

02;03;05;11;12

Рекомбинация преадсорбированных радикалов на поверхности твердых тел в среде диссоциированного углекислого газа и сопутствующие эффекты

© В.Ф. Харламов, Л.Ю. Фроленкова, Т.С. Рогожина

Орловский государственный технический университет,
302020 Орел, Россия
e-mail: Kharl@ostu.ru

(Поступило в Редакцию 4 октября 2000 г.)

Обнаружены инициированные атомарным водородом выбросы вещества с поверхности твердых тел (ZnS, Ni), предварительно обработанных диссоциированным углекислым газом. Наблюдались свечение кристаллофосфора и динамический эффект реакции в среде диссоциированного углекислого газа. Обнаружено изменение динамического эффекта реакции, не связанное с изменением ее скорости. Эти эффекты использованы при изучении механизма гетерогенной рекомбинации радикалов на поверхности твердых тел (Al_2O_3 , ZnS, Ni), помещенных в среду диссоциированного углекислого газа. Установлено: в условиях опытов скорость реакции не зависит от концентрации хемосорбированных радикалов, что обусловлено протеканием реакции с участием радикалов, захваченных в преадсорбционное состояние (precursor state) с малым временем жизни на поверхности.

Введение

Известно, что при соударении с поверхностью твердого тела налетающая из газовой среды молекула может оказаться в слабосвязанном преадсорбционном состоянии (precursor state), в котором она диффундирует по поверхности до тех пор, пока не образует более прочную связь или не десорбируется [1,2]. Это слабосвязанное состояние с малым временем жизни на поверхности может быть состоянием физической адсорбции либо промежуточным ("возбужденным") состоянием хемосорбции, в котором не успела произойти перегруппировка всех химических связей и не успела произойти релаксация по всем возможным степеням свободы. Наличие преадсорбционных состояний обеспечивает увеличение сечения хемосорбции по сравнению с прямым захватом молекул газа центрами адсорбции. Мигрируя вдоль поверхности, преадсорбированные молекулы могут вступать в химические реакции с другими молекулами. Захват налетающих из газовой среды молекул в состояние преадсорбции приводит к появлению двух каналов гетерогенных химических реакций: в первом случае преадсорбированные молекулы реагируют с хемосорбированными, а во втором — преадсорбированные молекулы взаимодействуют с другими преадсорбированными молекулами. Эти каналы реакции могут конкурировать с каналами реакции, в которых хемосорбированные молекулы реагируют друг с другом (механизм Ленгмюра–Хиншельвуда) либо хемосорбированные молекулы реагируют с налетающими из газовой среды молекулами (ударный механизм Или–Ридила).

Наличие дополнительных по отношению к механизмам Ленгмюра–Хиншельвуда и Или–Ридила каналов и стадий гетерогенной реакции с участием преадсорбированных молекул приводит к увеличению скорости хими-

ческого процесса, по-видимому, может служить одной из основных причин каталитического ускорения твердыми телами химических реакций в газах.

Для экспериментального изучения химических процессов с участием преадсорбированных молекул газа необходимо в рамках метода релаксационных измерений модулировать поток направляемых на поверхность катализатора веществ с временным разрешением $\Delta t \ll \tau$, где τ — время жизни реагирующих молекул в преадсорбционном состоянии ($\tau < 10^{-5}$ s). Такие методы исследований не разработаны. Поэтому реакции с участием преадсорбированных молекул малоизучены (обзор статей, в которых обсуждается участие в гетерогенных реакциях преадсорбированных молекул, см. в книге [3]).

Большинство известных из литературы работ, посвященных изучению механизмов гетерогенных химических реакций, протекающих на границе твердых тел и газов, выполнено при относительно низких давлениях (см., например, [4]). В случае малых давлений реагирующего на поверхности твердого тела газа концентрации преадсорбированных и хемосорбированных молекул малы, при этом по наблюдаемому в опытах кинетическим параметрам канал реакции, в котором преадсорбированные молекулы реагируют с хемосорбированными молекулами, невозможно отличить от канала реакции, в котором налетающие из газовой среды молекулы реагируют с хемосорбированными молекулами. Доступными в настоящее время техническими средствами отличить в опытах каналы гетерогенной реакции с участием преадсорбированных молекул от других каналов реакции, по-видимому, возможно только в случае достаточно больших давлений реагирующих на поверхности твердого тела газов. Для этого необходимо, чтобы канал реакции, в котором преадсорбированные молекулы реагируют с преадсорбированными молеку-

лами, давал существенный или доминирующий вклад в скорость реакции. Проверка выполнения этого условия возможна по измеренной зависимости скорости реакции от концентрации хемосорбированных молекул. Однако в литературе крайне немногочисленны работы, в которых исследована эта зависимость.

Цель настоящей работы состояла в изучении зависимости скорости протекающей на границе твердого тела и газа гетерогенной химической реакции от концентрации хемосорбированных частиц, участвующих в этой реакции (на примере адсорбции и гетерогенной рекомбинации радикалов, поступающих из диссоциированного углекислого газа).

Методика эксперимента

Применяли модулированные потоки реагирующих веществ и одновременную регистрацию кинетических кривых $N(t)$ их адсорбции и величины динамического эффекта 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 — коэффициент, J — скорость гетерогенной реакции [5,6].

Схема опытов и используемые технические средства описаны в работе [7]. Газ при давлении $P = 30$ Па непрерывно прокачивали через вакуумную камеру. Адсорбционные измерения выполняли с помощью пьезорезонансных кварцевых весов; исследуемое вещество наносили слоем $d \approx 0.1$ мм на обе поверхности пьезоэлемента. При измерении ДЭР применены автоматические весы с магнитным подвесом [7,8]; исследуемое вещество наносили слоем $d \approx 0.1$ мм на верхнюю поверхность чашечки весов, которую располагали рядом с пьезоэлементом.

Использовали спектрально чистые водород и углекислый газ. Углекислый газ получали термическим разложением CaCO_3 и пропускали через колонку с силикагелем. Диссоциацию молекул газа на радикалы осуществляли с помощью высокочастотного электрического разряда в газе. Концентрация радикалов в реакторе была равна $n \approx 10^{14}$ см $^{-3}$. В качестве исследуемых веществ использовали ультрадисперсные порошки никеля и оксида алюминия, имеющие средний диаметр частиц сферической формы 100 нм, а также мелкодисперсный люминофор ZnS—Cu с удельной поверхностью ~ 1 м 2 ·г $^{-1}$. Для очистки поверхности образцов от адсорбционных загрязнений они выдерживались 1.5 h в атомно-молекулярной смеси водорода при температуре 400 К. Состояние поверхности люминофора ZnS—Cu контролировали по интенсивности I и спектру его радикалорекомбинационной люминесценции (РРЛ), возбуждаемой в ходе поверхностной химической реакции [9]. С целью изменения состояния поверхности твердого тела углекислый газ заменяли водородом и образец обрабатывали атомами Н. После смены одного газа другим реактор 5 min промывали потоком молекул, затем включали разряд.

Результаты и их обсуждение

Получены следующие результаты (в "холостых" опытах, когда исследуемое вещество не нанесено на датчики, описанные далее эффекты не наблюдаются).

После включения разряда в углекислом газе частота пьезовесов f уменьшается в связи с адсорбцией радикалов СО и О на поверхности твердых тел. Выключение разряда сопровождается ростом частоты f в связи с рекомбинационной десорбцией "слабо" адсорбированных радикалов. Причем в случае никеля и сульфида цинка исходное значение частоты f не восстанавливается, что свидетельствует о наличии второй "прочной" формы адсорбции радикалов. На поверхности оксида алюминия "прочная" адсорбция радикалов не происходит. После замены углекислого газа водородом и включения источника атомов Н в случае сульфида цинка и никеля наблюдается скачкообразный рост частоты f пьезовесов, обусловленный выбросом хемосорбированного вещества с поверхности твердого тела. После выброса и выключения разряда на разорванные на поверхности химические связи активно захватываются молекулы водорода. Для Al_2O_3 эффект не наблюдается в связи с отсутствием на поверхности "прочно" связанных радикалов СО и О. На рис. 1 в качестве примера приведены адсорбционные кривые для никеля (1, 3) и кривые, описывающие очистку его поверхности атомами Н от адсорбированных частиц (2, 4) до (1, 2) и после (3, 4) длительной выдержки образца в диссоциированном углекислом газе.

Выбросы вещества с поверхности твердых тел в среде атомов водорода обусловлены образованием в ходе гетерогенной химической реакции летучих гидридов. Возможны инициированные атомами Н цепные реакции

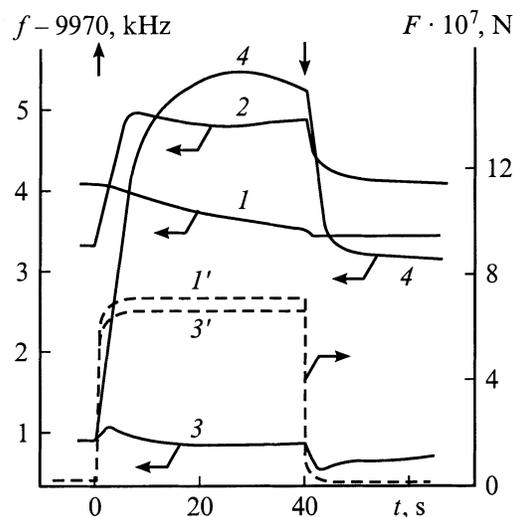


Рис. 1. Зависимость от времени, частоты пьезовесов (1–4) и величины ДЭР (1', 3') в диссоциированном углекислом газе для никеля после включения (↑) и выключения (↓) источника радикалов в углекислом газе (1, 3, 1', 3') и водороде (2, 4) до (1, 2, 1') и после (3, 4, 3') двадцатиминутной выдержки образца в диссоциированном углекислом газе. $T = 295$ К.

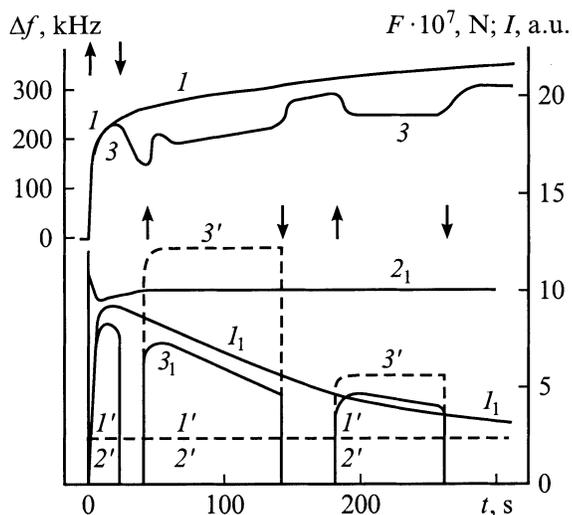


Рис. 2. Зависимость от времени приращения частоты пьезовесов ($I, 3$), величины ДЭР ($I'-3'$) и интенсивности РПЛ (I_1-3_1) для люминофора ZnS—Cu после первого включения разряда в углекислом газе и последующих "темновых" пауз. $T = 295$ К ($I, I', I_1, 3, 3', 3_1$), 400 К ($2', 2_1$).

в адсорбционном слое, а также распыление адсорбированных молекул за счет энергии, выделяющейся в актах химических превращений на поверхности (известны аналоги этих предполагаемых эффектов [10–12]).

Нами впервые наблюдались явления РПЛ, ДЭР и распыление поверхности при помещении твердых тел в среду диссоциированного углекислого газа (ранее эти эффекты экспериментально изучены на примере гетерогенных реакций рекомбинации атомов водорода, кислорода и азота [6,7,9,13]).

Длительная выдержка (десять минут) либо нагрев образцов до температуры $T = 400$ К в среде диссоциированного углекислого газа не сопровождается значительными изменениями величины ДЭР (рис. 2, кривые I' и $3'$). При прочих равных условиях ДЭР в диссоциированном углекислом газе в несколько раз меньше, чем в атомарном водороде, причем кинетические кривые $F(t)$, измеренные после включения и выключения источника радикалов, во всех случаях имеют форму, близкую к прямоугольной, тогда как в атомарном водороде аналогичные кривые $F(t)$ содержат участки плавного изменения, обусловленные изменением температуры образца в ходе поверхностной экзотермической реакции [7]. Этот результат объясняется тем, что в среде углекислого газа скорость установления теплового равновесия между поверхностью катализатора и газом значительно выше, чем в водороде. Основанием для такого вывода служит то, что при нагреве находящегося в среде углекислого газа образца светом лампы накаливания кривые $F(t)$ также имеют форму, близкую к прямоугольной.

После непродолжительной (порядка минуты) обработки твердых тел атомарным водородом (при этом в случае ZnS и Ni происходит удаление "прочно" адсорбирован-

ных радикалов CO и O) величина ДЭР не меняется. Циклы попеременной двухминутной обработки образцов диссоциированными газами H_2 и CO_2 осуществляли до 10 раз. В случае никеля наблюдалось совпадение кривых $f(t)$ и $F(t)$, многократно измеренных в этих двух средах. Для ZnS от опыта к опыту наблюдались несущественные изменения формы кривых $f(t)$. Воспроизводимость результатов свидетельствует о чистоте опытов, чистоте исходной поверхности образцов и химической стабильности никеля в этих агрессивных средах. В случае оксида алюминия в среде атомарного водорода происходит непрерывное необратимое уменьшение частоты f пьезовесов, что обусловлено поглощением атомов H кристаллами и, вероятно, связано с высокой дефектностью кристаллической решетки используемых образцов.

В случае нетренированных атомарным водородом образцов люминофора ZnS—Cu после первого включения разряда в углекислом газе интенсивность РПЛ убывает со временем до нуля. При увеличении температуры люминофора до величины $T \approx 400$ К наблюдается слабое стационарное свечение люминофора. После выключения разряда послесвечение люминофора не наблюдается ($T = 293-400$ К). Аналогичное поведение РПЛ люминофора ZnS—Cu имеет место в случае его возбуждения атомарным кислородом. Для сравнения отметим, что в случае возбуждения люминофора ZnS—Cu атомарным водородом наблюдается его стационарное яркое свечение ($T = 293-400$ К), а после выключения разряда имеет место длительное рекомбинационное послесвечение, обусловленное наличием центров захвата в объеме кристаллофосфора. Эти результаты, по-видимому обусловлены тем, что хемосорбируемые из газовой среды атомы кислорода вызывают тушение РПЛ вследствие того, что они являются центрами безызлучательной рекомбинации электронов и дырок, возникающих в актах рекомбинации радикалов на поверхности люминофора. Кроме того, вследствие изгиба зон при хемосорбции атомов кислорода миграция дырок с поверхности в объем затруднена (о чем свидетельствует отсутствие послесвечения), что стимулирует безызлучательную рекомбинацию электронов и дырок на богатой дефектами поверхности люминофора.

Первый контакт с диссоциированным углекислым газом твердых тел, предварительно выдержанных 1.5 h в атомарном водороде, сопровождается изменением состояния их поверхности, что сказывается на величине ДЭР. Этот эффект рассмотрим на примере сульфида цинка.

В случае ZnS после предварительной длительной выдержки образцов в среде атомарного водорода величина ДЭР и интенсивность РПЛ в среде диссоциированного углекислого газа возрастают более чем на порядок. Для тренированных атомами H образцов люминофора ZnS—Cu в диссоциированном углекислом газе наблюдается яркая РПЛ с характерной рекомбинационной люминесценцией (спектр свечения состоит из полосы с $\lambda_{\max} = 530$ nm). При температуре $T \approx 300$ К интенсив-

ность РРЛ со временем монотонно убывает до нуля. Кривые $F(t)$ при этом имеют прямоугольную форму, а зависимость $f(t)$ соответствует распылению поверхности вследствие протекания на ней реакции рекомбинации радикалов (рис. 2, кривые I_1 , I' и I соответственно). В тех же условиях, но при температуре $T \approx 400$ К наблюдается относительно стабильное свечение кристаллофосфора (затухающее в процессе возбуждения РРЛ через десятки минут), при этом изменение температуры не влияет на величину ДЭР и форму кривой $F(t)$ (кривые 2_1 , $2'$). Выключение разряда не сопровождается послесвечением люминофора. После "темновых" пауз "выключение-включение разряда" величина ДЭР вначале возрастает в 5–8 раз, затем необратимо убывает, форма кривой $F(t)$ при этом остается прямоугольной (кривые $3'$).

Резкое возрастание величины ДЭР и интенсивности РРЛ в среде диссоциированного углекислого газа после длительной обработки люминофора атомарным водородом связано с изменением состояния его поверхности (появлением в результате восстановления сульфида цинка атомами Н анионных вакансий, сверхстехиометрического металла и т.д. [6]). При этом, судя по зависимости $f(t)$ (кривая I), вычистка поверхности от адсорбированных частиц в ходе реакции доминирует над их хемосорбцией, т.е. рост скорости реакции не связан с увеличением концентрации хемосорбированных радикалов.

После первой "темновой" паузы, в течение которой доминирует адсорбция молекул CO_2 , интенсивность РРЛ уменьшается (кривая 3_1). На основании этого обстоятельства можно предположить, что адсорбция молекул CO_2 приводит к тушению РРЛ (вероятно, вследствие изгиба зон и образования центров безызлучательной электронно-дырочной рекомбинации). При температуре образца $T \approx 400$ К доминирует вычистка поверхности в ходе реакции от адсорбированных частиц CO , O и CO_2 над их хемосорбцией, что обеспечивает относительно стабильное свечение люминофора (кривая 2_1). Из сравнения люминесцентных кривых I_1 и 3_1 следует, что после "темновой" паузы скорость гетерогенной рекомбинации радикалов J не меняется. Поэтому причиной увеличения ДЭР после первой "темновой" паузы (кривая $3'$) служит изменение коэффициента в выражении $F = GJ$, обусловленное ростом кинетической энергии поступающего движения молекул — продуктов реакции [5,6] в связи с изменением состояния поверхности ZnS в течение "темновой" паузы, о котором свидетельствует захват молекул CO_2 на разорванные на поверхности химические связи. В связи с происшедшим изменением состояния поверхности в течение второй "темновой" паузы уже доминирует рекомбинационная десорбция "слабо" связанных с поверхностью радикалов (кривая 3). После этой паузы интенсивность РРЛ не убывает, но уменьшается величина ДЭР, при этом концентрация хемосорбированных радикалов возрастает.

Согласно полученным результатам, скорость рекомбинации радикалов на поверхности твердых тел (Ni , Al_2O_3 ,

ZnS), помещенных в среду диссоциированного углекислого газа, не возрастает при увеличении концентраций "прочно" и "слабо" хемосорбированных радикалов. Это обстоятельство можно объяснить участием в реакции радикалов, захваченных поверхностью в преадсорбционное состояние (precursor state), концентрация которых мала по сравнению с концентрацией хемосорбированных радикалов.

Пусть, напротив, реакция рекомбинации радикалов протекает по ударному механизму. Поскольку, согласно опытным данным, скорость реакции не зависит от концентрации хемосорбированных радикалов N , примем, что доминирует такой канал реакции, в котором участвуют хемосорбированные радикалы одного сорта (например, CO) и их концентрация N_1 мала: $N_1 \ll N$ (например, $\text{O} + \text{CO} + \text{Z} \rightarrow \text{O} + \text{COZ} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Z}$). Для сечения такой реакции получаем оценку: $\sigma = J(jN_1)^{-1} = 10^{16} (10^{18} \cdot 10^{12})^{-1} \text{ cm}^2 = 10^{-14} \text{ cm}^2$, где j — поток радикалов, сталкивающихся с поверхностью. Такое anomalно большое значение величины σ не может быть использовано при описании реакций, протекающих с участием налетающих из газовой среды частиц и хемосорбированных частиц (ударный механизм Или-Ридила). Поэтому сделанное предположение неверно.

Заключение

Следовательно, причина каталитического ускорения твердыми телами реакции рекомбинации радикалов, содержащихся в диссоциированном углекислом газе, состоит в захвате налетающих из газовой среды радикалов в подвижное преадсорбционное состояние, что обеспечивает увеличение эффективного сечения реакции. При этом полученные данные не позволяют отдать предпочтение одному из двух возможных вариантов: 1) в реакции доминирует канал реакции, в котором преадсорбированные радикалы рекомбинируют с преадсорбированными радикалами, 2) реакция протекает с участием преадсорбированных радикалов (например, атомов O) и хемосорбированных радикалов (CO), концентрация которых мала по сравнению с концентрацией хемосорбированных радикалов первого сорта (атомы O).

Отметим обнаруженный нетривиальный эффект резкого увеличения скорости гетерогенной рекомбинации радикалов CO и O на поверхности сульфида цинка при реализации таких условий, при которых вычистка поверхности от хемосорбированных радикалов в ходе реакции доминирует над их хемосорбцией. Этот результат аналогичен данным работ [7,14], согласно которым при $n \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ хемосорбированные атомы H и O блокируют поверхность, препятствуя протеканию реакций их рекомбинации.

Полученные в настоящей работе результаты, а также известные из литературы данные [1–3,7,14], позволяют высказать предположение о том, что изучение участия преадсорбированных молекул в химических превраще-

ниях на поверхности не может быть сведено к установлению одного из кинетических параметров гетерогенных реакций, но связано с решением фундаментальной научной задачи о механизме каталитической активности твердых тел.

Авторы выражают благодарность И.П. Денисову, А.П. Ильину и А.Г. Каренгину (Томский политехнический университет), любезно предоставившим порошки для исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 99-03-32097) и Министерства образования РФ (грант № 97-12-11-26).

Список литературы

- [1] Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл–газ. М.: Мир, 1981. 539 с.
- [2] Птушинский Ю.Г., Чуйков В.А. // Поверхность. 1992. № 9. С. 5–26.
- [3] Крылов Р.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 288 с.
- [4] Киперман С.А., Гайдай Н.А. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 5. С. 705–720.
- [5] Харламов В.Ф. // Поверхность. 1993. № 11. С. 122–126.
- [6] Харламов В.Ф. Рекомбинация атомов на поверхности твердых тел и сопутствующие эффекты. Томск: Изд-во ТГУ, 1994. 207 с.
- [7] Харламов В.Ф., Ануфриев К.М. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 15. С. 27–32.
- [8] Ануфриев К.М., Харламов В.Ф. // ПТЭ. 2000. № 1. С. 152–154.
- [9] Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А. Ради-калорекомбинационная люминесценция полупроводников. М.: Наука, 1976. 278 с.
- [10] Семенов Н.Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986. 686 с.
- [11] Stepanov V.E., Tarilin V.M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1976. Vol. 4. N 1. P. 1–5.
- [12] Гранкин В.А., Толмачева Н.Д., Тюрин Ю.И. // Журн. физ. хим. 1999. Т. 73. № 7. С. 1185–1190.
- [13] Лисецкий В.Н. Динамический эффект при гетерогенной рекомбинации атомов. Томск: Изд-во ТГУ, 1996. 200 с.
- [14] Харламов В.Ф., Лисецкий В.Н., Иващук О.А. // Журн. физ. хим. 1998. Т. 72. № 2. С. 297–300.