

DOI:10.11784/tdxbz202312004

低温低压下活性炭吸附氢气的分子模拟

唐忠利, 王子瑶, 吴甜甜, 李文彬, 张东辉

(天津大学化工学院, 天津 300350)

摘要: 低温吸附法处理激光尾气中的 H_2 相较于传统尾气处理方法具有体积小、质量轻、运行成本低、无振动噪声等特点, 其关键问题是开发低温低压条件下高性能的 H_2 吸附剂。以石墨片微元构建多孔活性炭模型, 使用巨正则蒙特卡罗(GCMC)模拟探究 H_2 在多孔活性炭中的吸附行为, 通过考察多种因素的影响, 期望获得更高的 H_2 吸附量。计算使用 pcff 力场, 范德华相互作用采用 Lennard-Jones 12-6 形式, 将计算得到的 H_2 吸附等温线以及模型的 BET 参数与实验值对比, 验证了模型和力场的准确性。之后探究了石墨片微元尺度、多孔活性炭密度和吸附温度对 H_2 吸附的影响。结果显示: 石墨片微元尺度对 H_2 的吸附有较大影响, 由 1 环构建的模型性能最差, 由 19 环构建的模型性能最好, 从吸附性能来看, 在单一石墨微元模型和混合石墨微元模型中均满足 19 环 > 37 环 > 7 环 > 1 环; 在所建立的 $0.5 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ 模型密度范围内, 存在最优密度 1.1 g/cm^3 , 此时能够获得最大 H_2 吸附量, 比表面积和孔径分布二者共同作用影响吸附性能; 温度对 H_2 低温吸附有较大影响, 当吸附温度升高 5 K 和 10 K 时, 吸附量分别下降了 19.1% 和 36.8%, 因此加强吸附过程中的散热和优化吸附床结构可以提高氢气的吸附量。

关键词: 活性炭; 吸附; 蒙特卡罗模拟; 氢; 低温低压

中图分类号: O647.3

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2025)01-0081-10

Molecular Simulation of Adsorption of Hydrogen by Activated Carbon at Low Temperature and Low Pressure

Tang Zhongli, Wang Ziyao, Wu Tiantian, Li Wenbin, Zhang Donghui

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Compared with traditional methods, the low-temperature adsorption method for treating H_2 in laser exhaust offers various advantages, such as compact size, light mass, low operating costs, and minimal vibration noise. The key challenge involves developing high-performance H_2 adsorbents under low-temperature and low-pressure conditions. A porous activated carbon model was constructed using graphite slices, and the grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulation was employed to investigate H_2 adsorption behavior within this material. By examining the influence of various factors, the study aimed to enhance H_2 adsorption capacity. The pcff force field was used for calculations, with the Lennard-Jones 12-6 potential accounting for van der Waals interactions. The H_2 adsorption isotherms and BET parameters computed using the model were then compared with experimental data, validating the accuracy of the model and force field. Subsequently, the effects of graphite slice scale, porous activated carbon density, and adsorption temperature on H_2 adsorption were explored. Results indicated that the graphite slice scale considerably affects H_2 adsorption, with models constructed from 1-ring slices exhibiting the poorest performance and those from 19-ring showing the best performance. The adsorption performance ranking across both single and mixed graphite models was as follows: 19-ring > 37-ring > 7-ring > 1-ring. Within the established model density range of $0.5 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$, an optimal density of 1.1 g/cm^3 was identified, which yielded the maximum H_2 adsorption capacity. Surface area and pore size distribution jointly influenced the adsorption performance. The temperature had a substan-

收稿日期: 2023-12-03; 修回日期: 2024-01-12.

作者简介: 唐忠利 (1969—), 男, 博士, 副教授.

通信作者: 张东辉, donghui Zhang@tju.edu.cn.

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2019YFB1505000).

Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2019YFB1505000).

tial effect on low-temperature H_2 adsorption, with adsorption decreasing by 19.1% and 36.8% as the temperature increased by 5 K and 10 K, respectively. Therefore, enhancing heat dissipation during the adsorption process and optimizing the adsorption bed structure can increase H_2 adsorption.

Keywords: activated carbon; adsorption; Monte Carlo simulation; hydrogen; low temperature and low pressure

随着化石能源逐渐枯竭,人们迫切寻找新的能源替代品。氢能具有清洁、高效、可持续发展等特点,是 21 世纪最具发展潜力的清洁能源之一,是未来能源战略的关键^[1-2]。氢能产业链可分为制氢、储氢、运氢和用氢 4 部分。其中,储氢是一个至关重要的过程^[3-4],尤其是对于燃料电池汽车而言。工业上常用的储氢方法有高压气态储氢、低温液态储氢和固态储氢等。高压气态储氢技术难度低、初始投资少,但是储氢密度低、压缩能耗高;低温液态储氢具有体积能量高、储存压力低等优点,但是技术门槛较高,初始投资较大;固态储氢技术具有储氢密度大、安全性能高和储存时间长等优势,被认为是最有发展前景的储氢技术^[5-6]。

固态储氢材料根据吸附机理的不同可分为两种,即物理吸附储氢和化学吸附储氢。物理吸附储氢材料主要包含碳基材料、沸石和金属有机框架材料等^[7]。化学吸附储氢材料有各类金属合金、金属氢化物和配位氢化物等。其中碳基材料是一种常见的工业吸附剂,广泛应用于多种工业过程如污水处理、废气处理和气体分离等。它具有良好的化学稳定性、较大的比表面积、孔径可调、制造成本低和使用寿命长等优点,是一种优良的吸附储氢材料,目前研究较多的主要有活性炭^[8-9]、碳纳米管和碳纳米纤维等。Rogacka 等^[10]建立了孔径大小在 0.6~2.5 nm 范围的活性炭狭缝孔模型,采用全原子和联合原子两种方法来表示 H_2 分子,模拟了 77 K 温度下活性炭对 H_2 的吸附,结果表明在非常高的压力($p = 40$ MPa)下 H_2 的吸附密度大于 76 kg/m^3 ,但该研究只讨论了孔径对 H_2 吸附的影响。周理^[11]用比表面积为 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的超级活性炭储氢,在 77 K、3 MPa 下可储存质量分数为 5% 的 H_2 ,但随温度升高,储氢量越来越低。Chahine 等^[12]测量了在 77 K、0~8 MPa 下活性炭对 H_2 的吸附等温线,结果表明由焦炭和氢氧化钾反应生成的活性炭 AX-21 储氢性能好于 Linde 5A 沸石和 Linde 13X 沸石,活性炭 AX-21 在 6 MPa 时就达到了吸附饱和,饱和吸附量为 3.7 mmol/g 。Sethia 等^[13]使用氢氧化钾处理富氮炭,得到了一系列含氮活性炭,该活性炭在 77 K、0.1 MPa 的条件下吸氢率达到了 2.94% (质量分数),并且其吸附量与超微孔孔径呈线性相关。

上述研究中,研究者普遍关注在低温高压下 H_2

的吸附情况^[14-16],导致低温低压下的研究数据较少,然而低温低压下 H_2 的吸附也有着广泛的应用。例如在一些高真空装置中,容器真空度的退化是由多种因素导致的:放气、渗透和泄漏。这些因素中,装置放气是主要原因^[17],经过多次实验验证,不锈钢真空装置内的残余气体是纯 H_2 ,因此为了维持真空装置的真空度,通常在低温夹层间加入高效 H_2 吸附剂来保持较高的真空水平,延长真空寿命^[18];再如氟化氙化学激光器在运行时会产生大量含氢、氮的尾气,为了使激光器长时间运行需要保持光腔内处于高真空条件(压力小于 3.5 kPa)。传统的处理方法是先将激光尾气排入真空球罐中,然后由真空泵将气体压缩排放到大气,该方法体积庞大、机动性差。基于上述方法的缺点,中国科学院大连化学物理研究所成功将低温吸附技术应用在氧碘化学激光器上,使用低温吸附法处理激光尾气相较于原来的方法具有体积小、可靠性高和运行成本低等优点^[19]。在此基础上,周志鹏等^[20]采用 6:1 的氮氢混气模拟氟化氙激光尾气进行低温吸附实验,结果表明吸附量较小的 H_2 是引起光腔压力升高的最主要原因。因此,开发低温低压下高性能 H_2 吸附剂成为解决上述问题的关键。

目前分子模拟广泛应用于各领域的研究中,它可以通过建立理想化模型来研究上述问题,得到实验难以测量的数据,并从微观层面来研究吸附现象^[21]。迄今为止文献报道的模拟计算中,巨正则蒙特卡罗(grand canonical Monte Carlo, GCMC)模拟最适用于研究气体吸附。本文通过分子模拟方法,以石墨片微元构建多孔活性炭模型,采用 GCMC 方法对其进行吸附模拟,经与实验值对比验证模型和力场的准确性,探究了石墨片微元尺度、模型密度以及温度对活性炭吸附 H_2 的影响。

1 方法和模型

1.1 计算方法

采用 GCMC 方法模拟在 77 K 时多孔活性炭吸附 H_2 的情况。模拟过程采用三维周期性边界条件,吸附过程共执行 2×10^6 次蒙特卡罗(Monte Carlo, MC)循环。其中前 1×10^6 次为平衡步骤,计算得到的数据被舍弃;后 1×10^6 次为产出步骤,对吸附数据进

行读取计算. 在计算过程中每一步 MC 步骤都包含 4 部分, 即对吸附质分子的创建、转移、旋转和删除, 每一步蒙特卡罗模拟是否被接受取决于在该体系中能量是否达到最低值. 计算使用 pcff 力场^[22], 该力场基于 CFF91 做了扩展, 适用面很广, 涵盖无机有机小分子、聚合物、多糖等, 范德华相互作用采用 Lennard-Jones 12-6^[23]形式, 该方程被广泛用于描述气体吸附, 如式(1)所示. 由于 H₂ 分子中 H 原子不带电荷, 静电相互作用可不予考虑. 原子的 Lennard-Jones 参数来源于 Dreiding 力场, 该力场属于普适性力场, 经过多年的发展和改进, 可以适用于不同种类分子.

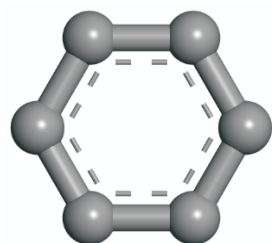
$$E(ij) = D_0 \left[\left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中: D_0 为原子平衡势阱深度; R_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间的距离; R_0 为原子的平衡距离. Lennard-Jones 势能参数见表 1.

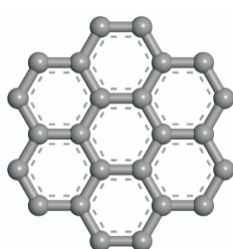
表 1 Lennard-Jones 势能参数^[24]

Tab.1 Lennard-Jones potential parameters^[24]

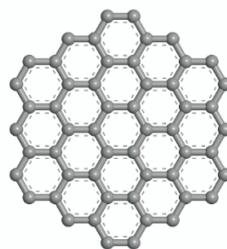
原子类型和相互作用	$D_0/(kJ/mol)$	R_0/nm
C	0.397 9	0.389 8
H	0.063 6	0.319 5
C-H ₂	0.232 2	0.330 0
H ₂ -H ₂	0.020 9	0.650 0



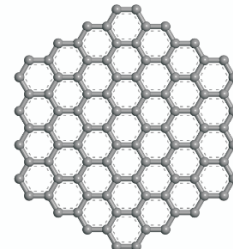
(a) 环(6C)



(b) 7环(24C)



(c) 19环(54C)



(d) 37环(96C)

图 1 石墨片微元

Fig.1 Graphite slices

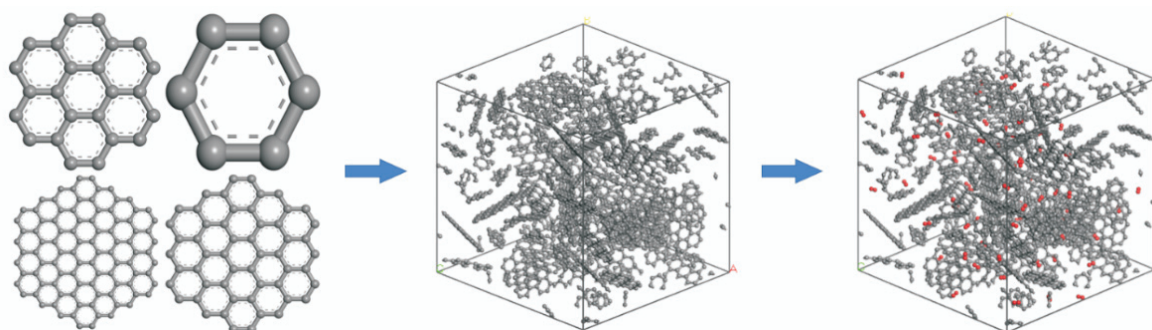


图 2 多孔活性炭模型

Fig.2 Porous activated carbon models

1.2 模型建立

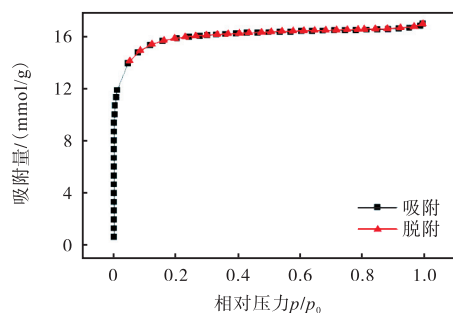
许多文献都报道了用于模拟活性炭孔结构的简化模型, 如狭缝孔模型^[25]、碳纳米管模型等^[26]. 这两种模型只能建立固定大小的孔, 适用于研究孔径对吸附的影响, 由于真实活性炭的内部结构非常复杂, 各种尺度的孔无序地交织在一起, 仅用简化模型来描述真实活性炭的孔结构是远远不够的. 因此为了更好地贴合实际, 根据 Lu 等^[27]和 Albesa 等^[28]的研究, 本文以石墨片微元构建多孔活性炭模型来描述真实活性炭的结构.

在 Materials Studio 2019 (MS) 中构建 4 种石墨片微元 (1 环 (6C)、7 环 (24C)、19 环 (54C)、37 环 (96C)), 如图 1 所示. 使用 MS 中的 Amorphous Cell 模块对 4 种石墨片微元按不同比例构建多孔活性炭模型, 最后使用 Sorption 模块进行吸附计算, 整个过程如图 2 所示. 在 MS 中构建双原子 H₂ 分子并通过 DMol³ 模块对 H₂ 分子进行能量最小化结构优化. 计算任务选择几何优化 (geometry optimization), 使用自旋极化广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 方法和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函对交换-关联势进行计算, 该方法具有足够的计算精度且广泛用于描述气体与石墨之间的相互作用, 使用 Tkatchenko-Scheffler (TS) 色散校正来更好地描述弱相互作用. 优化后的 H₂ 分子键长为 0.0741 nm.

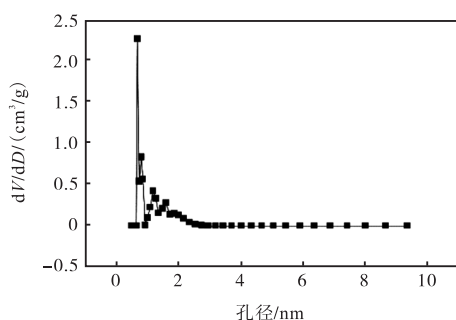
1.3 模型验证

1.3.1 活性炭 BET 表征与对比

对所使用的活性炭样品进行 BET 表征,采用 Micromeritics ASAP 2460 仪器在 77 K 下测量了活性炭对 N₂ 的吸脱附等温线. 计算得到其 BET 总比表面积为 1 095 m²/g, 总孔容为 0.576 cm³/g, 其中微孔部分的比表面积为 786 m²/g, 微孔部分的孔容为 0.411 cm³/g, 分别占总比表面积和总孔容的 71.78%、71.35%, 该样品中微孔占比很大. 根据图 3(a) 中的曲线形状可判断为 I 型等温线, 在低压时吸附量急剧上升, 之后曲线呈近水平状, 吸附量趋于饱和是因为吸附气体受到能进入的微孔体积的制约. 根据吸脱附等温线数据来计算孔径分布, 采用 DFT (density functional theory) 方法计算微介孔部分的孔径分布, 其中纵坐标最高点对应的孔径为样品中最集中的孔尺寸, 如图 3(b) 所示.



(a) N₂ 吸脱附等温线



(b) 活性炭孔径分布

图 3 活性炭的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布

Fig.3 N₂ adsorption and desorption curves and pore size distribution of activated carbon

在 MS 中使用 Amorphous Cell 模块建立密度为 0.9 g/cm³ 的多孔活性炭模型, 该密度是根据碳原子的总质量和晶胞体积计算得到的. 模型的孔径分布、比表面积和孔容等数据使用 Poreblazer 程序计算得到, 该程序是由英国曼彻斯特大学的 Lev Sarkisov 教授开发的一套用于有序和无序多孔材料结构表征的计算工具^[29-30], 目前已经更新到了 4.0 版本.

图 4 为活性炭孔径分布对比, 从图中可以看出模拟值与实验值的孔径分布曲线较为相似, 纵坐标最高点对应的孔径基本相同, 并且二者的孔大小都集中在 2 nm 以下. 从表 2 中也可以看出, 二者的各项 BET 参数也很相近, 说明所构建模型能够描述真实活性炭内部的孔结构.

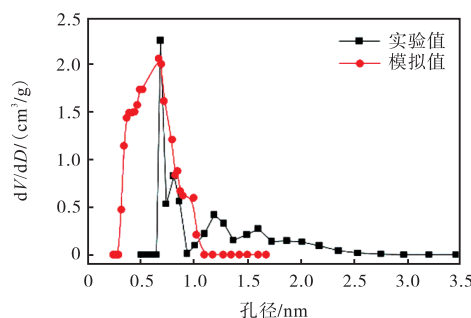


图 4 活性炭孔径分布对比

Fig.4 Comparison of pore size distributions of activated carbon

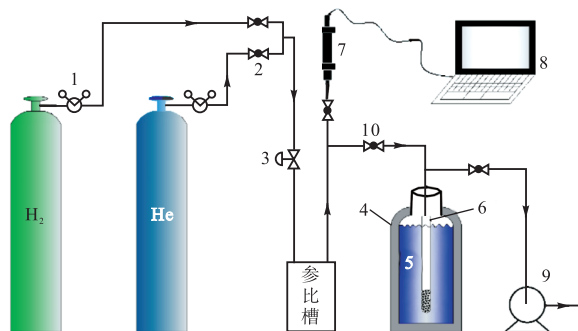
表 2 BET 参数实验值与模拟值对比

Tab.2 Comparison of BET parameters between experimental and simulated values

名称	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	最集中孔径大小/nm
实验值	1 095	0.576	0.67
模拟值	1 201	0.540	0.66

1.3.2 吸附等温线对比

使用静态容积法^[31]测量活性炭在 77 K、0 ~ 3.5 kPa 条件下对 H₂ 的吸附等温线, 所使用的 H₂ 纯度为 99.99%, 装置示意如图 5 所示. 其中参比槽的体积已知为 163.12 mL, 压力传感器 7 可以实时测量吸附槽中的压力, 同时该传感器还可以测量环境温度, 温度与压力均以实时曲线和数值的方式通过笔记本电脑 8 记录与存储. 在正式开始测量之前需要对系统检漏, 确保装置的气密性良好.



1—减压阀; 2—球阀; 3—针阀; 4—液氮罐; 5—液氮浴; 6—吸附槽; 7—压力传感器; 8—笔记本电脑; 9—真空泵; 10—均压阀

图 5 静态容积法装置示意

Fig.5 Apparatus diagram of the static volumetric method

在吸附槽 6 中装入一定质量的待测活性炭, 使用真空泵对体系抽真空至绝对压力保持在 0 Pa, 确保体系不漏气以及吸附剂充分解吸, 使用氦气来测量吸附槽中的死体积(自由体积). 步骤如下: 关闭均压阀 10 并记录温度与压力的数值; 打开针阀 3 来将氦气引入参比槽, 待达到一定压力后关闭针阀 3, 等到温度、压力稳定后记录数值; 打开均压阀将氦气引入到吸附槽中, 等到温度、压力稳定后记录数值, 再关闭均压阀; 重复上述实验步骤 7~10 次. 由于氦气的吸附量非常小, 所以可近似认为氦气不吸附, 根据式(2)可计算得到吸附槽的死体积.

$$\left. \frac{pV}{RT} \right|_{r1} + \left. \frac{pV}{RT} \right|_{a1} = \left. \frac{pV}{RT} \right|_{r2} + \left. \frac{pV}{RT} \right|_{a2} \quad (2)$$

式中: p 为压力; T 为温度; R 为理想气体常数, 这里 $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; r 代表参比槽; a 代表吸附槽; 1 代表开均压阀前; 2 代表开均压阀后.

在测量活性炭对 H_2 的吸附等温线之前, 使用真空泵对体系抽真空至绝对压力保持在 0 Pa, 确保体系不漏气以及吸附剂充分解吸则正式开始实验. 操作步骤如下: 将吸附槽 6 放入液氮浴中, 保证吸附槽完全浸没在液氮中, 等待 30 min 使吸附剂充分降温, 关闭均压阀 10, 记录温度与压力的数值; 然后打开针阀 3 来将 H_2 引入参比槽中, 待达到一定压力后关闭针阀, 等到温度、压力稳定后记录此时的数据; 打开均压阀将 H_2 引入到吸附槽 6 中完成吸附过程, 等到温度、压力稳定后记录此时的平衡数据; 重复上述实验步骤直到平衡压力稳定在为 3.5 kPa 左右. 平衡吸附量由式(3)计算得到^[32].

$$\left. \frac{pV}{RT} \right|_{r1} + \left. \frac{pV}{RT} \right|_{a1} = \left. \frac{pV}{RT} \right|_{r2} + \left. \frac{pV}{RT} \right|_{a2} + qM \quad (3)$$

式中: q 为被吸附的气体量; M 为装填的吸附剂质量.

使用 MS 中的 Sorption 模块计算多孔活性炭模型对 H_2 的吸附等温线, 将模拟所得到的吸附等温线与实验测量的吸附等温线进行对比. 从图 6 中可以看出二者整体趋势非常相似, 由于模型的比表面积大

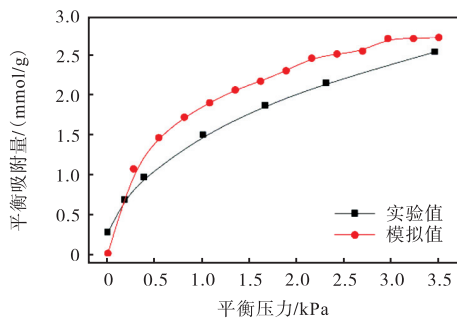


图 6 H_2 吸附等温线对比

Fig.6 Comparison of H_2 adsorption isotherms

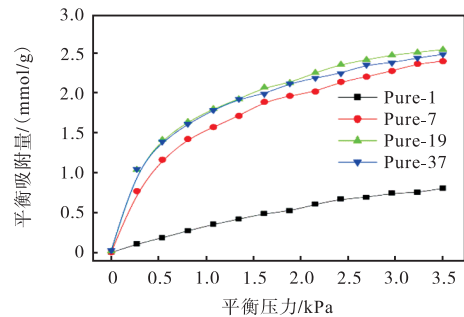
于活性炭的比表面积, 导致模拟值略高于实验值. 综上所述, 模型的吸附等温线、孔径分布、比表面积和孔容等均能与实验数据对应, 因此本研究所采用的力场和模型是准确的, 能够描述低温低压下的吸附过程^[31].

2 结果与讨论

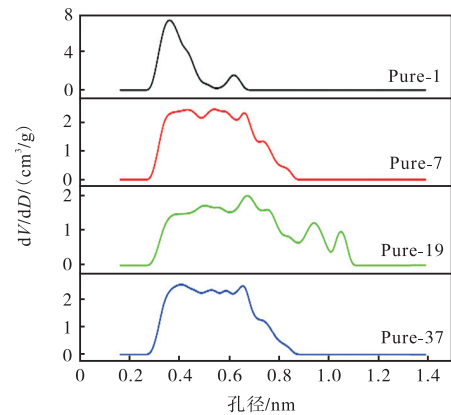
2.1 石墨片微元对 H_2 吸附的影响

为了更好地模拟真实活性炭内部结构, 本部分以石墨片微元(1 环、7 环、19 环、37 环)构建密度为 $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的多孔炭模型, 分别探究: ①由单一石墨片微元构建多孔炭模型对 H_2 的吸附, 将模型分别记为 Pure-1、Pure-7、Pure-19、Pure-37; ②由混合石墨片微元构建多孔炭模型对 H_2 的吸附, 从 4 种微元中选择 3 种按照质量比 1:1:1 来构建模型, 分别记为 1-7-19、1-7-37、1-19-37、7-19-37.

从图 7(a)和表 3 中可以看出, Pure-1 的吸附量远低于其他 3 种, 这是因为 1 环相较于其他 3 种微元最小, 由它所构建的模型中难以形成较大的孔, 并且 Pure-1 的比表面积也非常小. 从图 7(b)可明显看出 Pure-1 的孔径分布最窄, 且大部分孔都小于 0.4 nm,



(a) 吸附等温线对比



(b) 孔径分布对比

图 7 单一石墨微元模型

Fig.7 Single graphite slice models

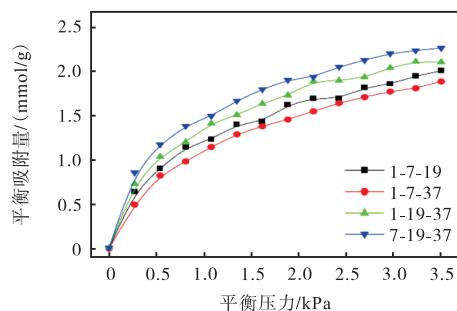
该模型比表面积和孔隙率最小,使得 H₂ 分子难以进入模型内部的吸附位点. Pure-7、Pure-19、Pure-37 对 H₂ 的吸附量差异较小,其中 Pure-19 的吸附量最高,这得益于其较大的比表面积(1 201 m²/g). 从图 7(b)中也可发现 Pure-19 还具有最宽的孔径分布,使得 H₂ 分子更容易进入模型内部的吸附位点,增加了 H₂ 分子被孔壁吸附的几率^[33-34]. 根据 Sethia 等^[13]的研究表明,H₂ 的吸附量与 0.5 ~ 0.7 nm 的孔呈线性相关,并且还有其他文献也报道了 0.6 nm 的孔径可能是储氢的最佳孔径^[35-36]. 尽管 Pure-37 比 Pure-19 具有更大的比表面积和孔容,但是由于前者的孔径分布较窄,0.4 ~ 0.6 nm 的孔径占比很大,H₂ 分子更难进入模型内部的吸附位点,使得 Pure-37 的吸附量低于 Pure-19. Pure-7 的孔径分布与 Pure-37 相似,但是前者的比表面积小于后者,导致 Pure-7 的吸附量低于 Pure-37. 因此从吸附性能来看,19 环 > 37 环 > 7 环 > 1 环.

表 3 单一石墨微元模型的 BET 参数

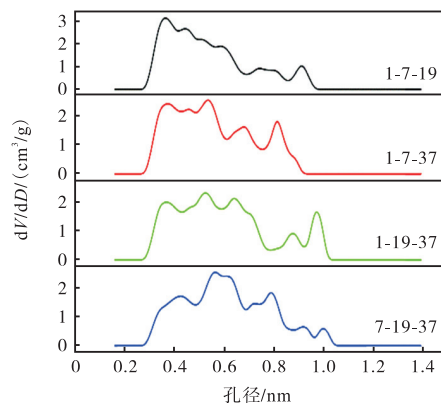
Tab.3 BET parameters of the single graphite slice models

模型	孔隙率/ %	孔容/ (cm ³ /g)	比表面积/ (m ² /g)	晶胞体积/ nm ³	碳原子 个数
Pure-1	6.51	0.094	34	53.186	2 400
Pure-7	28.93	0.501	685	58.504	2 640
Pure-19	42.98	0.540	1 201	59.834	2 700
Pure-37	47.21	0.729	1 409	59.568	2 688

图 8(a)是混合石墨微元构建的模型对 H₂ 的吸附等温线对比. 从图中可以看到,7-19-37 对 H₂ 的吸附量是 4 个模型中最大的,结合图 8(b)和表 4 分析得到,该模型比表面积最大,孔径分布较宽. 由前文可知,Pure-1 具有最窄的孔径分布和最小的比表面积,所以在 4 种混合模型中,不含 1 环的 7-19-37 的吸附量最大,同时该模型含有性能最好的 19 环和 37 环. 其他 3 种模型中,从吸附性能来看 1-19-37 ≈ 1-7-19 > 1-7-37,其中 1-19-37 模型的吸附量最大,三者相互比较可以确定在混合模型中,也满足 19 环 > 37 环 > 7 环 > 1 环,因此,在上述两种方法所构建的模型中,19 环的吸附性能最好,并且 8 种模型中 Pure-19 对 H₂ 的吸附量最大. 分析表 3 和表 4 可以得到,模型的比表面积与石墨微元的大小成正相关,更大的石墨微元意味着更大的比表面积;模型的孔径分布与石墨微元之间没有必然联系,大的石墨微元可能会得到更窄的孔径分布,例如 Pure-37 的孔径分布比 Pure-19 更窄. 比表面积和孔径分布共同作用影响 H₂ 的吸附量,为了方便进行单因素分析,在下文中均选择 19 环石墨片来构建模型.



(a) 吸附等温线对比



(b) 孔径分布对比

图 8 混合石墨微元模型

Fig.8 Mixed graphite slice models

表 4 混合石墨微元模型的 BET 参数

Tab.4 BET parameters of the mixed graphite slice models

模型	孔隙率/ %	孔容/ (cm ³ /g)	比表面积/ (m ² /g)	晶胞体积/ nm ³	碳原子 个数
1-7-19	15.26	0.327	332	53.185	2 400
1-7-37	18.34	0.396	438	51.324	2 316
1-19-37	30.85	0.381	766	50.526	2 280
7-19-37	41.33	0.612	1 118	50.792	2 292

2.2 模型密度对 H₂ 吸附的影响

由上文可知,影响 H₂ 吸附量的主要因素是孔径分布和比表面积,而模型密度会影响二者. 因此,为了寻找合适的模型密度,本节按上述方法构建了 5 种密度分别为 0.5 g/cm³、0.7 g/cm³、0.9 g/cm³、1.1 g/cm³ 和 1.3 g/cm³ 的模型来探究密度对 H₂ 吸附的影响,将它们分别记为 Model-0.5、Model-0.7、Model-0.9、Model-1.1 和 Model-1.3. 表 5 列出了不同密度模型的孔隙率、孔容和比表面积. 值得注意的是,此处密度是直接使用碳原子总质量和单位晶胞体积来计算得到的,这与实验中使用的密度是不相同的,由于建立的模型都是无定型材料,模拟密度要比活性炭样品密度大^[34].

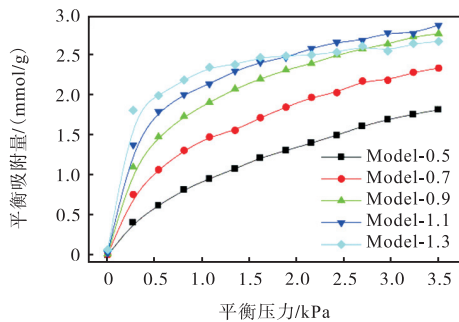
由表 5 可以得到,模型的比表面积和孔隙率与密度成负相关,对吸附剂来说,比表面积和孔隙率越

大, 吸附剂的吸附容量就越大. 吴迪等^[33]通过模拟活性炭吸附甲烷得出结论: 在低压下进行吸附时, 小微孔起主导吸附作用, 属于微孔填充作用, 随着压力的增加, 大孔径的孔起主要吸附作用. 从图 9(a)中可看出, Model-1.1 对 H_2 的吸附量最大, 尽管该模型的比

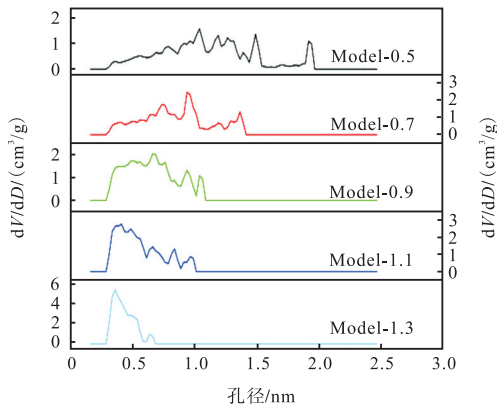
表 5 不同密度多孔活性炭模型的 BET 参数

Tab.5 BET parameters of porous activated carbon models with different densities

模型	孔隙率/ %	孔容/ (cm^3/g)	比表面积/ (m^2/g)	晶胞体 积/ nm^3	碳原子 个数
Model-0.5	72.16	1.501	3 593	107.701	2 700
Model-0.7	58.46	0.892	2 204	76.929	2 700
Model-0.9	42.98	0.540	1 201	59.834	2 700
Model-1.1	21.85	0.380	406	48.955	2 700
Model-1.3	14.50	0.159	103	41.423	2 700



(a) 吸附等温线对比



(b) 孔径分布对比

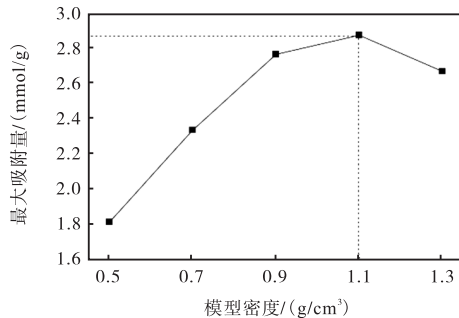
(c) 77 K, 3.5 kPa 下 H_2 吸附量随密度的变化

图 9 不同密度多孔活性炭模型

Fig.9 Porous activated carbon models with different densities

表面积较小, 但是其孔径分布中小微孔占比很大, 由于吸附压力很低, 此时小微孔起主要作用, H_2 分子可以快速填充孔道达到吸附饱和.

值得注意的是, 在低于 1.5 kPa 的压力下, Model-1.3 对 H_2 的吸附量大于其他 4 种模型, 从图 9(b)中可看出 Model-1.3 的孔径分布最窄且绝大多数孔都属于小微孔, 在压力低于 1.5 kPa 时, 吸附质可以快速凝聚充满孔道进而达到吸附饱和. 随着压力的继续增大, 大微孔逐渐起主要吸附作用, 此时 Model-1.3 的吸附量增速逐渐变缓, 最终在 3.5 kPa 时 Model-1.3 的吸附量低于 Model-1.1 和 Model-0.9. 对于 Model-0.5 和 Model-0.7, 尽管二者的比表面积很大, 但是模型中大微孔的占比很大, 在低压下更难形成毛细凝聚现象^[21], 导致二者吸附量最小. Phadungbut 等^[37]通过模拟圆柱孔对氩气的吸附也得出相似的结论, 即随着孔径的增大吸附凝聚现象越难发生. 从吸附等温线走势来看, 随着压力增大二者将逐渐达到吸附饱和, 因此大微孔不利于低压吸附.

综合来看, 模型密度影响着比表面积和孔径分布, 低密度的模型孔径分布较宽、比表面积较大, 更适合高压下的吸附, 其吸附饱和点出现时的压力更高; 高密度的模型孔径分布较窄、比表面积较小, 在低压下能够快速出现吸附凝聚现象, 有明显的吸附饱和点, 更适合低压下的吸附. 从图 9(c)可看到, Model-1.1 对 H_2 的吸附量最大, 在所建立的密度范围内 1.1 g/cm^3 的模型吸附性能最好.

2.3 温度对 H_2 吸附的影响

在已经报道的低温吸附领域的研究中, 许多研究者致力于提高 H_2 在 77 K 温度下的吸附量, 而很少考虑吸附放热现象对 H_2 吸附量的影响. 由于吸附是一个放热过程, 这就不可避免地使吸附剂升温, 在测量 H_2 的静态吸附量时吸附剂有足够的时间来达到传热平衡, 此时吸附升温现象可以不予考虑. 但无论是测量 H_2 的动态吸附量还是在工业应用中 (例如在变压吸附中, 吸附剂在一个循环周期中温差可以达到 50 K^[38-41]), 由于连续进气连续吸附, 没有足够的时间来达到传热平衡, 使得吸附剂温度不断升高而高于 77 K. 然而想要通过实验测量高于 77 K 温度下的吸附量较为困难, 最大的难点就是没有合适温度的介质, 很难把吸附温度设定在某一固定值下. 通过分子模拟的方法可以实现任意温度下的吸附等温线计算, 图 10 给出了 4 种温度下多孔活性炭模型对 H_2 的吸附等温线对比.

从图 10 中可以看到, 温度的升高会引起 H_2 吸附

量的减小,活性炭在 77 K、3.5 kPa 条件下的 H_2 吸附量为 2.72 mmol/g. 与之相比,当温度为 79 K 时,吸附量为 2.53 mmol/g,下降了 6.9%;当温度为 82 K 时,吸附量为 2.20 mmol/g,下降了 19.1%;当温度为 87 K 时,吸附量为 1.72 mmol/g,下降了 36.8%. 综合来看,随着温度升高,吸附性能逐渐下降,吸附升温现象对吸附性能有较大的影响. 因此,优化吸附床结构进而加强吸附过程中的散热是提高 H_2 吸附量的方法之一.

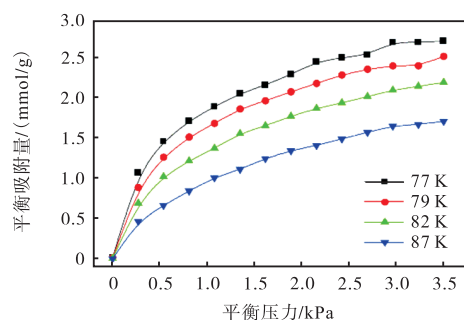


图 10 不同温度下 H_2 的吸附等温线

Fig.10 Adsorption isotherms of H_2 at different temperatures

3 结 语

通过分子模拟的方法建立了多孔活性炭模型,研究了 77 K、0~3.5 kPa 条件下石墨片微元尺度、模型密度以及温度对 H_2 吸附的影响. 结果显示:石墨片微元尺度对 H_2 吸附有较大影响,在所构建的 8 种不同模型中,Pure-19 对 H_2 的吸附性能最好,19 环所构建的模型优于其他 3 种石墨微元. 模型密度直接影响着比表面积和孔径分布,二者相互耦合决定了 H_2 的吸附量,高密度模型能够在低压下快速出现吸附凝聚现象,达到吸附饱和,更适合低压状态下的吸附. 随着孔径逐渐增大,吸附凝聚现象越难发生. 通过分析,密度为 1.1 g/cm^3 的模型吸附性能最好. 最后,探究了温度对吸附量的影响,当吸附温度升高 5 K 和 10 K 时, H_2 吸附量分别下降了 19.1% 和 36.8%. 因此,优化吸附床结构、加强散热可以提高活性炭吸附性能. 本研究工作对活性炭的低温低压吸附应用具有一定指导作用.

参考文献:

- [1] 钮朝阳, 江南, 沈圆辉, 等. 快速变压吸附制氢工艺的模拟与分析[J]. 化工学报, 2021, 72(2): 1036-1046.
Niu Zhaoyang, Jiang Nan, Shen Yuanhui, et al. Simulation and analysis of rapid pressure swing adsorption for hydrogen production[J]. CIESC Journal, 2021, 72(2): 1036-1046.

lation and analysis of rapid pressure swing adsorption for hydrogen production[J]. CIESC Journal, 2021, 72(2): 1036-1046(in Chinese).

- [2] 陈思晗, 张珂, 常丽萍, 等. 传统和新型制氢方法概述[J]. 天然气化工, 2019, 44(2): 122-127.
Chen Sihan, Zhang Ke, Chang Liping, et al. Overview of traditional and new hydrogen production methods[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2019, 44(2): 122-127(in Chinese).
- [3] Mazloomi K, Gomes C. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(5): 3024-3033.
- [4] Abdalla A M, Hossain S, Nisfindy O B, et al. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 165: 602-627.
- [5] 张利智, 刘聪, 禹国军. 基于物理吸附的微孔储氢材料研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(12): 3407-3410.
Zhang Lizhi, Liu Cong, Yu Guojun. Research progress in microporous physical-adsorption-based hydrogen storage materials[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(12): 3407-3410(in Chinese).
- [6] Bartolomei M, Carmonanovillo E, Giorgi G. First principles investigation of hydrogen physical adsorption on graphynes' layers[J]. Carbon, 2015, 95: 1076-1081.
- [7] 刘木子, 史柯柯, 赵强, 等. 固体储氢材料的研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(9): 4746-4769.
Liu Muzi, Shi Keke, Zhao Qiang, et al. Research progress of solid hydrogen storage materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(9): 4746-4769(in Chinese).
- [8] 郑超, 康凯, 周术元, 等. 水蒸气在浸清活性炭上的吸附平衡[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2021, 54(6): 617-626.
Zheng Chao, Kang Kai, Zhou Shuyuan, et al. Adsorption equilibrium of water vapor on impregnated activated carbon[J]. Journal of Tianjin University(Science and Technology), 2021, 54(6): 617-626(in Chinese).
- [9] 王希涛, 石春杰, 王康. 一种酚醛树脂基多孔活性炭小球的制备[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2018, 51(4): 389-394.
Wang Xitao, Shi Chunjie, Wang Kang. Preparation of porous active carbon spheres from phenolic resol[J]. Journal of Tianjin University(Science and Technology),

- 2018, 51(4): 389-394(in Chinese).
- [10] Rogacka J, Firlej L, Kuchta B. Modeling of low temperature adsorption of hydrogen in carbon nanopores[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2017, 23(1): 20-27.
- [11] 周理. 氢能利用与高表面活性活性炭吸附储氢技术[J]. *科技导报*, 1999(12): 10-11.
Zhou Li. Impacts of the adsorptive storage of hydrogen on super-activated carbons to large-scale utilization of hydrogen energy[J]. *Science & Technology Review*, 1999(12): 10-11(in Chinese).
- [12] Chahine R, Bose T K. Low-pressure adsorption storage of hydrogen[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1994, 19(2): 161-164.
- [13] Sethia G, Sayari A. Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage[J]. *Carbon*, 2016, 99: 289-294.
- [14] Ustinov E, Tanaka H, Miyahara M. Low-temperature hydrogen-graphite system revisited: Experimental study and Monte Carlo simulation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 151(2): 24704.
- [15] Sokolov V V, Berveno A V, Gavrilov U E A, et al. Characterization of activated carbons with low-temperature hydrogen adsorption[J]. *Carbon*, 2017, 121: 563-573.
- [16] Xu Q, Liu D H, Yang Q Y, et al. Molecular simulation study of the quantum effects of hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: Influences of pore size and temperature[J]. *Molecular Simulation*, 2009, 35(9): 748-754.
- [17] Wang J, Zhan Y, Wang W, et al. Optimization and performance of highly efficient hydrogen getter applied in high vacuum multilayer insulation cryogenic tank[J]. *Vacuum*, 2018, 149: 87-92.
- [18] Chen S J, Wang R S, Li X D. Experimental investigation and theoretical analysis on measurement of hydrogen adsorption in vacuum system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(9): 4347-4353.
- [19] 房本杰. 以氮气为载气的氧碘化学激光器的研究[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2004.
Fang Benjie. Study of Chemical Oxygen-Iodine Laser with Nitrogen Buffer Gas[D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2004(in Chinese).
- [20] 周志鹏, 郭建增, 杨付, 等. 氟化氙化学激光尾气低温吸附技术研究[J]. *化学工程师*, 2018, 32(1): 77-79.
Zhou Zhipeng, Guo Jianzeng, Yang Fu, et al. Research of exhaust gas treatment of DF chemical laser by cryosorption techniques[J]. *Chemical Engineer*, 2018, 32(1): 77-79(in Chinese).
- [21] 安亚雄, 付强, 刘冰, 等. 不同孔径活性炭吸附挥发性有机物的分子模拟[J]. *化工进展*, 2019, 38(11): 5136-5141.
An Yaxiong, Fu Qiang, Liu Bing, et al. Molecular simulation of adsorption of volatile organic compounds by activated carbon with different pore sizes[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(11): 5136-5141(in Chinese).
- [22] Sun H, Mumby S J, Maple J R, et al. An ab initio CFF93 all-atom force field for polycarbonates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(7): 2978-2987.
- [23] Bian L Y, Li X D, Huang X Y, et al. Molecular simulation on hydrogen storage properties of five novel covalent organic frameworks with the higher valency[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(68): 29390-29398.
- [24] Mayo S L, Olafson B D, Goddard W A. DREIDING: A generic force field for molecular simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(26): 8897-8909.
- [25] Fu Q, Tanaka H, Miyahara M T, et al. CHF₃-CHClF₂ binary competitive adsorption equilibria in graphitic slit pores: Monte Carlo simulations and breakthrough curve experiments[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(18): 6440-6450.
- [26] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [27] Lu X Q, Jin D L, Wei S X, et al. Competitive adsorption of binary CO₂/CH₄ mixture in nanoporous carbons: Effect of edge-functionalization[J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 1002-1012.
- [28] Albesa A G, Matias R, Vicente J L, et al. Adsorption of CO₂/CH₄ mixtures in a molecular model of activated carbon through Monte Carlo simulations[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2012, 30(8): 669-690.
- [29] Sarkisov L, Bueno-Perez R, Sutharson M, et al. Materials informatics with PoreBlazer v4.0 and the CSD MOF database[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(23): 9849-9867.
- [30] Sarkisov L, Harrison A. Computational structure characterisation tools in application to ordered and disordered

- porous materials[J]. *Molecular Simulation*, 2011, 37(15): 1248-1257.
- [31] Feng L, Shen Y H, Wu T B, et al. Adsorption equilibrium isotherms and thermodynamic analysis of CH₄, CO₂, CO, N₂ and H₂ on NaY zeolite[J]. *Adsorption*, 2020, 26(7): 1101-1111.
- [32] Nam G M, Jeong B M, Kang S H, et al. Equilibrium isotherms of CH₄, C₂H₆, C₂H₄, N₂, and H₂ on zeolite 5A using a static volumetric method[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2005, 50(1): 72-76.
- [33] 吴迪, 王珊珊, 吕玲红, 等. 孔活性炭储存 CH₄ 的分子模拟[J]. *化工学报*, 2016, 67(9): 3707-3719.
Wu Di, Wang Shanshan, Lü Linghong, et al. CH₄ storage in nanoporous activated carbon by molecular simulation[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(9): 3707-3719 (in Chinese).
- [34] Alonso J A, Cabria I, López M J. Simulation of hydrogen storage in porous carbons[J]. *Journal of Materials Research*, 2013, 28(4): 589-604.
- [35] Gogotsi Y, Dash R K, Yushin G, et al. Tailoring of nanoscale porosity in carbide-derived carbons for hydrogen storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(46): 16006-16007.
- [36] Sevilla M, Fuertes A B, Mokaya R. Preparation and hydrogen storage capacity of highly porous activated carbon materials derived from polythiophene[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(24): 15658-15663.
- [37] Phadungbut P, Do D D, Nicholson D. Undulation theory and analysis of capillary condensation in cylindrical and spherical pores[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(35): 20433-20445.
- [38] 张超, 陈健, 殷文华, 等. 变压吸附氢气纯化过程瞬态分析[J]. *化工学报*, 2022, 73(1): 308-321.
Zhang Chao, Chen Jian, Yin Wenhua, et al. Transient analysis of pressure swing adsorption hydrogen purification process[J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(1): 308-321 (in Chinese).
- [39] Shen Y H, Niu Z Y, Zhang R Y, et al. Vacuum pressure swing adsorption process with carbon molecular sieve for CO₂ separation from biogas[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 54: 101754.
- [40] 方靓, 肖金生, 皮埃尔·贝纳德, 等. 氢气纯化变压吸附循环的热效应[J]. *工程热物理学报*, 2018, 39(5): 1104-1111.
Fang Liang, Xiao Jinsheng, Benard Pierre, et al. Thermal effects on pressure swing adsorption cycles for hydrogen purification[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2018, 39(5): 1104-1111 (in Chinese).
- [41] Mauro L, Hyungwoong A. Review of polyed pressure swing adsorption for hydrogen purification[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(20): 10911-10933.

(责任编辑: 田 军)