

氢同位素吸附容量与吸附剂比表面积的关系

褚效中, 徐继明

(江苏省低维材料化学重点建设实验室, 淮阴师范学院化学系, 淮安 223300)

摘要 采用容积法测量了 77 K 下氢气与氘气在不同微孔与介孔分子筛吸附剂上的吸附容量与比表面积. 结果表明, 同类吸附剂上氢同位素的吸附容量与其比表面积之间存在较好的线性关系, 这有力地证明了超临界温度下氢同位素吸附遵循单分子层吸附机理. 在相同的温度、压力和比表面积条件下, 氢同位素气体在微孔分子筛上的吸附容量比介孔分子筛上的大, 这是由于在吸附剂微孔内吸附势场叠加所致, 并通过构建的吸附势模型, 较好地解释了该实验结果.

关键词 氢同位素; 分子筛; 吸附势; 模型

中图分类号 O647.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)04-0775-04

随着能源与环境形势的日益严峻, 开发高效清洁的能源具有十分重大的意义. 氢气是目前最为清洁的能源之一, 而氘是聚变反应堆的主要原料, 因此氢的存储与氘的富集备受关注^[1~6]. 由于吸附法具有能耗低、操作简便等优点, 近年来, 氢气的吸附存储或富集已引起了研究工作者的极大兴趣^[5~9]. 对于吸附存储或富集的一个重要影响因素就是吸附剂的吸附容量, Ströbel 等^[3]与 Nijkamp 等^[4]研究了氢气在碳基材料上吸附容量与比表面积之间的线性关系, 然而由于碳基材料一般孔径分布范围较宽, 因此两者之间的线性关系较差.

分子筛具有相对均匀的孔径和孔道结构、较大的比表面积和孔容以及选择性高, 且价格较低等优点; 另外, 由于低温能够提高氢同位素气体在吸附剂上的吸附容量, 且使用液氮为低温冷源其成本较低^[1]. 为此, 本文研究了液氮温度下氢同位素气体在不同微孔分子筛吸附剂——3A, 4A, Pd-4A, 5A, ZSM-5, Y, 10X, 13X, 碳分子筛(CMS), VP800-5(No. 6)及其负载不同比例氯化亚铜的 VP800-5(No. 7~11)与不同介孔分子筛吸附剂——CMK-3, SBA-15及其负载不同比例氯化亚铜的 SBA-15(No. 18~21)上的吸附容量, 对影响吸附容量的因素进行了讨论, 并探讨了氢同位素吸附存储的机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

分子筛 3A, 4A 与 Pd-4A 为上海恒业分子筛有限公司生产; 分子筛 5A, VP800-5, 10X 与 CMS 为上海锦中分子筛厂生产; 分子筛 Y 为南开大学分子筛厂生产; 介孔分子筛 CMK-3 与 SBA-15 由课题组合成, 具体合成方法参见文献[10,11]. 所有吸附剂使用前在 150 °C 条件下真空干燥 24 h; 微孔分子筛(No. 7~11)与介孔分子筛(No. 18~21)是通过热分散法负载不同比例氯化亚铜的改性分子筛^[12]; 氢气和二氧化碳(纯度 $\geq 99.99\%$), 天津市六方高科技有限公司; 氘气(纯度 $\geq 99.5\%$), 北京氦普北分气体工业有限公司.

容积法实验仪器主要包括吸附槽、参比槽、液氮冷阱、压力传感器(PFEIFFER Vacuum, Germany, 精度为 0.2%)、分子泵(PFEIFFER Vacuum, Germany)、真空泵(无锡真空泵厂)与 PC 数据实时记录系统(实验室开发); 自增压反应釜, 天津大学金工厂.

收稿日期: 2007-10-08.

基金项目: 江苏省低维材料化学重点建设实验室开放研究基金(批准号: JSKC07045)和江苏省教育厅自然科学基金(批准号: 06KJB150011)资助.

联系人简介: 褚效中, 男, 博士, 讲师, 主要从事吸附应用基础研究. E-mail: chuxiaozhong@126.com

1.2 实验过程

分子筛负载氯化亚铜过程如下: 在氮气保护下从室温以 2 °C/min 的速率升温至 220 °C 并保留 2 h, 再以 2 °C/min 速率升温至 350 °C 并保留 2 h, 最后冷却至室温. 吸附数据测定: 对于孔径小于 0.5 nm 的吸附剂比表面积用 298.15 K 下 CO₂ 气体吸附等温线进行表征, 其它吸附剂的比表面积由 77 K 氮气吸附等温线来表征^[13]; 并运用容积法^[14]测量 77 K 与压力 0~0.14 MPa 范围内氢气和氖气在不同分子筛上的吸附等温线.

2 吸附势模型

由于每种分子筛都具有不同的孔道结构和表面性质, 所以很难用一个能综合各种影响因素的吸附势模型表征相应吸附剂上的吸附作用势. 然而由于本文所研究的体系是低温物理吸附体系, 结合已有实验结果^[14], 吸附剂表面性质对吸附容量的影响很小. 因此, 本文近似以氢气在介孔分子筛 CMK-3 上的吸附作用势模型讨论吸附剂孔径对吸附容量的影响. 假设 CMK-3 的孔道可近似为平板结构, 孔宽 H 为相邻两层孔壁之间的距离, 设半孔宽为 T , 即 $T=0.5H$. 吸附质分子与孔道中心线的距离为 Z , 与上下两壁面间的距离分别为 $T-Z$ 和 $T+Z$, 则位于孔内的氢分子与上下两层碳壁均有相互作用, 总势能为两个作用势能的加和, 即

$$\varphi = \varphi(T+Z) + \varphi(T-Z) \quad (1)$$

氢分子与 CMK-3 表面的吸附作用势 $\varphi_{sf}(z)$ 由 Steele^[15] 的 10-4-3 公式计算:

$$\varphi_{sf}(z) = 2\pi\rho_s\varepsilon_{sf}\sigma_{sf}^2\Delta\left[\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(z+0.61\Delta)^3}\right] \quad (2)$$

在式(2)中, $\rho_s = 114 \text{ nm}^{-3}$ 为碳原子密度, $\Delta = 0.335 \text{ nm}$ 为相邻碳层间的距离, z 为氢分子与碳层中碳原子间的垂直距离, σ_{sf} 与 ε_{sf} 分别为氢-碳之间的势能尺寸作用参数和势能能量作用参数, 由 Lorentz-Botherlot 组合法则计算^[15], 即

$$\sigma_{sf} = (\sigma_{ss} + \sigma_{ff})/2, \varepsilon_{sf} = (\varepsilon_{ss}\varepsilon_{ff})^{1/2} \quad (3)$$

式中氢气的 $\sigma_{ff} = 0.2958 \text{ nm}$, $\varepsilon_{ff}/k = 36.7 \text{ K}$; 碳的 $\sigma_{ss} = 0.34 \text{ nm}$, $\varepsilon_{ss}/k = 28.0 \text{ K}$, k 为玻尔兹曼常数. 设 $\varphi_0 = 2\pi\rho_s\varepsilon_{sf}\sigma_{sf}^2\Delta$, 则 φ/φ_0 为无因次化的吸附势. 将(2)式代入(1)式得:

$$\varphi(T,Z) = \varphi_0\left\{\frac{2}{5}\left[\left(\frac{\sigma_{sf}}{T-Z}\right)^{10} + \left(\frac{\sigma_{sf}}{T+Z}\right)^{10}\right] - \left[\left(\frac{\sigma_{sf}}{T-Z}\right)^4 + \left(\frac{\sigma_{sf}}{T+Z}\right)^4\right] - \left[\frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(T-Z+0.61\Delta)^3} + \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(T+Z+0.61\Delta)^3}\right]\right\} \quad (4)$$

由式(4)可见, 氢分子在 CMK-3 孔内的吸附作用势是孔宽(H 或 T)及其在孔内位置(Z)的双重函数.

3 结果与讨论

文献[14]给出了 77 K 和 0.1 MPa 下氢气与氖气在 21 种不同微孔与介孔分子筛上的吸附容量、比表面积和分子筛 3A, 4A, 5A, Y, 10X, CMK-3 与 SBA-15 上的氢氖吸附等温线, 氢气与氖气在其它分子筛上的吸附等温线见图 1~图 3. 图 4 为 77 K 和 0.1 MPa 条件下氢气与氖气在不同微孔和介孔分子筛上吸附容量与比表面积之间的关系, 结果表明, 氢气与氖气在不同微孔与介孔分子筛上的吸附容量与其比表面积之间分别呈现较好的线性关系; 而且虽然负载具有较强极化作用的亚铜离子盐改变了吸附剂的表面性质和孔道结构^[12], 但氢同位素气体在吸附剂上的吸附容量与其比表面积之间依然满足线性关系. 这证明了对于物理吸附在超临界温度下氢同位素气体吸附遵循单分子层吸附机理, 即吸附容量主要决定于所用吸附剂的比表面积^[1~4]. 此外, 根据图 4 相同实验条件下氢氖同位素气体在同种吸附剂上的吸附容量差异较小, 故氢氖吸附分离不应基于平衡效应; 另一方面, 氢气与氖气在微孔分子筛上的吸附容量和比表面积之间的拟合直线斜率大于其在相应介孔分子筛上的斜率, 即在相同的温度、压力和比表面积下氢氖气体在介孔分子筛上的吸附容量比微孔分子筛上的小, 表明孔径太大不利于氢同位素气体的吸附, 这也可从吸附势模型方程(4)计算的结果(图 5)中得到解释.

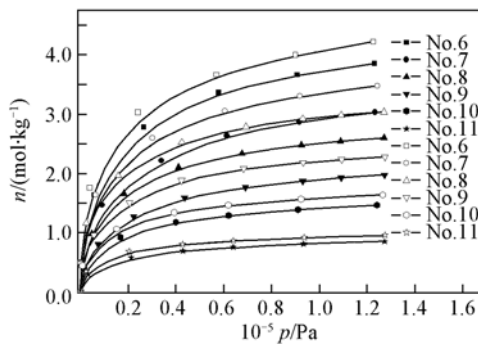


Fig. 1 Adsorption isotherms of H₂ and D₂ on different microporous molecular sieves VP800-5

Mass ratios of CuCl/VP800-5 for samples 7 ~ 11 are 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5, respectively. Dark marks: H₂; hollow marks: D₂.

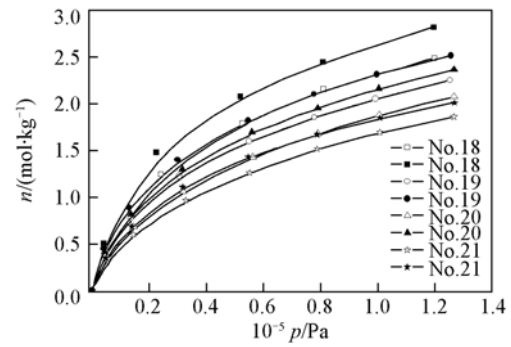


Fig. 2 Adsorption isotherms of H₂ and D₂ on different mesoporous molecular sieves SBA-15

Mass ratios of CuCl/SBA-15 for samples 18 ~ 21 are 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5, respectively. Dark marks: D₂; hollow marks: H₂.

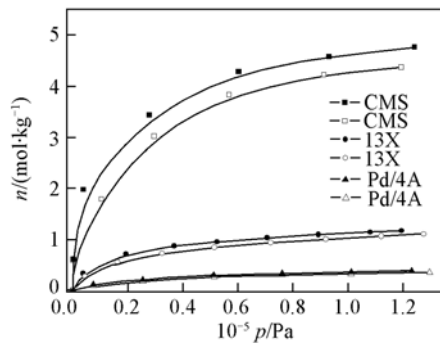


Fig. 3 Adsorption isotherms of H₂ and D₂ on CMS, 13X and Pd/4A

Dark marks: D₂; hollow marks: H₂.

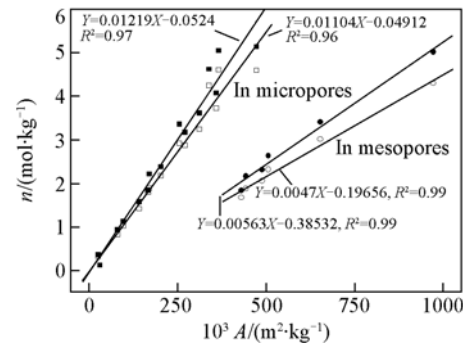


Fig. 4 Dependence of amount adsorbed on specific surface area of different adsorbents

Dark marks: D₂; hollow marks: H₂.

图5表明, 吸附剂孔径较宽时, 势能曲线有两个能量最低点, 以 $Z=0$ 为轴对称分布, 随着孔径逐渐变小, 两个能量最低点的位置向对称轴靠拢, 最后在 $Z=0$ 处汇合. 当孔径小于气体分子动力学直径时, 分子进入吸附剂孔内的空间位阻将变大, 从而导致吸附量下降, 因此存在最佳孔径. 在孔径较小时, 孔内能量的最低点位于孔中心, 吸附剂两侧孔壁的吸附作用势场在孔中心发生叠加, 即孔中央的吸附势场最强, 气体分子容易被吸附; 然而当孔径较大时, 孔内能量的两个最低点出现在孔的两壁附近. 随着孔径逐渐变大时, 气固作用势的能垒越来越高, 并且势阱深度越来越小, 所以气体分子从主体气相运动到吸附剂表面所要克服的能垒越来越大, 且由于势阱深度变小, 它能束缚的气体分子数也越来越少, 这导致相同温度、压力与比表面积下氢同位素气体在介孔分子筛上的吸附容量比微孔分子筛上的小, 而且能产生最强叠加势场的孔径约为 0.7 nm (图6), 这与文献[14,16]结果一致; 可见, 介孔分子筛不适合作氢同位素气体吸附存储与富集的吸附剂.

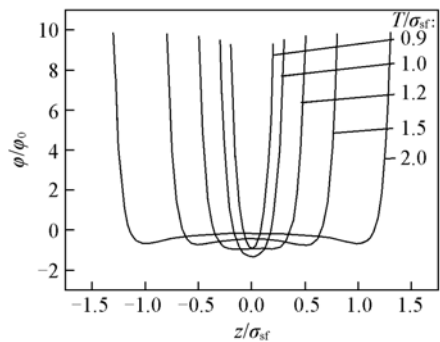


Fig. 5 Gas-solid interaction potential of hydrogen in the mesopore of CMK-3

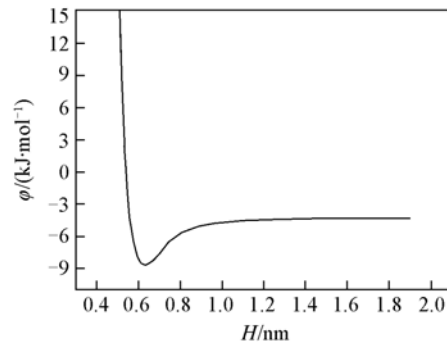


Fig. 6 Dependence of minimum gas-solid interaction potential on pore width for hydrogen

综上所述, 氢气与氘气在不同微孔与介孔分子筛吸附剂上的吸附容量与其比表面积之间能分别呈现较好的线性关系, 这证明了对于物理吸附在超临界温度下氢同位素气体遵循单分子层吸附机理, 即在一定温度下吸附容量仅决定于吸附剂的比表面积; 氢氘同位素气体在同种吸附剂上的平衡吸附容量差异较小, 故采用吸附法分离氢氘混合气不应基于平衡效应; 在相同的温度、压力和比表面积下微孔分子筛上的吸附容量比介孔分子筛上的大, 通过建立的吸附势模型可知这是由于在吸附剂微孔内吸附势场叠加的结果, 而且产生叠加吸附势场最强的吸附剂孔径约为 0.7 nm. 因此, 开发高比表面积的微孔吸附剂是进行氢同位素气体吸附存储和富集的关键.

参 考 文 献

- [1] Zhou L. . Renewable & Sustainable Energy Reviews[J], 2005, **9**(4): 395—408
- [2] Zhou L. , Zhou Y. P. , Sun Y. . Int. J. Hydrogen Energy[J], 2006, **31**(2): 259—264
- [3] Ströbel R. , Jörissen L. , Schliermann T. , *et al.* . J. Power Source[J], 1999, **84**(2): 221—224
- [4] Nijkamp M. G. , Raaymakers J. , van Dillen A. J. , *et al.* . Appl. Phys. A[J], 2001, **72**(5): 619—623
- [5] ZHONG Zheng-Kun(钟正坤), XING Pi-Feng(邢丕峰), WANG Chang-Bin(王昌斌). Nuclear Technology(核技术)[J], 2003, **26**(6): 436—439
- [6] CHU Xiao-Zhong(褚效中), ZHOU Ya-Ping(周亚平), ZHOU Li(周理), *et al.* . Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)[J], 2006, **34**(5): 629—632
- [7] Zhang D. H. , Kodama A. , Goto M. , *et al.* . Sep. Purif. Technol. [J], 2004, **35**(2): 105—112
- [8] Sircar S. , Golden T. C. . Sep. Sci. Technol. [J], 2000, **35**(5): 665—687
- [9] Fukuda S. , Fujiwara H. . Sep. Sci. Technol. [J], 1999, **34**(11): 2234—2242
- [10] Zhou L. , Liu X. W. , Sun Y. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**(48): 22710—22714
- [11] Liu X. W. , Zhou L. , Li J. W. , *et al.* . Carbon[J], 2006, **44**(8): 1386—1392
- [12] XIE You-Chang(谢有畅), ZHANG Jia-Ping(张佳平), TONG Xian-Zhong(童显忠), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1997, **18**(7): 1159—1165
- [13] SU Wei(苏伟). Studies on the Preparation and Characterization of Microporous Activated Carbon from Coconut Shell(椰壳基微孔活性炭制备与表征研究)[D], Tianjin: Tianjin University, 2003
- [14] Chu X. Z. , Zhou Y. P. , Zhou L. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 2006, **110**(45): 22596—22600
- [15] Steele W. A. . Interaction of Gases with Solid Surfaces[M], Pergamon: Oxford, 1974
- [16] Wang Q. Y. , Johnson J. K. . J. Phys. Chem. B[J], 1999, **103**(23): 4809—4813

Relationship Between the Adsorption Capacity of Hydrogen Isotopes and Specific Surface Area of Adsorbents

CHU Xiao-Zhong^{*}, XU Ji-Ming

(*Jiangsu Key Laboratory for Chemistry of Low-Dimensional Materials, Department of Chemistry, Huaiyin Teachers College, Huaian 223300, China*)

Abstract The equilibrium adsorption capacity of hydrogen and deuterium on different micro- and mesoporous molecular sieve adsorbents and the specific surface area were measured at 77 K with a volumetric method. The results indicate that a good linear relationship was observed between the adsorption capacity of hydrogen isotopes and the specific surface area for the same kind of adsorbents, which provided a convincing proof of the monolayer adsorption mechanism for hydrogen isotopes at supercritical temperature. The adsorption capacity on microporous molecular sieves was larger than that on mesoporous molecular sieves at the same temperature, pressure and specific surface area, which was attributed to the overlapping of adsorption potential in micropores of adsorbents. An adsorption potential model was proposed that could be used to explain this experimental results well.

Keywords Hydrogen isotope; Molecular sieve; Adsorption potential; Model

(Ed. : V, I)