

Уровни представления структуры макропористого адсорбента при изучении адсорбционных явлений

А. С. Лекомцев², И. В. Чернышев¹

¹Волгоградский государственный университет, Волгоград

²Волгоградский кооперативный институт, Волгоград

Заметные успехи в изучении адсорбционных явлений были достигнуты в рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции в атом-атомном приближении (метод ААП) [1, 2]. Поверхность адсорбента в этом подходе зачастую моделируется базовой поверхностью – базисной гранью графита, плоской углеродной поверхностью, однородной геометрически и энергетически. Реальная поверхность, даже не принимая во внимание неизбежные дефекты ее структуры, требует более сложного представления. При ее описании следует учесть кривизну микрогранул адсорбента, наличие линейных контактов этих гранул, а также более общий случай – трехчастичные контакты (кластер частиц). Контакты большего числа частиц можно представить как суперпозицию контактов указанных типов.

В работе [3] приведены результаты изучения методом ААП адсорбционных свойств базовой поверхности. В настоящей работе эти исследования продолжены с учетом рассмотрения нескольких уровней представления структуры поверхности, таких, как однородная плоская поверхность, изолированная частица, контактирующие частицы сорбента и кластер частиц.

Влияние кривизны поверхности на ее адсорбционные свойства можно оценить путем сравнения энергии взаимодействия пробных молекул с базовой поверхностью и с поверхностью фуллерена C₆₀ – частицы со сферической симметрией. Сближение двух таких молекул на расстояние Ван-дер-Ваальсова радиуса позволяет изучить адсорбционные свойства контакта частиц сорбента, а конгломерат из трех молекул фуллерена – кластер частиц, моделирующий элементарную пору.

Для оценки зависимости интенсивности взаимодействия адсорбат-адсорбент от характера кривизны поверхности была изучена энергии взаимодействия адсорбента с пробными частицами (атом углерода и молекула циклогексана) на различных уровнях представления его структуры. Результаты расчета представлены в табл. 1.

Таблица 1. Энергия взаимодействия адсорбента с пробными частицами на различных уровнях представления его структуры

Представление поверхности адсорбента	F_{\min} , кДж/моль	
	атом С	циклогексан
Изолированная молекула C ₆₀	-4,6	-26,6
Базисная грань графита	-7,1	-49,7
Контакт двух молекул C ₆₀	-8,2	-41,7
Контакт трех молекул C ₆₀	-10,9	-58,3

Из представленных данных следует, что искривление поверхности адсорбента приводит к существенному уменьшению его взаимодействия с адсорбатом по сравнению с базовой плоскостью.

Повышение адсорбционного потенциала в клиновидной поре между двумя частицами позволяет в значительной степени компенсировать отрицательный вклад кривизны поверхности. Для пробного атома углерода адсорбционный потенциал в поре даже выше, чем на базовой плоскости. В случае же более крупной молекулы циклогексана наблюдается лишь неполная компенсация.

Для кластера частиц появление поры между тремя частицами приводит к закономерному увеличению интенсивности взаимодействия – весьма заметному как в случае сферического атома углерода, так и для компактной молекулы циклогексана.

Полученные результаты представлены на рис. 1, где показана адсорбция пробной молекулы циклогексана на поверхности контактирующих частиц в ориентации с наибольшей энергией взаимодействия. Красным цветом изображена сглаженная посадочная площадка, недоступная другим молекулам сорбата.

Отмеченное повышение адсорбционного потенциала в клиновидной поре относительно поверхности изолированной частицы приводит к предпочтительной адсорбции молекул на этом участке поверхности кластера в ситуации, когда участок с самой высокой энергией взаимодействия уже занят (рис. 2).

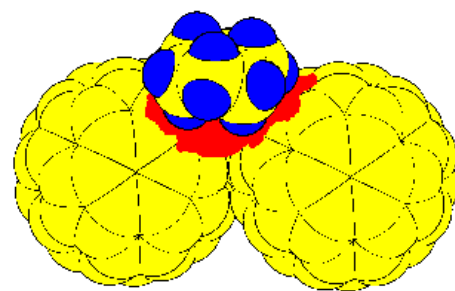


Рис. 1. Адсорбция пробной молекулы циклогексана на поверхности контактирующих частиц

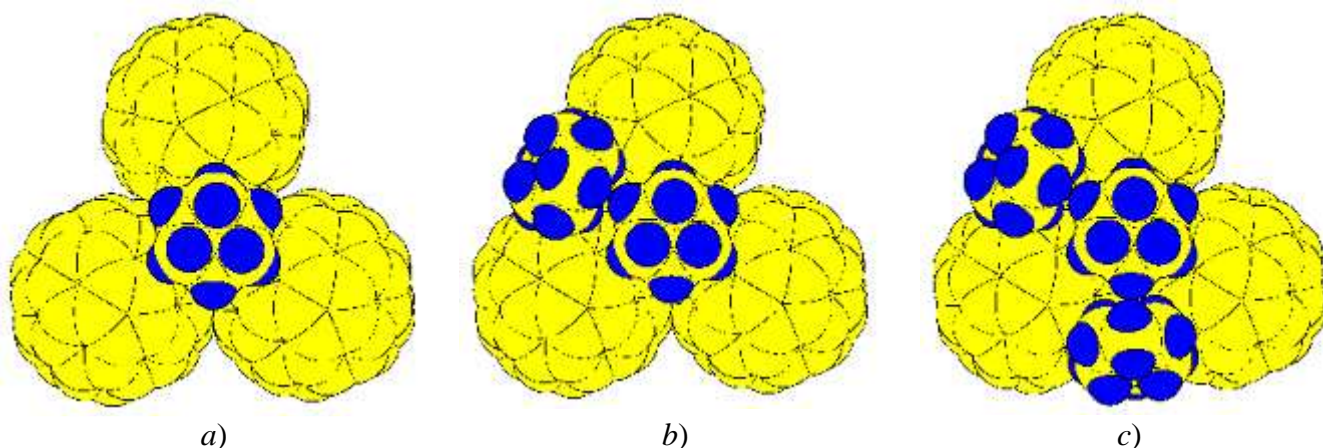


Рис. 2. Последовательная адсорбция пробной молекулы циклогексана на поверхности кластера частиц: *a)* первая молекула; *b)* вторая молекула; *c)* третья молекула

Таким образом, рассмотрение нескольких уровней представления структуры поверхности адсорбента позволяет получить более детальную и адекватную модель процесса адсорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области (грант № 11-03-97035 р_поволжье_a).

1. Буряк А.К. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 695 – 706.
2. Яшкин С.Н. // Ж. физ. химии. 2008. Т.82. №6. С. 1145-1150.
3. Лекомцев А.С, Чернышев И.В. Влияние дефектов структуры поверхности на энергию адсорбционного взаимодействия // Научный электронный архив Академии естествознания. URL: <http://econf.rae.ru/article/7176> (дата обращения: 13.12.2012).