

单分子层吸附机理对储氢材料研究的冲击

孙艳 周理* 苏伟 周亚平

(天津大学化学工程国家重点实验室, 天津 300072. * 联系人, E-mail: zhouli-tju@eyou.com)

摘要 由于氢对可再生能源与解决温室效应问题的重要性, 储氢研究备受关注. 吸附是压缩气体的有效途径, 因此被用于开发储氢技术. 但在有工程意义的温度下氢是超临界温度气体, 其吸附机理与临界温度以下气体不同. 本文阐释了为什么在临界温度以上的吸附是单分子层的及其对储氢研究的影响. 尽管有赞成和反对的不同意见, 理解超临界温度吸附机理对于储氢材料研究是至关重要的, 因为该机理表明, 无论是何种新奇材料, 只要其储氢原理基于吸附, 一定不能满足车载储氢的实际需求.

关键词 超临界吸附 机理 冲击 储氢

氢对于能源和环保均具有特殊的重要性, 因为氢被认为是可再生的, 因而是可持续依靠的能量载体; 氢也被认为是最清洁的燃料, 所以全世界有很多有关氢能的研究项目. 不过, 尽管已经做出巨大努力, 氢在车上的储存仍是实现氢能利用的主要技术障碍. 常温常压下, 1 kg 氢气的体积是 12.2 m^3 , 必须装载 5 kg 氢气才能保持汽车通常的持续行驶里程. 因此, 如何把体积 60 m^3 的 5 kg 氢气储存在可用体积 $(0.06\sim 0.1) \text{ m}^3$ 的燃料箱中, 就是一个必须解决的问题. 目前, 只有液氢和某些金属氢化物能够达到 600~1000 倍的压缩比, 但是其他方面的问题阻碍其产业化. 寻找适于车上储氢的氢气载体的努力从未停止, 但若不明储氢机理, 则这样的努力必将事倍功半. 小分子量气体的临界温度低. 氢气的临界温度是 33 K, 因此在任何具有工程意义的温度下, 氢都是不凝聚的超临界温度气体, 并且遵从与临界温度以下气体不同的吸附规律. 本文意在讨论吸附储氢机理, 希望有益于储氢研究和储氢项目的制定.

1 可凝气体吸附机理

临界温度以下的流体是可凝聚或可液化的, 因此都是蒸气. 但在临界温度以上, 无论施加多大压力, 任何流体都是不可凝聚或不可液化的, 这是物理学的一条基本定律. 迄今的实验数据表明, 蒸气的吸附等温线可划分为 6 种类型^[1], 这 6 种类型的吸附等温线有一个共同特征, 就是吸附量是吸附压力的单调增函数. 蒸气吸附的机理, 视吸附剂几何结构性质的不同, 可以是单分子层吸附、多分子层吸附、空间填

充或毛细管冷凝, 单分子层吸附以外的机理均依赖于吸附条件下发生凝聚的可能性. 这类吸附现象可用现存吸附理论很好地解释, 该理论并且为基于吸附等温线表征吸附剂的几何特征提供了依据.

2 不可凝气体吸附机理

因为临界温度以上气体不能液化, 无论气固界面的相互作用多强, 气体被吸附后也不能呈现液体状态. 所以一切基于凝聚现象的吸附机理, 包括空间填充、多分子层吸附和毛细管冷凝, 在临界温度以上都不可能发生. 能够发生的只是在固体表面的单分子层覆盖.

有很多论据支持关于临界温度以上单分子层吸附机理的论断.

2.1 单一的吸附等温线形状

无论吸附剂多么不同, 迄今的实验只记录到一种类型的超临界吸附等温线. 其特征是等温线存在极值点. 极值点以前, 等温线呈 I-型特征, 极值点之后, 吸附量随吸附压力升高而下降. 吸附量为零甚至负值都有实验记录^[2]. 众所周知, 吸附等温线的形状是由内在吸附机理决定的, 因此单一的等温线形状反映单一的吸附机理.

2.2 BET 吸附理论的推论

著名的 BET 吸附理论^[3]至今仍是确定多孔固体材料比表面积的理论基础. 该理论认为, 固体表面的第一层吸附分子是由气固相互作用维系的, 以后各层的吸附分子是由吸附质分子之间的相互作用维系

的,因此第一层吸附分子的吸附热与以后各层的吸附热可能不同.这一点已经被氮气在碳黑上的吸附实验^[4]所证实.该实验给出第一层的吸附热是 11 ~ 12 kJ/mol (0.11 ~ 0.12 eV),第二层以后的吸附热下降到 5.56 kJ/mol (0.058 eV),很接近氮的凝结热.显然,由于超临界温度条件下气体的不可凝聚性,不存在第二及其以后的吸附层.

2.3 源自储氢实验的证据

碳材料曾被认为是希望的氢气载体,并且对不同碳材料做了大量储氢研究.基于氢在微孔活性炭的吸附容量计算出的吸附氢体积,对于活性炭的粉末和压片样品分别是 0.4 和 0.24 cm³/g(图 1),远小于该活性炭的微孔体积 1.3 cm³/g^[5],说明在临界温度以下必定发生的空间填充机制没起作用. Ströbel等^[6]采用高压微天平测量了在 12.5 MPa压力和 296 K温度的条件下一系列碳材料对氢的摄取量,受试材料的 BET比表面积从 100 到 3300 m²/g.实验结果表明,氢的摄取量与碳材料的比表面积成正比.

$$H\% = 0.0005 S \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}. \quad (1)$$

Nijkamp等^[7]基于 77 K氢在很多碳材料上的吸附测量,也报告了氢吸附量与材料比表面积之间的线性关系.笔者的实验室近来测定了氢同位素在 21 种不同材质、不同孔隙度的分子筛吸附剂上的吸附数据^[8].将 77 K和 0.1 MPa条件下 H₂ 和 D₂ 的吸附量分别对吸附剂的比表面积作图(图 2),表明无论吸附剂是何种材质,吸附量与吸附剂比表面积均呈线性相关.不过,介孔材料(6 种)与微孔材料(15 种)的线性关联的斜率

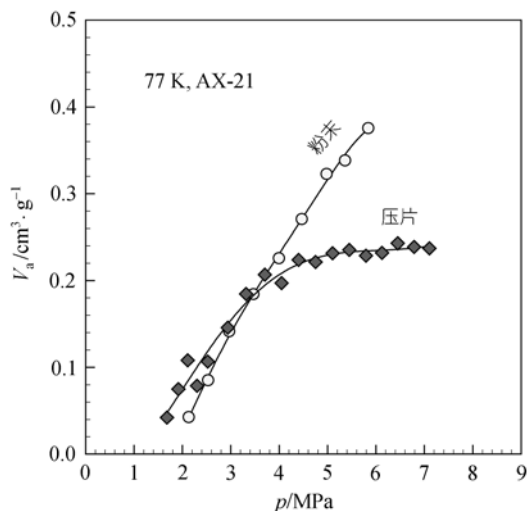


图 1 由储氢量计算的吸附相体积^[5]

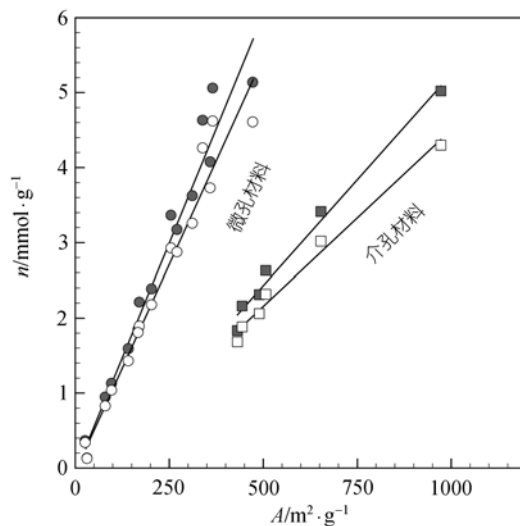


图 2 吸附量与比表面积的关联^[8]
空心点: H₂; 实心点: D₂

有所不同,并且在 H₂ 和 D₂ 之间也有所差别.吸附量与不同材质吸附剂的比表面积关联在同一条直线上,是氢的单分子层吸附机理的有力证明,而吸附剂其他的表面性质对于吸附量的影响都是次要的.

2.4 源自吸附等温线模型的证据

研究人员曾做大量研究并提出不同理论,以阐释超临界吸附等温线的反常行为.提出过热液体^[9]或准液体的概念^[10]以便基于传统吸附理论建立超临界吸附等温线模型.但是这样的模型无论如何也不能描述具有极值点的等温线.借用液相吸附的 Ono-Kondo 方程可以描述有极值点但比较平滑的吸附等温线^[11],可是模型参数缺乏物理意义^[12].建立在状态方程基础上的等温线模型^[13]和基于DFT理论的模型^[14]能够很好地描述超临界吸附等温线,但是模型中含有至少 8 个参数,远远多于传统吸附等温线模型中的 2 ~ 3 个参数,因此不能提供关于吸附剂的几何特征(比表面积、孔体积和孔径分布)的任何有用信息,而提供这些信息恰恰是吸附等温线模型的一个基本功能.

我们认为,超临界吸附等温线的“反常行为”完全可以基于 Gibbs 吸附定义式(方程(2))^[15]做出解释,该定义式适用于任何条件下的吸附现象.

$$n = n^s - \rho_g V_a = V_a (\rho_a - \rho_g), \quad (2)$$

式中 V_a 是吸附相体积, ρ_a 和 ρ_g 吸附相和气相密度, n 是密度过剩量,命名为表面过剩吸附量,而 n^s 则是吸

附相内的吸附质总量, 命名为绝对吸附量. 等温线的反常行为源于过剩吸附量与绝对吸附量之间的差值. 对于蒸气的吸附, 因为吸附压力不可能高于饱和蒸汽压, 所以气相密度不高, 而吸附相密度近于液体密度, 故两相密度差非常大, 使得 $n = V_a(\rho_a - \rho_g) \approx V_a\rho_a = n^s$, 即此差值可以忽略. 显然, 蒸气的吸附等温线其实就是绝对吸附量等温线. 所有的吸附等温线方程都是针对绝对吸附量建立的, 所以能够描述实验测得的蒸气的吸附等温线数据. 在临界温度以上, 由于不存在饱和蒸汽压, 故气相密度一直随压力的升高而升高. 另一方面, 气体吸附后也不能呈现液体状态, 故两相密度差 $(\rho_a - \rho_g)$ 随着压力的升高而减小, 直至等温线出现极值点、甚至零和负值. 显然, 在临界温度以上直接应用传统的吸附等温线模型是不合适的. 为了准确描述超临界吸附等温线的行为, 必须定量地确定过剩吸附量与绝对吸附量之间的差值. 但是, 绝对吸附量或吸附相密度是无法测量的, 因此如何基于过剩吸附量的实验数据确定绝对吸附量的值, 被认为是超临界吸附研究中的核心问题, 有人说是一个挑战 [16,17].

基于低吸附量条件下过剩吸附量与绝对吸附量相等, 我们提出基于实验吸附等温线确定绝对吸附量的方法 [18,19], 从而能够定量地确定过剩吸附量与绝对吸附量之间的差值, 使得方程(2)右侧第二项不含任何未知量. 将任何适用于 I-型等温线的方程代入方程(2), 均可描述超临界吸附等温线 [20], 传统吸附理论也因此扩展到临界温度以上区域. 在方程(2)中采用基于单分子层吸附机理的等温线方程, 满意地描述了迄今所有实验测得的高压吸附等温线(图 3 ~ 6) [21-24].

2.5 源自 FTIR 在线测量的证据

为考察跨越临界温度时吸附机理的转变, 我们测量了不同温度下 CO₂ 在活性炭上的吸附等温线, 并计算出吸附相中的平均分子层数 [23]. 307 K 时此值是 1.20, 323 K 以后此值降到 1.0 以下. 尽管 307 K 高于临界温度 304 K, 但仍在临界区, 因此在某些吸附位仍有可能发生多层吸附. 然而随着温度的升高, 多层吸附不复存在. 对近临界区 CO₂ 在介孔硅材料上吸附状态的在线 FTIR 测量 [25] 得到与我们完全一致的实验结果.

3 关于单层吸附机理的反论

关于单层吸附机理的一个反论认为, 在纳米尺度的微小空间(如碳纳米管)内, 氢气分子所受到的周边表面作用力必然大到使液体状态成为可能. 事实上, 若将气固间作用力视为等效压力, 则此观点之谬误不言自明. 这种猜测没有任何实验或分子模拟结果的证明. 相反, 一项分子动力学模拟研究 [26] 表明, 即使在 35 万大气压之下, 也没有氢气变成液体的证据.

关于单层吸附机理的另一个反论出自以下事实: 不可凝聚气体的密度随气相压力不断升高, 直至使气体分子在固体表面上呈现多分子层的有序排列,

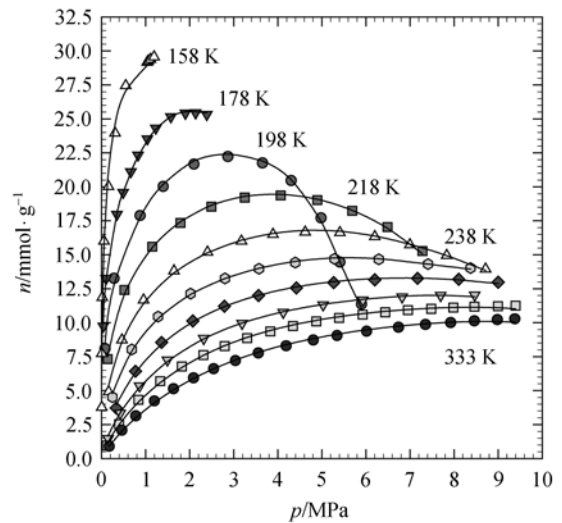


图 3 甲烷在活性炭上跨越临界温度的吸附等温线 [21]
点: 数据; 线: 模型预测值

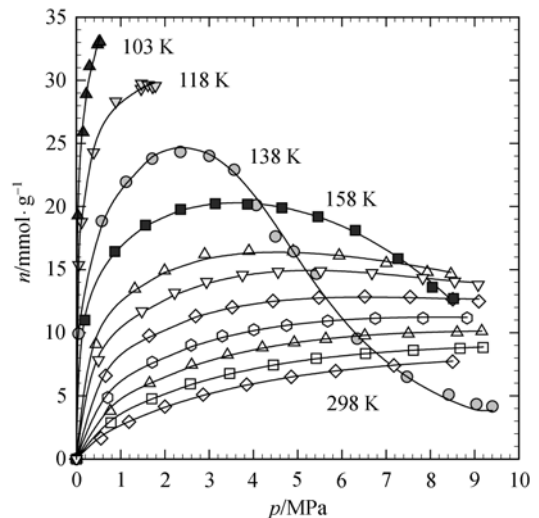


图 4 氮在活性炭上跨越临界温度的吸附等温线 [22]
点: 数据; 线: 模型预测值

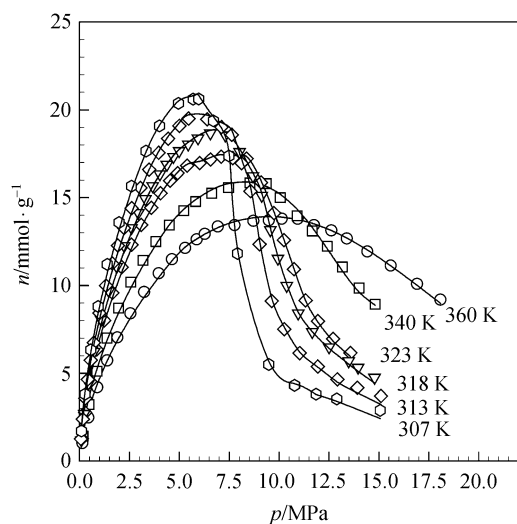


图5 二氧化碳在活性炭上超临界区的吸附等温线 [231]
点: 数据; 线: 模型预测值

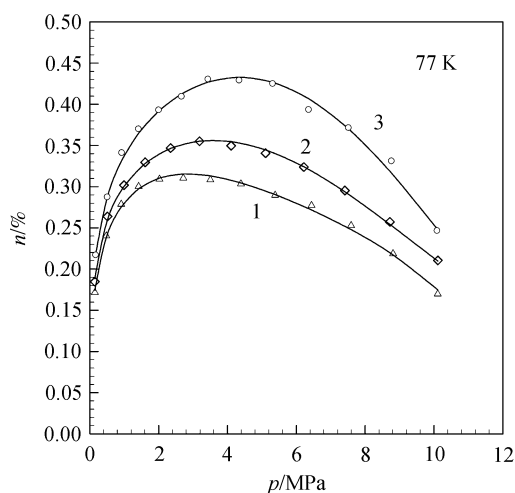


图6 77 K氢在多壁纳米碳管上的吸附等温线 [241]
1: 热处理前的粉末样品; 2: 热处理后的粉末样品; 3: 压片样品.
点: 实验值; 线: 模型预测值

在这样的条件下单分子层吸附机理就不对了. 为了说明为什么这种情况下的多分子层有序排列不能算作吸附, 让我们回顾一下关于吸附的基本实验观察和相关定义. 吸附是气相压力的函数, 但只限于一定范围, 即吸附现象是有压力上限的. 临界温度以下, 此上限是饱和蒸汽压. 气相压力达到饱和蒸汽压即发生凝聚, 而不再是吸附. 超临界温度条件下, 虽然没有饱和蒸汽压, 但仍存在吸附压力的上限 [27]. 事实

上, 吸附是分(原)子间内力作用产生的现象, 外力引起的吸附相的任何变化不能归结为吸附现象. 超临界吸附的压力上限即由内力与外力之间的平衡决定. 若以气相密度为横坐标, 则超临界吸附等温线在极值点后呈现一个线性段 [28], 如图7所示. 参照方程(2), 在此线性段范围内, 吸附相体积 V_a 和吸附相内的吸附质总量 n^s 必然是常量. 这意味着吸附相不再接纳任何分子进入, 因此吸附现象到此为止. 在此线性段范围内, 外力与内力大小相当, 吸附相呈介稳状态. 一旦外力超过内力, 吸附相的介稳平衡被破坏, 吸附质分子依靠外力进入吸附相, 于是实验记录到线性段后面重新上升的等温线, 但这上升的部分实与吸附不相干. 迫使吸附质分子在固体表面作多分子层有序排列的压力, 必定远超过吸附上限压力, 否则等温线的线性段将不复存在.

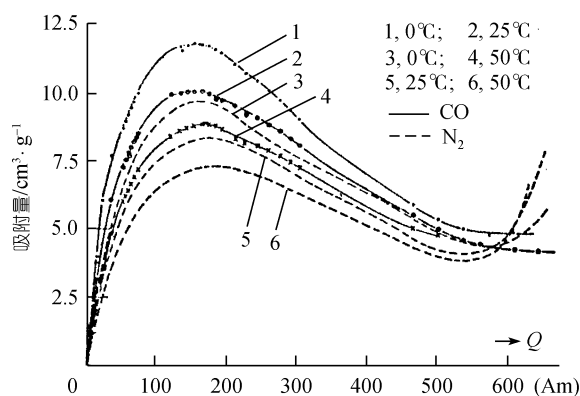


图7 典型的超临界吸附等温线 [28]
Am(Amagat)是以 0, 1 atm (1 atm = 1.013 × 10⁵ Pa) 条件下气体密度倍数表示的无因次密度. 吸附量为每克氧化铝吸附的标准状态下的气体体积

4 对储氢材料研究的冲击

基于单分子层吸附机理, 在 33 K 以上温度条件下, 任何储氢材料的储氢容量被材料的比表面积所限定, 而材料的其他特征和性质对储氢容量没有实质性影响. 碳纳米管不适于储氢, 因为其比表面积很低. 这一吸附机理同样适用于金属有机架构物(MOF). 尽管吸放氢状态可能随压力变化而有所不同¹⁾, 但毕竟是物理吸附主导其对氢气的储存. 4~9 kJ/mol 的吸附热以及吸附量随温度的逆向变化²⁾均表明物理吸

1) Siberio-Pérez D Y, Yaghi O M, Matzger A J. Adsorption of hydrogen and methane in metal-organic frameworks. 2005 AIChE Annual Meeting, 440c, Cincinnati
2) Garberoglio G, Skouliddas A, Johnson K. Mechanism of hydrogen adsorption in metal organic frameworks. 2005 AIChE Annual Meeting, 440d, Cincinnati

附的本质。此外, 77 K 氢在 MOF 上的吸附等温线也呈现极值点。因此, 氢在 MOF 上的吸附也是遵从超临界吸附的总体规律的。MOF 吸引了储氢研究者的兴趣, 主要是因为有人声称的 5000~6000 m²/g 的高比表面积。但这只是做分子模拟的文献报道的, 从未被实验所证实。对不同类型 MOF 的实测 BET 比表面积从未有超过 3000 m²/g 的¹⁾, 此值与超级活性炭的比表面积接近或略低。MOF 对氢的吸附量也比超级活性炭略低。对于 MOF 这类网架结构物质, 在模拟中如何定义比表面积是一个应当慎重考虑的问题。

就物理吸附而言, 常温下的储氢量肯定低于低温下的储氢量。因此, 基于物理吸附的储氢方法, 不可能达到汽车厂商所确定的常温储氢目标。以液氮为冷源在超级活性炭上的低温吸附储氢^[29], 是目前容量最高、成本最低的储氢方法, 但距汽车厂商从实用角度提出的要求仍有很大差距。基于化学吸附的储氢方法更不适合车载储氢。化学吸附只能是单分子层吸附, 并且通常在较高温度下吸附, 在更高的温度下脱附, 汽车用户是不会欢迎的。

5 结论

为寻找储氢方法, 对氢的吸附进行过广泛研究。认识其在物理吸附或化学吸附中的单分子层吸附机理是非常重要的。这是被大量实验观测所证实的事实, 也是成熟的 BET 理论的推论。另一方面, 还没有一个令人信服的证据驳斥其正确性。因此, 任何利用固体材料强化储氢的努力都很难满足车载储氢的商用要求, 如果储氢的原理仍是基于吸附。

参 考 文 献

- IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. *Pure Appl Chem*, 1985, 57: 603–619
- Zhou L. Adsorption isotherms for the supercritical region. In: Toth J, ed. *Adsorption: Theory, Modeling & Analysis*. New York: Marcel Dekker, 2002
- Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gases in multi-molecular layers. *J Am Chem Soc*, 1938, 60: 309–319
- Beebe B A, Biscoe J, Smith W R, et al. Heats of adsorption on carbon black. *J Am Chem Soc*, 1947, 69: 95–101
- Zhou L, Sun Y, Zhou Y P. Storage of hydrogen on carbon materials: Experiments and analyses. *Chem Eng Commun*, 2006, 193: 564–579[DOI]
- Ströbel R, Jörissen L, Schliermann T, et al. Hydrogen adsorption on carbon materials. *J Power Source*, 1999, 84: 221–224[DOI]
- Nijkamp M G, Raaymakers J E M J, van Dillen A J, et al. Hydrogen storage using physisorption—materials demands. *Appl Phys A*, 2001, 72: 619–623
- Chu X Z, Zhou Y P, Su W, et al. Adsorption of hydrogen isotopes on micro- and mesoporous adsorbents with orderly structure. *J Phys Chem B*, 2006, 110(45): 22596–22600[DOI]
- Ozawa S, Kusumi S, Ogino Y. Physical adsorption of gases at high pressure. An improvement of the Dubinin-Astakhov adsorption equation. *J Colloid Interface Sci*, 1976, 56: 83–91
- Kaneko K, Shimizu K, Suzuki T. Intrapore field-dependent micropore filling of supercritical N₂ in slit-shaped micropores. *J Chem Phys*, 1992, 97: 8705–8711[DOI]
- Aranovich G, Donahue M. Adsorption of supercritical fluids. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 180: 537–541[DOI]
- Bénard P, Chahine R. Modeling of high-pressure adsorption isotherms above the critical temperature on microporous adsorbents: Application to methane. *Langmuir*, 1997, 13: 808–813[DOI]
- Ustinov E A, Do D D, Herbst A, et al. Modeling of gas adsorption equilibrium over a wide range of pressure: A thermodynamic approach based on equation of state. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 250: 49–62[DOI]
- Neimark A V, Ravikovitch P I. In: Meunier F, ed. *FOA6 Proceedings*. Paris: Elsevier, 1998. 159–164
- Everett D H. *Manual of symbols and terminology for physico-chemical quantities and units*. Appendix . Part . London: Butterworth, 1971
- Salem M M K, Braeuer P, Szobathely M V, et al. Thermodynamics of high-pressure adsorption of argon, nitrogen, and methane on microporous adsorbents. *Langmuir*, 1998, 14: 3376–3389[DOI]
- Murata K, Kaneko K. Nano-range interfacial layer upon high pressure adsorption of supercritical adsorption of supercritical gases. *Chem Phys Lett*, 2000, 321: 342–348[DOI]
- Zhou L, Zhou Y P. Linearization of adsorption isotherms for high pressure applications. *Chem Eng Sci*, 1998, 53: 2531–2536[DOI]
- Zhou L, Zhou Y P. A mathematical method for the determination of absolute adsorption from experimental isotherms of supercritical gases. *Chin J Chem Eng*, 2001, 9: 110–115
- Zhou L, Zhou Y P, Li M, et al. Experimental and modeling study of the adsorption of supercritical methane on a high surface carbon. *Langmuir*, 2000, 16: 5955–5959[DOI]
- Zhou L, Zhang J S, Zhou Y P. A simple isotherm equation for modeling the adsorption equilibria on porous solids over wide range temperatures. *Langmuir*, 2001, 17: 5503–5507[DOI]
- Zhou L, Zhou Y P, Bai S P, et al. Determination of the adsorbed phase volume and its application in isotherm modeling for the adsorption of supercritical nitrogen on activated carbon. *J Colloid Interface Sci*, 2001, 239: 33–38[DOI]
- Zhou L, Bai S P, Su W, et al. Comparative study of the excess versus absolute adsorption of CO₂ on superactivated carbon for the near-critical region. *Langmuir*, 2003, 19: 2683–2690[DOI]
- Zhou Y P, Feng K, Sun Y, et al. Adsorption of hydrogen on multi-walled carbon nanotubes at 77 K. *Chem Phys Lett*, 2003, 380: 526–529[DOI]
- Schneider M S, Grunwaldt J D, Baiker A. Near-critical CO₂ in mesoporous silica studied by *in situ* FTIR spectroscopy. *Langmuir*, 2004, 20: 2890–2899[DOI]
- Ma Y, Xia Y, Zhao M, et al. Effective hydrogen storage in single-wall carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2001, 63: 115422[DOI]
- Zhou L, Zhou Y P, Bai S P, et al. Studies on the transition behavior of physical adsorption from the sub- to the supercritical region: Experiments on silica gel. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 253: 9–15[DOI]
- Menon P G. Adsorption at high pressures. *Chem Rev*, 1968, 68: 277–294
- Zhou L, Zhou Y P, Sun Y. Enhanced storage of hydrogen at the temperature of liquid nitrogen. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, 29(3): 319–322[DOI]

1) Walton K S, Frost H, Snurr R Q. Determination of surface area and adsorption sites in microporous metal-organic frameworks. 6th International Symposium of Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids (ISSHAC-6). Zakopane, Poland, Aug.28-Sept.2, 2006