

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 6 — 1968

УДК 541.128

А. В. БОНДАРЕНКО

МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ TiO_2

Методом масс-анализа исследован состав и температурная зависимость относительного содержания компонентов газовой выделения двуокиси титана при нагревании ее в интервале $100\text{--}1000^\circ\text{C}$. Помимо H_2O и некоторых посторонних веществ, обнаружено также выделение H_2 , источником которого могут быть молекулы H_2O , связанные с поверхностными атомами Ti донорно-акцепторными связями. Предварительная термообработка TiO_2 в кислороде приводит к исчезновению H_2 из состава десорбирующихся газопродуктов.

Масс-анализ газопродуктов, выделяющихся при нагревании веществ типа адсорбентов или катализаторов, может дать ценную информацию о химическом состоянии их поверхности [1, 2]. В настоящей работе объектом такого исследования была двуокись титана TiO_2 . Последняя широко используется в каталитических [3] и хемосорбционных исследованиях [4, 5, 6], а также является основой для создания высокоомных выпрямителей. Сведения о химическом состоянии поверхности TiO_2 крайне скудны. Известно только, что при обычных условиях на ней имеется значительное количество гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды [7]. Поскольку химия поверхности определяет ее хемосорбционную активность и оказывает сильное влияние на электрофизические свойства окисла (например, электропроводность и работу выхода), исследование природы поверхностных химических соединений в случае TiO_2 представляется весьма необходимым.

Методика эксперимента

Методика масс-анализа продуктов термообработки объектов, подобных TiO_2 , подробно описана в [8]. Измерения проводились на масс-спектрометре МС-4 в интервале температур $100\text{--}1000^\circ\text{C}$. Накопление газопродуктов, выделяющихся из навески TiO_2 (~ 2 г), происходило в нагревательной вакуумной установке в кварцевой трубке вне масс-спектрометра. Сначала проводился предварительный нагрев образца с откачкой при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ в течение 1—2 час. Измерения велись при двух основных режимах термообработки: 1) в режиме постепенного, сравнительно быстрого подъема температуры с остановками через каждые 100° . При достижении очередной температурной точки откачка на определенное время (20—30 мин) прекращалась, после чего

рабочий объем соединялся с масс-спектрометром и определялось относительное содержание компонентов газовой фазы (ионных токов) в интервале $2\div 60$ массовых единиц. При переходе от одной температуры к другой рабочий объем каждый раз откачивался; 2) в режиме более длительного, «ступенчатого» нагревания исследуемых образцов. При 100 и 200° откачка продолжалась по 2 час, при 300 , 400 и 500° по 1 час, а далее по $0,5$ час. После каждого интервала прогрева производился масс-анализ газопродуктов, как обычно. Отдельно определялся масс-спектр газовой выделения пустой кварцевой трубки, нагретой до 1000° , и фон камеры масс-спектрометра. При окончательной обработке результатов эти фоновые токи вычитались из соответствующих значений ионных токов при основных измерениях. Для облегчения интерпретации результатов часть опытов проводилась с вымораживанием жидким азотом летучих продуктов газовой выделения перед поступлением в масс-спектрометр.

Все описанные результаты измерений получены с чистой двуокисью титана (I—T—C), приготовленной путем сжигания TiCl_4 в водородо-кислородном пламени. Удельная поверхность этого образца была около $15 \text{ м}^2/\text{г}$. Проводились также опыты с TiO_2 , приготовленной гидролизом TiCl_4 в водном растворе аммиака, показавшие осложненную картину масс-спектра.

Применялась также дополнительная обработка образцов TiO_2 . Навески, подвергавшиеся нагреванию до $500\div 700^\circ$ с проведением масс-анализа, затем регидратировались в дистиллированной воде или ее парах в течение $12\text{—}24$ час и использовались для повторных масс-спектральных наблюдений. Другие навески, после нагревания в вакууме при температуре до 500° в течение нескольких часов, прокаливались затем в атмосфере кислорода или аргона при 500° в течение 6 час. После охлаждения и откачки O_2 или Ar проводился масс-анализ газопродуктов этих образцов при нагревании их в обычном или ступенчатом режиме до 900° .

Наконец, проводились масс-спектральные наблюдения с ультрафиолетовым облучением TiO_2 лампами ДРС-50 в кварцевой ампуле, при обычной температуре и давлении около 10^{-2} мм рт. ст. Перед облучением навески TiO_2 предварительно прогревались в вакууме до 200 или до 400° . Эти опыты были предприняты в связи с предположениями о выделении кислорода из TiO_2 при воздействии на нее ультрафиолетовой радиацией. Однако после облучения в течение $10\text{—}20$ мин выделение каких-либо газопродуктов из TiO_2 , в том числе и ожидавшегося O_2 , масс-спектрометрически констатировать не удалось.

Результаты измерений

При нагревании гидратированной двуокиси титана газоотделение было значительным и состояло в основном из H_2O , CO , CO_2 , H_2 (рис. 1) и углеводородных органических соединений (CH_4 и т. п.). Относительное содержание этих компонентов, а также появление некоторых других зависело от предыстории образца. Например, в случае TiO_2 , приготовленной путем гидролиза TiCl_4 в водном растворе аммиака, масс-анализ показал выделение помимо обычных компонентов больших количеств NH_3 в интервале температур $200\div 500^\circ \text{C}$. При нагревании до более высоких температур из образца выделялся также N_2 (и параллельно H_2), по-видимому как результат разложения аммиака, прочно хемсорбированного на поверхности TiO_2 в процессе ее приготовления. Очевидно, такой способ приготовления не обеспечивает удовлетворительной чистоты TiO_2 .

Максимальное выделение органических соединений как результат неизбежных загрязнений образца наблюдалось при $400\div500^\circ$. При повышении температуры до 600° органические соединения практически исчезали из масс-спектра.

Все исходные (гидратированные) образцы TiO_2 выделяли H_2O в весьма значительных количествах с максимумом при $200\div300^\circ$. При

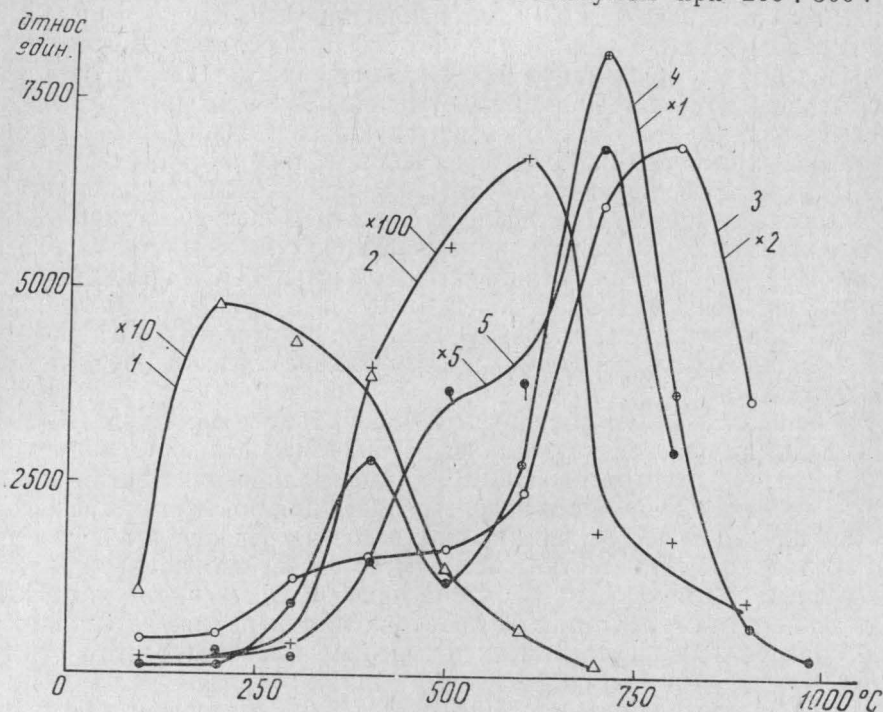


Рис. 1. Состав и температурная зависимость газовой выделенности первично-гидратированного образца TiO_2 (ступенчатый прогрев). 1 — H_2O , 2 — H_2 , 3 — CO , 4 — CO при кратковременном (не ступенчатом) прогреве, 5 — CO_2

повышении температуры до 500° выделение H_2O резко уменьшалось и полностью прекращалось около 700° .

Более сложная картина наблюдалась для компонента газовой выделенности с массой 28 (CO и N_2). Судя по осколочным отношениям для C и N , компонент с $m=28$ для большинства образцов TiO_2 представлял собой CO . Начиная с 200° CO выделялось в значительных количествах, обнаруживая температурную зависимость с двумя максимумами: меньший при $\sim 400^\circ$ и больший при $700\text{--}800^\circ$ (см. рис. 1). При более длительном (ступенчатом) прогреве образца первый максимум исчезал и в этой области температур наблюдался монотонный рост выделения CO . Это возможно свидетельствует о том, что первый максимум выделения CO соответствует более слабой связи этой молекулы с поверхностью TiO_2 , чем второй. В опытах с вымораживанием летучих продуктов газовой выделенности первый максимум не исчезал, что несовместимо с возможной его принадлежностью органическому соединению C_2H_4 .

Также в значительных количествах выделялось CO_2 с резким нарастанием в интервале $300\text{--}500^\circ$ с максимумом при $600\text{--}700^\circ$ и спадом после 800° . Впрочем, некоторые навески TiO_2 показывали дальнейший непрерывный рост выделения CO_2 в области температур $800\text{--}1000^\circ$.

Все исследованные образцы и навески TiO_2 (исходные) показали выделение H_2 в большей или меньшей степени, но всегда в количествах, вполне уверенно регистрируемых масс-спектрометром. Выделение началось с $200\text{--}300^\circ$, достигало максимума при $500\text{--}600^\circ$ и исчезало после 800° . По примерной оценке, количество выделяющегося H_2 (в максимуме) по отношению к H_2O (в максимуме) колебалось от нескольких (3—5) до десятков (10—20) процентов. При вымораживании H_2O из продуктов термодесорбции H_2 не исчезал из масс-спектра.

Вопрос о происхождении H_2 , выделяющегося при нагревании TiO_2 , представляется весьма существенным и не очень простым. Является ли этот водород посторонним для исследуемого объекта веществом как, например, CO , N_2 и органические загрязнения, или он свойствен TiO_2 в такой же мере, как H_2O (т. е. является продуктом разложения поверхностного гидрата с необходимостью существующего в случае подобных адсорбентов). Возможен случай, относящийся к категории посторонних веществ, когда водород находится в объеме исследуемого объекта, т. е. растворен в его кристаллической решетке. Он мог оказаться там в силу технологии приготовления вещества или условий природного его образования. Подобный случай был обнаружен при масс-спектральном исследовании продуктов термодесорбции кристаллических кремнезёмов [2].

В случае TiO_2 , приготовленной сжиганием TiCl_4 в водородо-кислородном пламени, не исключена возможность поглощения H_2 кристаллами TiO_2 в момент их образования. Тогда при нагревании наблюдалось бы выделение H_2 , аналогичное тому, как это было для кристаллических кремнезёмов. Однако в отношении температурной зависимости этого эффекта аналогия отсутствует, что говорит не в пользу такого предположения. При нагревании кристаллических кремнезёмов наблюдается монотонный, непрерывный рост количества выделявшегося H_2 с температурой вплоть до $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. В случае TiO_2 выделение H_2 происходило с максимумом при $500\text{--}600^\circ$ и резким уменьшением при более высоких температурах. Температурная зависимость выделения H_2 не дает также оснований связать его происхождение с каким-либо другим компонентом газопродуктов, например, с органическими загрязнениями. Все это позволяет со значительной степенью вероятности утверждать, что при нагревании водород освобождается в результате каких-то процессов на поверхности, т. е. является присущим ей веществом и отражает определенные свойства этой поверхности.

Дополнительное подтверждение этих выводов получено в опытах с регидратированными образцами TiO_2 . При нагревании до $600\text{--}700^\circ$ был сопоставлен масс-спектр газовыделения первично-гидратированной и той же самой регидратированной навески. После регидратации наблюдалось выделение тех же основных веществ, но в меньших количествах. Выделение H_2 вполне заметно, оно нарастает с температурой примерно до 500° , а затем убывает. Регидратированные образцы прекращают выделение H_2 и H_2O при более низких температурах, чем первично гидратированные.

Известный интерес представляет также вопрос о выделении кислорода при нагревании TiO_2 . Данные химического анализа [7], а также ЭПР показывают, что при нагревании TiO_2 в вакууме происходит восстановление окисла и образование на его поверхности сверхстехиометрических ионов Ti^{3+} вплоть до появления фазы Ti_2O_3 . Однако масс-спектрометрически установить с уверенностью выделение O_2 из исходных образцов TiO_2 ни в одном случае не удалось. При температурах 400° и выше наблюдать одновременное выделение O_2 с H_2 , CO и орга-

ническими соединениями вряд ли возможно из-за реакции окисления этих веществ, если только O_2 не находится в избытке. В нашем случае в избытке всегда находились «горючие» вещества и не исключено, что выделявшийся O_2 мог всецело расходоваться на их окисление.

При исследовании электрофизических характеристик предпринимают длительную тренировку TiO_2 в кислороде при $300-500^\circ C$ с целью стабилизации ее свойств. Предполагается, что при этом происходит «очистка» поверхности. Масс-спектральный анализ газоотделения так обработанных образцов мог бы подтвердить эффект очистки и вскрыть

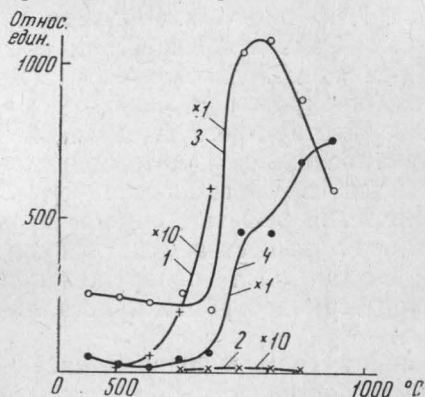


Рис. 2. Влияние термообработки в кислороде на состав газовой смеси, выделяющейся из TiO_2 (ступенчатый прогрев). 1 — H_2 до обработки, 2 — H_2 после обработки, 3 — CO после обработки, 4 — CO_2 после обработки

его сущность. Для этого в ряде наших опытов навески TiO_2 подвергались ступенчатому прогреву до 500° с одновременным масс-анализом газоотделения, а затем выдерживались в кислороде при 500° в течение 6 час. После остывания и откачки O_2 снова проводился анализ газоотделения при нагревании до 900° . При этом в интервале $100-500^\circ$ наблюдалось значительное уменьшение (но не до нуля) выделения H_2O , CO и CO_2 и практически полное исчезновение H_2 и органических соединений. При повышении температуры до $600-900^\circ$ CO и CO_2 выделялись почти в столь же значительных количествах, как и из необработанных образцов. H_2 и другие соединения практически отсутствовали (рис. 2). Возможная термодесорбция O_2 , как правило, не наблюдалась. Лишь однажды при повторном кратковременном нагревании (в обычном, не ступенчатом режиме) обработанный образец показал выделение заметных количеств O_2 при 100° (больше) и 200° (меньше) с исчезновением его при более высоких температурах. Это, возможно, свидетельствует о том, что происходит адсорбция O_2 , но он быстро улетучивается уже при слабом кратковременном прогреве.

Из всех этих наблюдений следует, что предположение об очистке поверхности TiO_2 от посторонних веществ нагреванием в кислороде масс-спектроскопически подтверждается лишь частично. Масс-анализ газовой смеси, выделяющейся из обработанных навесок, показывает наличие почти всех тех же компонентов (за исключением H_2), что и для необработанных. Уменьшение же повторного газоотделения в интервале $100-500^\circ$ могло быть обязанным температурному воздействию при предшествующих прогреваниях в вакууме и кислороде.

Для окончательного выяснения роли O_2 образец TiO_2 обрабатывался аналогично, но с заменой кислорода аргоном, т. е. после ступенчатого прогрева в вакууме до 500° и охлаждения, сосуд с TiO_2 заполнялся аргоном при $p=20$ мм рт. ст. и прогревался в течение 6 час при 500° . Наконец, то же самое было сделано в отсутствие какой-либо газовой среды, т. е. навеска TiO_2 только прогревалась в вакууме при 500° в течение соответствующего времени. Последующий масс-анализ газоотделения этих навесок при ступенчатом нагреве от 100 до 900° показал, что до 500° масс-спектр состоял из незначительного количества CO , CO_2 и H_2 , выше 500° наблюдалось значительное возрастание выделения CO и CO_2 и менее значительное H_2 .

Таким образом, основное различие в результатах обработки TiO_2 кислородом или простым нагреванием (в вакууме или в атмосфере Ar) заключается в исчезновении водорода из числа уходящих с поверхности TiO_2 газопродуктов, а также, по-видимому, в дополнительной адсорбции и взаимодействии с этой поверхностью некоторого количества O_2 .

Обсуждение результатов

С нашей точки зрения, наиболее интересным является наличие водорода в составе газопродуктов термообработки гидратированной TiO_2 . Источником этого водорода могут быть только имеющиеся на поверхности, прочно с ней связанные и не удаляемые при этих температурах молекулы воды или гидроксильные группы. Выделение H_2 за счет диссоциации OH -групп при этих температурах маловероятно, учитывая высокую энергию связи O—H , равную ~ 110 ккал/моль. Источником водорода могут являться молекулы воды, связанные с поверхностными атомами Ti донорно-акцепторными связями. Часть этих молекул может сохраняться на поверхности при нагревании до достаточно высоких температур. Титан является типичным переходным элементом, и комплексные соединения Ti с молекулами воды $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ хорошо известны [9]. Координационная сфера поверхностных атомов всегда бывает ненасыщенной [10]. При образовании донорно-акцепторной связи неподеленная пара электронов кислорода молекулы воды окажется затянутой на внутренние d -орбитали атома Ti . Затягивание неподеленной пары приведет к ослаблению внутримолекулярных связей внутри молекулы-лиганда [9, 11]. Известно, что координационно-связанные молекулы типа RN приобретают протонно-донорные свойства, т. е. проявляют свойства кислоты [12]. ИК-спектры координационно-связанных молекул воды подтверждают сильную деформацию связей O—H в молекуле [13]. При достаточно высоких температурах молекула воды может потерять атом водорода и превратиться в OH -группу, валентно-связанную с атомом Ti . Такие превращения представляют существенный интерес для интерпретации механизма каталитических реакций гидрирования и дегидрирования, протекающих на TiO_2 [3].

Эффект термообработки поверхности TiO_2 в кислороде возможно состоит в том, что кислород вытесняет координационно-связанную H_2O , ликвидировав тем самым источник H_2 . Известно [7], что хемосорбция O_2 , действительно, приводит к выделению небольших количеств H_2O .

Что касается различных посторонних веществ (CO , CO_2 , органические соединения), то для их удаления в интервале $100\text{—}500^\circ$ достаточно одного температурного воздействия. Однако при более высоких температурах нагрева CO и CO_2 продолжают выделяться, так что, по-видимому, невозможно даже при самой тщательной очистке образцов полностью избавиться от этих веществ.

Работа проводилась в сотрудничестве с кафедрой химической физики физического факультета МГУ.

Автор благодарит В. Ф. Киселева за ценное обсуждение результатов, Е. Н. Фигуровскую и К. Г. Красильникова за предоставленные образцы TiO_2 , а также Ф. С. Зимина за проведение части экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондаренко А. В. ДАН СССР, **125**, 573, 1959.
2. Бондаренко А. В., Киселев В. Ф., Красильников К. Г. «Кинетика и катализ», **2**, 590, 1961.

3. Рубинштейн А. М., Куликов С. Г. «Изв. АН СССР», ОХН, № 1, 84, 1950; № 1, 133, 1951.
4. Фигуровская Е. Н., Киселев В. Ф., Волькенштейн Ф. Ф. ДАН СССР, **161**, 1142, 1965.
5. Tichner S. J. Rev. Hautes Temp., **2**, 79, 1963.
6. Лу Тун-Син, Рапопорт В. Л. «Вестн. ЛГУ», № 10, 45, 1966.
7. Ганиченко Л. Г., Киселев В. Ф., Мурина В. В. «Кинетика и катализ», **2**, 877, 1961.
8. Бондаренко А. В. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астроном., № 1, 11, 1960.
9. Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. М., «Мир», 1966.
10. Weyl W. A. Structure and Properties of Solid Surfaces, Chicago, 1953.
11. Киселев В. Ф. ДАН СССР, **176**, 124, 1967.
12. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М., «Мир», 1966.
13. Игнатьева Л. А., Киселев В. Ф., Чукин Г. Д. ДАН СССР, **179**, 573, 1968.

Поступила в редакцию
6.3 1968 г.

Кафедра
молекулярной физики