

Henry范围内粗糙孔隙中气体的等量吸附热与吸附选择性

康艳霜 王海军 孙宗利

**Isosteric heat and selectivity in adsorption of gases in rough pores: In Henry's law region**

Kang Yan-Shuang Wang Hai-Jun Sun Zong-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 146802 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212348

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212348>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

沸石分子筛对CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>的吸附与分离性能

Molecular simulation for adsorption and separation of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> in zeolites

物理学报. 2021, 70(15): 156801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210101>

耐高温CrAlON基太阳能光谱选择性吸收涂层的制备与热稳定性

Preparation and thermal stability of CrAlON based spectrally selective absorbing coatings

物理学报. 2021, 70(2): 027103 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20200845>

厚原子蒸气介质中原子选择性光电离的理论研究

Numerical research of selectively photoionization in thick atom vapor medium

物理学报. 2018, 67(8): 083202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172340>

V掺杂二维MoS<sub>2</sub>体系气体吸附性能的第一性原理研究

First-principles investigations on gas adsorption properties of V-doped monolayer MoS<sub>2</sub>

物理学报. 2021, 70(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202043>

单层硅烯表面的CoPc分子吸附研究

Adsorption of CoPc molecules on silicene surface

物理学报. 2022, 71(4): 040501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211607>

各Li吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报. 2018, 67(10): 107103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

# Henry 范围内粗糙孔隙中气体的 等量吸附热与吸附选择性\*

康艳霜<sup>1)2)</sup> 王海军<sup>1)3)4)†</sup> 孙宗利<sup>5)‡</sup>

1) (河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002)

2) (河北农业大学理学院, 保定 071001)

3) (河北大学, 河北省化学生物学重点实验室, 保定 071002)

4) (河北大学, 药物化学与分子诊断教育部重点实验室, 保定 071002)

5) (华北电力大学数理系, 保定 071003)

(2021 年 12 月 20 日收到; 2022 年 3 月 10 日收到修改稿)

Henry 系数和等量吸附热是表征气体吸附中气-固作用的重要参数. 为了更好地理解气体在粗糙孔隙中的吸附特征, 首先构造并计算了矩形波纹粗糙狭缝及其外势分布. 进一步, 采用经典统计力学研究了狭缝中  $H_2$  分子在低压范围内的纵向 Henry 系数和等量吸附热. 研究表明, 粗糙狭缝的几何形貌和基板间距等因素可对狭缝中气体的纵向 Henry 系数和等量吸附热产生显著的影响与调制作用. 进一步, 在 Henry 范围内计算了  $CO_2/H_2$  二元混合物气体在矩形波纹粗糙狭缝中的吸附选择性, 并研究了狭缝几何形貌的调制作用. 此外, 还研究了不同形状的凸起对气体吸附性质的影响. 相关的结果可为理解多孔材料中气体的吸附、分离和提纯等过程提供可靠的理论依据, 并有望为设计与研发新型纳米功能材料提供有益的参考.

**关键词:** 粗糙孔隙, Henry 定律, 等量吸附热, 吸附选择性**PACS:** 68.35.Ct, 68.43.De, 68.47.-b**DOI:** 10.7498/aps.71.20212348

## 1 引言

当前, “双碳”达标和清洁能源是世界各国努力研究的重要课题, 而碳封存、储氢以及超级电容等也已成为学者们关注的热点问题. 在此类研究中, 掌握功能材料的吸附特性是理解相关问题的关键所在<sup>[1]</sup>. 等温吸附量和等量吸附热是表征材料吸附特征的重要信息来源. 其中, 等温吸附量体现材料的吸附能力及其对气体分子的吸附亲和力<sup>[2]</sup>. 通常, 固体材料的吸附能力可由 Henry 系数来衡量. 另一

方面, 等量吸附热是吸附过程中体系焓变的负值<sup>[3]</sup>, 且可理解为单位数量的气体分子由其体相等温等压地转移至吸附相的过程中所释放的热量. van't Hoff 定律表明, 等量吸附热不仅是对吸附过程的热力学描述, 还是气体的 Henry 系数对温度的响应灵敏度的量度<sup>[4]</sup>. 因此, 掌握材料中气体的 Henry 系数和等量吸附热是准确理解其吸附行为及其特征的重要前提.

在气压极低的 Henry 范围内, 气体分子间的相互作用可忽略不计, 等温吸附量与气压呈线性关系. 此时, 可用单个气体分子来探测吸附剂的表面

\* 国家自然科学基金 (批准号: 21503077)、中央高校基本科研业务费 (批准号: 2020MS147) 和河北省高等学校科学技术研究项目 (批准号: QN2018119) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: whj@hbu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: sunzli@ncepu.edu.cn

形貌及其势能分布. 基于其势能分布, 可进一步算出体系的 Henry 系数和等量吸附热, 并对吸附剂材料的吸附能力和吸附行为予以表征 [5]. 近年来, Steele 10-4-3 势能函数被广泛用于 Henry 系数和等量吸附热的相关计算 [6]. 此外, Maurer 等 [7] 通过固体 Hamaker 常数来构造吸附势, 并以此计算了低压范围内单组分气体的 Henry 系数. Jiang 等 [8] 采用 Monte-Carlo (MC) 模拟研究了具有不同拓扑结构的碳材料附近的  $N_2$  气体的 Henry 系数和等量吸附热. Do 等 [9] 采用巨正则 MC (GCMC) 模拟计算了碳纳米管附近 Ar 气体的 Henry 系数和等量吸附热, 并研究了二者在管内、外的区别. LeVan 等 [4,10,11] 采用 MC 模拟计算了不同受限空间中气体的 Henry 系数和等量吸附热, 并着重研究了受限空间尺寸的影响.

在以上的研究报道中, 大多以光滑基板或由光滑基板构成的孔隙为研究对象. 事实上, 固体材料的表层常会出现缺陷或杂质, 进而导致其表面附近的势能分布发生变化. 这将影响固体材料的吸附特征, 并使之呈现不同于光滑基板情况下的特征 [12]. 最近, Wongkoblap 等 [13] 和 Loi 等 [14] 计算了粗糙表面附近的气体的吸附等温线和等量吸附热. 研究表明, 与光滑基板模型相比, 粗糙基板模型的结果与实验结果符合得更好. 然而, 该工作仅研究了某些特定尺寸的粗糙表面对等量吸附热的影响, 粗糙表面的几何形貌的调制作用并未涉及. 鉴于 Henry 系数和等量吸附热在气体吸附中的重要性, 研究和阐明粗糙孔隙的几何形貌对二者的调制是十分必要的.

在气体混合物的分离和提纯过程中, 不同组分与固体材料间相互作用的差异起着关键的主导作用. 它不仅影响固体材料对不同气体组分的吸附能力, 还导致各组元间的吸附竞争, 即吸附选择性 [15]. 近年来, 除直接的实验测量外 [16–18], 不同学者已采用密度泛函理论 [19]、GCMC 模拟 [20–24]、分子动力学模拟 [25,26] 等理论方法对气体混合物在光滑孔隙中的吸附选择性进行了较为系统的研究. 然而, 关于粗糙孔隙中气体混合物的吸附选择性的研究却鲜有报道.

因此, 本文将构造几何波纹粗糙狭缝, 并在 Henry 范围内对孔隙中  $H_2$  的 Henry 系数、等量吸附热, 以及  $CO_2/H_2$  二元混合物气体在狭缝中的吸附选择性等问题进行计算. 同时, 将系统研究粗糙

狭缝的几何形貌、缝宽等因素对以上吸附特征的影响和调制作用.

## 2 模型与理论

### 2.1 粗糙狭缝中的气-固作用势

假设粗糙狭缝由两个相同的矩形波纹粗糙基板构成, 且每个粗糙基板均由光滑基板和等间距分布的凸起组成, 如图 1(a) 所示. 基板上的凸起沿  $x$  方向无限延伸, 沿  $y$  方向具有空间周期  $\lambda = w_1 + w_2$ , 且在  $z$  方向具有高度  $D = M\Delta$ . 其中,  $w_1$  为凸起宽度,  $w_2$  为相邻两凸起的间距,  $M$  为凸起中的原子层数,  $\Delta$  为层间距. 在以下计算中, 气体分子与固体原子间的相互作用由 Lennard-Jones (LJ) 势

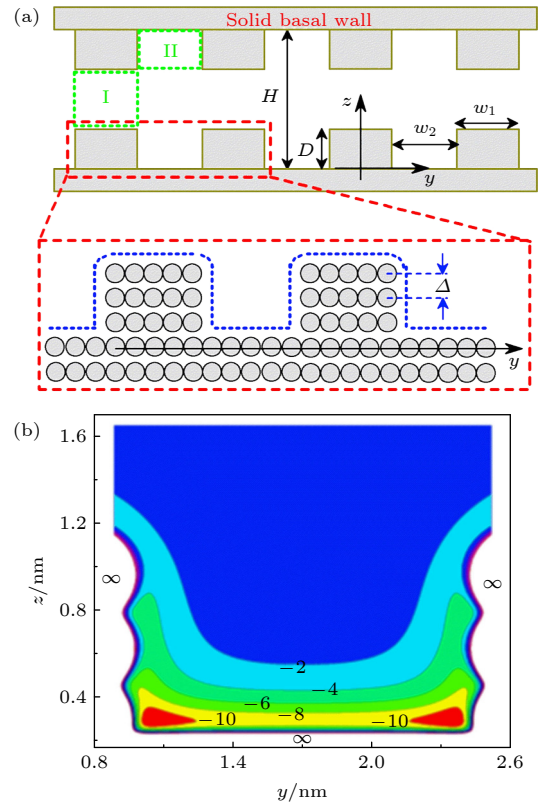


图 1 (a) 粗糙狭缝示意图, 绿色虚线包围的区域定义为狭缝中的 I 类和 II 类区域, 蓝色虚线表示气体分子可达空间的边界; (b) 单个粗糙基板附近的气体分子的外势分布为  $V_{\text{sub}}(y, z)$ . 计算中取  $w_1 = 1.36$  nm,  $w_2 = 2.04$  nm,  $M = 3$

Fig. 1. (a) Sketch of the rough slit pore. The regions surrounded by the green dash lines are type-I and type-II regions in the rough pore, while the blue dashed line stands for the boundary of the accessible volume of the gas molecular. (b) Profile of external potential  $V_{\text{sub}}(y, z)$  near a rough substrate with  $w_1 = 1.36$  nm,  $w_2 = 2.04$  nm and  $M = 3$ .

来描述:

$$u_{\text{gs}}(r) = 4\varepsilon_{\text{gs}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\text{gs}}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\text{gs}}}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

其中,  $r$  为粒子间距离,  $\varepsilon_{\text{gs}}$  和  $\sigma_{\text{gs}}$  分别为气-固作用的阱深和有效直径, 且二者满足 Lorentz-Berthelot 规则:  $\varepsilon_{\text{gs}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{gg}}\varepsilon_{\text{ss}}}$ ,  $\sigma_{\text{gs}} = \frac{1}{2}(\sigma_{\text{gg}} + \sigma_{\text{ss}})$ . (1) 式中  $\varepsilon_{\alpha\alpha}$  和  $\sigma_{\alpha\alpha}$  ( $\alpha = \text{g, s}$ ) 分别为组分  $\alpha$  中粒子间作用的阱深和直径. 根据叠加原理,  $\mathbf{r}$  处的第  $i$  个气体分子的外势  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$  可表示为该分子所受来自所有固体原子  $j$  的相互作用势之和:

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) = \sum_j u_{\text{gs}}(r_{ij}). \quad (2)$$

为方便起见,  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  通常表达为来自上、下两个基板的外势贡献之和. 由于图 1(a) 中体系的对称性,  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  应与  $y, z$  有关. 因此, 粗糙孔隙中的外势可写为

$$V_{\text{ext}}(y, z) = V_{\text{sub}}(y, z) + V_{\text{sub}}(y, H - z), \quad (3)$$

式中,  $V_{\text{sub}}(y, z)$  为单一粗糙基板的外势,  $H$  为缝宽. 进一步,  $V_{\text{sub}}(y, z)$  可分解为源自光滑基板和凸起的贡献之和:

$$V_{\text{sub}}(y, z) = V_{\text{St}}(z) + V_i(y, z), \quad (4)$$

式中, 光滑基板的贡献  $V_{\text{St}}(z)$  由 Steele 10-4-3 势给出 [6]:

$$V_{\text{St}}(z) = 2\pi\varepsilon_{\text{gs}}\rho_{\text{St}}\sigma_{\text{gs}}^2\Delta \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma_{\text{gs}}}{z} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma_{\text{gs}}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{\text{gs}}^4}{3\Delta(z + 0.61\Delta)^3} \right], \quad (5)$$

其中,  $\rho_{\text{St}}$  为固体原子密度. (4) 式中,  $V_i(y, z)$  表示来自基板上所有凸起的贡献. 为方便, 令  $V_{m,n}(y, z)$  表示第  $n$  个凸起上的第  $m$  层固体原子施于气体分子的外势. 由粗糙基板上各凸起的平移对称性可知,  $V_{m,n}(y, z)$  可通过对第 0 个凸起上的第  $m$  层固体原子施于气体分子的外势沿  $y$  方向进行平移来得出. 基于以上分析,  $V_i(y, z)$  可表示为

$$V_i(y, z) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{m=1}^M V_{m,0}(y + n\lambda, z), \quad (6)$$

其中,  $n$  和  $m$  为计数指标, 分别用于区分基板上的第  $n$  个凸起和凸起上的第  $m$  层固体原子.  $V_{m,0}(y, z)$  的解析结果及相关计算可见附录 A. 根据 (4) 式对  $V_{\text{sub}}(y, z)$  的定义, 下面首先对单一基板上相邻两个凸起之间的外势分布进行计算. 计算中取  $w_1 =$

1.36 nm,  $w_2 = 2.04$  nm,  $M = 3$ . 图 1(b) 中的计算结果表明,  $V_{\text{sub}}(y, z)$  在  $y$  方向呈非均匀分布, 且在凸起周围存在气体无法到达的耗尽层.

## 2.2 纵向 Henry 系数

在低压范围内, 气体在基板表面的吸附量极低. 与气-固原子间作用相比, 气体原子间相互作用可忽略. 在此情况下, 气体分子数密度在狭缝中符合 Boltzmann 分布:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_b \exp[-\beta V_{\text{ext}}(\mathbf{r})], \quad (7)$$

式中,  $\rho_b$  为体相密度,  $\beta = 1/(k_B T)$ , 且  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度. 此外, 气体还应满足 Henry 定律 [12], 即吸附相中剩余吸附量正比于气体体相密度:

$$\Gamma_{\text{ex}} = K_H \rho_b, \quad (8)$$

其中,  $K_H$  为内禀 Henry 系数, 具有体积的量纲.  $\Gamma_{\text{ex}}$  为狭缝中的剩余吸附量:

$$\Gamma_{\text{ex}} = \int_{\mathcal{V}_{\text{acc}}} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_b] d\mathbf{r}. \quad (9)$$

由于气体分子与固体原子间的体积排斥作用, 气体分子的质心所能到达的空间将受到限制. 因此, (9) 式中  $\mathcal{V}_{\text{acc}}$  表示气体分子质心所能到达的空间, 即可达空间. 鉴于图 1(a) 中各凸起沿  $x$  方向的无限延伸性, 本文定义了纵向 Henry 系数  $K_L$ , 并以此来量化纵向 ( $x$  方向) 单位长度内的剩余吸附量与体相密度的线性关系 [27], 即

$$K_L \equiv \frac{\Gamma_{\text{ex}}}{L_x \rho_b} = \frac{1}{L_x} \int_{\mathcal{V}_{\text{acc}}} \{\exp[-\beta V_{\text{ext}}(\mathbf{r})] - 1\} d\mathbf{r}, \quad (10)$$

其中,  $L_x$  为体系在  $x$  方向的尺度. 结合 (8) 式和 (10) 式可进一步写为

$$K_L = \frac{K_H}{L_x} = \int_{\mathcal{S}_{\text{acc}}} \{\exp[-\beta V_{\text{ext}}(y, z)] - 1\} dy dz, \quad (11)$$

其中,  $\mathcal{S}_{\text{acc}} = \mathcal{V}_{\text{acc}}/L_x$  为狭缝中的气体分子在  $y-z$  平面内的可达面积. 由此可见,  $K_L$  具有面积的量纲, 其物理意义为狭缝中气体的剩余吸附量在保持其纵向尺度不变的条件下转移至体相时, 在  $y-z$  平面内所占据的面积.

## 2.3 等量吸附热

在 Henry 范围内, 气体分子的等量吸附热为 [10]

$$q_{\text{st}}^0 = RT - N_A \frac{\int_{\mathcal{V}_{\text{acc}}} \{V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \exp[-\beta V_{\text{ext}}(\mathbf{r})]\} d\mathbf{r}}{\int_{\mathcal{V}_{\text{acc}}} \exp[-\beta V_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}}, \quad (12)$$

其中,  $R$  为气体常数,  $N_A$  为 Avogadro 常数. (12) 式中  $RT$  为理想气体的动能贡献. 不难发现, 当  $T \rightarrow \infty$  时, 气体分子的动能占绝对优势, 从而导致其等量吸附热  $q_{st}^0$  趋于极限值  $RT$ . 因此, 可达空间的体积  $\mathcal{V}_{acc}$  应满足如下条件 [28]:

$$\int_{\mathcal{V}_{acc}} V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (13)$$

结合图 1(b) 中  $V_{sub}(y, z)$  的算例结果, 本文假设基板表面附近存在厚度为  $\delta$  的耗尽层, 并以此来表征可达体积  $\mathcal{V}_{acc}$  的边界, 如图 1(a) 中凸起周围的蓝色虚线所示. 需要说明的是,  $\delta$  的数值需通过求解 (13) 式得出.

## 2.4 二元气体的吸附选择性

在多组分气体混合物的吸附中, 固体材料对不同组分具有不同的吸附能力, 进而表现出一定的吸附选择性. 若考虑由 A, B 两种组分组成的二元混合物气体, 其吸附选择性可定义为 [15]

$$S_{A/B} = \frac{\rho_p^{(A)} / \rho_b^{(A)}}{\rho_p^{(B)} / \rho_b^{(B)}}, \quad (14)$$

其中,  $\rho_b^{(\alpha)}$  ( $\alpha = A, B$ ) 和  $\rho_p^{(\alpha)}$  分别为组分  $\alpha$  的体相密度和其在孔隙中的平均密度.  $\rho_p^{(\alpha)}$  可由下式得出:

$$\rho_p^{(\alpha)} = \frac{1}{\mathcal{V}_{acc}^{(\alpha)}} \int_{\mathcal{V}_{acc}^{(\alpha)}} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (15)$$

式中  $\mathcal{V}_{acc}^{(\alpha)}$  和  $\rho_{\alpha}(\mathbf{r})$  分别为组分  $\alpha$  在孔隙中的可达体积和密度分布. 在 Henry 范围内, 各组分的密度分布同样满足 Boltzmann 分布:

$$\rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = \rho_b^{(\alpha)} \exp[-\beta V_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r})], \quad (16)$$

其中,  $V_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r})$  为组分  $\alpha$  的分子在孔隙中的外势. 结合 (9) 式和 (15) 式, 吸附相中组分  $\alpha$  的剩余吸附量可写为

$$\Gamma_{ex}^{(\alpha)} = (\rho_p^{(\alpha)} - \rho_b^{(\alpha)}) \mathcal{V}_{acc}^{(\alpha)}, \quad (17)$$

且  $\Gamma_{ex}^{(\alpha)}$  应满足  $\alpha$  组分的 Henry 定律, 即

$$\Gamma_{ex}^{(\alpha)} = K_H^{(\alpha)} \rho_b^{(\alpha)}, \quad (18)$$

结合 (14) 式, (17) 式和 (18) 式,  $S_{A/B}$  可进一步表示为

$$S_{A/B} = \frac{\mathcal{S}_{acc}^{(B)} \mathcal{S}_{acc}^{(A)} + K_L^{(A)}}{\mathcal{S}_{acc}^{(A)} \mathcal{S}_{acc}^{(B)} + K_L^{(B)}}, \quad (19)$$

$S_{A/B}$  的计算可见附录 B. (19) 式中,  $\mathcal{S}_{acc}^{(\alpha)} = \mathcal{V}_{acc}^{(\alpha)} / L_x$  为  $\alpha$  组分在  $y$ - $z$  平面内的可达面积, 其数值取决于

基板形貌以及  $\alpha$  组分在凸起周围的耗尽层厚度  $\delta_{\alpha}$ . 结合图 1(a) 不难得出, 在粗糙狭缝 (沿  $y$  轴) 的空间周期  $\lambda$  内,  $\alpha$  组分分子的可达面积为

$$\mathcal{S}_{acc}^{(\alpha)} = \lambda H - \pi \delta_{\alpha}^2 - 2Dw_1 - 2\delta_{\alpha}(\lambda + 2D - 2\delta_{\alpha}). \quad (20)$$

由 (19) 式可知, 在低压范围内, 气体混合物在孔隙中的吸附选择性可通过计算各组分的可达面积  $\mathcal{S}_{acc}^{(\alpha)}$  和纵向 Henry 系数  $K_L^{(\alpha)}$  来确定.

## 3 结果与讨论

为检验以上理论方法的有效性, 首先计算了光滑石墨基板附近的 Ne, Ar, Xe 等惰性气体的等量吸附热和 Henry 系数随温度的变化, 并与 MC 模拟结果 [28] 进行了对比. 计算结果如图 2 所示. 计算中, 石墨基板的外势由 Steele 10-4-3 势描述,

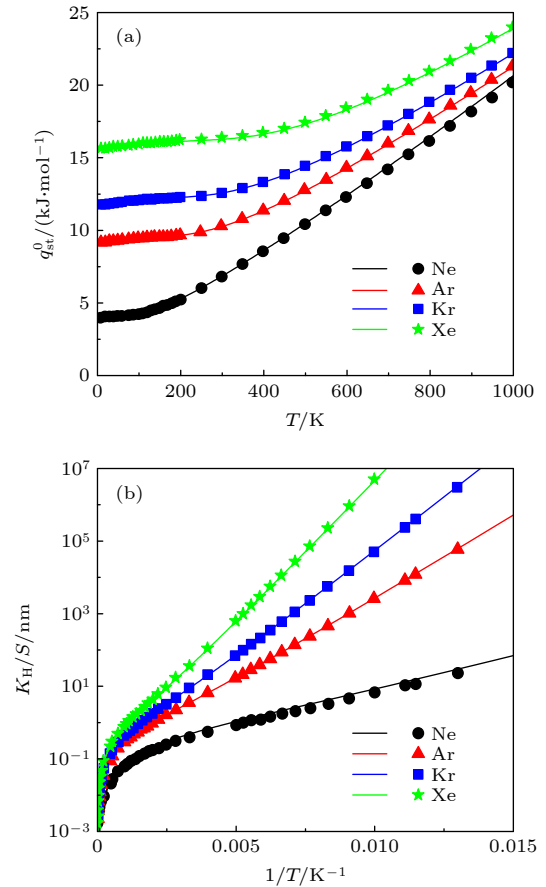


图 2 石墨表面上不同气体的 (a) 等量吸附热  $q_{st}^0$  和 (b) 内禀 Henry 系数  $K_H$ . 线: 本文结果; 符号: MC 模拟结果 [28]. 其中  $S$  为基板面积

Fig. 2. Isosteric heat of (a) adsorption  $q_{st}^0$  and (b) inherent Henry constant  $K_H$  of different gases on graphite surface. Lines: results of this work; symbols: results from MC simulations [28].  $S$  is the area of substrate.

并取碳原子直径为  $\sigma_{ss} = 0.34$  nm, 体密度为  $\rho_{st} = 114$  nm<sup>-3</sup>, 层间距  $\Delta = 0.3354$  nm. 气体分子间的相互作用由 LJ 势描述, 各种气体的 LJ 参数均取与 MC 模拟相同的数值, 具体可见表 1. 对比图 2 中的结果可见, 对于 Ne, Ar, Kr, Xe 等 4 种气体, 计算所得的等量吸附热  $q_{st}^0$  和内禀 Henry 系数  $K_H$  均与相应的 MC 模拟结果符合得极好. 进一步, 还计算了当  $T = 298.15$  K 时, 受限具有不同缝宽的石墨狭缝中的 He, H<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 等 6 种气体的  $q_{st}^0$ , 计算结果如图 3 所示. 图中对比结果表明, 计算所得  $q_{st}^0$ - $H$  曲线与 MC 模拟结果<sup>[10]</sup> 完全符合.

表 1 不同气体分子的 LJ 模型参数

Table 1. LJ model parameters of different gas molecular.

分子种类	$\sigma_{gg}/\text{nm}$	$\varepsilon_{gg}/k_B/\text{K}$	$\sigma_{gs}/\text{nm}$	$\varepsilon_{gs}/k_B/\text{K}$	文献
He	0.2560	10.21	0.2980	16.90	[29]
Ne	0.2780	34.90	0.3080	31.26	[30]
Ar	0.3405	119.80	0.3393	57.92	[30]
Kr	0.3685	164.40	0.3533	67.85	[30]
Xe	0.4100	221.00	0.3740	78.66	[30]
H <sub>2</sub>	0.2830	59.70	0.3105	40.87	[31]
N <sub>2</sub>	0.3575	94.45	0.3494	53.22	[32]
CH <sub>4</sub>	0.3820	148.20	0.3600	64.40	[33]
CO <sub>2</sub>	0.3454	235.90	0.3430	81.50	[32]

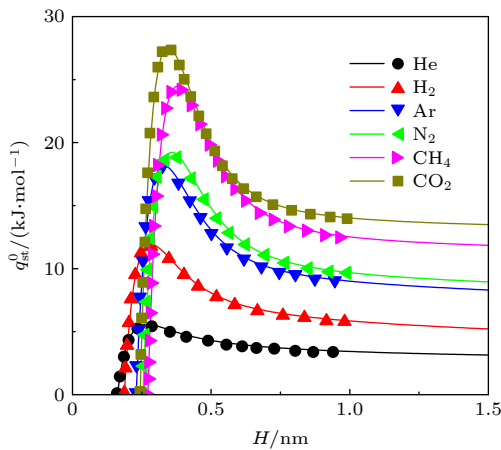


图 3  $T = 298.15$  K 时, 光滑石墨狭缝中不同气体的  $q_{st}^0$  随缝宽  $H$  的变化. 线: 本文结果; 符号: MC 模拟结果<sup>[10]</sup>  
 Fig. 3. Dependence of  $q_{st}^0$  on pore width  $H$  for different gases in smooth graphite slit pore at  $T = 298.15$  K. Lines: results of this work; symbols: results from MC simulations<sup>[10]</sup>.

为了理解粗糙表面对气体的 Henry 系数、等量吸附热和吸附选择性的影响, 以下将进一步在

Henry 范围内计算矩形波纹粗糙狭缝中气体的  $K_L$ ,  $q_{st}^0$  和  $S_{A/B}$ , 并研究粗糙狭缝的几何形貌对以上特征的影响. 需要说明的是, 关于  $K_L$  和  $q_{st}^0$  的计算均以 H<sub>2</sub> 作为吸附质, 而在  $S_{A/B}$  的计算中, 则以 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 二元混合物为研究对象. 此外, 以下所有计算均取  $T = 298.15$  K.

### 3.1 凸起高度 $D$ 对 $K_L$ 和 $q_{st}^0$ 的影响

在光滑狭缝中, 吸附相中气体的 Henry 系数和  $q_{st}^0$  与温度、气体种类以及气体分子与基板之间的相互作用强度有关. 然而, 对粗糙狭缝中的气体而言, 除以上因素外, 粗糙狭缝的几何形貌也会对气体的 Henry 系数和  $q_{st}^0$  产生显著的影响. 因此, 在  $w_1 = 1.36$  nm, 且  $w_2$  取不同值的情况下, 分别计算了凸起高度  $D$  对 H<sub>2</sub> 气体的  $K_L$  和  $q_{st}^0$  的影响, 计算结果如图 4 所示.

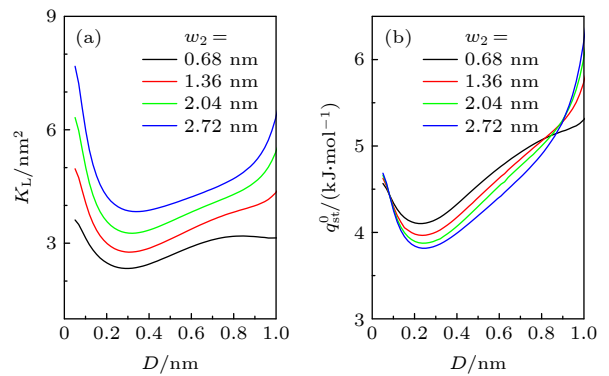


图 4 在  $w_1 = 1.36$  nm 和  $H = 3.0$  nm 情况下, 凸起高度  $D$  对粗糙狭缝中 H<sub>2</sub> 的  $K_L$  和  $q_{st}^0$  的影响  
 Fig. 4. Effect of  $D$  on  $K_L$  and  $q_{st}^0$  of H<sub>2</sub> in rough slit pore in the case of  $w_1 = 1.36$  nm and  $H = 3.0$  nm.

图 4(a) 中的结果表明, H<sub>2</sub> 的  $K_L$ - $D$  曲线在整体上呈现先降后升的趋势. 这可由以下竞争机制予以理解. 一方面, 较高的凸起可提供更强的吸附势, 进而增强气体的吸附. 另一方面, (20) 式表明, 对于给定的基板间距  $H$ ,  $D$  的变大将增加凸起在孔隙中所占的空间, 并压制气体分子的可达空间, 进而不利于气体的吸附. 当  $D$  较小时, 新增固体原子所引起的吸附增量不足以弥补可达空间变小所导致的吸附量减少. 此时, 后者在竞争中占优势. 相反, 当  $D$  足够大时, 前者将占据优势. 对比各曲线不难发现, H<sub>2</sub> 的  $K_L$  的数值随  $w_2$  的增大呈变大趋势,  $w_2$  变大所引起的可达空间增加是其诱因之一. 除此之外, 任一凸起的吸附势范围都会与相邻凸起周围的

耗尽层在 II 类区域 (如图 1(a) 示) 内发生重叠. 随着  $w_2$  的变大, 凸起吸附势中更大的强势范围将由耗尽区域移入可达空间的 II 类区域, 进而有益于气体在孔隙中的吸附.

给定体系的温度,  $q_{st}^0$  中动能的贡献应是常量, 而凸起对  $q_{st}^0$  的影响仅来自于势能部分. 为理解凸起对  $q_{st}^0$  的影响, 图 4(b) 中给出了  $H_2$  在不同情况下的  $q_{st}^0$ - $D$  曲线. 可以看出, 当  $D$  较小时, 凸起的升高将削弱气体分子的平均势能. 相反, 当  $D$  足够大时, 凸起的升高将增强其平均势能. 原因在于当  $D$  较小时, 新增固体原子的吸附势范围大部分与光滑基板的耗尽区域重叠, 从而未能对气体分子的平均势能产生贡献. 然而, 当  $D$  大于耗尽层厚度时, 新增固体原子的吸附势的主要部分已脱离光滑基板的耗尽区域的影响, 从而导致平均势能的升高. 此外, 凸起的进一步升高导致该凸起的吸附势中更大的弱势范围与对面基板的耗尽区域发生重叠. 此时, 能够在 I 类区域中得以保留的仅是吸附势中的强势部分, 这终将引起气体在其可达空间内的平均势能的升高.

### 3.2 凸起宽度 $w_1$ 对 $K_L$ 和 $q_{st}^0$ 的影响

图 5(a) 给出  $w_1$  对  $H_2$  的  $K_L$  的影响. 图中结果显示, 气体的  $K_L$  随  $w_1$  的变大而单调增加. 事实上,  $w_1$  的增大不仅可增强同一基板上相邻两凸起之间的 II 类区域内的势能, 还可增强两基板上相对凸起之间的 I 类区域内的势能. 这与 Kirkwood 叠加原理 [34,35] 是一致的. 根据 Kirkwood 叠加原理, 粗糙狭缝中的性质可视为缝宽分别为  $H$  和  $H - 2D$  的两个光滑狭缝中相应性质的权重平均. 随着凸起

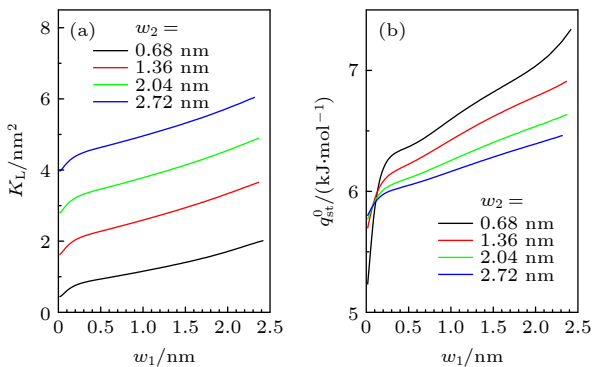


图 5 在  $D = 0.34$  nm 和  $H = 1.5$  nm 情况下, 凸起宽度  $w_1$  对粗糙狭缝中  $H_2$  的  $K_L$  和  $q_{st}^0$  的影响

Fig. 5. Effect of  $w_1$  on  $K_L$  and  $q_{st}^0$  of  $H_2$  in rough slit pore in the case of  $D = 0.34$  nm and  $H = 1.5$  nm.

宽度  $w_1$  的变大, 缝宽为  $H - 2D$  的狭缝所占的权重随之变大. 这相当于减小粗糙狭缝的有效缝宽, 进而增强狭缝的吸附能力. 此外, 图 5(a) 中结果还表明, 当  $w_1$  较小时,  $K_L$ - $w_1$  曲线斜率较大, 这说明较窄的凸起对  $K_L$  的调制作用更加显著.

图 5(b) 给出  $H_2$  的  $q_{st}^0$  随  $w_1$  的变化. 结合以上关于  $w_1$  对  $K_L$  的调控机制, 不难理解图中  $q_{st}^0$  随  $w_1$  呈现增加趋势. 然而, 对比图 5(b) 中的各曲线可知,  $q_{st}^0$  随  $w_2$  的增加而变小. 尽管  $w_2$  的变大可减小凸起的吸附势与相邻凸起耗尽区域的重叠范围, 但同时也增大了气体分子在狭缝中的可达空间. 这将削弱气体分子的平均势能, 并导致  $q_{st}^0$  变小.

### 3.3 凸起间距 $w_2$ 对 $K_L$ 和 $q_{st}^0$ 的影响

为全面理解凸起对孔隙中气体的影响, 图 6 给出了在  $H = 1.5$  nm,  $D = 0.34$  nm 的情况下,  $H_2$  的  $K_L$  和  $q_{st}^0$  随凸起间距  $w_2$  的变化. 图 6(a) 中的结果表明, 当  $w_1$  取不同值时,  $K_L$  随  $w_2$  的变大均呈增加趋势. 这与图 4(a) 和图 5(a) 中的结果是一致的. 图 6(b) 给出了当  $w_1$  取不同值时,  $w_2$  对  $q_{st}^0$  的调制结果. 图中结果表明,  $q_{st}^0$  随  $w_2$  的增大呈先升后降的变化趋势. 该变化趋势是相邻凸起的吸附势在 II 类区域内叠加程度发生变化所致. 当  $w_2$  较小时, 增大  $w_2$  使得凸起吸附势的强势范围从耗尽区域移入可达空间, 并在 II 类区域内叠加, 从而增强气体分子在可达空间中的平均势能. 当吸附势的极小由耗尽区域移入可达空间时,  $q_{st}^0$  将达到峰值. 然而, 进一步增大  $w_2$  会使得更大的弱势范围从耗尽区域移入可达空间, 从而削弱了可达空间内的平均势能. 此外, 气体分子在狭缝中的可达空间随  $w_2$  的增加而

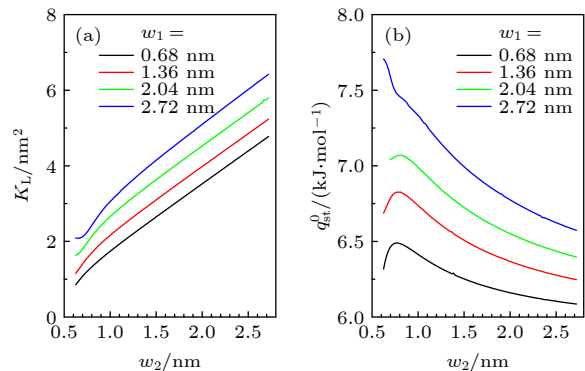


图 6 在  $D = 0.34$  nm 和  $H = 1.5$  nm 情况下, 凸起间距  $w_2$  对粗糙狭缝中  $H_2$  的  $K_L$  和  $q_{st}^0$  的影响

Fig. 6. Effect of  $w_2$  on  $K_L$  and  $q_{st}^0$  of  $H_2$  in rough slit pore in the case of  $D = 0.34$  nm and  $H = 1.5$  nm.

变大, 这同样不利于可达空间内平均势能的增加. 然而,  $w_1$  的变大会抑制  $q_{st}^0$  随  $w_2$  的上升. 当  $w_1$  足够大时,  $q_{st}^0$  随  $w_2$  的增大呈单调下降趋势.

### 3.4 基板间距 $H$ 对 $K_L$ 和 $q_{st}^0$ 的影响

除凸起的几何形貌外, 基板间距  $H$  也可调制狭缝中的外势分布, 进而影响气体的  $K_L$  和  $q_{st}^0$ . 为此, 本文在  $w_1 = w_2 = 1.36$  nm, 且凸起高度分别取  $D = 0, 0.34, 0.68, 1.02$  nm 的情况下, 计算了  $H_2$  的  $K_L$  和  $q_{st}^0$  随基板间距  $H$  的变化情况, 相关结果如图 7 所示.

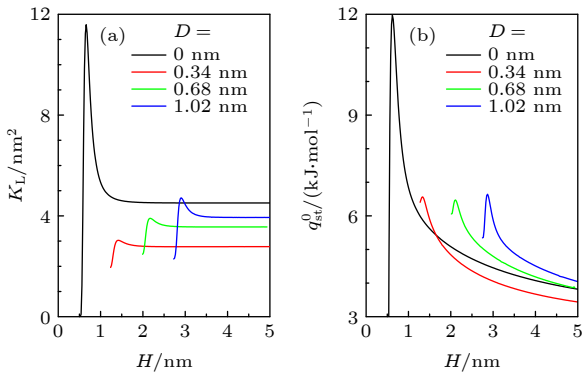


图 7 在  $w_1 = w_2 = 1.36$  nm 的情况下, 基板间距  $H$  对粗糙狭缝中  $H_2$  的  $K_L$  和  $q_{st}^0$  的影响  
Fig. 7. Effect of  $H$  on  $K_L$  and  $q_{st}^0$  of  $H_2$  in rough slit pore in the case of  $w_1 = w_2 = 1.36$  nm.

图 7(a) 给出  $K_L$  随  $H$  的变化曲线. 显然, 粗糙狭缝的  $K_L$ - $H$  曲线与光滑狭缝情况均呈先升后降的变化趋势. 当  $H$  较小时, 两基板间的 I-类区域因可达空间太小而无法容纳气体分子. 当缝宽增至  $H - 2(D + \sigma_{sf})$  时, I-类区域内开始吸附气体. 随着  $H$  的变大, 吸附量将进一步增加并达到峰值. 不难理解, 该峰值应是由两基板吸附势的强势范围在 I-类区域内的重叠所致. 继续增大  $H$ , 两基板吸附势的强势范围开始在 I-类区域内分离. 当  $H$  增至足够大时, 两基板解耦, 并不再有关联. 此时, 狭缝变成两个孤立的粗糙基板, 且其吸附量趋于定值. 图 7(a) 还表明, 粗糙狭缝的  $K_L$  小于光滑狭缝中的  $K_L$ . 这是由于基板上的凸起及其周围的耗尽区域减小了气体分子的可达空间, 从而削弱了狭缝内总的吸附量. 但是, 随着凸起高度  $D$  的变大, 狭缝的吸附能力将得以加强, 正如图 7(a) 所示.

图 7(b) 中的结果显示, 在由粗糙基板构成的狭缝中, 基板上的凸起同样对气体的  $q_{st}^0$ - $H$  曲线产

生明显的调制作用. 显然, 每一条  $q_{st}^0$ - $H$  曲线均呈现峰值, 且  $q_{st}^0$  的峰值位置与图 7(a) 中  $K_L$  的峰值位置一致. 这同样与两基板吸附势的主体部分在 I-类区域内的重叠程度有关. 此外, 对比不同  $D$  值情况下的  $q_{st}^0$ - $H$  曲线可知, 在相同缝宽的情况下, 气体的  $q_{st}^0$  随  $D$  的变大而升高. 这是由于随着凸起的升高, 其吸附势中更大的弱势范围由 I-类区域内的可达空间移入耗尽区域, 从而导致可达空间内平均势能的增加.

### 3.5 基板的几何形貌对 $S_{CO_2/H_2}$ 的影响

以上计算结果表明, 粗糙狭缝的几何形貌可对气体的  $K_L$  和  $q_{st}^0$  产生显著的调制作用. 为更加全面地理解粗糙基板对气体吸附的影响, 下面进一步计算受限于粗糙狭缝中的  $CO_2/H_2$  二元混合物的吸附选择性, 即  $S_{CO_2/H_2}$ . 其中, 基板形貌对  $S_{CO_2/H_2}$  的影响如图 8 所示. 图中结果显示,  $S_{CO_2/H_2}$  始终大于 1. 事实上,  $CO_2$  的吸附优势可归因于  $CO_2$  分子与固体原子的作用强度几乎是  $H_2$  分子与固体原子的作用强度的两倍, 如表 1 所列. 即便如此, 粗糙基板的不同的几何特征仍可以不同的方式调制  $S_{CO_2/H_2}$  的大小.

由 (19) 式可知, 不同组分在粗糙狭缝中的吸附竞争取决于  $K_L^{(\alpha)}$  和  $S_{acc}^{(\alpha)}$  两个因素.  $K_L^{(\alpha)}$  体现了狭缝对不同分子的吸附亲和力,  $S_{acc}^{(\alpha)}$  则体现了狭缝中可达空间对不同分子的相容性. 其中, 前者起决定性作用, 而后者起调制作用. 从热力学角度看, 吸附选择性还可通过对比不同组分的  $q_{st}^0$  的相对大小予以分析. 即吸附过程中的放热可降低体系的巨势, 故  $q_{st}^0$  较大的组分在吸附竞争中更具优势. 图 3 中的计算结果表明, 在相同的限制条件下,  $CO_2$  的  $q_{st}^0$  远大于  $H_2$  的  $q_{st}^0$ , 因此  $CO_2$  在其与  $H_2$  的吸附竞争中占有相对优势.

首先, 在  $w_1 = 1.36$  nm,  $H = 3.0$  nm, 且  $w_2$  取不同值时, 计算了  $S_{CO_2/H_2}$  随凸起高度  $D$  的变化. 图 8(a) 中的结果显示, 各  $S_{CO_2/H_2}$ - $D$  曲线均呈现先降后升的变化趋势. 随着  $D$  的进一步增大,  $S_{CO_2/H_2}$  的上升将趋于减缓. 以上变化趋势是由两种气体在 I-类区域内的相容性不同所致. 当  $D$  较小时, I-类区域内的可达空间中只能容纳  $H_2$  分子, 而不能容纳  $CO_2$  分子. 此时,  $D$  的变大加剧了  $H_2$  的吸附, 并导致  $S_{CO_2/H_2}$  的减小. 然而, 当 I-类区域内的可达

空间增至可容纳 CO<sub>2</sub> 时,  $D$  的进一步变大将加强 CO<sub>2</sub> 的竞争吸附优势, 因为 CO<sub>2</sub> 与固体原子的相互作用强度更大. 图 8(a) 中结果还表明, 随着  $w_2$  的变大, 凸起对吸附选择性的影响被削弱.

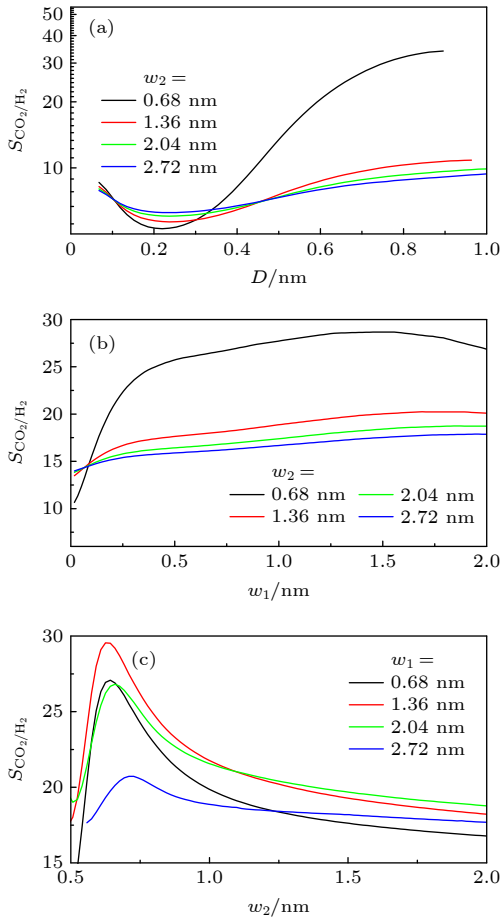


图 8 不同条件下, 基板几何形貌对吸附选择性  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  的影响 (a)  $w_1 = 1.36$  nm,  $H = 3.0$  nm 时,  $D$  对  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  的影响; (b)  $D = 0.34$  nm,  $H = 1.5$  nm 时,  $w_1$  对  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  的影响; (c)  $D = 0.34$  nm,  $H = 1.5$  nm 时,  $w_2$  对  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  的影响

Fig. 8. Effect of geometric morphology on the selectivity  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  in rough slit pore: (a) Effect of  $D$  on  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  with  $w_1 = 1.36$  nm and  $H = 3.0$  nm; (b) effect of  $w_1$  on  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  with  $D = 0.34$  nm and  $H = 1.5$  nm; (c) effect of  $w_2$  on  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  with  $D = 0.34$  nm and  $H = 1.5$  nm.

图 8(b) 给出在  $D = 0.34$  nm,  $H = 1.5$  nm, 且  $w_2$  取不同值时,  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  随凸起宽度  $w_1$  的变化. 计算结果表明,  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  随  $w_1$  呈先升后降的变化趋势, 且  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  的升、降幅度均随  $w_2$  的变大而变弱. 根据 Kirkwood 叠加原理,  $w_1$  的变大导致宽度为  $H - 2D$  的光滑狭缝所占的权重变大, 从而增强了狭缝的吸附能力. 其中, 狭缝对 CO<sub>2</sub> 的吸附增强应更显著. 但是, 当  $w_1$  足够大时,  $w_1$  的变大将增强狭

缝对 H<sub>2</sub> 的吸附, 进而导致  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  的减小. 这是由狭缝中气体的混合熵增加所决定的. 此外, 随着  $w_2$  的变大, 宽度为  $H$  的光滑狭缝所占的权重增加, 导致上述的调控机制被削弱.

图 8(c) 给出在  $D = 0.34$  nm,  $H = 1.5$  nm, 且  $w_1$  取不同值时,  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  随凸起间距  $w_2$  的变化. 显然, 当  $w_2$  较小时,  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  随  $w_2$  的增大而变大. 事实上, 若  $w_2$  很小, 相邻两凸起之间 II-类区域内的可达空间因无法容纳 CO<sub>2</sub> 分子而被 H<sub>2</sub> 分子占据. 此时  $w_2$  的变大使得 CO<sub>2</sub> 分子进入 II-类区域的概率变大, 从而导致  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  变大. 然而, 随着  $w_2$  的进一步变大, 狭缝中 II-类区域内的平均势能被削弱, 进而使得  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  随  $w_2$  的增大而减小.

### 3.6 基板间距 $H$ 对 $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$ 的影响

除粗糙基板的几何形貌外, 两基板的间距  $H$  也会对  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  产生一定的影响. 本文在  $w_1 = w_2 = 1.36$  nm, 且凸起高度  $D$  取不同值的情况下, 计算了基板间距  $H$  对  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  的影响. 计算结果如图 9 所示.

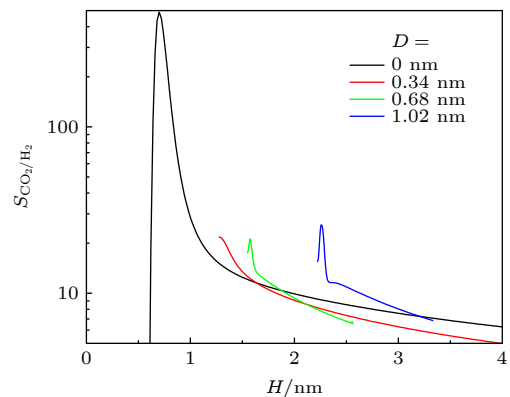


图 9  $w_1 = w_2 = 1.36$  nm 的情况下, 基板间距  $H$  对  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  的影响

Fig. 9. Effect of  $H$  on selectivity  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixture confined in rough slit pore with  $w_1 = w_2 = 1.36$  nm.

图 9 中的结果表明, 光滑狭缝的  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$ - $H$  曲线呈先升后降的变化趋势, 且下降趋势随  $H$  的变大而逐渐变缓. 曲线中峰值可归因于不同类型的分子在狭缝中可达空间内的相容性的区别. 同样, 粗糙狭缝中 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 在 I-类区域内可达空间中的相容性的差异也将导致其  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$ - $H$  曲线呈现明显的峰值. 相比之下, 粗糙基板中的  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  随  $H$  的衰减更加显著. 而且, 当  $H$  足够大时, 粗糙基板中的

$S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  明显小于光滑狭缝中的  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$ . 这说明在较宽的狭缝中, 粗糙基板上的凸起可压制  $\text{CO}_2$  在竞争吸附中的优势.

### 3.7 三角形和半圆形凸起对吸附性质的影响

在以上的计算中, 粗糙表面均被模化为矩形波纹形状. 计算结果表明, 粗糙表面的几何形貌可在

很大程度上影响和调制其附近气体的吸附性质. 然而, 实际固体材料的粗糙表面可能具有不同的几何形貌, 进而导致其对吸附性质的影响发生变化. 因此, 为了更为全面地理解粗糙表面附近的气体吸附, 下面分别计算并研究具有如下两种不同形状凸起的粗糙狭缝对气体吸附性质的影响: 1) 底宽为  $w_1$ , 高为  $D$  等腰三角形凸起; 2) 半径为  $R$  的半圆形凸起. 计算结果如图 10 所示.

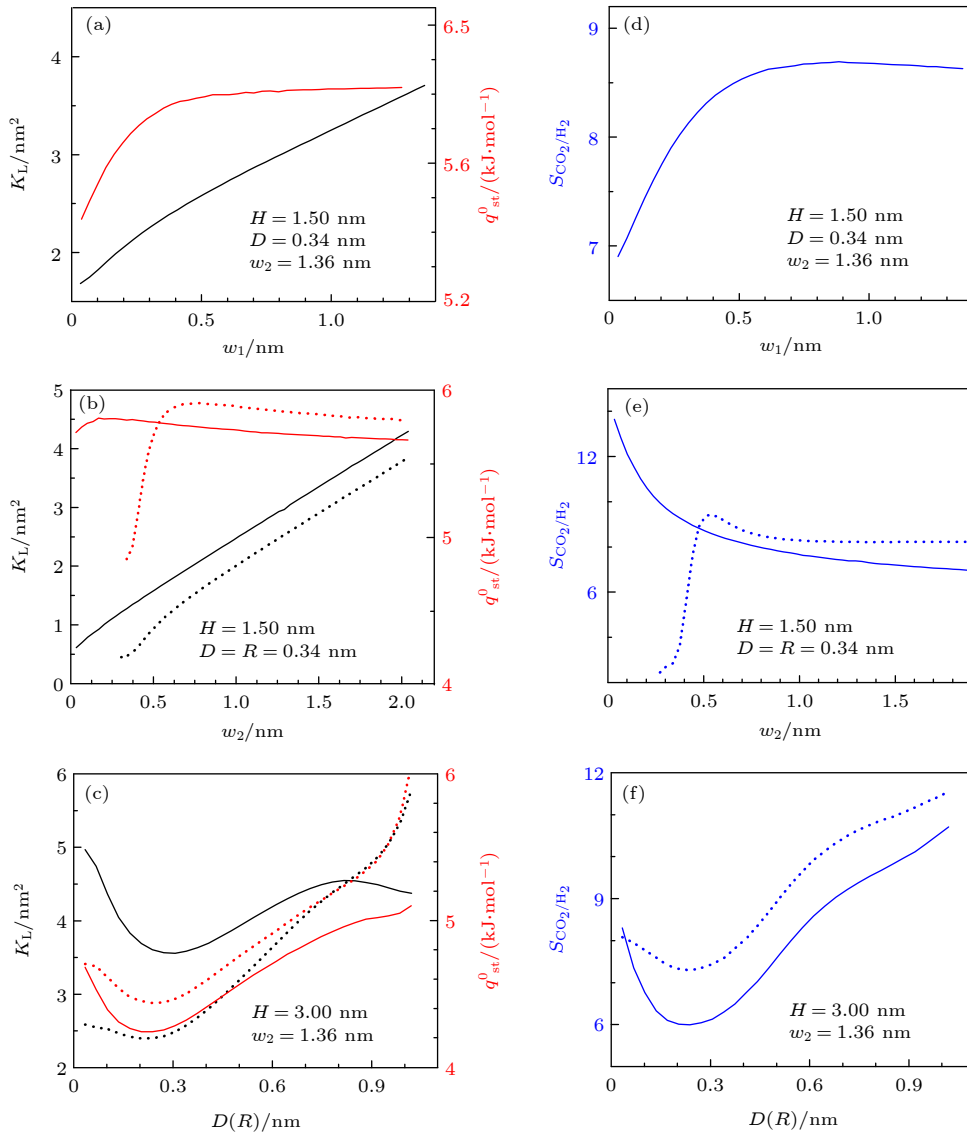


图 10 (a)–(c) 三角形和半圆形凸起对狭缝中  $\text{H}_2$  的  $K_L$  和  $q_{\text{st}}^0$  的影响. 图中, 黑线和红线分别为  $K_L$  和  $q_{\text{st}}^0$  的结果, 实线和虚线分别为三角形凸起和半圆形凸起情况下的结果. (d)–(f) 三角形和半圆形凸起对  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  的影响. 图中, 实线和虚线分别为三角形凸起和半圆形凸起情况下的结果. 需要说明的是, 在图 (b) 和图 (e) 中, 三角形凸起取  $w_1 = 0.68 \text{ nm}$ , 而在图 (c) 和图 (f) 中, 三角形凸起取  $w_1 = 1.36 \text{ nm}$

Fig. 10. (a)–(c) Effect of geometry on  $K_L$  and  $q_{\text{st}}^0$  of  $\text{H}_2$  in rough slit pore with triangular and semicircular corrugated substrates. In these figures, black lines and red lines correspond to results for  $K_L$  and  $q_{\text{st}}^0$ , respectively. In addition, solid and dashed lines stand for results of triangular and semicircular condition, respectively. (d)–(f) Effect of geometry on selectivity  $S_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$  of  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  mixture in rough slit pore with triangular and semicircular corrugated substrates. In these figures, solid and dashed lines stand for results of triangular and semicircular condition, respectively. It should be noted that in panels (b) and (e),  $w_1 = 0.68 \text{ nm}$  is set for the triangular corrugated substrate, while in panels (c) and (f), it is set as  $w_1 = 1.36 \text{ nm}$ .

图 10(a) 给出了  $H = 1.50$  nm,  $D = 0.34$  nm 和  $w_2 = 1.36$  nm 的情况下, 具有三角形凸起的狭缝中  $H_2$  的  $K_L$  和  $q_{st}^0$  随  $w_1$  的变化. 图中结果表明, 对于给定的  $H, D, w_2$ , 体系的  $K_L$  和  $q_{st}^0$  均随  $w_1$  的变大呈增大趋势. 这与图 5 中矩形凸起狭缝中结果的变化趋势一致. 然而, 与图 5 中同条件下的结果相比, 三角形凸起狭缝的  $K_L$  比矩形凸起狭缝的  $K_L$  更大, 但  $q_{st}^0$  比矩形凸起狭缝的  $q_{st}^0$  更小. 事实上, 这可由以下竞争机制予以理解: 在给定  $H, D, w_2$  时, 三角形凸起狭缝中的气体分子比其在矩形凸起狭缝中具有更大的可达空间, 这有利于气体分子的吸附; 另一方面, 与矩形凸起相比, 三角形凸起提供的吸附势相对较弱, 进而不利于气体分子的吸附. 前者的优势地位导致三角形凸起狭缝的  $K_L$  大于矩形凸起狭缝中的结果. 同时, 三角形凸起狭缝中较大的可达空间和较弱的吸附势协同导致其中气体分子的平均势能小于同等条件下矩形凸起狭缝的结果.

图 10(b) 为  $H = 1.50$  nm 和  $D = R = 0.34$  nm 的情况下, 三角形和半圆形凸起狭缝中  $H_2$  的  $K_L$  和  $q_{st}^0$  随  $w_2$  的变化. 其中三角形凸起取  $w_1 = 0.68$  nm. 图 10(b) 与图 6 中相同条件下结果的对比表明,  $K_L$  和  $q_{st}^0$  曲线随  $w_2$  的变化趋势均与矩形凸起狭缝的趋势一致. 但是, 三角形和半圆形凸起狭缝的  $K_L$  均大于矩形凸起狭缝在同条件下的值, 而  $q_{st}^0$  小于矩形凸起时的值. 这同样可由上述竞争机制来理解. 此外, 三角形和半圆形凸起狭缝之间的结果对比表明, 前者的  $K_L$  比后者大, 而  $q_{st}^0$  却比后者小, 原因在于当  $D = R$  且  $w_1 = 2R$  时, 与半圆形凸起狭缝相比, 三角形凸起狭缝具有更大的可达空间和较弱的吸附势. 需要说明的是, 当  $w_2$  较小时, 三角形凸起狭缝的  $q_{st}^0$  大于半圆形凸起狭缝的  $q_{st}^0$ . 这是由于在半圆形凸起狭缝中, 相邻两凸起间的吸附势中有更大范围的强势部分与耗尽区域重合, 进而削弱了气体分子的平均势能.

图 10(c) 所示为  $H = 3.00$  nm 和  $w_2 = 1.36$  nm 的情况下, 三角形和半圆形凸起狭缝中  $H_2$  的  $K_L$  和  $q_{st}^0$  随凸起高度的变化. 其中, 三角形凸起取  $w_1 = 1.36$  nm. 显然, 图 10(c) 中三角形凸起狭缝的结果与图 4 中的矩形凸起狭缝的结果具有相同的变化趋势. 但是, 其  $K_L$  大于矩形凸起狭缝在同条件下的值, 且其  $q_{st}^0$  小于矩形凸起狭缝在同条件下的值. 由于半圆形凸起的底部宽度随其半径而变化, 故图 10(c) 中三角形和半圆形凸起狭缝之间的结

果不具可比性. 然而, 半圆形凸起狭缝的结果表明, 其  $K_L$  和  $q_{st}^0$  随凸起高度的变化趋势与矩形凸起狭缝的情况一致.

图 10(d)—(f) 为不同的条件下三角形和半圆形凸起狭缝中  $CO_2/H_2$  二元混合物的吸附选择性. 计算中, 图 10(d) 和图 10(a), 图 10(e) 和图 10(b), 图 10(f) 和图 10(c) 分别采用了相同的凸起几何参数. 从图 8 可以看出,  $CO_2$  与固体之间较强的作用强度使得其在与  $H_2$  的吸附竞争中占据优势. 相比于矩形凸起狭缝, 三角形和半圆形凸起对气体分子的吸附势相对较弱. 由此不难理解图 10(d)—(f) 中体系的  $S_{CO_2/H_2}$  小于矩形凸起狭缝在同条件下的结果. 此外, 图 10(e) 中三角形凸起和半圆形凸起情况之间的结果对比还表明, 当  $D = R$  且  $w_1 = 2R$  时, 在三角形凸起狭缝中的  $S_{CO_2/H_2}$  小于半圆形凸起狭缝中的  $S_{CO_2/H_2}$ . 这是由于与半圆形凸起狭缝相比, 三角形凸起狭缝中的吸附势更弱, 从而削弱了  $CO_2$  在狭缝中的吸附优势.

## 4 结 论

为研究粗糙孔隙中气体的吸附特征, 本文采用矩形波纹粗糙基板构造粗糙狭缝模型, 计算了狭缝中的外势分布. 基于该模型, 在 Henry 范围内研究了粗糙基板上凸起的几何形貌对  $H_2$  的纵向 Henry 系数、等量吸附热等性质的影响和调制作用. 研究表明, 粗糙基板上凸起的高度、宽度、间距以及两基板间距等几何因素均可对上述性质产生显著的影响和调制作用. 其中, 各凸起的吸附势在气体分子可达空间内的关联起着重要的调制作用. 进一步在 Henry 范围内计算了  $CO_2/H_2$  二元混合物气体在粗糙狭缝中的吸附选择性. 研究表明, 吸附选择性与各组分在孔隙中的可达空间和纵向 Henry 系数均有关系. 研究表明, 粗糙基板上凸起的几何形貌和基板间距均可显著地调制  $CO_2/H_2$  混合物的吸附选择性. 此外, 为了更全面地理解凸起的几何形状对气体吸附性质的影响, 还进一步计算并研究了具有三角形和半圆形凸起的粗糙狭缝中气体的 Henry 系数、等量吸附热和吸附选择性. 以上研究结果有望为功能材料的设计与表征提供有益线索, 并可为碳封存、储氢等领域的实验研究提供可靠的理论依据.

## 附录A 关于 $V_{m,0}(y, z)$ 的计算

下面计算粗糙基板上第 0 个凸起中的第  $m$  层固体原子施于气体分子的外势  $V_{m,0}(y, z)$ . 如正文中所述, 气体分子和固体原子之间的相互作用由 LJ 势来描述. 因此,  $V_{m,0}(y, z)$  可分解为吸引部分和排斥部分的贡献, 即

$$V_{m,0}(y, z) = V_{m,0}^{\text{att}}(y, z) + V_{m,0}^{\text{rep}}(y, z). \quad (\text{A1})$$

首先, 计算吸引部分  $u_{\text{gs}}^{\text{att}}(r) = -4\varepsilon_{\text{gs}}(\sigma_{\text{gs}}/r)^6$  的贡献. 为便于计算, 定义相对坐标:

$$y_{m,0}^{\pm} = \pm \frac{w_1}{2} - y, \quad z_m = z_{s,m} - z, \quad (\text{A2})$$

其中,  $z_{s,m} = m\Delta$  为第  $m$  层固体原子的  $z$  坐标. 基于此, 气体分子与第 0 个凸起中第  $m$  层固体原子之间的吸引作用的贡献可通过对该层内所有固体原子的积分来得出

$$V_{m,0}^{\text{att}}(y, z) = -4\varepsilon_{\text{gs}}\rho_s\sigma_{\text{gs}}^6 \int_{y_{m,0}^-}^{y_{m,0}^+} dy' \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \frac{1}{(x'^2 + y'^2 + z_m^2)^3}, \quad (\text{A3})$$

这里,  $\rho_s$  为每层中固体原子的面密度. 本文在计算中取  $\rho_s = 38.2 \text{ nm}^{-2}$ . 利用已知结果

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' \frac{1}{(x'^2 + \alpha^2 + \beta^2)^3} = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{(\alpha^2 + \beta^2)^{5/2}}, \quad (\text{A4})$$

可得

$$V_{m,0}^{\text{att}}(y, z) = -2\pi\varepsilon_{\text{gs}}\rho_s\sigma_{\text{gs}}^6 \int_{y_{m,0}^-}^{y_{m,0}^+} dy' \frac{3/4}{(y'^2 + z_m^2)^{5/2}}. \quad (\text{A5})$$

计算 (A5) 式中的积分, 并进一步记作辅助函数  $\Phi_6(y, z)$ :

$$\begin{aligned} \Phi_6(y, z) &= \frac{3}{4} \int dy \frac{1}{(y^2 + z_m^2)^{5/2}} \\ &= \frac{y}{\sqrt{y^2 + z_m^2}} \left[ \frac{1}{2} \frac{\sigma_{\text{gs}}^4}{z_m^4} + \frac{1}{4} \frac{\sigma_{\text{gs}}^4}{z_m^2(y^2 + z_m^2)} \right], \quad (\text{A6}) \end{aligned}$$

代入 (A5) 式中的上下限,  $V_{m,0}^{\text{att}}(y, z)$  可表示为

$$V_{m,0}^{\text{att}}(y, z) = -2\pi\varepsilon_{\text{gs}}\rho_s\sigma_{\text{gs}}^2 [\Phi_6(y_{m,0}^+, z_m) - \Phi_6(y_{m,0}^-, z_m)]. \quad (\text{A7})$$

同理, 可计算排斥部分  $u_{\text{gs}}^{\text{rep}}(r) = 4\varepsilon_{\text{gs}}(\frac{\sigma_{\text{gs}}}{r})^{12}$  的贡献. 最终结果可表示为

$$V_{m,0}^{\text{rep}}(y, z) = 2\pi\varepsilon_{\text{gs}}\rho_s\sigma_{\text{gs}}^2 [\Phi_{12}(y_{m,0}^+, z_m) - \Phi_{12}(y_{m,0}^-, z_m)], \quad (\text{A8})$$

其中, 辅助函数  $\Phi_{12}(y, z)$  为

$$\begin{aligned} \Phi_{12}(y, z) &= \frac{63}{128} \int dy \frac{1}{(y^2 + z_m^2)^{11/2}} \\ &= \frac{y}{\sqrt{y^2 + z_m^2}} \left[ \frac{1}{5} \frac{\sigma_{\text{gs}}^{10}}{z_m^{10}} + \frac{1}{10} \frac{\sigma_{\text{gs}}^{10}}{z_m^8(y^2 + z_m^2)} \right. \\ &\quad + \frac{3}{40} \frac{\sigma_{\text{gs}}^{10}}{z_m^6(y^2 + z_m^2)^2} + \frac{1}{16} \frac{\sigma_{\text{gs}}^{10}}{z_m^4(y^2 + z_m^2)^3} \\ &\quad \left. + \frac{7}{128} \frac{\sigma_{\text{gs}}^{10}}{z_m^2(y^2 + z_m^2)^4} \right]. \quad (\text{A9}) \end{aligned}$$

综合 (A1) 式, (A7) 式和 (A8) 式,  $V_{m,0}(y, z)$  最终可表示为

$$\begin{aligned} V_{m,0}(y, z) &= 2\pi\varepsilon_{\text{gs}}\rho_s\sigma_{\text{gs}}^2 [\Phi_{12}(y_{m,0}^+, z_m) - \Phi_{12}(y_{m,0}^-, z_m) \\ &\quad - \Phi_6(y_{m,0}^+, z_m) + \Phi_6(y_{m,0}^-, z_m)], \quad (\text{A10}) \end{aligned}$$

其中,  $y_{m,0}^{\pm}$  和  $z_m$  的定义可见 (A2) 式.

## 附录B 关于 $S_{A/B}$ 的计算

由正文可知, 对由 A, B 两种组分组成的混合物气体, 其吸附选择性可定义为

$$S_{A/B} = \frac{\rho_p^{(A)}/\rho_b^{(A)}}{\rho_p^{(B)}/\rho_b^{(B)}}. \quad (\text{B1})$$

为方便, 可先计算  $\rho_p^{(\alpha)}/\rho_b^{(\alpha)}$ . 结合 (17) 式可知,

$$\begin{aligned} \rho_p^{(\alpha)}/\rho_b^{(\alpha)} &= \frac{\rho_p^{(\alpha)}\mathcal{V}_{\text{acc}}^{(\alpha)}}{\rho_b^{(\alpha)}\mathcal{V}_{\text{acc}}^{(\alpha)}} = \frac{\rho_b^{(\alpha)}\mathcal{V}_{\text{acc}}^{(\alpha)} + \Gamma_{\text{ex}}^{(\alpha)}}{\rho_b^{(\alpha)}\mathcal{V}_{\text{acc}}^{(\alpha)}} \\ &= 1 + \frac{\Gamma_{\text{ex}}^{(\alpha)}}{\rho_b^{(\alpha)}\mathcal{V}_{\text{acc}}^{(\alpha)}}, \quad (\text{B2}) \end{aligned}$$

进一步由 (10) 式可知,  $\Gamma_{\text{ex}}^{(\alpha)} = K_L^{(\alpha)}\rho_b^{(\alpha)}L_x$ . 因此,

$$\rho_p^{(\alpha)}/\rho_b^{(\alpha)} = 1 + \frac{K_L^{(\alpha)}}{\mathcal{S}_{\text{acc}}^{(\alpha)}}, \quad (\text{B3})$$

其中用到  $\mathcal{V}_{\text{acc}}^{(\alpha)} = \mathcal{S}_{\text{acc}}^{(\alpha)}L_x$ . 将 (B3) 式应用于 (B1) 式, 便可得正文中的 (19) 式.

## 参考文献

- [1] Roque-Malherbe R M A 2018 *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials* (2nd Ed.) (New York: CRC Press) pp51-77
- [2] Hill T L 1949 *J. Chem. Phys.* **17** 520
- [3] Balbuena P B, Gubbins K E 1993 *Langmuir* **9** 1801
- [4] Liu J, LeVan M D 2010 *Carbon* **48** 3454
- [5] Do D D, Nicholson D, Do H D 2008 *J. Colloid Interf. Sci.* **324** 15
- [6] Steele W 1973 *Surf. Sci.* **36** 317
- [7] Maurer S, Mersmann A, Peukert W 2001 *Chem. Eng. Sci.* **56** 3443
- [8] Jiang J W, Wagner N J, Sandler S I 2004 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 4440
- [9] Do D D, Do H D, Wongkoblap A, Nicholson D 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 7293
- [10] Schindler B J, LeVan M D 2008 *Carbon* **46** 644
- [11] Liu J, LeVan M D 2009 *Carbon* **47** 3415
- [12] Do D D 1998 *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics* (New Jersey: Imperial College Press) pp249-336
- [13] Wongkoblap A, Do D D 2007 *Carbon* **45** 1527
- [14] Loi Q K, Horikawa T, Tan S, Prasetyo L, Do D D, Nicholson D 2020 *Microporous Mesoporous Mater.* **293** 109762
- [15] Cracknell R F, Nicholson D, Quirke N 1993 *Mol. Phys.* **80** 885
- [16] Cracknell R F, Nicholson D, Tennison S R, Bromhead J 1996 *Carbon* **2** 193
- [17] Ben T, Li Y Q, Zhu L K, Zhang D L, Cao D P, Xiang Z H,

- Yao X D, Qiu S L 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 8370
- [18] Principe I A, Fletcher A J 2020 *Adsorption* **26** 723
- [19] Tan Z M, Gubbins K E 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 845
- [20] Maddox M W, Sowers S L, Gubbins K E 1996 *Adsorption* **2** 23
- [21] Peng X, Cao D P, Zhao J S 2009 *Sep. Purif. Technol.* **68** 50
- [22] Kumar K V, Rodriguez-Reinoso F 2012 *RSC Adv.* **2** 9671
- [23] Wu T H, Firoozabadi A 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 20727
- [24] Yuan J P, Liu X Y, Li X D, Yu J X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 156801 (in Chinese) [袁俊鹏, 刘秀英, 李晓东, 于景新 2021 物理学报 **70** 156801]
- [25] Nicholson D 2002 *Mol. Phys.* **100** 2151
- [26] Trinh T T, Vlugt T J H, Hägg M B, Bedeaux D, Kjelstrup S 2013 *Front. Chem.* **1** 38
- [27] Zeng Y H, Xu H, Horikawa T, Do D D, Nicholson D 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 24171
- [28] Prasetyo L, Do D D, Nicholson D 2018 *Chem. Eng. J.* **334** 143
- [29] Steele W A 1974 *The Interaction of Gases with Solid Surfaces* (Oxford: Pergamon Press) pp317–320
- [30] Maitland G C, Rigby M, Smith E B, Wakeham W A 1987 *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination* (Oxford: Science Publications) pp493–504
- [31] Poling B E, Prausnitz J M, O'Connell J P 2001 *The Properties of Gases and Liquids* (5th Ed.) (New York: McGraw-Hill) ppB.1–B.2
- [32] Ravikovitch P I, Nishnyakov A, Russo R, Neimark A V 2000 *Langmuir* **16** 2311
- [33] Ravikovitch P I, Nishnyakov A, Neimark A V 2001 *Phys. Rev. E* **64** 011602
- [34] Frink L J D, van Swol F 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 5588
- [35] Ghatak C, Ayappa K G 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 9703

## Isosteric heat and selectivity in adsorption of gases in rough pores: In Henry's law region\*

Kang Yan-Shuang<sup>1)2)</sup> Wang Hai-Jun<sup>1)3)4)†</sup> Sun Zong-Li<sup>5)‡</sup>

1) (College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China)

2) (College of Science, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China)

3) (Chemical Biology Key Laboratory of Hebei Province, Hebei University, Baoding 071002, China)

4) (Key Laboratory of Medicinal Chemistry and Molecular Diagnosis, Ministry of Education, Hebei University, Baoding 071002, China)

5) (Department of Mathematics and Physics, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

( Received 20 December 2021; revised manuscript received 10 March 2022 )

### Abstract

Henry constant and isosteric heat of adsorption are important parameters for characterizing the gas-solid interaction in an adsorption process. In order to better understand the adsorption behavior of gas in rough pores, we construct rough slit pores by using two rectangular corrugated substrates, and then calculate the potential profile in it. By utilizing classical statistical mechanics, the longitudinal Henry constant and isosteric heat of H<sub>2</sub> are further calculated in the Henry region. The results suggest that both geometric morphology and pore width can significantly influence and modulate the longitudinal Henry constant and isosteric heat of the gas in the pore. Furthermore, the selectivity of adsorption in the binary CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixture is also calculated and investigated in the Henry region. In addition, the effects of corrugated substrates with different geometries on adsorption properties are also calculated and studied. The result can provide reliable theoretical basis for understanding the adsorption, separation and purification of the gas in porous materials, and it is also expected to provide helpful idea for designing and exploring new nano functional materials.

**Keywords:** rough pore, Henry's law, isosteric heat, adsorption selectivity

**PACS:** 68.35.Ct, 68.43.De, 68.47.-b

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212348

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21503077), the Fundamental Research Fund for the Central Universities of the Ministry of Education of China (Grant No. 2020MS147), and the Science and Technology Project of Hebei Education Department, China (Grant No. QN2018119).

† Corresponding author. E-mail: whj@hbu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: sunzl@ncepu.edu.cn