

Акустическое исследование изотермы адсорбции водяного пара

И.Г. Симаков* Ч.Ж. Гулгенов†

*Институт физического материаловедения СО РАН,
лаборатория физики молекулярных структур,
Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6*

(Статья поступила 12.11.2014; Подписана в печать 10.12.2014)

Для определения изотерм полимолекулярной адсорбции пара воды на поверхности твердого тела предложено использовать поверхностные акустические волны (ПАВ). Показано, что относительное изменение скорости ПАВ пропорционально толщине адсорбционного слоя. Поэтому изотерма изменения скорости ПАВ, в зависимости от степени влажности, характеризует изотерму адсорбции пара. Для калибровки изотермы адсорбции пара предложено использовать оригинальную методику, основанную на определении толщины адсорбционного слоя при температуре нулевого значения температурного коэффициента времени задержки.

PACS: 43.35.+d УДК: 534.6

Ключевые слова: изотерма адсорбции, поверхностные акустические волны, акустический метод исследования.

Не смотря на широкое использование адсорбции в различных технологических процессах, представления о процессах, происходящих на поверхности адсорбента, не являются окончательно сложившимися. В настоящее время нет обобщенной теории, описывающей адсорбцию, большая часть работ по практическим проблемам изотерм полимолекулярной адсорбции для конкретных материалов состоит в подборе параметров уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера [1].

При отсутствии адекватной общей теории адсорбционных процессов наиболее приемлемым способом описания становятся экспериментальные изотермы адсорбции. Поэтому существует потребность в развитии методов измерения изотерм полимолекулярной адсорбции.

Сорбционные процессы на поверхности твердого тела сопровождаются изменением свободной поверхностной энергии. В результате адсорбции молекул пара, свободная поверхностная энергия адсорбента уменьшается. Из теории упругости известно, что изменение свободной поверхностной энергии приводит к изменению упругих свойств приповерхностной области твердого тела. Важным инструментом исследования состояния твердой среды могут быть упругие волны. Для исследования адсорбционных процессов на поверхности твердого тела можно использовать упругие поверхностные волны (например, волны рэлеевского типа), которые весьма чувствительны к изменению акустических параметров приповерхностной области твердого тела.

Поверхностные волны рэлеевского типа обычно возбуждаются и регистрируются на поверхности пьезоэлектрических подложек, распространение упругих возмущений в которых сопровождается электрическими полями [2]. Энергия ПАВ сосредоточена в тонком

приповерхностном слое твердого тела, толщина которого порядка длины поверхностной волны. Электрическое поле, сопровождающее упругую волну в пьезоэлектрике, проникает в граничащую с поверхностью, диэлектрическую среду также на расстояние порядка длины поверхностной волны. Влияние на параметры ПАВ тонкого адсорбционного слоя, сформированного на поверхности пьезоэлектрической подложки (звукопровода), сводится к возмущениям условий распространения этих волн. Изменение условий распространения ПАВ приводит к изменению их амплитуды и скорости.

Взаимодействие ПАВ со слоистой системой тонкий адсорбционный слой — пьезоэлектрическая подложка при малой толщине жидкого слоя $h \ll \lambda$ описывается уравнением [3]:

$$-\frac{\Delta V}{V} = (A + B) \frac{h}{\lambda} = \left(\frac{\rho_f V_f}{\rho_s V_s} \operatorname{tg} \theta + \frac{\pi K^2 \varepsilon_p \varepsilon_f}{(\varepsilon_p + 1)^2} \right) \frac{h}{\lambda}, \quad (1)$$

где ρ_f и ρ_s — плотность жидкости и твердого тела, соответственно; $\theta = \arccos(V_f/V_s)$ — угол, под которым звуковые волны распространяются в жидкости; V_f — скорость звука в жидкости; V_s — скорость поверхностной волны, ε_p , ε_f — относительные диэлектрические проницаемости, соответственно, пьезоэлектрика и жидкости, K — коэффициент электромеханической связи, h — толщина адсорбционного слоя, λ — длина поверхностной волны. Относительное изменение скорости ПАВ пропорционально толщине жидкого (адсорбционного) слоя. Коэффициент пропорциональности A учитывает возмущения условий распространения ПАВ, имеющие механическую природу, коэффициент B — электрическую природу.

Изотермой адсорбции называется зависимость количества адсорбированного вещества (величины адсорбции) от парциального давления этого вещества в газовой фазе при постоянной температуре [4]. Величину адсорбции пара жидкости на плоской поверхности твердого тела можно выразить через эквивалентную

*E-mail: simakov-bsc@rambler.ru

†E-mail: chingisbarga@gmail.com

количеству адсорбированного вещества толщину жидкого слоя $h(p/p_s)$.

Поскольку относительное изменение скорости ПАВ пропорционально толщине адсорбционного слоя, то для определения изотермы адсорбции необходимо было исследовать изменение скорости ПАВ в зависимости от относительного давления пара p/p_s в зоне адсорбции при постоянной температуре адсорбирующей поверхности (изотерма изменения скорости). Для этой цели была разработана измерительная ячейка (рис. 1) [5]. В конструкции измерительной ячейки была предусмотрена возможность задавать необходимое давление паров в зоне адсорбции, регулировать температуру подложки и парообразующей жидкости (воды), и проводить акустические измерения. Адсорбция осуществлялась на поверхность звукопровода ПАВ-линии задержки, помещенной над поверхностью дважды дистиллированной воды.

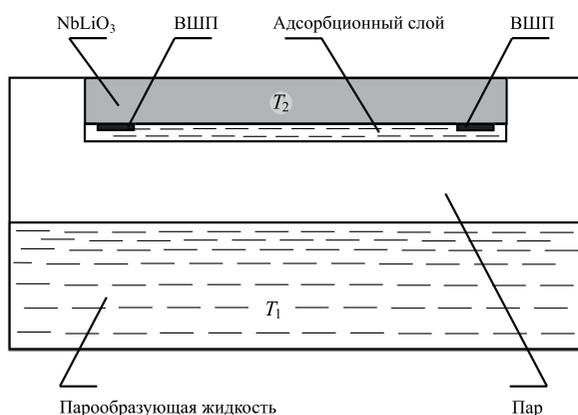


Рис. 1: Схема измерительной ячейки

На основе изотермы относительного изменения скорости ПАВ можно, учитывая зависимость $\partial V/V \propto h/\lambda$, определить характер изотермы адсорбции $h(p/p_s)_T$. Чтобы найти изотерму адсорбции водяного пара необходимо прокалибровать эту кривую. Для этого достаточно иметь реперную точку — значение толщины адсорбционного слоя хотя бы в одной точке изотермы адсорбции.

Относительное давление пара p/p_s в зоне адсорбции над поверхностью звукопровода зависит от температуры парообразующей жидкости T_1 и температуры адсорбирующей поверхности T_2 . Для определения относительного давления пара можно воспользоваться уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

$$\ln \frac{p}{p_s} = -\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где p_s — давление насыщенного пара при температуре T_2 , Q — теплота конденсации и R — газовая постоянная водяного пара. Задавая разницу температур $T_2 - T_1$ можно регулировать относительное давление пара в зоне адсорбции.

Для регистрации изменения скорости ПАВ использовался метод, основанный на интерференции уравновешенных противофазных сигналов (сигнала подаваемого с генератора ВЧ и сигнала, прошедшего ПАВ-линию задержки) [6]. При адсорбции воды на поверхность звукопровода, изменяется время задержки сигнала. Изменение времени задержки пропорционально изменению частоты интерференционного минимума $-\Delta f/f = \Delta \tau/\tau$. При постоянном значении температуры подложки изменение частоты пропорционально изменению скорости ПАВ $\Delta f/f = \Delta V/V$. Следовательно, варьируя температуру парообразующей жидкости, можно построить изотерму относительного изменения скорости ПАВ $\Delta V/V(p/p_s)$. На рис. 2. приведена изотерма относительного изменения скорости ПАВ при адсорбции водяного пара на поверхность ниобата лития. Как следует из рисунка, изменение скорости ПАВ носит выраженный нелинейный характер. Изменение скорости имеет заметную величину при относительном значении давления пара более 0,5.

Исходя из уравнения Клапейрона — Клаузиуса давление пара в зоне адсорбции можно изменять, варьируя температуру парообразующей жидкости (воды), либо температуру адсорбирующей поверхности подложки. В последнем случае взаимодействие ПАВ с адсорбционным слоем на поверхности звукопровода существенно усложняется. Зависимость изменения частоты интерференционного минимума при вариациях температуры подложки представлена на рис. 3. Температурная зависимость изменения частоты интерференционного минимума в случае свободной поверхности звукопровода имеет линейный характер (кривая 1). Наличие адсорбционного слоя усложняет характер данной зависимости (кривая 2). При охлаждении звукопровода на изменение времени задержки оказывают влияние два конкурирующих процесса. Во-первых, время задержки уменьшается в результате теплового увеличения скорости ПАВ и сокращения длины звукопровода. Во-вторых, время задержки увеличивается вследствие уменьшения скорости ПАВ, обусловленного влиянием влажной газовой среды, которое проявляется как увеличение толщины адсорбционного слоя с понижением температуры. Измерения выполнены при следующих условиях: подложка помещалась над поверхностью дважды дистиллированной воды, температура которой 293 К; температура подложки изменяли в пределах 291–303 К.

На первом этапе измерения при понижении температуры подложки преобладает влияние процесса уменьшения времени задержки (увеличения скорости) (кривая 2). При охлаждении подложки толщина адсорбционного слоя увеличивается, соответственно, уменьшается скорость ПАВ и при некоторой температуре T_m изменение частоты интерференционного минимума достигает максимального значения. Очевидно, что в этом случае конкурирующие процессы уравновешены. Далее, на втором этапе измерения, действие адсорбционного слоя увеличивается на столько, что преобладают

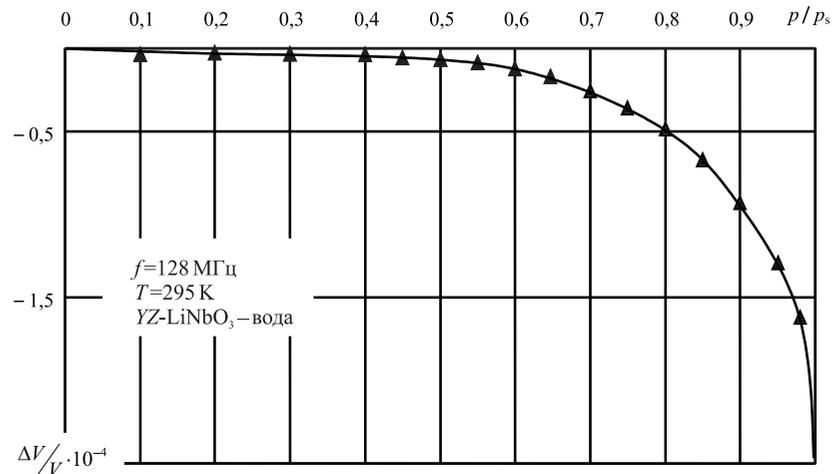


Рис. 2: Зависимость относительного изменения скорости ПАВ от относительного давления пара воды

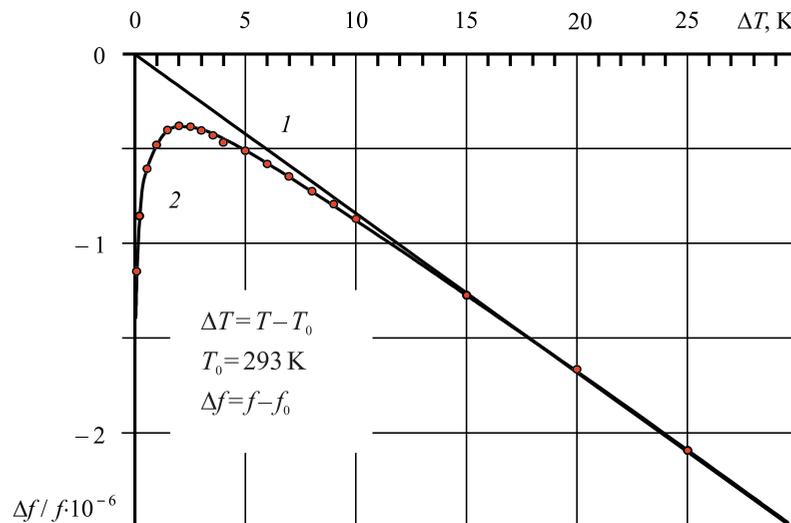


Рис. 3: Температурная зависимость изменения частоты интерференционного минимума 1 — подложки YZ-среза LiNbO₃ (адсорбционный слой отсутствует), 2 — слоистой системы ниобат лития — адсорбированная вода

щее влияние оказывает процесс увеличения времени задержки.

При температуре максимума кривой $\Delta f/f(T)$ температурный коэффициент времени задержки (ТКЗ) ПАВ $\zeta(h)$ в такой динамически равновесной системе принимает нулевое значение. Наличие нулевого значения ТКЗ позволяет точно определить толщину адсорбционного слоя при температуре T_m . Из определения ТКЗ [5] уравнения (1) можно получить выражение для определения толщины адсорбционного слоя [7]:

$$h_m = \frac{\lambda \cdot \Delta T \partial \tau}{\tau(A+B) \partial T} = \frac{\zeta \lambda \Delta T}{(A+B)},$$

где $\Delta T = 1$ К — изменение температуры в один градус, $\zeta = \tau^{-1} \partial \tau / \partial T$ — ТКЗ материала подложки.

На рис.4. приведены зависимости ТКЗ (1) и толщины адсорбционного слоя (2) от степени влажности. При нулевом значении ТКЗ слоистой системы определена толщина адсорбционного слоя $h_m = 5,6$ нм (реперная точка), которая позволила прокалибровать изотерму адсорбции $h(p/p_s)_T$ (кривая 2).

Как следует из экспериментальной зависимости толщины адсорбционного слоя от относительного давления пара, толщина слоя с ростом давления увеличивается не линейно. При повышении давления пара толщина адсорбционного слоя теоретически должна увеличиваться неограниченно [1]. Экспериментально показано, что толщина слоя адсорбированного слоя воды при давлении насыщения имеет конечную величину $h_0 \cong 13$ нм. Адсорбированная вода структурирова-

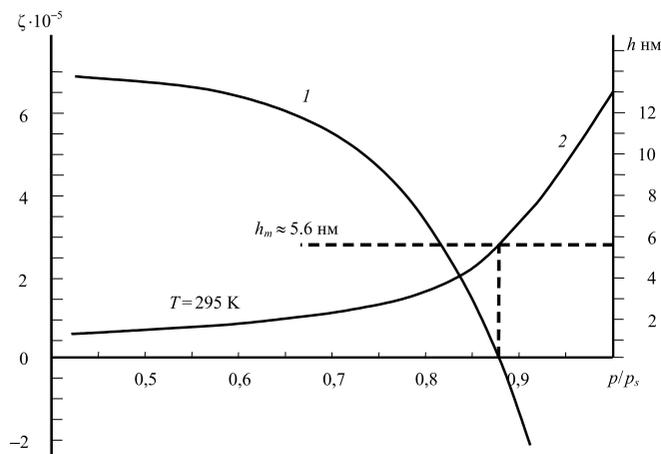


Рис. 4: Зависимость ТКЗ (1) и толщины адсорбционного слоя (2) от давления пара

на вследствие интенсивного образования водородных связей. Влияние поверхности твердого тела проявляется в том, что структура и физические свойства воды в граничной фазе отличаются от структуры и соответствующих свойств объемной воды в жидкой фазе. По всей вероятности, изменение структуры жидкости в слое под действием поля поверхностных сил проявляется в отличии давления насыщающих паров над поверхностью адсорбированной и объемной воды. Таким образом, показано, что поверхностные акустические волны могут быть использованы для исследования полимолекулярной адсорбции паров полярных жидкостей, граничных слоев этих жидкостей и их физических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-02-98003-р_сибирь_a и № 12-02-98012-р_сибирь_a).

- [1] Карнауков А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. (Новосибирск: Наука, 1999).
- [2] Бирюков С.В., Гуляев Ю.В., Крылов В.В., Плесский В.П. Поверхностные акустические волны в неоднородных средах. (М.: Наука, 1991).
- [3] Доржин Г.Б., Симаков И.Г. Акуст. журн. **48**, № 4. С. 499. (2002).
- [4] Репинский С.М. Введение в химическую физику поверхности твердых тел. (Новосибирск: Наука, 1993).
- [5] Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж. Вестник Тюменского государственного университета. № 6. С. 52. (2009).
- [6] Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж. Вестник Бурятского государственного университета. Вып. 3. Химия. Физика. С. 216. (2011).
- [7] Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж. Вестник Бурятского государственного университета. Вып. 3. Химия. Физика. С. 171. (2009).

Acoustical investigation of adsorption isotherms of water

I.G. Simakov^a, Ch.Zh. Gulgenov^b

Institute of physical materials science of SB RAS, Ulan-Ude, 670047, Russia

E-mail: ^asimakov-bsc@rambler.ru, ^bchingisbarga@gmail.com

For determining multimolecular adsorption isotherms of water vapor on the surface of solid surface acoustic waves is proposed to use. It has been shown that the relative change of SAW velocity is proportional to the thickness of the adsorption layer. Therefore, the isotherm of SAW velocity change characterizes the adsorption isotherm of vapor. For the calibration of the vapor adsorption isotherm the original method, based on the determination of the thickness of the adsorbed layer at the zero value of temperature coefficient of delay is proposed to use.

PACS: 43.35.+d

Keywords: adsorption isotherm, surface acoustic wave, the acoustic method of investigating.

Received 12.11.2014.

Сведения об авторах

[8] Симаков Иван Григорьевич — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; тел.: 8(3012) 43-22-82, e-mail: simakov-bsc@rambler.ru.

[9] Гулгенов Чингис Жаргалович — канд. тех. наук, научный сотрудник; тел.: 8(3012) 43-22-82, e-mail: chingisbarga@gmail.com.