

11

## Поверхностно-ионизационные свойства оксидной бронзы щелочного металла

© Д.В. Капустин, А.А. Буш, К.О. Нагорнов, В.И. Капустин

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)  
E-mail: kapustin@mirea.ru

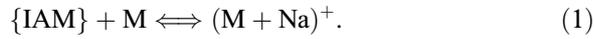
Поступило в Редакцию 14 октября 2011 г.

Исследована ионизация тринитротолуола на поверхности поликристалла и монокристалла оксидной натрий-ванадиевой бронзы в условиях воздуха атмосферного давления.

Селективное детектирование и идентификация органических соединений на основе азота, в частности нитросоединений, является важной научной задачей в области физической и аналитической химии, биофизики, а также важной практической задачей при решении досмотровых задач при поиске взрывчатых веществ. Традиционно для указанных целей применяются методы масс-спектрометрии, газовой и жидкостной хроматографии [1–3]. Ранее в литературе было показано [4,5], что в интервале температур 400–600°C в условиях воздуха атмосферного давления на поверхности оксидной бронзы щелочного металла происходит ионизация нитросоединений, причем данное физическое явление может быть использовано для создания приборов нового типа — поверхностно-ионизационных газоанализаторов взрывчатых веществ (ВВ), которые относятся к классу органических нитросоединений. Однако эффективность поверхностной ионизации типичного представителя ВВ — тринитротолуола (ТНТ) — не превышала 0.5 C/mol при температуре 600°C.

Данная работа посвящена исследованию влияния структуры оксидной бронзы и эффектов физико-химического взаимодействия оксидной бронзы с материалами ее крепления в приборах на эффективность ионизации ТНТ на поверхности оксидной бронзы щелочного металла состава  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ .

На поверхности оксидной бронзы щелочного металла имеются слабо связанные ионы щелочного металла  $\{IAM\}$ , обладающие повышенной подвижностью по междоузлиям кристаллической решетки оксидной бронзы и способные инициировать протекание поверхностных реакций с захватом иона щелочного металла нитрогруппой, входящей в состав нитросоединений  $M$ , по реакции [4,5]



В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций [6] плотность потока ионов с поверхности оксидной бронзы при ионизации нелинейной многоатомной органической молекулы составит

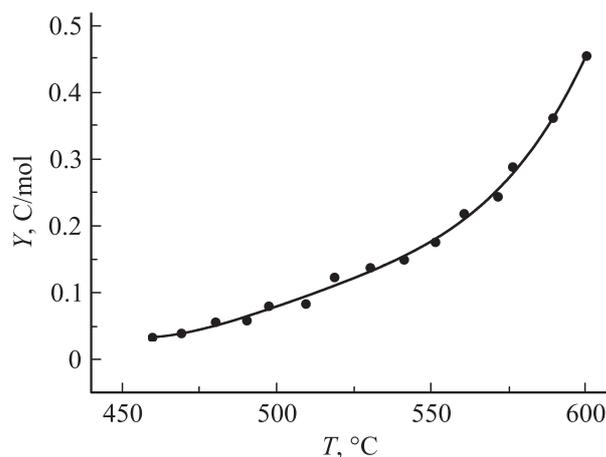
$$\frac{I}{eS} = \frac{P_M}{kT_0} C_S \frac{\sigma}{\sigma^*} \frac{h^5}{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (2\pi M)^{3/2} (kT)^{5/2}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $M$  — масса органической молекулы;  $A, B, C$  — моменты инерции молекулы,  $\sigma$  и  $\sigma^*$  — соответственно числа симметрии молекулы в газовой фазе и активированного комплекса, образованного органической молекулой и ионом щелочного металла на поверхности оксидной бронзы;  $P_M$  — парциальное давление органических молекул в газовой фазе;  $T_0$  — температура воздуха;  $C_S$  — концентрация активных центров ионизации на основе ионов щелочного металла на поверхности оксидной бронзы;  $T$  — температура бронзы;  $\Delta E$  — энергия активации поверхностной ионизации;  $e$  — заряд электрона;  $S$  — площадь поверхности оксидной бронзы;  $k$  — постоянная Больцмана (Boltzmann);  $h$  — постоянная Планка (Planck). Тогда величину ионного тока  $I(T)$  с поверхности оксидной бронзы можно представить в виде [4,5]:

$$I(T) = A \frac{P_M}{T^{5/2}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $A$  — константа, не зависящая от температуры. На рис. 1 приведена температурная зависимость эффективности поверхностной ионизации ТНТ на поверхности поликристалла оксидной бронзы состава  $Na_{0.33}V_2O_5$ , взятая из работы [5].

Образцы оксидной бронзы в виде таблеток диаметром 7 mm и толщиной 1.5 mm в работах [4,5] получали методом твердофазного синтеза и последующего спекания при температуре 650°C на воздухе.



**Рис. 1.** Температурная зависимость эффективности поверхностной ионизации тринитротолуола по работе [5].

Затем таблетки паяли в корпус из молибденового сплава припоем на основе серебра марки ПСр40 при температуре 630°C. В процессе активирования бронзы и измерений ее свойств температура узла, содержащего таблетку из оксидной бронзы в корпусе из молибденового сплава, достигала 600°C. При такой температуре существенным фактором, способным влиять на фазовый состав бронзы и соответственно на ее свойства, было взаимодействие оксида молибдена, образующегося при окислении материала корпуса на воздухе, и серебра, входящего в состав припоя, с исходной оксидной бронзой. Результатом могло быть образование фаз переменного состава типа  $\text{Na}_{0.33}(\text{V}_2\text{O}_5\text{MoO}_3)$  и  $\text{Na}_{0.33-y}\text{Ag}_y\text{V}_2\text{O}_5$ . Оба указанных процесса способны приводить к снижению подвижности ионов натрия в кристаллической решетке бронзы, т. е. к снижению эффективности поверхностной ионизации молекул ТНТ.

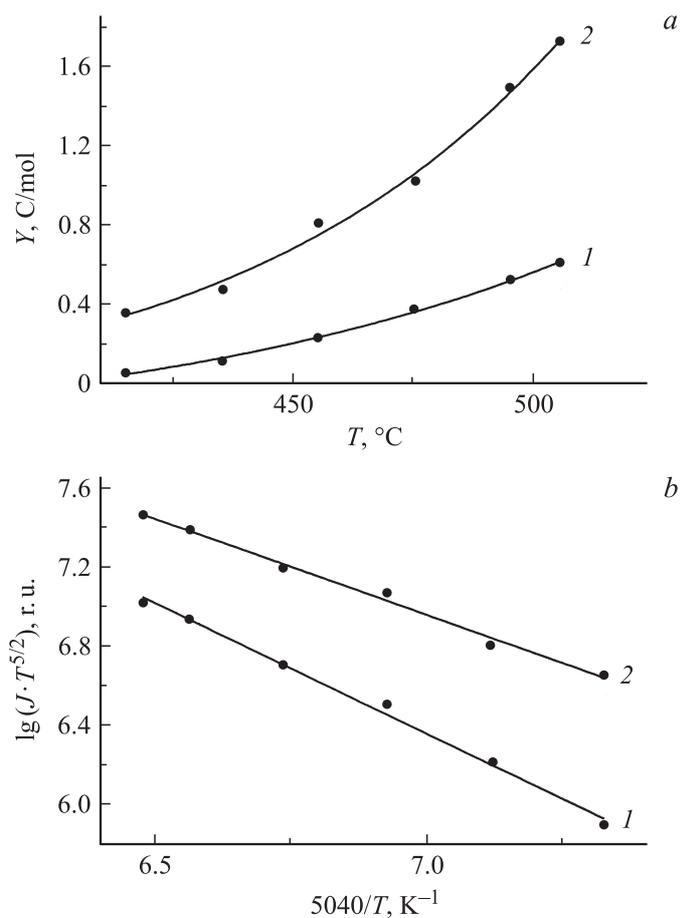
Нами были исследованы поверхностно-ионизационные свойства образцов поликристалла и монокристалла [7] оксидной бронзы состава  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . Поликристалл бронзы получен методом прессования и последующего спекания исходного порошка бронзы на воздухе при температуре 650°C. Монокристалл бронзы получен выращиванием из расплава по методу Бриджмена (Bridgman).

Таблетку для измерений вырезали алмазным диском, при этом поверхность таблетки соответствовала кристаллографической плоскости (020). В корпус из молибденового сплава предварительно паяли чашечку из никелевой фольги толщиной 0.1 mm с внутренним диаметром 7 mm. Таблетки из бронзы закрепляли в чашечке диффузионной пайкой с использованием никелевой пасты, причем на поверхность таблеток методом магнетронного напыления предварительно наносили слой никеля толщиной 3  $\mu\text{m}$ .

Полученный монокристалл бронзы имел блочную структуру с некоторым количеством пор, что обусловлено высокой вязкостью расплава бронзы, затрудняющей выход пузырьков воздуха при кристаллизации бронзы. Однако поверхность всех блоков соответствовала кристаллографической плоскости (020).

Масс-спектрометрические исследования состава ионного тока при ионизации ТНТ на поверхности бронзы состава  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ , проведенные по методике, описанной в работе [8], показали, что при оптимальной температуре термоэмиттера основными типами ионов, образующимися на поверхности, являются молекулы ТНТ, захватившие ион натрия  $\text{Na}^+$ .

При исследовании поверхностной ионизации тринитротолуола его спиртовой раствор наносили на платиновую спираль, спираль вводили во входной канал прибора, нагревали подачей импульса электрического тока величиной 1 А и регистрировали зависимость тока коллектора от времени. По величине площади под кривой импульса тока коллектора находили величину заряда  $Q$ , прошедшего в цепи коллектора. Эффективность поверхностной ионизации  $Y$  — количество заряда, прошедшего в цепи коллектора, при введении в прибор одного моля вещества, — выраженную в  $\text{C/mol}$ , поределяли по соотношению  $Y = Q M / m$ , где  $m$  — масса введенной дозы ТНТ, равная в нашем случае  $4 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ ,  $M = 227$  — молекулярная масса ТНТ. Величину энергии активации поверхностной ионизации находили путем обработки экспериментальных данных по типу „прямых Ричардсона“ (Richardson), строя их в координатах  $\lg(Y T^{5/2}) - 5040/T$  в соответствии с уравнениями (2) и (3). Величина тангенса угла наклона прямых участков на данной зависимости численно равна значению энергии активации поверхностной ионизации, выраженной в eV. На рис. 2 приведены температурные зависимости эффективности ионизации (а) и „прямые Ричардсона“ (b) для ионизации тринитротолуола на поверхности поликристалла (1)



**Рис. 2.** Температурная зависимость эффективности ионизации тринитротолуола (а) и „прямая Ричардсона“ для ионизации тринитротолуола (б) поверхности поликристалла (1) и монокристалла (2) оксидной бронзы.

и монокристалла (2) оксидной бронзы. Данные зависимости были получены после кратковременного прогрева (активирования) бронзы до температуры 505°C и оставались стабильными при последующих многократных прогревах образцов бронзы.

Результаты исследований показали, что устранение физико-химического взаимодействия оксидной бронзы с оксидом молибдена и серебром приводит к повышению эффективности поверхностной ионизации ТНТ при температуре 500°C с 0.07 до 0.7 С/mol, т.е. в 10 раз. При этом величина энергии активации поверхностной ионизации ТНТ несколько возрастает — с 1.16 до 1.32 eV. Тип структуры оксидной бронзы (поликристалл или монокристалл) также оказывает существенное влияние на поверхностно-ионизационные свойства оксидной бронзы щелочного металла состава  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . Переход от поликристалла к материалу в монокристаллическом состоянии повышает эффективность поверхностной ионизации ТНТ до 1.8 С/mol, т.е. еще в 2.5 раза по сравнению с поликристаллом. При этом значение энергии активации ионизации ТНТ на поверхности оксидной бронзы уменьшается до 0.97 eV.

## Список литературы

- [1] *Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003. 683 с.
- [2] *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
- [3] *Проблемы аналитической химии.* Внелабораторный химический анализ. / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Наука, 2010. Т. 13.
- [4] *Капустин В.И., Петров В.С., Черноусов А.А.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 17. С. 19.
- [5] *Капустин В.И., Быков Д.В., Петров В.С.* и др. // Материалы XIV науч.-техн. конференции „Вакуумная наука и техника“. Сочи, 8–15 октября 2007. С. 202.
- [6] *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. литературы, 1948. 191 с. (*Glasstone S., Laidler K.J. & Eyring H.* The theory of rate processes: the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena. NY: McGraw-Hill, 1941. 611 p).
- [7] *Патент РФ № 2265835.* Оpubл. 10.12.205.
- [8] *Капустин В.И., Нагорнов К.О., Харыбин О.Н., Николаев Е.Н.* // ЖХФ. 2011. Т. 30. № 7. С. 81–93.