

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:user@surfchem.freenet.kiev.ua), <mailto:kaurkovskaya@yandex.ru>*

Методом термопрограмованої десорбції та мас-спектрометрії вивчено кінетику термодесорбції води з поверхні оксидів ванадію  $\text{VO}_2$  та  $\text{V}_2\text{O}_3$  в інтервалі температур 293-490 К. Показано, що кінетика термодесорбції води з поверхні  $\text{VO}_2$  та  $\text{V}_2\text{O}_3$  має спільні риси до фазового переходу у  $\text{VO}_2$ . 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  $\text{VO}_2$ , пов'язана з ФП, стимулює процеси десорбції молекул води з поверхні до ТФП. Висловлене припущення щодо наявності на поверхні  $\text{V}_2\text{O}_3$  малих кількостей фази Магнелі  $\text{V}_3\text{O}_5$ , 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 постуила 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  $\text{VO}_2$  [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 сплющення та розрихлення поверхні при термічній обробці та  $\gamma$  – 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 <sub>2</sub> - рівняння Аврамі, A <sub>4</sub> - 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

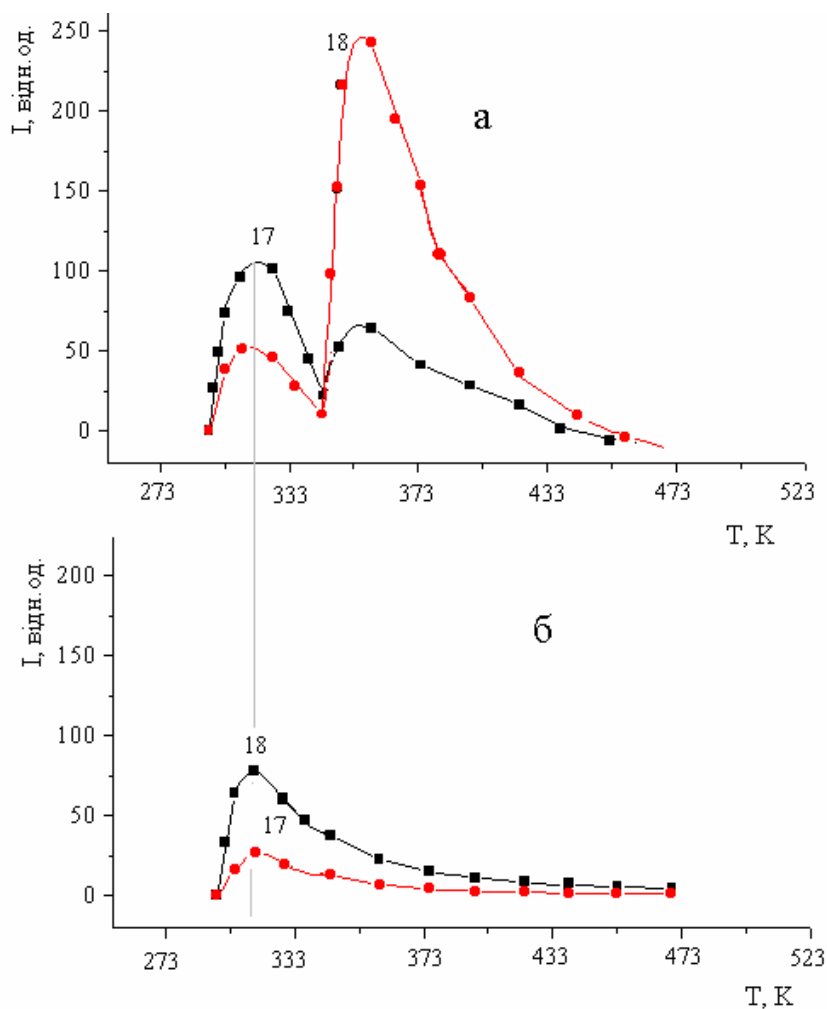


Рис. 1. Термодесорбція води за даними ТПДМС, а – з поверхні  $V_2O_5$ , б – з поверхні  $VO_2$ , цифрами позначені m/z молекулярних іонів.

підхід традиційно використовується при вивченні кінетики топохімічних реакцій виду  $A_{\text{тверде тіло}} = V_{\text{тверде тіло}} + C_{\text{газ}}$  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 легких 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 сечає. 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 ( $\Delta Y$ ) та відповідності їх фізичного смислу експериментальним даним. При виборі найвірогіднішого процесу з двох, які мають близькі  $\Delta Y$ , обирався процес із меншими значеннями  $E_a$ .

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

Примітка. Величини К у  $хв^{-1}$ .

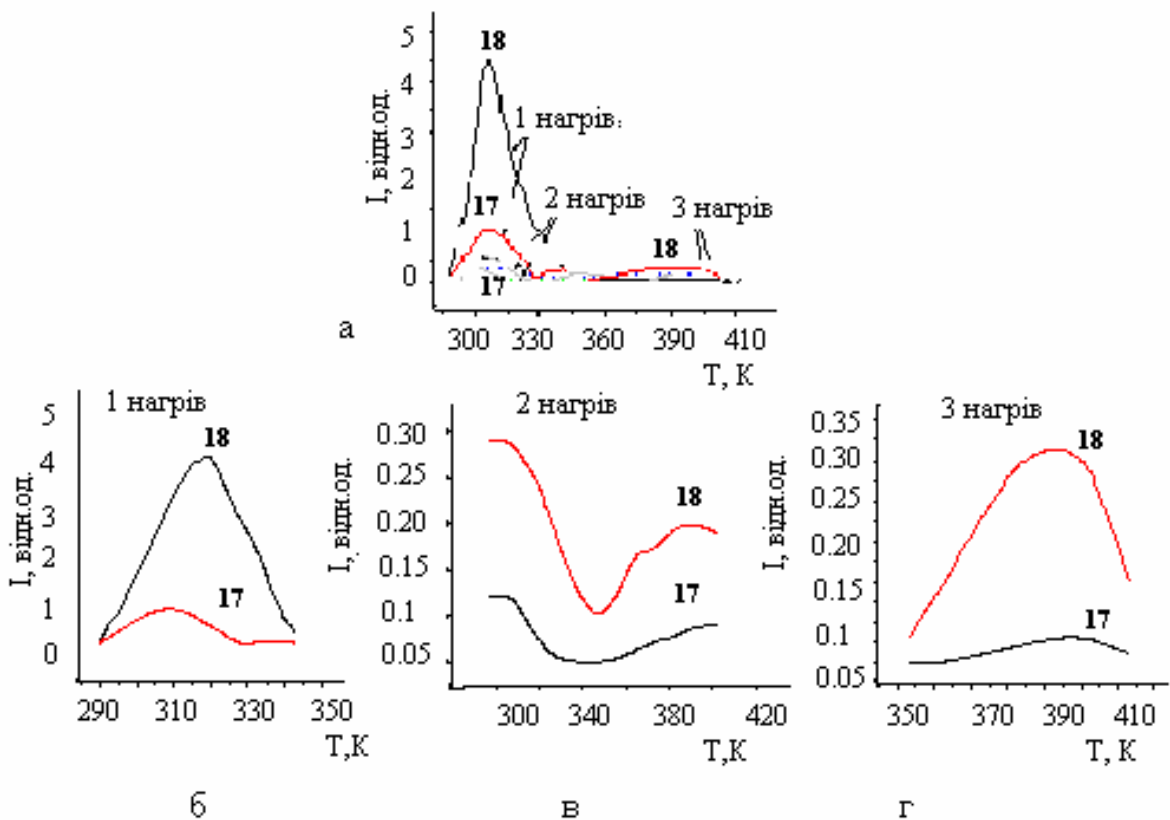


Рис. 2. Десорбція води при трьох послідовних нагрівах у вакуумі поверхні дисперсного двооксиду ванадію.

даним, механізм термодесорбції води з поверхні  $\text{VO}_2$ , на відміну від  $\text{V}_2\text{O}_3$  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 двооксиді 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  $\text{VO}_2$  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  $\text{VO}_2$  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  $\text{VO}_2$  (350 К) та подальшого нагрівання спостерігається вивільнення молекули 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  $\text{V}_3\text{O}_5$  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  $\text{V}_3\text{O}_5$  на поверхні сесквіоксиду може впливати на процеси термодесорбції з поверхні аналогічно ФП у  $\text{VO}_2$  (прискорювати їх до 443 К). Несиметричність піку термодесорбції двооксиду ванадію вказує на можливе існування мікрокількостей цієї фази на поверхні  $\text{VO}_2$ .

## 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  $\text{VO}_2$ , обумовлене теплопоглинанням ( $\Delta H^0=3,1$  кДж/моль). Припущення про наявність на поверхні  $\text{V}_2\text{O}_3$  фази Магнелі  $\text{V}_3\text{O}_5$  ( $T_c=443$  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 спостереженим на  $\text{VO}_2$  наслідки (прискорення процесу до 443 К).

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

- [1] M.F. Becker, A.V. Buckman, R.M. Walser, T. Lepine, P. George, A. Brun . Femtosecond laser Excitation Dynamics of the Semiconductor – Metal Phase-transition in  $\text{VO}_2$ . *J. of Appl. Physics*, **79**(5), pp. 2404-2408 (1996).
- [2] Cavalleri 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  $\text{VO}_2$ .//*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 H<sub>2</sub>O-thermodesorption in vacuo from V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and VO<sub>2</sub> surfaces

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

The kinetics of H<sub>2</sub>O thermodesorption from surfaces V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and VO<sub>2</sub> oxides has been investigated by thermoprogrammed desorption mass spectrometry (TPDMS) at 293-490 K. It was shown that kinetic equation describing H<sub>2</sub>O-thermodesorption from V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and VO<sub>2</sub> surfaces is identical to that describing VO<sub>2</sub> phase transition (PT). Local structure deformations at occurring at T < T<sub>c</sub> by 22-30 K, where T<sub>c</sub> is temperature of PT, led to significant change of thermodesorption mechanism. Namely, the restructuring of H<sub>2</sub>O desorption. Additionally, existence of little quantities of phase V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface was supposed. The restructuring of phase V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> surface before its PT in mass cause by some change of H<sub>2</sub>O – desorption at [T] < T<sub>c</sub> (443 K).