

УДК 546.76:541.183

ББК 24.126

II – 58

Попова Альбина Алексеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии технологического факультета Майкопского государственного технологического университета, тел.: (8772)525781.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ПОЛУЧЕННОМ ОКСИДЕ ХРОМА (VI)

(рецензирована)

С помощью кластерного метода исследована электронная поверхностная структура электрохимически полученного оксида хрома (VI). Предложен механизм хемосорбции, заключающийся в заполнении запрещенной зоны оксида. Заполнение xz – и yz – состояний кластера приводит к образованию хемосорбционной связи со многими типами молекул. Установлено, что роль активных центров играют ионы Cr^{4+} .

Ключевые слова: хемосорбция, поверхность, оксид хрома, электронная структура.

Popova Albina Alekseevna, Candidate in Chemistry, associate professor of the chair of general and inorganic chemistry of the Technological Faculty, Maikop State Technological University, tel.: (8772) 525781.

STUDY ON ADSORPTION OF ELECTROCHEMICALLY OBTAINED OXIDE OF CHROMIUM (VI)

A cluster method has been used to study the electronic surface structure of electrochemically obtained chromium oxide (VI). A mechanism of chemisorption, which consists in filling the gap of the oxide, has been offered. . Filling XZ - and YZ – conditions of the cluster leads to the formation of the chemisorption connection with many types of molecules. It has been established that ions Cr^{4+} play the role of active centers.

Keywords: chemisorption, the surface, oxide of chromium, the electronic structure.

В пищевых и перерабатывающих отраслях агропромышленного комплекса для очистки и разделения сырья и продуктов производства используются сорбционные установки. Получение новых сорбирующих материалов с заданными свойствами является актуальной задачей. Новым направлением в синтезе сорбентов является образование оксида хрома (VI) в процессе анодного растворения сверхчистого хромового электрода. Возникшая при этом поверхностная структура является идеальным источником для получения веществ с сорбирующими свойствами. Оксиды переходных металлов уже давно исследуются с целью выявления закономерностей их адсорбционной способности, изучения электронной поверхностной структуры, установления хемосорбционных механизмов вследствие широкого использования этих соединений в технике. Однако до сих пор имеется очень мало детальной информации, объясняющей электронные свойства оксидных поверхностей, и в частности нет четкого представления об активных центрах, являющихся главным фактором протекания сорбционных процессов.

Выпускаемые промышленностью оксиды переходных металлов – крупнодисперсные, имеют невысокие адсорбционные показатели. Такие образцы невыгодны в использовании в качестве сорбентов [1].

В связи с этим актуальной является проблема получения новых сорбирующих материалов на основе оксида хрома (VI), обладающих заданными свойствами.

Целью настоящей работы явилось изучение электронного строения поверхности оксида хрома (VI), полученного при анодном растворении хромового электрода.

Электронные свойства CrO_3 изучали кластерным методом. Показано [2,3], что в структуре кристаллов Cr (VI) координирует 4 атома кислорода. Установлено влияние степени окисления хрома на величину длины связи Cr–O. С понижением координационного числа происходит рост вклада невалентных взаимодействий, влияющих на процесс формирования структуры кристалла.

Для атомов хрома характерна октаэдрическая координация, причем октаэдры сочленены вершинами и частично гранями с образованием каркасных комплексных группировок [4]. В структуре CrO_3 все тетраэдры связаны двумя вершинами в бесконечные цепи $\text{CrO}_{2/2} \text{O}_{2/1} = \text{CrO}^2\text{O}^1_2 = \text{CrO}_3$. По отношению к атомам хрома атомы кислорода могут выступать в качестве концевых и мостиковых звеньев [2].

В общем случае полиэдр некоторого атома A имеет состав $(AX_n)Z_m$, X – химически связанные атомы, n – координационное число атомов A , Z – атомы полиэдры которых имеют общие грани с полиэдрами атома A , но контакты $A...Z$ не являются химическими связями, m – число атомов Z , а сумма $m+n$ равна общему числу граней полиэдра.

Все парные межатомные взаимодействия атома A разделены на валентные и невалентные методом пересекающихся сфер.

Атомы Cr , X и Z характеризуются сферами двух радиусов: слейтеровский радиус, определяемый природой атома и радиус сферы, влияние которого определяется объемом полиэдра конкретного атома в структуре кристалла.

Образованию сильных химических связей согласно методу пересекающихся сфер, отвечают пресечения типа Π_2, Π_3, Π_4 . Пересечения Π_0 и Π_1 свидетельствуют о специфических и слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействиях.

При постоянном координационном числе и неизменной форме координационных полиэдров радиус сферы атомов хрома увеличивается при понижении их степени окисления.

При фиксированном валентном состоянии атомов Cr значение радиусов сфер растут при уменьшении их координационного числа. Эти факты объясняются тем, что с понижением координационного числа повышается вклад невалентных взаимодействий $Cr...Z$, играющих важную роль в формировании структуры кристаллов.

Валентные и невалентные взаимодействия $Cr-O$ могут быть описаны единой линейной зависимостью, независимые от степени окисления атомов хрома.

Локальная структура оксидов переходных металлов представляет собой ион переходного металла, окруженный шестью кислородными лигандами. Рассмотрен кластер CrO_3 , позволивший изучить поверхностную электронную структуру оксидов хрома. В рамках метода линейных комбинаций атомных орбиталей волновые функции состояний кластера могут быть описаны следующим образом:

$$\varphi^i(r) = \sum_{\lambda} a_{\lambda}^i \phi_{\lambda}(r) + \sum_{i\lambda} b_{i\lambda}^i \phi_{\lambda}(r - r_i),$$

где φ^i волновая функция i -го состояния кластера, являющаяся суммой орбиталей атома катиона $\phi_{\lambda}(r)$ и ионов кислорода $\phi_{\lambda}(r - r_i)$; индекс λ указывает на симметрию орбитали. Коэффициенты a_{λ}^i и $b_{i\lambda}^i$ имеют смысл амплитуд орбиталей катиона и аниона и определяются из решений уравнения Шредингера для кластера.

Основной вклад в химически активные состояния оксидных кластеров вносят 2 p -орбитали кислорода и 3 d -орбитали хрома.

Связывающим состояниям, отвечает волновая функция, являющаяся линейной комбинацией 2 p - и 3 d -орбиталей. Связанный заряд сосредоточен в области между ионами Cr и O. Разрыхляющим состояниям соответствует волновая функция, представляющая собой линейную комбинацию орбиталей. Здесь в области между ионами Cr и O плотность заряда исчезающе мала. Волновые функции несвязывающих состояний не дают вклада в образование связи между металлом и кислородом.

У иона хрома, находящегося на поверхности, отсутствует один кислородный лиганд. Этот ион будет химически активен, так как он может образовывать связи с инородными молекулами.

Простейшей моделью поверхности оксида является кластер CrO_2 , получающийся из кластера CrO_3 после удаления одного атома кислорода. Кластер CrO_2 использовали для описания электронных свойств поверхности CrO_3 .

В оксидах переходных металлов верхнее заполненное состояние имеет симметрию $1t_{1g}$, а нижнее вакантное состояние – $2t_{2g}$ (рис. 1). Расстояние между ними (E_g) соответствует запрещенной зоне в твердом теле.

Состояния кристаллического поля (разрыхляющие) $2t_{2g}$ и $3e_g$ соответствуют d -зоне (зоне проводимости) в твердом теле. В кластерной модели расстояние между уровнями $3e_g$ и $2t_{2g}$ имеет смысл расщепления кристаллического поля ($10Dg$). Разрыхляющие состояния представляют собой комбинацию $3d$ - и $2p$ -орбиталей. Состояние $3e_g$ содержит орбитали dz^2, dx^2-y^2 и $2p$ -орбитали. В состоянии $2t_{2g}$ входят dxz, dyz, dxu и $2p$ -орбитали. Все остальные уровни относятся к несвязывающим состояниям.

$3e_g$ – уровень кластера CrO_2 расщепляется на уровни x^2-y^2 и z^2

Состояние $2t_{2g}$ расщепляется на xz, yz и xy . Эти состояния поверхностного кластера лежат внутри запрещенной зоны, представляющей собой пространство между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости. При определенных условиях данные состояния заполняются электронами и в результате вместо существующих в объеме ионов Cr^{+6} на поверхности появляются ионы Cr^{+4}

Симметрия xz - и yz -состояний кластера CrO_2 благоприятна для взаимодействия с разрыхляющими состояниями многих типов молекул. Заполненное поверхностное xz -состояние может гибридизоваться с незанятой разрыхляющей орбиталью многих типов молекул. При этом возникают подходящие условия для переноса заряда от подложки на разрыхляющую орбиталь молекулы. В результате такого переноса заряда внутримолекулярные связи ослабевают и их длины увеличиваются.

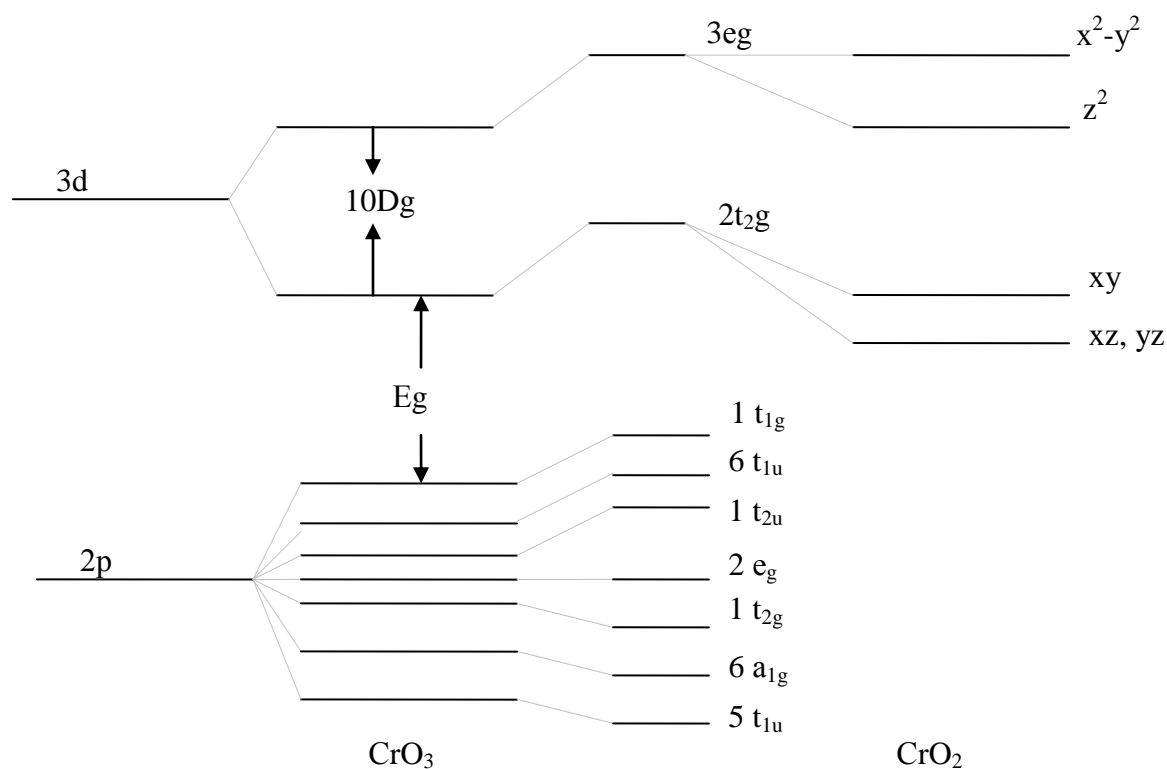


Рис.1. Сравнение некоторых энергетических уровней кластеров CrO_3 и CrO_2

По аналогичному механизму происходит переход электронов с заполненных связывающих уровней молекул на поверхностное состояние z^2 . При уменьшении степени заполнения связывающей орбитали внутримолекулярные связи также ослабляются. Следует отметить, что даже при небольшом суммарном переносе заряда происходит значительное перераспределение электронов. В зависимости от вида перераспределения электронов возможно протекание обычной хемосорбции или диссоциативной хемосорбции.

Для описания поверхности оксидов переходных металлов применима теория энергетических зон вследствие того, что в твердых сорбирующих материалах наблюдается увеличение расстояния между энергетическими уровнями и образование энергетических зон. Реакционная способность твердых тел объясняется подвижностью ионов или молекул, располагающихся в решетках твердого реагента или твердых продуктов. Химическое превращение происходит в ограниченной зоне твердого тела на реакционной границе раздела фаз, причем твердые продукты образуют слой, затрудняющий дальнейшее протекание реакции [1].

Для реакционной способности важное значение имеют достаточно прочные связи при образовании точечных активных центров, обуславливающие возможность сохранения целостности общего мотива структуры [2].

Наличие поверхности и отсутствие части лигандов приводит к образованию поля. При этом происходит изменение и дополнительное расширение состояний кристаллического поля и появляется поверхностное возмущение. Влияние поверхностных возмущений можно учесть с помощью параметра ΔE_d . Когда $\Delta E_d < 0$ в запрещенной зоне возникают сильно локализованные поверхностные зоны. Вследствие сильной локализации состояний поверхностных энергетических зон становится возможным образование сильнолокализованных хемосорбционных связей.

С позиции зонной теории связывающий уровень хемосорбционной молекулы лежит под поверхностной зоной и оказывается ниже уровня энергии электронного состояния молекулы до взаимодействия с поверхностью. Разность между энергиями этих уровней непосредственно связана с экзотермической энергией хемосорбции.

В рассмотренной модели хемосорбция энергетически выгодна вследствие того, что уровень Ферми лежит ниже разрыхляющего хемосорбционного состояния.

Снижение активности поверхности объясняется блокированием активных центров, что выражается в увеличении концентрации молекул CrO_3 [3].

Таким образом, в данном исследовании рассмотрена электронная структура поверхностных состояний. Была выявлена роль d – электронов в поверхностных реакциях и при хемосорбции на оксиде хрома (VI).

Детально изучена электронная структура активных центров. С помощью модельного кластера CrO_2 описан механизм образования хемосорбционной связи. Выявлено, что в процессах хемосорбции состояния поверхностных кислородных вакансий играют роль активных центров. Заполнение таких вакансий приводит к образованию локализованных поверхностных состояний, при наличии которых возможно возникновение оксида хрома (VI). Показано также, что такие структуры являются наиболее выгодными с энергетической и геометрической точек зрения центрами для адсорбции кислорода, гидроксидов, воды и других молекулярных веществ.

Литература:

1. Кобаса И.М. // Химия и химическая технология. 2001. Т. 44, вып. 6. С. 146-151.
2. Шишкина О.В., Сережкина Л.Б. и др. // Журн. неорг. химии. 2001. Т.46, №46. №9. С. 1503-1515.
3. Бацанов С.С. // Журн. неорг. химии. 2007. Т.52, №8. С.1307-1313.
4. Киселев Ю.М. // Журн. неорг. химии. 2007. Т.52, №11. №9. С.1826-1835.