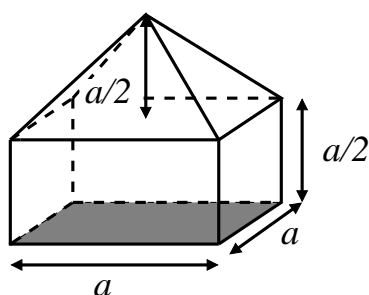


Επιστήμη επιφανειών-νανοϋλικών

Εξέταση προόδου, 12/5/2007

Θα μελετήσουμε τις ιδιότητες ενός σύνθετου υλικού το οποίο αποτελείται από υπόστρωμα αλουμίνιας (Al_2O_3), στις επιφάνειες του οποίου έχουν φτιαχτεί νανοσωματίδια σιδήρου. Το υλικό αυτό χρησιμοποιείται ως καταλύτης για τη σύνθεση υδρογονανθράκων ή αμμωνίας. Στο παράδειγμα που ακολουθεί θα μελετήσουμε την προσρόφηση CO σε θερμοκρασία $T=300\text{ K}$, σύμφωνα με την αντίδραση $\text{CO} + * \leftrightarrow \text{CO}^*$.



Με ποσοτική ανάλυση και πειράματα μικροσκοπίας βρέθηκε ότι στο υλικό υπάρχουν 10^{15} νανοσωμάτια, τα οποία έχουν σχήμα όπως αυτό που φαίνεται στη διπλανή εικόνα, με $a=10\text{nm}$ κατά μέσο όρο. Καθώς η αλουμίνη είναι τελείως αδρανής χημικά σε αυτή τη θερμοκρασία, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι όλο το CO προσροφάται στον Fe .

1) Δείξτε ότι η συγκέντρωση ($n = N/V$) και η επιφανειακή συγκέντρωση ($n_s = N/A$) στην (110) του bcc είναι $n = 2/a_0^3$ και $n_s = \sqrt{2}/a_0^2$, όπου a_0 η πλεγματική σταθερά.

2) Νανοσωμάτια Fe τα οποία φτιάχνονται σε επιφάνει αλουμίνιας (Al_2O_3) έχουν σχήμα που μοιάζει με το διπλανό. Όλες οι επιφάνειες είναι τύπου (110). Δείξτε ότι το εμβαδόν (χωρίς τη βάση) και ο όγκος του σωματίου είναι $A = (2 + \sqrt{2})a^2$ και $V = 2a^3/3$.

3) Με δεδομένο ότι η πλεγματική σταθερά του Fe είναι $a_0=2.87\text{\AA}$, δείξτε ότι το νανοσωματίδιο περιέχει 50540 εσωτερικά άτομα 5860 επιφανειακά άτομα περίπου. Επαναλάβετε τον υπολογισμό για τις υποθετικές περιπτώσεις (α) $a=1\mu\text{m}$ (β) $a=100\text{ nm}$ και (γ) 20 \AA . Ποια γενική ιδιότητα των νανοϋλικών επαληθεύουν οι υπολογισμοί σας;

4) Δείξτε ότι για να έχουμε $\theta=1$, δηλαδή να προσροφηθεί ένα μόριο CO σε κάθε επιφανειακό άτομο, απαιτούνται περίπου 270 $\mu\text{gr CO}$.

5) Ζυγίσαμε τη μάζα που προσροφάται για διάφορες πιέσεις του CO :

P (kPa)	1.0	3.0	8.0	13.0
m (μgr)	130	195	231	240

Υπολογίστε τη μάζα CO που απαιτείται για να έχουμε πλήρη κάλυψη του νανοσωματίου ($\theta=1$). Πώς συγκρίνεται η τιμή που προκύπτει με τη θεωρητική τιμή (προηγούμενο ερώτημα); Σχολιάστε.

6) Αφού ψύξουμε το σύστημα, αυξάνουμε τη θερμοκρασία σταδιακά και μετράμε το ρυθμό εκρόφησης. Παίρνουμε τον παρακάτω πίνακα:

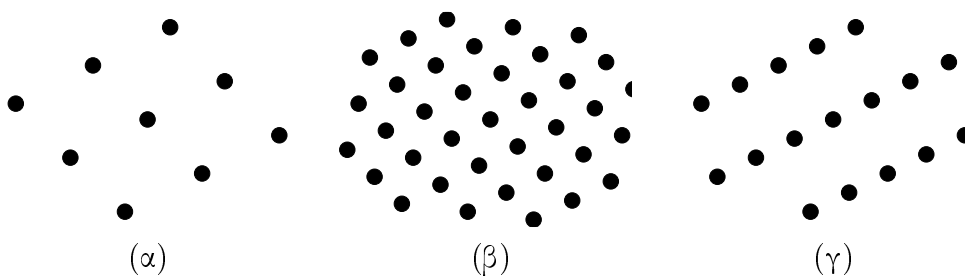
T (K)	250	270	290	310
dN/dT (MK) ⁻¹	18	590	12000	170000

Δείξτε ότι τα δεδομένα αυτά δείχνουν ότι έχουμε χημιορρόφηση του CO στα νανοσωμάτια Fe, και ότι $E_d \approx -\Delta H_{AD} \approx 100$ kJ/mol.
 $R=8.31$ J mol⁻¹ K⁻¹

7) Αν επαναλαμβάναμε το πείραμα του προηγούμενου ερωτήματος στους 350 K αντί στους 300 K, τι πιέσεις θα έπρεπε να έχουμε ώστε να πάρουμε ίδιες προσροφημένες μάζες; Συμπληρώστε τον πίνακα:

P				
m (μgr)	130	195	231	240

8) Για να καταλάβουμε τι δομή φτιάχνουν τα μόρια του CO στις επιφάνειες του νανοσωματίου, εκτελούμε πειράματα περίθλασης ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (LEED) από (σχεδόν) ιδανική επιφάνεια Fe(110) στους 120 K. Οι παρακάτω τρεις εικόνες δείχνουν το αποτέλεσμα του πειράματος (α) χωρίς καθόλου CO, (β) με λίγο CO και (γ) με περισσότερο CO. Υπολογίστε τη συγκέντρωση (θ) του CO σε κάθε περίπτωση, και περιγράψτε την υπερδομή με το συμβολισμό του Wood.



Καλή επιτυχία!