

Лекція 5

МЕХАНІЗМИ АДСОРБЦІЇ ДВОХАТОМНИХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ

Вступ

У даній 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.

План лекції

1. Адсорбція двохатомних молекул на поверхні графіту.
2. Адсорбція двохатомних молекул на поверхні германію і кремнію.

Зміст лекції

1. Адсорбція двохатомних молекул на поверхні графіту

На атомарно чистій поверхні графіту утвореної при його подрібненні в глибокому вакуумі, присутні по крайній мірі 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 (рис 5.1) і атоми в перенапружених квазіацетиленових зв'язках (моделі 5.1-5.3).

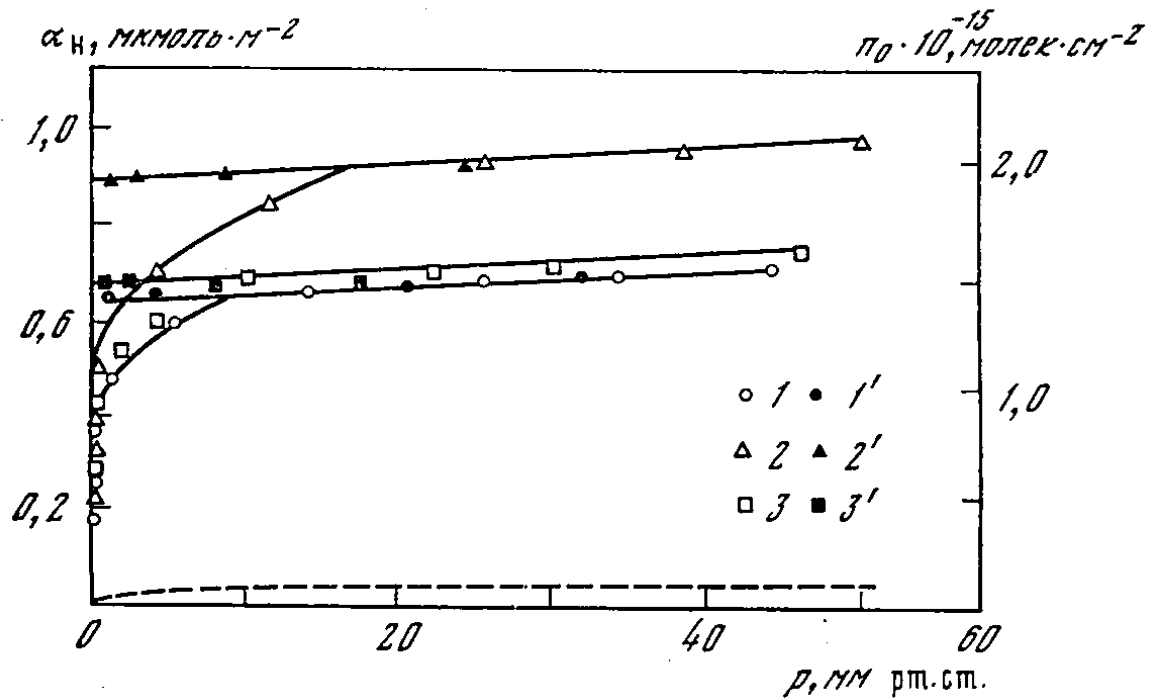
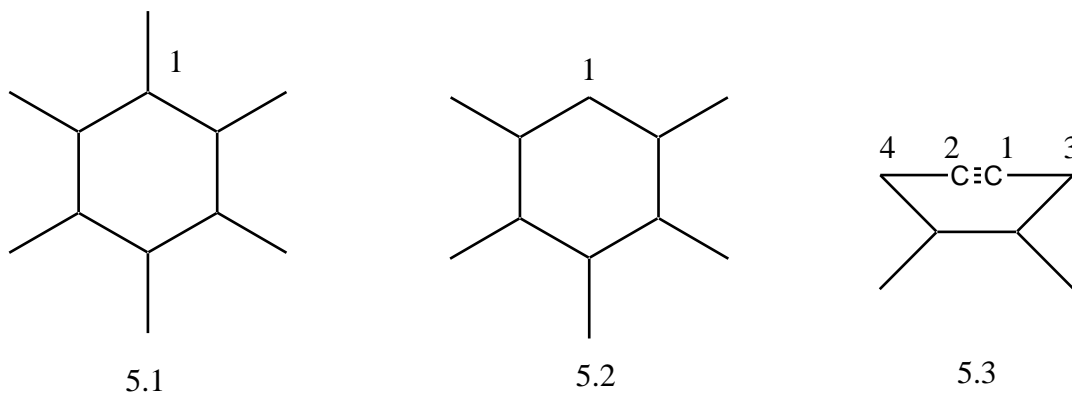


Рис 5.1. Ізотерми адсорбції кисню на атомарно чистій поверхні графіту серії К (1),серії Н (2),а також зразка серії Н попередньо прожареного за температури 800К (3); 1'-3' - вітка десорбції,пунктир – повторна адсорбція.



В моделі 5.1 кутовий атом 1 зберігає свою $sp^2\pi$ -гібридизацію, в моделі 5.2 атом 1 переходить із $p^2\pi$ -в s^2p^2 - стан (триплетний стан двохвалентного карбону), а в моделі 5.3 можлива деформація комірки в якій між атомами 1.2 утворюється ацетиловий зв'язок. Якщо подрібнення графіту ведуть при кімнатній температурі (серія К), то на поверхні призматичних граней в основному присутні центри 1 моделі 5.2 та центри 1 і 2 моделі 5.3.

Для графіту диспергованого за температури 77К (зразки серії Н) характерна присутність центрів моделі 5.1.

Адсорбція кисню на атомарно чистій поверхні графіту має різко виражений незворотній характер(рис.5.1, крива 1). Величина незворотньої адсорбції для зразка серії К $\alpha_n=0,65$ мкмоль*м⁻². В перерахунку на поверхню призматичних граней графіту концентрація атомів кисню становить $n_o=1,4*10^{19}$ м⁻². Це значення є близьким до числа вуглецевих атомів на цій грані.

Десорбційні криві на рис 5.1 показують, що практично весь адсорбований кисень незворотньо зв'язався з поверхнею. Повторна адсорбція кисню на окисленому графіті гранично мала і в основному зв'язана з дифузією кисню в міжплощинних проміжках графітових частинок.

Згідно теорії окиснюючих процесів першою стадією в цих процесах є утворення пероксидних радикалів. Однак аналіз з спектрів ЕПР зразків графіту серії К не виявив наявності в матеріалі спінових центрів. Це значить, що весь хемосорбований кисень знаходиться в діамагнітній формі, тобто у валентно насиченому стані.

Незворотна адсорбція кисню не приводила до зміни електропровідності графіту σ , термоелектронної роботи виходу Δf_T і термоелектрорушійної сили E_T . Ці дані показують, що в початковій області заповнення поверхні її заряд не змінюється при хемосорбції. Відповідно вихідна поверхня призматичних граней заряджена від'ємно відносно об'єму завдяки локалізації частинки π -спектронів в шакліївських станах з утворенням синглетних нир (центри Б). При взаємодії цих центрів із киснем відбувається регібридизація зв'язків s^2p^2 -в sp^3 -стан і утворення карбонільних груп $=C=O$. Окиснення поверхні графіту не призводить до подавлення хемосорбційної активності поверхні. При контактуванні цієї поверхні з парою води відбувається гідратація поверхні з утворенням гідроксильних і гідропероксидних групувань:



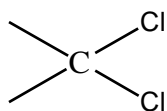


Адсорбція кисню на зразках серії Н незворотня. Сигнали ЕПР від цих центрів зберігаються при розморожуванні зразка до температури 300К.

Цікаві результати одержані при хемосорбції водню. Адсорбція H_2 на зразках графіту серії К повністю незворотня, величина $\alpha_H = 0,5 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$, або в перерахунку на призматичні грані $n_H = 1,1 \cdot 10^{18}$ атомів Н на 1 м^2 поверхні, що майже в 13 разів менше відповідної величини для кисню. Найбільш вірогідно, що в адсорбції H_2 за температури 300К задіяні центри 1 моделі 5.3. Це



Адсорбція хлору за температури 300К на атомарно чистій поверхні зразків серії К (рис 5.2) 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



Аналіз форми ізотерм адсорбції кисню і хлору на поверхні графіту вказує на неелементарний характер адсорбції. Якщо адсорбція повністю незворотня то ізотерми повинні мати типовий Г подібний характер. Залежність форми ізотерм від тиску не можливо пояснити кінетичними факторами. Залишається допустити, що інгібіторами адсорбції є домішки, що утворюються під час цього процесу. Перевірка цієї гіпотези показала, що при заміні рівноважної газової фази над адсорбентом на чисті гази завжди приводила до зростання адсорбції.

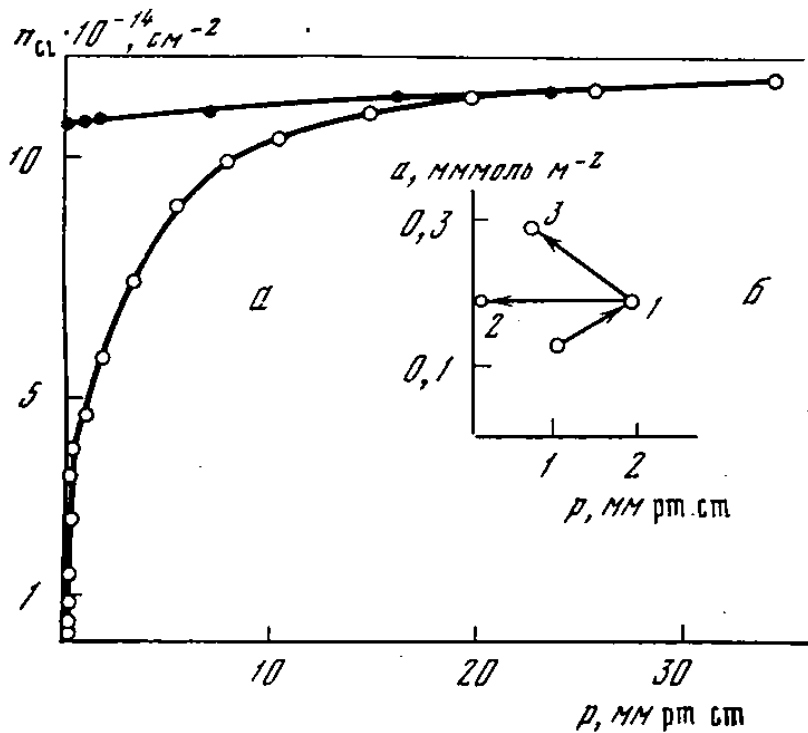


Рис.5.2. Ізотерми адсорбції (десорбції) хлору на атомарно чистій поверхні графіту серії К(а);початковий участок ізотерми (б)

Аналіз рис. 5.2. показує,що ізотерма А відхиляється від Г – подібної форми. В широкому інтервалі тисків у рівновазі з адсорбентом знаходиться газова фаза. 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 (рис. 5.2,б). Мас-спектрометричний аналіз рівноважної газової фази при адсорбції O_2, H_2 і Cl_2 виявив невелику кількість продуктів реакції,відповідно CO ,метану та осколків сполук хлору з вуглецем.

2.Адсорбція двохатомних молекул на поверхні германію і кремнію

Перші дослідження кінетики окиснення поверхні германію і кремнію киснем, проведені в 60-х роках минулого століття, 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:

$$A=B \ln t + C \quad (5.3),$$

де A -величина адсорбції в момент часу t ;

B і C – константи.

Характерна особливість хемосорбції на атомарно чистій поверхні напівпровідників полягає, в тому що значення коефіцієнту прилипання k_s є малим. Зокрема навіть для такого активного газу як кисень, на початку його адсорбції для Ge він становить $10^{-3} \div 10^{-4}$, а для Si – $10^{-1} \div 10^{-3}$. Із зростанням ступеня заповнення поверхні (θ) адсорбованими молекулами k_s різко зменшується

Для реєстрації адсорбції на атомарно чистих поверхнях германію і кремнію в літературі часто використовують дані по зміні струмопровідності σ матеріалу в процесі адсорбції. Внаслідок адсорбції O_2 поверхнею германію на графічних залежностях $\sigma = f(p)$ або $\sigma = f(t)$.

Спостерігаються різко виражені максимуми (рис5.3).

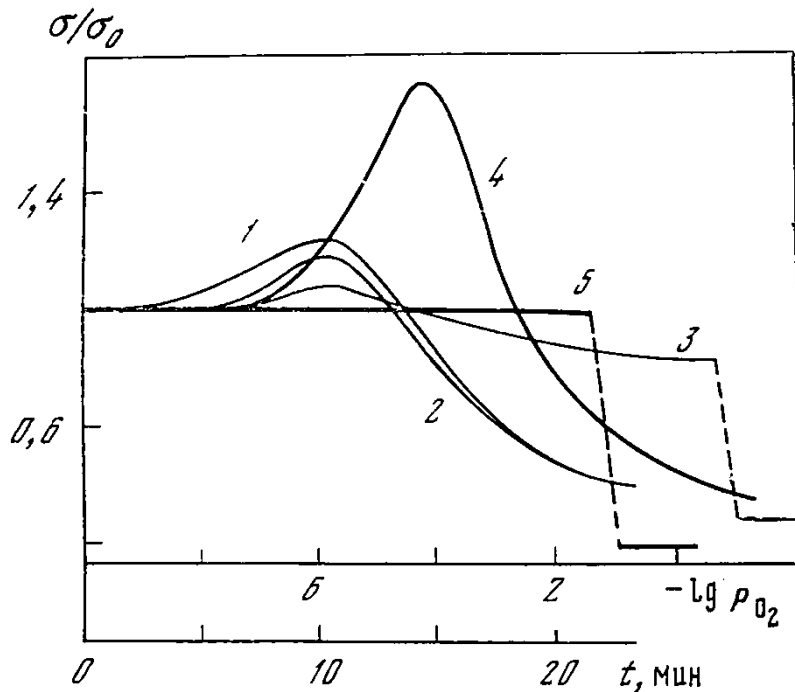


Рис.5.3. Відносні зміни струмопровідності германію з атомарно чистою поверхнею при зміні тиску кисневої атмосфери (1,4,5) і часу експозиції (2,3) за тиску 10^{-2} мм.рт.ст.(2) і 10^{-5} мм.рт.ст.(3). Використовувався осушений кисень (4) і особливо сухий кисень(5).

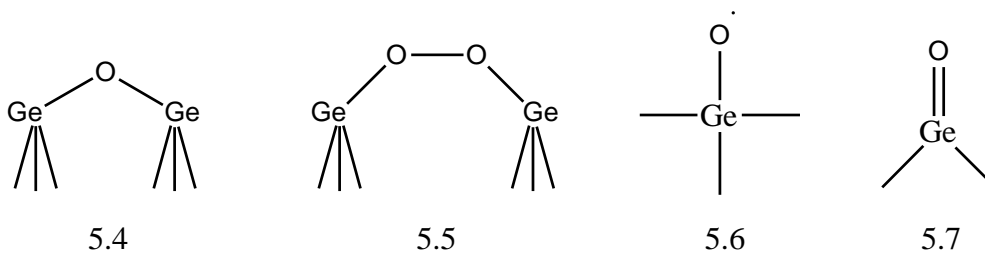
Наявність максимуму на кривій $\sigma = f(p)$ пов'язують або з зменшенням рухливості дірок при зростанні їх концентрації або з різними механізмами хемосорбції O_2 на різних стадіях заповнення поверхні.

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. Ці результати досліджень дозволили зробити висновок, що сухий кисень зовсім не окислює атомарно чисту поверхню германію. Для окиснення поверхні необхідна присутність у газовій фазі деяких промоторів, напевно, малої кількості молекул води. Подібні факти відомі в корозії металів. Наприклад в абсолютно сухому кисні такий активний метал, як

калій зберігає блиск своєї поверхні. При наявності слідів води проходить енергійне окиснення і наявність загоряння калію.

Із зростанням температури коефіцієнт прилипання кисню до атомарно чистої поверхні різко зростає, що вказує на активаційний характер адсорбції. При високих температурах значну роль відіграє десорбція продуктів хімічної реакції кисню з поверхнею. Так для германію, починаючи з температури 700-800К в мас-спектроскопією було виявлено утворення леткого нищого оксиду GeO. Крім цього при високих температурах зростає роль дифузійних процесів, які сприяють утворенню нової фази – GeO₂.

Найбільш дискусійним є питання щодо природи хімічних груп, які утворюються при хемосорбції кисню на поверхні Ge. Науковці допускають утворення на грані [111] германію таких груп.



Експериментальні дослідження засвідчують, що утворення подвійного зв'язку є енергетично більш вигідним ніж виникнення одинарних σ - зв'язків.

Утворення груп типу 5.7 може стати основою для утворення молекул GeO, які реєструються в мас-спектрах при їх термодесорбції з окисненої поверхні германію.

Аналогічний механізм утворення поверхневих груп із подвійним зв'язком має місце у випадку окиснення кремнію. Мас-аналіз молекул SiO₂ ускладнений тим, що його масове число 44 співпадає з масою CO₂, молекули яких завжди присутні в вакуумній системі.

Дані ЕПР засвідчують, що основна маса розірваних зв'язків на поверхні Si і Ge не приймають участі в початковій стадії хемосорбції кисню. Це

обумовлено перетворенням частини орбіталей неспареного електрона Si всередину твердого тіла.

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 моно шар. Величина k_s атомарного Гідрогену рівна 10^{-1} для Ge і ~ 1 для Si. Більшість дослідників вважають, що атоми H насичують розірвані на поверхні кремнію і германію зв'язки з утворенням гідридних груп. При адсорбції молекулярного хлору на атомарно чистих поверхнях Ge і Si виникають відповідно групування $=GeCl_2$ і $=SiCl_2$.

Дослідження хемосорбції води на атомарно чистій поверхні германію виявили, що вже на початковій стадії адсорбції відбувається її структурна перебудова і на кожному 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, 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 300K 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 моношару, а на другій – повільне формування окисної фази.

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 активниx углях и неорганических ионитах. -: Наукова думка, 2008.- 304с.

4. М.Робертс, Ч.Макки. Химия поверхности раздела металл-газ.-М.: Мир 1982.-541с.

Контрольні питання

1. Яка відмінність між явищами адсорбції і хемосорбції?

2. Які хемосорбційні центри можуть утворюватися на атомарно чистій поверхні графіту?

3. За якої температури подрібнення графіту на його поверхні утворюються атоми з ацетиловим зв'язком?

4. Якого типу активні центри поверхні графіту є відповідальними за хемосорбцію кисню?

5. Які групи утворюються на поверхні графіту при адсорбції молекулярного водню?

6. Чому форма ізотерм адсорбції кисню і хлору поверхнею графіту не має Г-подібний характер?

7. Чому сухий кисень не окислює атомарно чисту поверхню германію?

8. Чому молекулярний водень не адсорбується атомарно чистою поверхнею германію і кремнію.

Тести до лекції №5

1. Скільки типів активних центрів хемосорбції присутні на атомарно чистій поверхні графіту?

- А) два;
- Б) один;
- В) три;**
- Г) чотири.

2. Який характер виражений для адсорбції кисню на атомарно чистій поверхні графіту?

- а) зворотній;
- б) незворотній;**
- в) неможливо визначити без умов;
- г) комбінований.

3. Що буде першою стадією в теорії окиснюючих процесів?

- а) утворення пероксидних радикалів;**
- б) утворення оксидних радикалів;
- в) утворення мономерів;
- г) відсутність радикалів.

4. Величина незворотної адсорбції кисню становить...?

- а) $12 \text{ мк. моль} \cdot \text{м}^{-2}$;
- б) $0,65 \text{ мк. моль} \cdot \text{м}^{-2}$;**
- в) $0,1 \text{ мк. моль} \cdot \text{м}^{-2}$;
- г) $1 \text{ мк. моль} \cdot \text{м}^{-2}$.

5. Яка величина незворотної адсорбції водню?

- а) $0,5 \text{ мк. моль} \cdot \text{м}^{-2}$;**
- б) $0,05 \text{ мк. моль} \cdot \text{м}^{-2}$;
- в) $0,1 \text{ мк. моль} \cdot \text{м}^{-2}$;
- г) $25 \text{ мк. моль} \cdot \text{м}^{-2}$.

6. За якої температури відбувається адсорбція хлору?

- а) 279K;

- б)12К;
- в)58К;
- г)**300К.**

7.Скільки стадій процесу окислення германію і кремнію?

- а)**дві;**
- б)три;
- в)п'ять;
- г)сім.

8.Як позначається коефіцієнт прилипання?

- а) **k_s ;**
- б) k_p ;
- в) k_n
- г) k_r .

9.Коефіцієнт прилипання кисню до атомарно чистої поверхні різко зростає?

- а)**зростанням температури;**
- б)зниження температури;
- в)зростанням тиску;
- г)зниженням тиску.

10.При якій температурі в мас-спектроскопії було виявлено утворено леткого оксиду GeO?

- а)700-800К;
- б)500-600К
- в)більше 900К;
- г)300-400К.

11.Чи адсорбується молекулярний водень атомарно чистою поверхнею германію і кремнію?

- а)часково адсорбується;
- б)повністю адсорбується;
- в)**практично не адсорбується;**

г) залежить від умов.

12. Що потрібно для того, щоб сухий кисень окиснив атомарно чисту поверхню?

а) вода;

б) кислота;

в) луг;

г) сіль.

13. Якому закону відповідає друга стадія росту оксидного покриття?

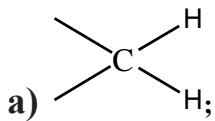
а) першому началу термодинаміки;

б) закону Бугера-Ламберта-Бера;

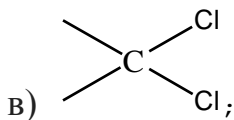
в) логарифмічному закону Зельдовича-Рогінського;

г) закону Демидовича.

14. Які групи утворюються на поверхні графіту при адсорбції молекулярного водню?

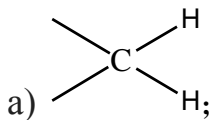


б) OH;

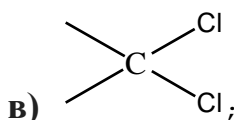


г) немає правильної відповіді.

15. Які групи утворюються на поверхні графіту при адсорбції хлору?



б) OH;



г) OCl.

16. Який характер повинна мати ізотерма, якщо адсорбція повністю незворотня?

а) Г подібний;

б) V подібний;

в) U подібний;

г) Z подібний.

17. Як позначається термоелектронна робота виходу?

а) Δf_T ;

б) σ ;

в) E_T ;

г) A .