

单壁碳纳米管低温及常温下储氢行为的模拟计算研究

沈超 胡雅婷 周硕 马晓兰 李华[†]

(暨南大学物理系, 广州 510632)

(2012年7月9日收到; 2012年9月5日收到修改稿)

采用巨正则系综蒙特卡罗方法, 通过含有此方法模块的 GULP 软件, 系统地研究了扶手椅式单壁碳纳米管在低温和常温下的储氢性能, 给出了 5 种半径的扶手椅管在液氮温度 (77 K) 和常温 (280 K) 下的吸附等温线, 同一管径在不同温度不同压强下氢分子在碳纳米管中的分布构型图等. 对 77 K 和 280 K 下不同压强不同管径的碳纳米管储氢能力做了较为全面的对比分析, 最后根据模拟计算的结果, 对碳纳米管储氢能力的强化提出了一些建设性意见.

关键词: 储氢, 单壁碳纳米管, 巨正则蒙特卡罗, GULP**PACS:** 88.30.R-, 88.30.rh, 07.05.Tp**DOI:** 10.7498/aps.62.038801

1 引言

能源是人类社会存在与发展的物质基础, 在世界一次能源的消费当中, 化石燃料约占 87%, 水能占 7%, 核能占 5%, 而水能之外的清洁能源所占比例还不足 1%^[1]. 化石能源的大规模开采造成资源渐趋匮乏, 使用过程中又带来了日益严重的环境问题, 当今的世界迫切需要使用清洁能源来弥补现有的化石能源, 而氢能就是一种非常理想的洁净可再生能源^[2,3]. 然而用氢作为能源还遇到几个技术挑战, 其中最重要的一个就是缺乏安全和有效的贮氢技术. 氢能工业对储氢的要求是系统安全、容量大、成本低、使用方便. 国内已有数类方法和多种材料用于研究储氢问题^[4-8]. 因为碳纳米管^[9]孔结构丰富, 具有比较大的比表面积, 其储氢量有望大于传统材料的储氢量, 而且储氢安全、成本低、寿命长、吸放氢条件温和. 至今已有很多的科研工作者对其进行了实验研究和理论分析^[10-24], 但实验和理论分析的结果均很不一致, 有些展示出碳纳米管储氢具有良好的应用前景^[11-17], 而有些则完全

否决这种纳米结构材料^[18-24]. 碳纳米管储氢是一个研究了很久的问题, 前期研究结果具有很大的争议性, 但当前已有研究证明碳纳米管常温下吸附储氢只是一个良好的愿望. 本文采用含有蒙特卡罗模块的分子模拟程序 GULP 软件^[25], 对低温和常温下氢气在单壁碳纳米管 (SWNT) 中的吸附进行模拟计算, 为 SWNT 储氢的应用研究提供参考.

本文在计算 SWNT 吸附氢气的系统总能量时, 选取的势能模型和采取的近似方法较贴切; 被吸附氢气的化学势采用了修正后的 Lennard-Jones (LJ) 状态方程计算得出, 也使得模拟结果更为精确. 温度范围由常温 (280 K) 下潜至液氮温度 (77 K), 压强覆盖常压 (0.1 MPa) 和高压 (10 MPa), 所有的模拟计算在 Mac OS X 和 Linux 系统下实现. 在数据分析时, 包含了以往科研工作者很少考虑的去背景干扰的处理方法, 这样可以更加全面且精确地分析 SWNT 吸附氢气的能力.

2 势能模型

在模拟计算过程中, 氢分子和碳原子均被看作

[†] 通讯作者. E-mail: tlihua@jnu.edu.cn

球状粒子, 碳原子坐标位置被设置成固定不变, 不计及碳原子与碳原子之间的相互作用, 而氢分子与氢分子、氢分子与碳原子之间的相互作用均采用 Lennard-Jones 势能模型 [26], 分子间距离从质心算起. 对于质心距离为 r_{ij} 的一对粒子 i 和 j , 其作用势能可以表示为

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

式中 σ_{ij} 和 ϵ_{ij} 分别为粒子的尺寸参数和能量参数, 其取值列于表 1 [27]. 计算中截断半径取 $2.5\sigma_{ij}$. 表 1 中 C-H 原子间的交互作用参数可以从 Lorentz-Berthelot 混合规则 [28]((2) 式) 计算得出:

$$\begin{cases} \sigma_{CH} = (\sigma_{CC} + \sigma_{HH})/2, \\ \epsilon_{CH} = \sqrt{\epsilon_{CC}\epsilon_{HH}}. \end{cases} \quad (2)$$

表 1 碳、氢以及碳与氢的尺寸参数和能量参数值

C		H		C-H	
$\sigma_{CC}/\text{\AA}$	$\frac{\epsilon_{CC}}{k_B}/\text{K}$	$\sigma_{HH}/\text{\AA}$	$\frac{\epsilon_{HH}}{k_B}/\text{K}$	$\sigma_{CH}/\text{\AA}$	$\frac{\epsilon_{CH}}{k_B}/\text{K}$
3.35	28.2	2.958	36.7	3.179	32.17

3 化学势的计算

在蒙特卡罗模拟中系统采用巨正则系综 (μVT) 来处理, 即固定化学势、温度和体积, 而粒子数是可变的. 系统的化学势 μ 由理想气体化学势 μ_{id} 和剩余化学势 μ_r 两部分组成. μ_r 可通过 MBWR (modified Benedict-Webb-Rubin) 状态方程计算得出, 如 (3) 式所示 [29]. 为了计算的方便, 将方程中的物理量进行无量纲化处理, 在右上角用星号标注来区分.

$$\begin{cases} \mu^* = \mu_{id}^* + \mu_r^*, \\ \mu_{id}^* = T^* \cdot \ln(\rho^* \cdot \lambda^{*3}), \\ \mu_r^* = A_r^* + P^*/\rho^* - T^*, \end{cases} \quad (3)$$

式中, ρ^* 为氢气的密度, λ^* 为氢气的 de Broglie 波长, P^* 和 T^* 分别为系统的压强和温度, A_r^* 为流体的剩余 Helmholtz 自由能, 其具体计算方法由文献 [30] 给出. 根据方程 (3), 给定压强 P^* 和温度 T^* , 即可得出系统的化学势 μ^* .

4 模拟方法

巨正则蒙特卡罗 (GCMC) 模拟时, 视含有固定管长 ($L = 49.1902 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) 扶手椅型 (arm-chair) SWNT 的六方晶胞 ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) 为一个 GCMC 模拟盒子 (图 1 所示). SWNT 管轴的方向平行于 Z 轴, 氢分子的动力学直径为 2.89 \AA , 而 SWNT 元胞 (正六边形) 的边长为 1.42 \AA , 在模拟时认为管内的氢分子不能穿越管壁. 因此, 计算中只需在 Z 轴方向应用周期性边界条件.

在每一步 GCMC 的模拟中采用了 Metropolis 等几率抽样方法, 包含粒子的平移、产生和消灭三个基本步骤:

1) 平移, 其接受概率为

$$\zeta_m = \min[1, \exp(-\Delta\phi/k_B T)];$$

2) 产生, 其接受概率为

$$\zeta_c = \min[1, V/\lambda^3(N+1) \cdot \exp(\Delta U/k_B T)],$$

其中 $\Delta U = \mu - \Delta\phi$.

3) 消灭, 其接受概率为

$$\zeta_d = \min[1, \lambda^3 N/V \cdot \exp(\Delta U/k_B T)],$$

其中 $\Delta U = -\mu + \Delta\phi$.

接受概率式中 V 为模拟盒子的体积, N 为氢分子数, λ 为 de Broglie 波长, $\Delta\phi$ 为对应于移动、产生和删除行为时系统总势能的变化量, μ 为系统化学势.

在模拟过程中, 系统首先产生一个 0 到 1 之间的随机数, 如果随机数的大小在 0 到 1/3 就进入平移行为, 在 1/3 到 2/3 则进入产生行为, 在 2/3 到 1 则进入消灭行为, 这 3 种行为的几率都是 1/3 至于某个行为成功与否是依据计算出的接受概率大小与系统第二次产生的随机数比较, 如果大于等于系统第二次产生的随机数则该行为被成功接受, 否则重新抽取一个随机数来确定系统中一个分子的产生或平移或消灭, 直至达到抽样的次数为止. 对某一管径、温度和压强下 SWNT 吸附氢气的 GCMC 模拟, 本文进行 3×10^6 个抽样模拟, 前 1×10^6 个视系统未达平衡而抛弃不做数据记录, 对后 2×10^6 个抽样模拟中接受的构型记录坐标位置, 最后对坐标数据进行统计平均处理获得 SWNT 中氢分子的吸附量、径向分布等以表征 SWNT 的吸附能力.

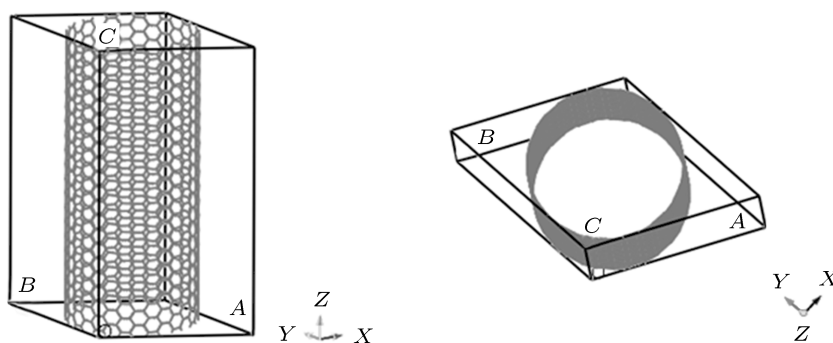


图1 一个SWNT的模拟盒子

5 结果与分析

本文模拟了常温 (280 K) 和低温 (77 K) 下改变压强、管径对固定管长的 SWNT 吸附氢气的影响, 模拟中所选取的 SWNT 均为扶手椅式 ($m = n$, $\theta = 30^\circ$; m, n 为碳纳米管的结构参数, θ 为手性角)^[31], 参数见表 2.

模拟计算的压强范围是 0.1—10 MPa. 280 K 下在 0.1—1 MPa 之间取的压强间隔为 0.1 MPa, 在 1—10 MPa 之间为 1 MPa; 77 K 下在 0.1—1 MPa 之间取的压强间隔为 0.2 MPa, 在 1—10 MPa 之间为 1 MPa. 计算结果用吸附的氢原子数 N 、单位体积吸附量 (volumetric adsorption) V_0 和质量储氢容量 (gravimetric density) m_p 分别表征 SWNT 吸附氢气的能力.

表2 扶手椅式 SWNT 的结构参数

(m, n)	(10, 10)	(15, 15)	(20, 20)	(25, 25)	(30, 30)
半径 $R/\text{\AA}$	13.56	20.34	27.12	33.90	40.68

单位体积吸附量是指单位体积内吸附氢分子的质量, 其表达式为

$$V_0 = m_H/V. \quad (4)$$

质量储氢容量是指单位质量储氢材料吸附氢分子的质量, 其表达式为

$$m_p = m_H/(m_H + m_C) \times 100\%, \quad (5)$$

式中 V 为 SWNT 的体积 (m^3), m_H 为被吸附氢气的质量 (kg), m_C 为 SWNT 的质量 (kg).

图 2 给出了用 N, V, m_p 三个参数表示 SWNT

吸附氢气的吸附等温线, 图 2(b) 中各图纵坐标的物理量均水平对应于图 2(a).

从图 2(a) 可以得出以下结论: 在常温 (280 K) 下, 相同管径的 SWNT 随着压强的增大, 吸附氢气的能力逐步提升. 压强恒定时, 随着管径的增大, 用 N (图 2(a)), m_p (图 2(b)) 表征 SWNT 吸附氢气的能力也是随之增大, 而 V_0 的变化与前二者正好截然相反. 这是因为管径增大带来的吸附氢分子数目增加的幅度不及 SWNT 自身体积增加的幅度, 所以两者相除后导致相同压强下小管径的 V_0 超过了大管径的 V_0 . 从图 2(a) 还可以看出: 在 0.1—10 MPa 范围内, 5 种管径的 SWNT 吸附的氢原子数目 N 最大值不超过 610 个, 单位体积吸附量 V_0 最大值不超过 $25 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 质量储氢容量 m_p 最大值不超过 2.1%. 这远小于以往科研工作者给出的结果^[11,13-15], 究其原因这部分研究结论是经过理论外推或受到实验条件严重干扰的情况下得出的. 在常温下, 纯 SWNT 吸附氢气的效果是不尽如人意的, 与美国能源部 (DOE) 设定的研究目标^[32] 相比有很大的距离.

从图 2(b) 可以得出以下结论: 在低温 (77 K) 下, 压强的变化对吸附氢气的影响已经是微不足道的了, 0.1—10 MPa 范围内相同管径吸附的氢分子数量几乎一样, 此时管径的变化对 SWNT 吸附氢气起到了举足轻重的作用. 在压强恒定时, 随着管径的增大, SWNT 吸附氢气的能力随之增强. 对于不同的管径大小, N (图 2(b)), V_0 (图 2(b)), m_p (图 2(b)) 的变化趋势基本一致. 这与 280 K 的情况有差别, 因为此时管径增大带来的吸附氢分子数目增加的幅度已经大于 SWNT 自身体积增加的幅度, 所以两者相除之后导致相同压强下管径增大带来 V_0 的

增大. 从图 2(b) 还可以看出: 在 0.1—10 MPa 范围内, 5 种管径的 SWNT 吸附的氢原子数目 N 最大值已超过 2800 个, 单位体积吸附量 V_0 最大值已大于 $70 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 质量储氢容量 m_p 最大值也越过了 9%, 与美国加州理工学院 Ye 等 [12] 在 80 K, 10 MPa 工况下得出的 8.25% 的质量储氢容量符合得较好, 与另外一些科研工作者给出的结果也是一致的 [16,17]. 这说明在低温下, SWNT 吸附氢气的的能力较常温 (280 K) 下增强很多.

为了进一步说明 SWNT 吸附氢气的的能力随压强的变化, 本文视没有 SWNT 时相同温度和压强的

环境下氢分子的密度为背景密度. 计算出氢分子背景密度, 然后在分析 SWNT 吸附能力时去除背景密度的干扰, 得到如图 3 所示 280 K 下 SWNT 的吸附量 N_b (图 3(a)) 和单位体积吸附量 V_{0b} (图 3(b)) 的结果. 从图 3 可以看出: 在 280 K 温度下去除背景密度干扰后, SWNT 的吸附量和单位体积吸附量变化趋势和不考虑背景密度时 (图 2(a)、中) 是一致的, 仅在数字上有微小的差别, 但是对小管径 (10, 10) 的 SWNT, 存在一个吸附氢分子的饱和压强, 大约在 8 MPa 附近.

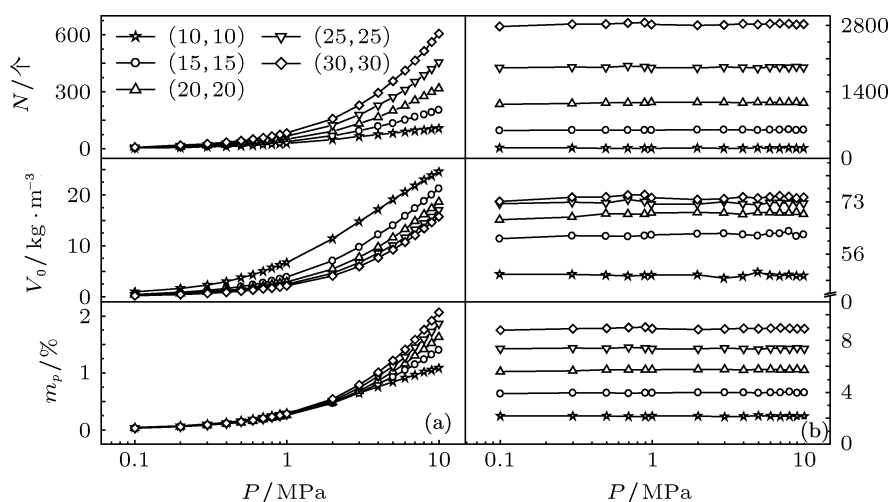


图 2 280 K (a) 和 77 K (b) 下 0.1—10 MPa 各管径吸附氢气相应的 N, V_0, m_p

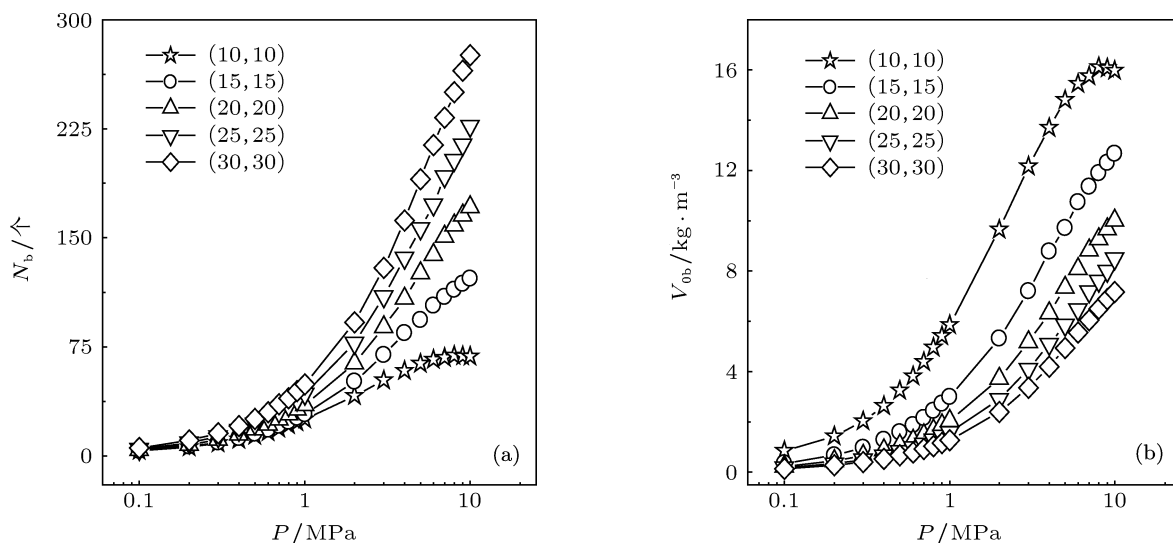


图 3 280 K 下去除背景影响后 SWNT 吸附氢气的 N_b, V_{0b}

为了更深一步说明压强对 SWNT 吸附效果的影响, 图 4 给出了 280 K 下 0.1—10 MPa 范围内去除背景影响后单位压强吸附量 N_{pb} (图 4(a))、单位压强单位体积吸附量 V_{pb} (图 4(b)) 的结果. 从图 4 可以看出: 随着压强的增大, N_{pb} 和 V_{pb} 都逐步减小, 这说明压强增大之后新增加的那部分压强对 SWNT 吸附的影响作用越来越弱.

图 5 给出了 280 K 下不同管径的 SWNT 在压强为 1 MPa 时吸附氢气的一个平衡构型对比图以及相应的 xy 平面投影图和径向分布图. 图 5(a) 对应 (10, 10) 管径, 图 5(b) 对应的则是 (20, 20) 管径. 从图 5 可以得到: 随着管径的增大, SWNT 中氢分子的分布愈加密集, xy 平面投影图比较清楚地显示

出氢分子形成了一个圆排布, 这与 SWNT 自身的结构是一致的. SWNT 管壁对氢分子的吸引力导致了圆排布, 但是仔细观察还会发现与管壁有一定的距离, 这是分子间斥力导致的, 而 $(m, n) = (20, 20)$ 的 SWNT 吸附氢气的峰值位置相对 SWNT 管壁的距离比 $(m, n) = (10, 10)$ 的要大, 这又是氢分子自身大小相对 SWNT 管径大小决定的. 另一个值得说明的是: 当管径较小时, SWNT 管壁对管轴附近的氢分子的吸附势能较大, 导致 SWNT 管轴附近基本没有氢分子落地生根; 而当管径较大时, SWNT 管壁对管轴附近的氢分子的吸附势能较小, 所以氢分子可以较自由地散落在管轴附近.

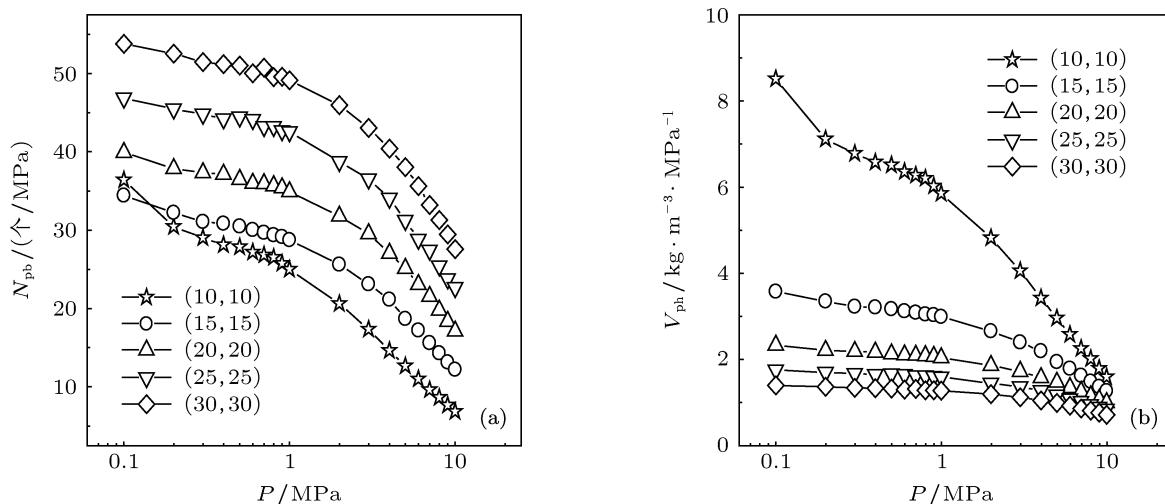


图 4 280 K 下去除背景影响后 SWNT 吸附氢气的 N_{pb} , V_{pb}

图 6 给出了 77 K 下不同管径的 SWNT 在压强为 1 MPa 时吸附氢气的一个平衡构型对比图以及相应的 xy 平面投影图和径向分布图. 图 6(a) 对应 (10, 10) 管径, 图 6(b) 则对应 (20, 20) 管径. 图 6 显示出: 77 K 下 SWNT 吸附的氢分子明显比 280 K 时多了很多, 而且形成了很漂亮的多层圆环. 随着管径的增大, SWNT 吸附氢分子的数量迅速增加, 这说明低温时管径对 SWNT 吸附起着决定性的作用.

图 7 则给出了 280 K 下 SWNT (30, 30) 管径不同压强吸附氢气的一个平衡构型对比图、相应的 xy 平面投影图和径向分布图. 图 7(a) 对应压强为

1 MPa, 图 7(b) 对应的压强则是 9 MPa. 从图 7 可以归纳出: 在 280 K 下, 管径固定不变, 随着压强的增大, SWNT 中氢分子逐渐增加, 但是很高的压强也形成不了多层吸附, 仅是无规则地散乱分布在 SWNT 的管内, 而且压强的大小对 SWNT 吸附氢气的峰值位置与 SWNT 管壁的相对距离几乎没有任何影响.

图 8 也给出了 77 K 下 SWNT (30, 30) 管径不同压强吸附氢气的一个平衡构型对比图、相应的 xy 平面投影图和径向分布图. 图 8(a) 对应 1 MPa 的压强, 图 8(b) 则对应 9 MPa 的压强. 从图 8 可以

得到: 在 77 K 下, 管径固定不变, 随着压强的增大, SWNT 中氢分子的数量基本没有变化, 无论压强多大都可以形成多层吸附. 比较图 8(a) 和 8(b), 氢分

子形成的最外层圆环与 SWNT 管壁的相对位置不受压强的影响; 和图 7 比较与温度也没有明显的关系.

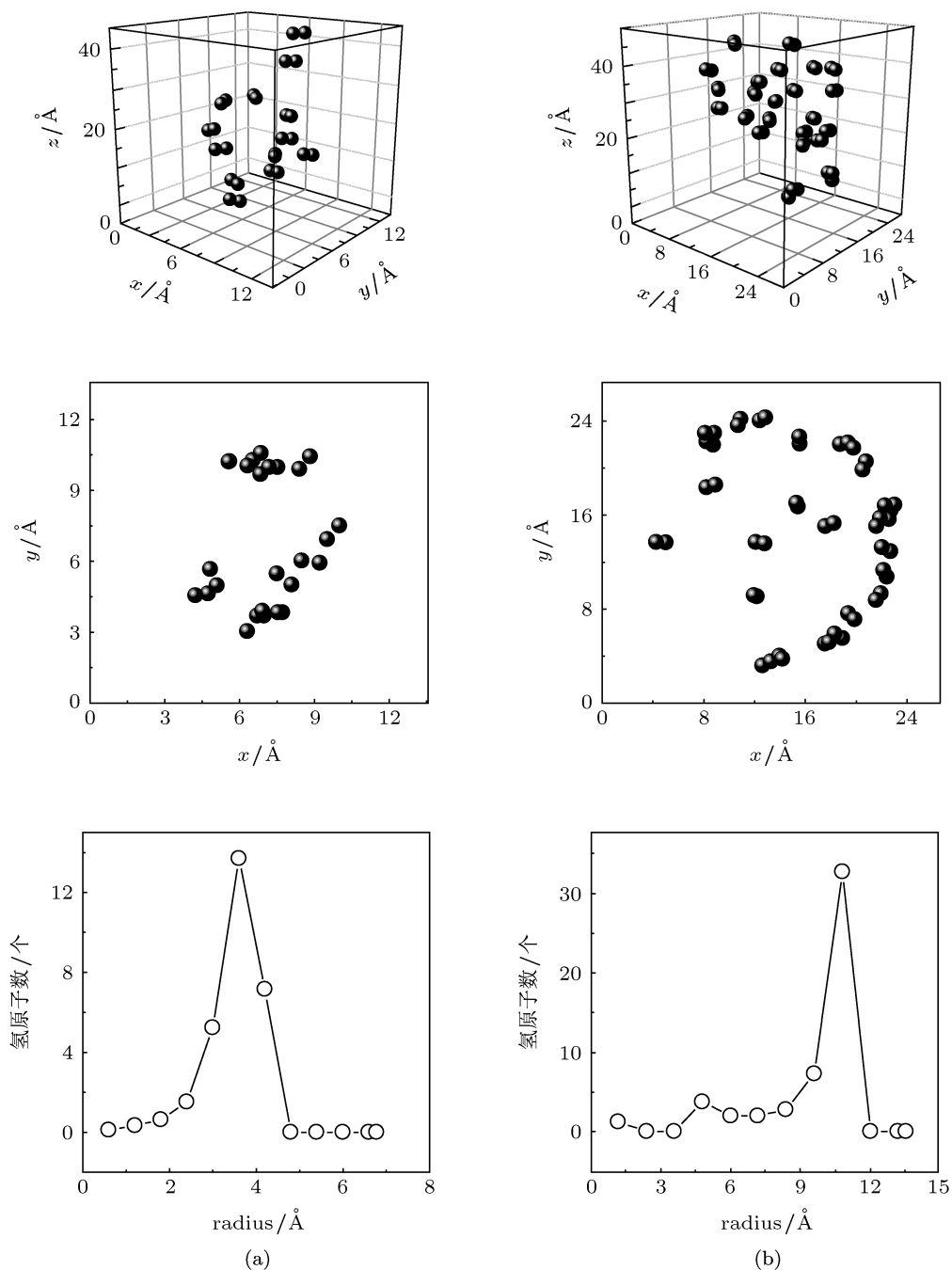


图 5 $T = 280 \text{ K}$, $P = 1 \text{ MPa}$ 时不同管径 SWNT 吸附氢气的对比图 (a) $(m,n) = (10,10)$; (b) $(m,n) = (20,20)$

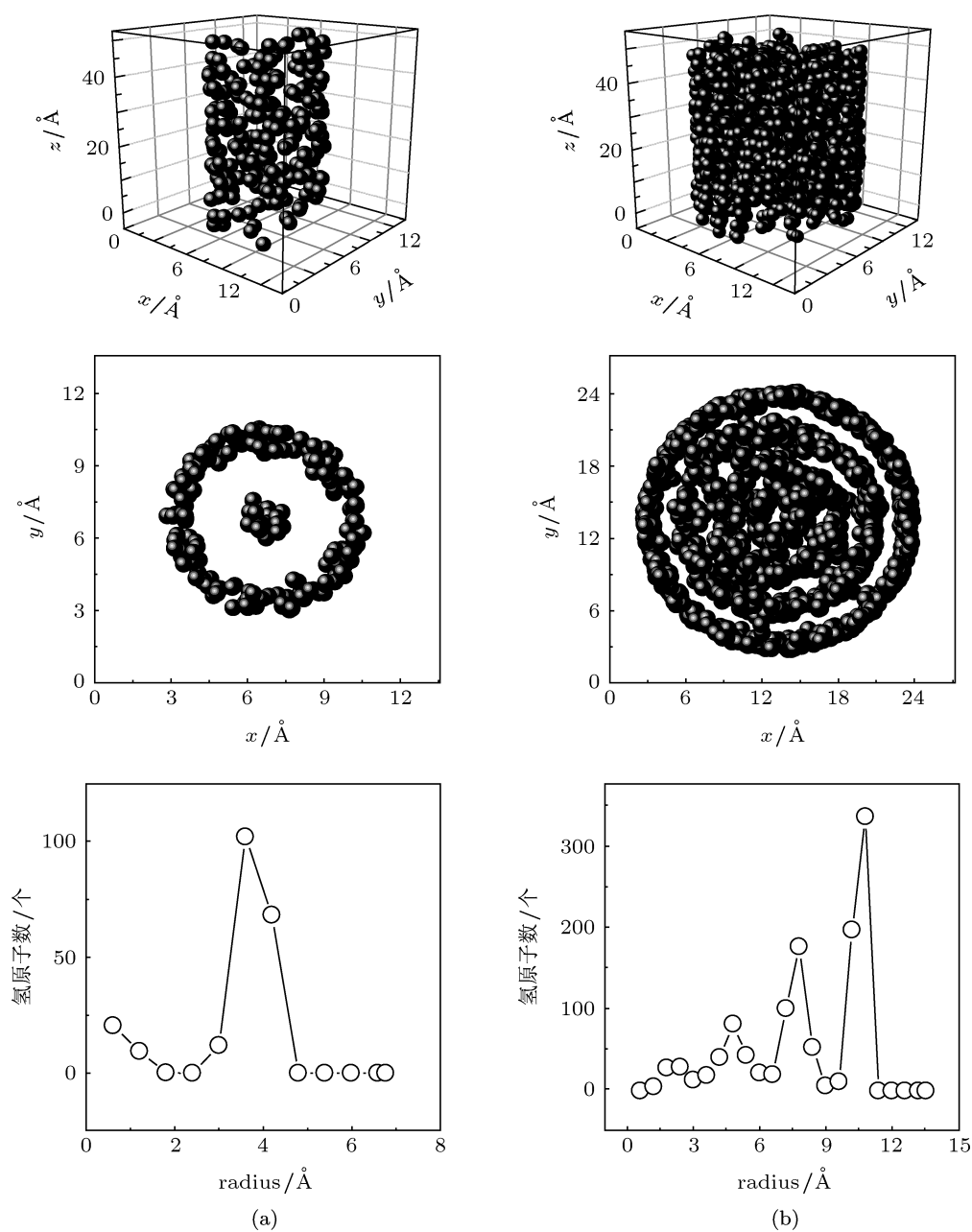


图6 $T = 77\text{ K}$, $P = 1\text{ MPa}$ 时不同管径 SWNT 吸附氢气的对比图 (a) $(m,n) = (10,10)$; (b) $(m,n) = (20,20)$

6 结论

本文利用含有巨正则系综蒙特卡罗模块的 GULP 软件模拟了 SWNT 在低温和常温下对氢分子的吸附, 得到了 5 种半径的扶手椅式 SWNT 在 77 K 和 280 K 下的吸附等温线. 对 2 个温度下的吸附量大小进行对比分析得到了如下结论: SWNT 储氢

能力与管径、温度密切相关; 在常温下压强的作用是不可忽视的, 但在低温下, 压强的变化对 SWNT 吸附的影响不明显. 在常温下 (压强范围在 0.1—10 MPa) 的模拟结果很难达到美国能源部的研究目标 (单位体积储氢量不低于 62 kg/m^3), 纯 SWNT 在常温下实现大量储氢是难以实现的; 在低温常压下 SWNT 吸附能力大大增强, 有作为储氢材料的潜力,

但低温环境在实际操作中的要求比较苛刻,在实际应用中还难以达到.

因此在常温常压下储氢能力要想达到可以应用的目标,纯的 SWNT 是不可行的,今后可通过改

变碳纳米管的结构、特性或者将碳纳米管和储氢合金、碱金属原子等结合起来制备出新型的复合储氢材料,这将会是一个非常具有挑战性和实际意义的研究课题.

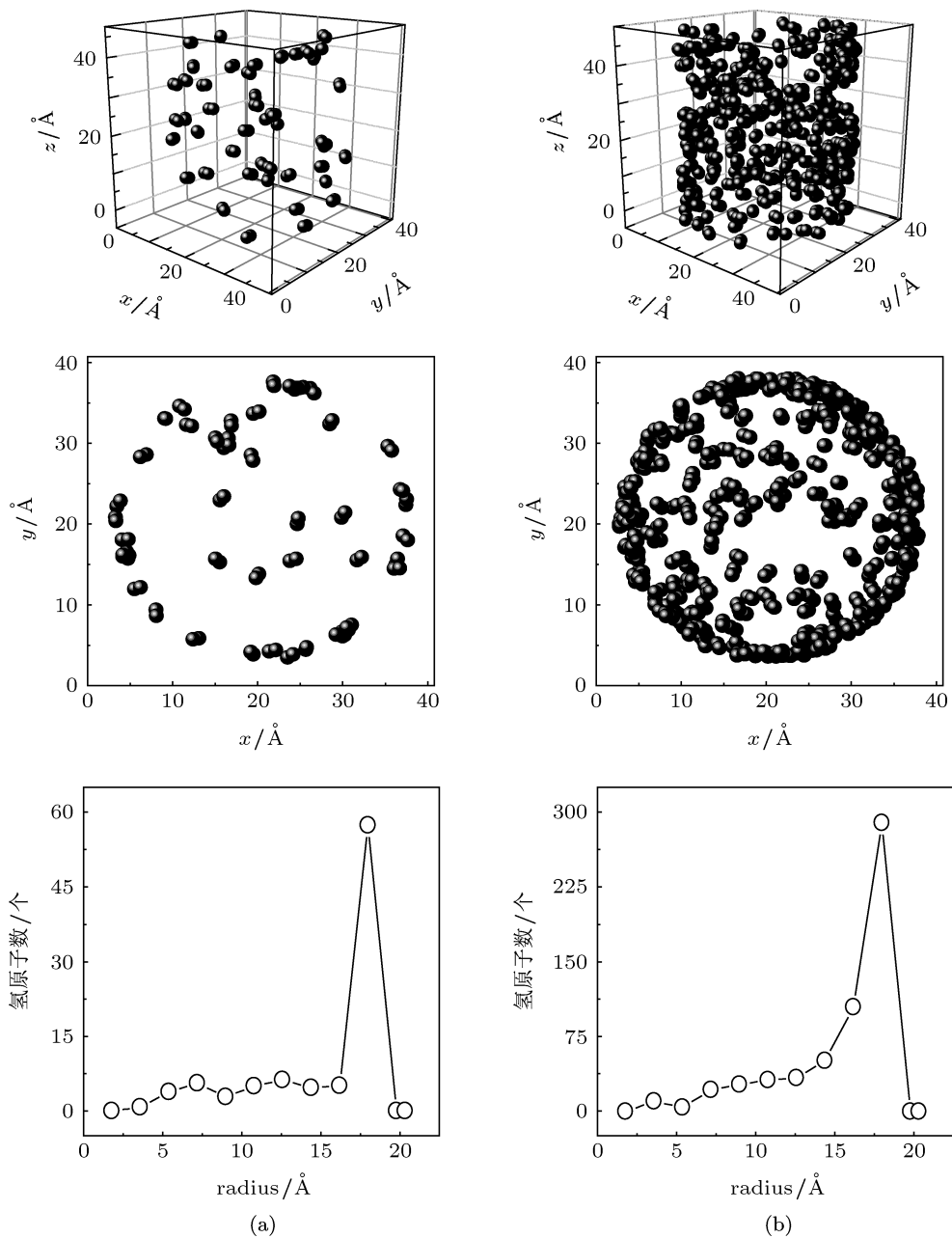


图7 $T = 280\text{ K}$, $(m, n) = (30, 30)$ 时不同压强下 SWNT 吸附氢气的对比图 (a) $P = 1\text{ MPa}$; (b) $P = 9\text{ MPa}$

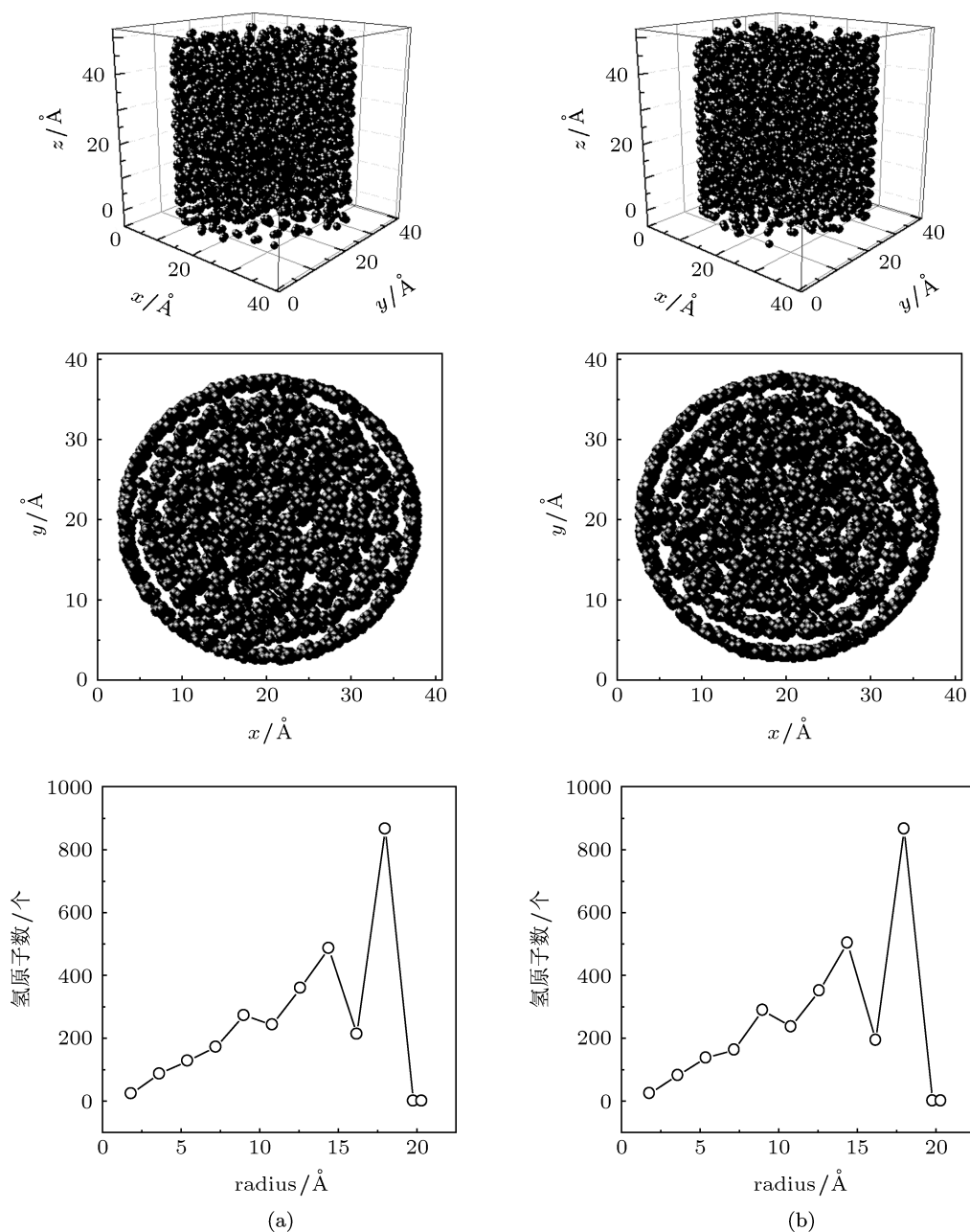


图8 $T = 77\text{ K}$, $(m,n) = (30,30)$ 时不同压强下 SWNT 吸附氢气的对比图 (a) $P = 1\text{ MPa}$; (b) $P = 9\text{ MPa}$

[1] Chen H M 2000 *Chin. J. Nat.* **22** 249 (in Chinese) [成会明 2000 自然杂志 **22** 249]
 [2] Veziroü T N 2008 *Energy Convers. Manage.* **49** 1820
 [3] Momirlan M, Veziroglu T N 2005 *Int. J. Hydrogen Energy* **30** 795
 [4] Yang S Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **38** 181 (in Chinese) [杨身园 2009 物理学报 **38** 181]
 [5] Niu X L, Deng Y F, Li X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7317 (in Chinese) [牛雪莲, 邓玉福, 李雪 2009 物理学报 **58** 7317]
 [6] Tang Y H, Lin L W, Guo C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4197 (in Chinese)

[唐元洪, 林良武, 郭池 2006 物理学报 **55** 4197]
 [7] Yi S P, Zhang H Y, Ou Y 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]
 [8] 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]
 [9] Dresselhaus M S 2012 *Phys. Scr.* **146** 014002
 [10] Han S S, Lee H M 2004 *Carbon* **42** 2169
 [11] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T, Kiang C, Bethune D S, Heben

- M J 1997 *Nature* **386** 377
- [12] Ye Y, Ahn C C, Witham C, Fultz B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2307
- [13] Chen P, Wu X, Lin J, Tan K L 1999 *Science* **285** 91
- [14] Liu C, Fan Y Y, Liu M, Cong H T, Cheng H M, Dresselhaus M S 1999 *Science* **286** 1127
- [15] Lee S M, Lee Y H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2877
- [16] Darkrim F, Levesque D 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6773
- [17] Poirier E, Chahine R, Benard P, Cossement D, Lafi L, Melancon E, Bose T K, Desilets S 2004 *Appl. Phys. A* **78** 961
- [18] Yang R T 2000 *Carbon* **38** 623
- [19] Hirscher M, Becher M, Haluska M, Zeppelin F V, Chen X H, Dettlaff W U, Roth S 2003 *J. Alloys Compd.* **356** 433
- [20] Zhou Y P, Feng K, Sun Y, Zhou L 2003 *Prog. Chem.* **15** 345
- [21] Tibbetts G G, Meisner G P, Olk C H 2001 *Carbon* **39** 2291
- [22] Gordon P A, Saeger R B 1999 *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** 4647
- [23] Luxembourg D, Flamant G, Guillot A, Laplace D 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **108** 114
- [24] Shen K, Xu H F, Jiang Y B, Pietraß T 2004 *Carbon* **42** 2315
- [25] Gale J D 1997 *J. Chem. Soc.* **93** 629
- [26] Williams K A, Eklund P C 2000 *Chem. Phys. Lett.* **320** 352
- [27] Cheng J R, Yuan X H, Zhao L, Huang D C, Zhao M, Dai L, Ding R 2004 *Carbon* **42** 2019
- [28] Cheng J R, Zhang L B, Ding R, Ding Z F, Wang X, Wang Z 2007 *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 3402
- [29] Hu Y T, Zhou S, Ma X L, Li H 2012 *J. Synth. Cryst.* **41** 287 (in Chinese) [胡雅婷, 周硕, 马晓兰, 李华 2012 人工晶体学报 **41** 287]
- [30] Johnson J K, Zollweg J A, Gubbins K E 1993 *Mol. Phys.* **78** 591
- [31] Monthieux M, Serp P, Flahaut E, Razafinimanana M, Laurent C, Peigney A, Bacsa W, Broto J M 2010 *Springer Handbook of Nanotechnology* (3rd Edn.) (Berlin: Springer-Verlag) p47
- [32] Hynek S, Fuller W, Bentley J 1997 *Int. J. Hydrogen Energy* **22** 601

The grand canonical Monte Carlo simulation of hydrogen physisorption on single-walled carbon nanotubes at the low and normal temperatures*

Shen Chao Hu Ya-Ting Zhou Shuo Ma Xiao-Lan Li Hua[†]

(Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

(Received 9 July 2012; revised manuscript received 5 September 2012)

Abstract

In this article, the grand canonical Monte Carlo (GCMC) method included in GULP software system is adopted to study the hydrogen storage properties of armchair-type single-walled carbon nanotubes (SWNT) with at the low and normal temperatures. The adsorption isotherms with five different radii of SWNT at $T = 77$ K and $T = 280$ K are obtained. The manifold configuration diagrams of hydrogen molecule in the carbon nanotubes with the same caliber at different temperatures and pressures are also given. A further study on hydrogen physisorption is carried out under different pressures and different diameters of carbon nanotubes, separately, at temperatures of 77 K and 280 K, and the results are compared with each other. Finally, we put forward some constructive suggestions about how to improve the adsorption capacity of SWNT according to the results of our GCMC simulation. This may be useful for further investigation.

Keywords: hydrogen storage, single-walled carbon nanotubes, grand canonical Monte Carlo simulation, GULP

PACS: 88.30.R—, 88.30.rh, 07.05.Tp

DOI: 10.7498/aps.62.038801

[†] Corresponding author. E-mail: tlihua@jnu.edu.cn