

02;11;12

Метод определения состояний молекул и радикалов газа, участвующих в гетерогенных химических превращениях

© В.Ф. Харламов, Т.С. Рогожина, А.В. Бармин,
И.А. Макушев, М.И. Быковский

Орловский государственный технический университет
E-mail: khar/@ostu.ru

Поступило в Редакцию 23 января 2002 г.

Предложен метод контроля за участием свободных, преадсорбированных и хемосорбированных частиц газа в гетерогенных химических реакциях, протекающих на границе твердых тел и газов. Обнаружены эффекты энергообмена в слое адсорбированных радикалов, приводящие к росту скорости их гетерогенной рекомбинации.

При исследовании механизмов гетерогенных химических реакций основные результаты получены с использованием малых потоков реагирующих на поверхности твердых тел молекул газа (техника высоковакуумного эксперимента). Методические проблемы изучения механизмов гетерогенных реакций при „больших“ давлениях реагирующих на поверхности катализатора газообразных веществ (область технического катализа) обусловлены тем, что применение наиболее информативного релаксационного метода исследований затруднено в связи с малыми характерными временами кинетических процессов. Кроме того, полученные кинетические данные не имеют однозначной интерпретации из-за изменения состояния поверхности твердого тела в ходе опытов вследствие неконтролируемых поверхностных процессов, роль которых возрастает при увеличении давления газовой смеси (диффузия молекул газа в объем твердого тела и т.п.). Для устранения этой неопределенности необходимо в опытах контролировать состояния участвующих в химических превращениях молекул. Однако такие методы наблюдений не разработаны.

В настоящей работе изложено найденное нами решение этой проблемы. Пусть через проточный реактор непрерывно прокачивается газовая смесь и на поверхности катализатора в стационарных условиях

протекает гетерогенная реакция. Будем периодически вводить в прокачиваемый через реактор газ-носитель дополнительные порции („пакеты“ молекул) реагирующих на поверхности твердого тела веществ. Длительность τ прохождения через реактор „пакета“ активных молекул выбирается из условия их пренебрежимо малого влияния на состояние поверхности катализатора за время τ . В этом случае, исследуя зависимость амплитуды пульсаций скорости реакции от плотности „пакета“ активных молекул и концентрации хемосорбированных на поверхности твердого тела молекул реагирующих веществ, может быть получена однозначная информация о состояниях участвующих в гетерогенных химических превращениях молекул газа.

В качестве примера исследована гетерогенная рекомбинация радикалов. В опытах одновременно регистрировались кинетические кривые концентрации адсорбированных на поверхности образца радикалов $N(t)$, величины динамического эффекта реакции (ДЭР) $F(t) = GJ(t)$ [1] и интенсивности радикалорекомбинационной люминесценции (РРЛ) $I(t) = \eta J(t)$ [2], где t — время; G и η — коэффициенты; J — скорость реакции. Газ (водород с содержанием примесей $5 \cdot 10^{-3} \%$) при давлении $P = 50$ Па непрерывно прокачивали через проточный реактор с образцом. Два одинаковых высокочастотных генератора возбуждали газовые разряды в присоединенных к реактору разрядных трубках. Каждый из двух разрядов был стационарным, импульсным, либо комбинированным, стационарно-импульсным. Длительность каждого импульса 1 с, частота их следования 0.02 или 0.04 s^{-1} . Импульсный разряд периодически увеличивал концентрацию атомов n в газе на величину Δn (создавал „пакеты“ атомов). Каждый разряд экранировался и был независим от другого. В процессе диффузии из разряда в реактор возбужденные частицы релаксировали, испытывая $\sim 10^4$ столкновений в газе, поэтому в реактор поступали частицы газа, находящиеся в основных электронных и колебательных состояниях. Концентрацию поступающих в реактор атомов Н (стационарно или в форме „пакетов“) определяли по методу [3] в относительных единицах по интенсивности стационарного или импульсного свечения голубой ($\lambda_1 = 487 \text{ nm}$) или красной ($\lambda_2 = 656 \text{ nm}$) линии атомов водорода в плазме разряда: $n = B_1 I_g$, $\Delta n = B_2 \Delta I_g$, где B_1 , B_2 — коэффициенты; I_g и ΔI_g — интенсивность и амплитуда вспышки свечения водорода. Линию в спектре свечения атомов Н выделяли с помощью монохроматора УМ-2. Определенные методом термозонда абсолютные значения величины n удовлетворяют условию: $n \leq 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. В опытах величины n

или Δn меняли, изменяя „ступенями“ мощность стационарного или импульсного разрядов, отсчет новых значений измеряемых величин производили после установления их стационарных значений. Концентрацию адсорбированных радикалов N определяли с помощью пьезорезонансных кварцевых весов чувствительностью $1 \cdot 10^{-10}$ g. Пьезодатчик с нанесенным на обе поверхности исследуемым веществом помещали возле чашечки весов для измерений ДЭР [4] с тем же веществом. Кинетические кривые $N(t)$, $F(t)$, $I(t)$ измеряли после десятиминутной паузы „выключение–включение источника радикалов“. В качестве катализатора использовали ультрадисперсный порошок меди, имеющий средний диаметр частиц сферической формы 100 nm, или мелкодисперсный люминофор ZnS–Cu с удельной поверхностью $\sim 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Применявшиеся технические средства описаны в работах [4,5].

При изучении взаимодействия потока атомов H с поверхностью медного образца установлены следующие закономерности. В стационарных условиях с ростом концентрации атомов водорода в газовой среде концентрация хемосорбированных атомов $N^*(n)$ и величина ДЭР $F^*(n)$ монотонно (симбатно) возрастают, при этом зависимость $F^*(N^*)$ близка к линейной: $F^* \approx kN^*$, где k — коэффициент; здесь и далее звездочка обозначает стационарные значения физических величин. Форма этих кривых не меняется после включения импульсного источника периодически следующих „пакетов“ атомов водорода. При прохождении „пакета“ радикалов через реактор на кривых $N(t)$ и $F(t)$ появляются пики с длительностью у основания 3 s (рис. 1, вставка). Амплитуда периодически возникающих пиков ДЭР $F_m = F(n + \Delta n)$ после включения стационарного разряда возрастает и затем не меняется (кривая 1), при этом она не зависит от концентрации хемосорбированных атомов N, которая возрастает со временем (кривая 2). После выключения стационарного разряда величина F_m принимает прежнее значение и наблюдается десорбция атомов H. Форма кинетической (непрерывной) кривой $F(t)$, полученной после включения стационарного разряда, зависит от величины n концентрации атомов в газовой среде: при $n < 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ на кривой $F(t)$ наблюдается участок роста, синхронного с ростом концентрации хемосорбированных атомов (рис. 1, кривая 3); при $n > 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ кривые $F(t)$ имеют прямоугольную форму. В случае фиксированной концентрации Δn атомов в „пакетах“ при увеличении стационарной концентрации атомов n (вследствие чего меняется величина N) приращения величины ДЭР в импульсах $\Delta F = F(n + \Delta n) - F(n)$ не возрастают, при этом значения ΔF не зависят

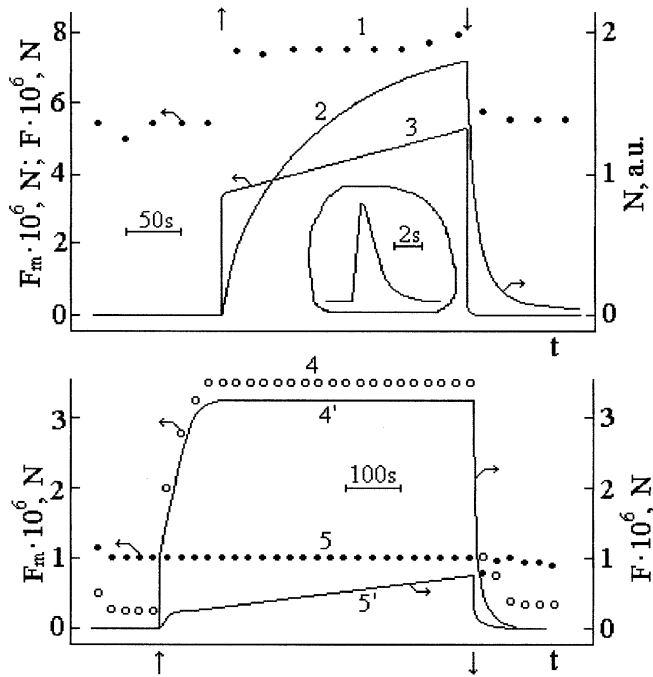
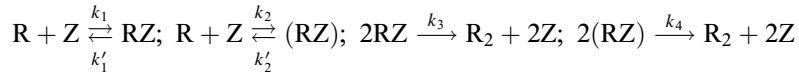


Рис. 1. Зависимость от времени величин F_m (1, 4, 5), F (3, 4', 5') и N (2) в случае взаимодействия „пакетов“ атомов водорода с поверхностью меди (1, 2, 3) и сульфида цинка (4, 4', 5, 5') до и после включения (\uparrow) и выключения (\downarrow) стационарного потока атомов H. $T = 293 \text{ K}$. 1, 2, 3 — $n = 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $n^{-1}\Delta n = 3$; 4, 4' — $n = 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $n^{-1}\Delta n = 0.2$; 5, 5' — $n = 6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $n^{-1}\Delta n = 6$. Вставка — форма пика ДЭР.

от концентрации хемосорбированных атомов N . Если менять величину Δn при постоянных значениях n (и N), то величина ΔF возрастает с ростом концентрации Δn атомов в „пакете“. В случае взаимодействия „пакетов“ атомов H с люминофором ZnS-Cu установлены аналогичные закономерности (рис. 1, кривые 4, 4', 5, 5').

Предположим, что химические превращения с участием хемосорбированных атомов: $R + (RZ) \rightarrow R_2 + Z$; $2(RZ) \rightarrow R_2 + 2Z$, $RZ + (RZ) \rightarrow R_2 + 2Z$, где Z — центр адсорбции; (RZ) — хемосорбированный атом; RZ — атом, захваченный в преадсорб-

ционное состояние (precursor state [6]), дают существенный вклад в скорость реакции J . Тогда для времени релаксации при заполнении поверхности хемосорбированными атомами после включения стационарного источника свободных атомов справедлива оценка [7]: $\tau_R < N_0 J^{-1} = N_0 (0.25nv\gamma)^{-1} = (10^{-4} - 10^{-2})$ s, где N_0 — концентрация центров адсорбции; v — средняя скорость теплового движения свободных атомов H; γ — коэффициент их гетерогенной рекомбинации. Наблюдаемые в опытах величины τ_R на 3–5 порядков больше этого значения (рис. 1, кривую 2), т.е. сделанное предположение неверно. Поэтому рассмотрим следующую модель реакции:



и соответствующие ей кинетические уравнения:

$$\dot{N}_1 = k_1(N_0 - N) - k'_1 N_1 - 2k_3 N_1^2; \quad \dot{N} = k_2(N_0 - N) - k'_2 N - 2k_4 N^2,$$

где N_1 — концентрация преадсорбированных атомов; $k_1 - k_4$ — константы скорости реакций; $k_1 = 0.25nv\sigma$; σ — сечение захвата свободных радикалов в состояние преадсорбции. Полагая, что преадсорбированные и хемосорбированные атомы образуют две подсистемы: „быструю“ и соответственно „медленную“, и используя адиабатическое приближение, находим: $J \cong k_3 N_1^2$;

$$J \approx k_3 k_1^2 (N_0 - N)^2 (k'_1)^{-2}, \quad 8k_1 k_3 (N_0 - N) \ll (k'_1)^2; \quad (1)$$

$$J \approx 0.5k_1(N_0 - N), \quad 8k_1 k_3 (N_0 - N) \gg (k'_1)^2. \quad (2)$$

В стационарных условиях ($\dot{N}_1 = \dot{N} = 0$) имеем: $J^* = 0.5k_1 \times k_2^{-1} k'_2 N^* + (1 + k_1 k_2^{-1}) k_4 (N^*)^2 - 0.5k'_1 N_1^*$; при относительно малых параметрах k_4 и k'_1 получаем соответствующую опыту зависимость $J^* \approx kN^*$, где k — коэффициент. При условии $N \ll N_0$ выражение (2) описывает экспериментальные зависимости $F_m(t) = GJ_m(t)$ и $F(t) = GJ(t)$ в случае „больших“ концентраций атомов в газовой среде (рис. 1, кривые 1, 4, 4', 5); в стационарных условиях линейная зависимость скорости реакции от концентрации атомов в газовой среде обусловлена тем, что рекомбинацию атомов $2RZ \rightarrow R_2 + 2Z$ лимитирует захват атомов H в преадсорбционное состояние RZ : $J \cong 0.5k_1 N_0$. Выражение (1) соответствует кривым $F(t)$, полученным в случае

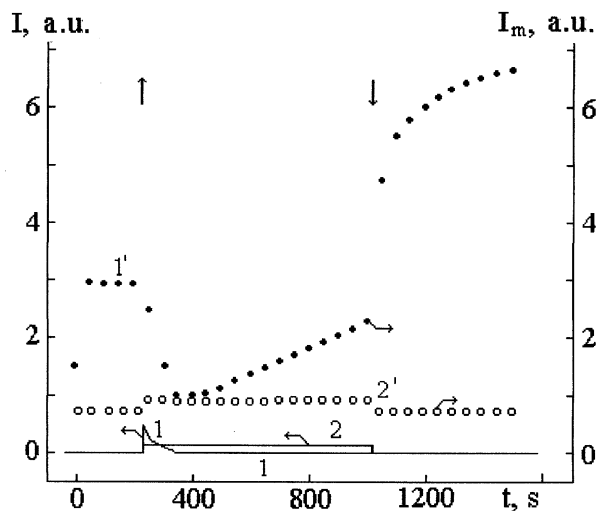
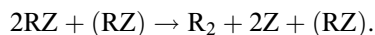


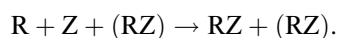
Рис. 2. Зависимость от времени интенсивности вспышек свечения люминофора ZnS-Cu при взаимодействии с его поверхностью „пакетов“ радикалов CO и O ($I', 2'$) и интенсивности его постоянного свечения ($I, 2$) до и после включения (\uparrow) и выключения (\downarrow) стационарного потока радикалов CO и O. $n^{-1}\Delta n = 6$; $1, 1' - T = 293$ К; $2, 2' - T = 390$ К.

малых n (рис. 1, кривые 3 и 5'). Постоянство величин F_m после включения стационарного разряда (кривые 1 и 5) свидетельствует о том, что участок роста на зависимости $F(t)$ (кривые 3 и 5') не связан с неконтролируемым изменением состояния поверхности со временем, поэтому этот рост может быть обусловлен только одной причиной: увеличением со временем параметра k_3 вследствие роста концентрации хемосорбированных атомов. Это увеличение, вероятно, обусловлено участием хемосорбированных атомов в стабилизации образующихся молекул вследствие энергообмена в слое адсорбированных радикалов:



В опытах использовали также спектрально чистый углекислый газ. В случае протекания гетерогенной реакции $CO + O \rightarrow CO_2$ на поверхности люминофора ZnS - Cu при температуре $T = 295$ К на кинетику РРЛ оказывает влияние значительная, частично необратимая

в этих условиях хемосорбция радикалов; при включенных стационарном и импульсном источниках радикалов ($n^{-1}\Delta n = 6$) выполняются условия: $I_m I^{-1} > 10^2$, $I_m I^{-1} \gg n^{-1}\Delta n + N^{-2}(\Delta N)^2$, где $I_m = I(n + \Delta n)$ — амплитуда пиков РРЛ, $\Delta N = N(n + \Delta n) - N(n)$ (рис. 2, кривые I и I'). В тех же условиях, но при более высокой температуре ($T = 390$ К), количество хемосорбированных радикалов резко уменьшается, это приводит к уменьшению величины I_m и значительному росту отношения $I_m I^{-1}$ (кривые 2 и $2'$). Эти результаты не могут быть объяснены участием в гетерогенной реакции хемосорбированных радикалов. Используем модель, в которой скорость реакции определяет рекомбинация предсорбированных радикалов друг с другом. Для кривых 2 и $2'$ выполняется равенство $I_m I^{-1} \approx n^{-1}n_m$, что соответствует выполнению условия $J = \eta^{-1} \cdot I \approx 0.5 \cdot k_1 \dot{N}_0$. Это максимально возможное значение скорости реакции, поэтому при уменьшении температуры и прочих равных условиях скорость реакции возрастает (сравни кривые I' и $2'$) только за счет увеличения сечения захвата свободных радикалов в предсорбционное состояние σ . Эффект связан с увеличением степени покрытия поверхности хемосорбированными радикалами при понижении температуры и обусловлен участием хемосорбированных радикалов в отводе избыточной энергии при стабилизации на поверхности предсорбированных радикалов:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 99-03-32097).

Список литературы

- [1] Харламов В.Ф. // Поверхность. 1993. № 11. С. 122–126.
- [2] Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А. Радикалорекombинационная люминесценция полупроводников. М.: Наука, 1976. 278 с.
- [3] Зайцев В.В. // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. № 4. С. 859–870.
- [4] Ануфриев К.М., Харламов В.Ф., Разумов А.В. // Приборы и техн. эксперимента. 2000. № 1. С. 152–154.
- [5] Харламов В.Ф., Фроленкова Л.Ю., Рогожина Т.С. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 10. С. 90–94.
- [6] Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 288 с.
- [7] Харламов В.Ф. // Химич. физика. 1994. Т. 13. № 6. С. 83–88.