

## 氢分子在活性炭上的吸附特性分析

郑青榕<sup>1</sup>, 顾安忠<sup>2</sup>, 蔡振雄<sup>1</sup>, 陈武<sup>1</sup>, 廖海峰<sup>1</sup>, 郑超瑜<sup>1</sup>

(1. 集美大学轮机工程学院, 361021, 厦门; 2. 上海交通大学制冷与低温工程研究所, 200030, 上海)

**摘要:** 以探寻氢在碳基材料上适宜的存储条件为目的, 在温度区间 113~293 K、压力范围 0~13 MPa 测定氢在活性炭 LY-1 上的平衡吸附数据, 应用格子理论导出的通用吸附等温方程, 通过吸附平衡态的能量分析、等温方程的线性标绘以及 10-4-3 吸附势函数的迭代求解, 确定氢分子在吸附表面的最大密度、受到的壁面吸附势以及氢分子间作用能. 研究表明: 氢分子在吸附空间以压缩气体的状态聚集, 温度和表面遮盖率对氢分子吸附行为的影响明显; 温度升高将使氢分子间作用能受压力和表面遮盖率变化的影响加剧; 较高的表面遮盖率也使吸附氢分子间作用能随温度、压力以更高的速率变化; 改善材料结构和降低储存系统温度可提高碳基材料的储氢性能.

**关键词:** 氢气; 吸附; 活性炭; 作用能

**中图分类号:** TK91; O647 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)04-0505-05

## Analysis of the Adsorption Characteristics of Hydrogen Molecules on Activated Carbon

ZHENG Qingrong<sup>1</sup>, GU Anzhong<sup>2</sup>, CAI Zhenxiong<sup>1</sup>, CHEN Wu<sup>1</sup>,  
LIAO Haifeng<sup>1</sup>, ZHENG Chaoyu<sup>1</sup>

(1. Institute of Marine Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China; 2. Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

**Abstract:** For finding the optimum conditions for hydrogen storage by adsorption on carbon based materials, adsorption data of hydrogen on the activated carbon LY-1 were measured at equilibrium pressure-temperatures from 0.1 MPa to 13 MPa and 113 K to 293 K. Lattice theory was employed to derive an adsorption model. Energy balance of the adsorption equilibrium state, the linear plot of the model and the iteration of the 10-4-3 potential model were respectively carried out to determine the maximum surface concentration, the adsorption potential and the interaction energy among adsorbed hydrogen molecules. Results show that adsorbed hydrogen molecules are in a state of the compressed gas, and that the temperature of the storage system and the surface coverage are two obvious factors influencing the behavior of adsorbed hydrogen molecules. The interaction energy among hydrogen molecules varies more drastically with changes in both the pressure and the surface coverage under a higher temperature, and a higher surface coverage results in a higher increasing rate of the molecular interaction energy with the temperature and the pressure. Conclusions are drawn that the construction of the carbon based materials for hydrogen storage should be improved and that the temperature of the hydrogen storage system needs to be lowered for increasing the total adsorption amount.

**Keywords:** hydrogen; adsorption; activated carbon; interaction energy

自20世纪80年代以来碳基吸附剂的物理吸附储氢特性就一直受到重视<sup>[1-2]</sup>。然而,从到目前为止的研究成果来看,各类碳基材料在常温、较高压力下的储氢密度均无法达到美国能源部(DOE)早期设立的氢应用经济性标准(氢质量分数为6.5%,储氢密度为62 kg·m<sup>-3</sup>),DOE为此已在项目资助的方向上作出调整,强调开发低温环境下储氢量(质量分数)大于4%的常规碳基吸附剂和碳基材料上引入新碳氢作用机制的研发思路<sup>[3]</sup>。

由于物理吸附具有优良的吸/脱附性能,因此碳基储氢材料的研发应以挖掘材料的物理吸附储氢潜力为前提,在吸附剂合成、结构优化及后处理技术措施上为氢分子的物理吸附创造便利条件,并确定碳基材料的最大储氢容量及其影响因素<sup>[4-5]</sup>。一般而言,降温对氢分子的物理吸附有利,但并非温度越低越好,特别是在碳氢之间引入其他作用机制后,必须综合考虑温度对储氢行为的影响<sup>[6]</sup>。

本文基于格子理论推导通用吸附等温方程,结合在温度区间113~293 K、压力范围0~13 MPa测试的氢在LY-1椰壳活性炭上的试验数据,通过吸附平衡分析确定氢分子在吸附表面的最大密度,并由壁面作用势函数迭代求解氢分子受到的壁面吸附势,进而由通用吸附等温方程的线性化确定吸附平衡态中氢分子间的作用能。最后,根据氢分子间作用能随温度、压力、表面遮盖率之间的变化关系,分析影响此活性炭储氢行为的主要因素。

## 1 试验

试验用活性炭为福建宁德鑫森活性炭有限公司生产的LY-1颗粒状椰壳炭,其表观密度、比表面积和典型孔的孔径分别为450 g·L<sup>-1</sup>、1 650 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>和2.4 nm。在温度区间113~293 K、压力范围0~13 MPa测得的氢吸附等温线如图1所示,关于试验的详细信息可参阅文献<sup>[6-7]</sup>。

## 2 氢在活性炭微孔内的吸附平衡

假设吸附剂具有能量均匀表面,吸附质分子之间的相互作用能由经典Lennard-Jones势能函数计算,则从格子理论可推得如下通用吸附等温方程<sup>[8-10]</sup>

$$kT \ln \frac{(\alpha_i/\alpha_{\max})(1-x_b)}{(1-\alpha_i/\alpha_{\max})x_b} + V_s(z) + u_{ff}(r) = 0 \quad (1)$$

式中: $k$ 为波尔兹曼常数; $x_i = \alpha_i/\alpha_{\max}$ ,  $x_b = \alpha_b/\alpha_{\max}$ ;  $\alpha_b$ 、 $\alpha_i$ 和 $\alpha_{\max}$ 分别为本体气相、 $i$ 吸附层和最大吸附

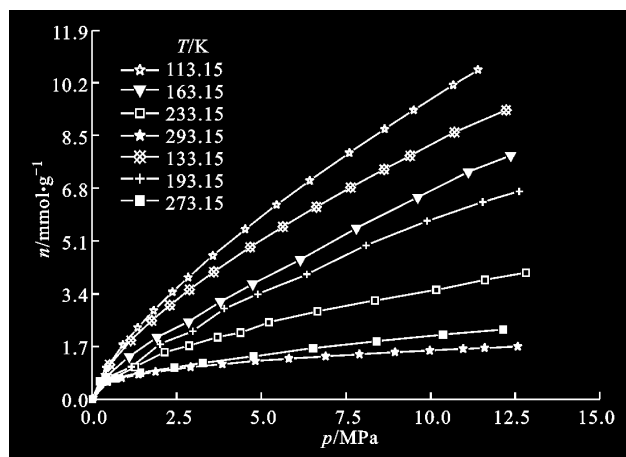


图1 氢在椰壳活性炭LY-1上的吸附等温线

容量时的吸附质面密度(单位面积上的吸附质分子数); $V_s(z)$ 、 $z$ 、 $u_{ff}(r)$ 和 $r$ 分别为壁面作用势、吸附质分子距离吸附空间中心的距离、吸附质分子间的相互作用能和吸附质分子间的距离; $T$ 为热力学温度。方程(1)可变换为

$$\frac{\alpha_i}{\alpha_{\max}} = \frac{x_b}{x_b + (1 - x_b) \exp[(V_s(z) + u_{ff}(r))/(kT)]} \quad (2)$$

### 2.1 氢分子在吸附剂表面的最大密度

根据热力学定律,建立吸附质分子与最大吸附量对应的吸附平衡态的过程也遵循热力学平衡原理,即满足如下关系式

$$\Delta U = V_s(z) + u_{ff}(r_0) = V_s(z) + 4\epsilon_{ff}[(\sigma_{ff}/r_0)^{12} - (\sigma_{ff}/r_0)^6] = 0 \quad (3)$$

式中: $\epsilon_{ff}$ 、 $\sigma_{ff}$ 和 $r_0$ 分别为吸附质分子之间的势阱、吸附质分子的碰撞直径和与最大吸附量对应的分子间距离,对于氢分子可取 $\sigma_{ff} = 0.297$  nm、 $\epsilon_{ff}/k = 34.2$  K<sup>[11]</sup>。

从图2可看出,氢分子在石墨平面沿吸附中心呈六边形状态密集堆积时, $i$ 吸附层内的氢分子在平面上的投影面积为

$$\frac{1}{\alpha_i} = \frac{3^{1/2}}{2} r_0^2 \quad (4)$$

将方程(4)代入方程(3),可得如下表达式<sup>[6]</sup>

$$\alpha_i = 2^{2/3} \times 3^{-1/2} \sigma_{ff}^{-2} \left[ 1 + \left( 1 - \frac{V_s(z)}{\epsilon_{ff}} \right)^{1/2} \right]^{1/3} \quad (5)$$

从方程(5)中可发现, $\alpha_i$ 与吸附质分子和吸附剂间的作用势以及吸附质分子间的能量参数有关。 $V_s(z)$ 取最小值时, $\alpha_i$ 达到最大值。对狭缝孔型吸附剂,必须比较狭缝孔与转折孔的孔宽才能确定最小作用势能<sup>[12]</sup>。对碳基吸附剂,其转折孔孔宽的一半为0.3617 nm<sup>[12]</sup>。

LY-1 试样典型孔的半孔宽为 1.2 nm, 大于转折孔的半孔宽, 势能曲线有两个极值点, 须通过势能函数的数值迭代来确定最小作用势能<sup>[6,12]</sup>. 本文选择 Steele 积分得到的 10-4-3 势能函数来计算氢分子与 LY-1 上碳原子间的相互作用势能<sup>[11]</sup>, 发现最小作用势能( $-696.72 \times 10^{-23}$  J) 出现在距离 LY-1 模型狭缝孔中心线约 0.325 634 nm 处, 由此可得氢分子在吸附剂表面的最大面密度为  $16.98 \text{ nm}^{-2}$ , 而根据 LY-1 结构参数计算的液氢在相同表面的面密度为  $17.46 \text{ nm}^{-2}$ , 可以认为氢分子在此活性炭上以压缩气体的状态聚集.

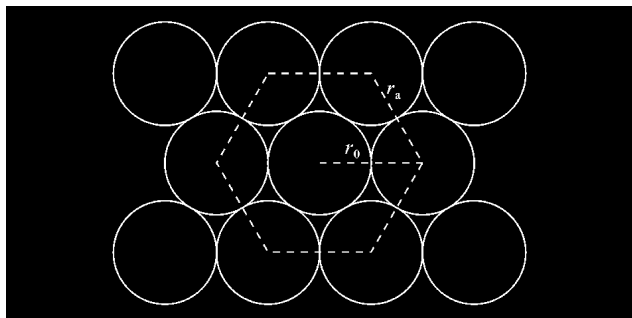


图2 氢分子在石墨表面的聚集状态

## 2.2 氢分子间作用能

在气体吸附储存的条件下, 氢分子主要单层覆盖于活性炭微孔内的势阱处, 第1吸附层的作用势  $V_S(1)$  可等同于以上确定的最小作用势能<sup>[10,13]</sup>.

从方程(1)可得<sup>[6,10]</sup>

$$\phi(1) = -\Delta u(1) - V_S(1) =$$

$$kT \ln \frac{C\alpha(\alpha_{\max} - \alpha) - \Gamma\alpha\alpha_{\max}}{(\Gamma\alpha_{\max} + C\alpha)(\alpha_{\max} - \alpha)} - V_S(1) \quad (6)$$

式中:  $\Delta u(1)$  和  $\phi(1)$  分别为氢分子在进入第1吸附层过程中的内能变化和氢分子受到的周边分子的总作用能;  $C, \Gamma$  分别为关联系数和实验测得的过剩吸附量, 其确定方法详见文献<sup>[6,10]</sup>. 引入 Lennard-Jones (12-6) 势能函数表达式, 积分后  $\phi(1)$  可表示为<sup>[12]</sup>

$$\phi(1) = -\frac{6}{5} \pi \epsilon_{\text{H}_2-\text{H}_2}^2 \frac{N_{\text{abs}}}{S_{\text{BET}}} \quad (7)$$

$\phi(1)$  可进一步和下列参数关联<sup>[12]</sup>

$$\frac{N_{\text{abs}}}{2} \phi(1) = -\frac{1}{2} \epsilon_{\text{H}_2-\text{H}_2} m N_{\text{abs}} \theta \quad (8)$$

$$\theta = m N_{\text{abs}} / M \quad (9)$$

式中:  $\epsilon_{\text{H}_2-\text{H}_2}$ 、 $\theta$ 、 $M$  和  $m$  分别为氢分子间的作用能、表面遮盖率、吸附剂表面的活性位和每个被吸附氢分子所占据的活性位数;  $N_{\text{abs}}$  为绝对吸附量;  $S_{\text{BET}}$  为比表面积. 从方程(8)和(9)可得到

$$\epsilon_{\text{H}_2-\text{H}_2} = -\phi(1) \frac{M}{m^2 N_{\text{abs}}} \quad (10)$$

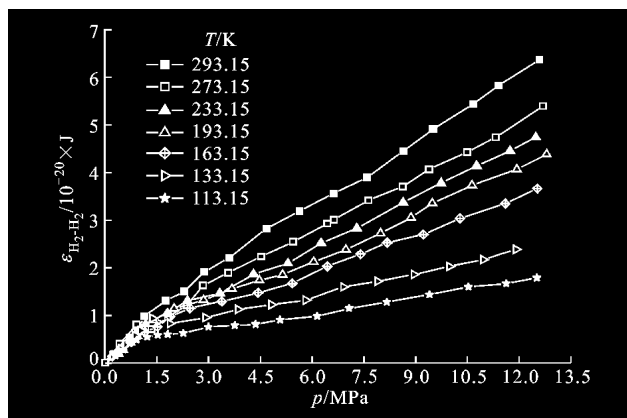


图3 不同温度时 LY-1 椰壳活性炭上吸附氢分子间的作用能随平衡压力变化的关系

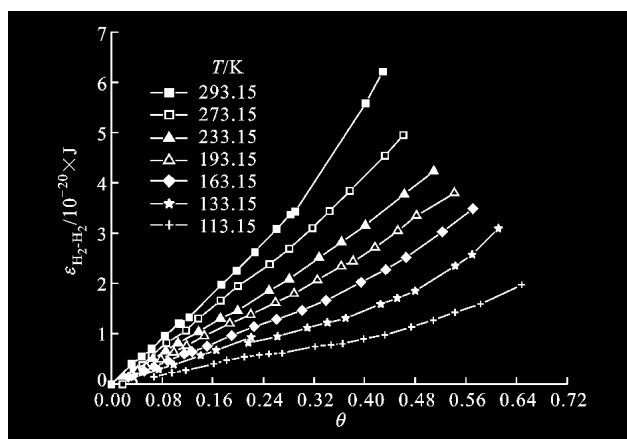


图4 不同温度时 LY-1 椰壳活性炭上吸附氢分子间的作用能随表面遮盖率变化的关系

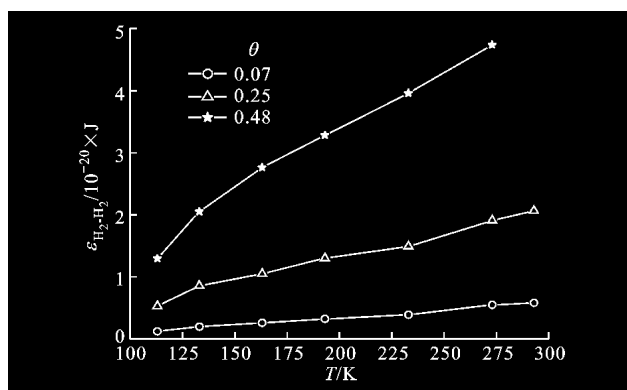


图5 不同表面遮盖率时 LY-1 椰壳活性炭上吸附氢分子间的作用能随温度变化的关系

$M, m$  与吸附剂和吸附质的性质有关, 可由以下表达式计算

$$\alpha_{\max} = M; \quad m = \alpha_{\max} / \alpha_1 \quad (11)$$

应用式(10)、式(11)计算的吸附平衡态中氢分子间作用能如图3~图5所示. 从图3~图5可看出, 氢分子间作用能受温度变化的影响明显. 从图3、图4

可发现:由于较高温度下的氢分子具有较高的内能,在吸附平衡的建立过程中要释放较大的能量,氢分子的吸附将变得困难,从而使氢分子间的相互作用能以更高的速率增长;在相同温度下,氢分子间作用能随较大表面遮盖率的变化具有较高的变化速率.这同样证实了增强超临界温度气体吸附须适当降低储存系统温度的观点,因为必须增大储存系统的压力才能在较高的温度下达到与较低温度时相同的表面遮盖率,这又将加剧吸附层内氢分子间的相互作用而不利于吸附平衡态的建立.从图5可发现:氢分子间作用能将随表面遮盖率的增大而增大;在较高的表面遮盖率时,吸附氢分子间的作用能随温度具有较高的变化速率.

### 3 结束语

应用格子理论推导了通用吸附等温方程,并由方程的线性化确定了吸附平衡态中氢分子间的作用能,作用能的大小和变化趋势直观地体现了氢分子受到吸附作用的强弱.系统温度为影响椰壳活性炭上储氢行为的主要因素.由于吸附发生于超临界温度区域,提高活性炭的储氢性能除了采取增大活性炭的比表面积、微孔容积和根据氢分子特性对活性炭结构进行设计外,还须在满足经济性的前提下降低储存系统温度.

氢分子在吸附表面以最密集状态堆积时的面密度较液氢在相同表面上的面密度小,吸附氢分子以类似于压缩气体的状态聚集.考虑到密集堆积状态时的面密度为极限值,而与吸附平衡态对应的吸附相的面密度应该与温度有关,因此如何确定吸附相密度将是我们下一步研究的重点.此外,为提高通用吸附等温方程的实用性,后续研究还需要考虑表面能量不均匀的影响,并对模型进行修正.

#### 参考文献:

- [1] STRÖBEL R, GARCHE J, MOSELEY P T, et al. Hydrogen storage by carbon materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(2): 781-801.
- [2] BHATIA S K, MYERS A L. Optimum conditions for adsorptive storage [J]. *Langmuir*, 2006, 22(4): 1688-1700.
- [3] HEBEN M. Activities in the DOE center of excellence for carbon-based hydrogen storage materials [J]. *Advanced Materials Processes*, 2005, 163(8): 55-65.
- [4] 郑青榕, 顾安忠, 杨晓东, 等. 氢气在炭狭缝孔内吸附的预测[J]. *化学物理学报*, 2001, 14(6): 675-680.
- [5] ZHENG Qingrong, GU Anzhong, YANG Xiaodong, et al. The prediction of the adsorption of hydrogen within the slit-pores of carbon micro-pore adsorbents [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2001, 14(6): 675-680.
- [6] BENARD P, CHAHINE R. Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 36(8): 849-855.
- [7] 郑青榕. 碳纳米材料最佳储氢温度研究, PD 04-17717 [R]. 上海: 上海交通大学机械与动力工程学院, 2004: 24-45.
- [8] ZHENG Qingrong. Study of optimum temperature for hydrogen storage by adsorption on carbon nanostructures, PD 04-17717 [R]. Shanghai: School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, 2004: 24-45.
- [9] 郑青榕, 顾安忠, 蔡振雄, 等. 活性炭吸附储氢罐充气过程的试验研究 [J]. *武汉理工大学学报*, 2006, 28(S2): 374-379.
- [10] ZHENG Qingrong, GU Anzhong, CAI Zhenxiong, et al. Experimental studies of the storage by adsorption system of hydrogen on the activated carbon during charge and discharge [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2006, 28(Suppl 2): 374-379.
- [11] ONO S, KONDO S. Molecular theory of surface tension in liquids [M]. Berlin, Germany: Springer Press, 1960: 34-45.
- [12] ARANOVICH G L, DONOHUE M D. The role of adsorption compression in nanocapillarity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 292(1): 202-209.
- [13] ZHENG Qingrong, GU Anzhong, LU Xuesheng, et al. Adsorption equilibrium of supercritical hydrogen on multi-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2005, 34(1): 71-79.
- [14] STEELE W A. The interaction of gases with solid surface [M]. New York, USA: Pergamon Press, 1984: 45-48.
- [15] DO D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics [M]. London: Imperial College Press, 1998: 20-38.
- [16] MENON P G. Adsorption at high pressures [J]. *Chemical Reviews*, 1968, 60(1): 277-294.

(编辑 刘杨 赵大良)