

氢气分子在沸石中的吸附模拟研究^{*}

戴 伟^{1,2)} 罗江山¹⁾ 唐永建¹⁾ 王朝阳¹⁾ 陈善俊²⁾ 孙卫国^{2)†}

1) 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2007 年 11 月 29 日收到, 2008 年 6 月 29 日收到修改稿)

采用巨正则蒙特卡罗方法模拟了氢气在沸石中的吸附行为, 并采用 Dubinin-Astakhov 微孔分析方法, 分析了沸石结构对储氢量大小的影响, 总结了影响储氢量大小的物理因素. 该工作有利于指导合理的设计与合成储存材料, 为改善材料储氢能力提供了有力的理论支撑.

关键词: 储氢, 吸附等温线, 巨正则蒙特卡罗

PACC: 6845D, 8220W

1. 引 言

能源需求的与日俱增和化石燃料的储量有限之间的矛盾, 致使在世界范围内掀起了新型能源开发的研究热潮. 氢能以其独特的性质——资源丰富、燃烧值高、使用方便、无副产物和可再生而备受重视. 但因氢气易燃、易爆、易扩散、密度低, 使得人们在实际应用中要优先考虑氢能储存和运输中的安全、高效和无泄漏损失, 这就给储存和运输带来很大的困难, 因而氢的储存和运输, 尤其是氢的储存就成了人们研究的焦点^[1-10].

在氢能储运方面, 先后出现了高压气态储氢、低温液态储氢、金属氢化物储氢、化学氢化物储氢、无机物及有机物储氢、冰笼储氢、碳纳米管储氢、金属有机骨架储氢等等. 高压储氢需要厚重的耐压容器, 要消耗较大的氢气压缩功, 存在氢气易泄漏和容器爆破等不安全因素, 一个充气压力为 15 MPa 的标准高压钢瓶储氢重量仅约为 1.0%; 若仅从质量和体积上考虑, 液氢储存是一种较为理想的储氢方式, 但是由于氢气液化要消耗很大的冷却能量, 液化 1 kg 氢需耗电 4—10 kW·h, 增加了储氢和用氢的成本, 另外液氢储存容器必须使用超低温用的特殊容器, 由于液氢储存的装料和绝热不完善容易导致较高的蒸发损失, 因而其储存成本较贵, 安全技术也比

较复杂. 金属氢化物储氢因金属的选择不同而缺点各异, 具有很好放氢动力学的金属往往在储量上有限, 储量可观的金属氢能释放条件又相当苛刻^[11], 遗憾的是种种探索研究结果都与国际能源署(IEA)及美国能源部(DOE)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, 但结果的置信度不是很高. 因此, 继续开展储氢材料的研究探索很有必要.

本文采用巨正则蒙特卡罗模拟了氢气在沸石中的吸附行为, 分析了沸石结构对储氢量大小的影响, 总结了影响储氢量大小的物理因素. 本文的工作有利于指导合理的设计与合成储存材料, 为改善材料储氢能力提供有力的理论支撑.

2. 巨正则系综蒙特卡罗方法

多孔材料储氢系统是一个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、体积和化学势是固定的. 模拟开始时, 被吸附气体和粒子源(与吸附剂接触的气体)中的气体处于平衡态, 平衡条件是吸附剂内气体和吸附剂外气体的温度与化学势相等. 我们用粒子源的温度和化学势来计算吸附剂内的平衡组成. 在模拟期间, 温度和化学势能固定不变, 而吸附剂内的气体分子数目在不断变化.

巨正则系综蒙特卡罗方法包含三个基本步骤:

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10804101)和教育部基金资助的课题.

[†] E-mail: dai13545679420@126.com

- 1) 粒子坐标方面的位形变化;
- 2) 粒子的产生;
- 3) 粒子的消灭。

考虑一个体积 V , 初始时被 N 个粒子占据。随着时间流逝, 体积内的粒子经常变化。我们必须把粒子从体积中移出或加入到体积中。必须移走哪些粒子? 应该把一个粒子加到什么地方? 为此, 我们先计算巨正则系综的可观察量 A :

$$A = \frac{1}{Z} \sum_{N!} \frac{a^N}{N!} \int_{\Omega} A(x^N) \exp[-U(x^N)/k_B T] dx^N,$$

$$Z = \sum_{N!} \frac{a^N}{N!} \int_{\Omega} \exp[-U(x^N)/k_B T] dx^N,$$

其中 $a = (h^2/2\pi m k_B T)^{-3/2} \chi$, h 为普朗克常数, 前置因子来自动量空间积分, χ 为绝对活度, $\chi = \exp(\mu/k_B T)$ 。

对一个巨正则系综, 体积为 V , 包含有 N 个粒子, 在随机的地方增加一个粒子, 体积内有 $N+1$ 个粒子的概率是

$$P(x^{N+1}) = [(aV)^{N+1} (N+1)!] \times \exp[-U(x^{N+1})/k_B T] / Z.$$

类似地, 若体积内包含 N 个粒子而我们随机地消灭一个, 那么系统处于一个具有 $N-1$ 个粒子的状态中的概率是

$$P(x^{N-1}) = [(aV)^{N-1} (N-1)!] \times \exp[-U(x^{N-1})/k_B T] / Z,$$

因此, 产生一个粒子和消灭一个粒子的跃迁概率, 可分别写成

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

$$W(x^N, x^{N-1}) = \min\{1, P(x^{N-1})/P(x^N)\}.$$

根据这些跃迁概率, 我们就可以写出多孔材料吸附储氢的巨正则系综蒙特卡罗算法。具体步骤如下:

1) 指定一个初始位形, 在元包内预置 N 个氢分子。

2) 等概率地随机选择以下三个过程之一, 即 MOVE, CREATE 和 DESTROY。

3) MOVE:

(1) 在元包内任挑一个氢分子并随机移动它

$$(x_i, y_i, z_i) \rightarrow (x'_i, y'_i, z'_i).$$

(2) 计算能量变化 $\Delta u = \sum_{i,j} u(r'_{ij}) - \sum_{i,j} u(r_{ij})$ 。

(3) 若 $\Delta u < 0$ 或 $\xi < \exp[-\Delta u/(k_B T)]$, 允许该分子移动; 否则, 禁止移动。

(4) 返回第(2)步。

4) CREATE:

(1) 在元包内为一个即将产生的氢分子随机地选择坐标 $(x_{N+1}, y_{N+1}, z_{N+1})$ 。

(2) 计算能量变化 $\Delta u = \sum_{i,j} u(r_{ij}^{N+1}) - \sum_{i,j} u(r_{ij}^N)$ 。

(3) 若

$$\frac{aV}{\lambda^3(N+1)} \exp[(\mu - \Delta u)/(k_B T)] > 1$$

或

$$\xi < \frac{aV}{\lambda^3(N+1)} \exp[(\mu - \Delta u)/(k_B T)],$$

允许该分子产生; 否则, 禁止产生。

(4) 返回第(2)步。

5) DESTROY:

(1) 从元包内 N 个氢分子中随机地选择一个准备消灭的氢分子。

(2) 计算能量变化 $\Delta u = \sum_{i,j} u(r_{ij}^{N-1}) - \sum_{i,j} u(r_{ij}^N)$ 。

(3) 若

$$\frac{\lambda^3 N}{aV} \exp[(\mu - \Delta u)/(k_B T)] > 1$$

或

$$\xi < \frac{\lambda^3 N}{aV} \exp[(\mu - \Delta u)/(k_B T)],$$

允许该分子消灭; 否则, 禁止消灭。

(4) 返回第(2)步。

6) 重复步骤 2)—5) 若干次, 直至构象达到平衡。

上述模拟步骤中, ξ 为(0—1)区间上均匀分布的随机数, $\lambda = \sqrt{h^2/(2\pi m k_B T)}$ 为 de Broglie 波长, h 为 Planck 常数, m 为氢分子质量, T 为温度, μ 为化学势, V 为研究系综的体积。

巨正则系综蒙特卡罗方法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, 那么需要经过许多个位形, 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。

本文所有的巨正则蒙特卡罗模拟都是用 MS 4.0 的吸附模块完成的。由于吸附质氢气是非极性分子, 而静电力只产生于极性分子之间, 为了节省计算机运行时间, 我们在计算过程中合理的忽略了静电相互作用。文中流体分子与流体分子之间, 以及流体分子与分子筛孔壁之间相互作用是用 Lennard-Jones 势能函数^[12—14]描述。其具体形式如下:

$$u(r) = 4\epsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right],$$

其中, u 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_{ff} 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的阱深; σ_{ff} 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, 本文中在 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)^[15] 计算得到, 所有的模拟是在 77 K 0—10000 kPa 下进行的.

3. 计算结果及讨论

AFY 型沸石分子筛^[16], 属于三方晶系的六方晶胞结构, 空间群为 $P-3$, 晶胞参数 $a = b = 12.748007$; $c = 9.014$; $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120$, 单位晶胞内包含 48 个原子 ($O_{32}Al_6P_8Co_2$), 其结构如图 1(a) 所示. AEI 型沸石分子筛^[17], 属于单斜晶系, 空间群为 $C2/C$, 晶胞参数 $a = 13.7114$; $b = 12.7315$; $c = 18.5705$; $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 90.010$, 单位晶胞内包含 144 个原子 ($O_{96}Al_{24}P_{24}$), 其结构如图 1(b) 所示.

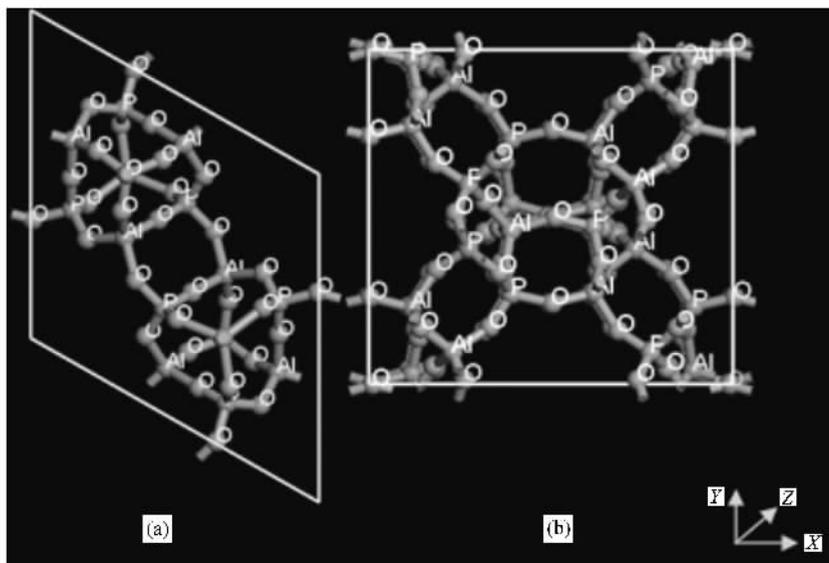


图 1 AFY 和 AEI 型沸石分子筛骨架结构示意图

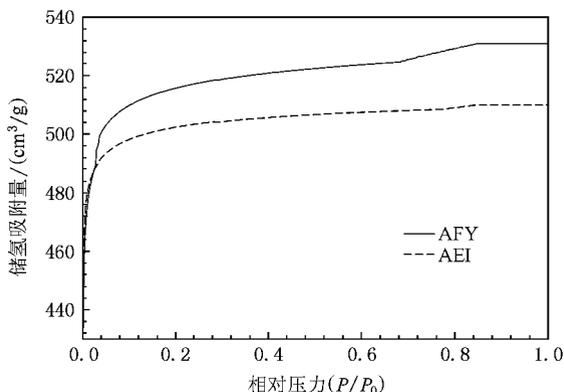


图 2 AFY 和 AEI 型沸石分子筛的氢气吸附等温线

从图 2 可以看到: 77 K 时, 氢气在沸石材料中的体积吸附等温线均为 I 型的等温线. 在一定的压强范围内, 氢气的吸附量随着压强增大而增大. 在相

对压力较低时, 这种趋势变化较为明显, 上升比较陡峭, 随着压力逐渐增大, 这种趋势逐渐趋于缓和, 慢慢出现一个吸附平台. 吸附等温线类型表明这两种沸石都是微孔结构, 微孔吸附机理可以看成是毛细凝聚的微孔填充过程, 微孔吸附的相关文献^[18] 研究表明: 当两个平行的孔壁间距接近于分子尺寸时, 其吸附势能大约是离开单一的固体表面相当距离时势能的 3.5 倍. 由于微孔的孔径不超过几个分子的直径, 相对的孔壁面对吸附势场都有贡献, 各孔壁面的势能场相互叠加, 增强了固体表面和气体分子间的相互作用能, 在强吸附势场的作用下, 氢气很快发生凝聚, 所以在相对压力较低时, 微孔吸附等温线上升非常陡峭. 当吸附饱和后就出现了吸附平台.

应用 Dubinin-Astakhov (DA) 微孔分析方法^[19,20], 我们计算得到了两类沸石的微孔分布. 如图 3 所示, AFY 沸石的孔径主要集中在 7—40 Å, 分布相对较

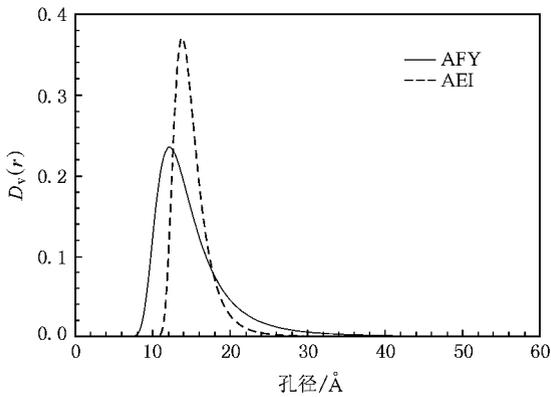


图3 AFY 和 AEI 分子筛的 Dubinin-Astakhov (DA) 微孔分析

宽, AEI 沸石的孔径主要分布在 11—30 Å, 正是因为 AFY 向微孔方向有一定偏移, 说明 AFY 含有相对较多的微孔, 这些增加的微孔成分, 增强了吸附势能, 使得氢气分子更容易发生毛细凝聚, 因此, AFY 具有比 AEI 更好的储氢能力, 这一现象进一步证实了材料孔结构微化有利于氢气的吸附, 增加微孔孔容是提高储氢量的有效途径。

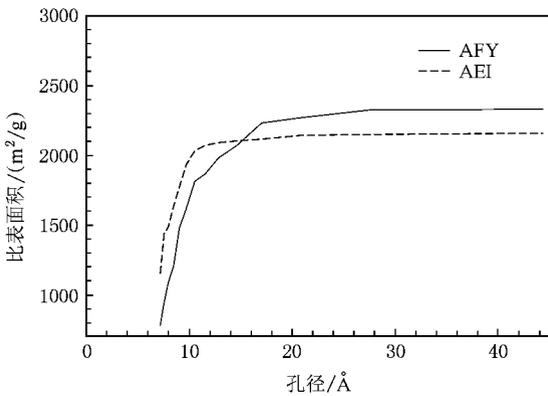


图4 AFY 和 AEI 分子筛的表面积分析

应用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法^[21], 我们计算得到了两类沸石随孔径变化的积累表面积。物质的表面积是通过单分子层吸附质的截面积总和计算得到的, 对于相同的吸附质分子, 表面积能间接反映吸附剂与吸附质相互作用的强弱以及吸附剂自身孔径的分布情况。图4对比了两类沸石的表面积, 随着孔径尺寸的增加, 两类沸石的表面积都在不断增加。两类沸石从 7.5 Å 到 11 Å 孔径范围内, 表面积上升都非常陡峭, 原因可能有两个: 一是 7.5 Å 到 11 Å 范围内的微孔很容易让氢气产生毛细凝聚, 对吸附有效孔径贡献非常大; 二是处于这个范围内的微孔数量本身很多, 大量的微孔体积迅速的被氢气分子

充满。11 Å 到 20 Å 的范围内, AEI 表面积上升比较平滑, 而 AFY 依然在迅速上升, 说明 AFY 在这一范围内的孔径依然吸附了大量的氢气, 因为不同沸石的组成元素不同, 它们与氢气亲和的能力不一样, 导致相互作用势能不同, 可能是 AFY 与氢气的相互作用强于 AEI, 虽然孔径大小一样, 但是 AFY 结构在这一孔径范围内更容易让氢气凝聚。20 Å 以后, 两种沸石通过氢气吸附计算得到的表面积几乎已经达到饱和了, 说明大于 20 Å 的孔对于整个沸石储氢几乎没有贡献。比表面积越高, 反映出吸附的氢气量越多, 对于新型储氢材料的研究探索, 材料的比表面积应该纳入材料性能是否优良的一个关键性指标。未来在储氢材料合成方面, 必须通过多种实验技术努力提高材料的比表面积。

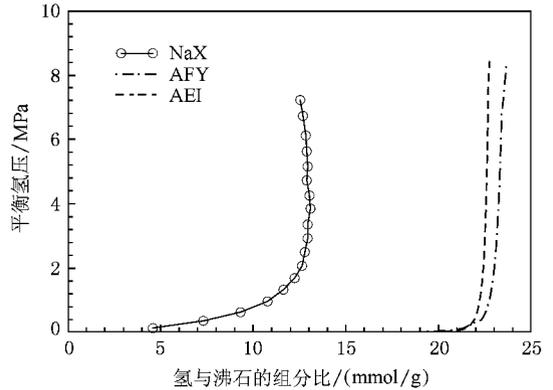


图5 77 K 下几类沸石的 PCT 吸氢曲线的比较

图5给出了 NaX, AFY 和 AEI 的 PCT 吸氢曲线, 其中 NaX 来自文献 [22] 中样品的测量值, 本文中氢气与沸石的组分之比单位是 mmol/g。从图中可以看出, AFY 和 AEI 的储氢量较实验测得的 NaX 的储氢量有一定的差别, 造成这种差别的原因可能有三: 第一, 实验仪器的误差, 容积法自身依赖于状态方程的选取, 尤其在高压环境下很难找到真实反映气体状态的方程及相关参数, 储氢测量这一课题本身还需要得到不断发展, 储氢实验与理论的差距因测量手段的滞后发展而进一步被拉大。第二, 来自理论模型本身, 巨正则系综模拟很依赖体系的能量, 粒子是否加入、删除和移动都与体系能量的改变息息相关, 势能模型是否能真实放映体系的相互作用对最后模拟结果也有一定影响。第三, 来自彼此结构的差异, 文献 [22] 中 NaX 的比表面积为 565 m²/g (氮气标定), 本文研究的 AFY 和 AEI 两类沸石比表面积都超过 2000 m²/g (氢气标定), 虽然标定气体不同, 但可以

反映出本文研究的结构具有更高的比表面积,比表面积的差别意味着表面剩余的自由力场强弱不同,氢气分子停留在不同沸石表面的概率也就不一样。正是由于 AFY 沸石的比表面积最高,决定它比其他两类沸石有更好的储氢性能。

4. 结 论

运用巨正则蒙特卡罗模拟,我们计算得到了氢气在几类沸石中的吸附等温线,并采用 DA 微孔分析方法,分析了沸石结构对储氢量大小的影响,总结了影响储氢量大小的物理因素。根据我们的理论模拟,对于氢气在沸石中的吸附可以得出以下几点主要结论:

1. 孔结构是决定储氢吸附量大小的关键因素,不同尺寸的孔结构诱发氢气凝聚的难易程度不同,

总的来说,在大于氢气分子尺寸的范围,孔径越小,越容易让氢气凝聚,这些微孔孔容的大小在一定程度上决定了材料的储氢能力,增加微孔孔容是提高储氢量的有效途径。

2. 比表面积能间接反映吸附剂与吸附质相互作用的强弱程度以及吸附剂自身孔径的分布情况。对于新型储氢材料的研究探索,材料的比表面积应该纳入材料性能是否优良的一个关键性指标。未来在储氢材料合成方面,必须通过多种实验技术努力提高材料的比表面积。

期待程序上实现更有效的计算模拟方法;寻求更精确的参数来改进 Lennard-Jones 势能模型;开展储氢材料在中等压力和环境温度下的研究;利用沸石的孔结构特征进行新型储氢材料的研究探索,在理论指导下有针对性的进行储氢材料实验合成,这些都是今后的研究方向。

-
- [1] Xu W, Tao Z L, Chen J 2006 *Progress in Chemistry* **18** 200 (in Chinese)[许 炜、陶占良、陈 军 2006 化学进展 **18** 200]
- [2] Yang Q Y, Zhong C L 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 11862
- [3] Cao D, Feng P, Wu J 2004 *Nano Lett.* **4** 1489
- [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] Pan L, Sander M B, Huang X, Li J, Smith M, Bittner E, Bockrath B 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1308
- [6] Dinca M, Yu A F, Long J R 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 8904
- [7] Ward M D 2003 *Science* **300** 1104
- [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] 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]
- [10] 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]
- [11] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen J O 1999 *J. Alloys Compd.* **288** 217
- [12] Bezus A G, Kiselev A V, Lopatkin A A, Du P 1978 *J. Chem. Soc.* **74** 367
- [13] Kiselev A V, Lopatkin A A, Shulga A A 1985 *Zeolites* **5** 261
- [14] Vlugt T J H, Krishna R, Smit B 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 1102
- [15] Halgren T A 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 7827
- [16] Bennett J M, Marcus B K 1988 *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37** 269
- [17] Simmen A, McCusker L B, Baerlocher C, Meier W M 1991 *Zeolites* **11** 654
- [18] Gregg S J, Sing K S W 1982 *Adsorption, Surface Area and Porosity* (London : Academic Press) p56
- [19] Marsh, Rand B 1970 *J. Colloid Interface Sci.* **33** 101
- [20] Stoeckli H F 1990 *Carbon* **28** 1
- [21] Brunauer S, Emmett P, Teller E 1938 *J. Am. Chem. Soc.* **60** 309
- [22] Du X M and Wu E D 2006 *The New Progress in Material Science and Engineering* p541 (in Chinese)[杜晓明、吴尔冬 2006 年材料科学与工程专业新进展 第 541 页]

Simulation of hydrogen adsorption in molecular sieves^{*}

Dai Wei^{1,2)} Luo Jiang-Shan¹⁾ Tang Yong-Jian¹⁾ Wang Chao-Yang¹⁾ Chen Shan-Jun²⁾ Sun Wei-Guo^{2)†}

¹⁾ *Research Centre of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*

²⁾ *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

(Received 29 November 2007 ; revised manuscript received 29 June 2008)

Abstract

The adsorption of hydrogen in AFS and AST molecular sieves are studied using grand canonical Monte Carlo (GCMC) technique in this paper. Dubinin-Astakhov(DA)method was employed to analyzed the physical reasons which affect the storage of hydrogen. The work in this paper facilitates direct rational design and synthesis of the materials which apply to storage of hydrogen , and provide a powerful theoretical support to improve the hydrogen storage capability of the materials.

Keywords : storage of hydrogen , adsorption isotherms , grand canonical Monte Carlo

PACC : 6845D , 8220W

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10804101) and the Science Foundation of the Chinese Educational Ministry.

[†] E-mail : dai13545679420@126.com