

10 K~50 K 液氦温区活性炭吸附氢气特性的分子动力学模拟计算

连振午¹ 朱仁胜¹ 陈长琦¹ 谢远来^{2*}

(1. 合肥工业大学 机械工程学院 合肥 230009; 2. 中国科学院合肥物质科学研究院 等离子体物理研究所 合肥 230031)

Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Adsorption Characteristics on Activated Carbon at Liquid Helium Temperatures Ranging from 10 K to 50 K

LIAN Zhenwu¹, ZHU Rensheng¹, CHEN Changqi¹, XIE Yuanlai^{2*}

(1. School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Institute of Plasma Physics, Hefei Institute of Physical Science, CAS, Hefei 230031, China)

Abstract Based on graphite microelement, four activated carbon models with different pore structures were constructed. Grand canonical Monte Carlo (GCMC) and molecular dynamics (MD) simulations were applied to investigate the hydrogen adsorption behavior of these models within a temperature range of 10 K to 50 K. Adsorption sites, radial distribution functions, and mean square displacements were analyzed to gain insights into this process. The adsorption behavior of hydrogen on activated carbon was analyzed. Additionally, the changes in adsorption capacity and heat under varying temperatures and pressures were analyzed. The findings indicate that activated carbon mainly adsorbs hydrogen in the form of monolayer adsorption. As the temperature increases, both the adsorption amount and heat gradually decrease. At pressures under 100 kPa, the adsorption rate increases, while saturation is observed at pressures exceeding 100 kPa. The findings provide insight into the physical mechanisms of low-temperature hydrogen adsorption on activated carbon and offer a theoretical foundation for improving hydrogen adsorption performance of the low-temperature pumping arrays in future fusion reactor N-NBI systems.

Keywords Activated carbon, Grand canonical monte carlo, Radial distribution function, Adsorption isotherms

摘要 文章基于石墨片微元构建了四种不同孔径结构的活性炭模型,采用巨正则蒙特卡罗方法(GCMC)和分子动力学方法(MD)对 10 K~50 K 温区不同孔径的活性炭结构模型对氢气的吸附特性进行了模拟研究。通过对吸附位点、径向分布函数和均方位移的分析研究得到了活性炭吸附氢气过程的行为特征,同时探讨了吸附量、吸附热随温度与压强变化的规律。研究结果表明,活性炭主要以单分子层吸附形式吸附氢气;温度升高,吸附量和吸附热逐渐降低;压强低于 100 kPa,吸附速率较大,当超过 100 kPa 时,吸附量逐渐趋于动态平衡,揭示了低温下活性炭吸附氢气的物理机制。为未来聚变堆 N-NBI 系统低温抽气阵列吸附氢气性能的优化提供了理论参考。

关键词 活性炭 巨正则蒙特卡罗 径向分布函数 吸附等温线

中图分类号: TQ424.1

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202410009

为了提升中性束的能量并确保 CFETR 实现高参数稳态运行,设计研制负离子源中性束注入系统(N-NBI)^[1]。低温吸附泵作为 CFETR N-NBI 的真空抽气系统的核心抽气设备^[2],低温吸附泵表面涂有

活性炭,能够有效抽除 CFETR N-NBI 装置内的氢气等。研究表明,椰壳活性炭在低温条件下表现出稳定的吸附性能,是混合气体环境下的理想吸附材料。由于其较大比表面积的独特孔隙结构,活性炭

在低温吸附泵中得到了广泛应用^[3]。

分子模拟已广泛应用于分析气体分子在多孔材料中的吸附行为,是描述多孔介质中吸附分子行为的有效工具^[4]。Morris R J等^[5]和Huang Y等^[6]的研究表明,五环和七环的引入有助于重现碳材料的凹凸结构,增强孔隙复杂性,进而影响吸附性能。Segarra E I等^[7]通过将五种基本单元按比例混合,构建了不同孔径分布的活性炭模型。Zhang G等^[8]通过GCMC方法模拟了在77 K~194.5 K下活性炭复合吸氢剂对氢气的吸附行为。

本文通过石墨片微元构建了不同孔径结构的活性炭模型,采用GCMC和MD方法从分子层面研究了10 K至50 K温度下氢气在活性炭中的吸附行为。系统分析了温度对活性炭吸附氢气的影响,并探讨了其微观吸附机理。研究结果为低温吸附抽氢阵列性能的优化提供了参考。

1 模型构建

1.1 模拟方法

本研究采用Material Studio(MS)软件进行,分为三个阶段。第一阶段构建活性炭模型,COMPASS力场对其进行能量最小化处理,采用Metropolis算法稳定吸附过程,获得能量最低、结构最稳定的活性炭构型,同时表征其表面积、孔隙体积和孔径分布等。第二阶段使用“Sorption”模块模拟了氢气在活性炭中的吸附行为,得到了吸附量、吸附热等参数。第三阶段使用“Forcite”模块计算获得径向分布函数(RDF)和扩散系数等参数,从分子层面解释吸附过程。

1.2 模型构建

活性炭结构复杂,由不规则堆叠的石墨微晶层构成的虚拟多孔碳模型,能够有效反映其微观结构,并用于吸附模拟^[4]。根据Lu X Q等^[9]和Surendra K J等^[10]的研究,本文构建了7-ring、19-ring、37-ring

以及在不同晶胞中分别引入4.9%的含五原子碳环(18-ring)和七原子碳环(22-ring)的石墨片组成的活性炭微观结构基本单元(如图1所示)。图1中(d)和(e)分别展示了引入五环和七环的两种石墨单片。

通过MS中的“Amorphous cell tools”模块。按1:1:1的比例在立方胞中填充了三种不同尺寸的石墨片(7-ring、19-ring、37-ring)。为了提高模型的合理性,在单个晶胞中分别引入4.9%的五环和七环的石墨单片,同时密度保持在0.55 g/cm³。本文构建了4种不同微孔结构模型,缺陷碳片的含量分别为:0%、4.9%(五原子碳环)、4.9%(七原子碳环)、8.4%(五原子碳环与七原子碳环混合),构建得到的活性炭模型尺寸为:26.65×26.65×26.65 Å、33.34×33.34×33.34 Å、36×36×36 Å、36.46×36.46×36.46 Å。记为AC-1, AC-2, AC-3, AC-4。在“Forcite”模块中对立方晶胞的几何结构进行了优化。使分子构型和尺寸逐渐调整,总势能下降,趋于稳定。最终获得优化后的活性炭模型,通过“Create Slices”模块生成模型的内部切割面如图2所示,直观展现了其孔隙和表面积。内部切割面中红色为石墨微层群,蓝色则为吸附质可接触到的比表面积,即为模型内部的孔隙空间。

1.3 孔径分布及结构表征

活性炭的碳层结构特点包括较高的比表面积、多样的孔隙分布、以及高度无序且不均匀。使用MS的“Atom Volume & Surface”中“Connolly Surface”模块预测分析,设置了探针的半径为1.84 Å,根据式(1)、(2)和(3)进行计算。表征结果见表1。

$$S = \frac{S_p}{\rho \times V_0} \times 10^4 \quad (1)$$

$$V_p = \frac{V_F}{\rho \times V_0} \quad (2)$$

$$P = \frac{V_F}{V_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中:表面积 S (单位: m²/g); s_p 表示比表面积(单位: nm²); ρ 表示密度(单位: g/cm³); V_0 表示晶胞体积(单

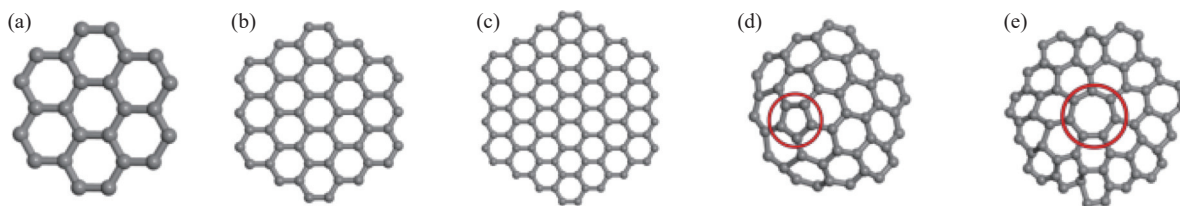


图1 组成活性炭模型的不同微元。(a)7-ring, (b)19-ring, (c)37-ring, (d)18-ring, (e)22-ring

Fig. 1 Different micro-units that make up the activated carbon model. (a) 7-ring, (b) 19-ring, (c) 37-ring, (d) 18-ring, (e) 22-ring

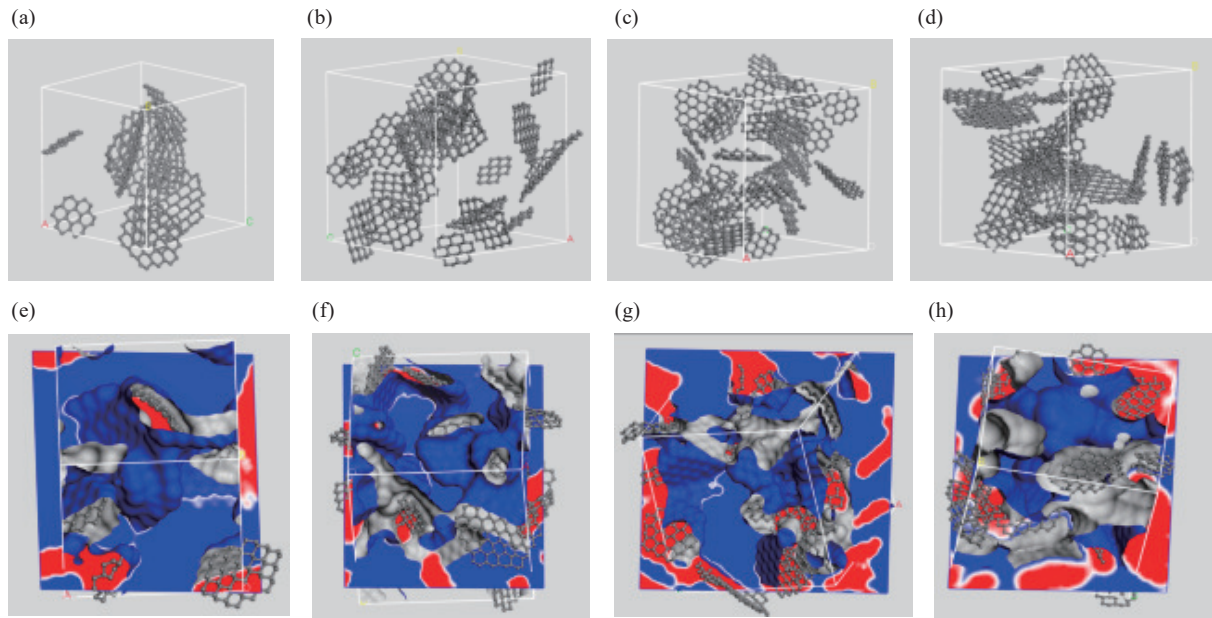


图2 所构建不同模型以及切割面。(a)AC-1 模型, (b)AC-2 模型, (c)AC-3 模型, (d)AC-4 模型, (e)AC-1 的切割面, (f)AC-2 的切割面, (g)AC-3 的切割面, (h)AC-4 的切割面

Fig. 2 Different models constructed and their cutting surfaces. (a) AC-1 model, (b) AC-2 model, (c) AC-3 model, (d) AC-4 model, (e) cutting surface of AC-1, (f) cutting surface of AC-2, (g) cutting surface of AC-3, (h) cutting surface of AC-4

位: nm^3); 孔体积 v_p (单位: cm^3/g); v_F 表示自由体积 (单位: nm^3); 孔隙率 $P(\%)$ 。

表 1 表征结果

Tab. 1 Characterization results

	AC-1	AC-2	AC-3	AC-4
体积/ $\text{\AA}^3$	18929.4	37060.9	46670.6	48483.8
密度/(g/cm^3)	0.55	0.55	0.55	0.55
比表面积/(m^2/g)	3170.02	3232.22	2980.75	4048.58
孔隙率/%	67.31	66.4	66.3	66.1
比孔体积/(cm^3/g)	1.22	1.2	1.21	1.2

利用 MS 中的“Connolly Surface”模块来测量自由体积, 将探针半径设置从 $0 \text{ \AA}$ 开始, 后续每次递增 $0.5 \text{ \AA}$, 直到自由体积为 0。模型的孔径分布曲线(PSD)将通过微分自由体积来计算, 计算结果如图 3 所示。根据图 3 中数据曲线可以得知建立模型的孔径都起始于约 0.3 nm 。将活性炭分子模型的表征结果与文献 [11] 的活性炭结构参数进行比较, 结果表明构建的活性炭模型参数与实验结果相符, 验证了模型的合理性。

2 结果与分析

2.1 吸附等温线

吸附等温线是描述恒温下, 吸附质在吸附剂表

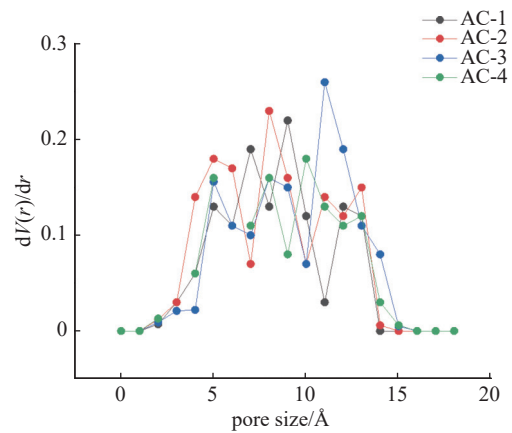


图3 孔径分布

Fig. 3 Pore size distributions

面的吸附量随压力的变化规律曲线。在五种不同的温度条件下(10 K、20 K、30 K、40 K 和 50 K), 对不同结构活性炭模型进行了等温吸附模拟分析, 以探讨温度对吸附的影响。吸附等温线模拟结果如图 4 所示。在较高压强下, 不同模型的吸附量顺序为: $\text{AC-3} > \text{AC-4} > \text{AC-2} > \text{AC-1}$, 即石墨片微元碳原子数的增加可加强活性炭对氢气的吸附能力。

所建立的模型均符合典型的 I 型 Langmuir 曲线^[12]。当处于较低压力时(小于 100 Kpa), 氢气吸附量会迅速增加, 这可能是由于狭窄微孔内碳层表面与氢气分子间的范德华力相互作用得到了增强。

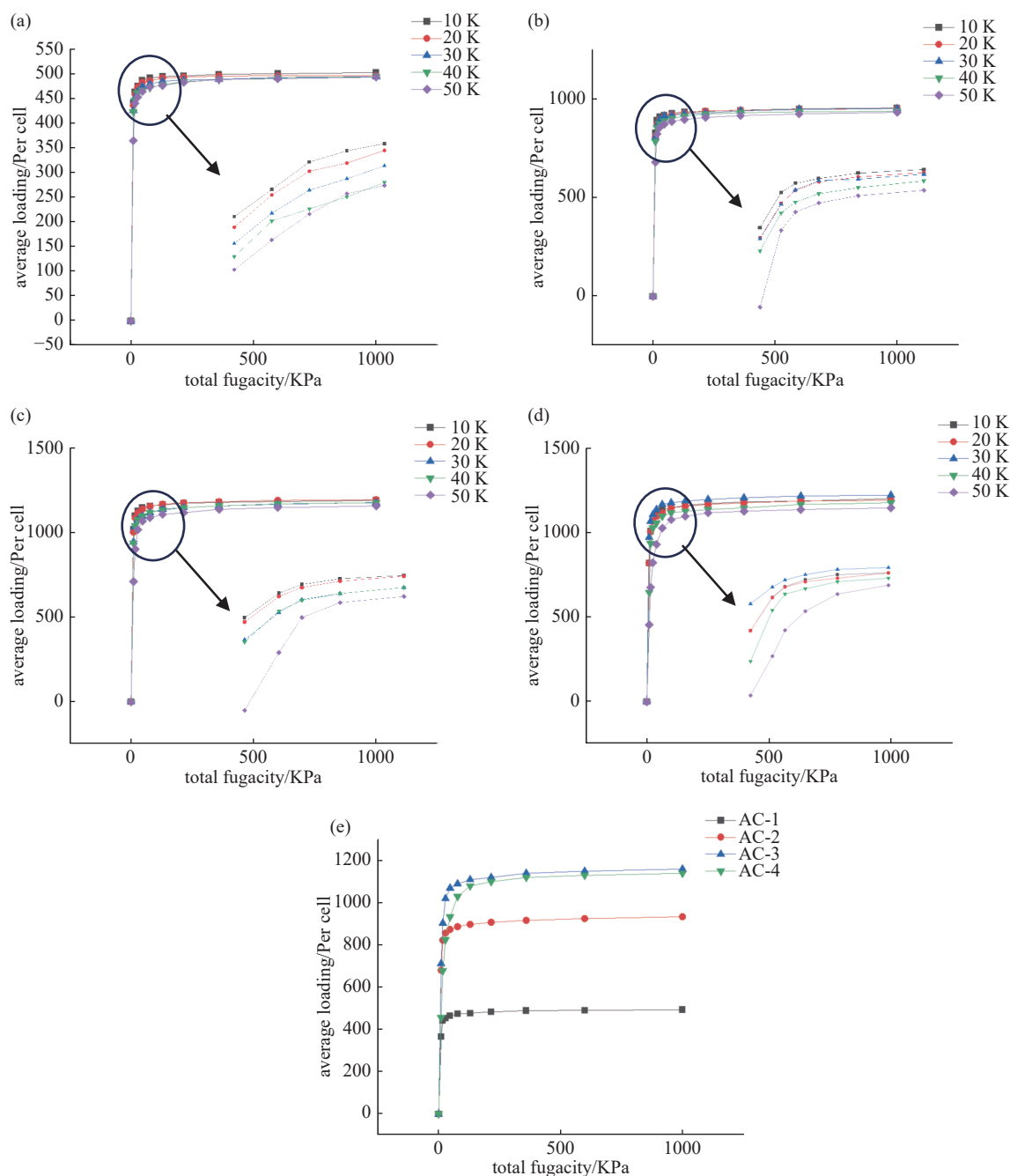


图4 吸附等温线 (a)AC-1 模型, (b)AC-2 模型, (c)AC-3 模型, (d)AC-4 模型, (e)4 种活性炭在 50 K 温度下吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms (a) AC-1 model, (b) AC-2 model, (c) AC-3 model, (d) AC-4 model, (e) 50 K adsorption isotherms of 4 types of activated carbon

随着压力逐渐升高(大于 100 Kpa), 吸附速率减慢, 等温线趋于平缓, 这显示出在非微孔表面上发生了多层吸附, 且吸附量逐渐达到了饱和状态。这一现象可能是因为氢气分子进入微孔的能力减弱, 而非微孔表面积对吸附量的影响相对较小。较低温度增强了活性炭对氢气的饱和和吸附效果, 这是因为在高温下氢气分子的运动更加剧烈, 活性炭难以吸附氢气分子。在吸附过程中, 最低势能的吸附位点会

优先被氢气分子自发寻找并占据, 而温度上升会导致活性炭的吸附能力下降。这可能是由于气体从活性炭的位点的解吸现象, 以及温度升高导致活性炭表面与氢分子间相对运动的增强。此外, 温度的升高还会减少活性炭内部的最佳吸附位点, 使活性炭与氢分子难以形成稳定的结合, 导致吸附容量降低。由图 4(a)-(d)所示, 活性炭对氢气的吸附量随温度升高出现下降趋势。

由图5中10 K~50 K 温度下在10 KPa 和1000 KPa 压力下吸附量的变化可知, 温度下降, 1000 KPa 压强下氢气的吸附量随温度下降的变化量小于10 KPa 压强下的变化量, 与文献 [13] 中的研究结果变化趋

势相吻合。10 kPa 下, 在不同温度下 AC-2 和 AC-3 的氢气吸附量优于 AC-1 和 AC-4 的氢气吸附量。而 1000 KPa 下, 温度升高, 氢气的吸附量变化起伏很小, 可能是达到了吸脱附的平衡状态。

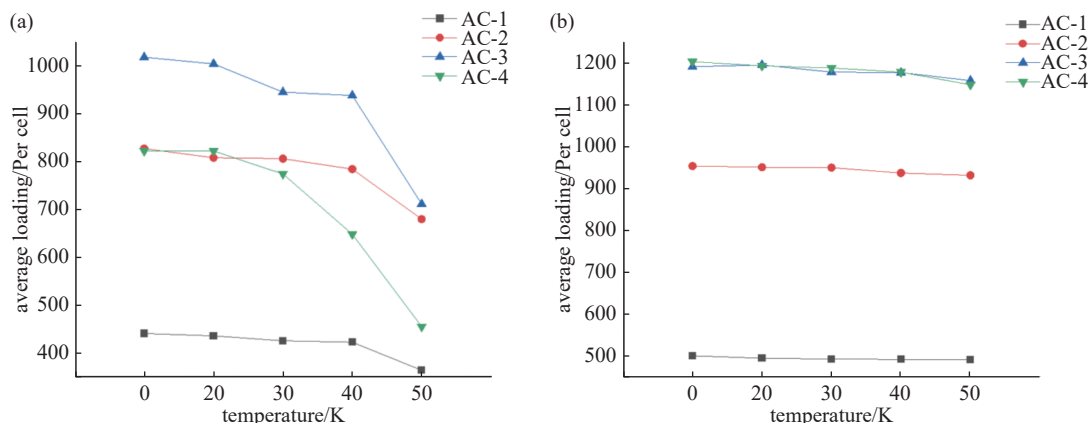


图5 10 K~50 K 温度下吸附量的变化。(a) 10 KPa, (b) 1000 KPa

Fig. 5 Changes in adsorption amount at temperatures from 10 K to 50 K. (a) 10 kPa, (b) 1000 kPa

2.2 吸附位点

吸附位点是指气体分子在吸附剂中被吸附的位置。活性炭的微孔和介孔结构为氢气分子提供了大量物理吸附位点。由于活性炭表面大多为无极性, 氢气分子主要通过范德华力与其发生物理吸附, 这与现有结果非常吻合。因此, 氢气主要吸附在孔隙内部或表面附近。根据图6所示, 图中的蓝

色部分为活性炭内部的孔隙空间, 黄色为氢气分子。图中可以观察到氢气分子在模型中的吸附位置和数量。由于热运动, 氢气分子被吸附到孔隙中, 温度升高, 氢气分子逐渐从微孔表面脱离。氢气分子与活性炭内表面在空间上的关系几乎是平行的。氢气主要以单层吸附在活性炭上, 也发现了多层吸附层的叠加。

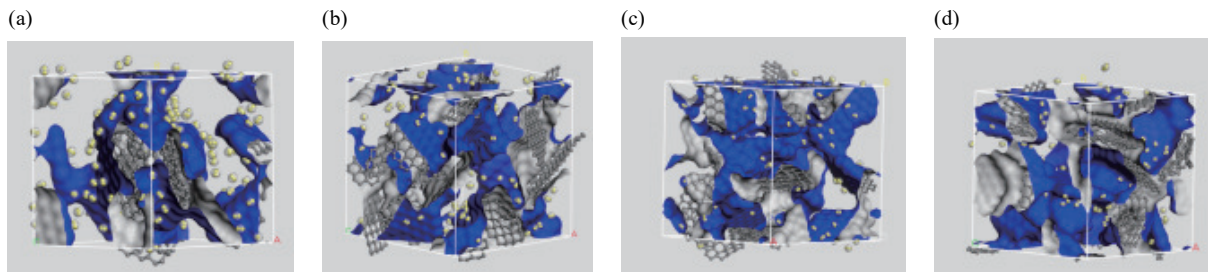


图6 吸附位点。(a) AC-1 模型, (b) AC-2 模型, (c) AC-3 模型, (d) AC-4 模型

Fig. 6 Adsorption isotherms. (a) AC-1 model, (b) AC-2 model, (c) AC-3 model, (d) AC-4 model

2.3 吸附量与吸附热

吸附热源于吸附过程中的热效应, 是吸附潜力的一种体现。当氢分子接近活性炭表面时, 其运动速度显著降低并释放热量, 吸附热越大表明吸附强度越高。不同模型在不同温度下的吸附热与吸附量如图7所示。不同活性炭模型也表明随着石墨片微元碳原子数量的增加, 氢气的吸附热逐渐增大。根据图中数据, 氢气在活性炭模型上的平均吸附热

约为 1.7 kcal/mol。温度升高, 吸附热逐渐降低, 可能是由于温度升高, 活性炭与氢分子间的相互作用力减弱而导致吸附热降低, 与图4 吸附量变化的趋势相吻合。

2.4 径向分布函数

径向分布函数(RDF) $g(r)$ 为概率密度的度量, 它描述了两个原子之间按距离分布的概率密度, 表示为局部密度与平均密度的比率, 从而展示了系统中

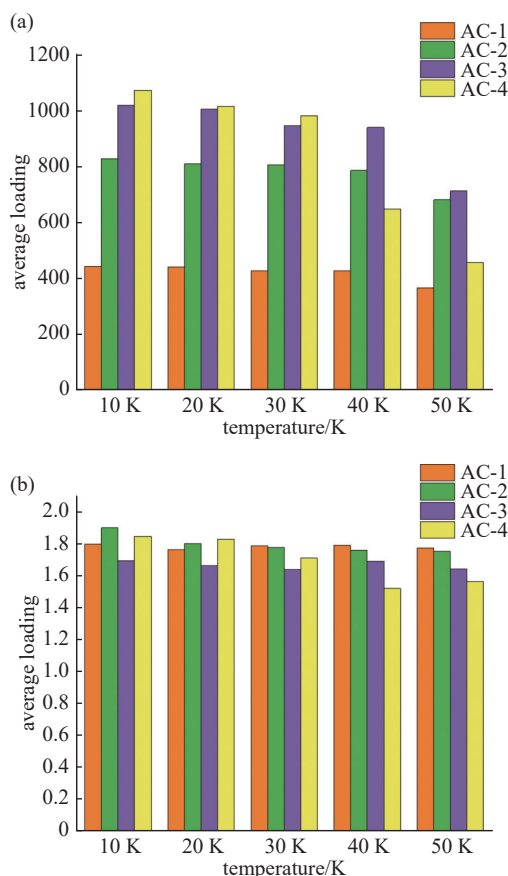


图7 活性炭吸附性能。(a)吸附量,(b)吸附热

Fig. 7 Activated carbon adsorption performance. (a) Adsorption capacity, (b) adsorption heat

原子密度的变化。其表达式为(4),配位数表达式(5):

$$g(r) = \frac{dN}{4\pi r^2 dr} \quad (4)$$

$$CN(r) = \sum_0^r 4\pi r^2 \rho g(r) dr \quad (5)$$

式中 $g(r)$ 是无量纲参数,表示在距离 r 处找到氢气分子的概率密度; dN 表示在距离 $r \sim r+dr$ 处从特定碳原子找到的氢气分子数; ρ 是密度; $CN(r)$ 为配位数。

本文以活性炭中的碳原子作为参考原子,模拟计算了氢气分子质心在碳原子周围的分布概率。得到了不同模型的径向分布函数曲线如图8所示,其配位数结果如图9所示。结果显示 RDF 峰值与文献^[14]模拟结果相吻合,表明了构建的活性炭结构模型合理。

从图8的 RDF 来看,无论颗粒是否参与吸附,氢气分子在碳原子周围的分布都有一个主峰(1.5 Å)和一个次峰(2.5 Å)。结果表明存在多层吸附氢气。

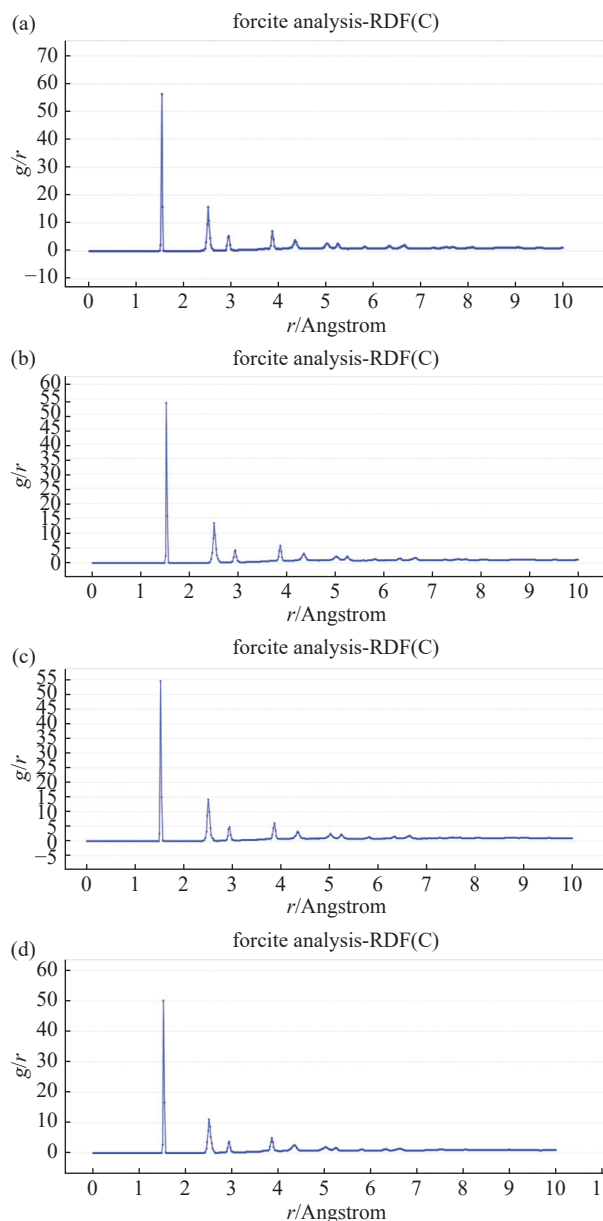


图8 径向分布函数。(a)AC-1模型,(b)AC-2模型,(c)AC-3模型,(d)AC-4模型

Fig. 8 Radial distribution functions. (a) AC-1 model, (b) AC-2 model, (c) AC-3 model, (d) AC-4 model

随着氢气的增加, $g(r)$ 的值不断降低。最初,氢气分子优先吸附在活性位点上,导致局部密度与平均密度比值较大,形成高峰。随着吸附位点被占据,氢气分子向其他位点扩散,峰值逐渐降低。不同活性炭模型的 RDF 曲线峰值位置基本一致,表明氢气分子与碳原子的吸附距离没有随孔径变化而显著改变。

2.5 均方位移与扩散系数

气体分子的均方位移(MSD)用来描述气体分子的运动轨迹。MSD 主要通过分析氢气分子在活

性炭模型中的运动轨迹来计算扩散系数。在计算扩散系数之前,需判断其扩散过程是否符合爱因斯坦扩散定律。从图 10 为氢气分子的 MSD 曲线可以看出, MSD 与时间呈线性关系,表明符合爱因斯坦扩散模型。

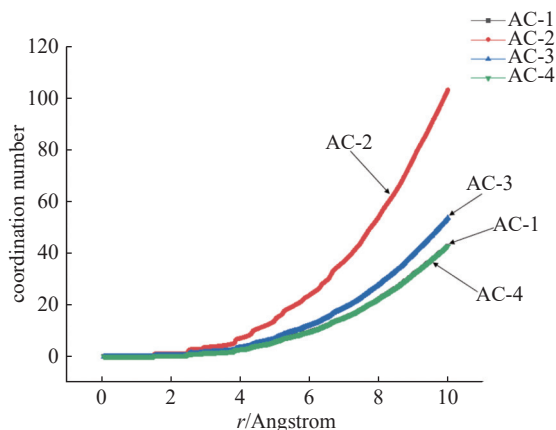


图9 配位数

Fig. 9 Coordination number

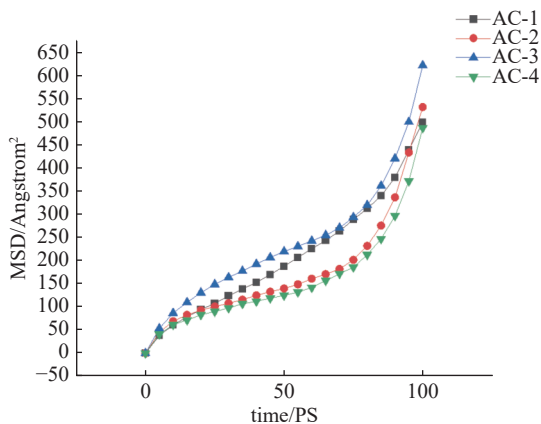


图10 均方位移随时间变化关系曲线

Fig. 10 The relationship curve of mean square displacement changing with time

使用爱因斯坦方程计算不同活性炭模型中氢气的扩散系数 D , 由式(6)来计算, 结果如表 2 所示。

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{n=1}^n |R_i(t) - R_i(0)|^2 \quad (6)$$

式中: $R_i(0)$ 和 $R_i(t)$ 分别是气体分子的初始和最终位

表 2 氢气在不同活性炭模型中扩散系数

Tab. 2 Diffusion coefficient of hydrogen in different activated carbon models

Activated carbon model	AC-1	AC-2	AC-3	AC-4
$D / (\times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s})$	5.4	3.1	4.8	2.6

置, n 表示扩散分子的数量, d 是分子系统的维度, $|R_i(t) - R_i(0)|^2$ 系统的均方位移, t 是时间。

3 总结

本文通过构建四种不同孔径结构的活性炭模型, 运用巨正则蒙特卡洛与分子动力学的相结合的模拟方法, 探究了活性炭对氢气的吸附机理, 并分析了温度和压强变化对其吸附特性的影响规律。研究结果表明:

(1) 温度升高, 活性炭表面与氢分子的相对运动增加, 导致氢分子不能有效地被活性炭表面吸附, 至此活性炭对氢气的吸附量减少而扩散系数增大, 增强了氢分子在高温下的扩散能力。

(2) 吸附位点、径向分布函数和均方位移的研究结果显示, 活性炭主要以单分子层吸附形式吸附氢气, 同时也存在多层吸附的现象。

(3) 活性炭微孔结构对氢气的吸附能力具有显著影响, 碳原子数的增加孔隙结构更复杂, 复杂孔隙结构可有效提升低温吸附泵的抽气性能, 尤其对氢的吸附能力。

本研究为 N-NBI 低温吸附抽氢阵列性能的优化提供了参考。

参 考 文 献

- [1] Xie Y H, Hu C D, Liu S, et al. RD progress of high power ion source on EAST-NBI[J]. Plasma Science and Technology, 2018, 20(1): 162-165
- [2] Zhang J X, Lu X Y, Xie Y L, et al. Design of test system for pumping property of a forced-flow-cooling cryogenic adsorption pump[J]. Cryogenics and Superconductivity, 2021, 49(8): 44-48 (张进新, 鲁祥友, 谢远来, 等. 迫流冷却式低温吸附泵抽气性能测试系统设计 [J]. 低温与超导, 2021, 49(8): 44-48 (in Chinese))
- [3] Yanagihara Y, Murase T, Noto H, et al. New silica removal technique by vacuum heating toward high-performance cryosorption pumps based on biomass-based activated carbon: rapid communications[J]. Plasma and Fusion Research, 2024, 19, 1205012-1205012
- [4] Valverde J R. Molecular modelling: principles and applications[J]. Briefings in Bioinformatics, 2001, 2(2): 199-200
- [5] Morris R J, Contescu I C, Chisholm F M, et al. Modern approaches to studying gas adsorption in nanoporous carbons[J]. Journal of Materials Chemistry, A. Materials for energy and sustainability, 2013, 1(33): 9341-9350

- [6] Huang Y, Cannon F S, Guo J S, et al. Atomistic modelling insight into the structure of lignite-based activated carbon and benzene sorption behavior[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(61): 56623–56637
- [7] Segarra E I, Glandt E D. Model microporous carbons: microstructure, surface polarity and gas adsorption[J]. *Chemical Engineering Science*, 1994, 49: 2953–2965
- [8] Zhang G, Liu W J, Tan Y, et al. Simulation study on hydrogen absorption performance of activated carbon in low temperature containers[J]. *Low Temperature and Superconductivity*, 2021, 49(3): 5–14 (张耕, 刘文洁, 谭粤, 等. 低温容器内活性炭吸氢性能的模拟研究 [J]. *低温与超导*, 2021, 49(3): 5–14 (in Chinese))
- [9] Lu X Q, Jin D L, Wei S X, et al. Competitive adsorption of a binary CO_2 - CH_4 mixture in nanoporous carbons: effects of edge-functionalization[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(3): 1002–1012
- [10] Surendra K J, Keith E G, Roland J P, et al. Molecular modeling and adsorption properties of porous carbons[J]. *Carbon*, 2006, 44(12): 2445–2451
- [11] Castro-Marcano F, Winans E R, Chupas P, et al. Fine structure evaluation of the pair distribution function with molecular models of the argonne premium coals[J]. *Energy Fuels*, 2012, 26(7): 4336–4345
- [12] Diao R, Zhang H, Zhao D, et al. Adsorption and Structure of Benzene, Toluene, and p-Xylene in Carbon Slit Pores: A Monte Carlo Simulation Study[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 120–134.
- [13] Xiao B, Cao Q, Ma P Y, et al. Study on the mechanism of hydroxyl modified activated carbon for regulating the adsorption performance of toluene based on molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Process Engineering*, 2022, 22(5): 660–670 (肖邦, 曹青, 马培勇, 等. 基于分子动力学模拟的羟基改性调控活性炭对甲苯吸附性能的作用机理研究 [J]. *过程工程学报*, 2022, 22(5): 660–670 (in Chinese))
- [14] Peng L J, Morris J R. Structure and hydrogen adsorption properties of low density nanoporous carbons from simulations[J]. *Carbon*, 2012, 50(3): 1394–1406