

УДК 533.15

КИНЕТИКА АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Д. М. Курмашева, В. Д. Травкин, П. О. Капралов, В. Г. Артёмов,
В. И. Тихонов, А. А. Волков, Е. С. Жукова, Д. Г. Артёмова, Н. П. Чирская

Методом газовой релаксометрии исследована кинетика адсорбции водяного пара на поверхности пористого кремния. Установлена многоступенчатость процесса, проявляющаяся в последовательной смене коэффициентов диффузии молекул H_2O внутрь пористой матрицы. Рассмотрены феноменологические модели, описывающие эксперимент.

Ключевые слова: диодно-лазерная спектроскопия, газовая релаксометрия, молекула воды, кинетика адсорбции, пористый кремний, коэффициент диффузии.

Введение. Поскольку молекулы воды, в той или иной мере присутствующие на поверхности и в порах практически любого материала, могут влиять на его свойства, изучение кинетики их диффузии в пористом кремнии является актуальной задачей в связи с широким спектром его применения в качестве материала для микро-, нано- и оптоэлектроники. Особенностью адсорбции молекул воды на поверхности адсорбентов является наличие постоянного дипольного момента, в результате которого вода в большом количестве удерживается на поверхности уже при комнатной температуре [1].

Для изучения кинетики сорбции водяного пара обычно применяется метод, состоящий в долговременном измерении массы образца при его выдерживании в атмосфере с заданной влажностью [2]. Регистрируется релаксационная кривая роста массы, пока система газ-адсорбент приходит в состояние адсорбционного равновесия. Форма изменяемых кинетических кривых определяет скорость выхода системы в состояние равновесия.

В настоящей работе мы исследовали кинетику взаимодействия водяного пара с пористым кремнием методом газовой релаксометрии [3], в котором концентрация пара изменяется со временем за счет ухода части молекул внутрь адсорбента. Особенностью

ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: darya_mk@inbox.ru.

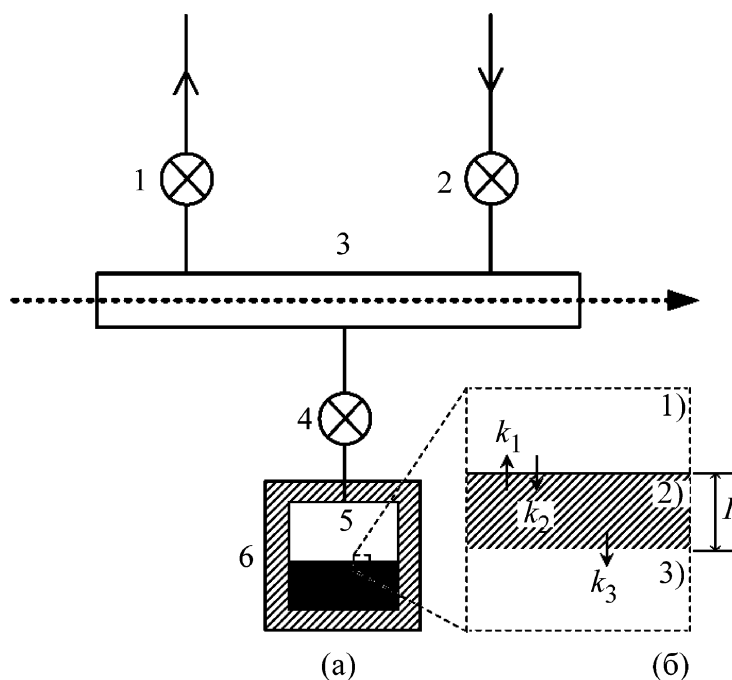


Рис. 1: (а) Схема эксперимента: 1 – кран вакуумной откачки, 2 – кран напуска водяного пара, 3 – измерительная клетка с водяным паром, 4 – разделительный кран, 5 – откачиваемый объем с образцом, 6 – термостат; (б) межфазная граница: 1) водяной пар, 2) область пористого кремния с адсорбированными молекулами воды, 3) область пористого кремния без молекул воды.

метода является оптический способ регистрации молекул и их быстрый контакт с предварительно откачанным и отождженным адсорбентом.

Эксперимент. Цель настоящей работы – изучение кинетики сорбции молекул воды на поверхности пористого кремния в диапазоне парциальных давлений от 0.01 Торр до насыщенного водяного пара при комнатной температуре. В качестве объектов исследования были выбраны следующие образцы:

1. Пластика Si № 1 с модифицированной поверхностью и структурой в виде нитей длиной 70 мкм, двусторонняя. Геометрическая площадь модифицированной поверхности $S_{\text{geom}} \approx 2 \text{ см}^2$.

2. Пластика Si № 2 с модифицированной поверхностью, односторонняя. Геометрическая площадь модифицированной поверхности $S_{\text{geom}} \approx 1 \text{ см}^2$.

3. Порошок пористого Si № 3 массой 0.15 г. Удельная поверхность пористого кремния $\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$, следовательно, $S = 15 \text{ м}^2$.

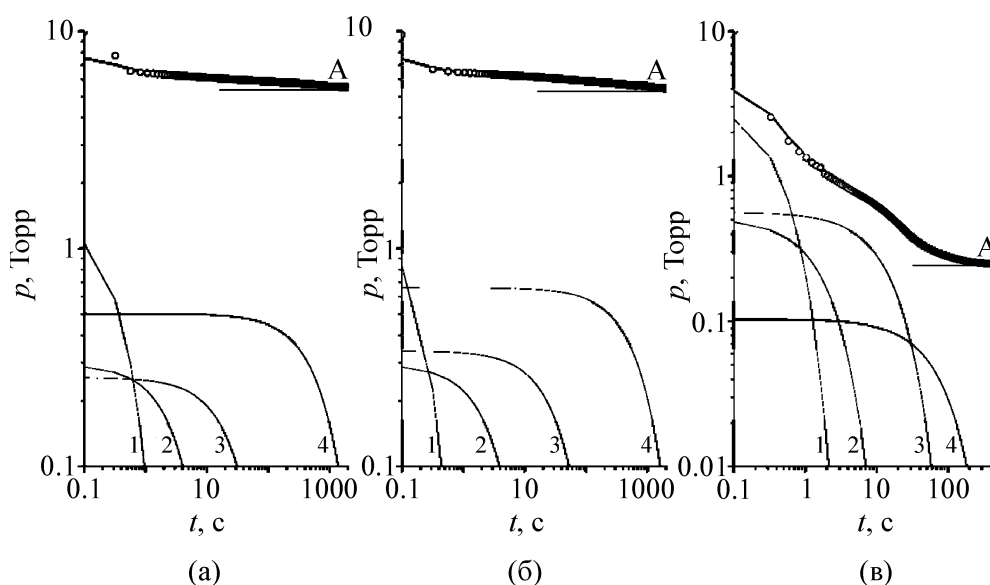


Рис. 2: Кинетические кривые давления водяного пара над образцом при $T = 298\text{ K}$ в процессе адсорбции и соответствующие экспоненциальные функции 1 – 4 разложения исходной кривой в соответствии с (1) для различных образцов пористого кремния: (а) № 1; (б) № 2; (в) № 3. Жирная кривая – сумма всех экспонент, точки – экспериментальная кривая, А – асимптота.

Схема эксперимента представлена на рис. 1(а). Эксперимент состоял из двух этапов:

1) образец помещался в откачиваемый объём 5 и вместе с измерительной кюветой 3 подвергался вакуумной откачке в течение нескольких десятков минут до давления ~ 0.01 Торр (концентрация H_2O в газовой фазе вблизи образца измерялась оптическим методом);

2) в измерительную кювету объёмом 200 см^3 , зондируемую лазерным излучением, напускалось 10 Торр водяного пара, после чего кювета приводилась в контакт с объёмом 75 см^3 , содержащим образец.

Измерения проводились при комнатной температуре. Контакт образца с молекулами пара осуществлялся быстрым открытием перепускного разделительного крана 4 (рис. 1(а)) за характерное время порядка 0.1 секунды. Концентрация водяного пара в процессе эксперимента измерялась в кювете 3 диодно-лазерным спектрометром [4] с временным разрешением не хуже 0.1 с и точностью лучше 1%. Адсорбция на стенках кювет и вакуумного тракта не превышала 0.5% от величины общего поглощения и не учитывалась. Измерялась временная зависимость концентрации в процессе сорбции.

Результаты и их обсуждение. Результаты измерений представлены на рис. 2. Кривые демонстрируют монотонный спад давления со временем, а на больших временах подчиняются экспоненциальному закону вида:

$$p(t) = A + \sum_i B_i \cdot \exp(-t/\tau_i), \quad (1)$$

и представляют собой монотонную релаксацию системы к состоянию адсорбционного равновесия. Значения коэффициентов A , B_i и τ_i из (1) даны в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Значения параметров уравнения (1) для образцов пористого кремния

Образец	A, Торр	B_i , Торр				τ_i , с			
		B_1	B_2	B_3	B_4	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4
№ 1	5.41	1.38	0.29	0.26	0.5	0.37	3.78	33.25	859.61
№ 2	5.51	1.53	0.29	0.34	0.66	0.17	3.6	43.35	859.61
№ 3	0.25	3.24	0.51	0.56	0.1	0.37	1.79	14.53	78.82

Коэффициент B_i каждой из экспоненциальных кривых свидетельствует об интенсивности данного механизма. Так как заполнение адсорбента происходит последовательно от больших пор к более мелким, из сравнения экспоненциальных функций разложения следует доступность пор различного радиуса для молекул воды.

Когда геометрическая поверхность образца большая, например, в случае порошка (образец № 3), доступ молекул воды к порам увеличен и диффузию в основном определяют микропоры.

Процесс поглощения молекул воды поверхностью пористого кремния двухступенчатый. Сначала происходит их локализация вблизи границы раздела пар-адсорбент (адсорбция), затем молекулы диффундируют в глубь пористой матрицы. По временной оси эти процессы сильно разнесены. Диффузия определяет релаксацию на больших временах, адсорбция на малых. В связи с этим можно рассмотреть два этапа:

1. Установление равновесия определяется поверхностной адсорбцией. В приближении малости обратного потока десорбции процесс описывается простым кинетическим уравнением:

$$\frac{\partial n(t)}{\partial t} = -k \cdot n(t), \quad (2)$$

и, следовательно,

$$n(t) \sim \exp(-k \cdot t), \quad (3)$$

где k – кинетический коэффициент адсорбции. Коэффициент $k = \nu_t \cdot S/V$, где $\nu_t = 650$ м/с – средняя тепловая скорость молекул воды, $S = 15$ м² – площадь поверхности и $V = 275$ см³ – объём кюветы.

Следовательно, $k = 3.5 \cdot 10^7$ с⁻¹ и адсорбционное равновесие, определяемое уравнением (2), установится через $t = l/k \sim 3 \cdot 10^{-8}$ с, что лежит далеко за пределами временного разрешения нашего спектрометра.

Таким образом, наблюдаемое уменьшение концентрации водяного пара определяется диффузией молекул, адсорбированных на поверхности, внутрь гранул пористого кремния.

2. Процесс установления равновесия определяет объемная диффузия в глубь пористой матрицы. Приближённой моделью поглощения водяного пара круглыми гранулами может быть решение уравнения диффузии в сферических координатах [5], которое в случае ограниченного объема имеет вид:

$$\frac{p_t}{p_0} = 1 - \frac{p_\infty}{p_0} \left(1 - 6 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D_c a_n^2 t / r_c^2)}{9\Lambda / (1 - \Lambda) + (1 - \Lambda) a_n^2} \right), \quad (4)$$

где p_0 – начальное давление в измерительной кювете, p_t – давление в момент времени t , p_∞ – давление после установления равновесия, r_c – радиус гранулы, D_c – коэффициент диффузии в порах гранул, a_n – ненулевые корни уравнения:

$$\tan a_n = \frac{3a_n}{3 + (1/\Lambda - 1)a_n^2}, \quad (5)$$

где $\Lambda \equiv (p_0 - p_\infty)/p_0$. Экспериментальная зависимость p/p_0 для образца Si № 3 на больших временах хорошо описывается формулой (4) при значении $D_c/r_c^2 = 0.00125$ с⁻¹.

В случае малых времен наблюдается отклонение модели (4) от экспериментальной кривой, что связано с нарушением условия $D = \text{const}$ на начальном участке времен. При адсорбции молекул воды выделяется большая энергия, приводящая к нагреву адсорбента на короткое время [6]. Учитывая количество поглощенной воды и массу адсорбента, получим, что в нашем случае нагрев составляет десятки градусов. Температурная зависимость коэффициента диффузии очень сильная. Принимая во внимание соотношение:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (6)$$

где E_a – энергия активации, и пользуясь решением уравнения диффузии с граничными условиями для полубесконечной среды, для концентрации водяного пара в порах образца получим:

$$n = \frac{n_0}{2\sqrt{D\pi t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right), \quad (7)$$

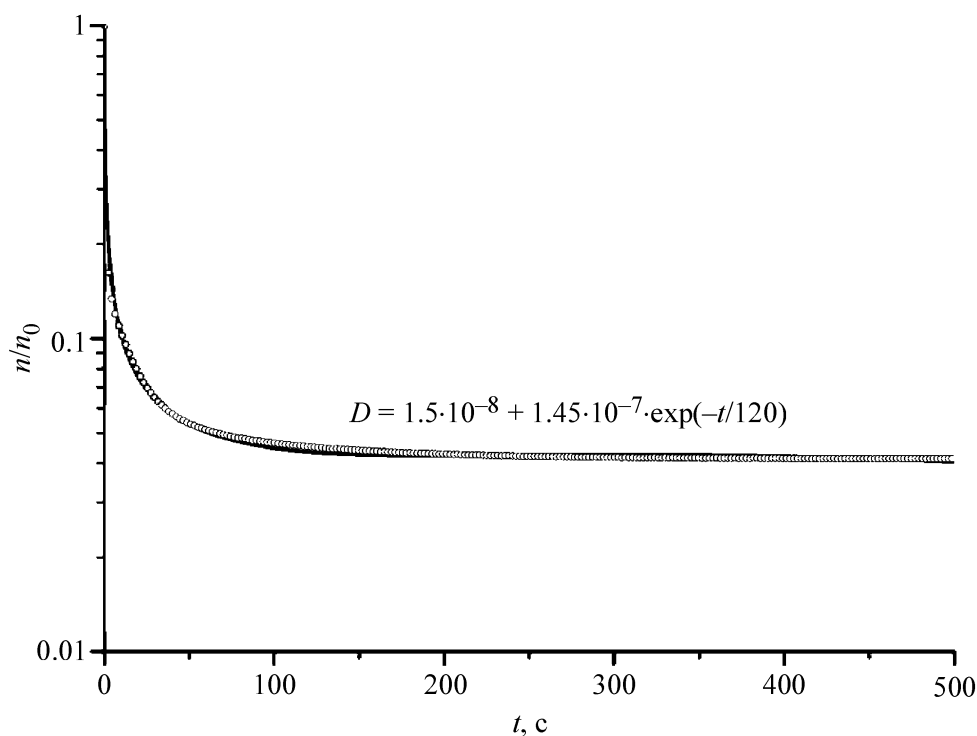


Рис. 3: Нормированная кинетическая кривая давления водяного пара над образцом *Si* № 3 при $T = 298$ К в процессе адсорбции. Сплошная кривая получена по формуле (8), точки – экспериментальные данные.

где x – глубина проникновения молекул воды в адсорбент. На границе пар-адсорбент ($x = 0$) (7) сводится к условию:

$$n \sim (Dt)^{-1/2}. \quad (8)$$

Так как нам известно только качественное изменение температуры поверхности адсорбента от времени, использование в (8) коэффициента диффузии из (6) затруднено. Учитывая мгновенный нагрев поверхности и её дальнейшее остывание, предполагается эмпирическая зависимость коэффициента диффузии от времени по закону $D = D_\infty + D_0 \exp(-t/\tau)$, с помощью которой получим параметры D_0 , D_∞ и τ , представленные в табл. 2. Для полученных параметров наблюдается хорошее соответствие экспериментальной кривой (рис. 3) на всем временном участке.

Полученные коэффициенты D_0 и D_∞ позволяют определить некоторые параметры адсорбентов. В табл. 2 даны значения энергии активации E_a , рассчитанной по формуле (6), а также средний радиус гранул пористого кремния r_c , с учётом найденного ранее значения D_c/r_c^2 и полагая $D_c = D_\infty$.

Т а б л и ц а 2

Значения параметров, рассчитанные по (6)–(8).

r_c – средний радиус гранул пористого кремния

$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$1.45 \cdot 10^{-7}$
$D_\infty, \text{см}^2/\text{с}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$
$\tau, \text{с}$	120
$E_a, \text{кДж/моль}$	46.3
$r_c, \text{мкм}$	35

Нагрев поверхности адсорбента приводит к эффективному “перекачиванию” молекул из газовой фазы через нагретую область 2 в холодную область 3 (рис. 1(б)). Другими словами, в условиях наличия одновременно теплового и концентрационного градиентов область 2 работает как насос, эффективно транслирующий молекулы из газовой фазы в глубь адсорбента [6]. Эффект ослабевает по мере охлаждения граничного слоя и распределения тепла по всему объему. В результате, концентрация в газовой фазе в первый момент резко падает, что приводит к уменьшению общего времени, требуемого для установления адсорбционного равновесия.

Заключение. Показана возможность использования молекул воды в качестве эффективного зонда для определения свойств адсорбента. Найденные в настоящей работе эффекты могут быть использованы для ускорения процессов массопереноса и увеличения скорости наполнения сред газами, например, в области водородной энергетики, где необходима высокая скорость закачки и отбора газа. Рассмотренный эффект нагрева среды при адсорбции может быть усилен с использованием внешнего источника тепла с одной стороны и холодильника с другой. Использование дополнительных устройств позволит подобрать оптимальные величины концентрационного и теплового градиентов для работы теплового “насоса”.

Изучение адсорбционной кинетики создает основу для новых методов исследования материалов и определения их термодинамических, геометрических и сорбционных параметров.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственные контракты № 16.740.11.0724 и № 16.740.12.0738).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] А. Цеттлемайер, К. Нарайан, в сб.: *Межфазовая граница газ–твердое тело*, под ред. Э. Флада (М., Мир, 1970).

- [2] С. Брунауэр, *Адсорбция газов и паров*, под ред. акад. М. М. Дубинина (М., Мир, 1948), т. 1.
- [3] В. Г. Артёмов, П. О. Капралов, Д. М. Курмашева и др., Приборы и техника эксперимента № 5, 117 (2013).
- [4] П. О. Капралов, В. Г. Артёмов, А. М. Макуренков и др., Приборы и техника эксперимента № 6, 123 (2008).
- [5] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes* (New York, Wiley, 1984).
- [6] В. Г. Артёмов, Д. М. Курмашева, П. О. Капралов и др., Известия РАН. Серия физическая № 2, 245 (2014).

Поступила в редакцию 23 сентября 2013 г.