

УДК 553.379 – 535.37

О.В. Дзюпин, Л.І. Іванків, І.В. Кецман

Про співвідношення між концентрацією центрів адсорбції і їх енергією активації хемосорбції

*Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет
вул. Драгоманова 50, м. Львів, 79005, Україна;
E-mail: ketsman@wups.lviv.ua*

У представленій роботі пояснюється експериментальна залежність між концентрацією центрів адсорбції та енергією активації хемосорбції отримана з результатів вивчення адсорболомінесценції MgO при хемосорбції молекул кисню. Розкривається механізм дисоціації хемосорбованого кисню.

Ключові слова: адсорбція, хемосорбція, MgO.

Стаття постуила до редакції .2002; прийнята до друку .2002

Представлена робота є продовженням досліджень хемосорбційних та каталітичних властивостей напівпровідників які проводяться в нашій лабораторії і присвячена поясненню відомої експериментально отриманої залежності між концентрацією центрів адсорбції на реальній поверхні дисперсних оксидів та енергією активації хемосорбції молекул кисню.

Експериментальні дослідження проводились в умовах високого вакууму з застосуванням комплексу сучасних методик (електрофізичних вимірювань, адсорболомінесценції, маспектроскопії) для отримання різносторонньої інформації про досліджувану систему та можливості створення узгодженої картини адсорбційної взаємодії. Результати вимірювань відтворювані і корелювали між собою, доповнюючи одне одного та узгоджені з літературними даними.

Одним з найчутливіших методів вивчення поверхні при дослідженні центрів адсорбції є адсорболомінесценція (АЛ) адсорбента при хемосорбції [1]. У ряді випадків цей метод дає можливість визначати енергію активації адсорбції, розподіл адсорбційних центрів за енергією активації, оцінювати енергію зв'язку атомів адсорбованої молекули та температуру дисоціації хемосорбованої молекули, досліджувати кінетику адсорбції та ін.

Методика проведення адсорболомінесцентних вимірювань описана в роботі[2].

Експериментально встановлено, що в переважній більшості випадків не вся адсорбційна поверхня є активною і адсорбція відбувається на активних центрах. В конкретному випадку системи MgO-O₂, результати досліджень якої тут аналізуються, центрами адсорбції кисню можуть бути поверхневі кисневі вакансії з мінімальною енергією активації

або вузли металу. Всі кисневі вакансії на грані володіють однаковою енергією активації, а адсорбційна поверхня грані до початку адсорбції є однорідна. Під час заповнення адсорбційної поверхні енергія активації хемосорбції молекули зростає внаслідок виштовхування її попередньо адсорбованими молекулами, а поверхня в процесі адсорбції стає неоднорідною.

Напуск кисню у камеру з очищеною поверхнею MgO супроводжується світінням оксиду, яке викликане хемосорбцією кисню на поверхні оксиду.

Типова кінетика АЛ оксиду магнію при хемосорбції O₂ представлена на рис 1. Кінетика інтенсивності АЛ і температурна залежність добре корелюють зі зміною опору оксиду, викликану хемосорбцією.

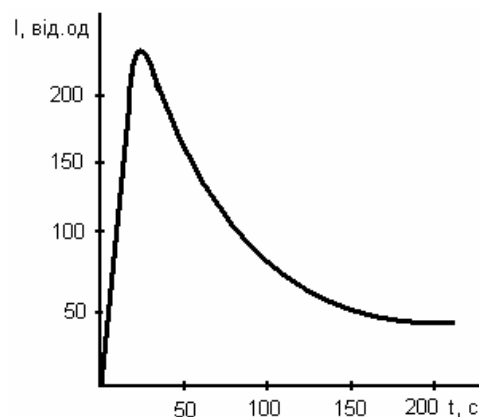


Рис 1. Зміна інтенсивності АЛ з часом.

Оскільки швидкість адсорбції $I \sim \frac{dN}{dt}$

$$N = ae^{\frac{E}{n}}$$

пропорційна інтенсивності світіння, то інтегрування кінетичної кривої АЛ дає величину пропорційну кількості хемосорбованих молекул N. Температурна залежність (при інших незмінних умовах) кількості хемосорбованих молекул кисню у відносних одиницях показана на рис. 2. Кінетична ізотерма хемосорбції кисню на MgO в координатах N-ln t при температурі 350 °К приведена на рис. 3.

де a, n константи.

Наведена залежність пояснюється зарядженням поверхні каталізатора при хемосорбції. Поверхневий заряд створює енергетичний бар'єр для наступних актів хемосорбції і відповідний ріст енергії активації з заповненням адсорбційної поверхні. Енергія активації хемосорбції зростатиме на величину загибу зон ϕ_s , розрахованою за допомогою рівняння Пуасона. Отже, поступове заповнення поверхні хемосорбованими частинками приводить до росту енергії активації на $e\phi_s$.

Експеримент показує, що з ростом температури в процес хемосорбції включаються нові центри адсорбції з вищою енергією активації, а інтенсивність АЛ зростає експоненціально.

З рівняння Пуасона і умови електронейтральності поверхнева напруженість електричного поля, викликана хемосорбцією, згідно [3], в нульовому наближенні, має вигляд:

Кінетика інтенсивності АЛ, яка описується рівнянням Бенхема, вказує що реальна поверхня окису неоднорідна з експоненціальним розподілом центрів адсорбції за енергіями активації. Наведена вище залежність, узгоджується зі зміною опору оксиду при хемосорбції.

$$E_s \sim c \exp \frac{e\phi_s}{kT}$$

$$\phi_s \cong E_s L$$

Отже, з експериментальних досліджень отримується експоненціальна залежність між N і E. Аналогічне співвідношення спостерігається при вивченні каталітичних процесів:

L – радіус екранування, c – параметр напівпровідника.

Поверхневий електронний заряд Q:

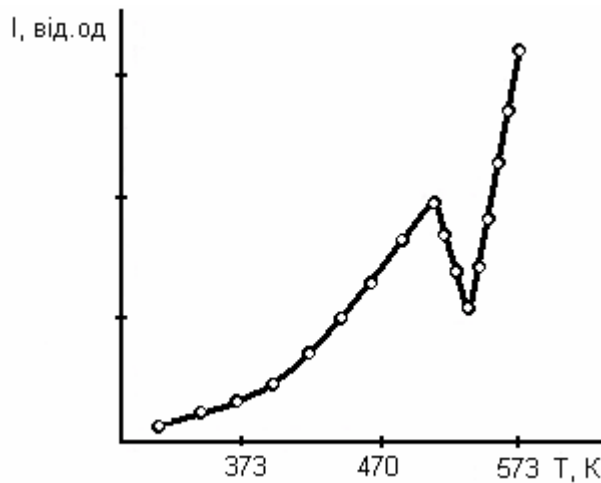


Рис 2. Температурна залежність кількості хемосорбованих молекул, визначеної інтегруванням кінетичних кривих АЛ.

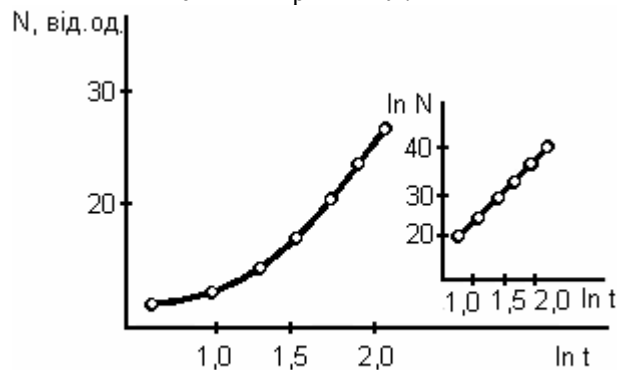


Рис 3. Кінетична ізотерма хемосорбції кисню на MgO в координатах N-ln t при температурі 350° К.

$$Q = eN = \varepsilon\varepsilon_0 E_s,$$

де N – кількість адсорбованих молекул.

Енергія активації:

$$\varepsilon_0 + e\varphi_s = E.$$

Отже

$$N = a \exp \frac{E}{kT},$$

де $n = \frac{1}{kT}$, $a = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 c}{e}$.

Зарядження поверхні та загин зон у процесі хемосорбції відбувається наступним чином. Електрон локалізованої на поверхні молекули зтягується в ґратку адсорбента, створюючи зв'язок молекули з оксидом. Величина енергії цього зв'язку рівна енергії, на яку зменшилася енергія зв'язку атомів в молекулі, тобто перерозподіл електронів супроводжується перетіканням енергії зв'язку. Під час заповнення центрів адсорбції енергія зв'язку молекули з оксидом зменшується антибатно до росту енергії активації. Тобто енергія зв'язку атомів адсорбованої молекули складає цілий спектр значень. На створений адсорбцією рівень переходить електрон оксиду. В ході випромінювального переходу поверхня заряджається від'ємно. При рівності енергії електронного переходу енергії

зв'язку атомів у молекулі відбувається резонансне поглинання (рис. 2) і дисоціація хемосорбованої молекули. Поява атомарного кисню реєструється маспектрометрично при температурі (270°C), а на кривій АЛ спостерігається спад інтенсивності.

Отже, пояснення експериментальної залежності між N і E включає також пояснення механізму процесу дисоціації, та визначає температуру дисоціації для даної системи, замість абстрактного твердження, що зв'язок адсорбата з адсорбентом мав би бути "... не дуже слабким і не дуже сильним. При слабкій взаємодії не буде необхідного послаблення старих зв'язків у молекулі. При сильному зв'язку реакція зупиняється на утворенні поверхневих сполук, оскільки не відбуватиметься десорбція" [4]. Запропоноване обґрунтування пояснює вплив підсвітки системи MgO-O₂ в пониженні температури дисоціації на 100°C [5] та роль інших зовнішніх факторів і параметрів адсорбента на зміну температури дисоціації та інших процесів [6].

О.В. Дзюпин – аспірант;

Л.І. Іванків – професор фізичного факультету;

І.В. Кецман – науковий співробітник.

- [1] О.В. Крылов О возможной роли возбужденных состояний // *Сб. Всесоюзная конференция по механизму гетерогенно-каталитических реакций*, сс. 25-40, Черногловка (1977).
- [2] Л.И. Иванкив, А.Д. Гудзь, А.М. Пенцак Использование адсорболоминесцентных исследований для изучения хемосорбции кислорода на окиси магния // *ЖФХ*, **L** (5), сс. 1271-1273 (1976).
- [3] Л.И. Иванкив Зависимость каталитической активности от ширины запрещенной зоны полупроводника // *ЖФХ*, **XLIV** (11) сс. 2920-2921 (1970).
- [4] Дж. Томас, У. Томас. *Гетерогенный катализ*, 450 с., М. "Мир" (1969).
- [5] Л.І. Іванків, І.В. Кецман Механізм адсорбції та дисоціації кисню на термічно активованій поверхні оксиду магнію // *УФЖ*, **45** (10) сс. 1200-1203 (2000).
- [6] Л.І. Іванків, І.В. Кецман. Форми адсорбції, дисоціація і адсорболоминесценція кисню на термічно активованій поверхні оксиду магнію // *ЖФХ*, **74** (12) сс. 2206-2210 (2000).

O.V. Dzyupyn, L.I. Ivankiv, I.V. Ketsman

About ratio between concentration of adsorption center and their chemisorption activation energy

*Lviv Ivan Franko National University, Physical Department,
Drahomanov St., 50, Lviv, 79005, Ukraine
E-mail: ketsman@wups.lviv.ua*

The presented paper explains the experimental dependence between the concentration of adsorption centers and activation energy of chemisorption obtained from the adsorboluminescence studies of MgO upon oxygen adsorption. The mechanism of chemisorbed oxygen dissociation is revealed.