

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 54.03

АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТИ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2020 г. М. М. Авилова^{а,*}, Е. А. Марьева^а, О. В. Попова^а, Т. А. Финоченко^б

^аРостовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону, Россия

^бЮжный федеральный университет, Институт управления в экономических, экологических и социальных системах, Таганрог, Россия

*e-mail: m.avir89@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.09.2019 г.

После доработки 05.09.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Оценена возможность адсорбции газов-загрязнителей (диоксид азота, метан, аммиак, оксид серы(II), сероводород, озон, монооксид углерода, оксид углерода(II), хлор) на поверхности железосодержащего ПАН. Построена модель кластера железосодержащего ПАН. Методом молекулярного моделирования в работе определены термодинамические показатели систем: кластер Fe-ПАН–молекула газа, кластер Fe-ПАН–молекула кислорода, кластер Fe-ПАН–молекула воды, кластер Fe-ПАН–молекула кислорода–молекула газа, кластер Fe-ПАН–молекула воды–молекула газа и проведено их сравнение. Выявлено влияние кислорода на процесс адсорбции газов-загрязнителей на поверхности кластера железосодержащего ПАН и отсутствие влияния молекул воды, находящихся в непосредственной близости кластера. Установлено, что железосодержащий ПАН обладает способностью адсорбировать хлор и монооксид углерода.

Ключевые слова: полиакрилонитрил (ПАН), железосодержащий полиакрилонитрил, квантово-химическая модель, молекулярное моделирование, оценка влияния воды (кислорода), адсорбция газов-поллютантов, силы Ван-дер-Ваальса

DOI: 10.31857/S0044453720060047

Полиакрилонитрил (ПАН) является газочувствительным материалом, который успешно используется в современных сенсорах газов [1–6]. Для получения материала, обладающего селективной чувствительностью к газам-поллютантам, варьируют концентрации и виды модифицирующих добавок, а также температуру и время термообработки при его формировании [7–12]. В частности, в статье [13] экспериментально установлено, что нанокompозитные мембраны на основе железосодержащего ПАН обладают газочувствительностью к диоксиду углерода. В указанном исследовании методом электроспиннинга получали мембраны ПАН с добавлением различных концентраций Fe₂O₃, а именно 1–5 мас. %. Результатами инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием подтверждено, что наличие наночастиц Fe₂O₃ в концентрации 4 мас. % приводит к улучшению характеристик газового датчика диоксида углерода. Согласно результатам, представленным в работе [13], наночастицы Fe₂O₃, присутствующие внутри или на поверхности волокна, могут приводить к усиленной адсорбции газа, что обусловлено высокой аффинностью

между молекулами газа и поверхностными молекулами.

Для обеспечения пожарной безопасности в рабочей зоне предприятий крайне важно своевременное выявление в окружающей среде содержания и концентраций диоксида углерода. Поэтому исследование механизма газочувствительности поверхности нанокompозита на основе железосодержащего ПАН является актуальным.

В целях объяснения газочувствительности требуется установить причину адсорбции одних газов-загрязнителей и невозможности данного процесса для других газов. Кроме этого, необходимо оценивать влияние газовой среды рабочей зоны на механизм адсорбции газов-загрязнителей на поверхности железосодержащего ПАН.

Вышеуказанные исследования возможно дополнить с помощью метода молекулярного моделирования, который позволяет быстро и корректно изучать сложные системы, исключив лишние ресурсные и финансовые затраты.

Таким образом, целью данной работы является определение возможности адсорбции газов-загрязнителей на поверхности железосодержащего

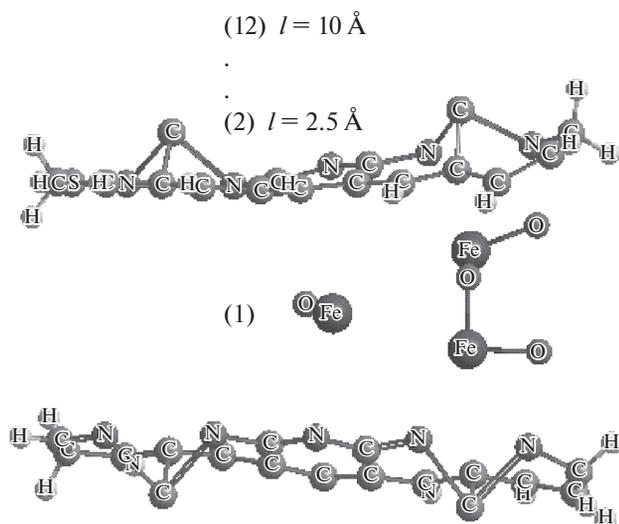


Рис. 1. Расположение молекул газов в модели кластера Fe-ПАН.

ПАН методами молекулярного моделирования и оценка влияния молекул кислорода и молекул воды на данный процесс.

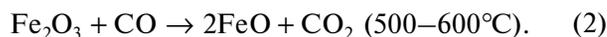
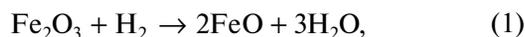
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модели макромолекул ПАН и их термодинамические показатели получены квантово-химическими расчетами с применением полуэмпирических методов в программе HyperChem. Для дальнейших расчетов использовали программный пакет Gaussian 09 и теорию функционала плотности с использованием базисного набора Попла (6-31G*) [14–17].

Для получения модели кластера железосодержащего ПАН в работе используется программный пакет Chemoffice 2010, а именно, подпрограмма Chem3D с использованием методов молекулярного моделирования (метода молекулярной механики или метода минимизации потенциальной энергии системы) в модифицированной версии силового поля (ММ2). Применение метода ММ2 и реализация подпрограммы Chem3D позволяют получать и рассчитывать сложные химические системы, содержащие в своем составе переходные металлы [14, 18–20].

Для формирования правильной и максимально приближенной к реальной структуре модели железосодержащего ПАН изучена технология получения соответствующего материала. На основании исследований литературных данных приняли, что для получения газочувствительных материалов необходимо использовать оксид железа(III) при концентрациях от 1–5 мас. % [13]. Отжиг металлосодержащего ПАН проводят при температурах 250–600°C [7, 8, 10]. Согласно [13] оксид желе-

за(III) в полимерных пленках присутствует в виде молекул. Однако следует учитывать, что при полимеризации самого ПАН и формировании его сопряженных цепочек вследствие протекающих химических реакций при соответствующем температурном режиме ИК-отжига образуются газы CO и H₂ [20, 21]:



Далее в системе железосодержащего ПАН происходит образование молекул оксида железа(II) [22].

При получении оптимальной модели кластера железосодержащего ПАН в программном пакете Chem3D варьировали положение молекул оксидов железа как по отношению друг к другу, так и по отношению к сопряженным макромолекулам пентамера ПАН. В результате определена наиболее энергетически выгодная морфология поверхности Fe-ПАН (рис. 1).

После получения модели кластера железосодержащего ПАН исследовали возможность адсорбции газов-загрязнителей на его поверхности. Рассматривали адсорбцию следующих газов: оксида азота(IV), аммиака, оксида серы(II), сероводорода, озона, оксида углерода(IV), оксида углерода(II), хлора, метана. Для определения стерических энергий систем “кластер железосодержащего ПАН–молекула газа” задавали различные позиции молекул газа: (1) – внутри кластера – и (2)–(12) – посередине кластера на расстоянии от поверхности 2–10 Å (рис. 1).

Помимо определения стерической энергии методом ММ2 были определены другие термодинамические характеристики, а именно энергия связи (ΔE), точка энергетического минимума (l_{\min}).

На следующем этапе оценивали и сравнивали системы, в которых адсорбция газов-загрязнителей происходит при наличии молекул воды и кислорода. Для этого рассматривали системы кластер железосодержащего ПАН–молекула кислорода и кластер железосодержащего ПАН–молекула воды. Далее в указанные системы внедряли молекулы газов-загрязнителей. Наряду с вышеуказанными термодинамическими показателями (E_{\min} , ΔE , l_{\min}) в системах “кластер железосодержащего ПАН–молекула кислорода/воды–молекула газа” рассчитывали расстояния от газов-загрязнителей до молекул кислорода (воды) (L_{O_2} , $L_{\text{H}_2\text{O}}$).

В результате реализации метода ММ2, исходя из полученных термодинамических показателей систем, оценивали энергетическую возможность адсорбции конкретного газа-загрязнителя и устанавливали влияние кислорода и влажности на адсорбцию газов.

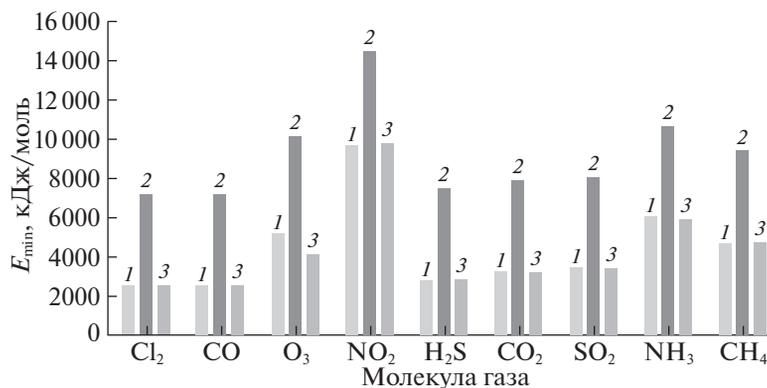


Рис. 2. Минимальная стерическая энергия адсорбции молекул газов на кластере железосодержащего ПАН в сухой (Fe-PAN, 1), влажной (Fe-PAN + H₂O, 2) и кислородной среде (Fe-PAN + O₂, 3).

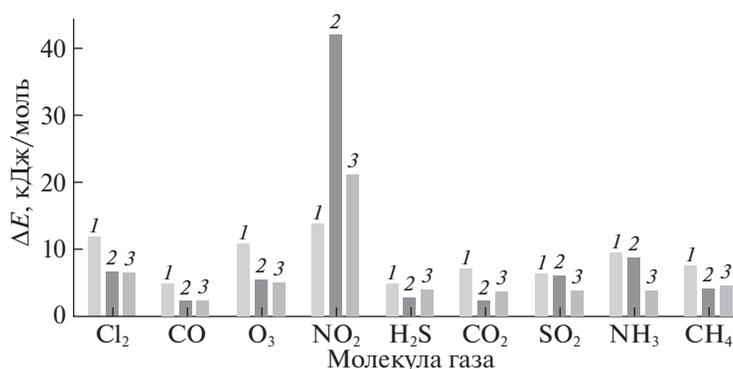


Рис. 3. Энергия связи при адсорбции молекул газов на кластер железосодержащий ПАН систем в сухой (Fe-PAN, 1), влажной (Fe-PAN + H₂O, 2) и кислородной среде (Fe-PAN + O₂, 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По итогам молекулярного моделирования установлено, что наиболее подходящий вариант расположения оксидов железа – в центральной области внутри кластера ПАН (рис. 1). При этом расстояние между цепочками ПАН составляет 5–6 Å, а расстояние от молекул оксидов железа до цепочек ПАН – 3–4 Å, минимальная стерическая энергия кластера – 2518.82 кДж/моль. Стерическая энергия для системы “кластер железосодержащего ПАН–молекула кислорода” составляет 2512.16 кДж/моль, для системы “кластер железосодержащего ПАН–молекула воды” – 7242.75 кДж/моль.

Исходя из изложенного выше делаем вывод, что молекулы воды, находящиеся в преадсорбционном состоянии, не будут оказывать влияния ни на поверхность кластера, ни на адсорбцию других молекул газов (E_{\min} Fe-PAN \ll E_{\min} Fe-PAN H₂O). При этом молекула кислорода, напротив, будет оказывать влияние на кластер железосодержащего ПАН (E_{\min} Fe-PAN + O₂ < E_{\min} Fe-PAN).

Ниже приведены результаты молекулярного моделирования при адсорбции газов-загрязнителей на поверхности Fe-PAN в различных газовых средах (рис. 2–5 и табл. 1).

Анализ расчетов стерических энергий (E_{\min}) систем: кластер Fe-PAN–молекула газа, кластер Fe-PAN–молекула кислорода–молекула газа и кластер Fe-PAN–молекула воды–молекула газа показал, что Fe-PAN будет обладать обязательной газочувствительностью к хлору и монооксиду углерода (рис. 4 и 5), так как в системах, в которых присутствуют данные газы, энергии систем ниже энергий самих кластеров. Следует отметить, что стерические энергии систем, в которых присутствуют сероводород и диоксид углерода также невысоки, но энергии в таких системах немного выше энергий их кластеров. Можно предположить, что при определенном температурном режиме к молекулам сероводорода и диоксида углерода может также обнаруживаться чувствительность железосодержащего ПАН.

Энергии связи между газами и поверхностью кластера не превышают значений 15 кДж/моль

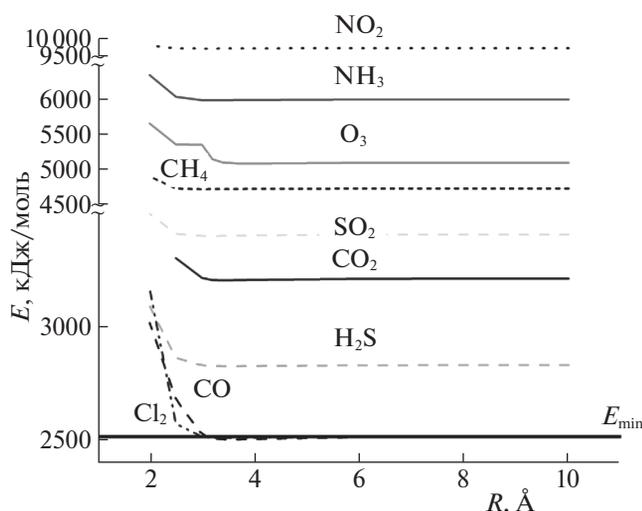


Рис. 4. Зависимости величины энергии системы от расстояния между молекулой газа и поверхностью кластера в системе кластер железосодержащего ПАН–молекула газа.

(исключение – молекула NO_2). Точки энергетического минимума для адсорбирующихся молекул газов находятся в области от 2.5 Å и выше от кластера (табл. 1). Данные расстояния исключают возможность образования химической связи, но подтверждают наличие межмолекулярного взаимодействия. Следует отметить, что расстояния между молекулами газов-поллютантов и молекулой кислорода/воды (L_{O_2} , $L_{\text{H}_2\text{O}}$) также превышают 2 Å, причем в большинстве случаев составляют 3–3.5 Å, что также позволяет говорить о наличии межмолекулярного взаимодействия между указанными компонентами системы.

Таблица 1. Длина связей в системах: кластер Fe-ПАН–молекула газа, кластер Fe-ПАН–молекула воды–молекула газа, кластер Fe-ПАН–молекула кислорода–молекула газа

Газ	$l_{\text{min}}, \text{Å}$		
	Fe-ПАН	Fe-ПАН + H_2O	Fe-ПАН + O_2
Cl_2	3.5	3	3.4
CO	3.5	3.2	3.4
O_3	4	3.2	3.2
NO_2	3	2.5	3
H_2S	3.4	3.5	3
CO_2	3.4	3.2	3.2
SO_2	3	3.4	3
NH_3	3.2	3.2	3.2
CH_4	3	2.5	3

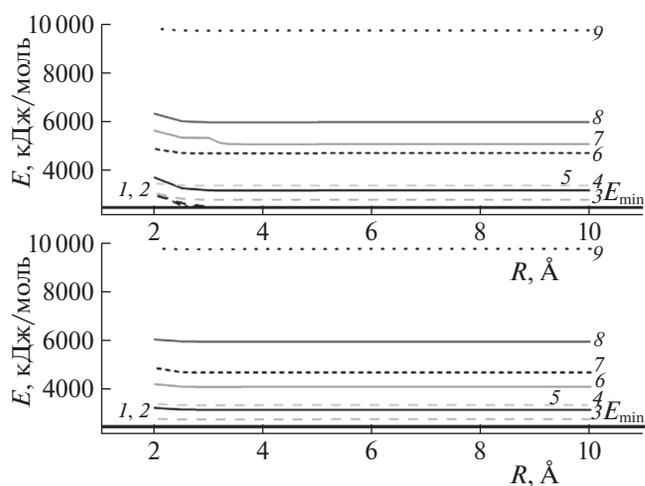


Рис. 5. Зависимости величины энергии системы от расстояния между молекулой газа: 1 – Cl_2 , 2 – CO , 3 – H_2S , 4 – CO_2 , 5 – SO_2 , 6 – CH_4 , 7 – O_3 , 8 – NH_3 , 9 – NO_2 и поверхностью кластера для систем кластер Fe-ПАН–молекула кислорода–молекула газа (вверху) и кластер Fe-ПАН–молекула газа (внизу).

Таким образом, проведенные методом молекулярного моделирования исследования позволили установить, что во всех рассмотренных системах: кластер Fe-ПАН–молекула газа, кластер Fe-ПАН–молекула кислорода–молекула газа, кластер Fe-ПАН–молекула воды–молекула газа адсорбция хлора и монооксида углерода на поверхности железосодержащего ПАН является энергетически выгодной. Адсорбция сероводорода и монооксида углерода возможна. Учитывая невысокие значения энергии связи, полученные для системы кластер железосодержащий ПАН–молекула газа, можно предположить, что при адсорбции газов между молекулами газов и поверхностью ПАН возникают силы Ван-дер-Ваальса. Таким образом, по результатам проведенных теоретических исследований можно сделать вывод, что железосодержащий ПАН является перспективным материалом, способным адсорбировать хлор и монооксид углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karbownik I., Fiedot M., Rac O. et al. // Polymer. 2015. V. 75. P. 97.
2. Wenyu Wang, Yide Zheng, Xin Jin et al. // Nano Energy. 2019. V. 56. P. 588.
3. Stergios Logothetidis. Flexible organic electronic devices // Materials Science and Engineering: 2008. B. 152. P. 96.
4. Efimov M.N., Sosenkin V.E., Volkovich Yu.M. et al. // Electrochemistry Communications. 2018. V. 96. P. 98.
5. Liang Chen, Yinze Zuo, Yu Zhang, Yanmin Gao // Materials Letters. 2018. V. 215. P. 268.

6. *Savest N., Plamus T., Tarasova E. et al.* // J. Electrostatics. 2016. V. 83. P. 63.
7. *Kozlov V.V., Karpacheva G.P., Petrov V.S., Lazovskaya E.V.* // Polymer Science Series A. 2001. V. 43. P. 20.
8. *Laffont L., Monthieux M., Serin V. et al.* // Carbon. 2004. V. 42. P. 2485.
9. *Yoshida H., Sato N.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 4232.
10. *Kozlov V.V., Kozhitov L.V.* // Перспективные материалы. 2007. С. 377.
11. *Merdrignac-Conanec O., Bernicot Y., Guyader J.* // Sensors and Actuators B: Chemical. 2000. V. 63. № 1–2. P. 86.
12. *Ravindra V. Ghorpade, Dong Won Cho, Sung Chul Hong* // Carbon. 2017. V. 121. P. 502.
13. *Yena Kim, Eun-Young Park, Deuk Yong Lee et al.* // J. Korean Ceram. Soc. 2007. V. 44. № 4. P. 194.
14. *Avilova M.M., Petrov M.M.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 4. P. 618.
15. *Zaporotskova I.V., Kojitov L.V., Anikeev N.A. et al.* // J. Nano- and Electronic Physics. 2014. V. 6. № 3. P. 03035.
16. *Xinliang Yu, Bing Yi, Zhimin Xie et al.* // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2007. V. 87. № 2. P. 247.
17. *Kun Ge, Qichang Yu, Shaohua Chen et al.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 364. P. 328.
18. *Masataka Nagaoka, Yusuke Ohta, Haruko Hitomi* // Coordination Chemistry Reviews. 2007. V. 251. № 21–24. P. 2522.
19. *Jing Zhang, Yu-Xi Liu, Re-Bing Wu et al.* // Physics Reports. 2017. V. 679. P. 1.
20. *Gupta A.K., Paliwal D.K., Bajaj P.* // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 58. № 7. P. 1161.
21. *Surianarayanan M., Vijayaraghavan R., Raghavan K.V.* // J. Polym. Chem. 1998. № 17. P. 2503.
22. <https://www.chem21.info/info/6736/>.