

Будова поверхні кристалічних та аморфних твердих тіл

Вивчення будови поверхні твердих тіл та перебігу хімічних реакцій на границі фаз є основним завданням сучасної науки.

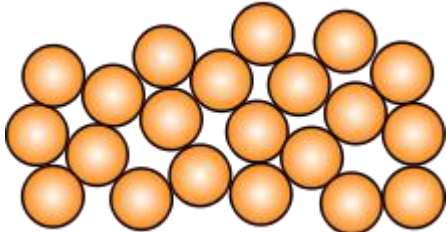
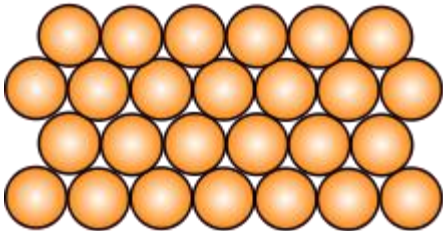
Хімічний стан поверхні твердого тіла відіграє важливу роль в таких явищах як адсорбція, гетерогенний каталіз, горіння твердого палива, тертя, ріст кристалів тощо.



Тверді тіла

Кристалічні

Аморфні



ПЛАН ЛЕКЦІЇ

1. Природа поверхні напівпровідників і діелектриків.
2. Гідратне покриття оксидів металів.
3. Гібридизація поверхневих атомів матеріалу.
4. Будова гідратованої поверхні оксидів металів за даними ІЧ-спектроскопії і ядерного магнітного резонансу.

1. Природа поверхні напівпровідників і діелектриків.

Поверхня як на макроскопічному рівні, так і на атомарному, являється одним із основних дефектів тримірної структури кристалу

Будь-яка реальна поверхня є геометрично неоднорідною. Ця неоднорідність обумовлена виходом на поверхню різних граней кристалу.

У свою чергу різні грані кристалу обумовлюють хімічну та адсорбційну неоднорідність поверхні. Свій вклад у геометричну неоднорідність вносять присутні на поверхні мікроскопічні структурні дефекти – сходи́нки росту, щілини, пори, виходи дислокацій.

1. Природа поверхні напівпровідників і діелектриків

Крім макродефектів, на поверхні завжди містяться різні «точкові дефекти-вакансії» (дефекти Шотки), міжвузлові атоми (дефекти Френкеля), атоми заміщення або впровадження.

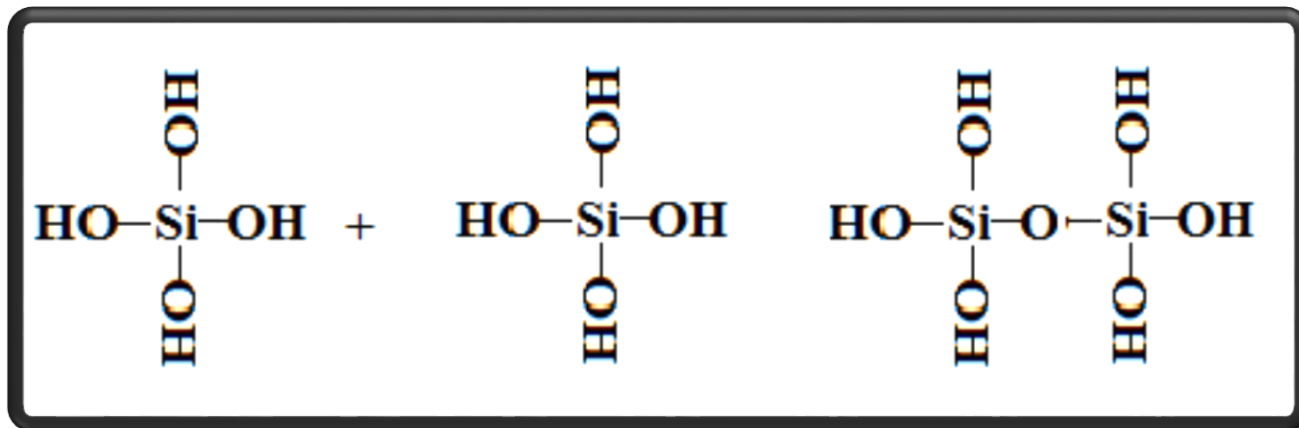
Реальна поверхня, з якою ми маємо справу в сорбційних і каталітичних процесах, завжди хімічно неоднорідна.

Поверхня неоднорідна й на електронному рівні. Широкий спектр поверхневих станів може служити центрами уловлювання або рекомбінації електронів і дірок напівпровідника. Просторова і енергетична неоднорідність поверхневих станів приводить до специфічного неперервного їх розподілу в забороненій зоні кристалу.

2. ГІДРАТНЕ ПОКРИТТЯ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ. ⁷

Всі оксиди металів містять структурну воду.

Вода входить у ґратку оксиду як у вигляді ОН-груп, так і у виді молекул. Наявність гідроксильних груп на поверхні оксидних матеріалів обумовлена хімічними реакціями, які призводять до їх утворення.



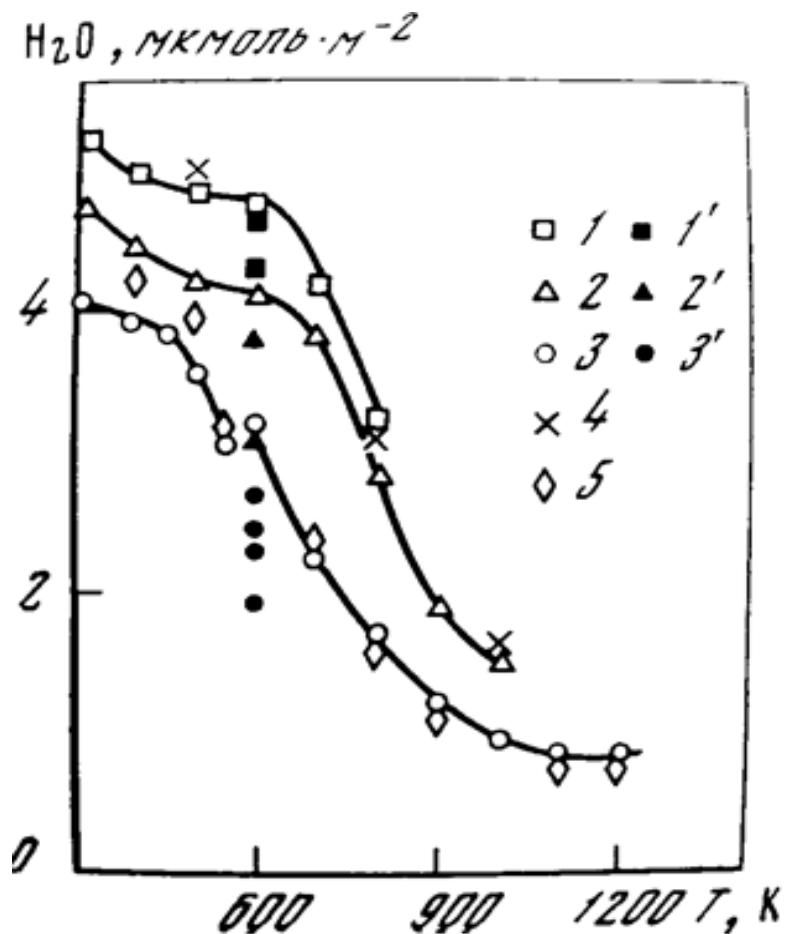
**Конденсація ортокремнієвої кислоти
з утворенням силікагелю**

2. ГІДРАТНЕ ПОКРИТТЯ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ.

8

Залежності вмісту структурної води $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ на поверхні різних марок силікагелю від температури їх прожарювання (Т).

Рис.1.1. Вміст структурної води в зразках силікагелю КСК-1 ($1, s=275 \text{ м}^2 \times \Gamma^{-1}$); КСК-2 ($2, s=400 \text{ м}^2 \times \Gamma^{-1}$); К-2 ($3, s=655 \text{ м}^2 \times \Gamma^{-1}$); К-3 ($4, s=200 \text{ м}^2 \times \Gamma^{-1}$); 1`3` - дегідратовані зв`язки.



2. ГІДРАТНЕ ПОКРИТТЯ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ.⁹

Можна зробити висновок, що при нагріванні силікагелю до температури 500-600К з його поверхні десорбується молекулярна вода, а при більш високих температурах вилучаються гідроксильні групи



2. ГІДРАТНЕ ПОКРИТТЯ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ. ¹⁰

Найменування матеріалу	Тип зразка	Температура прожарювання, К	S, м ² ×г ⁻¹	Розмір частинок, нм	σ _{Н2О} мкмоль×м ⁻²	σ _{ОН} мкмоль×м ⁻²
<u>SiO₂</u>	КВ-6	500	2,4	960	12,4	4,3
	КВ-5	500	31,7	72	9,9	-
	КВ-3	500	50,8	44	5,8	0,73
	КСК-1	600	275	9,5	4,78	0,38
	КСК-2	600	400	6,6	4,12	0,32
	К-2	600	695	3,8	3,2	0,29
TiO ₂	<u>анатаз</u>	560	90	18	3,4	7,7
	рутил	-	4,5	-	5,0	4,6
<u>ZnO</u>	<u>вюрцит</u>	500	28	40	16	2,5
GeO ₂	<u>тетрагональна форма</u>	500	56	17	7	6
Al ₂ O ₃	корунд	500	158	9,1	11,1	-
	γ-форма	500	322	5,6	9,4	-
nAl ₂ O ₃ ×m SiO ₂	15% Al ₂ O ₃	600	275	9	3,6	0,6

2. ГІДРАТНЕ ПОКРИТТЯ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ.

Приведені в таблиці результати досліджень вказують на те, що величина $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ залежить не тільки від температури прожарювання але і від розміру частинок або глобул ксерогелю.

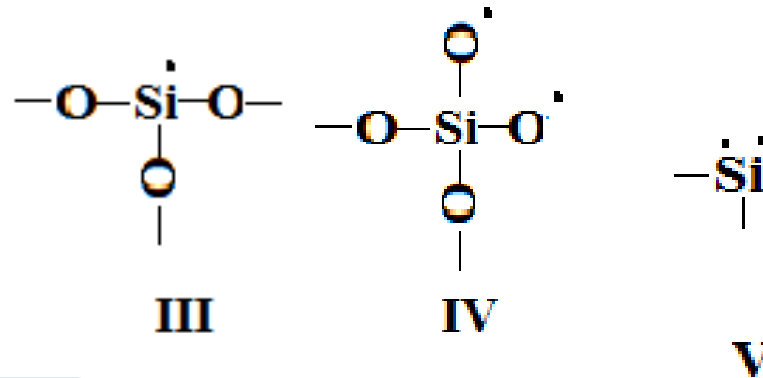
Грубодисперсні частинки SiO_2 є більш гідратовані, ніж високодисперсні. Більш повну інформацію про будову гідратного покриття оксидних матеріалів дають спектроскопічні дослідження.

3. ГІБРИДИЗАЦІЯ ПОВЕРХНЕВИХ АТОМІВ МАТЕРІАЛУ.

За даними ЕПР-спектроскопії розколювання кристалу кварцу у вакуумі приводить до утворення вільнорадикальної поверхні. У площині розколу утворюються радикальні фрагменти



а у площині гексагональної призми фрагменти іншого типу



3. ГІБРИДИЗАЦІЯ ПОВЕРХНЕВИХ АТОМІВ МАТЕРІАЛУ.

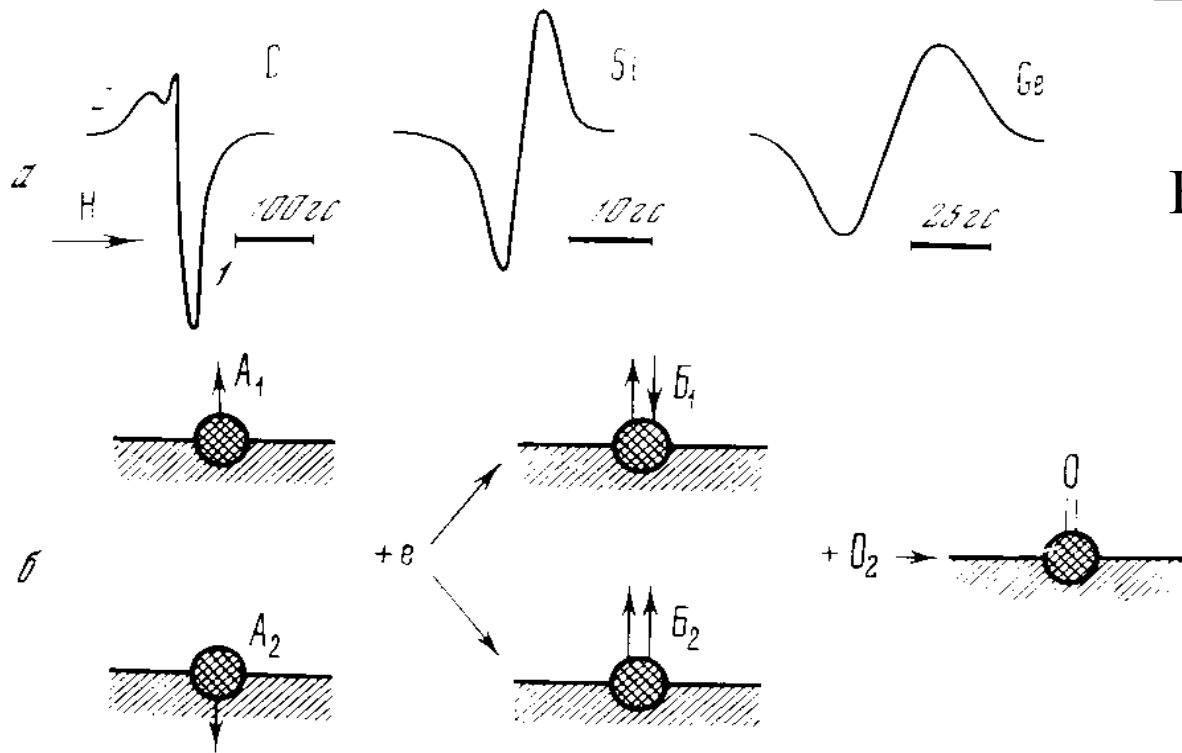


Рис. 1.2. Сигнали ЕПР(а) від атомарно чистої поверхні графіту, кремнію і германію та схеми елементарних актів адсорбції(б)

Широкий сигнал спектру дослідники пов'язують із розірваними σ - зв'язками вуглецю, вузький – з частково делокалізованими π -електронами. Отож реакційноздатними являються тільки призматичні грані графіту

3. ГІБРИДИЗАЦІЯ ПОВЕРХНЕВИХ АТОМІВ МАТЕРІАЛУ.

Якщо на межі розділу чергуються атоми з розірваними і збереженими зв'язками, то така поверхня є полірадикальна (січення Б-Б')

Зменшення відстані між атомними шарами поверхні у порівнянні з об'ємом кристалу засвідчує перевертання орбіталі неспареного електрону верхнього шару атомів Si усередину твердого тіла. Зміна гібридизації може проявитися в зміщенні атомів першого шару нормально до поверхні або в тангенціальному напрямку.

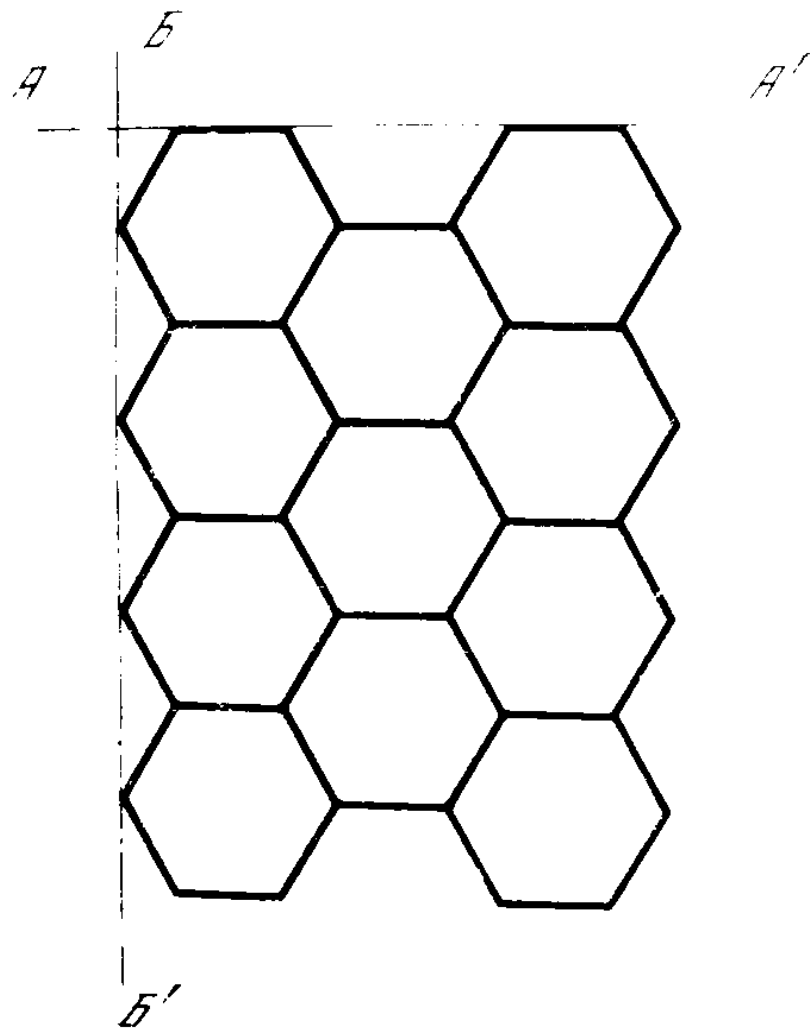
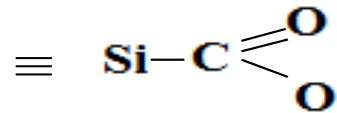


Рис. 1.3. Січення кристалу графіту.

3. ГІБРИДИЗАЦІЯ ПОВЕРХНЕВИХ АТОМІВ МАТЕРІАЛУ. 15

У графітовому матеріалі ефект перевертання незначний, тому хемосорбція кисню приводить до різкої зміни N_s і полоєю сигналу ЕПР від пероксидного радикалу $=C-O-O\cdot$: це притаманно й атомарно чистій поверхні SiO_2 , на якій реєструється утворення комплексів



при адсорбції CO_2 .

Хемосорбція на чистій поверхні кремнезему призводить до насичення розірваних зв'язків.

При контактуванні α -кварцу з водою групування I і II на ромбоедричній площині розколу монокристалу гідратуються за реакцією

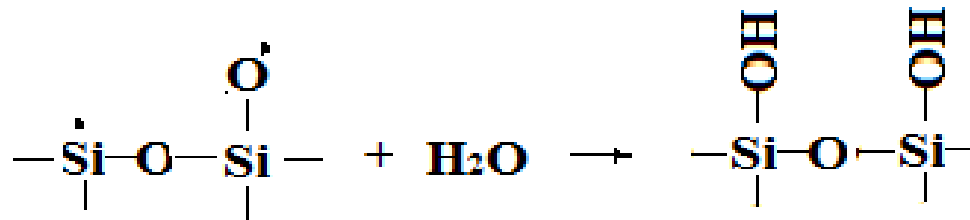


Схема №1

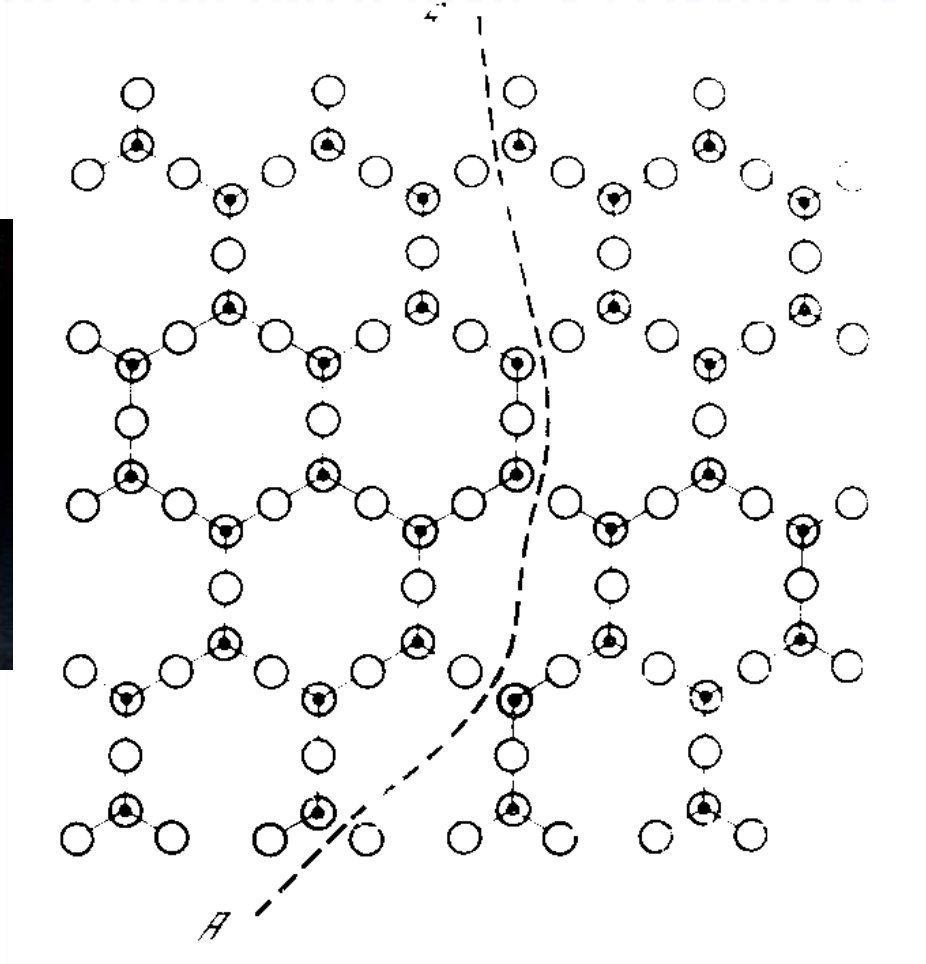


Рис.1.4. Схема розколу кристалу α -кварцу.

4.Будова гідратованої поверхні оксидів металів за даними ІЧ-спектроскопії і ядерного магнітного резонансу.

Приведені ІЧ спектри непористого пірогенного SiO_2 (аеросилу) за різних умов його дегідратації.

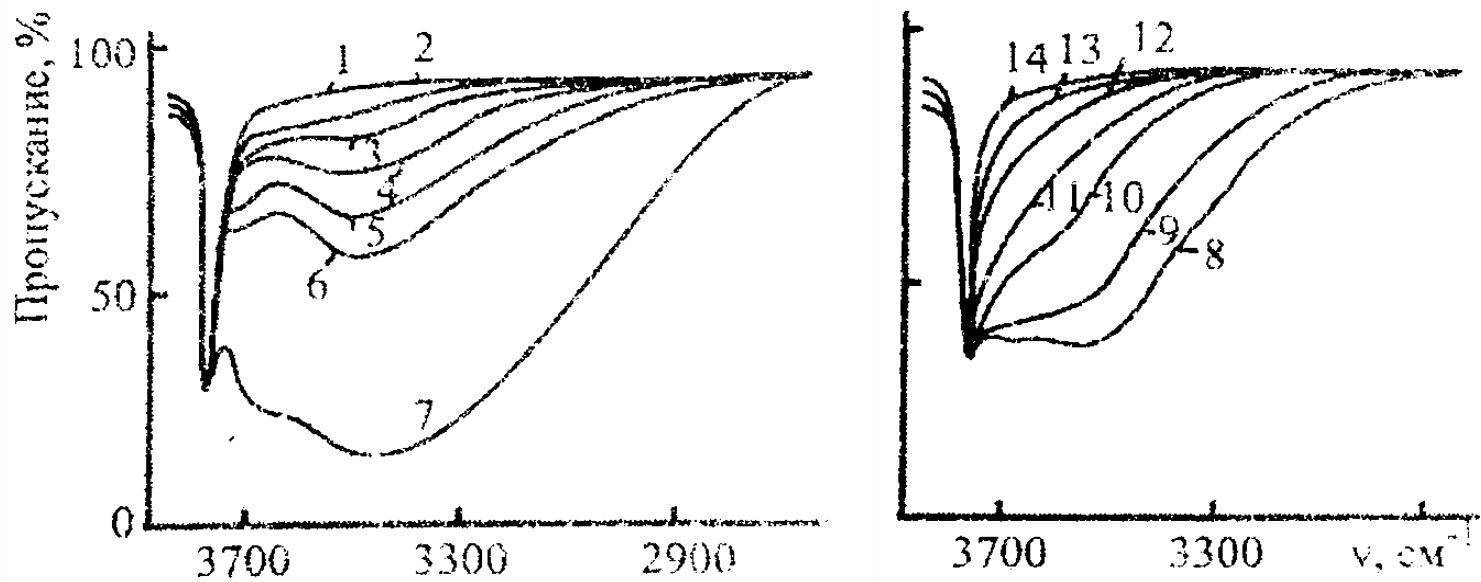


Рис. 1.5. ІЧ-спектри діоксиду кремнію аеросилу дегідратованого у вакуумі за температури 970К (1) і регідратованого при $p/p_s=0.03$ (2), 0.11(3), 0.33(4), 0.61(5), 0.94(6), 1.0(7) та повторно вакуумованого за температури 293(8), 373(9), 473(10), 573(11), 673(12), 773(13), 923К(14).

4.Будова гідратованої поверхні оксидів металів за даними ІЧ-спектроскопії і ядерного магнітного резонансу.

Про наявність на поверхні наночастинок кремнезему адсорбованої води засвідчує широка та інтенсивна смуга поглинання з максимумом в області 3400-3450 см.Зв. , яку науковці приписують коливанням ОН-груп і молекул води, зв'язаних одна з одною водневими зв'язками. Ця смуга різко зменшує свою інтенсивність при вакуумному відкачуванні і повністю зникає за температури 350-450К.

За вказаних температур прожарювання реєструється збільшення ширини лінії ΔH сигналу ЯМР від протонів гідратного покриття , що засвідчує про вилучення з поверхні найбільш рухливих молекул води.

4.Будова гідратованої поверхні оксидів металів за даними ІЧ-спектроскопії і ядерного магнітного резонансу

Із збільшенням температури, в міру видалення води на ІЧ-спектрі реєструються три смуги з максимумами при 3750; 3660 і 3550 см.зв.

Смугу при 3550 см.зв. цілком обгрунтовано пов'язують з валентними коливаннями адсорбованої води.

Смугу з розмитим максимумом 3660 см.зв. деякі дослідники приписують гідроксильним групам, які зв'язані водневим зв'язком.

Враховуючи те, що смуга 3660 см.зв. зникає із спектру за температури 900-1000К Чуйко і Горлов віднесли її до коливань молекули води координаційно зв'язаної з атомом кремнію, що несе ОН-групу (рис 1.6.)

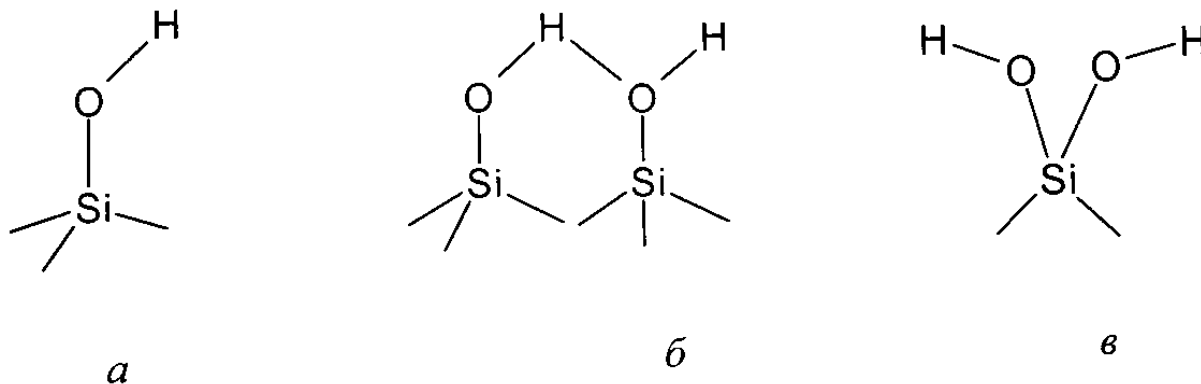


Рис. 1.6. Ізольовані (а), віцинальні (б) та гемінальні (в) ОН-групи на поверхні діоксиду кремнію аеросилу.

4.Будова гідратованої поверхні оксидів металів за даними ІЧ-спектроскопії і ядерного магнітного резонансу

Концентрація координаційно-зв'язаної води на поверхні аеросилу за даними ЯМР становить $(0,8-1,5)10^{17}$ молекул \cdot м $^{-2}$, що складає $\approx 10^{-2}$ від кількості поверхневих ОН-груп. Із приведених у таблиці 1.1 даних бачимо, що $\alpha_{\text{ОН}}$ зростає із зменшенням питомої поверхні зразків SiO $_2$.

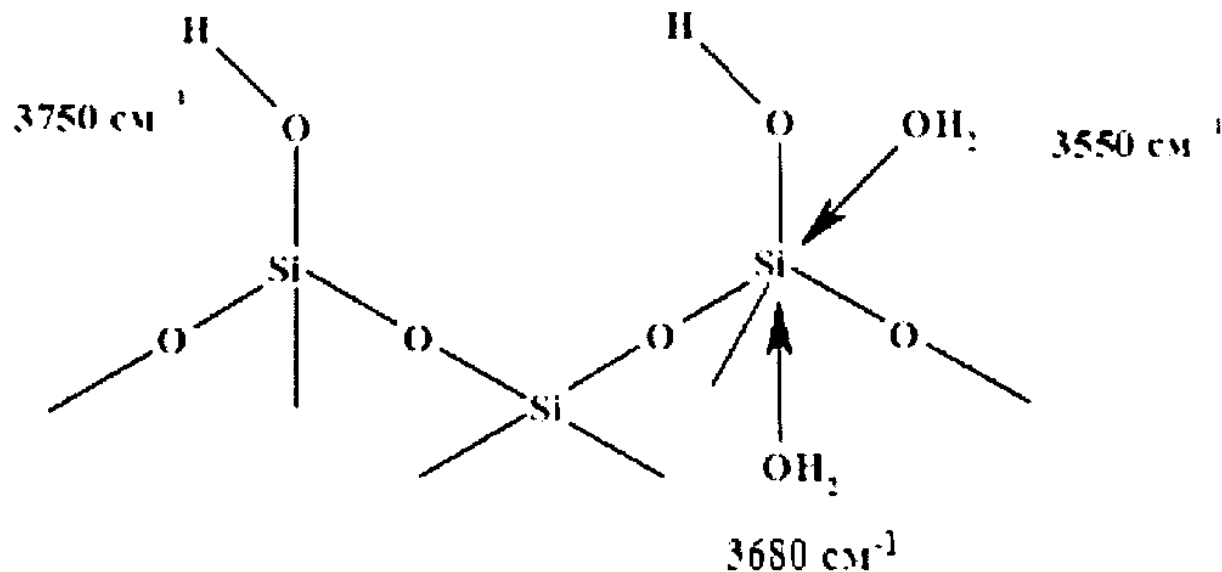


Рис. 1.7. Координаційно зв'язана вода на поверхні кремнезему.

4.Будова гідратованої поверхні оксидів металів за даними ІЧ-спектроскопії і ядерного магнітного резонансу

Серед чисельних поліморфних модифікацій оксиду алюмінію найбільша кількість спектроскопічних досліджень присвячена $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, який є ефективним каталізатором багатьох реакцій. ІЧ-спектральні дослідження цього матеріалу виявили, що після прожарювання матеріалу в інтервалі температур 300-600К у спектрі присутня смуга деформаційних коливань молекул води $1615\text{-}1640\text{см}^{-1}$. За температури $>500\text{К}$ смуга адсорбованих молекул води 3470 см^{-1} зменшує свою інтенсивність і зміщується до 3550см^{-1} . Смуга валентних коливань ОН-груп дослідних зв'язків $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, попередньо прогрітих за температур 650-1000К, реєструються в області $3600\text{-}3800\text{ см}^{-1}$. Слід зазначити, що за температури більше 1000К відбувається перебудова структури $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ у високотемпературну модифікацію $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і ускладнює інтерпретацію спектрів



4.Будова гідратованої поверхні оксидів металів за даними ІЧ-спектроскопії і ядерного магнітного резонансу

В іншому оксидному матеріалі – рутильному TiO_2 в ІЧ-спектрі поверхневим ОН-групам відповідають смуги $3720; 3656; 3630 \text{ см}^{-1}$.

Аналіз результатів досліджень оксидів металів методом ІЧ-спектроскопії засвідчує, що гідроксильне покриття їх частинок неоднорідне. В дійсності поверхневий шар кристалів завжди суттєво деформований. Згідно Полінгу структура кремнезему, побудована з тетраедрів SiO_4 , стійка, коли сусідні тетраедри мають тільки спільні вершини. (рис 1.8).

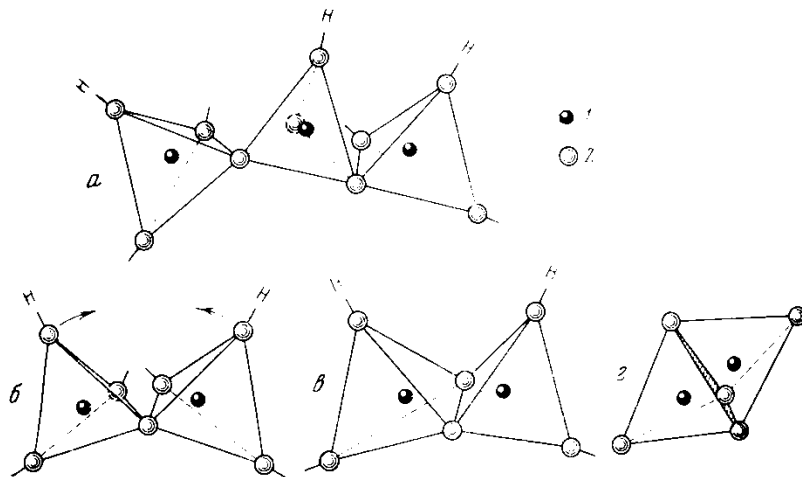


Рис. 1.8. Топографія тетраедрів SiO_4 на поверхні кремнезему (1-атоми Si, 2- атоми O)

ВИСНОВКИ:

1. Дослідження природи і механізмів атомних або молекулярних процесів на поверхні твердих речовин є основним завданням сучасної науки, оскільки хімічний стан поверхні відіграє важливу роль у таких явищах як адсорбція, гетерогенний каталіз, горіння твердого палива, тертя, ріст кристалів, тощо.
2. Поверхня як на макроскопічному рівні, так і на атомарному, являється одним із основних дефектів трьохмірної структури кристалу. Внаслідок цього змінюються ефективні заряди поверхневих атомів, порядок їх розміщення та міжатомні відстані. Реальна поверхня, з якою ми маємо справу в сорбційних і каталітичних процесах, завжди хімічно неоднорідна.

ВИСНОВКИ:

3. Всі оксиди металів містять на своїй поверхні гідроксильні групи та молекулярну воду. Вільні ОН-групи в ІЧ-спектрі SiO_2 проявляються смугою поглинання з максимумом при 3750cm^{-1} . Грубодисперсні частинки оксидів металів є більш гідратованими, ніж високодисперсні.
4. У спектрі кремнезему валентні коливання адсорбованої води проявляються смугою поглинання з максимумом при 3550cm^{-1} , а її деформаційні коливання – смугою при $1610\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$.
5. Отримані експериментальні результати дозволяють інтерпретувати складну структуру ІЧ-спектрів гідратного покриття оксидів металів із точки зору порушеної координаційної сфери атомів металу неупорядкованої поверхні.

Література

1. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. Киселев В.Ф., Крылов О.В –М:Наука,1979.-256с.
2. Чуйко А.А, Горлов Ю.Н. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. –Киев: Наук. Думка, 1992.-248с.
3. Уэллс А Структурная неорганическая химия: Пер . с англ. В.3.-Х т. – М.:Мир, -Т.1. –407с. – Т.2. –694с– Т.2. –563с.
4. Либау Ф. Структурная химия силикатов: Пер. с англ. –М.:Мир, 1988.-410с.
5. Полинг Л., Полинг П. Химия: Пер. с англ. –М.:Мир, 1978.-683,с

Контрольні запитання

1. Чому поверхня на макроскопічному і на атомарному рівнях розглядається як дефект трьохмірної структури матеріалу?
2. На які природні явища має вплив хімічний стан поверхні?
3. Які фізико-хімічні методи використовуються для дослідження будови поверхні матеріалів?
4. В чому сутність хімічної неоднорідності поверхні оксидів металів?
5. Чому на поверхні оксидів металів містяться ОН-групи та адсорбована вода?
6. Чому грубодисперсні оксиди металів більш гідратовані ніж високодисперсні?
7. Чому на поверхні атомарно-чистого графіту утворюються пероксидні групи =C-O-O: ?
8. Які групування утворюються на атомарно чистій поверхні кремнезему при адсорбції CO₂?
9. В якому діапазоні частот в ІЧ-спектрах SiO₂ реєструються поверхневі ОН-групи?