



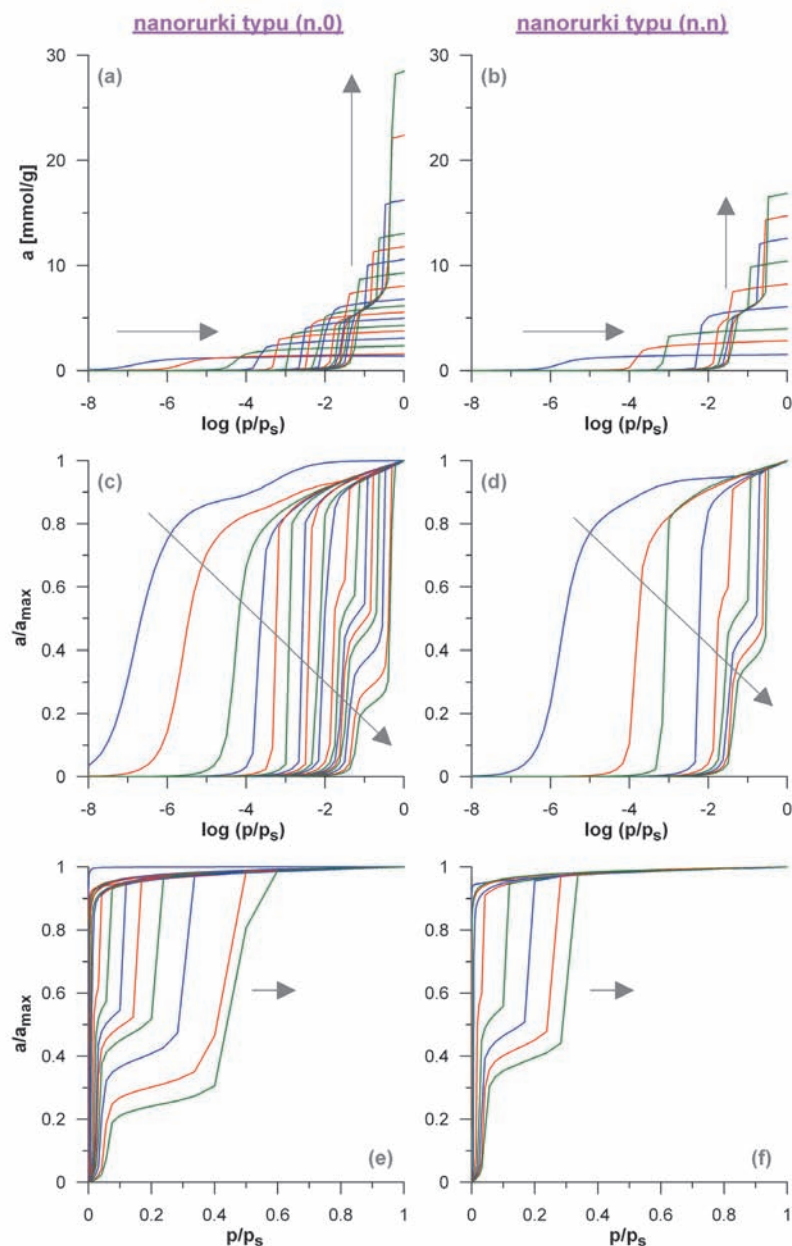
Wykorzystanie symulacji Monte Carlo

Modelowanie adsorpcji chloroformu wewnątrz nanorurek węglowych (cz. II)

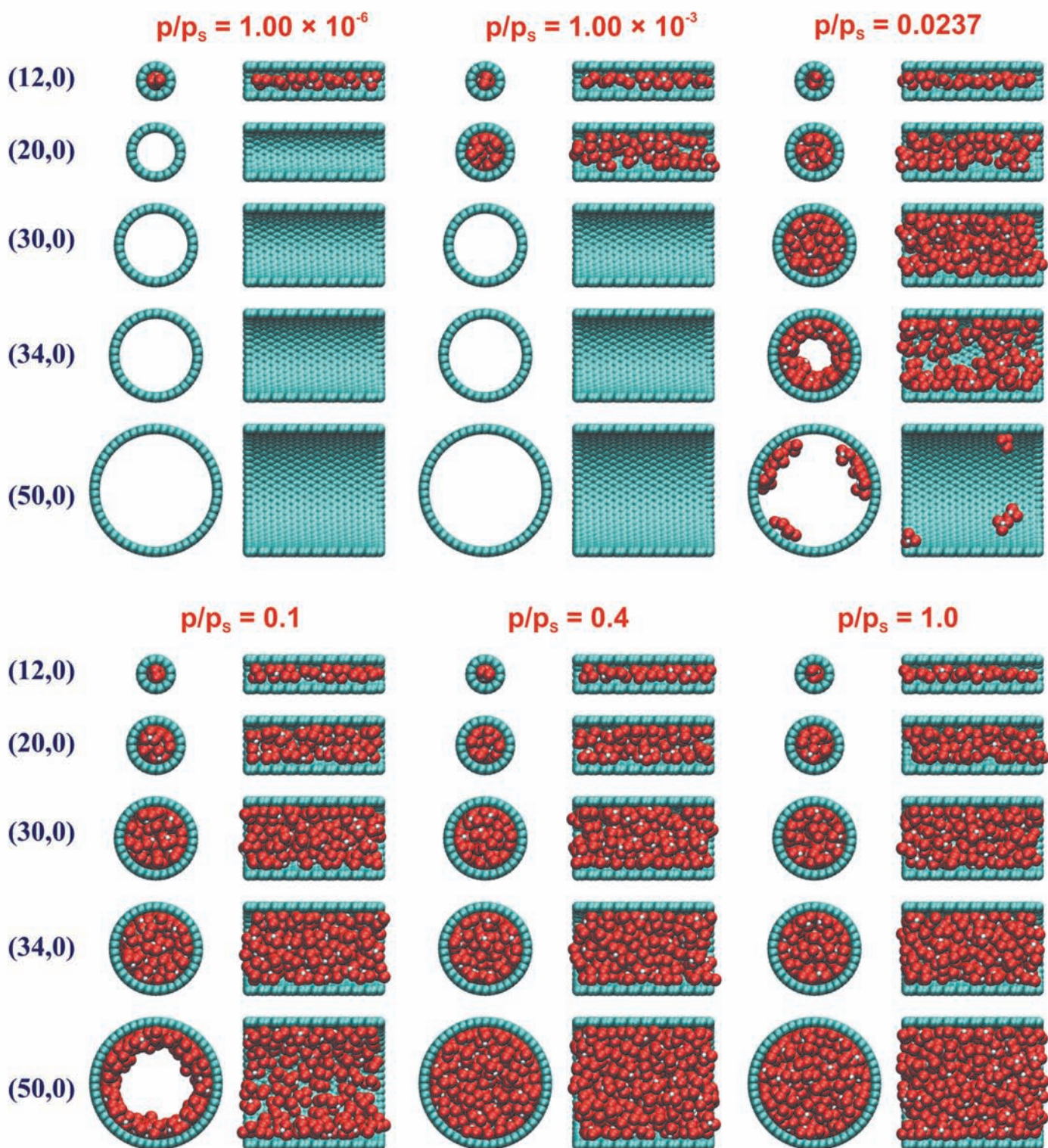
Sylwester Furmaniak*

Wyniki i dyskusja

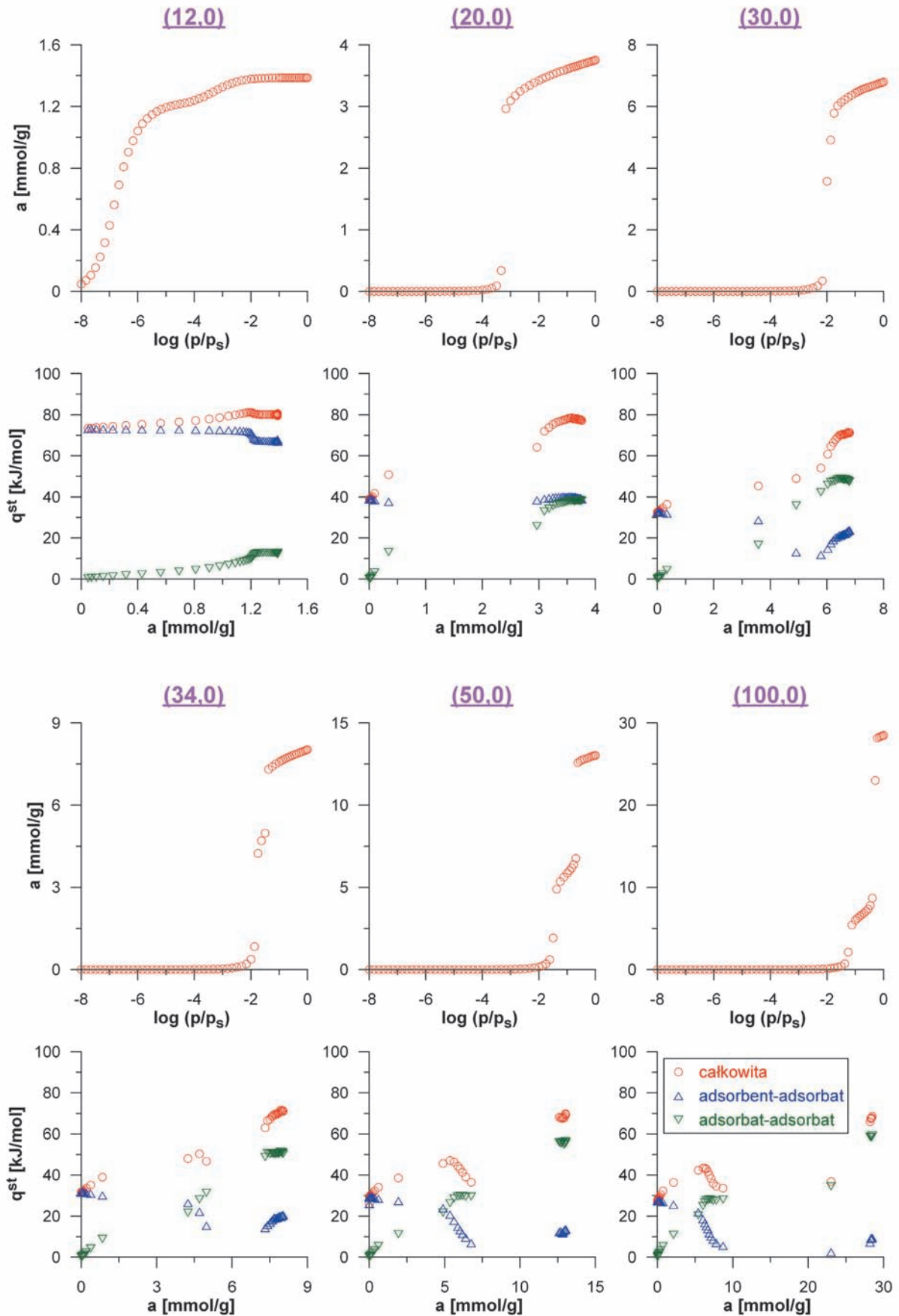
Rysunek 2 przedstawia porównanie izoterm adsorpcji chloroformu wewnątrz wszystkich analizowanych nanorurek (na rys. 2a i b pokazano wartości adsorpcji w mmol/g, zaś na rys. 2c-f pokazano adsorpcję względną, tj. wartość bezwzględną podzielono przez wartość maksymalną obserwowaną dla danego układu – a_{max}). Wraz ze wzrostem średnicy nanorurek można zauważyć systematyczne zmiany przebiegów izoterm. Z jednej strony wartość adsorpcji maksymalnej (odpowiadająca końcowemu platu) zwiększa się, co jest konsekwencją wzrostu objętości wnętrza rurek. Z drugiej strony ciśnienie wypełniania rurek przesuwa się w stronę wyższych wartości. Towarzyszy temu zmiana typu izotermy z I (Langmuirskiego) na IV (różnice są szczególnie widoczne na wykresach adsorpcji względnej – rys. 2e i f). Analogiczne zmiany są obserwowane zarówno dla rurek typu (n,0) jak i typu (n,n). Izotermy przechodzą w typ IV począwszy od nanorurek (34,0) oraz (20,20). Różnice kształtu izoterm mogą wskazywać na zmianę



Rys. 2. Porównanie izoterm adsorpcji chloroformu ($T = 298\text{ K}$) wewnątrz wszystkich rozważanych nanorurek węglowych (zarówno typu (n,0) – a, c i e, jak i typu (n,n) – b, d i f); strzałki wskazują kierunek zmian przy wzroście średnicy nanorurek



Rys. 3. Wybrane konfiguracje równowagowe (dla wybranych nanorurek oraz ciśnień względnych); atomy budujące nanorurki zaznaczono kolorem błękitnym, zaś atomy w cząsteczkach chloroformu odpowiednio: Cl – czerwonym, C – czarnym oraz H – białym (atomy C są zasłanianie przez inne atomy cząsteczek)

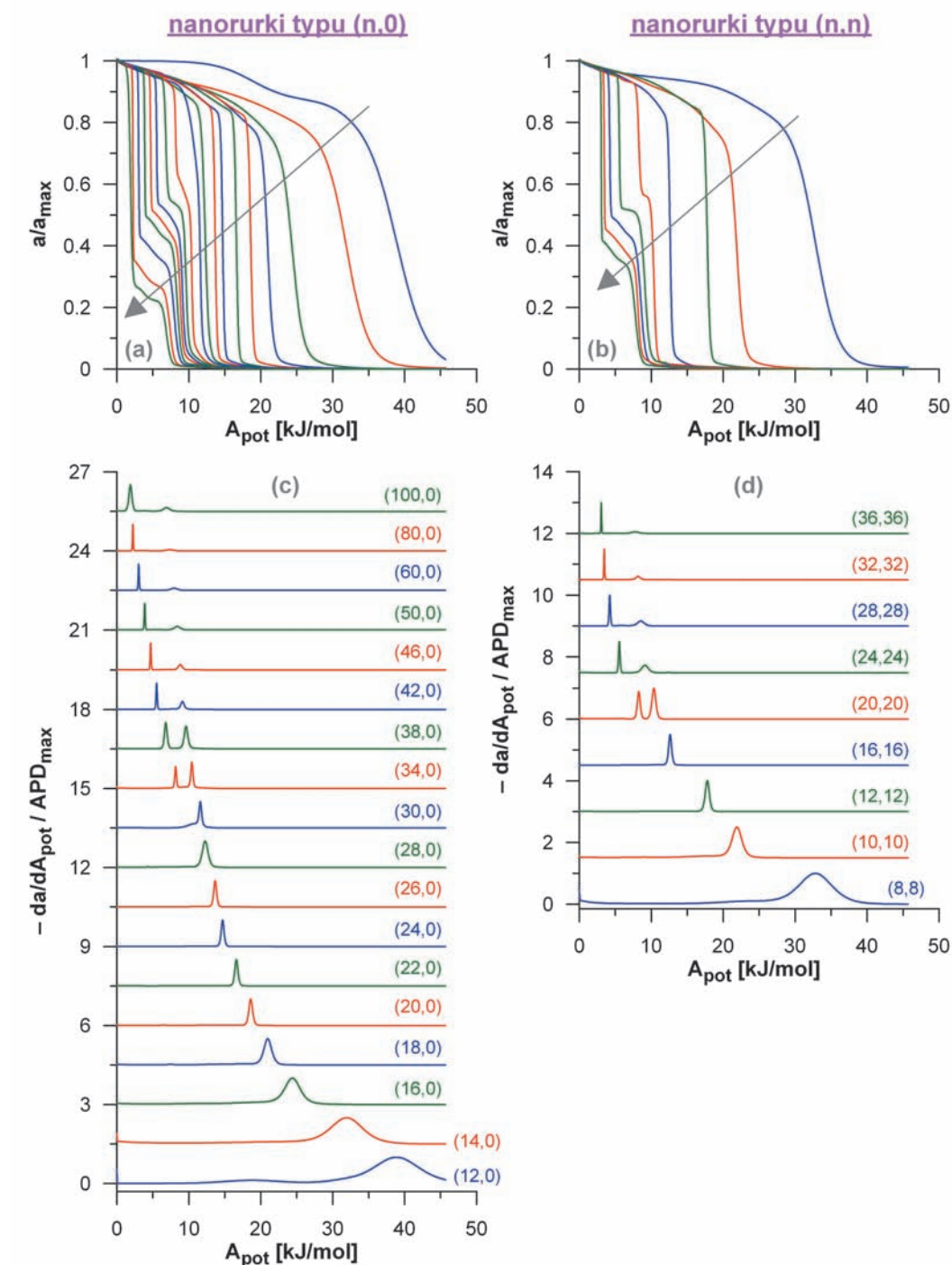


Rys. 4. Przebiegi izosterycznej entalpii adsorpcji (z wyróżnieniem przyczynków związanych z oddziaływaniami adsorbent-adsorbent oraz adsorbent-adsorbent) dla wybranych układów; ponadto górny rysunek w każdej parze przedstawia przebieg izotermy adsorpcji dla danego układu



mechanizmu procesu adsorpcji. W przypadku wąskich rurek ich wypełnianie (zajmowanie dostępnej objętości przez cząsteczki CHCl_3) zachodzi jednoetapowo (skokowo). Natomiast po przekroczeniu pewnej średnicy efektywnej (ok. 2.3 nm) adsorpcja przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie formowana jest monowarstwa na powierzchni rurki, a następnie przy wyższych wartościach ciśnienia cząsteczki są adsorbowane również w wielowarstwie aż do skokowego całkowitego wypełnienia wnętrza rurki. Taki mechanizm potwierdzają konfiguracje równowagowe przedstawione na rysunku 3. Można zauważyć, że w przypadku większych rurek obserwuje się stopniowe formowanie monowarstwy, a następnie adsorpcję w pozostałej objętości, czego nie obserwuje się w przypadku rurek o niewielkich średnicach, dla których praktycznie cała dostępna objętość jest wypełniana jednocześnie (po przekroczeniu określonego ciśnienia). Ciśnienie, przy którym formowana (zapełniana) jest monowarstwa, zależy od rozmiaru nanorurek (patrz rys. 3 i przede wszystkim rys. 2), wzrasta wraz ze zwiększaniem się średnicy.

Rysunek 4 przedstawia przebiegi izosterycznej entalpii adsorpcji dla wybranych układów. Analiza tego rysunku oraz pozostałych danych wskazuje, iż początkowe wartości q^{st} (dla niskich wartości adsorpcji) czy też tzw. entalpia przy zerowym stopniu wypełnienia (ekstrapolacja wartości q^{st} dla $a \rightarrow 0$) maleją wraz ze wzrostem średnicy nano-



Rys. 5. Porównanie krzywych charakterystycznych (a i b, strzałki wskazują kierunek zmian przy wzroście średnicy nanorurek) oraz związanych z nimi krzywych APD (c i d, wszystkie krzywe znormalizowano przez wartość maksymalną $-APD_{max}$; kolejne krzywe są przesunięte względem poprzedniej o 1,5 jednostki)

rurek. Jest to konsekwencją zmniejszania się energii oddziaływań rurka-chloroform w miarę zmniejszania się krzywizny powierzchni adsorbentu. Spadek energii adsorpcji tłumaczy obserwo-

wane w przebiegach izoterm zwiększanie się ciśnienia, przy którym następuje zapełnianie dostępnej objętości (dla małych średnic) czy formowanie monowarstwy (dla większych D). Wraz ze wzrostem wartości

adsorpcji q^{st} również wzrasta. Jest to spowodowane rosnącą energią oddziaływań między cząsteczkami adsorbentu, która wzrasta wraz z ilością CHCl_3 obecnego wewnątrz rurek, co powoduje zmniejszanie



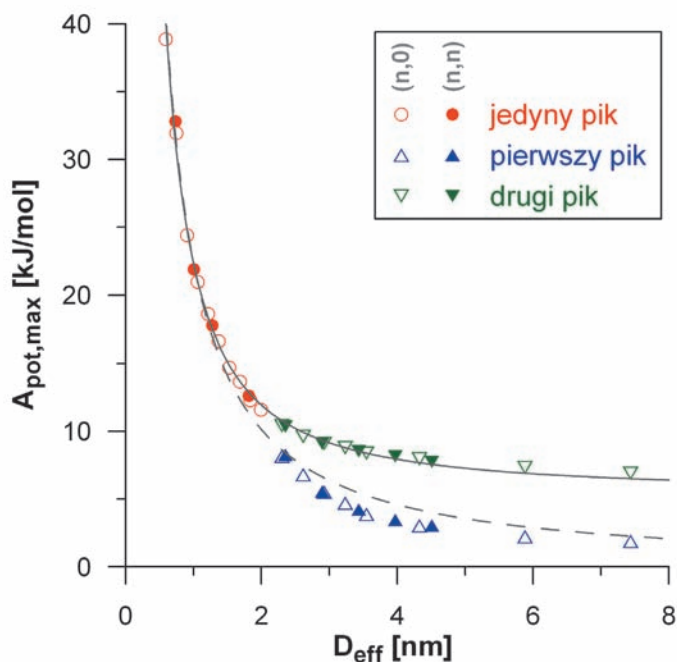
się średniej odległości między nimi. Z drugiej strony, towarzyszy temu spadek przyczynków związanych z oddziaływaniami z adsorbentem (q^{sf}) z uwagi na fakt, iż kolejne cząsteczki są adsorbowane w coraz większej odległości od jego powierzchni. Jednakże wzrost q^{ff} przeważa nad spadkiem q^{sf} i jak wcześniej wspomniano sumaryczna wartość q^{st} również rośnie. Energia oddziaływań adsorbat-adsorbat osiąga maksimum po całkowitym wypełnieniu dostępnej objętości, co przekłada się na obserwowane maksima wartości q^{st} dla adsorpcji bliskiej maksymalnej. W przypadku rurek o większych średnicach (od ok. 2,3 nm, tj. (34,0) i (20,20)) obserwuje się dodatkowe maksimum (dla pośrednich wartości adsorpcji) związane

z utworzeniem monowarstwy. Kolejny rysunek (rys. 5) porównuje krzywe charakterystyczne oraz związane z nimi APD dla wszystkich rozważanych układów. Przebiegi krzywych charakterystycznych odpowiadają kształtom izoterm adsorpcji w skali logarytmicznej, przy czym wysokie wartości potencjału adsorpcyjnego (A_{pot}) zgodnie ze wzorem (12) odpowiadają niskim wartościom ciśnienia względnego, zaś wartość 0 odpowiada $p/p_s = 1$. Z kolei krzywe APD odzwierciedlają szybkość zmian adsorpcji wraz ze zmianą ciśnienia – im bardziej przyrasta adsorpcja przy określonym wzroście ciśnienia tym wyższą wartość przyjmuje APD. Stąd też, jak wcześniej wspomniano, dostarczają one informacji o przebiegu procesu adsorp-

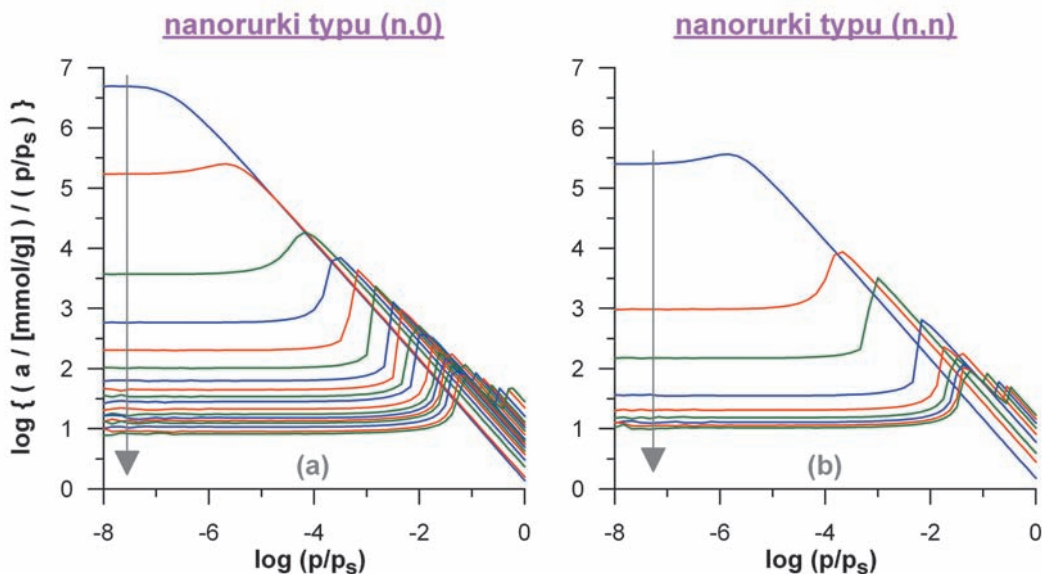
cji. Na krzywych APD dla nanorurek o małych średnicach (do (28,0) i (16,16)) obserwuje się występowanie jedynie jednego pików. Odpowiada on objętościowemu wypełnieniu wnętrza rurki. Natomiast dla większych układów pojawia się dodatkowy pik (krzywe dwupikowe). Pierwszy z pików (obserwowany przy niższej wartości A_{pot}) odpowiada jak poprzednio adsorpcji w całej objętości nanorurki (skokowi kondensacyjnemu), zaś drugi pik związany jest z formacją monowarstwy. Wraz ze wzrostem średnicy rurki pik ten staje coraz mniej widoczny w porównaniu z pierwszym. Jest to spowodowane dwoma czynnikami: (a) przyrostem objętości wewnątrz rurki w stosunku do pojemności monowarstwy oraz (b) zbliżonym do skokowego wypełnieniem tejże objętości i w konsekwencji wysoką wartością pochodnej adsorpcji względem ciśnienia, podczas gdy formacja monowarstwy, jak wskazują przebiegi izoterm na rysunku 2, zachodzi stopniowo generując o wiele mniejsze wartości pochodnej. Wartości potencjału adsorpcyjnego określające położenie pików/pików (maksimów) na krzywych APD ($A_{pot,max}$) zgodnie z równaniem (12) można powiązać z wartościami ciśnienia, przy których zachodzi objętościowe wypełnienie rurki i/lub reakcja monowarstwy. Toteż systematyczne przesuwanie się maksimów (rys. 5c i d) w pełni koresponduje z opisanymi wcześniej zmianami kształtu izoterm oraz mechanizmu procesu adsorpcji. Rysunek 6 przedstawia

zmienność wartości $A_{pot,max}$ w funkcji średnicy rurek. Jak można zauważyć, zarówno dla nanorurek fotelowych (symbole bez wypełnienia) jak i zygzakowatych (pełne symbole) zależności mają praktycznie taki sam hiperboliczny przebieg. Sugeruje to, że chiralność nanorurek nie ma wpływa na ich właściwości adsorpcyjne względem chloroformu, a głównym czynnikiem warunkującym ten proces jest ich średnica.

Analizując zależność $A_{pot,max} = f(D_{eff})$ na rysunku 6 można zauważyć, że trend zmian zarysowany przez czerwone punkty, odpowiadające położeniu jednego pików obserwowanego dla nanorurek o niewielkich średnicach (i związane z ich objętościowym wypełnieniem), jest kontynuowany przez punkty zielone związane z formacją monowarstwy wewnątrz szerszych rurek (punkty zielone), a nie skokiem kondensacyjnym (punkty niebieskie). Jest to najprawdopodobniej spowodowane krótkozasięgowym charakterem oddziaływań dyspersyjnych chloroform-nanorurka. W związku z tym, dla układów o dużych średnicach ten rodzaj oddziaływań praktycznie nie wpływa na adsorpcję cząsteczek wypełniające ich wnętrze (dominujące są oddziaływania adsorbat-adsorbat). Tworzenie monowarstwy jest natomiast w znacznym stopniu zależne od oddziaływań adsorbent-adsorbat podobnie jak wypełnianie wąskich rurek. Jak już wcześniej wspomniano, energia oddziaływań tego ostatniego rodzaju zależy od krzywizny powierzchni



Rys. 6. Zależności pomiędzy położeniem maksimów krzywych APD oraz średnicami analizowanych rurek, dane dla rurek zygzakowatych oraz fotelowych przedstawiono odpowiednio z wykorzystaniem symboli bez wypełnienia oraz z wypełnieniem; linie przedstawiają opis danych za pomocą równania (18)



Rys. 7. Porównanie zależności $a/(p/p_s) = f(p/p_s)$ związanych z izotermami adsorpcji chloroformu (rys. 1a i 1b) wewnątrz wszystkich rozważanych nanorurek; obydwie wielkości przedstawiono w skali logarytmicznej; strzałki wskazują kierunek zmian przy wzroście średnicy nanorurek

nanorurek, która jest odwrotnie proporcjonalna do ich średnicy. Wyżej opisaną zależność ($A_{pot,max} = f(D_{eff})$ dla wypełniania wąskich rurek i formacji monowarstwy wewnątrz większych) można z powodzeniem opisać za pomocą równania empirycznego (linia ciągła na rysunku 6) w postaci:

$$\frac{A_{pot,max}}{[kJ/mol]} = B_0 + \left(\frac{B_1}{D_{eff}} \right)^{B_2} \quad (18)$$

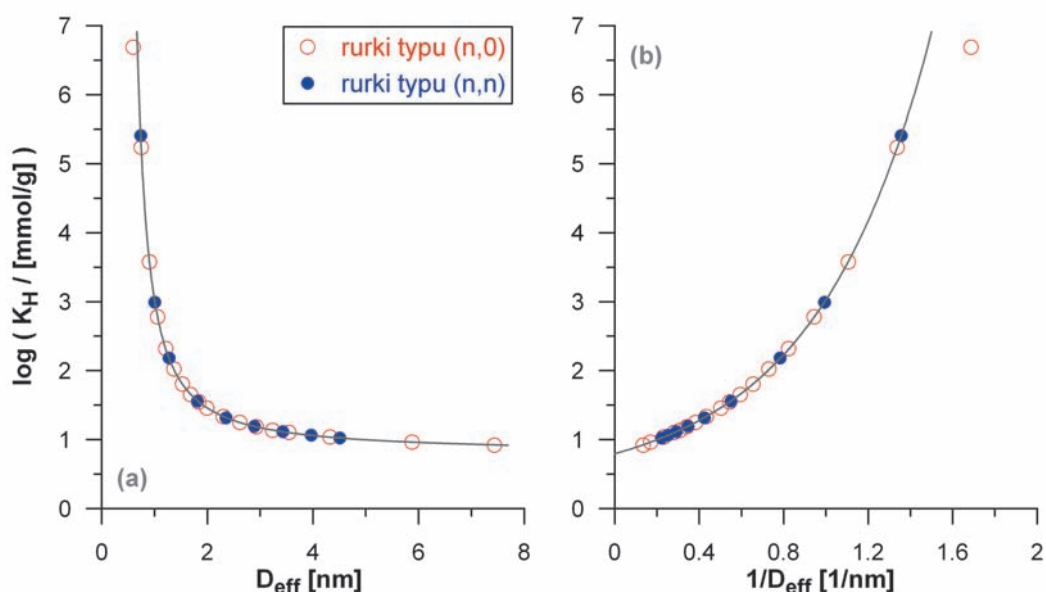
gdzie $B_0 = 5,437$, $B_1 = 7,758$ nm i $B_2 = 1,381$ są parametrami najlepszego dopasowania. Jak można zauważyć opis analizowanej zależności jest bardzo satysfakcjonujący. Co więcej, równanie (18) w pełni odzwierciedla trend obserwowanych zmian. Wraz ze wzrostem średnicy (dla jej dużych wartości) $A_{pot,max}$ zmniejszają się w coraz mniejszym stopniu. W granicy $D_{eff} \rightarrow \infty$ zgodnie z równaniem (18) można oczekiwać:

$$\lim_{D_{eff} \rightarrow \infty} A_{pot,max} = B_0 [kJ/mol] = 5.437 \text{ kJ/mol} \quad (19)$$

takie zachowanie można wytłumaczyć tym, iż wraz ze wzrostem średnicy nanorurek

ich powierzchnia coraz mniej różni się od powierzchni płaskiej (grafenowej). W związku z tym, ekstrapolowaną w myśl wzoru (19) wartość potencjału adsorpcyjnego można

interpretować jako graniczną odpowiadającą tworzeniu monowarstwy na powierzchni niezakrzywionej. Z drugiej strony, na rysunku 6 można dopatrzeć się również regularnych zmian wartości $A_{pot,max}$ związanych z objętościowym wypełnianiem rurek (punkty czerwone i niebieskie). Również i tą zależność opisano równaniem (18) (linia przerywana na rys. 6), uzyskując następujące wartości parametrów: $B_0 \cong 0$, $B_1 = 15,14$ nm i $B_2 = 1,144$. Choć w tym przypadku jakość opisu jest mniej satysfakcjonująca, to jednak równanie (18) wraz z powyższymi parametrami można wykorzystać do szacowania ciśnienia niezbędnego do objętościowego wypełnienia rurek o danej średnicy. W tym przypadku graniczna wartość potencjału adsorpcyjnego związanego ze skokiem kondensacyjnym (zgodnie z równaniem (19))

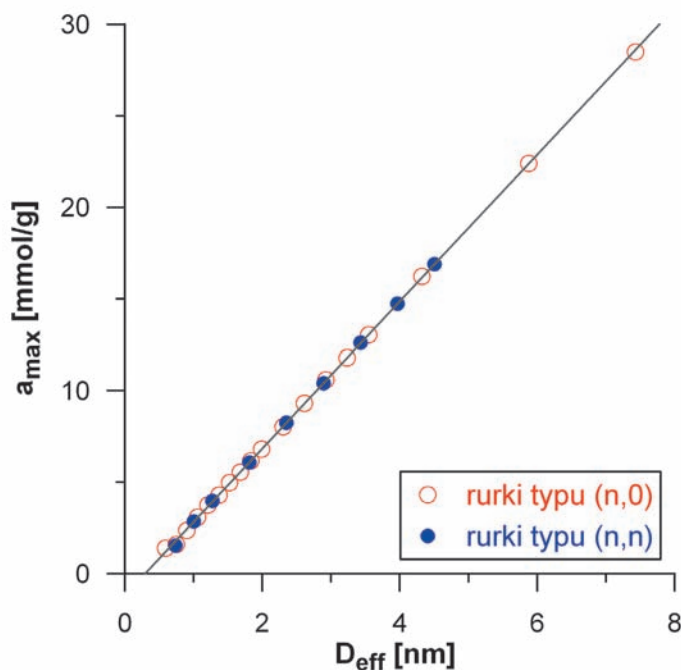


Rys. 8. Zależności pomiędzy stałą Henry'ego – K_H (formalnie $\log K_H$) oraz średnicą (a) lub odwrotnością średnicy (b) rozważanych nanorurek; dane dla rurek zygzakowatych oraz fotelowych przedstawiono odpowiednio z wykorzystaniem symboli bez wypełnienia oraz z wypełnieniem; linie poprowadzono w celu uwidocznienia trendu zmian



wynosi 0, co w myśl wzory (12) odpowiada $p/p_s = 1$. Tak więc wraz z wypłaszczeniem się powierzchni nanorurek wartość ciśnienia niezbędnego do ich zapelnienia zbiega do ciśnienia kondensacji gazowego chloroformu (p_s).

Rysunek 7 przedstawia porównanie wszystkich rozważonych izoterm adsorpcji przekształconych do postaci $a/(p/p_s) = f(p/p_s)$. Jak można zauważyć, wszystkie krzywe wykazują początkowy stały przebieg w zakresie niskich wartościach ciśnienia. Potwierdza to, że zgodnie z oczekiwaniami również badane izotermy redukują się do liniowej izotermy Henryego. Rysunek 8 przedstawia zależności między wartościami stałej Henryego oraz średnicą ba-



Rys. 9. Zależność między obserwowaną wartością adsorpcji maksymalnej – a_{max} (dla $p/p_s = 1$) oraz średnicą rozważanych nanorurek; dane dla rurek typu $(n,0)$ oraz (n,n) przedstawiono odpowiednio z wykorzystaniem symboli bez wypełnienia oraz z wypełnieniem; linia prosta obrazuje trend zmian

danych nanorurek. Podobnie jak w przypadku rysunku 6, również tu nie obserwuje się istotnych efektów związanych z chiralnością rurek (od trendu odbiega jedynie punkt dla największego układu, tj. $(12,0)$, jednakże wynika to raczej z wysokiej wartości adsorpcji już dla najniższej rozważanej wartości ciśnienia, co może przekładać się na dużą niedokładność wyznaczonej wartości K_H). Jak wcześniej wspomniano, wartości K_H są związane z energią oddziaływań nanorurka-chloroform (wartość energii jest proporcjonalna do logarytmu ze stałej Henryego). W związku z tym, zależności przedstawione na rysunku 8 potwierdzają dodatkowo wcześniej opisany wpływ krzywizny rurki na energetykę procesu

THE LINDE GROUP

Gazy specjalne HiQ[®].

Gwarantujemy właściwą jakość.

Wysoka czystość, dokładność przygotowania i pewność co do składu to podstawowe wymagania stawiane gazom specjalnym. Odpowiedzią na te wymagania są gazy specjalne HiQ[®] – gazy czyste i wysokiej jakości mieszanki gazowe gwarantujące pewność i niezawodność pomiarów i kalibracji. Dla najbardziej wymagających zastosowań oferujemy gazy specjalne HiQ[®]60 o wydłużonym okresie stabilności a także mieszanki gwarantowane normami ISO 17025 i ISO Guide 34.

HiQ[®]. Dla nas liczy się precyzja. We wszystkim, co robimy.

Skontaktuj się z nami:
Tel. +48.600.060.914

Linde Gaz Polska Sp. z o.o., al. Jana Pawła II 41a, 31-864 Kraków
Telefon: +48.12.643.92.00, Fax: +48.12.643.93.00; www.linde.pl

HiQ[®] jest zarejestrowanym znakiem towarowym Grupy Linde.



adsorpcji. Również tu (podobnie jak w przypadku wartości potencjału adsorpcyjnego związanego z formacją monowarstwy) w granicy $D_{eff} \rightarrow \infty$ (lub co równoważne $1/D_{eff} \rightarrow 0$) obserwuje się zbieganie wartości K_H do charakterystycznych dla płaskiej powierzchni grafenowej.

Finalnie, rysunek 9 przedstawia porównanie wartości bardzo ważnego parametru charakteryzującego właściwości adsorbentu, tj. pojemności adsorpcyjnej (maksymalnej ilości chloroformu możliwej do zaadsorbowania przez jednostkę masy nanorurek). Jak można zauważyć, wartości a_{max} rosną liniowo wraz ze wzrostem średnicy. Może to budzić pewne zdziwienie, ponieważ objętość rurek jest proporcjonalna do kwadratu ich średnicy. Jednakże adsorpcja jest wyrażana w przeliczeniu na jednostkę masy adsorbentu, która również jest funkcją D . Masa atomów węgla budujących ścianki jest proporcjonalna do ich powierzchni, która z kolei jest liniową funkcją średnicy. Zatem przeciwstawny wpływ tych dwóch czynników: kwadratowego wzrostu objętości oraz liniowego wzrostu występującej w mianowniku masy (wzór (8)) skutkuje obserwowaną proporcjonalnością.

Podsumowanie

Przedstawione wyniki potwierdzają przydatność symulacji Monte Carlo do modelowania adsorpcji chloroformu wewnątrz nanorurek węglowych. Symulacje dają bezpośredni wgląd w mechanizm procesu na poziomie molekularnym, co jest trudne

w przypadku pomiarów doświadczalnych. Dodatkowo dzięki dokładnie znanym parametrom geometrycznym badanych układów (doświadczalnie syntezowane nanorurki wykazują w mniejszym lub większym zakresie niejednorodność w tym zakresie) możliwe jest proponowanie ścisłym matematycznych zależności pozwalających na przewidywanie właściwości adsorpcyjnych nanorurek o dowolnej średnicy.

Uzyskane wyniki wskazują, iż w przypadku adsorpcji CHCl_3 w temperaturze pokojowej głównym wyznacznikiem właściwości adsorpcyjnych jednościennych nanorurek węglowych jest ich średnica (niezależnie od różnic w chiralności). Wraz ze wzrostem D_{eff} pojemność adsorpcyjna rośnie liniowo. Jednakże uzyskanie adsorpcji zbliżonej do maksymalnej jest związane z występowaniem par chloroformu o coraz wyższej prężności. W związku z tym, w zależności od stężenia CHCl_3 w fazie gazowej można dobrać nanorurki pozwalające na jego efektywny wychwyty.

Podziękowania

Autor dziękuje Poznańskiemu Centrum Superkomputerowo – Sieciowemu oraz Uczelnianemu Centrum Informatycznemu Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu za możliwość wykonania obliczeń. Autor dziękuje również dr hab. Piotrowi A. Gaudenowi (Wydział Chemii, UMK w Toruniu) za pomoc w wykonaniu rysunków 1 i 3.

Literatura

[1] Hanks J.C., Louglin S.O. (eds.), *Volatile Organic Com-*

pounds. Nova Science Publishers, New York 2011

[2] Hester R.E., Harrison R.M. (eds.), *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1995

[3] Koppmann R. (ed.), *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford 200

[4] Kuboňová L., Obalová L., Skovranek L., Troppova I., *Adsorption* 19 (2013) 667

[5] Dolidovich A.F., Akhremkova G.S., Efremtsev W.S., *Can. J. Chem. Eng.* 77 (1999) 342

[6] Hasan N.H., Said M.R., Lemman A.M., *Int. J. Environ. Eng. Sci. Technol. Res.* 1 (2013) 28

[7] Nurmatov U.B., Tagieva N., Semple S., Devereux G., Sheikh A., *Prim. Care Respir. J.* 22 (2013) PS9

[8] Amari A., Chlendi M., Gannouni A., Bellagi A., *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 11587

[9] Khan F.I., Ghoshal A.Kr., *J. Loss Prev. Process Ind.* 13 (2000) 527

[10] Racz R., *Macromol. Symp.* 155 (2000) 171

[11] Song W., Tondeur D., Luo L., Li J., *Adsorption* 11 (2005) 853

[12] Tsai J.-H., Chiang H.-M., Huang G.-Y., Chiang H.-L., *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 1183

[13] Zaitan H., Korri A., Chafik T., Bianchi D., *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 365

[14] Boulinguez B., Le Cloirec P., *Energy Fuels* 24 (2010) 4756

[15] Nor N.M., Chung L.L., Teong L.K., Mohamed A.R., *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 658

[16] Ramalingam S.G., Pré P., Giraudet S., Le Coq L., Le Cloirec P., Baudouin O., Déchelotte S., *J. Hazard. Mater.* 221–222 (2012) 242

[17] Yi F.-Y., Lin X.-D., Chen S.-X., Wei X.-Q., *J. Porous. Mater.* 16 (2009) 521

[18] Upadhyayula V.K.K., Deng S., Mitchell M.C., Smith G.B., *Sci. Total Environ.* 408 (2009) 1

[19] Ren X., Chen C., Nagatsu M., Wang X., *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 395

[20] Meyyappan M. (ed.), *Carbon Nanotubes Science and Applications*. CRC Press, Boca Raton 2005

[21] Frenkel D., Smit B., *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego 1996

[22] Yan Q., de Pablo J.J., *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 9509

[23] Kamath G., Georgiev G., Potoff J.J., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19463

[24] Lau K.F., Alper H.E., Thacher T.S., Stouch T.R., *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 8785

[25] Fennel C.J., Gezelter D., *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 234104

[26] Steele W.A., *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*. Pergamon Press, Oxford 1974

[27] Furmaniak S., *Comput. Methods Sci. Technol.* 19 (2013) 47

[28] Choma J., Jaroniec M., *Colloids Surf. A* 189 (2001) 103

[29] Choma J., Jaroniec M., *Adsorpt. Sci. Technol.* 25 (2007) 573

[30] Rudziński W., Everett, D.H., *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. Academic Press, London 1992

* dr Sylwester Furmaniak – Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Zespół Naukowy Fizykochemii Materiałów Węglowych; e-mail: sf@chem.umk.pl, url: www.chem.umk.pl/~aterzyk