

H₂ 的自由扩散和吸附状态的对比研究*

戴伟^{1)2)3)†} 肖明¹⁾ 李志浩¹⁾ 唐永建²⁾

1) (湖北第二师范学院物理与电子信息学院, 武汉 430205)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

3) (中国科学院武汉物理与数学研究所, 武汉 430071)

(2010年10月10日收到; 2011年3月26日收到修改稿)

运用巨正则 Monte Carlo 方法, 模拟了 H₂ 在自由扩散状态下及碳纳米管吸附状态下的分布, 对 H₂ 的自由扩散和吸附状态进行了对比研究. 研究表明: 77 K 和 2 MPa 下, (30, 30) 扶手椅型碳纳米管质量储氢密度为 3.74%, 77 K 和 10 MPa 下, 质量储氢密度为 7.4%. 吸附状态的 H₂ 分子主要汇聚在碳纳米管内外两个壁面.

关键词: 储氢, 碳纳米管, 巨正则 Monte Carlo

PACS: 68.43.Mn, 82.20.Wt

1 引言

H₂ 的自由扩散, 反映了 H₂ 分子之间的相互作用, H₂ 的吸附状态, 反映了 H₂ 与吸附剂的相互作用. 研究 H₂ 的自由扩散和吸附状态, 对模拟储氢动力学过程、揭示储氢机理及研究物质间相互作用等领域^[1-4] 有着重要的应用价值.

高压气态储氢, 是通过压缩自由扩散的 H₂ 将其充入耐压钢瓶, 因其对钢瓶的耐压性能要求较高, 充气过程需要消耗压缩功, 存在 H₂ 易泄漏和容器易爆等诸多问题, 应用前景不被看好. 相对而言, 活性碳、碳纳米管、金属有机骨架等多孔材料吸附储氢表现出了一定的优越性能, 具有吸放氢条件温和、储氢容量较大、成本低等基本条件, 展现出解决规模储氢问题的希望.

国内外研究者对储氢材料展开了深入研究^[5-14], 北京化工大学汪文川研究组采用实验和分子模拟相结合的方法, 对碳材料储氢开展了较为系统的实验和理论计算工作, 2004 年他们研究了 H₂ 在活性碳微球材料 (比表面积测定 (BET) 大于 3000 m²/g) 的储存结果, 77 K 和 2.0 MPa 下 H₂ 的吸附量为 10.25 wt%, 77 K 和 6 MPa 下, H₂ 储存量达到 13.2 wt%^[15]. 2006 年, Kabbour 等^[16] 研究了 H₂ 在碳凝胶内的储存, 在 77 K 和 3 MPa 下储氢量达 5.3 wt%. 2007 年 Kowalczyk 等^[17] 利用巨正则系综 Monte Carlo 方法详细研究了 H₂ 在不同

类型的碳材料内的储存, 77 K 和 3.8 MPa 下最好的储存结果为 4.5 wt%. 至今种种探索研究的结果, 与国际能源署及美国能源部所提出的氢能储运目标尚有不小差距, 偶尔虽有相当惊人的储氢量报道^[18-20], 但结果的置信度不高^[21]. H₂ 的存储过程中, H₂ 以自由扩散和吸附两种状态存在, 因此, 开展两种状态的对比研究十分必要.

我们用巨正则 Monte Carlo 方法, 模拟了 H₂ 在自由扩散状态下及碳纳米管吸附状态下的分布, 对 H₂ 的自由扩散和吸附状态进行了对比研究, 研究表明: 77 K 和 2 MPa 下, (30, 30) 扶手椅型碳纳米管质量储氢密度为 3.74%, 77 K 和 10 MPa 下, 质量储氢密度为 7.4%. 吸附状态的 H₂ 分子主要汇聚在碳纳米管内外两个壁面, 中低压力下 (小于 1000 kPa), 碳纳米管对元胞储氢能力有明显改善; 进一步增大压力, 虽然元胞内 H₂ 分子数目增加, 但已经不是碳纳米管产生的势场所贡献, 而是由于加压后元胞内 H₂ 分子更密集造成的.

2 理论方法

2.1 巨正则 Monte Carlo

H₂ 的自由扩散和吸附状态是与外界既有能量交换又有物质交换的巨正则系综. 在此系综中, 温度、体积和化学势固定. 自由扩散的 H₂ 分子在整

* 湖北省教育厅科学技术研究项目 (批准号: B20113002) 和湖北第二师范学院重点学科建设经费资助的课题.

† E-mail: dail3545679420@126.com

个体系中随机行走, 只受到 H_2 分子自身的相互作用; 吸附状态下的氢既受到 H_2 分子之间的相互作用, 还受到与骨架分子之间的相互作用.

巨正则系综 Monte Carlo 方法包含 3 个基本步骤: 1) H_2 分子坐标的变化; 2) H_2 分子的产生; 3) H_2 分子的删除.

模拟开始后, 体积内的 H_2 数目经常变化. 有一部分 H_2 分子移出了体系, 有一部分 H_2 分子成功地加入到体系中来, 还有一部分 H_2 分子在体系内发生了一定的位移.

对一个巨正则系综, 体积为 V , 包含有 N 个粒子, 随机产生一个粒子和删除一个粒子的概率, 可分别写成:

$$W(x^N, x^{N+1}) = \min \left\{ 1, \frac{P(x^{N+1})}{P(x^N)} \right\}$$

$$= \min \left\{ 1, \frac{PV e^{(-U_{N+1}/k_B T)}}{(N+1)k_B T} \right\},$$

$$W(x^N, x^{N-1}) = \min \left\{ 1, \frac{P(x^{N-1})}{P(x^N)} \right\}$$

$$= \min \left\{ 1, \frac{k_B T N e^{(-U_{N-1}/k_B T)}}{PV} \right\},$$

其中 k_B 为 Boltzmann 因子, U 为体系相互作用能, ΔU 为体系能量的变化, U_{N+1} 为添加粒子后系统的能量, U_{N-1} 为删除粒子后系统的能量, P 为体系的压力, V 为元胞体积, T 为系统温度.

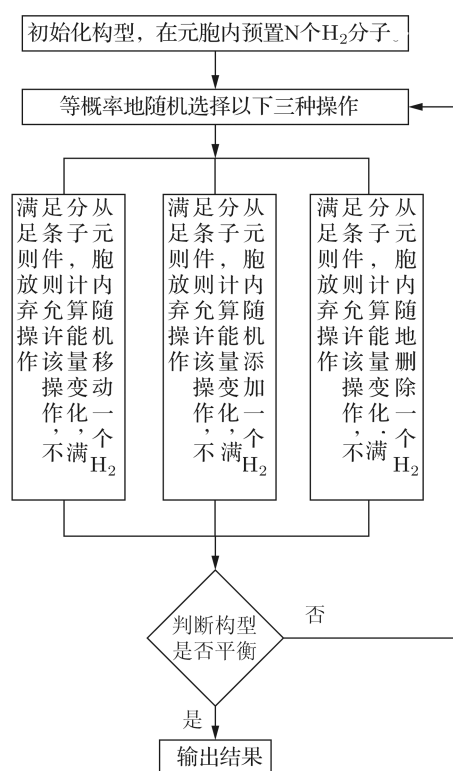


图 1 巨正则 Monte Carlo 算法流程图

移动一个 H_2 分子的概率是 $\exp[-\Delta U/(k_B T)]$, 如果 H_2 分子移动后, 整个体系的能量下降了, 即 $\Delta U < 0$, 这种移动可以直接接受.

根据这些概率, 巨正则 Monte Carlo 描述体系 H_2 状态的算法如图 1 所示.

巨正则系综 Monte Carlo 算法的收敛快慢依赖于允许的坐标变化. 如果允许的变化太小, 那么需要经过许多次位行变化, 系统才能达到平衡, 即收敛慢; 另一方面, 较大的坐标变化可能会使拒绝的比率很高, 从而使收敛减慢. 我们的研究结果表明, 限制坐标变化的步长因子应取随机变量区间长度的十分之一; 另外, 压力越大, 温度越低, 体系达到平衡态时需要循环的次数就越多.

2.2 相互作用势能

由于吸附质 H_2 是非极性分子, 为了节省 CPU 时长, 我们在计算过程中合理地忽略了静电相互作用. H_2 分子与 H_2 分子之间, 以及 H_2 分子与骨架之间相互作用是用 Lennard-Jones 势能函数 [22-24] 描述. 其具体形式如下:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

其中, $U(r)$ 表示两个分子之间的相互作用势能; r 表示两分子之间的距离; ϵ 表示两分子之间相互作用能的最小值, 也称为相互作用势阱深度; σ 表示两分子间相互作用势能为零时所对应的分子间距离, 也称碰撞直径. 考虑到分子间的相互作用随分子间距离的增加而迅速衰减, 本文在 12.5 Å 处对该势能进行合理的截断. 势能中的相关参数由几何合并规则 (geometric combination rule) [25] 计算得到, 参见文献 [26,27]:

$$\sigma_{CC} = 0.34 \text{ nm}, \quad \epsilon_{CC} = 28.2 k_B;$$

$$\sigma_{HH} = 0.2958 \text{ nm}, \quad \epsilon_{HH} = 36.7 k_B;$$

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

$$\epsilon_{CH} = \sqrt{\epsilon_{CC} \times \epsilon_{HH}} = 32.17 k_B.$$

3 计算结果与讨论

本文模拟选取的碳纳米管为 (30, 30) 扶手椅型, 直径 40.71 Å, 管长 48 Å, 共由 2400 个碳原子组成. 模拟元胞的长宽高分别为 80, 80, 48 Å.

图 2 描述了 H_2 数量随循环次数的变化, 模拟温度为 77 K, 模拟压力为 1000 kPa, 计算过程中模拟循环了 8000 次, 每次循环过程中尝试移动 H_2 分子 40 次, 尝试删除和添加氢气分子 80 次. 8000 次模拟后, 无论是自由扩散状态的 H_2 还是碳纳米管

吸附状态下 H_2 , 都处于一个动态的平衡过程中, H_2 分子数量有一定涨落, 但波动不大, 选取的系综为巨正则系综, 与外界有粒子交换, 这种涨落是合理的.

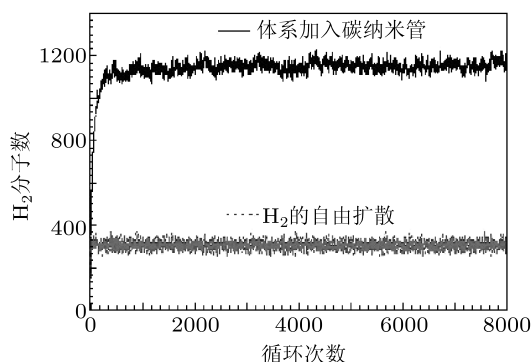


图2 H_2 数量随循环次数的变化 ($T = 77\text{ K}$, $P = 1000\text{ kPa}$)

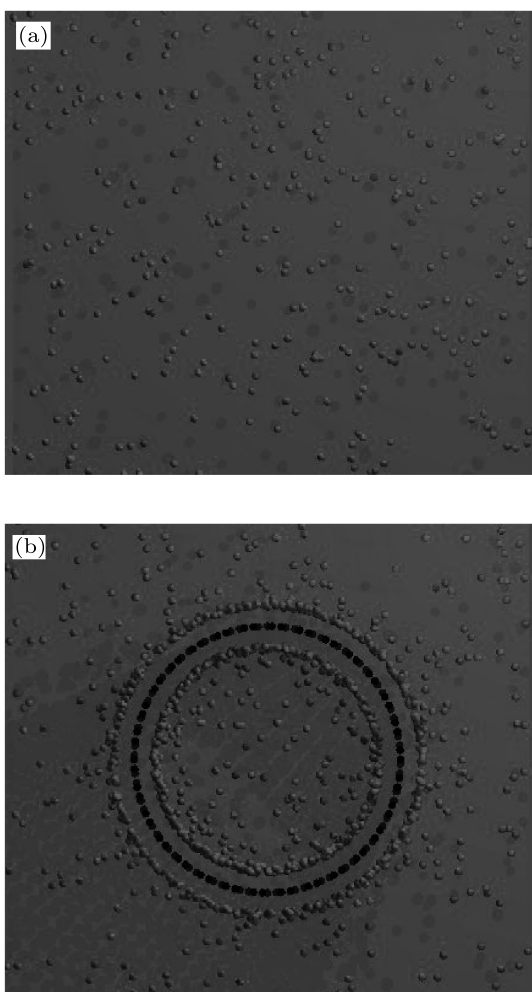


图3 自由扩散与吸附状态下 H_2 的位形分布图 ($T = 77\text{ K}$, $P = 1000\text{ kPa}$)

图 3(a) 是自由扩散下 H_2 的位形图, 图 3(b) 是在碳纳米管吸附下氢气的位形图. 自由扩散的 H_2 分子在整个体系中随机行走, 只受到 H_2 分子自身

的相互作用, 在温度 77 K 、压力 1000 kPa 条件下, 达到平衡后, 元胞中聚集了 309 个 H_2 分子. 当考虑了碳纳米管与 H_2 的相互作用后, 元胞中的 H_2 分子数量增加到 1151 个, 在碳纳米管壁面 0.32 nm 附近, 形成了两个高密度氢环, 在碳原子中心位置附近, 形成了真空地带. 考虑了碳纳米管与 H_2 的相互作用后, 元胞中的 H_2 分子数目明显增加, 主要增加在碳纳米管壁面 0.32 nm 附近, 其他空间 H_2 分子的密度变化不大, 碳纳米管壁面附近是 H_2 很好的聚集区, 模拟证实了增加碳纳米材料的比表面积是改善材料储氢性能的有效手段.

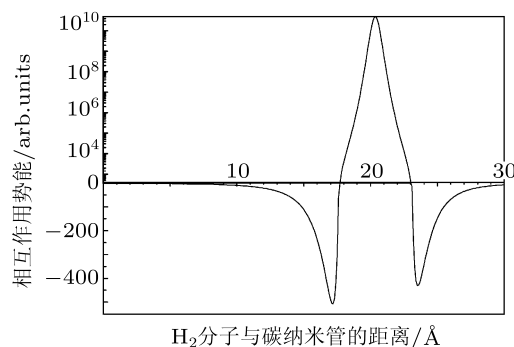


图4 H_2 与碳纳米管相互作用势能的径向分布函数

图 4 计算了 H_2 与碳纳米管相互作用势能的径向分布函数, 在距离碳纳米管 0.32 nm 附近, 形成了两个很深的势阱, H_2 分子运动到势阱区域, 动能慢慢变小被势阱束缚, 落入阱中, 这导致了 H_2 的位形分布在距离碳纳米管 0.32 nm 附近, 形成两个高密度氢环, 物理图像上, H_2 分子扩散到势阱区域, 自身动能不足以克服势阱的束缚, 速度慢慢下降, 最后落入势阱, H_2 分子由自由扩散状态变成了吸附状态. 同时, 碳氢的碰撞直径是 0.3179 nm , 进入碰撞直径的范围后, 短程相互作用占优, 势能很快升高, 在碳原子中心位置两侧出现势能排斥峰, 近程排斥项在中心位置达到了 $10^{10} k_B$ 量级, 物理图像上, 要让 H_2 分子进去碳原子的核中, H_2 分子至少需要 $5 \times 10^{10} k_B$ 的动能, 真实情况要让碳原子裂变要远远大于这一量级, 仅靠物理相互作用, H_2 是不具备这个动能的, 这导致 H_2 的位形分布在碳纳米管附近形成真空区域.

图 5 给出了 H_2 分子数随压力的变化情况: 自由扩散的 H_2 分子数及碳纳米管吸附下 H_2 分子数随着压力的增大不断增多, 增加趋势越来越缓慢, 最后趋于平衡. 20 kPa 下, 在不计算 H_2 与碳纳米管相互作用时, 元胞中可以容纳 5 个自由扩散的 H_2 分子; 考虑了碳纳米管相互作用后, 元胞中 H_2 分子数目达到了 79 个, 大部分的 H_2 分子处于吸附状态, 被碳纳米管产生的势场束缚起来. 随着压力的增大,

无论是自由态的 H_2 , 还是吸附态的 H_2 , 元胞中分子数目都出现了一定程度的上涨.

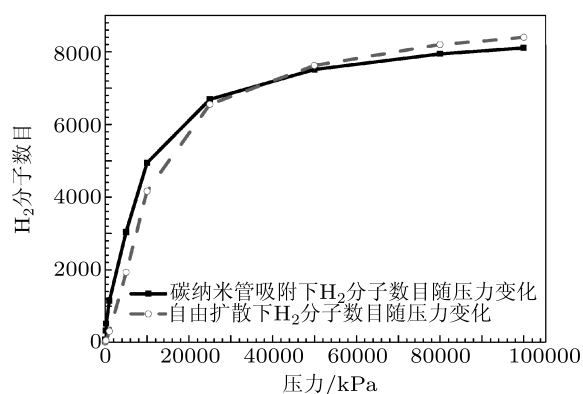


图5 77 K 下 H_2 分子数目随压力变化情况

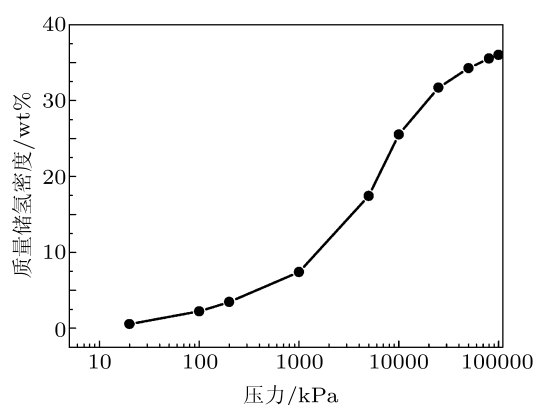


图6 77 K 下 (30,30) 扶手椅型碳纳米管质量储氢密度

图6是77 K下(30,30)扶手椅型碳纳米管质量储氢密度随压力的变化情况,压力从20 kPa增大到100000 kPa,碳纳米管质量储氢密从0.55%增加到36.03%.2004年北京化工大学汪文川课题组研究了 H_2 在活性碳微球材料(BET大于 $3000\text{ m}^2/\text{g}$)的储存结果,77 K和2.0 MPa下 H_2 的吸附量为10.25 wt%,77 K和6 MPa下, H_2 储存量达到13.2 wt%^[13];2006年,Kabbour等^[14]研究了 H_2 在碳凝胶内的储存,在77 K和3 MPa下储氢量达5.3 wt%.2007年Kowalczyk等^[15]利用巨正则系综Monte Carlo方法详细研究了 H_2 在不同类型的碳材料内的储存,77 K和3.8 MPa下最好的储存结果为4.5 wt%.我们的计算结果表明:77 K和2 MPa下,(30,30)扶手椅型碳纳米管质量储氢

密度为3.74%,77 K和10 MPa下,质量储氢密度为7.4%.

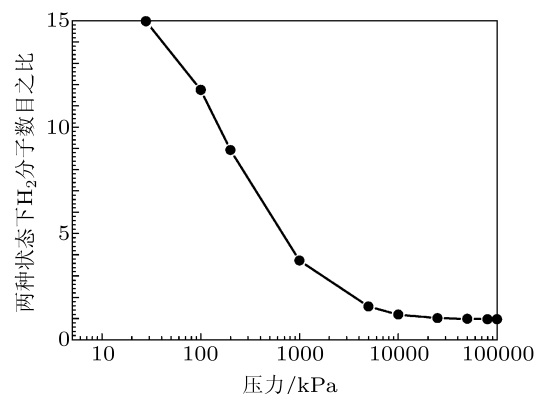


图7 碳纳米管吸附与自由扩散 H_2 分子数目之比随压力变化

从图7可以看出:碳纳米管产生的势场在低压下对于改善 H_2 分子的数量有明显效果,20 kPa时,碳纳米管将元胞储氢能力扩大了15.8倍,随着压力的增大,自由扩散的 H_2 分子数和碳纳米管吸附下 H_2 分子数越来越接近,在25000 kPa下,两者分子数几乎相等,压力进一步加大,两者之比变化不大.压力由低到高的过程中, H_2 分子优先占据势阱区域,中低压力下(小于1000 kPa),碳纳米管对元胞储氢能力有明显改善;进一步增大压力,虽然元胞内 H_2 分子数目增加,但已经不是碳纳米管产生的势场所贡献,而是由于加压后元胞内 H_2 分子更密集造成的.

4 总结

运用巨正则Monte Carlo方法,计算了 H_2 在自由扩散状态下及碳纳米管吸附状态下的位形分布,研究了77 K下自由扩散的 H_2 分子数目及碳纳米管吸附下 H_2 分子数目随压力的变化,分析了碳纳米管产生的势场对于元胞中 H_2 分子数量的影响.计算结果表明:77 K和2 MPa下,(30,30)扶手椅型碳纳米管质量储氢密度为3.74%,77 K和10 MPa下,质量储氢密度为7.4%.吸附状态的 H_2 分子主要汇聚在碳纳米管内外两个壁面,中低压力下(小于1000 kPa),碳纳米管对元胞储氢能力有明显改善;进一步增大压力,虽然元胞内 H_2 分子数目增加,但已经不是碳纳米管产生的势场所贡献,而是由于加压后元胞内 H_2 分子更密集造成的.

- [1] Chen P, Xiong Z, Luo J, Lin J, Tan K L 2002 *Nature* **420** 301
- [2] Schlapbach L, Züttel A 2001 *Nature* **414** 353
- [3] Yang Q Y, Zhong C L 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 11862
- [4] Jung D H, Kim D, Lee T B, Choi S B, Yoon J H, Kim J, Choi K, Choi S H 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 22987
- [5] Dinca M, Yu A F, Long J R 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 8904
- [6] Ward M D 2003 *Science* **300** 1104
- [7] Xu W, Tao Z L, Chen J 2006 *Prog. Chem.* **18** 200 (in Chinese) [许炜, 陶占良, 陈军 2006 化学进展 **18** 200]
- [8] Cao D, Feng P, Wu J 2004 *Nano Lett.* **4** 1489
- [9] Pan L, Sander M B, Huang X, Li J, Smith M, Bittner E, Bockrath B 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1308
- [10] 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]
- [11] Yi S P, Zhang H Y, Ouyang Y, Wang Y H, Pang J S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2644 (in Chinese) [易双萍, 张海燕, 欧阳玉, 王银海, 庞晋山 2006 物理学报 **55** 2644]
- [12] Zhang X L, Huang Z, Chen B, Ma H F, Gao G Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4039 (in Chinese) [张秀兰, 黄整, 陈波, 麻焕锋, 高国强 2007 物理学报 **56** 4039]
- [13] Dai W, Tang Y J, Wang C Y, Sun W G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7313 (in Chinese) [戴伟, 唐永建, 王朝阳, 孙卫国 2009 物理学报 **58** 7313]
- [14] Dai W, Luo J S, Tang Y J, Wang C Y, Chen S J, Sun W G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1890 (in Chinese) [戴伟, 罗江山, 唐永建, 王朝阳, 陈善俊, 孙卫国 2009 物理学报 **58** 1890]
- [15] Shao X H, Wang W C, Xue R S, Shen Z M 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 2970
- [16] Kabbour H, Bumann T F, Satcher J H, Saulnier A, Ahn C C 2006 *Chem. Mater.* **18** 6085.
- [17] Kowalczyk P, Holyst R, Terrones M, Terrones H 2007 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 1786
- [18] Chambers A, Park C, Terry R, Baker K, Rodriguez M N 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 4253
- [19] Chen P, Wu X, Lin J, Tan K L 1999 *Science* **285** 91
- [20] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, Kiang C H, Bethune D S, Heben M J 1997 *Nature* **386** 377
- [21] Ritschel M, Uhlemann M, Gutfleisch O, Leonhardt A, Graff A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2985
- [22] Bezus A G, Kiselev A V, LoPatkin A A, Du P 1978 *J. Chem. Soc.* **74** 367
- [23] Kiselev A V, LoPatkin A A, Shulga A A 1985 *Zeolites* **5** 261
- [24] Vlugt T J H, Krishna R, Smit B 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 1102
- [25] Halgren T A 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 7827
- [26] Cheng J, Yuan X, Zhao L, Huang D, Zhao M, Dai L, Ding R 2004 *Carbon* **42** 2019
- [27] Cheng J, Zhang L, Ding R, Ding Z, Wang X, Wang Z 2007 *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 3402

Comparison research for free diffusion and absorption status of H₂ *

Dai Wei^{1)2)3)†} Xiao Ming¹⁾ Li Zhi-Hao¹⁾ Tang Yong-Jian²⁾

1) (*Department of Physics and Electronics, Hubei University of Education, Wuhan 430205, China*)

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

3) (*Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China*)

(Received 10 October 2010; revised manuscript received 26 March 2011)

Abstract

The Monte Carlo method of grand canonical ensemble is used to simulate the adsorption process of hydrogen storage in carbon nanotube. Results show that the hydrogen storage capacity of (30,30) armchair carbon nanotubes is 3.74 wt% at 77 K and 2 MPa and at 77 K 7.4 wt% and 10 MPa. H₂ molecules are distributed mainly at the surface of carbon nanotube.

Keywords: hydrogen storage, carbon nanotube, Monte Carlo of a grand canonical ensemble

PACS: 68.43.Mn, 82.20.Wt

* Project supported by the Science and Technology Research Program of the Education Department, Hubei Province, China (Grant No. B20113002), and Hubei University of Education Leading Academic Discipline Project.

† E-mail: dai13545679420@126.com