

А. М. ПАНЕШ, И. А. МЯСНИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ РТУТИ
С АДсорБИРОВАННЫМИ НА ZnO МОЛЕКУЛАМИ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 9 IV 1971)

В настоящее время в химической промышленности большое развитие получают радиационно-гетерогенные процессы, протекающие под действием различного рода излучений. В таких процессах, как известно, важную роль играют атомы, радикалы, возбужденные молекулы и ионы. В связи с этим представляется интересным и важным уметь идентифицировать эти активные частицы как в газовой фазе, так и на поверхности катализаторов. Решение этой задачи, однако, сопряжено с рядом трудностей. В последние годы успешно разрабатывается новый метод (метод полупроводниковых зондов) обнаружения активных частиц, основанный на эффекте сильного изменения электропроводности окисных полупроводниковых пленок в присутствии этих частиц в весьма малых концентрациях (10^6 — 10^8 см $^{-3}$). К настоящему времени указанный метод применяется для исследования самых разнообразных частиц: атомов (1), радикалов (2), возбужденных частиц (3) ионов. Успешное применение полупроводниковых зондов для исследования реакций в газовой фазе (4) свидетельствует о большой чувствительности полупроводниковых детекторов к активным частицам. При помощи этого метода можно не только идентифицировать активные частицы в газовой фазе, но и решать более трудные задачи: обнаруживать активные частицы на поверхности окисных адсорбентов и следить за их поведением в адсорбированном слое по изменению электропроводности адсорбентов-детекторов. В работе (5) показано, что при взаимодействии Hg^+ -атомов с молекулами водорода, адсорбированными на тонких пленках ZnO , предварительно легированных добавками металлов (и поэтому не чувствительных к возбужденным Hg^+), наблюдается увеличение электропроводности пленок, вызванное диссоциацией адсорбированных молекул H_2 на атомы.

Цель данной работы — продолжение исследования взаимодействия возбужденных частиц с адсорбированным слоем на поверхности ZnO , предварительно пассивированной к влиянию на ее электропроводность Hg^+ -атомов путем длительной обработки образцов этими частицами.

Устройство ячейки и приготовление полупроводниковых пленок подробно описано в (5). Все опыты проводились в цельнонапаяном реакционном сосуде при комнатной температуре и давлении невозбужденных паров ртути 10^{-3} тор. Перед опытом реакционный сосуд прогревали и откачивали до 10^{-8} тор. После этого при комнатной температуре в реакционный сосуд выпускали пары ртути. При этом электропроводность пленки ZnO совершенно не изменялась (5). Опыт показывает, что после включения источника возбуждения атомов ртути электропроводность пленки ZnO возрастает (рис. 1, I). Этот процесс длился в течение 360 мин. После установления постоянного значения электропроводности пленки включение и выключение источника возбуждения в течение суток не приводило к изменению ее электропроводности (пленка пассивирована). Далее опыт проводился следующим образом. На пленке адсорбировался водород при давле-

нии ~ 20 тор в течение 4 час. (температура комнатная). Затем ячейка откачивалась до 10^{-8} тор и выпускались пары ртути. Во время этих операций электропроводность пленки ZnO оставалась постоянной. После этого включался источник возбуждения атомов ртути. При такой постановке опыта мы ожидали, что если пассивированную поверхность ZnO с адсорбированным слоем H_2 бомбардировать Hg^* -атомами, то электропроводность пленки должна возрасти только благодаря поверхностной диссоциации молекул H_2 на атомы, которые, как известно ⁽⁶⁾, при адсорбции на окислах полупроводников n -типа резко увеличивают их электропроводность. Опыт оправ-

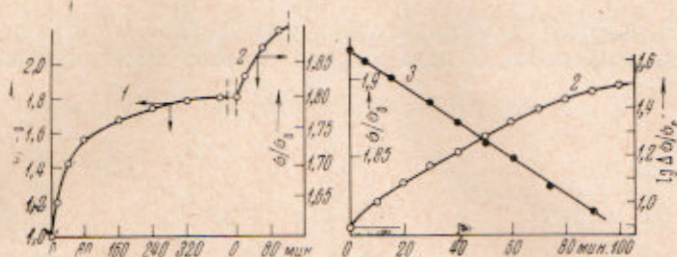
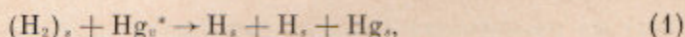


Рис. 1. Кинетика σ пленки ZnO в процессе бомбардировки ее Hg^* -атомами: 1 — чистая поверхность ZnO, 2 — ZnO с адсорбированным H_2 ; пунктиром отмечено время адсорбции водорода; 3 — проверка выполнимости (в координатах $\lg \Delta(\sigma/\sigma_0)$ — время) кинетического уравнения (2)

дал ожидания (см. рис. 1, кривая 2). Полученный результат означает, что под влиянием бомбардировки Hg^* -атомов адсорбированного слоя водорода имеет место диссоциация поверхности молекул водорода по реакции:



где v и s обозначают свободное и хемосорбированное состояния.

Образующиеся в этом процессе H-атомы и привели к увеличению электропроводности адсорбента.

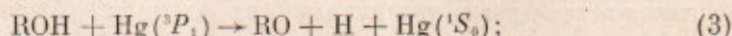
В работах ^(7, 8), посвященных исследованию адсорбции паров металлов и H-атомов, выведено уравнение, описывающее кинетику изменений электропроводности окисного адсорбента в процессе адсорбции указанных донорных частиц:

$$\Delta(\sigma/\sigma_0) = (\sigma/\sigma_0)_{\infty} - \sigma/\sigma_0 = a^{-\beta t}, \quad (2)$$

где σ_0 и σ — электропроводность пленок до адсорбции и в процессе адсорбции атомов соответственно; индекс ∞ — стационарное значение величины при данной температуре; a и β — постоянные, зависящие от концентрации паров металла и H-атомов и температуры адсорбента. Полагая, что закономерности изменения электропроводности окислов в процессе адсорбции донорных частиц, попадающих на поверхность из газовой фазы и образующихся в результате диссоциации адсорбированных молекул, одни и те же, можно было ожидать, что уравнение (2) справедливо и в нашем случае. Опыт подтвердил наши предположения. Из рис. 2 видно, что указанное кинетическое уравнение правильно описывает изменение электропроводности ZnO для донорных частиц, которые получают при диссоциации водорода в адсорбированном слое. Заметим, что σ_0 и σ — это электропроводность пленок ZnO до диссоциации и в процессе диссоциации адсорбированных молекул водорода на поверхности, предварительно пассивированной Hg^* -атомами.

Таким образом, в этой части работы показано, во-первых, что молекулы водорода, адсорбированные на поверхности ZnO, находятся (при комнатной температуре) в ассоциативном состоянии; во-вторых, что

адсорбированные H_2 -молекулы на таких окислах диссоциируют под действием Hg^* -атомов, точно так же, как и в газовой фазе ⁽⁸⁾. Во второй части работы мы изучали взаимодействие Hg^* -атомов с адсорбированным на предварительно пассивированной поверхности ZnO (рис. 2, 1) изопропиловым спиртом. Изопропанол выбран в качестве адсорбента, во-первых, потому что процесс взаимодействия Hg^* -атомов с простыми спиртами был изучен в газовой фазе в работе ⁽⁹⁾, в которой показано, что разложение его идет по схеме:



во-вторых, в работе ⁽¹⁰⁾ методом электропроводности экспериментально доказано, что в процессе дегидрирования спиртов (повышенные темпера-

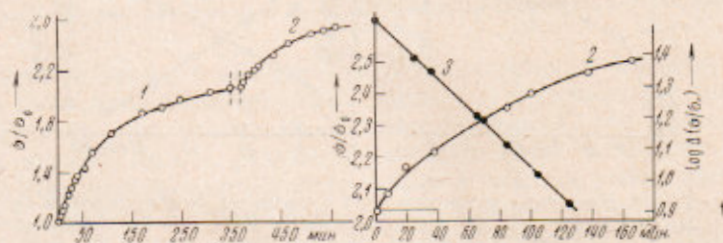


Рис. 2. Кинетика σ пленки ZnO в процессе бомбардировки ее Hg^* -атомами: 1 — чистая поверхность ZnO , 2 — ZnO с адсорбированным изопропанолом, пунктиром отмечено время адсорбции изопропанола, 3 — проверка выполнимости кинетического уравнения (2)

туры) на поверхности окисных катализаторов образуется большое количество хемосорбированных H -атомов. Мы предполагали, что если произойдет разложение адсорбированного спирта на ZnO под действием Hg^* -атомов, то электропроводность таких пленок должна возрасти, благодаря большей, по сравнению с алкильными радикалами, реакционной способности H -атомов. Опыт подтвердил наше предположение.

Пассивация ZnO и адсорбция паров изопропанола проводились так же, как в случае водорода. При выпуске и адсорбции паров спирта (температура комнатная) на предварительно пассивированной Hg^* -атомами поверхности ZnO , изменения электропроводности ZnO не наблюдалось. На рис. 2, 2 показано, что при бомбардировке Hg^* -атомами адсорбированного на такой пленке спирта электропроводность резко увеличилась ($\sim 40\%$). Полученный результат означает, что атомы Hg^* действительно взаимодействуют с адсорбированными молекулами изопропанола с образованием H -атомов на поверхности адсорбента по реакции:



На рис. 2, 3 приведена проверка выполнимости уравнения (2) в случае увеличения электропроводности пленки ZnO при взаимодействии Hg^* -атомов с адсорбированным изопропанолом. Как видно из данных рис. 2, уравнение (2) и в этом случае также выполняется. Следовательно, можно сделать вывод, что в результате взаимодействия Hg^* -атомов с адсорбированными молекулами спирта на предварительно пассивированной поверхности ZnO образуются H -атомы. Очевидно, распад адсорбированного изопропанола на ZnO под действием Hg^* -атомов происходит по такому же механизму, что и в газовой фазе.

Из приведенных экспериментальных данных можно сделать вывод: по изменению электропроводности тонких окисных адсорбентов можно изу-

чать сенсibilизированные возбужденными парами ртути процессы распада различных молекул в адсорбированном слое.

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

Поступило
9 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Мясников, ЖФХ, 32, 841 (1958). ² И. А. Мясников, ДАН, 120, 1298 (1958). ³ А. М. Панеш, И. А. Мясников, ЖФХ, 45, 261 (1971). ⁴ В. И. Цивенко, И. А. Мясников, ЖФХ, 39, 2576 (1965). ⁵ А. М. Панеш, И. А. Мясников, ЖФХ, 42, 2100 (1968). ⁶ И. Н. Поспелова, И. А. Мясников, Кинетика и катализ, 8, в. 1, 1097 (1969). ⁷ И. А. Мясников, Е. В. Большун, Кинетика и катализ, 8, в. 1, 182 (1967). ⁸ A. B. Callear, I. C. McGuek, J. Chem. Phys., 53, № 1, 53 (1970). ⁹ A. R. Knight, H. E. Cunniff, Canad. J. Chem., 40, 1434, (1962). ¹⁰ И. А. Мясников, Е. В. Большун, Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, Новосибирск, 1965, стр. 41.