

## 密度泛函与分子模拟计算介孔孔径分布比较\*

邵晓红 张现仁 汪文川

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

**摘要** 用巨正则系综 Monte Carlo 模拟 (GCMC) 方法和密度泛函理论 (DFT) 结合统计积分方程 (SIE) 计算了介孔材料的孔径分布。为比较这两种方法, 以 77 K 氮气在介孔活性炭微球中的吸附数据为依据, 求出其孔径分布。在 GCMC 模拟和 DFT 计算中, 流体分子模型化为单点的 Lennard-Jones 球; 流体分子与吸附剂材料之间的作用采用平均场理论中的 10-4-3 模型。在 DFT 方法中, 自由能采用 Tarazona 提出的加权近似密度泛函方法 (weighted density approximation, WDA) 求解。结果表明, 对于孔径大于 1.125 nm 的介孔材料, GCMC 和 DFT 两种方法都可以用来研究介孔材料的孔径分布; 对于小于 1.125 nm 的介孔材料, 不能用 DFT 方法计算孔径分布 (DFT 方法本身的近似产生了误差), 只能用分子模拟方法。

**关键词:** 巨正则系综 Monte Carlo 方法, 密度泛函理论, 孔径分布, 吸附

**中图分类号:** O647.3, O641.2

研究介孔材料的吸附, 关键问题是材料的模型化。而对于任何的介孔材料来说, 都存在孔的几何非均匀性<sup>[1-3]</sup>, 因此用单一的孔径来表征真实材料的孔分布, 显然不够客观。比较确切的模型是将介孔材料内的吸附等效为按一定孔径分布 (pore size distribution, PSD) 的各个孔径的吸附量之和<sup>[4-6]</sup>, 这样研究介孔材料的吸附问题的关键就转化为如何求材料的孔径分布。

许多研究者利用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 和巨正则系综 Monte Carlo (grand canonical Monte Carlo, GCMC) 方法研究了介孔材料的孔径分布<sup>[4-6, 7-9]</sup>。Lastoskie 等<sup>[7]</sup>利用 DFT 方法研究了活性炭孔的非均匀性, 并利用积分方程研究了该材料的孔径分布。Olivier<sup>[4]</sup>利用 DFT 方法结合积分方程研究了不同的微孔碳材料的孔径分布, 所用的碳材料的孔径大部分集中于 1 nm 内。Cao 等<sup>[10]</sup>利用 GCMC 和统计积分方法结合甲烷在常温下的吸附等温线, 得到了活性炭的孔径分布。Wang 等<sup>[11]</sup>利用 GCMC 和积分方程结合甲烷在高压下的吸附数据, 确定了活性炭的孔径分布。DFT 和 GCMC 方法都能够研究介孔材料的孔径分布, DFT 方法具有计算速度较快和易于研究限制在介孔中流体的相行为<sup>[12-13]</sup>的特点; 但是由于 DFT 理论引入

了一些近似, 在某些情况下计算精度欠佳, 为此一些研究者尝试对 DFT 方法进行一些改进<sup>[14]</sup>。GCMC 方法被认为是计算机实验的参考<sup>[15]</sup>, 由于其没有引入近似, 可以作为其他研究方法的基准<sup>[16-17]</sup>; 但是计算比较耗时<sup>[18]</sup>。

本文同时利用 DFT 和 GCMC 方法结合统计积分方程 (statistics integral equation, SIE) 研究介孔材料的孔径分布问题。我们选取研究吸附现象中最常用的密度泛函理论——Tarazona's DFT 方法。为了使研究结果更有实用意义, 我们选取真实的介孔材料, 结合 77 K 氮气在其中的吸附, 对比并讨论了用 DFT 和 GCMC 方法得到的孔径分布, 为不同孔宽介孔材料的孔径分布计算提供了建议。

## 1 孔径分布 (PSD) 计算理论

### 1.1 GCMC 方法

巨正则系综, 即固定化学势  $\mu$ 、体积  $V$  和温度  $T$  的  $\mu VT$  系综。由于其化学势固定, 是研究吸附现象最合适的系综<sup>[19]</sup>。在模拟过程中分子的运动是通过 Monte Carlo 方法随机产生的, 分子的运动包含三种可能性: 移动、插入和删除。在模拟过程中, 我们采用等权重算法, 移动、插入和删除这三种扰动的可能性各取为 1/3。根据我们的经验, 一般每个

状态产生  $2 \times 10^7$  个构型,为了消除初始构型的影响,最初的  $4 \times 10^6$  个构型去掉,只对后面的构型进行统计平均,求得流体在孔内的密度分布及吸附量.关于 GCMC 的详细介绍可以参阅文献<sup>[20-21]</sup>.

## 1.2 DFT 方法

在 DFT 方法中,通过对巨势最小化可以得到平衡时的密度.对于介孔材料内的宏观流体,巨势的表达式为

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int dr [\nu(r) - \mu] \rho(r) \quad (1)$$

$\Omega$  表示巨势,  $\rho$  代表密度,  $r$  表示空间某点的位置,  $F[\rho(r)]$  是空间某点的 Helmholtz 自由能,  $\nu(r)$  是吸附势,  $\mu$  是化学势.在上述表达式中, Helmholtz 自由能的函数形式需要求解,我们采用的方法是围绕硬球流体展开,超额部分采用 Tarazona 提出的加权近似密度泛函方法 (weighted density approximation, WDA).关于超额部分的详细介绍参阅文献<sup>[22]</sup>.

对于狭缝孔,数密度  $\rho$  应该是孔径  $z$  的函数,数密度的最终表达式为

$$\rho(z) = \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left[ f_{\text{ex}}(\bar{\rho}(z)) + \int dr' \rho(z') f'_{\text{ex}}(\bar{\rho}(z')) \right] \right. \\ \left. \frac{W(|z-z'|, \bar{\rho}(z'))}{1 - \bar{\rho}_1(z') - 2\bar{\rho}_2(z') \bar{\rho}(z')} + \nu(z) - \mu + \int dz' \rho(z') \Phi_{\text{attr}}(|z-z'|) \right] \quad (2)$$

这里,  $T$  表示温度,  $f_{\text{ex}}$  是超额自由能,  $W(|z-z'|, \bar{\rho}(z'))$  是权重函数,  $\bar{\rho}_i$  ( $i=1, 2$ ) 是加权密度,  $\Phi_{\text{attr}}$  是吸引作用,具体介绍参阅文献<sup>[12-13]</sup>.

## 1.3 SIE 方法介绍

为了更好地表征真实材料,我们采用带有孔径分布的模型来研究流体在中间相碳微球中的吸附.由于模拟的是有限的单一的孔径,所以常常采用统计积分方程 (statistics integral equation, SIE) 计算,可以表示为<sup>[8-10]</sup>

$$\Gamma_{\text{sim}} = \sum_{H_{\text{min}}}^{H_{\text{max}}} \Gamma(H) g(H) dH \quad (3)$$

$\Gamma_{\text{sim}}$  表示由 PSD 得到的吸附量,  $\Gamma(H)$  表示孔径为  $H$  的单个孔对应的吸附量,  $g(H)$  是孔径分布,  $H_{\text{max}}$  和  $H_{\text{min}}$  分别表示样品的最大和最小孔径.在模拟中,为了得到合适的  $g(H)$ ,我们采用以下目标函数<sup>[9]</sup>,通过程序对  $L$  进行最小化,使模拟值和实验值的偏差达到最小

$$L = \sum_{i=1}^n [\Gamma_{\text{sim}}(p_i/p_0) - Y(p_i/p_0)]^2 \quad (4)$$

$\Gamma_{\text{sim}}$  表示利用 PSD 得到的模拟结果,  $Y(p_i/p_0)$  表示实验数据,  $n$  表示实验点的数目,  $i$  表示吸附等温线上的第  $i$  个点.

## 2 介孔活性碳微球

### 2.1 介孔活性碳微球简介

碳微球 (meso-carbon microbeads, MCMB) 作为一种性能优良的介孔材料,广泛应用于工业领域<sup>[23]</sup>.近年来,随着二次锂离子电池的研究应用, MCMB 作为一种重要的阴极材料而受学者关注<sup>[24]</sup>.活化后得到的介孔活性碳微球 (activated meso-carbon microbeads, a-MCMB) 具有较高的比表面,里面有一定的孔分布,可用作吸附材料. Ishii<sup>[25]</sup> 和 Kendall<sup>[26]</sup> 等的研究表明,介孔活性碳微球具有比活性碳纤维更规则的结构,碳微球里面的孔可以等效为狭缝孔.

既然碳微球里面的孔与狭缝孔等效,那么流体分子与碳原子的相互作用采用平均场理论中通用的 10-4-3 势能模型<sup>[27]</sup>,交互作用参数采用 Lorentz-Berthelot 混合规则计算,各参量的取值见表 1.

表 1 氮气和介孔活性碳微球的 LJ 参数

Table 1 LJ parameters of nitrogen and a-MCMB			
N <sub>2</sub>		Solid wall of a-MCMB	
$\sigma/\text{nm}$	$\varepsilon \cdot k^{-1}/\text{K}$	$\sigma/\text{nm}$	$\varepsilon \cdot k^{-1}/\text{K}$
0.375	95.2	0.34	28.0

### 2.2 实验测试

本工作所用样品是由北京化工大学碳纤维中心提供的,关于样品的介绍可参阅文献<sup>[28]</sup>.本实验采用的是美国 Micromeritics 公司生产的 AS-AP2010-M 物理吸附仪,测试结果见表 2. 77 K 氮气的吸附等温线见图 5 中的曲线.

表 2 实验结果

Table 2 The experimental results		
$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d/\text{nm}$
3180	1.9	2.47

## 3 结果与讨论

### 3.1 GCMC 和 DFT 方法得到的孔径分布比较

我们分别利用 GCMC 和 DFT 方法结合统计积分方程(3),对方程(4)进行最小化,分别得到了图 1 的孔径分布.

从图 1 可以看到两种方法给出了基本相同的

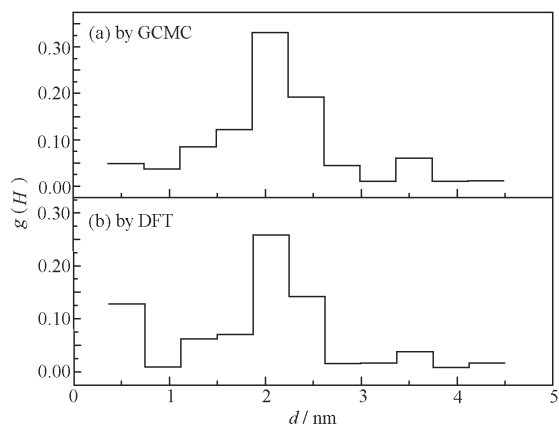


图 1 利用 GCMC 和 DFT 方法得到的介孔活性炭微球的孔径分布

Fig. 1 The PSDs of a-MCMB by GCMC and DFT

PSD: pore size distribution; a-MCMB: activated meso-carbon microbeads; GCMC: grand canonical Monte Carlo

孔径分布, 并且孔分布主要集中在 1.5 ~ 3.0 nm 之间, 尤其是在 2.0 ~ 2.5 nm 之间的孔占的比例最大. 但是我们也可以看到: 利用 DFT 方法在 0.5 ~ 0.75 nm 处得到另外的一个峰, 用 GCMC 方法却没有. 为此我们专门对比了在  $d=0.75$  nm 和  $d=1.125$  nm 时, 使用 DFT 方法和 GCMC 方法计算得到的吸附等温线, 见图 2.

从图 2 可以看到, 当  $d=0.75$  nm 时, DFT 方法和 GCMC 方法的结果偏差较大; 当  $d=1.125$  nm 时, DFT 方法和 GCMC 方法得到的结果吻合很好. 为了详细研究孔径的影响, 从 0.75 nm 开始, 依次增加 0.5 nm 进行计算, 发现只有当孔径大于等于 1.125 nm 时, 两种方法得到的结果吻合较好. 以上

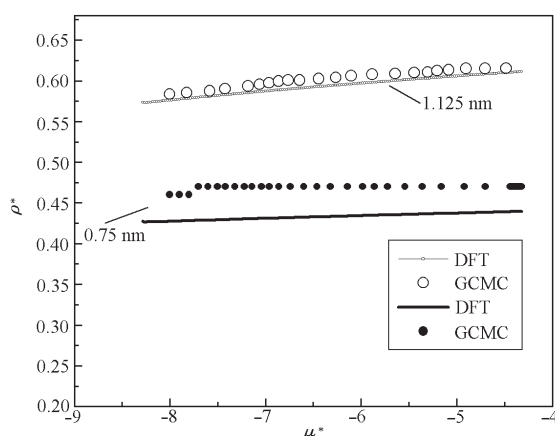


图 2 77 K 氮气在 0.75 nm 和 1.125 nm 孔内的吸附等温线

Fig. 2 The isotherms of nitrogen at 77 K  
pore width: 0.75 nm, 1.125 nm

讨论与 Vishnyakov 等<sup>[18]</sup>的研究结果一致, Vishnyakov 等研究了  $\text{CO}_2$  在狭缝孔内的吸附 (并没有研究孔径分布), 讨论的孔径范围为 0.3 ~ 1.5 nm, 结果发现在 0.65 ~ 0.85 nm 之间, DFT 方法和 GCMC 方法得到的结果偏差较大, 当孔径大于 0.9 nm 时, 结果吻合较好. Ravikovitch 等<sup>[29]</sup>用 GCMC 和 DFT 方法研究了  $\text{CO}_2$  在孔径不同的 MCM-41 分子筛中的吸附, 也观察到了同样的结果. 发现当孔径为 0.83 nm 时, 两种方法得到的吸附等温线偏差较大, 增加孔径, 结果吻合较好; 当孔径增大至 5 nm 时, 两种方法得到的结果吻合很好. 造成上述现象, 是因为刚好在此孔径范围内是吸附质分子从单层吸附向多层吸附的过渡<sup>[18]</sup>, 由于 DFT 方法采用了平均场近似<sup>[16, 30-31]</sup>, 在孔径较小时, DFT 方法的计算结果有一定的偏差<sup>[18, 29]</sup>.

由图 1 我们还可以看到, 在孔径大于 3 nm 时, 用 DFT 和 GCMC 方法得到的孔径分布稍微有些差别. 为此我们对比了  $d=2.25$  nm 和  $d=3.0$  nm 时, 两种方法得到的结果, 见图 3.

从图 3 可以看到, 流体在介孔内的吸附发生了跳变, 并且两种方法得到的结果差别很小; 但当孔径  $d=3.0$  nm 时, 发现跳变并不同步, 这也造成了两种方法得到的孔径分布有所差别, 但可以看到这种影响较小. 同时我们专门对比了 77 K 氮气在孔径不同的孔内的吸附, 见图 4.

从图 4 中可以看到, 随着孔径的增加, 吸附量发生跳变对应的压力增加. 同时可以看到, 当孔径大于等于 7 倍的分子直径时, 孔内发生了多层吸附现象, 并且随着孔径的增加, 吸附层数会增加. 用 DFT

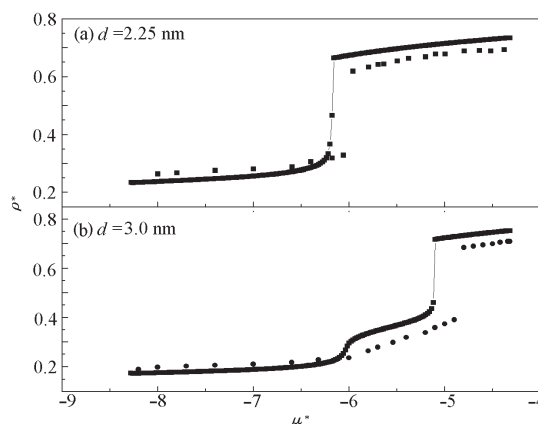


图 3 77 K 氮气在 2.25 nm 和 3.0 nm 孔内的吸附等温线

Fig. 3 The isotherms of nitrogen at 77 K  
a)  $d=2.25$  nm, b)  $d=3.0$  nm  
DFT)——, GCMC )■

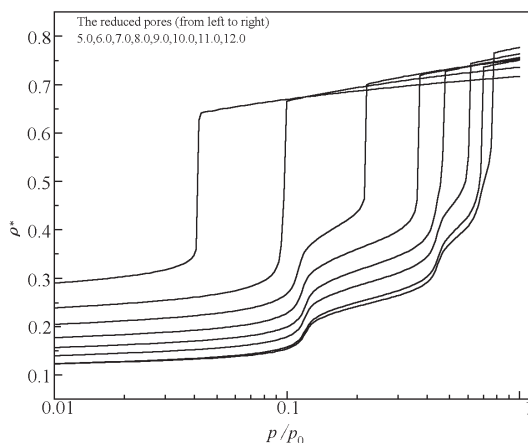


图4 77 K 氮气在不同对比孔径的孔内的吸附

Fig. 4 The isotherms of nitrogen at 77 K in different pore sizes by DFT method

$d^* = 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0, 12.0$

方法可以细致观察流体在介孔内的吸附,所以 DFT 方法适合研究流体在介孔材料内的相行为。

### 3.2 与实验数据的比较

为了验证上面得到的孔径分布的有效性,我们分别用 GCMC 和 DFT 方法结合统计积分方程(4),并利用图 1 的 PSD,得到了计算结果,并与实验测定的吸附等温线进行比较,见图 5。

从图 5 中可以看到,无论是 GCMC 方法,还是 DFT 方法,计算结果与实验测定的吸附等温线吻合都很好。所以我们认为对于该材料,GCMC 和 DFT 方法可以给出基本相同的结论。

### 3.3 用 GCMC 和 DFT 方法计算时间对比

在 PSD 计算中,由于本文中 DFT 方法仅采用迭代计算,可以节省运算时间。本工作是在一台奔腾 4、主频 1.5G 的计算机上完成的。计算机的内存为 256 M,硬盘 40 G。利用 DFT 方法计算 77 K 氮气的吸附等温线时,吸附等温线上一个点的计算时间约为 1.2 min。利用 GCMC 方法计算,盒子内达到 1000 个粒子时,计算一个点的时间为 2 h 左右,所用的时间为 DFT 方法的 100 倍。通过对比发现,GCMC 方法用时较长,DFT 方法可以大大地缩短 CPU 的运算时间,具有显著优点。

## 4 结论

本文以活性介孔碳微球为例,利用 GCMC 和 DFT 方法结合 SIE 方法研究了介孔材料的孔径分布。研究表明,GCMC 和 DFT 方法都可以计算介孔

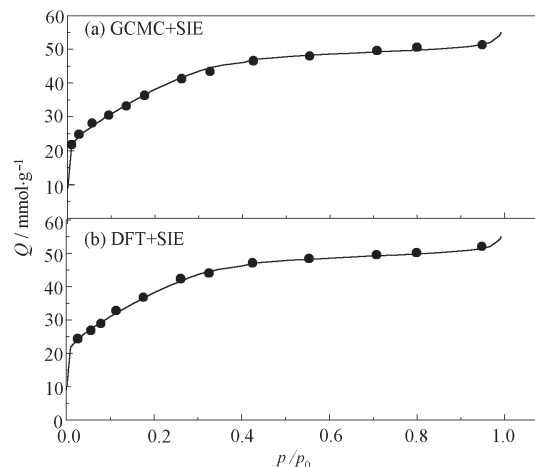


图5 利用 GCMC 和 DFT 计算得到的氮气的吸附数据与实验结果的对比

Fig. 5 Comparison of experimental isotherm and computation results by GCMC and DFT

SIE: solide lines; GCMC, DFT: black dots

材料的孔径分布;由于 DFT 方法本身的近似产生了一定的误差,我们认为如果对于孔径小于 1.125 nm 的狭缝介孔材料,只能用分子模拟方法研究孔径分布;对于孔径大于 1.125 nm 的狭缝介孔材料,两种方法都可以计算其孔径分布,但是用 DFT 方法模拟能节省运算时间。

## References

- Bryk, P.; Pizio, O.; Sokolowski, S. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109* (6): 2310
- Padilla, P.; Vega, C.; Pizio, O.; Trokhymchuk, A. *Mol. Phys.*, **1998**, *95* (4): 701
- Galle, J.; Vortler, H. L. *Surf. Sci.*, **1999**, *421* (1-2): 33
- Olivier, J. P. *Carbon*, **1998**, *36* (10): 1469
- Blacher, S.; Sahouli, B.; Heinrichs, B.; Lodewyckx, P.; Pirard, R.; Pirard, J. P. *Langmuir*, **2000**, *16*: 6754
- Lastoskie, C. M.; Gubbins, K. E.; Quirke, N. J. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*: 4786
- Lastoskie, C. M.; Gubbins, K. E.; Quirke, N. *Langmuir*, **1993**, *9*: 2693
- Heuchel, M.; Davies, G. M.; Buss, E.; Seaton, N. A. *Langmuir*, **1999**, *15*: 8695
- El-Merraoui, M.; Aoshima, M.; Kaneko, K. *Langmuir*, **2000**, *16*: 4300
- Cao, D. P.; Wang, W. C. *Carbon*, **2002**, *40*: 2359
- Wang, K.; King, B.; Do, D. D. *Separation and Purification Technology*, **1999**, *17*: 53
- Zhang, X. R.; Wang, W. C. *Acta Chimica Sinica*, **2002**, *60*: 1396 [张现仁, 汪文川. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2002**, *60*: 1396]
- Zhang, X. R.; Wang, W. C. *J. Chem. Ind. Eng.*, **2001**, *52* (3):



- 193 [张现仁, 汪文川. 化工学报 (*Huagong Xuebao*), **2001**, **52**(3): 193]
- 14 Mederos, L. ; Navascues, G. ; Tarazona, P. ; Chacon, E. *Phys. Rev. E*, **1993**, **47**: 4284
- 15 Alexander, V. N. *Langmuir*, **1995**, **11**: 4183
- 16 Kierlik, E. ; Roinberg, M. L. *Mol. Phys.*, **1992**, **75**: 1435
- 17 Velasco, E. ; Tarazona, P. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **91**: 7916
- 18 Vishnyakov, A. ; Ravikovitch, P. I. ; Neimark, A. V. *Langmuir*, **1999**, **15**: 8736
- 19 Cao, D. P. ; Wang, W. C. *J. Chem. Ind. Eng.*, **2000**, **51**(1): 23
- 20 Zhang, X. R. ; Wang, W. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, **4**: 3720
- 21 Cao, D. P. ; Wang, W. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, **3**: 3150
- 22 Tarazona, P. *Phys. Rev. A*, **1985**, **31**: 2672
- 23 Esumi, K. ; Kimura, Y. ; Nakada, T. ; Meguro, K. ; Honda, H. *Carbon*, **1989**, **27**(2): 301
- 24 Chang, Y. C. ; Sohn, H. J. ; Ku, C. H. ; Wang, Y. G. ; Korai, Y. ; Mochida, I. *Carbon*, **1999**, **37**: 1285
- 25 Ishii, C. ; Kaneko, K. *Progress in Organic Coatings*, **1997**, **31**: 147
- 26 Kendall, T. T. ; Gubbins, K. E. *Langmuir*, **2000**, **16**: 5761
- 27 Steele, W. A. *Surface Science*, **1973**, **36**: 317
- 28 Xue, R. S. ; Shen, Z. M. *Carbon Techniques*, **2001**, **5**: 1 [薛锐生, 沈增民. 炭素技术 (*Tansu Jishu*), **2001**, **5**: 1]
- 29 Ravikovitch, P. I. ; Aleksey, V. ; Neimark, A. V. *Phys. Rev. E*, **2001**, **64**: 011602
- 30 van Swol, F. ; Henderson, J. R. *Phys. Rev. A*, **1991**, **43**: 1932
- 31 Velasco, E. ; Tarazona, P. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **91**: 7916

## Comparison of Density Functional Theory and Molecular Simulation Methods for Pore Size Distribution of Mesoporous Materials \*

Shao Xiao-Hong      Zhang Xian-Ren      Wang Wen-Chuan

( College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029 )

**Abstract** The pore size distribution (PSD) is the major characteristics of the heterogeneity for the mesoporous materials. Together with statistics integral equation, two methods, grand canonical Monte Carlo (GCMC) method and density functional theory (DFT), are used to study the PSD of mesoporous materials. In order to compare the two methods, the PSD of activated meso-carbon microbeads (a-MCMBs) is calculated based on the nitrogen adsorption isotherm at 77 K. In GCMC simulation and DFT calculation, the nitrogen is modeled as a Lennard-Jones (LJ) spherical molecule. The well-known Steele's 10-4-3 potential is used to represent the interaction between the fluid molecule and the solid wall. The weighted density approximation of Tarazona's theory is used to get the free energy. The PSDs for the mesoporous material predicted by the two methods are in good line for larger pore sizes (larger than 1.125 nm), while for small pore sizes, DFT deviates significantly due to inherent approximations.

**Keywords:** Grand canonical Monte Carlo method, Density functional theory, Pore size distribution, Adsorption