

Лекція 3.

Тема: Електроноакцепторні і електронодонорні центри на поверхні оксидів металів.

Вступ

У даній лекції звернена увага на хімічну природу активних центрів поверхні оксидів металів та їх вплив на адсорбційні і каталітичні властивості матеріалів.

План лекції

1. Утворення електроноакцепторних і електронодонорних центрів на поверхні оксидних матеріалів.
2. Застосування спектральних зондів для дослідження активних центрів поверхні.

Зміст лекції

1. Утворення електроноакцепторних і електронодонорних центрів на поверхні оксидних матеріалів.

Важливу роль у багатьох каталітичних реакціях відіграють електроноакцепторні (ЕА) і електронодонорні (ЕД) активні центри поверхні. В ізольованих атомах або йонах здатність акцептувати (поглинати) або віддавати електрон залежить від величини їх спорідненості до електрону A_0 або значення йонізаційного потенціалу I .

Спорідненість до електрону це енергія, яка вивільняється при приєднанні електрону до атому. Приєднання електрону до електрично нейтрального атому приводить до утворення від'ємно зарядженого йону, наприклад, $Cl + e \rightarrow Cl^-$. Енергія, яка при цьому вивільняється, являється мірою зв'язку між атомом і приєднаним електроном.

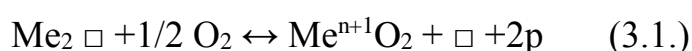
У твердому тілі електронодонорні і електроноакцепторні властивості поверхневих атомів обумовлені не тільки будовою поверхні але й ступенем йонності їх зв'язків з оточуючими атомами і поверхневими хімічними

сполуками. Полярність хімічних зв'язків визначають ефективні заряди q_{ef} взаємодіючих атомів. В об'ємі твердого тіла для якісної оцінки ступеня йонності зв'язків і величини q_{ef} використовується поняття **електровід'ємності**. Електровід'ємністю називають здатність атому до приєднання електрону. Величина електровід'ємності в шкалі Полінга вказує на відносну здатність атому заряджатися від'ємно при утворенні хімічної сполуки.

Аналіз експериментальних досліджень щодо адсорбції і каталізу показує, що визначальна роль EA- і ED- центрів належить дефектам, а не регулярним атомним ґраткам матеріалу. В об'ємі твердого тіла при відсутності домішкових атомів за температури 0К завжди присутні дефекти. Це можуть бути дефекти Френкеля — міжвузлові атоми Me і вакансії у вузлах ґратки, дефекти Шотткі—аніонні і катіонні вакансії, концентрація яких задовільняє умови стехіометрії. Для каталізу та адсорбції особливу актуальність мають нестехіометричні кристали. Утворення дефектів у кристалі при його нагріванні або взаємодії з різними газовими середовищами починається з поверхні, найбільш дефектного місця.

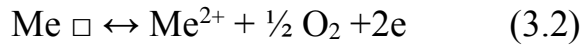
Появу рухливих мотивів ґратки, які спричиняють самодифузію, якісно характеризує температура Таммана $T_t \sim 0,5 T_{\text{пл}}$. Оскільки $T_{\text{пл}}$ зменшується з ростом ступеня дисперсності, тому можна очікувати утворення помітної концентрації вакансій на поверхні вже при помірних температурах прожарювання оксидів металів у вакуумі або у відновлювальній чи окиснювальній атмосфері. Ефективним методом одержання екстремальних концентрацій вакансійних дефектів на поверхні ряду оксидних матеріалів є загартування зразків шляхом їх різкого охолодження.

Дефекти в твердому тілі можуть виконувати роль центрів уловлювання електронів і дирок та в такий спосіб різко змінювати електричні властивості кристалу. В оксидах 3d-металів розмір аніона O^{2-} ($r_{O^{2-}} = 1,36 \text{ \AA}$) більший розміру катіону. Тому при розчиненні в MeO надлишкового Оксигену він доповнює решітку з утворенням дефектів-катіонної вакансії \square і дирки p:



Зокрема в Cu_2O рух дирок здійснюється шляхом обміну електронами між Cu^{2+} і Cu^+ .

При недостатку кисню в оксидному матеріалі частіше утворюються дефекти Френкеля — катіони, впровадженні між вузлами Me^{2+} і електрони:



Електрони можуть знаходитись у зоні провідності оксидного матеріалу або поглинатися йонами металу поблизу дефекту та утворювати катіони з нищим окисненим аніоном M^+ .

Прикладом напівпровідника n-типу може служити TiO_2 . За температури 900-1000 К кристал TiO_2 розупорядковується і в ньому утворюються катіони Ti^{3+} . В міру зростання температури більш вірогідними дефектами стають кисневі вакансії.

2. Застосування спектральних зондів для дослідження активних центрів поверхні.

Для дослідження електроноакцепторних і електродонорних центрів поверхні використовується метод спектральних «зондів». Суть його полягає в дослідженні змін спектральних властивостей донорних (Д) або акцепторних (А) молекул, володіючих відповідно низьким потенціалом йонізації або високою енергією спорідненості до електрону, при їх взаємодії з ЕА- і ЕД-центрами поверхні. Для виявлення поверхневих ЕА- центрів застосовують адсорбцію основ (аміак, піридин, анілін), які утворюють достатньо міцні координаційні зв'язки з поверхнею.

Мас-спектроскопічні дослідження кремнезему засвідчують, що основним продуктом його дегідратації є вода. Це значить, що з двох можливих шляхів дегідратації А і Б реалізується маршрут А:

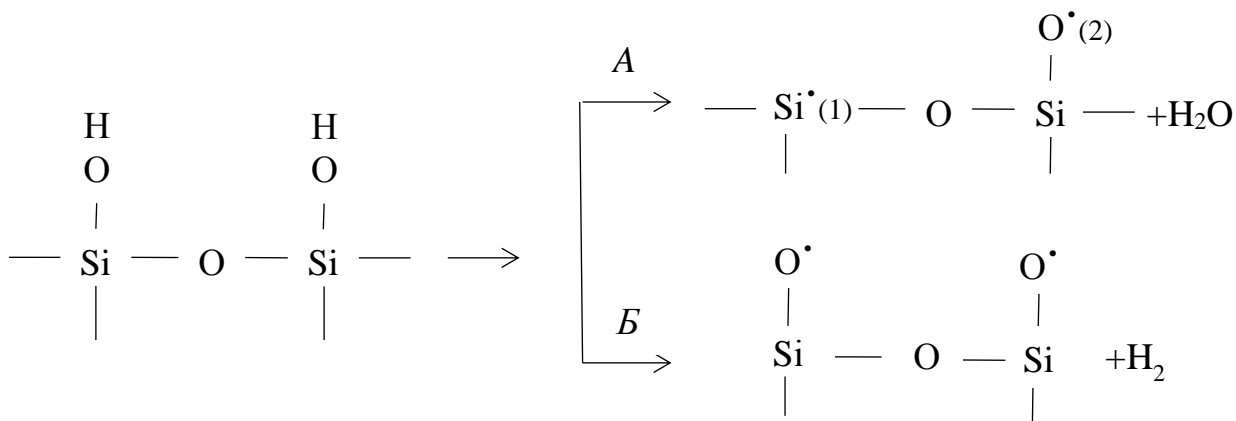


Схема 5.

Поверхня, утворена за схемами 5А і 5Б, повинна мати високу адсорбційну активність. Експериментальні дослідження цього не підтверджують. Адсорбційна активність поверхні знижується в міру її дегідратації. Вірогідно, що більшість розірваних зв'язків замикаються з утворенням силасинових містків

Поверхня чистого зразка SiO₂ дегідратованого за температури 700К починає помітно хемосорбувати кисень (рис 3. 1) скоріше за все на центрах типу 1 (схема 5А).

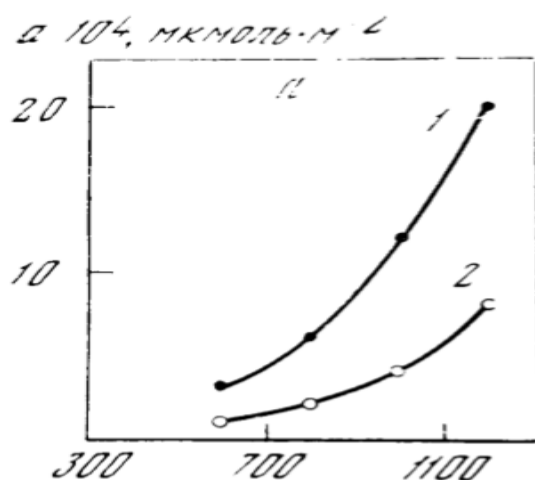


Рис. 3.1

Рис 3.1. Адсорбція кисню силікагелями КСК-2(1) і К-2(2) після прожарювання за різних температур.

При опроміненні SiO_2 ультрафіолетом або більш жорсткими γ -квантами відбувається сильна дегідратація поверхні. При дозі γ -квантів $\sim 10^6$ рентген втрата води аеросилом виявилася еквівалентною термічній дегідратації зразка при температурі 1100К. Характерно, що після вилучення води кремнезем здатний хемосорбувати кисень. При дії γ -квантів вірогідно на поверхні SiO_2 зберігаються центри типу (1) (схема 5,А).

Великий цикл досліджень дегідратованих зразків $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ однозначно засвідчив наявність на поверхні матеріалу сильних EA-центрів у вигляді трьох координованих атомів Al. За даними гравіметричних і спектроскопічних досліджень адсорбції NH_3 і піридину ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) їх концентрація становить 10^{16} - 10^{17} центр $\cdot\text{м}^{-2}$.

Адсорбція аміаку і піридину діоксидом титану однозначно засвідчує присутність на поверхні матеріалу EA-центрів. Дослідники виявили два типи EA-центрів: найбільш активні утворюються при вилученні з поверхні одиночних OH-груп і менш активні — виникають при видаленні координаційно зв'язаної води.

Висновки

1. У твердому тілі електронодонорні і електроноакцепторні властивості поверхневих атомів обумовлені не тільки будовою поверхні але й ступенем йонності їх зв'язків з оточуючими атомами і поверхневими хімічними сполуками.
2. Дефекти в твердому тілі виконують роль центрів уловлювання електронів та дирок і в такий спосіб здатні змінювати електричні властивості кристалу.
3. Для виявлення поверхневих EA-центрів застосовують адсорбцію аміаку, піридину або інших основ.
4. На поверхні γ -Al₂O₃ електроноакцепторами є трьох-координовані атоми алюмінію, а на поверхні TiO₂ — дегідроксильовані атоми титану.

Література

1. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. Киселев В. Ф., Крылов О. В.-М.: Наука,1978.-256с.
2. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах.- М.: Химия,1981.-288с.

Контрольні запитання

1. За яким показником оцінюють здатність атому поглинати або віддавати електрон?
2. Чому утворення дефектів в оксидному матеріалі породжує EA- і ED-центри?
3. Який тип провідності в ніщому оксиді міді?
4. Чому дегідратований кремнезем хемосорбує кисень?
5. На поверхні оксидів металів домінують EA- чи ED-центри?