

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
ИМ. А.Н. ФРУМКИНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



**Всероссийская конференция
с международным участием,
посвященная 120-летию со дня рождения
М.М. Дубинина**

**ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДсорбЦИИ,
СТРУКТУРЫ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОРИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

**Сборник тезисов докладов
18 – 22 октября 2021 года**

Москва, Россия

УДК 544.723

ББК 24.5

Ф40

Утверждено к печати Федеральным государственным бюджетным учреждением науки
Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Ф40 Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: всероссийская конференция с международным участием (к 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина), 18 – 22 октября, 2021, Москва, Россия. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2021. – 322с. ISBN 978-5-4465-3407-4

В сборнике представлены материалы Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов», приуроченной к 120-летию со дня рождения академика М.М. Дубинина, выдающегося российского физико-химика, внесшего большой вклад в развитие науки об адсорбционных явлениях, синтезе адсорбентов, применении адсорбционных технологий в различных отраслях промышленности, противохимической защиты человека в экстремальной среде обитания, экологии и медицины.

В сборнике представлены материалы посвященные последним достижениям в области теории адсорбции, проблем синтеза, изучения свойств и применения новых высокоактивных, нанопористых, селективных функциональных материалов. Рассмотрены методы анализа пористой структуры адсорбентов, состояния адсорбированного вещества, особенностей молекулярной диффузии в порах и на поверхности, кинетики и динамики адсорбции, численного моделирования адсорбционных процессов. Обсуждаются проблемы неинертности адсорбентов, расчетов параметров адсорбционных процессов и термодинамических характеристик адсорбции, в том числе в области высоких давлений. Представлены результаты компьютерного моделирования адсорбционных процессов, применения теоретических подходов для описания адсорбции индивидуальных веществ и смесей, процессов самоорганизации и фазовых переходов в адсорбате.

Работы отражают последние достижения в области синтеза, изучения свойств и применения новых углеродных и минеральных адсорбентов, цеолитов, силикагелей, композитных материалов с использованием фуллеренов и нанотрубок, металлорганических каркасных структур (MOF-структур), адсорбентов для различных отраслей промышленности, экологии и медицины.

Для широкого круга химиков, физиков, инженеров - работников научно-исследовательских институтов и вузов, аспирантов и студентов, работающих в области изучения и применения адсорбционных явлений, синтеза адсорбентов, пористых функциональных материалов, разработки новых адсорбционных технологий.

Научное издание

Отвественны за выпуск: доктор физико-математических наук *А.А. Фомкин*, кандидат химических наук *Г.А. Петухова*, кандидат физико-математических наук *Е.В. Хозина*, *Т.А. Кулькова*

© Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПРЕЦИЗИОННОГО МИКРОПОРИСТОГО АДСОРБЕНТА ПРИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ

Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.

shkolin@phych.e.ac.ru

*Лаборатория сорбционных процессов, Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия*

В процессе адсорбции микропористое твердое тело является активным участником адсорбционного взаимодействия, что приводит к его деформации и изменению упругоэластических свойств [1]. Деформационный эффект зависит не только от величины адсорбции, и от множества других факторов, включая влияние пористости твердого тела, особенностей химии поверхности, жесткости самого адсорбента, а также от физико-химических свойств адсорбируемых молекул и термодинамических параметров адсорбционной системы.

В работе исследовали микропористый углеродный адсорбент АУК, полученный путем термохимического выщелачивания кремния из кристаллического SiC в потоке хлора. Адсорбент имеет узкое распределение микропор по размерам, и обладает следующими структурно-энергетическими характеристиками: объем микропор $W_0 = 0.41 \text{ см}^3/\text{г}$; стандартная характеристическая энергия адсорбции $E_0 = 29.3 \text{ кДж/моль}$; эффективный диаметр микропор $X_0 = 0.82 \text{ нм}$. Как следует из Рис.1а, б адсорбент при адсорбции различных веществ, в зависимости от свойств адсорбированных молекул и заполнения микропор, может испытывать деформацию сжатия и расширения. Характерной областью являются адсорбционные равновесия в области малых и средних заполнений микропор.

При адсорбции газов N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , Ne, Kr, Xe на активном угле АУК (Рис.1а) в области малых и средних заполнений наблюдается сжатие адсорбента, вероятно обусловленное взаимодействием молекул с противоположными стенками микропор из-за близости размеров пор и молекулярных диаметров сорбируемых молекул. Молекулы газов имеют меньшие критические диаметры, например, для неона 0.32, криптона 0.39, ксенона 0.44, метана 0.38, диоксида углерода 0.31 нм, и адсорбируются вблизи стенок пор. Это приводит к нарушению баланса сил в твердом теле, и проявлению эффектов деформации. Численное моделирование

адсорбции метана методом молекулярной динамики в модельной углеродной структуре с аналогичными структурно-энергетическими характеристиками показывает, что сорбируемые молекулы в этом случае располагаются ближе к стенкам микропор.

Однако, как следует из Рис. 1б, адсорбция длинных молекул н-пентана, н-гептана, н-октана с поперечными размерами близкими к ширине микропор, не приводит к заметным деформационным эффектам в области малых и средних заполнений пор. Следует отметить, что критический диаметр молекул линейных углеводородов, определенный по прохождению ими окон синтетических цеолитов $d = 0.49$ нм [7] также сравним с размером пор X_0 в АУК. Численные эксперименты показали, что в процессе адсорбции длинные молекулы нормальных углеводородов занимают центральную область пор. Мы полагаем, что в случае соизмеримых значений размеров пор и сорбируемых молекул интенсивность деформационных эффектов на начальной стадии адсорбции определяется особенностями взаимодействия «адсорбент – адсорбат» и «адсорбат – адсорбат».

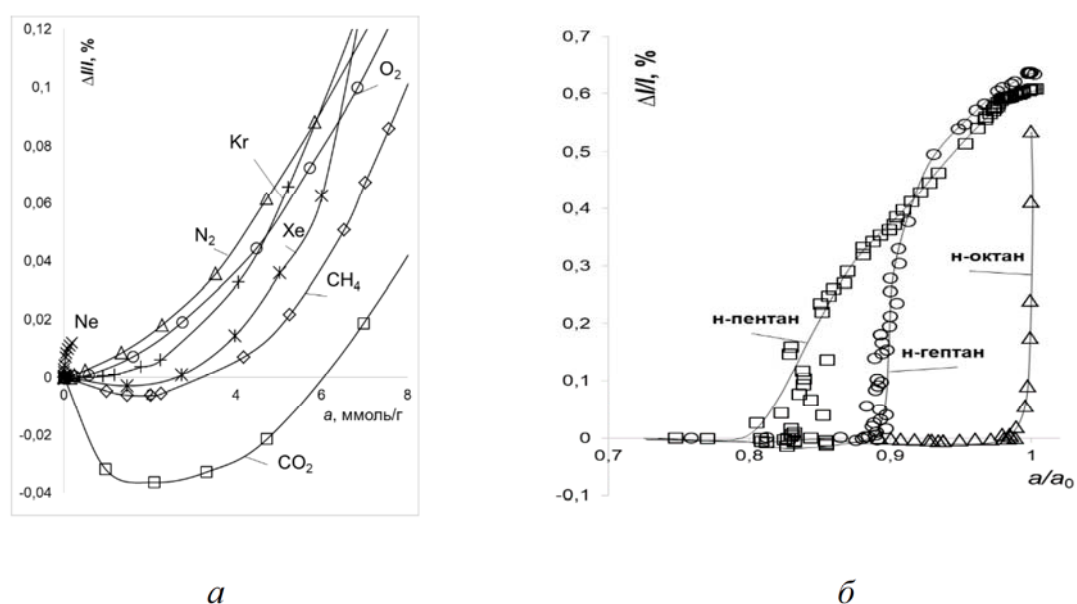


Рис. 1. Зависимость адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции газов N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , Ne , Kr , Xe (а) и паров н-пентана, н-гептана, н-октана (б) при температуре 273 К. Построено по данным [2–6].

По-видимому, уже в этой области заполнения пор доминирующими оказываются взаимодействия адсорбат-адсорбат, которые приводят к образованию ассоциатов адсорбированных молекул в центральной части микропор, не

нарушающих исходный баланс сил в твердом теле и, как следствие, заметных деформационных эффектов не наблюдается (рис.1б).

Резкое расширение адсорбента при высоких заполнениях микропор, превышающих 70–80% (Рис. 1а и б), обусловлено уменьшением средних расстояний между самими адсорбированными молекулами и стенками микропор, и нарастанием сил отталкивания на малых расстояниях.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018.

Литература

1. Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Хозина Е.В. Адсорбционная деформация адсорбентов. Колл. Жур. (2018) **80**, 610.
2. Школин А.В., Потапов С.В., Фомкин А.А. Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированная адсорбцией ксенона. Колл. Жур. (2015) **77**, 802.
3. Потапов С.В., Школин А.В., Фомкин А.А. Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции криптона. Колл. Жур. (2014) **76**, 382.
4. Школин А.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А. Адсорбционно стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции н-пентана Физикохимия поверхности и защита материалов. (2011) **47**, 555.
5. Школин А.В., Фомкин А.А. Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции н-гептана. Физикохимия поверхности и защита материалов. (2011) **47**, 451.
6. Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю. Адсорбционная и термическая деформация микропористого углеродного адсорбента при адсорбции н-октана. Колл. Журн. (2019) **81**, 795–802.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия. 1976. 512 с.