

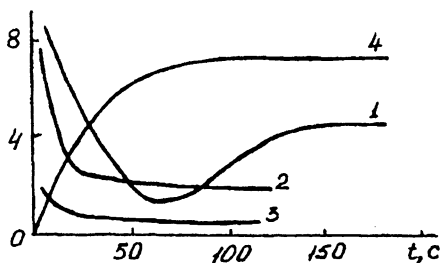
МЕТОД РЕГИСТРАЦИИ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© В.Ф.Харламов, В.Н.Лисецкий

При протекании гетерогенной химической реакции на поверхности помещенного в газ твердого тела со стороны газа на твердую поверхность действует дополнительная сила — динамический эффект этой реакции (ДЭР). ДЭР обусловлен переносом потока импульса в результате диффузии в газе реагирующих веществ и продуктов реакции; его величина пропорциональна скорости гетерогенной химической реакции [1]. ДЭР измерен в случае реакций рекомбинации атомов водорода или кислорода на поверхности твердых тел [2,3]. Динамический эффект возникает также при протекании химической реакции на поверхности твердого катализатора, помещенного в жидкость. Для изучения кинетики гетерогенной химической реакции (на примере рекомбинации атомов водорода на поверхности твердых тел) нами применен метод регистрации кинетики динамического эффекта этой реакции.

Экспериментальная установка описана в работах [2,3]. Водород очищали от примесей диффузией через нагретый электрическим током палладий и при давлении 100 Па непрерывно прокачивали через вакуумную камеру с образцом. Атомы H получали с помощью высокочастотного электрического разряда в газе. Величину ДЭР измеряли с помощью кварцевой спирали чувствительностью $8 \cdot 10^{-8}$ Н, к которой подвешивали чашечку с образцом. Метод измерений позволяет безынерционно регистрировать изменение величины ДЭР с постоянной времени $\tau \approx 1$ с [4]. Использовали мелкодисперсные кристаллы германия и порошкообразный люминофор ZnS-Mn с удельной поверхностью $\sim 1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (порошок германия получали размалыванием монокристалла нелегированного германия с удельным сопротивлением 40 Ом · см). Применяли также полученные электрическим взрывом проводников высокочастотные порошки W, Ni и AlN, имеющие средний диаметр частиц сферической формы 10 нм. Образцы предварительно тренировали атомарным водородом при температуре $T = 400$ К, что приводит к полному удалению адсорбционных загрязнений с их поверхности [4]. Кинетику ДЭР регистрировали после дли-

$F \cdot 10^6, \text{H}$



Зависимость от времени с момента включения источника атомов водорода ($n_{\text{H}} = 10^{14} \text{ см}^{-3}$) величины динамического эффекта реакции гетерогенной рекомбинации атомов на поверхности мелкодисперсных образцов: 1 — Ge, 2 — Ni, 3 — AlN, 4 — W (нетренированный атомами H). 1 — $T = 323 \text{ K}$; 2–4 — $T = 298 \text{ K}$.

тельной (3–5 мин) паузы в возбуждении образца атомарным водородом, в течение которой с поверхности происходит рекомбинационная десорбция хемосорбированных атомов.

В случае нетренированных атомарным водородом образцов после включения источника атомов H наблюдается длительный рост величины ДЭР в связи с очисткой поверхности от адсорбционных загрязнений. Кинетические кривые ДЭР $F(t)$ тренированных образцов имеют резко немонотонный вид: после начального скачкообразного возрастания наблюдается медленный спад величины F , который затем может смениться ее ростом (см. рисунок). Такую же форму имеют кинетические кривые $I(t)$ электронного возбуждения полупроводников атомарным водородом, регистрируемые по интенсивности эмиссии фотонов и электронов или по скорости генерации электронно-дырочных пар; причем участки медленного роста после прохождения через минимум на кривых $I(t)$ наблюдаются в случае больших концентраций атомов H в газовой фазе: $n_{\text{H}} \gtrsim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ [4,5].

Полученные результаты не могут быть объяснены в рамках традиционных представлений, поскольку после включения источника атомов H концентрация N хемосорбированных на поверхности твердых тел атомов возрастает медленно, с временем релаксации $\tau_a \approx 10^2 \text{ с}$ [4,5], при этом поток импульса F_a , передаваемый поверхности образца S хемосорбируемыми атомами, пренебрежимо мал:

$F_a = m_H \bar{v}_H S \cdot dN/dt = 10^{-12} \text{ Н} \ll F = 10^{-6} \text{ Н}$. Поэтому скачкообразное возрастание величин F и I после включения источника атомов обусловлено скачкообразным возрастанием скорости реакции рекомбинации атомов вследствие захвата атомов H в предсорбционное состояние (вероятно, состояние физической адсорбции) и рекомбинации предсорбированных атомов между собой (концентрация предсорбированных атомов лежит за пределами чувствительности адсорбционных измерений 10^{11} атомов $\cdot \text{см}^{-2}$). Спад на кривых $F(t)$ и $I(t)$ обусловлен блокировкой поверхности хемосорбированными атомами. Медленный рост после прохождения через минимум на кривых $F(t)$ (см. рисунок, кривая 1) и $I(t)$ [4], вероятно, вызван увеличением сечения σ захвата свободными центрами адсорбции газофазных атомов H в предсорбционное состояние с ростом степени покрытия хемосорбированными атомами θ . Эффект связан с высокой вероятностью испарения захваченного поверхностью атома H с верхних колебательных уровней адсорбционного состояния и обусловлен тем, что теплоту адсорбции при стабилизации адсорбируемого атома более эффективно отводит слой хемосорбированных атомов, чем кристаллическая решетка. Возрастание сечения адсорбции σ с ростом θ приводит к увеличению скорости реакции и, соответственно, росту величин F и I .

Таким образом, предложенный метод регистрации кинетики гетерогенных химических реакций позволяет наблюдать участие в реакции предсорбированных частиц.

Список литературы

- [1] Харламов В.Ф. // Поверхность. 1993. № 11. С. 122–126.
- [2] Васильев А.А., Лисецкий В.Н., Савельев Г.Г. // Поверхность. 1988. № 4. С. 29–31.
- [3] Харламов В.Ф., Лисецкий В.Н., Савельев Г.Г. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 5. С. 603–610.
- [4] Харламов В.Ф. Рекомбинация атомов на поверхности твердых тел и сопутствующие эффекты. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1994. 207 с.
- [5] Измайлов Ш.Л., Харламов В.Ф. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. В. 5. С. 1179–1182.
- [6] Кислюк М.У., Нартикоев Р.К., Третьяков И.И. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. В. 5. С. 1191–1198.

Орловский государственный
технический университет

Поступило в Редакцию
23 февраля 1996 г.