

02;11;12

Рекомбинация преадсорбированных атомов кислорода на поверхности твердых тел

© В.Ф. Харламов, К.М. Ануфриев

Орловский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 31 марта 1999 г.

Методом релаксационных измерений установлено, что при концентрации атомов О в газовой фазе $n = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ гетерогенная рекомбинация атомов кислорода на поверхности меди и сульфида цинка протекает по механизму рекомбинации преадсорбированных (precursor state) атомов друг с другом. Сформулирована гипотеза о существовании универсального механизма каталитического ускорения гетерогенных химических реакций.

При изучении химических процессов, протекающих на границе твердых тел и активных газов, нами применен метод релаксационных измерений, состоящий в одновременной регистрации кинетических кривых адсорбции реагирующих на поверхности веществ $N(t)$ и величины динамического эффекта реакции (ДЭР) $F(t) = P_r(t) - P = F_1 + F_2 + F_3$, где P_r — давление газа на поверхность катализатора; P — давление газа на стенки сосуда; F_1 — поток импульса, переносимый диффундирующими в газе молекулами реагирующих веществ и продуктов реакции; F_2 — сила давления, отличная от нуля при наличии надтеплового избытка кинетической энергии поступательного движения у молекул — продуктов гетерогенной реакции, покинувших поверхность (эффект отдачи); F_3 — сила давления, обусловленная разницей температур газа и катализатора (радиометрический эффект). Величины F_1 и F_2 зависят линейно от скорости гетерогенной реакции J и при модуляции потока реагирующих веществ изменяются безынерционно вслед за изменением скорости реакции. Стационарное значение величины F_3 пропорционально скорости реакции, а быстрота ее изменения при изменении J зависит от скорости тепловой релаксации системы [1,2].

В опытах газ при давлении $P = 30 \text{ Па}$ непрерывно прокачивали через стеклянную вакуумную камеру I , стенки которой можно нагревать

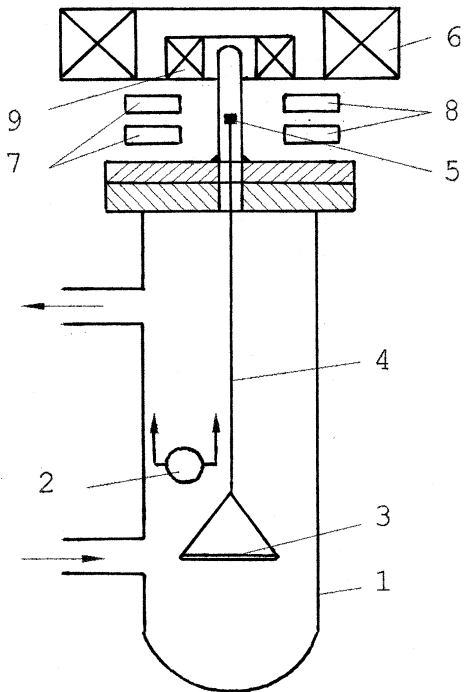


Рис. 1. Схема опытов.

до температуры 500 К (рис. 1). Адсорбционные измерения выполняли с помощью пьезорезонансных кварцевых весов чувствительностью $\sim 10^{-3}$ монослоя; исследуемое вещество наносили слоем $d \approx 0.1$ nm на обе поверхности пьезоэлемента 2; о концентрации хемосорбированных частиц N судили по уменьшению собственной частоты пьезовесов f , которую измеряли частотомером ЧЗ-54. Температурный коэффициент частоты кварцевого резонатора равнялся 10^{-1} Hz·K $^{-1}$, при этом погрешность измерений, обусловленная нагревом пьезодатчика протекающей на его поверхности реакцией, не превышала 1%. Установлено, что адсорбционная способность собственной поверхности пьезодатчика (при $d = 0$) незначительна.

При измерении ДЭР применены автоматические весы с магнитным подвесом. Исследуемое вещество в количестве 10 mg наносили слоем $d \approx 0.1$ mm на верхнюю поверхность подложки 3, которая с помощью кварцевой нити 4 крепилась к миниатюрному магниту 5, подвешенному внутри стеклянной трубки в магнитном поле соленоида 6. Подложка 3 выполнена из двух горизонтально расположенных пластинок слюды толщиной 0.1 mm и диаметром 15 mm, расположенных на расстоянии 0.2 mm друг от друга. Зазор между пластинками служил теплоизоляцией, благодаря которой вследствие выделения тепла при протекании реакции на поверхности катализатора устанавливалась разница температур между верхней и нижней поверхностями подложки 3, что позволяло измерять величину F_3 . Положение магнита 5 вдоль вертикальной оси отслеживалось с помощью дифференциального фотоэлектрического датчика, состоящего из двух светодиодов 7 и двух фотодиодов 8. Сигнал с выхода датчика подавался в блок управления магнитной подвеской, меняющей ток соленоида 9 для автоматической компенсации изменений веса образца. Ток соленоида 9 служил мерой величины ДЭР, при этом преобразованный с помощью АЦП в цифровой код сигнал вводился в ПЭВМ, что позволяло запоминать кривые $F(t)$. Чувствительность автоматических весов, откалиброванных с помощью груза массой 1 mg, составила $2.5 \cdot 10^{-8} N$ при постоянной времени $10^{-1} s$.

Изучена реакция $O + O \rightarrow O_2$. Использовали спектрально чистый кислород, полученный разложением $KMnO_4$. Диссоциацию молекул на атомы осуществляли с помощью высокочастотного электрического разряда в газе. Концентрация атомов в реакторе, измеренная методом термозонда, была равна $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Использовали ультрадисперсный порошок меди, имеющий средний диаметр частиц сферической формы 100 nm, и мелкодисперсный люминофор ZnS-Cu с удельной поверхностью $\sim 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Для очистки поверхности образцов они выдерживались 1 h при температуре $T = 350 \text{ K}$ в атомно-молекулярной смеси кислорода, при этом с помощью пьезовесов наблюдали за распылением атомами O адсорбированных и кристаллообразующих частиц.

В процессе нагрева образца светом лампы накаливания, сфокусированным на подложке 3, наблюдается плавный рост силы, действующей на подложку со стороны газа (рис. 2, кривая 1). После включения стационарного потока атомов кислорода наблюдается скачкообразный рост величины ДЭР с последующим плавным ростом силы F , обусловленным нагревом катализатора при протекании на его поверхности

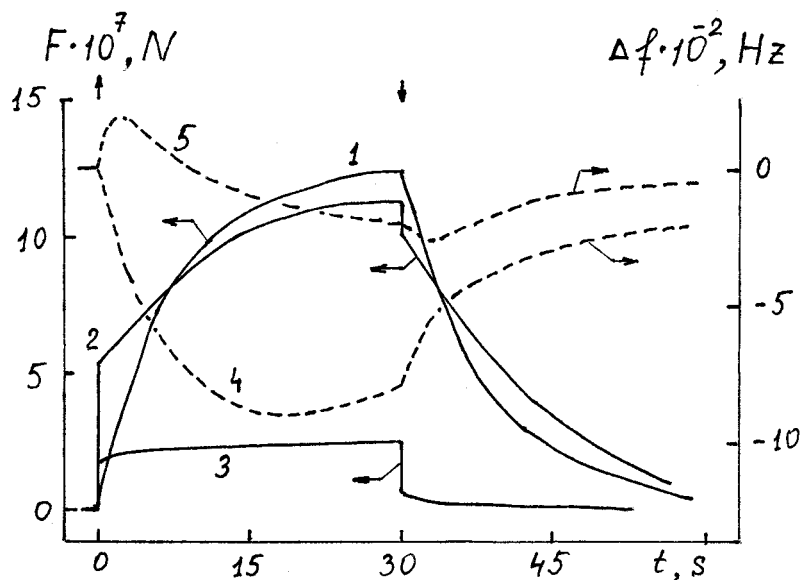


Рис. 2. Зависимость силы, действующей со стороны газа (кислород) на подложку с образцом меди 1, 2 или сульфида цинка 3, от времени после включения (\uparrow) или выключения (\downarrow) источника света 1 или потока атомов кислорода 2, 3; 4, 5 — зависимость частоты пьезовесов с нанесенным слоем Cu (4) или ZnS (5) от времени после включения и выключения источника атомов O.

экзотермической реакции $O + O \rightarrow O_2$ (кривые 2 и 3). По величине начального скачка на кривых 2 и 3 можно определить: $F_1 + F_2 > 0$. Поскольку для гетерогенных реакций $R + R \rightarrow R_2$ $F_1 < 0$ [1,2], это условие означает: $F_2 > 0$, т.е. образующиеся в ходе реакции молекулы O_2 покидают поверхность ZnS и Cu с избытком кинетической энергии поступательного движения (вследствие отталкивательного взаимодействия молекул O_2 с поверхностью).

После включения источника атомов кислорода заполнение поверхности образцов хемосорбированными атомами происходит медленно, на адсорбционных кривых начальных участков скачкообразного заполнения поверхности не наблюдается; начальная скорость возра-

стания величины J ($F \sim J$) на два порядка превышает начальную скорость заполнения поверхности хемосорбированными атомами $(N_{\max})^{-1}dN/dt = (\Delta f_{\max})^{-1}df/dt$. Атомы и молекулы кислорода конкурируют за адсорбционные места на поверхности; атомы вытесняют (Cu) или распыляют в ходе реакции $O+O \rightarrow O_2$ (ZnS) адсорбированные молекулы O_2 . Это приводит к появлению экстремумов на кривых $f(t)$, полученных после включения или выключения источника атомов (рис. 2, кривые 4 и 5).

При протекании гетерогенной реакции $R + R \rightarrow R_2$ с участием хемосорбированных и налетающих из газовой фазы атомов R (механизмы Или–Ридила и Ленгмюра–Хиншельвуда) должны выполняться условия:

$$\tau < N_{\max}(j\gamma)^{-1}, \quad J(t) = aN(t) + bN^2(t), \quad (1)$$

где τ — время установления адсорбционного равновесия после включения потока атомов j , γ — коэффициент гетерогенной рекомбинации атомов, a и b — коэффициенты [2,3]. В наших опытах: $j = 10^{18} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $\gamma = 10^{-3} - 10^{-2}$, $N_{\max} = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [2,4], отсюда $\tau < 10^{-2} - 10^{-1} \text{ s}$, что не соответствует экспериментальным значениям $\tau \sim 10 \text{ s}$ (рис. 2, кривые 4 и 5). Судя по величинам начальных скачков на кривых $F(t)$, возникающих в моменты включения и выключения источника атомов, скорость реакции не возрастает при увеличении концентрации хемосорбированных атомов. Нарушение условий (1) означает, что протекание реакции происходит по механизму рекомбинации преадсорбированных (слабо связанных с поверхностью) атомов друг с другом, концентрация N_1 которых мала: $N_1 \ll N$. Альтернативной гипотезе о протекании реакции по ударному механизму $2R + Z \rightarrow R + (RZ) \rightarrow R_2 + Z$ на активных центрах Z с концентрацией $N_2 < 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ противоречит необходимость принятия лишнего физического смысла значений сечения реакции: $\sigma = \gamma N_2^{-1} > (10^{-15} - 10^{-14}) \text{ cm}^2$.

Во всех исследованных нами случаях гетерогенные реакции протекают с участием преадсорбированных частиц [3,5–7]. На этом основании, учитывая мировой опыт [8,9], может быть предложена гипотеза об универсальном законе гетерогенного катализа: каталитическое ускорение произвольного химического процесса, протекающего на границе твердого тела и газа, обусловлено участием в химических превращениях преадсорбированных частиц (иначе говоря, захват поверхностью твердого тела налетающих из газовой фазы молекул определенного

сорта в преадсорбционное состояние резко увеличивает эффективное сечение гетерогенного химического процесса). При этом выполняется условие $J = n_1 q$, где J — скорость реакции; n_1 — концентрация участвующих в реакции преадсорбированных частиц определенного сорта; q — величина, зависящая от констант скорости поверхностных реакций и концентраций участвующих в реакции хемосорбированных и преадсорбированных частиц.

Список литературы

- [1] Харламов В.Ф. // Поверхность. 1993. № 11. С. 122–126.
- [2] Харламов В.Ф. Рекомбинация атомов на поверхности твердых тел и сопутствующие эффекты. Томск: Изд-во ТГУ, 1994. 207 с.
- [3] Kharlamov V.F., Izmailov Sh.L., Vasil'ev N.Ph. // React. Catal. Lett. 1997. V. 60. N 1. P. 107–112.
- [4] Измайлов Ш.Л., Харламов В.Ф. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1183–1185.
- [5] Харламов В.Ф., Ануфриев К.М., Мосин Ю.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 5. С. 23–27.
- [6] Харламов В.Ф., Лисецкий В.Н., Иващук О.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 72. № 2. С. 297–300.
- [7] Харламов В.Ф., Васильев Н.Ф., Иващук О.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 3. С. 64–67.
- [8] Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл–газ. М.: Мир, 1981. С. 317.
Roberts M.W., McKee C.S. Chemistry of the metal-gas interface. Oxford: Clarendon Press, 1978.
- [9] Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 288 с.