

ГЕТЕРОФАЗНОЕ ГОРЕНИЕ СИЛАНА ВБЛИЗИ ПЕРВОГО ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Е. А. Маркевич¹, Е. Н. Александров¹, Н. М. Кузнецов², С. Н. Козлов¹

¹Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, 28en1937@mail.ru

²Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва

Изучено гетерофазное горение силана вблизи первого предела воспламенения. Установлено, что реакция зарождения цепей на кварце в зоне горения водорода и силана проявляется как положительная обратная связь, усиливающаяся в процессе обработки стенки реактора продуктами разреженного пламени. Показано, что в пламени силана с кислородом при температуре $350 \div 500$ °С кварцевая поверхность активизируется как катализатор реакции гетерогенного зарождения цепей значительно сильнее, чем в пламени водорода. Показано, что рост концентрации атомарного водорода при окислении силана в кислороде ниже первого предела, обнаруженный ранее, связан с образованием новых решетчатых структур, насыщенных дефектами кристаллической решетки, количество которых на стенке непрерывно растет при конденсации конечных продуктов реакции вместе с сорбцией кремнийсодержащих радикалов.

Ключевые слова: силан, первый предел воспламенения, гетерофазное горение.

Н. Н. Семенов в 1934 г. на основе многочисленных данных пришел к выводу, что цепи низкотемпературного воспламенения зарождаются на стенках реактора [1]. При этом он отметил, что первые данные такого рода были получены в опытах Габера и Алиа, в которых гремучий газ в реакторе при $T^* = 833$ К поджигали, вводя в него кварцевый стержень, нагретый до 793 К [2]. Положение о гетерогенном катализе реакции зарождения цепей, сопровождающем пламя в газе при низких температурах ($T < T^*$), Н. Н. Семенов в 1958 г. распространил на реакции любых молекул на любой поверхности [3, § 6, с. 291].

Согласно теории [1] воспламенение должно начинаться там, где зарождаются цепи: при $T < T^*$ — на стенке реактора, а при $T > T^*$, как правило, в центре реактора [1, 3]. Каталитическая активность поверхности, таким образом, стала важнейшим кинетическим параметром, влияние которого на пламя было и остается плохо контролируемым. Поэтому газофазная часть практически важного гетерогенно-газофазного процесса горения силана изучена лучше, чем его гетерогенная часть.

Исследованию разветвленно-цепного процесса (РЦП) окисления силана (SiH_4) посвящены работы [3–15]. В работах [5–7] исследо-

вана поверхность реактора, контактирующая с пламенем силана в кислороде. Промежуточные продукты реакции (H , O , OH , SiH_3 , $\cdot\text{SiH}_2$, SiO , Si , SiH_2O_2 , SiH_2O) изучены в газе современными методами [8, 11–14]. Конечными газофазными продуктами в этой реакции являются вода и молекулярный водород [8].

Разреженное пламя силана — это гетерофазный разветвленно-цепной процесс (РЦП), в котором реакция в газе сопровождается образованием каталитически активной свежей поверхности SiO_2 . В работе [6] выводы [1, 3] о газофазном разветвлении цепей в реакции горения силана были дополнены выводом о гетерогенном разветвлении цепей. Позже в работах [8, 11–13] была изучена быстрая реакция радикала SiH_3 с молекулярным кислородом в газе, которую авторы [8] сочли основной реакцией разветвления для газофазной части процесса. В ранней работе [4] было обнаружено расширение полуострова воспламенения в опытах с более богатыми силаном смесями и сделан вывод об участии в реакции разветвления цепей молекул SiH_4 . Авторы [8–10] измерили давление на первом и втором пределах воспламенения смеси силана с кислородом (p_1 и p_2) и обнаружили сильное расхождение с результатами опытов [4]. Так, например, при температуре 413 К давление на втором пределе в опытах [4] в 8 раз ниже, чем в опытах [8–10]. В [8] расхождение результатов экспериментов [8–10] и

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-33078).

[4] объяснено возможным наличием в рабочих смесях неучтенных примесей ингибитора, понижающих второй предел.

Факт, который представляется нам ключевым в объяснении причины сильного расхождения значений p_2 в работах [8–10] и [4], описан в [4] на с. 637: «Однако, кроме хорошо видимой вспышки наблюдалась невидимая скрытая реакция (холодное пламя), проявлявшаяся в появлении облака продуктов». То есть в [4] плохо контролируемая, возможно, гетерогенная реакция производила воду. Вода, как известно, является ингибитором, понижающим второй предел воспламенения. В статьях [8–10] не отмечено появления в подводящих к реактору трубках такой реакции (cold flame), хотя описание процедуры подготовки и проведения эксперимента в них столь же подробное, как и в [4].

Трудности изучения гетерогенных реакций, влияющих на газофазную часть РЦП, видны на примере изучения горения водорода. Механизм этой реакции, разрабатываемый в течение тридцати лет, в 1958 г. удалось согласовать с экспериментом, выполненным в глубине полуострова воспламенения [3]. Еще четверть века потребовалось, чтобы идентифицировать гетерогенные реакции, искажающие теоретическую картину горения вблизи первого нижнего предела. Это удалось сделать с помощью высокочувствительной методики резонансно-флуоресцентной спектроскопии (РФС). РФС разреженных пламен, разработанная в лаборатории Н. Н. Семенова, позволила регистрировать носители цепей (НЦ) в газе на пределе и вне полуострова воспламенения [16]. В настоящей работе НЦ — это атомы и радикалы, а АЦ — активные центры поверхности.

Авторы [15–17] обнаружили, что скорость выхода НЦ со стенки реактора в зоне пламени гремучего газа и смеси силана с кислородом растет при увеличении скорости реакции в газе. Таким образом, в системе газ — стенка была обнаружена положительная обратная связь. Был количественно измерен рост скорости реакции гетерогенного зарождения цепей в процессе после длительной обработки стенки пламенем и в процессе одного воспламенения. В зоне горения гремучего газа эффект был обнаружен при концентрации атомарного водорода в газе $\approx 10^{13}$ см⁻³, а при горении силана в том же реакторе — при $[H] \approx 10^{11}$ см⁻³.

Зависимость концентрации атомарного

водорода от времени при окислении силана ниже первого предела качественно и количественно отличалась от «подпредельной» зависимости $[H] = f(t)$, полученной при горении H₂. После впуска гремучего газа в нагретый реактор ниже первого предела кривые $[H] = f(t)$ в согласии с теорией [1, 3] через несколько секунд выходили на плато, медленно понижающееся по мере выгорания. В «подпредельной» реакции силана с кислородом в течение десятков минут наблюдался монотонный рост величины $[H]$, не предусмотренный теорией [1, 3].

Целью настоящей работы является разработка химического механизма конденсации продуктов горения силана на стенке реактора, ответственного за аномальный рост концентрации $[H]$, обнаруженный в работе [17].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Резонансно-флуоресцентная спектроскопия, созданная для изучения РЦП, до сих пор остается самым чувствительным методом. Рекордная чувствительность обеспечена тремя удачными техническими решениями в области вакуумной УФ-спектроскопии — созданием отпаянных резонансных источников света, применением счетчиков Гейгера в качестве малошумящих счетчиков фотонов и расширением диапазона регистрируемых концентраций АЦ. (Широкий диапазон регистрируемых концентраций АЦ $10^6 \div 10^{13}$ см⁻³ был реализован путем уменьшения глубины самообращения света на рабочих линиях в реакторе [16].) Отметим также, что простые источники резонансного излучения и приемники резонансно-рассеянного излучения, применяемые нами, легко изготовить в лабораторных условиях.

Для сравнения отметим, что работы [3–7] выполнены с помощью ИК- и ЭПР-спектроскопии с порогом чувствительности 10^{14} см⁻³ по молекулам и 10^{13} см⁻³ по атомам. Современная лазерная установка РФС с умножением частоты света для регистрации атомов водорода в [12] имеет рабочий диапазон $10^{11} < [H] < 2.6 \cdot 10^{12}$ атом/см³, который уступает порогу чувствительности и рабочему диапазону настоящей работы почти три порядка.

Эксперименты проводились в статических условиях в кварцевом реакторе. Схема реактора внутреннего диаметра 40 мм и длиной

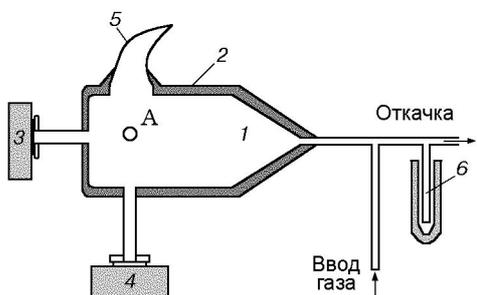


Рис. 1. Схема реактора и системы регистрации индуцированной флуоресценции атомов водорода и кислорода:

1 — кварцевый реактор, 2 — печь, 3 — источник резонансного излучения, 4 — приемник резонансного излучения, 5 — рог Вуда, 6 — место вымораживания продуктов реакции, А — место регистрации активных частиц

200 мм показана на рис. 1. Использовали оптические окна из MgF_2 , граница пропускания которых со стороны коротких волн лежала при $\lambda = 1100 \div 1120 \text{ \AA}$. Давление регистрировали датчиком «Сапфир-22ДД» чувствительностью 10^{-3} Торр. Сигналы атомарного водорода ($\lambda = 1216 \text{ \AA}$) и кислорода ($\lambda = 1304 \text{ \AA}$) разделяли с помощью полосового фильтра CaF_2 , граница пропускания которого лежала при $\lambda = 1260 \div 1270 \text{ \AA}$. Кислородный фильтр применялся для регистрации атомов водорода. Резонансные лампы низкого давления разного наполнения имели окна из MgF_2 [16].

Реактор очищали, промывая хромпиком, 30 %-м раствором плавиковой кислоты и многократно дистиллированной водой. Эксперименты проводили при температурах $630 \div 850 \text{ К}$. Реактор и стеклянные колбы для приготовления рабочих смесей отделяли от остальной вакуумной установки тefлоновыми кранами и ловушками с жидким азотом. Для опытов использовали моносилан чистотой 99.99 %. После воспламенения реактор откачивали до давления 10^{-3} Торр. Перед проведением серии регистрируемых воспламенений реактор обрабатывали вспышками гремучего газа или смесью $\text{SiH}_4\text{—O}_2\text{—He}$ с соотношением реагентов 1 : 1 : 3 при давлении ниже 1 Торр.

Основной рабочей смесью была смесь $\text{SiH}_4\text{—O}_2\text{—He}$ (1 : 9 : 10). Реагенты напускали порциями. Каждая последующая порция по количеству вещества отличалась от предыдущей в меньшую сторону в среднем на 1.5 %. Одновременная регистрация атомов О и Н в процес-

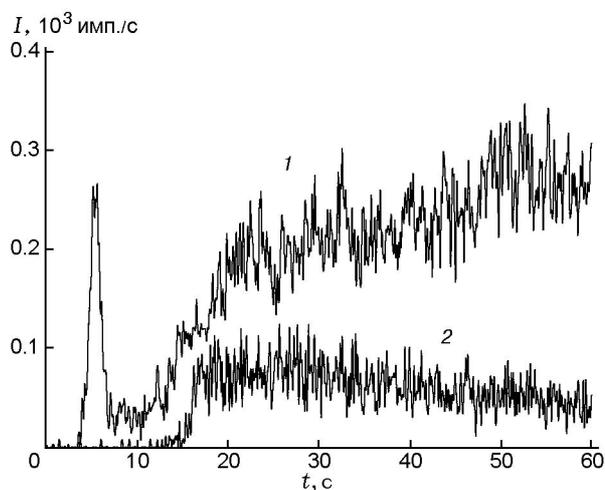


Рис. 2. Зависимость сигнала флуоресценции атомов водорода и кислорода от времени при воспламенении смеси силан — кислород — гелий (1 : 9 : 10) при $T = 710 \text{ К}$:

1 — регистрация суммарного сигнала атомарных водорода и кислорода при $p_0/p_1 = 1.06$, 2 — регистрация сигнала атомарного кислорода при $p_0/p_1 = 1.045$; $T = 710 \text{ К}$; p_0 — начальное давление порции газа, введенного в реактор, p_1 — давление газа на первом пределе воспламенения ($p_1 = 41.2 \text{ Па}$)

се воспламенения смеси $\text{SiH}_4\text{—O}_2\text{—He}$ показала, что при $T = 771 \text{ К}$ вблизи первого предела наблюдались две последовательные вспышки с разным соотношением концентраций атомов Н и О. В качестве примера на рис. 2 представлена зависимость от времени суммарного сигнала резонансного излучения атомов водорода и атомов кислорода (кривая 1) и сигнала резонансного излучения только атомов кислорода (кривая 2). Кривые 1 и 2 получены в двух последовательных опытах вблизи первого предела. Из уменьшения амплитуды шумов на кривой 2 видно, что в результате поглощения света фильтром CaF_2 интенсивность сигнала уменьшилась приблизительно в 1.5 раза. Отсутствие первого пика на кривой 2 означает, что в первой вспышке регистрировался сигнал атомов Н, а сигнал флуоресценции атомов О практически отсутствовал. Появление и быстрое расходование атомарного водорода в течение нескольких секунд после впуска смеси в реактор является фактом, указывающим на сложность изучаемого процесса. Многократно воспроизведенные нами опыты с разным соотношением сигналов от разных атомов и раздельным во времени появлением атомов Н и

О вблизи первого предела показали, вместе с тем, что полученный нами сигнал не являлся результатом рассеяния зондирующего излучения на микрогетерогенных частицах в объеме.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ АНАЛИЗ

Сравнительный анализ режимов горения водорода и силана в кварцевых реакторах необходим для выбора схемы, объясняющей необычный для теории РЦП рост концентрации $[H]$ ниже предела воспламенения смеси силана с кислородом.

На рис. 3 приведен «рельеф» $[H] = F(p)$, впервые зарегистрированный нами на «шельфе» полуострова воспламенения гремучего газа, который полностью соответствует предсказанному теорией Н. Н. Семенова [3] (1958 г.). На рис. 4 даны зависимости $[H] = f(t)$, полученные на первом пределе воспламенения гремучего газа [16]. Кинетические зависимости на рис. 3 и 4 при $[H] < 10^{11} \text{ см}^{-3}$, полученные вне полуострова воспламенения гремучего газа, согласуются с теорией РЦП [1], дополненной выводами [16]. Окисление силана простой моделью описать трудно, так как не разработан механизм наблюдаемого необратимого наслаивания на стенке реактора продуктов, образующихся в газе. В процессе послойного формирования новой поверхности в замкнутом реакто-

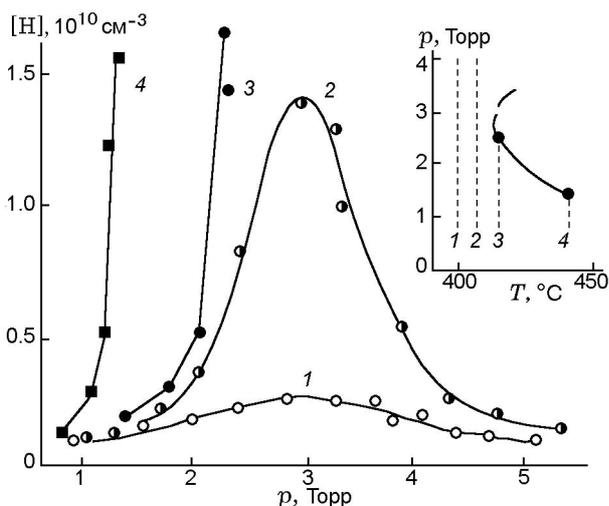


Рис. 3. Зависимость квазистационарных концентраций атомарного водорода от давления в реакции гремучего газа вне полуострова воспламенения:

в правом верхнем углу показаны «проходы» по давлению при разных температурах

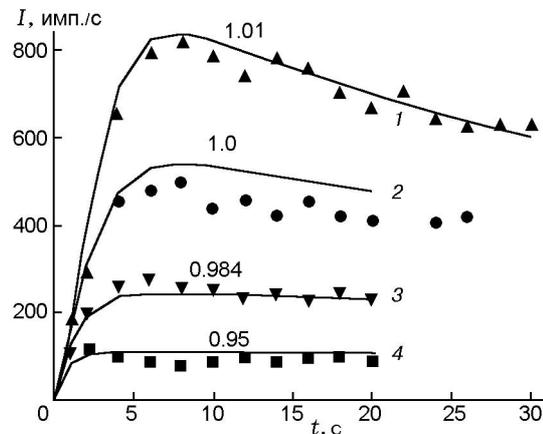


Рис. 4. Зависимости концентрации атомарного водорода от времени вблизи первого предела воспламенения гремучего газа в замкнутом кварцевом реакторе при температуре 773 К и давлении на первом пределе $p_1 = 0.668 \text{ Торр}$:

1 — $p_0/p_1 = 1.01$, 2 — $p_0/p_1 = 1.00$, 3 — $p_0/p_1 = 0.984$, 4 — $p_0/p_1 = 0.95$; линии — расчет, точки — эксперимент [16]; на оси ординат — сигнал флуоресценции атомарного водорода, где 1 имп./с соответствует $[H] = 10^8 \text{ атом/см}^3$

ре монотонно растет величина $[H]$ (рис. 5), что указывает на спонтанный рост скорости гетерогенного зарождения цепей [15, 17].

Методика РФС позволила авторам работы [17] сделать первые шаги в управлении режимом горения путем контролируемого промотирования или ингибирования гетерогенных реакций, влияющих на пламя.

В полуострове воспламенения гремучего газа при $[H] \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$ обнаружено увеличение в 5 раз удельной скорости реакции гетерогенного зарождения цепей (K_0) при возрастании скорости реакции и концентрации атомарного водорода на порядок [15].

В зоне окисления силана вне полуострова воспламенения при $[H] \approx 10^{10} \text{ см}^{-3}$ повышение удельной скорости зарождения цепей (K_0) в 10–12 раз происходило при увеличении на порядок концентрации атомарного водорода в газе [17]. Это означает, что в процессах гетерогенного зарождения цепей новая поверхность (SiO_2), возникающая при горении силана, несравненно более активна, чем поверхность плавленого кварца в процессах зарождения цепей при горении гремучей смеси.

Новизна полученных результатов заключена в обнаружении выхода со стенки в газ атомов и радикалов, вызванного активацией ката-

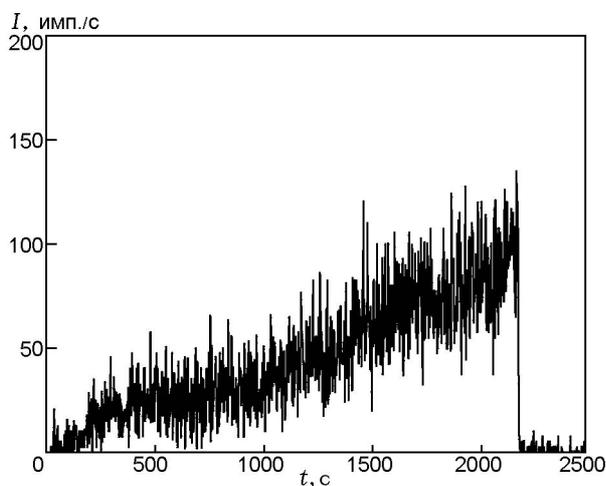


Рис. 5. Зависимость концентрации атомарного водорода от времени вне полуострова воспламенения при длительной регистрации атомарного водорода в замкнутом кварцевом реакторе в реакции смеси $\text{SiH}_4\text{—O}_2\text{—He}$ (1 : 9 : 10) при $T = 661$ К в непосредственной близости от первого предела ($p_0/p_1 \approx 0.99$) с постоянным вымораживанием продуктов реакции при температуре жидкого азота в криогенной ловушке, находящейся в полуметре от реактора на подводящей трубке:

на оси ординат — сигнал флуоресценции атомарного водорода, где 1 имп./с соответствует $[\text{H}] = 10^8$ атом/см³

литических процессов гетерогенного зарождения (или продолжения) цепей. Процесс активации катализатора продуктами пламени из газа протекает на поверхности плавленого кварца и особенно сильно на поверхности кварца, образовавшегося при горении силана.

Здесь следует отметить, что рассматриваемые процессы выброса НЦ с поверхности в газ могут протекать также на поверхности образующихся аэрозольных частиц, и, строго говоря, регистрируемый нами сигнал РФС относится к НЦ, образующимся на свежей поверхности стенки и на поверхности аэрозолей, находящихся в газе. Принципиально этот факт не может изменить основной вывод о гетерогенной природе процесса увеличения концентрации НЦ в газе под первым пределом. Отсутствие заметного рассеянного света на аэрозолях указывает на их быструю сорбцию на стенке и соответственно на малую концентрацию в газе. Это позволяет считать, что рост концентрации НЦ ниже первого предела в основном связан с процессами на стенке.

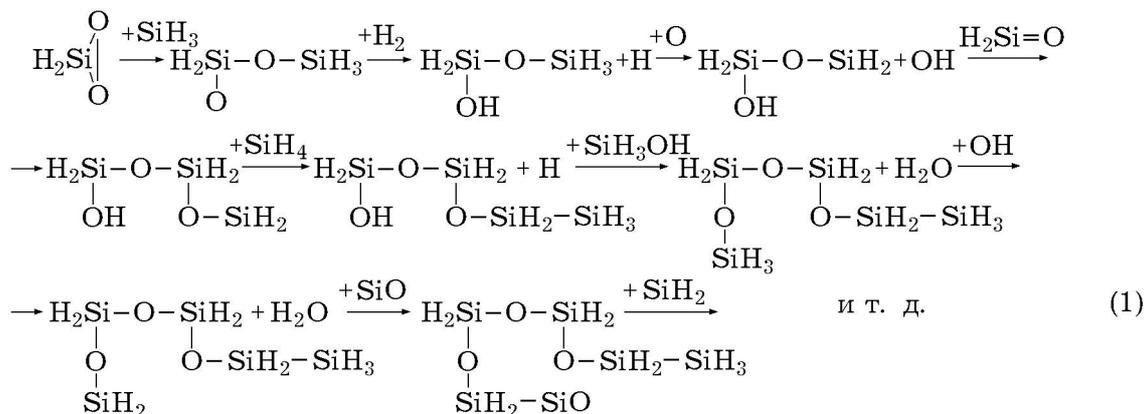
Необходимо оговорить также, что часть процесса может протекать не цепным, а молекулярным путем [17], не образуя наблюдаемого нами атомарного водорода. Этот канал реакции в работе не контролировали. Его влияние на режим каталитической реакции на поверхности можно оценить, например, по методике, примененной в [18], которая разработана для каталитической очистки выхлопа двигателей внутреннего сгорания.

Следует, однако, отметить, что схема [18] не учитывает, что при взаимодействии пламени с поверхностью происходит очистка поверхности в режиме автокатализа [15–17]. Атомы и радикалы, вышедшие со стенки, размножаются в газе, увеличивая поток НЦ, погибающих на той же стенке; при этом часть НЦ расходуется на очистку поверхности; более чистая поверхность выбрасывает в газ большее количество НЦ, и т. д. Поэтому в системе поверхность — пламя методика РФС, применяемая для контроля НЦ в газе при исследовании процессов в камере сгорания [15–17], оказалась более предпочтительной, чем методика работы [19].

Методика РФС в режиме накопления сигнала в течение 2200 с позволила обнаружить поток 10^6 атом/с с 1 см^2 поверхности (см. рис. 5). Таким способом в гетерофазном пламени смеси силана с кислородом была выявлена положительная обратная связь, возникающая при активации катализатора, протекающей в режиме автокатализа.

Конденсация продуктов реакции на стенке может сопровождаться образованием хорошо известных решетчатых структур [19]. На поверхности реактора, в котором горит силан, осаждается диоксид кремния вместе с кремнийсодержащими радикалами, встраивающимися в виде дефектов в формирующуюся кристаллическую структуру SiO_2 . То есть часть НЦ при сорбции на поверхности превращается в АЦ в неупорядоченной структуре агломерата. В процессе медленного окисления силана под первым пределом активные центры в виде дефектов формирующейся кристаллической структуры накапливаются на стенке, чем и объясняется увеличение каталитической активности пылевидного осадка на стенке реактора, наблюдаемого визуально [4]. Как результат, в реакторе монотонно увеличивается концентрация атомарного водорода в газе.

Реакции на поверхности кремнезема, изученные в работах [20–26], позволяют предло-



жить схему химической конденсации продуктов реакции и аномального роста величины [H] под первым пределом воспламенения смеси силана с кислородом. Рассмотрим схему (1) в качестве примера возможного механизма конденсации продуктов реакции SiH₄ с O₂ с образованием на поверхности промежуточного агломерата, из которого должна сформироваться решетчатая кристаллическая структура.

В представленной цепочке превращений атомы водорода образуются и могут выйти в объем в третьей и пятой реакциях. Молекулярный водород, образующийся в газе, может реагировать с гидроксильными группами на поверхности, давая воду и атомы H, выходящие в объем.

Таким образом, имеется несколько каналов образования атомов H, выходящих в газ.

В процессе формирования решетчатой структуры [19] промежуточный агломерат, образующийся по схеме (1), видимо, термодинамически неустойчив. В термодинамически устойчивую решетчатую структуру, в которой должны преобладать связи —Si—O—Si— и —Si—Si— [19], промежуточный продукт может перейти после ухода водорода в газ в основном в виде H₂ и H₂O.

Образующиеся после выхода воды и водорода микропустоты должны способствовать развитости поверхности, являющейся в промежуточном состоянии особенно каталитически активной. В итоге в процессе окисления силана под первым пределом, видимо, происходит монотонное увеличение активности катализатора гетерогенной реакции зарождения и продолжения цепей, чем и объясняется наблюдаемое увеличение в газе концентрации атомарного водорода.

Найденное таким образом объяснение длительного роста концентрации [H] под первым пределом воспламенения за счет монотонно-

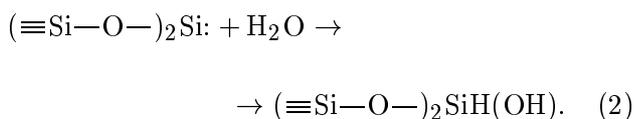
го увеличения площади развитой поверхности, насыщенной дефектами кристаллической решетки, еще раз подтверждает вывод, что пламя силана — это очень сложный гетерофазный разветвленно-цепной процесс, в котором реакции, протекающие на стенке реактора, исследованы слабо в силу объективных трудностей. Более простое разреженное пламя гремучего газа в опытах вблизи первого предела воспламенения удалось описать количественно лишь после длительных дискуссий и внедрения в область РЦП новой чувствительной методики [16]. В более сложном гетерофазном процессе горения силана количественное согласие расчета и наблюдаемой кинетики можно будет добиться, видимо, только при количественном учете каталитических процессов, идущих на стенке реактора.

Схема активации поверхности, которая потребовалась для объяснения режима горения силана ниже первого предела, не является гипотетической, так как при ее построении за основу приняты конкретные АЦ и реакции, изученные на поверхности в опытах [20–26].

В РЦП окисления силана на границе раздела фаз часть носителей цепей, уходящих из газа, трансформируется на поверхности в активные центры каталитических реакций. Ниже рассмотрены каталитические реакции на кварцевой поверхности, которые можно достаточно уверенно отнести к процессам, протекающим на стенке реактора, контактирующей с пламенем силана и кислорода. В работах [20–28] представлены результаты изучения реакционной способности различных функциональных группировок, определяющих каталитические процессы на поверхности реактора. При изучении диоксасилилированных группировок

ровок (ДОСГ) $=\text{Si}\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{matrix}$ и силаноновых группировок (СГ) $=\text{Si}=\text{O}$ в качестве основного центра хемосорбции изучен двухкоординированный атом кремния — силиленовая группа $(=\text{Si}-\text{O})_2\text{Si}$ [22–28].

В [24] сообщается о результатах, указывающих на образование и стабилизацию различных типов дефектов на поверхности кремнезема при различных способах ее активации. В качестве хемосорбционных центров на поверхности выступают двухкоординированные атомы кремния [23, 24] и связанные с ними диамагнитные дефекты — группировки СГ и ДОСГ. Согласно [26, 28] реакция гидратирования является одной из наиболее типичных для силиленовых центров и протекает следующим образом:

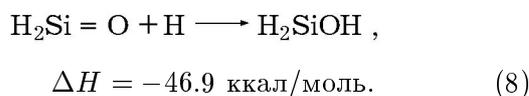
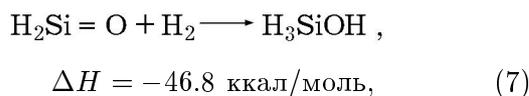
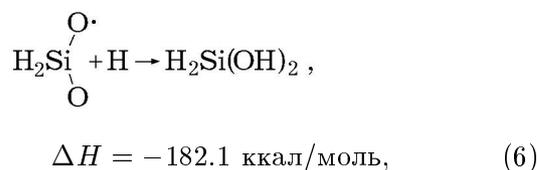
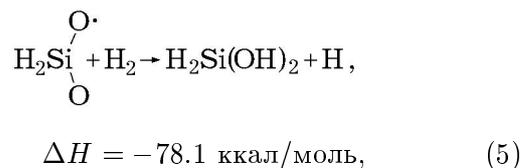
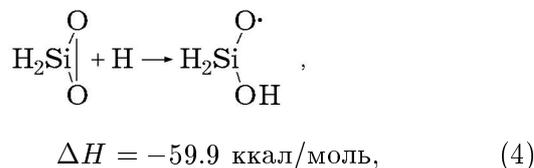
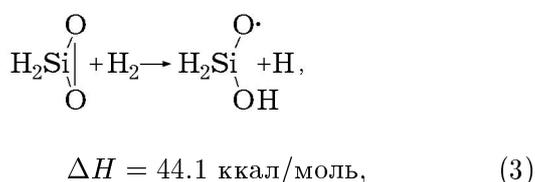


Такая реакция, в частности, может улучшать условия воспламенения в газе за счет уменьшения вероятности гетерогенной гибели атомов водорода при сорбции на поверхности молекул воды [16].

Мы полагаем, что образующиеся в пламени силана соединения $\text{H}_2\text{Si}\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{matrix}$ и $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ [20–28]

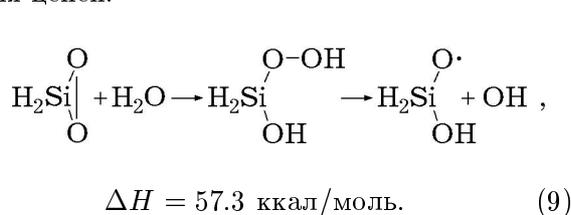
в газовой фазе вступают в те же реакции, что и имеющие аналогичное строение группировки ДОСГ и СГ, стабилизированные на кварцевой поверхности. Эта уверенность базируется на наличии в зоне горения силана в газе и на поверхности в кварцевом реакторе необходимого материала и условий. Реакции гидрирования

фрагментов $\text{H}_2\text{Si}\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{matrix}$ и $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$, согласно [20–28] протекающие на кварцевой поверхности, видимо, могут идти как в газе, так и на стенке реактора в зоне горения силана, в которой образуется атомарный и молекулярный водород:

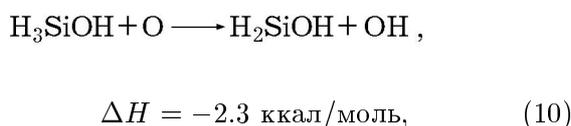


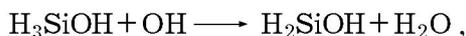
В соответствии с [13] радикал H_3SiO может существовать в двух изомерных формах: $\text{H}_3\text{Si}-\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Si}-\text{OH}$. Радикал $\text{H}_3\text{Si}-\text{O}$, согласно [22], реагирует с водородом, образуя соединение H_3SiOH .

Взаимодействие $\text{H}_2\text{Si}\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{matrix}$ с H_2O на поверхности [20] приводит к образованию гидропероксидных группировок, распад которых при выходе продуктов в газ является реакцией зарождения цепей:

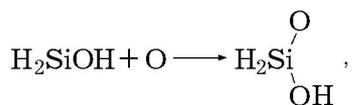


Мы считаем возможным также протекание в газе следующих реакций:





$$\Delta H = -15.3 \text{ ккал/моль}, \quad (11)$$



$$\Delta H = -6.3 \text{ ккал/моль}, \quad (12)$$



$$\Delta H = -141.5 \text{ ккал/моль}. \quad (13)$$

Процесс активации кварцевой поверхности в работах [20, 21] изучали с позиций гетерогенного катализа. В настоящей работе эффективность активации кварца рассмотрена с позиций отклика поверхности на «вторжение» из газофазного пламени потока атомов и радикалов. В случае окисления силана поток поддержан конденсацией конечного продукта с готовыми дефектами кристаллической решетки в виде сорбированных атомов и радикалов. Этот процесс радикально меняет каталитические свойства поверхности, в частности, в процессах гетерогенного зарождения и, возможно, гетерогенного продолжения цепей (см. рис. 4 и 5).

Эксперимент, представленный на рис. 5, в котором концентрация $[\text{H}]$ возросла на порядок в течение 2 200 с, не удается объяснить гипотезой о гетерогенном разветвлении цепей, предложенной в работе [5]. Результаты [13, 17] показали, что в любом опыте в полуострове даже при незначительном превышении давления газовой смеси над давлением на первом пределе увеличение $[\text{H}]$ на порядок за счет реального разветвления цепей происходит за время ≈ 1 с или меньше (см. также рис. 2). В данном случае гетерогенного разветвления цепей не заметно. Образующаяся на стенке реактора гетерогенная фаза является источником атомов и радикалов, обеспечивающим лишь гетерогенные реакции зарождения и, возможно, продолжения цепей.

ВЫВОДЫ

- Кварцевая поверхность активируется как катализатор реакции гетерогенного зарождения цепей в следующих процессах:

- при обработке пламенем гремучего газа при температуре $570 \div 670$ К и при $[\text{H}] \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$;
- при обработке пламенем силана с кислородом при температуре $520 \div 670$ К и при $[\text{H}] = 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

- Предложена схема химической конденсации продуктов горения силана, согласно которой аномальный рост концентрации атомарного водорода при окислении силана в кислороде ниже первого предела, обнаруженный в работе [15], объясняется увеличением скорости гетерогенной реакции зарождения цепей при образовании на стенке реактора агломерата с развитой поверхностью, насыщаемого дефектами на начальной стадии формирования кристаллической решетки.

- Механизм гетерофазного окисления силана предложено дополнить реакциями (2)–(13), протекающими на стенке реактора и в газе, которые в работах [20–28] были изучены на поверхности кварца.

Авторы выражают благодарность В. А. Радцигу за полезное обсуждение результатов эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. Цепные реакции. — Л.: Госхимтехиздат, 1934.
2. Aleya H. N., Haber F. Ignition of Hydrogen-oxiden mixture by quartz rod // J. Phys. Chem. — 1930. — V. 10. — P. 193.
3. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958.
4. Shantorovitsch P. S. On the kinetics of the oxidation of hydrides in the gaseous phase // Acta Physicochimica. — 1935. — V. II, N 5. — P. 633–646.
5. Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Васильева Л. Л., Калканов В. А., Репинский С. М., Шавард А. А. Кинетические особенности окисления силана и роль обратимых изменений свойств контактирующей поверхности // Кинетика и катализ. — 1984. — Т. 25, № 5. — С. 1033–1040.
6. Азатян В. В., Айвазян Р. Г. Гетерогенное цепное воспламенение силана и участие поверхности в разветвлении цепей // Кинетика и катализ. — 1986. — Т. 27, № 5. — С. 1086–1095.

7. **Азатян В. В., Васильева Л. Л., Ненашева Л. А., Нестерова Н. Н.** Роль разветвленно-цепного механизма окисления силана в процессе образования слоев диоксида кремния // Кинетика и катализ. — 1987. — Т. 28, № 5. — С. 1068–1072.
8. **Hartman J. R., Famil-Ghiriha J., Ring M. A., O'Neal H. E.** Stoichiometry and possible mechanism of $\text{SiH}_4\text{—O}_2$ explosions // Combust. Flame. — 1987. — V. 68. — P. 43–56.
9. **Emeleus H. J., Stewart K.** The oxidation of the silicon hydrides. Pt II // J. Chem. Soc. — 1936. — N 677.
10. **Merryman E. L., Levy A.** The Rates of Hydrogen Release in Silane — Air Systems. — Battelle Report, 1980.
11. **Koshi M., Myiوشي A., Matsui H.** Kinetics of the $\text{SiH}_3 + \text{O}_2$ reaction studied by time-resolved mass spectrometry // J. Phys. Chem. — 1991. — V. 95. — P. 9869–9873.
12. **Koshi M., Nishida N., Murakami Y., Matsui H.** Measurement of the absolute concentrations of H and OH produced in the $\text{SiH}_3 + \text{O}_2$ reaction: determination of the product branching ratios // J. Phys. Chem. — 1993. — V. 97. — P. 4473–4478.
13. **Murakami Y., Koshi M., Matsui H.** Kinetics of $\text{SiH}_3 + \text{O}_2$ reaction: A new transition state for SiO production // J. Phys. Chem. — 1996. — V. 100. — P. 17501–17506.
14. **Atsuko Takahara, Atsumu Tezahi, Hirouki Matsui.** Production of SiO and $\text{Si}^{(3P)}$ atom in the reaction of Silane with $\text{O}^{(1D)}$ // J. Phys. Chem. A. — 1999. — V. 103. — P. 1315–1320.
15. **Александров Е. Н., Кузнецов Н. М.** Количественная кинетика пламени гремучего газа, взаимодействующего с поверхностью реактора. (Развитие научного наследия академика Н. Н. Семенова) // Наука и технологии в пром-ти. — 2007. — № 1–2. — С. 120–128.
16. **Александров Е. Н.** Кинетическая резонансно-флуоресцентная спектроскопия разреженных пламен: Дис. ... д-ра хим. наук / ИХФ АН СССР. — М., 1986.
17. **Александров Е. Н., Козлов С. Н., Кузнецов Н. М., Маркевич Е. А., Сажина Н. Н., Фомин В. Г.** Стимулирование каталитических процессов на поверхности кварца активными продуктами горения водорода и силана // Докл. АН. — 2006. — Т. 409, № 3. — С. 345–350.
18. **Deutschmann O., Maier L., Riedel U., Stroemann A. H., Dibble R. W.** Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum // Catalysis Today. — 2000. — V. 59. — P. 141–150.
19. **Полинг Л.** Общая химия. — М., 1964.
20. **Радциг В. А.** Образование свободных радикалов при взаимодействии группировок $(\equiv\text{Si—O})_2\text{Si}$ с молекулами $\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4$ // Кинетика и катализ. — 1996. — Т. 37, № 2. — С. 302–309.
21. **Перменов Д. Г., Радциг В. А.** Механизмы гетерогенных процессов в системе $\text{SiO}_2 + \text{CH}_4$ // Кинетика и катализ. — 2004. — Т. 45, № 2. — С. 284–292.
22. **Радциг В. А., Сенченя И. Н.** Гидрирование силановых группировок $(\equiv\text{Si—O})_2\text{Si=O}$. Экспериментальное и квантово-химическое исследование // Изв. АН. Сер. хим. — 1996. — № 8. — С. 1951–1958.
23. **Берестецкая И. В., Бобышев А. А., Гуляева Л. С., Маркевич Е. А., Перменов Д. Г., Перменова Е. П., Радциг В. А.** Группировки $(\equiv\text{Si—O})_2\text{Si(X)(OON)(X=O—Si}\equiv, \text{OH, NH}_2, \text{OCH}_3)$. Получение, структура и свойства // Тез. докл. XVI симпози. «Современная химическая физика». Туапсе, 2004. — С. 192.
24. **Берестецкая И. В., Гуляева Л. С., Маркевич Е. А., Перменов Д. Г., Перменова Е. П., Радциг В. А.** Формирование реакционно-способных структур на поверхности кремнезема // Там же. — С. 193.
25. **Бобышев А. А., Радциг В. А.** Образование и физико-химические свойства силанооксирановых группировок на поверхности диоксида кремния // Хим. физика. — 1988. — Т. 7, № 7. — С. 950.
26. **Радциг В. А., Баскир Э. Г., Королев В. А.** Исследование структуры силановых группировок, стабилизированных на поверхности SiO_2 , методом ИК-спектроскопии // Кинетика и катализ. — 1995. — Т. 36, № 1. — С. 154–159.
27. **Радциг В. А., Баскир Э. Г., Королев В. А.** Геминальные силанольные группировки на поверхности кремнезема // Кинетика и катализ. — 1995. — Т. 36, № 4. — С. 618–625.
28. **Радциг В. А.** «Reactive silica» — новые представления о структуре поверхностных дефектов // Хим. физика. — 1991. — Т. 10, № 9. — С. 1262–1279.

*Поступила в редакцию 4/VI 2008 г.,
в окончательном варианте — 22/IX 2009 г.*