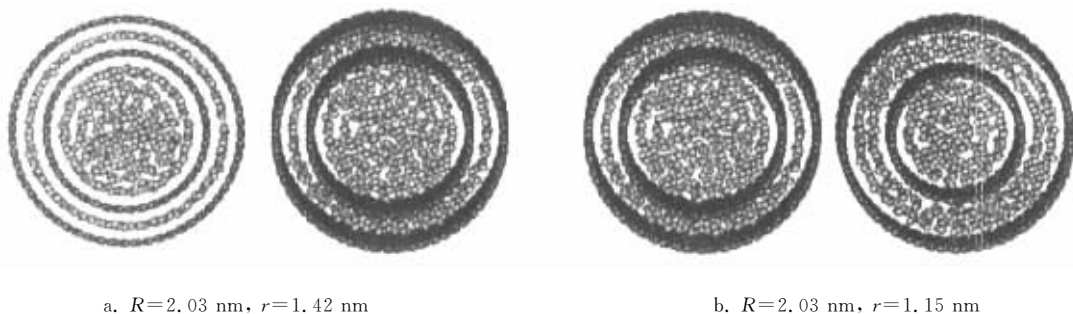


图 3 氢在双壁碳纳米管中的储存与分布

Fig. 3 The distribution of hydrogen stored in double-walled carbon nanotubes

图 4 给出了平衡状态下 ( $r \rightarrow r + dr$ ) 壳层内的氢分子数  $\Delta N$  的径向分布. 由图 4 可见, 当  $r = 1.42$  和

1.15 nm 时,  $\Delta N$  的峰值均出现于碳管内外管壁的两侧. 这一结果表明, 管壁对碳管的物理吸附储氢起着非常重要的作用, 氢分子主要储存在多壁碳纳米管的管壁附近.

有了前面对双壁碳纳米管储氢的了解, 我们计算了三壁碳纳米管储氢的三种情况, 固定外径  $R=2.03$  nm, 层间距分别为 0.34、0.61 和 0.88 nm, 结果在表 1 中给出.

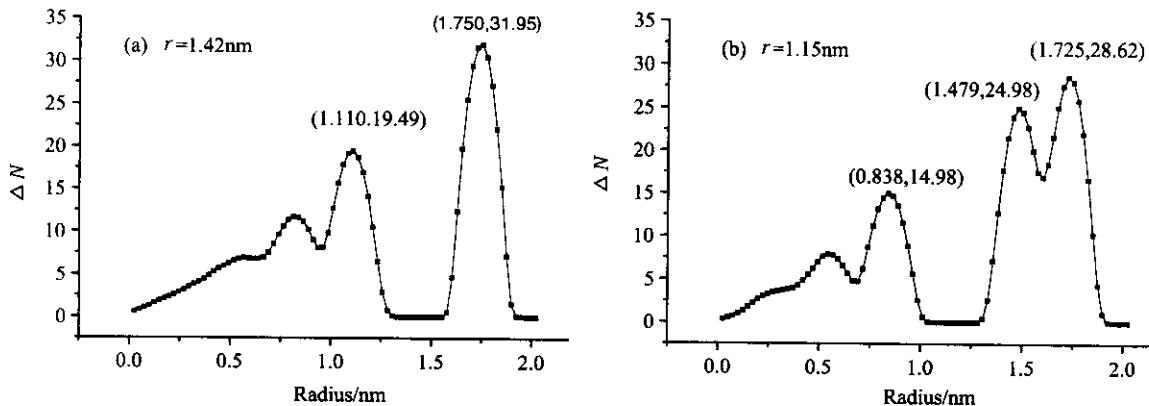


图 4  $\Delta N \sim r$  关系曲线

Fig. 4 The relation curves of  $\Delta N \sim r$

表 1 碳纳米管的储氢量

Table 1 Hydrogen storage capacity of carbon nanotube

Kinds of carbon nanotube	The distance between walls/nm	The number density of $\text{H}_2/\text{nm}^{-3}$	(H/C) %
SWCNT ( $R=2.03$ nm)		27.93	10.49
DWCNT (the outer radius $R=2.03$ nm)	0.34	18.32	4.29
	0.61	20.67	5.17
	0.88	21.45	5.78
TWCNT (the outer radius $R=2.03$ nm)	0.34	11.96	2.10
	0.61	17.59	3.61
	0.88	21.38	5.33

由表 1 可见, 合理地改变内外管壁间的距离, 可有效增加多壁碳纳米管的物理吸附储氢量. 如果将单壁碳纳米管视为多壁碳纳米管的一个特例, 那么对于给定外径的多壁碳纳米管 (各层间距相等), 本计算结果揭示, 多壁碳纳米管的物理吸附储氢量随碳管层数的增加而减小. 这与前述的多壁碳管的物理吸附储氢量不如单壁碳管的结论相一致.

附近的原因, 本工作就  $R=2.03$  nm,  $r=1.42$  和  $1.15$  nm 两种情况研究了双壁碳纳米管中的 L-J 势场分布, 具体结果如图 5 所示.

另外, 在 298 K、10 MPa 下进行多壁碳纳米管 (浮动法制备, 层间距为 0.34 nm) 储氢实验, 文献 [11] 的结果为  $\text{H/C}=1.64\% \sim 4.21\%$ , 与本计算结果符合较好.

对比图 4 和图 5 明显可见, 储存在碳管管壁附近的氢分子主要位于 L-J 势阱底部所对应的位置. 而且势阱越深, 聚集在对应位置处的氢分子数越多. 由于氢分子总是向低能处聚集, 加上碳管内的 L-J 势轴向对称, 因此, 在势阱处形成清晰的氢环结构 (见图 3).

#### 4 理论分析

当  $R=2.03$  nm 时,  $r=1.42$  和  $1.15$  nm 分别对应于双壁管的内外半径相差 0.61 和 0.88 nm, 由于碳纳米管物理吸附储氢的势能效应<sup>[12]</sup> 被充分发挥, 因而获得较佳的储氢效果.

为了分析氢分子主要储存于多壁碳纳米管管壁

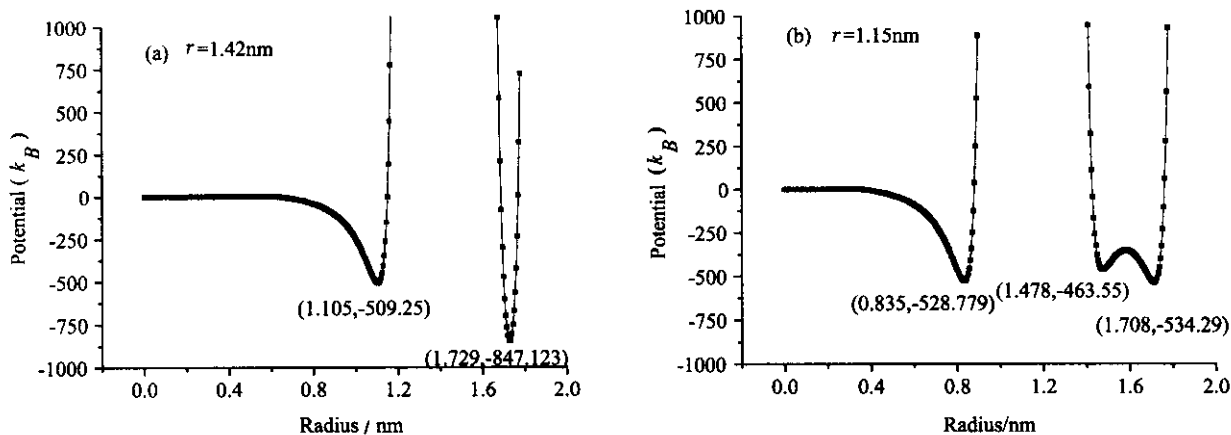


图5 L-J 势能曲线

Fig. 5 L-J potential curves

## 5 结论

多壁碳纳米管物理吸附储氢, 氢分子主要储存在碳管的管壁附近. 将相邻管壁间的距离由 0.34 nm 增大到 0.61 或 0.88 nm, 可有效增加多壁碳纳米管的物理吸附储氢量. 当外管径和层间距固定时, 多壁碳纳米管的物理吸附储氢量随碳管层数的增加而减小.

## 参 考 文 献

- [1] Sumio Iijima. *Nature*, 1991, **354**: 56
- [2] Ye Y, Ahn C C, Witham C, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 2307
- [3] Seung Mi Lee, Young Hee Lee. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 2877
- [4] Hui-Ming Cheng, Quan-Hong Yang, Chang Liu. *Carbon*, 2001, **39**: 1447
- [5] Huang Wanzhen (黄宛真), Zhang Xiaobin (张孝彬), Kong Fanzhi (孔凡志), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 51
- [6] Cheng Jinrong (程锦荣), Yan Hong (闫红), Chen Yu (陈宇), *et al. Chin. J. Comp. Phys.* (计算物理), 2003, **20**: 255
- [7] Wang Yufang (王玉芳), Lan Guoxiang (蓝国祥). *Chin. J. Light Scat.* (光散射学报), 1999, **11**: 36
- [8] Farida Darkrim, Dominique Levesque. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**: 4981.
- [9] Williams K A, Eklund P C. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **320**: 352
- [10] Heermann D W. *Computer Simulation Method in Theoretical Physics* (理论物理学中的计算机模拟方法), Translated by Qin Kecheng (秦克诚). Beijing (北京): Peking University Press (北京大学出版社), 1996. 107
- [11] Li Xuesong (李雪松), Zhu Hongwei (朱宏伟), Ci Lijie (慈立杰), *et al. Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 2001, **46**: 785.
- [12] Gu Chong (顾冲), Gao Guanghua (高光华), Yu Yangxin (于养信), Mao Zongqiang (毛宗强). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2001, **22**: 958