

ЛЕКЦІЯ 5

Механізми адсорбції
двохатомних
молекул на поверхні
твердих тіл

ПЛАН

1. Адсорбція двохатомних молекул на поверхні графіту.

2. Адсорбція двохатомних молекул на поверхні германію і кремнію.

ВСТУП

У лекції висвітлюються механізми адсорбції простих молекул атомарно чистою поверхнею твердих тіл. Незважаючи на велику кількість публікацій щодо цієї теми, на цю пору залишаються не до кінця з'ясованими механізми хімічного зв'язування молекул кисню, водню чи води поверхнею, наприклад, вуглецевих матеріалів, германієм, чи кремнієм. Важлива роль у цьому процесі належить саме домішкам газової фази, які стають інгібіторами або промоторами хімічних реакцій.

1. АДСОРБЦІЯ ДВОХАТОМНИХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНІ ГРАФІТУ

На атомарно чистій поверхні графіту утвореної при його подрібненні в глибокому вакуумі, присутні три типи активних центрів хемосорбції: А1-розірвані σ -зв'язки атомів вуглецю в sp^3 -гібридизації; Б1- атоми з спареними антипаралельними спінами в s^2p^2 -гібридизації і атоми в перенапружених квазіацетиленових зв'язках.

$\alpha_N, \text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$ $p_0 \cdot 10^{-15}, \text{молек} \cdot \text{см}^{-2}$

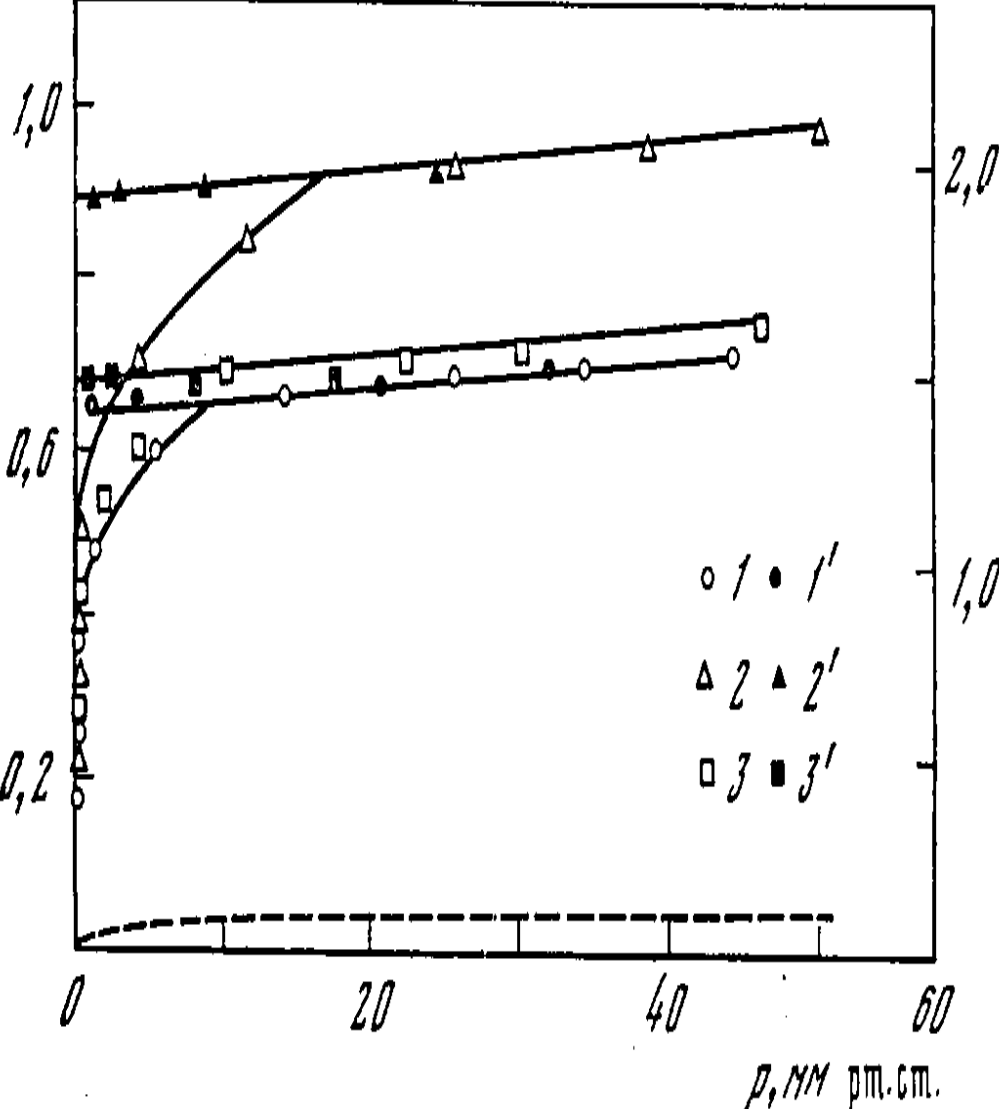


Рис 5.1. Ізотерми адсорбції кисню на атомарно чистій поверхні графіту серії К (1),серії Н (2),а також зразка серії Н попередньо прожареного за температури 800К (3); 1'-3' - вітка десорбції,пунктир — повторна адсорбція.

Адсорбція кисню на атомарно чистій поверхні графіту має різко виражений незворотній характер. Величина незворотньої адсорбції для зразка серії К $\alpha_{\text{H}}=0,65 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$. В перерахунку на поверхню призматичних граней графіту концентрація атомів кисню становить $n_{\text{O}}=1,4 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$

Незворотна адсорбція кисню не приводила до зміни електропровідності графіту

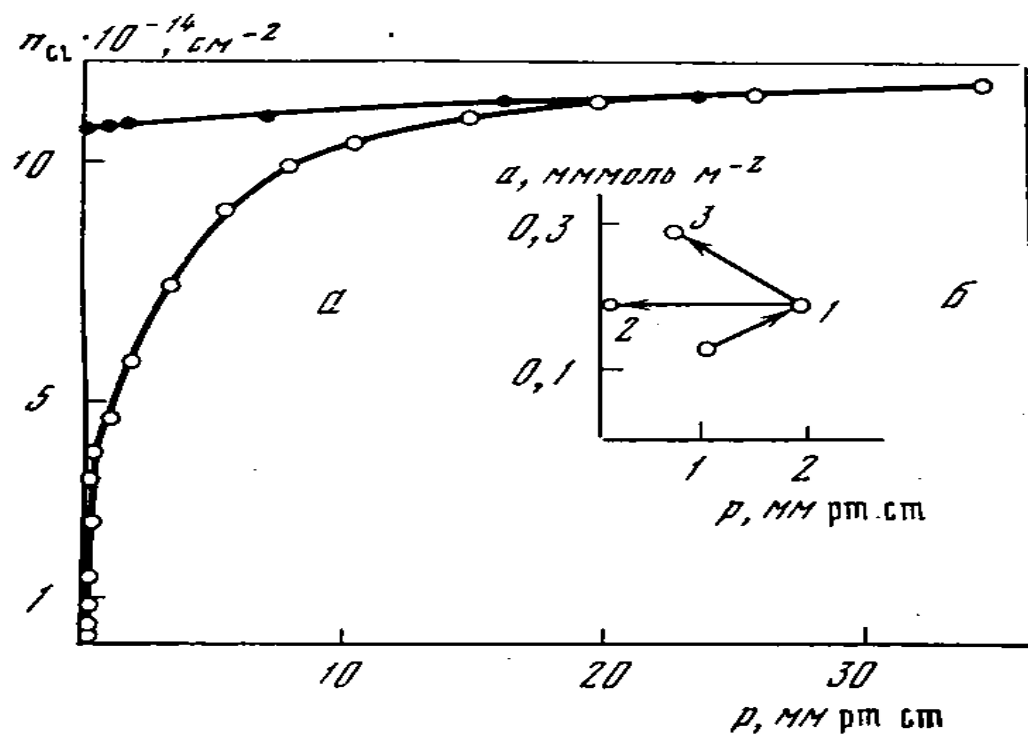
σ , термоелектронної роботи виходу Δf_T і термоелектрорушійної сили E_T .

Окиснення поверхні графіту не призводить до подавлення хемосорбційної активності поверхні. При контактуванні цієї поверхні з паром води відбувається гідратація поверхні з утворенням гідроксильних і гідропероксидних групувань:



Адсорбція H_2 на зразках графіту серії К повністю незворотня, величина $\alpha_{\text{H}} = 0,5 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$, або в перерахунку на призматичні грані $n_{\text{H}} = 1,1 \cdot 10^{18}$ атомів Н на 1 м^2 поверхні, що майже в 13 разів менше відповідної величини для кисню.

Адсорбція хлору за температури 300К на атомарно чистій поверхні зразків серії К проходить аналогічно адсорбції кисню. Оскільки адсорбція не впливає на електропровідність графіту, то можна зробити висновок, що Cl_2 взаємодіє з центрами Б, і це приводить до утворення груп



2. АДСОРБЦІЯ ДВОХАТОМНИХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНІ ГЕРМАНІЮ І КРЕМНІЮ

Перші дослідження кінетики окиснення поверхні германію і кремнію киснем, виявили дві стадії цього процесу: швидку (утворення моно шару), і повільну (ріст окисної фази). Друга стадія росту оксидного покриття відповідає логарифмічному закону Зельдовича –Рогінського, згідно якого швидкість адсорбції при постійному тиску пов'язана з часом t логарифмічним рівнянням:

$$A = B \ln t + C$$

Вивчаючи вплив адсорбції кисню на електропровідність порошку Ge, Демидович виявив новий цікавий ефект. Якщо в експерименті використовувався сухий кисень, то під час контакту з порошком германію, при перепаді тиску в інтервалі 10^{-8} – 10^{-2} мм.рт.ст., зміна струмопровідності матеріалу не реєструється, отже сухий кисень зовсім не окислює атомарно чисту поверхню германію. Для окиснення поверхні необхідна присутність у газовій фазі деяких промоторів, малої кількості молекул води.

Із зростанням температури коефіцієнт прилипання кисню до атомарно чистої поверхні різко зростає, що вказує на активаційний характер адсорбції.

Для германію, починаючи з температури 700-800К в мас-спектроскопію було виявлено утворення леткого нищого оксиду GeO .

Крім цього при високих температурах зростає роль дифузійних процесів, які сприяють утворенню нової фази – GeO_2 .

Молекулярний водень практично не адсорбується атомарно чистою поверхнею германію і кремнію. Коефіцієнт прилипання H_2 в широкому інтервалі температур виявився для Ge рівним $<10^{-8}$, а для Si - $\sim 2 \cdot 10^{-3}$.

Однак при адсорбції атомарного Гідрогену він на чистій поверхні Ge і Si утворює моношар.

При адсорбції молекулярного хлору на атомарно чистих поверхнях Ge і Si виникають відповідно групування $=\text{GeCl}_2$ і $=\text{SiCl}_2$.

При хемосорбції води на атомарно чистій поверхні германію вже на початковій стадії адсорбції відбувається її структурна перебудова і на кожну адсорбовану молекулу припадає два адсорбційні місця, що говорить про дисоціативний характер адсорбції.

ВИСНОВКИ

1. На атомарно чистій поверхні графіту, утвореної внаслідок його подрібнення в глибокому вакуумі, присутні три типи активних центрів хемосорбції простих молекул: атоми з розірваними σ -зв'язками в sp^3 -гібридизації і, атоми з спареними антипаралельними спінами в s^2p^2 -гібридизації і атоми в перенапружених квазіацетиленових зв'язках.
2. Адсорбція кисню на атомарно чистій поверхні графіту має незворотній характер. Весь хемосорбований кисень знаходиться в діамагнітній формі, тобто в валентно-насиченому стані.

3. При адсорбції водню на поверхні графіту за температури 300К приймають участь атоми з ацетиленовими зв'язками. Водень хемосорбується з утворенням групи SiH_2 .
4. Газоподібні продукти реакції водню з графітом гальмують процес хемосорбції H_2 . При заміні газової фази (як і у випадку O_2 і Cl_2) на чистий водень спостерігається різке зростання адсорбції.
5. Окиснення поверхні германію і кремнію киснем здійснюється у дві стадії. На першій стадії відбувається швидке утворення моно шару, а на другій – повільне формування окисної фази.

Висновки

6. Сухий кисень не окислює атомарно чисту поверхню германію. Для активації процесу необхідна присутність у газовій фазі молекул води.
7. Молекулярний водень практично не адсорбується атомарно чистою поверхнею германію і кремнію.

ЛІТЕРАТУРА

- 1.Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. Коселев В.Ф., Крылов О.Р.- М.: Наука ,1978.-256с.
- 2.Комаров В.С. Структура и пористость адсорбентов и катализаторов. -Мн.: Наука и техника,1988.-288с.
- 3.Стрелко В.В., Зажигалов В.О., Ставицкая С.С. и др. Селективная сорбция и катализ на активних углях и неорганических ионитах. -.: Наукова думка,2008.- 304с.
- 4.М.Робертс, Ч.Макки. Химия поверхности раздела металл-газ.-М.: Мир 1982.-541с.