ПРО МЕХАНІЗМ ХЕМОСОРБЦІЇ ТА ДИСОЦІАЦІЇ ХЕМОСОРБОВАНИХ МОЛЕКУЛ КИСНЮ НА ОКИСАХ

Лев ІВАНКІВ, Богдан ПЕНЮХ

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Університетська 1, Львів 79000

Редакція отримала статтю 10 липня 2010 р.

Стаття присвячена вивченню кінетики хемосорбції та розкриттю її механізму. Подано результати комплексних експериментальних досліджень взаємодії кисню з окисами та інтерпретацію даних вимірювань. Взаємодія O_2 з окисами за певних умов супроводжується зростанням роботи виходу, зміною провідності адсорбента, нагріванням його поверхні, дисоціацією хемосорбованої молекули, емісією фотонів адсорбентом. Вивчено кінетики цих явищ. Із закону дії мас одержано рівняння швидкості хемосорбції, з якого (у графічному вигляді) випливають феноменологічні формули Бенхема і Єловича, зв'язок між ними та розподіл центрів адсорбції за енергією активації, розкривається явище хемосорбції.

1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктами досліджень були дисперсні окиси (чисті й леговані), їх тонкі плівки та суміші пористих окисів. Вимірювання проводилися у вакуумі і кисневому середовищі при різних тисках і температурах. Кисень одержували термічним розкладом $KMnO_4$. Для дослідження зміни опору, викликаного хемосорбцією, у досліджувані зразки запресовували провідники, а для плівок напилювали відповідні металеві плівкові контакти. Плівки одержували методом йонно-плазмового розпилення.

Роботу виходу електрона з поверхні адсорбента визначали методом вібруючого конденсатора.

Конструкція камери, в якій проводилися всі вимірювання, дала змогу досягати температури, в тому числі окремих вузлів, до 1500 К та здійснювати переміщення зразка до необхідного розташування; вакуум одержували безмасляним відпомповуванням до 10^{-9} Па. Вікно камери давало змогу візуально спостерігати за переміщенням об'єкта досліджень. Виводи інформації з камери приєднувалися до самописця.

Усі вимірювання проводили після стандартного тренування зразка, яке починалося з відпомповування при кімнатній температурі з

PACS number 78.40.-q

наступним прогріванням до 1500 K і знегажування зразка протягом 2 год. Після охолодження до необхідної температури проводилося миттєве чи лінійнозалежне напускання кисню до певного значення його парціального тиску й реєструвалася кінетика зміни опору, роботи виходу, інтенсивності випромінювання адсорбента та інших явищ, які супроводжували хемосорбцію. Кількісний і якісний аналіз залишкових газів, введеного кисню та продуктів дисоціації хемосорбованого кисню проводили за допомогою монопольного мас-спектрометра МХ-7303, установленого в зоні прямого спостереження поверхні адсорбента, та вакуумметра ВИ-14 з манометричним перетворювачем УМИ-27.

Мас-спектрометр градуювали з допомогою перетворювача ЛМ 3-2 з урахуванням відносної чутливості перетворювача і фонового тиску.

За допомогою системи напуску СНА-1 кисень з ємності-балона через п'єзоелектричний натікач напускали в камеру. Швидкість напуску регулювали блоком живлення СНА-1 в автоматичному режимі роботи. Мас-спектрометр з системою напуску СНА-1 утворювали автоматичну систему стабілізації парціального тиску кисню. Неточність вимірювання тиску кисню не перевищувала 5%. Нестабільність температури не перевищувала 1%.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ, ЇХ ІНТЕРПРЕТАЦІЯ Й ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ

2.1. Кінетика хемосорбції кисню на окисах

Результати експериментальних досліджень зміни опору й роботи виходу електрона з напівпровідника при хемосорбції вперше найбільш повно, точно й узагальнено проведено та проаналізовано авторами [1].

Вплив хемосорбції кисню на зміну опору напівпровідника при миттєвому напуску кисню в камеру з напівпровідником-адсорбентом подано на рис. 1. Криві залежності $\Delta R(t)$ в усіх дослідників подібні, а відрізняються лише швидкістю зміни опору напівпровідника, викликаного хемосорбцією, тому й кінетика хемосорбції $N(t)$ повинна мати аналогічну залежність.

На рис. 1. подано залежність зміни опору пористої суміші при миттєвому напуску від 10^{-9} до 10^{-2} Па і температурі 600 K [2].

Величина і швидкість зміни опору, викликана хемосорбцією, залежить від обробки поверхні, її температури і тиску O_2 в камері. Такою ж є й кінетика зростання температури поверхні (зміна досягає десятків градусів) та зміна роботи виходу.

Рівняння кінетики хемосорбції виведемо з формули, яка визначає швидкість хемосорбції [3]:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha p(N^* - N) - \beta N, \tag{1}$$

одержаної згідно із законом дії мас, де N — число адсорбованих молекул на одиниці площі, N^* — число центрів адсорбції (ЦА) на одиниці площі поверхні, $\alpha = \eta S/\sqrt{2\pi mkT}$, m — маса молекули, S — ефективна площа адсорбованої молекули, η — коефіцієнт прилипання, k

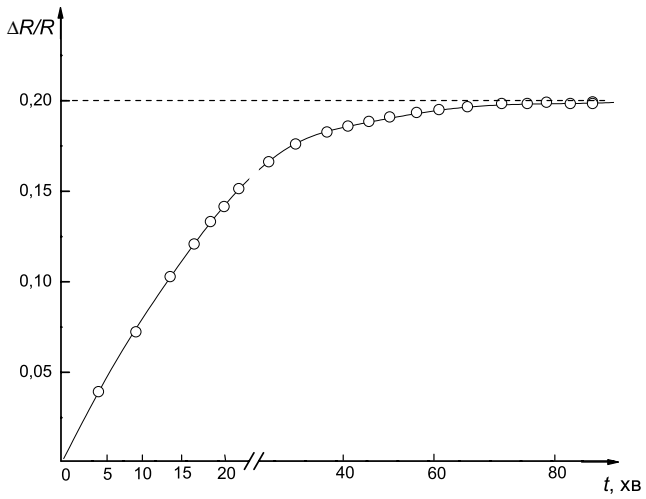

Рис. 1. Кінетика відносної зміни опору суміші окисів при хемосорбції кисню.

— стала Больцмана, T — абсолютна температура і $1/\beta$ — середній час життя молекули в адсорбованому стані.

Нехтуючи десорбцією, тобто розглядаючи хемосорбцію на початку процесу, інтегруванням рівняння (1) одержуємо:

$$N = N^*(1 - e^{\alpha p t}). \tag{2}$$

Рівняння (2) показує залежність $N(t)$ від від тиску та температури, відповідний графік представлено на рис. 2.

Проаналізуємо рівняння (2) у його графічному вигляді (послідовне заповнення ЦА поверхні, розкриваючи суть цієї залежності).

Рис. 1 і 2, як і формула (2), показують, що кількість хемосорбованих частинок на самому початку хемосорбції пропорційна до часу t $(t^1 = t)$, а завершується процес хемосорбції практично незалежно від часу $(t^0 = 1)$ і $N = N^*$. Між ними (в часовому інтервалі $(t^1 - t^0)$) відбувається хемосорбція основної частини молекул за законами $N \sim 1^{1/n}$, де $n > 1$, тобто вона описується рівнянням Бенхема, коли хемосорбція відбувається на неоднорідній поверхні з експоненціальним розподілом ЦА за енергією активації до заповнення приблизно 80% ЦА (Рис. 2.) При подальшому заповненні останніх 20% швидка хемосорбція переходить у повільну при $n \gg 1$, коли $t^{1/n} \to 1$, тобто, кінетика Бенхема переходить у кінетику Єловича, при якій $N \sim E$, яка випливає з $N \sim t^{1/n}$ при підстановці $t = \tau e^{E/kT}$ (формула Френкеля) і розкладом експоненти в ряд. Експоненціальний розподіл переходить у лінійний, що представлено на Рис. 3. Залежність зміни опору адсорбента ΔR, спричиненої хемосорбцією, від температури аналогічна.

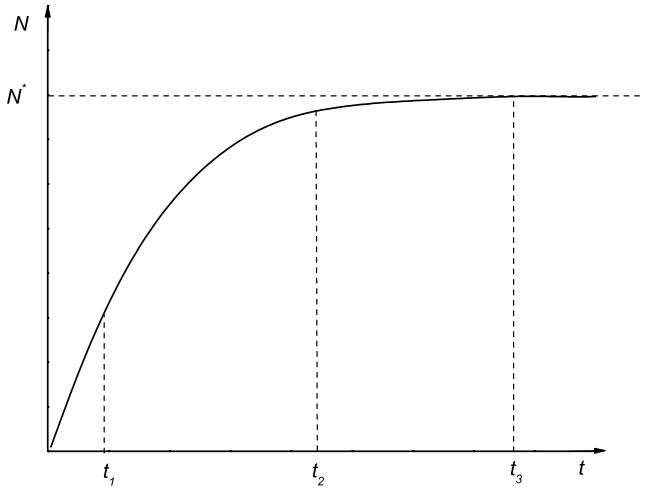

Рис. 2. Кінетика хемосорбції при при миттєвій зміні тиску.

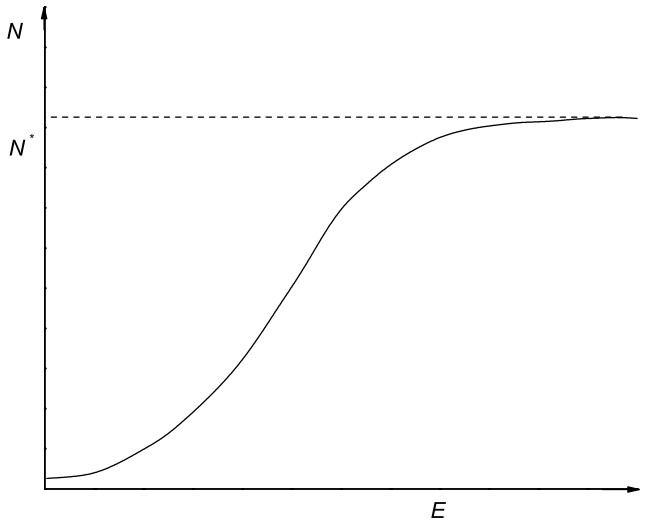

Рис. 3. Розподіл ЦА за енергіями активації хемосорбції.

Із заповненням поверхні експоненціальна залежність кількості ЦА від E_a переходить у лінійну. Тобто, у процесі хемосорбції однорідні ЦА, наприклад, кисневі вакансії, перетворюються у неоднорідні з експоненціальним розподілом ЦА ($N \sim e^{Ea}$) з переходом у лінійну залежність ($N \sim E_a$).

Подана залежність пояснюється заряджанням поверхні адсорбента-напівпровідника при хемосорбції. Поверхневий заряд створює енергетичний бар'єр для наступних актів хемосорбції і відповідно призводить до зростання енергії активації (E_a) із заповненням поверхні. Енергія активації хемосорбції буде зростати на величину загину зон $\Delta\varphi_s$, яку знаходимо з рівняння Пуассона та умови електронейтральності. Розв'язок рівняння дає величину поверхневого заряду Q_s, утвореного хемосорбцією, у вигляді

$$Q_s = \left(\frac{\varepsilon kTn}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{e\varphi_s}{2kT}\right). \tag{3}$$

З $Q_S = Ne$ і (3) одержимо

$$N = \left(\frac{\varepsilon kTn}{2\pi e^2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E_a}{2kT}\right), \tag{4}$$

де $e\varphi_s = E_a$.

Згідно з (4) і умови, що на ЦА хемосорбується одна молекула, одержуємо залежність між N і E_a, аналогічну до результатів, одержаних із закону дії мас: $N \sim \exp(E_a)$, де $E_a = e\varphi_s/kT$. Таким чином, обгрунтована залежність між N, N^* і E_a.

Наприкінці процесу заповнення ЦА показник експоненти є малим, тому після розкладу його в ряд одержуємо перехід $N \sim \exp(E_a)$ у $N \sim E_a$, тобто швидка хемосорбція, яка становить біля 80% (рис. 3) описується рівнянням Бенхема, переходить у повільну хемосорбцію з кінетикою Єловича. Отже, з формули (4) випливають феноменологічні рівняння кінетик Бенхема $N \sim t^{1/n}$ $(n > 1)$ та Єловича $N \sim \ln t$, які добре описують експериментальні результати тільки при тих чи інших умовах експерименту, а ще одержуємо залежність часу хемосорбції від енергії активації хемосорбції і температури системи, тобто, аксіоматичну формулу Френкеля. Для цього формулу (4) перепишемо

$$N = \sqrt{\frac{\varepsilon kTn}{2\pi e^2 a^2}} \cdot t^{\frac{1}{2}}, \tag{5}$$

де $t = \tau_0 \exp(E/kT)$ (формула Френкеля), $\tau_0 = (\varepsilon kTn/2\pi e^2 a^2)^{1/2}$. Коефіцієнт a знаходимо з експериментальної залежності $N = \alpha t^{1/2}$ (кінетика Бенхема).

Отже заряджання поверхні з заповненням ЦА молекулами кисню, тобто хемосорбція, відбувається не хаотично, не за законами статистики, а закономірно, за законами електростатики, як відбувається й побудова відповідної структури адсорбційної плівки.

З ростом концентрації хемосорбованих молекул зменшуються відстані між молекулами-диполями, що посилює взаємодію між ними, а в області переходу кінетики Бенхема у кінетику Єловича стрибком змінюється взаємодія, яка викликає зміну структури адсорбованої плівки. Тобто, повільна хемосорбція змінює структуру хемосорбованого шару, забудованого швидкою хемосорбцією, наприклад, з квадратичної в гранецентрично квадратичну.

Аналогічні, але наглядніші результати дослідження кінетики хемосорбції одержано при вивченні випромінювання, викликаного хемосорбцією. Хемосорбція O_2 на MgO й інших окисах супроводжується адсорболюмінесценцією (АЛ) [4]. Інтенсивність АЛ пропорційна до швидкості хемосорбції $(I \sim dN/dt)$ і залежить від стану поверхні, різниці кінцевого і початкового тисків при напуску O_2 в камеру та температури системи. Зміна I_{al} з часом подана на рис. 4. Інтегрування таких кривих дає розподіл ЦА за енергіями активації $N(E_a)$. Логарифм $N(E_a)$ завжди лінійно залежить від E_a (рис. 5.). Залежність I_{al} від температури і кінетика I_{al} також показують, що реальна поверхня досліджуваних окисів є неоднорідною з експоненціальним розподілом ЦА за E_a. (Кінетика Єловича не фіксується, бо значення dN/dt є малим, на межі похибки вимірювання інтенсивності свічення).

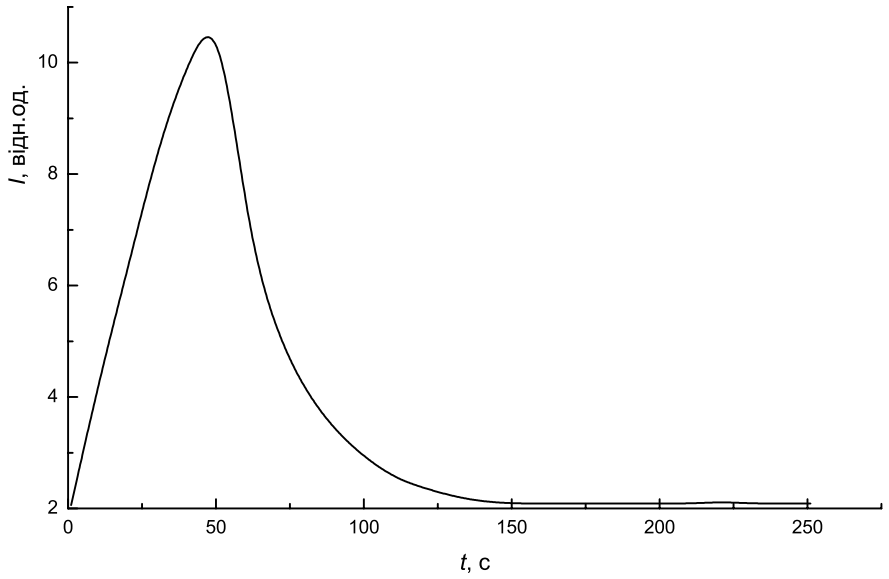

Рис. 4. Кінетика інтенсивності адсорболюмінесценції дисперсного MgO при хемосорбції кисню.

Одержаний розподіл ЦА за енергіями активації хемосорбції показує, що існує широкий набір ЦА з різними енергіями активації. Це написане наближає нас до пояснення компенсаційного ефекту.

Стала швидкості каталітичної реакції має вигляд:

$$K = K_0 \exp -(E/kT), \tag{6}$$

де $K_0 = aN^*, (a = const)$. Під дією невеликих кількостей домішок чи інших обробок поверхні змінюється концентрація активних центрів та енергія активації хемосорбції, тобто при обробці поверхні відбувається одночасна зміна N^* і E. Отже, (як показує експеримент) зростання швидкості, наприклад, при зменшенні енергії активації, нівелюєть-

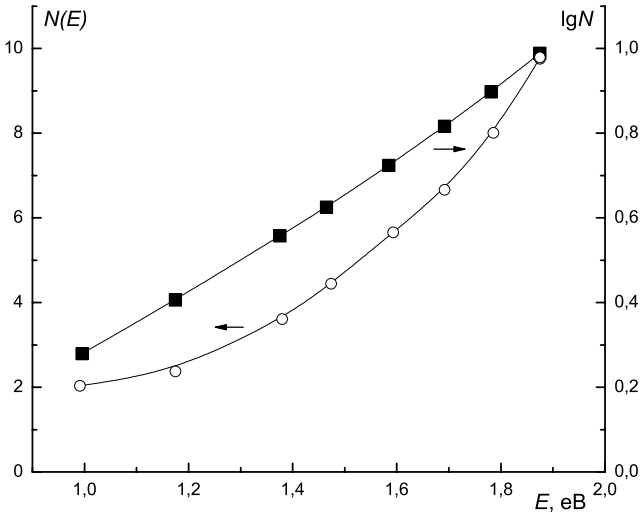

Рис. 5. Розподіл ЦА на поверхні MgO за енергіями активації хемосорбції.

ся зменшенням кількості активних центрів хемосорбції N^*, в тому числі центрів каталізу. Відбувається компенсація одного ефекту іншим: зміна передекспоненціального коефіцієнта K_0 ($N \sim e^{E/kT}$) й енергії активації відбувається симбатно. Після підстановки N з рівняння (4) в (5) одержимо добуток, який не змінюється зі зміною E. Отже, при певній температурі матимемо повну компенсацію.

2.2. Модель механізму хемосорбції кисню на окисах

Серед широкого набору ЦА з різними E_a можуть бути такі центри, на яких відбуватимуться хімічні перетворення різноманітних речовин при їх хемосорбції. Такі центри на поверхні MgO є для O_2, які заповнюються при напуску кисню не нижче 540 K [5].

В області 540 K фіксується мінімум на кривій інтенсивності адсорболюмінесценції MgO внаслідок поглинання фотонів, породжених електронними переходами із зони провідності на ЦА хемосорбованою молекулою кисню, внаслідок чого вона дисоціює.

Для спрощення, як уже відзначалося, на поверхні окисів розглядатимемо тільки кисневі вакансії як ЦА. Центр адсорбції — потенційна яма з дискретними енергетичними рівнями, на яких локалізуються електрони хемосорбованих молекул. Різниця між рівнями $\Delta E = \pi^2 h^2/2mL$, де L — параметр ями, а $n = 1, 2, 3, \ldots$

Енергія зв'язку атомів молекули O_2 також проквантована й відома різниця між їх рівнями ΔE.

Хемосорбція молекули O_2 на кисневій вакансії відбувається згідно з принципом енергетичної відповідності, тобто, коли енергія утворено-

го зв'язку молекули з ЦА дорівнює енергії, на яку зменшився зв'язок атомів молекули.

Подані вище міркування й результати експериментальних вимірювань і їх аналіз дають змогу створити модель механізму процесу хемосорбції O_2 на MgO й інших окисах чи їх сумішах.

Хемосорбція починається із створення зв'язку O_2 з ЦА: частковим затягуванням електрона молекули в ЦА окису (L). Існування такої форми зв'язку O_2 з MgO підтверджується смугою ІЧС, яка лежить між смугами, що належать O_2 і O_2^+ інфрачервоної спектроскопії, яка вперше була зафіксована й преставлена в статті Давидова [6].

Отже, зв'язок, який утворився, характеризується певною енергією, що визначається електронним переходом з енергетичного рівня молекули на відповідний рівень ЦА. на таку ж величину зменшується енергія зв'язку атомів хемосорбованої молекули завдяки перетіканню енергії з одного зв'язку на інший, тобто, *перерозподіл електронів системи молекула-ЦА супроводжується перерозподілом енергій зв'язку.*

Таке утворення хемосорбованої молекули з ЦА є резонансом: електрон резонує між молекулою та ЦА. Якщо існують енергетичні рівні потенційної ями нижчі від заповненого, то електрон переходить на них з виділенням частини теплоти адсорбції q, а резонування (осциляція) електрона припиняється і це можна представити рівнянням:

$$O_2 + L \to O_2L + q$$

Утворилася "слабка" форма зв'язку молекули з окисом.

На створений "слабко" хемосорбованою молекулою рівень переходить електрон із зони провідності (змінюючи концентрацію електронів провідності) з випромінюванням кванта $h\nu$:

$$O_2L + e \to O_2eL + h\nu$$

тобто перехід "слабкого" зв'язку у "міцний" (двоелектроний) [3] супроводжується адсорболюмінесценцією, а поверхня заряджається від'ємно, що призводить до зростання роботи виходу електрона.

Із заповненням ЦА енергія активації хемосорбції зростає, а теплота адсорбції $(q + h\nu)$ зменшується. Відповідно зменшується енергія "перетікання" внаслідок взаємодії адсорбованих молекул, а, отже, енергія зв'язку атомів молекули зростає.

Якщо серед хемосорбованих молекул є такі, енергія зв'язку атомів яких дорівнює енергії, яка виділяється при перетворенні "слабкої" форми в "міцну", то відбувається резонансне поглинання цієї енергії $(h\nu)$ молекулою та її дисоціація. При цьому на кривій залежності інтенсивності адсорболюмінесценції MgO від температури спостерігається відхилення від експоненти — поява мінімуму при 540 K, тобто, даний мінімум пов'язується із поглинанням $(h\nu)$ молекулою із наступною її дисоціацією:

$$O_2eL + h\nu \to OeL + O$$

Поява атомарного кисню при 540 K зафіксована експериментально.

3. ВИСНОВКИ

Із відомих загальних принципів (закону дії мас та загину зон при заряджанні поверхні напівпровідника хемосорбцією) виведені кінетика Бенхема і Єловича, залежність часу хемосорбції від енергії активації хемосорбції й температури системи та розподіл ЦА за енергіями активації хемосорбції.

Показано, що хемосорбція протікає не хаотично, а за законами електростатики. Перехід кінетики Бенхема у кінетику Єловича свідчить про фазовий перехід при забудові адсорбційної плівки.

Отже, в статті запропонована модель процесу хемосорбції, яка пояснює усі супроводжуючі її явища та процес дисоціації хемосорбованого кисню.

ЛІТЕРАТУРА

[1] *Ляшенко В. И., Литовченко В. Г., Степко И. И. и др.* Электронные явления на поверхности полупроводников. К.: Наук. думка, 1968. 511 с.

[2] *Ivankiv L. I., Ketsman I. V., Savchyn V. P., Balitskii O. A.* Appl. Surf. Sci. 2006. **253**. 1709.

[3] *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М: Наука, 1987. 480 с.

[4] *Иванкив Л. И., Кецман И. В.* ЖФХ. 2000. **45**, №10. 1200.

[5] *Ivankiv L. I., Dzyupyn O. V., Balitskii O. A.* Surf. Rev. and Lett. 2008. **15**, №3, 233.

[6] *Давыдов А. А.* Кинетика и катализ. 1979. **20**. 1506.

CHEMOSORPTION AND DISOCIATION MECHANISMS OF OXIGEN MOLECULES ON OXIDE SURFACE

Lev IVANKIV, Bohdan PENYUKH

Ivan Franko National University of Lviv
1 Universytetska Str., Lviv 79000

The paper is devoted to the study of the kinetics of chemosorption and its mechanisms. The results of comprehensive experimental studies of the interaction of oxigen with oxides as well as the interpretation of the measurements data are presented. The interaction of O_2 with oxides at certain conditions is accompanied by the growth of the work function of exit, by the change of adsorbent conductivity, by heating up its surface, by dissociation of chemosorpted molecule and by the emission of photons by adsorbent. The kinetics of these phenomena has been studied. From the mass law there has been obtained an equation of the speed of chemosorption which yields (in graphic form) phenomenological formulas of Benhem and Yelovich, the interrelation between them as well as the distribution of adsorption centers by energy activation.