

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ МЕТАНСОДЕРЖАЩЕЙ ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ СИЛИКАЛИТОМ

© 2015 Д. С. Куцова, Е. В. Богатиков, А. Н. Шебанов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006, Воронеж, Россия
e-mail: me144@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 11.03.2015 г.

Аннотация. В пакете LAMMPS проведено молекулярно-динамическое моделирование процессов сорбции силикалитом. Определены температурные зависимости скорости сорбции и максимальной загрузки цеолита для систем с N_2 и CH_4 в качестве сорбатов. Найдена оптимальная температура сорбции метана силикалитом — 323 К. Проведено моделирование кинетики сорбции метансодержащей воздушной смеси в силикалит. Обнаружено увеличение доли метана в сорбате по сравнению с его содержанием в исходной газовой смеси с 1 % до 5 %.

Ключевые слова: сорбция метана, цеолит, силикалит, ZSM-5, молекулярная динамика, LAMMPS.

ВВЕДЕНИЕ

Силикалит как гидрофобный сорбент может служить удобным материалом для газочувствительных сенсоров, имеющих отклик к неполярным молекулам, в том числе к метану [1—3]. Для сенсоров одним из важнейших параметров является воспроизводимость. Силикалит, не содержащий алюминия и ионов металлов, обладает постоянством сорбционных параметров. Основным фактором невоспроизводимости является изменение вклада поверхностной адсорбции и объемной сорбции в силикалит. Также невоспроизводимость параметров сорбции может быть обусловлена неполной регенерацией цеолита и влиянием сорбции посторонних веществ. Моделирование методом молекулярной динамики позволяет исследовать процессы сорбции сложных газовых смесей и определить оптимальные режимы, при которых необходимо проводить сорбцию.

Цель работы — исследование селективности сорбции сложной воздушной смеси в силикалит.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Моделирование проводилось в пакете LAMMPS [4]. Для поиска оптимальной температуры сорбции использовались 2 системы: 1 — силикалит со структурой ZSM-5 ($2 \times 2 \times 2$ элементарные ячейки — 2304 атома) и 1000 молекул CH_4 ; 2 — силикалит ($2 \times 2 \times 2$) и 1000 молекул N_2 . Для

исследования селективности сорбции метансодержащей воздушной смеси применялась система следующего состава: силикалит ($2 \times 2 \times 2$), N_2 — 2340 молекул, O_2 — 270 молекул, H_2O — 60 молекул, CH_4 — 30 молекул (что соответствует предельно допустимой концентрации метана в воздухе). Вид потенциального поля выбран таким образом, чтобы обеспечить воспроизведение подвижности структур молекул и каркаса цеолита. Потенциальное поле представлено двумя составляющими:

$$V_{tot} = V_{intra} + V_{inter},$$

где V_{intra} — потенциал взаимодействия атомов внутри молекул, V_{inter} — потенциал межмолекулярного взаимодействия. Межатомное взаимодействие внутри структур в общем случае описано потенциалом следующего вида:

$$V_{intra} = k_r(r - r_0)^2 + k_\theta(\theta - \theta_0)^2 + k_\phi[1 + d \cos(n\phi)].$$

Для молекул азота и кислорода как двухатомных учитывается только первое слагаемое, для молекул воды и метана — два первых слагаемых. Силикалит, обладая сложным кристаллическим каркасом, описывается всеми тремя составляющими. Параметры потенциалов представлены в табл. 1—3.

Таблица 1. Параметры гармонического потенциала

Вещество	Связь	k_p , кДж/(моль·Å ²)	r_0 , Å
ZSM-5 [5]	O-Si	1250.8060	1.649
H ₂ O [6]	H-O	1884.0592	0.9572
CH ₄ [7]	C-H	711.7557	1.09
O ₂ [8]	O-O	502.4158	1.207
N ₂ [8]	N-N	955.2599	1.080

Таблица 2. Параметры трехчастичного потенциала

Вещество	Связь	k_θ , кДж/(моль·рад ²)	θ_0 , град
ZSM-5 [5]	O-Si-O	289.2646	109.47
	Si-O-Si	22.7218	141
H ₂ O [6]	H-O-H	230.2739	104.52
CH ₄ [7]	H-C-H	73.2690	109.5

Таблица 3. Параметры торсионного потенциала [5]

Вещество	Связь	k_ϕ , кДж/моль	d	n
ZSM-5	Si-O-Si-O	-1.4654	+1	3

Межмолекулярное взаимодействие представлено в виде:

$$V_{inter} = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{cq_i q_j}{\varepsilon r}, \quad r < r_c.$$

Первая составляющая — потенциал Леннарда-Джонса, описывающий взаимодействие Ван-дер-Ваальса, используется для всех представленных атомов. Кулоновский потенциал применяется только для частиц воды для учета электростатического взаимодействия. Используемые при моделировании параметры потенциала Леннарда-Джонса для атомов одного сорта представлены в табл. 4. Коэффициенты для расчета взаимодействий атомов разного сорта определялись по формулам среднего арифметического и среднего геометрического для характеристических длины σ и энергии ε (правила смешивания Лоренца-Бертело):

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}.$$

Таблица 4. Параметры потенциала Леннарда-Джонса

Вещество	Атом	σ , Å	ε , кДж/моль
ZSM-5 [5]	Si	4.009	0.5334
	O	2.890	0.6477
H ₂ O [6]	H	0.400	0.1926
	O	3.1507	0.6368
O ₂ [9]	O	3.58	0.9755
N ₂ [9]	N	3.698	0.7913
CH ₄ [7]	C	3.4	0.2330
	H	2.963	0.2771

Описание молекул воды соответствует модели ТРЗР, учитывающей леннард-джонсовское взаимодействие с атомами водорода, входящими в ее состав. Величины зарядов частиц воды для кулоновского потенциала приведены в табл. 5.

Таблица 5. Параметры кулоновского потенциала [7]

Вещество	Атом	q , e
H ₂ O	H	0.4170
	O	-0.8340

В расчетах для межмолекулярных взаимодействий всех пар частиц использовался радиус отсечки $r_c = 12.5$ Å. Моделирование осуществлялось с использованием периодических граничных условий. При расчете температурных зависимостей параметров сорбции (для систем с однокомпонентными газами N₂ и CH₄) длительность расчетов составляла 10 нс при шаге моделирования 0.5 фс. Температура в системах для газов N₂ и CH₄ варьировалась в диапазоне от 223 К до 473 К. Для системы с метансодержащей воздушной смесью длительность расчетов — 18 нс, шаг моделирования — 0.5 фс. Все системы моделировались с применением NVT — ансамбля (постоянные число частиц, объем, температура). Равномерное распределение молекул газа задавалось утилитой Packmol, обеспечивая нормальное начальное давление. Цеолит в начальный момент времени не содержал в себе молекул сорбата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рассчитанным температурным зависимостям скорости сорбции для азота и метана (рис. 1), оптимальной температурой для проведения сорбции является $T \sim 323$ К. При данной температуре разница в скоростях сорбции азота и метана минимальна, что облегчает сорбцию метана в незагруженный цеолит (это соответствует условиям работы газочувствительных сенсоров после регенерации).

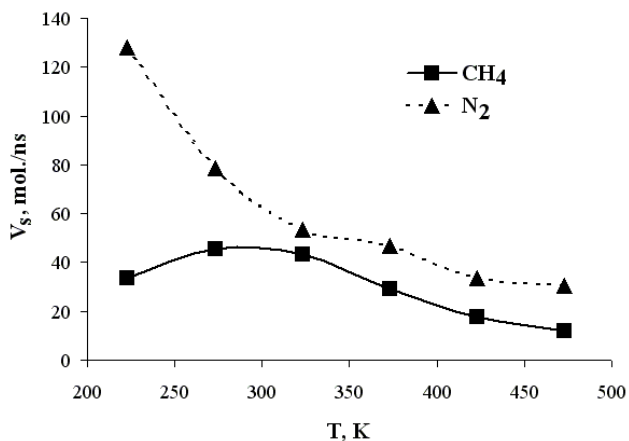


Рис. 1. Температурная зависимость скорости сорбции для однокомпонентных газов (N₂ и CH₄) силикалитом

Скорость сорбции молекул газа при постоянном давлении обусловлена конкуренцией двух основных факторов. Во-первых, с ростом температуры экспоненциально растет скорость десорбции согласно закону $R \sim \exp(-E_a / kT)$, где T — температура, E_a — энергия активации десорбции, k — постоянная Больцмана. Во-вторых, с ростом температуры увеличивается вероятность столкновения молекул газа с цеолитом. Причина — увеличение скорости движения молекул, которая пропорциональна $\sqrt{T / m}$, где m — масса молекул. Сочетание этих двух факторов приводит к появлению максимума на температурной зависимости скорости сорбции. С ростом массы молекул максимум сдвигается в область более низких температур, что согласуется с результатом, приведенным на рис. 1.

Согласно температурным зависимостям максимальной загрузки цеолита (N_{max}), температура 323 К также является оптимальной для проведения сорбции (рис. 2). При понижении температуры растет максимальная загрузка цеолита (благодаря снижению роли десорбции), однако начинает преобладать поверхностная адсорбция. Это находит отражение в наличии точки перегиба на графике $N_{max}(T)$. При реализации сенсора рост поверхностной адсорбции

может приводить к росту нестабильности и невоспроизводимости его характеристик. Поэтому температуры ниже 323 К нежелательны при практическом использовании.

Для оценки влияния сорбции азота на сорбцию метана в качестве контрольной температуры была выбрана $T = 273$ К, так как при этой температуре скорость сорбции азота существенно выше скорости сорбции метана (кроме того, эта температура близка к температуре наиболее активной сорбции метана).

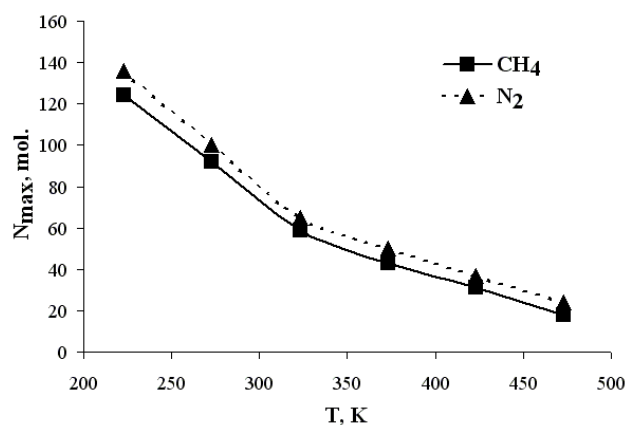


Рис. 2. Температурная зависимость максимальной загрузки при сорбции однокомпонентных газов (N₂ и CH₄) силикалитом

Результаты моделирования сорбции метансодержащей воздушной смеси подтверждают выбор оптимальной температуры сорбции $T = 323$ К (рис. 3, 4). При данной температуре максимальное содержание метана в сорбате значительно возрастает по сравнению с исходной смесью (табл. 5). Как видно из рис. 5, при выбранной температуре для метана характерна объемная сорбция, что важно для реализации сенсора.

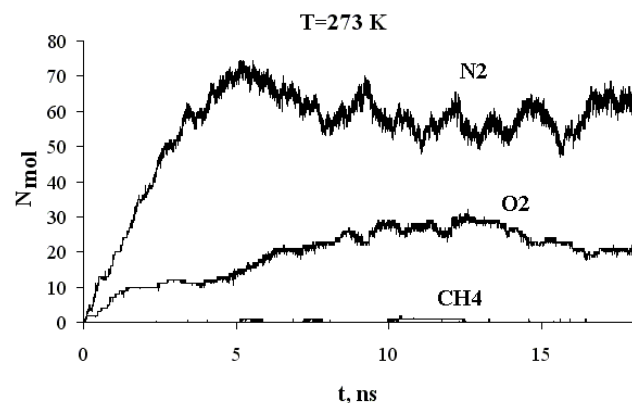


Рис. 3. Кинетика сорбции метансодержащей воздушной смеси силикалитом при $T = 273$ К

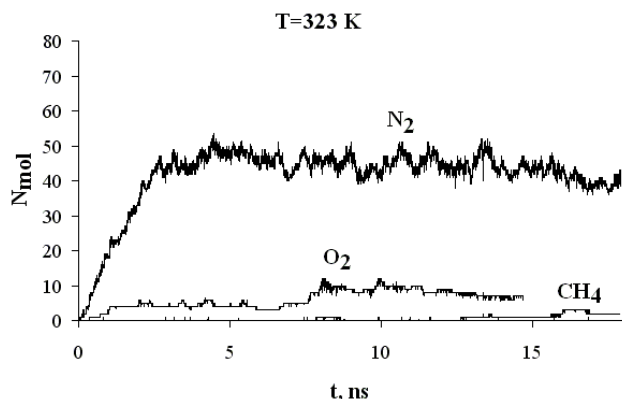


Рис. 4. Кинетика сорбции метансодержащей воздушной смеси силикалитом при $T = 323$ К

Таблица 6. Отношение концентраций компонентов в сорбате (C_s) и исходной смеси (C_i)

Компонент	C_s/C_i , $T=273$	C_s/C_i , $T=323$
N_2	0.8	0.9
O_2	2.8	1.4
CH_4	2.1	4.8

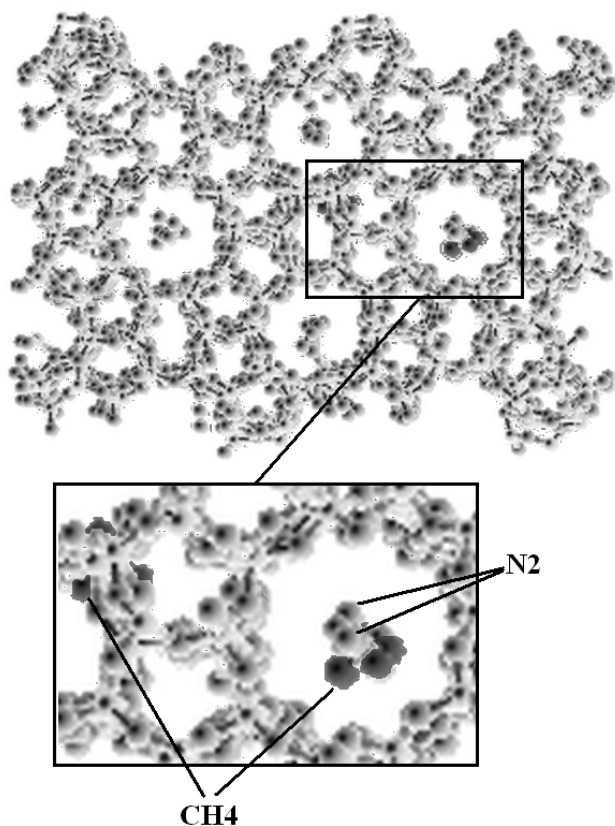


Рис. 5. Объемный характер сорбции компонентов метансодержащей воздушной смеси силикалитом

Отметим, что максимальная загрузка цеолита для сложной воздушной смеси соответствует результатам, полученным для однокомпонентных газов (рис. 2). В то же время, скорости сорбции азота для температур 273 К и 323 К примерно равны (что расходится с результатами, приведёнными на рис. 1). Это объясняется влиянием сорбции кислорода, скорость которой при $T=273$ К существенно возрастает.

Полный покомпонентный анализ, показывающий отличие составов исходной газовой смеси и сорбата, приведен в табл. 6. Отметим, что в отличие от других компонентов смеси, для воды была характерна только кратковременная поверхностная адсорбция (время жизни молекул на поверхности ~ 1 пс), что согласуется с гидрофобным характером цеолита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показали результаты моделирования, силикалит является удобным материалом для реализации газочувствительного сенсора метана, так как сочетает в себе необходимые характеристики: селективность адсорбции метана, способность к регенерации нагревом, удобный рабочий температурный диапазон, объемный характер сорбции.

Работа выполнена в рамках 7 рамочной программы EC Marie Curie Action (FP7-PEOPLE-2011-ISRES-ECONANOSORB-295260).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reib S., Hagen G., Moos R. // *Sensors*, 2008, vol. 8, pp. 7904—7916.
2. Zhu W., Kapteijn F., Moulijn J. A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, vol. 2, pp. 1989—1995.
3. Farzaneh A., Zhou M., Potapova E., Bacsik Z., Ohlin L., Holmgren A., Hedlund J., Grahn M. // *Langmuir*, 2015, vol. 31, pp. 4887—4894.
4. Plimpton S. // *J. Comp. Phys.*, 1995, vol. 117, pp. 1—19.
5. Choi S. G., Lee S. H. // *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1999, vol. 20, № 4, pp. 445—450.
6. MacKerell A.D., Bashford D., Bellott M., Dunbrack R. L., Evanseck J. D., Field M. J., Fischer S., Gao J., Guo H., Ha S., et al // *J. Phys. Chem. B*, 1998, vol. 102, pp. 3586—3616.
7. Vela S., Huarte-Larranaga F. // *Carbon*, 2011, vol. 49, pp. 4544—4553.
8. Konowalow D. D., Hirschfelder J. O. // *Phys. Fluids*, 1961, vol. 4, № 5 pp. 637—642.
9. Никольский Б. П. *Справочник химика*. Москва-Ленинград, Химия, 1966, т. 1, 1072 с.

SIMULATION OF METHANE CONTAINING AIR MIXTURE SORPTION IN SILICALITE

©2015 D. S. Kutsova, E. V. Bogatikov, A. N. Shebanov

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia

e-mail: me144@phys.vsu.ru

Received 11.03.2015

Abstract. Molecular dynamics simulation technique has been used to investigate nitrogen and methane sorption process in silicalite and sorption of composite methane-containing gas mixture in silicalite. Zeolite type silicalite as hydrophobic material can be useful for making gas sensor, which has response for nonpolar molecules such as methane. The purpose of this work is the investigation of composite air mixture sorption selectivity in silicalite.

Simulation has been performed in LAMMPS package. System for research includes $2 \times 2 \times 2$ ZSM-5 unit cells (2304 atoms), 2340 nitrogen molecules, 270 oxygen molecules, 60 water molecules and 30 methane molecules. Bonded intramolecular interactions for all types of molecules and for zeolite framework are represented by two harmonic potentials — one for bond-stretch and one for angle-bend — and by torsion angle potential (for modeling rotate along bond). Interatomic potential are presented in Lennard-Jones form. TIP3P model is used for water. Simulations are accomplished using periodic boundary condition. Duration of calculation amount to 18 ns, simulation timestep — 0.5 fs. System temperature varies from 223 K to 473 K. All particles are integrated with NVT ensemble. There are no molecules inside zeolite structure at the initial time.

Maximum sorption rate of methane and nitrogen molecules are determined on temperature dependence and come to ~300 K for methane. Inflection point is find out on temperature dependence of maximum zeolite loading and fall on 323 K. We consider that inflection may be caused by dominance of surface adsorption. The study of process sorption for methane-containing air mixture is performed at 273 K and 323 K.

The research shows appreciable increase of methane percentage in sorbate mixture from 1% to 5% in compared to initial mixture, insignificant increase of oxygen percentage and small decrease of nitrogen one. Water sorption occur in very short time range ~1 ps only on zeolite surface.

The results received in study are evidence that hydrophobic ZSM-5 can be used as gas-sensitive film for methane sensor.

Keywords: methane sorption, zeolite, silicalite, ZSM-5, molecular dynamics, LAMMPS.

REFERENCES

1. Reib S., Hagen G., Moos R. *Sensors*, 2008, vol. 8, pp. 7904—7916. DOI:10.3390/s8127904.
2. Zhu W., Kapteijn F., Moulijn J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, vol. 2, pp. 1989—1995. DOI:10.1039/b000444h.
3. Farzaneh A., Zhou M., Potapova E., Bacsik Z., Ohlin L., Holmgren A., Hedlund J., Grahn M. *Langmuir*, 2015, vol. 31, pp. 4887—4894. DOI:10.1021/acs.langmuir.5b00489.
4. Plimpton S. *J. Comp. Phys*, 1995, vol. 117, pp. 1—19. DOI:10.1006/jcph.1995.1039
5. Choi S. G., Lee S. H. *Bull. Korean Chem. Soc*, 1999, vol. 20, no. 4, pp. 445—450. Available at: http://journal.kcsnet.or.kr/main/j_search/j_abstract_view.htm?code=B990416&cpage=1&qpage=j_search&spage=j_search&journal=B&vol=20&no=4&page=&year1=1990&year2=1999&view=10&qpage=j_search&abstract=

6. MacKerell A.D., Bashford D., Bellott M., Dunbrack R. L., Evanseck J. D., Field M. J., Fischer S., Gao J., Guo H., Ha S., et al. *J. Phys. Chem. B*, 1998, vol. 102, pp. 3586—3616. DOI: 10.1021/jp973084f
7. Vela S., Huarte-Larranaga F. *Carbon*, 2011, vol. 49, pp. 4544—4553. DOI:10.1016/j.carbon.2011.06.067
8. Konowalow D. D., Hirschfelder J. O. *Phys. Fluids*, 1961, vol. 4, no. 5 pp. 637—642.
9. Nikol'skij B. P. *Spravochnik himika*, Moscow-Leningrad, Chemistry Publ., 1966, vol. 1, 1072 p.

Куцова Дарья Сергеевна — студентка физического факультета, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208481, e-mail: potanina.ds@gmail.com

Богатиков Евгений Васильевич — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208481, e-mail: evbogatikov@yandex.ru

Шебанов Александр Николаевич — ассистент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208481, e-mail: anshebanov@hotmail.com

Kutsova Daria S. — student of the Physics Department of the Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208481, e-mail: potanina.ds@gmail.com

Bogatikov Eugenii V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Physic of Semiconductor and Microelectronics Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208481, e-mail: evbogatikov@yandex.ru

Shebanov Alexander N. — Assistant of the Physic of Semiconductor and Microelectronics Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208481, e-mail: anshebanov@hotmail.com