

УДК 541.124

В.Н.ЛИСЕЦКИЙ

ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИНАМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПРИ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ

В статье рассмотрено малоисследованное физико-химическое явление – динамический эффект при гетерогенной рекомбинации атомов. Описана методика измерения динамического эффекта, выявлены его основные экспериментальные особенности, причины возникновения и границы существования.

Динамический эффект (ДЭ) при гетерогенной рекомбинации атомов был впервые обнаружен сотрудниками кафедры ОНХ ТПУ еще в 1985 г. [1,2]. За последние годы его описанию посвящены были 20 работ, которые обобщены в монографии [3]. Помимо важного значения для теории катализа и изучения кинетики гетерогенных реакций ДЭ имеет разнообразное практическое применение [4–7]. Несмотря на это, ДЭ малоизвестен широкому кругу специалистов, отсутствуют в периодической печати публикации, обобщающие основные закономерности ДЭ. Решению этой проблемы и посвящена настоящая работа.

При протекании реакции рекомбинации атомов на поверхности твердых катализаторов выделяется большое количество энергии (от 431 кДж/моль для атомов Н до 941 кДж/моль для атомов N). Эта энергия может расходоваться на возбуждение внутренних степеней свободы молекул продуктов реакции – поступательных, колебательных, вращательных, электронного возбуждения, а также передаваться твердому телу. Вследствие этого реакция сопровождается рядом неравновесных эффектов, одним из которых является недавно установленный динамический эффект. Динамический эффект наблюдался и был исследован при рекомбинации атомов водорода, азота и кислорода на поверхности катализаторов – твердых веществ различной природы: металлов, оксидов, солей. Динамический эффект проявляется как действие силы на инертную пластинку, на одну сторону которой нанесен катализатор. Направление действия силы – от катализатора к подложке. Эффект имеет сложную природу, обусловленную различными сопровождающими процесс выделения энергии газокинетическими явлениями, основные из которых радиометрический эффект и эффект отдачи. Эффект отдачи является следствием десорбции молекул с «избытком» поступательной энергии, радиометрический эффект – следствием разогрева поверхности катализатора. Величина регистрируемого эффекта зависит от многих экспериментальных параметров и достигает $2,7 \cdot 10^{-5}$ Н/см², что позволяет достаточно надежно измерять динамический эффект.

Для измерения динамического эффекта была использована весовая установка для исследования реакций твердых веществ с атомарными газами. Методика измерения разрабатывалась и многократно проверялась, конструкция установки постоянно совершенствовалась с 1976 г. рядом сотрудников кафедры ОНХ ТПУ при участии специалистов по радикало-рекомбинационной люминесценции. Предельная чувствительность весов Мак-Бена была $8 \cdot 10^{-8}$ Н. Атомы водорода, азота и кислорода получали с помощью «безэлектродного» ВЧ-разряда. Концентрация атомов, измеренная по тепловыделению на платине, достигала $10^{14} - 10^{15}$ см⁻³ при общем давлении 10 – 100 Па. Измерение температуры осуществляли с помощью медь-константановой термопары, введенной вовнутрь реактора, и внешней термопары и термометров.

Исследования показали, что динамический эффект является результирующей силой, обусловленной различными явлениями, сопровождающими процесс рекомбинации атомов. Детальное рассмотрение этих явлений является задачей молекулярной физики. В данной главе ставилась более скромная задача – феноменологическое описание и вывод простейших математических формул для динамического эффекта с целью поиска правильных способов его измерения и интерпретации.

Были рассмотрены три группы явлений, способных дать вклад в измерения:

- 1) изменение веса образца;
- 2) изменение состава газа вблизи поверхности катализатора;
- 3) выделение энергии рекомбинации.

Кроме перечисленных существует группа явлений, рассмотренных в монографии [3], способных дать вклад в измеряемую силу. Это термомолекулярные и конвективные потоки и эффект

плавуности, возникающие из-за неравномерного распределения температур внутри реактора при его нагревании или охлаждении, а также электростатические помехи. Эти паразитные эффекты трудно рассчитать теоретически, но можно учесть при проведении холостых опытов, которым было уделено большое внимание при обработке методики измерения.

1. Самым наглядным доказательством существования динамического эффекта, отделяющим его от изменения веса, были опыты по изменению направления динамического эффекта, в частности опыты с турбинкой. Турбинка была изготовлена из фторопласта. Ее поверхность была обработана растворами плавиковой кислоты и буры для предотвращения рекомбинации атомов. Затем на одну сторону лопастей турбинки был нанесен порошок никеля. В атмосфере атомарного водорода наблюдалось вращение турбинки в направлении, показанном стрелкой (рис. 1,а).

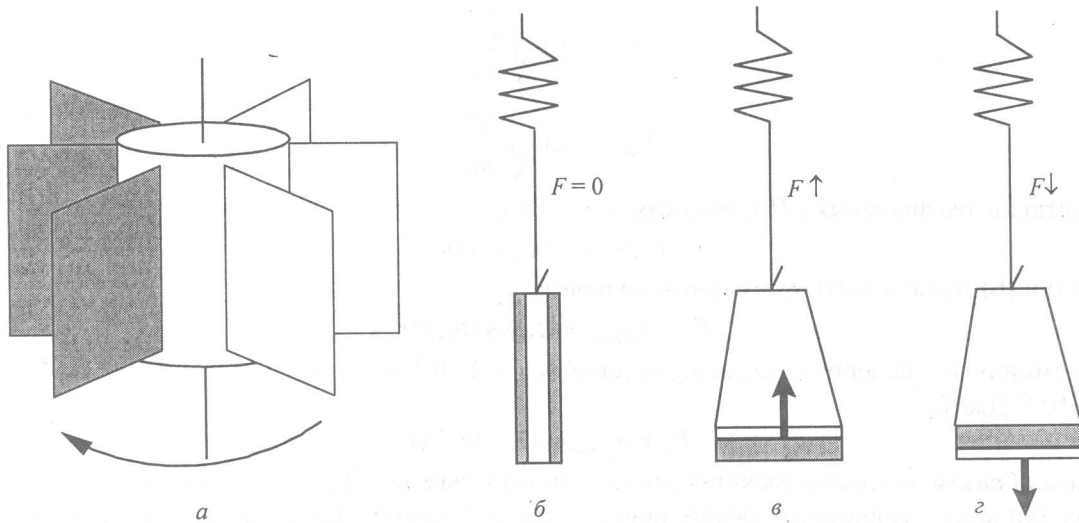


Рис. 1. Изменение направления динамического эффекта

При различных способах нанесения порошка на плоскую подложку динамический эффект меняет свое направление (рис. 1,б-г).

2. Быстрое уменьшение давления атомов над поверхностью образца в результате их гетерогенных рекомбинаций приводит к снижению давления (ΔP) и возникновению силы ($F_{\text{конц}}$),

$$\Delta n_{\text{ат}} = 2\Delta n_{\text{мол}}, \quad (1)$$

где $\Delta n_{\text{ат}}$ – снижение концентрации атомов, $\Delta n_{\text{мол}}$ – повышение концентрации молекул.

Из метода стационарных концентраций может быть оценено максимальное $\Delta n_{\text{ат}}$:

$$\Delta n_{\text{ат}} = \frac{N_{\text{эфф}}}{N} n_{\text{ат}}, \quad (2)$$

где N – число столкновений атомов с поверхностью образца; $N_{\text{эфф}}$ – число эффективных столкновений, приводящих к рекомбинации; $n_{\text{ат}}$ – концентрация атомов в газовой фазе.

Тогда можно найти силу, действующую на образец при понижении концентрации атомов:

$$F_{\text{конц}} = (\Delta p_{\text{мол}} - \Delta p_{\text{ат}})S, \quad (3)$$

где $\Delta p_{\text{мол}}$ – увеличение давления молекул, $\Delta p_{\text{ат}}$ – уменьшение давления атомов на образец площадью S .

Учитывая, что из кинетической теории газов

$$\Delta p = \Delta n k T, \quad p = \frac{1}{3} n m \bar{V}^2, \quad \bar{V}^2 = \frac{3kT}{m}, \quad (4)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; n – число молекул; m и \bar{V} – масса одной молекулы и средняя скорость соответственно, а $\frac{N_{\text{эфф}}}{N} = \gamma$ (коэффициент рекомбинации), получаем

$$F_{\text{конц}} = \frac{1}{2} k T n_{\text{ат}} \gamma \pi r^2. \quad (5)$$

Даже в условиях теплового равновесия между поверхностью твердого образца-катализатора и газом существует сила F_ν , обусловленная разницей в импульсах двух адсорбирующих атомов и десорбирующейся молекулы, которая образована из них при гетерогенной рекомбинации:

$$F_\nu = (m_{\text{мол}} \bar{V}_{\text{мол}}^\tau - 2m_{\text{ат}} \bar{V}_{\text{ат}}^\tau) N_{\text{эфф}} t, \quad (6)$$

где $m_{\text{ат}}$ – масса атома; $m_{\text{мол}} = 2m_{\text{ат}}$ – масса молекулы; t – время; $\bar{V}_{\text{ат}}^\tau$ – средняя тепловая скорость атома; $\bar{V}_{\text{мол}}^\tau$ – средняя тепловая скорость молекулы.

Из кинетической теории газов

$$N_{\text{эфф}} = \frac{1}{4} \bar{V}_{\text{ат}}^\tau n_{\text{ат}} \gamma \sigma; \quad (7)$$

$$\bar{V}_{\text{ат}}^\tau = 1,6 \sqrt{\frac{kT}{m_{\text{ат}}}}; \quad (8)$$

$$\bar{V}_{\text{мол}}^\tau = 1,6 \sqrt{\frac{kT}{2m_{\text{ат}}}}. \quad (9)$$

Подставив эти значения в (6), получим для $t = 1$ с:

$$F_\nu = -0,19kTn_{\text{ат}}\gamma\pi r^2. \quad (10)$$

Из (5) и (6) можно найти суммарную величину

$$F_\nu + F_{\text{конц}} = -0,69kTn_{\text{ат}}\gamma\pi r^2. \quad (11)$$

Для типичных экспериментальных условий $n_{\text{ат}} = 4 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$, $\gamma = 0,1$, $r = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $T = 300 \text{ К}$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$;

$$F_\nu + F_{\text{конц}} = -7,3 \cdot 10^{-7} \text{ Н}.$$

Таким образом, согласно расчетам, сила, действующая на образец при рекомбинации атомов в условиях теплового равновесия между поверхностью катализатора и окружающим газом, составляет величину порядка 10^{-7} Н/см^2 и направлена вверх, то есть от подложки к катализатору.

3. Проведенный экспериментальный и теоретический анализ эффектов, связанных с выделением энергии рекомбинации, показал, что наибольший вклад в величину измеряемого эффекта F вносят радиометрический эффект $F_{\text{рад}}$ и эффект отдачи $F_{\text{отд}}$. С учетом приведенных оценок можно записать:

$$F \approx F_{\text{отд}} + F_{\text{рад}} + F_\nu + F_{\text{конц}}. \quad (12)$$

Радиометрический эффект – это сила, которая действует на образец при возникновении градиента температур на его различных сторонах. Теория радиометрических сил, мешающих определению давления света радиометром Крукса, разработана в [8] и изложена в [9]. Для плоского образца в форме диска при его размерах, превышающих длину свободного пробега, согласно [9]

$$F_{\text{рад}} = \frac{1,7r}{\lambda} p \frac{L^2}{T} I, \quad (13)$$

где r – радиус образца катализатора и подложки; λ – коэффициент теплопроводности газа; p – его давление; L – длина свободного пробега молекулы; I – мощность, выделяемая на катализаторе в виде тепла.

$$I = N\gamma\epsilon \frac{D}{2N_A}, \quad (14)$$

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}n_{\text{об}}\sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2}p\pi d^2}, \quad (15)$$

где $n_{\text{об}} = p/kT$ – общее количество частиц газа при давлении p в единице объема; D – энергия образования молекул из атомов; ϵ – коэффициент аккомодации энергии рекомбинации; N_A – число Авогадро; $\sigma = \pi d^2$ – эффективное сечение молекулы диаметром d .

$$\lambda = \frac{1}{3} \bar{V}_{\text{мол}}^\tau L \rho C_\nu = 1,06 \frac{p m_{\text{ат}} C_\nu}{\sqrt{2} m_{\text{ат}} k T} L, \quad (16)$$

где $\rho = n_{\text{об}} 2m_{\text{ат}}$ – плотность газа; C_ν – его теплоемкость.

Подставив значения (14) – (16) в (13), получим

$$F_{\text{рад}} = 0,102 \frac{rDk^2T}{m_{\text{ат}}C_v d^2 pN_A} n\gamma\varepsilon. \quad (17)$$

Эффект отдачи возникает из-за десорбции с поверхности образца молекул, которые уносят с собой значительную часть энергии рекомбинации в виде избытка поступательной энергии. Кинетическая температура таких молекул на несколько сотен и даже тысяч градусов выше температуры поверхности [10]. $F_{\text{отд}}$ может быть оценена из уравнения

$$m(\bar{V}')^2 = \frac{\varepsilon'D}{N_A}, \quad (18)$$

где \bar{V}' – дополнительная составляющая скорости молекулы за счет энергии рекомбинации атомов; ε' – коэффициент преобразования энергии рекомбинации атомов в поступательную энергию образующихся молекул; m – масса атома.

$$\bar{V}' = \bar{V}_{\text{мол}}^{\text{т}} - \bar{V}_{\text{мол}}, \quad (19)$$

$\bar{V}_{\text{мол}}$ – средняя скорость молекулы, $\bar{V}_{\text{мол}}^{\text{т}}$ – тепловая составляющая скорости молекулы.

Из (18) получим

$$\bar{V}' = \sqrt{\frac{\varepsilon'D}{mN_A}}; \quad (20)$$

$$F_{\text{отд}} - F_v = (m\bar{V}_{\text{мол}} - m\bar{V}_{\text{ат}}) N_{\text{эфф}}. \quad (21)$$

Подставив (7), (19), (20) в уравнение (21), получим

$$F_{\text{отд}} - F_v = 0,4\gamma n \sqrt{\frac{kT\varepsilon'D}{N_A}} \pi r^2 - 0,19\gamma n kT \pi r^2. \quad (22)$$

Отсюда

$$F_{\text{отд}} = 0,4\gamma n \sqrt{\frac{kT\varepsilon'D}{N_A}} \pi r^2. \quad (23)$$

Подставив соответствующие значения в уравнение (12), получим

$$F = \left(0,4 \sqrt{\frac{kT\varepsilon'D}{N_A}} - 0,69kT + 0,102 \frac{Dk^2T\varepsilon}{mC_v d^2 pN_A \pi r} \right) \gamma n \pi r^2. \quad (24)$$

Радиометрический эффект может быть полностью исключен ($F_{\text{рад}} = 0$) при $R \geq L + r$, где R – радиус подложки, тогда с учетом (24) на образец действует сила (F'):

$$F' = \left(0,4 \sqrt{\frac{kT\varepsilon'D}{N_A}} - 0,69kT \right) \gamma n \pi r^2. \quad (25)$$

Следует отметить, что выражения (24) и (25) выведены на основе уравнений кинетической теории газов, учитывающих больцмановское распределение молекул по скоростям. В работе [10] и последующих работах с использованием метода молекулярных пучков было показано, что при десорбции «ускоренных» после реакции молекул наблюдается более сложное распределение, которое не учтено при выводе формул (24) и (25).

Совместимость полученных уравнений с условиями эксперимента может быть проверена из зависимостей F и F' от T , n , r , γ . Кроме того, можно вычислить значения ε' и сравнить полученные результаты с литературными данными по измерению с помощью молекулярных пучков.

Была приведена также оценка коэффициентов преобразования энергии рекомбинации атомов водорода ε и ε' и средних скоростей десорбирующихся молекул H_2 с помощью динамического эффекта.

Для измерения использовали катализаторы с большим коэффициентом рекомбинации – высокодисперсные порошки металлов и Pd-фольгу. Готовили серии образцов с различным расстоянием

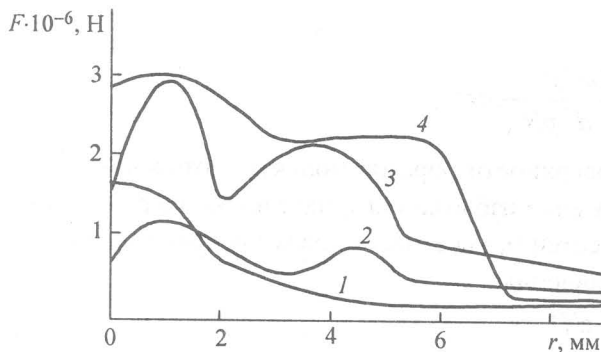


Рис. 2. Зависимость радиометрического эффекта 1 и эффекта отдачи 2 – 4 от расстояния от края образца до края подложки: 1, 4 – никром; 2 – W; 3 – Cu

распределения десорбирующихся молекул по скоростям. Грубая оценка кинетической температуры молекул в точке второго максимума

$$T = \frac{L_2 T_1}{L_1}, \quad (26)$$

где $L_1 = \bar{L}$; $T_1 = 300$ К; $L_2 = r_{\max}$, дает величину $700 + 1000$ К. Это значение температуры совпадает с данными, полученными с помощью техники молекулярных пучков [10].

Одним из важнейших аспектов применения динамического эффекта, вытекающего из самой сути явления эффекта отдачи и радиометрического эффекта, является измерение коэффициентов преобразования энергии рекомбинации атомов, которая расходуется на нагрев катализатора ϵ (коэффициент преобразования химической энергии в тепловую), и доли энергии рекомбинации, уносимой десорбирующимися молекулами продуктов реакции в виде избытка поступательной энергии ϵ' (коэффициент преобразования химической энергии в поступательную энергию молекул продуктов реакции).

ϵ и ϵ' могут быть оценены, исходя из формул (24) и (25). Подставляя в эти формулы известные экспериментальные значения (использовали значение F в положении первого максимума и F' в положении второго максимума на кривых $F(r')$) (рис. 2), рассчитывали ϵ и ϵ' . Результаты расчетов приведены в табл. 1, 2 и совпадают по порядку величины с результатами, полученными теоретически, а также с помощью метода молекулярных пучков [10].

Таблица 1

Коэффициенты гетерогенной рекомбинации γ и аккомодации ϵ при рекомбинации атомов водорода на металлах [11]

Металл	Вид образца	T , К	γ	ϵ
Pd	фольга	293	$7,4 \cdot 10^{-3}$	–
Cu	нить	298	0,05–0,13	$0,43 \pm 0,15$
Ni	нить	298	0,06–0,14	$0,11 \pm 0,05$
W	нить	298	0,05–0,11	$0,20 \pm 0,03$

Таблица 2

Расчетные значения коэффициентов ϵ и ϵ' при рекомбинации атомов водорода на металлах

Металл	Вид образца	r' образца, мм	P , Па	$F \cdot 10^{-6}$, Н	$F' \cdot 10^{-6}$, Н	ϵ'	ϵ
Pd	фольга	2,25	40	2,0	2,0	0,04	0,39
Cu	ЭВП	3	40	2,8	2,8	0,16	0,20
Ni + Mo	ЭВП	3	40	3,0	3,0	0,17	0,15
W	ЭВП	3	40	0,8	0,8	0,36	0,14

Вписаны основные экспериментальные особенности динамического эффекта в зависимости от природы твердого катализатора (полученные различными способами металлы, оксиды, соли, их

смеси; компактные образцы и порошки); вида атомарного газа (водород, азот, кислород); удельной поверхности порошка; удельной массы навески порошка; площади образца; концентрации атомов; температуры.

Влияние природы катализатора и вида атомарного газа представлено в табл. 3.

Таблица 3

Величина динамического эффекта F' при рекомбинации атомов на различных твердых образцах. $T = 292 \pm 3 \text{ K}$, $n_{\text{H}} = 4 - 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $n_{\text{N}} \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $n_{\text{O}} \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$, ширине края подложки $r' = 3 - 6 \text{ мм}$, удельной массе навески $m_{\text{уд}} \approx 10 \text{ мг/см}^2$

Атомарный газ	Твердое вещество	Вид образца и способ получения	$(F' \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ Н/см}^2$
Водород	Ni	Поликристаллические пластинки	0,0
	Pt	Протравлен в $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ до появления ступенек травления	0,0
	Pd		0,53
Водород	CuO	Осаждение из растворов солей (порошок)	5,5
	Cr_2O_3		2,9
	Fe_3O_4		3,2
Водород	Ni	Электрический взрыв проводников (порошок)	$1,8 \div 17,6$
	Fe		$5,1 \div 9,3$
	Ag		$0,3 \div 3,7$
	Al		$0,2 \div 25,0$
Водород	NaCl	Монокристаллы	0,0
	KCl		0,0
Азот	$\text{NaN}_3 + 10\%$	Порошки, полученные осаждением	2,3
	NiO		2,4
	CuO		2,3
	VO_2		0,8
	MnO_2		2,3
	Cr_2O_3		1,2
	Fe_3O_4		0,2
	Co_2O_3		0,3
Азот	ZnO	Порошки	0,3
	Al_2O_3		0,5
	$\text{Cd}(\text{OH})_2$		0,6
Кислород	Высокотемпературные сверхпроводники	Порошки	$-0,5 \div 0,6 (273 \text{ K})$

Динамический эффект был пропорционален удельной поверхности порошка, прямо пропорционален геометрической площади образца, концентрации атомов в диапазоне концентраций атомов водорода $10^{13} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$, не зависел от удельной массы навески после того, как порошок покрывал всю поверхность подложки, слабо зависел от температуры для системы $\text{MnO}_2 + \text{H}$ (рис. 3). Резкий рост эффекта наблюдался лишь выше температуры восстановления MnO_2 водородом. Кривая 2 получена расчетным путем по формуле (25) для $n_{\text{H}} = 4 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$, $r = 7 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $F'_{77 \text{ K}} = 0,15 \cdot 10^{-5} \text{ Н}$, если $\epsilon' = 0,25$ и не зависит от температуры.

Рассмотренные экспериментальные закономерности раскрывают природу динамического эффекта и позволяют предположить его большое будущее как инструмента для исследования кинетики гетерогенных химических реакций.

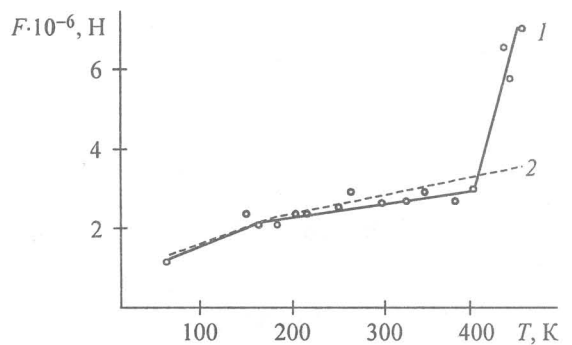


Рис. 3. Зависимость эффекта отдачи от температуры: 1 — экспериментальная кривая для $\text{MnO}_2 + \text{H}$ при $n_{\text{H}} = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; 2 — теоретическая зависимость, рассчитанная по формуле (25)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А.А., Лисецкий В.Н., Савельев Г.Г. // Поверхность. – 1998. – № 3. – С.29–32.
2. Лисецкий В.Н., Васильев А.А., Савельев Г.Г. // IX Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тезисы докладов. – Черногловка, 1986. – Т.11. – С.97–98.
3. Лисецкий В.Н. Динамический эффект при гетерогенной рекомбинации атомов. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1996. – 200 с.
4. А.С. 1340318 / В.Н.Лисецкий, Г.Г.Савельев, А.П.Ильин, Т.А.Лисецкая. – Приор. от 30.12.85.
5. А.С. 1770903 / В.Н.Лисецкий, А.А.Васильев, Г.Г.Савельев. – Приор. от 19.07.89.
6. А.С. 1656426 / В.Н.Лисецкий, В.Н.Беломестных, Т.А.Лисецкая, Г.Г.Савельев. – Оpubл. в Б.И., 1991, № 21.
7. А.С. 1664397 / В.Н.Лисецкий, Т.А.Лисецкая, Т.В.Лазарева. – Оpubл. в Б.И., 1991, № 27.
8. Saveliev G.G., Lisetsky V.N. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1986. – V.31. – № 2. – P.451–454.
9. Лисецкий В.Н., Савельев Г.Г. // ХВЭ. – 1987. – Т.20. – № 1. – С.91.
10. Васильев А.А., Лисецкий В.Н., Куликов Н.Ф., Савельев Г.Г. // ХВЭ. – 1987. – Т.21. – № 2. – С.189–190.
11. Лисецкий В.Н., Беломестных В.Н., Савельев Г.Г., Лисецкая Т.А., Иванов Г.Ф. // СФХК. – 1989. – Т.2. – № 11. – С.66–69.