

ПАРООБРАЗОВАНИЕ Ti_3O_5 И V_2O_3 © 2021 г. С. И. Лопатин¹, С. М. Шугуров¹, З. Г. Тюрнина^{1, *}, Н. Г. Тюрнина¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: turnina.ng@isrcras.ru

Поступила в редакцию 06.05.2020 г.
После доработки 15.07.2020 г.
Принята к публикации 06.08.2020 г.

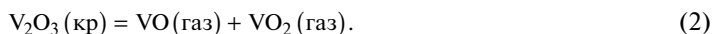
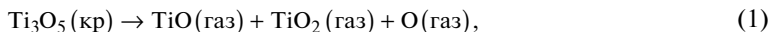
Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучено парообразование Ti_3O_5 и V_2O_3 . Испарение проводили из эффузионных камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Установлено, что вышеперечисленные оксиды переходят в пар конгруэнтно с диссоциацией. Получены уравнения зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара от температуры в виде $\lg p = -A/T + B$.

Ключевые слова: высокотемпературная масс-спектрометрия, парообразование, оксиды титана, ванадия

DOI: 10.31857/S0132665121010078

ВВЕДЕНИЕ

Парообразование оксидов титана и ванадия изучалось неоднократно [1, 2]. Установлено, что в системах $Ti-O$ и $V-O$ конгруэнтно испаряющимися являются соединения Ti_3O_5 [3–8] и V_2O_3 [9–14] соответственно, которые переходят в пар согласно уравнениям (1)–(2).



В [3–14] работы выполнены методом высокотемпературной масс-спектрометрии [15], позволяющей определять качественный и количественный состав пара. Зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над Ti_3O_5 и V_2O_3 от температуры получены в виде уравнений (3).

$$\lg p = -A/T + B. \quad (3)$$

Коэффициенты A и B в уравнении (3) определяют следующим способом. Для получения коэффициента A измеряют зависимость парциального давления от температуры в достаточно широком интервале температур. Согласно основному уравнению высокотемпературной масс-спектрометрии (4) [15] зависимость парциального давления можно заменить на зависимость произведения интенсивности ионного тока на температуру.

Для получения коэффициента B необходимо измерить парциальные давления соответствующих молекулярных форм пара при различных температурах. Измерение парциальных давлений в высокотемпературной масс-спектрометрии производится двумя

способами: методом полного изотермического испарения и методом сравнения ионных токов по уравнениям (5) и (6) соответственно.

$$p_i = b \frac{\sum I_{ij} T}{\sigma_{ij}}, \quad (4)$$

$$p_i = \frac{q_i}{s\tau L} \left(\frac{2\pi RT}{M_i} \right)^{0.5}, \quad (5)$$

$$p_i = p_s \frac{I_i T_i \sigma_s \gamma_s a_s}{I_s T_s \sigma_i \gamma_i a_i}. \quad (6)$$

Здесь p_i – парциальное давление i -го компонента в газовой фазе; I_{ij} – величина ионного тока, возникающего при ионизации компонента газовой фазы i с образованием иона j ; T – абсолютная температура; b – константа чувствительности прибора; σ_i – сечение ионизации молекулы i ; q_i – масса испарившегося вещества с поверхности площадью s за время τ (в случае использования эффузионной камеры Кнудсена – через эффузионное отверстие площадью s с коэффициентом Клаузинга L); M_i – молекулярная масса компонента i в паре; R – газовая постоянная; γ – коэффициент конверсии вторично-электронного умножителя, пропорциональный $1/\sqrt{M}$; a – коэффициент, учитывающий изотопный состав. Индексы i и s относятся к изучаемому соединению и стандарту соответственно.

При определении парциального давления методом полного изотермического испарения необходимо знать массу вещества, перешедшего в пар в виде молекул i -го сорта. Этот метод используют в случае мономолекулярного состава пара, когда величину q измеряют по потере веса. В том случае, когда в паре присутствуют несколько сортов молекул, как правило, используют метод сравнения ионных токов. В качестве стандартов давления используются кадмий, серебро или золото, рекомендованные ИЮПАК [16, 17]. Следует особо отметить тот факт, что в уравнение (6) входит отношение величин сечений ионизации σ_s/σ_i . Величины сечений ионизации атомов представлены в [18]. Для многоатомных молекул значения сечений ионизации, как правило, вычисляют по методу аддитивности [15]. При этом с ростом числа атомов в молекуле величина сечения ионизации увеличивается. В том случае, когда число атомов в молекуле равно пяти и более, вводится поправочный коэффициент 0.7 [19].

Определение абсолютного значения сечения ионизации для сложных молекул – особая и достаточно сложная задача. В работе [20] убедительно показано, что сечения ионизации в ряду $M-MO-MO_2$ не увеличиваются, а уменьшаются. Как правило, отношение $\sigma(MO)/\sigma(M) = 0.65 \pm 0.10$, а $\sigma(MO_2)/\sigma(MO) = 0.50 \pm 0.25$. Работоспособность рекомендаций, изложенных в [20], убедительно показана в работах [8, 21].

Цель работы – экспериментальное получение уравнений зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над Ti_3O_5 и V_2O_3 от температуры с учетом рекомендаций [8, 20, 21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена методом высокотемпературной масс-спектрометрии [15], представляющей собой сочетание эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом паровой фазы, на масс-спектрометре МС-1301 при ионизирующем напряжении 25 В. Образцы испаряли из эффузионных камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Нагревание камеры с образцом производили электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К в интервале температур 1500–2500 К. Для определения молекулярных предшественников ионов масс-спектра измеряли их энергии появления методом исчезающего ион-

ного тока. В качестве стандарта энергий использовали золото с энергией ионизации 9.226 эВ [22]. Использованное оборудование и методики измерений подробно описаны в работах [23–25].

Парообразование Ti_3O_5 . В масс-спектре пара над Ti_3O_5 в температурном интервале 2300–2500 К были зарегистрированы ионы Ti^+ , TiO^+ и TiO_2^+ в соотношении 3 : 100 : 32. Измеренные величины энергий появления ионов масс-спектра пара составили (± 0.3 эВ): 15.0 (Ti^+), 7.0 (TiO^+) и 10.3 (TiO_2^+). Энергия появления TiO_2^+ в пределах погрешности измерений совпала с величиной энергии ионизации молекул TiO_2 [22], что свидетельствует о том, что этот ион является продуктом прямой ионизации TiO_2 . Энергия появления иона Ti^+ гораздо выше энергии ионизации атомарного титана (6.92 эВ [22]). Этот ион является продуктом диссоциативной ионизации оксидов титана. На кривой эффективности ионизации TiO^+ в районе 14.5 эВ наблюдался перелом, свидетельствующий о том, что ионы TiO^+ имеют двойное происхождение. Они образуются в результате как прямой ионизации молекул TiO , так и диссоциативной ионизации TiO_2 . Для расшифровки масс-спектра и определения соотношения интенсивностей молекулярных ионов $TiO^+ : TiO_2^+$ величины ионных токов измеряли при ионизирующем напряжении, превышающем энергии ионизации TiO и TiO_2 на 3 эВ. В этом случае процессы диссоциативной ионизации полностью подавлены. Соотношение интенсивностей $TiO^+ : TiO_2^+$, равное 100 : 15, в дальнейшем было использовано при определении парциальных давлений молекулярных форм пара.

Парциальные давления оксидов титана над Ti_3O_5 были определены методом полного изотермического испарения по уравнению (5). Для определения доли навески, испарившейся в виде TiO и TiO_2 , площади, полученные в результате определения зависимости интенсивностей ионных токов TiO^+ и TiO_2^+ от времени испарения при постоянной температуре, были нормированы на отношение величин $\sigma(TiO_2)/\sigma(TiO)$ и $\gamma(TiO_2)/\gamma(TiO)$. Отношение величин $\sigma(TiO_2)/\sigma(TiO)$, согласно рекомендациям [20], составило 0.5. Измерение температурной зависимости интенсивностей ионных токов TiO^+ и TiO_2^+ и абсолютных величин парциальных давлений TiO и TiO_2 позволило получить уравнения (7) и (8) зависимости парциальных давлений оксидов титана над Ti_3O_5 в температурном интервале 2300–2500 К.

$$\lg p(TiO, \text{Па}) = -\frac{25450 \pm 520}{T} + (11.74 \pm 0.15), \quad (7)$$

$$\lg p(TiO_2, \text{Па}) = -\frac{25120 \pm 674}{T} + (10.81 \pm 0.22). \quad (8)$$

Парообразование V_2O_3 . В масс-спектре пара над V_2O_3 в температурном интервале 1845–2069 К были зафиксированы пики ионов VO^+ и VO_2^+ в соотношении 100 : 33. Измеренные величины энергий появления ионов составили (± 0.3 эВ): 6.5 (VO^+) и 10.5 (VO_2^+). Оба иона являются продуктами прямой ионизации молекул VO и VO_2 соответственно, поскольку их энергии появления в пределах погрешности измерений совпадают с величинами энергий ионизации [22]. Парциальные давления оксидов ванадия над V_2O_3 были определены методом полного изотермического испарения по уравнению (5). Для определения доли навески, испарившейся в виде VO и VO_2 , использовали величину отношения величин $\sigma(VO_2)/\sigma(VO)$, равную, согласно рекомендациям [20], 0.33. Измерение температурной зависимости интенсивностей ионных то-

ков VO^+ и VO_2^+ и абсолютных величин парциальных давлений VO и VO_2 позволило получить уравнения (9) и (10) зависимости парциальных давлений оксидов ванадия над V_2O_3 в температурном интервале 1845–2069 К.

$$\lg p(VO, \text{Па}) = -\frac{33842 \pm 1138}{T} + (17.34 \pm 0.98), \quad (9)$$

$$\lg p(VO_2, \text{Па}) = -\frac{35665 \pm 1137}{T} + (18.34 \pm 0.68). \quad (10)$$

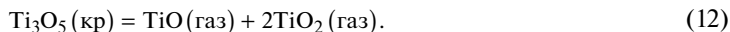
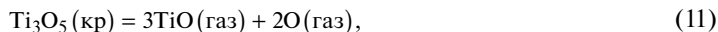
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения достоверных данных, связанных с изучением парообразования оксидных систем, желательно получать экспериментальные данные при нейтральных условиях испарения. Для этого используют эффузионные камеры, изготовленные из платины или иридия. К сожалению, платина имеет температурные ограничения. При температуре выше 1800 К платина размягчается, что приводит к деформации эффузионных камер. Иридиевые камеры можно было бы использовать вплоть до температур порядка 2300 К, но иридий не технологичен и практически не поддается обработке. При исследовании парообразования оксидных систем, переходящих в паре при температурах выше 1800 К, используют эффузионные камеры, изготовленные из молибдена или вольфрама. Молибден или вольфрам обладают слабо восстановительными свойствами и взаимодействуют с оксидами. При этом происходит частичное восстановление изучаемого оксида, а в паровой фазе присутствуют оксиды молибдена или вольфрама.

Степень восстанавливающего действия вольфрама на качественные и количественные характеристики парообразования можно проследить, анализируя результаты проведенных нами экспериментов. Удобнее всего это сделать на примере изучения перехода в пар V_2O_3 . По данным работ [9–14] V_2O_3 переходит в пар конгруэнтно согласно уравнению (2). При этом парциальные давления VO и VO_2 должны быть равны. Расчеты парциальных давлений этих оксидов с помощью уравнений (9) и (10) показали, что в пределах погрешности измерений в температурном интервале 1845–2069 К соотношение $p(VO) : p(VO_2)$ равно единице и несколько увеличивается с ростом температуры. Этот факт свидетельствует о том, что, во-первых, парообразование V_2O_3 действительно протекает согласно реакции (2). Во-вторых, восстанавливающее действие вольфрамовой камеры минимально. Суммарная интенсивность ионных токов WO_3^+ и WO_2^+ не превышает 1–3% от интенсивностей VO^+ или VO_2^+ . При высоких температурах, порядка 2000 К и выше, газообразные оксиды вольфрама WO_3 и WO_2 , образующиеся при взаимодействии оксидов с материалом камеры, становятся термически неустойчивыми. При более низких температурах порядка 1700–1800 К восстанавливающее действие вольфрама значительно влияет на получаемые результаты. При испарении SiO_2 из вольфрамовой камеры парциальное давление SiO увеличивается по сравнению с испарением в нейтральных условиях [26, 27]. Парциальные давления WO_3 и WO_2 при этом сравнимы с парциальным давлением SiO . Нами подтверждена величина соотношения сечений ионизации $\sigma(VO_2)/\sigma(VO)$, равная 0.33. В работе [14] величины сечений ионизации VO и VO_2 вычисляли по методу аддитивности. При этом отношение парциальных давлений $p(VO) : p(VO_2)$ было равно 3.3, что не соответствует уравнению (2).

В работах [4] и [7] одни и те же авторы, утверждая, что Ti_3O_5 испаряется конгруэнтно, приводят разные уравнения реакций. В частности, в работе [4] предполагается, что

процесс испарения протекает согласно уравнению (11), а в работе [7] – согласно уравнению (12).



По нашим данным, процесс испарения Ti_3O_5 конгруэнтен, и суммарно описывается уравнением (1). Соотношение парциальных давлений TiO и TiO_2 в температурном интервале 2300–2400 К находится в интервале 1.52–1.57.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучено парообразование Ti_3O_5 и V_2O_3 . Испарение образцов проводилось из эффузионных камер Кнудсена. В достаточно широком интервале температур эти оксиды переходят в пар конгруэнтно с диссоциацией. Методом полного изотермического испарения определены парциальные давления молекулярных форм пара над изученными оксидами. При этом соотношение сечений ионизации оксидов было взято из надежных литературных источников, в которых эти величины были определены экспериментально. Получены уравнения зависимости парциальных давлений от температуры. Показано, что при определении парциальных давлений молекулярных форм пара вычисление сечений ионизации оксидов не подчиняется правилу аддитивности. При исследовании процессов парообразования оксидных систем, характеризующихся сложным составом пара, следует придерживаться рекомендаций, изложенных в работе [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
2. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.
3. Gilles P.W., Carlson K.D., Fransen H.F., Wahlbeck P.G. High-temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. 1. Vaporization characteristics of the crystalline phases // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 7. P. 2461–2465.
4. Wahlbeck P.G., Gilles P.W. Dissociation energy of TiO (g) and the high-temperature vaporization of the titanium oxides. 2. Trititanium pentoxide // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 7. P. 2465–2473.
5. Gilles P.W., Fransen H.F., Duane Stone G., Wahlbeck P.G. High-temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. 3. Vaporization characteristics of the liquid phase // J. Chem. Phys. 1967. V. 48. № 5. P. 1938–1941.
6. Gilles P.W., Hampson P.J., Wahlbeck P.G. High-temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. 5 // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 2. P. 989–992.
7. Hampson P.J., Gilles P.W. High-temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. 7. Mass spectrometry and dissociation energies of TiO (g) and TiO_2 (g) // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 8. P. 3708–3711.
8. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Emelyanova K.A. High-temperature mass spectrometric determinations of relative ionization cross-sections of TiO , TiO_2 , VO , VO_2 , YO , HfO and GeO molecules // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2013. V. 27. Is. 21. P. 2338–2342.
9. Щукарев С.А., Семенов Г.А., Францева К.Е. Масс-спектрометрическое изучение сублимации некоторых оксидов ванадия и ниобия // Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4. № 11. С. 2638–2640.
10. Францева К.Е., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование сублимации некоторых оксидов ванадия // Теплофизика высоких температур. 1969. Т. 7. № 1. С. 55–59.
11. Farber M., Uy O.M., Srivastava R.D. Effusion mass spectrometric determination of the heats of formation of the gaseous molecules V_4O_{10} , V_4O_8 , VO_2 and VO // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 11. P. 5312–5315.
12. Banchorndhevakul W., Matsui T., Naito K. Vaporization study on V_2O_3 and two-phase mixture of V_2O_3 and VO by mass spectrometric method // Thermochim. Acta. 1985. V. 88. № 1. P. 301–306.
13. Gunina A.O., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Gaseous vanadium molybdate and tungstates: thermodynamic properties and structures // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 4918–4924.
14. Wang H., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuituzova M.E., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study on the vaporization processes of V_2O_3 and vanadium-containing slags // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2010. V. 24. Is. 16. P. 2420–2430.

15. *Sidorov L.N., Lopatin S.I.* High Temperature Chemistry Applications of Mass Spectrometry, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering // Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition). 2017. P. 95–102.
16. *Paule R.C., Mandel J.* Analysis interlaboratory measurements on the vapour pressure of cadmium and silver // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 397–431.
17. *Paule R.C., Mandel J.* Analysis interlaboratory measurements on the vapour pressure of gold // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 371–394.
18. *Mann J.B.* Ionization cross section of the elements calculated from mean-square radii of atomic orbitals // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 5. P. 1646–1651.
19. *Guido M., Gigli G.* Mass spectrometric study of the gaseous praseodymium cyanide molecule // High Temp. Sci. 1975. V. 7. № 2. P. 122–125.
20. *Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D.* High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. № 4. P. 683–737.
21. *Lopatin S.I., Shugurov S.M., Panin A.I., Vasil'eva E.A.* Evaluation of relative electron ionization cross-sections for some oxides and oxyacid salts // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. V. 31. Is. 19. P. 1559–1564.
22. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R. D., Mallard W.G.* Gas-phase ion and neutral thermochemistry // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. Suppl. 1. P. 1–861.
23. *Sevastyanov V. G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T.* Synthesis, Vaporization and Thermodynamic Properties of Superfine $Nd_2Hf_2O_7$ and $Gd_2Hf_2O_7$ // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. № 26. P. 4636–4644.
24. *Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B., Shugurov S.M.* Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the Yb_2O_3 – ZrO_2 system at high temperatures // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2014. V. 28. Is. 1. P. 109–114.
25. *Lopatin S.I., Shugurov S.M.* Thermodynamic properties of Lu_2O_3 – ZrO_2 solid solutions by Knudsen effusion mass spectrometry at high temperature // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 56. № 5. P. 85–88.
26. *Столярова В.Л., Лопатин С.И., Бондарь В.В.* Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы MgO – SiO_2 // Докл. Академии Наук. 2004. Т. 399. № 1. С. 82–84.
27. *Бондарь В.В., Лопатин С.И., Столярова В.Л.* Термодинамические свойства системы Al_2O_3 – SiO_2 при высоких температурах // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 4. С. 434–441.