

Академик АН УССР И. Н. ФРАНЦЕВИЧ, В. А. ЛАВРЕНКО,
А. А. ЧЕХОВСКИЙ, В. А. КРАВЕЦ, К. В. НАЗАРЕНКО

**АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА, КИСЛОРОДА И АЗОТА
В МОЛЕКУЛЯРНОМ И АТОМАРНОМ СОСТОЯНИЯХ
ПРИЗМАТИЧЕСКОЙ ПЛОСКОСТЬЮ (1120) МОНОКРИСТАЛЛА
 α -Al₂O₃**

Целью работы было определение адсорбционных характеристик водорода, кислорода и азота в молекулярном и атомарном состояниях на призматической плоскости (1120) монокристалла α -Al₂O₃ (бесцветного сапфира), полученного методом Вернейля, в области температур 100—950°С. Настоящее исследование проведено в связи с установленной ранее зависимостью между адсорбционными и каталитическими свойствами поверхностей, в частности для процесса рекомбинации атомных газов (¹). Равновесную адсорбцию газов изучали на высокотемпературной вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами по методике (^{2, 3}) после предварительного эвакуирования в течение 2 час. при 400° до остаточного давления



Рис. 1

10^{-6} тор. Генерацию атомов газов осуществляли с помощью присоединенной к системе разрядной трубки с индуктором (высокочастотный генератор с выходной мощностью 150 вт и частотой 7—10 МГц (⁴)).

Образцы представляли собой пластины толщиной 0,6 мм, вырезанные из неправильно ограниченного блока параллельно грани (1120). Подготовка поверхности — травление в бисульфите калия при 675° и химическое полирование в расплаве буры (⁵). Степень совершенства монокристаллов

определяли с помощью метода Фудживары (⁶, ⁷) по рефлексам типа (3033), (2243) (отмечены на лауэграмме, рис. 1) и линиям $\lambda K_{\alpha} \text{Mo}$ (1011).

Монокристалл бесцветного сапфира достаточно совершенен: интерференционные пятна на рентгенограммах Фудживары характеризуются равномерным почернением (отсутствие рваного контраста). В плоскости (1120) выявляются макроблоки размером $l = 1-6$ мм, разориентированные друг относительно друга на углы $\sigma = 4-8'$ (величину σ определяли по методике (⁶, ⁷)).

Таким образом, разориентировка макроблоков невелика и построенные по принципу малоугловых дислокационных границ блоки приблизительно-

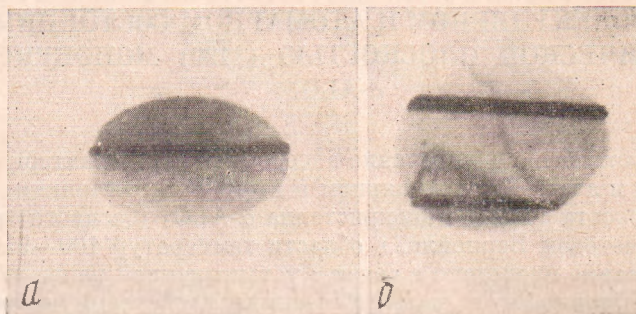


Рис. 2

по равноосны. Макроблоки состоят из микроблоков, для которых $l \sim 30$ м и $\delta \sim 1'$; последние равноосны и беспорядочно разориентированы (рис. 2, а).

Характерной особенностью микрорентгенограмм подвергнутых исследованию образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются замкнутые, слегка вытянутые петли (рис. 2, б), располагающиеся группами, иногда с образованием полос (прямых или изогнутых). Изменение контраста на рефлексах свидетельствует о том, что петли ограничены дислокациями, вдоль линий которых имеет место сегрегация примесей. Судя по характеру контраста (рябь на рефлексах), выделение имеющихся в кристалле примесей происходит также по границам блоков. Плотность дислокаций, соответствующая микро мозаичной структуре в исследованном образце кристалла, составляет $d = 4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

На рис. 3 представлена температурная зависимость стационарных величин адсорбции газов гранью (1120) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при давлении газа в системе 0,2 тор. Изобары адсорбции характеризуют кинетику процесса адсорбция — десорбция для соответствующих газов. При этом наблюдается совпадение прямого и обратного хода кривых и отсутствие гистерезисных петель. Применение для исследования монокристаллического образца и выбор травителя позволили относить величины адсорбции не к удельной, а к геометрической площади поверхности.

Из рис. 3 видно, что активность грани (1120) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при адсорбции молекулярного и атомарного водорода значительно выше, чем для кислорода и азота (величины a_{H_2} приблизительно в 20 раз больше a_{O_2} и a_{N_2} во всем исследованном интервале температур). Для всех кривых адсорбция — десорбция наблюдается существенное уменьшение количества адсорбированных частиц при увеличении температуры от 100 до 950° (примерно в 4–5 раз).

При переходе от молекулярных газов к атомно-молекулярным смесям, содержащим до 25% атомов (степень атомизации определяли с помощью метода э.п.р.), происходит некоторое снижение величины a . Это свидетельствует о большей вероятности адсорбции с участием атомов, образовавшихся в тлеющем высокочастотном разряде. Однако если для многих ме-

таллов установлен диссоциативный характер адсорбции двух атомных газов (^{8, 9}), то на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается адсорбция молекул H_2 , O_2 и N_2 (в противном случае имело бы место совпадение соответствующих изобар для молекулярного и атомарного газа).

Авторами при изучении скорости рекомбинации атомов водорода, кислорода и азота на поверхностях монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обнаруживаются три адсорбционных состояния (формы адсорбции) для кислорода, азота и две формы — для водорода. При этом о наличии нескольких адсорбционных состояний (или слоев) с отличающимися значениями средней энер-

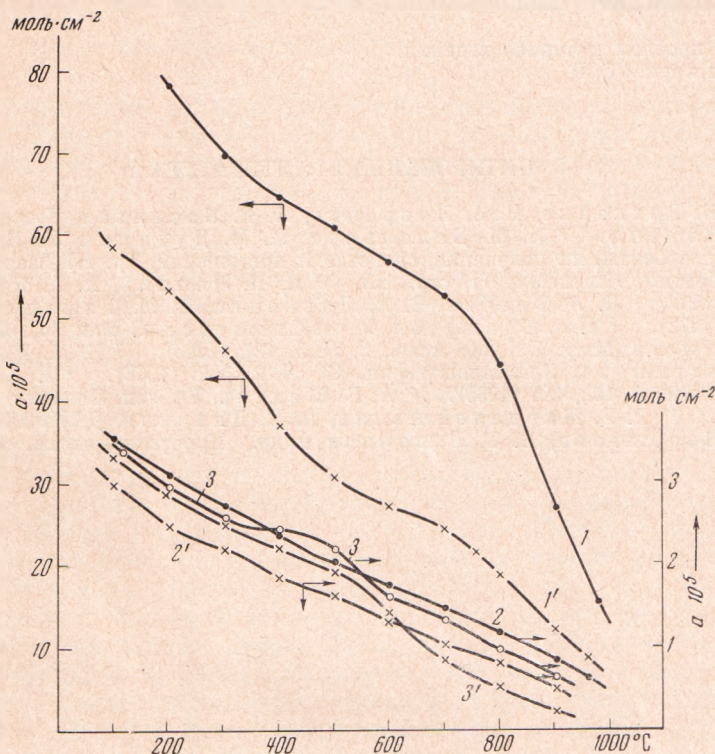


Рис. 3. Температурная зависимость адсорбции газов гранью (1120) монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для молекулярного (1, 2, 3) и атомарного (1', 2', 3') водорода, кислорода и азота соответственно

гии адсорбции судят по характерным перегибам на экспериментальных кривых температурной зависимости коэффициентов рекомбинации (¹). Величины средней энергии адсорбции для определенного интервала температур зависят прежде всего от энергетической природы центров адсорбции, степени ненасыщенности свободных валентностей с учетом особенностей химических связей и кристаллографической ориентации поверхности. Следует отметить, что при прочих равных условиях существенное влияние может оказывать природа адсорбата. Так, в (¹⁰) установлено, что при -196° на Al_2O_3 азот хемосорбируется как на Me^- , так и на O-центрах, тогда как водород только на Me -центрах. Наличие в температурном интервале $100\text{--}950^\circ$ двух адсорбционных состояний для водорода на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно объяснить неоднородностью поверхности грани (1120) с нормальным расположением атомов в узлах решетки (¹¹) и местами сегрегации примесей на выходах дислокаций и границах блоков. Активность различных групп адсорбционных центров на поверхности кристалла существенно раз-

лична, если в качестве адсорбата на окисле выступают O_2 , N_2 , с одной стороны, и H_2 — с другой.

Следует отметить, что полученные на изобарах адсорбции водорода и азота перегибы в интервале температур $450-650^\circ$ (рис. 3) соответствующим образом полученным нами температурам перехода из состояния с одной средней энергией адсорбции в другое для тех же условий опытов.

Из сравнения кривых рис. 3 можно сделать вывод, что при повышении температуры, по-видимому, происходит десорбция молекул и атомов кислорода и азота с адсорбционных центров поверхности грани, для которых, вследствие большей величины энергии адсорбции водорода, десорбция последнего еще не наблюдается.

Институт проблем материаловедения
Академии наук УССР
Киев

Поступило
25 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Рохленко, В. А. Лавренко, А. В. Васильев, Теоретич. и эксп. хим., 7, 625 (1971). ² И. М. Беленькая, М. М. Дубинин, И. И. Криштофорн, Адсорбенты, их получение, свойства и применение, Тр. III Всесоюз. совещ. по адсорбентам, «Наука», 1971, стр. 118. ³ Л. К. Лепинь, А. А. Руплис, там же, стр. 155. ⁴ Л. А. Глебов, В. А. Лавренко, В. М. Тимошенко, ЖФХ, 46, 2133 (1972). ⁵ J. A. Champion, M. A. Clemence, J. Mat. Sci., 2, 153 (1967). ⁶ T. Fujiwara, Mem. Defence Acad., 2, № 5, 127 (1963). ⁷ Б. М. Ровинский, Е. Л. Костюкова, Кристаллография, 13, № 2, 302 (1968). ⁸ J. K. Roberts, Proc. Roy. Soc. A, 152, 445 (1935). ⁹ А. Б. Шехтер, Уч. зап. Ленингр. ун-в., № 38, 44 (1939). ¹⁰ Р. Е. Мардалейшвили, А. П. Данелия, ДАН, 200, 145 (1971). ¹¹ Г. В. Бережкова, В. Г. Говорков и др., Кристаллография, 17, № 2, 431 (1972).