

## Акустическое исследование изобары адсорбции паров воды на поверхности ниобата лития

И. Г. Симаков,<sup>\*</sup> Ч. Ж. Гулгенов,<sup>†</sup> С. Б. Базарова<sup>‡</sup>

*Институт физического материаловедения СО РАН*

*Россия 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6*

(Статья поступила 15.11.2019; подписана в печать 25.11.2019)

В результате адсорбции пара на твердой гидрофильной поверхности адсорбента формируется адсорбционный слой воды. Толщина адсорбционного слоя и физические свойства адсорбированной воды зависят от температуры. Изучено влияние вариаций температуры адсорбента на динамику процесса адсорбции паров воды на поверхности звукопровода из ниобата лития. В диапазоне температур (100 – 60)°С на поверхности адсорбента присутствуют разрозненные группы молекул воды, локализованные на активных центрах адсорбции. Уменьшение температуры адсорбирующей поверхности звукопровода от 60°С до 0°С приводит к образованию адсорбционного слоя и росту его толщины. Показано, что параметры поверхностных акустических волн (ПАВ), в силу выше перечисленных причин, зависят от температуры и динамики адсорбционного процесса. Обнаружено, что время задержки ПАВ при охлаждении адсорбирующей поверхности уменьшается, достигает минимального значения и затем увеличивается. В точке минимума температурный коэффициент времени задержки ПАВ равен нулю. При охлаждении звукопровода во влажной газовой среде кроме изменения его линейных размеров и упругих свойств, имеет место увеличение толщины адсорбционного слоя. Температурная зависимость комплекса перечисленных параметров определяет характер изменения времени задержки ПАВ. Из анализа температурного изменения скорости ПАВ получена изобара адсорбции водяного пара.

PACS: 43                    УДК: 534.6

Ключевые слова: изобара адсорбции, адсорбированная вода, поверхностные акустические волны, акустический метод исследования, температурный коэффициент времени задержки.

### ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция играет важную роль в различных природных и технических процессах. Несмотря на разнообразные проявления адсорбции, теория сорбционных процессов далека от завершения. Об этом свидетельствуют большое число всевозможных моделей, в различной степени отражающих предполагаемые свойства реальных систем. При отсутствии общей теории адсорбционных процессов актуальной становится разработка экспериментальных подходов к исследованию адсорбции [1].

Для исследуемой системы адсорбент — адсорбат при установившемся равновесии количество адсорбированного вещества является функцией двух переменных — температуры и равновесного давления. При изучении адсорбции одну из этих величин поддерживают постоянной. Ранее была продемонстрирована возможность изучения изотермы адсорбции водяного пара [2]. Настоящая работа посвящена исследованию зависимости величины адсорбции молекул воды на плоской поверхности ниобата лития от температуры при постоянном давлении пара.

Процесс формирования адсорбционного слоя на поверхности твердого тела является типичным поверх-

ностным процессом, сопровождающимся изменением свободной поверхностной энергии и акустических свойств приповерхностной решетки адсорбента. Поэтому для исследования граничных слоев могут быть использованы упругие поверхностные волны (например, волны рэлеевского типа), которые весьма чувствительны к изменению акустических параметров приповерхностной области твердого тела [3].

Изменение упругих свойств звукопровода, в результате адсорбции, приводит к возмущению условий распространения упругой волны. Следовательно, по изменению параметров поверхностной акустической волны можно судить о динамике сорбционных процессов на поверхности звукопровода. При взаимодействии поверхностных акустических волн (ПАВ) со слоем жидкости, адсорбированной на поверхности подложки, влияние слоя жидкости на параметры ПАВ сводится к возмущениям условий распространения волны, имеющим механическую  $A$  и электрическую  $B$  природу [4]. При малой толщине слоя, механическую и электрическую природу возмущения условий распространения ПАВ можно учитывать независимо. Выражение, связывающее относительное изменение скорости ПАВ с толщиной слоя:

$$-\frac{\Delta V(h)}{V} = (A + B)\frac{h}{\lambda}, \quad \text{где} \quad (1)$$

$$A = \frac{\rho_f V_f}{\rho_s V_s} \operatorname{tg} \theta, \quad B = \frac{\pi^2 \varepsilon_p \varepsilon_f}{(\varepsilon_p + 1)^2}.$$

Здесь  $\rho_f$  и  $\rho_s$  — плотность жидкости и твердого тела, соответственно;  $\theta = \arccos(V_f/V_s)$  — угол, под ко-

\*E-mail: sigfizik@mail.ru

†E-mail: chingisbarga@gmail.com

‡E-mail: baz\_say@mail.ru

торым звуковые волны распространяются в жидкости;  $V_f$  — скорость звука в жидкости;  $V_s$  — скорость поверхностной волны,  $\varepsilon_p$ ,  $\varepsilon_f$  — относительные диэлектрические проницаемости, соответственно, пьезоэлектрика и жидкости,  $K$  — коэффициент электромеханической связи,  $h$  — толщина адсорбционного слоя,  $\lambda$  — 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.

Величину адсорбции пара (количество адсорбированного вещества) на плоской поверхности твердого тела можно выразить через массу или объем адсорбированной жидкости, который при заданной площади адсорбирующей поверхности пропорционален толщине адсорбционного слоя  $h$  ( $p/p_s$ ).

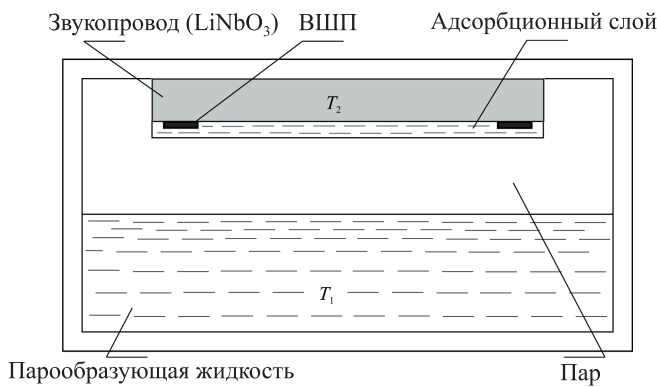


Рис. 1: Схема измерительной ячейки.

В работе использовалась измерительная ячейка (рис.1), аналогичная описанной в работе [2]. Конструкция измерительной ячейки позволяла регулировать давление пара в зоне адсорбции, независимо изменять температуру адсорбирующей поверхности звукопровода и парообразующей жидкости (воды), а также проводить акустические измерения [2]. Пары воды адсорбировались на поверхность звукопровода ПАВ-линии задержки, помещенной над поверхностью бидистиллированной воды.

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

$$\ln \frac{p}{p_s} = -\frac{Q}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}, \quad (2)$$

где  $Q$  и  $R$  — теплота испарения (конденсации) воды и газовая постоянная водяного пара. Задавая разницу температур  $T_2 - T_1$  можно регулировать с точностью 0.1% относительное давление пара в зоне адсорбции.

При адсорбции пара на поверхности звукопровода формируется слой адсорбированной воды. В результате взаимодействия ПАВ с адсорбционным слоем изменяется время задержки сигнала. Для определения изменения скорости ПАВ использовался интерференционный метод [5]. Изменение времени задержки в этом методе пропорционально изменению частоты интерференционного минимума  $\Delta\tau/\tau = -\Delta f/f$ .

Исходя из уравнения Клапейрона–Клазиуса относительное давление пара в зоне адсорбции можно изменять, варьируя температуру парообразующей жидкости  $T_1$ , либо температуру адсорбирующей поверхности звукопровода  $T_2$ . Если температуру адсорбирующей поверхности  $T_2$  и давление насыщенного пара  $p_s$  в зоне адсорбции оставляем неизменными, то изменение относительного давления пара  $p/p_s$  происходит только за счет изменения давления  $p$  при изменении температуры  $T_1$ . В этом случае получаем изотерму адсорбции  $h(p)_T$ . Если же при постоянной температуре  $T_1$  и заданном давлении  $p$  варьируется температура адсорбирующей поверхности звукопровода  $T_2$ , то относительное давление пара  $p/p_s$  в зоне адсорбции может изменяться за счет давления  $p_s$ . В последнем случае получаем изобару адсорбции  $h(T)_p$ .

Зависимость изменения времени задержки ПАВ при вариациях температуры звукопровода представлена на рис. 2.

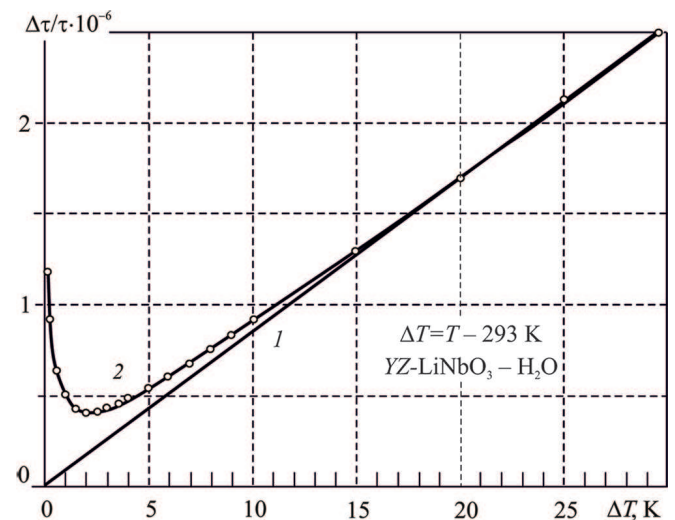


Рис. 2: Температурная зависимость изменения времени задержки при распространении ПАВ (1), (2) в слоистой системе ниобат лития — адсорбированная вода

Температурная зависимость времени задержки 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: время задержки уменьшается в результате теплового увеличения скорости ПАВ и сокращения длины звукопровода; время задержки уве-

личивается вследствие уменьшения скорости ПАВ под влиянием жидкого слоя. Температура бидистиллированной воды поддерживалась при 293 К, температуру подложки изменяли в пределах 291 – 323 К.

На первой стадии 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 второй стадии измерения, действие адсорбционного слоя увеличивается на столько, что преобладающее влияние оказывает процесс увеличения времени задержки.

Для определения изобары адсорбции необходимо при постоянном давлении пара исследовать изменение толщины адсорбционного слоя в зависимости от температуры адсорбирующей поверхности. Характер изменения толщины адсорбционного слоя можно определить из изобары относительного изменения скорости ПАВ (рис. 3).

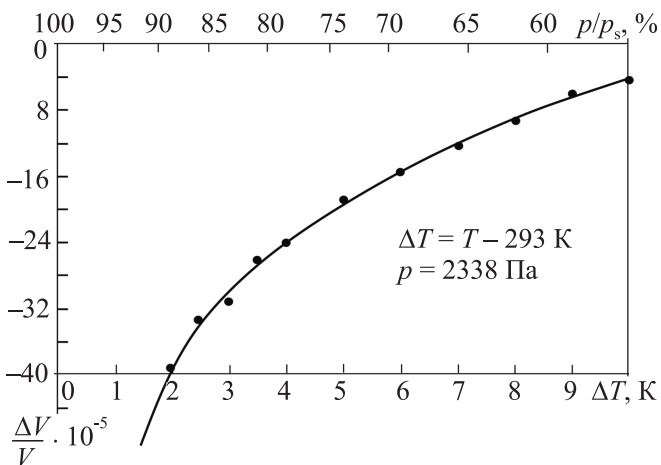


Рис. 3: Изобара относительного изменения скорости ПАВ

При температуре  $T_m$ , соответствующей минимальному значению  $\Delta\tau/\tau(T)$ , 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 [6]

$$\zeta(h) = \frac{1}{\tau} \frac{\partial \tau(h)}{\partial T} = \frac{1}{\ell} \frac{\partial \ell}{\partial T} - \frac{1}{V} \frac{\partial V(T)}{\partial T} - \frac{1}{V} \frac{\partial V(h)}{\partial T}$$

и уравнения (1) можно получить выражение для определения толщины адсорбционного слоя:

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

где  $\delta T = 1$  К — изменение температуры в один градус,  $\zeta = \tau^{-1} \delta \tau / \delta T$  — ТКЗ материала подложки. Коэффициент  $(A+B)$  для конкретной системы адсорбент — адсорбат зависит от температуры, для воды адсорбированной на поверхности ниобата лития значение коэффициента может быть найдена из выражения:  $(A+B) = 0.425 - 0.0012(T_2 - T_1)$ .

При заданном давлении пара (при постоянной температуре парообразующей жидкости) варьируя температуру подложки можно получить изобару относительного изменения скорости ПАВ. на основе полученной изобары относительного изменения скорости ПАВ, учитывая зависимость  $\Delta V/V \propto h/\lambda$ , можно перейти к изобаре адсорбции  $h(T)_p$ . Необходимо отметить, что пропорциональная зависимость  $\Delta V/V \propto h/\lambda$  позволяет определить только характер кривой  $h(T)_p$ .

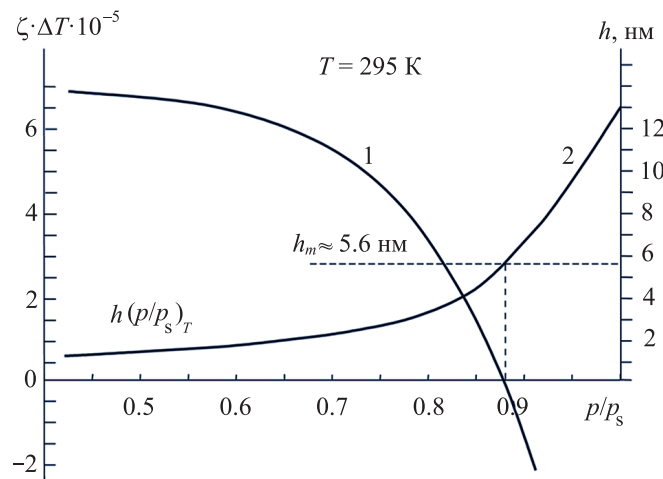


Рис. 4: Зависимость ТКЗ (1) и толщины адсорбционного слоя (2) от давления пара

Для определения изобары адсорбции необходимо иметь реперную точку, т.е. хотя бы в одной точке точно знать значение толщины адсорбционного слоя. Как было показано в [2], наличие нулевого значения температурного коэффициента времени задержки (ТКЗ) слоистой системы при определенной температуре позволяет точно вычислить толщину адсорбционного слоя  $h_m$ .

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 (реперная точка)  $h_m = 5.6$  нм, которая позволила прокалибровать изотерму адсорбции  $h(p)_T$  (кривая 2). Следует подчеркнуть, что толщина адсорбционного слоя при температуре  $T_m$  (для изобары адсорбции) равна толщине слоя (изотермы адсорбции) при давлении пара, определяемом разницей температур  $T_m - T_1$ .

Толщина адсорбционного слоя при температуре нулевого значения ТКЗ  $T_m$  позволяет определить коэффициент пропорциональности в выражении  $\partial V/V \propto h/\lambda$ . Следовательно, зная коэффициент пропорциональности из изобары относительного изменения скорости ПАВ  $\Delta V/V(T)_p$  можно построить изобару адсорбции  $h(T)_p$ . На рис. 5. представлена изобара полимолекулярной адсорбции паров воды на плоской полированной поверхности ниобата лития.

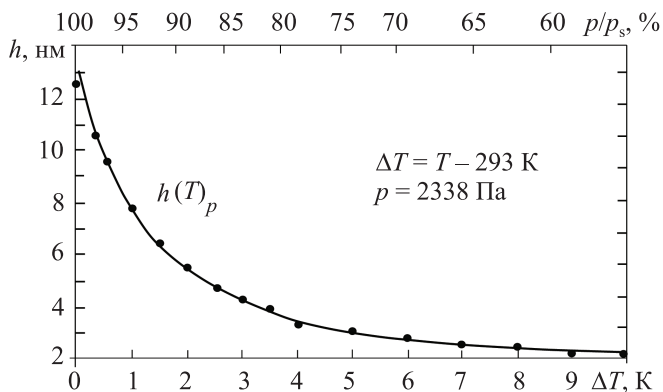


Рис. 5: Изобара адсорбции паров воды на поверхности ниобата лития

Как следует из экспериментальной зависимости, толщина адсорбционного слоя с ростом давления увели-

чивается нелинейно. При нулевой разнице температур толщина адсорбционного слоя теоретически должна увеличиваться неограниченно [1]. Экспериментально показано, что толщина адсорбированного слоя воды в точке росы имеет конечную величину  $h_0 \approx 13$  нм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Необходимо отметить, что влияние поверхности твердого тела приводит к тому, что структура и физические свойства адсорбированной воды отличаются от структуры и соответствующих свойств воды в объемной жидкой фазе. По-видимому, 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 и физических свойств этих жидкостей в граничном состоянии.

## Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ СО РАН.

- [1] Карнаухова А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999.  
[2] Симаков И. Г., Гулгенов Ч. Ж. // Учен. зап. физ. фак-та Моск. ун-та. 2014. № 6. 146324.  
[3] Бирюков С. В., Гуляев Ю. В., Крылов В. В., Плесский В. П. // Поверхностные акустические волны в неоднородных средах. М.: Наука, 1991.

- [4] Симаков И. Г. // Учен. зап. физ. фак-та Моск. ун-та. 2014. № 5. 145325.  
[5] Симаков И. Г., Гулгенов Ч. Ж. // Вестник Бурятского государственного ун-та. 2011. С. 216.  
[6] Симаков И. Г., Гулгенов Ч. Ж. // Вестник Тюменского государственного университета. 2009. № 6. С. 52.

## Acoustic study of adsorption isobar of water vapor on the surface of lithium niobate

I. G. Simakov<sup>a</sup>, Ch. Zh. Gulgenov<sup>b</sup>, S. B. Bazarova<sup>c</sup>

Institute of Physical Materials Science of RAS (Siberian Branch)  
Ulan-Ude 670047, Russia

E-mail: <sup>a</sup>sigfizik@mail.ru, <sup>b</sup>chingisbarga@gmail.com, <sup>c</sup>baz\_say@mail.ru

As a result of vapor adsorption on the solid hydrophilic surface of the adsorbent, an adsorption layer of water is formed. The thickness of the adsorption layer and the physical properties of the adsorbed water depend on the temperature. The effect of adsorbent temperature variations on the process dynamics of water vapor adsorption on the surface of the lithium niobate acoustic line has been studied. At temperature range of (100-60) °C at the adsorbent surface there are separate groups of molecules of water localized on the active centers of adsorption. Reduce the temperature of the adsorbing surface of the acoustic line from ~ 60°C to 0°C leads to the formation of an adsorption layer and an increase in its thickness. Surface acoustic wave (SAW) parameters have been shown to depend on the temperature and dynamics of the adsorption process. It has been found that the SAW time delay when cooling the absorbent surface decreases, reaches a minimum value, and then increases. At the minimum point, the temperature coefficient of delay for surface acoustic waves is zero. When cooling an acoustic line in a humid gas environment, its linear dimensions, elastic properties change, and the thickness of the adsorption layer increases.

The temperature dependence of the complex of the above parameters determines the nature of the change in the delay time of the SAW. A water vapor adsorption isobar was obtained from the analysis of temperature change of the SAW velocity.

PACS: 43.35.+d

*Keywords:* adsorption isobar, adsorbed water, surface acoustic waves, acoustic research method, temperature coefficient of delay time.

*Received 15 November 2019.*

#### **Сведения об авторах**

1. Симаков Иван Григорьевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (3012) 43-22-82, e-mail: sigfizik@mail.ru.
  2. Гулгенов Чингис Жаргалович — канд. тех. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (3012) 43-22-82, e-mail: chingis-barga@gmail.com.
  3. Базарова Саяна Бимбаевна — аспирант; тел.: (3012) 43-22-82, e-mail: baz\_say@mail.ru.
-