

1003 - 7713/2001/06 - 0675 - 6

氢气在炭狭缝微孔内吸附的预测

郑青榕*，顾安忠，杨晓东，林文胜，鲁雪生

(上海交通大学制冷与低温工程研究所, 上海 200030)

摘要：通过边界的平均场近似，推导二平板狭缝孔格子理论 Ono - Kondo 吸附等温方程。利用格子气模型特性和微观物理学理论，计算氢分子在石墨平面的最大吸附容量。比较由氢分子在石墨平面二典型聚集状态标定的 Ono - Kondo 方程，并用预测精度较高的方程计算了与文献相同条件下的吸附等温线。在比较了计算结果、试验结果和 GCMC 分子模拟结果后，对 Ono - Kondo 吸附等温方程的特点、理论基础作了分析，指出了方程的适用范围。

关键词：氢气；Ono - Kondo 方程；吸附；狭缝孔

中图分类号：TK123 文献标识码：A

1 引言

材料科学的发展，人们将注意力更多地投向高效吸附储氢技术的开发。从燃料储存系统的重量及各储存系统的特性看，炭材料物理吸附储氢比储氢合金的化学吸附更适合于车用。然而，大量的试验结果表明，能较为经济地达到美国能源部 (DOE) 标准的也只有超比表面积活性炭的低温吸附储存。新型碳纳米材料的储氢性能还有待评估，许多学者认为，应从理解表面、界面现象的本质入手，结合物理和化学吸附的特点，来开发高效吸附储氢技术^[1, 2]。

目前，对化学吸附及亚临界流体吸附机理的理解已相对成熟，研究人员也试图通过经典热力学理论和微观分子运动二种途径研究超临界流体的吸附本质^[3, 4]。总体上说，经典热力学理论只能对流体吸附平衡特性作近似研究。后一类方法主要有分子动力学 (MD)、蒙特卡罗 (MC) 的分子模拟、密度泛函理论 (DFT) 以及由 Donohue 等拓展的格子理论，应用的关键是准确确定微观粒子间作用势。分子模拟具有较高的预测精度，但其算法较为复杂。DFT 在化学和固体物质的电子结构计算中得到广泛应用，在 Evans、Tarazona 将平均场理论引入密度泛函理论后，DFT 开始被应用于研究有限空间内流体的热力学性质。由 Ono 和 Kondo 提出的格子理论 (Lattice theory) 算法简单，通过吸附空间的合理近似，格子理论 Ono - Kondo 方程也能系统地预测了流体吸附现象^[5-9]。

为应用格子理论解释超临界温度氢气在炭狭缝微孔内的吸附现象，本文首先利用格子气特性推算氢分子在石墨平面物理吸附的最大吸附容量，进而通过 Langmuir 标绘和线性回归确定 Ono - Kondo 方程其它参数。在比较方程预测精度后，选择精度较高、由密堆积状态标定的 Ono - Kondo 方程计算与文献相同试验条件的氢吸附等温线。重点比较低温 (77 K)、常温 (293 K) 时方程计算值、试验值及相同条件下氢分子 GCMC 模拟结果后，分析了 Ono - Kondo 方程的

* 通讯联系人，Email：qrzheng816@263.net

收稿日期：2001 - 04 - 09；修回日期：2001 - 10 - 25。

理论基础及其适用范围^[11,12]。

2 Ono - Kondo 吸附等温方程

若吸附质与吸附表面间只考虑最邻近格子及壁面的定位吸附,将吸附空间划分成各自离散格子,通过作边界的平均场近似,可得到一系列满足热力平衡的密度分布方程^[6]:

$$\ln \frac{x_i(1-x_b)}{x_b(1-x_i)} + z_1(x_i-x_b)\frac{\epsilon}{kT} + z_2(x_{i+1}-2x_i+x_{i-1})\frac{\epsilon}{kT} = 0 \quad (1)$$

$$i = 2, 3, \dots, N-1$$

$$\ln \frac{x_1(1-x_b)}{x_b(1-x_1)} + \frac{\epsilon_A}{kT} + (z_1x_1+z_2x_2-z_0x_b)\frac{\epsilon}{kT} = 0 \quad (2)$$

$$x_i = \rho_i/\rho_{mc}, \quad x_b = \rho_b/\rho_{mc} \quad (3)$$

式中, z_1 为吸附层内配位数; z_2 为吸附层间配位数; $z_0 = z_1 + 2z_2$ 为格子气系统的总配位数; ρ_{mc} 为吸附表面吸附质分子的密堆积密度; ρ_i 为第 i 吸附层吸附质分子数密度; ρ_b 为本体气相密度; ϵ 和 ϵ_A 分别为吸附质分子间和吸附质分子与吸附表面间作用势; k 为 Boltzman 常数。

将活性炭的吸附空间近似成由两个足够大的石墨平板构成的狭缝孔,气体分子在孔宽方向上发生 N 层吸附。考虑到吸附空间的对称性($x_N = x_1$),忽略泰勒展开的高阶项,由方程(1)线性化,可得:

$$\Gamma = \alpha_m \frac{2x_b(1-x_b)[1-\exp(\epsilon_A/kT)]}{x_b+(1-x_b)\exp(\epsilon_A/kT)} \frac{1-\omega_1^N}{(1-\omega_1^{N-1})(1-\omega_1)} \quad (4)$$

式中, Γ 为不考虑吸附质分子间作用力的过剩吸附量(mmol/g),

$$\omega_1 = -0.5\beta + 0.5(\beta^2 - 4)^{0.5} \quad (5)$$

$$\omega_2 = \omega_1^{-1} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{-kT}{z_2x_b(1-x_b)\epsilon} - \frac{z_1}{z_2} \quad (7)$$

由临界点处的平均场近似估算氢分子间作用势^[7]:

$$\epsilon = \frac{2}{3} kT_c \quad (8)$$

由于 $|\epsilon_A| \gg |\epsilon|$,忽略方程(2)中 ϵ 项,得:

$$x_1 = \frac{x_b}{x_b+(1-x_b)\exp(\epsilon_A/kT)} \quad (9)$$

式(4)即为 Ono - Kondo 吸附等温方程,确定了 ϵ 、 ϵ_A 、 x_b 、 ρ_{mc} 、 N 及 α_m 后,就可由方程(4)(9)求得总过剩吸附量。

3 Ono - Kondo 吸附等温方程参数的确定

3.1 最大吸附容量 ρ_{mc}

物理吸附的最大吸附容量是吸附质分子在吸附空间内物理性质不发生变化时的最大聚集数目,是以温度变化无关的恒量。在不同压力和表面遮盖率时,氢分子在石墨平面有二种聚集状态(图1)。

利用格子气特性推算最大吸附容量。将格子近似成高与吸附质分子直径相等、边长为格子常数的正六棱柱。由此,吸附质分子在石墨平面六方密堆积时的最大吸附容量为^[8]:

$$\rho_{mc} = \frac{2}{\sqrt{3} a^2 \sigma_{H_2} N_A} \quad (10)$$

氢分子在石墨平面二种典型聚集状态时最大吸附容量的计算参数值及计算结果如表 1 示。从表 1 可看出，氢分子呈六方密堆积时，最大吸附容量为 52.63 mol/L，而呈对称分布聚集时的最大吸附容量与标准状态时的液氢密度相近。当前，有相当多的研究人员将超临界温度流体吸附相定义为类液态，认为最大吸附容量与液氢密度相近；同时，也有不少的学者认为，超临界温度氢气的吸附相态为均一态，随压力的不断升高，均一态密度将接近金属氢密度，Rzepka 等的 GCMC 氢分子模拟结果似乎也支持这一观点^[10]。这二种观点与氢分子在石墨平面二种典型聚集态似乎能吻合，为此，本文分别用二典型聚集态时的最大吸附容量确定 Ono - Kondo 方程其它系数，并通过试验比较二方程的预测精度。

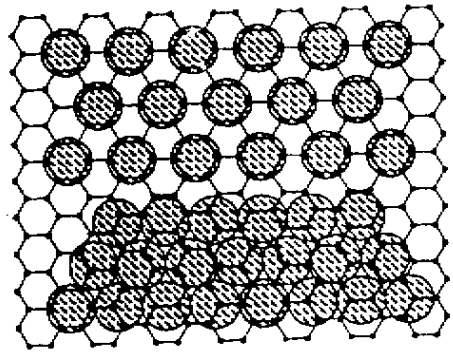


图 1 氢分子在石墨平面 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 对称分布(顶部, 压力较低时)和不对称分布(底部, 压力较高时)^[11]

Fig.1 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ commensurate (top) and incommensurate (bottom) mono-layer of hydrogen molecules on a graphite surface^[11]

表 1 氢在 AX-21 活性炭上的 Ono - Kondo 吸附等温方程的拟合参数值

Table 1 Values of the fitting parameters for the adsorption isotherm of hydrogen on activated carbon AX-21

Stacking state	a / nm	σ_{H_2} / nm	ϵ_A / k	ϵ / k	$\rho_{mc} (\text{mol/L})$	$\alpha_m (\text{mmol/g})$
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ commensurate	0.426	0.2958	-704.62	22	35.70	$\rho_{mc} = 30.18251 - 0.19939T + 3.340615E - 4T^2$ $r = 0.9902$
Hexagonally close-sacking	0.352	0.2958	-800.49	22	52.63	$\rho_{mc} = 27.3276 - 0.18136T + 3.06375E - 4T^2$ $r = 0.9906$

3.2 吸附量相关系数及定位吸附势的确定

分别利用上述二典型聚集态时的最大吸附容量，引入 Langmuir 标绘确定 Ono - Kondo 吸附等温方程其它系数。忽略吸附质分子间作用能 ϵ ，由方程 (1) (2) 可得：

$$\Gamma = \alpha_m \frac{2x_b(1 - x_b) [1 - \exp(\epsilon_A/kT)]}{x_b + (1 - x_b) \exp(\epsilon_A/kT)} \quad (11)$$

结合方程 (3)，方程 (11) 可进一步变换为：

$$\frac{\rho_i}{\Gamma_i} = \frac{\rho_{mc}}{2\alpha_m [1 - \exp(\epsilon_A/kT)]} \frac{\rho_i}{\rho_{mc} - \rho_i} + \frac{\rho_{mc} \exp(\epsilon_A/kT)}{2\alpha_m [1 - \exp(\epsilon_A/kT)]} \quad (12)$$

考虑到某一温度时，吸附量相关系数 α_m 为常数，因此，可由一系列试验数据点 $(\frac{\rho_i}{\rho_{mc} - \rho_i}, \frac{\rho_i}{\Gamma_i})$ 的线性回归方程二系数 $\frac{\rho_{mc}}{2\alpha_m [1 - \exp(\epsilon_A/kT)]}$ 、 $\frac{\rho_{mc} \exp(\epsilon_A/kT)}{2\alpha_m [1 - \exp(\epsilon_A/kT)]}$ ，进而确定定位吸附势及各温度下的吸附量相关系数 α_m (表 1)。

从图 2 可看出，二典型聚集状态确定的吸附量相关系数变化趋势相似、数值相近。在 77 ~ 180 K 温区，吸附量相关系数随温度的降低而快速增大，而在 180 K 以上，变化则较为平缓。吸附量相关系数在 150 ~ 180 K 时的突变，比较一致的看法是将其归咎于氢分子低温时强量子

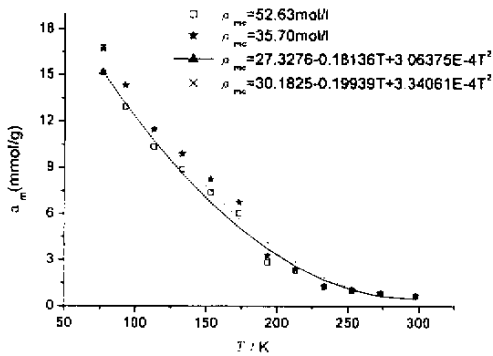


图 2 吸附量相关系数随温度的变化

Fig. 2 Temperature dependence of fitting pre-factor of hydrogen molecules upon the graphite surface

效应,图 2 中吸附量相关系数在低于 150 K 时的继续快速变化也支持这一观点,这一论述同时也解释了选用活性炭低温吸附储氢的原因。二典型聚集状态下的定位吸附势 ϵ_A 分别为 -704.62、-800.49 k, 相当于氢分子在石墨平面零遮盖率时的等量吸附热为 5.86、6.87 kJ/mol,此结果也与文献¹¹的估算结果相近。氢分子在纯石墨平面的吸附热测量值为 4.165.4 kJ/mol^[14],考虑到 AX-21 为以微孔为主的吸附剂,狭缝孔二侧壁面吸附势的叠加必将加强吸附质分子在其间的吸附,吸附热较氢分子在石墨平面的吸附热大也是合理的,这也说明了回归确定的定位吸附势数值的准确性。

4 Ono - kondo 吸附等温方程预测值与试验结果的比较

由表 1 参数标定的 Ono - Kondo 方程预测值与同类吸附剂氢吸附试验结果的比较如表 2 所示,其中,平均相对误差 ϵ 为吸附等温线测试中各压力下平衡吸附量的测量值与预测值相对误差的平均值。从表 2 的比较中可发现,六方密堆积状态确定的 Ono - Kondo 方程有较高的预测精度。为此,本文应用六方密堆积状态确定的 Ono - Kondo 方程计算了与周理、Dakrim 相同

表 2 二典型聚集状态确定的 Ono - Kondo 方程预测精度的比较^[11]Table 2 The comparison of the predicting precision of the Ono - Kondo equations based upon two typically stacking of hydrogen molecules upon the graphite surface^[11]

ρ_{mc}	77 K	93 K	133 K	253 K	273 K	298 K
	ϵ					
52.63	0.01827	0.02214	0.01864	0.04958	0.04535	0.09516
35.7	0.02476	0.02687	0.01933	0.05286	0.05026	0.10138

试验条件的氢吸附等温线,计算中选用 MBWR 方程确定氢气气相密度。为了突出活性炭的低温储氢性能,本文比较了 77、293 K 时的计算结果、Dakrim 在相同条件下的吸附试验结果和 GCMC 分子模拟结果(图 3)^[12]。图 3 的比较表明,77 K 时,Ono - Kondo 方程具有较高的预测精度,而在 293 K 时,GCMC 模拟有较好的预测效果,产生这一现象与 Dakrim 未选择能反映氢分子量子效应的作用势能函数有关。多数研究人员的研究结果表明,温度低于 170 K 时,就需考虑氢分子量子效应的影响,这和本文对吸附量相关系数突变作的解释相吻合。在比较中还发现,标定的 Ono - Kondo 方程只能在一定压力范围内(0.25 MPa)预测氢气的吸附等温线,压力的增大将使预测值远偏离试验结果。产生此现象主要与 Ono - Kondo 方程的理论基础的局限性有关,因为当气相密度较六方密堆积密度大时,Ono - Kondo 方程无法描述尺度小于子格子范围内的吸附过程^[6,8]。这一现象也可从方程(11)表达式中得到解释,随压力的增大,气相密

度增大, $x_b = \rho_b / \rho_{mc}$ 将逐渐趋近于 1, 过剩吸附量 Γ 则趋近于零, 而 Mallbrunot 在 AX-21 活性炭上的高压氢吸附试验表明, 吸附等温线在零过剩吸附量以后, 吸附量又将随压力的增大而增大, Ono-Kondo 方程则显然无法预测这一现象^[13]。

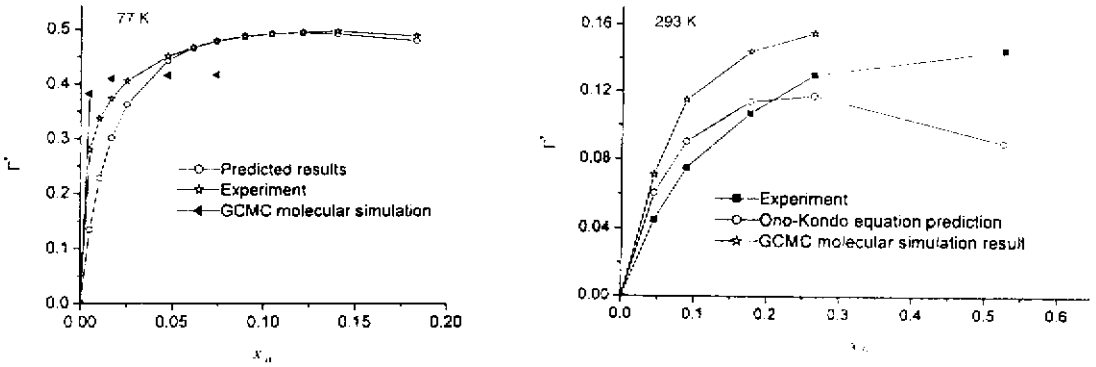


图 3 方程预测值与 GCMC 分子模拟、试验值的比较^[12]

Fig.3 Comparisons of the Ono-Kondo equation prediction, GCMC molecular simulation results and experiment data^[12]

5 结 语

1. 本文确定的二平板狭缝孔 Ono-Kondo 吸附等温方程是以微孔内超临界流体的单层吸附为主的前提下推导得到的, 在应用时要充分考虑吸附剂孔径大小、孔径分布不均匀对吸附性能的影响, 选择吸附剂的典型孔宽作为预测对象。吸附剂表面能量不均匀的影响则通过定位吸附势的修正来反映。当考虑超临界流体在管状微孔的吸附时, 应对吸附空间作进一步的处理。

2. 本文在推导 Ono-Kondo 吸附等温方程时忽略格子气内氢分子间的相互作用, 随压力的增大, 必须考虑吸附质分子间作用力的影响。在格子气模型中, 由于只考虑格子周边一定方位吸附质分子的作用, 因而可用式(8)来估算分子间作用势。

3. 六方密堆积状态标定方程的预测结果与试验结果间的良好吻合支持了超临界氢吸附相态较液氢更为密集的观点。格子理论的基础是以吸附质的液相作其吸附相, 但由 Ono-Kondo 方程确定的最大吸附容量已远大于吸附质的液相密度, 因此不能将最大吸附容量与吸附相密度等同。对超临界温度流体来说, 在一定压力、温度范围内, 可由 Ono-Kondo 方程推算吸附相密度, 但还是无法给出关于吸附相态本质的信息。

参 考 文 献

[1] Dresselhaus M S, Williams K A, Eklund P C. MRS Bulletin, 1999, 24: 45
 [2] Rrodriguez, et al. United States Patent 5653951, 1997
 [3] Zhang Jishu (张积树), Zhang Wenxia (张文霞), Wang Zexin (王泽新), Ren Zhihua (任志华), Zhang Feng (张峰), Zhang Lei (张镭). Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报), 1997, 10: 55
 [4] Salem M M K, Bracuer P, Szombathely M V, et al. Langmuir, 1998, 14: 3376
 [5] Liu Ying (刘瑛), He Tianjing (何天敬), Chen Dongming (陈东明), Liu Fanchen (刘凡镇). Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报), 2000, 13: 654

- [6] Ono S , Kondo S. *Molecular theory of Surface Tension* , Springer , Berlin , 1960
- [7] Aranovich G L , Donohue M D. *Fluid Phase Equilibria* , 1999 , **158** : 557
- [8] Bénard P , Chahine R. *Langmuir* , 1997 , **13** : 808
- [9] Yang Xiaodong (杨晓东) , Gu Anzhong (顾安忠) , Zheng Qingrong (郑青榕) , Yang Qingfeng (杨庆峰) .
Proceeding of the 9th Annual Conference of Chinese Thermophysics – thermodynamic and Utility of Energy
Source Meeting (中国工程热物理学会 – 工程热力学与能源利用学术会议论文集) , Nanjing (南京) ,
2000 : 46
- [10] Rzepka M , Lamp P , de la Casa – Lillo M A. *J. Phys. Chem. B* , 1998 , 102 : 10894
- [11] Zhou Li , Zhou Yaping. *Separation Science and Technology* , 1998 , **33** : 1787
- [12] Darkrim F , Vermesse J , Malbrunot P , *et al.* *J. Chem. Phys.* , 1999 , **110** : 4020
- [13] De la Casa-Lillo M A , Cazorla-Amorós D , Linares-Solano A , Malbrunot P , Vidal D. *Carbon Proceeding* ,
Taiyuan , 1999 . 780
- [14] Constabaris B G , Sams J R , Halsey G D , Jr. *J. Phy. Chem.* , 1961 , **65** : 367

The Prediction of the Adsorption of Hydrogen within the Slit – pores of Carbon Micro – pore Adsorbents

Zheng Qingrong* , Gu Anzhong , Yang Xiaodong , Lin Wensheng , Lu Xuesheng
(*Institute of Cryogenic Engineering , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030*)

Abstract The Ono – Kondo isotherm equation for the hydrogen molecules adsorbed within the slit – pores of the carbon micro – pore adsorbents is deduced by the mean – field approximations to the adsorption boundary. Then the maximum adsorption capacities at two typical kinds of stacking of the hydrogen molecules upon the graphite surface are valued by using the characteristics of the lattice gas model and the theory of Microphysics. The values of other parameters for the Ono – Kondo equation at two typical stacking states of hydrogen molecules are obtained by using the ascertained maximum adsorption capacities , the langmuir calibration and the linear regression on the experimental data. The predicted precision of the two equations is evaluated by the mean relative error between the predicted results and the experimental data , and the equation ascertained by the close – packing of hydrogen molecules with the higher accuracy is applied to predict the adsorption isotherm under the same condition described in literatures. The predicted results are compare with the experimental data and those from the GCMC molecular simulation under the same adsorption condition on the same kinds of adsorbents. Finally , the effective range of the ascertained equation is analyzed and the suggestions are given to the application of the equation.

Key words Hydrogen , Ono – Kondo equation , Adsorption , Slit – pore

* To whom correspondence should be addressed , Email : qrzheng816@263.net