

УДК 536.21; 536.631; 546.667

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ОРТОВАНАДАТА ТУЛИЯ[§]

© 2021 г. О. Н. Кондратьева^{1,*}, Г. Е. Никифорова¹, М. Н. Смирнова¹,
А. В. Хорошилов¹, К. В. Петрова¹, В. М. Гуревич²

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 12.10.2021 г.

Поступило 20.07.2021 г.

После доработки 07.10.2021 г.

Принято к публикации 12.10.2021 г.

Методом твердофазного спекания получены керамические материалы на основе ортованадата тулия, исследован их фазовый и элементный состав. Экспериментально изучены теплофизические свойства $TmVO_4$ в высокотемпературной области. Впервые методом лазерной вспышки измерена температуропроводность керамики на основе $TmVO_4$. С использованием полученных данных и величин теплоемкости, измеренных методом ДСК, определена теплопроводность $TmVO_4$.

Ключевые слова: ортованадат тулия, циркон, керамические материалы, теплофизические свойства

DOI: 10.31857/S2686953521050101

Ортованадат тулия $TmVO_4$ относится к семейству редкоземельных цирконов с общей формулой RVO_4 ($R = Pr-Lu, Sc, Y, Ce$). При комнатной температуре он кристаллизуется в тетрагональной сингонии, а при $T_C \approx 2.1$ К, согласно результатам исследования структурных [1], оптических [2], упругих [3], тепловых и магнитных [4, 5] свойств, претерпевает структурный ян-теллеровский фазовый переход в орторомбическую фазу. К настоящему моменту в литературе появились сведения о каталитической активности $TmVO_4$ в реакциях окислительного дегидрирования пропана до пропена [6] и разложения токсических органических соединений [7, 8]. Одними из наиболее важных физико-химических параметров для керамических катализаторов являются пористость и теплопроводность. Известно, что перенос тепла внутри зерна катализатора может сильно повлиять на протекание каталитической реакции [9], поэтому изучение тепловых свойств $TmVO_4$ представляется актуальным. В данной ра-

боте впервые представлены результаты экспериментального исследования высокотемпературной теплопроводности $TmVO_4$.

Керамический порошок ортованадата тулия $TmVO_4$ получали твердофазным спеканием. Стехиометрическую смесь, состоящую из метаванадата аммония ($\omega(NH_4VO_3) = 99.5\%$, “ч. д. а.”, ООО ТД “Химмед”, Россия) и оксида тулия (III) ($\omega(Tm_2O_3) = 99.93\%$, ТУ 48-4-524-90, ООО “Завод редких металлов”, Россия), предварительно прокаленного при $1000^\circ C$ в течение 12 ч, перетирали в ступке в среде этилового спирта. Затем смесь высушивали и прокаливали на воздухе в закрытом платиновом тигле в следующем режиме: $600^\circ C$ (6 ч), $900^\circ C$ и $1000^\circ C$ (по 4 ч на каждой стадии). После перетирания порошок смешивали с поливиниловым спиртом ($\omega[-CH_2CH(OH)-]_n = 98\%$, ООО ТД “Химмед”) и формовали в виде таблеток диаметром ≈ 13 мм и высотой ≈ 2 мм путем одноосного прессования при давлении 100 МПа. Спрессованные заготовки спекали при $600^\circ C$ (6 ч) и $1200^\circ C$ (12 ч). Плотность ρ_{obs} определяли как отношение массы керамической таблетки к ее геометрическому объему.

Фазовый состав керамических образцов исследовали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с использованием CuK_α -излучения и Ni-фильтра. Съемку осуществляли в интервале углов $2\theta = 10-75^\circ$ (в геометрии “на отражение”). Обработку результатов рентгенофазового анализа (РФА) выполняли с помощью программного пакета Bruker TOPAS. Элементный состав по-

[§] Работа представлена в виртуальный выпуск “Молодые ученые РАН”

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: olga.kondratieva@igic.ras.ru

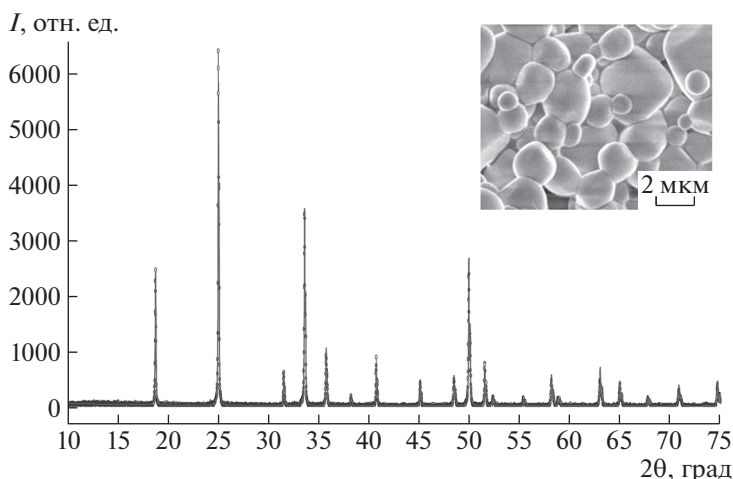


Рис. 1. Дифрактограмма порошка размолотой керамической таблетки $TmVO_4$ при комнатной температуре. На вставке – микрофотография порошка.

рошков изучали с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Thermo Electron Corporation ICAP PRO XP (США) с двойным наблюдением плазмы. Измерения проводили в радиальном режиме при следующих настройках спектрометра: выходная мощность генератора 1000 Вт, распылительный поток 0.60 л мин⁻¹, вспомогательный поток 0.35 л мин⁻¹, охлаждающий поток 10 л мин⁻¹, высота наблюдения 10 мм, скорость перистальтического насоса 60 об. мин⁻¹. Определение тулия и ванадия осуществляли на спектральных линиях 346.220 и 292.402 нм соответственно. Микроструктуру керамических образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Carl Zeiss NVision 40 CrossBeam (Германия) с использованием внутрилинзового детектора вторичных электронов.

Зависимость теплоемкости $TmVO_4$ от температуры $C_{p,m}(T)$ измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter (Германия). Измерения проводили в платиновом тигле в потоке аргона (марка “5.5”, 99.9995%) со скоростью подачи газа 50 мл мин⁻¹ при скорости нагрева 20 К мин⁻¹. Прибор предварительно калибровали путем измерения величин параметров фазовых переходов металлических стандартов (In, Bi, Sn, Al, Ag и Au). Результаты калибровочных экспериментов показали, что температура и энтальпия фазового перехода могут быть определены с точностью ± 0.5 К и $\pm 1.5\%$ соответственно. Для определения зависимости $C_{p,m} = f(T)$ были использованы результаты измерения ДСК-сигнала базовой линии, стандартного образца сравнения и исследуемого образца. В ка-

честве стандартного образца сравнения использовали синтетический сапфир (SRM 720). Максимальное относительное отклонение измеренных величин теплоемкости стандарта от рекомендуемых не превышало $\pm 2\%$. Таким образом, относительная погрешность определения теплоемкости была принята равной $\pm 2\%$.

Температуропроводность α измеряли методом лазерной вспышки (МЛВ) на приборе Netzsch LFA 457 MicroFlash (Германия). Точность измерения величин $\alpha(T)$ равна $\pm 3\%$. Теплопроводность λ рассчитывали по формуле: $\lambda = \rho \times \alpha \times C_p$, где ρ – плотность керамики, кг м⁻³; α – температуропроводность, м² с⁻¹; C_p – удельная теплоемкость, Дж кг⁻¹ К⁻¹. Погрешность определения теплопроводности составляет $\pm 5\%$.

Результаты РФА и микрофотография порошка, полученного при размельчении спеченной таблетки $TmVO_4$, приведены на рис. 1. Все дифракционные отражения, наблюдаемые на представленной дифрактограмме, принадлежат тетрагональной фазе $TmVO_4$. Параметры элементарной ячейки $TmVO_4$ (пр. гр.: $I4_1/amd$; $Z = 4$): $a = 7.0716(2)$ Å; $c = 6.2637(1)$ Å; $V = 313.244(4)$ Å³, $\rho_{XRD} = 6019$ кг·см⁻³. Согласно данным СЭМ (вставка на рис. 1), частицы порошка $TmVO_4$ имеют округлую форму и неоднородны по размеру (от 1 до 5 мкм). Результаты АЭС-ИСП показали, что мольное отношение Tm : V в порошке составляет 1 : 1. Относительное стандартное отклонение результатов составило 0.2–0.8%.

Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости $C_{p,m}(T)$ для $TmVO_4$ (кривая 1), измеренная методом ДСК в интервале 314–1274 К, приведена на рис. 2. Полученные данные были

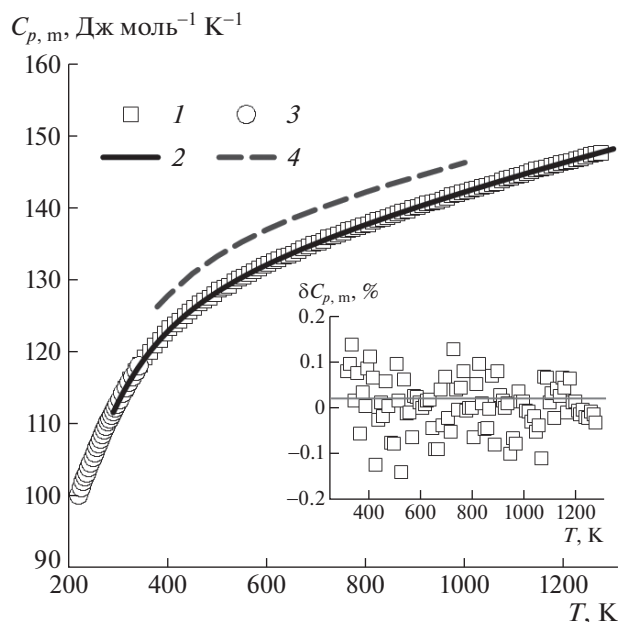


Рис. 2. Зависимость теплоемкости $C_{p,m}$ TmVO_4 от температуры T . 1 – эксперимент; 2 – расчет по уравнению (1); 3 – данные адиабатической калориметрии [10]; 4 – данные из [11]. На вставке приведены относительные отклонения $\delta C_{p,m}$ рассчитанных значений теплоемкости от экспериментальных.

аппроксимированы с помощью уравнения (1) (кривая 2):

$$C_{p,m}(T) = -207.167 + 45.8616 \ln T + 41112.5T^{-1} - 9.28932 \times 10^6 T^{-2} + 6.6678 \times 10^8 T^{-3}, \quad (1)$$

где $C_{p,m}$ – теплоемкость TmVO_4 , выраженная в Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$.

Как видно из вставки на рис. 2, максимальное относительное отклонение $\delta C_{p,m}$ сглаженных значений теплоемкости, рассчитанных по этому уравнению, от экспериментальных, не превышает $\pm 0.20\%$.

Для сравнения на рис. 2 приведены зависимости $C_{p,m} = f(T)$ для TmVO_4 из работ [10, 11] (кривые 3, 4). Сопоставление полученных результатов показало, что обе высокотемпературные зависимости $C_{p,m} = f(T)$ (кривые 1 и 4) лежат параллельно друг другу, однако расхождение между ними составляет $\sim 4\%$. Вместе с тем полученные в настоящем исследовании значения теплоемкости показывают хорошее совпадение на участке 314–343 К с данными адиабатической калориметрии [10] (кривая 3), что свидетельствует о высокой надежности полученных результатов.

Экспериментальные и интерполированные значения температуропроводности $\alpha(T)$, полученные на керамике TmVO_4 плотностью $\rho_{\text{obs}} = 5100 \text{ кг м}^{-3}$ (около 85% от ρ_{XRD}), представлены

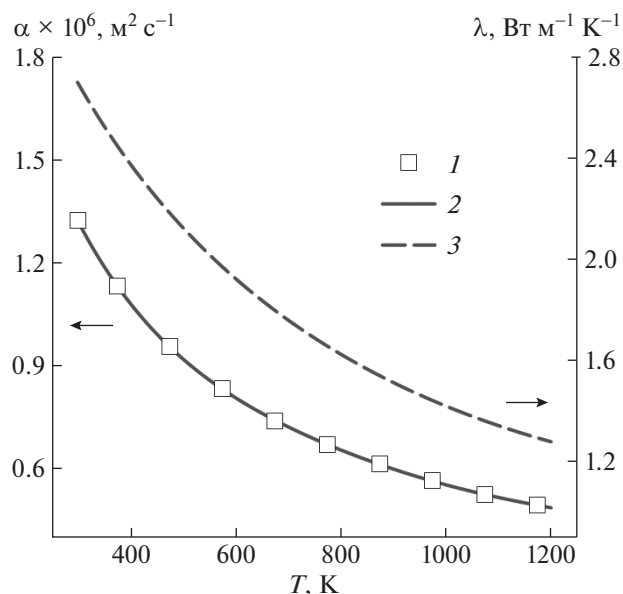


Рис. 3. Зависимость теплофизических свойств TmVO_4 от температуры: 1 – усредненные значения температуропроводности $\alpha(T)$, полученные методом лазерной вспышки; 2 – интерполированные значения $\alpha(T)$; 3 – теплопроводность, рассчитанная по уравнению (2).

на рис. 3 (кривые 1 и 2 соответственно). Полученная зависимость не имеет выраженных особенностей и постепенно убывает с ростом температуры. Значения теплопроводности $\lambda(T)$ (рис. 3, кривая 3), рассчитанные в интервале 298–1174 К с использованием экспериментальных данных по $C_{p,m}(T)$, $\alpha(T)$ и ρ_{obs} , удовлетворительно описываются уравнением (2):

$$\lambda(T) = 1984.62 / (438.706 + T) + 3.82200 \times 10^{-11} T^3, \quad (2)$$

где λ выражена в Вт м $^{-1}$ К $^{-1}$.

Согласно полученным данным, теплопроводность TmVO_4 при 298 К равна 2.70 Вт м $^{-1}$ К $^{-1}$, а при повышении температуры до 1174 К монотонно уменьшается почти вдвое (1.28 Вт м $^{-1}$ К $^{-1}$). Близкие значения теплопроводности при комнатной температуре были получены для керамики HoVO_4 (2.20 Вт м $^{-1}$ К $^{-1}$) [12].

Результаты экспериментального исследования высокотемпературной теплопроводности TmVO_4 , впервые полученные в данной работе, могут быть использованы при моделировании оптимальных условий проведения каталитических процессов, а также учтены при разработке керамических материалов, обладающих высокой каталитической активностью в реакциях разложения токсичных органических соединений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Измерение температуропроводности выполнено в ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСиС”.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование в части изучения химического состава выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Segmuller A., Melcher R.L., Kinder H.* // Solid State Commun. 1974. V. 15. P. 101–104.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)90023-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90023-4)
2. *Becker P.J., Leask M.J.M., Tyte R.N.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1972. V. 5. P. 2027–2036.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/15/017>
3. *Melcher R.L., Pytte E., Scott B.A.* // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. P. 307–310.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.31.307>
4. *Cooke A.H., Swithenby S.J., Wells M.R.* // Solid State Commun. 1972. V. 10. P. 265–268.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(72\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90005-1)
5. *Daudin B., Salce B., Smith S.* // J. Phys. Colloq. 1981. V. 42. P. C6-277–C6-279.
<https://doi.org/10.1051/jphyscol:1981681>
6. *Fang Z.M., Hong Q., Zhou Z.H., Dai S.J., Weng W.Z., Wan H.L.* // Catal. Lett. 1999. V. 61. P. 39–44.
<https://doi.org/10.1023/A:1019096116289>
7. *Gao S., Tang P., Pan B., Li Q., Ding Y.* // Integr. Ferroelectr. 2020. V. 206. P. 41–47.
<https://doi.org/10.1080/10584587.2020.1728622>
8. *Sobhani-Nasab A., Pourmasoud S., Ahmadi F., Wysocki M., Jesionowski T., Ehrlich H., Rahimi-Nasrabad M.* // Mater. Lett. 2019. V. 238. P. 159–162.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.175>
9. *Таганов И.Н.* Моделирование процессов массо- и энергопереноса. Нелинейные системы. Л.: Химия, 1979. 208 с.
10. *Kondrat'eva O.N., Ryumin M.A., Morozova E.A., Gavrichev K.S.* // Proceedings of the XXII International conference on chemical thermodynamics in Russia, RCCT-2019, June 19–23, 2019, St. Petersburg, Russia. 2019. P. 169.
11. *Денисова Л.Т., Чумилина Л.Г., Каргин Ю.Ф., Изотов А.Д., Денисов В.М.* // Доклады АН. 2015. Т. 463. № 4. С. 435–437.
<https://doi.org/10.7868/S0869565215220156>
12. *Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Tyurin A.V., Smirnova M.N., Gavrichev K.S.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 859. № 157786.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157786>

HIGH-TEMPERATURE THERMAL CONDUCTIVITY
OF THULIUM ORTHOVANADATE

O. N. Kondrat'eva^{a, #}, M. N. Smirnova^a, G. E. Nikiforova^a, A. V. Khoroshilov^a,
K. V. Petrova^a, and V. M. Gurevich^b

^a *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation*

^b *Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: olga.kondratieva@igic.ras.ru*

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 12.10.2021

Ceramic materials based on thulium orthovanadate were prepared by solid-phase sintering. Their phase and elemental compositions were investigated. The thermophysical properties of TmVO₄ in the high-temperature region were studied experimentally. The thermal diffusivity of TmVO₄-based ceramics was measured for the first time by the laser flash method. Using the data obtained and the heat capacity values measured by DSC method, the thermal conductivity of TmVO₄ was determined.

Keywords: thulium orthovanadate, zircon structure, ceramic materials, thermophysical properties