

MASNOSPEKTROMETRIČNA METODA ZA ŠTUDIJO KINETIKE HETEROGENIH SISTEMOV: PLIN-TRDNA SNOV

Arkadije Popović, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

Mass spectrometric method for studying the kinetics of heterogeneous gas-solid reactions

ABSTRACT

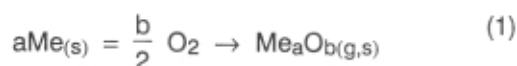
Mass spectrometric method is introduced, for studying the kinetics of the heterogeneous reactions in broad range with respect to pressure and temperature. The basic idea and flow-reactor are described together with mathematical treatment of the experimental data. A special attention is paid to review the various possibilities, the method can provide. Several examples for different application possibilities are shown such as: oxidation of Ni by NO gas, halogenation kinetics of polycrystalline W, desorption kinetic measurement of molecular Br₂ from technical grade polycrystalline W surface. Results obtained were used to predict the slowest step in halogenation of tungsten.

POVZETEK

Opisana je masnospektrometrična metoda, s katero je možno študirati kinetiko heterogenih reakcij v širokem intervalu tlaka in temperature. Predstavljena sta osnovna ideja eksperimenta in natančen matematični postopek obdelave eksperimentalnih podatkov. Poseben poudarek je posvečen raznovrstnosti informacij, ki jih metoda nudi. Posamezni zgledi njene uporabe so: oksidacija Ni z NO, halogeniranje in oksidacija polikristaliničnega W in merjenje kinetike desorpcije Br₂ s površine polikristaliničnega W. Rezultate raziskav sistema W-Br smo uporabili za sklepanje o mehanizmu kinetike bromiranja W.

1 Uvod

Čeprav je metoda, ki jo želimo predstaviti v tem sestavku, uporabna na splošno v praktično vseh heterogenih sistemih (kot to predvideva naslov), se bomo kljub temu v njeni razlagi osredotočili na visokotemperaturno oksidacijo kovin, ker je pač to eden od najzanimivejših in najbolj raziskanih procesov. Oksidacija kovine s kisikom, ki jo sumarično popišemo z enačbo:



je sicer na pogled ena najpreprostejših kemijskih reakcij, vendar je po drugi strani rezultat zapletenih zaporednih procesov, ki se dogajajo na površini kovine. Ti so odvisni od eksperimentalnih parametrov, kot so tlak plina (*p*), temperatura površine (*T*), trajanje reakcije (*t*) in lastnosti površine. Poglejmo najprej na kinetiko oksidacije s časovnega stališča.

2 Začetna adsorpcija plina na popolnoma čisti površini kovine

Pri interakciji plinske molekule, ko prileti na čisto površino kovine, pride najprej do adsorpcije oziroma, če temperatura ni prenizka, do disociativne adsorpcije. Verjetnost, da se to zgodi, imenujemo koeficient lepljenja. Ta je, ko je površina še čista, enak ena in pade na vrednost nič, ko je površina pokrita z ravnotežno koncentracijo adsorbiranih molekul. Na splošno se to zgodi zelo hitro, že v dveh sekundah pri tlaku plina 1×10^{-4} Pa. Ta stopnja oksidacije je ostala razmeroma neraziskana vse do uvedbe ultra visokovakuumske tehnologije, s katero je bilo mogoče obdržati površino čisto dovolj časa in do uvedbe modernih metod za opazovanje površine. Časovno odvisnost oksidacije v tej stopnji (nizkotemperaturna oksidacija) najbolje popisuje logaritemska funkcija:

$$x = k_{\log} (t + t_0) + C_{\log} \quad (2)$$

ali njej podobna obratna logaritemska funkcija

$$\frac{1}{x} = B - k_{i\log} \cdot \log(t) \quad (3)$$

Tu *x* predstavlja količino porabljenega plina (oksidanta), debelino nastale plasti oksida ali količino oksidirane kovine.

3 Parabolična oksidacija

Pri povišani temperaturi, ko je že omogočena difuzija oksidanta oziroma kovine skozi nastalo oksidno plast, se hitrost oksidacije v mnogih primerih podreja paraboličnemu hitrostnemu zakonu, ki ga popisuje enačba:

$$x^2 = k_{pt} + c_p \quad (4)$$

Ugotavljamo, da hitrost oksidacije v tem primeru s časom pojema; omejuje jo namreč difuzija reaktantov skozi nastajajočo oksidno plast in ne, kot v prejšnjem primeru, hitrost dotoka plina na površino kovine. Ta reakcijski mehanizem popisuje znana Wagnerjeva teorija parabolične oksidacije /1/.

4 Linearna oksidacija

Z nadaljnjim debelenjem oksidne plasti, lahko začne le ta pokati (če je molski volumen plasti večji od molskega volumna kovine). Dostop molekul plina na površino postane neoviran. Difuzija v tem primeru ni več omejujoč faktor in hitrost oksidacije postane neodvisna od časa. Popišemo jo lahko z linearno enačbo:

$$x = k_{lin} \cdot t + C_{lin} \quad (5)$$

Reakcijska hitrost je tedaj odvisna od hitrosti tvorbe aktivacijskega kompleksa na površini kovine. Našteti trije tipi časovne odvisnosti oksidacije so seveda le idealni, realni primeri pa se v resnici med seboj na razne načine kombinirajo, zato je mnogokrat zelo težko iz eksperimentalnih podatkov z gotovostjo ugotoviti, za kateri tip oksidacije gre. Tu naj še omenim, da je hitrost oksidacije od časa neodvisna tudi v primerih, ko nastajajo hlapni produkti (oksidi W, Mo) ali kakšni drugi hlapni produkti (halogenidi). Poglejmo sedaj še, kako na hitrost reakcije vplivata še druga dva eksperimentalna parametra, tlak plina in temperatura.

4.1 Odvisnost od tlaka

Pri reakcijah, katerih hitrost določa hitrost adsorpcije na podlagi, kažejo veliko odvisnost od tlaka. Če eksperimentalno ugotovimo, da je reakcijska hitrost linearno odvisna od tlaka plina, lahko trdimo, da je hitrost adsorpcije reaktanta tisti proces, od katerega je odvisna kinetika oksidacije. Pri skrajno nizkih tlakih, kjer je hitrost dotoka molekul na površino omejujoč proces, prav tako opazimo linearno odvisnost hitrosti od tlaka. Pri višjih tlakih, je ta odvisnost proporcionalna $p_{O_2}^{1/2}$, kar kaže na predhodno disociativno adsorpcijo. Hitrost tedaj določa koncentracija atomov plina v prvi plasti. Gre torej za hitrost vzpostavljanja prve atomarne plasti na površini, se pravi za hitrost disociacije.

V procesih, ki jih omejuje difuzija skozi reakcijske produkte, je hitrost dotoka plina v vsakem primeru mnogo večja. Wagner v svoji teoriji predpostavlja termodinamsko ravnotežje na faznih mejah kovina /oksid in oksid/kisik. Če je disociativni tlak kisika (ki je tudi funkcija števila defektov) v oksidni plasti višji od tlaka reaktantnega kisika, ta teorija predpostavlja, da je parabolična oksidacija neodvisna od tlaka za okside neprevodnostnega tipa (ZnO, Al₂O₃) in proporcionalna $p_{O_2}^{1/n}$ za okside p-tipa (NiO, CoO, Cr₂O₃). Tu je $n > 2$ in je funkcija števila potujočih defektov v oksidni plasti.

V primerih, ko so nastajajoči produkti hlapni, na splošno velja, da so reakcijske hitrosti od tlaka neodvisne, ko gre za močno adsorbirane reaktante in linearno odvisna v primerih, ko so ti šibko vezani na površino.

4.2 Odvisnost reakcijske hitrosti od temperature

Temperaturno odvisnost konstante reakcijske hitrosti k pri konstantnem tlaku p popisuje Arrheniusova empirična enačba:

$$k = A \exp \left[- \frac{E_a}{RT} \right] \quad (6)$$

Tu pomeni E_a aktivacijsko energijo reakcije. Predeksponencialni faktor A v okviru eksperimentalnih napak ni odvisen od temperature. E_a je mogoče eksperimentalno določiti iz diagrama $(\ln k)/(1/T)$. Konstanto k in njeno odvisnost od temperature navadno določajo iz serije izotermnih meritev. V naši metodi pa, kot bomo videli kasneje, jo določimo iz ene same meritve, pri kateri linearno spreminjamo temperaturo. Natančna interpretacija faktorja A je problem, ki presega okvire te razlage. Kvalitativno lahko rečemo, da predstavlja Arrheniusova enačba poseben primer splošne Boltzmanove enačbe, ki povezuje temperaturo sistema z deležem molekul z energijo, višjo od E_a . Praviloma ta ostaja konstantna, vse dokler se v sistemu ne spremeni mehanizem, ki določa hitrost reakcije. Žal odstopanja od tega pravila niso redka.

5 Nekaj eksperimentalnih pristopov k študiju kinetike sistemov: trdna snov-plin

Da bi dodobra razumeli mehanizme posameznih procesov pri oksidaciji kovin, moramo pri študiju uporabiti metode, s katerimi opazujemo reakcije s stališča vseh treh do sedaj omenjenih parametrov (p , T , t), poleg tega pa še s stališča nastajajočih produktov. V primerih, ko gre za trdne produkte (predvsem okside), ki nastajajo na površini, so nam na voljo številne moderne površinske metode, kjer vsekakor prednjačijo LEED (low energy electron diffraction), ki daje dvodimenzionalno sliko površine, LEIS (low energy ion scattering), s katero dobimo podatke o adsorpcijskih plasteh, in spektroskopija z Augerjevimi elektroni, ki lahko daje informacije tudi po globini plasti.

Večina metod, ki merijo časovno odvisnost reakcijskih hitrosti, je zasnovanih na zaznavanju spremembe mase vzorca, ko se na njem tvori plast oksida oziroma ko z njega odletavajo plinasti produkti. Metoda se imenuje termometrija, aparature pa termotehnice. Značilna občutljivost takih tehnic je 0,05 mg/cm² vzorca. Torzijska izvedba dosega še višje občutljivosti, do 1 μg/cm². Kremenove tehnice (merijo spremembo frekvence nihanja kremenovega kristala) pa celo do 10⁻¹⁰ g/cm². Izjemno visoka občutljivost termotehnic pa po drugi strani povzroča veliko občutljivost za mehanske in razne druge motnje okolja. Najresnejši problem predstavlja termovzgonski tok plina, ki obdaja vzorec. Kljub temu so to metodo najpogosteje uporabljali prav pri

ki povezuje intenziteto ionov I^+ s tlakom v reaktorju, p :

$$\frac{d\dot{n}}{dT} = -k_2 \cdot K \cdot d(I_{NO}^+ \cdot T^{1/2}) / dT \quad (12)$$

Integracija te enačbe med T_0 in T daje končno:

$$\dot{n}(T) = k_2 \cdot K (I_0^+ \cdot T_0^{1/2} - I^+ \cdot T^{1/2}) \quad (13)$$

pri tem sta I_0^+ in T_0 ionski tok in temperatura, ko reakcija še ne poteka. Ugotavljamo, da v enačbi (13) ne nastopa konstanta k_1 , ki jo določajo lastnosti kapilare. Konstanto K določimo s kalibracijo, z merjenjem intenzitete I_{NO}^+ pri temperaturi reaktorja, ko se reaktant NO še ne porablja. Ventil A je tedaj zaprt, odprta pa je termostatisirana bučka B. Tlak NO je definiran s temperaturo bučke B. k_2 je, kot smo videli, določen s fizikalnimi konstantami in presekom efuzijske odprtine.

Za hitrost reakcije, pri kateri se istočasno spreminjata temperatura in tlak, velja naslednja enačba:

$$\dot{n}_{(p,T)} = A \cdot p^\alpha \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (14)$$

ki je nam že znana Arrheniusova enačba, kjer nastopa kot parameter tudi tlak. Če obe strani delimo s p^α in nato logaritmiramo, dobimo:

$$-\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} + \ln A = \ln\left(\frac{\dot{n}_{(p,T)}}{p^\alpha}\right) \quad (15)$$

Enačba (15) omogoča konstrukcijo premice, katere naklon je $-\left(\frac{E_a}{R}\right)$. Vsekakor pa moramo za to prej določiti še eksponent α , ki določa red reakcije glede na tlak.

5.2 Določanje reda reakcije

Pri konstantni temperaturi preide enačba (14) v:

$$\dot{n}_{(p)} = C \cdot p^\alpha \quad (16)$$

V reaktor uvajamo skozi kapilarno namesto čistega NO mešanico z inertnim plinom, denimo Ar, pri več različnih tlakih p_1 . Temperaturo reaktorja držimo stalno, a na vrednosti, ko reakcija že v znatni meri poteka. Pri tem merimo razmerje ionskih intenzitet argona in NO v odvisnosti od tlaka p_1 . Matematični formalizem je naslednji:

za NO velja: $Q_{1(NO)} = Q_{2(NO)} + \dot{n}$,

za Ar pa: $Q_{1(Ar)} = Q_{2(Ar)}$

Z upoštevanjem enačbe (8) lahko zapišemo:

$$k'_1 \cdot \frac{p_{1(NO)}^2}{\eta_{(NO)}} = k'_2 \cdot p_{(NO)} \cdot M_{(NO)}^{-1/2} + \dot{n}$$

in

$$k'_1 \cdot \frac{p_{1(Ar)}^2}{\eta_{(Ar)}} = k'_2 \cdot p_{(Ar)} \cdot M_{(Ar)}^{-1/2}$$

Enačbi nato delimo, uporabimo enačbo (7) in dobimo:

$$A = B \times R + \frac{\dot{n} \cdot M_{(Ar)}^{1/2}}{k'_2 \cdot p_{(Ar)}} \quad (17)$$

$$A = \left(\frac{\eta_{(Ar)}}{\eta_{(NO)}} \times \frac{p_{1(NO)}^2}{p_{1(Ar)}^2} \right)$$

$$B = \left(\frac{M_{(Ar)}}{M_{(NO)}} \times \frac{K_{(NO)}}{K_{(Ar)}} \right)$$

$$R = \left(\frac{I_{(NO)}^+}{I_{(Ar)}^+} \right)$$

Enačbo (17) uredimo, logaritmiramo in ob upoštevanju enačbe (16) dobimo končno uporabno obliko:

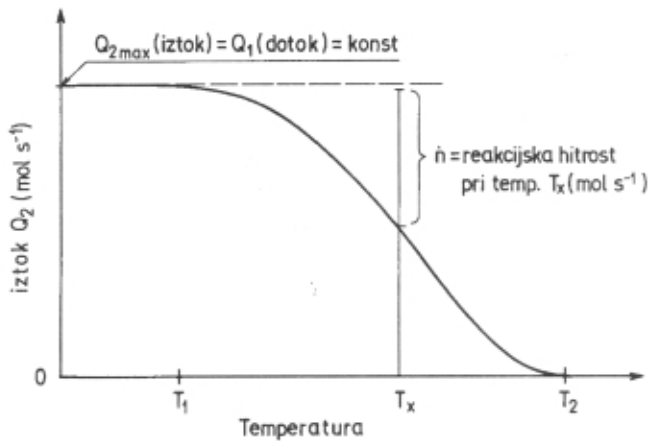
$$\ln[(A - B \cdot R) \cdot I_{(Ar)}^+ \cdot T] = \alpha \cdot \ln(I_{(NO)}^+ \cdot T) + \ln\left(\frac{C \cdot K_{(NO)}^\alpha \cdot M_{(Ar)}^{1/2}}{k'_2 \cdot K_{(Ar)}}\right) \quad (18)$$

To je enačba premice z naklonom α in odsekom

$$\ln\left(\frac{C \cdot K_{(NO)}^\alpha \cdot M_{(Ar)}^{1/2}}{k'_2 \cdot K_{(Ar)}}\right).$$

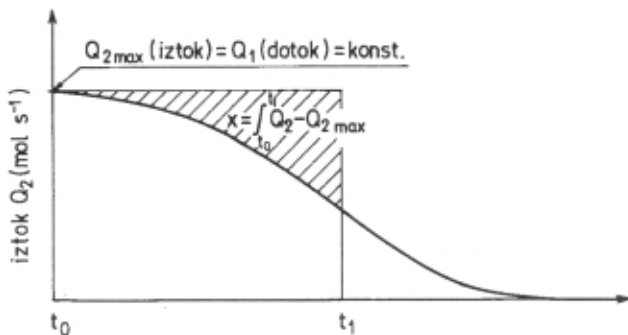
Pri tem nas zanima le naklon, ki je eksponent tlaka v enačbah (14) in (16) in pomeni red reakcije z ozirom na tlak. Dobljena vrednost v primeru oksidacije Ni z NO je 0,79.

Ob prebiranju matematičnega formalizma, bralec morda ne dobi nazorne predstave o metodi. Poglejmo zato sliko 2a. Ordinatna os predstavlja velikost iztoka reaktantnega plina (ki je v neposredni, linearni zvezi s signalom iz masnega spektrometra) iz



Slika 2a. Odvisnost iztoka reaktantnega plina od temperature. Pri T_1 je reakcija že zaznavna, pri T_2 je reakcijska hitrost ravno enaka dotoku plina skozi kapilaro, iztok je tedaj enak nič. Pri temperaturi T_x je hitrost reakcije enaka polovici dotoka.

reaktorja v molih/s. Z višanjem temperature (abscisa os) se velikost iztoka manjša, ker se del plina porabi za reakcijo, medtem ko dotok v reaktor ostaja konstanten. Tako lahko pri vsaki temperaturi vemo, kolikšna je reakcijska hitrost. Iz tega lahko izračunamo energijo aktivacije za določen neto proces (enačba (15)) oziroma sestavimo Arrheniusovo enačbo zanj. Na sliki 2b pa je prikazan časovni potek iztoka. Šrafirana površina predstavlja količino porabljenega plina in je enaka integralu $\int (Q_1 - Q_2) dt$.



Slika 2b. Časovni odvisnosti iztoka; t_0 ustreza temperaturi T_1 , ko reakcijo opazimo, t_1 pa temperaturi T_x . Šrafirana površina predstavlja količino zreagirane reaktanta v času od t_0 do t_1 .

Poglejmo sedaj na metodo še s časovnega stališča. Denimo, da v reaktor doteka plin s hitrostjo 1×10^{-12} mol/s, reaktor pa segrejemo toliko, da pade signal na eno polovico. Tedaj vemo, da je reakcijska hitrost $0,5 \times 10^{-12}$ mol/s. Če nadalje pri stalni temperaturi zapisujemo hitrost iztoka (intenziteto signala) v odvisnosti od časa, je le-ta lahko konstanten, raste ali celo pada. Če je konstanten, pomeni, da je

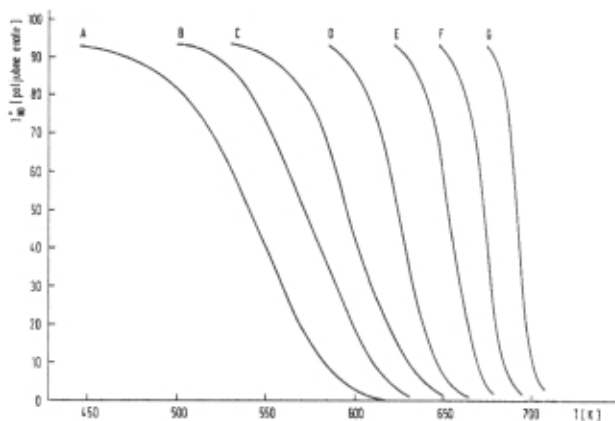
reakcijska hitrost časovno neodvisna (največkrat, ko gre za hlapne produkte). Rastoči iztok (časovno upadanje reakcijske hitrosti) pa izkazuje enega ali kombinacijo večreakcijskih zakonov, o katerih smo pisali v uvodu. Nenaden padec iztoka (zmanjšanje signala) v nekem trenutku pa bi si lahko razlagali s pokanjem oksidne plasti in nastopom drugega mehanizma oksidacije, prehoda iz parabolčnega v linearni hitrostni red. Iz takega spektra lahko torej sklepamo, za kakšen hitrostni red gre v danem primeru (prilagoditve podatkov na enačbe (2) do (5)).

Naredimo sedaj še oceno občutljivosti metode. Vzemimo, da je najnižji tlak plina v reaktorju, ki ga še lahko zanesljivo merimo, ko izteka iz odprtine s premerom 0,1 mm, 0,01 Pa, kar je spodnja meja detekcije našega spektrometra, lahko pa je še nižja. Iz Knudsnove efuzijske enačbe /3/ sledi, da je število molov kisika, ki iz nje pri teh razmerah izteče, $2,7 \times 10^{-12}$ mol/s oziroma $1,6 \times 10^{-12}$ molekul/s, kar z drugimi besedami pomeni, da lahko zasledujemo reakcije, v katerih zreagira le 10^{12} molekul v sekundi, kar predstavlja le eno tisočinko monoplasi na površini 1 cm². Zgornja meja tlaka v reaktorju, ki jo vakuumski sistem spektrometra še prenese, je okoli 1000 Pa. Eksperimente lahko torej izvajamo v dinamičnem obsegu tlaka 1 : 100 000.

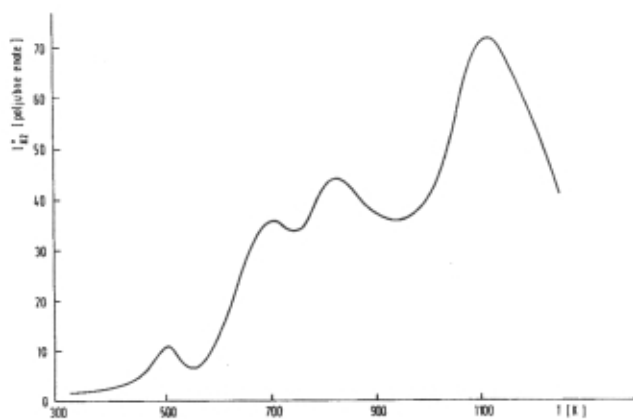
Ni slučajno, da smo v gornji razlagi uporabili NO za zgled oksidacije Ni. To nam bo v nadaljevanju omogočilo predstaviti metodo še s stališča adsorpcijsko-desorpcijskih procesov. Poglejmo sliko 3. Prikazana je serija krivulj, od katerih vsaka predstavlja posamezno meritev, posnetih zaporedno od A do G, kjer krivulja A predstavlja meritev hitrosti oksidacije čistega Ni (žica 0,35 g, površine 66,6 cm², predhodno reducirano s H₂), vsaka naslednja pa meritev iz predhodne meritve že delno oksidirane površine. Ugotovimo, da je pri krivulji A (čisti površini Ni) poraba NO opazna že pri 500 K, medtem ko se pri vsaki naslednji meritvi meja "hitro" pomika proti višji temperaturi do mejne vrednosti 700 K, ko ostane konstantna, ne glede na nadaljnjo debelitev oksidne plasti. Tako hitro pojemanje (mišljeno po času) reakcijske hitrosti se ne da pojasniti s parabolčnim ali celo kubičnim tipom oksidacije, še posebno, ker je v danem primeru šlo za zelo tanke plasti (začetna stopnja oksidacije), ko še ni moglo priti do pokanja oksida in prehoda v linearni tip oksidacije. Razlog za ta pojav smo našli v naslednjem: Pri reakciji NO s površino Ni pri temperaturi 450-600 K pride najprej do disociativne adsorpcije dušikovega oksida in nato do oksidacije s kisikom, pri čemer dušik ostaja adsorbiran na površini.



Znano je, da so v mnogih primerih plini kompetitivno vezani na površino /4/, kar bi lahko v našem primeru pomenilo, da se napredovanje oksidacije ustavi, če je na površini vezan dušik. Da bi to dokazali, smo vzorec v stanju "G" (slika 3) segrevali s konstantno hitrostjo (brez uvajanja NO) in istočasno spremljali intenziteto izhajajočega dušika z masnim spek-



Slika 3. Družina krivulj od A do G predstavlja zaporedne meritve porabe dušikovega oksida pri oksidaciji Ni. Zaradi zaostalega dušika, ki ostaja vezan na površino niklja, se meja "začetka" reakcije pomika proti višjim temperaturam do 700 K.



Slika 4. Desorpcijski spekter dušika, po stanju G (slika 3). Vidimo štiri vrhove, ki predstavljajo štiri različna adsorpcijska mesta dušika.

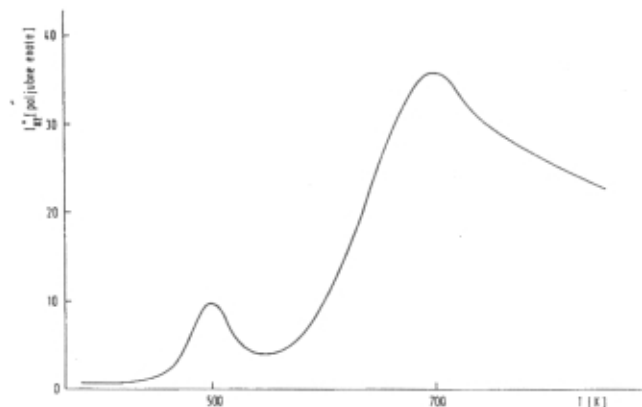
trometrom. Dobili smo "desorpcijski spekter", prikazan na sliki 4. Ta nam pove, da je dušik vezan na površini na štiri energijsko različne načine, o čemer bomo nekaj več povedali kasneje. Ko smo nato z istim vzorcem ponovili meritev oksidacije, se je izkazalo, da je le ta ponovno "hitra", ponovila se je namreč krivulja A s slike 3. Ko smo po tem eksperimentu ponovili "spekter desorpcije", smo dobili rezultat, prikazan na sliki 5. Opazimo, da prva dva vrhova (500 K in 700 K) sovpadata, medtem ko drugih dveh vrhov v tem primeru ni. Predvsem je zanimiv vrh pri 700 K. Energija aktivacije, ki ustreza tej temperaturi je 177 kJ/mol /5/. To je toliko, kot je potrebno za desorpcijo molekule N₂, po predhodni rekombinaciji dveh atomov dušika v molekulo, namreč:



$E(\text{Ni} - \text{N})$ pomeni energijo adsorpcije N na Ni

$E(\text{N} - \text{N})$ pomeni energijo disociacije molekule N₂

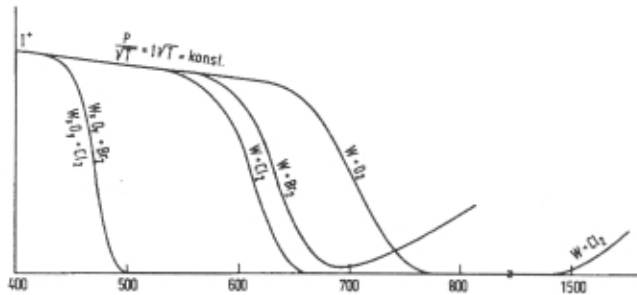
Iz navedenega lahko sklenemo, da je v začetni stopnji oksidacije Ni z NO, ko plast oksida še ni predebela, in temperaturi nižji od 700 K, hitrost reakcije ovirana zaradi adsorbiranega atomarnega dušika neposredno na površino Ni. Pri višjih temperaturah, kot lahko sklepamo iz desorpcijskih spektrov, ta plast ne obstaja, zato se hitrost oksidacije podreja drugim mehanizmom (difuzija). Opazili smo tudi, da se površina pod vrhom pri 1100 K (slika 3) linearno povečuje s časom predhodne oksidacije, medtem ko površine pod drugimi vrhovi ostajajo enake. Iz tega sklepamo, da utegne biti količina tega dušika odvisna od volumna nastalega oksida oziroma da gre pri tem za topnost N₂ v oksidni plasti. Pomembna ugotovitev te raziskave /6/ je, da nizkotemperaturno oksidacijo ($T < 700 \text{ K}$) Ni z dušikovim oksidom zavira tvorba atomarno vezanega dušika.



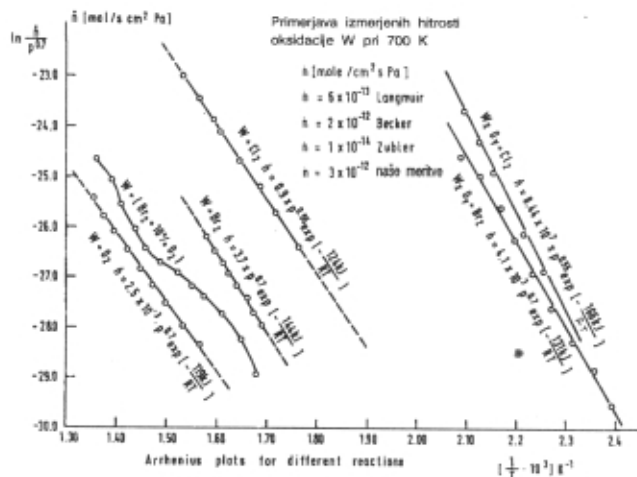
Slika 5. Desorpcijski spekter po stanju A. Vrh pri 700 K predstavlja desorpcijo molekul N₂, nastalih po rekombinaciji dveh atomov, vezanih neposredno na površino Ni. Vezavna energija, ki ustreza temu vrhu je 177 kJ/mol. Po našem mnenju nastanek te plasti zavira dostop reaktantnega plina do površine.

Za naslednji zgled uporabe metode si pogledjmo sliko 6. Študirali smo kinetiko halogeniranja polikristaliničnega W. Ugotavljamo, da je halogeniranje predhodno oksidirane površine najhitrejše, sledita kloriranje in bromiranje, oksidacija W pa je najpočasnejša reakcija. Zanimiva je krivulja bromiranja, ki ima minimum pri 700 K. To pomeni, da je pri tej temperaturi reakcija najhitrejša, nato pa z naraščajočo temperaturo pada. Razlog je v tem, da je produkt reakcije WBr₄ termično neobstoje. Pri 700 K se v sistemu (reaktorju) vzpostavi med reaktanti in produkti termodinamsko ravnotežje, zato meritve kinetike nimajo več smisla. Podobno ravnotežje se vzpostavi tudi v primeru kloriranja,

vendar pri znatno višji temperaturi (1500 K). Avtorji, ki so tudi študirali kinetiko tega sistema /7/, so ugotovili veliko odstopanje (1000x) med teoretičnimi izračuni in meritvami, ki so jih sami izvajali pri temperaturah okoli 1100 K, torej v področju, ko že prevladuje termodinamsko ravnotežje, česar pa v teoretičnih izračunih niso upoštevali (teorija prehodnega kompleksa). Rezultati izračunov pa so se po drugi strani v celoti ujemali z našimi meritvami. Na sliki 6a so prikazani Arrheniusovi diagrami, izvedeni na osnovi meritev (slika 6), z uporabo enačbe 15.



Slika 6a. Meritve hitrosti oksidacije, kloriranja in bromiranja volframa in oksidirane površine volframa. Krivulja bromiranja W ima minimum pri 690 K, kar predstavlja temperaturo, pri kateri je bromiranje najhitrejše (pri tlaku 10 Pa).



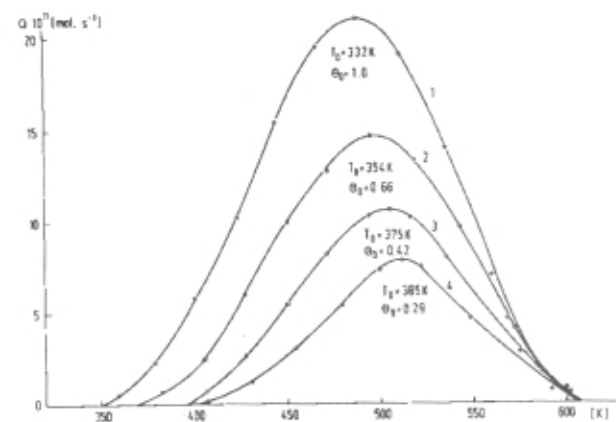
Slika 6b. Arrheniusovi diagrami za razne reakcije s slike 6a, izračunani na osnovi enačbe (15). Podana je tudi primerjava našega rezultata za oksidacijo W z literaturnimi podatki.

Kot zadnji zgled za možnost uporabe naše metode naj predstavimo še meritve desorpcije broma s polikristaliničnega volframa. Zanimala nas je količina broma, ki po dolgotrajnem odčrpanju pri določeni

temperaturi, še ostaja vezana na površini. V ta namen smo na čisto površino W pri določeni temperaturi uvajali Br₂ (slika 1, namesto Ni in NO, sedaj W in Br₂). Po prenehanju uvajanja smo med odčrpanjem opazovali upadanje intenzitete Br₂ toliko časa, dokler ta ni padla na 0,01% prvotne vrednosti (do 60 minut). Da bi ugotovili količino preostalega broma, smo reaktor začeli segrevati s konstantno hitrostjo in istočasno spremljali intenziteto Br₂ z masnim spektrometrom. Na sliki 7 je serija desorpcijskih spektrov, dobljenih pri različnih začetnih temperaturah. Ker so na sliki intenzitete že pretvorjene na absolutno vrednost iztoka v molih/s broma, predstavlja površina pod njimi že kar množino broma, ki je bila pri določenih začetnih temperaturah še adsorbirana (ki je ni bilo mogoče odstraniti samo z odčrpanjem). Rezultati so zbrani v spodnji tabeli.

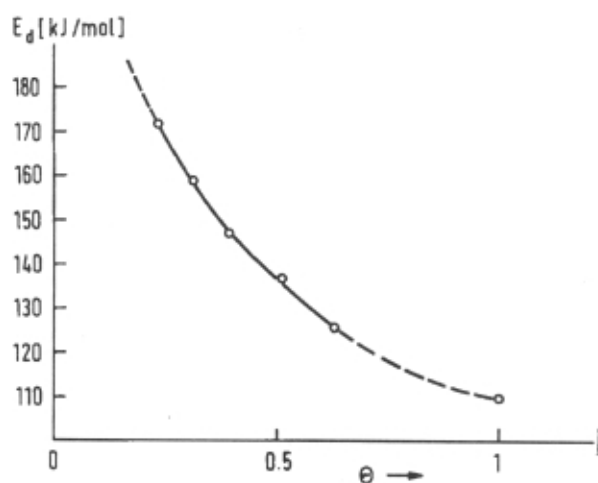
T [K]	št. molekul [x10 ¹⁵ molekul/cm ²]	pokritje (Θ)
332K	1,28	1,00
354K	0,84	0,66
375K	0,55	0,42
285K	0,29	0,29

Iz tabele je razvidno, da je na primer pri temperaturi 332 K tudi po dolgotrajnem odčrpanju površina W še vedno popolnoma pokrita s plastjo molekul Br₂, medtem ko je pri 285 K zasedenost monoplasi le še 0,29. Na polikristaliničnem W je približno 2,4x10¹⁵ adsorpcijskih mest. Ob upoštevanju faktorja hrapavosti 2, iz oblike spektrov in velikosti molekul Br₂ glede na medatomsko razdaljo W smo ugotovili, da je v tem primeru šlo za desorpcijo prvega reda, kar pomeni, da je bil desorbiran brom molekularno vezan na vsako drugo prosto mesto. Iz zbirke desorpcijskih spektrov smo po grafični obdelavi /8/ dobili odvisnost aktivacijske energije od pokritja.



Slika 7. Desorpcijski spektri Br₂ s polikristalnega W pri različnih začetnih pokritjih. Iz površin pod zvonastimi krivuljami smo izračunali množino desorbiranega broma, iz njihove oblike pa sklepali na način vezave.

Rezultati so grafično prikazani na sliki 7. Taka odvisnost je značilna za Freundlichovo adsorpcijsko izotermo, ko gre za srednje močno vezane reaktante. Ko gre $\Theta \rightarrow 0$ se energija desorpcije eksponentialno povečuje in je $E_{d(max)} \gg RT$. Iz meritev je razvidno (slika 6b), da je hitrost bromiranja sorazmerna $p^{0,7} Br_2$, kar je prav tako lastnost srednje močno vezanih reaktantov, kot je bilo omenjeno že v uvodu. Zato lahko sklenemo, da je reakcijska hitrost bromiranja W odvisna od površinske koncentracije molekularno vezanega broma, iz česar končno sledi, da je disociacija broma tisti proces, ki določa reakcijsko hitrost in ne tvorba WBr_4 . Če bi veljalo slednje, bi bila reakcijska hitrost od tlaka neodvisna, saj je poznano /4/, da je površina W popolnoma



Slika 8. Diagram prikazuje odvisnost energije desorpcije Br_2 s površine polikristalnega volframa v odvisnosti od pokritja. Dobljena odvisnost kaže na Freundlichovo adsorpcijsko izotermo.

pokrita z atomi broma celo pri 1400 K in tlakih pod 10^{-4} Pa.

6 Sklep

Če strnemo poglobljene značilnosti opisane eksperimentalne metode, lahko na splošno rečemo, da ta omogoča neposredno spremljati kinetiko heterogenih reakcij v odvisnosti od časa, tlaka in temperature. Še posebno jo odlikuje izjemno visoka občutljivost in široko dinamično območje tako po tlaku kot temperaturi, saj nam omogoča študirati reakcijske hitrosti od 10^{-12} mol/s do 10^{-6} mol/s, pri temperaturah od sobne do 1500 K. Uporaba masnega spektrometra zagotavlja poleg visoke občutljivosti tudi, kot smo videli v zgledih, izjemno možnost identifikacije nastajajočih produktov. Metoda omogoča snemanje desorpcijskih spektrov, iz katerih lahko sklepamo na količino adsorbirane snovi, vezavno energijo posameznih adsorpcijskih mest in nenazadnje na mehanizem (red) desorpcije.

7 Literatura

- /1/ C. Wagner, Z. Phys. Chem., B 21, 25 (1933)
- /2/ A. Popović and J. Marsel, Advances in Mass Spec. 8a, Proc. 8th Int. Mass Spec. Conf. Ed. A. Quale, Oslo, 1979
- /3/ M. Knudsen, Ann. Physik, 47, 697, 1915
- /4/ B.J. de Maagt, G.C. Rouweler, Philips J. Res., 33, 95-103, 1980
- /5/ F. C. Tompkins, Chemisorption of Gases on Metals, Academic Press, London 1978
- /6/ Cvitković Lea, Masnospektrometrične raziskave interakcije dušikovega oksida s površino niklja, diplomsko delo, FNT, Ljubljana 1984
- /7/ G. Rouweler and B. J. de Maagt, Philips Res. 33, 1-9, 1978
- /8/ A. Popović, Kinetika desorpcije broma s polikristalinske površine volframa, diplomsko delo, FNT, Ljubljana 1983

Izvršni odbor Društva za vakuumsko tehniko Slovenije obvešča, da je razpis za oblikovanje grafične podobe društva podaljšan za dva meseca. Pogoji razpisa so bili objavljeni v prejšnji številki Vakuumista. Predloge, označene s svojo šifro, pošljite na naslov Društva do 5. julija 1994.

Boris Navinšek:

TRDE ZAŠČITNE PREVLEKE, Uporaba trdih zaščitnih prevlek v industrijski proizvodnji,

Institut "Jožef Stefan", november 1993, 240 str.

Knjigo lahko naročite na naslovu:

Institut "Jožef Stefan", prof. dr. Boris Navinšek, Jamova 39, 61111 Ljubljana