

CDFT 的两种改进算法表征活性炭孔径分布的比较

朱子文, 郑超瑜, 丁德锋, 郑青榕, 陈庆鹏

(福建省船舶与海洋工程重点实验室, 集美大学轮机工程学院, 福建 厦门 361021)

[摘要] 为了提高经典密度泛函理论 CDFT (classical density functional theory) 在预测活性炭孔径分布时的准确性, 比较了两种基于活性炭孔壁表面粗糙度影响的 CDFT 改进算法。结合狭缝孔壁上相同的碳原子密度分布, 分别利用平滑密度近似 (SDA) 和基本测量理论 (FMT) 求解二元流体混合态的过剩自由能展开项, 并预测氩气在非石墨化炭黑 BP280 上的吸附平衡。根据 87.3 K 下活性炭吸附氩气等温线, 确定不同孔径的理论等温线核后, 利用优化函数计算活性炭孔径在 0.35 ~ 12 nm 的分布。结果表明, MNLDFT 算法预测孔径分布具有连续分布性, 活性炭的比表面积为 1252.63 m²/g; QSDFT 算法测定的 PSD (pore size distribution) 在 1 nm 处具有断点, 测定的活性炭比表面积为 1431.64 m²/g, 这一结果与通过 BET 方法确定的比表面积 1445 m²/g 接近。运用 QSDFT 来表征活性炭孔径分布更合理。

[关键词] 活性炭; 吸附; 孔径分布; 改进算法; 经典密度泛函理论

[中图分类号] TQ 424.1

Comparison of Two Improved Algorithms for Determining Pore Size Distribution of Activated Carbon Based on CDFT

ZHU Ziwen, ZHENG Chaoyu, DING Defeng, ZHENG Qingrong, CHEN Qingpeng

(Provincial Key Laboratory of Naval Architecture & Ocean Engineering, School of Marine Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: In order to improve the accuracy of classical density functional theory (CDFT) while predicting pore size distribution (PSD) of activated carbon, two CDFT algorithms based on the assumption on the influence of surface roughness of activated carbon pore walls were compared in this paper. The same density distribution of carbon atoms on the walls of the slit pores were supposed, the excess free energy of the mixed state of the binary fluid and the adsorption equilibrium of argon on non-graphitized carbon black BP280 were then determined by smooth density approximation (SDA) and fundamental measure theory (FMT), which is respectively denoted as MNLDFT and QSDFT. The theoretical isotherm kernels of different pore sizes were calculated based on the isotherms of argon at 87.3 K by combining two improved algorithms, the optimization function was employed to determine the PSD of activated carbon within the range of 0.35-12 nm. Results show that the PSD predicted by MNLDFT is in a continuous distribution with a specific surface area about 1252.63 m²/g, and the PSD determined by QSDFT has a breakpoint at 1 nm with a specific surface area about 1431.64 m²/g, which is close to 1445 m²/g determined by the BET approach. It suggests that it is more reasonable to use QSDFT to calcu-

[收稿日期] 2022-04-26

[基金项目] 国家自然科学基金项目 (22108092); 福建省自然科学基金项目 (2020J05139); 福建省中青年教师教育科研项目 (JAT190333, JAT200240)

[作者简介] 朱子文 (1991—), 男, 博士、讲师, 从事气体吸附理论研究。通信作者: 郑青榕 (1967—), 男, 博导、教授, 从事能源利用技术研究。

late the PSD of the activated carbon.

Keywords: adsorption; activated carbon; pore size distribution; algorithm; classical density functional theory

0 引言

当前, 气体吸附是表征活性炭、硅胶以及沸石等多孔材料 PSD (pore size distribution) 的主要方法^[1], 包括 BJH (barrett Joyner and Halenda method)、t-plot、DR (dubini-radushkevich)、H-K (horvath-kawazoe) 理论和 NLDFT (classical density functional theory)^[1]。其中, BJH、t-plot 和 DR 在预测中孔时精度较高, 而 H-K 理论针对的是微孔^[2]。这些方法相对孤立, 无法直接预测微孔-中孔间连续的孔径分布 (PSD)。研究表明, 由基于统计力学建立的 CDFT (classical density functional theory)^[3]拓展而来的非定域密度泛函理论 (NLDFT), 在构建流体于不同孔径内的吸附等温线核后, 由流体在多孔材料上的吸附等温线实验值, 通过非线性最小二乘法求解积分等温方程可以确定微孔-中孔的全段 PSD^[4]。

但 NLDFT 过剩自由能泛函中的排斥贡献是基于光滑加权密度近似 (SDA)^[5], 吸引贡献则是基于平均场理论获得。随后, Lastoskie 等^[6]将 NLDFT 应用于活性炭的 PSD 求解, Neimark^[7]通过不定拉格朗日因子法 (ILM) 明确了密度分布的具体求解方法。然而, 由 NLDFT 确定流体的局部密度在第一层过于密集, 最后的预测结果在 1 nm 处的 PSD 会出现中断^[8]。这是由于流体在多孔介质的吸附过程, 属于界面间的多相系统, 涉及分子水平的扩散和凝聚^[9], 而 NLDFT 的过剩自由能的泛函展开并不能准确描述这一现象。尤其是亚临界气体 (如 N_2 、氩和 CO_2 等) 会出现流体的混合、液滴以及气泡的破碎与聚合现象, 从而形成气-液-固界面^[3], 与主体流体相比具有更加复杂的热力学性质。这些因素加大了 NLDFT 表征多孔材料 PSD 的误差。此外, 有学者认为气体吸附表征材料表面的能量分布并不均匀^[10], 比如活性炭的狭缝孔壁面被视为粗糙的碳晶体表面。为此, 在 NLDFT 基础上, Ustinov 引入了一维能量分布不均匀项 (EH)^[11], 而 Jagiello 等^[12-13]则建立基于 2 维狭缝孔结构的 2D-NLDFT。上述模拟都是采取由 10-4-3 势能方程建立传统 NLDFT 模型, 确定表征介质在不同孔径的理论吸附等温线核 (kernel) 的技术路线。NLDFT 和 2D-NLDFT 实际上仍忽略了固体表面能量分布不均匀性对于近壁面区域的流体密度分布的影响, 依然会造成局部密度聚集现象。为此, Ustinov 等^[14-17]通过引入描述表面粗糙碳晶体密度分布的误差函数, 并将其视为吸附质的淬火状态 (Quenched), 近壁面的流体分子被视为退火态 (Annealed), 通过 SDA 求解二元混合流体的硬球排斥项。Ravikovitch 则直接依据 XRD 结果确定表面碳原子的密度分布, 利用 FMT 求解二元混合流体的硬球排斥项^[18-19]。本课题组此前的研究借鉴了 Ravikovitch 的 XRD 结果, 改进了 Ustinov 的模型, 结果表明, MNLDFT 预测活性炭的 PSD 时, 活性炭 PSD 是连续分布的, 且预测吸附等温线数据的相对误差控制在 10% 以内, 但此前的研究并未与 QSDFT 进行比较^[20]。上述方法中的 NLDFT、QSDFT 与 2D-NLDFT 已经发展成为主流商业吸附仪的计算软件。Puziy 的研究表明 2D-NLDFT 与 QSDFT 对于活性炭 KAU-mod 的 PSD 预测相似^[21]。但 Vishal 等^[22]在比较两种方法预测页岩 PSD 时, 发现 QSDFT 预测的吸附等温线精度更高些。随着近年来快速傅里叶变换 (FFT) 在求解 CDFT 的泛函展开式中应用的深入, 多元混合流体的数值求解方法更加快速精确, 使得 FMT 和 SAFT 等理论被引入受限流体密度分布的研究更加广泛^[23-24]。

基于此, 为比较利用 MNLDFT 与 QSDFT 预测活性炭 PSD 的精度, 本文针对 1 维固体表面模型, 在引入了相同的吸附壁面碳原子密度分布模型后, 首先给出了基于 FFT 求解 QSDFT 的数值解法, 然后对两种算法预测氩在粗糙碳黑平面 BP280 上的吸附行为进行比较。最后, 利用在 87.3 K 时测试的氩在活性炭 SAC-01 上吸附等温线, 比较了 CDFT 的两种改进算法预测吸附等温线的精度, 最终比较两种方法确定活性炭 PSD 的准确性。

1 试验

本文采用高比表面积的活性炭 SAC-01 为试样, 该试样购于福建宁德鑫森碳业有限公司。在相对平衡压力 P/P_0 下, 利用 Micromeritics 3Flex 固体表面分析仪于液氩温度下测得氩气在 SAC-01 吸脱附数据, 结果如图 1 所示。更多实验信息参阅文献 [25]。

SAC-01 活性炭结构参数如表 1 所示。其中: 比表面积 S_{BET} 通过 BET 法确定; BJH 法 (脱附数据) 和 H-K 理论确定孔容积 v 。

2 基本理论

一般而言, 表面能量分布均匀的碳黑表面可被视为光滑的碳表面, 比如石墨化的碳黑表面。而非石墨化碳黑表面则表现为能量分布不均匀, 可被视为粗糙晶体的碳表面。近壁面流体与活性炭表面的碳原子将被视为二元的硬球混合状态, 在给定化学势 μ 和温度 T 的条件下, 自由能 F 是决定热力学系统平衡的主要参数。对于二元流体非均质系统, 在活性炭孔内的受限流体巨势 $\Omega^{[3]}$ 可表示为:

$$\Omega[\rho_i(\mathbf{r})] = F_{\text{int}}[\rho_i(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu]。$$

(1)

式中: $\rho(r)$ 为 r 处的密度分布曲线, r 代表空间位置; i 代表硬球粒子; F_{int} 为本征自由能, J ; V_{ext} 为外部势能, J 。当流体在碳表面吸附平衡时, 吸附自由能为最小值, 流体的密度分布函数满足 $(d\Omega/d\rho(z))_{\text{Eq}} = 0$ 。其中, 碳原子局部密度分布 ρ_s 可以参阅文献 [20]。

MNLDFT 使用的是 WCA 扰动理论^[8], 吸附质分子作硬球分子近似时, 过剩自由能由 SDA 光滑密度 $\bar{\rho}(r)$ 计算, 有

$$F_{\text{HS}}[\rho_i(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) f_{\text{ex}}[\bar{\rho}(\mathbf{r})]。$$

(2)

式中: F_{HS} 为硬球排斥展开项, J ; f_{ex} 为吸附质分子的过剩自用能, f_{ex} 由硬球流体的 CS 状态方程确定, 即

$$f_{\text{ex}}[\bar{\rho}(\mathbf{r})] = k_{\text{B}} T (4\bar{\eta} - 3\bar{\eta}^2) / (1 - \bar{\eta}^2)。$$

(3)

其中: k_{B} 为玻尔兹曼常数, $J \cdot K^{-1}$; 堆积因子 $\bar{\eta} = \pi d_{\text{HS}}^3 \bar{\rho}(\mathbf{r}) / 6$, d_{HS} 为硬球直径。对于二元混合流体的具体求解过程参阅文献 [14]。

QSDFD 则采用 Rosenfeld 的适用于 PY (percus-yevick) 状态流体方程的 RLST-FMT^[26], 即有

$$F_{\text{HS}}[\rho_i(\mathbf{r})] = k_{\text{B}} T \int d\mathbf{r} \Phi[n_{\alpha}(\mathbf{r})]。$$

(4)

其中: Φ 为由二元混合硬球排斥引起的超额自由能密度, 有

$$\begin{aligned} \Phi[n_{\alpha}(\mathbf{r})] = & -n_0 \ln(1 - n_3) + (n_1 n_2 - \vec{n}_{v_1} \vec{n}_{v_2}) / (1 - n_3) + n_2^3 / [(24\pi (1 - n_0)^2)] \\ & [1 - 3 (\vec{n}_{v_2} / n_2)^2 + 2 |\vec{n}_{v_2} / n_2|^3]。 \end{aligned}$$

(5)

其中: $n_{\alpha}(\mathbf{r})$ 为权重密度^[23], $\alpha=0, 1, 2, 3$, v_1, v_2 , 当 $\alpha=v_1, v_2$ 时, 加权密度为矢量, $\alpha=0, 1, 2, 3$ 为标量。可由下式计算,

$$n_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_i \int d\mathbf{r}' \rho_i(\mathbf{r}') w_i^{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')。$$

(6)

式中: \mathbf{r}' 为相对于 \mathbf{r} 的位置, nm; $w_i^{\alpha}(r)$ 为权重函数, 根据傅里叶变换的卷积定理, 可知其数值解

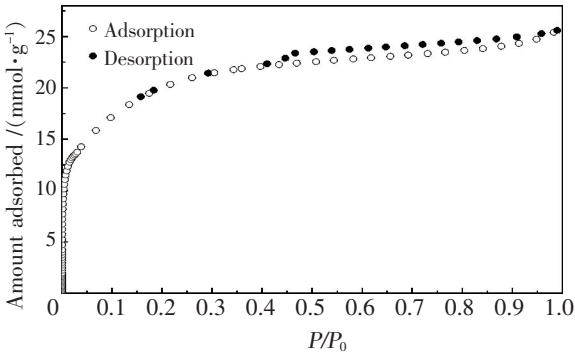


图 1 87.3K 时氩在活性炭 SAC-01 上的吸脱附等温线
Fig.1 Isotherms of argon adsorption and desorption on SAC-01 at 87.3K

表 1 SAC-01 活性炭结构参数

Tab.1 Structural properties of SAC-01 activated carbon

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
SAC-01	1445	0.55

法^[26-28]为:

$$n_{\alpha}(\boldsymbol{r})=\sum_i F^{-1}[\boldsymbol{r}(\rho_i)\cdot\boldsymbol{r}(w_i^{\alpha})].$$

(7)

其中: F 和 F^{-1} 分别代表快速傅里叶变换; $\rho_i(\boldsymbol{r})$ 为 1 维对称函数; $w_i^{\alpha}(\boldsymbol{r})$ 为 3 维径向对称函数^[29]。对于式 (1) 其他泛函展开项两种 CDFT 相似, 本文不再讨论, 可参阅文献[19-20]。

在 CDFT 模型中用于表述分子参数的主要变量有: 势阱 ε 、分子碰撞直径 σ 和硬球直径 d_{HS} 。其中: s 代表固体; f 代表流体分子。对于描述气固作用参数, 两种 CDFT 均遵循 Lorenz-Berhelot 混合法则, 具体参数见表 2。

表 2 87.3 K 氩分子在碳表面上的吸附的参数

Tab. 2 Parameters of argon adsorption on carbon surface at 87.3 K

Model	$\varepsilon_{\text{ff}}/k_{\text{B}}\cdot\text{K}^{-1}$	$\sigma_{\text{ff}}/\text{nm}$	$\varepsilon_{\text{sf}}/k_{\text{B}}\cdot\text{K}^{-1}$	$\sigma_{\text{sf}}/\text{nm}$	d_{HS}/nm
MNLDFT ^[17]	118.05	0.3305	58.01	0.3353	0.338
QSDFT ^[18]	119.95	0.3358	162.18	0.2595	0.3358

此外, 流体分子受到壁面施加的作用势 V_{ext} 同样会随着壁面对于流体的吸引项和排斥项发生不均匀性变化, 其中, 壁面对于硬球流体施加的吸引项自由能 u_{ext} 通过 WCA 扰动理论求解^[20], 即

$$u_{\text{ext}}(z)=\begin{cases}-\varepsilon_{\text{sf}}, & |z-z'|<\sigma_{\text{sf}}; \\ 4\varepsilon_{\text{sf}}[(\sigma_{\text{sf}}/|z-z'|)^{12}-(\sigma_{\text{sf}}/|z-z'|)^6], & |z-z'|>\sigma_{\text{sf}}.\end{cases}$$

(8)

式中: z 代表流体分子与壁面距离, nm。 z' 是相对位置, 其作用参数见表 2。其中 MNLDFT 由 Carnahan-Starling (CS) 方程确定氩的流体状态, 而 QSDFT 由 PY 方程确定。MNLDFT 和 QSDFT 的主要不同点在于描述淬火状态碳原子与近壁面流体组成的二元混合硬球排斥项的展开式, MNLDFT 可由碳原子的等效密度确定, 而 QSDFT 通过式 (4)~式(8) 求解。此外, 两种 CDFT 的吸引项贡献由平均场理论 (MFT) 确定^[17-18]

3 吸附平衡预测与分析

3.1 非石墨化碳黑的吸附平衡预测

氩在非石墨化碳黑 BP280 ($S_{\text{BET}}=36\text{ m}^2/\text{g}$) 上的吸附数依据文献 [30] 得到, 分别利用 MNLDFT 及 QSDFT 的预测结果如图 2 所示。

由图 2 可发现, MNLDFT 和 QSDFT 的预测结果都与氩在 BP280 上的吸附等温线相互吻合。从图 2 还可发现, 在低压区域, MNLDFT 的预测结果较 QSDFT 的吸附数据更为接近实验值; 当 $P/P_0>0.01$ 以后, QSDFT 的预测结果更加接近氩在 BP280 吸附数据。图 3 给出了 $P/P_0=0.995$ 时, 两种 CDFT 对于氩在非石墨化炭黑表面上的密度分布的计算结果。

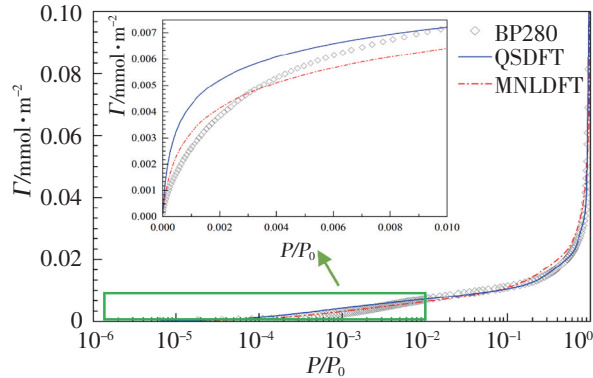


图 2 氩在非石墨化碳表面 BP280 上吸附等温线测试值与预测值
Fig.2 Isotherms of argon adsorption on BP280 carbon black at 87.3 K from experiments and calculations.

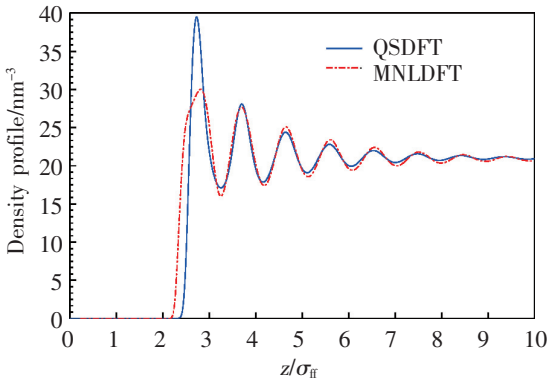


图 3 氩在非石墨化碳表面 BP280 上的密度分布图
Fig.3 Density profile of argon adsorbed on the carbon surfaces of non-graphitized thermal carbon black at BP280.

计算结果表明, CDFT 的两种改进算法都可以将接触界面上互相参杂的碳原子与流体分子归为二元混合流体进行计算。由图 3 更为直观地发现两者的区别: 与 QSDFT 相比, 由 MNLDFT 计算确定的密度分布更加趋向坐标原点, 这表明描述排斥项展开的不同模型, 对于氩的优先吸附位的预测存在着差异。此外, MNLDFT 确定的氩在碳黑表面的局部密度分布函数 $\rho(z)$ 比 QSDFT 确定的振荡幅度略小, 如 QSCDFT 确定的局部密度最大值 $\rho(z) = 39.5 \text{ nm}^{-3}$, 而 MNLDFT 确定的仅为 30.01 nm^{-3} 。CDFT 的两种改进算法预测第二层以后的流体分子局部密度分布相似, 趋于平缓。

3.2 PSD 计算

为进一步对比 CDFT 的两种改进算法预测精度, 将利用氩气在 SAC-01 上的吸附等温线数据, 采用两种 CDFT 分别预测 SAC-01 的 PSD, 并比较两者预测吸附等温线精度。

首先, 确定不同孔宽 H 处的理论吸附等温线, 即吸附等温线核^[31], 则有

$$N(P,H) = \frac{1}{H} \int_0^H (\rho(z) - \rho_g) dH_0.$$

(9)

其中: ρ_g 表示氩的气相密度。MNLDFT 求解的等温线核 $N(P,H)$, 如图 4 (b) 所示, 其中由 QSDFT 计算的结果如图 4 (a) 所示。式 (9) 中的压力 P 即为实验测试时的平衡压力。

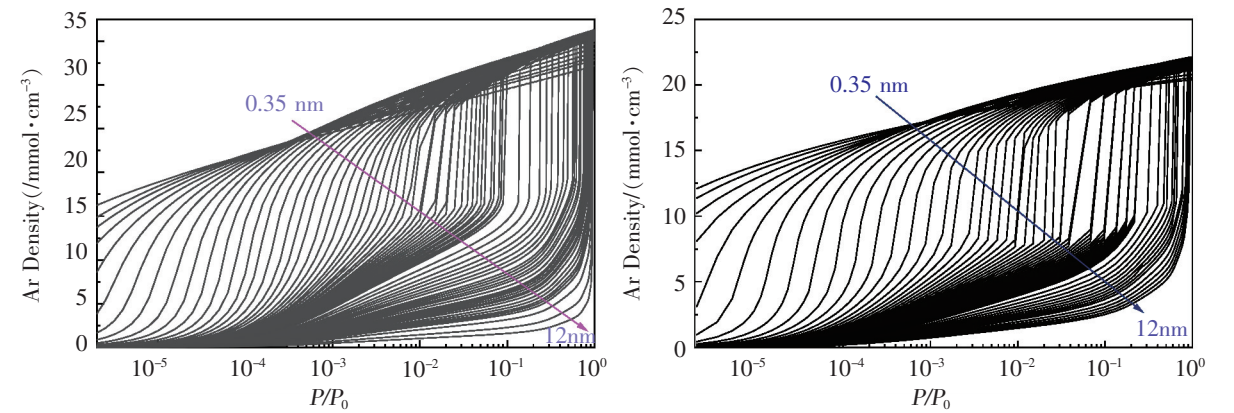


图 4 CDFT 不同孔径的理论的等温线核
Fig.4 Theoretical kernels of adsorption isotherms within the pores of different sizes determined by CDFT

对比图 4 a) 和图 4 b) 可发现, QSDFT 和 MNLDFT 求解的吸附等温线表现出: 当孔宽 H 较小, 且相对压力 $P/P_0 > 0.01$ 时, 氩的吸附相密度将逐渐增大并超过液氩密度; 随着孔宽 H 增大, 不同孔内吸附相发生相变的临界压力也随之增大, 尤其在介孔范围, 当 $P/P_0 > 0.4$ 时, 吸附相密度呈直线急剧上升。但 QSDFT 预测的氩气在不同狭缝孔内的吸附相密度更大, 当吸附饱和以后, 吸附相密度约为 $30 \sim 36 \text{ mmol/cm}^3$; 而 MNLDFT 的预测值仅为 $20 \sim 23 \text{ mmol/cm}^3$ 。从图 3 可以看出, 这与第一层吸附相密度分布大小有关。

用于确定活性炭 PSD 的积分吸附等温方程 (IAE)^[31] 为:

$$N_{\text{exc}}(P) = \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} N(P,H)f(H) dH + \Gamma S_{\text{ext}}.$$

(10)

其中: $H_{\max} = 12 \text{ m}$; $f(H)$ 为孔径分布函数; Γ 为吸附量面密度, $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2}$; S_{ext} 为孔径大于 H_{\max} 的比表面积, 可由氩在 BP280 上的吸附量面密度 Γ 确定。

利用 MATLAB 中 Optimtool 工具箱中函数 fmincon 求出最优解 $|\Delta v|$, 孔径分布函数 $f(H)$ 与增量体积 Δv_i 的关系为^[32]

$$f(H) = \Delta v_i / \Delta H = (\Delta S_{\text{NLDFT}}) H / (2 \times \Delta H).$$

(11)

其中: ΔH 为该孔孔径的增量; ΔS_{NLDFT} 为孔内增量面积。

利用式 (11) 即可推测出活性炭 SAC-01 的 PSD, 如图 5 所示。

从图 5 还可看出，两种方法的预测结果变化趋势相似，都预测了较多的微孔容积，介孔的孔容积较少。但 QSDFT 预测时，在孔径 1.1 nm 处 $f(H)$ 近似为 0，而 MNLDFT 则是连续的；QSDFT 预测的 SAC-01 含有三个特征孔，孔径分别为 0.53、0.75、1.35 nm，而 MNLDFT 在 0.75 nm 区域预测结果趋势相一致。这表明分别基于 SDA 和 FMT 理论求解二元混合硬球流体硬球排斥时，对表征的结果存在一定的差异性，这种差异在微孔范围体现更加明显，在利用 CDFT 表征活性炭材料时，需要使用精度更高的描述二元混合硬球流体硬球排斥项的理论模型。因此，接下来对两种 CDFT 在累积孔容、比表面积，以及吸附等温线的预测结果方面进行比较，结果如表 3 所示。其中，累积孔容如图 6 所示。

表 3 由 PSD 确定的 SAC-01 活性炭结构参数

Tab. 3 Structural parameters of SAC-01 activated carbon determined by the PSD

Methods	$S_{\text{NLDFT}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{ext}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$v/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
MNLDFT	1 252.63	1.95	0.691 3
QSDFT	1 431.64	0.51	0.692 9

图 6 给出了两种 CDFT 预测 SAC-01 累积孔容的变化趋势，相比 MNLDFT，QSDFT 预测的累积孔容相对较大，但总体上两者的变化趋势一致。由表 3 可知，比较两种 CDFT，由式 (11) 确定 SAC-01 的比表面积发现，QSDFT 预测的活性炭的结果与表 1 中 BET 法确定的较为接近，为 $1\,431.64\text{m}^2/\text{g}$ ；而 MNLDFT 的预测值偏小，仅为 $1\,253.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

通过两种 CDFT 获得 PSD 以后，可以利用式 (10) 预测氩气在 SAC-01 的吸附等温线，结果如图 7 所示。进而对比两种 CDFT 预测精度。图 8 给出了 CDFT 的两种改进算法预测值与实验数据间的相对误差。

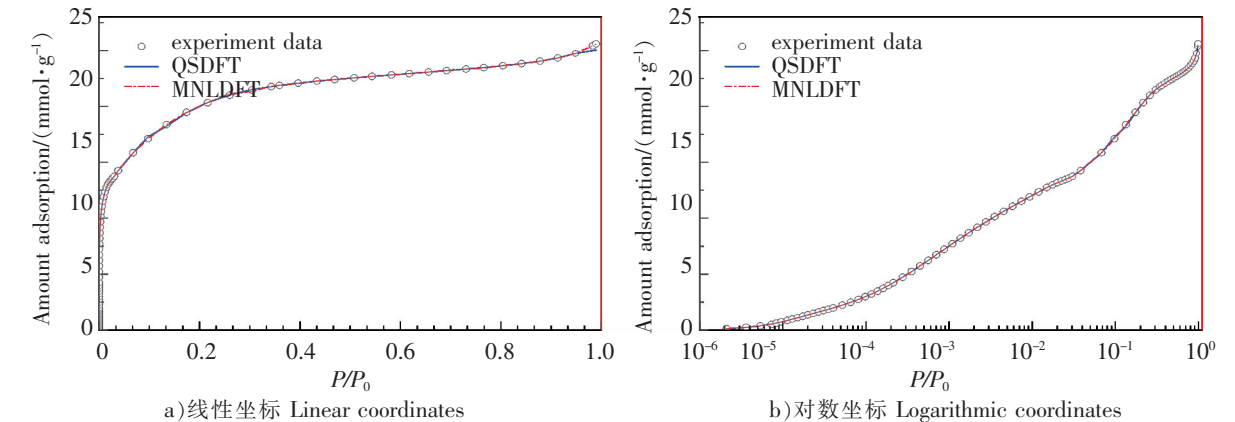


图 7 87.3 K 氩在活性炭 SAC-01 上的吸附等温线与试验值

Fig.7 Isotherms of argon adsorption on activated carbon SAC-01 at 87.3 K from experiments and calculations.

由图 7 和图 8 可知，QSDFT 和 MNLDFT 两种理论预测的吸附数据与实验数据间的相对误差范围在 $\pm 10\%$ 以内；当 $P/P_0 > 10^{-5}$ 时，相对误差约在 $\pm 1\%$ 以内。这说明，将活性炭狭缝孔墙视为粗糙的

碳原子表面, 能够准确预测氩气在活性炭上的吸附行为。此外, QSDFT 和 MNLDFT 的平均相对误差分别为 4.8% 和 6.3%。同时, 考虑到 QSDFT 预测 SAC-01 活性炭的比表面积更加接近利用 BET 法确定的表征值, 本文认为 OQSDFT 方法更为合理。

4 结 论

根据两种考虑碳原子表面密度分布 CDFT 理论, 分别预测 87.3 K 时氩在非热解炭黑 BP280 以及活性炭 SAC-01 上的吸附行为, 得到如下结论。

1) FMT 理论相比于 SDA 理论, 在数值求解过程中, 二元混合硬球流体硬球排斥项通过简单叠加即可求解。

2) 与 QSDFT 相比, 由 MNLDFT 计算确定的密度分布更加趋向坐标原点, 同时, 使用不同过剩自由能模型, 在预测氩的优先吸附位置存在一定的差异。

3) QSDFT 和 MNLDFT 在预测活性炭的 PSD 时精度较高, 预测值与实验数据相对误差分布范围均控制在 ±10% 以内。利用 MNLDFT 确定的活性炭孔径呈现连续分布, 而 QSDFT 确定的活性炭孔径分布在 1nm 处出现断点。但 QSDFT 预测 SAC-01 活性炭的比表面积为 1 431.64 m²/g; 这个值更加接近 BET 表征值 1 445 m²/g, 而 MNLDFT 确定的值仅为 1 252.63 m²/g。这说明利用 QSDFT 方法表征活性炭孔径分布更为合理。

[参 考 文 献]

[1] 杨侃, 陆现彩, 徐金覃, 等. 气体吸附等温线法表征页岩孔隙结构的模型适用性初探 [J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 817-821.

[2] 张哲岭, 杨正红. 微介孔材料物理吸附准确性分析的理论与实践 [J]. 催化学报, 2013, 34(10): 1797-1810.

[3] 胡英, 刘洪来. 密度泛函理论 [M]. 北京: 科学出版社, 2016.

[4] LANDERS J, GOR G Y, NEIMARK A V. Density functional theory methods for characterization of porous materials [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 437(6): 3-32.

[5] TARAZONA P, MARINI U, EVANS R. Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids [J]. Molecular Physics, 1987, 60(3): 573-595.

[6] LASTOSKIE C, GUBBINS K E, QUIRKE N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach [J]. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(18): 1012-1016.

[7] NEIMARK A V. The method of indeterminate lagrange multipliers in nonlocal density functional theory [J]. Langmuir, 1995, 11(10): 4183-4184.

[8] USTINOV E A. Comparative features of Ar adsorption on smooth and amorphous surfaces examined by density functional theory [J]. Adsorption, 2008, 14(2): 171-179.

[9] ZHOU, D, MI J G, ZHONG C L. Three-dimensional density functional study of heterogeneous nucleation of droplets on solid surfaces [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(48): 14100-14106.

[10] USTINOV E A. Comparative features of ar adsorption on smooth and amorphous surfaces examined by density functional theory [J]. Adsorption, 2008, 14(2): 171-179.

[11] USTINOV E A, DO D D, FENELONOV V B. Pore size distribution analysis of activated carbopacks: Application of density functional theory using nongraphitized carbopack black as a reference system [J]. Carbon, 2006, 44(4): 653-663.

[12] JAGIELLO J, OLIVIER J P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heteroge-

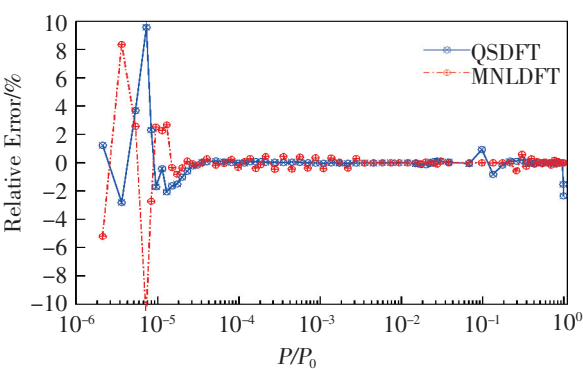


图 8 CDFT 的两种改进算法预测值与实验数据间的相对误差

Fig.8 Relative errors between the results determined by two CDFT and those from experiment.

- neity and geometrical corrugation [J]. Carbon, 2013, 55(2): 70-80.
- [13] JAGIELLO J, JARONIEC M. 2D-NLDFT adsorption models for porous oxides with corrugated cylindrical pores [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 532: 588-597.
- [14] USTINOV E A, DO D D, FENELONOV V B. Pore size distribution analysis of activated carbopacks: application of density functional theory using nongraphitized carbopack black as a reference system [J]. Carbon, 2006, 44(4): 653-663.
- [15] USTINOV E A, DO D D. Modeling of adsorption in finite cylindrical pores by means of density functional theory [J]. Adsorption, 2005, 11(5): 455-477.
- [16] USTINOV E A, DO D D, JARONIEC M. Application of density functional theory to equilibrium adsorption of argon and nitrogen on amorphous silica surface [J]. Applied Surface Science, 2005, 252(3): 548-561.
- [17] USTINOV E A, DO D D, JARONIEC M. Adsorption of argon and nitrogen in cylindrical pores of MCM-41 materials: application of density functional theory [J]. Applied Surface Science, 2005, 252(4): 1013-1028.
- [18] RAVIKOVITCH P I, NEIMARK A V. Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous silica materials [J]. Langmuir, 2006, 22(26): 11171-11179.
- [19] NEIMARK A V, LIN Y, RAVIKOVITCH P I, et al. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons [J]. Carbon, 2009, 47(7): 1617-1628.
- [20] 朱子文, 郑青榕, 陈武, 等. 基于密度泛函理论的活性炭孔径分布改进算法 [J]. 化工学报, 2017, 68(9): 3328-3335.
- [21] PUZİY A M, PODDUBNAYA O I, GAWADZIK B, et al. Comparison of heterogeneous pore models QSDFT and 2D-NLDFT and computer programs ASiQwin and SAIEUS for calculation of pore size distribution [J]. Adsorption, 2016, 22(4/6): 459-464.
- [22] VISHAL V, CHARDRA D, BAHADUR J, et al. Interpreting pore dimensions in gas shales using a combination of sem imaging, small-angle neutron scattering, and low-pressure gas adsorption [J]. Energy & Fuels, 2019, 33(6): 4835-4848.
- [23] LIU Y, LIU H L, HU Y, et al. Development of a density functional theory in three-dimensional nanoconfined space: H₂ storage in metal-organic frameworks [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(36): 12326-12331.
- [24] KNEPLEY M G, KARPEEV D A, DAVIDOVITS S, et al. An efficient algorithm for classical density functional theory in three dimensions: ionic solutions [J]. Journal of Chemical Physics, 2010, 132(12): 8126-8176.
- [25] 朱子文, 郑青榕, 陈武, 等. 氢在活性炭、石墨烯和金属有机骨架上的吸附平衡 [J]. 燃料化学学报, 2018, 46(5): 625-632.
- [26] ROSENFELD Y, SCHMIDT M, LÖWEN H, et al. Fundamental measure free-energy density functional for hard spheres: dimensional crossover and freezing [J]. Phys Rev E, 1997, 55(4): 4245-4263.
- [27] STIERLE R, SAUER E, ELLER J, et al. Guide to efficient solution of PC-SAFT classical density functional theory in various coordinate systems using fast fourier and similar transforms [J]. Fluid Phase Equilibria, 2020, 504: 112306-112306.
- [28] XI S, LIU J, PARAMBATHU A V, et al. An efficient algorithm for molecular density functional theory in cylindrical geometry: application to interfacial statistical associating fluid theory (iSAFT) [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(14): 6716-6728.
- [29] ELIAS M STEIN, RAMI SHAKARCHI, 傅里叶分析 [M]. 燕敦彦, 译. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [30] GARDNER L, MICHALKRUK A, et al. Reference data for argon adsorption on graphitized and nongraphitized carbon blacks [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(50): 12516-12523.
- [31] ZENG M, TANG Y, MI J, et al. Improved direct correlation function for density functional theory analysis of pore size distributions [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(40): 17428-17436.
- [32] BIRKETT G, DO D D. New method to determine PSD using supercritical adsorption: applied to methane adsorption in activated carbon [J]. Langmuir, 2006, 22(18): 7622-7630.

(责任编辑 陈 敏 英文审校 郑青榕)