

И. В. МИЛОСЕРДОВ, И. А. МЯСНИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА МЕТОДОМ АВТОРАДИОГРАФИИ

(Представлено академиком И. В. Петрановым-Соколовым 8 VI 1972)

Наряду с другими изотопными методами в последнее время в химических исследованиях стали применять и метод авторадииографии (¹⁻⁴), в основе которого лежит способность ионизирующих излучений создавать центры скрытого изображения в веществе фотоэмульсии и который нашел самое широкое применение в медицине, биологии, металлургии, машиностроении и т. д. Главная задача настоящей работы заключалась в выяснении принципиальной возможности применения метода авторадииографии для исследования хемосорбции свободных атомов водорода (третия) на поверхности поликристаллических пленок окислов металлов.

В качестве объектов исследования были выбраны окись цинка, как наиболее хорошо изученный химически устойчивый к атомам водорода окисел, и изотоп водорода тритий — ³H₁, который по своим химическим свойствам идентичен с изотопом водорода протием — ¹H₁. Тритий является чистым β-излучателем с периодом полураспада 12,26 года и средней энергией излучения 5,7 кэв. Максимальная энергия излучения 18,5 кэв. Столь мягкое β-излучение делает возможным определение положения адсорбированного атома трития с точностью ± 10⁻⁴ см.

Все исследования проводились с использованием тонких поликристаллических пленок окиси цинка и реакционного сосуда, который принципиально не отличался от описанных в работах (^{5, 6}). Заимствованная в (^{5, 6}) ячейка позволяла генерировать ³H₁-атомы пиролизом молекулярного трития и контролировать их адсорбцию на пленке по изменению ее электропроводности (⁵). Для напуска трития в объем реакционного сосуда и его очистки от примесей использовалась прогреваемая полладий-серебряная мембрана.

Исследуемый образец адсорбента приготавливался в соответствии с методикой, описанной в (⁵). Эксперименты проводились при комнатной температуре пленки. Давление трития в реакционном сосуде составляло 5-10⁻² тор, начальная проводимость пленки 5,46 · 10⁻⁴ ом⁻¹. Хемосорбция атомов трития в опыте проводилась в течение 4 час. Температура платиновой ленты при этом поддерживалась равной 1300°. После указанной экспозиции пленки в потоке атомов трития ее электропроводность увеличилась до 8,38 · 10⁻⁴ ом⁻¹. Как показал расчет (⁵), полученное изменение электропроводности пленки соответствует заполнению ее поверхности атомами водорода, равному 1,38 · 10¹⁴ атом/см². Это означает, что в опыте мы получили поверхностный источник β-излучения с удельной активностью 7 мкС/см². В таком источнике происходит 2,59 · 10⁵ распадов в секунду. После прекращения генерации атомов трития реакционная ячейка откачивалась при легком прогреве пленки в течение 30-40 мин. для освобождения от адсорбированного молекулярного трития, который хемосорбировался в условиях наших опытов в значительно меньших количествах, чем атомарный тритий (⁷). После указанного прогрева и откачки сосуда существенного изменения электропроводности пленки не происходило.

Снизив температуру пленки до комнатной, ее извлекали из реакционного сосуда и покрывали жидкой фотоэмульсией типа М (НИИХИМФОТО) путем погружения в термостатированную при 40° кювету на 1–2 сек. Потом образец высушивался в течение 20–30 мин. на воздухе и помещался в светонепроницаемый ящик для экспонирования. Покрывание и сушка проводились при желто-зеленом неактиничном освещении. Применение жидкой фотоэмульсии позволяет получить наилучший контакт фотослоя с поверхностью образца, что улучшает разрешение, обеспечивает более полную регистрацию β -частиц, а значит, и точность измерения.

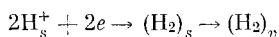
После экспонирования в темноте фотоэмульсия проявлялась амидоловым проявителем, фиксировалась, промывалась водопроводной и дистиллированной водой и высушивалась на воздухе. В результате этих операций получался автограф, готовый для анализа состояния адсорбированного слоя.

Аналогично нами были получены автографы и для образцов, заполнение поверхности которых составляло 10^{14} атом/см². С полученных автордиограмм были сделаны микрофотоснимки, часть которых показана на рис. 1. На микрофотоснимке (а) показана поверхность пленки, на которой атомы трития не хемосорбировались, но она также покрывалась фотоэмульсией, проявлялась и фиксировалась. На снимках рис. 1 (б–г) показана поверхность пленки с адсорбированным на ней тритием. Сопоставление снимков а, б и в убеждает, что мы получили автордиограммы пленок с хемосорбированными атомами трития. На основании этих результатов можно считать, что метод автордиографии применим для исследования хемосорбции трития на поверхности пленок окислов металлов (рис. 1 см. вкл. к стр. 604).

Из анализа автордиограмм, показанных на снимках б, в, следует, что плотность почернения фотоэмульсии в случае хемосорбции 10^{14} атом/см² (снимок в) существенно ниже, чем при хемосорбции $1,38 \cdot 10^{14}$ атом/см² (снимок б). Следовательно, имея соответствующую аппаратуру, можно по плотности почернения фотоэмульсии определять количество хемосорбированного трития или любого вещества, меченого тритием.

На снимке в хорошо видны отдельные участки потемнения, которые указывают места локализации хемосорбированных атомов трития. Участки потемнения достаточно равномерно распределены по поверхности и различаются по величине. Более детальная микроавтордиограмма одного из таких участков представлена на снимке г. Здесь уже видны отдельные зерна — автографы, оставляемые отдельными атомами трития, но и здесь имеются участки преимущественной локализации хемосорбированных атомов. Такой характер распределения атомов по поверхности указывает на ее неоднородность и оправдывает предположение о наличии на поверхности окисла участков, обладающих более высокой хемосорбционной активностью в отношении атомов водорода.

Известно (^{6, 8}), что при невысоких температурах хемосорбция всегда локализована. Миграция хемосорбированных атомов водорода, сопровождающаяся их поверхностной рекомбинацией, наблюдается при температуре выше 150° с последующей десорбцией водорода по схеме



(индексы *s*, *v* обозначают хемосорбированное и свободное состояние соответственно). В таком случае для объяснения экспериментально полученного факта неравномерности поверхностного распределения хемосорбированных атомов трития, вероятно, будет правильным предположить, что хемосорбция атомов трития (возможно, частично) происходит из физадсорбированного слоя, в котором они обладают значительно большей подвижностью и, следовательно, мигрируя по поверхности, частично рекомбинируют, а частично «находят» активные места и их связь с поверхностью адсорбента упрочняется (хемосорбируются). Такими «активными» уча-

стками поверхности скорее всего являются дефекты структуры поликристалла и микродефекты отдельных монокристаллов его составляющих⁽⁵⁾. Если такое предположение правильно, то, следовательно, атомы трития (водорода) ведут себя на поверхности пленки ZnO в какой-то степени подобно атомам благородных металлов, которые, легко мигрируя по поверхности, скапливаются на ее активных участках, где частично агрегируют, а частично ионизируются⁽⁹⁾.

Сделанное предположение и проведенная аналогия подтверждается также сопоставлением полученных автораддиограмм с электронно-микроскопическими снимками поверхностного распределения атомов металлов, адсорбированных на различные подложки⁽¹⁰⁾.

Заметим, что при заполнениях поверхности, меньших 10^{11} атом/см², вполне возможным окажется визуальное разделение проявленных зерен серебра, а значит, и их количественный подсчет. В таком случае станет возможной количественная оценка хемосорбированных атомов трития при весьма малых заполнениях, когда денситометрическое определение становится невозможным.

В заключение отметим, что выбранные нами объекты исследования являются модельными, что метод автораддиографии можно применять для исследования хемосорбции других частиц, меченных β -радиоактивными изотопами 3H и ^{14}C , на самых различных адсорбентах. Указанные β -излучатели дают лучшее по сравнению с другими разрешение, что очень важно для этого метода как при качественных, так и при количественных исследованиях.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
5 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. D. Moyer, R. J. Ochs, Science, 142, 1316 (1963). ² F. Mysak, M. Krejci, Isotopotechnika, 14(1—2), 27 (1971). ³ B. Rotrekl, Isotopotechnika, 14(1—2), 29 (1971). ⁴ A. W. Rogers, Techniques of Autoradiography, Amsterdam, 1967. ⁵ И. Н. Поспелова, И. А. Мясников, Кинетика и катализ, 10, в. 5, 1097 (1969). ⁶ И. Н. Поспелова, И. А. Мясников, ЖФХ, 41, 1990 (1967). ⁷ И. А. Мясников, ЖФХ, 32, 841 (1958). ⁸ Б. Трепнелл, Хемосорбция, М., 1958. ⁹ Д. Г. Табаддзе, Е. В. Большун, И. А. Мясников, ЖФХ, 44, 1804 (1970). ¹⁰ Сборн. Физика тонких пленок, 4, М., 1971.