

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕНКИ РЕАКТОРА НА КИНЕТИКУ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАЗМЕ $H_2 + Ar$

*ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия*

Молекулярный водород в смеси с другими газами широко применяется в качестве плазмообразующего в плазменных технологиях при проведении процессов травления и поверхностной модификации различных неорганических и полимерных материалов. Для плазмохимии характерно использование смесей, одним из компонентов которых является инертный газ, что приводит к повышению концентрации активных частиц, образующихся в плазме. В частности, исследования, проводившиеся для смесей $H_2 + Ar$, показали возможность достижения высокой степени разложения H_2 [1–3] и позволили провести анализ механизма диссоциации молекулярного водорода в тлеющем разряде. Однако отсутствие данных о вероятности гибели атомов водорода в широком диапазоне температур стенки реактора и параметров плазмы сдерживает практическое применение смесей молекулярного водорода с инертными газами. Цель работы – исследование влияния температуры стенки реактора на кинетику гетерогенных процессов в плазме тлеющего разряда постоянного тока в смеси $H_2 + Ar$.

Методика эксперимента. Экспериментальные измерения проводились на установке, представленной на рис. 1. Цилиндрический реактор внутренним диаметром $1,5 \cdot 10^{-2}$ м изготовлен из электровакуумного стекла марки С-52. Максимальное расстояние между анодом и катодом составляло 1,5 м. Длина положительного столба (ПС) тлеющего разряда постоянного тока могла меняться при перемещении анода вдоль разрядной трубки. Атомы $H(^2S)$, образующиеся в разряде, регистрировали ЭПР-спектрометром РЭ 1301. Спектр $H(^2S)$ представляет собой дублет из компонент с равной интенсивностью, отстоящих на равном расстоянии от положения линии ЭПР для свободного электрона. Величина расщепления составляет 502 Э; значение H_0 при регистрации спектра атомарного водорода ~ 3350 Э; ширина линии – $\sim 0,6$ Э. Расстояние от зоны плазмы до полости резонатора радиоспектрометра составляло 0,3 м, диапазон давлений газовой смеси – 60–400 Па, ток разряда изменяли в пределах 5–100 мА. Водород получали при электрохимическом разложении воды в генераторе “Водень-1”. Дополнительно газ подвергали очистке пропусканием через ловушку с жидким азотом, и его чистота, контролируемая масс-спектрометром МХ 7304, была не ниже 0,995. Содержание примесей в аргоне не превышало 0,0003. Исходное процентное соотношение газов в смеси устанавливали при изменении расходов исследуемых газов, которые измеряли капиллярным калиброванным ротаметром. Время транспорта атомов из зоны разряда до места их регистрации составляло $\sim 0,1$ – $0,03$ с. Температура газа на оси ПС T_0 измерялась методом двух термопар [4]. Температура стенки реактора $T_{ст}$ могла задаваться выше значений, устанавливаемых в условиях естественного теплообмена, с помощью внешнего нагревателя.

Методика кинетических измерений, основанная на решении уравнения непрерывности для плотности потока атомов в предположении первого порядка реакции рекомбинации атомов как для зоны ПС, так и для области послесвечения, подробно описана в работах [5–8]. Применение этой методики позволяет получить данные не только по концентрациям атомов, но и по вероятностям их гибели. Для определения констант (вероятностей) рекомбинации атомов водорода проводились измерения концентрации $H(^2S)$ как функции длины ПС при разных расходах газа. Кинетические зависимости для атомов водорода в области послесвечения, где поверхность трубки, соединяющей разрядную зону и резонатор радиоспектрометра, не подвергается воздействию заряженных и других короткоживущих частиц, получали путем изменения времени контакта газа с исследуемой поверхностью. Измерения в этом случае сводились к определению зависимости концентрации атомов от расхода газа при

фиксированных параметрах плазмы. Для экспериментального вычисления времени жизни атомов водорода в разрядной зоне, которое может отличаться от аналогичных величин, измеренных в послесвечении, определяли распределение относительной концентрации атомов по длине разрядной зоны при постоянной скорости потока газа.

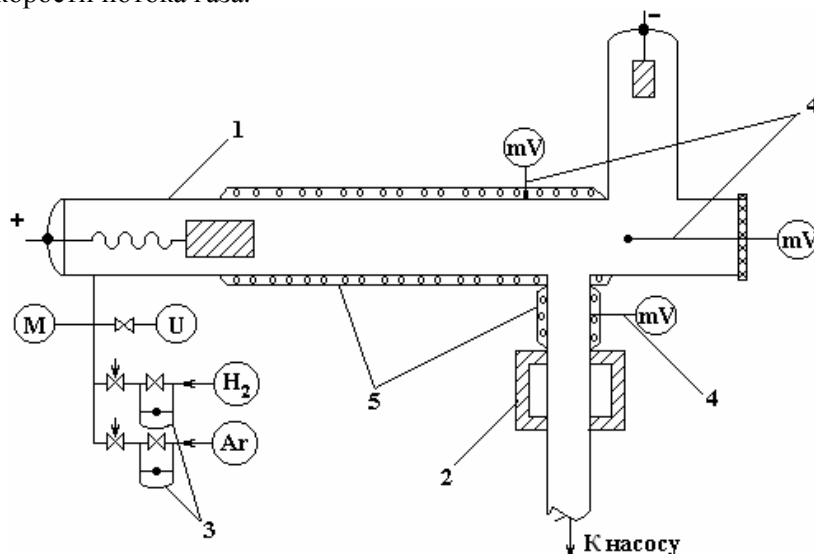


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – реактор, 2 – резонатор радиоспектрометра ЭПР, 3 – расходомер, 4 – термопара, 5 – наружное теплообменное устройство

Результаты и их обсуждение. Основными каналами гибели атомов водорода $H(^2S)$ в плазме являются реакции гомогенной рекомбинации:



и рекомбинация атомов на поверхности стенок реактора. По предварительным оценкам, вклад объемных реакций гибели атомарного водорода в условиях наших экспериментов (давление газа 60–400 Па) не превышает 10%, то есть основным каналом гибели атомов $H(^2S)$ следует считать гетерогенную рекомбинацию.

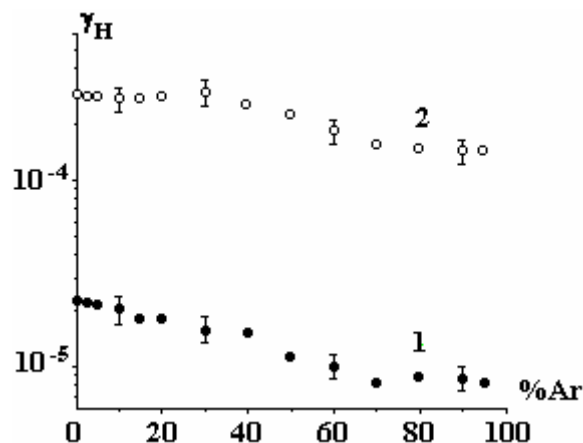
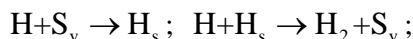


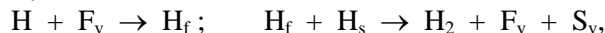
Рис. 2. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $H(^2S)$ от содержания аргона в смеси ($P = 200 \text{ Па}$, $I_p = 50 \text{ мА}$). 1 – послесвечение, 2 – зона плазмы

На рис.2 представлены результаты измерения вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов водорода в ПС и послесвечении плазмы H_2+Ar при разных составах смеси. Гибель атомов водорода на поверхности кварца (послесвечение) и электровакуумного стекла (ПС) происходит, как и в плазме чистого водорода, по первому кинетическому порядку относительно концентрации атомов с вероятностью, не зависящей от тока разряда и давления газа. Вероятность гетерогенной гибели атомов водорода в ПС тлеющего разряда на порядок величины выше, чем в послесвечении. Роль тлеющего разряда заключается в постоянной очистке центров адсорбции при бомбардировке поверхности стенок реактора активными частицами, что приводит к более высоким значениям γ_H на граничных поверхностях зоны плазмы. Полученные результаты показывают, что вероятность гетерогенной гибели атомов водорода уменьшается с ростом содержания Ar в смеси, что является одной из причин

более высокого выхода атомов $H(^2S)$ в смеси H_2+Ar по сравнению с плазмой чистого водорода. Как показано в [9, 10], гетерогенная рекомбинация атомов может происходить в результате реализации двух различных механизмов: 1) взаимодействия хемосорбированных атомов водорода с атомами из газовой фазы (механизм Или-Ридила):



2) рекомбинации хемосорбированных атомов водорода с физически адсорбированными атомами (механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда):



что приводит к образованию молекул в газовой фазе (S_v, F_v – вакантные центры химической и физической адсорбции). Значения вероятностей гетерогенной рекомбинации на поверхности кварцевого стекла в области послесвечения (рис. 3) образуют единую температурную зависимость, а эффективная энергия активации процесса составляет $10,3 \pm 0,8$ кДж/моль и практически не зависит от содержания аргона в смеси. В положительном столбе тлеющего разряда в условиях естественного теплообмена при температурах стенки реактора 295–450 К энергия активации в пределах погрешности эксперимента соответствует значению, полученному для области послесвечения, и составляет $(8,2 \pm 1,9)$ кДж/моль (рис. 4). Единая температурная зависимость вероятности гетерогенной гибели атомов водорода в области послесвечения и ПС тлеющего разряда в смеси H_2+Ar может свидетельствовать о едином механизме рекомбинации $H(^2S)$ на поверхности кварца (послесвечение) и молибденового электровакуумного стекла (ПС) при температурах поверхности до 450 К, а именно механизме Или-Ридила с лимитирующей стадией, определяемой, как и для плазмы чистого водорода, реакцией атомов из газовой фазы с адсорбированными на поверхности при постоянной плотности поверхностных активных центров. При температурах стенки реактора 450–615 К (принудительный нагрев) энергия активации рекомбинационного процесса в ПС тлеющего разряда в смеси H_2+Ar увеличивается в два раза и составляет $(16,8 \pm 2,0)$ кДж/моль независимо от доли аргона в смеси (рис. 4), что может быть связано с изменением механизма гетерогенной рекомбинации атомов водорода $H(^2S)$, а также интенсивной десорбцией хемосорбированной воды при высоких температурах стенки и восстановлением силоксановых групп, обладающих большей адсорбционной активностью, на поверхности стекла. Изменение величины энергии активации при переходе к более высоким температурам (выше 430 К) наблюдали также в работе [11] при исследовании рекомбинации атомов азота на поверхности различных сортов кварцевого стекла.

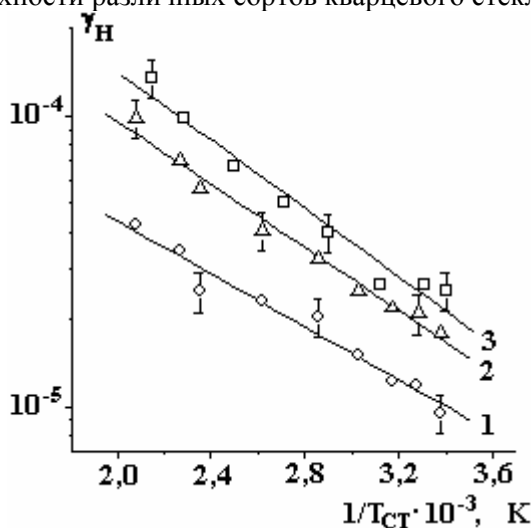


Рис. 3. Температурная зависимость вероятности рекомбинации атомов $H(^2S)$ на поверхности кварца (послесвечение). 1 – смесь $H_2+Ar(80\%)$; 2 – смесь $H_2+Ar(20\%)$; 3 – H_2

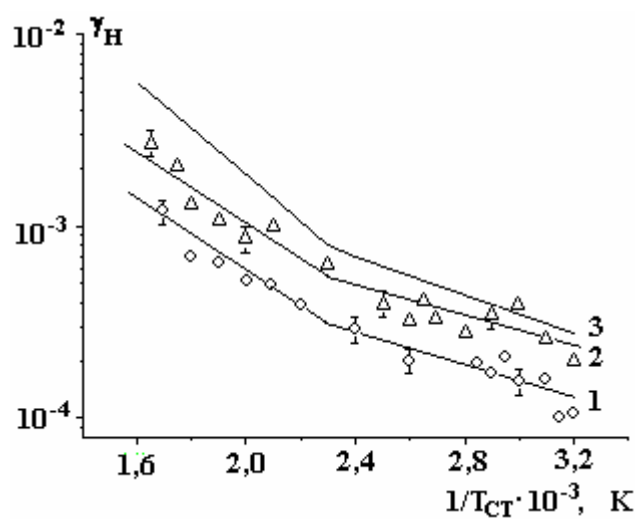


Рис. 4. Температурная зависимость вероятности гетерогенной гибели атомов водорода на поверхности молибденового стекла в положительном столбе тлеющего разряда. 1 – смесь $H_2+Ar(80\%)$; 2 – смесь $H_2+Ar(20\%)$; 3 – H_2 [5]

Выводы

Проведены измерения вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов водорода в плазме тлеющего разряда постоянного тока в смеси H_2+Ar на поверхности кварца (послесвечение) и электровакуумного молибденового стекла (ПС) при температурах стенки реактора 295–615 К.

Определены эффективные энергии активации процесса гетерогенной рекомбинации $H(^2S)$ и показано, что в положительном столбе тлеющего разряда при температурах стенки реактора более

450 К происходит увеличение энергии активации процесса, связанное с дегидрированием поверхности стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Ю.А., Рытова Н.М., Солдатова И.В. и др. Механизм разложения H_2 в тлеющем разряде в $Ag+H_2$ // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 2. С. 152–157.
2. Иванов Ю.А., Рытова Н.М., Солдатова И.В. и др. Тлеющий разряд в $Ag+H_2$. Эксперимент и математическое моделирование // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 4. С. 363–367.
3. Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г. и др. Кинетические характеристики образования и гибели атомов водорода в положительном столбе тлеющего разряда в смеси $Ag+H_2$ // Теплофизика высоких температур. 1999. Т. 37. № 4. С. 533–539.
4. Максимов А.И., Сергиенко А.Ф., Словецкий Д.И. Измерение температуры газа в тлеющем разряде термопарным методом // Физика плазмы. 1978. Т. 4. Вып. 2. С. 347–351.
5. Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г., Рыбкин В.В. и др. Кинетические характеристики образования и гибели атомов водорода в положительном столбе тлеющего разряда в H_2 // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. № 5. С. 706–711.
6. Бровикова И.Н. Кинетика образования и гибели атомов кислорода $O(^3P)$ в плазме воздуха // Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. № 6. С. 869–872.
7. Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г. Кинетические характеристики образования и гибели атомов азота в плазме N_2 // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 6. С. 873–878.
8. Бровикова И.Н. Диссоциация неорганических молекул и рекомбинация атомов в неравновесной газоразрядной плазме. Дис. канд.хим.наук. Иваново: ИХТИ, 1980. 161 с.
9. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 310 с.
10. Gordiets B., Ferreira C., Nahorny J. Surface Kinetics of N and O Atoms in N_2-O_2 Discharges // J.Phys.D.:Appl.Phys. 1996. V. 29. P. 1021–1031.
11. Воробьев В.П., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Исследование вероятности гетерогенной рекомбинации атомов азота на поверхности твердых тел с использованием коаксиального проточного реактора // Кинетика и катализ. 1989. Т.30. № 6. С. 1326–1333.

Поступила 01.03.07

Summary

In this paper the results of experimental study of hydrogen atoms recombination in positive column and flowing afterglow of direct current discharge in $H_2+Ar(0-95\%)$ mixture are presented. On the base of ESR measurements the recombination probabilities were obtained on the surfaces of quartz and molybdenum glass at different plasma parameters (100–400 Pa pressure, 5–100 mA discharge current) and reactor wall temperatures (295–615 K). Apparent activation energies for recombination process were obtained and recombination mechanism is discussed.