

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.128.2

ВЛИЯНИЕ КВАРЦА НА ХРАНЕНИЕ ФТОРОВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

© 2022 г. В. Я. Агроскин¹, Б. Г. Бравый¹, Г. К. Васильев¹, В. И. Гурьев¹,
С. А. Каштанов¹, Е. Ф. Макаров¹, С. А. Сотниченко¹, Ю. А. Чернышев¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: agroskin@mail.ru

Поступила в редакцию 21.06.2021;

после доработки 29.09.2021;

принята в печать 20.10.2021

Экспериментально и теоретически исследовано влияние кварца на возможность хранения фтороводородных смесей, используемых в химическом лазере, работающем на смеси фтора с водородом. Показано, что в присутствии кварца происходит автокаталитическая реакция. Предложен механизм, описывающий химические процессы.

Ключевые слова: фтороводородная смесь, кварц, автокаталитическая реакция.

DOI: 10.31857/S0207401X22070020

ВВЕДЕНИЕ

Процесс приготовления и хранения реакционной смеси имеет принципиальное значение для работы лазера на смеси фтора с водородом (дейтерием). Особенно это имеет значение для лазеров с большими объемами реакционной среды – более нескольких литров. Это связано с тем, что даже незначительная наработка фтористого водорода в процессе смешивания реагентов и хранения газовой смеси до ее инициирования может значительно ухудшить как энергетические, так и спектральные характеристики лазера [1]. Известно, что определяющая роль в наработке фтористого водорода в результате медленной реакции связана с инициированием активных частиц на стенках реакционного сосуда [2, 3]. В связи с этим имеют большое значение материалы, используемые для изготовления реактора. Известно, что использование кварца для изготовления реактора, а также для ламп, которые часто используются для инициирования реакционной смеси и помещаются внутрь реакционной среды, существенно ускоряет протекание медленной реакции [4]. Таким образом, описание химических процессов, приводящих к наработке фтористого водорода на стадии приготовления и хранения реакционной смеси, имеет важное значение как для проектирования, так и для практического использования химических лазеров, работающих на смеси фтора с водородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе мы исследовали протекающие медленной реакции фтора с водородом. Со-

ставы реакционных газовых смесей были близки к используемым в химических фтороводородных лазерах и кроме фтора с водородом содержали небольшие добавки молекулярного кислорода для стабилизации смеси. Кроме того, реакционные смеси разбавляли инертными газами, в качестве которых использовали гелий и аргон. Реакционный сосуд представлял собой трубу из тефлона с внутренним диаметром 80 мм и длиной 500 мм, которая по концам была герметично уплотнена фланцами из нержавеющей стали. В каждом фланце были установлены оптические окна из флюорита (CaF₂). В ходе опытов контролировали изменение концентрации F₂ по поглощению излучения УФ-света с длиной волны $\lambda = 254$ нм. Также проводили контроль за изменением полного давления газовой смеси. Полный объем кюветы составлял 2.2 л.

Эксперименты проводили при температуре 298 К. В основной серии экспериментов в реакционную кювету помещали вкладыши из кварцевых пластин. Площадь поверхности кварца составляла 1100 см². Пластины распределяли равномерно по длине и диаметру кюветы. В начале были проведены опыты без кварцевых пластин, в результате которых было показано, что по крайней мере в течение 2 ч концентрация фтора не изменяется (с точностью 3%), т.е. смесь остается стабильной. Также концентрация фтора не изменялась в том случае, когда в кювету, содержащую кварцевые пластины, напускали газовую смесь, содержащую фтор и инертный газ без водорода.

В экспериментах с кварцевыми вкладышами, так же как и в работе [4], происходила реакция, о

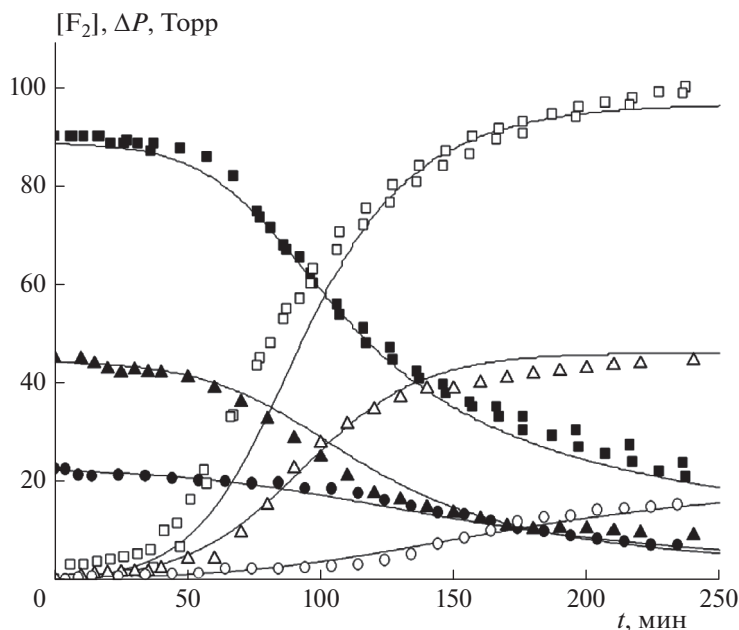


Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации F_2 (темные символы) и убыли давления ΔP (светлые символы) при трех значениях начального давления смеси состава $F_2 : H_2 : O_2 : He = 12 : 12 : 1.6 : 74.4$; $P_0 = 750$ Торр (■, □), 375 Торр (▲, △) и 190 Торр (●, ○). Сплошные кривые – расчетные зависимости.

чем можно было судить по изменению как концентрации фтора, так и полного давления в реакционном сосуде. При этом реакция носила автокаталитический характер. В экспериментах изменяли состав смеси и полное исходное давление. На рис. 1 символами представлены экспериментальные зависимости изменения парциального давления фтора и убыли полного давления ΔP для трех смесей одинакового состава при разных начальных давлениях. Оценки показывают, что минимальные скорости убыли концентрации фтора в наших экспериментах (начальные стадии реакции) составляли $(0.5 \div 5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, максимальные скорости (средняя стадия реакции) – $(2 \div 6) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Сплошными кривыми показаны расчетные зависимости (см. далее). Из рис. 1 видно, что наблюдается тенденция к увеличению характеристического времени реакции (время, при котором уменьшение давления фтора составляет половину от максимального падения его давления) с уменьшением начального давления смеси.

На рис. 2 приведены зависимости изменения парциального давления фтора и убыли полного давления от времени при двух разных давлениях газа-разбавителя (He). Видно, что с уменьшением давления газа-разбавителя характеристическое время реакции уменьшается.

На рис. 3 представлены кинетические кривые, показывающие влияние концентрации кислорода на ход реакции. Видно, что увеличение начальной концентрации кислорода приводит к заметно-

му замедлению реакции. Замена гелия как газа-разбавителя на аргон приводит к замедлению скорости реакции (см. рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из литературных данных известно, что образующийся в химической реакции фтористый водород хорошо взаимодействует с поверхностью кварца [5]. При этом стадии реакции предшествует адсорбция фтористого водорода на поверхность кварца, что сопровождается уменьшением давления газовой смеси. В результате реакции адсорбированного HF с кварцем образуются SiF_4 , H_2O и H_2SiF_6 [5]. Кремнефтористоводородная кислота существует только в виде раствора, над которым в газовой фазе присутствуют продукты ее разложения SiF_4 и HF. В связи с этим очевидно, что убыль давления не коррелирует с работой фтористого водорода в газовой фазе. Из экспериментальных данных по убыли давления следует, что количество HF, адсорбированного на поверхности кварца, способно многократно (~ 1000 слоев) закрыть эту поверхность. С другой стороны, образующийся на поверхности кварца раствор продуктов реакции экранирует ее, препятствуя непосредственному взаимодействию HF с SiO_2 ; при этом HF может частично растворяться в этом растворе [6].

Для получения количественной информации об адсорбции HF на поверхности кварца в условиях наших экспериментов были проведены допол-

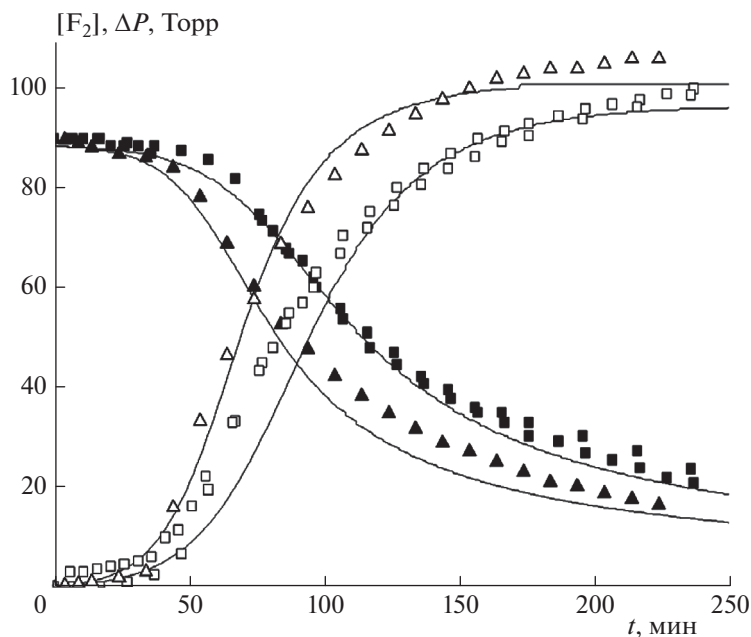


Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентрации F_2 (темные символы) и убыли давления ΔP (светлые символы) для двух разных давлений газа-разбавителя: He = 558 Торр (■, □), 183 Торр (▲, △). Исходное содержание остальных газов: F_2 – 90 Торр, H_2 – 90 Торр, O_2 – 12 Торр. Сплошные кривые – расчетные зависимости.

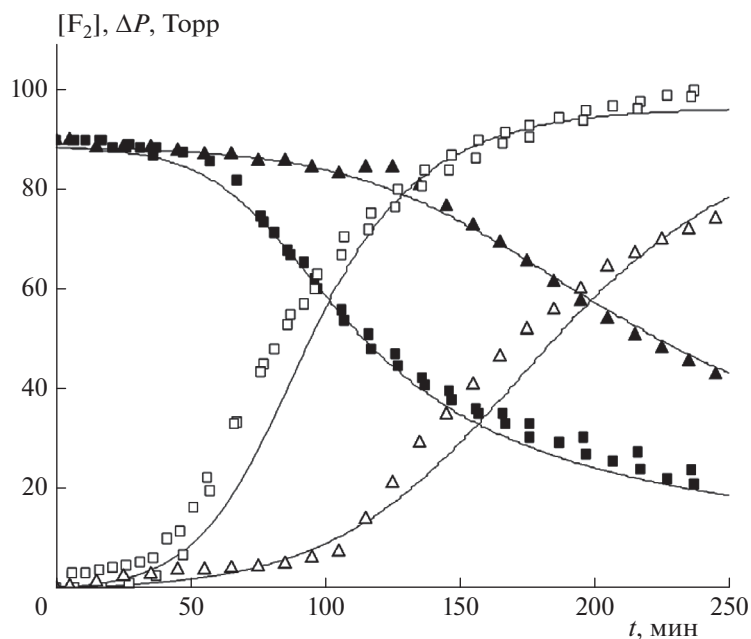


Рис. 3. Кинетические кривые изменения концентрации F_2 (темные символы) и убыли давления ΔP (светлые символы) для двух разных начальных парциальных давлений кислорода: O_2 – 12 Торр (■, □), 24 Торр (▲, △). Остальные газы: F_2 – 90 Торр, H_2 – 90 Торр и He – до полного давления в 760 Торр. Сплошные кривые – расчетные зависимости.

нительные опыты по исследованию этого процесса. Для этого в реакционную кювету напускался чистый HF и контролировалось падение давления в кювете. Фтористый водород получали из фтора и водорода с последующей очисткой путем его перемораживания с использованием жидкого азота.

На рис. 5a представлены результаты измерений при трех начальных концентрациях фтористого водорода. Из этого рисунка видно, что в начальный период времени наблюдается быстрое падение давления, что, очевидно, обусловлено адсорбцией HF на поверхности кварца. Далее этот процесс за-

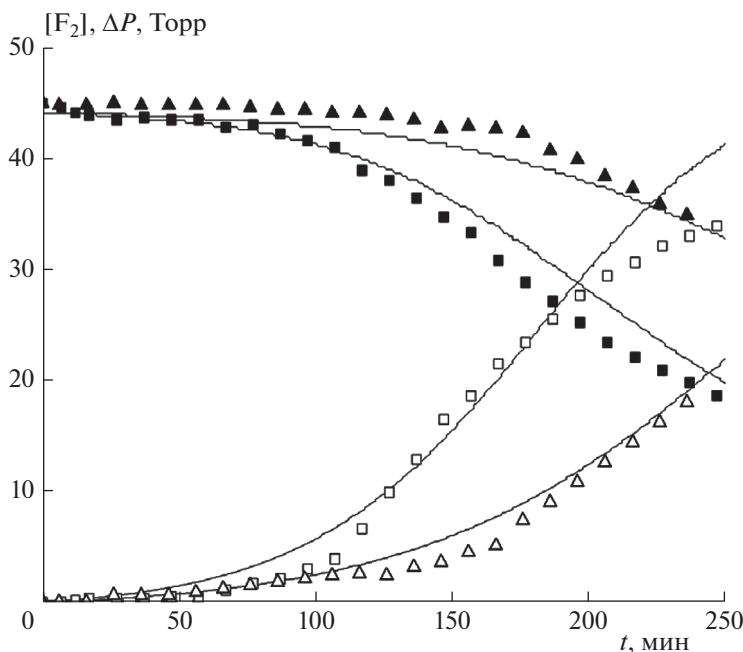


Рис. 4. Кинетические кривые изменения концентрации F_2 (темные символы) и убыли давления ΔP (светлые символы) смеси состава $F_2 : H_2 : O_2 : He(\blacksquare, \blacktriangle)/Ar(\blacktriangle, \triangle) = 45 : 45 : 12 : 273$ Торр. Сплошные кривые – расчетные зависимости. Эффективность использования Ag в качестве третьей частицы в реакции обрыва цепи для согласования расчетов с экспериментом считали равной 1.45 по отношению к He.

медляется и давление выходит на постоянный уровень. Для описания всех полученных зависимостей был предложен механизм, учитывающий как адсорбцию молекул HF на поверхности кварца, так и десорбцию продуктов реакции, в качестве которых рассматривался только тетрафторид кремния (считали, что вклад других продуктов реакции в изменение давления незначителен):

$$\frac{d[HF]}{dt} = -\frac{1}{4}[HF]v_{HF}\frac{S}{V} \times \{E_0 - E_1([HF]_0 - [HF])/[HF]_0\}, \quad (1)$$

$$[SiF_4] \approx \frac{1}{4}\{[HF]_0 - [HF]\},$$

где $[HF]_0$ и $[HF]$ – начальная и текущая концентрации молекул фтористого водорода (в парциальных давлениях) в газовой фазе, v_{HF} – тепловая скорость молекул HF, E_0 – вероятность адсорбции молекулы HF при столкновении с поверхностью кварца, E_1 – параметр, учитывающий замедление адсорбции, S – площадь поверхности кварца, V – объем кюветы, $[SiF_4]$ – концентрация молекул SiF_4 (Торр) в объеме. Влияние диффузии не учитывалось, так как ее характерное время на порядок меньше времени протекания рассматриваемых процессов, поэтому использование упрощенных формул (1) является оправданным.

Из литературных данных известно (см., например, [6]), что на начальной стадии фтористый водо-

род реагирует с кварцем с образованием тетрафторида кремния и воды: $4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O$. При этом SiF_4 в силу его летучести выделяется в газовую фазу, а молекулы воды остаются адсорбированными на поверхности. В связи с этим считали, что в газовой фазе присутствуют только молекулы HF и SiF_4 . По мере наработки воды на поверхности начинает накапливаться кремнефтористоводородная кислота по следующей реакции: $SiF_4 + 2HF + aq = H_2SiF_6 + aq$, где aq – вода на поверхности кварца [7].

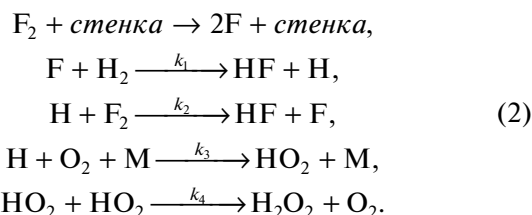
Полное превращение HF в SiF_4 уменьшило бы давление газовой смеси в 4 раза. В проведенных экспериментах конечный уровень давления превышал эту величину. Последнее свидетельствует о том, что процесс останавливался раньше, чем происходило полное превращение HF.

На рис. 5б представлена зависимость $\psi = P_\infty / ([HF]_0/4)$ от $[HF]_0$ (P_∞ – конечный уровень давления в газовой фазе), из которой видно, что полное превращение HF в SiF_4 происходит только при небольших начальных концентрациях HF. Это подтверждает высказанное предположение, что конденсированные на поверхности продукты реакции останавливают процесс взаимодействия HF с кварцем.

Расчетные зависимости изменения давления газа в кювете от времени с использованием системы уравнений (1) представлены на рис. 5а сплошными

линиями. Все проведенные в настоящей работе расчеты осуществлялись на персональном компьютере с использованием метода Рунге–Кутты четвертого порядка. Используемые в системе (1) подгоночные безразмерные параметры E_0 и E_1 представлены в табл. 1. Из этой таблицы видно, что параметры E_0 и E_1 зависят от начальной концентрации фтористого водорода, $[HF]_0$. Это может быть объяснено тем, что поверхность кварца обладает неравномерной адсорбционной способностью – есть участки, на которых адсорбция происходит более эффективно, и участки с малой адсорбционной способностью. На начальной стадии реакция происходит на наиболее активных центрах, которые по мере реакции выбывают из химического процесса, и наибольший вклад в процесс начинают вносить менее активные участки. В конечном итоге наступает момент, когда реакция полностью прекращается.

Что касается темновой реакции фтора с водородом, то продукты взаимодействия HF с кварцем (в основном H_2O и H_2SiF_6), модифицируя его поверхность, приводят к увеличению скорости зарождения цепей (образованию атомов F) и тем самым ускоряют эту реакцию. Для описания основных экспериментальных результатов была рассмотрена следующая известная схема (см., например, [3, 4]) химических процессов (учитывались только быстрые процессы в газовой фазе, приводящие к убыли молекул F_2):



Значения констант k_1 – k_4 были взяты из базы данных [8]: $k_1 = 1.6 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_2 = 0.9 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_3 = 1.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-2}$, $k_4 = 2.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Процесс зарождения цепей описывали следующим выражением:

$$\frac{d[F_2]}{dt} = -\frac{1}{4}[F_2]\epsilon_{F_2} \frac{S}{V} v_{F_2},$$

где ϵ_{F_2} – вероятность диссоциации молекулы F_2 при столкновении со стенкой (число диссоции-

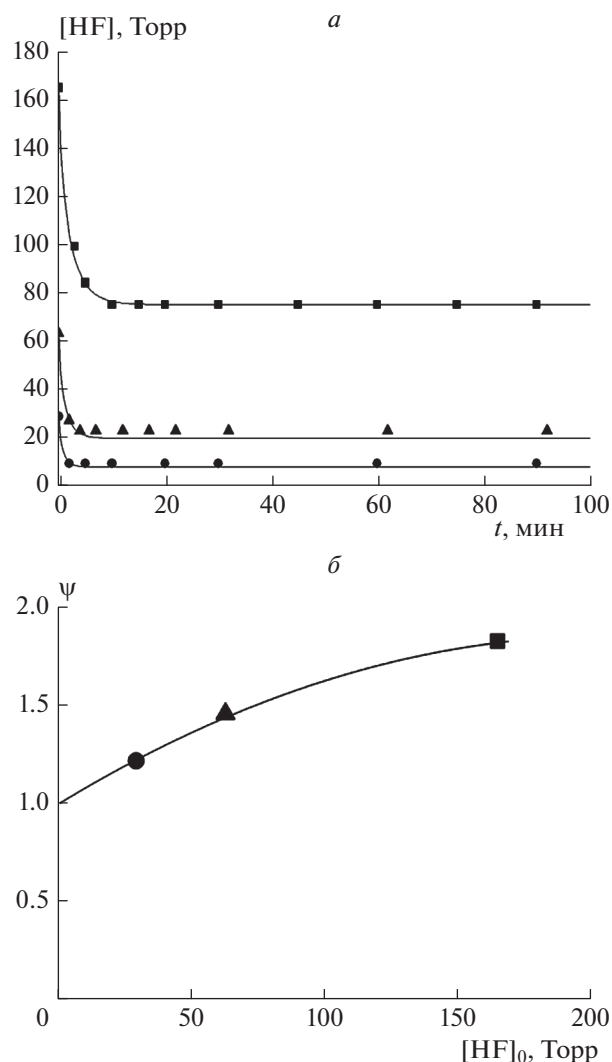


Рис. 5. Кривые адсорбция HF на поверхность кварца при различных значениях его концентрации: ■ – 165 Торр, ▲ – 63 Торр, ● – 28.5 Торр. Сплошные кривые – расчетные зависимости: а – временная, б – зависимость $\psi = P_\infty / ([HF]_0 / 4)$ от $[HF]_0$, где P_∞ – конечный уровень давления в газовой фазе.

рованных молекул F_2 по отношению к числу молекул, столкнувшихся со стенкой), v_{F_2} – тепловая скорость молекул F_2 .

При решении системы уравнений (2) вероятность диссоциации молекулы F_2 при столкнове-

Таблица 1. Значения эмпирических коэффициентов E_0 и E_1 для разных начальных концентраций HF_0

| $[HF_0]$, Торр | E_0 | E_1 |
|-----------------|---------------------|----------------------|
| 28.5 | $1.2 \cdot 10^{-5}$ | $1.39 \cdot 10^{-6}$ |
| 63 | $3.1 \cdot 10^{-6}$ | $1.72 \cdot 10^{-7}$ |
| 165 | $8.0 \cdot 10^{-7}$ | $2.00 \cdot 10^{-8}$ |

Таблица 2. Значения эмпирических констант L_0 – L_5 для расчета изменения давления для разных исходных составов смесей

| $[F_2] + [H_2] + [O_2] + [He/Ar]$, Торр | L_0 | L_1 | L_2 | L_3 | L_4 | L_5 |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-------|-------|
| 90 + 90 + 12 + 558 | $2.00 \cdot 10^{-11}$ | $6.30 \cdot 10^{-9}$ | $-5.88 \cdot 10^{-9}$ | 2.00 | 0.00 | -1.00 |
| 90 + 90 + 12 + 183 | $2.00 \cdot 10^{-11}$ | $6.30 \cdot 10^{-9}$ | $-5.88 \cdot 10^{-9}$ | 2.00 | 0.00 | -0.90 |
| 90 + 90 + 24 + 546 | $2.00 \cdot 10^{-11}$ | $6.30 \cdot 10^{-9}$ | $-5.88 \cdot 10^{-9}$ | 2.00 | 0.00 | -1.00 |
| 45 + 45 + 6 + 279 | $2.00 \cdot 10^{-11}$ | $2.50 \cdot 10^{-9}$ | 0.00 | 1.80 | 0.00 | -0.80 |
| 45 + 45 + 12 + 273 | $2.00 \cdot 10^{-11}$ | $2.50 \cdot 10^{-9}$ | 0.00 | 2.00 | 0.00 | -1.00 |
| 45 + 45 + 12 + (273) | $2.00 \cdot 10^{-11}$ | $2.50 \cdot 10^{-9}$ | 0.00 | 2.00 | 0.00 | -1.00 |
| 22.5 + 22.5 + 3 + 139.5 | $2.00 \cdot 10^{-11}$ | $7.26 \cdot 10^{-10}$ | 0.00 | 0.60 | 0.50 | 0.00 |

нии с поверхностью кварца представляли следующей зависимостью:

$$\varepsilon_{F_2} = L_0 + L_1 ([F_2]_0 - [F_2])/[F_2]_0 + L_2 \{([F_2]_0 - [F_2])/[F_2]_0\}^2\},$$

которая учитывает ее изменение от глубины реакции (второе и третье слагаемые). В данной формуле $[F_2]_0$ – исходная концентрация молекул F_2 в газовой смеси. Отметим, что убыль фтора в смеси к определенному моменту времени однозначно связана с наработкой фтористого водорода.

Считали, что образующийся в объеме HF полностью адсорбируется на поверхности кварца, а получающийся в ходе реакции SiF_4 переходит в объем, что приводит к изменению давления в кювете. Изменение давления в кювете выражается следующей зависимостью:

$$\Delta P = ([F_2]_0 - [F_2]) \{L_3 + L_4 ([F_2]_0 - [F_2])/[F_2]_0 + L_5 \{([F_2]_0 - [F_2])/[F_2]_0\}^2\},$$

где безразмерный множитель в фигурных скобках учитывает глубину реакции. Используемые в расчетах константы L_0 – L_5 подбирали для удовлетворительного согласия с экспериментальными данными. Их значения для разных исходных составов газовых смесей представлены в табл. 2. Из этой табл. 2 видно, что значение константы L_0 , ответственной за зарождение цепей на начальной стадии реакции, совпадает для всех исследованных составов смесей и близко к приведенному в работе [4]. Константа L_1 определяет увеличение вероятности зарождения атомов фтора на стенке кварца в процессе реакции. Видно, что она превышает значение L_0 в интервале от десятков до нескольких сотен раз для разных начальных условий эксперимента. Причем для меньших давлений значение L_1 имеет меньшую величину. Коэффициент L_2 выполняет роль корректирующего фактора на поздних стадиях протекания реакции.

На рис. 1–4 сплошными кривыми приведены рассчитанные зависимости. Временные измене-

ния давления в реакционном сосуде в основном коррелируют с зависимостями убыли молекулярного фтора. На ход кривых изменения давления кроме адсорбции молекул фтористого водорода оказывает влияние десорбция продуктов реакции с поверхности кварца. Влияние десорбции на изменение давления учитывалось в расчетах введением коэффициентов L_4 и L_5 .

В ходе расчетов было получено, что концентрация молекул перекиси водорода в газовой смеси в процессе реакции может превысить давление насыщенных паров, что должно приводить к образованию аэрозоля. Чтобы подтвердить это, нами были проведены отдельные эксперименты. Через реакционную кювету пропускался луч He–Ne-лазера с $\lambda = 632.8$ нм. Для увеличения оптического пути луч лазера пропускался через кювету три раза. Изменение интенсивности излучения контролировали с помощью фотоприемника. Было показано, что в ходе химической реакции происходит ослабление интенсивности излучения прошедшего через оптическую кювету, что, очевидно, подтверждает правильность сделанных расчетов.

В заключение отметим, что наличие кварца в реакционном объеме ухудшает возможность длительного хранения реакционных смесей фтороводородного лазера, что в конечном итоге может приводить к существенным изменениям энергетических и спектральных характеристик данного лазера. В связи с этим желательно исключить использование кварца при изготовлении лазерного реактора. Например, его можно заменить сапфиром или использовать для его защиты специальные покрытия, которые должны быть химически устойчивы и прозрачны в УФ-области спектра.

ВЫВОДЫ

1. Подтвержден автокаталитический характер и исследована кинетика медленной реакции в смеси фтора с водородом в присутствии кварцевой поверхности.

2. Показано, что этот сложный процесс для типичных лазерных смесей может быть описан простой схемой только с одним гетерогенным процессом — диссоциацией молекул фтора.

3. Ни диффузия, ни другие гетерогенные реакции в данных условиях не лимитируют процесс выгорания фтора.

4. Для увеличения времени работоспособности лазерной смеси в процессе ожидания пуска предлагается исключить использование кварца при изготовлении лазерного реактора. При невозможности заменить кварцевые элементы конструкции время сохранности смеси (зависит от отношения $S_{\text{кварца}}/V_{\text{кюветы}}$) необходимо уточнить экспериментально для соответствующей конструкции лазера.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзаданием (регистрационный номер ААА-А19-119070790003-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Батовский О.М., Гурьев В.И.* // Квантовая электроника. 1974. Т. 1. № 3. С. 676.
2. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. С. 33.
3. *Федотов В.Г., Чайкин А.М.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 2. С. 406.
4. *Агроскин В.Я., Васильев Г.К., Кирьянов В.И., Макаров Е.Ф., Чернышев Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 4. С. 830.
5. *Monk D.J., Soane D.S., Howe R.T.* // Thin Solid Films. 1993. 232. P. 1; [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90752-B](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90752-B)
6. *Helms C.R., Deal B.E.* // J. Vac. Sci. Technol. 1992. A. V. 10. № 4. P. 806; <https://doi.org/10.1116/1.577676>
7. *Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.* Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2007. С. 304.
8. NIST Chemical Kinetics Database, Standard Reference Database 17, Ver. 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data Version 2015. 09.