

Редколлегия Украинского химического журнала продолжает публикацию серии проблемных и обзорных статей ведущих химиков, посвященных актуальным вопросам современной фундаментальной и прикладной химии. В публикуемом ниже обзоре член-корреспондент НАН Украины Ю.И. Тарасевич на многочисленных примерах продемонстрировал перспективность кластерного подхода для изучения поверхности адсорбентов и структуры адсорбционных слоев. Принципиально новым представляется образование циклических структур из молекул воды и метанола вокруг активных центров гидрофобных и гидрофильных адсорбентов. Это заставляет по-новому взглянуть на роль гидратных (в общем случае сольватных) слоев в стабилизации дисперсных систем.

УДК 544:277:[544.723.22+544.726]

Ю.И. Тарасевич**КЛАСТЕРЫ В АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЯХ И НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Дано определение термина "кластер". На основе литературных и собственных данных рассмотрены состав и свойства различных кластеров на поверхности металлов, оксидов, алюмосиликатов. Показана перспективность использования кластерного подхода для анализа свойств поверхности и структуры адсорбционных слоев.

Термины "кластер", "кластерообразование", "кластеризация" получили широкое распространение в научной литературе. Однако удовлетворительное определение этих терминов отсутствует (см., например, [1, 2]).

Кластером будем называть группу атомов, ионов или молекул, непосредственно связанных между собой, реально существующих в той или иной системе или моделирующих ее при использовании кластерных методов расчета.

Началом использования кластерного подхода в химии следует считать 1939 год, когда известный российский физико-химик Н.И. Кобозев опубликовал свою знаменитую каталитическую теорию активных ансамблей [3—5]. Ее развитие можно найти в работах [6, 7].

В основе теории лежит положение о том, что для каждого каталитического процесса активным центром является ассоциированная группировка (ансамбль, кластер) из определенного числа n атомов катализатора. Эксперимент и расчеты показывают, что состав активных ансамблей (кластеров) близок к некоторому целому числу и для всех процессов дегидрирования и гидрирования кратных связей ($C=C$, $C\equiv C$, $C=N$) равен двум. Для некоторых процессов активными оказываются бо-

лее сложные центры, например, трехатомный при синтезе аммиака. Обнаружены и более сложные вторичные кластеры, такие как Pt_{6-7} , а иногда и еще более сложные образования, состоящие из 12—14 атомов платины [5].

Теория активных ансамблей практически не рассматривала, да на то время и не могла рассматривать, механизмы каталитического действия ассоциатов металлов на катализируемые молекулы. Может быть, поэтому Г.К. Боресков в своей книге [8] назвал ее "структурным увлечением". Но нельзя отрицать того факта, что эта теория положила начало кластерному подходу при обсуждении механизмов гетерогенного катализа. В настоящее время этот подход стал одним из основных направлений в гетерогенном катализе [9, 10]. Можно привести массу примеров активного участия кластеров в каталитических превращениях молекул. Например, тот же Г.К. Боресков в обзорной статье [11] показал, что наибольшую активность в реакции диспропорционирования циклогексана проявляют закрепленные на кремнеземе кластеры палладия с числом атомов Pd $n=3-5$.

Для химии и физики коллоидов наибольший интерес представляет приготовление материалов с нанесенными на их поверхность каталитически

или адсорбционно активными кластерами. Хотя препаративный раздел получения таких материалов представляет собой коммерческую тайну фирм и исследовательских лабораторий, некоторые ответы на поставленный вопрос можно найти в обобщающих публикациях [12, 13].

Для понимания процессов, проходящих при образовании кластеров металлов на металлах, большую роль сыграл ионный микропроектор (ИМП), позволяющий непосредственно наблюдать диффузию на атомном уровне. Его применение позволило установить, что ряд металлов, таких как тантал, молибден, вольфрам, на поверхности кристаллов вольфрама образуют устойчивые димеры, а кластеры из нескольких адсорбированных атомов этих металлов принимают форму двумерных островков [14]. В то же время металлы рений, иридий, платина образуют на поверхности кристаллов вольфрама линейные цепочки, часто растущие параллельно друг другу на расстоянии около 1.5 нм. Показано, что в кластерах, состоящих из 9—10 атомов рения, связи между адсорбированными атомами металлов и подложкой ослаблены за счет образования связей внутри кластера [14].

В каталитической практике широкое применение нашел метод нанесения атомов металлов в полости и на внешнюю поверхность кристаллов синтетических цеолитов. Наиболее рациональный путь получения такого катализатора заключается во введении соединения металла в обменный комплекс цеолита с последующим восстановлением металла в токе водорода при повышенных температурах [15].

Аналогичный прием был использован нами [16, 17] для получения кластеров хемосорбированного диоксида марганца на внешней поверхности кристаллов клиноптилолита. Последние обрабатывали раствором азотнокислого марганца для замещения природных обменных катионов Ca^{2+} на внешней поверхности зерен цеолита катионами Mn^{2+} . Их затем окисляли KMnO_4 до MnO_2 . Кластеры диоксида марганца имели максимальный размер в поперечнике 3—5 мкм и прочно удерживались на цеолитном носителе. Поверхность S каталитически активных кластеров MnO_2 составляла 425 м²/г.

Диоксид марганца, нанесенный на поверхность клиноптилолита, образует с растворимым в воде кислородом промежуточный комплекс $\text{MnO}_2 \cdot \text{O}_2$, который и окисляет растворимый в ар-

тезианской воде двухвалентный марганец до нерастворимых оксидов трех- и четырехвалентного марганца [16, 17].

Большой практический интерес представляют углеродно-минеральные сорбенты (УМС), полученные на основе отработанных в процессе очистки ароматического сырья от непредельных углеводородов природных палыгорскитовых и палыгорскит-монтмориллонитовых глин (адсорбенты А-4 и А-4М). Очистка проводится при повышенных (150—200 °С) температурах и давлении (2 МПа). При этих условиях непредельные углеводороды полимеризуются и поликонденсируются на активных кислотных центрах минеральной матрицы и откладываются на ее мезопористой и макропористой поверхности в виде кластеров кокса размером 5—6 нм, имеющих состав $\text{C}_{\text{H}_{1.6}}-\text{C}_{\text{H}_{1.7}}$ [18].

На нефтехимических предприятиях России ежегодно около 2 тыс. тонн отработанного адсорбента А-4 с содержанием кокса 4—9 % направляется в отвал. Становится понятной важность использования вторичного отработанного адсорбента в производстве. Нами разработана энергосберегающая термопаровая активация кластеров кокса на поверхности сорбента при 500 °С [18]. В присутствии солей меди (II), играющих роль катализатора окисления кокса, температура активации снижается до 300—350 °С [19].

При термопаровой активации коксовых кластеров их концентрация на поверхности минеральной матрицы снижается, например с 9 до 7.5 % мас., само углеродное вещество обедняется водородом и имеет химический состав $\text{C}_{\text{H}_{1.4}}-\text{C}_{\text{H}_{1.2}}$, в углеродных кластерах развивается собственная микропористость. В основном благодаря последней УМС сорбируют вещества с малой молекулярной массой типа *n*-нитроанилина (табл. 1). Если отнести адсорбционную емкость УМС по *n*-нитроанилину к количеству углеродных кластеров на поверхности минеральных сорбентов, то сорбционная емкость углеродных микропористых кластеров по веществам с малой молекулярной массой сравнима (для УМС-500, $a \approx 260$ мг/г) или превосходит (для УМС-350, $a \approx 310$ мг/г) сорбционную емкость угля КАД-иодный (см. табл. 1).

Уголь сравнения КАД-иодный в отличие от типично микропористых углей типа АГ-3 содержит в своей структуре небольшое количество мезопор ($V_{\text{Me}} = 0.8$ см³/г) радиусом (r) 3.8 нм. В результате их наличия этот уголь довольно хоро-

Т а б л и ц а 1

Сравнительные адсорбционные характеристики углеродно-минеральных сорбентов и активного угля КАД-иодный

Адсорбат и его молекулярная масса (M)	Адсорбция, a , мг/г		
	КАД-иодный	УМС-500	УМС-350
НПАВ ОП-7, $M=492$	160	180	230
Прямой чисто голубой, $M=992$	26	66	—
n -Нитроанилин, $M=134$	280	20	28

шо поглощает молекулы больших размеров типа ОП-7 или красителя прямого чисто голубого. Однако данные таблицы убедительно показывают, что сорбционная емкость УМС по указанным веществам превосходит величины, характерные для угля КАД-иодный. Таким образом, применение УМС перспективно для удаления из воды молекул с повышенной молекулярной массой ($M=500$ — 1000). Кроме того, УМС следует использовать в качестве сорбционно активных фильтрующих материалов для очистки сточных вод от дисперсных примесей и масляных загрязнений [20]. Углеродно-минеральные сорбенты рационально применять в процессах очистки сточных вод тех химических предприятий, где в основном каталитическом процессе участвуют адсорбенты А-4 и А-4М. Этот путь реализован нами на Уфимском нефтеперерабатывающем заводе (Россия). Первые результаты по очистке его сточных вод от дисперсных примесей и нефтепродуктов с помощью УМС представлены в публикации [21].

Прямым продолжением работ по получению УМС на основе отработанных глин являются исследования по очистке парафина для пищевой промышленности от загрязняющих его веществ с помощью палыгорскита и разработка методов активации коксовых кластеров на поверхности отработанного сорбента. Вторая часть работы была выполнена нами совместно с польскими коллегами [22].

Перспективными с точки зрения дальнейшего практического использования являются работы по получению УМС из избыточного активного ила при биологической очистке сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности [23], по разработке УМС из отходов винодельческой промышленности [24].

Значительным достижением в области синтеза сорбционно активных материалов являются разработанные методы получения полусинтетических сорбентов на основе слоистых силикатов с введенными на их поверхность основными кластерными катионами алюминия, титана, хрома, циркония и др. В случае основных солей алюминия — это главным образом кластерные катионы состава $[Al_{13}O_4(OH)_{28}(H_2O)_8]^{3+}$, далее Al_{13} , устойчивые в водном растворе в интервале рН 3.7—4.3 и мольном отношении OH/Al $n = 1.2$ — 2.3 [25, 26].

Толщина Δd этих кластерных катионов легко определяется рентгенографически после их введения в обменный комплекс слоистого силиката с расширяющейся структурной ячейкой монтмориллонита (в его межслоевые промежутки) и фиксации первого базального отражения d_{001} на дифрактограмме $\Delta d = d_{001} - 0.94 = 1.74 - 0.94 = 0.8$ нм, где 0.94 нм — толщина алюмосиликатного слоя монтмориллонита. Площадь поверхности (ω), занимаемая одним безводным кластером Al_{13} , составляет 1.0 — 1.1 нм² [27].

Большим преимуществом таких “кластеризованных” адсорбентов является то обстоятельство, что кластеры типа Al_{13} , будучи введенными в межслоевые промежутки монтмориллонита или другого слоистого силиката, фактически превращают этот минерал в сорбент со щелевидными микропорами. Кластерные катионы занимают примерно половину поверхности и внутреннего пористого пространства минерала с шириной микропор порядка: $\tau = \Delta d = 0.8$ нм. Вторая половина с поверхностью до 300 м²/г остается доступной для адсорбции и катализа.

Нами в лабораторных условиях реализованы три различных метода получения Al_{13} -сорбентов: с формированием Al_{13} -кластеров непосредственно в межслоевых промежутках Na-форм монтмориллонита [28], с формированием таких же кластеров, но в межслоевых промежутках Ca-форм минерала, предварительно стабилизированных полиэтиленгликолем [29], и, наконец, с формированием Al_{13} -катионов в растворе и затем их введением в обменный комплекс минералов с жесткой структурной ячейкой типа каолинита [27].

Введение в обменный комплекс слоистых силикатов кластерных катионов Al_{13} изменяет заряд

их частиц с отрицательного на положительный. Например, заряд частиц глуховского каолинита изменяется при этом с дзета-потенциала -18 до $+40$ мВ [27]. Это обеспечивает высокую сорбционную емкость каолинита по отношению к органическим анионам, в частности к фульвокислотам, которые при $\text{pH} > 3$, что выше точки нулевого заряда, существуют в растворе преимущественно в виде полианионов.

С катионами Al_{13} на поверхности каолинита полианионы фульвокислот взаимодействуют по нескольким механизмам [30]. Наиболее интересный из них — это взаимодействие ацетилацетона из боковых звеньев ароматических колец гуминовых веществ с координационно ненасыщенным ионом Al^{3+} поверхностного нанокластера Al_{13} . Это взаимодействие схематически показано на рис. 1. Хелатное кольцо плоское и симметричное. Ион Al^{3+} входит в структуру хелатного кольца, бу-

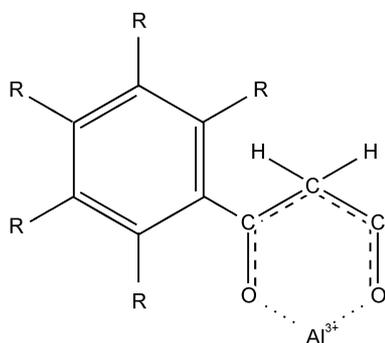


Рис. 1. Взаимодействие фрагмента фульвокислоты, содержащего β -дикетонную группу, с ионом Al^{3+} хемосорбированного на каолините Al_{13} -нанокластера.

дучи одновременно связанным с двумя атомами кислорода ацетилацетона. Под влиянием иона металла происходит перераспределение электронной плотности в кольце и выравнивание порядка всех связей углерод–углерод и углерод–кислород примерно до 1.5.

В результате сорбции фульвокислоты на модифицированном каолините мы наблюдали также низкочастотный сдвиг полосы при 1630 см^{-1} , характерной для валентных колебаний карбоксильных групп, до 1590 см^{-1} . Этот факт может служить основанием для утвер-

ждения о наличии водородной связи между карбоксильными группами сорбированных молекул фульвокислот с OH -группами Al_{13} -кластеров, которые, согласно данным, приведенным в работе [31], выступают в качестве кислотных центров Бренстеда.

Хемосорбционное взаимодействие фульвокислот с сорбированными нанокластерами Al_{13} является типичным примером правомочности тезиса известного специалиста в области теории химической связи Р. Хофмана: “хемосорбция как компенсация” [32]. Согласно этому тезису, предпочтительная геометрия адсорбционного комплекса определяется балансом между упрочнением связей поверхности с адсорбатом и ослаблением связей на поверхности и в молекулах адсорбата.

Материалы Al_{13} являются хорошими кислотно-основными катализаторами. Из табл. 2 видно, что алкилирование фенола непредельными соединениями деценом-1 и гексадеценом-1 эффективно протекает с применением катализатора Al_{13} -монтмориллонита [33]. Степень превращения олефинов при этом достигает 92.4 %, что в 1.25 раз выше, чем при использовании стандартного катализатора сульфокатионита.

Для разработки смешанных металлических или оксидных катализаторов важен вопрос формирования кластеров в недрах твердого раствора. Образование такого кластера (зародыша) оказывается возможным в результате флуктуационного преодоления энергетического барьера — повышения свободной энергии системы.

Изменение свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала) при образовании кластера в твердом растворе схематически представ-

Т а б л и ц а 2

Результаты алкилирования фенола деценом-1 (C_{10}) и гексадеценом-1 (C_{16}) в стандартных условиях с различными катализаторами

Катализатор	Олефин	$t, ^\circ\text{C}$	C_1	C_2	β
Сульфокатионит	C_{10}	120	91	9	74
	C_{16}	140	98	2	74
Монтмориллонит, активированный 20 %-й H_2SO_4	C_{10}	130	—	—	98.2
Al_{13} -монтмориллонит	C_{10}	140	60	6	92.4

П р и м е ч а н и е. Обозначения: t — температура реакции; C_1 и C_2 — содержание моно- и диалкилфенолов в реакционной смеси, % мас.; β — степень превращения олефинов, % мас.

лено на рис. 2 [34, 35]. Принимается, что каждый зародыш (кластер) представляет собой включение новой фазы в раствор и обладает всеми макроскопическими свойствами новой фазы. Полное изменение свободной энергии при образовании зародыша описывается двумя членами — объемным и поверхностным. Объемный член пропорционален разности удельных свободных энергий новой и старой фазы и объему зародыша, второй член пропорционален коэффициенту поверхностного натяжения и площади поверхности. Зародыш, имеющий размер R_0 , является критическим.

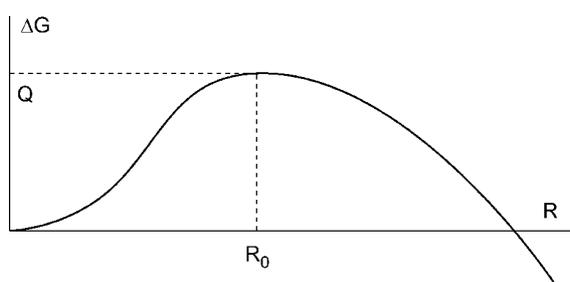


Рис. 2. Изменение свободной энергии Гиббса при образовании зародыша в твердом растворе.

Его образование связано с увеличением свободной энергии и поэтому может происходить только флуктуационным путем. Наличие компонентов изобарно-изотермического потенциала, обусловленных появлением межфазной поверхностной энергии и упругими напряжениями, наоборот, способствует образованию новой фазы. Влияние этих членов на общее значение ΔG будет возрастать с ростом зародыша (кластера), и поэтому кривая $\Delta G(R)$ при некотором R пересекает ось абсцисс и переходит в область отрицательных значений ΔG (см. рис. 2). Регистрируемый различными методами линейный размер зародышей l колеблется в пределах 2—10 нм. Так, например, для системы Ni—NiO $l = 5$ —7 нм [10].

В теории сплавов кластеры рассматриваются как предшественники фазового расслоения [36]. Последнее может протекать двумя способами — на макро- и микроуровне [34]. Расслоение на макроуровне легко регистрируется рентгенографически и рассматривается как фазовый переход первого рода.

Сегрегация на микроуровне сопровождается образованием так называемых модулированных структур — основных объектов исследования в теории и практике сплавов [34]. В большинстве

случаев модулированные структуры возникают в системах, в которых выделение новой фазы происходит через промежуточный этап образования кластеров [34].

В работах [35, 37] было продемонстрировано, что сегрегацию смешанных систем на макро- и микроуровне удобно изучать на примере ионообменников, особенно с использованием в качестве последних слоистых силикатов. Причинами сегрегации в структуре этих сорбентов являются различия в размерах и гидратационных характеристиках обменивающихся ионов, которые обуславливают различные значения параметра "с" в мезомасштабных образцах. В смешанных (бионных) образцах эти различия в свойствах двух сортов ионов делают возможным их сосуществование в различных межслоевых промежутках ионообменников со слоистой структурой.

Сегрегация обменных катионов обеспечивает упорядоченное строение двух типов межслоевых промежутков. В них реализуется наиболее характерное для тех и других ионов окружение молекулами воды, максимально развитая сетка водородных связей между молекулами воды и поверхностными атомами кислорода. Сегрегированные структуры характеризуются отсутствием локальных механических напряжений, обычно возникающих при наличии в водно-ионных слоях двух сортов катионов.

Кроме различий в свойствах катионов, на сегрегацию большое влияние оказывают особенности строения самого слоистого ионообменника, и в первую очередь плотность и распределение слоевого заряда. Этот вопрос удобнее рассматривать, сопоставляя вермикулит и монтмориллонит. Первый минерал характеризуется более высокой плотностью слоевого заряда, менее подвижной кристаллической решеткой. Как следствие, для него более характерна сегрегация на макроуровне, когда целые кристаллиты (домены) предпочтительно насыщаются катионами одного сорта. В случае монтмориллонита более характерно неупорядоченное чередование отдельных пакетов с различными обменными катионами [37].

Обособление обменных катионов по отдельным пакетам слоистых силикатов во многом напоминает образование модулированных структур в твердых растворах. С помощью молекулярно-статистической термодинамики было убедительно показано [34], что полная энергия внутренних напряжений в кристалле, связанная с образовани-

ем включения в матрице, будет минимальна, если при заданном объеме включения плоскость сопряжения между ним и матрицей занимала бы максимально возможную площадь, то есть включение имело бы форму пластины, линейные размеры которой L намного превышают ее толщину D ($D/L \ll 1$).

Реально процесс уменьшения толщины пластинчатых включений в матрице не может идти бесконечно, так как лимитируется конкурирующим фактором — возрастанием энергии межфазных границ. В оптимальных условиях упругая энергия $\Delta E = \lambda \varepsilon_0^2 L D^2$, где λ — модуль упругости включения; ε_0 — деформация, характеризующая перестройку кристаллической структуры матрицы при фазовом превращении, имеет тот же порядок, что и энергия поверхностного натяжения σL^2 (где σ — коэффициент поверхностного натяжения, L^2 — площадь включения). Используя равенство $\lambda \varepsilon_0^2 L D^2 \sim \sigma L^2$, условие $D/L < 1$ и значения $\sigma = 10$ эрг/см², $\lambda \sim 10^{12}$ эрг/см³, $\varepsilon_0 = (10^{-3}—10^{-4})$, в работе [34] получили характерный размер одномерных модуляций (~ 1 нм), близкий к минимальной толщине сегрегированного слоя в монтмориллоните (1—1.8 нм). Это дает основание утверждать, что значения λ , ε_0 и σ между сегрегированными пакетами монтмориллонита близки к приведенным выше значениям для одномерной модулированной структуры твердого раствора.

Различие между одномерными упруго-концентрационными доменами в твердых растворах сплавов и сегрегированной структурой монтмориллонита заключается в периодичности чередования отдельных элементов структуры — сплавы представляют собой “сэндвич”, состоящий из относительно строго чередующихся пластинчатых включений двух равновесных фаз; в бионном же монтмориллоните строгая периодичность чередования пакетов, обогащенных катионами двух сортов, как правило, отсутствует.

Дальнейшее сопоставление упорядоченных сплавов и бионных минеральных ионообменников позволяет утверждать, что упорядочение обменных катионов двух сортов в структуре цеолитов следует рассматривать как образование трехмерной модулированной структуры в твердом растворе [34, 35].

Кластерообразование — широко распространенное явление. Оно характерно не только для поликомпонентных, но и для однокомпонентных систем. Например, при последовательном превра-

щении кокса в графит наблюдалось образование малых кластеров, их переход в микрокристаллитные домены, вертикальный и горизонтальный рост последних [38]. В структуре активных углей также существуют микрокристаллиты (домены). Их размер во многом зависит от гетероатомов, введенных в структуру углей [39].

Поверхность самих адсорбентов может служить и фактически является источником кластерообразования при адсорбции и хемосорбции. Лишь в крайне редком случае низкотемпературной адсорбции аргона на гладкой энергетически однородной поверхности графитированной термической сажи (ГТС) Carborack F удалось зафиксировать протяженную слоистую структуру адсорбированной фазы [40]. Можно также вспомнить данные работы [40] о сверхподвижной адсорбции ксенона на ртути, поверхность которой геометрически и энергетически предельно однородна. К энергетически однородной поверхности относится и поверхность силохрома, гидрофобизованного полиорганогидридсилоксаном. Адсорбция молекул бензола при комнатной температуре на этой поверхности также описывается сверхподвижной моделью [42].

Однако в подавляющем большинстве случаев поверхность твердых тел энергетически и геометрически неоднородна. Поэтому реализация равномерного адсорбционного слоя на такой поверхности затруднена. Даже на поверхности монокристаллов твердых металлов адсорбция газов носит “островной” характер. Так, на грани (110) вольфрама кислород адсорбируется в виде островков с линейными размерами, не превышающими 6 нм [43].

Графитированная термическая сажа, которая обычно используется в эксперименте, на базальной поверхности своих частиц, уже не говоря об их боковых гранях, содержит ступени роста, их изломы, дислокации и другие дефекты. Их наличие заставляет рассматривать базальные грани не в виде бесконечной поверхности, а как ограниченные площадки. Сами ступени роста, в свою очередь, являются ограниченными по длине участками, на которых молекулы адсорбируются в виде цепочек. Таким образом, адсорбционную систему следует рассматривать как совокупность одномерных, двумерных и трехмерных подсистем, находящихся в равновесии [44].

Результаты вычислительного эксперимента убедительно показали [45, 46], что адсорбированные молекулы инертных, не взаимодействующих спе-

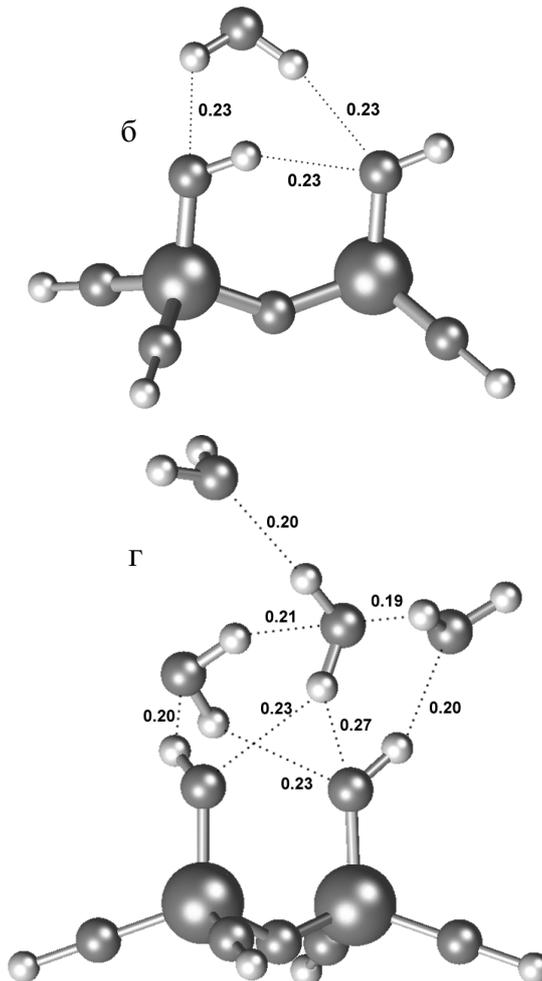
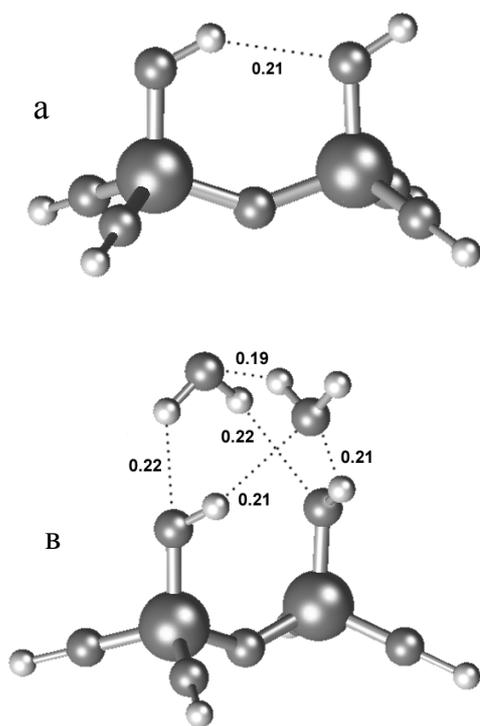


Рис. 3. Структура негидратированной вицинальной пары гидроксильных групп на поверхности аморфного кремнезема (а), пары, гидратированной одной (б), двумя (в) и четырьмя (г) молекулами воды. Пунктирными линиями соединены протоны и акцептирующие их атомы кислорода, участвующие в водородной связи. Соответствующие расстояния указаны в нанометрах.

цифически друг с другом, газов как в случае одномерной, так и двумерной системы, объединяются в кластеры с числом частиц в кластере от двух до восьми–десяти. Координационные числа молекул, объединенных в кластеры, колеблются от единицы (дуплеты) до трех–четырех. Важно, что частицы с координационным числом 6, соответствующим кристаллическому состоянию, отсутствуют. Это свидетельствует о том, что структура кластеров ближе к жидкости, чем к кристаллу.

Поверхностное кластерообразование четко проявляется при адсорбции полярных молекул на минеральных ионообменниках. Нами был развит координационный механизм адсорбции молекул воды, спиртов, аминов, нитрилов на слоистых силикатах [47]. Этот подход подразумевает формирование при адсорбции на поверхности слоистых силикатов комплексных катионов, включающих центральный ион и связанные с ним молекулы по-

лярных веществ. Такую группу следует рассматривать как кластер, во многом отражающий свойства адсорбционной системы. Причиной кластерообразования адсорбированных молекул полярных веществ на гидрофильной поверхности адсорбентов является энергетическая неоднородность активных центров последних. Типичным примером такого адсорбента является аморфный кремнезем. Он содержит на своей поверхности, кроме основного количества изолированных гидроксильных групп (~ 8 мкмоль/м²), до 10–12 % от общего количества вицинальных, то есть близко расположенных друг к другу гидроксильных групп, связанных взаимными водородными связями [48].

Совместные адсорбционные и калориметрические измерения показывают, что вплоть до $p/p_S = 0.25$ – 0.30 на изолированных гидроксильных группах кремнезема адсорбируются мономерные молекулы воды. В то же время на каждой

вицинальной паре гидроксидов уже при самых низких относительных давлениях формируется кластер из трех молекул воды [48].

Квантово-химические исследования, выполненные в нашем отделе Е.В. Аксененко, показали [49], что в рассматриваемом кластере (вицинальная пара гидроксидов — триада молекул воды) реализуются семь водородных связей. Из них каждая молекула воды обязательно участвует в водородной связи с одной гидроксильной группой из вицинальной пары (рис. 3).

Кластерообразование полярных молекул в адсорбционных слоях удобно рассмотреть на примере взаимодействия воды и метанола с ГТС. Поверхность последней в целом гидрофобна. Молекулы воды и метанола взаимодействуют с остаточными полярными группами на поверхности ее базальных и боковых граней. Количественные характеристики фенольных гидроксильных и карбоксильных центров на поверхности графитированной термической сажи и терморасширенного графита представлены в публикации [50].

Квантово-химические расчеты показывают [51, 52], что в окрестности активных гидрофильных центров на поверхности ГТС происходит формирование циклических структур за счет образования адсорбированными молекулами водородных связей как между собой, так и с адсорбционным центром (рис. 4). Близкие результаты были получены для системы ГТС—вода группой французских исследователей [53, 54]. Существование циклических структур из молекул воды на поверхности монокристаллов AgI было продемонстрировано в работе [55], а в жидкой воде — в публикации [56].

Образование циклических структур является энергетически выгодным, в их состав входят 6 “кислородных звеньев” (шесть молекул воды в жидкой фазе, пять молекул воды и фенольная гидрок-

сильная группа, четыре молекулы воды и карбоксильная группа на поверхности ГТС).

Кластерные модели используются в теориях адсорбции. Самая известная из них, теория БЭТ [57], основана на модели вертикально расположенных кластеров, состоящих из двух, трех и далее n молекул адсорбата. Последние взаимодействуют друг с другом с выделением теплоты конденсации только в пределах вертикального кластера. Молекулы соседних кластеров по определению не взаимодействуют друг с другом. Несмотря на это и на другие упрощающие допущения, уравнение БЭТ является важнейшим соотношением в адсорбционной практике и около 60 лет активно применяется исследователями при определении удельной поверхности дисперсных материалов.

Кластерный подход особенно широко используется при теоретическом изучении химии поверхности сорбентов и катализаторов. При выборе модельных кластеров важным является необходимость правильного отражения структуры материала и проявления этой структуры в свойствах поверхности. Наиболее широкое распространение кластеры получили при изучении металлических и простых оксидных катализаторов [10, 58]. Это объясняется не только практической важностью обсуждаемых систем, но относительной простотой выбора кластеров, включающих сравнительно небольшое число атомов, правильно отражающих структуру и поверхность материала.

Более сложным был выбор кластера при изучении ионообменных равновесий $Mg^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ на природном цеолите клиноптилолите. В этом случае за основу кластера была взята элементарная ячейка цеолита; в ней моделированию подвергался изоморфизм $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ в структуре с тем, чтобы некаркасные катионы — компенсаторы избыточного отрицательного заряда — были локали-

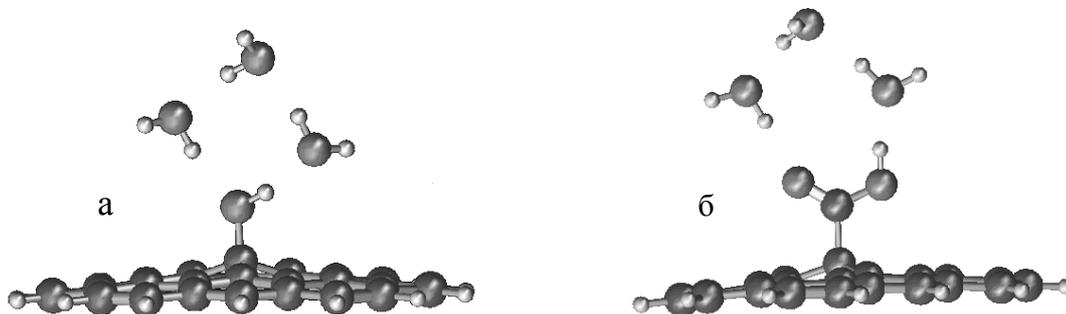


Рис. 4. Кластеры, образованные тремя молекулами воды на OH- (а) и COOH-группе (б) базальной поверхности графенового слоя ГТС.

зованы в десяти- или восьмичленных SiO-кольцах структуры [59, 60]. Последние исследования [61] показали, что полученная из квантово-химических расчетов избирательность клиноптилолита по отношению к Ca^{2+} и Mg^{2+} -катионам совпадает с результатами ионообменного эксперимента.

Наконец, для квантово-химических расчетов синтетических бор- и азотсодержащих углей авторы [39] использовали еще более сложные кластеры, содержащие вплоть до 252 атомов углерода. Полученные расчеты позволили объяснить электрохимические и другие физико-химические свойства этих практически важных сорбционно и каталитически активных материалов.

Подводя итог приведенным в настоящей статье данным, можно сделать вывод, что идентификация и изучение реально существующих кластеров на поверхности сорбентов и катализаторов, использование кластерного подхода для интерпретации экспериментальных результатов является заметным шагом в познании поверхности твердых тел и адсорбционных слоев, которые лауреат Нобелевской премии по химии Рональд Хофман [32] предложил рассматривать как “особое состояние вещества со своей химией”.

РЕЗЮМЕ. Дано визначення терміну „кластер”. На основі літературних і власних даних розглянуто структуру, склад і властивості різних кластерів на поверхні металів, оксидів, алюмосилікатів. Показано перспективність застосування кластерного підходу до аналізу властивостей поверхні та структури адсорбційних шарів.

SUMMARY. The definition of term "cluster" is presented. The structure, composition and properties of various clusters formed on the surfaces of metals, oxides, aluminosilicates are considered on the basis of the data published earlier in the literature, and also on the basis of the data obtained by the author. It is shown that the cluster-based approach is promising for the analysis of the properties of surfaces and the structure of adsorption layers.

1. *Глосарій термінів з хімії* / Укладачі Й. Опейда, О. Швайка. -Донецьк: Вебер, 2008. -N3158-3162.
2. *Кунц А.* // Теория хемосорбции. -М.: Мир, 1983. -С.167—210.
3. *Кобозев Н.И.* // Журн. физ. химии. -1939. -**13**, № 1. -С. 1—26.
4. *Кобозев Н.И.* // Современные проблемы физической химии: В 10 т. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1968. -Т. 3. -С. 3—60.
5. *Кобозев Н.И.* Избранные труды: В 2 т. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. -Т. 1. -С. 134—178.

6. *Курс физической химии: В 2 т.* / Под общ. ред. Я.И. Герасимова. -М.: Химия, 1966. -Т. 2. -С. 355—363.
7. *Лебедев В.П.* // Современные проблемы физической химии: В 10 т. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1968. -Т. 3. -С. 61—142.
8. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. -М.: Наука, 1986.
9. *Моисеев И.И.* // Механизмы катализа: В 2 ч. -Новосибирск: Изд-во СО Наука, 1984. -Ч. 1. -С. 72—87.
10. *Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др.* Катализ: Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев: Наук. думка, 2002.
11. *Боресков Г.К.* // Механизмы катализа: В 2 ч. -Новосибирск: Изд-во СО Наука, 1984. -С. 3—21.
12. *Стайлз Э.Б.* Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. -М.: Химия, 1991.
13. *Schmid G.* Clusters and Colloids. From theory to applications. -Weinheim-New York: VCH, 1994.
14. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл—газ. -М.: Мир, 1981.
15. *Миначев Х.М., Исаков Я.И.* // Химия цеолитов и катализ на цеолитах: В 2 т. -М.: Мир, 1980. -Т. 2. -С. 154—219.
16. *Поляков В.Е., Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И.* // Химия и технол. воды. -1997. -**19**, № 5. -С. 493—505.
17. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Иванова З.Г., Крысенко Д.А.* // Там же. -2008. -**30**, № 2. -С. 159—170.
18. *Тарасевич Ю.И.* // Там же. -1989. -**11**, № 9. -С. 789—804.
19. *Тарасевич Ю.И., Руденко В.М.* // Там же. -1989. -**11**, № 6. -С. 568—569.
20. *Кульский Л.А., Тарасевич Ю.И., Шевчук Е.А., Иванова З.Г.* // Там же. -1990. -**12**, № 1. -С. 15—18.
21. *Тарасевич Ю.И., Руденко В.М., Иванова З.Г.* // Там же. -1990. -**21**, № 4. -С. 389—398.
22. *Leboda R., Chodorowski S., Skubiszewska-Zieba J., Tarasevich Yu.I.* // Colloids and Surfaces. A. -2001. -**178**, № 1. -P. 113—128.
23. *Стеценко Л.А., Тарасевич Ю.И.* // Химия и технол. воды. -1989. -**11**, № 2. -С. 175—180.
24. *Христюк В.Т., Тарасевич Ю.И., Дунец Р.В.* // Изв. ВУЗ'ов. Пищевая технол. -2001. -№ 2-3. -С. 44—47.
25. *Bottero J.Y., Cases J.M., Flessinger F., Poirier J.E.* // J. Phys. Chem. -1980. -**84**, № 22. -P. 2933—2939.
26. *Bottero J.Y., Cases J.M.* // Adsorption on new and modified inorganic sorbents. -Amsterdam: Elsevier, 1996. -P. 319—331.
27. *Лукиянова В.В., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И. и др.* // Химия и технол. воды. -2005. -**27**, № 5. -С. 415—423.
28. *Тарасевич Ю.И., Дорошенко В.Е., Руденко В.М., Иванова З.Г.* // Коллоид. журн. -1986. -**48**, № 3. -С. 505—511.
29. *Тарасевич Ю.И., Сычев М.В., Приходько Р.В.* // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 10. -С. 88—91.
30. *Тарасевич Ю.И., Лукиянова В.В., Тельбиз Г.М.* // Георг. и эксперим. химия. -2005. -**41**, № 1. -С. 45—49.

31. Zybkov S.A., Kustov L.M., Kazansky V.B. et al. // Clays and Clay Miner. -1994. -**42**, № 4. -Р. 421—427.
32. Хофман Р. Строение твердых тел и поверхностей. -М.: Мир, 1990.
33. Тарасевич Ю.И., Рак В.С., Бондаренко С.В. и др. // Журн. физ. химии. -1992. -**66**, № 12. -С. 3310—3315.
34. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. -М.: Наука, 1974.
35. Тарасевич Ю.И. // Химия и технол. воды. -1982. -**4**, № 1. -С. 22—28.
36. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. -М.: Мир, 1980.
37. Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Жукова А.И. // Адсорбция и адсорбенты. -Киев: Наук. думка, 1978. -№ 6. -С. 80—87.
38. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002.
39. Селективная адсорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / Под ред. В.В. Стрелко. -Киев: Наук. думка, 2008.
40. Устинов Е.А. // Журн. физ. химии. -2008. -**82**, № 12. -С. 2367—2375.
41. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
42. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Bondarenko S.V., Aksenenko E.V. // Colloids and Surfaces A. -2004. -**245**, № 1. -Р. 169—176.
43. Эйнтштейн Т., Герц Дж., Шриффер Дж. // Теория хемосорбции. -М.: Мир, 1983. -С. 256—327.
44. Шимулис В.И., Грязнов В.М., Вернов А.В. // Адсорбция и адсорбенты. Тр. Шестой Всесоюз. конф. по теорет. вопросам адсорбции. -М.: Наука, 1987. -С. 24—29.
45. Шимулис В.И., Вернов А.В., Андрюшин А.В. // Современные проблемы теории адсорбции. Тр. Седьмой международной конф. по теорет. вопросам адсорбции: В 2-х т. -М.: Изд-во ПАИМС, 1995. -Т. 2. -С. 248—254.
46. Шимулис В.И., Артюхов А.В. // Теория и практика адсорбционных процессов. Тр. Восьмой междуна-род. конф. по теорет. вопросам адсорбции. -М.: ГНЦ РФ НИОПИК, 1997. -С. 30—34.
47. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. -Киев: Наук. думка, 1988.
48. Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -1985. -**51**, № 2. -С. 133—140.
49. Тарасевич Ю.И., Аksenenko E.V. // Теорет. и экспе-рим. химия. -2005. -**41**, № 5. -С. 283—289.
50. Tarasevich Yu.I., Bondarenko S.V., Zhukova A.I. // Adsorption. -2005. -**11**, № 3-4. -Р. 385—391.
51. Тарасевич Ю.И., Аksenenko E.V., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Теорет. и эксперим. химия. -2007. -**43**, № 3. -С. 176—182.
52. Tarasevich Yu.I., Aksenenko E.V., Zhukova A.I., Bondarenko S.V. // Adsorption Sci. and Technology. -2008. -**26**, № 1-2. -Р. 47—57.
53. Collignon B., Hoang P.N.M., Picaud S., Rayez J.C. // Comput. Lett. -2005. -**1**, № 4. -Р. 277—287.
54. Collignon B., Hoang P.N.M., Picaud S., Rayez J.C. // Chem. Phys. Lett. -2005. -**406**, № 4-6. -Р. 430—435.
55. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. -2006. -**68**, № 5. -С. 691—703.
56. Новаковская Ю.В. // Журн. физ. химии. -2007. -**81**, № 2. -С. 272—281.
57. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. -М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
58. Борисов С.Ф., Балахонов Н.Ф., Губанов В.А. Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел. -М.: Наука, 1988.
59. Aksenenko E.V., Tarasevich Yu.I. // J. Ion Exchange. -2003. -**14**, Suppl. -Р. 17—20.
60. Тарасевич Ю.И., Аksenenko E.V. // Теорет. и экспе-рим. химия. -2004. -**40**, № 6. -С. 357—362.
61. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Krysenko D.O., Aksenenko E.V. // Adsorption Sci. and Technol. -2007. -**25**, № 1-2. -Р. 45—54.