

А.Ю. Карніна, А.О. Гиренко, О.П. Мисов

## ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ АМОНІЮ ТЕТРАВАНДАТУ(IV)

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

В даній роботі здійснені дослідження кінетики термічного розкладу амонію тетраванадату(IV), що є прекурсором для одержання нанодисперсного діоксиду ванадію, на основі обробки результатів дериватографічного аналізу: визначено порядок реакції, енергію активації та передекспоненційний множник, що дорівнюють  $n=1$ ;  $E=60,0\pm 4,7$  кДж/моль,  $k_0=748,3\pm 3,8$  с<sup>-1</sup>. Для визначення порядку реакції застосовано метод, запропонований Кісінджером, що полягає у знаходженні температури максимуму ефекту, що досліджується, та асиметрії диференційно-гравіметричної кривої, що знаходиться планіметрично. Досліджено стадійність протікання реакції: починається за температури  $(230\pm 5)^\circ\text{C}$ , досягає максимуму при  $(270\pm 10)^\circ\text{C}$  та закінчується при  $(375\pm 5)^\circ\text{C}$ . Встановлено, що швидкість нагрівання зразків у ході аналізу впливає на кінцевий результат, а оптимальним є режим підвищення температури на  $2,5\pm 5^\circ\text{C}$  за хвилину. Складено модельне кінетичне рівняння реакції термолізу амонію тетраванадату(IV), адекватність якого підтверджується рівністю температурних коефіцієнтів  $\gamma_{\text{ан}}=\gamma_{\text{експ}}$ , розрахованих відповідно до правила Вант-Гоффа за модельним рівнянням ( $\gamma_{\text{ан}}$ ) та сумісним аналізом кривих T-DTG у межах температур  $250\pm 320^\circ\text{C}$  ( $\gamma_{\text{експ}}$ ).

**Ключові слова:** амонію тетраванадат(IV), кінетика топохімічних реакцій, дериватографічний аналіз.

**Вступ**

Діоксид ванадію завдяки притаманному йому енантіотропному фазовому переходу напівпровідник метал (ФПНМ) широко використовується для створення приладів функціональної електроніки та оптики. При цьому необхідно, щоб характерний розмір його часток становив до 100 нм.

Серед методів отримання  $\text{VO}_2$  окрему ланку займають такі, що полягають у високотемпературному розкладі амонійних солей поліванадієвих кислот. В результаті термолізу метаванадату амонію  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в атмосфері із суміші амонію з водяною парою [1] одержується  $\text{VO}_2$  з розміром часток не менше десятків мікрометра, причому не досягається достатня чистота кінцевого продукту. Термооброблення амонію гексаванадату  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$  [2,3] забезпечує одержання часток діоксиду ванадію, розмір яких менше 10 мікрометрів. Робота [4] доводить ефективність використання амонію ванадату (IV) складу  $\text{NH}_4\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , одержаного за золь-гель технологією, для синтезу нанорозмірного діоксиду ванадію.

Перспективним є спосіб одержання  $\text{VO}_2$  шляхом термічного розкладу амонію тетравана-

дату (IV) (АТВ) [5], що відповідає формулі  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$  [5]. Термоліз АТВ є топохімічною реакцією та описується рівнянням (1):



Використання золь-гель методу для синтезу АТВ (прекурсору) дає можливість одержувати нанорозмірний монодисперсний діоксид ванадію з притаманним йому ФПНМ. При цьому наукова література не містить даних стосовно фізико-хімічних властивостей АТВ, кінетичних параметрів його термолізу. Для розробки технології синтезу  $\text{VO}_2$  за (1) та розрахунку реактора необхідно знати закономірності, які визначають протікання процесу у часі. Встановлення кінетичного рівняння, що описує перебіг термолізу, дасть можливість розробити методи інтенсифікації процесу у масштабі промислового агрегата та його автоматизації.

**Метою** даної роботи є дослідження дериватографічним методом кінетики термолізу АТВ, що є прекурсором для нанодисперсного діоксиду ванадію.

**Матеріали та їх характеристика**

Дослідні зразки АТВ готували за [6], при-

чому використано хімічні реактиви – пентаоксид ванадію, етандіову кислоту – кваліфікації «ч.д.а.». Термічне оброблення АТВ виконували у потоці аргону при температурі 1200°C протягом 2 годин. Для визначення хімічного складу одержані зразки аналізували на вміст IV- та V-валентного ванадію [7]. Об'єкт дослідження мав наступний хімічний склад, мас. %:  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$  – 98,5,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 1,5.

#### Методика експерименту

Дериватографічні дослідження виконувались на дериватографі Q-1500D системи Paulik.

Нагрівання зразків АТВ виконували у платинових тиглях від 25 до 500°C при швидкості зростання температури 2,5÷5°C на хвилину у атмосфері повітря. Вказана швидкість нагрівання забезпечує тотожність температур у всьому об'ємі дослідного зразка протягом досліду. При швидкості нагрівання зразка менше 2,5°C/хв та вище 5°C/хв спостерігається суттєве відхилення кривої зростання температури  $T$  від прямої лінії, що призводить до значної похибки при виконанні розрахунків кінетичних параметрів. Даний експериментальний факт пояснюється порушенням рівності температур зовнішніх і внутрішніх шарів дослідного зразка, викликаного недостатньою теплопровідністю АТВ.

Для статистичної обробки отриманих результатів з метою визначення та врахування невизначеності у здійснених вимірюваннях було виконано чотири паралельні досліди. Маса зразків становила 520÷530 мг. У якості еталонної речовини використано  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Швидкість термолізу АТВ – незворотного гетерогенного процесу, що супроводжується утворенням  $\text{NH}_3$  та  $\text{H}_2\text{O}$  згідно з (1), що видаляються з зони реакції, описується кінетичним рівнянням (2):

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(T) \cdot \alpha^n, \quad (2)$$

де  $n$  – порядок реакції;  $k(T)$  – константа швидкості;  $\alpha$  – ступінь перетворення АТВ, що розраховується за даними термогравіметрії (3):

$$\alpha = \frac{W}{W_k}, \quad (3)$$

де  $W$  – втрата маси зразка до моменту часу  $\tau$ ;  $W_k$  – загальна втрата маси зразка.

Залежність константи швидкості від температури описується рівнянням Ареніуса (4):

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (4)$$

де  $k_0$  – передекспоненційний множник;  $E$  – енергія активації;  $T$  – абсолютна температура;

$R$  – універсальна газова стала.

Для умов лінійного програмованого нагрівання, коли  $dT/d\tau=q$ , з врахуванням рівнянь (2)–(4) швидкість термолізу АТВ описується рівнянням (5):

$$\frac{dW}{dT} \frac{1}{W_k} = \frac{k_0}{q} e^{-E/RT} \left( \frac{W}{W_k} \right)^n. \quad (5)$$

Для визначення енергії активації процесу термолізу АТВ використано рівняння (6):

$$E = 2,3RT_s \cdot \lg \left( \frac{k_0}{q\alpha F^{n-1}} \cdot \frac{(F-f)^n}{h} \right) = 2,3RT_s \cdot \text{tg}\gamma, \quad (6)$$

де  $T_s$  – температура екстремуму процесу термолізу АТВ, К;  $F$  – площа під кривою DTG, обмежена нульовою лінією  $h$ ;  $f$  – площа під кривою DTG у будь-який момент часу;  $\text{tg}\gamma$  – тангенс кута нахилу графіка залежності  $\lg(h \square (F-f)^{-n}) = f(T^{-1})$  [8,9].

Порядок реакції  $n$  термолізу АТВ визначали за методом, який полягає у знаходженні температури максимуму відповідного ендоефекту та асиметрії кривої DTG, яку знаходили планіметрично, як відношення відрізків  $a$  та  $b$ , утворених проєкціями гілок спадання та зростання кривої DTG на нульову лінію, за рівнянням (7):

$$S = \left( \frac{d^2W}{dT^2} \right)_{\text{с.г.}} / \left( \frac{d^2W}{dT^2} \right)_{\text{з.г.}} = b/a, \quad (7)$$

де  $b$ ,  $a$  – проєкції спадаючої та зростаючої гілок кривої DTG відповідно [10].

Асиметрія кривої DTG пов'язана з порядком реакції залежністю (8):

$$n = 1,26 \cdot S^{0,5}. \quad (8)$$

Передекспоненційний множник для реакції термолізу АТВ визначили за (9) [11]:

$$\frac{k_0}{q} \frac{RT_s^2}{E} e^{-E/RT_s} = 1. \quad (9)$$

#### Результати та їх обговорення

Величини, що використані для розрахунку основних кінетичних параметрів термолізу АТВ, наведено на рис. 1.

Дериватографічний аналіз терморозкладу АТВ дозволяє виділити три послідовні стадії його деструкції. Перша стадія термолізу супроводжується появою чіткого ендотермічного піка на

кривій DTA з максимумом за температури 125<sup>o</sup>C. Йому відповідає виділення адсорбованої АТВ води, вміст якої за даними відповідно до рис. 1 складає близько 10%.

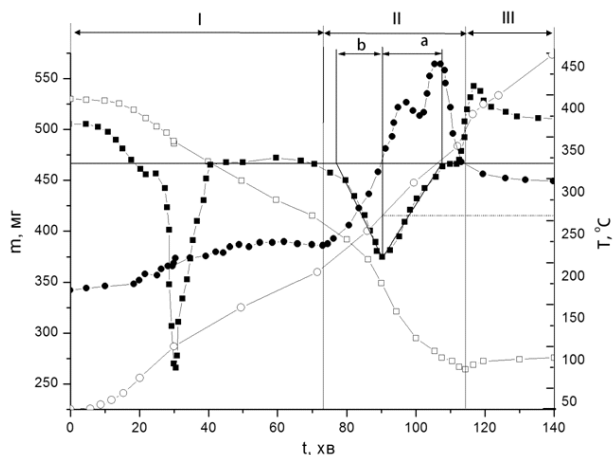


Рис. 1. Дериватограма термолізу АТВ з позначенням величин для розрахунку кінетичних параметрів:  $T^m$  – температура; ● – DTA; J – TG; ■ – DTG

Швидкість процесу на цій стадії визначається швидкістю дифузії води з порошку АТВ, а присутність у зразку значної кількості вологи свідчить про його високу дисперсність.

Друга стадія термолізу супроводжується появою більш широкого та пологого ендоефекту на кривій DTA, наявного у діапазоні температур від 220 до 360<sup>o</sup>C з максимумом за температури 260<sup>o</sup>C, що відповідає власне розкладу АТВ за рівнянням (1) з виділенням аміаку, води та утворенням діоксиду ванадію, який є об'єктом даного дослідження. Третя стадія супроводжується чітким екзотермічним ефектом на кривій DTA, який починається за температури 380<sup>o</sup>C, досягаючи максимуму за температури 420<sup>o</sup>C, що свідчить про окиснення ванадію діоксиду до пентаоксиду киснем повітря. Останнє свідчить про необхідність ліквідації третьої стадії, яка призводить до втрати VO<sub>2</sub> – цільового продукту. Таким чином, при розробці технології необхідно передбачити проведення термолізу у інертній атмосфері.

Умови здійснення експериментів та основні кінетичні параметри досліджуваного процесу, отримані в результаті математичної обробки отриманих експериментальних даних, наведені у таблиці.

З метою уникнення загромождження тексту однотипними рисунками надано результати дериватографічного аналізу лише зразка № 1 з таблиці.

Дериватографічні дослідження показують, що процес власне терморозкладу АТВ починається за температури у діапазоні (230±5)<sup>o</sup>C, досягає максимуму при (270±10)<sup>o</sup>C та закінчується при (375±5)<sup>o</sup>C (другий пік на кривій DTG). З асиметрії кривих DTG за формулами (7), (8) було визначено порядок реакції, що, з врахуванням статистичної обробки, становить  $n=1,077±0,005$  і є таким, що може бути прийнятим за 1.

Значення кінетичних параметрів, отримані в умовах меншої швидкості підвищення температури вважаємо більш точними, так як невизначеність результатів зростає з ростом швидкості нагріву. Таким чином, отримано їх наступні значення з врахуванням оцінювання невизначеності отриманих результатів вимірювання:  $n=1$ ;  $E=60,0±4,7$  кДж/моль;  $k_0=748,3±3,8$  с<sup>-1</sup>.

Для всіх експериментів на підставі визначення значень температур за кривими TG та виконаних розрахунків величин  $h$ ,  $F$  та  $f$  за кривими DTG були побудовані залежності у координатах  $\lg h/(F-f)^n$  від  $1/T$ , які мають практично ідентичний характер для паралельних дослідів в однакових умовах нагрівання. На рис. 2 зображено дану залежність для зразка № 1 з таблиці, лінійний характер якої свідчить про правильність визначення порядку реакції термолізу АТВ.

Відповідно до отриманих даних модельне кінетичне рівняння процесу термолізу АТВ має вигляд (10):

$$\frac{d\alpha}{dt} = 748,3 \cdot e^{-\frac{60000}{RT}} \cdot (1-\alpha) \quad (10)$$

На рис. 3 наведені графіки залежності швидкості термолізу та ступеня перетворення АТВ від часу.

Умови дериватографічного аналізу та основні кінетичні параметри термолізу АТВ

№ досліду	Маса зразка m, мг	Швидкість нагрівання q, °C/хв	Втрата маси зразка Δm, %	Параметри асиметрії кривої DTG, мм		Температура екстремуму на кривій DTG T <sub>s</sub> , °C	Порядок реакції n	Передекспоненційний множник k <sub>0</sub> , с <sup>-1</sup>	Енергія активації E, кДж/моль
				a	b				
1	530	2,5	15,7	23,9	17,4	260	1,074	752	59,7
2	520	2,5	16,0	23,4	17,0	265	1,074	744	60,26
3	530	5	19,6	11,2	8,2	280	1,078	888	59,84
4	530	5	18,3	11,0	8,1	280	1,081	915	59,97

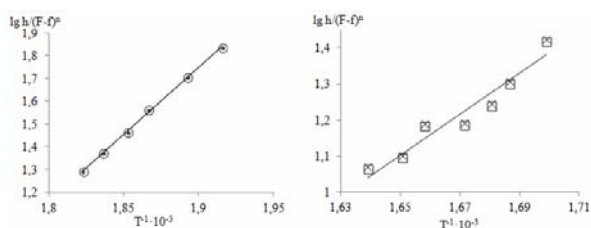


Рис. 2. Залежність  $\lg h/(F-f)^n=f(T^{-1})$  для процесу термолізу АТВ: а –  $q=2,5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ :  $\text{TM}$  – зразок № 1,  $\blacklozenge$  – зразок № 2; б –  $q=5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ :  $\text{J}$  – зразок № 3,  $\times$  – зразок № 4

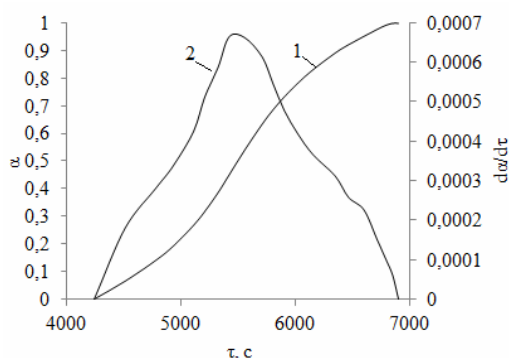


Рис. 3. Залежності: 1 –  $\alpha=f(\tau)$  та 2 –  $d\alpha/dt=f(\tau)$  процесу термолізу АТВ

З метою перевірки адекватності отриманого кінетичного рівняння (10) відповідно до правила Вант-Гоффа, що описується виразом (11), знайдено температурний коефіцієнт за модельним рівнянням ( $\gamma_{\text{ан}}$ ) та сумісним аналізом кривих T-DTG у межах температур  $250\div 320^{\circ}\text{C}$  ( $\gamma_{\text{експ}}$ ):

$$\gamma = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}}, \quad (11)$$

де  $\gamma$  – температурний коефіцієнт;  $T_1, T_2$  – значення температури у перший та другий момент відповідно, К;  $V_1, V_2$  – значення швидкості протікання реакції у перший та другий момент відповідно, моль $\cdot\text{с}^{-1}$ .

Таким чином, отримано  $\gamma_{\text{ан}}=1,22, \gamma_{\text{експ}}=1,26$ , що дає змогу стверджувати про адекватність отриманого кінетичного рівняння.

### Висновки

На основі виконаного дериватографічного аналізу досліджено процес термічного розкладу АТВ, що є перспективним матеріалом для одержання нанорозмірного діоксиду ванадію, та встановлено температурні межі протікання процесу.

Отримані результати узгоджуються з відомими даними аналогічних кінетичних параметрів

амонієвих солей ванадієвих кислот.

Отримані значення кінетичних параметрів доцільно використати при моделюванні технологічної схеми та розрахунку техніко-економічних показників процесу одержання діоксиду ванадію шляхом термічного розкладу АТВ.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 4965150 США, МПК Н 01М 4/48, Н01М 10/36. Preparation of  $\text{VO}_2$  (B) and a non-aqueous secondary cell using  $\text{VO}_2$  (B) catode / Dahn J., Van Buuren T., Vonsacken U. (США); Moli Energy 10 LTD. – № 07/241,853; Заявл. 08.09.1988; Опубл. 23.10.1990. – 8 с.
2. Пат. 2726545 Франція, МПК<sup>6</sup> C01G 31/02. Microparticules de dioxyde de vanadium, procede d'obtention desdites microparticules et leur utilisation, notamment pour des revetements de surface / Легран П., Гаварри Ж., Вальмалет Ж., Вакье Ж., Лефевр Д. (Франція); Les Peintures Jefco. – № 19940013445; Заявл. 11.09.1994; Опубл. 05.10.1996. – 13 с.
3. Пат. 2162057 Россия, МПК<sup>6</sup> C01G 31/02. Микрочастицы диоксида ванадия, способы их получения, в частности, для поверхностных покрытий / Легран П., Гаварри Ж., Вальмалет Ж., Вакье Ж., Лефевр Д. (Франция); Ле Пантюр Жевко. – № 97109842/12, Заявл. 03.11.1995; Опубл. 20.01.2001. – 10 с.
4. Пат. 100940 Україна, МПК C01G 31/00, C01B 13/18. Спосіб отримання нанодисперсного діоксиду ванадію / І.М. Черненко, О.І. Івон, В.Р. Колбунов, О.Ю. Олійник (Україна); Укр. держ. хім.-тех. ун. – № а 2011 11195; Заявл. 20.09.2011; Опубл. 11.02.2013, Бюл. № 3. – 5 с.
5. Карніна А.Ю., Гиренко А.О., Черненко І.М. Отримання ванадій діоксиду з амоній ванадату (IV) // Актуал. пит. сучасн. Хімії: Тези допов. 12-ої Всеукр. конфер. молод. вчених. – Дніпропетровськ, 2014. – С. 45.
6. Колесник Е. В., Гиренко А. А., Мисов О. П. Получение тетраванадата (IV) аммония золь-гель методом // Хімія та сучасні технології: Тези допов. 6-ої Міжнар. наук.-техн. конфер. студ., аспір. та молод. вчених. – Дніпропетровськ, 2013. – Т.1. – С.90.
7. Пат. 49664 Україна, МПК G01N 31/16. Спосіб визначення в окислах вмісту чотири- і п'ятивалентного стану ванадію при їх спільній присутності / І.М. Черненко, О.Ю. Олійник, О.П. Мисов (Україна); Укр. держ. хім.-тех. ун. – № u200910634; Заявл. 21.10.2009; Опубл. 11.05.2010, Бюл. № 9. – 5 с.
8. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
9. Изучение кинетики топохимических процессов в неизотермическом режиме дериватографическим методом / Ю.А. Ферапонтов, С.Б. Путин, Л.Л. Ферапонтова, П.Ю. Путин // Вестник ТГТУ. – 2009. – Том 15. – Вып. № 4. – С.826-835.
10. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analyt. Chem. – 1957. – Vol.29. – P.1702-1711.
11. Horowitz H.H., Metzger G. A new analysis of thermogravimetric traces // Analyt. Chem. – 1963. – Vol.35. –



P.1464-1470.

Надійшла до редакції 05.09.2015

### STUDY ON THE KINETICS OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF AMMONIUM TETRAVANADATE(IV)

A.Yu. Karnina, A.O. Gyrenko, O.P. Mysov

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The kinetics of ammonium tetravanadate(IV) thermolysis is investigated in the paper, this compound being the precursor for obtaining nanodispersed vanadium dioxide. On the basis of derivatographic analysis results, the values of reaction order, activation energy and pre-exponential factor are determined which are equal to  $n=1$ ,  $E=60.0\pm 4.7$  kJ/mole, and  $k_0=748.3\pm 3.8$  s<sup>-1</sup>, respectively. To determine the reaction order, a method is used which has been suggested by Kissinger. The method is based on determining the maximum temperature of the investigated phenomenon and on the asymmetry of a differential-temperature curve that is assessed by planimetry. The stepwise character of the reaction is studied; the reaction starts at a temperature of  $230\pm 5^\circ\text{C}$ , then reaches a pick at  $270\pm 10^\circ\text{C}$  and is completed at  $375\pm 5^\circ\text{C}$ . The rate of samples heating during the analysis determines the final results; the optimal heating rate is about of 2.5 to 5°C per minute. A model kinetic equation of ammonium tetravanadate(IV) thermolysis has been derived. The adequacy of this kinetic equation is confirmed by the fact that the two values of temperature coefficient coincide ( $\gamma_{an}=\gamma_{exp}$ ), the former ( $\gamma_{an}$ ) is calculated using Van't Hoff rule via the derived model kinetic equation, the later ( $\gamma_{exp}$ ) is calculated based on the combined analysis of DTG curves within the temperature range of 250 to 320°C.

**Keywords:** ammonium tetravanadate(IV); kinetics; topochemical reaction; derivatographic analysis.

### REFERENCES

1. Dahn J., Van Buuren T., Vonsacken U., *Preparation of VO<sub>2</sub> (B) and a non-aqueous secondary cell using VO<sub>2</sub> (B) catode*. Patent US, no. 4965150, 1990.
2. Legrand P., Gavarrı J.R., Valmalette J.C., Vacquier G., Lefevre D., *Microparticules de dioxyde de vanadium, procede d'obtention desdites microparticules et leur utilisation, notamment pour des revetements de surface* [Vanadium dioxide microparticles, methods for their preparation, particularly for surface coverage]. Patent FR, no. 2726545, 1996. (in French).
3. Legrand P., Gavarrı J.R., Valmalette J.C., Vacquier G., Lefevre D., *Mikrochastitsy dioksida vanadiya, sposoby ikh polucheniya, v chastnosti, dl'ya poverhnostnykh pokritii* [Vanadium dioxide microparticles, methods for their preparation, particularly for surface coverages]. Patent RF, no. 2162057, 2001. (in Russian).
4. Chernenko I.M., Ivon O.I., Kolbunov V.R., Oliinik O.Yu., *Sposib otrimann'ya nanodispersnogo dioksydu vanadiyu* [Method for preparation of nanodispersed vanadium dioxide]. Patent UA, no. 100940, 2011. (in Ukrainian).
5. Karnina A.Yu., Girenko A.O., Chernenko I.M., Otrimann'ya vanadiyu dioksydu z amonii vanadatu(IV) [Synthesis of vanadium dioxide from ammonium vanadate(IV)]. *Proceedings of the Ukrainian 12<sup>th</sup> Conference of Young Scientists and Students on Actual Questions of Modern Chemistry*. Ukraine, Dnipropetrovsk, 2014, p. 45. (in Ukrainian).
6. Kolesnik E.V., Girenko A.A., Mysov O.P., *Poluchenie tetraavanadata(IV) ammoniya zol'-gel' metodom* [Synthesis of ammonium tetravanadate (IV) by sol-gel method]. *Proceedings of the 6th International Conference «Chemistry and Modern Technology»*. Ukraine, Dnipropetrovsk, 2013, p. 90. (in Russian).
7. Chernenko I.M., Oliinik O.Yu., Mysov O.P., *Sposib vyznachenn'ya v okyslakh vmistu chotyry- i p'yatyvalentnogo stanu vanadiyu pry yikh spil'nii prysutnosti* [The method of the determination of four-valent and five-valent vanadium]. Patent UA, no. 49664, 2010. (in Ukrainian).
8. Rozovskii A.Ya., *Kinetika topokhimicheskikh reaktsii* [The kinetics of topochemical reactions]. Khimiya, Moscow, 1974. 224 p. (in Russian).
9. Ferapontov Yu.A., Putin S.B., Ferapontova L.L., Putin P.Yu. *Izuchenie kinetiki topokhimicheskikh protsessov v neizotermicheskom rezhime derivatograficheskim metodom* [Investigation into kinetics of topochemical processes in low-temperature mode by derivatographic technique]. *Vestnik TGTU*, 2009, vol. 15, no. 4, pp. 826-835. (in Russian).
10. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 1957, vol. 29, pp. 1702-1711.
11. Horowitz H.H., Metzger G. A new analysis of thermogravimetric traces. *Analytical Chemistry*, 1963, vol. 35, pp. 1464-1470.