

УДК 599.196

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ДВУОКИСИ ТИТАНА

В. К. Конюхов, В. И. Тихонов

Экспериментально обнаружена слабая селективность адсорбции паров воды на поверхности кристаллической двуокиси титана TiO_2 по отношению к спиновым модификациям молекул воды. Адсорбируются преимущественно молекулы параводы. Селективность адсорбции в 7,5 раза слабее, чем для $\alpha-Al_2O_3$. Измерения проводились новым методом с использованием паров спин-модифицированной воды.

Ранее был обнаружен эффект спин-селективной адсорбции паров воды на поверхности α -окиси алюминия (корунда) [1]. При напуске паров воды в кювету, которая была заполнена кусками металлического алюминия, покрытого окисной пленкой, наблюдалась преимущественная адсорбция молекул параводы. Природа этого эффекта остается до сих пор до конца не выясненной. Среди работ, указывающих на возможное объяснение эффекта, можно назвать [2], где был произведен расчет вероятности адсорбции на поверхности твердого тела в зависимости от вращательной энергии молекулы. Расчет показал, что в случае малой энергии связывания молекулы с поверхностью (3 – 5 Ккал/моль) вероятность адсорбции резко уменьшается с ростом вращательной энергии. В основном вращательном состоянии молекула может ориентироваться так, что ее энергия взаимодействия с поверхностью максимальна. При увеличении энергии адсорбции ориентация молекулы сказывается меньше, и при величине около 15 Ккал/моль расчетная вероятность оказывается практически постоянной в широком диапазоне вращательных энергий молекул. Селективность адсорбции молекул воды может быть связана с тем, что в основном вращательном состоянии могут находиться молекулы только парамодификации, а минимальная вращательная энергия ортомодификации составляет

20 см^{-1} . Если учесть, что молекула воды обладает большим электрическим дипольным моментом, можно ожидать, что ориентирующий эффект связан с поверхностным электрическим полем.

Вблизи поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ существует значительное электростатическое поле, поле практически такой же величины обнаружено вблизи поверхности рутила (TiO_2) [3]. Если для селективной адсорбции молекул воды ориентирующее действие электрического поля играет существенную роль, то поверхность рутила, так же как поверхность корунда, должна селективно адсорбировать спиновые модификации молекулы воды. Для проверки этого предположения были предприняты эксперименты по адсорбции разреженных водяных паров на поверхности кристаллической двуокиси титана.

В наших опытах адсорбция происходит в замкнутом объеме, содержащем адсорбент и водяной пар. Процесс адсорбции проявляется в измерении концентрации водяного пара в объеме. В работе [1] его измерение проводилось методом количественной микроволновой спектроскопии, что позволяло определять независимым образом концентрацию орто- и парамодификаций по интегральному поглощению соответствующих спектральных линий. Именно возможность раздельного мониторинга орто- и паракомпонент позволила обнаружить спиновую селективность адсорбции паров воды. В настоящее время существует другая возможность исследования спин-селективных свойств адсорбентов. Эта методика, впервые примененная в данной работе, основана на использовании паров воды, обогащенной одной из спин-модификаций (спин-модифицированная вода).

Схема опыта по исследованию спин-селективной адсорбции на поверхности твердого тела изображена на рис. 1. В начале каждого цикла измерений при закрытом кране (3а) и открытых кранах (3б, 3с) производилась десорбция паров с поверхности адсорбента в камере (4) с помощью форвакуумного насоса (5). Затем краны (3б, 3с) перекрывались и в камеру (1) через вентиль (3а) напускался водяной пар, орто-парасостав которого мог изменяться от 75 % ортоводы и 25% параводы (равновесная вода) до 95% ортоводы и 5% параводы (спин-модифицированная вода, обогащенная ортомодификацией). Для получения спин-модифицированной воды использовалась лабораторная установка (2), ранее разработанная авторами [4]. После напуска вентиль (3а) перекрывался, в камере (1) измерялось давление пара P_1 ($2 - 3 \text{ Торр}$) с помощью манометра ВДГ-1, затем открывался кран (3б), соединяющий камеру (1) с камерой (4) с адсорбентом, и после установления равновесия в системе пар-адсорбент снова измерялось давление пара P_2 . Доля поглощенного адсорбентом водяного пара определяется коэффициентом $k = (P_1 - P_2)/P_1$. Селективность адсорбции по отношению к спин-модификациям воды

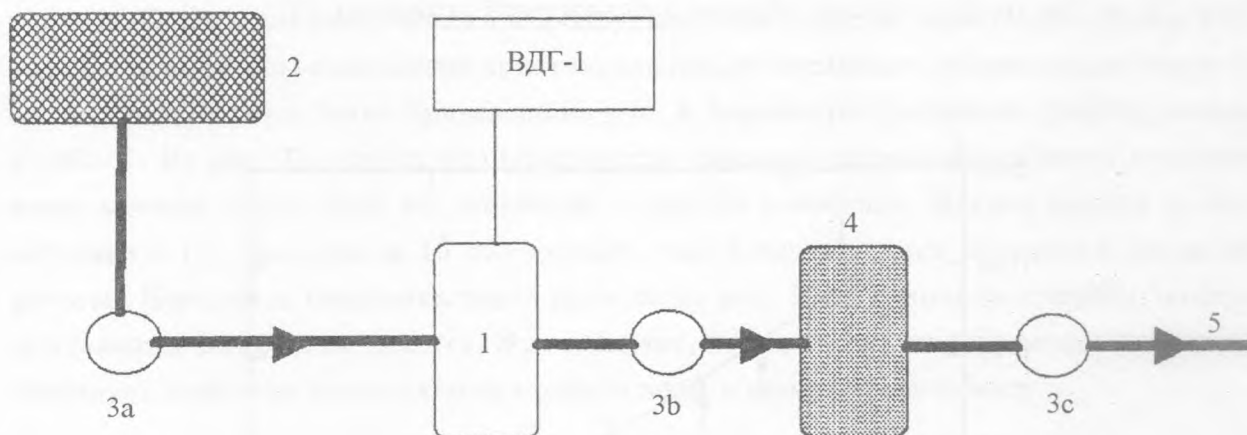


Рис. 1. Схема адсорбционной установки: 1 – вакуумная камера с присоединенным диафрагменным манометром ВДГ-1, 2 – лабораторная установка для получения паров спин-модифицированной воды с заданной концентрацией ортомолекул и парамолекул, 3а, 3б, 3с – вакуумные краны, 4 – вакуумная камера, заполненная исследуемым адсорбентом, 5 – откачка форвакуумным насосом.

можно установить, измеряя k в зависимости от орто-парасостава водяных паров, для определенности от относительного содержания x_0 ортомодификации в парах воды, которые подаются в камеру с адсорбентом (4). Пусть k_0, k_p – соответственно коэффициенты адсорбции ортомолекул и парамолекул, т.е. величины $(P_1 - P_2)/P_1$, для водяного пара, состоящего из молекул только одной модификации, тогда

$$k = k_0 x_0 + k_p (1 - x_0). \quad (1)$$

При выводе формулы (1) предполагалось, что молекулы ортоводы и параводы в процессе адсорбции ведут себя как независимые газы. Полное давление пара над адсорбентом складывается из давления паров ортоводы и параводы, которые не были поглощены поверхностью и остались в свободном состоянии.

Были проведены две серии экспериментов: первая, когда адсорбентом была окись алюминия, и вторая, когда испытывался новый адсорбент, двуокись титана. Опыты с окисью алюминия, относительно которой было заранее известно, что она обладает способностью селективно адсорбировать спиновые модификации молекул воды, требовались для проверки нового метода измерения спин-селективной адсорбции. Ранее всегда

использовался спектроскопический метод для определения орто-парасостава водяных паров [5], в том числе и при калибровке лабораторной установки (2).

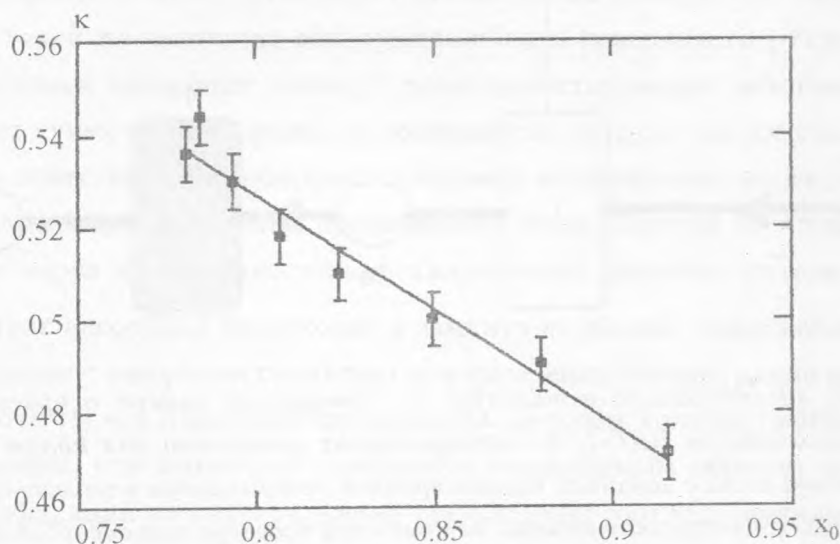


Рис. 2. Относительное уменьшение давления водяного пара в адсорбционной камере как функция относительного содержания x_0 ортомолекул для Al_2O_3 .

Результаты измерений в первой серии опытов приведены на рис. 2, где через экспериментальные точки проведена прямая согласно формуле (1). Параметры этой прямой, наклон dk/dx_0 и коэффициенты k_0, k_p приведены в табл. 1. Из рис. 2 следует, что формула (1) хорошо описывает давление водяного пара с различным содержанием ортомолекул над адсорбентом. С увеличением процентного содержания ортомолекул доля поглощенного пара уменьшается, что соответствует преимущественной адсорбции парамолекул [1].

Т а б л и ц а 1

Параметры аппроксимационных прямых на рис. 2, 3 и количественная характеристика S способности адсорбентов селективно сорбировать спиновые модификации молекул воды

Соединение	k_0	k_p	dk/dx_0	S
Al_2O_3	0,43	0,93	-0,50	-0,90
TiO_2	0,30	0,34	-0,037	-0,12

Вторая серия экспериментов проводилась с кристаллической двуокисью титана, которая дробилась для увеличения адсорбирующей поверхности. Кристаллы двуокиси титана были получены спонтанной кристаллизацией из расплава с последующим отжигом. Экспериментальные точки приведена на рис. 3, параметры наклонной прямой указаны в табл. 1. Из рис. 3 следует, что поверхность двуокиси титана адсорбирует примерно вдвое меньше паров воды по сравнению с окисью алюминия. Наклон прямой в соответствии с (1) примерно в 10 раз меньше, чем в случае окиси алюминия, но он все же есть. Построить горизонтальную прямую на рис. 3, не выходя за пределы экспериментальных ошибок, не удастся. Это означает, что двуокись титана менее селективно сорбирует спиновые модификации молекул воды в процессе адсорбции.

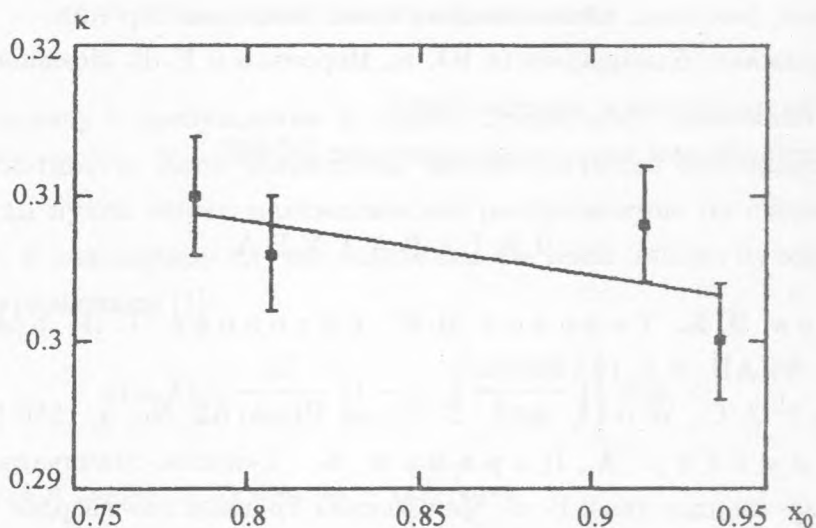


Рис. 3. Относительное уменьшение давления водяного пара в адсорбционной камере как функция относительного содержания x_0 ортомолекул для TiO_2 .

Количественная характеристика S способности адсорбентов селективно сорбировать спиновые модификации молекул воды применительно к методу измерения, который предлагается в настоящей работе, выражается следующей формулой:

$$S = (1/k_e)(dk/dx_0). \quad (2)$$

Здесь k_e – коэффициент адсорбции для нормального, равновесного состава спиновых модификаций используется как нормировочный множитель для того, чтобы учесть количество адсорбированного вещества, $k_e = 0,75k_0 + 0,25k_p$. Значения этой характеристики

приведены в табл. 1, откуда следует, что двуокись титана в 7,5 раз менее селективно сорбирует спиновые модификации молекул воды, чем окись алюминия.

Проведенные исследования показали, что метод определения селективности адсорбции, основанный на использовании паров спин-модифицированной воды с известным орто-парасоставом, может рассматриваться как альтернативный спектроскопическому, что продемонстрировано на примере окиси алюминия. По сравнению со спектральным он технически несравненно более прост, тем не менее, позволяет получать количественное значение для отношения коэффициентов адсорбции ортомолекул и парамолекул воды. Измерения, проведенные на двуокиси титана, показали, что если ориентирующий эффект, действующий на молекулы с дипольным моментом, и играет роль в процессе спин-селективной адсорбции, то он не является определяющим, существуют другие, неизвестные пока факторы, влияющие на селективность адсорбции.

Авторы выражают благодарность Ю. К. Воронько и Е. Е. Ломановой за предоставленные кристаллы рутила и консультации.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Ко н ю х о в В. К., Т и х о н о в В. И., Т и х о н о в а Т. Л. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9, 12 (1988).
- [2] R o l a n d J. C., W o l f R. J. J. Chem. Phys., **82**, No. 3, 1550 (1985).
- [3] Ц е т т л е м о й е р А., Н а р а й а н К. Теплота смачивания и поверхность раздела пар-твердое тело. В сб. Межфазовая граница газ-твердое тело, под ред Э. Флада, Мир, М., 1970, с. 129.
- [4] Ко н ю х о в В. К., Л о г в и н е н к о В. П., Т и х о н о в В. И. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5 – 6, 84 (1995).
- [5] Т и х о н о в В. И. Труды ИОФАН, **12**, 65 (1988).