

单壁 BN 纳米管和碳纳米管物理吸附储氢性能的理论对比研究*

刘秀英^{1)†} 王朝阳²⁾ 唐永建²⁾ 孙卫国¹⁾ 吴卫东²⁾ 张厚琼²⁾
刘 淼²⁾ 袁 磊²⁾ 徐嘉靖²⁾

1) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2008 年 4 月 25 日收到, 2008 年 8 月 6 日收到修改稿)

采用巨正则蒙特卡罗方法(GCMC)研究了单壁氮化硼纳米管(SWBNNTs)和单壁碳纳米管(SWCNTs)的物理吸附储氢性能,主要对比研究了纳米管的管径、温度和手性对二者物理吸附储氢量的影响. 研究表明:在低温下,SWBNNTs 的物理吸附储氢性能优于相应的 SWCNTs;但是随着温度的升高,二者的物理吸附储氢性能差别越来越小. 在常温下,SWBNNTs 不具备有比 SWCNTs 更强的物理吸附储氢性能,而是和相同条件下的 SWCNTs 相差不多,只是在高压下的物理吸附储氢量稍稍大于 SWCNTs,并给出了合理的理论解释;另外,管径、温度和手性对 SWBNNTs 物理吸附储氢性能的影响和 SWCNTs 的情形一样.

关键词:巨正则蒙特卡罗方法(GCMC),单壁氮化硼纳米管(SWBNNTs),单壁碳纳米管(SWCNTs),储氢

PACC:6148,7115Q

1. 引 言

氢能作为一种洁净的可再生能源备受世人瞩目. 在氢气的利用中,安全存储和运输一直是研究的重点. 自从 1991 年 Iijima^[1]发现碳纳米管后,它便作为一种新型的储氢材料在国际上引起了广泛关注^[2-9]. 氮化硼(BN)和石墨(C)结构相似,特别是六边形氮化硼(h-BN)有类似于石墨的层状结构,因而 BN 有可能形成纳米管状结构. 1994 年 Rubio 等^[10,11]首次从理论上预言了氮化硼纳米管(BNNT)的存在,1995 年 Chopra 等^[12]用等离子体电弧放电法首次合成了 BNNT.

大量的理论和实验研究表明,氮化硼纳米管的许多性质明显优于碳纳米管:碳纳米管的禁带宽度随直径和手性变化,而氮化硼纳米管的禁带宽度基本上是一个常数,约为 5.5 eV,与管子的直径和手性无关^[10,11]. 在储氢方面,Narita 等^[13]和 Oku 等^[14]指

出 BN 纳米管的储氢能力高于碳纳米管;Ma 等^[15]对 BN 纳米管储氢性能的研究结果表明,在室温下,当压力由 0 逐渐增至 10 MPa 时,BN 纳米管的储氢量相应增加,多壁和竹节状 BN 纳米管的储氢量分别为 1.8% 和 2.6%,并推断约有 70% 的氢为化学吸附,30% 的氢为物理吸附;Tang 等^[16]发现,有缺陷的 BN 纳米管室温下的储氢量能够达到 4.2%,因此 BN 纳米管可能是比碳纳米管更有潜力的储氢材料. 然而,Zhou 等^[17]和 Cabria 等^[18]使用密度泛函理论研究了单壁氮化硼纳米管(SWBNNTs)的物理吸附储氢性能,从物理吸附束缚能角度说明了 SWBNNTs 并不具备有比单壁碳纳米管(SWCNTs)更强的储氢能力.

关于 SWBNNTs 和 SWCNTs 物理吸附储氢量的对比研究还未见报道,故本文采用巨正则蒙特卡罗方法(GCMC)系统研究了不同温度、不同直径和不同手性下 SWBNNTs 的物理吸附储氢性能,得到了其物理吸附储氢量随温度、直径和手性的变化关系,并和相应的 SWCNTs 进行了对比研究.

* 中国工程物理研究院基金(批准号 2007B08008)资助的课题.

† E-mail: liuxiuyingzx@126.com

2. 巨正则蒙特卡罗方法

巨正则蒙特卡罗方法(GCMC)被广泛用于吸附质的平衡吸附研究中,它可以模拟微孔中吸附质在化学势及温度保持恒定时的吸附平衡.通过模拟,可以获得等温等压条件下吸附质分子吸附的一些重要性质.

Lennard-Jones(LJ)势被广泛应用于描述储氢系统中各粒子间的相互作用^[5,19-21],并被证明是最佳选择.假定一对粒子*i*和*j*相距为 r_{ij} ,则其LJ势为

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

其中参数 ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 分别表示LJ势阱的深度和粒子的线度.氮原子、硼原子、碳原子和氢原子的 ϵ_{ij} 分别为72.888,47.764,28.2和36.7 k_B , σ_{ij} 分别为0.3365,0.3453,0.34和0.2958 nm^[20,21], k_B 为 Boltzmann 常数.不同粒子间的相互作用参数 ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 采用 Lorentz-Berthelot 组合规则计算,即

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2. \quad (2)$$

对于由*m*个氮原子、*m*个硼原子和*n*个氢原子组成的系统,其总势能为

$$\begin{aligned} U = & \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \phi_{ij}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|) \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\sum_{k=1}^m \phi_{ik}(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|) \right. \\ & \left. + \sum_{l=1}^m \phi_{il}(|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_i|) \right] \\ & + \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m \phi_{kl}(|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k|) \\ & + \sum_{k_1=1}^{m-1} \sum_{k_2=k_1+1}^m \phi_{k_1 k_2}(|\mathbf{r}_{k_2} - \mathbf{r}_{k_1}|) \\ & + \sum_{l_1=1}^{m-1} \sum_{l_2=l_1+1}^m \phi_{l_1 l_2}(|\mathbf{r}_{l_2} - \mathbf{r}_{l_1}|), \quad (3) \end{aligned}$$

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*个氮原子和第*l*个硼原子的位置矢量, ϕ_{ij} 、 ϕ_{ik} 、 ϕ_{il} 、 ϕ_{kl} 、 $\phi_{k_1 k_2}$ 、 $\phi_{l_1 l_2}$ 分别表示氢与氢、氢与氮、氢与硼、氮与硼、氮与氮和硼与硼之间的相互作用.

同理,*m*个碳原子和*n*个氢原子所组成系统的总势能为

$$U = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \phi_{ij}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|)$$

$$\begin{aligned} & + \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m \phi_{ik}(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|) \\ & + \sum_{k=1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m \phi_{kl}(|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k|), \quad (4) \end{aligned}$$

式中 \mathbf{r}_i 和 \mathbf{r}_j 分别表示第*i*和第*j*个氢分子的位置矢量, \mathbf{r}_k 和 \mathbf{r}_l 分别表示第*k*和第*l*个碳分子的位置矢量, ϕ_{ij} 、 ϕ_{ik} 和 ϕ_{kl} 分别表示氢与氢、氢与碳和碳与碳之间的相互作用.

在GCMC模拟时,等概率地随机产生3种类型的基本操作,即随机平移、插入和删除一个分子,根据(3)和(4)式计算实施某种操作前后系统的总势能*U*和*U'*及 $\Delta U = U - U'$.按一定的概率确定是否接受本次操作,对于平移、插入和删除操作的接受概率分别为^[22]

$$\min\{1, \exp[-\Delta U/k_B T]\}, \quad (5)$$

$$\min\left\{1, \frac{V_i}{\lambda^3(N_i + 1)} \exp[(\mu - \Delta U)(k_B T)]\right\}, \quad (6)$$

$$\min\left\{1, \frac{\lambda^3 N_i}{V_i} \exp[-(\mu + \Delta U)(k_B T)]\right\}, \quad (7)$$

其中 $\lambda = \sqrt{h^2/(2\pi m k_B T)}$ 为德布罗意波波长,*h*为 Planck 常数,*m*为氢分子质量,*T*为温度, μ 为化学势, V_i 为第*i*个子空间的体积, N_i 为第*i*个子空间内的氢分子数.重复以上操作,直至系统达到平衡.

3. 结果与讨论

3.1. SWBNNTs 和 SWCNTs 的物理吸附储氢量随模拟次数的变化关系

本文使用GCMC方法获得了BN(10,10)和C(10,10)纳米管在298 K下,压强为200 atm(1 atm = 101.325 kPa)时,氢分子的物理吸附储氢量*Q*随模拟次数的变化关系,如图1所示.由该图可知,随着模拟次数的增加,它们吸附氢分子的数目逐渐趋于平衡,当模拟次数达到 2×10^6 步时,两体系都基本达到了平衡,其他纳米管在不同压强和不同温度下的情况与此类似,因此本文采取 1×10^7 步能保证每个系统都能达到平衡,故模拟的结果是可靠的.

3.2. SWBNNTs 和 SWCNTs 物理吸附储氢量的比较

在一定温度下,改变压强可以获得一系列不同压强下纳米管的物理吸附储氢量*Q*随着压强的变化关系,即吸附等温线.本文使用GCMC方法获得

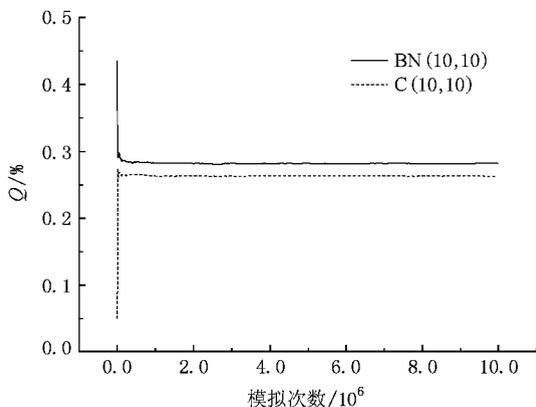


图 1 BN(10,10)和C(10,10)纳米管的物理吸附储氢量随模拟次数的变化关系

了一系列不同直径和不同温度下的 SWBNNTs 和 SWCNTs 物理吸附储氢的吸附等温线. 图 2 列出了 BN(30,30)在温度分别为 298,177 和 77 K 及 BN(50,50)在温度为 298 K 时,压强从 1 到 200 atm 的吸附等温线,并和相应的 C(30,30)和 C(50,50)进行了比较. 从该图中可以看出,SWBNNTs 和 SWCNTs 的物理吸附储氢量均随着压强的增大而增大,随着温度的降低而增加;不同的是,相同温度下的 SWBNNTs 的物理吸附储氢量在高压下高于 SWCNTs,并且随着温度的降低,二者的差别越来越大,表 1 列出了 BN(30,30)和 C(30,30)在温度分别为 298,177 和 77 K,压强为 200 atm 时的物理吸附储氢量及其二者吸附量的差值,从该表中可以看出,在常温 298 K 下,二者吸附量的差值只有 0.02616%,而在低温 77 K 时,二者吸附量的差值增大为 0.23637%. 对于其他 SWBNNTs 和 SWCNTs,其情况与此类似,由于篇幅限制,没有一一列出. 这说明,在低温下 SWBNNTs 的物理储氢性能优于 SWCNTs,而在常温下和相应的 SWCNTs 几乎相同,不具备比 SWCNTs 更强的物理储氢能力. Zhou 等^[17]和 Cabria 等^[18]运用密度泛函理论从束缚能角度研究了它们在常温下的物理吸附储氢性能,其结论与我们在常温下得出的结论相一致.

表 1 BN(30,30)和C(30,30)分别在不同温度下,压强为 200 atm 时的物理吸附储氢量 Q 及其吸附量的差值

T	$Q_{BN}/\%$	$Q_C/\%$	$\Delta Q/\%$
298	1.56955	1.54339	0.02616
177	2.41934	2.38141	0.03793
77	4.62411	4.38774	0.23637

分析二者在物理吸附储氢方面造成如此结果的原因,可能是因为在相同的温度和压强下,相同直径的 SWBNNTs 和 SWCNTs 的物理吸附储氢机理的区别只有纳米管中的原子和氢分子间的范德华相互作用,一方面,SWBNNTs 中的 B—N 键具有离子性,而 SWCNTs 中的 C—C 键没有^[23],这将会导致 SWBNNTs 与氢分子间的范德华相互作用大于 SWCNTs,所以前者的物理吸附性能要优于后者;当温度降低时,氢分子的动能变小,氢分子间的相互作用变弱,但 SWBNNTs 中的 B—N 键的离子性受温度影响不大,所以与 SWCNTs 对氢分子的物理束缚能相比,SWBNNTs 对氢分子间的物理束缚能变得更大,导致二者与氢分子间的物理束缚能差别越大,故使其物理吸附储氢量的差别也越来越大.

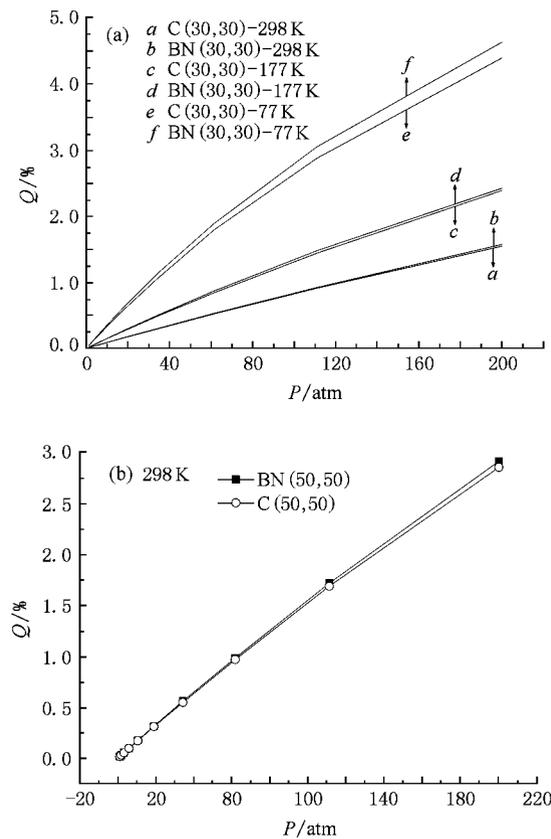


图 2 SWCNTs(30,30),SWBNNTs(30,30)(a)和 SWCNTs(50,50),SWBNNTs(50,50)(b)的吸附等温线

3.3. 管径对 SWBNNTs 和 SWCNTs 物理吸附储氢量的影响

图 3 列出了 298 K 下,压强为 200 atm 时,SWBNNTs 和 SWCNTs 的物理吸附储氢量随着管径

(0.95—10 nm)的变化关系,可以发现,与 SWCNTs 一样,SWBNNTs 的物理吸附储氢量(质量百分数) Q 也随着管径的增加而增大,因此,适当增大它们的管径,可以有效提高其物理吸附储氢量.然而,制备管径越大的纳米管,对实验技术的要求越苛刻,实验条件也越难控制.目前,实验上已经制备出的 SWBNNTs 的管径仅为 3 nm^[24],尽管直径为 10 nm 的 SWBNNTs 在常温 298 K,压强为 200 atm 时的物理吸附储氢量已达到了 4.43%.当然,直径更大的 SWBNNTs 的物理吸附储氢量还会更高.然而,要制备出这么大直径的 SWBNNTs 在实验技术和控制条件上还有很大难度,对于 SWCNTs 也是如此.所以目前 SWBNNTs 和 SWCNTs 都还不能达到美国能源部的要求,即储氢系统中储存的氢气与系统的质量百分比要达到 6.5%.

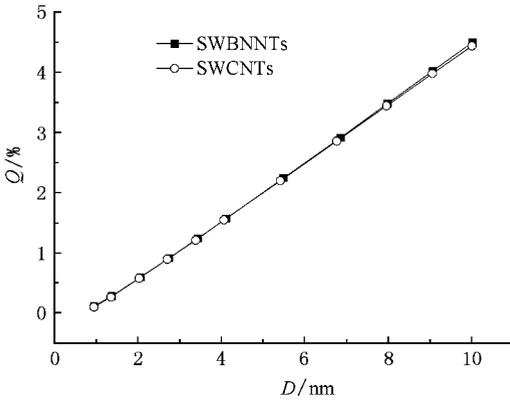


图3 298 K 和 200 atm 时,SWBNNTs 和 SWCNTs 的物理吸附储氢量随管径的变化关系

3.4. SWBNNTs 和 SWCNTs 的手性对其物理吸附储氢性能的影响

本文还考察了不同手性对 SWBNNTs 和 SWCNTs 的影响,图 4 为管径为 2.75 nm 的扶手椅型(armchair)和锯齿型(zigzag)SWBNNTs 和 SWCNTs 在常温 298 K 下,压强从 1 到 200 atm 范围内的吸附等温线,从该图可以很明显地看出,锯齿型和扶手椅型 SWBNNTs 的吸附等温线基本一致,这表明不同手性对 SWBNNTs 物理吸附储氢性能的影响可以忽略不计,这与 SWCNTs 的情形一样. Mpourmpakis 等^[25]最近也研究了 SWCNTs 的手性对其物理吸附储氢性能的影响,和我们计算得到的结论一致,这进一步证实了我们所计算结果的可靠性.对于其他类型的 SWBNNTs 和 SWCNTs,其情况与此类似,在此没有一

一列出.

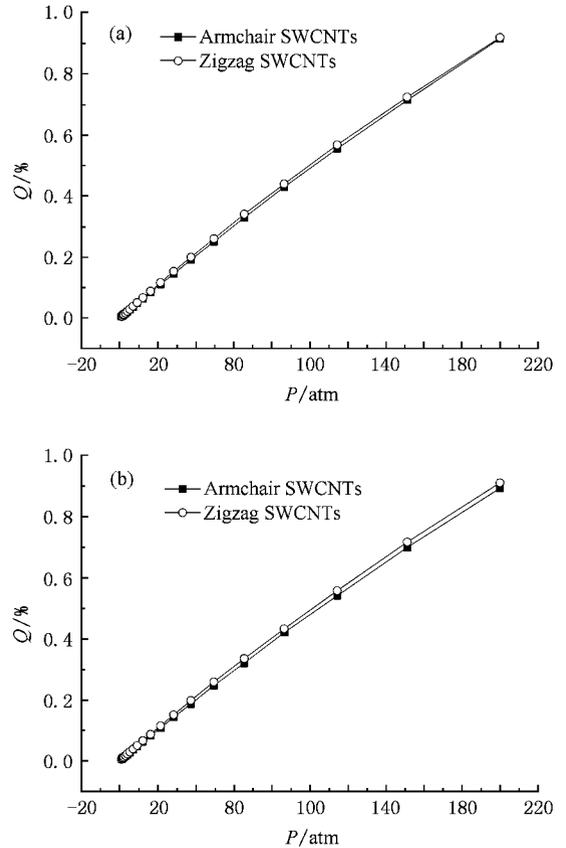


图4 相同直径的扶手椅型和锯齿型 SWBNNTs(a)和 SWCNTs(b)在 298 K 下的物理吸附等温线

4. 总 结

鉴于对 SWBNNTs 和 SWCNTs 的物理吸附储氢量的系统研究还未见报道,故本文使用 GCMC 方法研究了不同温度、不同管径和不同手性对 SWBNNTs 和 SWCNTs 物理吸附储氢性能的影响,得到了二者的物理吸附储氢量随温度、管径和手性的变化关系,并进行了对比研究.结果表明,SWBNNTs 的物理吸附储氢量随温度、管径和手性的变化关系与 SWCNTs 的情形一样;并且在相同的温度和压强下,具有相同管径的 SWBNNTs 和 SWCNTs 的物理吸附储氢量的差别随着温度的降低而增大,在低温时前者的物理吸附储氢性能优于后者,而在常温下,SWBNNTs 和 SWCNTs 相差不大,只是在高压下前者的物理吸附储氢量稍稍大于后者,并且给出了相关的理论解释.

各位领导的大力支持和实验室全体研究成员的有益讨论和热情帮助,在此表示感谢.

本文得到了激光聚变研究中心材料科学与技术研究部

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Dillon A C , Jones K M , Bekkedahl T A , Kiang C H , Bethune D S , Heben M J 1997 *Nature* **386** 377
- [3] Chen P , Wu X , Lin J , Tan K L 1999 *Science* **285** 91
- [4] Liu C , Fan Y Y , Liu M , Cong H T , Cheng H M , Dresselhaus M S 1999 *Science* **286** 1127
- [5] Williams K A , Eklund P C 2000 *Chem. Phys. Lett.* **320** 352
- [6] Lee S M , Lee Y H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2877
- [7] Ma Y C , Xia Y Y , Zhao M W , Wang R J , Mei L M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 115422
- [8] Dodziuk H , Dolgonos G 2002 *Chem. Phys. Lett.* **356** 79
- [9] Zheng H , Wang S Q , Cheng H M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4852 (in Chinese)[郑 宏、王绍青、成会明 2005 物理学报 **54** 4852]
- [10] Rubio A , Corkill J L , Cohen M L 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5081
- [11] Blasé X , Rubio A , Louie S G , Cohen M L 1994 *Euro. Phys. Lett.* **28** 335
- [12] Chopra N G , Luyken R J , Cherry K , Crespi V H , Cohen M L , Louie S G , Zettl A 1995 *Science* **269** 966
- [13] Narita I , Oku T 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 945
- [14] Oku T , Kuno M , Narita I 2004 *J. Phys. Chem. Solids* **65** 549
- [15] Ma R , Bando Y , Zhu H W , Sato T , Xu C , Wu D 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 7672
- [16] Tang C C , Bando Y , Ding X X , Qi S R , Golberg D 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14550
- [17] Zhou Z , Zhao J , Chen Z , Gao X , Yan T , Wen B , Schleyer P R 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 13363
- [18] Cabria I , López M J , Alonso J A 2006 *Nanotechnology* **17** 778
- [19] Cheng J R , Yuan X H , Zhao L , Huang D C , Zhao M , Dai L , Ding R 2004 *Carbon* **42** 2019
- [20] Kang J W , Hwang H J 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **6** 390
- [21] Darkrim F , Levesque D 1998 *J. Chem. Phys.* **19** 4981
- [22] Frenkel D , Smit B 2001 *Understanding Molecular Simulation-From Algorithms to Applications*(Orlando : Academic)
- [23] Jhi S H , Kwon Y K 2004 *Phys. Rev. B* **69** 245407
- [24] Bengu E , Marks L D 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2385
- [25] Mpoumpakis G , Froudakis G E , Lithoxoos G P , Samios J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 144704

Comparative theoretical study of hydrogen storage in single-walled boron-nitride and carbon nanotubes *

Liu Xiu-Ying^{1,2)†} Wang Chao-Yang²⁾ Tang Yong-Jian²⁾ Sun Wei-Guo¹⁾ Wu Wei-Dong²⁾
Zhang Hou-Qiong²⁾ Liu Miao²⁾ Yuan Lei²⁾ Xu Jia-Jing²⁾

¹⁾ *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

²⁾ *Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*

(Received 25 April 2008 ; revised manuscript received 6 August 2008)

Abstract

Using the grand canonical Monte Carlo simulations (GCMC), the physisorption storage of hydrogen in single-walled boron-nitride nanotubes (SWBNNTs) and single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) is studied. The influences of nanotube diameter, temperature and chirality on physisorptions in SWBNNTs and SWCNTs are mainly investigated comparatively. The results show that, the physisorption properties of SWBNNTs are superior to those of SWCNTs at lower temperatures; however, with the increasing of temperature, the differences between them become smaller. The physisorption amounts of SWBNNTs are comparable with those of SWCNTs at ambient temperature, which are only slightly larger than SWCNTs under higher pressures; a reasonable theoretical explanation is also given. In addition, with respect to the influences of temperature, tube diameter and chirality on physisorptions of hydrogen storage, the SWBNNTs have the same trend as the SWCNTs.

Keywords : grand canonical Monte Carlo (GCMC) method, single-walled boron-nitride nanotubes (SWBNNTs), single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), hydrogen storage

PACC : 6148, 7115Q

* Project supported by the Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2007B08008).

† E-mail : liuxiuyingzx@126.com