

PACS numbers: 42.79.Ek, 61.80.Ba, 68.43.-h, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 68.43.Vx, 68.47.De

Кінетичні процеси адсорбції–десорбції молекул води на поверхні міді в світловому потоці високої інтенсивності

М. М. Нищенко, М. Я. Шевченко, В. І. Патока, І. Є. Галстян,
Ю. Ф. Суська, Є. Г. Ленъ

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Досліджено кінетичні процеси адсорбції–десорбції молекул H_2O на поверхні зразка з полірованої полікристалічної міді при його зовнішньому безконтактному нагріві випроміненням рефлекторної лампи та при наступному його охолодженні після вимикання джерела світла. Втрати мідним зразком енергії, поглинутої при освітленні й адсорбції H_2O , відбувалися переважно завдяки процесам теплопровідності та радіаційного теплообміну. Модифікована нестационарна інтегральна метода оцінки цих втрат полягає у вимірюванні температури зразка як на повітрі, так і за різних вакуумних умов. Показано, що у вакуумі, після попереднього нагрівання зовнішнім електромагнетним випроміненням масивного зразка Cu , який накриває зверху порожнистий тонкостінний сталевий стакан, до температур у $100\text{--}170^\circ\text{C}$ та наступного вимикання джерела світла, зразок спочатку охолоджується за рахунок тепловідводу, а потім нагрівається на $7\text{--}21,5^\circ\text{C}$ впродовж $5\text{--}23$ хвилин завдяки вивільненню теплової енергії полімолекулярної адсорбції води на внутрішній і зовнішній поверхнях зразка, чия тепла потужність у рази перевершує первинний потік енергії.

The adsorption–desorption kinetic processes with H_2O molecules on the polished polycrystalline copper surface are investigated during external contactless heating by the reflex-lamp radiation and subsequent cooling of the sample after switching off the light source. The processes of thermal conductivity and radiation heat exchange codetermine a loss of energy absorbed by copper sample due to light irradiation and H_2O adsorption. The modified non-stationary integral method for determination of the loss of energy consists in a measurement of sample temperature both in air and in different vacuum conditions. The massive Cu specimen covers the top of a hollow thin-walled steel socket. After preheating in a vacuum by external electromagnetic radiation to temperatures of $100\text{--}170^\circ\text{C}$ and sub-

sequent shutdown of radiation source, this sample shows, at the first stage, a cooling-down because of a heat removal and, at the second stage, a heating up on 7–21.5°C during 5–23 minutes due to heat-energy generation because of multimolecular adsorption of water on the inner and outer surfaces of the specimen. The heat power due to adsorption exceeds the primary energy flux by several times.

Исследованы кинетические процессы адсорбции–десорбции молекул H_2O на поверхности образца из полированной поликристаллической меди при его внешнем бесконтактном нагреве излучением рефлекторной лампы и при последующем его охлаждении после выключения источника света. Потери медным образцом энергии, поглощённой при освещении и адсорбции H_2O , происходят преимущественно благодаря процессам теплопроводности и радиационного теплообмена. Модифицированный нестационарный интегральный метод оценки этих потерь заключается в измерении температуры образца, как на воздухе, так и в различных вакуумных условиях. Показано, что в вакууме, после предварительного нагрева внешним электромагнитным излучением массивного образца Cu , который накрывает сверху полый тонкостенный стальной стакан, до температур 100–170°C и последующего отключения источника света, образец сначала охлаждается за счёт теплоотвода, а затем нагревается на 7–21,5°C в течение 5–23 минут благодаря тепловой энергии, высвобождающейся при полимолекулярной адсорбции воды на внутренней и внешней поверхностях образца, чья тепловая мощность в разы превышает первичный поток энергии.

Ключові слова: адсорбція–десорбція води, поверхня міді, світловий потік, кінетика нагрівання/охолодження у вакуумі.

Key words: adsorption–desorption of water, copper surface, luminous flux, heating/cooling kinetics in vacuum.

Ключевые слова: адсорбция–десорбция воды, поверхность меди, световой поток, кинетика нагрева/охлаждения в вакууме.

(Отримано 5 грудня 2018 р.)

1. ВСТУП

Відомо, що адсорбція — це процес, який протікає самовільно, і тому супроводжується зменшенням вільної енергії системи. Вона є важливою стадією гетерогенної каталізи [1], а енергетичні ефекти, що супроводжують адсорбцію, викликають значний інтерес. Взагалі, теплота поверхневих реакцій під час хемічної адсорбції може сягати великих значень (до 6 еВ для атомів кисню на поверхні W), що перевищують теплоту утворення багатьох хемічних сполук. Так, теплота адсорбції кисню на вуглеці приблизно в 2 рази більша за теплоту згоряння твердого вуглецю. Окрім того,

адсорбція впливає на електронну структуру поверхні матеріалів, що визначає ефективність роботи, наприклад, термоемісійних перетворювачів енергії. Зокрема, адсорбція визначає електронні процеси на поверхні напівпровідників — впливає на структуру енергетичних зон, знак і величину потенціалу поверхні, поверхневу провідність, роботу виходу, контактну різницю потенціалів тощо. Наприклад, адсорбція цезію на грані (110)W знижує роботу виходу з 5,3 до 1,4 еВ, що важливо для термоемісійного перетворення теплової енергії в електричну [2]. Фотокаталітичне розкладення молекул води на Гідроген і Оксиген на поверхні широкозонних напівпровідників, таких як TiO_2 , CdS , MoS_2 , $SrTiO_3$, що перетворює звичайну воду на паливо, також пов'язане з адсорбцією (дисоціаційною). При цьому «окиснювальна» сила фотогенерованих дірок, визначається положенням енергії верхньої межі валентної зони. Виявилось, що найбільш ефективними окиснювачами є оксиди металів [2].

З цієї точки зору останнім часом викликають інтерес оксиди міді. Мідь має високі електро- і теплопровідність, тому її використовують в електричних пристроях, теплообмінниках, де вона може окислюватися з утворенням двох оксидів $Cu_{2-x}O$ та $Cu_{1-y}O$. Нестехіометрична сполука $Cu_{2-x}O$, завдяки катіонним вакансіям, є напівпровідником p -типу, який є каталітично активним в окиснювальних реакціях, в тому числі, й при окисненні води [2]. Інший оксид міді, — CuO , — (як і оксиди Pd , Pt) каталітично пришвидшує реакцію окиснення, переводячи молекулярний кисень в атомарний стан, що полегшує процес окиснення [3, 4]. Кубічний оксид Cu_2O має широку (2,1–2,6 еВ) заборонену зону [5]. Вона зростає при переході в наноструктурований стан [6], у якому цей оксид є фотокаталізатором [7], чутливим до різних довжин хвиль видимого світла, які взаємодіють з різними за розмірами наночастинками [6]. Він інтенсивно досліджується з точки зору здійснення перетворення сонячної енергії в електричну, ефективність якого, за теоретичними розрахунками, складає (9–11)%. Інтерес до даного матеріалу зумовлений надзвичайно низькою вартістю його одержання та можливістю нагріву мідного підложжя на повітрі до $1050^\circ C$. При цьому на межі поділу «метал–оксид» утворюється бар'єр Шоттки з енергетичною висотою у 0,7–0,8 еВ [8].

Кристалічний монооксид міді CuO є антиферромагнетиком з температурою Нееля $T_N = 230 K$ [5] і має моноклінну структуру [9]. Ширина забороненої зони складає 1,45 еВ [10]. Висока концентрація носіїв заряду в CuO у нанокристалічному стані за відносно низького теплового випромінення уможливорює використання цього оксиду в якості поглинаючого шару в сонячних батареях [11] і біосенсорах [12]. За низьких температур спікання високо-

чистого порошку даного оксиду одержуваний матеріал є напівпровідником p -типу з дефіцитом металу (вакансії Cu). За температури спікання у $700\text{--}900^\circ\text{C}$ нестехіометрія Cu_{1-y}O сягає декількох відсотків, а електропровідність забезпечується перескоками носіїв заряду з енергією активації у $0,1\text{ eV}$ [13].

Мідь також має незвичайні оптичні властивості, зокрема, найбільш низьку серед інших металів випромінювальну здатність в ІЧ-області спектру (0,018). Це важливо для мінімізації тепловидатності шляхом радіаційного випромінювання. Такий матеріал має також і найбільш ефективно зберігати теплоту адсорбції, оскільки фізична та хемічна адсорбції є екзотермічними процесами. За фізичної адсорбції природа сил, що утримують молекулу на поверхні, має електричне походження (сили Ван дер Ваальсові, поляризації й електричного відображення), а хемічна адсорбція визначається силами обмінного типу, що забезпечують хемічний зв'язок молекули з твердим тілом (ковалентний, йонноковалентний або чисто йонний). Кількість тепла, що виділяється при адсорбції, вимірюється, зазвичай, прямою метою — за підвищенням температури досліджуваного матеріалу в адіабатичному калориметрі. При цьому вважається [14], що експериментальні значення теплоти адсорбції часто є недостатньо точними. Причина цього полягає в тому, що адсорбція, а отже, і виділення тепла, розтягуються на доволі тривалий проміжок часу, що призводить до втрат тепла в результаті його розсіяння. Тому використовуються непрямі методи — вагові, електрохімічні, адсорбційних об'ємів, ІЧ-спектроскопії, рентгеноспектральні тощо.

Отже процес адсорбції води може бути використаний для додаткового нагрівання мідних колекторів тепла. При цьому практичний інтерес викликає кінетика такої адсорбції за умов освітлення зразка інтенсивним білим світлом, яке імітує соняшне промінювання. Розгляду цього питання й присвячено дану роботу.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА РОЗРАХУНКІВ

В роботі досліджувалися кінетичні процеси адсорбції–десорбції молекул H_2O на поверхні полірованої міді при її зовнішньому безконтактному нагріві випроміненням рефлекторної лампи і наступному охолоджені зразка після вимкнення джерела світла.

Втрати мідним зразком енергії, поглинутої при освітленні та адсорбції H_2O , відбувалися переважно завдяки процесам теплопровідності та радіаційного теплообміну. Модифікована нестационарна інтегральна метода оцінки цих втрат полягала у вимірюванні температури зразка, для чого в центрі зразка була запресована хромель–алюмелева термопара. Вимірювання проводили як на повітрі, так і у вакуумі.

Масивний зразок (0,4 кг) у вигляді мідної пластини діаметром у 84 мм і завтовшки у 28 мм, накривав зверху порожнистий тонкостінний стальний стакан об'ємом у 110 см³, більшим за об'єм матеріалу зразка (44 см³), та розміщувався (разом зі стаканом) у вакуумній камері із вікном з кварцового скла завтовшки 6 мм і діаметром у 123 мм. Відстань між стінками камери і стакана становила 5–10 мм. Внутрішня порожнина стакану збільшувала адсорбційну площу майже у 4 рази (до 200 см²) й уможливлювала заповнювати її газовими домішками залишкової атмосфери та, найголовніше, істотно понизити радіаційне розсіяння теплової енергії, що виділяється при адсорбції. Зовнішня поверхня зразка безконтактно нагрівалася звичайною рефлекторною лампою розжарювання потужністю у 60 Вт з боку кварцового скла до температур у 85–180°C.

В роботі вимірювалася залежність температури зразка від часу опромінення в процесі нагріву, а після вимкнення джерела світла — залежність температури від часу охолодження зразка при втраті тепла за рахунок теплопровідності (через елементи кріплення досліджуваного зразка, термопару, а також нормальну або розріджену газову атмосферу в камері) та в результаті радіаційного випромінювання нагрітого зразка як в бік стінок вакуумної камери, так і назовні — крізь кварцове скло.

Теплова потужність витрат з нагрітої поверхні зразка може бути представлена сумою теплових потоків:

$$Q_{\text{сум.}} = Q_{\text{конд.}} + Q_{\text{пром.}} + \Delta Q_{\text{ем.-ад.}},$$

де $Q_{\text{конд.}}$ — потік тепла, обумовлений теплопровідністю речовин, з яких складається оточуюче зразок середовище, $Q_{\text{пром.}}$ — потік енергії за рахунок випромінювання з поверхні зразка, $\Delta Q_{\text{ем.-ад.}}$ — потік тепла, пов'язаний з додатковою зміною температури через емісійно-адсорбційні явища на поверхні міді.

Дослідження проводилися у робочій камері або з напуском атмосфери, або у вакуумі з відкачкою форвакуумним насосом (до 5–6 Па) чи то цеолітовим і магнеторозрядним (НОРД-100) насосами (до 2 Па). Забезпечення вакууму уможливлює мінімізувати тепловідведення на корпус камери та в навколишній простір.

Попередні мас-спектрометричні дослідження показали, що в якості залишкової атмосфери у вакуумній камері за форвакуумної відкачки зазвичай присутні молекули Н₂, Н₂О, (СО+Н₂), Ar (з аргоно-дугових зварювальних швів) і вуглеводневі молекули С_nН_m (при використанні форвакуумного насосу) або молекули СО₂ (за відкачування цеолітовим і магнеторозрядним насосами). Про основний внесок молекул води у досліджувані в роботі сорбційні процеси свідчать температури в околі 100–170°C, за яких останні

спостерігаються.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведено залежності температури мідного зразка від часу в процесі нагріву його поверхні випроміненням рефлекторної лампи і наступного охолодження після вимикання джерела світла. Дослідження спочатку проводилися на повітрі (крива 1), а потім послідовно виконано два вимірювання в форвакуумі (криві 2 і 3). Видно, що на атмосферному повітрі після вмикавання лампи масивний мідний зразок поступово нагрівається — спочатку зі швидкістю у 1,2–1,6 К/хв, а на завершальній стадії швидкість нагріву зменшується до нуля. При цьому залежність $T(t)$ виходить на максимум при 85°C через 330 хвилин від початку

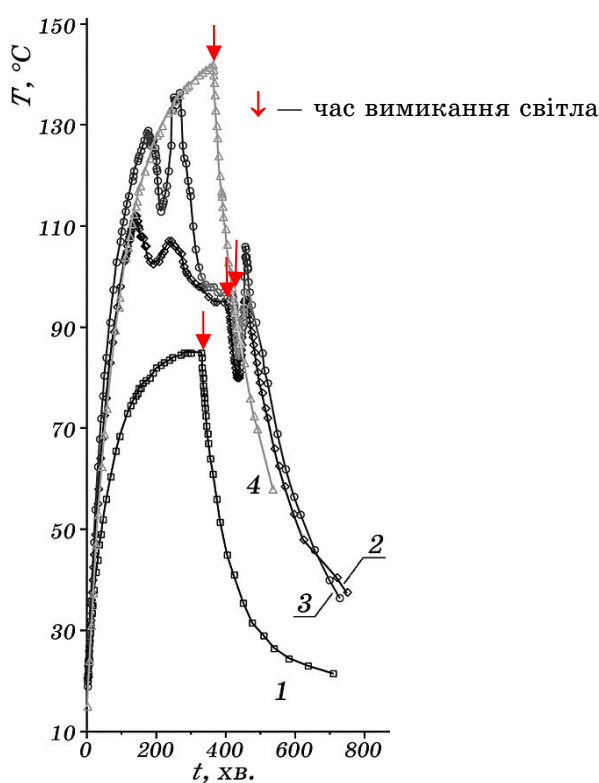


Рис. 1. Кінетика адсорбції–десорбції молекул води на поверхні міді за безконтактного нагріву світлом: 1 — на атмосферному повітрі; 2 і 3 — послідовні вимірювання в процесі форвакуумного відкачування до тиску у 5–6 Па, 4 — після повної десорбції молекул H_2O та їх видалення з вакуумної камери.¹

опромінення, коли досягається рівновага між енергією, що підводиться до мідного зразка та втрачається ним. Після нагрівання міді на атмосферному повітрі до $85^{\circ}C$ та наступного вимикання джерела випромінювання розпочинається процес охолодження зразка й спостерігається закономірне експоненційне зменшення його температури (рис. 1, права частина кривої 1).

Після форвакуумної відкачки максимальна температура зразка зростає до $112,5$ та $136,5^{\circ}C$ (рис. 1) для двох послідовних вимірювань (криві 2 і 3). Поява структури на вершинах кінетичних кривих пов'язується з ендотермічним процесом десорбції переважно молекул H_2O з поверхні міді, що супроводжується відбором тепла від нагрітого зразка та зменшенням його температури до 103 та $113^{\circ}C$ за першого і другого прогрівів у форвакуумі відповідно. Інші адсорбати мають більшу енергію зв'язку з металом, а тому залишають поверхню міді за більш високих температур, хоча й можуть десорбувати за нижчих температур в умовах полімолекулярної адсорбції води з її зовнішніх шарів.

В результаті на кінетичних кривих нагріву у форвакуумі спостерігаються глибокі мінімуми, на відміну від монотонної кінетичної залежності $T(t)$ для міді, що нагрівалася на повітрі до максимальної температури $85^{\circ}C$, нижчої за температури десорбції води та інших адсорбатів. Наявність на поверхні міді адсорбованих речовин, у т.ч. багатьох шарів молекул води, призводить до неможливості за першого прогріву у вакуумі (крива 2) досягти за рахунок нагрівання джерелом світла температур, характерних для процесу нагрівання зразка (тієї ж тривалості) за умови видалення з його поверхні усіх адсорбованих молекул води (крива 4). При цьому завдяки наявності шарів адсорбату з різними енергіями зв'язку з поверхнею та різних типів центрів адсорбції на цій поверхні на кінетичних кривих після перших мінімумів спостерігаються ділянки зростання температури та наступного ще більшого охолодження, яке пов'язано з десорбцією більш сильно зв'язаних з поверхнею шарів молекул води. Після цих ділянок немонотонності функції $T(t)$, лише тільки розпочинався новий етап нагріву зразка, відбувалося вимикання джерела світла (моменти вимикання світла позначено на графіках стрілками). Після цього спостерігалось експоненційне за часом охолодження зразка, під час якого відбувалася адсорбція на поверхні міді молекул води з залишкової атмосфери, що супроводжувалася виділенням тепла й тимчасовим зростанням температури (див. піки на кінетичних кривих на ділянках охолодження).

Після першого охолодження зразка при недопущенні атмосферного повітря в камеру на поверхні міді залишаються переважно молекули води, що більш сильно зв'язані з поверхнею. Тому за другого прогріву зразка десорбція розпочинається за температури

на $16,5^{\circ}\text{C}$ вищої, ніж за першого прогріву, а на кінетичній кривій (3) спостерігається більш глибокий провал, ніж при першому прогріві (крива 2). Після завершення процесу десорбції верхніх шарів молекул води температура зразка за рахунок потоку тепла від лампи знову зростає (крива 3) до ще більших величин та розпочинається процес десорбції найближчих до поверхні металу шарів молекул H_2O . При цьому, не дивлячись на неперервний потік тепла від джерела світла, температура зразка зменшується до значення $\cong 95^{\circ}\text{C}$. Далі джерело світла вимикалося.

Кілька вакуумних прогрівів звільняють поверхню міді від адсорбованих молекул води та обумовлюють форму кінетичної кривої (крива 4) з монотонними виходом температури на максимум (142°C) та наступним експоненційним охолодженням без будь-яких особливостей, подібно до нагріву на повітрі, але з більшим значенням максимальної температури зразка, обумовленим відсутністю в умовах форвакууму конвекційного механізму передачі тепла від зразка до оточуючого середовища.

Варто уточнити, що за умов неперервної форвакуумної відкачки після завершення процесу десорбції частини (крива 2) або усіх (крива 3) шарів молекул води вимикання джерела світла спочатку призводить до охолодження зразка до температур біля 80 та 85°C за експоненційним законом (залежно від послідовності експериментів, тобто від складу та концентрації залишкових газів у камері). Далі в околі 455 хв на обох кривих 2 і 3 спостерігаються піки, пов'язані з адсорбцією молекул H_2O . Температура зразка у цих піках зростає на $\Delta T \approx 16,5^{\circ}\text{C}$ (крива 2) та на $\Delta T \approx 21,5^{\circ}\text{C}$ (крива 3) відповідно. Різниця у значеннях ΔT вказує на збільшення енергії зв'язку адсорбату з поверхнею при переході від кривої 2 до кривої 3 за рахунок зменшення кількості адсорбованих шарів води завдяки вищеописаним нагріванням та охолодженням зразка у вакуумі. Ширини піків за рахунок адсорбції води складають 62 хв (крива 2) та 68 хв (крива 3). Теплові потоки, які приводять до нагрівання масивного мідного зразка на стадії охолодження та спричинені екзотермічними процесами адсорбції води на поверхні, перевищують первинні теплові потоки від рефлекторної лампи у $2,5$ та $7,4$ рази для кривих 2 і 3 відповідно. При цьому ефективність нагріву зразка зростає за рахунок конструкції останнього, яка забезпечує збирання теплової енергії адсорбції як із зовнішньої, так і з внутрішньої поверхонь зразка та робить радіаційні втрати від внутрішньої поверхні зразка нехтовно малими, оскільки в середині системи зразок + стакан створено порожнину, аналогічну тій, що використовується при імітації абсолютно чорного тіла для забезпечення максимального поглинання електромагнетного випромінення за рахунок багаторазового відбивання.

На рисунку 2 наведено часові залежності температури того ж мідного зразка, що й на рис. 1, але в процесі нагріву його поверхні випроміненням рефлекторної лампи при відкачуванні газів цеолітовим і магнеторозрядним насосами до тиску 2 Па та його наступного охолодження після вимикання джерела світла. Було проведено 5 послідовних вимірювань (рис. 2, криві 1–5), за яких спостерігалися поступові зміни ходу залежностей $T(t)$. В цілому ці кінетичні залежності подібні тим, що мали місце при відкачуванні повітря форвакуумним насосом до 5–6 Па (див. рис. 1), але мають місце й відмінності, на яких ми зупинимося докладніше.

По-перше, вже попередній прогрів зразка в інтенсивному світловому потоці показав (рис. 2, крива 1), що його температура може сягати значень більших ($148^\circ C$), ніж максимальні значення температури за умов експерименту, представленого на рис. 1. Причиною цього може бути як інший склад залишкової атмосфери при безмасляному відкачуванні повітря, наприклад, перева-

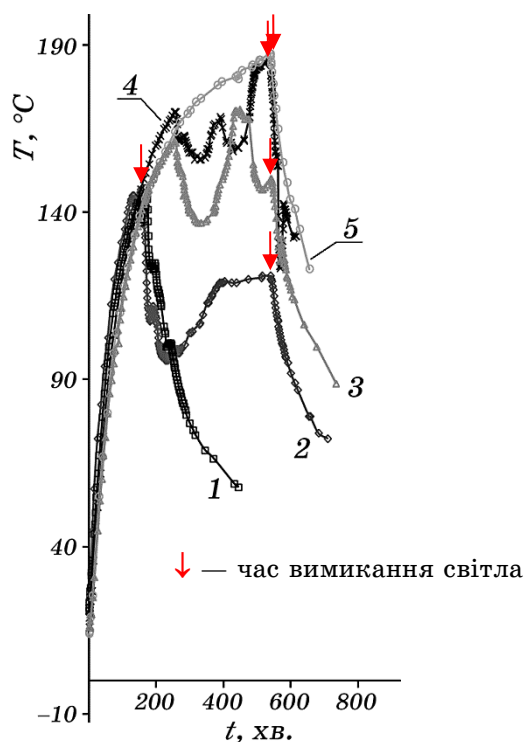


Рис. 2. Кінетика адсорбції–десорбції молекул води на поверхні міді при безконтактному нагріві в процесі відкачування до тиску у 2 Па: попередній прогрів (1); нагрів за умов часткової (2–4) та повної (5) десорбції молекул H_2O .²

жання у ній водяної пари, що впливає на кінетику адсорбції–десорбції, так і зміна структури та хемічного складу поверхні самого зразка після його попередніх прогрівів у вакуумі та наступного перебування на повітрі, наприклад, через утворення оксидного шару. Такі зміни приводять до зростання парціального тиску водяної пари в камері та енергії зв'язку адсорбату з поверхнею та мають компенсуватися підвищенням температури початку десорбції, що і спостерігається на рис. 2 у порівнянні з рис. 1. При цьому, за незмінної потужності джерела світла, дані на рис. 2 свідчать про більш швидке нагрівання зразка, ніж на рис. 1, чому сприяє зменшення теплопровідності залишкових газів при зменшенні тиску з $p_1 = 5\text{--}6$ Па до $p_2 \cong 2$ Па. Останнє твердження потребує пояснення, оскільки загалом відомо, що теплопровідність газу не залежить від тиску. Однак у випадку розрідженого газового середовища, коли довжина вільного пробігу молекул стає співставною з лінійними розмірами посудини, в якій міститься газ, теплопровідність починає залежати (лінійно) від тиску: $\kappa \propto p$. Зробимо оцінку довжини вільного пробігу $\lambda = (2^{1/2}\pi D^2 n)^{-1}$ (де $n = p/(k_B T)$ — концентрація молекул) у розглядуваних нами двох випадках одержання та підтримування вакууму (за температури $T \cong 400$ К), для яких виберемо в якості значення ефективного діаметра молекули залишкового газу величину $D = 3 \cdot 10^{-10}$ м, що дорівнює відповідному значенню для атмосферного повітря за нормальних умов і не сильно відрізняється від аналогічного значення для молекули води — $2,7 \cdot 10^{-10}$ м. Для двох вищенаведених значень тиску довжина вільного пробігу приймає значення $\lambda_1 \cong 2,3$ мм та $\lambda_2 \cong 6,9$ мм, які, дійсно, є співставними з відстанями між стінками вакуумної камери та зразком (включно зі стаканом). Отже, при зменшенні у 3 рази тиску залишкових газів теплопровідність газового середовища має зменшитися приблизно у таку ж кількість разів, що й уможливорює зразку за однакові часи нагріватися за тиску у 2 Па до більших температур, ніж за тиску у 5–6 Па.

Зауважимо, що при відкачуванні до 2 Па після вмикання рефлекторної лампи масивний мідний зразок нагрівався спочатку зі швидкістю у $1,2\text{--}2,5^\circ\text{C}/\text{хв}$, яка на завершальній стадії нагріву знижувалася до $0,49^\circ\text{C}/\text{хв}$. При цьому температура зразка монотонно сягала 148°C (крива 1), 147°C (крива 2), $161,5^\circ\text{C}$ (крива 3), 170°C (крива 4) і $187,5^\circ\text{C}$ (крива 5) для п'яти послідовних вимірювань, а далі йшли ділянки з немонотонною зміною температури у часі (окрім кривої 5).

По-друге, як і в попередньому випадку, кожне наступне прогрівання зразка (рис. 2, криві 2–4) приводить до звільнення його поверхні від все більш сильно зв'язаних шарів молекул води, а враховуючи більш високі температури, ймовірно, й інших адсор-

батів, що пояснює зростання з кожним наступним прогрівом максимальної температури десорбції. Однак тепер не на всіх кінетичних кривих спостерігаються піки, зумовлені адсорбцією молекул Н₂О на ділянках $T(t)$ після вимкнення джерела світла. Вони присутні лише на кривих 3 і 4. Найбільше виділення енергії адсорбції зафіксовано на кривій 4 (рис. 2): $\Delta T \approx 19^\circ\text{C}$, ширина піку не менше 50 хв. Нагрівання зразка відбувається зі швидкістю у $1,9^\circ\text{C}/\text{хв}$ від $123,5$ до $142,5^\circ\text{C}$. Слід відмітити, що вказана швидкість нагріву в процесі адсорбції майже у 4 рази вища за швидкість нагріву зразка рефлекторною лампою ($0,49^\circ\text{C}/\text{хв}$) в цьому ж діапазоні температур після повної десорбції молекул води (рис. 2, крива 5). Адсорбційний пік після виключення джерела світла, але меншої інтенсивності ($\Delta T \approx 7^\circ\text{C}$) та значно меншої ширини (11 хв), спостерігається й на кривій 3.

По-третє, після повного очищення поверхні міді від молекул води кінетична крива (5) набуває монотонного характеру на ділянках нагрівання та охолодження. Вона відповідає ходу усіх раніше описаних кривих, коли немає процесів десорбції та адсорбції, але з суттєво вищою максимальною температурою $\cong 187,5^\circ\text{C}$.

Відсутність піку адсорбції на кривій 2 (рис. 2) при охолодженні зразка за наявності мінімуму, пов'язаного з десорбцією на етапі нагрівання, потребує додаткових досліджень та, можливо, врахування більш складного характеру процесів сорбції–десорбції молекул води на металевих поверхнях.

Так, нами не було враховано, що адсорбція води супроводжується переважною орієнтацією диполів Н₂О на поверхні [15]. Молекула Н₂О має кутову будову і характеризується значним дипольним моментом. Її утворення визначається взаємодією валентних $2s$ - та $2p$ -електронів атома О з $1s$ -електронами двох атомів Н. Чотири з шести валентних електронів атома О, які не беруть участі в утворенні ОН-зв'язків, уможливають атому Оксигену в молекулі Н₂О утворювати водневі зв'язки з іншими молекулами. Вода в цьому сенсі є класичним зразком речовини з водневим зв'язком із енергією адсорбції біля $0,5$ еВ. Молекула води спроможна утворити зв'язок як з атомами поверхні, так і з іншими адсорбованими на поверхні молекулами, при цьому, два водневі зв'язки виступають як електронний донор і два — як акцептор. Залежно від природи метала, адсорбція води може мати недисоціаційний або дисоціаційний характер. Вона зв'язується з поверхнею за допомогою атому кисню, що супроводжується переносом електронного заряду з молекули Н₂О на метал. Адсорбовані на поверхні зразка молекули води також взаємодіють з молекулами наступних адсорбційних шарів. Для міді експериментальне значення енергії недисоціаційної адсорбції молекул Н₂О дорівнює $0,36$ еВ; кластерні розрахунки адсорбції води на гранях (100) мі-

ді, які виконані методом функціонала густини, також дають близьке значення (0,33 eV) [15]. Визначення в нашому випадку енергії адсорбції також уможливить більш детально дослідити її особливості.

В процесі випаровування молекул води, що перебувають в адсорбованому стані, відбувається одночасно і зворотній процес — їхня конденсація. Якщо в замкненому об'ємі між кількістю адсорбованих молекул і густиною пари встановлюється динамічна рівновага, то в процесі відкачування переважає процес десорбції молекул води з поверхні зразка, при цьому поступово звільняється частина центрів адсорбції, а відносний вміст пари в залишкової атмосфері може збільшуватися. Зазвичай, кількість адсорбованої води при постійному тиску насиченої водяної пари зменшується зі зростанням температури за рахунок випаровування [4] і збільшується (до 90 молекулярних шарів на поверхні міді) при зростанні відносної вологості. В роботі [16] при вивченні початкової стадії конденсації води на поверхні оксиду Cu_2O методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії за кімнатної температури показано, що вода адсорбується спочатку дисоціаційно на кисневих вакансіях з утворенням адсорбованих груп OH, а вже потім відбувається адсорбція молекулярної води, товщина шару якої зростає із зростанням відносної вологості. Можливість врахування дисоціаційної адсорбції також потребує додаткових досліджень.

Аналогічна ситуація має місце й з детальним врахуванням наявності на поверхні зразка інших молекул повітря, які уповільнюють адсорбцію води. Теплоти адсорбції таких газів, як аргон, кисень, азот, окис вуглецю тощо на різних поверхнях близькі до 0,15–0,17 eV/молекулу. Також необхідно брати до уваги різну природу адсорбційних центрів. В роботі [17] відмічається, що Cu_2O адсорбує більше води, ніж Cu, при певній відносній вологості. Слід мати на увазі, що при нагріванні мідь утворює з киснем окис міді CuO , а при більш високих температурах закис міді Cu_2O [18]. На початку адсорбційного процесу молекули адсорбуються на найбільш активних центрах з максимальним тепловим ефектом, а в кінці — вступають в дію менш активні центри, при адсорбції на яких виділяється порівняно мало тепла, завершується ж процес заповнення найменш активних плоских ділянок поверхні. Тому тривале вакуумування при кімнатній температурі, в першу чергу, вилучає з мідної поверхні фізично адсорбовану воду, енергія активації якої низька і складає 0,01–0,1 eV. При підвищенні температури швидкість адсорбції, яка відповідає рівноважному стану між кількостями молекул на поверхні та в газовому середовищі, зменшується, але, якщо при цьому зростає швидкість підводу адсорбату до поверхні, то швидкість фізичної

адсорбції може зростати за рахунок зростання з температурою швидкості дифузії. Окрім того, підвищення температури активує хемічну адсорбцію (хемосорбцію), величина енергії якої ~ 1 eВ [19]. В цьому випадку з поверхні міді та її оксидів хемічно адсорбовані молекули води не будуть десорбувати в процесі відкачування камери, проте будуть змінювати сорбційні властивості самої поверхні.

В цілому з рисунків 1 і 2 видно, що при зростанні часу опромінення інтенсивним світловим потоком за певних умов відбувається почергова активація процесів десорбції молекул води, а при вимкненому джерелі світла спостерігається їх адсорбція. Як вже зазначалося, в цьому плані крива 2 на рис. 2 не є типовою. На ній помітно, що після досягнення значення температури у $147^\circ C$ має місце довготривале її спадання в процесі дії опромінення, що свідчить про інтенсивне випаровування вологи з поверхні міді. На 227 хв, після зменшення температури зразка до значення біля $97^\circ C$, процес випаровування води призупиняється та розпочинається чергове нагрівання зразка, яке триває приблизно до 400 хв, коли за температури у $120^\circ C$ розпочинається новий ендотермічний процес десорбції, підчас якого на кінетичній кривій спостерігається майже горизонтальна ділянка на рівні $\cong 120^\circ C$, коли потік енергії від джерела світла практично повністю йде на підтримання самого процесу (втрати тепла за рахунок охолодження не перевищують 2% від енергії, що поглинається зразком). Така ситуація тривала аж до моменту (545 хв) вимкнення джерела світла.

Слід відмітити, що при відкачуванні форвакуумним насосом, коли тепловий ефект від адсорбції після вимкнення джерела енергії є максимальним ($\Delta T \approx 21,5^\circ C$ (рис. 1, крива 3)), зразок міді отримує 3,4 кДж теплової енергії. Це означає, що в середньому протягом 20 хвилин одиниця площі поверхні зразка отримує неперервний тепловий потік з густиною потужності теплової енергії $q = 14,3$ мВт/см², що можна порівняти з потужністю гелій-неонового лазера. Якщо врахувати, що цей стрибок температури відбувається на фоні доволі швидкого ($0,43^\circ C/хв$) охолодження мідного зразка, то величина теплового ефекту від адсорбції виявляється ще більшою (приблизно на $5,7$ мВт/см²) і сягає $q = 20$ мВт/см².

Зауважимо, що більша частина вищезазначеної теплової енергії виділяється при адсорбції та конденсації води всередині внутрішньої порожнини системи зразок + стакан і тому майже на 100% витрачається на її нагрів. Якщо врахувати площу, яку займає адсорбована молекула води ($0,1$ нм²), то можна оцінити енергію адсорбції та конденсації: біля 100 кеВ на одну посадочну площу молекули H_2O , яка накопичується у зразку протягом 20

хвилин; тоді за 1 с адсорбована та конденсована вода з однієї посадочної площі виділяє біля 90 еВ теплової енергії. Такий незвичайно потужний енергетичний ефект, в порівнянні з енергією фізичної адсорбції молекули H_2O на міді (біля 0,5 еВ), можна приписати процесу полімолекулярної адсорбції, який приводить до утворення адсорбційного об'єму, заповненого молекулами води (біля 180 молекулярних шарів; така оцінка, як буде видно далі, є завищеною, оскільки на фоні фізичної адсорбції мають місце й інші процеси). Цей потік теплової енергії виявляється майже у 2 рази інтенсивнішим за первинний потік поглинутого тепла ($7,7 \text{ мВт/см}^2$) від рефлекторної лампи, розрахований для того ж діапазону температур на етапі монотонного нагрівання зразка (рис. 1, крива 3).

У значну величину вищеописаного теплового ефекту може дати певний внесок і хемосорбція. Про це свідчить те, що в експерименті зі зростанням температури швидкість адсорбції, визначена через її температурний ефект та його тривалість, збільшується: $0,72^\circ\text{C/хв}$ при $T_{\text{сер}} = 88,8^\circ\text{C}$ (рис. 1, крива 2); $1,13^\circ\text{C/хв}$ при $T_{\text{сер}} = 95,3^\circ\text{C}$ (рис. 1, крива 3); $1,4^\circ\text{C/хв}$ при $T_{\text{сер}} = 129^\circ\text{C}$ (рис. 2, крива 3); $1,9^\circ\text{C/хв}$ при $T_{\text{сер}} = 133^\circ\text{C}$ (рис. 2, крива 4) (тут $T_{\text{сер}}$ — середня температура на ділянці кінетичної кривої, яка відповідає нагріванню зразка при адсорбції води після вимикання джерела світла). Для чисто фізичної адсорбції зі зростанням температури швидкість адсорбції мала б, навпаки, сповільнюватись [20]. З іншого боку, швидкість хемосорбції з ростом температури зростає, тому наведені експериментальні результати можуть вказувати на суттєвий внесок термічно активованої адсорбції [19] в загальний тепловий ефект. Однак не можна виключати вплив й інших факторів. По-перше, великий дипольний момент молекули води та електростатичне притягання між протоном чи атомом металу та аніоном Оксигену можуть сприяти впорядкуванню молекул води відносно пласкої поверхні міді та її оксидів, а також впливати на упорядкування сусідніх молекул води. Оскільки при цьому зменшується ентропія системи, то це приводить до додаткового виділення теплової енергії системою (як при кристалізації). При цьому помірне зростання температури пришвидшує дифузії молекул вздовж поверхні та може в більшій мірі сприяти процесу їхнього упорядкування, ніж заважати йому через зростання теплових флюктуацій. По-друге, при адсорбції води на поверхні міді з нерівностями атомового масштабу (наприклад, у вигляді атомарних «сходинок») може відбуватися дисоціація молекул адсорбату, в той час, як на атомно-гладких поверхнях $\text{Cu}(111)$ і $\text{Cu}(100)$ адсорбція води має недисоціаційний характер [15]. Оскільки ми маємо справу з полікристалічним мідним зразком, то ймовірність дисоціаційної адсорбції, яка також пришви-

дшується зі зростанням температури, є значною.

4. ВИСНОВКИ

Одержані в роботі залежності температури мідного зразка від часу в процесі його нагрівання інтенсивним світловим потоком та його охолодження після вимкнення джерела світла свідчать, що за різних тисків та складів газового середовища, а саме, атмосферного повітря за нормальних умов та вакууму у 2–6 Па, процеси адсорбції–десорбції протікають по-різному як за рахунок зміни зовнішніх умов, так і завдяки зміні стану самої полікристалічної поверхні мідного зразка та шарів адсорбату на ній внаслідок тривалих прогрівів на повітрі та у вакуумі. Останнє призводить до зростання температури процесів адсорбції–десорбції молекул води з поверхні досліджуваного зразка в серії послідовних експериментів.

Результати експерименту та оцінка за кінетичними кривими теплових ефектів сорбційних процесів свідчать про полімолекулярний характер фізичної адсорбції води на досліджуваному зразку з полікристалічної міді. Послідовні нагрівання у неперервно підтримуваному форвакуумі уможливають за 3–5 прогрівів рефлекторною лампою потужністю 60 Вт, яка (з урахуванням втрат) добре імітує тепловий вплив неконцентрованого сонячного випромінювання за найліпших природних умов, звільнити поверхню мідного зразка від адсорбованих молекул води. При цьому максимальна температура зразка за перших прогрівів (за фіксованого загального часу одного експерименту біля 12 годин) обмежується інтенсивним витрачанням теплової енергії, одержуваної від джерела світла та накопиченої зразком, на процеси десорбції води, які чергуються з етапами чергового накопичення системою енергії. Спостерігається певна інертність таких процесів, обумовлена як масивністю зразка, так і конструкційними особливостями його оригінального кріплення у вакуумній камері, які зменшують радіаційні втрати та забезпечують певний рівень термостатування, для чого використовується тонкостінний сталевий стакан, який згори накривається мідним зразком та грає роль, подібну ролі порожнини за класичним моделю абсолютного чорного тіла. Фіксування шляхом герметизації камери стану зразка та складу залишкової атмосфери за того чи іншого прогріву надає можливість фіксувати максимальну температуру нагрівання зразка в межах від 85°C (на атмосфері) до $\cong 190^\circ\text{C}$.

Після вимкнення джерела світла на ділянках більшості кінетичних кривих, які відповідають експоненційному охолодженню зразка за умови неповного видалення молекул води із залишкової атмосфери, спостерігаються адсорбційні піки зі стрибком те-

температури $\Delta T = 7\text{--}21,5^\circ\text{C}$. Ширини цих піків варіюються від 11 до 68 хв; етап самого нагріву триває 5–23 хвилин. При чому, чим більше величина ΔT , тим більш тривалим є ефект нагрівання зразка за рахунок адсорбції води, що можна використовувати в колекторах сонячного тепла для їх додаткового нагрівання до температур біля 100°C . Теплова потужність внутрішнього джерела енергії (адсорбції) виявляється у рази вищою за первинний потік енергії від зовнішнього нагрівача.

Оцінки швидкості нагріву зразка (за рахунок адсорбції молекул H_2O) свідчать, що вона зростає при збільшенні середньої температури процесу, що не характерно для звичайної фізичної адсорбції. Отже, на ряду з останньою на поверхні полікристалічного мідного зразка протікають також інші екзотермічні процеси, наприклад, хемосорбція, упорядкування молекул адсорбату та дисоціаційна адсорбція, внесок яких є доволі значним.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ж. Жермен, *Гетерогенный катализ* (Москва: Изд-во ИЛ: 1961) (пер. с франц.).
2. *Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа* (ред. М. Грегцель) (Москва: Мир: 1986) (пер. с англ.).
3. A. Lamb, W. Brey, and F. Fraser, *Ind. Eng. Chem.*, **12**: 213 (1920).
4. Б. Н. Долгов, *Катализ в органической химии* (Ленинград: ГНТИХЛ: 1959).
5. J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, and K. S. Kim, *Progress in Materials Science*, **57**, No. 4: 724 (2012).
6. Hu. Yang, *Research Bulletin*, **41**: 1310 (2006).
7. L. Huang, *Solid State Sciences*, **11**: 129 (2009).
8. К. Чопра, С. Дас, *Тонкоплёночные солнечные элементы* (Москва: Мир: 1986) (пер. с англ.).
9. L. C. Bourne, P. Y. Yu, A. Zetti, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **40**, No. 16: 10973 (1989).
10. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарёва, А. С. Москвин, А. А. Самохвалов, *ЖЭТФ*, **108**: 1821 (1995).
11. S. Ruhle, M. Shalom, and A. Zaban, *Chem. Phys. Chem.*, **11**: 2290 (2010).
12. Y. Li, X. Y. Yang, Y. Feng, Z. Y. Yuan, and B. L. Su, *Cristal Rev. in Solid State and Materials Sciences*, **37**, No. 1: 1 (2012).
13. Y. K. Jeong and G. M. Choi, *J. Phys. and Chem. Solids*, **57**: 81 (1996).
14. Дж. Андерсон, *Структура металлических катализаторов* (Москва: Мир: 1978) (пер. с англ.).
15. А. М. Кузнецов, *Соросовский образовательный журнал*, **6**, No. 5: 45 (2000).
16. X. Deng, T. Herranz, Ch. Weis, H. Bluhm, and M. Salmeron, *J. Phys. Chem. C*, **112**, Iss. 26: 9668 (2008).
17. J. Hu, D. Li, J. G. Lu, and R. Wu, *J. Phys. Chem. C*, **114**, Iss. 40: 17120 (2010).

18. О. А. Есин, П. В. Гельд, *Физическая химия пирометаллургических процессов* (Свердловск: Гос. научно-техн. изд-во литер. по чёрной и цветной металлургии: 1962).
19. Ф. Ф. Волькенштейн, *Электронная теория катализа на полупроводниках* (Москва: Гос. изд-во физ.-мат. лит.: 1960).
20. Я. де Бур, *Динамический характер адсорбции* (Москва: Изд-во ИЛ: 1962) (пер. с англ.).

REFERENCES

1. G.-E. Germain, *Heterogenny Kataliz* [Heterogeneous Catalysis] (Moscow: Izd. IL: 1961) (Russian translation).
2. *Energeticheskie Resursy Skvoz' Prizmu Fotokhimii i Kataliza* [Energy Resources through Photochemistry and Catalysis] (Ed. M. Gratzel) (Moscow: Mir: 1986) (Russian translation).
3. A. Lamb, W. Brey, and F. Fraser, *Ind. Eng. Chem.*, **12**: 213 (1920).
4. B. N. Dolgov, *Kataliz v Organicheskoy Khimii* (Leningrad: GNTIKhL: 1959) (in Russian).
5. J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, and K. S. Kim, *Progress in Materials Science*, **57**, No. 4: 724 (2012).
6. Hu. Yang, *Research Bulletin*, **41**: 1310 (2006).
7. L. Huang, *Solid State Sciences*, **11**: 129 (2009).
8. K. L. Chopra and S. R. Das, *Tonkoplechnye Solnechnye Elementy* [Thin Film Solar Cells] (Moscow: Mir: 1986) (Russian translation).
9. L. C. Bourne, P. Y. Yu, A. Zetti, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **40**, No. 16: 10973 (1989).
10. Yu. P. Sukhorukov, N. N. Loshkaryova, A. S. Moskvina, and A. A. Samokhvalov, *ZhETF*, **108**: 1821 (1995) (in Russian).
11. S. Ruhle, M. Shalom, and A. Zaban, *Chem. Phys. Chem.*, **11**: 2290 (2010).
12. Y. Li, X. Y. Yang, Y. Feng, Z. Y. Yuan, and B. L. Su, *Cristal Rev. in Solid State and Materials Sciences*, **37**, No. 1: 1 (2012).
13. Y. K. Jeong and G. M. Choi, *J. Phys. and Chem. Solids*, **57**: 81 (1996).
14. J. R. Anderson, *Struktura Metallicheskih Katalizatorov* [Structure of Metallic Catalysts] (Moscow: Mir: 1978) (Russian translation).
15. A. M. Kuznetsov, *Sorosovskiy Obrazovatelnyy Zhurnal*, **6**, No. 5: 45 (2000) (in Russian).
16. X. Deng, T. Herranz, Ch. Weis, H. Bluhm, and M. Salmeron, *J. Phys. Chem. C*, **112**, Iss. 26: 9668 (2008).
17. J. Hu, D. Li, J. G. Lu, and R. Wu, *J. Phys. Chem. C*, **114**, Iss. 40: 17120 (2010).
18. О. А. Есин and П. В. Гел'д, *Физическая Химия Пиromеталлургических Процесов* (Sverdlovsk: Gos. Nauchno-Tekhn. Izd. Liter. po Chernoy i Tsvetnoy Metallurgii: 1962) (in Russian).
19. F. F. Volkenshtein, *Elektronnaya Teoriya Kataliza na Poluprovodnikakh* [The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors] (Moscow: Gos. Izd-vo Fiz.-Mat. Lit.: 1960) (in Russian).
20. J. H. De Boer, *Dinamicheskiy Kharakter Adsorbtsii* [The Dynamical Character of Adsorption] (Moscow: Izd. IL: 1962) (Russian translation).

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Adsorption–desorption kinetics of water molecules on the surface of copper under contactless heating by light source: *1*—in the air; *2* and *3*—sequential pre-vacuum measurements during an oil pumping process, *4*—after complete desorption of H₂O molecules and their removal from the vacuum chamber.

² **Fig. 2.** Adsorption–desorption kinetics of water molecules on the surface of copper under contactless heating by light source in pre-vacuum during an oil-free pumping process: pre-heating stage (*1*); heating at conditions of partial (*2–4*) and complete (*5*) desorption of H₂O molecules.