

И. М. ВАССЕРМАН

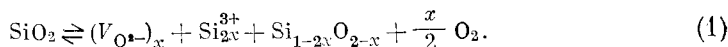
**ЭФФЕКТ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОСТИ СТЕКЛООБРАЗНОГО
КРЕМНЕЗЕМА ПРИ МЕЖФАЗОВОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
С РАСТВОРОМ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ**

(Представлено академиком А. В. Николаевым 5 VI 1972)

Изучение проблемы нестехиометрии твердых тел привело к расширению и уточнению представлений о структуре неорганических соединений, а также к выяснению ряда особенностей механизма реакций в твердом состоянии (¹). Однако многие серьезные вопросы еще ждут своего разрешения.

Проводя исследования слабой нестехиометрии стеклообразного кремнезема и некоторых других оксидов металлов, мы заинтересовались процессом межфазового взаимодействия нестехиометрического твердого тела с жидким реагентом с образованием системы нестехиометричное твердое тело — раствор. Учет особенностей указанного процесса может иметь принципиальное значение, так как дает возможность вести изучение пограничной области двух независимых дисциплин — химии растворов и химии твердого состояния, и оценивать вопросы нестехиометрии с новых позиций.

Рассматривая в качестве примера систему кремнезема, следует отметить, что из известных модификаций чистого кремнезема — стеклообразная имеет собственные точечные дефекты в виде кислородных вакансий в достаточном количестве для их количественного определения химическим методом (^{2, 3}). Возникновение нестехиометрии в нашем случае облегчено значительной ковалентностью химических связей и идет за счет атомов кислорода, обладающих более низкой валентностью, чем атомы кремния. Схематично отклонение ее состава от стехиометрии описывается квазихимической реакцией, при одноэлектронном переходе с применением модели перескакивающего электрона:



Согласно приведенной схеме, стеклообразный кремнезем обладает собственными нейтральными дефектами в виде анионных вакансий и атомов кремния (Sn^{3+}) с измененной валентностью. Наличие атомов Si^{4+} и Si^{3+} в кремнеземе в момент межфазового взаимодействия с плавиковой кислотой может привести к возникновению в растворе окислительно-восстановительной пары.

Если предположение это верно, то в растворе должен возникать окислительный потенциал, вызванный нестехиометричностью реагирующего твердого тела.

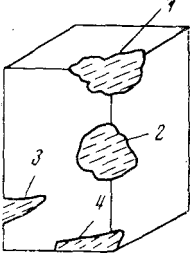
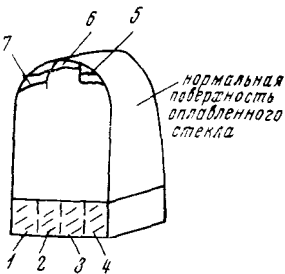
Нами были проведены эксперименты по изучению некоторых систем нестехиометричное твердое тело — раствор *. В данной статье описано возникновение окислительного потенциала при взаимодействии стеклообразного кремнезема (кварцевого стекла) с раствором плавиковой кислоты. Объектами исследования послужили образцы кварцевого стекла, получен-

* В проведении экспериментов принимал участие В. Б. Копылев.

ные разными методами и из различного сырья. Для выяснения воздействия кислорода воздуха при повышенных температурах на собственные дефекты стекол, некоторые образцы подвергали диффузионному отжигу при температурах от 800 до 1300° в течение 12—40 час. В качестве растворителя была использована плавиковая кислота х.ч., очищенная дополнительно дистилляцией и обработкой KMnO_4 . Взаимодействие с кислотой

Таблица 1

Потенциалы Eh растворов, полученных межфазовым взаимодействием кварцевого стекла с плавиковой кислотой

Характеристика кварцевого стекла		Eh , мв
Полученное из искусственных кристаллов кварца в факеле низкотемпературной плазмы		
	I участок	498
	II »	441
	III »	381
	IV »	371
Полученное из природного кварца в электропечи		
	I участок	446
	II »	442
	III »	441
	IV »	460
	V »	399
	VI »	391
	VII	396

(18,3 N) образцов стекла, истертых до величины частиц 200—500 μ проводилось при избытке твердой фазы при температуре $22 \pm 2^\circ$. Измерение окислительного потенциала системы нестехиометричное твердое тело — раствор проводили электродной парой (гладкий платиновый и насыщенный каломелевый электроды) с помощью универсального рН-метра, типа ОР-204 (ВНР).

Полученные экспериментальные данные представлены в таблицах.

Из табл. 1 видно, что потенциалы, отвечающие взаимодействию небольших участков стекла, взятых из отдельных мест образцов (см. схемы взятия проб на табл. 1), различаются по величине, что указывает на химическую неоднородность в массе стекла и от образца к образцу.

Потенциалы Eh растворов, полученных межфазовым взаимодействием плавиковой кислоты с кварцевым стеклом (получено из природного кварца в электропечи), подвергнутому диффузионному отжигу, имели следующие значения:

Т-ра, °C	800	1300	1200
Длительность отжига, час	12	20	40
Eh , мв	425	446	481

Эти данные свидетельствуют о том, что характер изменений потенциала Eh раствора находится в связи со структурными изменениями в твердом теле, возникшими под влиянием диффузионного отжига. Диффузия кислорода в стекло при температурах экспериментов приводит к уменьшению отклонения его состава от нестехиометрии.

Данные табл. 1, а также приведенные выше, подтверждают первоначальное предположение о возникновении явления окислительного потенциала при межфазовом взаимодействии в системе нестехиометричное твердое тело — раствор. Явление это названо нами эффектом нестехиометричности. Рассмотрим возможность количественного выражения наблюдаемого эффекта.

Согласно схемы реакции (1), соотношение $[Si^{4+}] / [Si^{3+}]$, выражая нестехиометрию стеклообразного кремнезема, является характерным для отдельного образца стекла, усредняемого в процессе истирания в порошок. Это же соотношение $[Si^{4+}] / [Si^{3+}]$ характерно для раствора исследуемой системы в течение межфазового взаимодействия образца стекла с плавиковой кислотой.

Известна предложенная Рейссом ⁽⁴⁾ модель полупроводника, основанная на гипотезе об аналогии между твердыми растворами легирующих элементов в полупроводнике и растворами электролитов в воде. В рассматриваемой нами системе предполагается существование не аналогии, а соответствия между интересующими нас параметрами фаз системы. Отсюда соотношение $[Si^{4+}] / [Si^{3+}]$ в растворе является параметром, выражающим в виде химической «памяти» наличие нестехиометрии в твердом теле и количественную степень отклонения его состава от стехиометрии.

С учетом получения воспроизводимых значений окислительного потенциала системы, величина его может быть связана с соотношением $[Si^{4+}] / [Si^{3+}]$ уравнением ⁽⁵⁾:

$$Eh_{\text{нестех}} = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{f_{Si^{4+}}}{f_{Si^{3+}}} + \frac{3,3RT}{nF} \lg \frac{[Si^{4+}]}{[Si^{3+}]}, \quad (2)$$

$$Eh_{\text{нестех}} = E^{0'} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (3)$$

где

$$E^{0'} = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{f_{Si^{4+}}}{f_{Si^{3+}}}. \quad (4)$$

Отсюда эффект нестехиометричности представляет собой сдвиг реального потенциала $E^{0'}$ на величину

$$V = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (5)$$

и является линейной функцией логарифма соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм катиона в растворе.

По величине он подходит к своему конечному предельному значению при уменьшении до весьма малой концентрации сопряженной формы катиона в растворе. Справедливо также, что чем выше число n участвующих электронов, тем менее выражен данный эффект.

Как видно из уравнения (5), знак эффекта нестехиометричности может быть положительным или отрицательным в зависимости от типа дефектов исследуемого соединения. Для тела с анионными вакансиями, для которых $\frac{[Ox]}{[Red]} > 1$ и $\lg \frac{[Ox]}{[Red]} > 0$ эффект имеет положительный знак, для тела с катионными вакансиями — отрицательный, так как в этом случае $\frac{[Ox]}{[Red]} < 1$ и $\lg \frac{[Ox]}{[Red]} < 0$.

Ниже приведено приближенное расчетное изменение эффекта нестехиометричности V и формульного состава двуокиси кремния (Si_nO_{2n-x}) в

зависимости от соотношения $[\text{Si}^{4+}] / [\text{Si}^{3+}]$ в растворе при температуре 18°:

$[\text{Si}^{4+}][\text{Si}^{3+}]$	10^5	10^4	10^3	10^2
V, мв	290	232	174	116
Формульный состав	$\text{SiO}_{1,99999}$	$\text{SiO}_{1,9999}$	$\text{SiO}_{1,999}$	$\text{SiO}_{1,99}$

Из этих данных видно следующее.

1) Положительный знак эффекта указывает на то, что стеклообразный кремнезем имеет анионные вакансии. Его величина дает представление о концентрации вакансий. Формульный состав соединения определен в соответствии с уравнением химии дефектов (1). 2) Увеличение доли восстановленной формы кремния приводит к сдвигу потенциала в сторону снижения, что усиливает донорные функции системы соответственно большему отклонению состава стекла от стехиометричного SiO_2 .

Представляло интерес определение граничных значений Eh раствора для случаев взаимодействия кристаллических модификаций кремнезема стехиометричного состава плавиковой кислотой. Было отмечено максимальное значение Eh раствора, равное 569 мв для кристобалита, полученного из аморфного кремнезема; для кварца (искусственные кристаллы) Eh имел величину 552 мв. Эти значения Eh с учетом эффекта нестехиометричности по уравнению (5), отвечают соотношению $[\text{Si}^{4+}] / [\text{Si}^{3+}] = 10^5 - 10^6$, когда концентрация сопряженной формы восстановленного пона кремния в растворе становится исчезающе малой и сказывается влияние примесей, перешедших из твердого тела в раствор. Состав кремнезема отвечает формуле $\text{SiO}_{1,99999} - \text{SiO}_{1,9999999}$, т. е. имеет практически стехиометрический состав.

Эффект нестехиометричности сильно выражен у соединений со слабым типом нестехиометрии и снижен или очень мал у соединений с сильным типом. Поэтому данные по измерению эффекта могут быть использованы для определения весьма малых областей существования нестехиометрии.

Имея в виду, что слабая нестехиометрия у твердых тел широко распространена и связана с механизмом реакций в твердом состоянии и свойствами полупроводников, следует признать целесообразным ее изучение с помощью эффекта нестехиометричности.

Автор выражает благодарность акад. А. В. Николаеву за интерес к работе, Б. С. Красикову и В. К. Леко за полезное обсуждение материала статьи.

Государственный научно-исследовательский
институт кварцевого стекла
Ленинград

Поступило
3 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. S. Anderson, *Advances Chem. Ser.*, № 39, 1 (1963). ² И. М. Вассерман, М. П. Никитина, II Всесоюз. симпозиум по кварцевому стеклу. Тез. докл., Л., 1968. ³ И. М. Вассерман, М. П. Никитина, А. В. Амосов, *ДАН*, 203, № 1 (1972). ⁴ H. Reiss, *Chem. Phys.*, 21, 7 (1953). ⁵ Г. А. Лайтинен, *Химический анализ*, 1966, стр. 312.