

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧЕРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. БОРЕСКОВА СО РАН
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

Почтарь Алена Анатольевна

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

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

д.х.н., профессор

Малахов Владислав Вениаминович

Новосибирск – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Стехиография и метод дифференцирующего растворения (ДР).....	18
1.2. Стационарный и проточный режимы дифференцирующего растворения.....	19
1.3. Техника и методология ДР.....	20
1.3.1. Стехиограф.....	20
1.3.2. Формирование динамического режима ДР: состав и температура растворителей.....	21
1.3.3. Стехиографическое титрование.....	23
1.3.4. Стехиографические расчеты.....	24
1.4. Фазы переменного состава и метод ДР.....	26
1.5. Малые фазы и метод ДР.....	28
1.6. Определение фазового состава твердых неорганических веществ и материалов методом ДР.....	29
1.6.1. Катализаторы.....	29
1.6.2. Материалы со специфическими магнитными и электрическими свойствами.....	30
1.6.3 Термохромные материалы.....	32
1.6.4. Люминофоры.....	32
1.6.5. Высокотемпературные сверхпроводники.....	32
1.6.6. Оптические материалы.....	34
1.7. Заключение.....	35
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	36
2.1. Методическое обеспечение исследований.....	36
2.2. Метрология.....	39
2.3. Объекты исследования.....	40
ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ, ТВЕРДЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО НЕОДНОРОДНЫХ ФАЗ.....	42
3.1. Разделительная способность процессов ДР.....	44
3.2. Моделирование динамических процессов растворения смесей фаз.....	45

3.3. Модели смесей твердых «фаз-сфер» и стехиографические расчеты при обнаружении и идентификации фаз в объектах неизвестного фазового состава.....	47
3.3.1. Разделение двухэлементных фрагментов фаз.....	49
3.3.2. Вычитание 2-элементного фрагмента одной фазы из суммарных кинетических кривых растворения элементов.....	51
3.3.3. Добавление «недостающих» элементов во фрагменты формул фаз.....	52
3.4. Стехиографические расчеты при обнаружении, идентификации и количественной характеристике проявлений пространственной неоднородности химического состава твердых веществ и материалов.....	53
3.4.1. Стехиографические расчеты для систем «малые фазы, капсулированные в объеме матрицы».....	54
3.4.2. Веерное разделение фаз.....	58
3.5. Моделирование динамических процессов растворения фаз, различающихся по дисперсности.....	62
3.6. Заключение.....	66
ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ДР ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ.....	67
4.1. Нанесенные оксидные ванадиевые катализаторы.....	69
4.1.1. Условия ДР-анализа.....	69
4.1.2. Результаты ДР-анализа.....	70
4.2. Нанодисперсные оксидные Fe-Co-катализаторы.....	76
4.2.1. Условия ДР-анализа.....	77
4.2.2. Результаты ДР-анализа.....	77
4.3. Образцы Na-Al-Si и Na-Zr-Si стеклотканей.....	88
4.3.1. Условия ДР-анализа.....	89
4.3.2. Результаты ДР-анализа.....	89
4.3.3. Образцы Na-Al-Si и Na-Zr-Si стеклотканей модифицированные Co и Pt.....	98
4.4. Катализаторы глубокого окисления перовскитового ряда.....	104
4.4.1. Условия ДР-анализа.....	104
4.4.2. Результаты ДР-анализа.....	105

4.5. Графеноподобные наночастицы дисульфида молибдена.....	105
4.5.1. Условие ДР-анализа.....	108
4.5.2. Результаты ДР-анализа.....	108
4.6. Халькогенидная система $\text{Li}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$	109
4.6.1. Условие ДР-анализа.....	109
4.6.2. Результаты ДР-анализа.....	110
4.7. Заключение.....	112
ВЫВОДЫ	114
Заключение	116
Список литературы.....	117

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия

БЭТ – теория Брунауэра, Эммета, Тейлора

ДР – дифференцирующее растворение

ДТА – дифференциальный термический анализ

ИК – инфракрасная спектроскопия

ИР – избирательное растворение

ИСП – индуктивно связанная плазма

ИХС – ионная хромато-стехиография

КР – спектроскопия комбинационного рассеяния

МС – масс-спектрометрия

МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки

ОГ – объемное горение

ПЭМ – просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СВМ – стекловолоконные материалы

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

ЭДС – электродвижущая сила

ЭСХА – электронная спектроскопия для химического анализа

(метод математического описания физической адсорбции)

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

Введение

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. Поэтому 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-структурные и спектроскопические методы.

К сожалению, роль аналитической химии в этой области малозаметна и ограничивается, в основном, валовым элементным анализом. Редким исключением являются результаты послойного анализа поверхностных областей кристаллических фаз, а также металлов и сплавов. 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 данной работы является развитие теории и практики безэталонного стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР) для определения

проявлений пространственной неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов.

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

1. 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.
2. 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.
3. На основе результатов моделирования разработать новые подходы к стехиографическим расчетам результатов анализа методом ДР при обнаружении, идентификации и количественной характеристике пространственной неоднородности состава твердых веществ и материалов.
4. Провести экспериментальные исследования реальных твердых веществ и материалов с целью определения проявлений пространственной неоднородности их химического состава.

Научная новизна работы

1. Выявлены особенности обнаружения, идентификации и количественного определения проявлений неоднородности химического состава поверхностных слоев твердых фаз и фаз, находящихся в открытых и закрытых порах пористых матриц. При анализе реальных объектов обнаружены различные по своей природе проявления пространственной неоднородности их состава. В V-Ti катализаторах обнаружена прочносвязанная с носителем TiO_2 форма ванадия. Установлено, что в нанодисперсных катализаторах (Fe_2Co/Al_2O_3 , Fe_2Co/MgO и $Fe_2Co/CaCO_3$) в состав фаз могут одновременно входить как элементы активного компонента (Fe, Co), так и элемента-носителя (Al, Mg), образуя твердые растворы. Для Na-Al-Si 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 стеклотканях элементы-модификаторы расположены как на внешней ее поверхности, так и в объеме. На поверхности графеноподобных наночастиц дисульфида молибдена обнаружено присутствие индивидуальных фаз молибдена и серы. Установлено, что различие цветовых характеристик кристалла LiInSe_2 , на самом деле являющимся фазой переменного состава $\text{Li}_{3x-1}\text{In}_{1+x}\text{Se}_2$, обусловлено как отличием величины x , так и содержанием фаз примесей Li_1 и In_1 .

2. 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 этого процесса – 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.

3. 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 La_2CuO_4) позволило определить фазу La_1Cu_1 ($\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$), включенную в объем матричной фазы La_2CuO_4 .

Методология работы

Для достижения поставленных задач в данной работе использовался стехиографический метод дифференцирующего растворения. Стехиография и метод ДР позволяют одновременно проводить (1) обнаружение, (2) идентификацию и (3) 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 методов 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.

Практическая значимость работы

1. Показана возможность эффективного применения ДР метода для определения проявлений пространственной неоднородности химического состава реальных твердых кристаллических, аморфных веществ и материалов: кристаллов и нанодисперсных порошков с различными функциональными свойствами.
2. 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.

На защиту выносятся следующие положения

1. 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.
2. Результаты математического моделирования процессов ДР: зависимости селективности и эффективности разделения смесей твердых фаз от их дисперсности и параметров динамических процессов растворения.
3. Результаты математического моделирования процессов ДР твердых матричных фаз, в объеме которых экранированы и капсулированы фазы иного химического состава и структуры.
4. 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 об проявлениях пространственной неоднородности состава фаз (экранированные и капсулированные формы элементов и 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, 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).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 статей в международных и отечественных научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Соавторы публикаций не возражают против использования совместно полученных результатов в диссертационной работе А.А. Почтарь.

Личный вклад автора в настоящую работу состоит в систематизации литературных данных по теме диссертации, в разработке модели твердых смесей с пространственной неоднородностью их химического состава и модели динамического режима ДР, в выполнении экспериментальных исследований реальных твердых веществ и материалов с целью определения проявлений пространственной неоднородности их состава. Совместно с научным руководителем проводились планирование экспериментальной и теоретической частей работы, обсуждение полученных результатов, подготовка материалов для публикаций по теме диссертации.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных с данными других методов исследования. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых российских и европейских журналах и представлялись на российских и международных конференциях высокого научного уровня.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 127 страницах и включает 52 рисунков, 18 таблиц и библиографию из 106 наименований.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с основным научным направлением ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова 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» (номер гос. регистрации 01201372198), по проектам 8.1 и 9.1. программ фундаментальных исследований Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» (номер гос. регистрации 01201281453 и 01201251476), по проекту РФФИ 11-03-00093 «Развитие методов обнаружения и идентификации химических соединений в твердых многоэлементных многофазовых веществах и материалах» (номер гос. регистрации 01201165332).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В большом числе научных публикаций содержатся различные сведения по проблеме неоднородности состава и структуры твердых веществ и материалов: катализаторов, нанодисперсных композитных сорбентов, материалов со специфическими магнитными, электрическими, оптическими и другими физическими и химическими свойствами, а также минералов, руд и продуктов их переработки, атмосферных аэрозолей. Такие сведения свидетельствуют также о том, что в твердых веществах всегда существуют пространственные области, различающиеся по своему элементному составу и пространственной структуре как атомной (кристаллической и аморфной), так и нано-, микро-, мезо- и макроструктуре. Специфика твердых веществ, их физические и химические свойства зависят, хотя и в разной степени, от их реальной структуры. Реальная структура как каждой конкретной индивидуальной фазы, так и образца в целом – неповторима и в полной мере не воспроизводима.

Под структурой твердого вещества подразумевают не только его атомную – кристаллическую и аморфную – структуру. В настоящее время понятие структуры детализируют [1], деля его также на четыре масштабных уровня, нано-, микро-, мезо- и макроструктуры (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Различные масштабные уровни структуры и степени увеличения, требуемые для их изучения [1]

Масштаб	Макроуровень	Мезоуровень	Микроуровень	Наноуровень
Типичное увеличение	$\times 1$	$\times 10^2$	$\times 10^4$	$\times 10^6$
Способы и методы определения	Визуальный осмотр Рентгеновская радиография	Оптическая микроскопия Растровая электронная микроскопия	Атомно-силовая микроскопия Растровая и просвечивающая микроскопия	Рентгеновская дифракция Просвечивающая электронная микроскопия

В настоящей работе основное внимание уделяется проявлениям неоднородности химического состава твердых веществ и материалов на их микро-, наноуровне. Это связано с тем, что основными объектами исследования были гетерогенные катализаторы, носители и сорбенты, для которых такие уровни структуры в значительной мере определяют специфические свойства этих функциональных материалов. На (рис. 1) представлены снимки сорбента «Силипор» (монофракция 0.16 – 0.2 мм) используемого в ВЭЖХ. При большем увеличении на поверхности частицы можно видеть трещины и шероховатости (рис. 1). Такие дефекты могут оказывать влияние на характеристические свойства функциональных материалов.

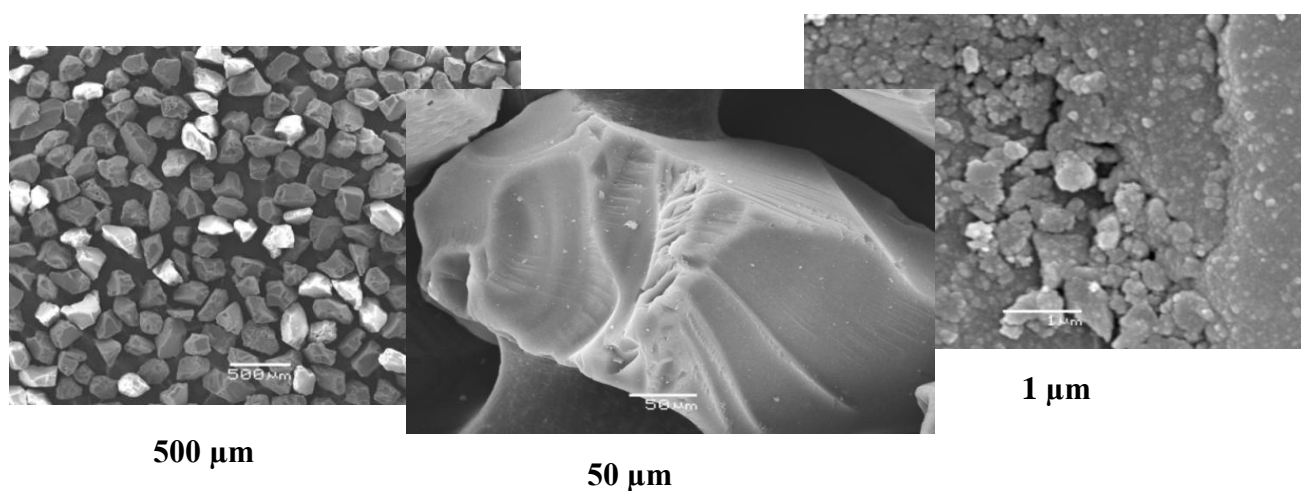


Рис. 1. Частицы сорбента «Силипор» для ВЭЖХ при разном увеличении [82]

Различают также монолитную и пористую структуру веществ и материалов, в сложных пористых твердых телах вся масса каждой из фаз (постоянного и/или переменного состава) или же части этих фаз могут быть капсулированы в закрытых и/или экранированы в открытых порах. Пространственная неоднородность – неотъемлемое свойство многослойных и композитных структур. На поверхности матричных фаз могут существовать адсорбированные, ионообменные, ковалентносвязанные компоненты твердых веществ, состав которых отличен от состава матриц. В объеме твердых тел – на границах раздела фаз – возможно образование структур срастания фаз и других межфазных форм с иным составом, чем у контактирующих фаз.

Многоэлементные многофазные объекты могут представлять собой сумму отдельных частиц фаз, между которыми существуют поверхности раздела. Соответствующие фазы могут быть как постоянного, так и переменного состава. Фазы переменного состава пространственно неоднородные характеризуются неоднородными по составу и/или структуре областями в объеме их матриц, но между такими областями отсутствуют поверхности раздела. Образцы твердых фаз одинакового стехиометрического состава, но с различной предысторией (природные или синтетические образцы, подвергавшиеся в той или иной степени термическому, механическому, радиационному воздействию и т.п.), как правило, различаются дисперсностью частиц, их пористой структурой и удельной поверхностью, а также природой межфазных поверхностей раздела. Эти факторы приводят к изменчивости свойств твердых фаз с одинаковой стехиометрией их элементного состава, но с различной структурой. Готовить стандартные образцы таких объектов фактически невозможно, как и для фаз переменного состава, которые представлены множеством природных и синтетических образцов, различающихся переменным содержанием основных и примесных химических элементов.

Неоднородность материалов возникает по двум основным причинам. С одной стороны, – это часто необходимое условие получения желательных свойств материалов. С другой, в ряде случаев, следствие неконтролируемых процессов при приготовлении материалов. Поэтому 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 не химические и электрохимические, а дифракционные и спектроскопические методы, прежде всего РФА. Возможности и достоинства этого метода хорошо известны, как и его ограничения. Прежде всего – это необходимость в эталонных образцах индивидуальных твердых фаз, которые в большинстве случаев отсутствуют, поэтому количественный фазовый анализ возможен в редких случаях. Невозможно идентифицировать аморфные фазы, сложности возникают при определении фаз переменного состава и микрофаз. Сложно или невозможно определять фазовую принадлежность элементов-примесей.

Что касается химических методов фазового анализа, то их роль в настоящее время малозаметна. Уже более 30 лет в журналах по аналитической химии фактически не появляются статьи по этой тематике. Проблема оказалась слишком сложной. Например, для наиболее известного химического метода фазового анализа – избирательного растворения (ИР) [2-8]. Этот метод мало подходит для анализа объектов пористых, аморфных образцов неизвестного фазового состава, для определения фаз переменного состава, а также в случаях, когда эталонные образцы фаз не могут быть приготовлены. Методики ИР, включая разные «мокрые» операции, требуют приложения ручного труда и пристального внимания аналитика, они достаточно громоздки и не поддаются инструментализации.

В настоящее время возможности химического анализа ограничиваются получением сведений о валовом элементном составе твердых многоэлементных многофазовых неорганических веществ. При валовом элементном анализе эффекты неоднородности стараются нивелировать, используя представительные – усредненные – пробы анализируемых веществ. Однако неоднородность состава отражает представление о пространственном структурировании химического состава различных веществ и материалов. Оно не адекватно традиционным представлениям о валовом составе, содержании примесей, об уровнях чистоты и т.п. Например, при допировании, легировании, промотировании и других подобных способах модифицирования химического состава необходимо определять, в какой форме и каким образом распределены добавки в массе исследуемого объекта.

Указанная проблема может решаться химическим стехиографическим методом дифференцирующего растворения (ДР) [9,10]. Методом ДР возможно одновременно обнаруживать, идентифицировать и количественно определять различные формы неоднородности состава сложных твердых веществ, проявляющиеся в их фазовом составе и составе поверхности, а также неоднородности состава смеси в целом.

В Институте катализа СО РАН им. Г.К. Борескова в результате многолетних исследований были установлены и развиты принципы определения состава смесей химических соединений – принципы стехиографии, стехиографических методов и приборов химического анализа, подробное описание которых представлено в большом числе публикаций и обзоров [11-14]. Ниже они перечислены.

1. Стехиография – концепция стехиометрии нестационарных процессов внутри- и межфазного массопереноса вещества [17].

2. Стехиометрия процессов массопереноса и стехиограммы – функции изменения во времени мольных отношений скоростей переноса химических элементов в нестационарном потоке вещества [10].
3. Принцип инвариантности стехиометрии нестационарных процессов массопереноса – независимость стехиометрии этих процессов от экспериментальных условий (концентрации веществ, температуры и гидродинамических условий), а также от характеристик реальной структуры твердых фаз [10].
4. Стехиометрический состав как аналитический сигнал химических соединений – временные участки стехиограмм, отвечающие стехиометрическому составу индивидуальных химических соединений [21].
5. Ионная хромато-стехиография – метод хроматографии, основанный на принципах стехиографии (**ИХС**) [22].
6. Динамический режим процессов растворения твердых веществ – процесс растворения твердых веществ в условиях изменения во времени – в ходе процесса – состава и концентрации растворителей, а также температуры [15].
7. Стехиографический метод дифференцирующего растворения (**ДР**) – стехиографический метод анализа смесей твердых фаз химических элементов и их соединений [1,16].
8. Принцип инвариантности стехиометрии растворения пространственно неоднородных фаз переменного состава (принцип аффинности стехиограмм) – определяет неизменность профиля стехиограмм пространственно неоднородных фаз переменного состава относительно степени их растворения. Основа для обнаружения, идентификации и количественного определения таких фаз в смесях с фазами постоянного состава [21,35].
9. Стехиограф – прибор для стехиографического анализа – твердых веществ методом ДР [19,46].
10. Стехиографическое титрование – способ *in situ* оптимизации динамического процесса последовательного растворения фаз, для которых неизвестны ни их элементный состав и стехиометрия, ни их число и количество в объекте анализа, ни его реальная структура, ни скорости растворения [21].
11. Стехиографические расчеты, результатом которых являются данные о стехиометрическом элементном составе соединений и о их количественном содержании в смеси с другими химическими соединениями [81,82].

Метод ДР, созданный на основе принципов стехиографии, существенно отличается от всех других методов современной аналитической химии. Перечислим наиболее значимые различия.

1. Метод ДР – стехиографический, ему не требуются эталонные образцы определяемых химических соединений. Характеристическим сигналом этих соединений в методе ДР является их собственный стехиометрический элементный состав. Как следствие, по результатам единственного или небольшого числа экспериментов удастся одновременно решать все три аналитические задачи анализа веществ неизвестного фазового состава: провести обнаружение, идентификацию и количественное определение соответствующих твердых фаз в анализируемой смеси.
2. Едва ли ни все методы современной аналитической химии основаны на принципах химического равновесия. Незаменимыми атрибутами аналитиков являются константы равновесия, распределения, сорбции, времена и объемы удерживания, потенциалы полуволн и т.п. Все подобные атрибуты оказываются для метода ДР или непригодными, или ненужными, поскольку для этого метода первостепенное значение имеют не термодинамические, а кинетические факторы. Термодинамические факторы обуславливают очередность растворения фаз в динамическом режиме растворения. Но и в этом случае исключительно важна скорость изменения во времени химического потенциала активных компонентов растворителей, величина которого зависит от изменения во времени состава, концентрации и температуры растворителей.
3. Подбор оптимальных условий анализа этим методом проводится *in situ* – непосредственно по ходу процесса анализа.
4. Отличительным свойством метода ДР является то, что этот метод позволяет не только разделять смеси фаз в динамическом режиме процесса растворения, но и с помощью стехиографических расчетов выделять индивидуальные фазы из их не разделившихся смесей.

В настоящее время материаловеды активно используют метод ДР в своих исследованиях, о результатах которых имеется более 200 научных публикаций и докладов на международных и российских научных конференциях.

Рассмотрим основные принципы стехиографии, на основе которых можно решать задачи, относящиеся к определению проявлений неоднородности химического состава твердых веществ.

1.1. Стехиография и метод дифференцирующего растворения

Концепция стехиографии как система новых представлений о стехиометрии нестационарных гетеро- и гомофазных процессов переноса вещества явилась результатом длительного поиска эффективных способов решения фундаментальной проблемы химии, связанной с определением молекулярного состава смесей, содержащих неизвестные химические соединения [1,2,10,13].

Методы стехиографии заключаются в соединении процессов разделения смесей с определением во времени стехиометрии элементного состава потока вещества. Такие методы основаны на анализе стехиограмм – функций изменения во времени мольных отношений скоростей массопереноса химических элементов из состава анализируемых веществ. Если при разделении в потоке вещества содержится единственное из определяемых соединений, то в этот период отношения указанных скоростей постоянны и равны стехиометрическим коэффициентам, связывающим элементы в формуле соединения. Возникает возможность идентификации химических соединений по их первейшему признаку – стехиометрии элементного состава. Безэталонных методов не бывает, но метод ДР можно назвать безэталонным в том смысле, что соответствующие приборы градуируют по элементам из состава анализируемого вещества, а ответы получают в виде стехиометрических формул и данных о количественном содержании химических соединений этих элементов. Поэтому для стехиографических методов эталонные образцы определяемых соединений не требуются [16].

Приоритетными объектами для стехиографии стали смеси твердых неорганических фаз, для анализа которых в 1986 году в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН был разработан метод ДР. Этот метод позволяет определять стехиометрический состав и количественное содержание фаз в твердых многоэлементных многофазовых объектах без выделения фаз в чистом виде. В отличие от избирательного растворения [15], при использовании метода ДР, не требуется сведения о фазовом составе анализируемых объектов, ни соответствующие эталонные образцы. Метод можно характеризовать как «безэталонный», количественный, отличающийся высокой чувствительностью при определении фаз (на 2-3 порядка выше РФА). Этот метод позволяет определять состав поверхности твердых фаз с разрешающей способностью около $5 \text{ \AA}/\text{см}^2$ [46].

В основе метода ДР лежат физико-химические закономерности, которые определяют ход процессов последовательного растворения индивидуальных фаз из их смесей в специально создаваемом динамическом режиме и изменение стехиометрии растворения в ходе таких процессов.

1.2. Стационарный и проточный режимы дифференцирующего растворения

Проблема разделения твердых фаз – основная в фазовом анализе, поскольку определение стехиометрии чистых фаз – тривиальная задача элементного анализа. В методе ДР разделение фаз достигается в динамическом режиме. В [20] изложено существо динамического режима растворения, которое состоит в увеличении по ходу процесса растворения концентрации растворителя, взятого в большом избытке по отношению к пробе, а так же температуры. При увеличении концентрации активного компонента растворителя (C_R), возрастает его химический потенциал μ , поскольку $\mu = \mu_0 + RT \ln C_R$. Соответственно, различные твердые фазы из смеси растворяются последовательно – по мере достижения, отвечающих этим фазам значение μ . Большой избыток растворителя необходим для того, чтобы его концентрация продолжала возрастать во времени, несмотря на то, что часть растворителя расходуется на взаимодействие с растворяемым веществом.

Фазовый анализ методом ДР можно проводить в стационарном и проточном режиме растворения.

На начальном этапе развития метода ДР использовали стационарный режим растворения, рассмотренный в работе [17]. По ходу растворения с некоторой периодичностью отбирают из реактора несколько десятков проб образующегося раствора. Определяют их элементный состав, проводят необходимые расчеты и получают интегральные кинетические зависимости растворения элементов из состава проб. Применение стационарного режима позволяет использовать большие навески, что особенно важно для процедур концентрирования и препаративного выделения фаз из смесей. В стационарном режиме можно проводить растворение в самых жестких условиях. Однако большой объем растворителя дает чрезмерно разбавленные растворы на начальных стадиях растворения, и трудно точно фиксировать изменение объема растворителя при одновременном отборе из реактора проб раствора и вводе в него дополнительных компонентов растворителя.

Преодоление выше перечисленных недостатков стало возможным при создании проточного режима ДР и использовании атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой в качестве детектора-анализатора проточного стехиографа [18,20]. Проточный режим обладает рядом важных преимуществ при сравнении со стационарным. Становится более гибким управление процессом дифференцирующего растворения, в том числе при стехиографическом титровании [21], повышается чувствительность метода, минимизируется расход растворителей. Фактически исключается возможность вторичных процессов (сорбция, ионный обмен, гидролиз) при взаимодействии перешедших в раствор компонентов пробы с еще не растворившемся остатком, так как образовавшийся раствор непрерывно выносится из реактора. Сокращается продолжительность выполнения ДР-анализа: в проточном режиме оно составляет от нескольких до десятков минут. В проточном реакторе твердое вещество в каждый момент времени реагирует со свежей порцией растворителя, что позволяет регистрировать кинетические зависимости в дифференциальной форме. Однако стационарный режим продолжают и по настоящее время использовать в препаративных целях и при жестких условия растворения [16].

1.3. Техника и методология ДР

1.3.1. Стехиограф

Прибор для проточного ДР-анализа – стехиограф [19, 22], созданный около 20 лет назад в Институте катализа СО РАН, коренным образом изменившей возможности метода ДР. Этот полностью компьютеризированный прибор фактически вытеснил стационарный режим из практики ДР-анализа. Стехиограф успешно функционирует до настоящего времени (рис. 2).



Рис. 2. Фото первого лабораторного стехиографа

1.3.2. Формирование динамического режима ДР: состав и температура растворителей

При формировании условий динамического режима ДР следует опираться на огромный арсенал знаний о способах растворения неорганических веществ, накопленных в аналитической химии. Первоначально состав растворителя выбирают исходя из химических свойств элементов пробы, как это делают при поиске условий полного растворения проб при их валовом элементном анализе. Но процесс растворения начинают с более низких концентраций и температур постепенно увеличивая их до предельных величин. Исходя из отклика системы на эти условия, далее их варьируют так, чтобы стехиограммы максимально состояли из линейных участков разделения. При этом не следует допускать потерь переходящих в раствор элементов в результате образования нерастворимых или летучих соединений.

Диапазон скоростей растворения твердых фаз достаточно широк и время их полного растворения может меняться от секунд до часов. Слишком высокие или медленные скорости растворения затрудняют регистрацию хода этого процесса. Высокодисперсные водорастворимые фазы растворяют при температурах близких к 0°C , а труднорастворимые фазы (шпинели, силикаты) – при температурах $\sim 300^{\circ}\text{C}$ в расплавах концентрированных кислот.

Условия динамического режима ДР для различных веществ

Твердые фазы	Растворители	Температура
--------------	--------------	-------------

Жесткие условия

Труднорастворимые шпинели	$H_2SO_4 + H_3PO_4 + HClO_4$	$\sim 300^\circ C$
Силикаты	↑	↑
Алюмосиликаты	$H_2SO_4 + HF$	↑
Цеолиты	↑	
Труднорастворимые оксиды	$HCl + HF$	$60 - 75^\circ C$ (Водные растворы)
Сульфиды	↑	
Свободные элементы, металлы	$HCl + HNO_3$	↑
Оксиды (основн., кисл.)	HCl → ← NH_4O	
Гидроксиды	H_2SO_4 ↗ ↘ HNO_3	
Нерастворимые соли	↑	↑
Водорастворимые соли	H_2O H_2O	$\approx 0 \div 20^\circ C$

Мягкие условия

В (табл. 2) приведены используемые в практике ДР растворители и температуры перехода от «мягких» условий динамического режима растворения к «жестким» [23,24]. Как правило, растворение начинают с водных растворов при $pH=2$, предотвращая тем нежелательные эффекты гидролиза, сорбции или ионного обмена. Далее состав растворителей меняют в сторону увеличения кислотных, основных или окислительно-восстановительных свойств компонентов в изотермическом или в программируемом температурном режиме.

1.3.3. Стехиографическое титрование

Решающую роль в оптимизации условий дифференцирующего растворения сыграл новый способ стехиографического титрования, который заключается в согласовании скоростей изменения параметров динамического режима с наблюдаемыми скоростями растворения элементов вещества и, что особенно важно *in situ* – в реальном масштабе времени – непосредственно по ходу процесса ДР [21,25]. При титровании руководствуются двумя правилами.

1. Если процесс растворения проходит замедленно или прекращается, то повышают концентрацию компонентов растворителя и/или температуры, или меняют состав растворителя.
2. Если процесс растворения хотя бы одного элемента (т.е. минимального числа элементов в составе фазы) проходит со значимой скоростью, изменения концентрации и температуры растворителя уменьшают или полностью прекращают.

Важнейшее преимущество стехиографического титрования заключается в возможности быстро, очень часто в единственном эксперименте, оптимизировать процесс последовательного растворения (и определения) твердых фаз, для которых не известны ни их элементный состав и стехиометрия, ни их число и количественное содержание в анализируемом объекте, ни реальная структура, ни скорости растворения. Возможности этой новой процедуры основаны на инвариантности стехиометрии растворения к изменению параметров динамического режима растворения в случае растворения индивидуальных фаз [13].

Стехиограф и стехиографическое титрование позволили существенно ускорить проведение фазового анализа разнообразных кристаллических и аморфных неорганических материалов. Объектами анализа служили: катализаторы [26], высокотемпературные сверхпроводники, сегнетоэлектрики [27], люминофоры [28], продукту механохимической активации [29] оптические материалы [30], магнитные

материалы [33], природные минералы, атмосферные аэрозоли [31], археологические находки [32] и др.

Реально, конечно, ограничения существуют. Можно перечислить факторы, затрудняющие применение метода ДР на практике.

1. Химическая природа и реальная структура твердых веществ:

- растворение проходит очень быстро или очень медленно, что может затруднить регистрацию этого процесса;
- микро- и наногетерофазная структура вещества, когда такая структура приводит к взаимному экранированию и капсулированию фаз.

2. Эффекты взаимодействия твердых веществ и растворителей:

- образование осадков и газообразных продуктов;
- инконгруэнтное растворение [15].

3. Определение полного элементного состава растворов:

- АЭС ИСП не определяет *O*, *H*, *N* и некоторые другие элементы.

4. Конструкционные особенности стехиографа:

- в проточном режиме можно работать только с водными растворами, температура которых не может превышать 70-80°C.

1.3.4. Стехиографические расчеты

Порядок расчетов и оценка результатов дифференцирующего растворения включают три стадии. Первая – это построение кинетических кривых растворения элементов анализируемой пробы и соответствующих стехиограмм. Вторая – это стехиографические расчеты, приводящие к простейшим эмпирическим формулам фаз и к данным об их количественном содержании в пробе. Эмпирические формулы фаз являются фрагментарными, если содержат в своем составе неопределяемые анализатором АЭС ИСП элементы (кислород, водород, углерод, азот и др.). В [22] было принято, что индекс «1» фрагментарной формулы простого или сложного соединения отличает их от традиционных формул. Так, фрагментарной формулой $MgCr_2O_4$ является Mg_1Cr_2 , а оксиды железа(II) или (III) и металлическое железо будут иметь одинаковые фрагментарные формулы Fe_1 . Фрагментарность формул связана не с существом метода ДР, а с ограничениями используемого детектора-анализатора. Они могут быть преодолены по мере развития методов определения элементов в их различных формах (степень окисления, ионы, простые и сложные, и т.п.), совместимых с системой стехиографа. На третьей стадии результаты

стехиографических расчетов соотносят с условиями динамического режима растворения, и делают выводы о возможных путях повышения степени разделения фаз, а также об условиях оптимизации процесса разделения с целью его ускорения, повышения точности, выполнения микроанализа, концентрирования микрофаз или их препаративного выделения [34].

Ниже приведен пример стехиографических расчетов для смеси фаз $AB_{c_1} + AB_{c_2}$ (или $F_1 + F_2$). Исходными являются две группы данных.

- 1) \mathbf{A} и \mathbf{B} – число моль элементов A и B , переходящих в раствор в каждый момент времени при полном растворении навески пробы. Эти данные извлекают из кинетических кривых растворения элементов A и B ,
- 2) стехиометрические коэффициенты в формулах фаз c_1 и c_2 , которые определяют по линейным участкам стехиограммы $S_{B:A}$.

Расчеты не представляют затруднений, если при дифференцирующем растворении фазы разделяются полностью. Соотнося кинетические кривые растворения элементов и стехиограммы, выделяют участки на стехиограммах, отвечающие условию $S_i(t)=const$ и соответствующие им участки на кинетических кривых. По величине S_i на этих участках стехиограмм находят стехиометрические формулы фаз, а по участкам на кинетических кривых – содержание каждой из фаз, суммируя количества составляющих их элементов.

Если полного разделения двух фаз не достигнуто, то для участка кинетических кривых совместного растворения A и B задача сводится к нахождению величин \mathbf{A}_{F_1} и \mathbf{B}_{F_1} , и \mathbf{A}_{F_2} и \mathbf{B}_{F_2} , т.е. числа моль элементов A и B в составе каждой из двух фаз $AB_{c_1} + AB_{c_2}$. С учетом того, что \mathbf{A} и \mathbf{B} , c_1 и c_2 известны, а $\mathbf{B}_{F_1}=c_1\mathbf{A}_{F_1}$ и $\mathbf{B}_{F_2}=c_2\mathbf{A}_{F_2}$, для каждой точки кинетических кривых растворения элементов решают систему двух уравнений с двумя неизвестными \mathbf{A}_{F_1} и \mathbf{A}_{F_2} :

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_{F_1} + \mathbf{A}_{F_2}$$

$$\mathbf{B} = c_1\mathbf{A}_{F_1} + c_2\mathbf{A}_{F_2}$$

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

$$\mathbf{F}_1 = \mathbf{A}_{F_1}$$

$$\mathbf{F}_2 = \mathbf{A}_{F_2}$$

Согласно [24] кинетические кривые растворения элементов могут быть реконструированы в кривые растворения фаз, площади под которыми равны содержанию фаз в смеси.

1.4. Фазы переменного состава и метод ДР

Сведения о содержании в твердых веществах фаз переменного состава представляют большой интерес для многих разделов науки и техники: химии, физики, минералогии, геохимии, металлургии, материаловедения, микроэлектроники, экологии и других. Традиционные способы определения таких фаз в многоэлементных многофазовых веществах являются трудоемкими и длительными. Обычно начинают с препаративного, как правило, неколичественного выделения монофазных (мономинеральных) фракций, используя различные химические методы разделения. Далее определяют элементный состав этих фаз или фракций. Их фазовый анализ проводят в основном РФА.

Используя общие принципы метода ДР, можно интерпретировать результаты анализа сложных смесей фаз постоянного и переменного составов, но при условии постоянной пространственной концентрации их компонентов. Такое состояние характерно для насыщенных твердых растворов, а до насыщения – при условии равновесного состояния систем в целом. Подобное состояние далеко не всегда характерно для сложных многоэлементных многофазовых твердых природных и синтетических объектов. При послойном растворении пространственно неоднородных фаз переменного состава их стехиограммы будут не постоянными, а переменными. Поэтому невозможно определить, какому из следующих 2-х случаев могут соответствовать переменные участки стехиограмм: (1) растворению смеси фаз или же (2) растворению единственной фазы переменного состава с неоднородной пространственной концентрацией компонентов. Ясно, что для случае (1) отсутствует эффект разделения фаз, а для случая (2) наоборот, – задачу фазового анализа можно считать решенной. При этом вид стехиограмм как раз и будет отражать – качественно и количественно – характер пространственной неоднородности состава этой фазы.

До недавнего времени отсутствовал критерий, позволяющий различать эти два случая. Поэтому случай (2) относили к неселективному растворению смеси фаз. В результате длительных поисков пришли к выводу, что решение этой непростой

задачи может быть найдено при аффинном преобразовании кинетических кривых растворения элементов и соответствующих стехиограмм [21]. В работе [35] представлены результаты моделирования, подтверждающие правомерность использования критерия аффинности стехиограмм пространственно неоднородных фаз переменного состава для их идентификации в составе анализируемых веществ. Суть такого преобразования заключается в следующем. Две или больше число навесок анализируемого вещества необходимо растворить в разных условиях динамического режима. При изменении условий растворения меняются и скорости растворения фаз. Вследствие этого кинетические зависимости и стехиограммы как функции от времени растворения будут различными для разных навесок, причем как для случая (1), так и (2). Однако преобразование стехиограмм как функций от времени к профилю стехиограмм относительно степени растворения анализируемого вещества приведет к принципиально различным результатам для каждого из рассматриваемых случаев. Для случая (1) преобразованные стехиограммы будут отличаться одна от другой. Для случая (2) преобразованные стехиограммы, окажутся одинаковыми. Действительно, изменение условий растворения приводит к изменению скорости послойного растворения пространственно неоднородных фаз переменного состава. Однако слои таких фаз переходят в раствор хотя и с разной скоростью, но в одной и той же последовательности, что и обуславливает неизменность профиля стехиограмм относительно степени растворения фазы. Соответствующие преобразования кинетических зависимостей и стехиограмм и были квалифицированы как аффинные преобразования. В гетерогенной химической кинетике аффинные преобразования кинетических зависимостей используют для доказательства неизменности механизма (последовательности стадий) химических реакций при изменении условий их проведения [36].

В настоящее время имеется много примеров успешного применения метода ДР для определения фаз переменного состава в самых разнообразных по составу и структуре объектах: в кристаллических и аморфных дисперсных порошках, в монокристаллах и тонких пленках. Среди этих объектов природные минералы и атмосферные аэрозоли [37,38], катализаторы [39-42], неорганические пигменты [43]), высокотемпературные сверхпроводники [33,44,45], материалы нелинейной оптики [30].

1.5. Малые фазы и метод ДР

Определение «следов» элементов – одна из наиболее развитых областей современной аналитической химии. Совершенно иная ситуация имеет место при обнаружении, идентификации и количественном определении твердых фаз, образованных элементами, присутствующими в анализируемых веществах в малых количествах. Наиболее распространенным методом рентгенофазового анализа часто не удаются определить фазы при их содержании около 5% масс. Такие количества трудно назвать следовыми, чем и обусловлено введение термина «малые фазы» [47]. Этот термин целесообразно использовать для концентрационной области, в которой чувствительность структурных физических методов определения фазового состава (РФА, ИК, ЯГР) уже исчерпана, а химических еще высокая. Границы этой области достаточно размыты. Нижняя граница $\sim n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-3} \%$ масс. соответствует химическому методу ДР, а верхняя – от десятых долей до нескольких процентов – часто отвечает предельной чувствительности структурных физических методов.

В многофазовых веществах малые фазы могут присутствовать в виде случайных примесей, побочных продуктов синтеза или специально вводимых добавок. Они часто образуются при допировании, легировании, промотировании, т.е. при модифицировании химического состава, структуры и свойств различных веществ теми или иными, но малыми добавками. Эффекты, связанные с присутствием малых фаз, разнообразны и важны для интерпретации процессов формирования структуры и свойств веществ и материалов.

В работе [47] представлены результаты исследований возможностей метода ДР при определении малых фаз. Влияние малых фаз на структуру и свойства сложных веществ и их поведение при ДР анализе во многом обусловлено тем, что они присутствуют в среде матричных фаз в виде высокодисперсных частиц. Такие частицы характеризуются высокими значениями величины их удельной поверхности, повышенной реакционной и сорбционной активностью, а также образуют коллоидные растворы при растворении матричных фаз, на поверхности или в объеме которых они расположены.

Необходимо принимать во внимание элементный состав малых фаз и фаз – матриц. Состав малых фаз может состоять из элементов матричных фаз, из иных – примесных-элементов, из матричных и примесных элементов. Эти особенности не играют роли в случае полного разделения фаз при ДР анализе, но по-разному

отражаются на его результатах при недостаточной селективности разделения. Если малые фазы образованы иными, чем матричные элементами, они могут быть определены на фоне растворяющейся матрицы. Если в состав малых фаз входят матричные элементы, то необходимо принять меры для повышения селективности разделения, т.е. изменить условия динамического режима ДР. Необходимо также учитывать особенности пространственного распределения малых фаз в объеме матриц. Малые фазы могут располагаться на внешней поверхности матрицы или в ее пористой структуре. Эффекты экранирования и капсулирования понижают возможность разделения фаз. Изменить ситуацию часто помогает более тонкое измельчение анализируемого объекта, приводящее к вскрытию пор [13].

1.6. Определение фазового состава твердых неорганических веществ и материалов методом ДР

Со времени первой публикации в 1986 году [9], накоплен большой фактический материал о применении метода ДР на практике. В данной главе рассмотрены примеры анализа функциональных материалов, иллюстрирующие возможности метода ДР: при определении фазового состава и состава поверхности.

1.6.1. Катализаторы

Метод ДР изначально был разработан для анализа гетерогенных катализаторов, отличающихся сложным многоэлементным составом, а также присутствием кристаллических, аморфных и высокодисперсных фаз. По результатам исследований методом ДР в изучении закономерностей формирования фазового состава катализаторов на различных стадиях их приготовления и эксплуатации, а также для установления природы взаимодействия активных компонентов и носителей катализаторов, опубликовано свыше 30 статей, в том числе обзоры [61].

В [40] изучена динамика структурных превращений при восстановлении алюмината меди и характер процессов восстановления-реокисления с участием водорода оксидных медьсодержащих катализаторов: хромита меди [62] и медно-цинкового гидросиликата [63]. Установлена природа активного компонента катализатора в виде водной суспензии оксида Fe (III) для разложения пероксида водорода в щелочных средах [64]. Методом ДР определили фазовый состав алюмомагниевого катализатора полного окисления [65] и железо-оксидных блочных катализаторов для сжигания топлив [66,67].

Метод ДР применен при исследовании реальной структуры, физико-химических и каталитических свойств, а также природы активных компонентов катализаторов на основе перовскита: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ [68], $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [69], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [70], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-x}$ [71], $0 \leq x, y \leq 1$, в том числе полученных с использованием механохимической активации [72-74]. Для катализаторов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ [68], используемых в реакциях глубокого окисления, методом РФА было найдено, что с изменением x образуется ряд твердых растворов кальция в перовските. Методом ДР количественно установлены стехиометрия этих твердых растворов их количественное содержание в синтезированных катализаторах, обнаружены примеси фаз непрореагировавших исходных оксидов лантана, кальция и железа.

Уникальные результаты получены при применении метода ДР для изучения механизма и кинетики твердофазных реакций, проходящих в многоэлементных многофазовых системах неорганической природы. Такие результаты получены при исследовании процессов образования и распада фаз в системах Mo-V-Nb-O [75,76] и Mo-Te-V-Nb-O [77], проходящих во времени при программировании температуры, а также без программирования температуры. Установлены кинетические зависимости, характеризующие превращение исходных, промежуточных и конечных фаз в этой системе, а также получены данные о проходящих при этом изменениях стехиометрии фаз переменного состава. Фазы 1,2,3 – аморфные фазы переменного состава. В процессе взаимодействия этих фаз изменяются их и стехиометрия, и концентрация. Конечный продукт, фаза 3, переходит в кристаллическую только выше 500C° .

1.6.2. Материалы со специфическими магнитными и электрическими свойствами

В первых публикациях [49,50] образцы низкоразмерного материала с магнитными свойствами LiCuVO_4 характеризовались размытостью магнитного перехода, причины которого долго оставались неясными и были предметом дискуссий. Применение метода ДР [51] позволило выявить кристаллы LiCuVO_4 строго стехиометрического состава (рис. 3 а), а в комбинации с другими методами определить тип и концентрацию дефектов медной магнитной подрешетки в структуре LiCuVO_4 фазы и прояснить природу магнитных свойств этого материала. Причина наблюдавшихся эффектов для кристаллических образцов заключалась в

нестехиометрии и разупорядочении (рис. 3 б), для порошкообразных образцов усугублялось их пространственной химической неоднородностью (рис. 3 в).

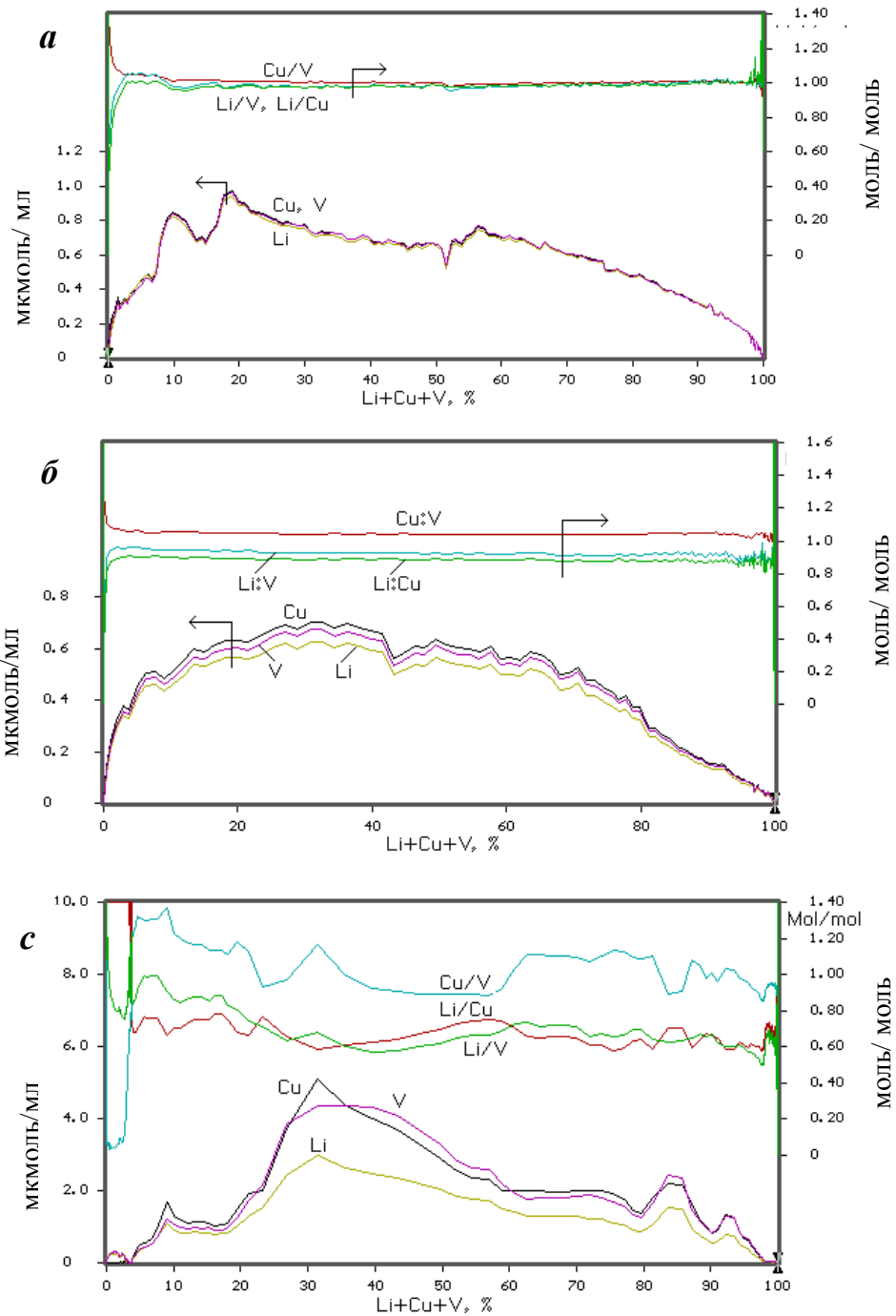


Рис. 3. Результаты ДР-анализа образцов низкоразмерного материала с магнитными свойствами LiCuVO_4 : стехиометрического кристалла $\text{Li}_{0.99\pm 0.03}\text{Cu}_{1.00\pm 0.01}\text{V}_{1.00}$ (а), кристалл $\text{Li}_{0.93\pm 0.02}\text{Cu}_{1.05\pm 0.01}\text{V}_{1.00}$ в структуре которого вакансии Li заняты Cu (б), образец порошкообразный $\text{Li}_{0.72\pm 0.23}\text{Cu}_{1.07\pm 0.25}\text{V}_{1.00}$ (с)

1.6.3. Термохромные материалы

Термохромным эффектом обладают гетерометаллические твердые фазы $\text{Fe}_x\text{Me}_{1-x}(\text{NH}_{2\text{trz}})_3(\text{NO}_3)_2$, где $\text{NH}_{2\text{trz}}$ – 4-амино-1,2,4-триазол, а Me – Fe^{2+} и Ni^{2+} , при нагревании их розовый цвет меняется на белый, причем интенсивность этого эффекта зависит от величины x . В [52] представлены результаты ДР анализа образца $\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}(\text{H}_{\text{trz}})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где H_{trz} – 1,2,4-триазол. Общее соотношение $\text{Fe}:\text{Ni}$ в исследуемом образце по данным валового элементного анализа соответствует приведенной формуле. Однако стехиограмма $\text{Fe}:\text{Ni}$ является переменной в зависимости от степени растворения образца. Это свидетельствует о том, что образец состоит из одной, но пространственно неоднородной фазы переменного состава, в форме которой величина x меняется в широких пределах.

1.6.4. Люминофоры

В работах [45,53,54] показана эффективность метода ДР в обнаружении неравновесных пересыщенных твердых растворов в поверхностных слоях пленок $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ и $\text{Eu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, синтезированных методом CVD. Для системы ZnS-EuS [45] методом ДР получены данные о низкой (≤ 0.05 ат.%) растворимости EuS в ZnS , показана специфичность формирования фазы EuS в матрице ZnS . Специфичность обусловлена образованием в определенных условиях напыления низкоразмерных кластеров EuS , покрытых органической «шубой» из продуктов разложения лигандов летучих комплексов металлов, что исключило слияние кластеров. Методом РФА не обнаружена фаза EuS , пока в других условиях синтеза слияние кластеров является предпочтительным процессом, чем взаимодействие их с газообразным органическим продуктом. Полученная информация была использована для выбора условий получения однородных $\text{Eu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ пленок и для выяснения механизма CVD процесса.

1.6.5. Высокотемпературные сверхпроводники

Результаты исследований [55] показывают, что методом ДР позволяет обнаруживать малые включения примесных фаз с массой около 10^{-9} г, даже если они диспергированы в массе основной фазы высокотемпературной сверхпроводящей керамики $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. (Рис. 4) демонстрирует проявления пространственной неоднородности состава тонкой пленки $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, содержание примесных фаз невелико, в основной 1:2:3 фазе диспергированы также небольшие количества примесных фаз индивидуальных оксидов иттрия, бария, так же оксид бария на поверхности пленки, а оксид меди под пленкой на подложке.

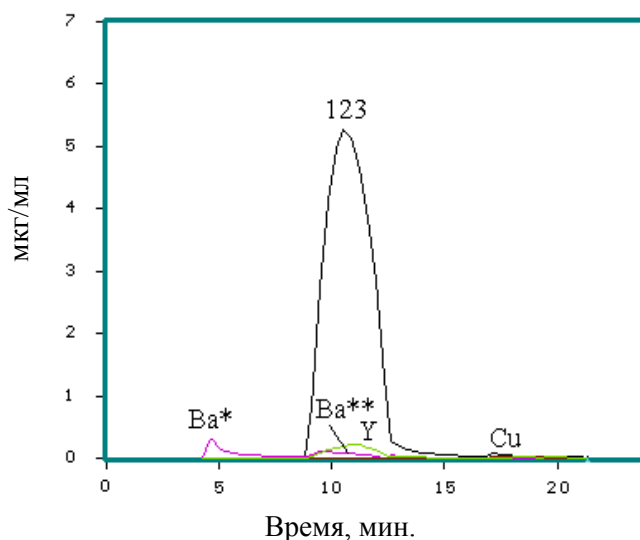


Рис. 4. Результаты ДР-анализа тонкой пленки (500 Å) ВТСП 123

На (рис. 5) приведены результаты ДР-анализа другой подобной пленки, данные валового элементного анализа которой свидетельствуют о точном соответствии содержания Y, Ba и Cu соотношению этих элементов как 1:2:3. Однако результаты ДР не подтверждают вывода об образовании соединения $Y_1Ba_2Cu_3O_x$, которые можно было бы сделать по результатам валового элементного анализа [55]. Сведения о фазовом составе и пространственном распределении фаз были сопоставлены со сверхпроводящими характеристиками пленок. Пленки, характеризующиеся низким (1-2% масс.) содержанием примесных фаз, диспергированных в массе 1:2:3 – фазы обладают сверхпроводящими свойствами.

Анализ таких объектов методом ДР возможен с разрешающей способностью $5\text{Å}/\text{см}^2$ [46]. Так, при послойном анализе кристаллов $Bi_aSr_bCa_cCu_dO_x$ (Bi-2:2:1:2) [33], которые под оптическим микроскопом имели вид монокристаллов, были получены сведения о химической неоднородности этих высокотемпературных сверхпроводников и данные о вариациях стехиометрии элементного состава по глубине кристаллов. Методом ДР и Рентгенодифракционным методом Лауэ установлено, что только некоторые из частиц 2:2:1:2 фазы представляли единичные монокристаллы, большинство же – агломераты из 2-7 монокристаллов.

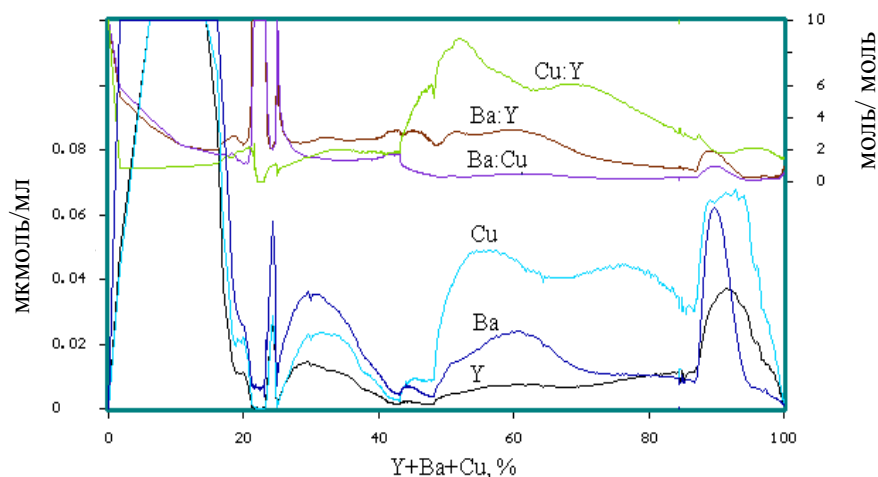


Рис. 5. Результаты ДР-анализа пленки $YBa_2Cu_3O_x$

Также методом ДР установлено, что в формировании агломератов участвует оксид висмута. Предположительно, образование подобных агломератов с включениями диэлектрического оксида висмута является основной причиной невоспроизводимости как состава, так и сверхпроводящих характеристик таких объектов.

1.6.6. Оптические материалы

При исследовании методом ДР кристаллов $LiInS_2$ [57,59] и $LiInSe_2$ [58] – перспективных материалов для нелинейной оптики – были установлены нестехиометрия и катионная разупорядоченность, а также гетерофазность ряда образцов. Обнаруженная неоднородность подтверждена результатами изучения оптических свойств этих дефектных кристаллов. Результаты исследования пространственной неоднородности порошков $LiInS_2$ [57], а также $NaCeS_2$ [60] – красный неорганический пигмент нового поколения, показали сильную дефектность поверхностных слоев зерен порошков. Так, удалось обнаружить примесные фазы Na_2S_2 [43], часть примесной фазы расположена на поверхности матрицы $NaCeS_2$, а другая часть капсулирована в ее объеме. Обнаруженная примесь Na_2S_2 искажала красный цвет пигмента, а избыток сульфида лития делал нестабильными на воздухе порошки $LiInS_2$ [57].

1.7. Заключение

В приведенном обзоре обобщены сведения о различных формах проявления пространственной неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов, в которых всегда существуют пространственные области, различающиеся по своему элементному составу и пространственной структуре как атомной (кристаллической и аморфной), так и нано-, микро-, мезо- и макроструктуре.

Совсем не обязательно, чтобы в реальных твердых веществах присутствовали все возможные формы неоднородности их состава и структуры. Задачи обнаружения и идентификации существующих форм могут быть решены методом ДР, поскольку временной профиль кинетических кривых растворения элементов (и фаз) характеризует степень однородности макро-, микро- и наноструктуры этих веществ, а временной профиль стехиограмм – степень однородности элементного состава последовательно растворяющихся фаз. Появляется возможность одновременно обнаруживать, идентифицировать и количественно определять различные формы проявлений неоднородности состава сложных твердых веществ, проявляющиеся в их фазовом составе и составе поверхности, а также неоднородности состава смеси в целом.

При исследовании этих возможностей метода ДР необходимо решить следующие задачи:

- рассмотреть теоретические аспекты динамических процессов растворения пространственно неоднородных твердых веществ;
- провести математическое моделирование процессов, проходящих в многоэлементных многофазовых системах и выявить закономерности, характеризующие разделительную способность динамических процессов растворения от параметров этих процессов и дисперсного состава смесей твердых фаз;
- разработать подходы к стехиографическим расчетам при обнаружении, идентификации и количественной характеристике проявлений пространственной неоднородности химического состава твердых веществ и материалов;
- полученные результаты этих исследований применить к анализу реальных объектов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методическое обеспечение исследований

Растворы сравнения готовились из готовых стандартных растворов фирмы Merck. Исходная концентрация стандартных растворов 1 мг/мл Si, Al, Na, Zr, Co, Pt, S, V, Ti, Nb, Fe, Mg, Ca, Mo, Li, In, Se, La, Cu. Из них готовили промежуточные растворы с концентрацией 100 мкг/мл, а затем из них растворы сравнения с концентрацией 10 мкг/мл Si, Al, Na, Zr, Co, Pt, S, V, Ti, Nb, Fe, Mg, Ca, Mo, Li, In, Se, La, Cu. Растворы готовили по инструкциям к стандартным растворам. Для формирования состава растворов, используемых в процессах ДР применяли дистиллированную воду ГОСТ 6709-72, азотную ГОСТ 11125-78, хлористоводородную ГОСТ 3118-77 и фтористоводородную ГОСТ 10484-63 кислоты осч.

В работе использовали следующее оборудование, материалы и посуду:

весы лабораторные, цена деления 0.1мг по ГОСТ 24104-2001;

пипетки, градуированные на 2 и 5 см³ 2-го класса по ГОСТ 29227-91;

плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ14919-76;

колбы мерные по ГОСТ 1770-74, калиброванные, (25±0.03)см³, (50±0.05)см³, (100±0.08)см³, (1000±0.30)см³;

термометр 0-100°С с ценой деления 0.1°С.

Обнаружение, идентификацию и определение состава анализируемых объектов проводили методом дифференцирующего растворения ДР. Процессы ДР проводили в проточном динамическом режиме с использованием прибора – стехиографа [19] (рис. 1). Схема стехиографа, (рис. 6), включает: 1, 2 – емкости с компонентами растворителя (например, с водой и концентрированным раствором HCl); перистальтические насосы 4 и 5, подающие компоненты растворителя по капиллярам в смеситель 6 с различной скоростью; электронное устройство 3 регулирующее скорость потоков по заданной программе и обеспечивающее объединенный поток растворителя из смесителя 6 в реактор 7 с объемной постоянной скоростью (~2 мл/мин) и непрерывно возрастающей концентрацией растворителя. В реакторе происходит растворение навески, и образующийся раствор

направляется напрямую в детектор-анализатор 8, – атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП), работающий в комплекте с полихроматором. Функционирование всей системы регулируется и контролируется с помощью ЭВМ.

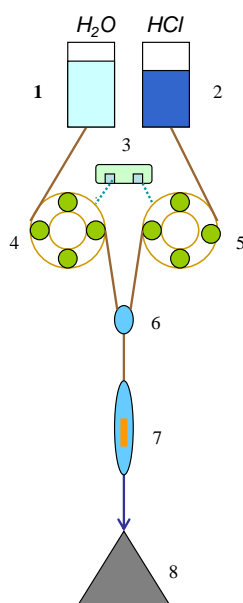


Рис. 6. Схема стехиографа: 1, 2 – емкости с компонентами растворителя, 3 – электронное устройство, 4 и 5 – перистальтические насосы, 6 – смеситель, 7– реактор, 8 – АЭС ИСП

Разработанный пакет программ для ЭВМ [80], управляющих ходом дифференцирующего растворения и позволяющих проводить необходимые расчеты. Промежуточную информацию получают в виде кинетических кривых растворения элементов в абсолютном и нормированном виде, в интегральной и дифференциальной форме, а также в виде стехиограмм. Конечная информация выдается в табличном виде и в виде кинетических кривых растворения фаз.

Микропроцессорное электронное устройство регулирования скорости потоков растворителя вмонтировано в корпус одного из насосов. Принцип его работы состоит в программировании процесса перекачки растворителей в смеситель из одной емкости с понижающей скоростью, из другой с повышающей, при условии, что объемная скорость потока растворителя из смесителя сохраняет во времени заданное постоянное значение. Проточный реактор стехиографа, его форма и

конструкция, могут быть различными. Такие реакторы могут быть изготовлены из стекла или полимерных материалов с объемом от десятых долей до нескольких мл, (рис. 7). Обычно реактор представляет собой трубку из стекла, полиэтилена или другого кислотостойкого материала с внутренним диаметром около 5 мм и длиной до 5-6см. В реактор помещается навеска анализируемой пробы, обычно 1-10мг, закрепленная на вкладыше одноразового использования. Такой вкладыш изготовлен из полимерной пленки с липкой поверхностью [8].



Рис. 7. Фото реакторов, смесителя и вкладыша одноразового использования проточного стехиографа: 1-4 – реакторы различного объема и вкладыши, 5 – стеклянный смеситель потоков компонентов растворителя, 6 – липкий вкладыш с нанесенной на его поверхность навеской пробы

В качестве детектора-анализатора используется АЭС ИСП фирмы Baird, Голландия (рабочая мощность, подводимая к плазме (W) – 1100Вт, частота генератора – 47МГц, скорости охлаждающего, плазмообразующего и транспортирующего (распылительного) потоков контролируется по объему; расход аргона (ТУ – 6-21-12-94) в охлаждающем потоке особенно велик 16 л/мин). АЭС ИСП работает в комплекте с полихроматором. Гибкость системы с полихроматором увеличена при добавлении вспомогательного монохроматора, работающего с ИСП одновременно с полихроматором, но на произвольной длине волны. Электроника монохроматора связана с электроникой основного спектрометра, так что он функционирует эффективно как канал с перестраиваемой длиной волны « $n+1$

канал». Детектор-анализатор позволяет определять в потоке образующегося раствора одновременно и с периодичностью от 1 сек. почти все элементы Периодической системы с чувствительностью $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-3}$ мкг/мл и погрешностью 1–5% отн. Элементный состав потока образующегося раствора анализировали по следующим спектральным линиям элементов (нм): Si 288.1, Al 308.2, Na 589.9, Zr 343.8, Co 238.8, Pt 265.9, S 180.7, V 292.4, Ti 337.2, Nb 315.9, Fe 238.2, Mg 280.2, Ca 317.9, Mo 202.0, Li 670.7, In 230.3, Se 196.0, La 379.0, Cu 324.7. Они были выбраны с учетом отсутствия прямого спектрального наложения. В тех случаях, когда все же обнаруживаются спектральные помехи, программное обеспечение прибора позволяет рассчитать математическую поправку на межэлементное наложение.

2.2. Метрология

Специфика оценки метрологических характеристик методик и результатов ДР заключается в том, что часто анализируют смеси неизвестного фазового состава. Поэтому точность результатов ДР-анализа, его чувствительность обеспечиваются, главным образом, метрологическими характеристиками методов элементного анализа растворов, образующихся в процессах ДР. Проверка достоверности результатов ДР возможна при их сравнении с данными структурных методов – РФА, ИК, КР, ЯМР, ЯГР. Во многих случаях, при таком сравнении, результаты ДР невозможно в полной мере подтвердить или опровергнуть. Это связано с тем, что метод ДР позволяет получать данные при определении аморфных модификаций фаз и стехиометрии соединений переменного состава, а также при определении малых фаз. Существенное ограничение при использовании традиционных способов метрологической оценки результатов анализа заключается в невозможности применять – в случае ДР – широко используемый способ «введено-найдено». Это ограничение возникает при анализе образцов, содержащих ранее не известные фазы и фазы, для которых отсутствуют образцы сравнения. Проблема и в том, что если образцы сравнения и имеются, то совсем не обязательно, что характеристики их общей структуры (дисперсность, степень дефектности кристаллической структуры и др.) соответствуют фазам с тем же стехиометрическим составом, содержащимся в анализируемых образцах.

Метрология ДР на различных этапах химического анализа

Вопросы метрологии возникают, во-первых, при определении стехиометрического состава индивидуальных фаз и, во-вторых, при определении количественного содержания этих фаз в их смеси. Вместе с тем, эти вопросы отличаются спецификой на этапах обнаружения и идентификации обнаруженных фаз, а также при их количественном определении.

Обнаружение – на качественном уровне, выявляют на стехиограммах линейные участки – 2-х элементных фрагментов соответствующих фаз. Для линейных участков стехиограмм величина $S_R = 5-8\%$ при $N \geq 10$.

Идентификация – по линейным участкам стехиограмм, определяют стехиометрию элементного состава двухэлементных фрагментов фаз. Объединяя эти фрагменты, находят их эмпирические формулы.

Количественное определение – численное интегрирование площади под кинетическими кривыми растворения идентифицированных фаз. По объективным причинам нет достаточной статистики результатов фазового анализа образцов, поскольку ДР все еще применяют только в научных исследованиях. Как правило, анализируют серии образцов с одинаковым качественным элементным составом, но с отличающимся его количественным составом и структурой. Ситуация усугубляется тем, что отсутствуют представительные пробы анализируемых образцов и эталонные образцы индивидуальных фаз, а также ограниченным приборным временем, экономическими факторами. Однако уверенность в правильности результатов фазового анализа методом ДР основана на том, что эти результаты являются следствием элементного анализа растворов методом АЭС ИСП с погрешностью определения концентрации элементов $\leq 5\%$.

2.3. Объекты исследования

Объектами исследования были образцы различных функциональных материалов:

- гетерогенные катализаторы: нанесенные оксидные ванадиевые катализаторы, высокодисперсные оксидные Fe-Co-катализаторы, катализаторы глубокого окисления перовскитового ряда;
- стекловолокнистые материалы СВМ: натрий-алюмо-силикатного стекла марки 11 (75-77% SiO_2 , 17-19% Na_2O , 3-5% Al_2O_3 , <1% CaO) и натрий-цирконий-

силикатные (66-70% SiO₂, 12-24% Na₂O, 9-14 % ZrO₂). Кроме основных компонентов в стеклах содержатся примеси оксидов Ca, Mg, Fe, Ti с общим содержанием до 1.0-2.0%, а так же были образцы с содержанием 98.69% SiO₂, 0.08% Na₂O, 1.25% Al₂O₃ и Na-Zr-Si СВМ образцы с содержанием 90.9% SiO₂, 0,1% Na₂O, 9.0% ZrO₂ после промышленного выщелачивания натрия и модифицирования добавками Al, Co и Pt методом пропитки соответствующими растворами;

- кристаллы: халькогенидная система Li₂Se-In₂Se₃;
- наноразмерные объекты: графеноподобные наночастицы дисульфида молибдена.

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ, ТВЕРДЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО НЕОДНОРОДНЫХ ФАЗ

Основные задачи теории метода ДР заключаются в выявлении закономерностей, определяющих зависимость разделения смесей фаз от дисперсности, параметров динамического режима ДР, а также от характеристик общей реальной структуры фаз и их смесей, учитывая эффекты экранирования и капсулирования одних фаз другими в открытых и закрытых порах и кавернах твердого тела. Экспериментальное исследование процессов растворения и разделения фаз в динамическом режиме дифференцирующего растворения существенно затруднено. Невозможно приготовить образцы фаз, для которых только одна из характеристик закономерно изменялась, а остальные оставались бы неизменными. При попытках приготовить подобные образцы все характеристики их состава, структуры и свойств изменяются и, как правило, нелинейно. Поэтому исследование закономерностей разделения твердых фаз во многом связано с моделированием, как смесей твердых фаз, так и условий динамических процессов ДР.

Математическое моделирование процессов, проходящих в многоэлементных многофазовых системах, позволяет относительно быстро и просто установить характер влияния на разделения фаз – функций изменения состава и структуры смесей твердых фаз, так и параметров кинетических уравнений динамических процессов растворения.

Математическому моделированию процессов растворения твердых фаз неорганической природы посвящено множество публикаций, в том числе монографий [36,78,79]. Общим для этих публикаций является то, что в них рассмотрены процессы растворения в стационарных условиях, а кинетические зависимости представляются, как правило, в интегральной форме. В отличие от этих работ, нашей целью было моделирование процессов растворения в динамическом режиме, при изменении в ходе этих процессов концентрации растворителей и температуры, а кинетические зависимости представлялись и рассматривались в их дифференциальной форме. Дифференциальная форма позволяет выявлять эффекты в ходе процессов растворения, обусловленные проявлениями неоднородности реальной структуры и состава твердых фаз. Дело в том, что фактически всегда

используемая на практике интегральная форма регистрации – нивелирует проявляющиеся при растворении эффекты неоднородности состава и структуры твердых веществ, как это показано на (рис. 8 б).

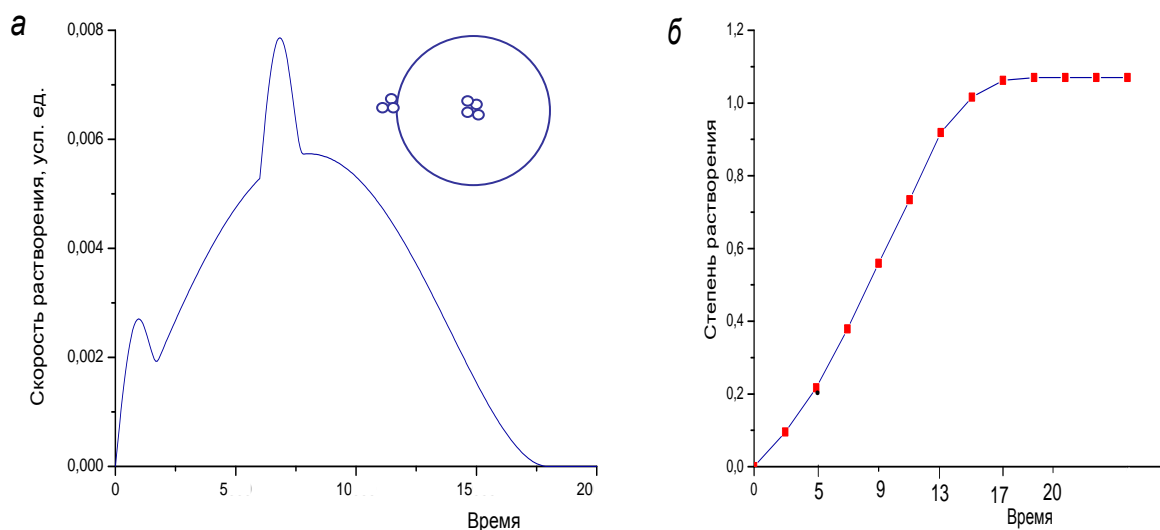


Рис. 8. Дифференциальная форма кинетической кривой растворения фазы AB_2 (а), та же зависимость в интегральной форме (б)

На (рис. 8 а) видно, что дифференциальная регистрация кинетики растворения фазы AB_2 позволяет выявить структурные неоднородности этой фазы, локализованные на ее поверхности и в объеме. Схематически их присутствие показано в правом верхнем углу рисунка: матричная фаза – большая окружность, а малые окружности – дисперсные частицы той же фазы, расположенные на поверхности и в объеме матрицы. При интегральной регистрации «по точкам» проявления неоднородности в этой фазе не обнаруживаются, (рис. 8 б).

Для моделирования процессов ДР были разработаны (а) модели смесей твердых фаз постоянного и/или переменного состава и (б) модели процессов растворения смесей фаз в динамическом режиме. Для этих целей была использована компьютерная программа DSL, которая позволяет моделировать твердые вещества в виде смесей до 8-ми фаз, в состав каждой из которых может входить до 10-ти элементов в тех или иных стехиометрических соотношениях [80, 81]. Программа позволяет моделировать состав смесей фаз с учетом характеристик их пространственной неоднородности, обусловленной эффектами взаимного экранирования (фазы в открытых порах) и капсулирования фаз (фазы в закрытых

порах), а также присутствием фаз переменного состава. Можно моделировать различные ситуации, характерные для ДР, задавая те или иные значения параметров кинетических уравнений растворения каждой из фаз (константы скорости, порядки реакций), а также вид функций изменения во времени концентрации и температуры растворителя. В итоге можно получить кинетические зависимости растворения элементов каждой из фаз, которые далее трансформируют в стехиограммы, рассчитывают стехиометрические формулы и количественное содержание фаз, а также определяют характеристики селективности и эффективности процессов ДР. Эту компьютерную программу ранее уже использовали для изучения процессов дифференцирующего растворения смесей фаз, в том числе переменного состава, включая и пространственно неоднородные фазы [35], но для моделирования всего многообразия проявлений неоднородности химического состава эта программа используется впервые.

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.

В настоящей главе рассмотрены результаты моделирования процессов ДР на этапах обнаружения, идентификации и количественного определения проявлений пространственной неоднородности химического состава смесей твердых фаз неорганической природы. Впервые представлены способы решения задач моделирования процессов ДР для системы «матричная фаза, в объеме которой капсулированы фазы иного состава». Представлены зависимости разделительной способности динамических процессов растворения от параметров этих процессов и дисперсного состава смесей твердых фаз.

3.1. Разделительная способность процессов ДР

Взаимное расположение и временной профиль аналитических сигналов разделяемых фаз определяется термодинамическими и кинетическими

особенностями процессов ДР. Решая аналитические задачи, необходимо учитывать и то, и другое. В такой ситуации, разделительные свойства процессов ДР целесообразно характеризовать их селективностью и эффективностью.

Селективность разделения смесей зависит от термодинамических факторов, определяющих возможность растворения фаз в тех или иных растворителях, при той или иной температуре. Селективность характеризуется величиной Δt – разницей между временами максимумов скорости растворения последующей фазы t_{i+1} и предыдущей t_i , т.е. $\Delta t = t_{i+1} - t_i$.

Если селективность разделения характеризует расстояние между максимумами дифференциальных кинетических кривых соответствующей пары веществ, то эффективность разделения характеризует форму этих зависимостей – их размытость, асимметричность и, соответственно – интенсивность. Эффективность процессов ДР зависит от кинетических факторов (от скорости изменения во времени концентрации дифференцирующего растворителя) и факторов, связанных с макроструктурой смесей фаз.

3.2. Моделирование динамических процессов растворения смесей фаз

Моделями фаз и их смесей являются сферы, которые различаются по составу и размерам. Каждая сфера может быть образована из определенного числа химических элементов (А, В, С, D т.д.) в их определенных стехиометрических соотношениях. Важно то, что сферы могут состоять из (1) одноименных элементов с различной стехиометрией (АВ и АВ₂ и т.п), (2) разноименных элементов (АВ и CD и т.п), а также (3) из тех и других (ABD и AE и т.п). Число подобных сфер в их смесях, их состав и размеры, в целом, не ограничены и определено конкретными целями и задачами моделирования. 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, $Z = \frac{dC_0/dt}{dC_1/dt}$,

где dC_0/dt – скорость изменения концентрации растворителя в начальный момент времени, а dC_1/dt – в момент полного растворения смеси двух фаз, (рис. 9).

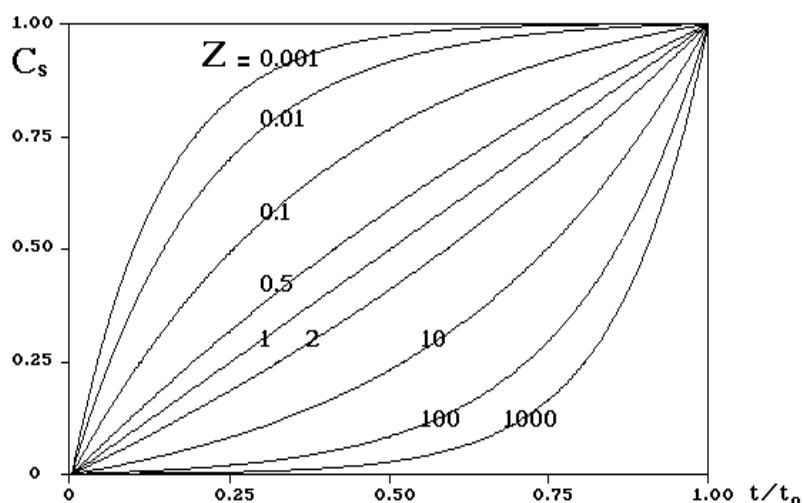


Рис. 9. Зависимость степени растворения фаз от вида функции $C(t)$ изменения концентрации растворителя во времени (Z)

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. 9).

Полученные при моделировании графические зависимости представлены в относительной форме. На этих графиках абсцисса – время полного растворения отдельной фазы или смеси фаз, которое принято равным единице или 100%, а число расчетных точек при моделировании было обычно 300. Ордината – это скорость растворения, последовательно рассчитанная для каждой из 300 точек кинетических

кривых растворения элементов или фаз. Величина скорости растворения выражена в условных единицах, численные значения которых определяются задаваемыми при моделировании значениями параметров уравнения (1).

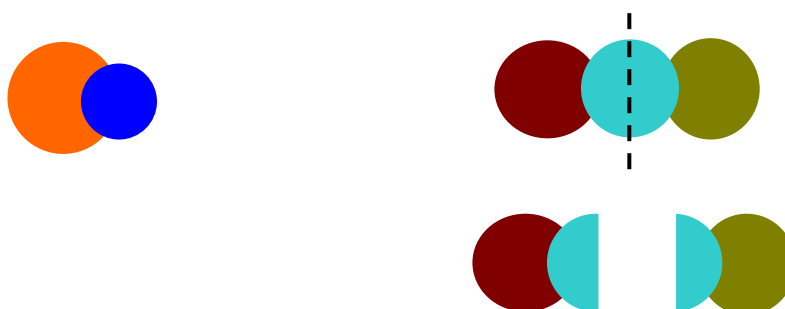
3.3. Модели смесей твердых «фаз-сфер» и стехиографические расчеты при обнаружении и идентификации фаз в объектах неизвестного фазового состава

В работе рассмотрены три типа моделей часто встречающиеся на практике, (рис. 10). В настоящее время только для этих элементарных моделей и их сочетаний – смесей фаз постоянного состава – известны способы стехиографических расчетов.

а) Каждая из фаз представлена в смеси отдельными частицами.



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



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

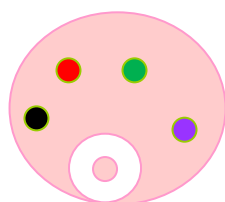


Рис. 10. Классификация моделей смесей твердых фаз

Эти способы перечислены и обсуждаются ниже.

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

II. Вычитание одной фазы и ее 2-элементного фрагмента из суммы с другими.

III. Добавление «недостающих» элементов во фрагменты формул фаз.

Общее число моделей может быть неопределенно большим. Это число возрастает при учете их разнообразных сочетаний из моделей, приведенных на (рис. 10), а также с учетом элементного состава как самих фаз, так и состава поверхностей раздела твердых фаз в объеме и состава внешней поверхности гетерофазных объектов.

Экспериментальные условия ДР должны обеспечивать приемлемую для стехиографических расчетов степень разделения фаз: о чем будет сказано ниже. Перед тем, как проводить стехиографические расчеты, необходимо рассмотреть и оценить всю совокупность полученных экспериментальных данных: кинетические кривые растворения элементов из состава проб и соответствующие стехиограммы. Целью такого рассмотрения является определение содержания, очередности и числа расчетных операций, приводящих к получению конечных результатов.

Исходные данные ДР представлены в графической форме на так называемой ДР-картинке. При рассмотрении ДР-картинки проводят *обнаружение* аналитических сигналов индивидуальных фаз – линейных участков на стехиограммах, соответствующих двухэлементным фрагментам простейших стехиометрических формулах тех или иных фаз. Если оказывается, что вид ДР-картинки не удовлетворяет правилам расчетов (линейные участки не обнаружены), то проводят новый эксперимент при измененных условиях анализа и получают новую ДР-картинку. Обычно, каждая предыдущая картинка указывает, каким именно образом целесообразно изменить условия ДР. Чаще всего такие изменения относятся к процессу стехиографического титрования, которое следует начинать с более мягких, или же более жестких условий растворения, изменять в нужный момент времени концентрацию и температуру растворителя с меньшей или же с большей скоростью.

Процесс *идентификация* фаз заключается в определении простейших стехиометрических формул обнаруженных фаз. Такие формулы формируются из фрагментов фаз, выявляемых при стехиографических расчетах. *Количественное определение* идентифицированных фаз в их смеси проводят, по площади под

кинетической кривой растворения каждой фазы, величину которой находят численным интегрированием.

Отличительным качеством метода ДР и стехиографических расчетов является то, что почти всегда удается проводить обнаружение, идентификацию и количественное определение фаз в их смеси не только при полном разделении фаз, но и при неполном, и даже при отсутствии разделения фаз как такового. Это качество стехиографических расчетов проявляется для всех рассмотренных выше моделей смесей сферических частиц.

3.3.1. Разделение двухэлементных фрагментов фаз

Если при дифференцирующем растворении фазы разделяются полностью (1 тип модели смеси фаз) (рис. 10 а), 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. 10 б), то для участка кинетических кривых совместного растворения А и В задача решается по правилам, изложенным в разделе 1.3.4. главы 1 настоящей работы. Ниже приведен пример решения подобной задачи.

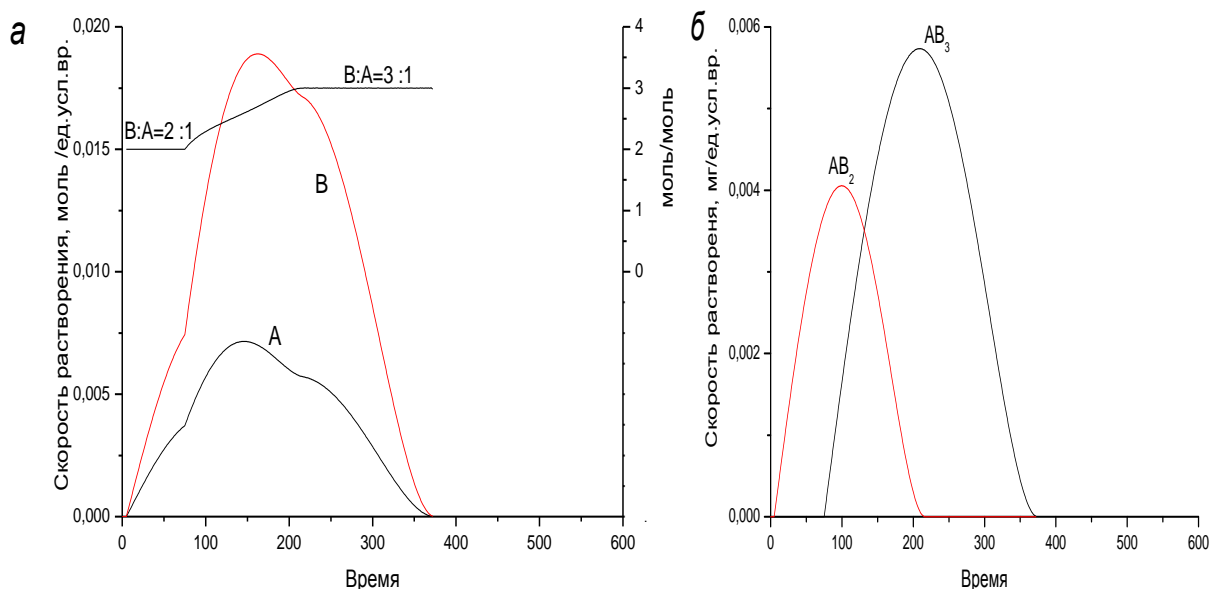


Рис. 11. Кинетические кривые ДР элементов А и В и стехиограмма В:А (а), итоговые кинетические зависимости растворения индивидуальных твердых фаз из их модельной смеси: AB_2 – 27,3%, AB_3 – 72,7% (б)

На исходной ДР – картинке, (рис. 11 а), приведены кинетические кривые растворения элементов А и В в их параметрической форме – относительно времени их полного растворения смеси, а так же стехиограмма $S_{B:A}(t)$.

Видно, что 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. 11 б). При этом расчетную операцию проводили в одну стадию, пользуясь расчетной операцией (I) разделения двух фаз B_2A_1 и B_3A_1 .

На (рис. 12 а) приведены исходные кинетические кривые растворения модельных 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. Стехиограмма $S_{B:A}(t)$ имеет три линейных участка, указывающих на неполное разделение смеси 3-х фаз: A_1B_3 , A_1B_2 и A_1B_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 (I), разделяют фазу A_1B_3 и фрагмент фазы A_1B_2 . На (2), используя также расчетную операцию (I), разделяют остаток фазы A_1B_2 и фазу A_1B_1 . Точку, в которой делят фазу A_1B_2 на 2 фрагмента, фиксируют в средней части линейного участка стехиограммы $S_{B:A}(t)=2$. Результат проведенных расчетных операций представлен на (рис. 12 б), в рассматриваемом примере смеси 3-х не разделившихся соседних фаз необходимы именно двухстадийные стехиографические расчеты. В случае, одностадийного разделения, рассмотренного выше модели, существует вероятность, что часть фазы A_1B_1 может быть использована для формирования избыточных количеств фрагментов A_1B_2 и A_1B_3 .

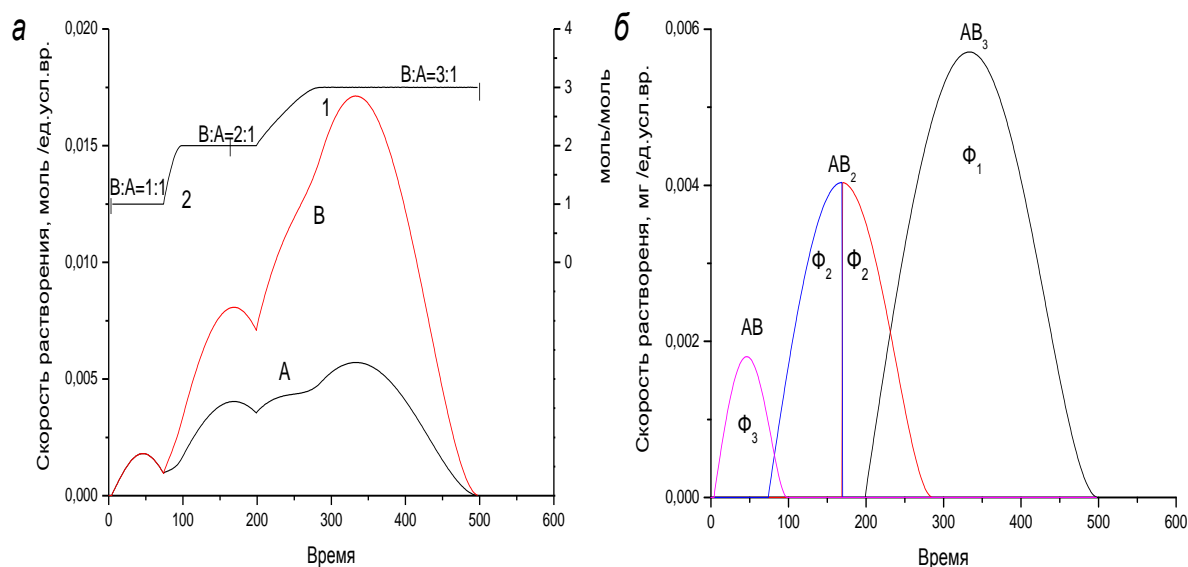


Рис. 12. Кинетические кривые ДР элементов А и В и стехиограмма В:А (а), итоговые кинетические зависимости растворения индивидуальных твердых фаз из их модельной смеси: АВ – 70,2%, АВ₂ – 26,3%, АВ₃ – 3,5% (б)

3.3.2. 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 В:А=f(t), (рис. 13 а), 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 А₁В₂, находит для каждой расчетной точки (1), какой из элементов А или В находится в меньшем количестве, (2) по стехиометрическому соотношению в фазе А₁В₂ находит количество бóльшего элемента, (3) формирует состав фазы А₁В₂, при этом вычитает из общего количества бóльшего элемента его количество, пошедшее на формирование фазы А₁В₂, (4) находит избыточное количество элемента, принадлежащего одноэлементной фазе. В итоге удастся определить состав и содержание этих двух фаз А₁В₂ и А₁ (рис. 13 б).

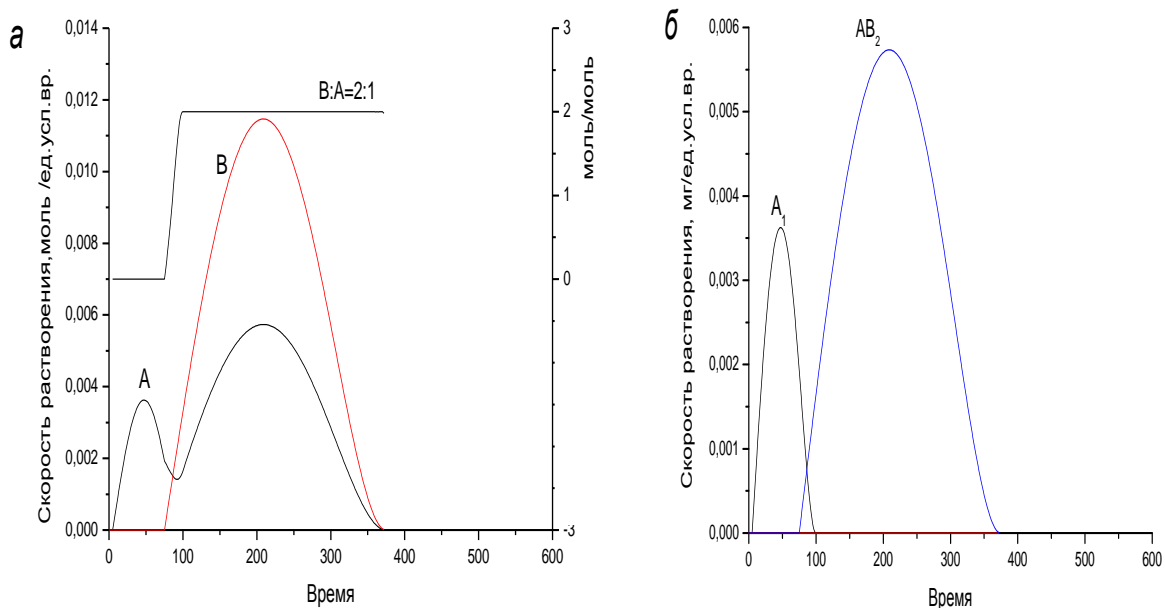


Рис. 13. Кинетические кривые ДР элементов А и В и стехиограмма В:А (а), итоговые кинетические зависимости растворения индивидуальных твердых фаз из их модельной смеси: А₁ – 6,3%, АВ₂ – 93,7% (б)

3.3.3. 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 в разделе 3.3.2. 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 **III**, и получают окончательную формулу фазы. Пример таких расчетов приведен в разделе 3.4.1.

3.4. Стехиографические расчеты при обнаружении, идентификации и количественной характеристике проявлений пространственной неоднородности химического состава твердых веществ и материалов

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», (рис. 10 в).

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.

Уже в первой публикации о методе ДР [9] было показано, что в период совместного растворения двух фаз из одноименных элементов AB_{c_1} и AB_{c_2} мольное отношение элементов $S_{B:A} = dB/dA$ в момент t определяется уравнением:

$$\frac{dB}{dA} = \frac{c_1\beta\xi + c_2}{\beta\xi + 1} \quad (3)$$

где: A и B – химические элементы,

c_1 и c_2 – стехиометрические коэффициенты,

$$\beta = A_1 : A_2,$$

A_1 и A_2 – число молей элемента A в составе фаз AB_{c_1} и AB_{c_2} ,

$$\xi = (d\alpha_1/dt) : (d\alpha_2/dt),$$

α – степень растворения фаз,

$d\alpha_1/dt$ и $d\alpha_2/dt$ – скорости растворения фаз AB_{c_1} и AB_{c_2} .

Из этого уравнения следует, что переменный временной профиль стехиограмм в период совместного растворения фаз зависит от параметра β – количественного соотношения этих фаз, и параметра ξ – соотношения между скоростями их

растворения, что противоречит принципу инвариантности стехиометрии нестационарных процессов массопереноса в режиме ДР. Априори невозможно строго описать кинетику растворения реальной смеси фаз без знания констант скоростей, порядка реакций, энергии активации процессов растворения каждой из фаз смеси, величины реагирующей поверхности фаз и закономерности ее изменения при растворении. Поэтому для реальных веществ величина параметра β не известна, как и непредсказуем вид функции $\xi(t)$ в уравнении (3). Но обязательным свойством функции $\xi(t)$ является ее переменный вид во времени. Для модели 2-х сокращающихся сфер с одинаковым радиусом и при $k_1 \neq k_2$, функция $\xi(t)$ имеет переменный во времени вид:

$$\xi(t) = \frac{6k_1^2 - 6k_1^3 t}{6k_2^2 - 6k_2^3 t} \neq const, \quad (4)$$

поскольку графиком этой дробно-линейной функции является гипербола. Соответственно, при одновременном растворении различных фаз всегда переменной будет и функция $S(t)$, доказательства этого приведены в [15].

В итоге дальнейшие исследования в области моделирования динамических процессов дифференцирующего растворения посвящены новым подходам к стехиографическим расчетам результатов анализа, относящимся к решению задач, связанных с выявлением проявлений пространственной неоднородности химического состава моно- и гетерофазных многоэлементных систем. Наиболее полно такие задачи отражены в модели «матричной фазы, в объеме которой капсулированы фазы иного состава», (рис. 10 в). Эта модель не может быть решена с применением известных способов стехиографических расчетов. По причине одновременного растворения фаз, приводящие к наложению их кинетических кривых растворения.

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

Прежде всего, необходимо провести согласованное рассмотрение на ДР-картинках 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. 14 а) модель пространственно неоднородной смеси фаз $AB_2+(A^*, B^*)$. Образовавшиеся по реакции $A+2B=AB_2+(A^*, B^*)$, но реакция не завершилась полностью и небольшие количества исходных элементов А и В (A^*, B^*) остались капсулированными в объеме фазы AB_2 .

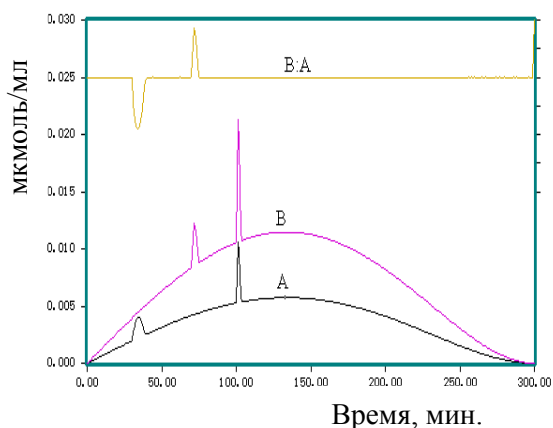


Рис. 14. а. Кинетические кривые ДР элементов А и В и стехиограмма В:А. Модель продукта неполного взаимодействия $A+2B=AB_2$: в объеме фазы AB_2 содержатся остатки не прореагировавших А и В. Фаза AB_2 не однородна по дисперсности.

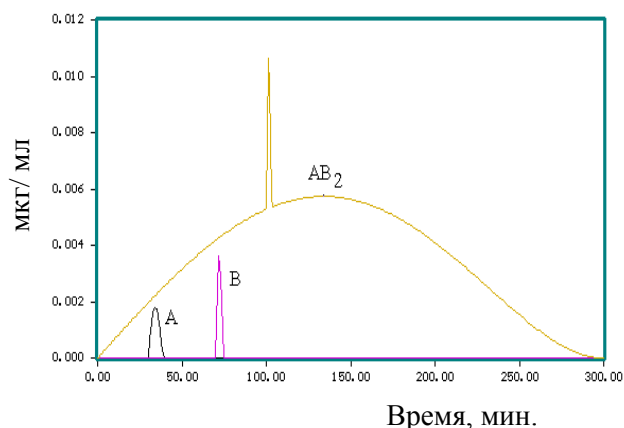


Рис. 14. б. Кинетические кривые растворения фаз AB_2 , А и В, реконструированные из *рис. 14. а.*

Стехиографические расчеты заключались в вычитании фазы AB_2 (расчетная операция II). Результаты моделирования ДР смеси фаз AB_2 , A^* и B^* приведены на (рис.14 б). 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. 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 рассмотрим 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 $V_{0.8}C_{0.2}A_1$.

На (рис. 15 а) приведены кинетические кривые модельных элементов А, В и С в параметрической форме – относительно времени их полного растворения, а так же стехиограммы: $S_{B:A}(t)$ и $S_{C:A}(t)$. Видно, что на (рис. 15 а) стехиограмма $S_{C:A}(t)$ переменна во времени в течение всего периода совместного растворения с А и В элементами, а стехиограмма $S_{B:A}(t)$ в большем своем диапазоне сохраняет постоянное значение $S_{B:A}(t)=1$. Вместе с тем, начальный участок стехиограммы $S_{B:A}(t)$, выделенный на (рис. 15 а), имеет переменный характер. Это указывает на присутствие в смеси еще одной фазы, в составе которой также элементы А и В, но с иным стехиометрическим соотношением, чем A_1B_1 . Величину этого соотношения определить невозможно, так как соответствующий участок стехиограммы переменный, и определяется в каждый момент времени уравнением (3), т.е. зависит не только от стехиометрического состава, но и от соотношения масс растворяющихся фаз. Именно эта и подобные ей задачи долгое время не поддавались решению.

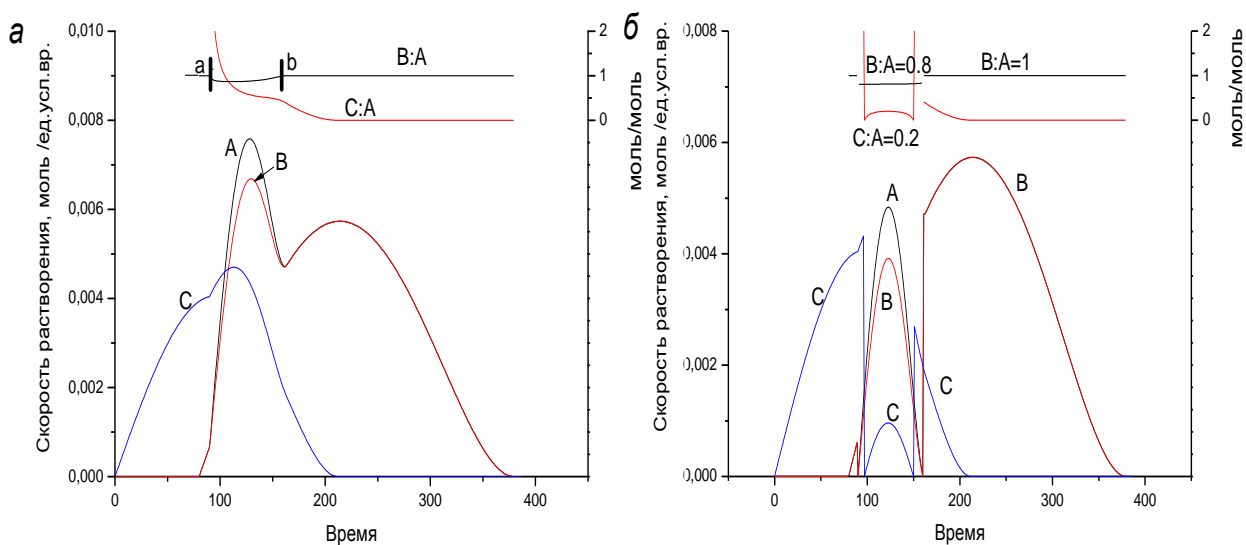


Рис. 15. Кинетические кривые ДР элементов А, В, С и стехиограммы В:А и С:А (а), ДР-картинка, полученная после преобразований (б)

Для определения формул фаз, включенных в объем матриц, впервые был разработан двухступенчатый способ стехиографических расчетов. Суть, которого заключается в следующем. Временной участок стехиограммы, соответствующий одновременному растворению двух фаз, является переменным. Но если из суммарных кинетических зависимостей растворения элементов вычесть их

количество, соответствующее на этом участке матричной фазе, то остатки от вычитания этих элементов будут принадлежать массе искомой фазы, а соответствующие новые стехиограммы, построенная по этим остаткам, будут характеризовать состав фазы, сорастворяющейся с матрицей. Важно соблюдать определенные условия и порядок проведения соответствующих стехиографических расчетов.

Первая стадия этих расчетов – стадия вычитания. Во-первых необходимо выделить на стехиограмме $S_{B:A}(t)$ временной участок “ $a - b$ ” ее переменного профиля, (рис. 15 а), во-вторых, поочередно спроецировать на кинетические кривые элементов А, В, С границы этого участка “ $a - b$ ” и, в-третьих, произвести вычитание. Программа вычитает из общего количества каждого элемента его количество, находящееся под линией, соединяющей точки a и b на кинетических кривых каждого элемента. На (рис.15 б) приведена ДР-картинка, полученная по результатам 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 $V:A=0.8$ и $V:A=1$.

На второй стадии стехиографических расчетов возвращаются к исходной ДР-картинке и, используя полученные данные о стехиометрическом составе фазы $V_{0.8}A_1$, проводят расчетную операцию **I** 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 **III**, и получить окончательную формулу фазы $C_{0.2}V_{0.8}A_1$. На (рис. 15 в) 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.

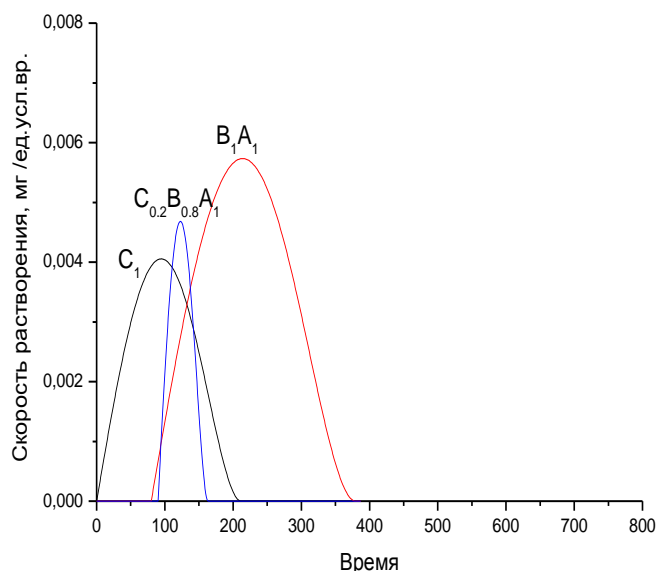


Рис. 15.в. Реконструированные кинетические зависимости растворения индивидуальных твердых фаз из их модельной смеси: A_1B_1 – 69%, $A_1 B_{0.8} C_{0.2}$ – 13,7% и C_1 – 17,3% из *рис. 15 а*

3.4.2. Веерное разделение фаз

Необходимость в стехиографических расчетах возникает на этапах обнаружения и идентификации фаз, прежде всего – в объектах неизвестного фазового состава. Для решения соответствующих задач экспериментальные условия ДР должны обеспечивать веерное разделение фаз. Поиск условий получения веера стехиограмм составляет основное содержание экспериментальных исследований при разработке конкретных методик ДР. Такой поиск существенно облегчен тем, что проводится *in situ*, когда в ходе процесса ДР можно целенаправленно изменять состав, концентрацию и температуру растворителей. Веерное разделение фаз достаточна по той причине, что для метода ДР нет необходимости в полном разделении фаз. Достаточно чтобы соседние фазы частично отделились одна от другой, обеспечив образование линейных участков на соответствующих стехиограммах. Если веер сформирован полностью из всех фаз, то для таких абстрактных моделей стехиографические расчеты возможны для неограниченного числа фаз различного состава в их смеси. Реально, конечно, ограничения существуют. Факторы, затрудняющие метод ДР, изложены в 1 главе раздела 1.3.3.

На (рис. 16 а) приведен веер кинетических кривых и стехиограмм смеси 5-ти фаз. Эта модель была построена по параметрам, приведенных в таблице 3.1. Эти

параметры были подобраны случайным образом, но с ориентиром на ту или иную степень сорастворения фаз в условиях ДР.

Т а б л и ц а 3

Кинетические параметры процесса ДР для модели из пяти фаз

Количество фаз	Кинетические параметры процесса ДР (условные единицы)					
	Стехиометрич. формула фазы	K	r	n	Z	Начало растворения, μ
1	A_1B_1	30	0.75	1	1	40
2	C_2D_3	50	0.5	1	1	100
3	$A_1B_3E_3$	100	0.1	1	1	70
4	B_1D_1	70	0.45	1	1	130
5	E_1	30	0.2	1	1	90

Кинетические параметры процесса ДР, приведенные в (табл. 3), были заданы с тем расчетом, чтобы при соответствующем режиме ДР ($Z=1$) полного разделения фаз не произошло. При этом задачи обнаружения, идентификации и количественного определения фаз решали в предположении, что для анализируемого вещества известен только его валовой элементный состав: А – 12.9%, В – 34.4%, С – 15.3% D – 29.8%, Е – 7.6%; сумма 100%.

При образовании веера стехиограмм (рис. 16 а) в рассматриваемой модели возможны следующие способы стехиографических расчетов:

- вычитание 2-элементного фрагмента одной фазы из суммарных кинетических кривых растворения элементов;
- выделение «малых фаз», капсулированных в объеме матричных фаз;
- разделение двухэлементных фрагментов фаз;
- добавление «недостающего» элемента во фрагмент формулы.

На (рис. 16 б) приведены кинетические кривые растворения фаз, которые получены в результате стехиографических расчетов по данным (рис. 16 а).

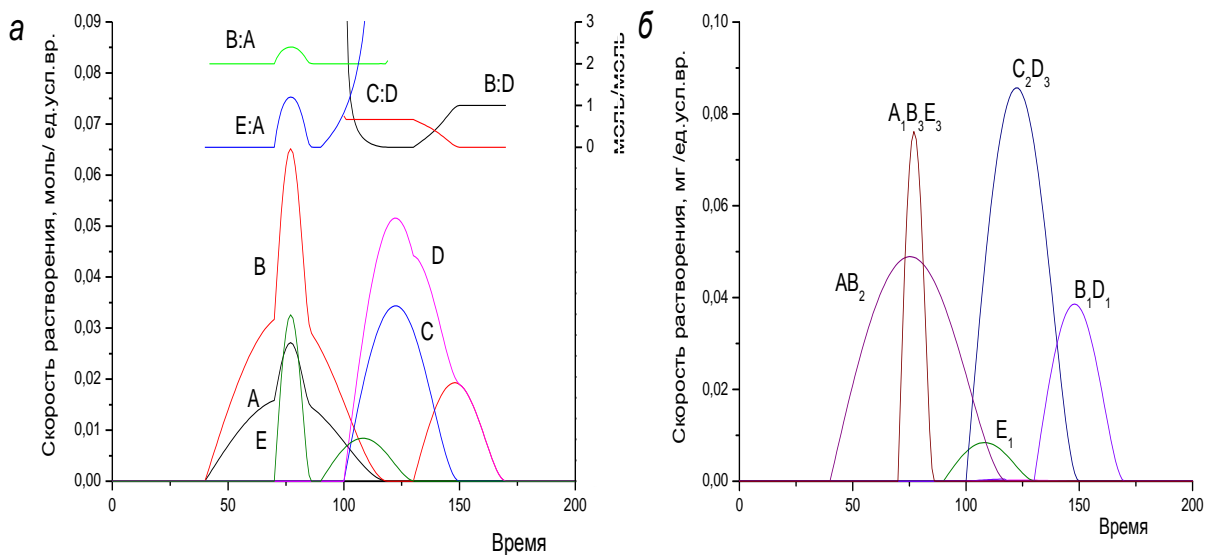


Рис. 16. Кинетические кривые ДР элементов А, В, С, D, Е и стехиограмма В:А, Е:А, С:D, В:D (а), реконструированные кинетические зависимости растворения индивидуальных твердых фаз из их модельной смеси: $A_1B_3E_3$ – 10.7%, AB_2 – 34.5%, C_2D_3 – 38.2%, B_1D_1 – 13.6%, E_1 – 3% (б)

В заключение рассмотрим модель «матричная фаза, в объеме которой распределены относительно малые частицы, как самой матричной фазы, так и фаз иного элементного состава», в которой присутствуют все возможные проявления неоднородности в объеме матричной фазы, (рис. 10 в). Эта модель была построена по параметрам, приведенных в (табл. 4).

На (рис. 17 а) приведены кинетические кривые модельных элементов А, В, С и В в параметрической форме – относительно времени их полного растворения, а также стехиограммы: $S_{A:B}(t)$ и $S_{D:C}(t)$.

При образовании стехиограмм (рис. 17 а) в рассматриваемой модели возможны следующие способы стехиографических расчетов:

- вычитание 2-элементного фрагмента одной фазы из суммарных кинетических кривых растворения элементов;
- выделение «малых фаз», капсулированных в объеме матричных фаз;
- разделение двухэлементных фрагментов фаз.

На (рис. 17 б) приведены кинетические кривые растворения фаз, которые получены в результате стехиографических расчетов по данным (рис. 17 а).

Кинетические параметры процесса ДР для модели из пяти фаз

Количество фаз	Кинетические параметры процесса ДР (условные единицы)					
	Стехиометрич. формула фазы	K	r	n	Z	Начало растворения, μ
1	A_1B_2	30	1	1	1	0
2	A_1B_2	1000	0.01	1	1	100
3	C_1D_2	200	0.05	1	1	170
4	A_1B_1	500	0.1	1	1	120
5	B_1	1000	0.03	1	1	60
6	A_1	1000	0.02	1	1	30

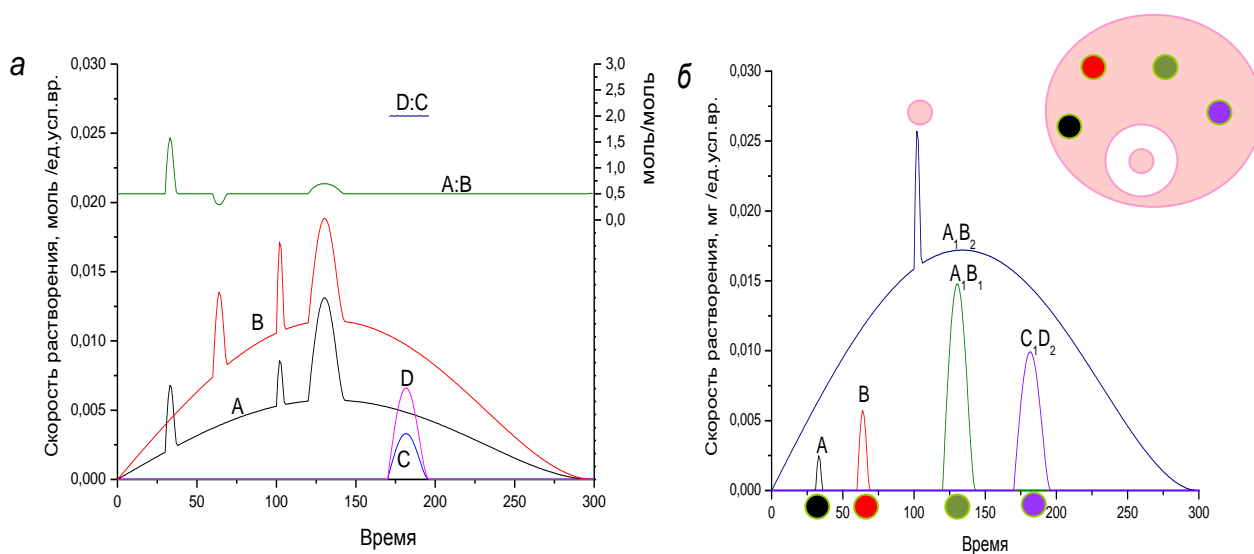


Рис. 17. Кинетические кривые ДР элементов А, В, С, D, и стехиограмма А: В, D:С (а), реконструированные кинетические зависимости растворения индивидуальных твердых фаз из их модельной смеси: A_1B_2 – 88.7%, A_1B_1 – 5.8%, C_1D_2 – 4.4%, B_1 – 0.9%, A_1 – 0.2%, схематически показано в правом верхнем углу рисунка модель «матричная фаза в объеме которой капсулированы фазы иного состава, а в закрытой поре матрицы – малая частица матричной фазы» (б)

Следует высказать предположение, что рассмотренная модель может быть использована для описания пространственного распределения примесей в составе индивидуальных фаз, в том числе – высокочистых веществ. При этом не только элементов как таковых, но и их соединений между собой и с матричной фазой. К сожалению, действующий стехиограф не приспособлен для работы с высокочистыми веществами. Поэтому в настоящее время экспериментальная проверка этой модели невозможна. Однако имеются примеры определения пространственного распределения примесей на уровне $10^{-2} - 10^{-3}\%$ масс. в объеме матрицы, не входящих в ее кристаллическую структуру и образующих собственные фазы [56].

3.5. 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 этого был введен коэффициент разделения фаз. Рассматривали случай, когда растворение всех фаз смеси начинается одновременно, а различие химической природы фаз заключалось в различии порядков реакций их растворения по концентрации растворителя. Это приводило к появлению аналитических сигналов индивидуальных фаз при различных значениях концентрации растворителя.

Вначале моделировали процессы ДР однофазных твердых систем, а затем – двухфазных систем. Результаты моделирования 2-х фазных систем могут быть распространены и на многофазовые системы, поскольку для систем с числом фаз больше двух требуется характеризовать разделение каждого двух соседних пиков на суммарной кинетической кривой.

Однофазные системы. На (рис. 18 а, б, в) представлены семейства кинетических кривых растворения индивидуальной фазы А с различными размерами радиусов сферических частиц этой фазы (в диапазоне от 0.1 до 0.8) и при различных значениях Z (0.001, 1, 1000) в уравнении (2).

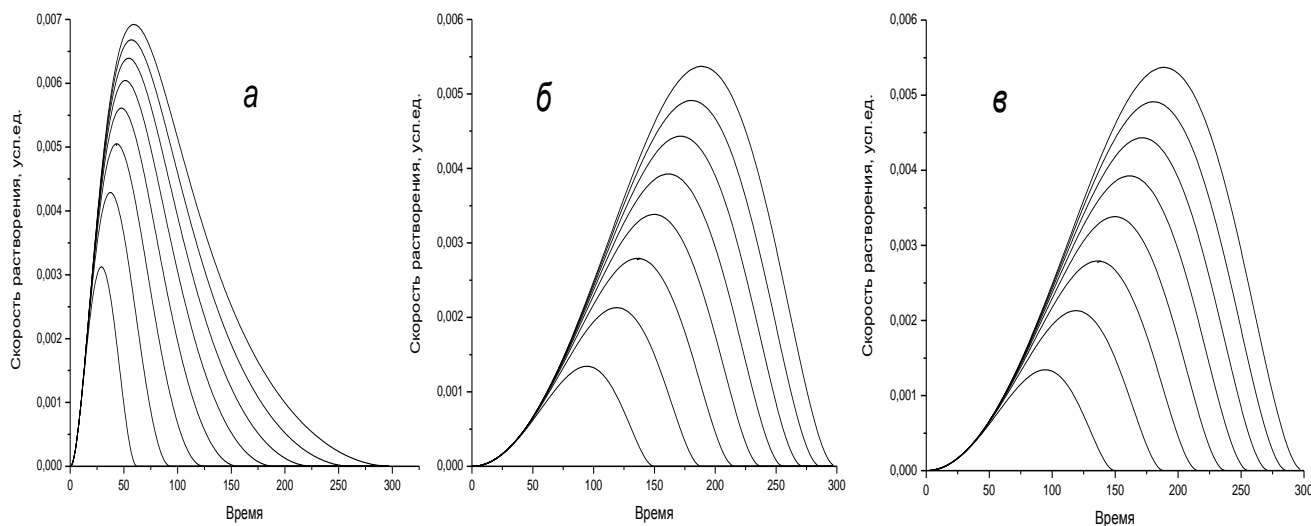


Рис 18. Семейства кинетических кривых растворения индивидуальной фазы А с размерами сферических частиц $r=0.1-0.8$ при $Z = 0.001$ (а), $Z=1$ (б), $Z=1000$ (в)

Можно видеть, что временные профили кинетических кривых растворения всех семейств асимметричны, проявление которой существенно зависит от величины Z . Асимметричность нисходящего крыла пика при $Z=0.001$ меняется на противоположную для $Z=1000$. При $Z=1$ пики наименее асимметричны. Также изменяются и ширина всех этих пиков. Изменяются времена, соответствующие максимальной скорости растворения сферических частиц, как в пределах каждого семейства, так и между семействами. На (рис. 19) представлены зависимости времени появления максимумов пиков от радиуса сферических частиц при различных значениях Z . Все эти зависимости нелинейны и можно видеть, что при $Z=1$ такая зависимость проявляется в наибольшей степени.

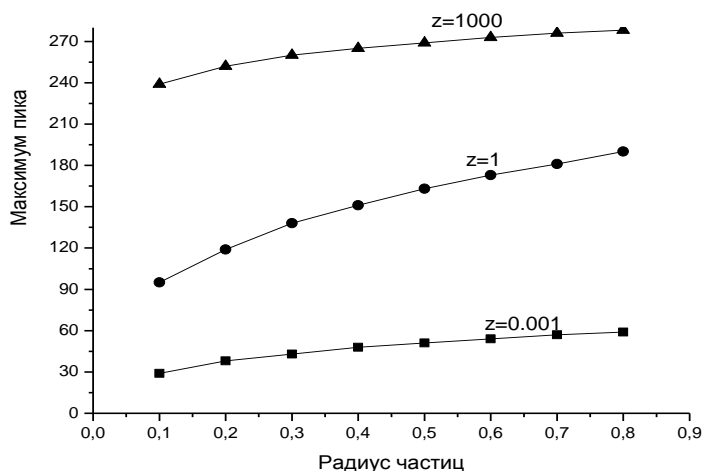


Рис. 19. Зависимости, характеризующие время появления максимума скорости растворения от радиуса сферических частиц при различных значениях Z

Двухфазные систем. При моделировании кинетические уравнения растворения каждой из 2-х фаз различались порядком реакций: $n_1=1$ и $n_2=2$ и размером частиц фаз: $r=0.1$ и 1 ; все остальные параметры были одинаковыми. На (рис. 20 а, б, в) представлен общий вид соответствующих кинетических зависимостей, полученных при значениях Z 0.001, 1 и 1000.

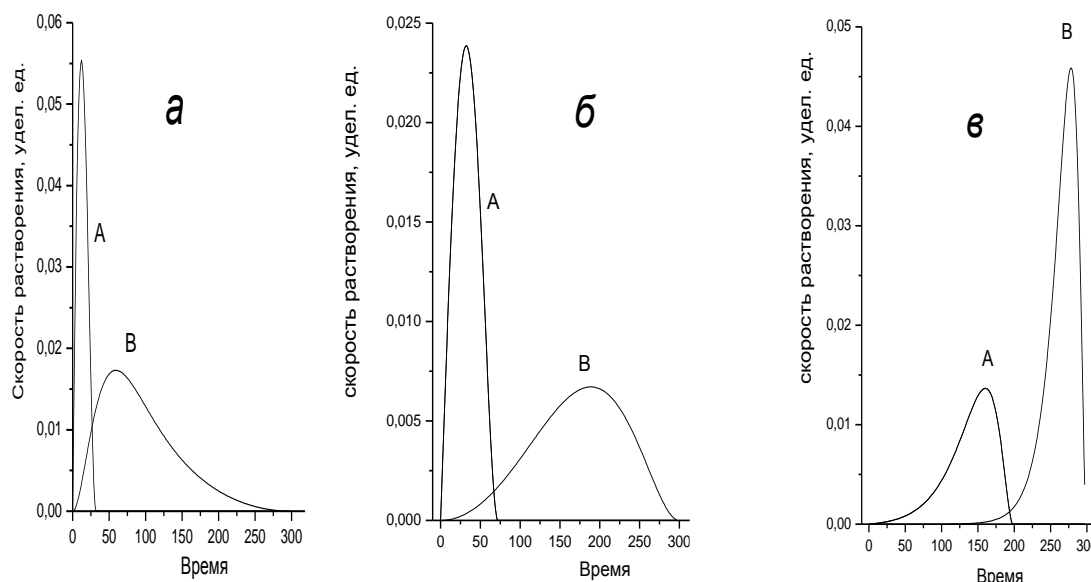


Рис 20. Результаты моделирования процессов разделения смеси фаз А и В.
 $Z=0.001$ (а), $Z=1$ (б) и $Z=1000$ (в)

Результаты моделирования подтверждают, что изменение вида функции $C(t)$ приводит к изменению селективности разделения фаз: селективность существенно повышается с ростом параметра Z . Это означает, что условия динамического режима не следует менять слишком быстро: необходимо, чтобы предыдущая фаза успела раствориться до начала растворения следующей. В системе стехиографа реализован линейный характер изменения C_p , что обеспечивает получение наиболее симметричных пиков.

Для характеристики степени разделения твердых фаз, использовали коэффициент разделения R_s . На (рис. 21) приведены зависимости, характеризующие величину R_s отношением временного отрезка между максимумами двух соседних пиков к сумме соответствующих ширин этих пиков на их полувысоте:

$$R_s = \frac{\Delta t}{W_{0.5(1)} + W_{0.5(2)}} \quad (5)$$

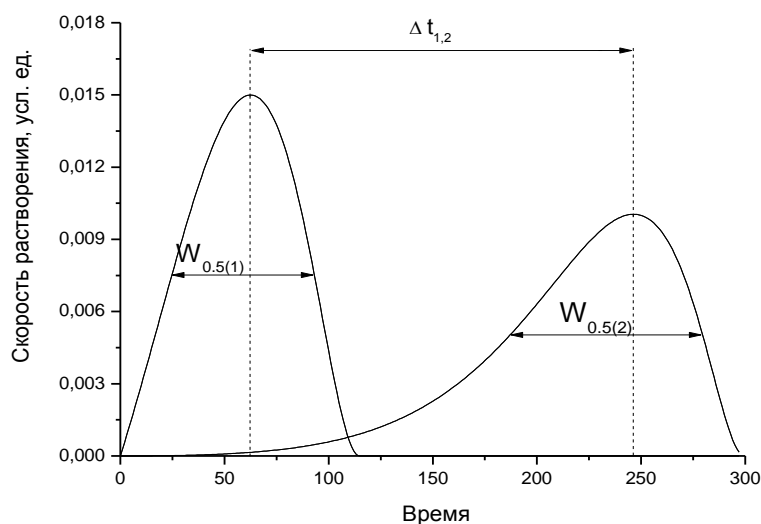


Рис. 21. Расчет критерия разделения, R_s

С помощью выше приведенных моделей были найдены зависимости коэффициента разделения от величины Z двухфазной системы для частиц с радиусом равным 1 (рис. 22 а) и для частиц с радиусом равным 0,1 (рис. 22 б), 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 зависимости отличаются выраженной нелинейностью, что обусловлено асимметричностью пиков, увеличивающейся с ростом величины Z .

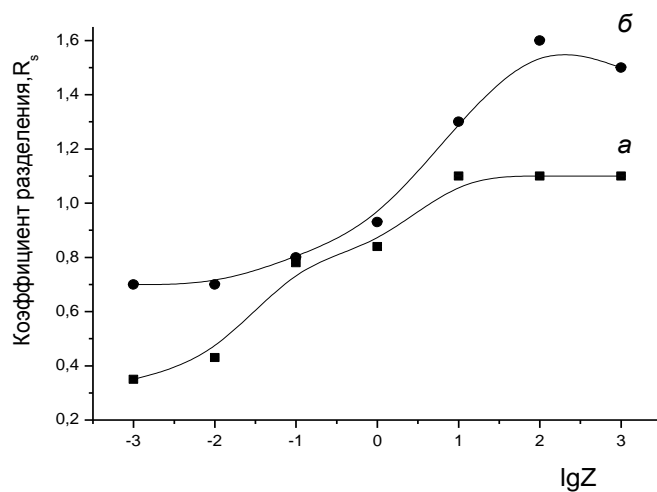


Рис. 22. Зависимость коэффициента разделения от величины Z для частиц с радиусом равным 1 (а) и для частиц с радиусом равным 0,1 (б)

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 систем, 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.

3.6. Заключение

Обобщены сведения о способах решения методом дифференцирующего растворения задач обнаружения, идентификации и количественного определения проявлений пространственной неоднородности химического состава смесей твердых фаз неорганической природы, а также правила стехиографических расчетов результатов ДР.

Для моделирования процессов ДР были разработаны (а) модели смесей твердых фаз постоянного и/или переменного состава и (б) модели процессов растворения смесей фаз в динамическом режиме и найдены зависимости разделительной способности динамических процессов растворения от параметров этих процессов и дисперсного состава смесей твердых фаз.

В результате проведенных исследований разработан способ решения задачи определения состава и количественного содержания фаз, капсулированных в объеме матричной фазы.

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ДР ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

При анализе твердого тела неизвестного состава можно только предполагать присутствует или отсутствует в таком объекте любая из возможных форм пространственной неоднородности его химического состава. Возможность обнаружения и идентификации таких форм возникает в условиях проточного динамического режима ДР [14,15]. При изменении во времени состава и концентрации растворителей, а также температуры, продвижение фронта реакции растворения от поверхности к центру растворяющихся частиц сопровождается непрерывной регистрацией стехиометрических отношений между всеми элементами из состава анализируемых веществ. При этом, временной профиль кинетических кривых растворения элементов (и фаз) характеризует степень однородности макро- и микро- и наноструктуры этих веществ, а временной профиль стехиограмм – степень однородности элементного состава последовательно растворяющихся фаз, в том числе их стехиометрию-нестехиометрию.

Характер процессов растворения образцов твердых фаз в динамическом режиме ДР зависит от многих факторов, которые определяют степень отделения кинетических кривых растворения одних фаз от других, а также форму этих кривых – их временной профиль. К таким факторам относятся присутствие в пробах кристаллических модификаций фаз, в том числе с различным видом и концентрацией дефектов кристаллической структуры, пространственно неоднородных фаз переменного состава, а также фаз плохо окристаллизованных и аморфных. Другая группа факторов – это различие гранулометрического состава, удельной поверхности и пористой структуры анализируемых проб, также как эффекты взаимного экранирования (фазы расположены в открытых порах матриц) и капсулирования фаз в закрытых порах. Следует добавить и эффекты, возникающие уже по ходу процесса растворения проб: непрерывно меняющийся гранулометрический состав, обновление реакционной поверхности и изменение ее размеров, проявление эффектов «границ кристаллов».

Идентификация пространственных структурных и стехиометрических проявлений неоднородности заключается в рассмотрении соотнесенных по времени участков кинетических зависимостей и стехиограмм, соответствующих

наблюдаемым на этих зависимостях максимумам или минимумам. Если появление максимумов на кинетических кривых не приводит изменению временного профиля стехиограмм, который остается неизменным, то это означает, что проходит процесс растворения фазы постоянного стехиометрического состава, но с резко возросшей скоростью ее растворения. Такие эффекты – следствие увеличения величины реагирующей поверхности твердой фазы. Причиной увеличения может быть неожиданное вскрытие каверн в матрице растворяющейся фазы или же быстрый распад относительно крупных агрегатов частиц твердой фазы на множество более мелких. Экстремумы на кинетических кривых – при постоянных стехиограмма – могут быть также следствием внезапного появления (по ходу растворения) в составе реагирующей поверхности иных граней кристаллов с иной скоростью растворения.

Все многообразие перечисленных факторов приводят, как правило, к непредсказуемому изменению во времени скоростей растворения фаз и, как следствие, к формированию довольно хаотического временного профиля кинетических кривых растворения реальных проб твердых фаз. На кинетических кривых растворения одной фазы может проявляться не один, а несколько пиков неправильной формы [14].

Искажение временного профиля плавных кинетических ДР-зависимостей и стехиограмм проявляется в появлении относительно резких и коротких по продолжительности максимумов и/или минимумов. Такие эффекты, однако, могут быть обусловлены не только перечисленными выше факторами, но и инструментальными погрешностями. Инструментальные эффекты возникают при нарушении запрограммированных условий работы различных систем стехиографа в процессе дифференцирующего растворения. Например, случайная остановка на короткое время работы перистальтических насосов приводит к избыточному накоплению в проточном реакторе продуктов растворения. Соответственно, возобновление работы насосов приводит к появлению максимумов на кинетических кривых. При повышенных температурах ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) проходит выделение из растворителя пузырьков растворенного воздуха, которые по капиллярной системе попадают в плазменную горелку стехиографа и приводят к появлению минимумов на кинетических кривых. Как правило, такие эффекты могут быть без особых затруднений идентифицированы и устранены при повторном проведении анализа.

Или же учтены при стехиографических расчетах результатов «подпорченного» эксперимента.

В настоящей 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.

4.1. Нанесенные оксидные ванадиевые катализаторы

Нанесенные оксидные ванадийсодержащие катализаторы составляют важный класс гетерогенных катализаторов многих промышленных процессов, среди которых селективное окисление *o*-ксилола до фталевого ангидрида, бензола до малеинового ангидрида, метанола до формальдегида, метанола до формальдегида и метилформиата, а также процессы окисления и окислительного аммонолиза алкилпиридинов, окислительного дегидрирования алканов и селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком [83].

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. [83,84]. Применение метода ДР для определения химического (фазового, поверхности) состава нанесенных оксидных ванадийсодержащих катализаторов позволило получить данные о количественном содержании прочносвязанной с TiO_2 формы ванадия, в ванадийтитановых катализаторах. Такие данные получены как для кристаллических, так и аморфных образцов этих катализаторов.

4.1.1. Условия ДР-анализа

Навеска пробы	10 мг, навеска закреплена на липком вкладыше.
Состав и температура растворителя и их изменение во времени в режиме стехиографического титрования.	Состав потока растворителя плавно изменяли от $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1.2 \text{ M HCl} \rightarrow 3.8 \text{ M HF}$. Температуру растворителя повышали от 20 до 75°C.

Пробы катализаторов измельчали в агатовой ступке, отсевали на капроновом сите, для анализа использовали фракцию со средним размером частиц $\leq 40\mu\text{м}$.

4.1.2. Результаты ДР-анализа

Образцы системы V_2O_5/TiO_2 , приготовленные методом распылительной сушки. В (табл. 5) приведены результаты стехиографических расчетов результатов ДР для всех образцов катализаторов, приготовленных методом распылительной сушки.

В этой же таблице для сравнения приведены результаты рентгенофазового анализа РФА, которые дают качественную информацию о фазовом составе образцов и только для кристаллических фаз. Рассмотрим в дифференциальной форме кинетические кривые растворения ванадия и титана на примере образца с содержанием 20% V_2O_5 (400°C) (рис. 23). Эти зависимости приведены в параметрической форме – относительно степени растворения содержащегося в образце ванадия. Аналогичные кривые получены для всех других образцов, приготовленных методом распылительной сушки и подвергнутых термообработке при различных температурах. Обнаружение и идентификация образующихся фаз проведены по соответствующим стехиограммам, временной профиль которых позволяет выявлять области перехода растворения гетерофазного твердого вещества от одной фазы к другой.

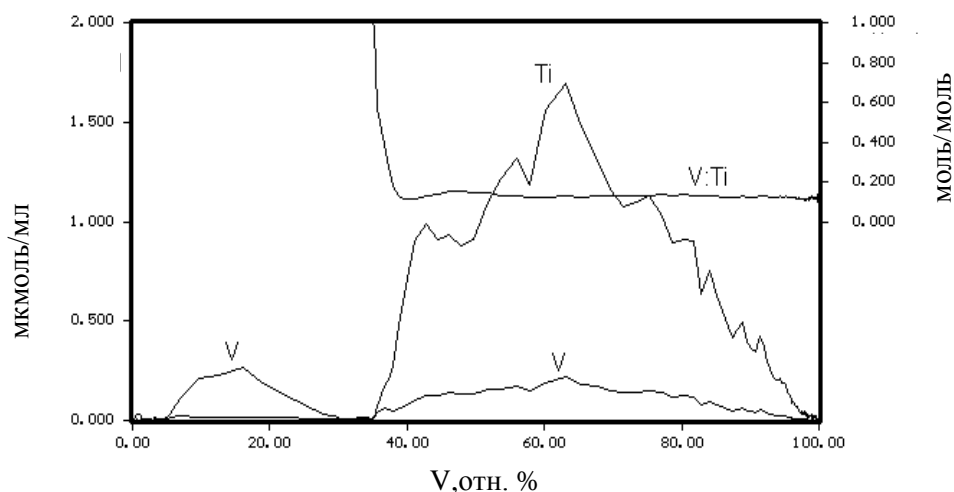


Рис. 23. Кинетические кривые растворения ванадия и титана для образца с содержанием 20% V_2O_5 (400°C), приготовленного методом распылительной сушки

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

Серия образцов	Температура прокаливания, °С	ДР Массовая доля элементов, %		ДР Массовая доля форм ванадия, %		ДР V _{II}	РФА Структурные формы	
		V	Ti	V _I	V _{II}	V/Ti, моль:моль	V	TiO ₂
10% V ₂ O ₅ + 90% TiO ₂	110	4,29	55,3	3,86	0,43	0.008	Не обн., аморфн.	Анализ
	300	4,14	55,4	1,52	2,62	0.050	Та же	Та же
	400	4,18	55,4	1,27	2,91	0.054	Та же	Та же
	500	3,91	55,7	1,59	2,32	0.043	V ₂ O ₅	Та же
	600	2,88	56,8	1,87	1,01	0.018	V ₂ O ₅	Та же
20% V ₂ O ₅ + 80% TiO ₂	110	9.10	50.1	6.00	3.12	0.001	Не обн., аморфн	Та же
	300	8,80	50,5	5.43	3,37	0.068	Та же	Та же
	400	9,80	49,4	6,34	3,46	0.13	Та же	Та же
	500	8,80	50,5	6,30	2,53	0.054	V ₂ O ₅	Та же
50% V ₂ O ₅ + 50% TiO ₂	110	24,2	34,0	24,1	0,12	0.004	Не обн., аморфн	Та же
	300	28,6	29,3	23,6	5,03	0.18	V ₂ O ₅	Анализ + рутил
	400	28,7	29,2	22,6	6,1	0.23	V ₂ O ₅	Та же
	500	23,7	34,6	20,0	3,67	0.11	V ₂ O ₅	Та же

Из приведенных на (рис. 23) зависимостей видно, что ванадий растворяется непрерывно, в течение всего времени растворения навески. Титан переходит в раствор только после замены 1.2 М HCl в качестве растворителя на 3.8 М HF и при относительно высокой температуре. Соответственно в образцах можно выделить две формы ванадия, растворяющиеся в разных условиях динамического режима ДР. Первая форма V_I растворяется в 1.2 М HCl без титана – это фаза V_2O_5 . Вторая форма ванадия V_{II} растворяется в 3.8 М HF одновременно с титаном. Участки стехиограмм, соответствующие форме V_{II} , сохраняют близкие к постоянным мольные отношения $V_{II}:Ti$ (табл. 5).

Из (табл. 5) видно, что величина отношения $V_{II}:Ti$ и количество формы V_{II} зависят от содержания в катализаторах V_2O_5 и от температуры их термообработки. После 400°C соотношение $V_{II}:Ti$ снижается и количество формы V_I возрастает. Эта закономерность проявляется для всей серии образцов с различным содержанием V_2O_5 , и для всех образцов мольные отношения $V:Ti$ максимальны значение при 400°C. Именно для образцов, приготовленных при 400°C, каталитическая активность максимальна [83]. Относительно малая величина отношений $V_{II}:Ti$ – от 0.001 до 0.23 – может свидетельствовать (1) об образовании твердого раствора ванадия в диоксиде титана или же (2) – об образовании поверхностного соединения этих двух элементов (структуры срастания) в его тонкой пористой структуре ($S_{уд} TiO_2$ равна 116 м²/г).

Образцы системы V/TiO_2 , приготовленные методом пропитки. Результаты ДР-анализа всех образцов этой серии подобны результатам, полученным для образцов, приготовленных методом распылительной сушки. Это видно из сравнения (рис. 23 и рис. 24). На (рис. 24) приведены кинетические зависимости растворения ванадия и титана, а также стехиограмма $V:Ti$, образца 20% V_2O_5 (400°C), приготовленного методом пропитки. Во всех остальных образцах этой серии можно выделить также две формы ванадия: V_I – форма, которая растворяется в 1.2 М HCl в виде индивидуального соединения (V_2O_5), и форма V_{II} , растворяющаяся в 3.8 М 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 $V:Ti=0.023\pm 0.03$. По данным РФА образец содержит диоксид титана в форме анатаза и оксид ванадия [83].

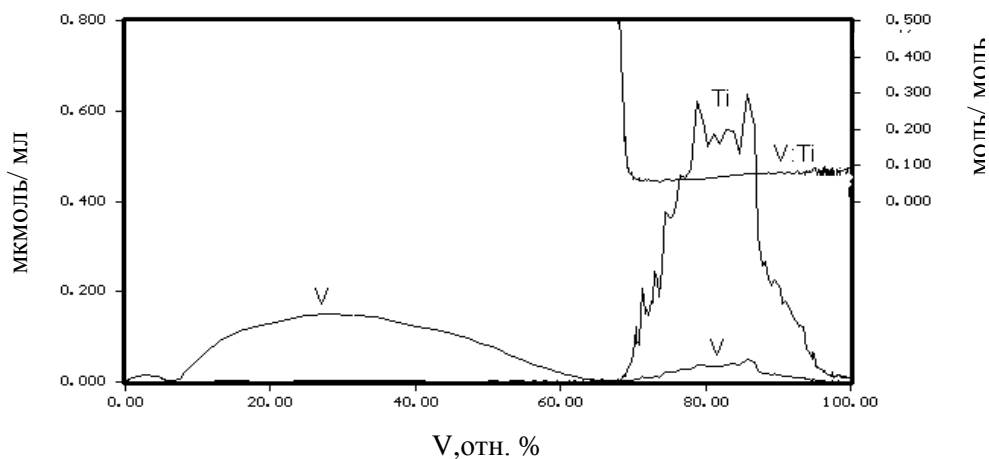


Рис. 24. Кинетические кривые растворения ванадия и титана для образца с содержанием 20% V_2O_5 (400°C), приготовленного методом пропитки

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

Образцы 10% V_2O_5/SiO_2 , 30% V_2O_5/Al_2O_3 , 5% V_2O_5 /ZrO_2 , 5% V_2O_5 /Nb_2O_5 , приготовленные методом пропитки. На (рис. 25) представлены дифференциальные кинетические кривые растворения ванадия и кремния для образца 10% V_2O_5/SiO_2 . От начала растворения до полного растворения образца фаза V_2O_5 растворяется отдельно от фазы носителя SiO_2 , то есть отсутствует форма, подобная $V_{II}:TiO_2$. Аналогичные зависимости получены для всех остальных образцов этой серии. Результаты ДР-анализа и РФА представлены в (табл. 6) для этой серии образцов качественно согласуются между собой.

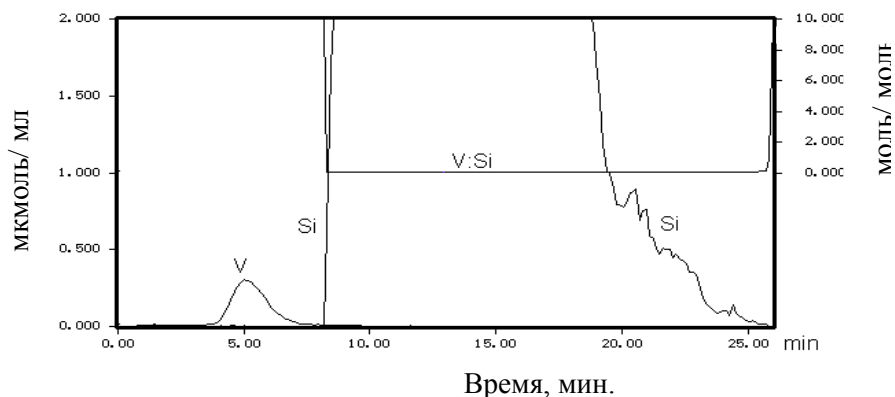


Рис. 25. Кинетические кривые растворения ванадия и кремния для образца 10% V_2O_5/SiO_2

Результаты ДР-анализа и РФА серий образцов катализаторов, приготовленных методом пропитки после термообработки при 400°C в потоке воздуха

Заданный состав, вес.%	Фазовый состав	
	ДР	РФА
10% V ₂ O ₅ /SiO ₂	SiO ₂ , V ₂ O ₅	SiO ₂ , V ₂ O ₅
30% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅	γ-Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅
5% V ₂ O ₅ /Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ , V ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ (<i>m</i>)*, сл. V ₂ O ₅
5% V ₂ O ₅ /ZrO ₂	ZrO ₂ , V ₂ O ₅	ZrO ₂ (<i>m</i>)*, сл. V ₂ O ₅

**m*-моноклинная фаза

Идентификация природы формы V_{II}/TiO₂. В [85] 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 V₂O₅ и TiO₂. Методом ДР было установлено, что соединение V:Ti=1:1 образуется при приготовлении катализаторов методами распылительной сушки и при адсорбции VOCl₃ [97].

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}/TiO₂ препятствует, с одной стороны, выделение больших количеств V₂O₅, а с другой, – еще больших TiO₂. Но в некоторых случаях и именно в образцах катализаторов системы V₂O₅/TiO₂, приготовленных методами распылительной сушки и адсорбции VOCl₃, на границе раздела фаз V₂O₅ и TiO₂ (до начала растворения TiO₂) удавалось выделить эту форму, (рис. 26 а, б). Но в других случаях такое соединение обнаружить не удалось.

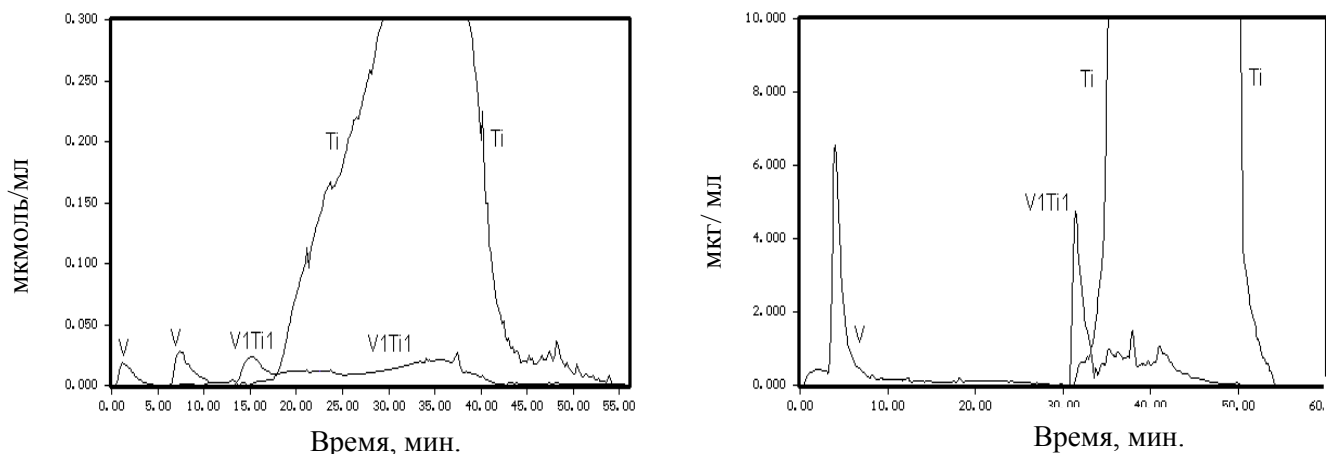


Рис. 26. Кинетические кривые растворения ванадия и титана для образцов с содержанием 10% V_2O_5 ($400^\circ C$), приготовленных методами распылительной сушки (а) и адсорбции $VOCl_3$ (б)

В катализаторах, приготовленных адсорбционным методом, маловероятно возможность образования твердых растворов ванадия в TiO_2 . Были проведены дополнительные исследования, которые также позволили идентифицировать форму V_{II}/TiO_2 как поверхностное образование или индивидуальное соединение в виде собственной твердой фазы, а не как твердый раствор ванадия в TiO_2 . Для образца катализатора, приготовленного методом распылительной сушки 20% V_2O_5/TiO_2 , условия динамического режима ДР были изменены в направлении увеличения продолжительности времени контакта пробы с 1.2 М HCl , то есть до перехода к 3.8 М HCl . Такие условия обеспечивали растворение V_{II}/TiO_2 , но не TiO_2 . В итоге получена зависимость отношения $V:Ti$ в поверхностном слое катализатора от времени его пребывания в растворе 1.2 М HCl , (рис. 27).

Из (рис. 27) видно, что в результате выщелачивания формы V_{II} поверхностные слои матрицы TiO_2 полностью освобождаются от ванадия, а отношение $V:Ti$ в глубинных слоях уменьшается. При этом матрица TiO_2 остается в неизменном виде. Выщелачивание V_{II}/TiO_2 в растворе 1.2 М HCl проходит очень медленно и не до конца, что также ограничивает возможность селективного выделения этой формы в использованных условиях динамического режима ДР.

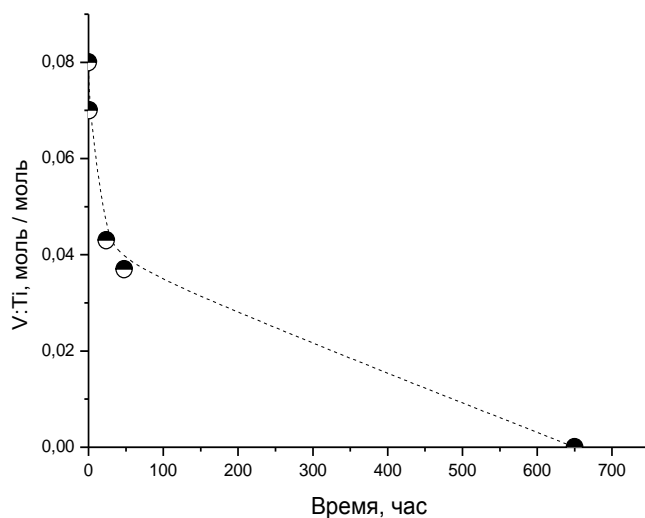


Рис. 27. Зависимость отношения V:Ti в поверхностных слоях матрицы TiO₂ от времени выщелачивания в растворе 1.2 М HCl

4.2. Нанодисперсные оксидные Fe-Co-катализаторы

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) становятся ключевым материалом для развивающихся нанотехнологий, в частности, для производства композиционных материалов широкого назначения. МУНТ готовят каталитическими способами, используя в качестве предшественников катализаторов оксидные соединения Fe и Co, в том числе нанесенные на различные носители. Метод ДР был применен для определения фазового состава оксидных Fe-Co-катализаторов синтеза МУНТ, нанесенных на Al₂O₃, MgO и CaCO₃, приготовленных методом полимеризованных комплексных предшественников (метод Пекини) [86,87]. Такие катализаторы характеризуются высокой каталитической активностью, а также термостабильностью и высокой дисперсностью – размеры частиц активных компонентов катализаторов составляют от 3 до 20 нм. Элементный состав катализаторов приведен в (табл. 7).

Исследование фазового состава этих катализаторов дифракционными методами не позволило получить содержательных сведений об их составе, кроме заключения о том, что структура этих катализаторов аморфная. Поэтому для их анализа и был использован метод ДР.

Элементный состав катализаторов, приготовленных методом Пекини

Fe₂Co/Al₂O₃	Массовая доля, %	Fe₂Co/MgO	Массовая доля, %	Fe₂Co/CaCO₃	Массовая доля, %
Fe	41.93	Fe	28.75	Fe	54.4
Co	23.46	Co	18.78	Co	26.3
Al	34.61	Mg	52.47	Ca	19.3

4.2.1. Условия ДР-анализа

Навеска пробы	1.3 мг, навеска закреплена на липком вкладыше.
Состав и температура растворителя и их изменение во времени в режиме стехиографического титрования.	Состав потока растворителя плавно изменяли от pH = 2 (HCl) → 1.2 M HCl. Температуру растворителя повышали от 20 до 75°C.

Приводимые ниже средние значения участков стехиограмм были рассчитаны по нескольким десяткам расчетных точек.

4.2.2. Результаты ДР-анализа

При определении степени окисления железа в обнаруженных методом ДР фазах использовали метод отбора проб из потока раствора, выходящего из реактора стехиографа [48]. Затем, весь раствор из реактора стехиографа направляли не в детектор-анализатор, а в приёмник фракций с калиброванными пробирками. В каждую пробирку пробу отбирали в течение одной минуты, соответственно порядковый номер фракций соответствовал времени растворения пробы в динамическом режиме ДР. В этих пробах методом АЭС ИСП определяли общее содержание Fe, Co Al, Mg, Ca. Для быстрого обнаружения и количественного определения Fe²⁺ в тех же пробах использовали тест-полоски фирмы Merk, пропитанные 2,2-бипиридином. Содержание Fe³⁺ находили по разности между общим содержанием железа и содержанием Fe²⁺. Результаты таких расчетов можно характеризовать, скорее, как полуколичественные, но они позволяют с достаточной чувствительностью определить временные периоды появления формы Fe²⁺ в потоке раствора из реактора стехиографа. Соотнесение по времени кинетических зависимостей растворения элементов, полученных с детектором-анализатором

стехиографа спектрометром АЭС ИСП и методом отбора проб с индикаторными полосками на Fe^{2+} , позволяет проводить стехиографические расчеты результатов анализа по компьютерным программам ДР.

Fe_2Co/Al_2O_3 . В (табл. 8) приведены количественные данные о фазовом составе образца Fe_2Co/Al_2O_3 .

Т а б л и ц а 8

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+}

Рассмотрим последовательность и порядок стехиографических расчетов, в результате которых были получены данные, содержащиеся в (табл. 8).

1-я стадия расчетов. На (рис. 28) приведены кинетические кривые растворения Fe, Co Al и стехиограммы Co:Al, Fe:Al, Co:Fe в параметрической форме – в зависимости от степени растворения навески пробы. При рассмотрении всех этих зависимостей, прежде всего, следует обратить внимание на стехиограмму Co:Al (рис. 28).

На начальном участке стехиограмма Co:Al стремится к бесконечности, а далее выделяются два линейных участка, переходящих один в другой, с постоянными мольными отношениями $Co:Al=0.25\pm 0.01$ и $Co:Al=0.32\pm 0.02$. Эти данные свидетельствуют о присутствии в катализаторе фрагментов $Co_{0.32}Al_1$, $Co_{0.25}Al_1$ и Co_1 в составе трёх не полностью разделившихся фаз.

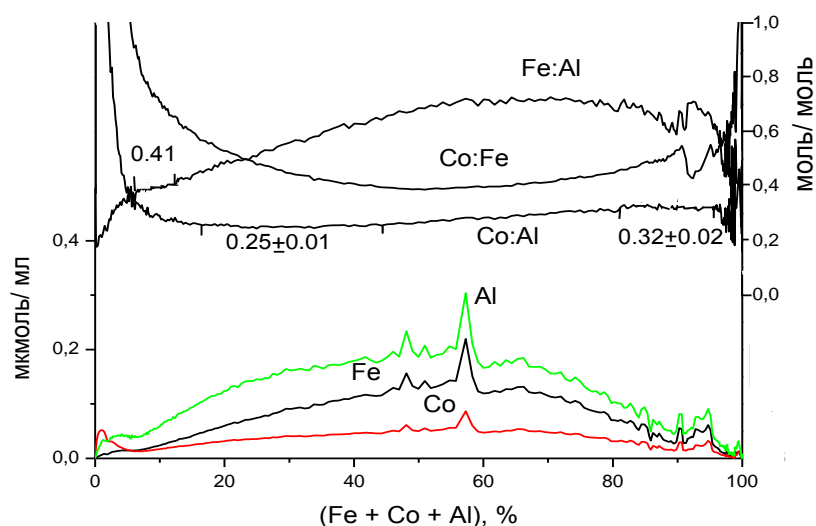


Рис. 28. Кинетические зависимости растворения Fe, Co, Al и стехиограммы Co:Al, Fe:Al, Co:Fe в параметрической форме – относительно степени растворения суммы всех элементов

Вычитание фрагментов фаз состава $Co_{0.32}Al_1$ и $Co_{0.25}Al_1$ из суммарных кинетических кривых растворения Co и Al с помощью стехиографических расчетов позволило получить индивидуальные кинетические кривые растворения этих фрагментов. При этом процесс вычитания необходимо провести в две стадии. На первом стадии разделить $Co_{0.32}Al_1$ и часть $Co_{0.25}Al_1$. На втором стадии следует разделить остаток $Co_{0.25}Al_1$ и Co_1 . Такой 2-х стадийный порядок расчетов обусловлен тем, что разделение фаз при стехиографических расчетах возможно только для двух не полностью разделившихся фаз. Поскольку анализируется вещество неизвестного фазового состава, то при одноэтапном разделении существует вероятность того, что часть кобальта фазы Co_1 может неправомерно быть использована для формирования избыточных количеств фрагментов $Co_{0.32}Al_1$ или $Co_{0.25}Al_1$.

2-я стадия расчетов. На (рис. 29) в параметрической форме – относительно степени растворения навески – представлены кинетические зависимости растворения фазы Co_1 и фрагмента фазы Ph1 состава $Co_{0.32}Al_1$, а также двух фрагментов состава $Co_{0.25}Al_1$ (Ph2 и Ph3).

Эти два фрагмента являются продолжением друг друга и образуют единый фрагмент состава $Co_{0.25}Al_1$. На этом же рисунке приведена кинетическая кривая растворения Fe, а также стехиограмма Fe:Ph1. Линейный участок этой стехиограммы (Fe:Ph1=0.68±0.03) позволяет ввести в состав фрагмента $Co_{0.32}Al_1$ соответствующее количество железа и получить окончательную формулу фазы $Fe_{0.68}Co_{0.32}Al_1$.

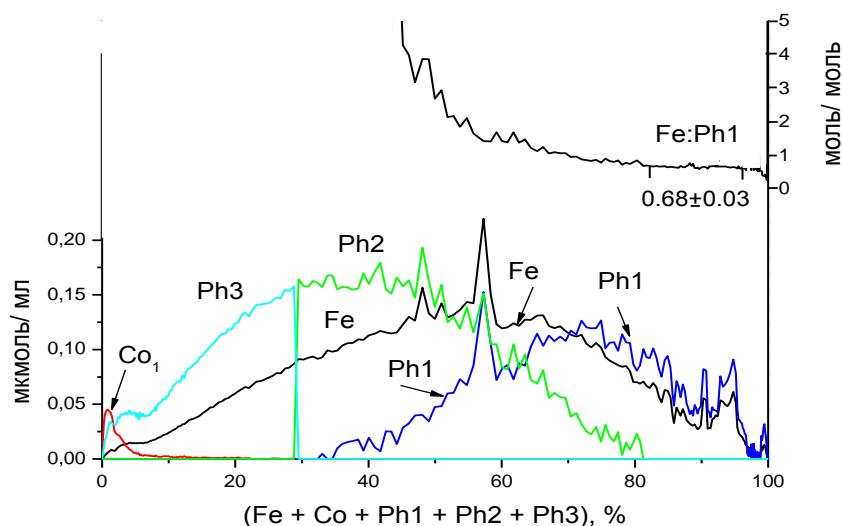


Рис. 29. Кинетические зависимости растворения Fe, фазы Co_1 , два фрагмента фазы $Co_{0.25}Al_1$ (Ph2 и Ph3), фрагмент фазы $Co_{0.32}Al_1$ (Ph1), а также стехиограмма Fe:Ph1 в параметрической форме – относительно степени растворения суммы всех компонентов

3-я стадия расчетов. На (рис. 30) в параметрической форме – относительно степени растворения навески приведены полученные в результате расчетов кинетические зависимости растворения железа, фазы Co_1 , фазы $Fe_{0.68}Co_{0.32}Al_1$, двух фрагментов фазы $Co_{0.25}Al_1$ (Ph2 и Ph3), а также стехиограммы Fe:Ph2 и Fe:Ph3.

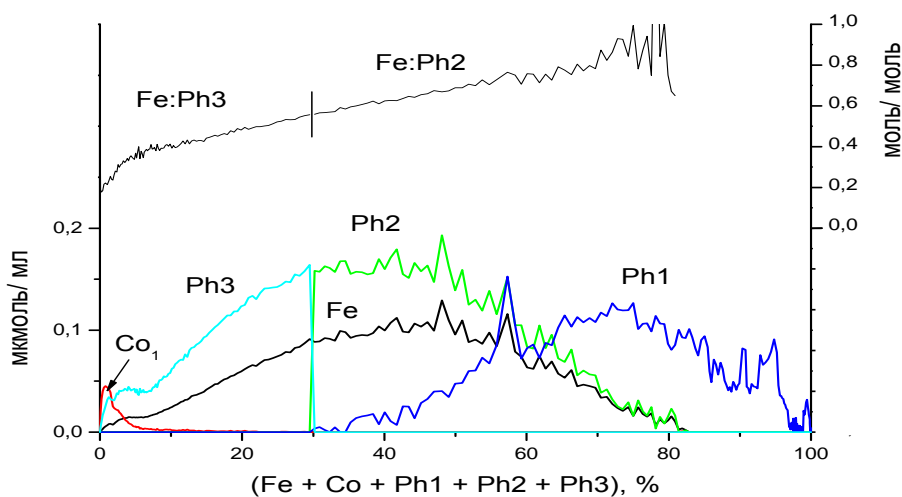


Рис. 30. Кинетические зависимости растворения Fe, фазы Co_1 , фазы $Fe_{0.68}Co_{0.32}Al_1$ (Ph1), два фрагмента фазы $Co_{0.25}Al_1$ (Ph2 и Ph3), стехиограммы Fe:Ph2 и Fe:Ph3 в параметрической форме – относительно степени растворения суммы всех компонентов

Переменный временной профиль стехиограмм Fe:Ph2 и Fe:Ph3 свидетельствует о том, что возможность вхождения железа в состав этих фрагментов остается под вопросом. На этой стадии к стехиографическим расчетам важно привлечь сведения о содержании в катализаторе «Fe₂Co/Al₂O₃» двух форм железа Fe²⁺ и Fe³⁺. Из зависимостей, приведенных на (рис. 31), можно видеть, что Fe²⁺ и Fe³⁺ образуют два взаимоперекрывающихся пика, причем правая половина пика Fe³⁺ в значительной степени не перекрывается пиком Fe²⁺. И именно эта часть Fe³⁺, доля которой 40% от общего содержания железа в катализаторе, была введена при стехиографических расчетах в состав фазы Fe_{0.68}Co_{0.32}Al₁. Вероятнее всего фаза Fe_{0.68}Co_{0.32}Al₁ – это твердый раствор всех трех компонентов – оксидов Fe, Co и Al.

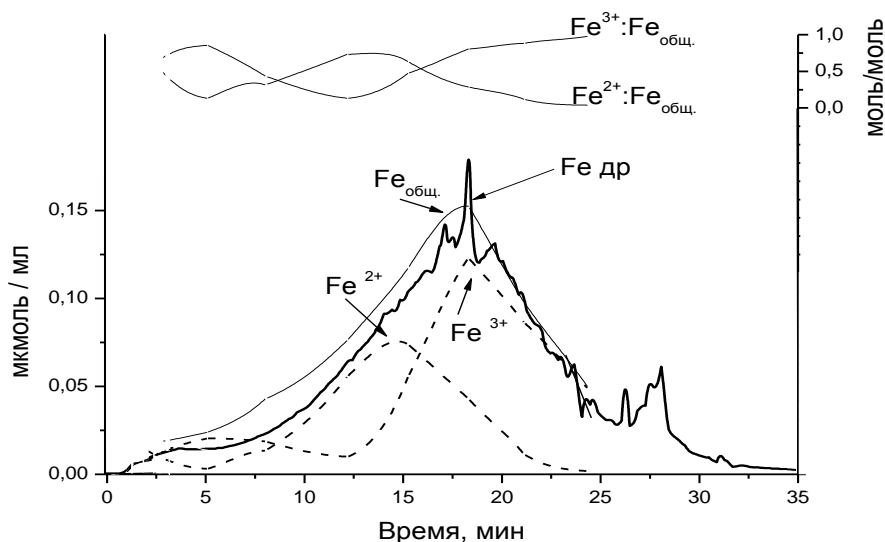


Рис. 31. Кинетические кривые растворения железа, полученного методом ДР (Fe_{ДР}) и методом отбора проб (Fe_{общ}, Fe²⁺ и Fe³⁺), стехиограммы Fe²⁺:Fe_{общ} и Fe³⁺:Fe_{общ}

В диапазоне 8-15 мин (Рис. 31) всё железо – это сумма Fe²⁺ и Fe³⁺ и соответствующее отношение Fe_{общ}:Al=0.41 (рис. 28 – участок слева). Из стехиограммы Fe²⁺:Fe следует, что в этом же временном диапазоне максимальное значение соотношения Fe²⁺:Fe=0.75. Эти данные позволяют рассчитать долю Fe²⁺ в смеси Fe²⁺ и Fe³⁺ и затем величину отношения Fe²⁺:Al. Необходимо учесть и тот факт, что кинетическая кривая растворения Fe_{общ}, построенная по методу отбора проб (I_{отбор}), как это видно на (рис. 31), систематически завышена по сравнению с кривой Fe_{ДР} (I_{ДР}), полученной при непрерывной регистрации с помощью стехиографа. В рассматриваемом диапазоне отношение I_{ДР}:I_{отбор}=0.86. Если в величину отношения Fe:Al ввести все эти поправки, то величина отношения

$\text{Fe}^{2+}:\text{Al}=(0.41\times 0.86\times 0.75=0.26)$. Если ввести в состав фрагмента $\text{Co}_{0.25}\text{Al}_1$ (Ph2 и Ph3) соответствующее количество железа, то в результате вычитаний получается окончательный состав фазы (Ph2+Ph3), характеризующийся фрагментарной (без кислорода) формулой $\text{Fe}_{0.26}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_1$. После введения в состав фрагмента $\text{Co}_{0.25}\text{Al}_1$ (Ph2 и Ph3) соответствующего количества Fe обнаруживается фаза железа ($\text{Fe}_{\text{ост}}$) (рис. 32), доля которого 31.4% от общего содержания железа в катализаторе. С учетом оксидной природы этой фазы и степени окисления Fe и Co, равной 2+, полной формулой фазы будут $(\text{Fe}_{0.50}\text{Co}_{0.50})\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, т.е. $\text{MeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, где $\text{Me}=\text{Fe}+\text{Co}$. Можно предположить, что фаза $\text{MeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ – это шпинель MeAl_2O_4 . Но подтвердить это предположение можно только рентгеноструктурными методами, применение которых для этих образцов было безрезультатным.

4-я стадия расчетов. Количественные данные о фазовом составе образца катализатора приведены в (табл. 8), а на (рис. 32) кинетические кривые растворения всех обнаруженных и идентифицированных фаз. Эти данные получены при численном интегрировании площади под кинетическими кривыми растворения каждой из фаз.

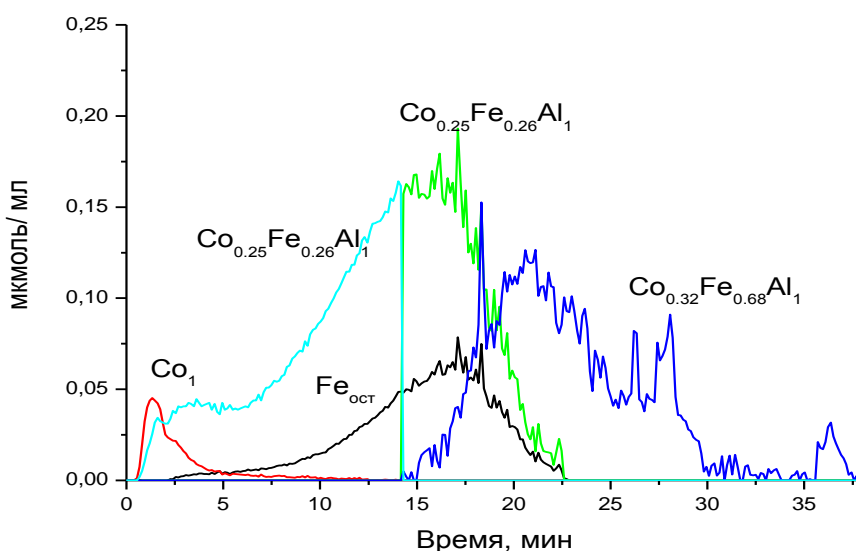


Рис. 32. Кинетические зависимости растворения фаз Co_1 , $\text{Fe}_{1(\text{ост})}$, $\text{Co}_{0.32}\text{Fe}_{0.68}\text{Al}_1$ (Ph1), $\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.26}\text{Al}_1$ (Ph2 и Ph3), обнаруженных в составе катализатора « $\text{Fe}_2\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3$ »

$\text{Fe}_2\text{Co}/\text{MgO}$. В (табл. 9) приведены количественные данные о составе и содержании обнаруженных фаз в составе образца $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{MgO}$. Все обнаруженные фазы являются фазами переменного состава.

Фазовый состав образца Fe₂Co/MgO, полученный методом ДР

Найденные фазы (фрагментарная формула)	масс. %	Примечания
Co _{0.070±0.002} Fe ₁	20.3	В составе фазы – Fe ³⁺ и Fe ²⁺
Co _{0.14±0.01} Fe _{0.025±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⁺

В работе [87] установлено, что по данным ЭДС и ПЭМ катализаторы состава Fe₂Co/MgO кроме простых оксидных форм элементов способны формировать фазы смешанных оксидов со структурой шпинели. Однако расчетные значения параметров решетки не соответствуют ни одной из возможных шпинельных форм, что может говорить о присутствии фаз переменного состава. Методом ДР было определено как стехиометрический состав, так и количественное содержание таких фаз. Рассмотрим последовательность и порядок стехиографических расчетов, в результате которых были получены данные, содержащиеся в (таб. 9).

1-я стадия расчетов. На (рис. 33 а) приведены кинетические зависимости растворения Co, Fe³⁺, Fe²⁺ и Mg (получены методом отбора проб), а на (рис. 33 б) – кинетические кривые растворения Fe, Co и Mg (в параметрической форме – относительно степени растворения суммы этих элементов), а также стехиограммы Co:Mg и Co:Fe. На стехиограмме Co:Mg можно выделить участок с постоянным мольным отношением Co:Mg=0.14±0.01. Линейный участок обнаружен и на стехиограмме Co:Fe (Co:Fe=0.07±0.02). До начала этого участка стехиограмма Co:Fe меняется от максимального значения (Co:Fe=5.6±0.1) до минимального (Co:Fe→0). Эти данные указывают на присутствие в катализаторе нескольких форм кобальта и железа, разделившихся не полностью в процессе анализа. Поэтому на первой стадии

стехиографических расчетов используют данные стехиограммы Co:Mg для вычитания фрагмента фазы Ph1 – $\text{Co}_{0.14}\text{Mg}$.

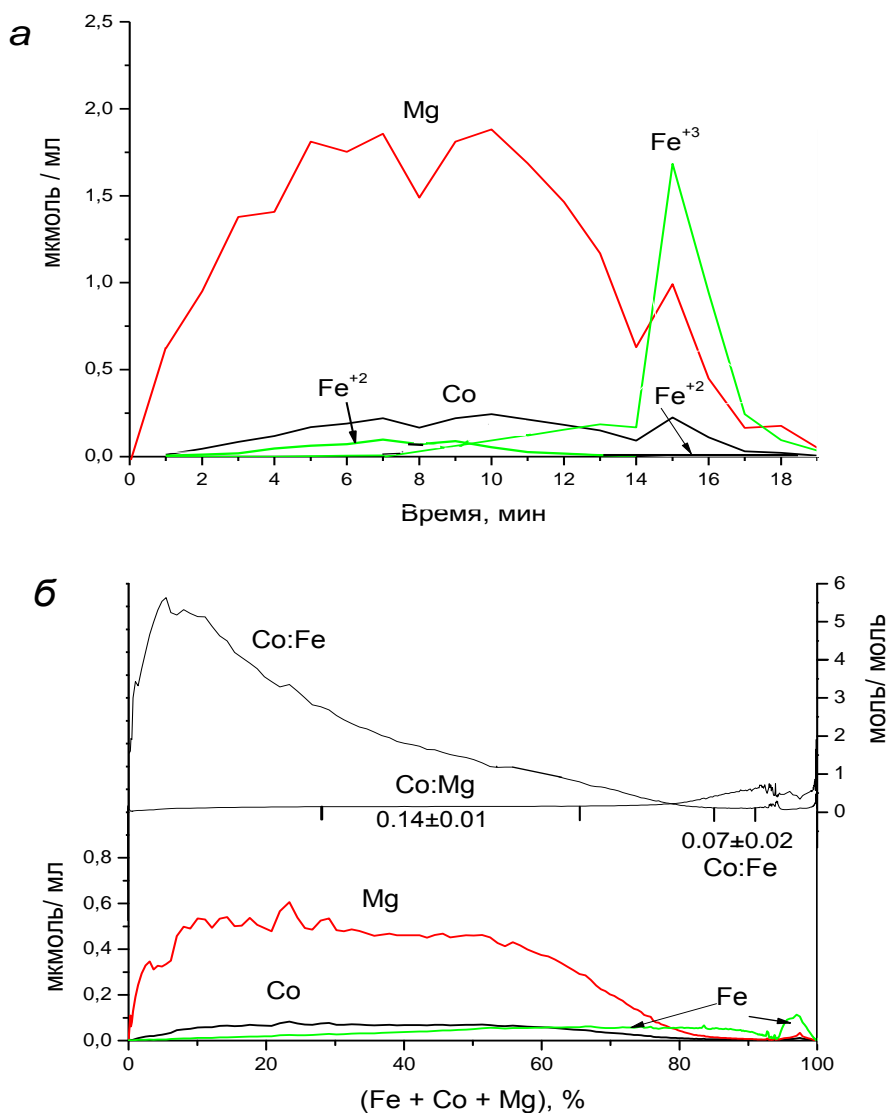


Рис. 33. Кинетические зависимости растворения Co, Fe^{3+} , Fe^{2+} и Mg (результаты получены методом отбора проб) (а), кинетические зависимости растворения Co, Fe, Mg и стехиограммы Co:Fe, Co:Mg в параметрической форме – относительно степени растворения суммы всех элементов (б)

2-я стадия расчетов. После вычитания фрагмента фазы Ph1 – $\text{Co}_{0.14}\text{Mg}_1$ линейный участок новой построенной стехиограммы $\text{Fe}:\text{Ph1}=0.025 \pm 0.001$ (рис. 34), что позволяет ввести соответствующее количество железа в состав фрагмента Ph1.

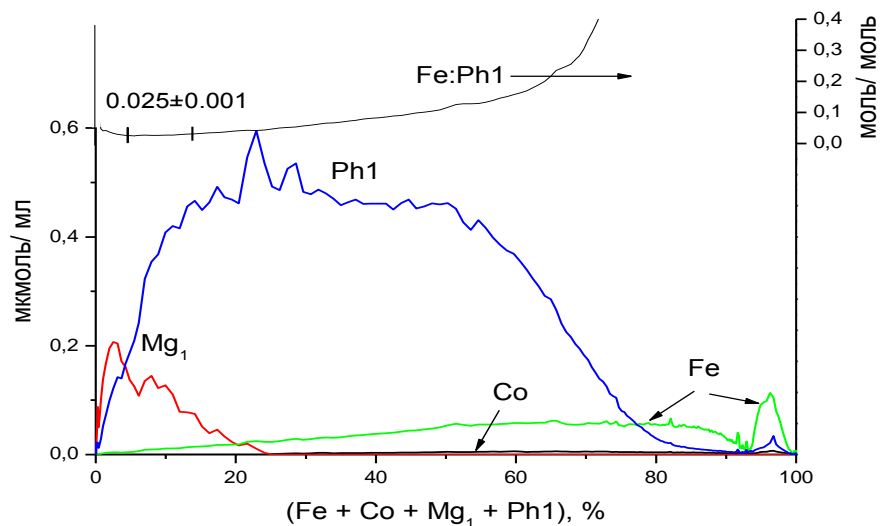


Рис. 34. Кинетические зависимости растворения Fe, Co, фазы Mg₁, фрагмента фазы Ph1 (Co_{0.14}Mg₁) и стехиограмма Fe:Ph1

3-я стадия расчетов. После того, как часть железа, принадлежащая фазе Co_{0.14}Fe_{0.025}Mg₁, была выведена из общего количества железа. Используя полученные значения стехиограммы Co:Fe=0.070±0.002 (рис. 35), можно провести выделение 2-х элементного фрагмента соответствующей фазы. Следует заметить, что величина стехиометрического отношения Co:Fe на линейном участке Co:Fe осталась прежней, а вот величина стандартного отклонения изменилась от 0.02 до 0.002. Этот результат был получен после того, как часть железа, принадлежащая фазе Co_{0.14}Fe_{0.025}Mg₁, была выведена из общего количества железа.

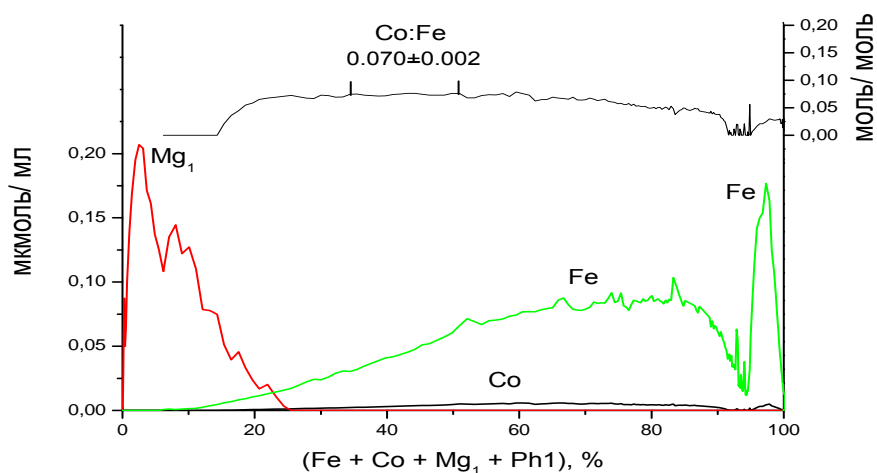


Рис.35. Кинетические зависимости растворения Fe, Co, фазы Mg₁, и стехиограмма Co/Fe в параметрической форме – относительно степени растворения навески

Используя полученные значения $\text{Co:Fe}=0.070\pm 0.002$, можно провести выделение следующей фазы Ph2 – $\text{Co}_{0.07}\text{Fe}_1$ (рис. 36).

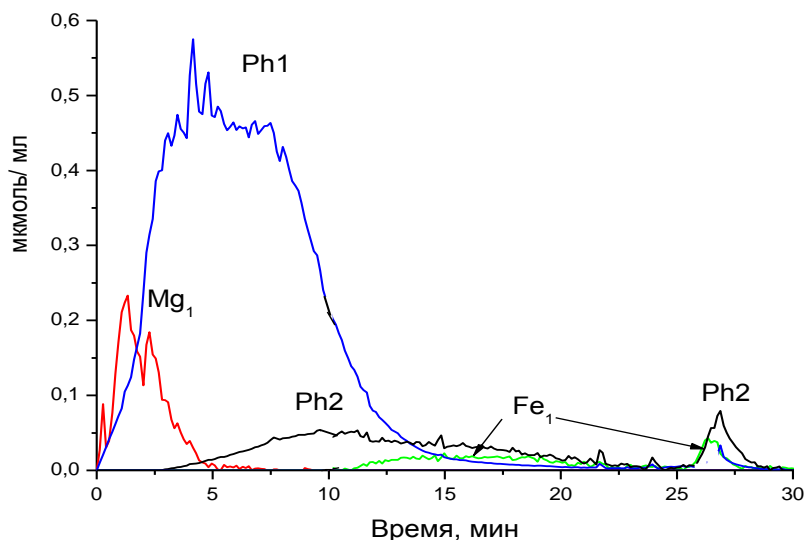


Рис. 36. Кинетические зависимости растворения фаз Mg_1 , Fe_1 , $\text{Co}_{0.14}\text{Fe}_{0.025}\text{Mg}_1$ (Ph1) и $\text{Co}_{0.07}\text{Fe}_1$ (Ph2) из состава катализатора « $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{MgO}$ »

Важное замечание заключается в том, что всё железо в составе фазы $\text{Co}_{0.14}\text{Fe}_{0.025}\text{Mg}_1$ – это Fe^{2+} . Такой вывод сделан на основе соотнесения во времени кинетических кривых растворения магния в составе фазы Ph1 – $\text{Co}_{0.14}\text{Mg}_1$ и Fe^{2+} , которые полностью совпадают от начала и окончания процесса растворения (рис. 33 а). Фаза $\text{Co}_{0.07}\text{Fe}_1$ в своём составе содержит и Fe^{2+} , и Fe^{3+} .

$\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaCO}_3$. Методом отбора проб не было обнаружено в образце восстановленного железа [48,105]. Анализ кинетических кривых растворения элементов из состава образца и стехиограмма Co/Fe (рис. 37 а, б) показал, что образец на 74% состоит из фазы Co_1Fe_2 . Этот состав свидетельствует о присутствии в образце фазы шпинельного типа $\text{Co}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$, что согласуется с данными РФА [87]. Итоговые количественные данные о составе и содержании обнаруженных фаз в составе образца $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaCO}_3$ приведены в (табл. 10).

Фазовый состав образца $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaCO}_3$, полученный методом ДР

Найденные фазы (фрагментарная формула)	масс. %	Примечания
$\text{Co}_{0.50\pm 0.01}\text{Fe}_1$	73.7	В составе фазы – Fe^{3+}
Co_1	0.10	
Ca_1	19.2	
Fe_1	7.0	В составе фазы – Fe^{3+}

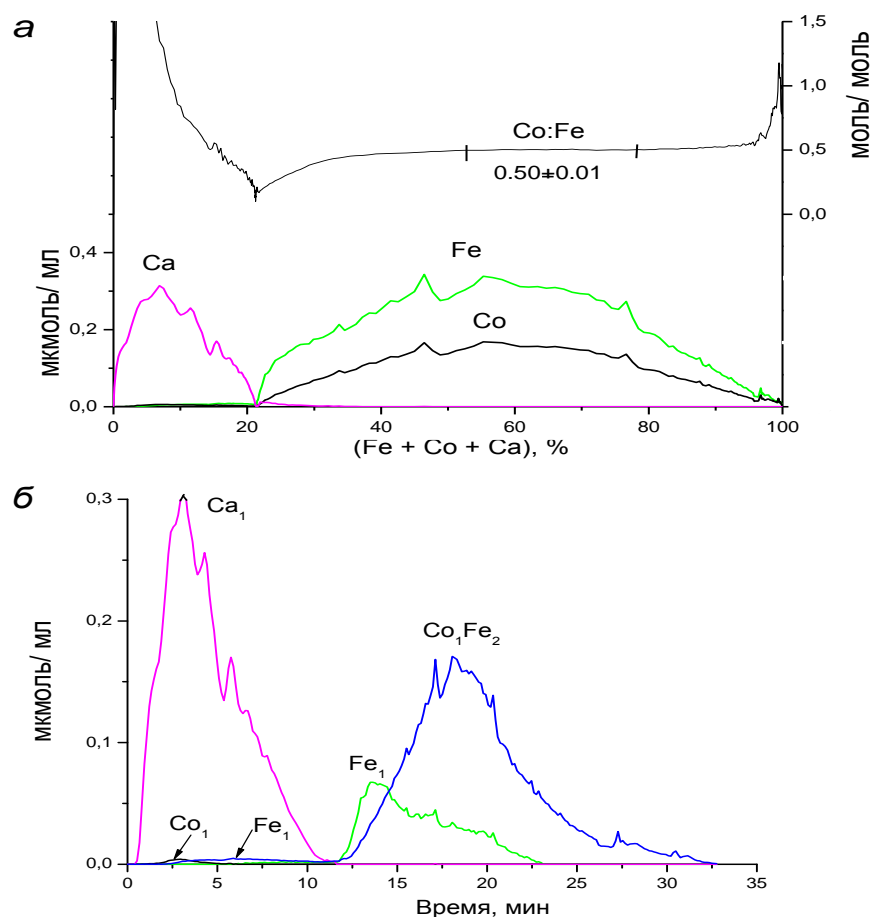


Рис. 37. Кинетические зависимости растворения Fe, Co и Ca (в параметрической форме – относительно степени растворения суммы этих элементов) и стехиограмма Co:Fe (а) и кинетические зависимости растворения фаз Ca_1 , Fe_1 , Co_1 , Co_1Fe_2 , обнаруженных в составе катализатора « $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaCO}_3$ » (б)

4.3. 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 [88-90]. Введение в состав Na-Si стеклотканей ZrO_2 повышает их химическую устойчивость и механическую прочность, придает стекловолокнам специфические каталитические и сорбционные свойства [91].

На каталитические свойства стекловолоконистых материалов, модифицированных металлами, существенно влияют состав и строение исходного стекла, а также условия предварительного выщелачивания. Этот процесс проводят с целью удаления из структуры стекла натрия при воздействии растворов кислот. По данным литературы вопросы выщелачивания исследовали для пластин, порошков [92-95]. Установлено, что выщелачивание начинается с поверхности стекла, но по мере продвижения в глубину на несколько микрон сильно замедляется и даже прекращается. Для полного выщелачивания крупноразмерных стеклоизделий требуется длительная обработка в жестких условиях высоких температур и концентраций серной кислоты. В приповерхностных слоях образуются слои, обогащенные кремнеземом, ИК спектры которых отличаются от традиционных силикагелей [95]. В работах [91,96] показано, что переход к стекловолокнам размером в несколько микрон позволяет существенно повысить степень выщелачивания по сравнению с массивными стеклами. Однако особенности кинетики растворения отдельных компонентов стекла (Na, Al, Zr, Si) в ходе выщелачивания исследованы крайне мало. В то же время эти вопросы важны для определения условий выщелачивания стекловолокна с целью дальнейшего получения на их основе катализаторов. Также малоизученным остается определение химического состава стекловолокон. В первую очередь это относится к определению их фазового состава, состава поверхностных слоев, а также форм модифицирующих компонентов, вводимых в стеклоткани в малых количествах.

В нашей работе исследован химический состав алюмосиликатных и цирконийсиликатных стеклотканей на разных стадиях их приготовления и

модифицирования. Ниже изложены результаты исследований, относящиеся к определению проявлений пространственной неоднородности состава этих объектов.

4.3.1. Условия ДР-анализа

Навеска пробы	10 мг, нити помещались в проточный реактор.
Состав и температура растворителя и их изменение во времени в режиме стехиографического титрования	Состав потока растворителя плавно изменяли от H_2O \rightarrow 1.2 М HCl \rightarrow 3.8 М HF . Весь процесс растворения проводили при постоянной температуре 75°C.

Объектами исследования были промышленные стекловолоконистые материалы, изготовленные из натрий-алюмо-силикатного стекла марки 11 (75-77% SiO_2 , 17-19% Na_2O , 3-5% Al_2O_3 , < 1% CaO) и натрий-цирконий-силикатные (66-70% SiO_2 , 12-24% Na_2O , 9-14% ZrO_2). Кроме основных компонентов в стеклах содержатся примеси оксидов Ca , Mg , Fe , Ti с общим содержанием до 1.0-2.0%. Исследуемые материалы представляли собой ткани с сатиновым плетением нитей диаметром 1 мм. Такие нити образованы из элементарных волокон диаметром ~ 7 мкм. Величина удельной поверхности ткани составляла 0.8-1.2 м²/г.

Приводимые ниже средние значения участков стехиограмм были рассчитаны по нескольким десяткам расчетных точек.

4.3.2. Результаты ДР-анализа

Алюмосиликатные стекловолокна. В (табл. 11) приведены данные об общем извлечении в раствор кремния, алюминия и натрия на разных этапах растворения.

Исходный образец, содержащий Na . Из данных (табл. 11) следует, в этом образце, суммарное количество водо- и HCl -растворимых форм кремния составляет 1.5% от его общего содержания, а весь остальной кремний переходит в раствор 3.8 М HF . То, что две первые формы кремния растворяются до основной его массы, свидетельствует об их нахождении на поверхности волокон стеклоткани. Эти формы растворяются в 1.2 М HCl , что говорит о гидратированной природе оксидных форм кремния. Основное количество натрия (84.7%) переходит в раствор воды. Однако каких-либо сведений о содержании в стеклотканях водорастворимой формы натрия в литературе не обнаружено.

Результаты ДР-анализа Na-Al-Si стеклотканей: формы Na, Al и Si, переходящие в раствор при разных условиях динамического режима ДР (отн.%)

Образец стеклоткани, состав, %, масс.	Элемент	Условия динамического режима ДР, 75°C		
		H ₂ O	H ₂ O → 1.2 М HCl	1.2 М HCl → 3.8 М HF
Исходный (невыщелоченный от Na) образец <i>Si – 77.5; Al – 3.2; Na – 19.3.</i>	Si	0.2	1.3	98.5
	Al	1.2	3.8	95.0
	Na	47.2	37.5	15.3
Выщелоченный образец <i>Si – 98.67; Al – 1.25; Na – 0.08.</i>	Si	0	1.0	99.0
	Al	0.01	1.6	98.3
	Na	1.2	53.5	45.3

Оставшиеся 15.3% натрия растворяются в 3.8 М HF вместе с кремнием и алюминием. Эта доля натрия находится в глубинных слоях алюмосиликатной структуры ткани и в условиях ДР не переходит в раствор 1.2 М HCl из-за малой скорости этого процесса, вероятнее всего из-за диффузионных ограничений. Это подтверждается тем, что остаток ткани после более длительного выщелачивания в HCl (60 мин) представлял собой только каркасную форму оксида кремния, состав которой $\text{Na}_{0.0025}\text{Al}_{0.0036}\text{Si}_1$. Практически весь алюминий – 95% – входит в состав каркасной формы волокон стеклоткани и растворяется вместе с кремнием в 3.8 М HF. Вместе с тем, 5% алюминия составляют собственную, не связанную с кремнием

фазы, вероятнее всего, оксида и/или гидроксида алюминия, которые также расположены на поверхности волокон стеклоткани и вносят свой вклад в величину ее удельной поверхности. В период растворения в 3.8 М HF основной массы кремния (98.5%) стехиограмма Al:Si (рис. 38) сохраняет постоянное значение, соответствующее формуле $Al_{0.039}Si_1$.

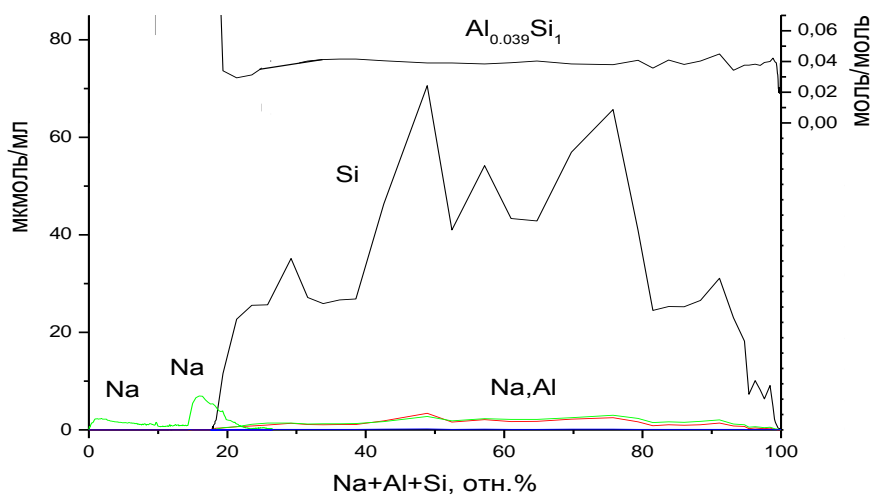


Рис. 38. Кинетические кривые растворения Na, Al и Si из исходного образца с содержанием 19.3% Na и стехиограмма Al:Si в зависимости от степени растворения навески

Выщелоченный образец. В составе выщелоченного образца (табл. 11) в небольших количествах содержатся формы натрия и алюминия, переходящие в раствор 1.2 М HCl до начала растворения Al-Si-каркаса стеклоткани. В период полного растворения образца в 3.8 М HF стехиограммы Na:Si и Al:Si сохраняют постоянные значения, равные 0.0025 ± 0.0007 и 0.036 ± 0.009 , что соответствует формуле $Na_{0.0025}Al_{0.036}Si_1$. В этой формуле приведены средние значения стехиометрических индексов, которые включают погрешность метода и отклонение состава ткани от однородного распределения компонентов по объему. Неоднородность распределения компонентов возникает как в процессе приготовления расплава стекла, так и в результате свойств стекол как «подвижных систем» [94].

В поверхностном слое алюмосиликатного каркаса ткани отношения Na:Si и Al:Si несколько меньше, чем в глубинных (0.0010 ± 0.0007 и 0.028 ± 0.009). Пониженное содержание натрия в приповерхностных слоях стеклоткани может быть

следствием двух причин. Во-первых, скорость растворения натрия из этих слоев выше, чем скорость его диффузии из глубинных слоев волокон стеклоткани. Во-вторых, известно [91,95], что извлечение из стекловолокна сравнительно больших количеств натрия приводит к определенному разрушению кремнекислородного остова структуры ткани вследствие выхода в раствор слабо связанных с остовом гелеобразных частиц кремневой кислоты. Такие частицы налипают на поверхность волокон стеклоткани и «разбавляют» поверхность кремнием. Этим эффектом можно объяснить и пониженное содержание алюминия в приповерхностных слоях стеклоткани.

Цирконийсиликатные стекловолокна. Были проанализированы промышленные образцы: исходная Na-Zr-Si стеклоткань и выщелоченная Zr-Si стеклоткань.

Из приведенных в (табл. 12) данных видно, что в исходном образце обнаружены по две формы натрия и кремния и одна форма циркония. В выщелоченном образце обнаружено по одной форме натрия и циркония и две формы кремния.

Исходный образец. Начальный участок растворения образца в воде (рис. 39) – это только поверхностная водорастворимая форма натрия (13% от его общего содержания).

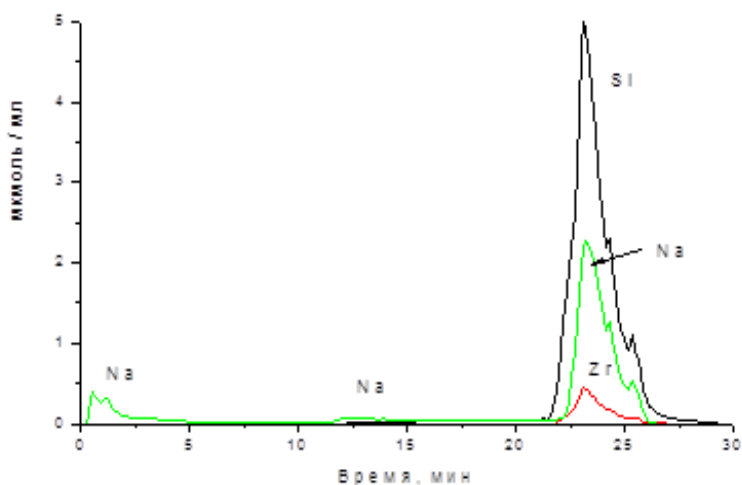


Рис. 39. Кинетические кривые растворения Na, Zr, Si и из исходного образца стеклоткани в зависимости от времени

Результаты ДР-анализа Na-Zr-Si стеклотканей: формы Na, Zr и Si, переходящие в раствор при разных условиях динамического режима ДР (отн.%)

Образец стеклоткани, состав, % масс.	Элемент	Условия динамического режима ДР, (при T от 20 до 75°C).		
		вода	вода → 1.2 М HCl	1.2 М HCl → 3.8 М HF
Исходный натрийсиликатный, модифицированный ZrO ₂ . <i>Si – 75.3; Zr – 6.7; Na – 18</i>	Si	0	3.3	96.7
	Zr	0	0	100
	Na	13	8.8	78.2
Выщелоченный, модифицированный ZrO ₂ . <i>Si – 90.9; Zr – 9.0; Na – 0.1</i>	Si	0	1.3	98.7
	Zr	0	0	100
	Na	0	0	100

Далее, в потоке 1.2 М HCl растворение натрия (8.8%) продолжается одновременно с кремнием, при этом количество перешедшего в раствор кремния составляет только 3.3% от его общего содержания в образце (табл. 12). При воздействии на стекловолокно 3.8 М HF происходит одновременный переход в раствор Si, Zr, и Na и полное растворение образца стеклоткани.

Из данных ДР следует, что цирконий отсутствует на поверхности образца (Zr:Si=0) и неравномерно распределен в структуре стеклоткани (рис. 40). На стехиограмме Zr:Si можно выделить три участка отмеченные цифрами на (рис. 40):

1. 18% Zr. Zr:Si изменяется от 0 до 0.071;

2. 42% Zr. Среднее значение $Zr:Si=0.084\pm 0.003$;
3. 40% Zr. Среднее значение $Zr:Si=0.075\pm 0.011$.

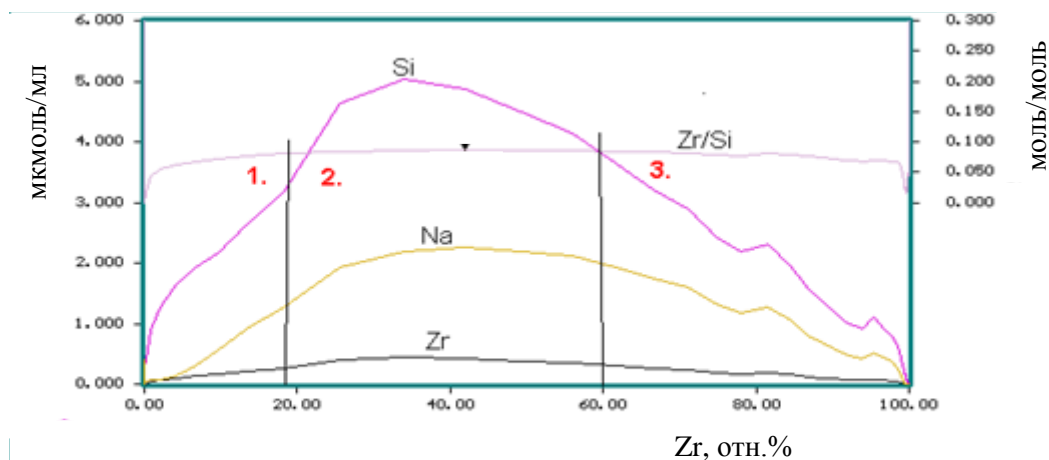


Рис. 40. Кинетические кривые растворения Na, Zr, Si и стехиограмма Zr:Si из исходного образца стеклоткани, в зависимости от степени растворения Zr

Выщелоченный образец был подвергнут глубокому выщелачиванию в промышленных условиях, о чем свидетельствует низкое остаточное содержание натрия (0.1%) в образце (табл. 12, рис. 41).

В составе образца в небольшом количестве содержится форма кремния (1.3% от общего содержания), переходящая в 1.2 М HCl до начала растворения Zr-Si-каркаса стеклоткани. Содержание этой кислоторастворимой формы кремния в два раза ниже, чем в алюмосиликатных стекловолокнах, что подтверждает повышенную устойчивость цирконийсодержащих стекловолокон к воздействию кислот. В структуре стеклоткани цирконий распределен неравномерно (рис. 42), причем на поверхности он отсутствует полностью ($Zr:Si=0$).

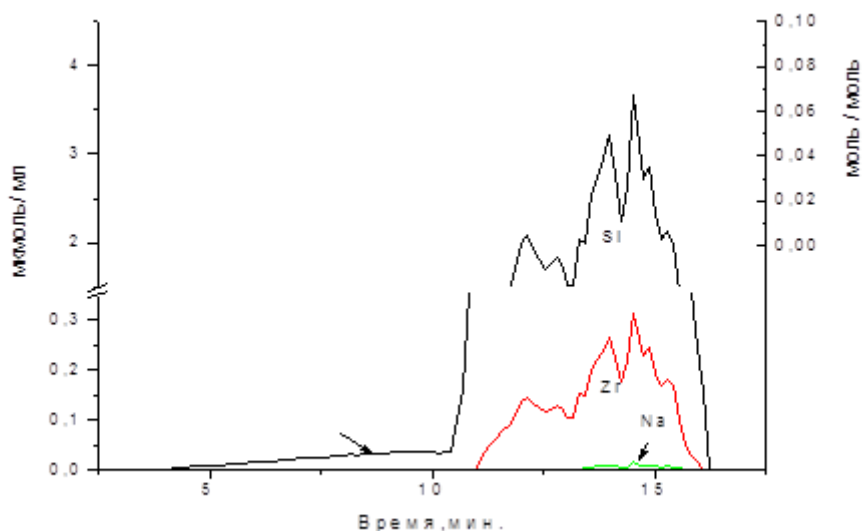


Рис.41. Кинетические кривые растворения Na, Zr, Si из выщелоченного образца стеклоткани в зависимости от времени

На стехиограмме Zr:Si можно выделить три участка отмеченные цифрами на (рис. 42):

1. 5% Zr. Среднее значение Zr:Si изменяется от 0 до 0.068;
2. 27% Zr. Среднее значение Zr:Si = 0.074 ± 0.002 ;
3. 68% Zr. Среднее значение Zr:Si = 0.085 ± 0.004 .

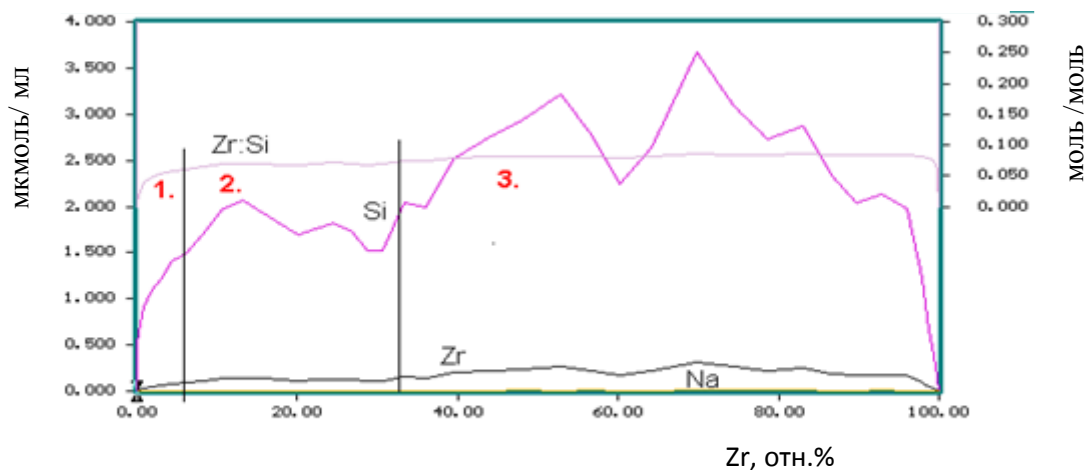


Рис. 42. Кинетические кривые растворения Na, Zr, Si из выщелоченного образца стеклоткани, в зависимости от степени растворения Zr

Для выяснения областей локализации циркония использовали следующие условия растворения, переход от воды к более разбавленной HF (1:100). В данных условиях растворения установлено, что для исходного и выщелоченного образцов установлены различия во временном профиле стехиограмм Zr-Si-каркаса.

Временной профиль стехиограммы исходного образца ($Zr:Si=0.084$) имеет линейный вид (рис. 43 а), что указывает на равномерное распределение циркония 96% отн. в объеме стеклоткани. Для выщелоченного образца линейный участок стехиограммы $Zr:Si$ соответствует 40% отн. циркония (рис. 43 б).

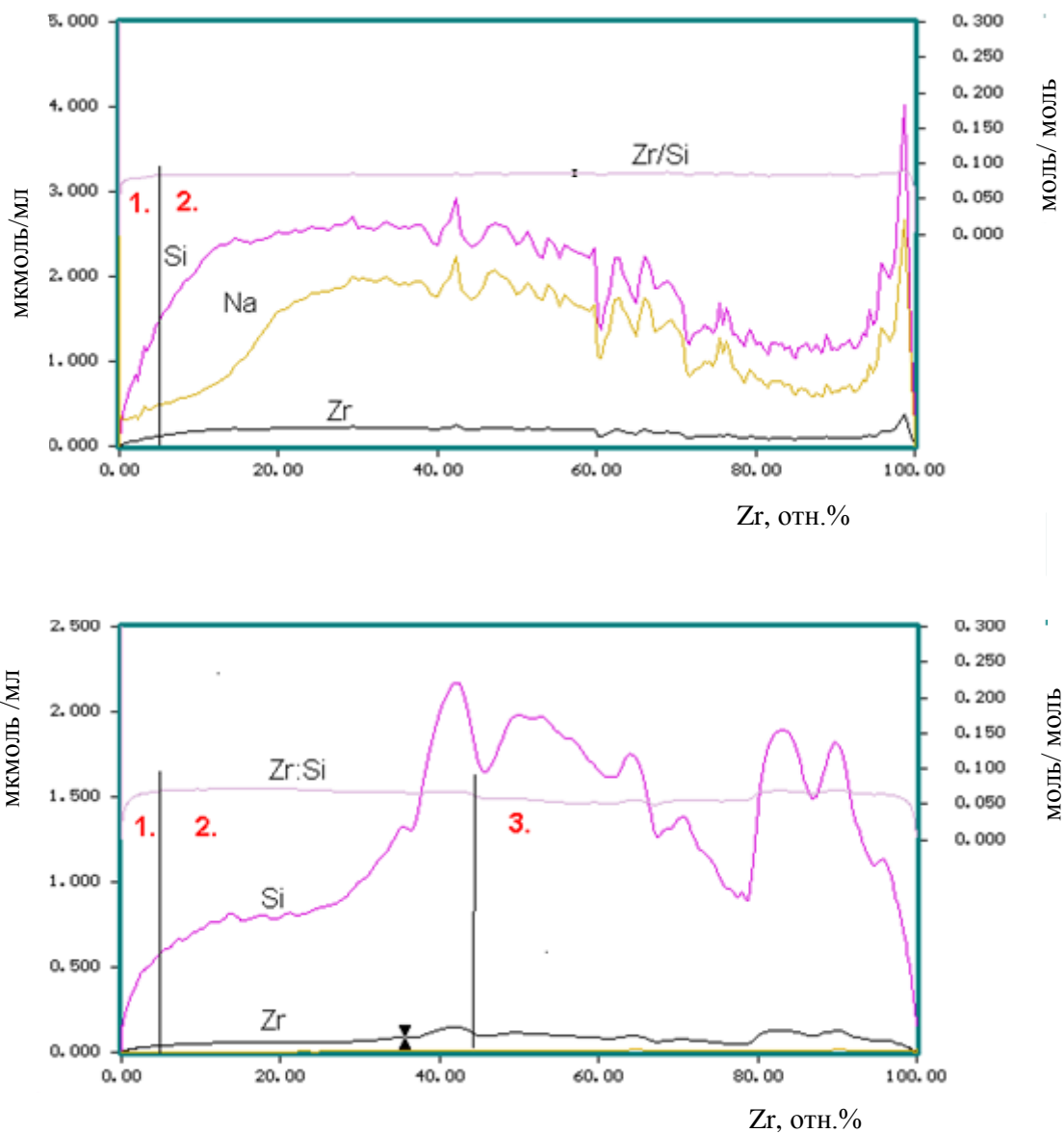


Рис. 43. Кинетические кривые растворения Na, Zr, Si, исходный образец (а) и выщелоченный образец (б)

Приповерхностные слои ткани обеднены цирконием. На стехиограмме Zr/Si можно выделить участки, отмеченные цифрами для исходного образца на (рис. 43 а):

1. 4% Zr. $Zr:Si$ изменяется от 0 до 0.075;
2. 96% Zr. Среднее значение $Zr:Si = 0.084 \pm 0.002$.

На стехиограмме Zr:Si можно выделить участки отмеченные цифрами для выщелоченного образца на (рис. 43 б):

1. 5% Zr. Zr:Si изменяется от 0 до 0.073;
2. 40% Zr. Среднее значение Zr:Si = 0.074 ± 0.004 ;
3. 55% Zr. Среднее значение Zr:Si = 0.068 ± 0.013 .

Препаративный вариант ДР в исследовании Na-Zr-Si стеклотканей. Метод ДР использован для прецизионной коррекции фазового состава исходного образца Na-Zr-Si стеклоткани. Необходимость такой коррекции возникла при использовании Na-Zr-Si стеклоткани в качестве катализаторов. При этом состав поверхности стеклотканей играет определяющую роль в формировании их каталитических свойств – активности и селективности.

В режиме ДР с поверхности Na-Zr-Si стеклоткани прецизионно были удалены растворимые формы натрия и кремния без разрушения каркасных Zr-Si связей стекловолокна. Известно, что при большой степени выщелачивания натрия становится возможным переход в раствор и некаркасного кремния в виде мономерной кремниевой или низкомолекулярной поликремниевой кислот [91,93]. В результате удаления поверхностных форм натрия и кремния состав внешней поверхности образца Zr-Si стеклоткани обогащена цирконием (рис. 44).

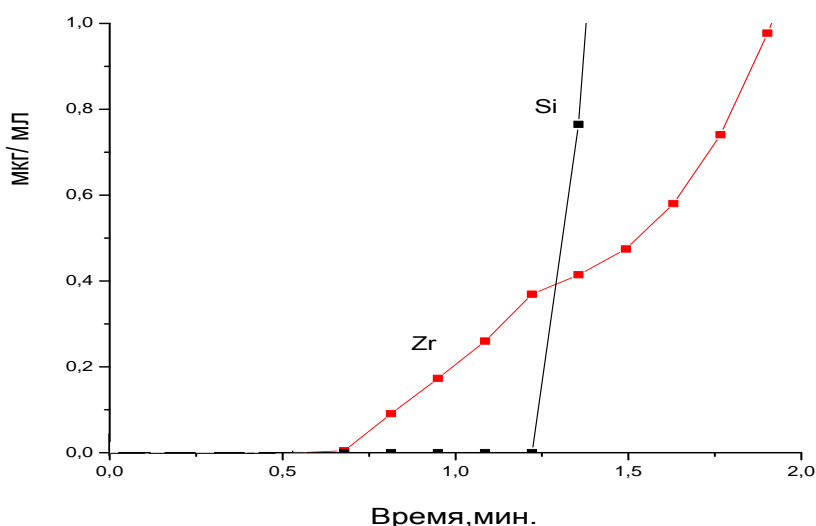


Рис. 44. Кинетические кривые растворения Zr и Si препаративно подготовленный образец

4.3.3. Образцы Na-Al-Si и Na-Zr-Si стеклотканей, модифицированные Co и Pt

Исследован химический состав Na-Al-Si (с содержанием 98.69% SiO₂, 0.08% Na₂O, 1.25% Al₂O₃) и Na-Zr-Si (90.9% SiO₂, 0,1% Na₂O, 9.0% ZrO₂) СВМ после выщелачивания натрия и последующего модифицирования Co и Pt. Кремнеземные СВМ, модифицированные нанесенными металлами, используют в качестве гетерогенных катализаторов, проявляющих высокую активность в различных газо- и жидкофазных каталитических процессах [106]. Для образцов Na-Al-Si СВМ, модифицированных платиной, условия динамического режима ДР формировали так, чтобы учесть возможное присутствие в образцах металлической платины. Растворение начинали с H₂O, переходили к 1.2 М HCl, далее к раствору смеси кислот (3HCl+1HNO₃):4H₂O и затем к 3.8 М HF. В растворе 3.8 М HF процесс завершался полным растворением навески стеклоткани. Весь процесс растворения проводили при постоянной температуре 75°C.

При анализе модифицированных Na-Zr-Si СВМ состав потока растворителя плавно изменяли от 0.1 М HF к 3.8 М HF. При этом температуру растворителя повышали от 20 до 75°C.

Na-Al-Si СВМ образцы, модифицированный платиной. Из (табл. 13) следует, что 11.5% от всей платины переходят в раствор 1.2 М HCl, а остальные 88.5% платины растворяются в смеси кислот (3HCl+1HNO₃):4H₂O одновременно с «неструктурными» формами алюминия и кремния. Это свидетельствует о расположении платины на поверхности и в приповерхностных слоях волокон СВМ. В глубинных слоях СВМ платина не обнаружена.

Na-Zr-Si СВМ образцы, модифицированные платиной. Вся платина (0.02%) из модифицированного образца переходит в раствор HF (1:100) в первый момент взаимодействия с растворителем, задолго до растворения цирконий–силикатной матрицы. Как было сказано выше, в выщелоченном промышленным способом Na-Zr-Si СВМ образце на поверхности содержится до 1.3% гидратированной формы кремния. Можно высказать предположение, что в модифицированном образце платина расположена на поверхности матрицы и, вероятнее всего, сорбирована гидратированной формой кремния, (рис. 45).

Результаты ДР-анализа Na-Al-Si СВМ образцов стеклотканей: формы Na, Al, Si и Pt, переходящие в раствор при разных условиях динамического режима ДР, % отн.

Образец стеклоткани, состав, %, масс.	Элемент	Условия динамического режима растворения, (Т=75°С).			
		H ₂ O	H ₂ O → HCl (1:10)	HCl (1:10) → [(3HCl +1HNO ₃):4H ₂ O]	[(3HCl +1HNO ₃):4H ₂ O → HF (1:5)
Выщелоченный промышленный, модифицированный Pt Si – 98.61 Al – 1.25 Na – 0.08 Pt – 0.06	Si	0	2.3	1.8	95.9
	Al	0	0.3	0	99.7
	Na	0	12.3	0	87.7
	Pt	0	11.5	88.5	0

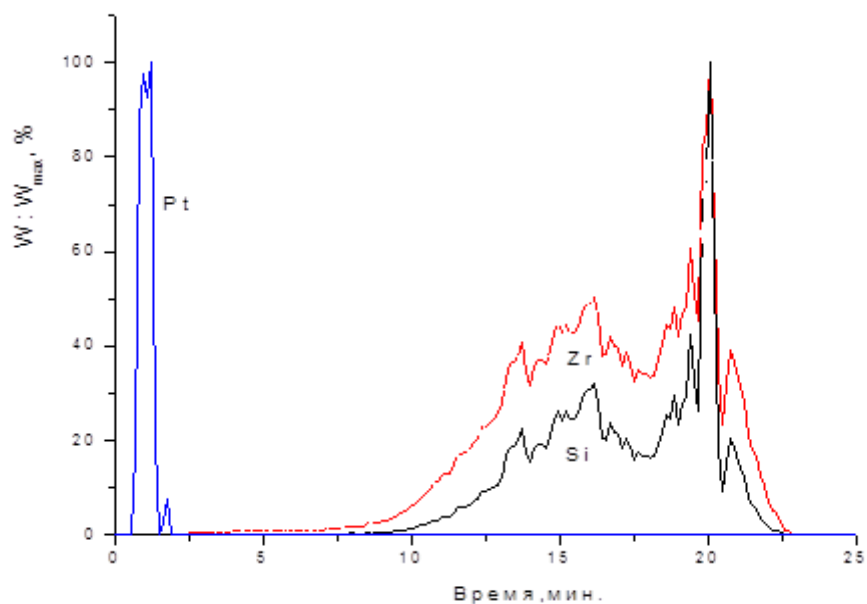


Рис.45. Кинетические кривые растворения Zr, Pt и Si образца, модифицированного Pt

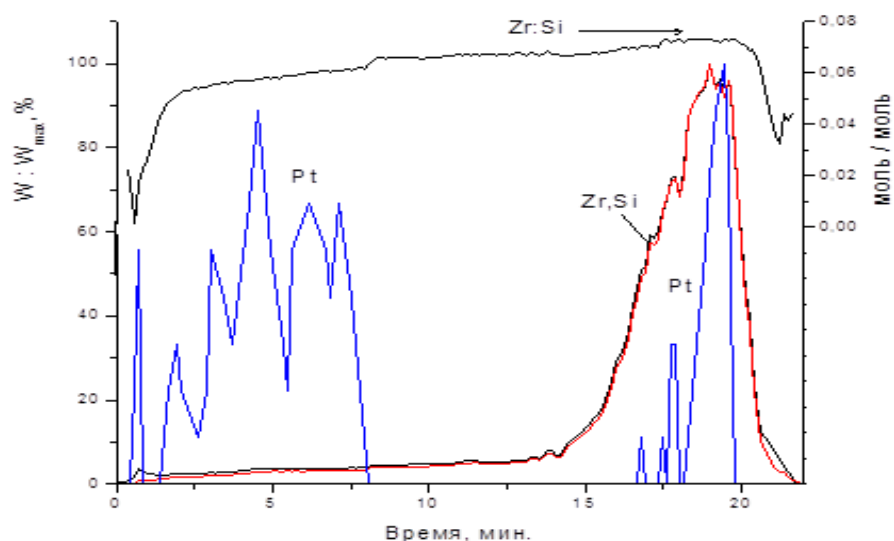


Рис. 46. Кинетические кривые растворения Zr, Pt и Si препаративно подготовленного образца модифицированного Pt и стехиограмма Zr: Si

В образце СВМ, поверхность которого обогащена цирконием, содержание платины возрастает до 0.06%. Из них 75.2% отн. платины находится на поверхности стеклоткани. Остальная платина (24.8% отн. или 0.015% масс.) растворяется одновременно с матрицей СВМ, (рис. 46, табл. 14).

Результаты ДР-анализа Na-Zr-Si стеклотканей: формы Na, Zr, Si, Pt и Co, переходящие в раствор при разных условиях динамического режима ДР, % отн.

Образец стеклоткани, состав, % масс.	Элемент	Условия динамического режима растворения, (T=20 → 75°C).	
		I HF (1:100)	II HF (1:100) → HF (1:5)
Выщелоченный промышленный, модифицированный Pt. Si – 90.9 Zr – 9.0 Na – 0.1 Pt – 0.02	Si	0.7	99.3
	Zr	1.3	98.7
	Pt	100	0
Выщелоченный промышленный, препаративно подготовленный для модифицирования Pt. Si – 81.9 Zr – 18.0 Na – 0.1 Pt – 0.06	Si	13.1	86.9
	Zr	11.5	88.5
	Pt	75.2	24.8
Выщелоченный промышленный, препаративно подготовленный для модифицирования Co. Si – 87.7 Zr – 12.2 Na – 0.1 Co – 0.02	Si	26.8	73.2
	Zr	26.2	73.8
	Co	90.2	9.8

Вид кинетической кривой растворения платины в объеме матрицы указывает на пространственно неоднородное распределение этого элемента в макропорах СВМ образца.

Образец с обогащенной цирконием поверхностью и модифицированный кобальтом. Na-Zr-Si образец, с поверхности которого был частично удален гидратированный диоксид кремния, модифицировали катионами Co^{2+} , содержание которого составило 0.02%, (рис. 47).

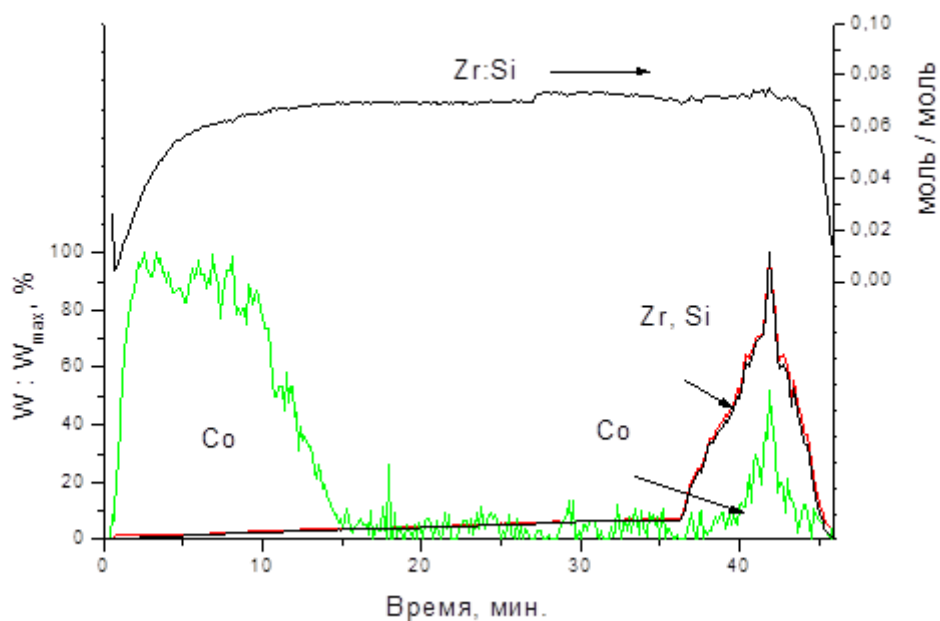


Рис. 47. Кинетические кривые растворения Zr, Co и Si и стехиограмма Zr: Si

Стехиограмма Zr:Si (рис.47) имеет линейный вид в области растворения основной массы образца и выражается формулой $Zr_{0,074\pm 0,005}Si_1$. Однако в начальный период растворения поверхностных слоев модифицированной стеклоткани стехиограмма Zr:Si возрастает от нуля до 0.074, что указывает на присутствие на поверхности стеклоткани свободной фазы легко растворимой гидратированной формы кремния. Вероятнее всего, что эта форма кремния не до конца была удаленной на стадии предварительной подготовки образца или же вновь образовалась при его модифицировании.

Кинетические зависимости ДР на (рис. 48) приведены в форме, нормированной на максимальную скорость растворения элементов и фаз, что позволяет представить их в одном масштабе, когда концентрации этих компонентов различаются в пределах 4-х порядков.

Можно видеть, что растворение начинается с одновременного перехода в раствор как поверхностных форм кобальта и кремния, так и Si-Zr-каркаса, с включениями кобальта. Из данных ДР также следует, что после модифицирования катионами Co^{2+} , 90% отн. кобальта (первая его форма) находятся на внешней поверхности СВМ, а 10% отн. кобальта (вторая форма) – на внутренней поверхности пористой структуры образца.

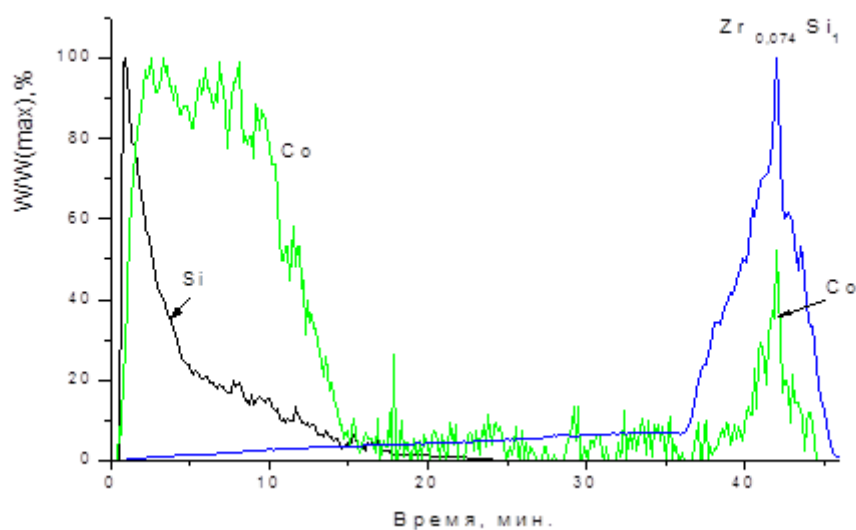


Рис. 48. Результаты ДР-анализа образца СВМ, модифицированного Со

При начальных условиях динамического режима ДР (0.1 М HF), проходит полное растворение первой формы кобальта (~90% отн.) и всей гидратированной формы кремния, а также проходит медленное растворение каркасной Zr-Si фазы (~5% отн.). Оставшиеся 10% отн. кобальта растворяются одновременно с Si-Zr-каркасом СВМ, что указывает на нахождение кобальта в его объеме, (рис. 48, табл. 14). Стехиограмма «Со:каркасная фаза» не линейна, что свидетельствует о неравномерном распределении кобальта на внутренней поверхности пористой структуры СВМ образца. Расчеты показывают, что к моменту окончания растворения гидратированной формы кремния в 0.1 М HF (~20 мин., рис. 48) в раствор переходит 1122 мкг (2.65 г/см^3) фазы Si-Zr-каркаса, 128 мкг (плотность аморфного оксида кремния $\sim 2.20 \text{ г/см}^3$) гидратированной формы кремния и 4.4 мкг сорбированного кобальта. Формально эти количества соответствуют снятию с поверхности стеклоткани ($S_{уд}=1 \text{ м}^2/\text{г}$) слоя фазы Zr-Si-каркаса толщиной 41.5 нм, в котором распределено 0.019% масс. сорбированного кобальта («слой» Со < 0.5 нм) и 98% отн. гидратированной формы кремния («слой» Si 4.7 нм). Заметим, что площадь идеально гладкой поверхности нити образца СВМ диаметром 7 мкм составляет $0.12 \text{ м}^2/\text{г}$, что почти на порядок меньше ее реальной площади $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Стекловолоконистые материалы (СВМ) – это технические продукты, что предполагает наличие на их поверхности и в объеме различных нарушений монолитной структуры. Такие

нарушения как царапины, поры, выходящие на поверхность нитей, приводят к проникновению малых количеств модификаторов в объем нитей стеклоткани, внешне кажущихся монолитными (содержание Pt, Co составляет около 0.002% масс.). Диффузионные ограничения препятствуют растворению поверхностных форм кобальта и платины при мягких условиях растворения (0.1 М HF) и их объемные формы переходят в раствор вместе с элементами каркаса при жестких условиях (3.8 М HF) динамического режима ДР.

4.4. Катализаторы глубокого окисления перовскитового ряда

Метод ДР был применен для определения фазового состава образцов слоистого перовскита купрата лантана La_2CuO_4 синтезированного в двух режимах: объемного горения (ОГ) и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [98]. La_2CuO_4 выступает активным катализатором в ряде окислительно-восстановительных процессов [99], связанных с превращениями оксидов азота, оксидов углерода, углеводородов, используется как катодный материал и для изготовления датчиков газа. Элементный состав катализаторов приведен в (табл. 15).

Т а б л и ц а 15

Элементный состав катализаторов, приготовленных в режимах ОГ и СВС

La_2CuO_4 , объемного горения	Массовая доля, %	La_2CuO_4 , самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	Массовая доля, %
La	59.71	La	59.71
Cu	12.93	Cu	12.93

4.4.1. Условия ДР-анализа

Навеска пробы	2-3.5 мг, навеска закреплена на липком вкладыше.
Состав и температура растворителя и их изменение во времени в режиме стехиографического титрования.	Состав потока растворителя плавно изменяли от pH= 2 (HCl), → 1.2 М HCl Температуру растворителя повышали от 20 до 75°C.

Пробы катализаторов измельчали в агатовой ступке, отсевали на капроновом сите, для анализа использовали фракцию со средним размером частиц ≤ 40 мкм. Приводимые ниже средние значения участков стехиограмм были рассчитаны по нескольким десяткам расчетных точек.

4.4.2. Результаты ДР-анализа

Для этих образцов был впервые применен двухступенчатый способ стехиографических расчетов. Этот способ рассмотрим на примере образца La_2CuO_4 , приготовленного СВС методом. На (рис. 49) приведены кинетические зависимости растворения лантана и меди, а также стехиограмма Cu:La, этого образца.

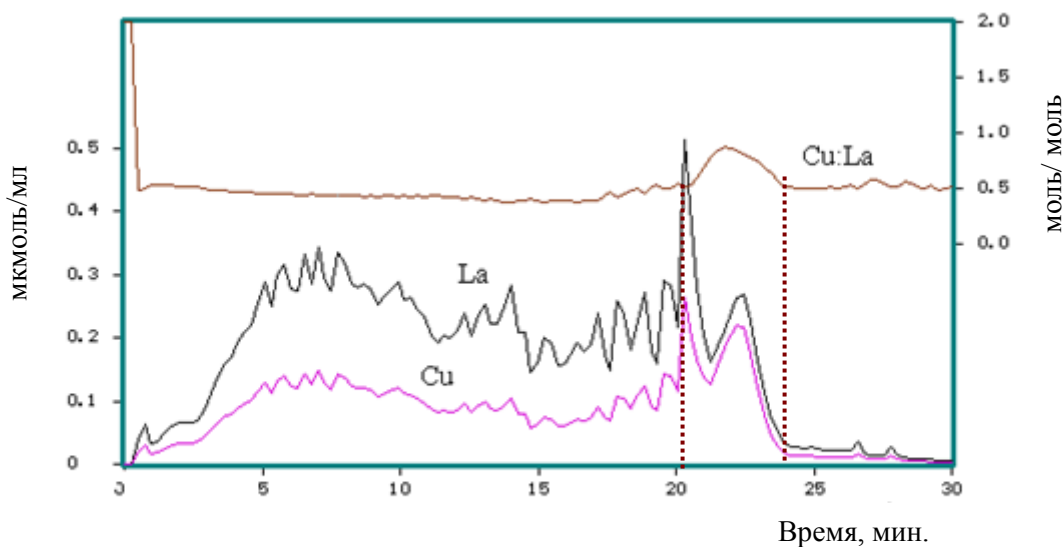


Рис. 49. Кинетические кривые растворения Cu и La и стехиограмма Cu:La для образца La_2CuO_4 , приготовленного методом СВС

1-ая стадия расчетов. При рассмотрении всех этих зависимостей, прежде всего, следует обратить внимание на стехиограмму Cu:La., на которой проявляются линейный участок Cu:La=0.5 и переменный участок, выраженный в виде максимума на этой стехиограмме. Эта часть стехиограммы приведена на (рис. 50), на котором выделен участок «а – б», в пределах которого проведены двухступенчатые стехиографические расчеты.

Результаты проведенных операций первой стадии показаны на (рис. 51). На временном профиле новой стехиограммы Cu:La можно выделить два линейных участка с постоянными мольными отношениями $\text{Cu:La}=0.5 \pm 0.019$ и $\text{Cu:La}=1 \pm 0.034$. Эти данные приводят к идентификации двух фаз $\text{Cu}_{0.5}\text{La}_1$ и Cu_1La_1 .

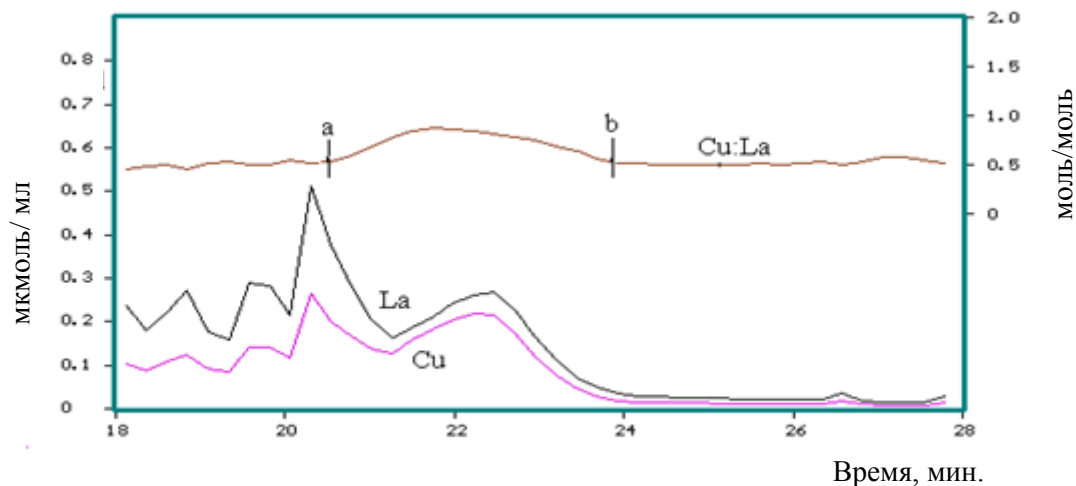


Рис. 50. Кинетические кривые растворения Cu и La и стехиограмма Cu:La для образца La_2CuO_4 , приготовленного методом CBS

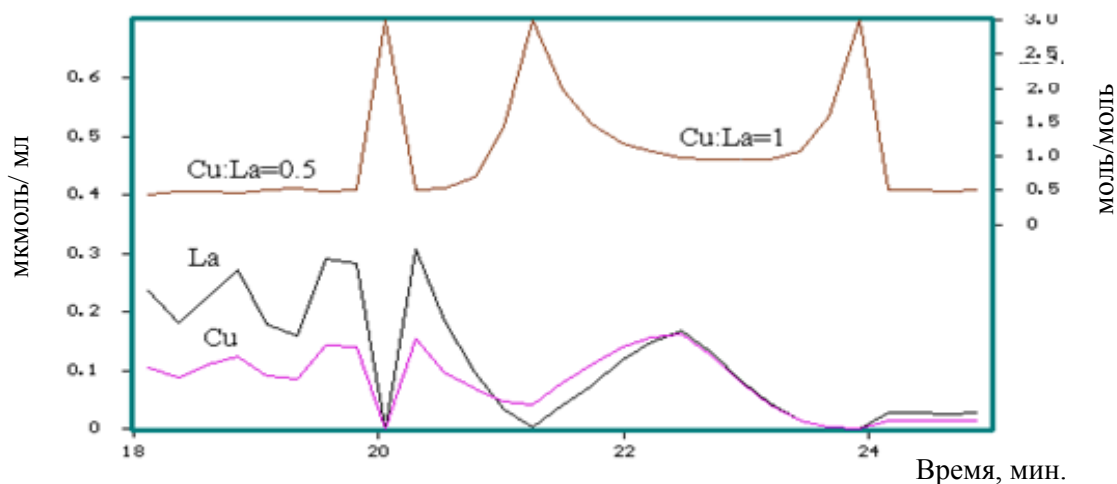


Рис. 51. Кинетические кривые растворения Cu и La и стехиограмма Cu:La для образца La_2CuO_4 , приготовленного методом CBS, полученные после преобразований

2-ая стадия расчетов. Вернувшись к исходной ДР-картинке (рис.49) и, используя данные о стехиометрическом составе идентифицированных фаз, проводят расчетную операцию разделения 2-х фаз: $\text{Cu}_{0.5}\text{La}_1$ и Cu_1La_1 . На (рис. 52) приведены индивидуальные кинетические кривые растворения этих фаз, а в (таб. 4.13) – количественные данные о их содержании в анализируемом образце La_2CuO_4 , приготовленного методом CBS. Подобным образом были проведены двухступенчатые расчеты и для образца La_2CuO_4 объемного горения (табл. 16). Из (табл. 16) видно, что результаты ДР качественно согласуются с результатами определения фазового состава образцов методами РФА и ПЭМ [98]. 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 [100-102].

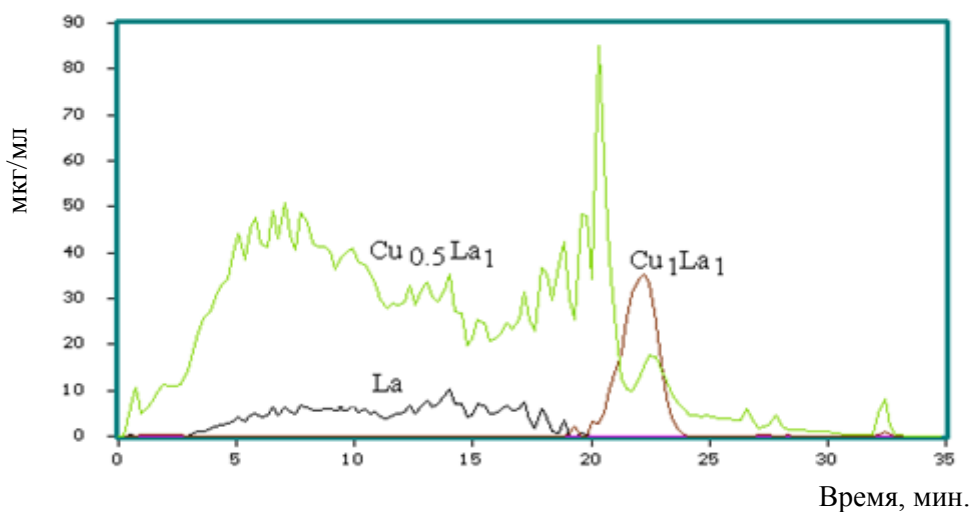


Рис. 52. Кинетические зависимости растворения фаз $\text{Cu}_{0.5}\text{La}_1$, Cu_1La_1 и La_1 обнаруженных в составе образца La_2CuO_4 , приготовленного методом СВС

Т а б л и ц а 16

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

Образец	Данные ДР		Данные РФА	Данные ПЭМ
	Найденные фазы (фрагментарная формула),	масс.%		
La_2CuO_4 объемного горения	Cu_1La_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	Cu_1La_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		

4.5. 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. Объектом изучения

были порошки в виде пластин с одинаковой толщиной (4-6 слоев), но с размером поверхности, различающейся в несколько раз, полученные химическим осаждением из паровой фазы. При разработке методики исходили из уже известной информации относительно однофазного состояния объектов. В этом случае режим стехиографического титрования был наиболее эффективен, поскольку позволял видеть различия между составом поверхностных слоев от состава в объеме.

4.5.1. Условия ДР-анализа

Навеска пробы	5 мг, навеска закреплена на липком вкладыше.
Состав и температура растворителя и их изменение во времени в режиме стехиографического титрования	Состав потока растворителя плавно изменяли от $H_2O \rightarrow HCl:HNO_3:H_2O(1:1:1)$. Температуру растворителя повышали от 20 до 75°C.

4.5.2. Результаты ДР-анализа

В (табл. 17) приведены количественные данные о фазовом составе наночастиц 2H-MoS₂. Данные были получены в результате стехиографических расчетов на основе кинетических кривых растворения элементов (Mo и S) и соответствующей стехиограмме.

Т а б л и ц а 17

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

Шифр пробы	Сторона развитой поверхности наночастиц 2H-MoS ₂ , нм	Формы Mo и S, масс.%		
		MoS _{1.99±0.01}	Mo ₁	S ₁
MoS ₂ – № 57f	17.1 (1)	87.1	12.4	0.5
MoS ₂ – № 59f	43 (3)	90.7	9.0	0.3
MoS ₂ – № 61f	53 (3)	91.6	6.2	2.2

По результатам ДР подтверждено образование наночастиц 2H-MoS₂ стехиометрического состава с высоким выходом (табл. 17). Было установлено малое содержание поверхностно-окисленных и водоразрываемых 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. Результаты дифференцирующего растворения по определению состава наночастиц, согласуется с данными РФЭС, а также спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотонной корреляционной спектроскопии [103].

4.6. Халькогенидная система $\text{Li}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$

Проявление нестехиометрии в различных классах химических соединений интенсивно исследуется, поскольку структурные дефекты, сопровождающие образование нестехиометрических фаз, определяют направление их практического использования. В системе $\text{LiInSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3$ образуется твердый раствор состава $\text{Li}_{3x-1}\text{In}_{1+x}\text{Se}_2$, кристаллы которого выращивают методом Бриджмена-Стокбаргера в вакуумированной ампуле из элементов. Эти кристаллы 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.

4.6.1. Условия ДР-анализа

Навеска пробы	10 мг, кристалл помещали в проточный реактор.
Состав и температура растворителя и их изменение во времени в режиме стехиографического титрования	Состав потока растворителя 6М HNO_3 . Весь процесс растворения проводили при постоянной температуре 75°C.

Из объемного кристалла были вырезаны полоски (8 мм × 2 мм × 1 мм), который разделяли по цвету, меняющемуся в следующей очередности: желтый, коричневатый, темно-красный и красный.

4.6.2. Результаты ДР-анализа

Результаты исследований (табл. 18) демонстрируют способность ДР метода к обнаружению гетерогенности нестехиометрических кристаллов на субмикроруровне, связанную с присутствием коллоидного размера частиц селенидов лития и индия низкой концентрации. Этот факт лег в обоснование механизма распада пересыщенного твердого раствора $\text{Li}_{3x-1}\text{In}_{1+x}\text{Se}_2$ с понижением температуры. Такое обнаружение было вне возможности методов РФА, Раман-спектроскопии, ДТА и оптической микроскопии. По результатам проведенного исследования были оптимизированы условия выращивания однородных кристаллов высокого оптического качества [104].

Т а б л и ц а 18

Фазовый состав кристалла LiInSe_2 по данным ДР, масс. %

Цвет кристалла	Li- фаза, мкг	Фрагментарная формула и содержание основной фазы		Примесные фазы, масс %	
		Li : In	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

Из (табл. 18) следует, что для светлых участков кристалла отношение Li:In близко к стехиометрическому 1:1, а темные участки характеризуются пониженным

содержанием Li в составе фазы переменного состава $\text{Li}_{3-x}\text{In}_{1+x}\text{Se}_2$ и повышенным содержанием примесных фаз.

4.7. Заключение

В 4 главе приведены условия и результаты ДР-анализа 6-ти объектов.

1. В нанесенных оксидных ванадиевых катализаторах селективного окисления углеводородов, приготовленных различными способами, обнаружена прочносвязанная с носителем TiO_2 форма ванадия, предположительно состава V_1Ti_1 .
2. Определен фазовый состав многокомпонентных высокодисперсных оксидных Fe-Co-катализаторов синтеза МУНТ. Установлено, что исследуемые образцы Fe_2Co/Al_2O_3 , Fe_2Co/MgO и $Fe_2Co/CaCO_3$ катализаторов представляют собой сложную смесь высокодисперсных оксидных фаз, в состав которых могут одновременно входить как элементы активного компонента (Fe, Co), так и элемента-носителя (Al, Mg), образуя твердые растворы. Только образцы катализатора состава $Fe_2Co/CaCO_3$ содержат чистую от носителя фазу. При принятых условиях динамического режима ДР и вследствие нанодисперсного состояния исследуемых катализаторов, не удалось достигнуть полного селективного разделения фаз из их состава. Однако, поэтапное применение стехиографических расчетов для получения результатов ДР, позволило решить поставленную задачу идентификации и количественного определения фазового состава этих многокомпонентных нанодисперсных катализаторов.
3. 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.
4. В выщелоченных Na-Al-Si образцах в небольших количествах содержатся ионообменная форма натрия и гидратированная форма алюминия, все остальное (99%) – это каркасная форма стеклоткани. Для выщелоченных Na-Zr-Si образцов установлено, что их состав характеризуется пониженным содержанием ионообменных форм натрия и гидратированных форм кремния. Эти образцы также характеризуются неравномерным распределением циркония в структуре стеклоткани и полным его отсутствием в приповерхностных слоях стекловолокна.
5. При модифицировании платиной Na-Al-Si выщелоченного СВМ образца вся платина распределена на его внешней поверхности и отсутствует в глубинных слоях пористой структуры волокон.

6. Применение препаративного варианта ДР позволило приготовить образец Zr-Si СВМ для дальнейшего использования его в качестве носителя катализаторов. Для модифицированных платиной и кобальтом образцов Zr-Si СВМ, 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 СВМ.
7. Для образцов слоистого перовскита купрата лантана La_2CuO_4 был впервые применен двухступенчатый способ стехиографических расчетов, позволяющей определять формулы фаз, включенных в объем матричной фазы. Полученные данные качественно согласуются с данными РФА и ПЭМ, но также дополняют их количественными сведениями о составе фаз.
8. Подтверждено образование наночастиц 2H-MoS_2 стехиометрического состава с высоким выходом (~100%).
9. Образец кристалла LiInSe_2 (материал для нелинейной оптики) по своей длине отличался цветовыми характеристиками, но по данным РФА характеризовался как монофазный. Методом ДР было установлено, что основная масса кристалла (97.6-99.3%) – это фаза переменного состава $\text{Li}_{3x-1}\text{In}_{1+x}\text{Se}_2$. Различные по цвету участки объемного кристалла отличаются составом как этой основной фазы, так и содержанием фаз-примесей Li_1 (0.06-0.2%) и In_1 (0.6-2.1%).
10. Рассмотрены и обобщены химические, структурные и экспериментальные факторы, определяющие вид временного профиля кинетических зависимостей и стехиограмм динамических процессов растворения реальных гетерофазных твердых веществ.

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 индивидуальные фазы Co и Fe.

- 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 элементы-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 .

- В графеноподобных наночастицах MoS_2 стехиометрического состава обнаружено присутствие примесей фаз молибдена и серы, скорее всего, водорастворимых MoO_3 и оксисульфида молибдена, содержание которых зависит от условий синтеза и хранения наночастиц MoS_2 .

- 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 $(\text{Li}_{3-x-1}\text{In}_{1+x})\text{InSe}_2$ и к изменению цвета кристалла с желтого на красный. Для светлых участков кристалла отношение Li:In близко к стехиометрическому 1:1, а темные участки характеризуются пониженным содержанием Li в составе фазы переменного состава $\text{Li}_{3-x-1}\text{In}_{1+x}\text{Se}_2$ и повышенным содержанием примесных фаз.

Заключение

В результате проведенных исследований получены новые сведения в области теории динамического процесса ДР и практического применения этого метода для определения пространственной неоднородности химического состава различных веществ и материалов. Важным итогом проведенных исследований является развитие принципов и правил стехиографических расчетов на этапах обнаружения и идентификации компонентов анализируемых объектов.

Результаты проведенных исследований целесообразно использовать для различных по своей химической природе и структуре функциональных материалов при определении пространственной неоднородности их химического состава, что необходимо как для развития метода ДР, так и более полной и обоснованной характеристики различных свойств таких материалов.

Дальнейшее развитие метода ДР связано с модернизацией стехиографа, с поиском новых подходов к анализу сложных многоэлементных многофазовых объектов при их неселективном разделении, с возможностью определения степени окисления элементов в потоке их растворов, также с совершенствованием расчетных программ. Необходимо также развивать препаративный вариант ДР, позволяющий проводить эффективное прецизионное корректирование фазового состава веществ и материалов с различной атомной, нано-, микро- и макроструктурой.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору Малахову Владиславу Вениаминовичу за постоянное внимание и помощь в работе.

Отдельная благодарность д.х.н. Васильевой И.Г за предоставление образцов функциональных материалов для исследований и ценные обсуждения.

Автор также благодарит заведующего Аналитической лабораторией ИК СО РАН д.х.н., профессора Сидельникова В.Н. и всех сотрудников Аналитической лаборатории ИК СО РАН за помощь при проведении экспериментальных исследований, сотрудников ИК СО РАН к.х.н. Нецкину О.В., к.х.н. Бондареву В.М., к.х.н. Кузнецова В.Л. за предоставление образцов катализаторов для исследований и обсуждении их результатов.

Список литературы

1. Бардон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. Москва. **2004**. С.377.
2. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия. **1975**. С.280.
3. Федорова М.Н., Криводубская К.С., Осокина Г.Н., Костоусова Т.И. Фазовый химический анализ руд черных металлов и продуктов их переработки. М.: Недра. **1972**. С.160.
4. Клячко Ю.А., Ларина О.Д. Современное состояние химического фазового анализа металлов и сплавов. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. **1980**. Т.25. № 6. С.681-690.
5. Масленицкий Н.Н., Федорова М.Н., Мильнер Р.С., Будникова Н.В. Химический фазовый анализ алюминиевого сырья и неметаллических полезных ископаемых. М.:Недра. **1983**. С.180.
6. Христофоров Б.С. Избирательные растворители в вещественном анализе. Новосибирск: Ред.-изд. отд. Сибирского отд. АН СССР. **1964**. С.96.
7. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд. М.:Металлургия. **1964**. С.212.
8. Roland S.Young. Chemical Phase Analysis. London and High Wycombe: Ch. Griffin & Co.Ltd. **1974**. P.138.
9. Малахов В.В. Дифференцирующее растворение химический метод фазового анализа твердых веществ. // ДАН. **1986**. Т.290. № 5. С.1152-1156.
10. Малахов В.В. Дифференцирующее растворение – химический метод фазового анализа. // Журн. аналит. химии. **1989**. Т.44. № 7. С.1177-1189.
11. Малахов В.В. Фазовый анализ твердых веществ методом дифференцирующего растворения. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **1990**. Т.56. № 9. С.1-10.
12. Малахов В.В., Власов А.А. Фазовый анализ гетерогенных катализаторов стехиографическим методом дифференцирующего растворения. // Кинетика и катализ. **1995**. Т.36. № 4. С.503-514.
13. Малахов В.В., Власов А.А., Болдырева Н.Н., Довлитова Л.С. Фазовый анализ методом дифференцирующего растворения в проточном режиме. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **1996**. № 2. С.1-9.

14. Малахов В.В. Стехиография и химический анализ веществ неизвестного состава // Журн. аналит. химии. **1994**. Т.49. № 4 С.349-360.
15. Малахов В.В. Особенности динамического режима дифференцирующего растворения как метода фазового анализа // Журн. аналит. химии. **2009**. Т.64, № 11, С.1125-1135.
16. Малахов В. В., Васильева И. Г. Стехиография и химические методы фазового анализа многоэлементных многофазовых веществ и материалов. // Успехи химии. **2008**. Т.77. № 4. С.370-392.
17. Malakhov V.V. In book: «Voltammetry: Theory, Types and Applications». Editors Yuki Saito and Takumi Kikuchi. New-York. Nova Science Publishers. **2013**. Chapter 2. P. 43-85.
18. Малахов В.В., Болдырева Н.Н., Власов А.А. Проблемы и новые методы концентрирования в фазовом анализе. // Журн. аналит. химии. **1992**. Т.47. № 3. С.484-492.
19. Малахов В.В., Власов А.А., Болдырева Н.Н., Довлитова Л.С., Елагин А.С., Пармон В.Н. Установка для изучения кинетики растворения твердых веществ. // Патент №2075338 РФ. **1997**. Б.И.№ 8. С.136.
20. Малахов В.В. Фазовый анализ твердых веществ методом дифференцирующего растворения. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **1990**. Т.56. № 9. С.1-10.
21. Малахов В. В. Стехиографические методы в анализе веществ неизвестного состава. // Журн. аналит. химии. **2002**. Т.57. № 10. С.1029-1035.
22. Малахов В.В., Власов А.А. Фазовый анализ гетерогенных катализаторов стехиографическим методом дифференцирующего растворения. // Кинетика и катализ. **1995**. Т.36. № 4. С.503-514.
23. Malakhov V. V. Stoichiography has applied to studying composition and real structure of catalysts. // J. Molec. Cat. A. **2000**. V.158. P.143-148.
24. Malakhov V.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. Vol. 1. B-24.
25. Малахов В.В., Болдырева Н.Н., Власов В.В. Способ фазового анализа твердых веществ // Патент №2056635 РФ. **1996**. Б.И.№ 8.

26. Дегушева Л.Г., Кузнецова Л.И., Лихолобов В.А., Власов А.А., Болдырева Н.Н., Порываев С.Г., Малахов В.В. Комплексообразование ионов Fe(III) с As(III)-W(VI) гетерополианионами по данным оптической, колебательной спектроскопии и метода дифференцирующего растворения. // Координационная химия. **1999**. Т.25. № 8. С.611-617.
27. Косова Н.В., Аввакумов Е. Г., Малахов В.В., Девяткина Е.Т., Довлитова Л.С., Болдырев В.В. О природе фаз, образующихся при «мягком» механохимическом синтезе титаната кальция. // ДАН. **1997**. Т.356. № 3. С.350-353.
28. Vasilyeva I.G., Vlasov A.A., Malakhov V.V., Predtechensky M.R. New method of microphase and chemical analysis as applied to the YBaCuO thin films. // Thin Solid Films. **1997**. V.292. P.85-90
29. Golubkova G. V., Lomovsky O. I., Vlasov A. A., Dovlitova L. S., Belyev E. Y. & Malakhov V. V. Studies of X-ray amorphous phase in mechanochemical synthesis of iron silicides from elements. // J. Alloys and Compounds. **2000**. V.307. P.131-136.
30. Isaenko L., Vasilyeva I., Yelisseyev A., Lobanov S., Malakhov V., Dovlitova L. Growth and characterization of LiInS₂ crystals. // J. Cryst. Growth. **2000**. V.218. № 2-4. P.313-321.
31. Малахов В.В., Довлитова Л.С., Власов А.А., Болдырева Н.Н. В кн. Анализ объектов окружающей среды (Тез. докл. VI Всеросс. конф.). Самара. **2006**. С 145.
32. Полосьмак Н.В., Кундо Л.П., Балакина Г.Г., Маматюк В.И., Васильев В.Г., Карпова Е.В., Малахов В.В., Власов А.А., Краевская И.Л., Довлитова Л.С., Королюк Е.А., Царева Е.Г. Текстиль из замерзших могил Горного Алтая IV-III вв. до н.э. (Опыт междисциплинарного исследования). Новосибирск. Издательство СО РАН. **2006**. С.267.
33. Vasilyeva I.G., Malakhov V.V., Dovlitova L.S., Bach H. Composition characterization of Bi₂Sr₂CaCu₂O_x single crystals by differential dissolution technique. // Materials Research Bulletin. **1999**. V.34, № 1, P.81-92.
34. Малахов В.В., Довлитова Л.С. Обнаружение, идентификация и количественное определение малых фаз в твердых многоэлементных многофазовых веществах. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2008**. Т.74. № 7. С.3-11.
35. Малахов В.В., Власов А.А., Довлитова Л.С. Химико-аналитические свойства фаз переменного состава и принципы их стехиографического определения в

- многоэлементных многофазовых образцах. // Журн. аналит. химии. **2004**. Т.59. № 11. С.1126-1137.
36. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. Мир, Москва. **1976**. С.399.
37. Malakhov V.V., Petrov L.L., Vlasov A.A., and Dovlitova L.S. Methods of stoichiography in geochemistry and mineralogy. // Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. **2003**. V.58/2, P.373-386.
38. Малахов В.В., Власов А.А., Л.С.Довлитова Определение фазового состава атмосферных аэрозолей безэталоным стехиографическим методом дифференцирующего растворения. // Химия в интересах устойчивого развития. **2002**. Т.10. С.643-650.
39. Гончарова О.В., Авдеева Л.Б., Фенелонов И.Б., Плясова Л.М., Малахов В.В., Литвак Г.С., Власов А.А. Высокопроцентные никельалюминиевые катализаторы разложения метана. 1. Формирование фазы активного компонента. // Кинетика и катализ. **1995**. Т.36. № 2. С.293-298.
40. Плясова Л.М., Юрьева Т.М., Молина И.Ю., Кригер Т.А., Балагуров А.М., Давыдова Л.П., Зайковский В.И., Кустова Г.Н., Малахов В.В., Довлитова Л.С. Динамика структурных превращений при восстановлении алюмината меди. // Кинетика и катализ. **2000**. Т.41. № 3. С.472-480.
41. Isupova L.S., Alikina G.M., Tsybulya S.V., Salanov F. N., Boldyreva N.N., Rusina E. S., Ovsyannirova I. A., Rogov V. A., Bunina R. V., Sadykov V.A. Honeycomb-supported perovskite catalysts for high-temperature processes. // Catalysis Today. **2002**. V.75. P.305-315.
42. Isupova L.S., Alikina G.M., Tsybulya S.V., Boldyreva N.N., Kryukova G.N., Yakovleva I.S., Sadykov V.A. Real structure and catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskites.// Int. J. of Inorg. Mater. **2001**. V.3. P.559-562.
43. Vasilyeva I.G., Ayupov B.M., Vlasov A.A., Malakhov V.V., Macaudiere P., Maestro P. Color and chemical heterogeneities of γ -[Na]- Ce_2S_3 solid solutions. // J. Alloys and Compounds. **1998**. V.268. P.72-77.
44. Vasilyeva I.G. Chemical inhomogeneity in materials with f-elements: observation and interpretation. // J. Alloys and Compounds. **2001**. V.323-324. P.34-38.
45. Vasilyeva I.G., Ivanova E.N., Vlasov A.A., Malakhov V.V. Features of phase formation in mixed $\text{ZnS} \cdot \text{EuS}$ thin films grown by metal organic chemical vapor deposition. // Materials Research Bulletin. **2003**. V.38. № 3. P.409-420.

46. Малахов В.В., Болдырева Н.Н., Власов А.А., Довлитова Л.С. Методология и техника стехиографического анализа твердых неорганических веществ и материалов. // Журн. аналит. химии. **2011**. Т.66. № 5. С.473-479.
47. Малахов В.В., Довлитова Л.С. Обнаружение, идентификация и количественное определение малых фаз в твердых многоэлементных многофазовых веществах. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2008**. Т.74. № 7. С.3-11.
48. 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.
49. Vasil'ev A.N., Quasi-one-dimensiond antiferromagnetic LiCuVO₄. // JETP Lett. **1999**. V.69. P.876.
50. Vasil'ev A.N., Ponomfrenko L.A., Manaka H., Yamada I., Jsobe M., Ueda Y. Quasi-one- dimensiond antiferromagnetic spinel compound LiCuVO₄. // Physica B. **2000**. V.284/288. P.1619-1620.
51. Prokofiev A.V., Vasilyeva I.G., Ikorskii V.N., Malakhov V.V., Asanov I.P. and Assmus W. Structure, stoichiometry, and magnetic properties of the low dimensional structure phase LiCuVO₄. // J. Solid State Chemistry. **2004**. V.177. № 9. P.3131-39.
52. Шакирова О.Г., Шведенков Ю.Г., Наумов Д.Ю., Бейзель Н.Ф., Шелудякова Л.А., Довлитова Л.С., Малахов В.В., Лавренова Л.Г. Исследование спинового перехода $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в гетерометаллических твердых фазах Fe_xNi_{1-x}(Htrz)₃(NO₃)₂·H₂O (Htrz = 1,2,4-триазол). // Журн. структурной химии. **2002**. Т.43. № 4. С.649-656.
53. Bessergenev V.G., Ivanova E.N, Kovalevskaya Yu.A, Gromilov S.A., Kirichenko V.N, Zemskova S.M., Vasilieva I.G. Optical and structural properties of ZnS and ZnS:Mn films prepared by CVD method. // Mat. Res. Bull. **1995**. V.30. № 11. P.1393-1400.
54. Bessergenev V.G., Ivanova E.N., Kovalevskaya Yu.A., Vasilieva I.G., Varand V.L., Zemskova S.M., Larionov S.V., Kolesov B.A., Ayupov B.M., and Logvinenko. V.A. Synthesis and properties of ZnS-EuS films grown from volatile complex compounds. // Mat. Res. Bull. **1997**. V.32. № 10. P.1403-1410.
55. Васильева И.Г., Власов А.А., Гибнер Я.И., Малахов В.В. Анализ пленок Y-Ba-Cu-O системы методом дифференцирующего растворения. // Доклады АН. **1992**. Т.324. № 3. С.596-600.

56. Малахов В.В. Проблемы диагностики функциональных материалов. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2011**. Т.77. № 2. С.3-10.
57. Isaenko L., Vasilyeva I., Yelisseyev A., Lobanov S., Malakhov V., Dovlitova L. Growth and characterization of LiInS_2 crystals. // J. Cryst. Growth. **2000**. V.218. № 2-4. P.313-321.
58. Vasilyeva I., Nikolaev R., Malakhov V., Isaenko L. Effects of evaporation and melting on nonstoichiometry and inhomogeneity of LiInSe_2 crystals. // J. Therm. Anal. Calom. **2007**. V.90. № 2. P.601-605.
59. Isaenko L., Vasilyeva I., S. Lobanov S., Yelisseyev A. Growth of new nonlinear crystal LiMX_2 (M=Al, In, Ga; X=S, Se, Te) for the mid-IR optics. // J. Cryst. Growth. **2005**. V.275. P.217.
60. Vasilyeva I., Malakhov V. Inhomogeneity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x}$ solid solutions by differential dissolution metod. // In Proceedings of the 8-th European Vonfer.on Solid State Chemistry, Oslo, Norway. **2001**. P-029.
61. Malakhov V.V. Stoichiography as applied to studying composition and real structure of catalyts. // J. Molec. Cat. A. **2000**. V.158. P.143-148.
62. Плясова Л.М., Молина И.Ю., Кригер Т.А., Давыдова Л.П., Малахов В.В., Довлитова Л.С., Юрьева Т.М. Характер взаимодействия водорода с оксидными медьсодержащими катализаторами. V. Структурные превращения в хромите меди при восстановлении-реокислении. // Кинетика и катализ. **2001**. Т.42. № 1. С.139-144.
63. Yurieva T.M., Minyukova T.P., Kustova G.N., Plyasova L.M., Krieger T.A., Demeshkina M.P., Zaikovskii V.I., Malakhov V.V., Dovlitova L.S. Copper ions distribution in synthetic copper-zinc hydrosilicate. // Mat Res Innovat. **2001**. V.5. № 2. P.74-80.
64. Лысова А.А., Кузьмин А.О., Пармон В.Н. Разложение пероксида водорода в щелочных средах водных суспензий оксида Fe (III): природа активного компонента. // Кинетика и катализ. **2003**. Т.44. № 1. С.95-99.
65. Исмагилов З.Р., Арендарский Д.А., Кириченко О.А., Баранник Г.Б., Мороз Э.М., Ушаков В.А., Малахов В.В., Болдырева Н.Н.. Исследование реакций и катализаторов сжигания топлив. // Кинетика и катализ. **1989**. Т.30. № 4. С.918.
66. Сазонов В.А., Прокудина Н.А., Исмагилов З.Р., Болдырева Н.Н. Железооксидный блочный катализатор для сжигания топлив. // Журн. прикладной химии. **1997**. Т.70. № 1. С.94-99.

67. Prokudina N.A., Sazonov V.A., Ismagilov Z.R., Boldyreva N.N. Monolith catalyst for high-temperature combustion of gaseous hydrocarbon fuels. // *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**. V.60. №. 2. P.251-258.
68. Исупова Л.А., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Аликина Г.М., Болдырева Н.Н., Власов А.А., Снегуренко О.И., Иванов В.П., Коломийчук В.Н., Садыков В.А. Физико-химические и каталитические свойства перовскитов ряда $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{3-0.5x}$, полученных с использованием механохимической активации. // *Кинетика и катализ.* **2002**. Т.43. № 1. С.140-149.
69. Isupova L.S., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Alikina G.M., Boldyreva N.N., Yakovleva I.S., Ivanov V.P., Sadykov V.A. Real structure and catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites. // *Solid State Ionics.* **2001**. V.141-142. P.417-425.
70. Isupova L.S., Alikina G.M., Tsybulya S.V., Boldyreva N.N., Kryukova G.N., Yakovleva I.S., Sadykov V.A. Real structure and catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskites. // *Int. J. of Inorg. Mater.* **2001**. V.3. P.559-562.
71. Yakovleva I.S., Isupova L.S., Tsybulya S.V., Chernysh A.V., Boldyreva N.N., Alikina G.M., Sadykov V.A. Mechanochemical synthesis and reactivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ perovskites ($0 \leq x \leq 1$). // *Journal Materials Science.* **2004**. V.39. P.5517-5521.
72. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Болдырева Н.Н., Аликина Г.М., Рогов В.А., Власов А.А., Садыков В.А. Механохимический метод синтеза перовскитовых катализаторов для окислительных каталитических процессов. // *Химия в интересах устойчивого развития.* **2002**. Т.10. № 1-2. С.77-88.
73. Isupova L.S., Alikina G.M., Tsybulya S.V., Salanov F.N., Boldyreva N.N., Rusina E.S., Ovsyannirova I.A., Rogov V.A., Bunina R.V., Sadykov V.A. Honeycomb-supported perovskite catalysts for high-temperature processes. // *Catalysis Today.* **2002**. V.75. P.305-315.
74. Isupova L.S., Tanashev Yu.Yu., Kharina I.V., Moroz E.M., Litvak G.S., Boldyreva N.N., Paukshtis E.A., Burgina E.B., Budneva A.A., Shmakov A.N., Rudina N.A., Kruglyakov V.Yu., Parmon V.N. Physico-chemical properties of TseflarTM-treated gibbsite and its reactivity in the rehydration process under mild conditions. // *Chemical Engineering Journal.* **2005**. V.107. P.163-169.
75. Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Aleshina G.I., Maksimovskaya R.I., Plyasova L.M., Dovlitova L.S., Burgina E.B. The formation of an active component in V-

- Mo-Nb-O catalysts of ethane oxidation and ammoxidation. // *React. Kinet. Catal. Lett.* **2006**. V.88. № 1. P.183-192.
76. Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Aleshina G.I., Plyasova L.M., Dovlitova L.S., Lapina O.B., Khabibulin D.F., Vlasov A.A. Ammoxidation of ethane on V-Mo-Nb oxide catalysts. // *React. Kinet. Catal. Lett.* **2006**. V.87. № 2. P.377-386.
77. Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Aleshina G.I., Maksimovskaya R.I., Plyasova L.M., Dovlitova L.S. В CD-ROM: Механизмы каталитических реакций. // (Тез. докл. VII Российской конференции. Том 2). Санкт-Петербург. **2006**. С.7.
78. Вигдорчик Е.М., Шеин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. Л.: Химия, Ленинградское отделение. **1971**. С.248.
79. Дельмон. Б. Кинетика гетерогенных реакций. М. Мир. **1972**. С.554.
80. Vlasov A.A., Malakhov V.V. Mathematical modeling of differential dissolution process. // *International Congress on Analytical Chemistry*. **1997**. V.1. В-12.
81. 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.
82. Почтарь А.А., Малахов В.В. Определение проявлений пространственной неоднородности химического состава функциональных материалов методами стехиографии. // II Конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» **2013**. С.78.
83. 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.
84. 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.
85. Kryukova G.N., Klenov D.O., Zenkovetz G.A. Intergrowth between V₂O₅ and TiO₂(anatase): High resolution electron microscopy evidence. // *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**. V.60. № 2. P.179.
86. Kuznetsov V.L., Elumeeva K.V., Beylina N.Yu., Stepashkin A.A., Moseenkov S.I., Plyasova L.M., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Tkachev E.N. Multi – walled carbon

- nanotubes with ppm level of impurities. // *Physica Status Solid B*. **2010**. V.247. № 11-12. P.2695-2699.
87. 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.
88. 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, н-бутан) и диоксида серы. // *Кинетика и катализ*. **2002**. Т.43. № 1. С.67.
89. 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. Ч. V. Абсорбционные и каталитические свойства Pd-катализаторов на основе выщелоченного кремнеземного стекловолоконистого носителя в реакции селективного гидрирования этилен-ацетиленовой смеси. // *Кинетика и катализ*. **2002**. Т.43. № 4. С.586.
90. 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 SO₂ oxidation process. // *Chem. Engineering J*. **2003**. V.91. P.175-179.
91. Технология стекла. / Под ред. И.И. Китайгородского М.: Изд. литературы по строительству. **1967**. С.564.
92. Ястребова Л.С. Сквозное выщелачивание высококремнеземистых щелочно-силикатных стекол. // В сб. *Стеклообразное состояние*. Т. III, выпуск 4. Стеклообразные системы и новые материалы на основе стекла. Минск. **1964**. С.147-149.
93. Жданов С.П. Структурная интерпретация химической устойчивости некоторых простых щелочносиликатных стекол. // В сб. *Стеклообразное состояние*. Материалы Седьмого Всесоюзного совещания. Л.: Наука. **1983**. С.111-117.

94. Mellott N.P., Pantano C.G. Surface layer formation on sodium-calcium-aluminosilicate glasses. // Proc. Int. Congr. Glass. V.2. Extended Abstracts. Edinburgh. **2001**. P.434-435.
95. Hamilton J.P., Pantano C.G. Effect of glass structure on dissolution behavior and surface layer formation of sodium-aluminosilicate glasses. // Proc. Int. Congr. Glass. V.2. Extended Abstracts. Edinburgh. **2001**. P.436-437.
96. Симонова Л.Г., Барелко В.В., Лапина О.Б., Паукштис Е.А., Терских В.В., Зайковский В.И., Бальжинимаев Б.С. Катализаторы на основе стекловолкнистых носителей. 1.Физико-химические свойства кремнеземных стекловолкнистых носителей. //Кинетика и катализ. **2001**. Т.42 № 5. С.762-772.
97. 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.
98. Komova O, Mukha S, Netskina O, Odegova G, Pochtar`A, Ishchenko A, V Simagina V. Solid glycine-based precursor for the preparation of La₂CuO₄ by combustion method. // Ceramics International. **2015**. V.41. P.1869-1878.
99. Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Naumovich E.N. Research on the electrochemistry of oxygenion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-relatedoxides, J. Solid State Electrochem. 3. **1999**. P. 303-326.
100. Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance, in: H. Li, J.Zhang (Eds.), Nova Science Publishers Inc, New York. **2013**. P. 243
101. Cava R.J., Siegrist T., Hessen B., Krajewski J.J., Peck Jr. W.F., Batlogg B., Takagi H., Waszczak J.V., Schneemeyer L.F. A new homologous series of lanthanum copper oxides Journal of Solid State Chemistry. **1991**. V.94. P.170-184.
102. Rolf Norrestam, Mats Nygren¹ and Jan-Olov Bovin² New Intermediate Phases of the Composition La_{2n+2}Cu_{n+4}O_{4n+7} in the La-Cu-O System: the Crystal Structure and Thermal Stability of La₂Cu₂O₅ Angewandte Chemie International Edition in English, July **1991**. V.30, № 7, P.864-866.
103. Васильева И.Г., Асанов И.П., Почтарь А.А., Куликов Д.М., Кениг Н.Б., Аксельруд Л.Г. Модифицирование кислородом поверхности графеноподобных наночастиц дисульфида молибдена. // IV Международная научная конференция

«Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии». Киев. **2013**. С.1-47. С.122.

104. 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. // *Jornal of Solid State Chemistry*. **2014**. V.220. P.91-96.

105. Довлитова Л.С., Почтарь А.А., Малахов В.В. Определение фазового состава предшественников катализаторов многослойных углеродных нанотрубок стехиографическим методом дифференцирующего растворения. // *Журн. струк. химии*. **2014**. Т.55. № 6. С.1222-1228.

106. 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.