

УДК 544.46+546.88

А.Ю. Карніна, А.О. Гиренко, канд. хім. наук, О.П. Мисов, канд. техн. наук
Український державний хіміко-технологічний університет, Україна

ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ АМОНІЮ ТЕТРАВАНАДАТУ (IV) У НЕІЗОТЕРМІЧНИХ УМОВАХ

A.Y. Karnina, A.O. Gyrenko, Ph.D., O.P. Mysov, Ph.D.

DETERMINATION OF THE REACTION ORDER OF AMMONIUM TETRAVANADAT (IV) THERMAL DECOMPOSITION IN NON-ISOTHERMAL MODE

Ряд важливих фізичних властивостей ванадію диоксиду, таких як розмір кристалів, температура фазового переходу напівпровідник-метал, фазовий склад кінцевого продукту, залежать від умов його синтезу. Серед методів отримання VO₂ окремому ланку займають такі, що полягають у високотемпературному розкладі амонійних солей ванадієвої кислоти. Перспективним є метод отримання VO₂ шляхом термічного розкладу амонію тетраванадату (IV) (АТВ), що відповідає формулі (NH₄)₂V₄O₉ [1].

Література не містить даних стосовно досліджень кінетики процесу розкладу АТВ, що належить до типу топохімічних реакцій. У роботі [2] описано метод визначення кінетичних параметрів реакцій розкладення твердих речовин шляхом дериватографічних досліджень, достовірність використання якого підтверджується у роботі [3].

Дериватографічні дослідження проводились при нагріванні зразків (NH₄)₂V₄O₉ у платинових тиглях від 25 до 500 °С при швидкості зростання температури 2,5÷10 °С на хвилину у атмосфері повітря. Маса зразків амонію тетраванадату (IV) становила 520÷530 мг. У якості еталонної речовини використано α-Al₂O₃.

Термічний розклад АТВ може бути описаний рівнянням (1):

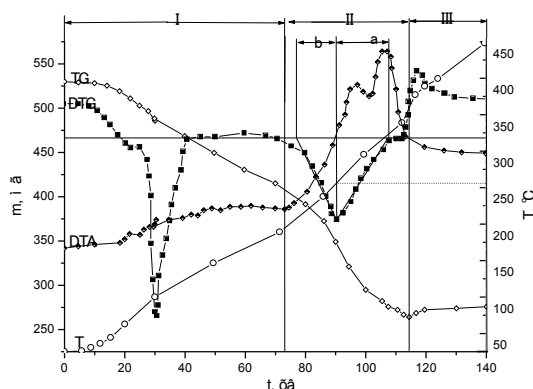
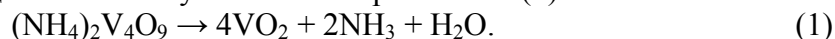


Рис. 1. Термічний аналіз АТВ, проведений при швидкості нагріву 2,5°С/хв.

Дериватографічний аналіз терморозкладу амонію ванадату (IV) дозволяє виділити 3 послідовні стадії процесу його термічної обробки (рисунок 1): I – втрата прекурсором фізично сорбованої вологи, що відбувається у температурному діапазоні 90-120 °С та відповідає першому етапу втрати маси, II – власне розклад амонію ванадату (IV) з виділенням аміаку та утворенням оксиду ванадію, що протікає у діапазоні температур від 190 до 360 °С та відповідає другому етапу втрати маси, III – окиснення ванадію диоксиду до пентаоксиду, що відбувається при температурах вище 400 °С.

В реальних технологічних умовах терморозклад протікає у інертній атмосфері, що ліквідує третю стадію процесу. Перша стадія – видалення вологи – є суто фізичним процесом. Таким чином, актуальним є визначення кінетичних параметрів другого етапу процесу.

У представленій роботі використано метод визначення порядку топохімічної реакції, запропонований Кісінджером [4], який також використано у [3], що полягає у знаходженні температури максимуму ефекту, що досліджується, та асиметрії кривої DTG. Асиметрія кривої DTG визначається планіметрично, як відношення відрізків а та b, утворених проекціями гілок спадання та зростання кривої DTG на нульову лінію, за рівнянням (2):

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

де b, a – проекції спадаючої та зростаючої гілок кривої DTG відповідно.

Асиметрія кривої DTG пов'язана з порядком реакції залежністю (3):

$$n = 1,26 \cdot S^{0,5}. \quad (3)$$

Таким чином, в результаті математичної обробки отриманих експериментальних даних з допустимою точністю встановлено, що порядок реакції термічного розкладу АТВ становить $1,076 \pm 0,002$.

Дериватографічні дослідження дають змогу досить зручним та точним способом обробки результатів визначити такі кінетичні параметри процесу термолізу АТВ, як енергія активації та передекспоненційний множник константи швидкості, що є дуже важливими для встановлення оптимальних умов проведення технологічного процесу.

Література

1. Колесник, Е.В. Получение тетраванадата (IV) аммония золь-гель методом [Текст] / Е.В. Колесник, А.А. Гиренко, О.П. Мысов // VI Міжнар. наук.-техн. конфер.: тези допов. VI Міжнар. наук.-техн. конфер. студ., аспір. та молод. вчених «Хімія та сучасні технології». – Дніпропетровськ, 2013. – Т.1. – С.90.
2. Розовский, А.Я. Кинетика топохимических реакций [Текст] / А.Я. Розовский – М.: Химия, 1974. – 224 с.
3. Ферапонтов, Ю.А. Изучение кинетики топохимических процессов в неизотермическом режиме дериватографическим методом [Текст] / Ю.А. Ферапонтов, С.Б. Путин, Л.Л. Ферапонтова // Вестник ТГТУ. – 2009. – Том 15, вып. № 4. – С. 826-835.
4. Kissinger, H.E. Research kinetic constants of the topochemical process / H.E. Kissinger // *Analyt. Chem.* – 1957. – Vol. 29. – P. 1702–1711.