

УДК 66.081

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ФТОРИСТОГО ЛИТИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

© 2024 г. В. Я. Агроскин^{1*}, Б. Г. Бравый¹, В. И. Гурьев¹,
С. А. Каштанов¹, Ю. А. Чернышев¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: agroskin@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2024;
после доработки 15.03.2024;
принята в печать 20.03.2024

Экспериментально исследовано изменение поверхностной проводимости фтористого лития (LiF) при адсорбции фтористого водорода (HF). Показано, что удельная поверхностная проводимость LiF в процессе изменения давления HF в диапазоне 0–200 Торр возрастает примерно в 10^4 раз. Предложена модель для описания полученных экспериментальных результатов.

Ключевые слова: фтористый водород, фтористый литий, адсорбция, поверхностная проводимость.

DOI: 10.31857/S0207401X24120061

1. ВВЕДЕНИЕ

Важная задача, которую часто приходится решать, в химических процессах с участием молекулярного фтора, заключается в удалении примесей. Одной из нежелательных примесей является фтористый водород (HF). Это вызвано тем, что даже незначительное присутствие HF в силу его высокой активности может существенно влиять на ход химических процессов, приводя к нежелательным результатам. Кроме того, фтористый водород часто присутствует в качестве сопутствующих выбросов на целом ряде химических производств. В этой связи удаление HF становится как технологической, так и экологической проблемой.

Среди методов, которые применяются для улавливания HF, основным является адсорбция на гранулированных высокопористых сорбентах. В качестве материала сорбентов используются фториды щелочных металлов – фторид лития (LiF) и фторид натрия (NaF) [1–3]. При этом образуются комплексы $\text{LiF} \cdot n\text{HF}$ и $\text{NaF} \cdot n\text{HF}$, где $n = 1–4$. Если комплексы $\text{NaF} \cdot n\text{HF}$ довольно прочные и для их разрушения требуется повышенная температура, то комплекс $\text{LiF} \cdot n\text{HF}$ можно разрушить простым вакуумированием с помощью форвакуумного насоса, так как при комнатной

температуре давление паров HF над $\text{LiF} \cdot n\text{HF}$ составляет около 2 Торр [4]. Для процесса адсорбции фтористого водорода на гранулированных фторидах лития и натрия важное значение приобретает способ приготовления гранул, а также пористость материала. Это вызывает сложности при описании адсорбции в такой системе. С целью изучения процесса в более наглядном виде в настоящей работе исследуется адсорбция HF на полированных стеклах из LiF. В качестве метода исследования был использован метод измерения поверхностной проводимости при разных давлениях HF.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и в работах [5, 6], экспериментальная установка, на которой проводились измерения поверхностной электропроводимости, состояла из кюветы, системы приготовления и напуска фтористого водорода, системы регистрации. Кювета представляла собой цилиндр из тефлона с внутренним диаметром 2.0 см и длиной 10.0 см, который по концам герметично уплотнялся фланцами из нержавеющей стали. Внутри кюветы помещался образец из LiF, изготовленный в виде параллелепипеда сечением 4.6×4.8 мм и длиной 34 мм. Концы образца длиной 7 мм имели форму цилиндров. На концах крепились кольцевые медные

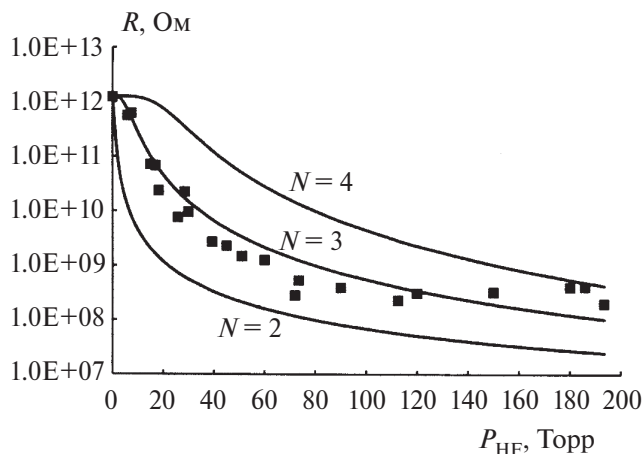


Рис. 1. Экспериментальная зависимость удельного поверхностного сопротивления LiF от давления HF — точки; сплошные кривые — результаты расчета для трех значений чисел сольватации N .

электроды. Расстояние между электродами составляло 20 мм. В исходном состоянии боковые грани образца были отполированы. В ходе экспериментов измерялось поверхностное сопротивление. Система регистрации позволяла измерять сопротивление в диапазоне $1\text{--}10^{13}$ Ом. Кроме измерения сопротивления проводили контроль давления HF (P_{HF}) в реакторе.

Фтористый водород получали из фтора и водорода с последующей очисткой его перемораживанием с использованием жидкого азота. Эксперименты проводили при температуре 294 К с разными, но идентичными по размерам образцами LiF. Так как площадь поверхности образца существенно уступала внутренним поверхностям кюветы и подводящих трубопроводов, то для устранения влияния адсорбции HF на этих поверхностях все измерения проводили в статических условиях, т.е. после установления в системе постоянного давления. Обычно давление устанавливалось за несколько минут после напуска HF. Измерения были проведены при давлениях фтористого водорода в диапазоне 0–200 Торр.

На рис. 1 точками представлена экспериментальная зависимость удельного поверхностного сопротивления от давления HF в кювете. В ходе проведения экспериментов по измерению поверхностного сопротивления было отмечено, что воздействие фтористого водорода на полированную поверхность фторида лития вызывает ее помутнение. С целью исследования этого явления нами была создана установка, схема которой представлена на рис. 2. Излучение полупроводнико-

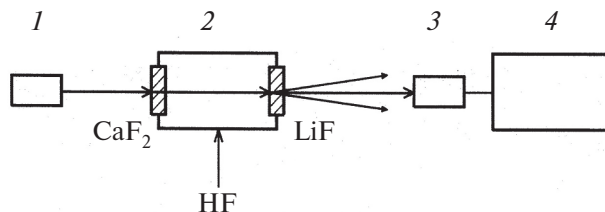


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования помутнения поверхности LiF под действием HF: 1 — лазер, 2 — оптическая кювета, 3 — фотоэлемент, 4 — милливольтметр.

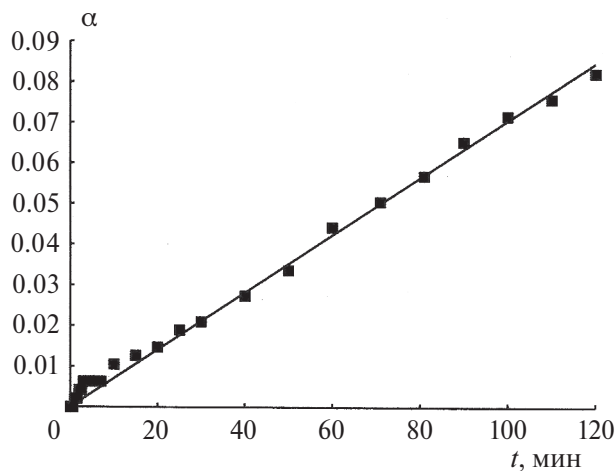


Рис. 3. Зависимость изменения относительной интенсивности излучения, прошедшего через оптическую кювету, $\alpha = (I_0 - I)/I_0$, от времени при $P_{\text{HF}} = 48$ Торр.

вого лазера с длиной волны 660 нм пропускали через оптическую кювету. Входное окно кюветы было изготовлено из CaF_2 , а выходное окно — из LiF. Окно из CaF_2 не претерпевало изменений во всем диапазоне изменения P_{HF} . Была проведена серия экспериментов, в которых в оптическую кювету напускали фтористый водород до постоянного давления и в течение 2–3 ч при помощи фотоэлемента регистрировали интенсивность прошедшего через кювету излучения. В каждом последующем эксперименте серии давление в кювете было больше предыдущего.

На рис. 3 в качестве примера представлена зависимость изменения относительной интенсивности $\alpha = (I_0 - I)/I_0$ во времени при $P_{\text{HF}} = 48$ Торр. Здесь I_0 и I — начальная и текущая интенсивности излучения соответственно. Видно, что эта зависимость с хорошей точностью описывается линейной функцией. Аналогичные зависимости были получены и при других давлениях фтористого водорода. При этом тангенс угла наклона $k = d\alpha/dt$ зависит от давления HF.

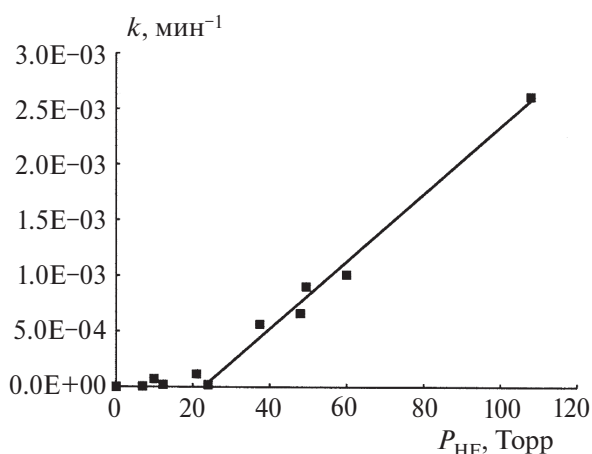


Рис. 4 Зависимость изменения тангенса угла наклона k от давления фтористого водорода P_{HF} .

На рис. 4 представлен график зависимости k от P_{HF} . Видно, что зависимость имеет пороговый характер при давлении $P_{HF} \approx 24$ Торр.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [7] изменение поверхностной проводимости при адсорбции воды на поверхности щелочно-галогидных кристаллов авторы объясняли сольватацией (гидратацией) поверхностных ионов. При этом было сделано предположение, что ион теряет связь с решеткой и может относительно свободно перемещаться по поверхности только при условии, что на то место, где он расположен, адсорбируется не менее определенного количества N молекул воды. Для объяснения полученных результатов мы использовали такой же подход. То есть мы предположили, что увеличение поверхностной проводимости фторида лития в присутствии фтористого водорода обусловлено увеличением поверхностных носителей заряда вследствие полимолекулярной адсорбции HF. При этом дополнительный носитель заряда появляется только в тех точках поверхности, на которых адсорбируется не менее определенного количества N молекул HF. В отличие от работы [7], в которой молекулы распределялись по местам адсорбции вероятностным способом, мы для описания экспериментальных результатов используем теорию полимолекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ); см., например, [8]. Согласно теории БЭТ доля мест адсорбции, на которых адсорбированные молекулы отсутствуют, равна $\theta_0 = (1 - h) / [1 - h(1 - C)]$, а доля мест, на которых адсорбировано по $i > 0$ молекул, выражается

следующей зависимостью: $\theta_i = Ch^i\theta_0$. В этих формулах параметр h — отношение давления фтористого водорода к давлению, при котором происходит его конденсация; C — постоянная в теории БЭТ. В соответствии с вышесказанным для описания полученных экспериментальных результатов поверхностной проводимости была использована следующая зависимость [9]:

$$R = \left[\lambda a_m \left(1 - \sum_{i=0}^{i=N-1} \theta_i \right) + 1/R_0 \right]^{-1},$$

где λ — эквивалентная электропроводность (подвижность) сольватированных ионов; a_m — концентрация центров адсорбции; N — минимальное количество адсорбированных молекул HF, проходящее на один центр адсорбции, при котором ион теряет связь с решеткой; R_0 — удельное поверхностное сопротивление LiF при нулевом давлении HF. Для расчетов по формуле (1) необходимо знание входящих в нее параметров. Величина подвижности в соответствии с данными, приведенными в работе [10], принята равной $\lambda = 100$ см²/Ом·моль. Поверхностную концентрацию центров адсорбции a_m , как и в работе [7], считали равной концентрации катионов на поверхности LiF: $a_m = 2.56 \cdot 10^{-9}$ моль/см². Давление насыщенных паров фтористого водорода при температуре 294 К, в соответствии с данными из работы [10], составляет 800 Торр.

Значение константы C в теории БЭТ определяется соотношением энергий взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат и может изменяться в довольно широких пределах от нескольких единиц до нескольких сотен. Чем больше C , тем больше энергия адсорбции и тем при меньших давлениях адсорбата образуется монослой адсорбированных молекул. Как показали проведенные по формуле (1) расчеты, результаты не сильно зависят от значения константы C . Наилучшее совпадение расчетов с экспериментальными результатами происходит при $C = 6$.

Расчеты были выполнены для трех значений N , равных 2, 3 и 4. Результаты расчетов представлены на рис. 1. Видно, что наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей R от давления фтористого водорода P_{HF} имеет место при $N = 3$. То есть для создания одного иона проводимости необходимо, чтобы на место его расположения адсорбировалось не менее трех молекул HF.

Авторами работы [7] было высказано предположение, что при повышении давления паров воды на участках поверхности щелочногалоидных кристаллов, на которых имеются неоднородности, вначале происходит сольватация катионов, а затем, при достижении некоторого критического давления, — сольватация как катионов, так и анионов. При этом на этих участках поверхности процесс растворения кристалла в адсорбированном слое ускоряется. Возможно, в нашем случае происходят аналогичные процессы. В пользу данного предположения свидетельствует наличие порогового характера помутнения полированной поверхности фторида лития с ростом давления фтористого водорода (см. рис.4).

Экспериментальные данные по измерению удельного поверхностного сопротивления LiF (рис. 1) показывают, что в диапазоне давления 0–100 Торр они вполне удовлетворительно описываются теорией БЭТ при следующих значениях параметров: $C=6$ и $N=3$. При дальнейшем увеличении давления (>100 Торр) было обнаружено, что удельное поверхностное сопротивление перестает уменьшаться, что противоречит теории БЭТ. Обнаруженное несоответствие требует дополнительных исследований. Возможно, это является следствием образования гидрофторида лития $\text{LiF} \cdot \text{HF}$, что может привести к уменьшению концентрации носителей заряда и, как следствие, сказаться на форме зависимости удельного поверхностного сопротивления от давления фтористого водорода.

С точки зрения практического значения, полученные в настоящей работе результаты могут быть полезны при оценке адсорбционных характеристик HF на пористых сорбентах на основе фторида лития.

ВЫВОДЫ

1. Для исследования процесса адсорбции фтористого водорода на поверхности фторида лития предложен и реализован метод измерения поверхностной электропроводности.

2. Экспериментально показано, что в процессе изменения давления HF от 0 до 200 Торр удельное поверхностное сопротивление изменяется почти на четыре порядка.

3. На основе теории полимолекулярной теории адсорбции БЭТ предложена модель для объяснения изменения поверхностного сопротивления фторида лития с ростом давления фтористого водорода. Модель удовлетворительно описывает экспериментальные результаты в диапазоне давлений 0–100 Торр.

4. Экспериментально показано, что в процессе адсорбции фтористого водорода на полированной поверхности фторида лития происходит помутнение, которое происходит при давлениях фтористого водорода >24 Торр, т.е. имеет пороговый характер.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института на выполнение госзадания (тема № 124013000686–3). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кобзарь Н.Ю., Макасеев А.Ю., Хохлов В.А. // Изв. Томского политех. унта. 2006. Т. 309. № 6. С. 68.
2. Билялов Р.М., Кобзарь Н.Ю., Макасеев А.Ю., Хохлов В.А. // Изв. Томского политех. унта. 2006. Т. 309. № 6. С. 70.
3. Afzal S., Rahimi A., Ehsani M.R., Tavakoli H. // J. Indust. Engin. Chem. 2010. V. 16. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.004>
4. Рузматова Г.К. Дис. ... канд. хим. наук. Душанбе: Таджикский технический университет, 2018.
5. Агроскин В.Я., Бравый Б.Г., Васильев Г.К. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 1. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22070020>
6. Агроскин В.Я., Бравый Б.Г., Васильев Г.К. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 18. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23120026>
7. Luna M., Rieutord F., Melman N.A. et al. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 6793.
8. Карнаухов А.П. Адсорбция и текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука СО РАН, 1999.
9. Сваровская Н.А., Колесников И.М., Винокуров В.А. Электрохимия растворов электролитов. Ч. I. Электропроводность: Уч. пособие. М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2017.
10. Неводные растворители / Под ред. Ваддингтона Т. М.: Химия, 1971.

INVESTIGATION OF CHANGES IN THE SURFACE CONDUCTIVITY OF LITHIUM FLUORIDE DURING HYDROGEN FLUORIDE ADSORPTION

V. Ya. Agroskin^{1*}, B. G. Bravy¹, V. I. Guriev¹, S. A. Kashtanov¹, Yu. A. Chernyshev¹

¹*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

**E-mail: agroskin@mail.ru*

The change in the surface conductivity of lithium fluoride (LiF) during the adsorption of hydrogen fluoride (HF) has been experimentally investigated. It is shown that the specific surface conductivity of lithium fluoride increases approximately 104 times during the HF pressure change in the range of 0–200 Torr. A model is proposed to describe the experimental results obtained.

Keywords: hydrogen fluoride, lithium fluoride, adsorption, surface conductivity.

REFERENCES

1. Kobzar N.Y., Makaseev A.Y., Khokhlov V.A. // *Proceedings of Tomsk Polytechnic University*, **309**, No. 6. 68 (2006).
2. Bilyalov R.M., Kobzar N.Y., Makaseev A.Y., Khokhlov V.A. // *Proceedings of Tomsk Polytechnic University*, **309**, No. 6. 70 (2006).
3. Sahar Afzal, Amir Rahimi, Mohammad Reza Ehsani, Hossein Tavakoli // *J. Industr. and Engin. Chem.* No. 16, 147 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.004>
4. Ruzmatova G.K. // *Dis. ... Cand. of Chem. Sciences*, Dushanbe: Tajik Technical University. (2018).
5. Agroskin V.Ya., Bravy B.G., Vasiliev G.K. et al. // *Russian Journal of Physical Chemistry B*, **16**, No. 4, 596 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040029>
6. Agroskin V.Ya., Bravy B.G., Vasiliev G.K. et al. // *Russian Journal of Physical Chemistry B*, **17**, No. 6, 1265 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060131>
7. Luna M., Rieutord F., Melman N.A. et al. // *J. Phys. Chem. A*. **102**, 6793 (1998).
8. Karnaukhov A.P. // *Adsorption and texture of dispersed and porous Materials*. Novosibirsk, Nauka, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. (1999).
9. Swarovskaya N.A., Kolesnikov I.M., Vinokurov V.A. *Electrochemistry solutions of electrolytes. Part I. Electrical Conductivity: Educational manual*. Moscow: Publishing Center of the Russian State University of Oil and Gas (NRU) named after I.M. Gubkin, 2017.
10. *Non-aqueous solvent systems* / Ed. T. Waddington. London, New York: Academic press, 1965.