

В.М. Каурковська

Кінетичний аналіз процесів термодесорбції води у вакуумі з поверхні терморезистивних сесквіоксиду та двооксиду ванадію

*Інститут хімії поверхні НАН України, вул.Генерала Наумова, 17, Київ, 03680, Україна
E-mail: user@surfchem.freenet.kiev.ua, <mailto:kaurkovskaya@yandex.ru>*

Методом термопрограмованої десорбції та мас-спектрометрії вивчено кінетику термодесорбції води з поверхні оксидів ванадію VO_2 та V_2O_3 в інтервалі температур 293-490 К. Показано, що кінетика термодесорбції води з поверхні VO_2 та V_2O_3 має спільні риси до фазового переходу у VO_2 . Локальні зміни структури поверхні в двооксиді ванадію спричиняють різку зміну механізму процесу термодесорбції та відбуваються за 22-30 К до температури фазового переходу (ТФП, $T_c=338-340$ К). Показано, що перебудова поверхні VO_2 , пов'язана з ФП, стимулює процеси десорбції молекул води з поверхні до ТФП. Висловлене припущення щодо наявності на поверхні V_2O_3 малих кількостей фази Магнелі V_3O_5 , перебудова поверхні перед ФП якої ($T_c=443$ К), аналогічно впливає на процеси десорбції води.

Ключові слова: кінетика топохімічних реакцій, термодесорбція, двооксид ванадію, сесквіоксид ванадію

Стаття поступила до редакції 05.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005.

Вступ

Фазові переходи (ФП) в терморезистивних оксидах ванадію при температурах T_c супроводжуються стрибкоподібним підвищенням електропровідності (падінням опору), структурною перебудовою, які реєструють навіть за 10^{-15} сек [1-6]. При наявності структурного фазового переходу спарені атоми основного елементу напівпровідникової структури в структурній одиниці кристалічної ґратки перегруповуються та утворюється нова структура із металевою провідністю [4,7]. Співіснування металічної та напівпровідникової фаз до ФП теоретично обумовлене та спостерігалось в експериментах на плівках VO_2 [4,5,15,16] за 15-20 К до ФП. Питання можливого впливу ФП на процеси термодесорбції води з поверхні двооксиду ванадію в цьому інтервалі температур вивчено недостатньо [15].

Можливості методу термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів (ТПДМС) дозволяють, в умовах програмованого нагріву, одержати відомості як про ізотопний склад (на мас-спектрометрах серії МІ) газоподібних продуктів процесу термодесорбції з поверхні, так і про кінетику процесу термодесорбції на поверхні та в приповерхневому шарі.

Використання кінетичного методу порівняння моделей топохімічних реакцій дозволяє скласти уявлення про особливості процесів термодесорбції та термолізу однотипних сполук, як це було зроблено в [10,11]. Передбачене цим методом при порівнянні

кінетичних параметрів сплюснення та розрихлення поверхні при термічній обробці та γ – опроміненні форматів заліза (ІІІ) та (ІІ) в роботі [10] було експериментально виміряне в [11] з використанням хроматографії.

І. Експериментальна частина

В роботі використовувалися дисперсні порошки сесквіоксиду та двооксиду ванадію кваліфікації ХЧ. Вивчення десорбції адсорбованих молекул з поверхні дисперсних порошоків сесквіоксиду ($T_c=168$ К) та двооксиду ($T_c=338-340$ К) ванадію проводили методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією ізотопного складу газової фази на спектрометрі серії МІ. Мас-спектри були зареєстровані у діапазоні 2-200 атомних одиниць маси, термограми - від кімнатної до 490 К. Швидкість нагріву зразків складала 5 К/хв або, в сучасних вимірах – 0.086 К/сек. Зразки масою 30-60 мг уміщувалися у кварцеву кювету, яка вміщувалася у трубчасту піч з програмованим нагрівом та відкачувалася в системі МІ-1201. Методика експерименту ТПДМС належним чином висвітлена в [8].

Кінетичний аналіз даних термодесорбційної мас-спектрометрії проводився за методом порівняння моделей топохімічних реакцій, приведених до виду ареніусових температурних залежностей. Такий

Таблиця 1

Моделі топохімічних процесів, обрані для пошуку кореляцій при вивченні процесів термодесорбції з поверхні оксидів ванадію

n	$f_n(\alpha), \alpha$ -ступінь перетворення	Процес
A1 A2 A3 A4	$(1-\alpha) \cdot (-\ln(1-\alpha))^{1/3}$ $(1-\alpha) \cdot (-\ln(1-\alpha))^{1/2}$ $(1-\alpha) \cdot (-\ln(1-\alpha))^{2/3}$ $(1-\alpha) \cdot (-\ln(1-\alpha))^{1/4}$	Утворення і ріст зародків. Ядра ростуть рівновірогідно у всьому обсязі твердого тіла, не перекриваючись і не поглинаючи потенційні центри утворення, зі швидкістю, пропорційною частці речовини, що не прореагувала, у ступеню s. Вибір значення s визначає конкретне рівняння $f(\alpha)$, A ₂ - рівняння Аврамі, A ₄ - рівняння Єрофеева)
СЦ СС	$(1-\alpha)^{1/2}$ $(1-\alpha)^{2/3}$	Реакція проходить на міжфазній границі, що рухається усередину частки, яка має форму циліндра (рівняння СЦ - модель циліндра, що стискається) чи форму сфери (рівняння СС - модель сфери, що стискається, Рогінського)
ДЦ ДС	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$ $(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$	Реакція проходить в обсязі частки, швидкість реакції визначає дифузія продуктів реакції в обсязі циліндричної форми (рівняння ДЦ-модель Яндера) чи сферичної форми (рівняння ДС - модель анти Яндера)
K1	$(1-\alpha)$	Швидкість реакції пропорційна частці речовини, що не прореагувала

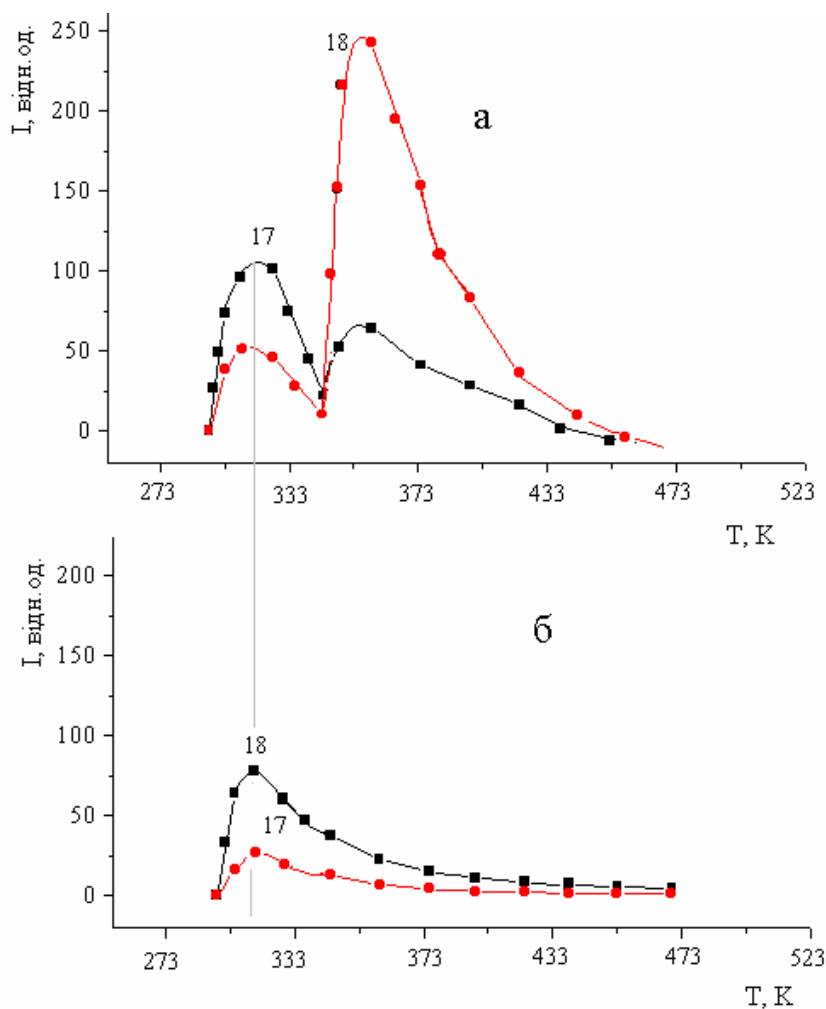


Рис. 1. Термодесорбція води за даними ТПДМС, а – з поверхні V_2O_5 , б – з поверхні VO_2 , цифрами позначені m/z молекулярних іонів.

підхід традиційно використовується при вивченні кінетики топохімічних реакцій виду $A_{\text{тверде тіло}} + C_{\text{газ}} \rightarrow B_{\text{тверде тіло}} + C_{\text{газ}}$ з використанням кінетичних рівнянь модельних процесів [9,10, 12-14]. Враховуються три головні етапи топохімічної реакції (термодесорбція-приватний випадок топохімічної реакції): виникнення зародків (ядер) реакції із формуванням міжфазної границі між вихідною твердою матрицею й твердою фазою продукту (що у випадку термодесорбції здається нечіткою) при ступенях перетворення $\alpha \sim 0-0.3$, ріст фази продукту в результаті реакції на цих границях при $\alpha \sim 0.1-0.7$ та дифузія летких продуктів реакції крізь накопичення твердих продуктів при $\alpha \sim 0.5-0.99$ [9,10,12-14]. У випадку експерименту ТПДМС загальна площа піку термодесорбції, що вивчається, асоціюється із ступенем перетворення речовини $\alpha=1$. Швидкість процесу пропорційна площі поверхні розділу фаз, яка спочатку росте, а потім зменшується внаслідок накопичення продукту реакції та зміни топографії твердого тіла в зоні реакції [12-14]. Обов'язковою умовою експериментів та розрахунків є лінійна залежність температури від часу (програмований нагрів).

В таблиці 1 представлені використані для кінетичних розрахунків функції, які відповідають фізичним моделям топохімічних процесів.

II. Результати та обговорення

Оглядові спектри ТПДМС свідчать, що серед газоподібних продуктів термодесорбції з поверхні терморезистивних оксидів ванадію в згаданому інтервалі температур головне місце посідають процеси термодесорбції води.

З рис.1 спостерігається, що найбільше інтенсивне виділення води ($m/z=17$ та 18 , інтенсивності іонних токів нормовані за наважкою зразків) з поверхні VO_2 , в порівнянні з V_2O_3 , протікає в інтервалі температур $300 - 340$ К. Можна відмітити несиметричність піку термодесорбції води з поверхні двооксиду ванадію, а також несиметричність другого піку термодесорбції з поверхні сесквіоксиду ванадію. Для процесів термодесорбції з поверхні сесквіоксиду да двооксиду ванадію спостерігається один спільний пік з максимумом при $310-318$ К. Це перший пік для сесквіоксиду та єдиний явно виражений - для двооксиду ванадію. Розраховані традиційним для ТПДМС методом значення енергій активації для процесів термодесорбції води (рис.1) з поверхні VO_2 $E_a = 39,3$ кДж/моль та V_2O_3 $E_a = 42,8, 58,2$ та $68,4$ кДж/моль показують, що це найвірогідніше - процеси термодесорбції, а не розриву хімічних зв'язків.

Поверхня V_2O_3 – оксиду чорного кольору – в умовах навколишнього середовища вкрита напівокисленим шаром зеленуватого кольору, який при вакуумуванні та прогріванні щезає. Порошок двооксиду ванадію чорно-синього кольору видимих ознак напівокисленого шару не виявляє. Спільний для двох оксидів пік термодесорбції води може належати шару молекул води, які мають однаковий зв'язок з

поверхнею. На це вказують і близькі значення формальних енергій активації (вирахування яких цікаве задля пошуку кореляцій в порівняннях однотипностей).

В таблиці 2 представлені результати кінетичного аналізу процесу термодесорбції води з поверхні V_2O_3 та VO_2 за даними термодесорбційної мас-спектрометрії за методом порівняння моделей топохімічних реакцій при умові мінімізації середньоквадратичних відхилень теоретичних функцій від експериментальних даних, одержані аналогічно описаним в [9,10]. Основна увага тут приділялася не стільки значенням енергій активації E_a та частотних факторів A , скільки вірогіднісним параметрам “роботи” рівнянь (ΔY) та відповідності їх фізичного смислу експериментальним даним. При виборі найвірогіднішого процесу з двох, які мають близькі ΔY , обирався процес із меншими значеннями E_a .

Пропущені в таблиці графі означають непридатність рівняння для розрахунків (наприклад, нетрадиційний нахил експериментальної ареніусової залежності).

Аналіз одержаних даних показує, що процес термодесорбції води з поверхні V_2O_3 в інтервалі температур $293-348$ К ($\alpha=0-0.3$) протікає переважно за моделями реакції першого порядку та “острівкового” зародкоутворення. При температурах $348-383$ К та $378-423$ К ($\alpha=0.3-0.85$) кінетика процесу термодесорбції води з поверхні сесквіоксиду ванадію із більшою вірогідністю може бути описана рівняннями залежності зміни ступеню перетворення від часу-температури, відповідним моделям топохімічної реакції, де зона реакції - поверхня сфери та циліндру (відповідно), що стискаються. Процес термодесорбції води в інтервалі температур $388-423$ К ($\alpha=0.85-0.99$) може бути описаний рівнянням моделі двумірної дифузії газоподібних продуктів реакції в об'ємі циліндричної форми (модель Яндера).

Кінетика процесу термодесорбції води з поверхні VO_2 до 318 К ($\alpha \approx 0-0.225$) може бути описана рівняннями, які відповідають моделям Єрофєєва або реакції першого порядку (моделі реакцій на поверхні, що характерні для зародкоутворення і розвитку топохімічної реакції [9,12-14]). Після максимуму термодесорбції води з поверхні VO_2 при $310-318$ К ($\alpha \approx 0.3$) ця реакція протікає переважно за моделлю анти-Яндера (двумірна дифузія в об'ємі сферичної форми). Тобто, після початкового етапу зародкоутворення, минаючи другий етап розвитку реакції на поверхні, процес термодесорбції найбільше вірогідно протікає за механізмами третього етапу заглиблення та дифузії продуктів реакції у приповерхневому адсорбційному шарі при ступенях перетворення $\alpha=0.3-0.88$. Такі явища спостерігаються при вивченні топохімічних реакцій, які супроводжуються різкою зміною локальної структури твердої матриці в зоні реакції [12-14].

Таким чином, згідно одержаним кінетичним

Таблиця 2

Кінетичні параметри процесу термодесорбції води з поверхні дисперсних оксидів ванадію V_2O_3 і VO_2

Оксид рівняння	[T], К	Інтервал ступеню перетворення / α /	E_a , кДж/моль	$\ln K_0$	ΔY
V_2O_3					
A1	290-313	0-0.11	38.6 ± 3	6.2	0.014
A2	290-313	0-0.11	11.5	13.1	0.01
A3	290-333	0-0.15	55.4 ± 2.5		0.002
A4	-				
K1	340-380	0.26-0.72	77.8 ± 4.8	15.5	0.003
CC	290-333	0-0.15	85.4 ± 1.9	16.3	0.01
CC	348-383	0.3-0.79	44.2 ± 6.4	17.5	0.002
CC	378-423	0.7-0.99	58.2 ± 2.1	27.5	0.001
CC	388-423	0.85-0.99	114.2 ± 3.2	20	0.01
CC	388-423	0.85-0.99	85.4 ± 3.1	21.3	0.01
VO_2					
A1	-				
A2	-				
A3	-				
A4	293-308	0.05-0.225	22.0 ± 1.3	2.8	0.001
K1	293-318	0.05-0.5	44.5 ± 6.5	20.2	0.01
CC	303-423	0.142-0.6	48.2 ± 2.1	19.2	0.02
CC					
CC	318-373	0.3-0.88	25.1 ± 1.1	19.7	0.003
CC	348-378	0.33-0.73	95.4 ± 0.01	18.7	0.0001

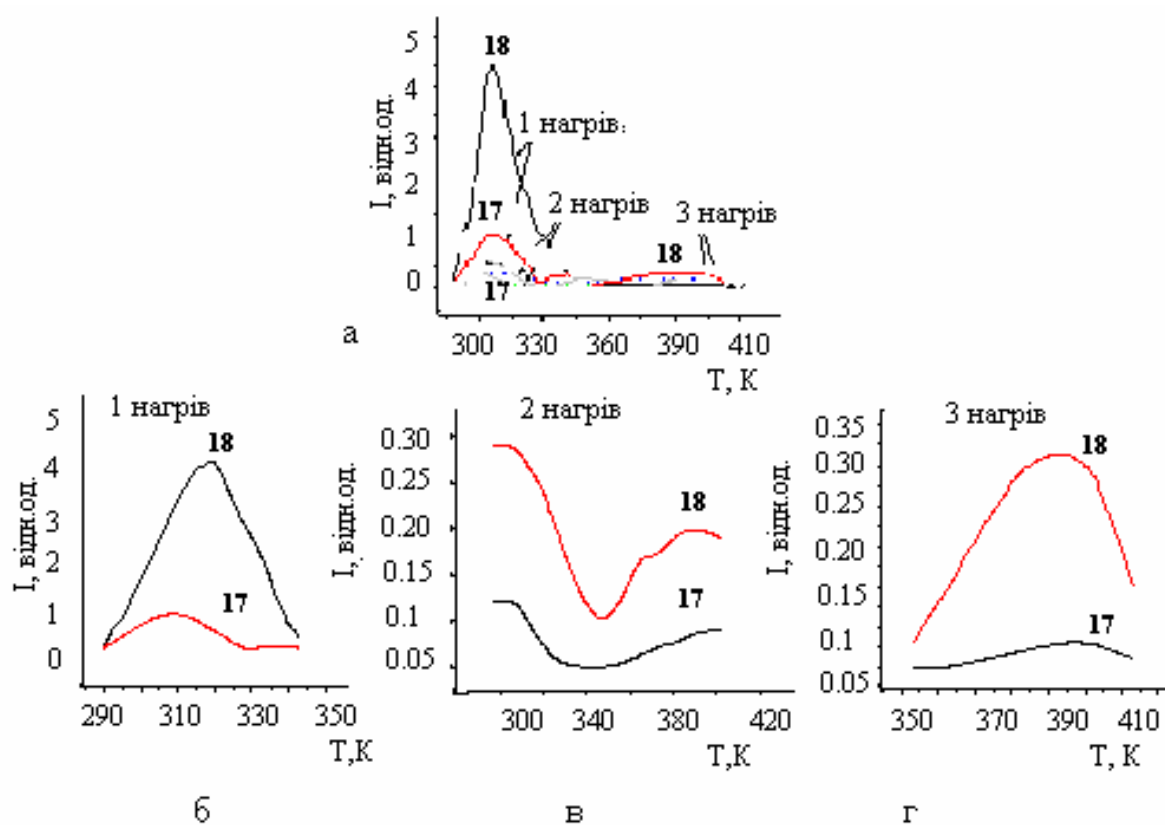
Примітка. Величини К у $хв^{-1}$.

Рис. 2. Десорбція води при трьох послідовних нагрівах у вакуумі поверхні дисперсного двооксиду ванадію.

даним, механізм термодесорбції води з поверхні VO_2 , на відміну від V_2O_3 має нетрадиційний опис кінетики, який може бути обумовлений “стисканням” рельєфу поверхні за 22-30 К до температури фазового переходу.

Відомо, що для переходу анатаз-рутил у двооксид титану (за даними ІЧ-спектроскопії) характерне підвищення концентрації води на одиницю поверхні пов'язують із виникненням більш щільної структури – рутила [15]. Перебудова кристалічної ґратки двооксиду ванадію при ФПМН з моноклінної структури в тетрагональну теж супроводжується скороченням міжатомних відстаней в рутильних блоках [4].

На рис. 2 представлені температурні залежності токів молекулярних іонів з $m/z=17$ та 18 а.е.м., одержані в умовах досліду, метою якого було дослідження термодесорбції з поверхні VO_2 поблизу температури ФП, для чого вакуумований зразок після досягнення ФП різко охолоджувався 2 рази. Перший раз - після досягнення та видержування 10 хв. при температурі 343 К - до кімнатної температури, а другий раз, після нагріву до 403 К, - до температури 350 К, як показано на рис. 2 б, в і г. Представлені дані показують, що більша частина гідратного покриву поверхні VO_2 в умовах даного експерименту розвалюється до досягнення температури ФП. Крім того, спостерігається зменшення швидкості процесу термодесорбції поблизу температури ФП. Детальне вивчення даних експерименту на рис. 2, а, б, в, г дозволяє помітити, що швидкість реакції десорбції води дещо підвищується після 340 К (рис. 2, г).

Після другого охолодження зразків до температури вище фазового переходу VO_2 (350 К) та подальшого нагрівання спостерігається вивільнення молекул води, вірогідно, із мікропор (рис. 2 г).

Порівняння даних рис.1 та 2 вкупі із результатами кінетичного аналізу процесів термодесорбції дозволяє висловити припущення, що будова поверхні сесквіоксиду ванадію, на відміну від двооксиду, має

більш складну шарувату структуру. Процеси термодесорбції з поверхні сесквіоксиду в інтервалі температур 293-490 К можуть бути обмежені, аналогічно впливу ФП у двооксиді ванадію з $T_c=338-340$ К (65-67°C), впливом ФП перехідної між цими оксидами фази Магнелі V_3O_5 з $T_c=443$ К (160 °C), яка є єдиною з фаз Магнелі з T_c більше 273 К [4]. Перетворення поверхні при ФП малих кількостей V_3O_5 на поверхні сесквіоксиду може впливати на процеси термодесорбції з поверхні аналогічно ФП у VO_2 (прискорювати їх до 443 К). Несиметричність піку термодесорбції двооксиду ванадію вказує на можливе існування мікрокількостей цієї фази на поверхні VO_2 .

Висновки

Таким чином, вимірювання процесів термодесорбції з поверхні сесквіоксиду та двооксиду ванадію разом із кінетичним аналізом методом порівняння моделей топохімічних реакцій показало, що поверхня зазначених оксидів має шар молекул води, які мають однаковий зв'язок з поверхнею. Перебудова поверхні двооксиду ванадію до ФП стимулює десорбцію води до ФП. Триразовий нагрів у вакуумі дозволив спостережити припинення процесів десорбції при ФП на поверхні VO_2 , обумовлене теплопоглинанням ($\Delta H^0=3,1$ кДж/моль). Припущення про наявність на поверхні V_2O_3 фази Магнелі V_3O_5 ($T_c=443$ К) може пояснити особливості термодесорбції води в інтервалі температур 293-450 К, якщо дія перебудови поверхні перед ФП цієї фази на процеси термодесорбції має аналогічні спостереженням на VO_2 наслідки (прискорення процесу до 443 К).

Каурковська В.М. – провідний інженер ІХП НАНУ, аспірант 2000-2003 р.р.

- [1] M.F. Becker, A.B. Buckman, R.M. Walser, T. Lepine, P. George, A. Brun . Femtosecond laser Exsitation Dynamics of the Semiconductor – Metal Phase-transition in VO_2 . *J. of Appl. Physics*, **79**(5), pp. 2404-2408 (1996).
- [2] Cavalerri and all. // *Phys.Rev.Lett.*, **87**, 237401 (2001) (резюме- Усп.физ.наук, 2002, №1,с.105).
- [3] В.В. Шаповалов. Получение и исследование пленок двуокиси ванадия и создание приборов с датчиками на их основе. Автореф.канд.дисс. Л., ЛЭТИ, (1977).
- [4] А.А.Бугаев, Б.П.Захарченя, Ф.А.Чудновский. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. - Л.:Наука, 183 с. (1979).
- [5] А.В. Николаев, Ю.Н. Кострубов, Б.В. Андреев Электронная структура металлической фазы и переход металл-изолятор в VO_2 .//*Физика твердого тела*, **34**(10), сс. 3011-3018 (1992).
- [6] M.A.M Ameer ., A.A. Ghoneam Electrochemical Oxidation of Vanadium as studied by Electron – Spin – Resonance Spectroscopy. // *J. of Electrochemical Society*, **142**(12), pp 4082 – 4084 (1995).
- [7] Charles Kittel. Elementary solid state physics: a short course. N.Y.-London. (1962).
- [8] О.О. Чуйко, В.А. Назаренко, В.А. Покровский Десорбційна мас-спектрометрія та її застосування у хімії поверхні // *Вісн.АН УРСР*, №10. сс. 31-41 (1989).
- [9] В.А. Логвиненко *Термический анализ координационных соединений и клатратов.*- Новосибирск: Наука, 43 с. (1982).

- [10] И.Р. Ентинзон, В.Н. Дорошенко, Вер. Н. Дорошенко, В.А. Денисенко, А.А. Чуйко Кинетический анализ термического разложения облученных формиатов металлов. *Химия высоких энергий*, **26**(5), сс. 437-442 (1992).
- [11] В.Н.Дорошенко, В.Н.Каурковская, Е.П.Якубенко, Д.И.Побокин, И.Р.Ентинзон, В.М.Огенко. Исследование радиационных превращений формиата железа (II) // *Химия высоких энергий*, **36**(6), сс. 185-190 (2002).
- [12] Е.А. Продан. *Неорганическая топохимия*. Минск, (1986).
- [13] А.Л. Розовский *Кинетика топохимических реакций*. М.: Химия, 220 с. (1974).
- [14] Н.З. Ляхов *Кинетика и механизм топохимических реакций разложения кристаллов*. У кн.: Фізична хімія. Сучасні проблеми. Щорічник // Під ред. академіка Колотиркіна Я.І. М.: Химия, 221 с. (1988).
- [15] В.Ф. Киселев, С.Ф. Тимашев. Наноструктуры – гетерогенность и флуктуации // *Журн.физ.химии*, **69**(11), сс. 1027-1941 (1995).
- [16] В.Ф. Киселёв. *Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках*. М., 400 с. (1970).

V.M. Kaurkovska

Kinetic analysis of H₂O-thermodesorption in vacuo from V₂O₃ and VO₂ surfaces

Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine, Generala Naumova st.17, Kiev 03164 Ukraine
E-mail: user@surfchem.freenet.kiev.ua, kaurkovskaya@yandex.ru

The kinetics of H₂O thermodesorption from surfaces V₂O₃ and VO₂ oxides has been investigated by thermoprogrammed desorption mass spectrometry (TPDMS) at 293-490 K. It was shown that kinetic equation describing H₂O-thermodesorption from V₂O₃ and VO₂ surfaces is identical to that describing VO₂ phase transition (PT). Local structure deformations at occurring at T < T_c by 22-30 K, where T_c is temperature of PT, led to significant change of thermodesorption mechanism. Namely, the restructuring of H₂O desorption. Additionally, existence of little quantities of phase V₃O₅ on V₂O₃ surface was supposed. The restructuring of phase V₃O₅ surface before its PT in mass caused by some change of H₂O – desorption at [T] < T_c (443 K).