

02;11;12

## Кинетика адсорбции и рекомбинации атомов водорода на поверхности твердых тел

© В.Ф. Харламов, К.М. Ануфриев, Е.П. Крутовский,  
Ю.В. Мосин, Е.А. Злоткин, И.В. Емельянов

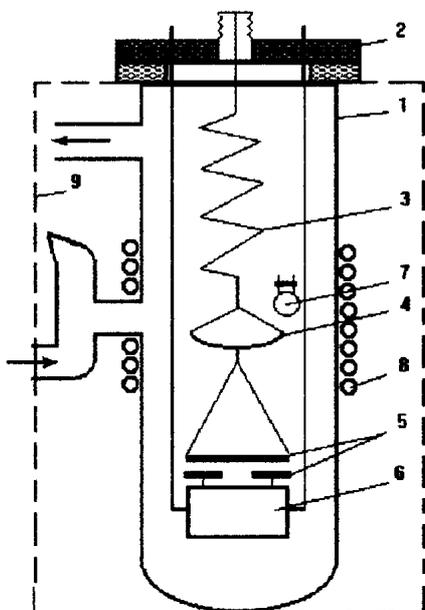
Орловский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 4 июня 1997 г.

Описана не имеющая аналогов экспериментальная установка создания для изучения быстропротекающих процессов на границе твердых тел и газов. Впервые на примере рекомбинации атомов водорода в результате прямых измерений одновременно определены кинетические кривые адсорбции реагирующих веществ и скорости гетерогенной химической реакции. В результате удалось установить участие в реакции преадсорбированных частиц по установленной зависимости скорости реакции от концентрации хемосорбированных частиц.

Известно, что наблюдение за скоростью адсорбции молекул газа на поверхности твердых тел позволило изучить короткоживущие преадсорбционные состояния молекул (precursor state) и их роль в адсорбции. Аналогичные данные для зависимости от времени скорости гетерогенных химических реакций при скачкообразном изменении концентрации реагирующих веществ в случае средних и больших давлений газов неизвестны по причине отсутствия необходимых технических средств и методов исследований. Вследствие этого химические процессы с участием молекул, захваченных поверхностью из газовой фазы в короткоживущие состояния, остаются малоизученными.

Нами создана экспериментальная установка для релаксационных измерений в гетерогенном катализе посредством одновременного определения кинетических кривых адсорбции реагирующих веществ и скорости гетерогенной химической реакции. Для безынерционного измерения скорости химической реакции, протекающей на границе твердого тела и газа, использована регистрация динамического эффекта этой реакции (ДЭР)  $F(t) = P_r(t) - P = GJ(t)$ , где  $t$  — время;  $P_r$  — давление газа на поверхность катализатора;  $P$  — давление газа на стенки сосуда;  $G$  —



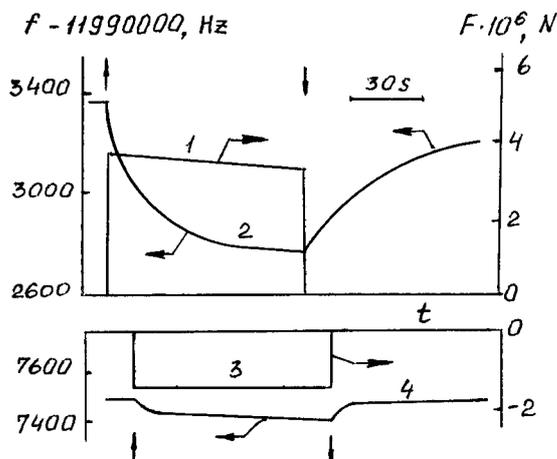
**Рис. 1.** Схема опытов: 1 — проточный реактор; 2 — крышка вакуумной камеры с манипулятором и электрическими вводами; 3 — кварцевая спираль; 4 — чашечка с образцом; 5 — емкостной датчик; 6 — генератор; 7 — пьезодатчик; 8 — нихромовая спираль; 9 — экран.

коэффициент, зависящий от импульсов молекул реагирующих веществ и продуктов реакции;  $J$  — скорость этой реакции [1–3]. В проточном реакторе на кварцевой спирали подвешена стеклянная чашечка с образцом. Для автоматической регистрации вертикальных перемещений чашечки использован емкостной датчик чувствительностью  $70 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$  (использовали преобразование: емкость–частота–напряжение), состоящий из подвешенной к чашечке на длинной нити горизонтально расположенной металлической пластинки и двух неподвижных горизонтально расположенных обкладок конденсатора (рис. 1). Сигнал датчика записывали с помощью самопишущего милливольтметра Н307. Чувствительность автоматических весов, откалиброванных с помощью груза массой 1 мг, составила  $4 \cdot 10^{-8} \text{ N}$ , постоянная времени — 1 с.

В опытах наблюдали за изменением со временем величины ДЭР реакции  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$  или  $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$  после включения источника атомов — высокочастотного электрического разряда в молекулярном газе. Спектрально-чистый водород получали путем диффузии через нагретый никель, кислород — термическим разложением в вакууме  $\text{KMnO}_4$ . Газ при давлении 50 Па непрерывно прокачивали через вакуумную камеру с образцом. Использовали порошкообразный люминофор  $\text{ZnS-Cu}$  с удельной поверхностью  $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  и высокодисперсный порошок никеля, имеющий средний диаметр частиц сферической формы 10 nm. Адсорбцию газа на поверхности образца контролировали с помощью пьезорезонансных кварцевых весов чувствительностью  $10^{-3}$  монослоя. Пьезодатчик с нанесенным на обе поверхности исследуемым веществом помещали возле чашечки весов с тем же веществом. Выполняли опыты с разными количествами нанесенного на пьезодатчик вещества, определенными по уменьшению собственной частоты  $f$  ( $f = 12 \text{ MHz}$ ) пьезорезонансных весов ( $\Delta f_s = 10\text{--}120 \text{ kHz}$ ), а также "холостые" опыты ( $\Delta t_s = 0$ ). Частоту  $f$  измеряли с помощью частотомера ЧЗ-33.

Образцы предварительно обезгаживали в среде атомов водорода, концентрация которых в области образца составляла  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , при этом температуру стенок стеклянной вакуумной камеры с образцом выдерживали в течение пяти часов при температуре  $T = 350 \text{ K}$ , удаление адсорбционных загрязнений контролировали по показаниям пьезовесов. Кинетику ДЭР и кинетику адсорбции атомов регистрировали после паузы в возбуждении образца атомарным газом, в течение которой с поверхности происходит рекомбинационная десорбция хемосорбированных атомов.

Форма адсорбционных и десорбционных кривых  $f(t)$  не зависит от количества нанесенного на пьезодатчик вещества, при этом уменьшение  $f$  вследствие адсорбции газа пропорционально количеству нанесенного вещества. Скорость адсорбции атомов  $\text{H}$  из атомномолекулярной смеси водорода более чем на два порядка превышает скорость адсорбции молекул  $\text{H}_2$  в тех же условиях. Скорость установления адсорбционного равновесия после включения или выключения источника атомов  $\text{H}$  возрастает с ростом температуры. Атомы  $\text{H}$  вытесняют с поверхности кристаллов  $\text{ZnS}$  и  $\text{Ni}$  адсорбированные после длительной (сотни минут) экспозиции образцов в молекулярном водороде молекулы  $\text{H}_2$ , что приводит к медленному уменьшению под действием атомов  $\text{H}$  количества адсорбированного водорода. ДЭР монотонно возрастает по



**Рис. 2.** Зависимость от времени после включения ( $\uparrow$ ) и выключения ( $\downarrow$ ) источника атомов водорода величины динамического эффекта реакции (1,3) и частоты пьезорезонансных весов (2,4) в случае адсорбции и гетерогенной рекомбинации атомов Н на поверхности никеля до (1,2) и после (3,4) его обработки атомарным кислородом.  $T = 350 \text{ K}$ ;  $n = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

мере очистки поверхности образцов от адсорбированных молекул под действием атомов Н или прогрева. В случае рекомбинации атомов водорода на поверхности ZnS величина динамического эффекта  $F < 0$ , что, согласно теории [2,3], соответствует десорбции образующихся молекул  $\text{H}_2$  с тепловыми скоростями. Напротив, для никеля  $F > 0$ , т.е. покидающие поверхность молекулы  $\text{H}_2$  имеют избыток кинетической энергии поступательного движения.

В случае кристаллов Ni и ZnS с очищенной от молекул поверхностью после включения и выключения источника атомов водорода величина ДЭР реакции  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$  изменяется скачком, кинетические кривые ДЭР  $F(t)$  имеют форму, близкую к прямоугольной; при этом адсорбция и десорбция атомов водорода происходит медленно, форма кривых  $F(t)$  и  $f(t)$  не совпадает. Обработка никеля атомарным кислородом приводит к резкому уменьшению его адсорбционной способности по отношению к атомам Н и изменению знака ДЭР реакции  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$  (рис. 2), что обусловлено уменьшением скорости десорбирующихся молекул  $\text{H}_2$

вследствие изменения потенциала их взаимодействия с поверхностью. Из сравнения кривых  $f(t)$  и  $F(t)$  следует, что скорость реакции не возрастает с ростом концентрации хемосорбированных атомов (не зависит или слабо убывает).

При взаимодействии атомарного кислорода с ZnS и Ni образцы обратимо адсорбируют большие количества ( $\Delta f \approx 1$  kHz) атомов кислорода; величина ДЭР реакции  $O + O \rightarrow O_2$  мала.

Экспериментальные результаты для процесса  $H + H \rightarrow H_2$  можно объяснить с помощью модели реакции [3,4], согласно которой при гетерогенной рекомбинации атомов H на поверхности твердых тел в условиях опытов доминирует канал реакции  $HZ + HZ \rightarrow H_2 + 2Z$ , где HZ — преадсорбированный атом; Z — центр адсорбции;  $k_3$  — константа скорости реакции. По оценкам, концентрация преадсорбированных атомов равна  $N_{p.s.} \approx 10^9$  см<sup>-2</sup> и лежит за пределами чувствительности адсорбционных измерений. Согласно численным экспериментам, в рамках модели [4] теоретические кривые  $J(t)$  и  $N(t)$ , где  $N$  — концентрация хемосорбированных атомов, совпадают по форме с экспериментальными при выполнении условий:  $k_1 \gg k_5$ ,  $k_3 \gg k_4 > 10^5 k_5$ , где  $k_1$ ,  $k_4$  и  $k_5$  — константы скорости реакций  $H + Z^{k_1} \rightarrow HZ$ ,  $HZ + (HZ)^{k_4} \rightarrow H_2 + 2Z$ ,  $H + Z^{k_5} \rightarrow (HZ)$ ; (HZ) — хемосорбированный атом.

Таким образом, создана не имеющая аналогов экспериментальная установка для изучения быстропротекающих процессов на границе твердых тел и газов; впервые на примере рекомбинации атомов водорода в результате прямых измерений одновременно определены кинетические кривые адсорбции реагирующих веществ и скорости гетерогенной химической реакции, что позволило установить участие в реакции преадсорбированных частиц по установленной зависимости скорости реакции от концентрации хемосорбированных частиц.

## Список литературы

- [1] Харламов В.Ф., Лисецкий В.Н., Савельев Г.Г. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 5. С. 603–610.
- [2] Харламов В.Ф. // Поверхность. 1993. № 11. С. 122–126.
- [3] Харламов В.Ф. Рекомбинация атомов на поверхности твердых тел и сопутствующие эффекты. Томск: Изд-во ТГУ, 1994. 207 с.
- [4] Харламов В.Ф. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 678–681.