

ФОТОЛИЗ H_2O И CO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА БОРА

А.А.ГАРИБОВ¹, Н.Г.ГАСАНОВ², М.А.МЕХРАБОВА¹

*Институт Радиационных Проблем¹
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 31^а
Бакинский Государственный Университет²
AZ 1148, Баку, ул. З.Халилова, 23*

Установлено, что основным каналом фотолиза H_2O является фотодиссоциация форм воды, прочно-связанных с поверхностью. Фотолиз CO_2 представляет собой фотодиссоциацию с закреплением O_2 на поверхности и вылетом CO в газовую фазу.

Энергия диссоциации свободной молекулы воды с образованием H и OH в основном состоянии равна 5,13эВ. Следовательно, фотолиз воды в одноквантовых процессах возможен в близкой ультрафиолетовой (УФ), и даже, в видимой областях спектра. Проблема, однако, заключается в том, что первая полоса поглощения H_2O находится в вакуумной УФ-области (145÷186нм), и реализовать указанные возможности при прямом фотолизе в более длинноволновой области спектра не представляется возможным. Для этого необходимо применение фотокатализаторов способных передавать энергию возбуждения молекулам воды.

Впервые обнаружены и исследованы фотосорбция и реакции фотоокисления некоторых простых молекул (O_2 , H_2 , CH_4) на поверхности гексагонального BN в [1,2]. В данной работе излагаются результаты исследований фотолиза воды и углекислого газа на BN . Экспериментальная установка и метод очистки поверхности BN описаны в [3].

Перед проведением фотолиза H_2O образец порошкообразного нитрида бора выдерживался в насыщенных парах воды при комнатной температуре в течение часа, затем вода удалялась из газовой фазы вымораживанием, и образец засвечивался полным светом ртутной лампы ДРК-120. При этом манометрически было обнаружено выделение газа и на основе масс-спектроскопического анализа установлено, что этот газ является водородом, образующимся в результате фотолиза адсорбированных молекул H_2O . Реакция наблюдается при больших покрытиях поверхности BN адсорбированной водой. На первых стадиях реакции в газовую фазу выделялся только водород, а кислород оставался на поверхности в адсорбированном состоянии и мог быть выделен при последующем нагреве.

Отметим, что увеличение времени предварительной выдержки в парах воды при комнатной температуре повышало эффективность фотолиза, которая оценивалась по количеству выделившегося водорода за фиксированное время засветки. Эксперименты показали, что скорость фотолиза увеличивается с повышением температуры, причём при температуре около 470К скорость фотолиза в среднем возрастает по сравнению с комнатной примерно 1,5 раза. Понижение температуры адсорбента, как правило, сопровождается уменьшением их фотокаталитической активности. Это указывает на то, что активными в реакциях фотолиза являются прочносвязанные с поверхностью формы адсорбированной воды. К сожалению из-за чрезмерной темновой адсорбции воды термодесорбционные спектры (ТД-спектры) кислорода, образовавшегося при фотолизе воды, не были обнаружены.

Поскольку CO_2 является одним из конечных продуктов реакции окисления CO и CH_4 , было исследовано его взаимодействие с поверхностью нитрида бора в темновых условиях и при освещении.

Темновой адсорбции CO_2 при его впуске в реакционный объём не наблюдается. Засветка в спектральной области $\lambda < 250\text{нм}$ приводит к адсорбции двуокиси углерода (Рис.1). При этом периодическое вымораживание при температуре жидкого азота позволило обнаружить накопление в газовой фазе CO . В ТД-спектре газов, оставшихся на поверхности, обнаруживается кислород.

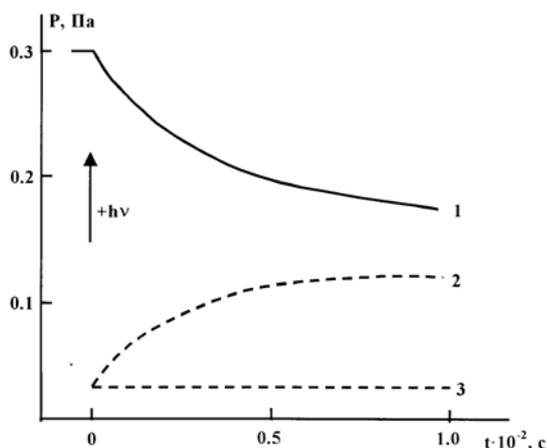


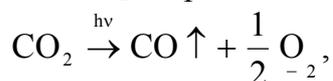
Рис.1.

Барограммы при фотолизе CO_2 :
 1-общее давление в кювете ($\text{CO}+\text{CO}_2$);
 2-изменение давления CO_2 ;
 3-то же при засветке после предварительной фотоадсорбции O_2 ($P_{\text{O}_2}=0,1\text{Па}$).

При удалении CO_2 из газовой фазы реакция фотолиза, судя по выделению CO , резко замедлялась. Это свидетельствует о том, что фотолиз углекислого газа происходит, по-видимому, при взаимодействии вылетающей из газовой фазы молекулы CO_2 с возбуждённым поверхностным центром, с вылетом CO в газовую фазу и закреплением атома кислорода на поверхности. Если поверхность BN предварительно насытить фотосорбированным кислородом, то фотолиза CO_2 не происходит, выделения CO в газовую фазу не наблюдается. Можно думать, что выделяющийся при фотолизе CO_2 кислород адсорбируется на тех же центрах, что и кислород при его фотосорбции.

Фотолиз свободных молекул CO_2 наблюдается в области длин волн короче 166нм [4]. Однако теоретически [5] фотолиз возможен в более длинноволновой области спектра ($\lambda=230\text{нм}$), чего не наблюдается из-за запрета на соответствующий интеркомбинационный переход ${}^3\text{B}_2 \leftarrow \tilde{\text{x}} \sum_g^+$. Возможно, что наблюдаемый на поверхности фотолиз CO_2 связан с диссоциацией молекул из триплетного состояния ${}^3\text{B}_2$, которое эффективно заселяется за счёт передачи энергии от возбуждённого твёрдого тела.

Очевидно, что при фотолизе CO_2 по реакции



на каждую распавшуюся и исчезнувшую из газовой фазы молекулу CO_2 в газовую фазу должна выделиться молекула CO , т.е. должно происходить изменение состава газовой фазы, но не давления. Тем не менее, при освещении наблюдается падение давления в газовой фазе, что, учитывая близость чувствительностей манометра по CO и CO_2 , следует приписать фотосорбции CO_2 . При этом фотосорбция CO_2 наблюдается и в том случае, когда фотолиз CO_2 подавлен предварительной фотосорбцией кислорода. Отсюда следует, что фотосорбция CO_2 происходит на центрах, отличающихся от центров фотосорбции кислорода.

Таким образом, нитрид бора является активным фотокатализатором, пригодным для исследования модельных фотохимических реакций.

1. Н.Г.Гасанов., Л.Л.Басов, *Тез. докл. V Всесоюзного совещания по радиационным гетерогенным процессам, Кемерово, (1990) ч.1, 122*
2. Н.Г.Гасанов, М.А.Мехрабова, *Тез. докл. Республиканской научной конференции "Физика-97", Баку, (1998) 53.*
3. Л.Л.Басов, Н.Г.Гасанов, *Вестник ЛГУ, Сер. 4, вып. 3, № 18 (1991) 30.*
4. T.D.Slanger, J.Black, *J. Chem. Phys.*, **54** (1971) 1889.
5. M.Ogawa, *J. Chem. Phys.*, **54** (1971) 2550.

QRAFİTƏBƏNZƏR NİTRİD BORUN SƏTHİNDƏ H₂O-nun VƏ CO₂-nin FOTOLİZİ

A.A.QƏRİBOV, N.H.HƏSƏNOV, M.Ə.MƏHRABOVA

Müəyyən edilmişdir ki, H₂O-nun fotolizinin əsas kanalı səthlə güclü rəbitədə olan H₂O molekullarının fotodissosiasiyasıdır. CO₂ molekulunun fotolizi O₂ molekulunun səthdə oturması və CO molekulunun qaz fazasına ayrılması ilə müşayiət olunur.

PHOTOLYSIS H₂O AND CO₂ ON THE SURFACE OF GRAPHITELIKE BORON NITRIDE

A.A.GARIBOV, N.G.GASANOV, M.A.MƏHRABOVA

It was established that the main channel of H₂O photolysis was the photodissociation of H₂O forms strongly connected with a surface. Photolysis of CO₂ molecule was the process of the photodissociation with fastening of O₂ molecule on a surface and the departure (escape) CO molecule into a gas phase.

Редактор: А.Гарибов