

03

Метод повышения эффективности тепловой регенерации сенсора на основе силикалита: молекулярно-динамическое моделирование

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

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: potanina.ds@gmail.com

Поступило в Редакцию 13 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 13 декабря 2018 г.

Принято к публикации 16 января 2019 г.

Методом молекулярной динамики обнаружена нелинейность температурной зависимости коэффициентов вероятности сорбции/десорбции в системе метан-силикалит. Предложен метод использования обнаруженной нелинейности для повышения эффективности десорбции метана из силикалита на основе осциллирующего нагрева. Полученные результаты могут быть использованы при тепловой регенерации газочувствительных сенсоров на основе цеолитов.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.07.47541.17642

Силикалит — синтетический цеолит, обладающий широко развитой внутренней системой пор и каналов [1]. Его адсорбционные и селективные свойства, обусловленные структурными особенностями, в совокупности с доступностью и дешевизной позволяют рассматривать силикалит в качестве перспективного материала для газочувствительного слоя в газовых датчиках [2]. Одним из видов улавливаемого газа являются углеводороды, в частности метан. Необходимость детектирования последнего обусловлена его повсеместным использованием: в котельных и агрегатах, в автомобильной и химической промышленности, в быту.

При реализации сенсора на основе цеолита возникают трудности с эффективной регенерацией газочувствительного слоя. Сложная внутренняя структура силикалита препятствует свободному выходу адсорбированных молекул из внутрипорового пространства, что вызывает необходимость нагревания датчика до достаточно высоких температур. Как следствие, возникают проблемы теплоотвода и высокого энергопотребления.

Ранее в работе [3] методом молекулярной динамики были получены кривые сорбции и десорбции для системы метан-силикалит при различных температурах. На основе анализа кинетики сорбции/десорбции было высказано предположение о повышении эффективности десорбции при использовании осцилляций температуры относительно средней температуры тепловой регенерации силикалита.

Цель настоящей работы — численно показать реализуемость метода повышения эффективности тепловой регенерации силикалита в условиях, когда форма осцилляций температуры учитывает ограничения на скорость охлаждения силикалита.

Анализ процессов сорбции-десорбции проводился на основании следующей кинетической модели в рамках

теории Ленгмюра [4]:

$$dN_s/dt = w_s(T)N_g(N_{\max} - N_s)/N_s - w_d(T)N_s. \quad (1)$$

Здесь N_s — количество адсорбированных молекул, N_g — количество молекул в газовой фазе, N_{\max} — предельная заполненность цеолита, $w_s(T)$ — вероятность адсорбции молекулы в единицу времени, зависящая от температуры, $w_d(T)$ — вероятность десорбции молекулы в единицу времени, зависящая от температуры.

Для определения значений $w_s(T)$, $w_d(T)$ были проведены молекулярно-динамические расчеты в пакете LAMMPS [5]. Рассматривалась следующая система: решетка силикалита размером $2 \times 2 \times 2$ элементарные ячейки и 400 молекул метана (при давлении ~ 1 atm). Вид потенциального поля, используемый при молекулярно-динамическом моделировании [3], обеспечивал воспроизведение подвижности каркаса цеолита и структур молекул. Кинетика десорбции метана силикалитом исследовалась в температурном диапазоне

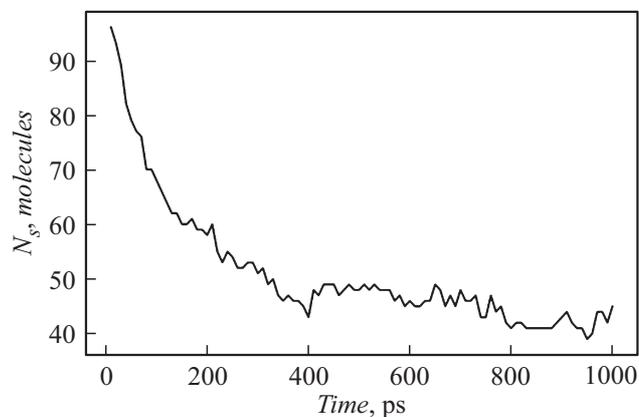


Рис. 1. Кинетика процесса десорбции метана из силикалита, $T = 423$ К (результаты молекулярно-динамического моделирования).

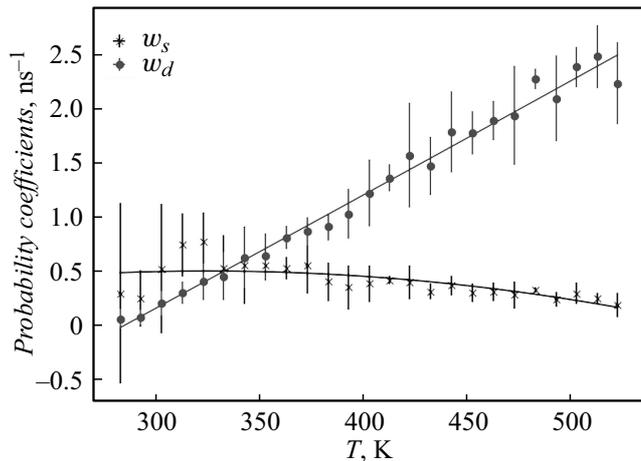


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов вероятности сорбции $w_s(T)$ и десорбции $w_d(T)$.

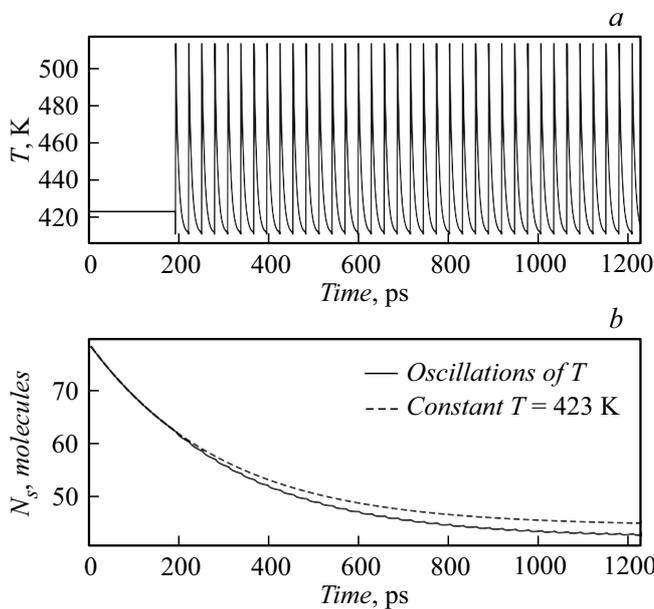


Рис. 3. Повышение эффективности десорбции при использовании тепловых осцилляций. *a* — форма температурных осцилляций; *b* — теоретические кривые зависимости числа адсорбированных молекул N_s от времени при постоянной температуре $T = 423$ К и при наличии температурных осцилляций со средней температурой $T = 423$ К.

от 283 до 523 К с шагом 10 К. В качестве начального состояния использовались результаты расчетов адсорбции в системе со следующими параметрами: ансамбль NVT (постоянные число частиц, объем и температура системы), температура 273 К, шаг моделирования 1 ps, количество шагов 10^6 . Для процесса десорбции в каждой температурной точке указанного диапазона проводилось по пять вычислительных экспериментов с аналогичными параметрами.

По временным зависимостям $N_s(T)$ (рис. 1), полученным в результате вычислительных экспериментов,

были определены значения коэффициентов вероятностей $w_s(T)$ и $w_d(T)$ и построена их температурная зависимость, аппроксимированная кривой второго порядка (рис. 2). На основании полученных температурных зависимостей $w_s(T)$ и $w_d(T)$ численно решалось уравнение (1) в условиях осциллирующей температуры.

В модели использовался быстрый линейный нагрев (который может быть реализован, например, лазером) и медленное экспоненциальное охлаждение в соответствии с законом Ньютона

$$T(t) = T_{env} + \exp(-t/\tau)(T(0) - T_{env}), \quad (2)$$

где T_{env} — температура окружающей среды, $T(0)$ — температура силикалита в момент начала охлаждения, τ — постоянная времени. Значение постоянной времени $\tau = 6$ ps выбиралось на основе тепловой инерционности кристалла цеолита по формуле

$$\tau = l^2/\alpha. \quad (3)$$

Здесь l — протяженность кристалла в направлении теплопереноса, α — коэффициент теплопроводности силикалита.

Используемый период осцилляций $T_{osc} = 30$ ps определялся по кривой десорбции как время, на протяжении которого скорость десорбции максимальна. Увеличение периода осцилляций из-за снижения скорости десорбции сопровождается снижением эффективности использования температурных осцилляций. При выбранных параметрах нагрева τ и T_{osc} обеспечивались диапазон изменения температуры $T = 411$ –523 К и средняя температура системы 423 К (рис. 3, *a*).

Полученная зависимость числа адсорбированных молекул от времени представлена на рис. 3, *b*. Здесь же изображена зависимость, полученная при постоянной температуре 423 К.

Уменьшение числа адсорбированных в силикалите молекул при осцилляциях температуры показывает эффективность предложенной методики. Полученный результат может быть интересен при практической реализации газочувствительных сенсоров либо для повышения их чувствительности, либо для повышения их быстродействия.

Список литературы

- [1] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
- [2] Reib S., Hagen G., Moos R. // Sensors. 2008. V. 8. P. 7904–7916.
- [3] Куцова Д.С., Богатиков Е.В., Шебанов А.Н., Куликов Д.Г., Бормонтов Е.Н. // Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. 2017. Т. 13. № 5. С. 108–112.
- [4] Булярский С.В., Басаев А.С. // Нано- и микросистемная техника. 2009. Т. 113. № 12. С. 7–21.
- [5] Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1–42.