

На правах рукописи

ПОЧТАРЬ Алена Анатольевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ СТЕХИОГРАФИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник
Малахов Владислав Вениаминович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии

Колпакова Нина Александровна

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
г. Томск

доктор геолого-минералогических наук, профессор, главный научный сотрудник

Аношин Геннадий Никитович

ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация

ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится «16» декабря 2015 г. в 10-00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01 на базе
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте <http://weber.che.intra.net/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «23» октября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Твердые неорганические вещества, особенно конструкционные и функциональные материалы, как правило, пространственно неоднородны по своему химическому составу и структуре. То или иное усложнение состава твердого вещества может привести к его неоднородности. Неоднородность материалов возникает по двум основным причинам. С одной стороны – это часто необходимое условие получения желательных свойств материалов. С другой – это следствие неконтролируемых процессов при приготовлении материалов. Определение пространственной и локальной неоднородности состава и структуры этих объектов является актуальным и значимым как при их приготовлении, так и исследовании физических и химических свойств. Современное состояние исследований в этой области – это высокоразвитый и динамичный раздел науки и практики, в котором доминируют различные физические методы.

К сожалению, роль аналитической химии в этой области малозаметна и ограничивается, в основном, валовым элементным анализом. Хотя эффекты пространственной неоднородности химического состава хорошо известны, при валовом элементном анализе такие эффекты стремятся нивелировать, готовя и используя так называемые представительные пробы и навески.

Химический состав является такой же фундаментальной характеристикой твердого вещества, как и его структура. Поэтому, наряду с определением валового элементного состава, актуальной является задача определения стехиометрии элементного состава и количественного содержания фаз в гетерофазных объектах, с учетом проявлений пространственной неоднородности их состава. Такая задача может решаться химическим стехиографическим методом дифференцирующего растворения (ДР). В настоящее время известны лишь единичные результаты применения этого метода для определения неоднородности состава, систематические исследования не проводились.

Целью диссертационной работы является развитие теории и практики безэталонного стехиографического метода ДР для определения проявлений пространственной неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- обобщить и классифицировать проявления неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов на основе рассмотрения, как известных литературных сведений, так и собственных экспериментальных данных, относящихся к кристаллическим и аморфным твердым веществам в виде порошкообразных объектов, тонких пленок, гетерофазных слоистых макроструктур и др;
- исследовать теоретические аспекты процессов ДР и стехиографических расчетов приводящих к обнаружению, идентификации и количественному определению проявлений пространственной неоднородности химического состава твердых веществ и материалов. разработать модели твердых смесей с пространственной неоднородностью их химического состава и модели динамических процессов ДР;

- на основе результатов моделирования развить новые подходы к стехиографическим расчетам результатов анализа методом ДР при обнаружении, идентификации и количественной характеристике пространственной неоднородности состава твердых веществ и материалов;
- провести экспериментальные исследования реальных твердых веществ и материалов с целью определения проявлений пространственной неоднородности их химического состава.

Научная новизна работы. Выявлены особенности обнаружения, идентификации и количественного определения проявлений неоднородности химического состава твердых гетерогенных объектов, а также поверхностных слоев твердых фаз и фаз, находящихся в открытых и закрытых порах пористых матриц. При исследовании реальных объектов обнаружены различные по своей природе проявления пространственной неоднородности их состава. В V-Ti катализаторах обнаружена прочносвязанная с носителем TiO₂ форма ванадия. Установлено, что в нанодисперсных катализаторах (Fe₂Co/Al₂O₃, Fe₂Co/MgO и Fe₂Co/CaCO₃) в состав оксидных фаз могут одновременно входить как элементы активного компонента (Fe, Co), так и элемент-носителя (Al, Mg), образуя твердые растворы. Для Na-Al-Si-O стеклотканей определено распределение образующих их элементов между различными формами: поверхностными ионообменными (Na), гидратированными (Al, Si) и каркасными (Al, Si). Установлено, что в модифицированных платиной и кобальтом Zr-Si-O стеклотканях элементы-модификаторы расположены как на их внешней поверхности, так и в объеме. На поверхности графеноподобных наночастиц дисульфида молибдена обнаружено присутствие индивидуальных фаз молибдена и серы. Установлено, что различие цветовых характеристик кристалла LiInSe₂, на самом деле являющимся фазой переменного состава Li_{3x-1}In_{1+x}Se₂ и обусловлено как различием x , так и содержанием фаз-примесей Li₁ и In₁.

На основе классической модели сокращающейся сферы разработаны модели смесей твердых фаз, различающихся по элементному составу, радиусу сфер и константам скорости их растворения в условиях динамического режима – при возрастании в процессе растворения концентрации растворителя. В результате математического моделирования процессов ДР впервые получены сведения о зависимости селективности и эффективности разделения смесей твердых фаз от их дисперсности и от вида функций возрастания в ходе процессов растворения концентрации растворителя. Полученные зависимости отличаются выраженной нелинейностью.

Впервые был разработан двухступенчатый способ стехиографических расчетов для определения формул фаз, включенных в объем матриц. Применение этого способа при ДР-анализе катализаторов перовскитового ряда (купрата лантана La₂CuO₄), позволило определить фазу La₁Cu₁ (La₂Cu₂O₅), включенную в объем матричной фазы La₂CuO₄.

Практическая значимость работы. Показана возможность эффективного применения ДР метода для определения проявлений пространственной неоднородности химического состава реальных твердых кристаллических, аморфных веществ и мате-

риалов: кристаллов и нанодисперсных порошков с различными функциональными свойствами. Предложенные в работе новые подходы к стехиографическим расчетам, позволяют выявлять проявления пространственной неоднородности химического состава конструкционных и функциональных материалов, что является критически важным для приготовления таких объектов с заданными свойствами.

Методология работы. Для достижения поставленных задач в данной работе использовался стехиографический метод дифференцирующего растворения. Стехиография и метод ДР позволяют одновременно проводить обнаружение, идентификацию и количественное определение химических соединений в твердых неорганических многоэлементных многофазовых веществах и материалах. При этом не требуются образцы сравнения определяемых соединений, а подбор условий разделения этих соединений – их твердых фаз – проводят *in situ* – непосредственно по ходу динамического режима.

Исследования с помощью метода ДР предусматривает их сопровождение структурными физическими методами: рентгенофазовый анализ (**РФА**), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (**РФЭС**), спектроскопии комбинационного рассеяния (**КР**), электронной микроскопией высокого разрешения, а также с методами элементного анализа атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (**АЭС ИСП**). На всех этапах исследований были использованы возможности электронно-вычислительной техники. В частности, было проведено математическое моделирование процессов дифференцирующего растворения модельных смесей твердых фаз различного состава с целью выявления зависимостей селективности разделения фаз от параметров динамических процессов растворения.

На защиту выносятся:

- система признаков, проявляющихся на временном профиле кинетических зависимостей растворения элементов и на стехиограммах, указывающих на присутствие проявлений пространственной неоднородности химического состава твердых веществ и материалов;
- результаты математического моделирования процессов ДР: зависимости селективности и эффективности разделения смесей твердых фаз от их дисперсности и параметров динамических процессов растворения;
- результаты математического моделирования процессов ДР твердых матричных фаз, в объеме которых экранированы и капсулированы фазы иного химического состава и структуры;
- результаты анализа методом ДР реальных многоэлементных многофазовых объектов:
 - данные о стехиометрическом элементном составе обнаруженных и идентифицированных фаз и о количественном содержании фаз в объектах анализа;
 - данные о составе поверхности этих фаз, а также о проявлениях пространственной неоднородности состава фаз (экранированные и капсулированные формы фаз).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Всероссийских и Международных конференциях: XIX Международная Черняевская конференция

по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2010); I и II Конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2009 и 2013); IX Конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012); Третий семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Иркутск, 2013); 2-ой Съезд аналитиков России (Москва, 2013); IV Международная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (Киев, 2013).

Личный вклад автора в настоящую работу заключается в систематизации литературных данных по теме диссертации, в разработке модели твердых смесей с пространственной неоднородностью их химического состава и модели динамического режима ДР. Основу диссертации составляют экспериментальные исследования, большая часть которых выполнена лично автором или при его непосредственном участии. Обработка экспериментальных результатов, анализ и интерпретация полученных данных были проведены соискателем самостоятельно, либо совместно с руководителем и соавторами. Автор принимал участие в постановке задач, планировании экспериментальной работы, анализе и обсуждении результатов и формулировании выводов. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с соавторами.

Публикации по теме диссертации. По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей в отечественных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 2 статьи в международных рецензируемых журналах, из них 8 статей входят в международную систему цитирования Web of Science и 8 тезисов докладов на Всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), теоретических аспектов динамических процессов растворения и разделения смесей твердых пространственно неоднородных фаз (глава 3), результатов определения методом ДР пространственной неоднородности химического состава реальных объектов (глава 4), выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 127 страницах и содержит 52 рисунка, 18 таблиц и библиографию из 106 наименований.

Диссертационная работа выполнена в ИК СО РАН в период 2011-2015 гг. в соответствии с научным направлением ИК СО РАН V.44.1.ИК1 «Развитие и применение современных физических методов исследования, включая режим *in situ*, для изучения строения и свойств каталитических систем на атомно-молекулярном уровне, в том числе при повышенных температурах и давлениях» (2010-2014гг.), по проектам 8.1 и 9.1 программ фундаментальных исследований Президиума РАН (2009-2014гг.) «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов», по проекту РФФИ 11-03-00093 «Развитие методов обнаружения и идентификации химических соединений в твердых многоэлементных многофазовых веществах и материалах» (2010-2013гг.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертационной работы, определена цель и задачи исследований, сформулирована научная новизна и практическая значимость работы, приводятся положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертационной работы содержит литературный обзор, обобщающей и систематизирующий имеющиеся сведения о проявлениях неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов. Рассмотрены как известные литературные сведения, так и собственные экспериментальные данные. Эти данные относятся к кристаллическим и аморфным твердым веществам в виде порошков, тонких пленок, гетерофазных слоистых макроструктур и др. Кроме того, рассмотрены основные принципы стехиографии, на основе которых можно решать задачи, относящиеся к определению проявлений неоднородности химического состава твердых веществ.

В заключении к литературному обзору определены задачи диссертационной работы и сформулирован общий подход к исследованию проявлений пространственной неоднородности химического состава твердых многоэлементных многофазовых неорганических веществ и материалов методом ДР.

Во **второй главе** (*экспериментальная часть*) диссертационной работы приведены данные по использованным реактивам, оборудованию и объектах анализа. В ней приведено описание прибора – стехиографа, в качестве детектора-анализатора используется АЭС–ИСП фирмы «Baird» (Голландия). Схема стехиографа приведена на (рис. 1). Перистальтические насосы, подающие компоненты растворителя по капиллярам в смеситель с различной скоростью. Электронное устройство, регулирующее скорость потоков по заданной программе и обеспечивающее объединенный поток растворителя из смесителя в реактор с объемной постоянной скоростью (~2 мл/мин) и непрерывно возрастающей концентрацией растворителя. В реакторе происходит растворение навески, и образующийся раствор направляется в детектор-анализатор.

Отдельная глава посвящена метрологии ДР на различных этапах химического анализа.

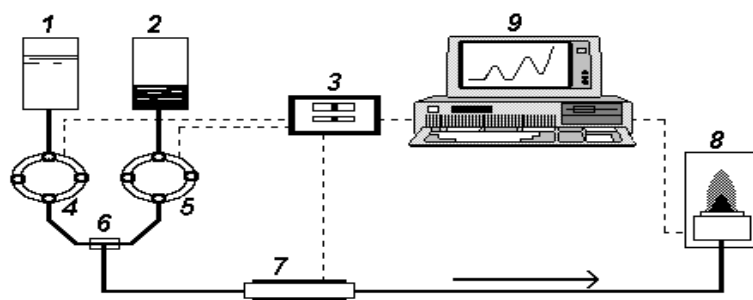


Рис. 1. Схема стехиографа:

1, 2 – емкости с компонентами растворителя, 3 – электронное устройство,
4, 5 – перистальтические насосы; 6 – смеситель, 7 – реактор;
8 – детектор-анализатор, 9 – ЭВМ

В третьей главе приводятся основные результаты моделирования динамических процессов ДР смесей фаз и их обсуждение.

Для моделирования процессов ДР разработаны модели смесей твердых фаз постоянного и/или переменного состава и модели процессов растворения смесей фаз в динамическом режиме. Для этих целей была использована компьютерная программа DSL [1,2]. В основе программы лежит простейшая классическая модель сокращающейся сферической частицы. Расчеты для смеси двух фаз проводили по соответствующему кинетическому уравнению сокращающейся сферы для каждой i -ой фазы ($i = 1, 2$):

$$\alpha_i = 1 - \left(1 - \frac{k_i}{r_i} \cdot t \right)^3 \quad (1)$$

в котором α_i – степень растворения сферической частицы i -фазы за время t , r_i – исходный радиус частицы, k_i – константа скорости растворения.

Моделями фаз и их смесей являются сферы, которые различаются по составу и размерам. Размер сфер характеризует их радиус r , который определяет относительное массовое содержание сфер в смеси, поскольку удельная масса каждой такой фазы принимается равной единице.

В соответствии с целями моделирования задавали определенную последовательность перехода сферических частиц из смеси в раствор в динамическом режиме ДР, что достигали варьированием кинетических параметров процессов ДР. Этими параметрами являются:

- время начала растворения, соответствующее μ_i – химическому потенциалу активного компонента растворителя;
- k_i – константа скорости растворения;
- n – порядок реакции растворения по концентрации растворителя;
- Z – параметр, определяющий вид функции изменения концентрации растворителя во времени в динамическом режиме ДР в уравнении (2):

$$C(t) = k \cdot C^Z \quad (2)$$

Здесь k – константа скорости изменения концентрации растворителя, $Z = \frac{dC_0/dt}{dC_t/dt}$, где dC_0/dt – скорость изменения концентрации растворителя в начальный момент времени, а dC_t/dt – в момент полного растворения смеси двух фаз, (рис. 2).

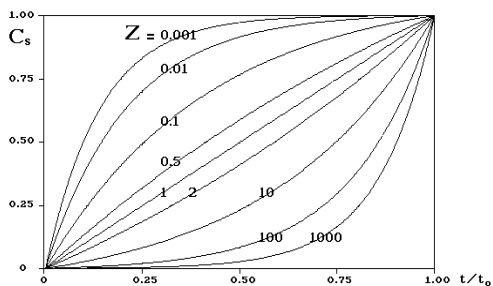


Рис. 2. Зависимость степени растворения фаз от вида функции $C(t)$ изменения концентрации растворителя во времени (Z)

При $Z < 1$ проходит относительно быстрый рост концентрации растворителя в начальный период растворения, а далее – медленный. Значения $Z > 1$ характеризуют обратную закономерность увеличения концентрации растворителя. При $Z = 1$ концентрация растворителя возрастет во времени линейно, (рис. 2).

Модели смесей твердых «фаз-сфер» и стехиографические расчеты при обнаружении и идентификации фаз в объектах неизвестного фазового состава

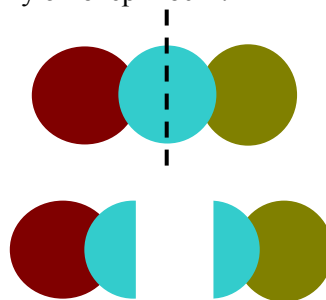
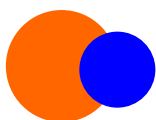
В работе рассмотрены три типа моделей часто встречающиеся на практике, (рис. 3). В настоящее время только для этих моделей и их сочетаний – смесей фаз постоянного состава – известны способы стехиографических расчетов.

Эти способы перечислены и обсуждаются ниже.

1. Разделение 2-х фаз и/или их 2-элементных фрагментов.
 2. Вычитание одной фазы и ее 2-элементного фрагмента из суммы с другими.
 3. Добавление «недостающих» элементов во фрагменты формул фаз.
- 1) Каждая из фаз представлена в смеси отдельными частицами.



- 2) Каждая частица смеси состоит из нескольких (≥ 2) фаз, которые от начала до окончания растворения такой частицы образуют общую реакционную поверхность.



- 3) Матричная фаза в объеме которой капсулированы фазы иного состава, а в закрытой поре матрицы – малая частица матричной фазы.

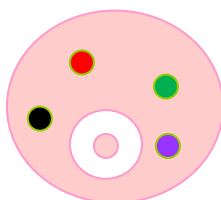


Рис. 3. Классификация моделей смесей твердых фаз

Разделение 2-х фаз и/или их 2-элементных фрагментов

Если при дифференцирующем растворении фазы разделяются полностью (1 тип модели смеси фаз) (рис. 3), то расчеты не представляют затруднений и сводятся к определению стехиометрического состава фаз по соответствующим стехиограммам и их количества в смеси по площади под кинетической кривой каждой фазы. Если полного разделения смеси двух фаз AB_x и AB_y не достигнуто (2 тип модели смеси фаз) (рис. 3), то для участка кинетических кривых совместного растворения A и B задача сводится к нахождению величин A_{F1} и B_{F1} , и A_{F2} и B_{F2} , т.е. числа моль элементов A и B в составе каждой из двух фаз $AB_{c_1} + AB_{c_2}$. С учетом того, что A и B , c_1 и c_2 известны,

а $\mathbf{V}_{F1}=c_1\mathbf{A}_{F1}$ и $\mathbf{V}_{F2}=c_2\mathbf{A}_{F2}$, для каждой точки кинетических кривых растворения элементов решают систему двух уравнений с двумя неизвестными \mathbf{A}_{F1} и \mathbf{A}_{F2} :

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_{F1} + \mathbf{A}_{F2}$$

$$\mathbf{V} = c_1\mathbf{A}_{F1} + c_2\mathbf{A}_{F2}$$

Соответственно, число моль каждой из двух фаз \mathbf{F}_1 и \mathbf{F}_2 равно:

$$\mathbf{F}_1 = \mathbf{A}_{F1}$$

$$\mathbf{F}_2 = \mathbf{A}_{F2}$$

Согласно [3] кинетические кривые растворения элементов могут быть реконструированы в кривые растворения фаз, площади под которыми равны содержанию фаз в смеси.

На рис. 4а приведены кинетические кривые растворения элементов А и В в их параметрической форме – относительно времени их полного растворения, а так же стехиограмма $S_{B:A}(t)$. На приведенной стехиограмме $S_{B:A}(t)$ выделяется два линейных участка, переходящих один в другой, во время растворения только первой фазы стехиограмма сохраняет постоянное значение $S_{B:A}(t)=2$; во время растворения только второй фазы стехиограмма $S_{B:A}(t)=3$; в период одновременного растворения обеих фаз стехиограмма $S_{B:A}(t) \neq \text{const}$.

Последнее свидетельствует о присутствии двух не полностью разделившихся фаз. Вычитанием фрагментов фаз с указанным составом из суммарных кинетических кривых растворения элементов А и В с помощью стехиографических расчетов, получили индивидуальные кинетические кривые растворения фаз (рис. 4б). При этом расчетную операцию проводили в одну стадию, пользуясь расчетной операцией (1) разделения двух фаз B_2A_1 и B_3A_1 .

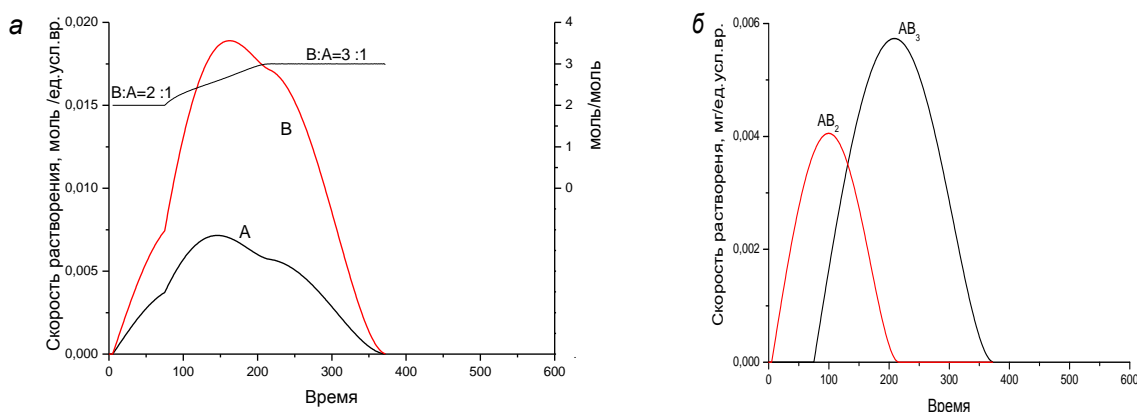


Рис. 4. Кинетические кривые элементов А и В и стехиограмма В:А (а), итоговые кинетические зависимости растворения индивидуальных твердых фаз модельной смеси: AB_2 – 27,3%, AB_3 – 72,7% (б)

На рис. 5а приведены исходные кинетические кривые растворения элементов А и В в их параметрической форме – относительно времени их полного растворения, а также стехиограмма $S_{B:A}(t)$. Также цифрами указаны стадии стехиографических расчетов.

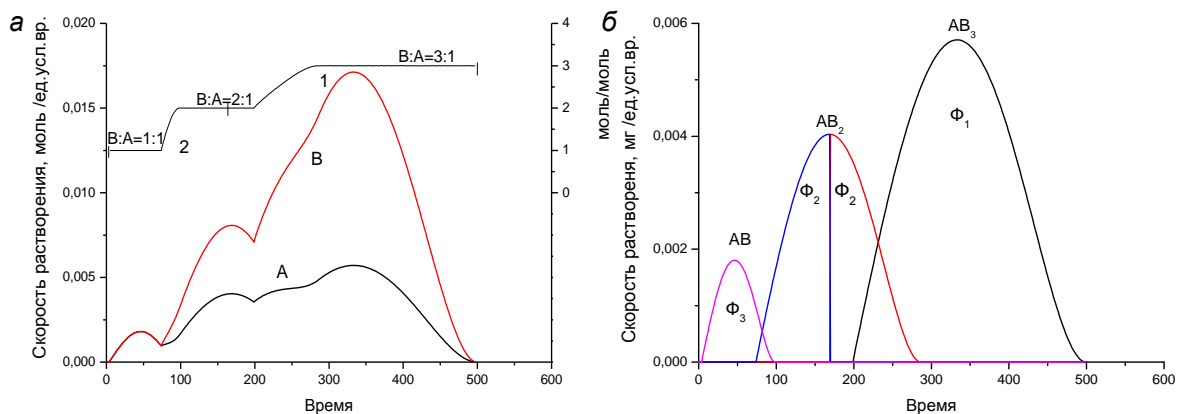


Рис. 5. Кинетические кривые элементов А и В и стехиограмма В:А (а), итоговые кинетические зависимости растворения индивидуальных твердых фаз модельной смеси: АВ – 3,5%, АВ₂ – 26,3%, АВ₃ – 70,2% (б)

Стехиограмма $S_{B:A}(t)$ имеет три линейных участка, указывающих на неполное разделение смеси 3-х фаз: A_1V_3 , A_1V_2 и A_1V_1 . Поскольку разделение возможно только для двух соседних фаз с их перекрывающимися кинетическими кривыми, то выделение трех независимых кривых этих фаз проводят в две стадии.

На стадии (1), используя расчетную операцию (1), разделяют фазу A_1V_3 и фрагмент фазы A_1V_2 . На стадии (2), используя также расчетную операцию (1), разделяют остаток фазы A_1V_2 и фазу A_1V_1 . Точку, в которой делят фазу A_1V_2 на 2 фрагмента, фиксируют в средней части линейного участка стехиограммы $S_{B:A}(t)=2$.

Результат проведенных расчетных операций представлен на (рис. 5б), в рассматриваемом примере смеси 3-х не разделившихся фаз необходимы именно двухстадийные стехиографические расчеты. В случае, одностадийного разделения, рассмотренного выше модели, существует вероятность, что часть фазы A_1V_1 может быть использована для формирования избыточных количеств фрагментов A_1V_2 и A_1V_3 .

Вычитание 2-элементного фрагмента одной фазы из суммарных кинетических кривых растворения элементов

Этот способ расчетов можно использовать для случая 2-х не разделившихся фаз, одна из которых образована одним из элементов, входящих в состав второй фазы, состоящей из 2-х или большего числа элементов. Например, А и АВ₂. Такие случаи часто встречаются на практике. Линейные участки стехиограммы $V:A=f(t)$, (рис. 6а), отвечают значениям $S_{B:A}(t)=0$ и $S_{B:A}(t)=2$. Операция вычитания заключается в том, что во всем временном диапазоне расчетная программа в каждой временной точке формирует состав A_1V_2 , находит для каждой расчетной точки (1), какой из элементов А или В находится в меньшем количестве, (2) по стехиометрическому соотношению в фазе A_1V_2 находит количество большего элемента, (3) формирует состав фазы A_1V_2 , при этом вычитает из общего количества большего элемента его количество, пошедшее на формирование фазы A_1V_2 , (4) находит избыточное количество элемента, при-

надлежащего одноэлементной фазе. В итоге удается определить состав и содержание этих двух фаз A_1B_2 и A_1 (рис. 6б).

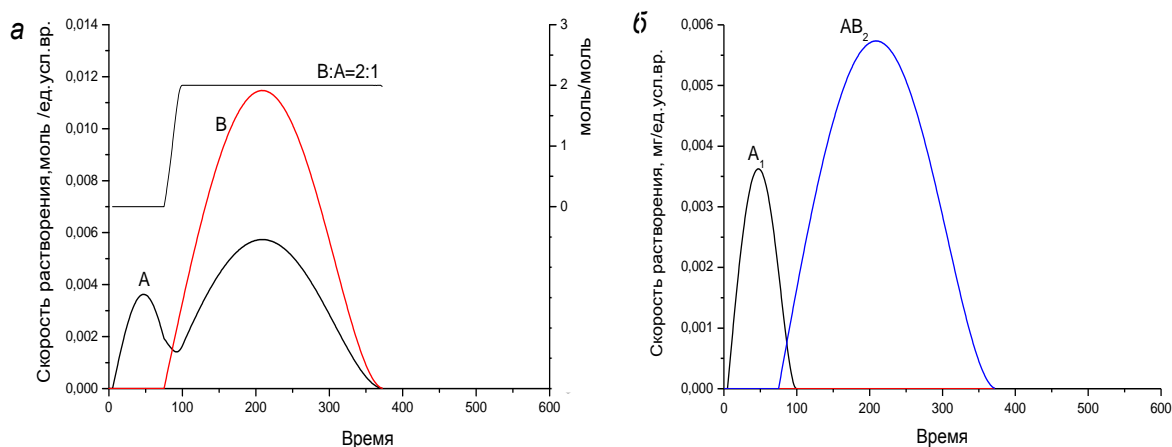


Рис. 6. Кинетические кривые элементов А и В и стехиограмма В:А (а), итоговые кинетические зависимости растворения индивидуальных твердых фаз модельной смеси: A_1 – 6,3%, AB_2 – 93,7% (б)

Добавление «недостающих» элементов во фрагменты формул фаз

В состав каждой из фаз смеси может входить не два, а и большее число элементов, причем все эти элементы могут входить в состав разных фаз анализируемой смеси. Обязательным требованием к экспериментальным результатам ДР является необходимость выявления линейных участков на стехиограммах, что позволяет выделить 2-х элементный фрагмент соответствующей фазы по правилам, изложенным выше. После «выделения» этого фрагмента, линейный участок новой стехиограммы (с «недостающим» элементом) позволяет ввести в состав 1-го фрагмента фазы соответствующее по стехиометрии количество «недостающего» элемента. Для этого применяют расчетную операцию (3), и получают окончательную формулу фазы.

Представленные выше способы стехиографических расчетов позволяют решать множество задач, возникающих при применении метода ДР. Однако до последнего времени не удавалось решить задачи, как моделирования, так и практические задачи для системы «матричная фаза, в объеме которой распределены относительно малые частицы, как самой матричной фазы, так и фаз иного элементного состава», (3 тип модели смеси фаз) (рис. 3). Такие малые фазы могут быть капсулированы (изолированы от внешней поверхности матричных фаз) в кавернах и закрытых порах в объеме матрицы. Такая система – наиболее типичный пример пространственной неоднородности твердых гетерофазных веществ: гетерогенные катализаторы и другие функциональные материалы с различными специфическими свойствами. Трудность решения этой задачи обусловлена невозможностью определить стехиометрический состав малых фаз, состоящих из одноименных с матрицей химических элементов и растворяющихся одновременно с матрицей, что приводит к наложению их кинетических кривых растворения.

Стехиографические расчеты для систем «малые фазы, капсулированные в объеме матрицы»

Прежде всего, необходимо провести согласованное рассмотрение кинетических кривых растворения элементов и всех стехиограмм. Если в период появления экстремумов на кинетических кривых временной профиль стехиограмм также изменяется, то по характеру этих изменений можно идентифицировать формы проявлений пространственной неоднородности элементного и фазового состава растворяющегося вещества.

Рассмотрим простейший пример такой ситуации. На рис. 7а модель пространственно неоднородной смеси фаз $AB_2+(A^*, V^*)$. Образовавшиеся по реакции $A+2B=AB_2+(A^*, V^*)$, но реакция не завершилась полностью и небольшие количества исходных элементов А и В (A^*, V^*) остались капсулированными в объеме фазы AB_2 . Стехиографические расчеты заключались в вычитании фазы AB_2 (расчетная операция 2). Результаты моделирования ДР смеси фаз AB_2, A^* и V^* приведены на (рис. 7б). Можно видеть, что на кинетической кривой AB_2 проявляется острый пик, появление которого обусловлено присутствием в объеме матрицы AB_2 малого количества высокодисперсной формы этого соединения.

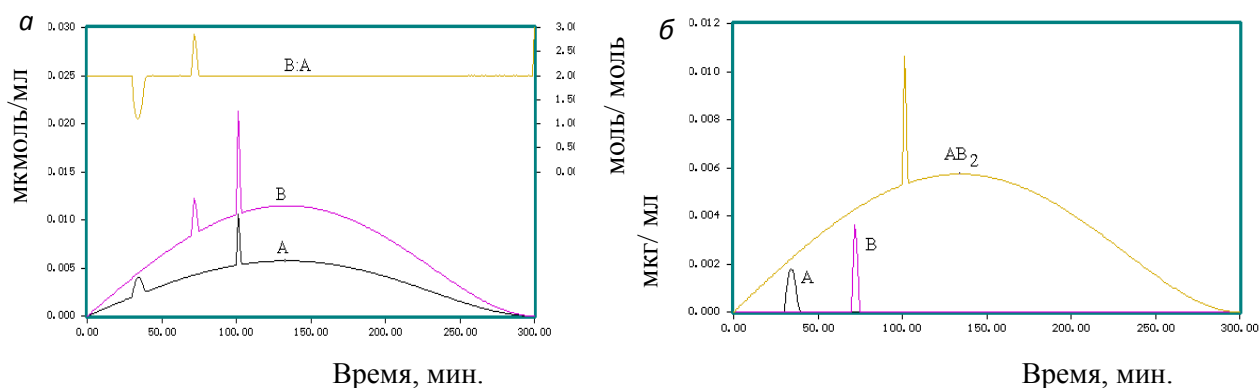


Рис. 7. Кинетические кривые элементов А и В и стехиограмма В:А. Модель продукта неполного взаимодействия $A+2B=AB_2$: в объеме фазы AB_2 содержатся остатки не прореагировавших А и В. Фаза AB_2 не однородна по дисперсности (а), кинетические кривые растворения фаз AB_2, A и B , реконструированные из **рис. 7. а** (б)

Стехиограмма $S_{B:A}(t)$ во временной области этого пика остается постоянной. Высокодисперсные частицы фазы AB_2 растворяются с той же линейной скоростью, что и матрица, но процесс их растворения заканчивается очень быстро из-за малых размеров, что и приводит к появлению максимумов на кинетических кривых элементов А и В.

Далее модель смеси из 3-х фаз: $A_1V_1, A_1V_{0.8}C_{0.2}$ и C_1 . Эта модель – типичный пример возникновения неоднородности состава нанесенных катализаторов, обусловленного взаимодействием активного компонента С с поверхностью носителя A_1V_1 , которое приводит к образованию в поверхностном слое носителя твердого раствора $V_{0.8}C_{0.2}A_1$.

Для определения формул фаз, включенных в объем матриц, впервые был разработан двухступенчатый способ стехиографических расчетов.

Первая стадия этих расчетов – стадия вычитания. Во-первых, необходимо выделить на стехиограмме $S_{B:A}(t)$ временной участок «а – б» ее переменного профиля,

(рис. 8а), во-вторых, поочередно спроецировать на кинетические кривые элементов А, В, С границы этого участка «а – b» и, в-третьих, произвести вычитание.

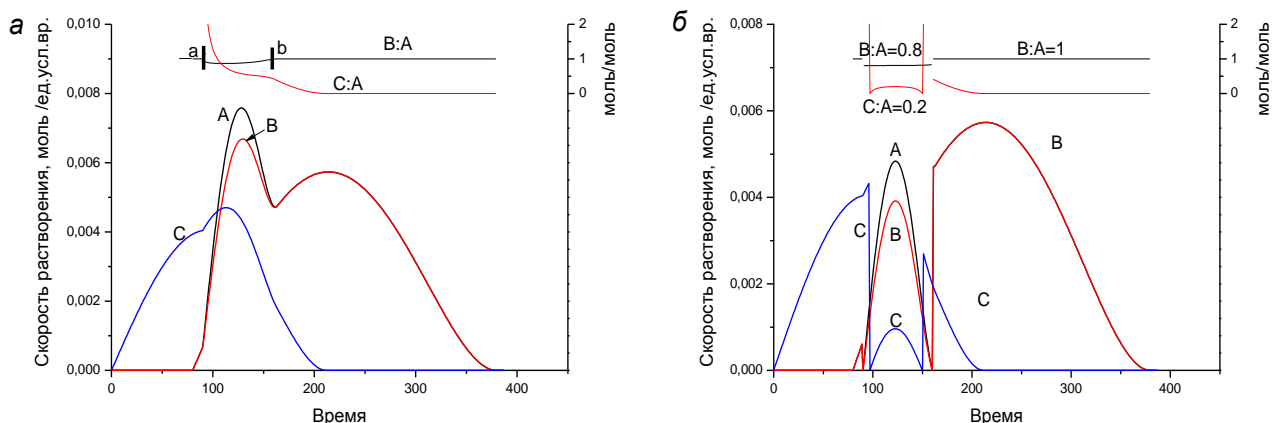


Рис. 8. Кинетические кривые элементов А, В, С и стехиограммы V:A и C:A (а), после преобразований (б)

На рис. 8б приведен результат проведенных операций. Можно видеть, что временной профиль стехиограмм $S_{B:A}(t)$ и $S_{C:A}(t)$ изменился. На стехиограмме $S_{B:A}(t)$ можно выделить два линейных участка, переходящих один в другой, с постоянными мольными отношениями $B:A=0.8$ и $B:A=1$. На второй стадии стехиографических расчетов возвращаются к исходным кинетическим зависимостям и, используя полученные данные о стехиометрическом составе фазы $V_{0.8}A_1$, проводят расчетную операцию (1) для разделения 2-х фаз: $V_{0.8}A_1$ и V_1A_1 .

Далее, линейный участок новой стехиограммы $S_{C:A}(t)=0.2$ позволяет ввести в состав фрагмента фазы $V_{0.8}A_1$ соответствующее количество элемента С, применив расчетную операцию (3), и получить окончательную формулу фазы $C_{0.2}V_{0.8}A_1$.

На рис. 9 приведены индивидуальные кинетические кривые растворения обнаруженных фаз. Необходимо правильно определить расположение точек *a* и *b* на стехиограмме: они должны находиться на концах линейных участках стехиограммы – с каждой стороны – при переходе к нелинейному участку. Если это условие не исполнено, то в вычитание вовлекается избыточное или недостаточное количество элементов, что может исказить новую стехиограмму.

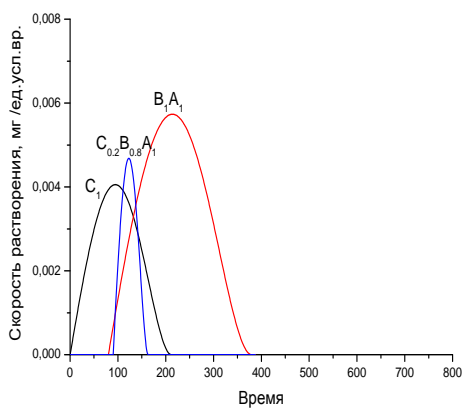


Рис. 9. Реконструированные кинетические зависимости растворения индивидуальных твердых фаз модельной смеси: A_1V_1 – 69%, $A_1V_{0.8}C_{0.2}$ – 13,7% и C_1 – 17,3% из рис. 8 а

не исполнено, то в вычитание вовлекается избыточное или недостаточное количество элементов, что может исказить новую стехиограмму.

Моделирование динамических процессов растворения фаз, различающихся по дисперсности

Для выявления влияния фактора дисперсности на разделения фаз, при моделировании варьировали величину радиуса r_i сферических частиц твердых фаз, максимальное значение которого было принято равным единице. Целью моделирования были закономерности влияния вида функций изменения концентрации растворителя в динамическом режиме ДР на селективность разделения фаз. Для характеристики степени разделения твердых фаз, использовали коэффициент разделения R_s . На рис. 10 приведены зависимости, характеризующие величину R_s отношением временного отрезка между максимумами двух соседних пиков к сумме соответствующих ширин этих пиков на их полувысоте:

$$R_s = \frac{\Delta t}{W_{0.5(1)} + W_{0.5(2)}} \quad (3)$$

С помощью разработанных моделей были найдены зависимости коэффициента разделения от величины Z двухфазной системы для частиц с радиусом равным 1

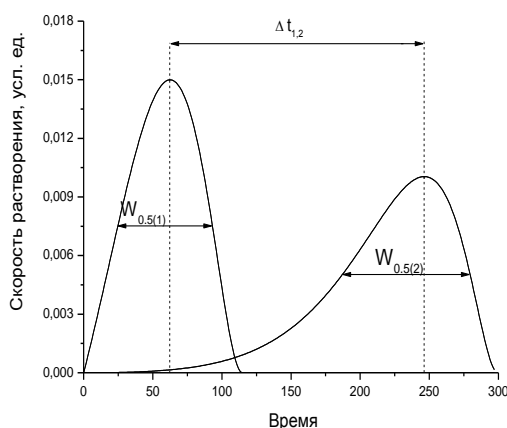


Рис. 10. Расчет критерия разделения, R_s

сти отличаются выраженной нелинейностью, что обусловлено асимметричностью пиков, увеличивающейся с ростом величины Z .

Таким образом, моделирование подтверждает возможность разделения смесей фаз с той или иной селективностью и эффективностью в динамическом режиме их растворения. Эти зависимости характеризуются выраженной нелинейностью, которая в еще большей степени характерна для реальных си-

(рис. 11а) и для частиц с радиусом равным 0,1 (рис. 11б), которые характеризуют изменение селективности – время начала растворения фаз (форма пика зависит от величины Z). Коэффициент разделения для мелких частиц существенно выше, чем для более крупных. При изменении величины $\lg Z$ от -3 до 3 коэффициент разделения для частиц с радиусом равным 1 возрастает от 0,3 до 1,1, а для частиц с радиусом равным 0,1 – от 0,7 до 1,6. Обе зависимо-

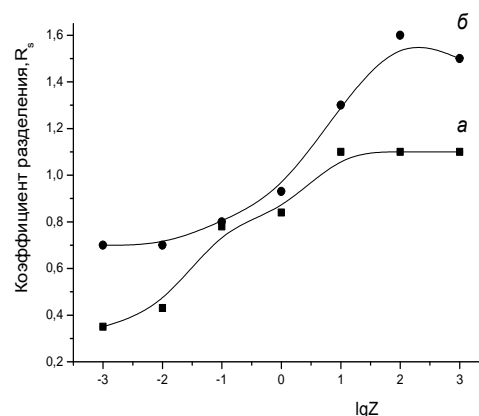


Рис. 11. Зависимость коэффициента разделения от величины Z для частиц с радиусом равным 1 (а) и для частиц с радиусом равным 0,1

стем, поскольку при измельчении невозможно приготовить монодисперсные пробы. При моделировании выявлена существенная зависимость хода динамических процессов растворения от параметра Z . При этом лучшая эффективность может быть достигнута при линейном возрастании во времени концентрации активного компонента растворителя. При стехиографическом титровании условия и темп динамического режима не следует менять слишком быстро, чтобы возможно полно прошло растворение предыдущей фазы до начала растворения последующей.

В четвертой главе рассмотрены условия ДР и порядок стехиографических расчетов при анализе реальных многоэлементных многофазовых объектов, позволяющие получать количественные данные о фазовом, поверхностном составе этих объектов, а также о выявленных проявлениях пространственной неоднородности их состава.

Нанесенные оксидные ванадиевые катализаторы

В работе исследованы ряды катализаторов с различным содержанием ванадия, нанесенным на TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , приготовленных методами пропитки и распылительной сушки. На заключительной стадии все катализаторы подвергали термообработке при температуре от 110 до 600°C в течение 4 ч. [4,5].

В табл. 1 приведены результаты стехиографических расчетов ДР для всех образцов катализаторов, приготовленных методом распылительной сушки. Так же для сравнения приведены результаты РФА, которые дают качественную информацию о фазовом составе образцов и только для кристаллических фаз. Величина отношения $V_{\text{II}}:\text{Ti}$ и количество формы V_{II} зависят от содержания в катализаторах V_2O_5 и от температуры их термообработки. После 400°C соотношение $V_{\text{II}}:\text{Ti}$ снижается и количество формы V_{I} возрастает.

Именно для образцов, приготовленных при 400°C, каталитическая активность максимальна [5]. Относительно малая величина отношений $V_{\text{II}}:\text{Ti}$ – от 0.001 до 0.23 – может свидетельствовать об образовании твердого раствора ванадия в диоксиде титана или же об образовании поверхностного соединения этих двух элементов (структуры сростания) в его тонкой пористой структуре ($S_{\text{уд}} \text{TiO}_2$ равна 116 м²/г).

Во всех остальных образцах приготовленных методом пропитки можно выделить также две формы ванадия: V_{I} – форма, которая растворяется в 1.2М HCl в виде индивидуального соединения (V_2O_5), и форма V_{II} , растворяющаяся в 3.8М HF одновременно с титаном. Например, в образце, содержащем 20% V_2O_5 (400°C), методом ДР найдено, что ванадий присутствует в виде двух форм: V_{I} – (68%) и V_{II} – (32%). Для формы V_{II} мольное отношение $V:\text{Ti}=0.023\pm 0.03$. По данным РФА образец содержит диоксид титана в форме анатаза и оксид ванадия.

В отличие от образцов, приготовленных методом распылительной сушки, для пропиточных образцов участки стехиограмм, соответствующие форме V_{II} , имеют в большей степени переменный характер стехиограмм $V:\text{Ti}$, что свидетельствует о пространственно неоднородном распределении ванадия в объеме носителя.

Т а б л и ц а 1

Результаты ДР-анализа и РФА-серий образцов катализаторов, приготовленных методом распылительной сушки

| Серия образцов | Температура прокаливания, °С | ДР* | | ДР* | | ДР* | РФА* | |
|--|------------------------------|----------------------------|------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|------------------|
| | | Массовая доля элементов, % | | Массовая доля форм ванадия, % | | V _{II} | Структурные формы | |
| | | V | Ti | V _I | V _{II} | V/Ti, моль:моль | V | TiO ₂ |
| 10% V ₂ O ₅ + 90% TiO ₂ | 110 | 4,3 | 55,3 | 3,9 | 0,4 | 0.008 | Не обн., аморфн. | Анагаз |
| | 300 | 4,1 | 55,4 | 1,5 | 2,6 | 0.050 | Не обн., аморфн. | Анагаз |
| | 400 | 4,2 | 55,4 | 1,3 | 2,9 | 0.054 | Не обн., аморфн. | Анагаз |
| | 500 | 3,9 | 55,7 | 1,6 | 2,3 | 0.043 | Не обн., аморфн. | Анагаз |
| | 600 | 2,9 | 56,8 | 1,9 | 1,0 | 0.018 | Не обн., аморфн. | Анагаз |
| 20% V ₂ O ₅ + 80% TiO ₂ | 110 | 9.1 | 50.1 | 6.0 | 3.1 | 0.001 | Не обн., аморфн. | Анагаз |
| | 300 | 8,8 | 50,5 | 5.4 | 3,8 | 0.068 | Не обн., аморфн. | Анагаз |
| | 400 | 9,8 | 49,4 | 6,3 | 3,5 | 0.13 | Не обн., аморфн. | Анагаз |
| | 500 | 8,8 | 50,5 | 6,3 | 2,5 | 0.054 | V ₂ O ₅ | Анагаз |
| 50% V ₂ O ₅ + 50% TiO ₂ | 110 | 24,2 | 34,0 | 24,1 | 0,1 | 0.004 | Не обн., аморфн. | Анагаз |
| | 300 | 28,6 | 29,3 | 23,6 | 5,03 | 0.18 | V ₂ O ₅ | Анагаз + рутил |
| | 400 | 28,7 | 29,2 | 22,6 | 6,1 | 0.23 | V ₂ O ₅ | Анагаз + рутил |
| | 500 | 23,7 | 34,6 | 20,0 | 3,67 | 0.11 | V ₂ O ₅ | Анагаз + рутил |

*Примечание: ДР – дифференцирующее растворение, РФА – рентгенофазовый анализ.

Идентификация природы формы V_{II}/TiO_2 . В [6] отмечено, что в составе ванадий-титановых катализаторов обнаружено соединение ванадия и титана со стехиометрическим соотношением 1:1. Это соединение впервые найдено методом электронной микроскопии и идентифицировано как двумерная структура срастания двух фаз V_2O_5 и TiO_2 . Методом ДР установлено, что соединение $V:Ti=1:1$ образуется при приготовлении катализаторов методами распылительной сушки и при адсорбции $VOCl_3$.

Сложность обнаружения и идентификации методом ДР этого соединения связана с тем, что в условиях динамического режима ДР селективному выделению относительно небольших количеств формы V_{II}/TiO_2 препятствует, с одной стороны, выделение больших количеств V_2O_5 , а с другой, – еще больших TiO_2 . Но в образцах катализаторов системы V_2O_5/TiO_2 , приготовленных методами распылительной сушки и адсорбции $VOCl_3$, на границе раздела фаз V_2O_5 и TiO_2 (до начала растворения TiO_2) удавалось выделить эту форму, но в других случаях такое соединение обнаружить не удалось.

Нанодисперсные оксидные Fe-Co-катализаторы

Метод ДР был применен для определения фазового состава оксидных Fe-Co-катализаторов синтеза многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), нанесенных на Al_2O_3 , MgO и $CaCO_3$, приготовленных методом полимеризованных комплексных предшественников (метод Пекини) [7,8]. Исследование фазового состава этих катализаторов дифракционными методами не позволило получить содержательных сведений об их составе, кроме заключения о том, что структура этих катализаторов аморфная. При определении степени окисления железа в обнаруженных методом ДР фазах использовали метод отбора проб из потока раствора, выходящего из реактора стехиографа.

Fe_2Co/MgO . В табл. 2 приведены количественные данные о составе и содержании обнаруженных фаз в составе образца Fe_2Co/MgO . Все обнаруженные фазы являются фазами переменного состава.

Т а б л и ц а 2

Фазовый состав образца Fe_2Co/MgO , полученный методом ДР

| Найденные фазы (фрагментарная формула) | масс. % | Примечания |
|--|---------|--|
| $Co_{0.070 \pm 0.002} Fe_1$ | 20.3 | В составе фазы – Fe^{3+} и Fe^{2+} |
| $Co_{0.14 \pm 0.01} Fe_{0.025 \pm 0.001} Mg_1$ | 67.6 | В составе фазы – Fe^{2+} |
| Mg_1 | 5.8 | Фаза Mg_1 находится на поверхности твердого раствора – $Co_{0.14}Fe_{0.025}Mg_1$ |
| Fe_1 | 6.2 | В составе фазы $Fe_1 - Fe^{3+}$ |

$Fe_2Co/CaCO_3$. Методом отбора проб не было обнаружено в образце восстановленного железа. Итоговые количественные данные о составе и содержании обнаруженных фаз в составе образца $Fe_2Co/CaCO_3$ приведены в (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что образец на 74% состоит из фазы Co_1Fe_2 . Этот состав свидетельствует о присутствии в образце фазы шпинельного типа $Co_1Fe_2O_4$, что согласуется с данными РФА [8].

Фазовый состав образца $Fe_2Co/CaCO_3$, полученный методом ДР

| Найденные фазы (фрагментарная формула) | масс. % | Примечания |
|--|---------|----------------------------|
| $Co_{0.50\pm 0.01}Fe_1$ | 73.7 | В составе фазы – Fe^{3+} |
| Co_1 | 0.10 | |
| Ca_1 | 19.2 | |
| Fe_1 | 7.0 | В составе фазы – Fe^{3+} |

Fe_2Co/Al_2O_3 . В табл. 4 приведены количественные данные о фазовом составе образца Fe_2Co/Al_2O_3 .

Фазовый состав образца Fe_2Co/Al_2O_3 , полученный методом ДР

| Найденные фазы (фрагментарная формула) | масс.% | Примечания |
|--|--------|---|
| $Co_{0.32\pm 0.02}Fe_{0.68\pm 0.03}Al_1$ | 38.3 | В составе фазы – Fe^{3+} (40% отн.) |
| $Co_{0.25\pm 0.01}Fe_{0.26\pm 0.01}Al_1$ | 46.5 | В составе фазы – Fe^{2+} (28.6% отн.) |
| Co_1 | 2.8 | |
| Fe_1 | 12.4 | В составе фазы $Fe_1 - Fe^{3+}$ и Fe^{2+} |

Образцы Na-Al-Si и Na-Zr-Si стеклотканей

Кремнеземные стекловолоконистые материалы (СВМ) широко используют в качестве электро- и термоизоляторов, армирующих компонентов композитов, а также гетерогенных катализаторов. Такие материалы рентгеноаморфны, и их структуру изучают методами ИК, ЯМР (^{29}Si), БЭТ, валовой элементный состав определяют различными методами элементного анализа [9-11]. Методом ДР был исследован химический состав алюмосиликатных и цирконийсиликатных стеклотканей на разных стадиях их приготовления и модифицирования.

В исходных промышленных алюмосиликатных образцах стеклотканей впервые количественно определено распределение элементов из состава стеклотканей между их различными формами: поверхностными ионообменными (Na), гидратированными (Al, Si) и каркасными (Al, Si). Подобные результаты получены для исходных промышленных цирконийсиликатных образцов. Установлено, что цирконий неравномерно распределен в структуре стеклотканей и отсутствует в их поверхностных слоях. В выщелоченных алюмосиликатных образцах в небольших остаточных количествах содержатся ионообменная форма натрия и гидратированная форма алюминия, а все остальное (99 %) – это каркасная форма стеклоткани. Выщелоченные цирконийсиликатные образцы также характеризуются неравномерным распределением циркония в структуре стеклоткани и полным его отсутствием в приповерхностных слоях стекловолокна.

Применение метода ДР для анализа модифицированных алюмосиликатных и цирконийсиликатных СВМ позволило обнаружить, идентифицировать и количественно определить содержание различных форм как их основных компонентов, так и модификаторов – каталитически активных добавок платины и кобальта. При модифицировании платиной алюмосиликатного выщелоченного СВМ-образца вся платина распределена на его внешней поверхности и отсутствует в глубинных слоях пористой структу-

ры волокон. Для модифицированных платиной и кобальтом образцов Zr-Si CBM, прошедших стадию предварительной подготовки поверхности, объемные формы модификаторов переходят в раствор вместе с элементами каркаса при соответствующих условиях динамического режима ДР. Это также свидетельствует о расположении платины и кобальта, как на внешней, так и в приповерхностных слоях объема CBM.

Катализаторы глубокого окисления перовскитового ряда

Для определения фазового состава образцов слоистого перовскита купрата лантана La_2CuO_4 синтезированного в двух режимах: объемного горения и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, был впервые применен двухступенчатый способ стехиографических расчетов. В табл. 5 приведены результаты ДР которые качественно согласуются с результатами определения фазового состава образцов методами РФА и ПЭМ. Однако, в обоих случаях, метод РФА не обнаруживает фазы $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, по-видимому, её содержание незначительно из-за метастабильности.

Т а б л и ц а 5

Фазовый состав образцов La_2CuO_4 объемного горения и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, полученные методами ДР, РФА и ПЭМ

| Образец | Данные ДР* | | Данные РФА* | Данные ПЭМ* |
|---|--|--------|---|--|
| | Найденные фазы (фрагментарная формула) | масс.% | | |
| La_2CuO_4 объемного горения | $\text{Cu}_1 \text{La}_1$ | 11.0 | La_2CuO_4 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, CuO | La_2CuO_4 , $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /или La_2O_3 |
| | $\text{Cu}_{0.5} \text{La}_1$ | 58.8 | | |
| | Cu_1 | 3.4 | | |
| | La_1 | 26.4 | | |
| La_2CuO_4 самораспространяющегося высокотемпературного синтеза | $\text{Cu}_1 \text{La}_1$ | 7.8 | La_2CuO_4 , La_2O_3 | La_2CuO_4 , $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /или La_2O_3 |
| | $\text{Cu}_{0.5} \text{La}_1$ | 82.9 | | |
| | Cu_1 | - | | |
| | La_1 | 9.3 | | |

*Примечание: ДР – дифференцирующее растворение, РФА – рентгенофазовый анализ, ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия.

Графеноподобные наночастицы дисульфида молибдена

Метод ДР был использован для характеристики графеноподобных малослойных наночастиц 2H-MoS_2 с целью изучения реакционной способности их поверхности в процессе синтеза и при хранении на воздухе.

В табл. 6 приведены количественные данные о фазовом составе наночастиц 2H-MoS_2 . По результатам ДР подтверждено образование наночастиц 2H-MoS_2 стехиометрического состава с высоким выходом. Установлено малое содержание поверхностно-окисленных и водоростворимых форм Mo и S, основная примесь – предположительно, MoO_3 (не исключается и оксисульфид), образование которой обусловлено хемосорбцией кислорода (из воздуха) на оборванных химических связях наночастиц

на «торцах» плоских наночастиц. Их присутствие наиболее характерно для наночастиц с наименьшими размерами 17.1 (1) нм.

Т а б л и ц а 6

Фазовый состав наночастиц 2H-MoS₂ по данным ДР, масс.%

| Образец | Сторона развитой поверхности наночастиц 2H-MoS ₂ , нм | Формы Mo и S, масс.% | | |
|---------------------|--|--------------------------|-----------------|----------------|
| | | MoS _{1.99±0.01} | Mo ₁ | S ₁ |
| MoS ₂ -1 | 17.1 (1) | 87.1 | 12.4 | 0.5 |
| MoS ₂ -2 | 43 (3) | 90.7 | 9.0 | 0.3 |
| MoS ₂ -3 | 53 (3) | 91.6 | 6.2 | 2.2 |

Результаты дифференцирующего растворения по определению состава наночастиц, согласуется с данными РФЭС, а также спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотонной корреляционной спектроскопии.

Халькогенидная система Li₂Se-In₂Se₃

LiInSe₂ востребованы в качестве материалов нелинейной оптики. Главное требование к ним – высокая химическая однородность и оптическое качество. С целью обнаружения и идентификации природы неоднородностей кристаллов, был применен метод ДР, как высокочувствительный к обнаружению наноразмерных микрофаз. Объектами исследования были желтые и красные участки кристаллов, однофазные по данным дифракционного метода.

Для светлых участков кристалла отношение Li:In близко к стехиометрическому 1:1, а темные участки характеризуются пониженным содержанием Li в составе фазы переменного состава Li_{3x-1}In_{1+x}Se₂ и повышенным содержанием примесных фаз (табл. 7).

Т а б л и ц а 7

Фазовый состав кристалла LiInSe₂ по данным ДР, масс.%

| Цвет кристалла | Li- фаза, мкг | Фрагментарная формула и содержание основной фазы Li : In масс, % | | Примесные фазы, масс % | |
|----------------|---------------|--|------|------------------------|-----|
| | | | | Li | In |
| желтый | 0.03 | 0.98 : 1.01 | 99.3 | 0.10 | 0.6 |
| коричневатый | 0.28 | 0.86 : 1.05 | 97.7 | 0.07 | 1.6 |
| темно-красный | – | 0.79 : 1.07 | 98.0 | 0.06 | 1.7 |
| темно-красный | 1.7 | 0.72 : 1.09 | 97.6 | 0.19 | 2.1 |
| темно-красный | 2.2 | 0.70 : 1.10 | 98.0 | 0.06 | 1.7 |
| красный | – | 0.96 : 1.01 | 99.0 | 0.10 | 0.9 |
| светло-красный | 0.1 | 0.98 : 1.01 | 98.8 | 0.2 | 0.6 |

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обобщены и систематизированы проявления пространственной неоднородности химического состава твердых многоэлементных многофазовых неорганических веществ и материалов с учетом их атомной структуры, а также макро-, микро-, мезо- и наноструктуры. Рассмотрены особенности определения неоднородности состава поверхностных слоев твердых фаз и фаз, находящихся в открытых и закрытых порах пористых матриц.
2. Разработаны математические модели твердых фаз и их смесей различного элементного состава, в том числе с учетом проявлений неоднородности на микро- и наноуровне их пространственной структуры. Использование этих моделей при математическом моделировании процессов ДР позволило обосновать и развить способы и порядок стехиографических расчетов как способа обнаружения, идентификации и количественного определения индивидуальных фаз в составе многоэлементных многофазовых веществ и материалов.
3. Проведено математическое моделирование динамических процессов растворения смесей фаз. Установлены закономерности зависимости селективности и эффективности разделения смесей от вида функций возрастания концентрации растворителя в ходе процессов растворения. Полученные зависимости отличаются выраженной нелинейностью.
4. Впервые разработан 2-х ступенчатый способ стехиографических расчетов при решении задачи разделения смесей фаз, включенных в закапсулированной форме в объем матричной фазы. На первой стадии расчетов проводят определение стехиометрического состава капсулированной фазы, а на второй – разделение этой фазы с матрицей.
5. Метод ДР применен для анализа различных по составу и структуре реальных многоэлементных многофазовых твердых неорганических веществ и материалов.
 - В нанесенных оксидных ванадиевых катализаторах обнаружена прочносвязанная с носителем TiO_2 форма ванадия, предположительно состава V_1Ti_1 .
 - В нанодисперсных оксидных катализаторах ($\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{MgO}$ и $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaCO}_3$), которые представляют собой сложную смесь аморфных нанодисперсных оксидных фаз, обнаружено, что в их состав могут одновременно входить как элементы активного компонента (Fe, Co), так и элемента-носителя (Al, Mg), образуя твердые растворы. Только образцы катализатора состава $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaCO}_3$ содержат чистую от носителя фазу.
 - В исходных промышленных Na-Al-Si образцах стеклотканей количественно определено распределение образующих их элементов между различными формами: поверхностными ионообменными (Na), гидратированными (Al, Si) и каркасными (Al, Si). Подобные результаты получены для исходных промышленных Na-Zr-Si образцов. Было установлено, что цирконий отсутствует на поверхности образцов и неравномерно распределен в структуре стеклоткани. Для модифицированных платиной и кобальтом образцов Zr-Si СВМ установлено, что элемен-

ты-модификаторы расположены на внешней поверхности СВМ, так и в приповерхностных слоях объема СВМ.

- При определении состава катализаторов перовскитового ряда (купрата лантана La_2CuO_4) был применен двухступенчатый способ стехиографических расчетов, что позволило определить фазу La_1Cu_1 ($\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$), включенную в объем матричной фазы La_2CuO_4 .
- Установлено, что образование цветных участков в объемном кристалле LiInSe_2 связано с отклонением его состава от стехиометрии. Избыток In (In_2Se_3) приводит к образованию твердого раствора замещения $(\text{Li}_{3x-1}\text{In}_{1+x})\text{InSe}_2$ и к изменению цвета кристалла с желтого на красный. Для светлых участков кристалла отношение $\text{Li}:\text{In}$ близко к стехиометрическому 1:1, а темные участки характеризуются пониженным содержанием Li в составе фазы переменного состава $\text{Li}_{3x-1}\text{In}_{1+x}\text{Se}_2$ и повышенным содержанием примесных фаз.
- В графеноподобных наночастицах MoS_2 стехиометрического состава обнаружено присутствие примесей фаз молибдена и серы, предположительно, MoO_3 (не исключается и оксисульфид), содержание которых зависит от условий синтеза и хранения наночастиц MoS_2 .

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Довлитова Л.С., Почтарь А.А., Болдырева Н.Н., Малахов В.В. Определение химического состава нанесенных ванадийсодержащих оксидных катализаторов методом дифференцирующего растворения // Журн. аналит. химии. **2011**. Т.66. № 1. С. 92-97.
2. Довлитова Л.С., Почтарь А.А., Болдырева Н.Н., Малахов В.В. Определение химического состава стекловолоконистых силикатных материалов методом дифференцирующего растворения // Журн. аналит. химии. **2011**. Т. 66. № 10. С. 1097-1106.
3. Довлитова Л.С., Почтарь А.А., Малахов В.В. Определение химического состава модифицированных стекловолоконистых силикатных материалов методом дифференцирующего растворения. // Журн. аналит. химии. **2013**. Т.68. № 1. С. 75-83.
4. Болдырева Н.Н., Купцов А.В., Довлитова Л.С., Почтарь А.А. Изучение фазового состава Fe-Co – катализаторов стехиографическим методом дифференцирующего растворения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2013**. Т. 79. № 6. С. 11-15.
5. Яковлева И.С., Кузнецова А.В., Герасимов Е.Ю., Почтарь А.А., Исупова Л.А. Микроволновый синтез перовскитов LaVO_3 ($\text{V} = \text{Co}, \text{Fe}$) с использованием добавок // Кинетика и катализ. **2014**. Т. 55. № 5. С. 662.
6. Vasilyeva I.G., Pochtar A.A., Isaenko L.I. Origin of the solid solution in the $\text{LiInSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3$ system. // J. Solid State Chem. **2014**. V. 220. P. 91-96.
7. Почтарь А.А., Васильева И.Г., Малахов В.В. Определение проявлений пространственной неоднородности химического состава функциональных материалов методами стехиографии // Журн. структур. химии. **2014**. Т.55. № 6. С. 1216-1221.
8. Довлитова Л.С., Почтарь А.А., Малахов В.В. Определение фазового состава предшественников катализаторов многослойных углеродных нанотрубок стехиографиче-

ским методом дифференцирующего растворения // Журн. структур. химии. **2014**. Т. 55. № 6. С. 1222-1228.

9. Komova O.V., Mukha S.A., Netskina O.V., Odegova G.V., Pochtar A.A., Ishchenko A.V., Simagina V.I. A solid glycine-based precursor for the preparation of La_2CuO_4 by combustion method // *Ceram. Int.* **2015**. V. 41. P. 1869-1878.

10. Довлитова Л.С., Почтарь А.А., Болдырева Н.Н., Малахов В.В. Метод дифференцирующего растворения в исследовании состава, структуры и свойств нанесенных оксидных ванадиевых катализаторов. // 1-ая Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», **2009**. Новосибирск. С. 193.

11. Довлитова Л.С., Почтарь А.А., Малахов В.В. Метод дифференцирующего растворения при определении в гетерогенных катализаторах химических форм элементов платиновой группы. // XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. **2010**. Новосибирск. С. 152.

12. Довлитова Л.С., Почтарь А.А., Малахов В.В. Метод дифференцирующего растворения в исследовании состава, структуры и свойств стекловолоконистых материалов. // Аналитика Сибири и Дальнего Востока. **2012**. Красноярск. С. 228.

13. Почтарь А.А., Малахов В.В. Процессы разделения смесей твердых фаз неорганических соединений в динамическом режиме растворения. // Аналитика Сибири и Дальнего Востока. **2012**. Красноярск. С. 176.

14. Шевцов Ю.В., Васильева И.Г., Почтарь А.А., Кучумов Б.М., Игуменов И.К. Влияние условий осаждения слоев в импульсном МО CVD методе на характеристики пленок HfO_2 . // Третий семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы. **2013**. Иркутск. С. 58.

15. Васильева И.Г., Асанов И.П., Почтарь А.А., Куликов Д.М., Кёниг Н.Б., Аксельруд Л.Г. Модифицирование кислородом поверхности графеноподобных наночастиц дисульфида молибдена. // IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии». **2013**. Киев. С. 122.

16. Почтарь А.А., Малахов В. В. Селективность и эффективность разделения смесей твердых фаз в процессах дифференцирующего растворения. // 2-ой Съезд аналитиков России. **2013**. Москва. С. 195.

17. Почтарь А.А., Малахов В.В. Определение проявлений пространственной неоднородности химического состава функциональных материалов методами стехиографии. // 2-ая Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов». **2013**. Новосибирск. С. 78.

Список цитируемой литературы:

[1] Vlasov A.A., Malakhov V.V. Mathematical modeling of differential dissolution process. // International Congress on Analytical Chemistry. **1997**. V.1. B-12.

[2] Малахов В.В., Власов А.А. Расчеты и интерпретация результатов стехиографического анализа твердых многоэлементных многофазовых веществ и материалов. // Журн. аналит. химии. **2011**. Т. 66. № 3. С. 268-275.

- [3] Malakhov B.B., Vlasov A.A., Boldireva N.N., Dovlitova L.S. Stoichiographic calculations and metrology of the phase analysis by differential dissolution technique // International congress on analytical chemistry. Moscow. **1997**. Abstracts. V. 1. B-24.
- [4] Зенковец Г.А., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В., Алькаева Е.М., Андрушкевич Т.В., Лапина О.Б., Бургина Е.Б., Довлитова Л.С., Малахов В.В., Литвак Г.С. Формирование оксидных ванадийтитановых катализаторов. // Кинетика и катализ. **2000**. Т.41. № 4. С. 628.
- [5] Бондарева В.М., Андрушкевич Т.В., Лапина О.Б., Малахов В.В., Довлитова Л.С., Власов А.А. Окислительный аммонолиз метилпиразина на бинарных оксидных системах. IV. Ванадийтитановая система. // Кинетика и катализ. **2000**. Т.41. № 5. С. 736.
- [6] Kryukova G.N., Klenov D.O., Zenkovetz G.A. Intergrowth between V_2O_5 and TiO_2 (anatase): high resolution electron microscopy evidence. // React. Kinet. Catal. Lett. **1997**. V. 60. N 2. P. 179.
- [7] Kuznetsov V.L., Elumeeva K.V., Beylina N.Yu., Stepashkin A.A., Moseenkov S.I., Plyasova L.M., Romanrnko A.I., Anikeeva O.B., Tkachev E.N. Multi – walled carbon nanotubes with ppm level of impurities. // Phys. Status Solidi B. **2010**. V.247. N 11-12. P. 2695-2699.
- [8] Елумеева К.В., Ищенко А.В., Плясова Л.М., Молина И.Ю., Шмаков А.Н., Калинин А.В., Кузнецов В.Л. Исследования формирования частиц активного компонента Fe-Сокатализаторов синтеза многослойных углеродных нанотрубок. // Труды Второго семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы. Новосибирск. **2011**. С. 47.
- [9] Симонова Л.Г., Барелко В.В., Токтарев А.В., Черашев А.Ф., Чумаченко В.А., Бальжинимаев Б.С. Катализаторы на основе стекловолоконистых носителей. 4. Исследование Pt катализаторов на основе стеклотканых носителей в реакциях окисления углеводородов (пропан, *n*-бутан) и диоксида серы. // Кинетика и катализ. **2002**. Т.43. № 1. С. 67.
- [10] Бальжинимаев Б.С., Барелко В.В., Сукнев А.П., Паукштис Е.А., Симонова Л.Г., Гончаров В.Б., Кириллов В.Л., Токтарев А.В. Катализаторы на основе стекловолоконистых носителей. // Кинетика и катализ. **2002**. Т.43. № 4. С. 586.
- [11] Bal'zhinimaev B.S., Simonova L.G., Barelko V.V., Toktarev A.V., Zaikovskii V.I. and Chumachenko V.A. Pt-containing catalysts on a base of woven glass fiber support: a new alternative for traditional vanadium catalysts in SO_2 oxidation process. // Chem. Engineering J. **2003**. V.91. P. 175-179.

ПОЧТАРЬ Алена Анатольевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ СТЕХИОГРАФИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ**

Автореферат диссерт. на соискание ученой степени кандидата химических наук
Подписано в печать. 13.10.2015 Заказ № 69. Формат 60×84/16. Усл. печ. л.1,1. Тираж 120 экз.

Отпечатана в типографии ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, Просп. Акад. Лаврентьева, 5
<http://catalysis.ru>