

УДК 543.62

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЯВЛЕНИЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ  
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
МЕТОДАМИ СТЕХИОГРАФИИ****А.А. Почтарь<sup>1</sup>, И.Г. Васильева<sup>3</sup>, В.В. Малахов<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: po4tar@catalysis.ru

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Россия*<sup>3</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия**Статья поступила 28 апреля 2014 г.*

Рассмотрены физико-химические факторы, приводящие к изменчивости всех свойств твердых фаз неорганической природы с одинаковой стехиометрией их элементного состава, но с различной реальной структурой. Эти факторы приводят к пространственной неоднородности состава и структуры твердых фаз и определяют временной профиль стехиограмм и кинетических зависимостей процессов растворения этих веществ в динамическом режиме дифференцирующего растворения (ДР). Приведены результаты математического моделирования динамических процессов растворения смесей твердых фаз, отражающие зависимость селективности и эффективности разделения смесей фаз от их дисперсности. Рассмотрены различные аспекты применения метода ДР при определении проявлений пространственной неоднородности состава и структуры твердых веществ и материалов.

**Ключевые слова:** фазовый анализ, метод дифференцирующего растворения, неоднородность состава и структуры твердых фаз, математическое моделирование динамических процессов растворения.

**ВВЕДЕНИЕ**

Определение пространственной и локальной неоднородности состава и структуры при приготовлении материалов с заданными функциональными свойствами приобретает первостепенное значение. 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.) всегда различаются своей морфологией, дисперсностью — размером и геометрической формой частиц, пористой структурой и удельной поверхностью, а также природой межфазных поверхностей раздела. Эти факторы приводят к изменчивости всех свойств твердых фаз с одинаковой стехиометрией их элементного состава, но с различной реальной структурой. Готовить стандартные образцы таких объектов фактически невозможно, так же как и для фаз переменного состава, которые представлены бесчисленным множеством природных и синтетических образцов, различающихся переменным содержанием основных и примесных химических элементов.

**СТЕХИОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ДР**

При определении проявлений пространственной неоднородности состава функциональных материалов и других твердых веществ эффективным является применение стехиографического

метода дифференцирующего растворения (ДР). Этот метод характеризуется уникальными качествами: не требуются эталонные образцы определяемых твердых соединений, подбор условий разделения проходит *in situ* — по ходу процесса анализа. Возможность определения проявлений пространственной неоднородности химического состава и структуры твердых веществ и материалов возникает в условиях проточного динамического режима ДР, который реализуется в специальном приборе — стехиографе [ 1, 2 ]. 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-, микро- и наноструктуры этих веществ, а временной профиль стехиограмм — степень однородности элементного состава последовательно растворяющихся фаз. Эти аспекты анализа необходимо рассмотреть более подробно.

### **ВРЕМЕННОЙ ПРОФИЛЬ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ РЕАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ**

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 различного вида и разной концентрации 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, так же как эффекты взаимного экранирования (фазы расположены в открытых порах матриц) и капсулирования фаз в закрытых порах и механически неразделимых сростках. Следует учитывать и эффекты, возникающие уже по ходу процесса растворения проб: непрерывно меняющийся гранулометрический состав, обновление реакционной поверхности и изменение ее размеров, проявление эффектов "границ кристаллов". Все это многообразие приводит, 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, когда на кинетических кривых растворения одной фазы может проявляться не один, а несколько пиков неправильной формы [ 2 ].

Идентификация пространственных проявлений неоднородности твердых фаз (структурных и стехиометрических) заключается в совместном рассмотрении соответствующих временных участков кинетических зависимостей и стехиограмм. Если появление максимумов на кинетических кривых не приводит к изменению временного профиля стехиограмм, который остается неизменным, то это означает, что проходит процесс растворения фазы постоянного стехиометрического состава, но с резко изменившейся скоростью ее растворения. Такие эффекты — следствие увеличения величины реагирующей поверхности твердой фазы. Причиной увеличения скорости растворения может быть неожиданное вскрытие каверн в матрице растворяющейся фазы или же быстрый распад относительно крупных частиц твердой фазы на множество более мелких. Оба таких эффекта давно известны, их можно обнаружить, наблюдая за процессом растворения твердых дисперсных частиц под микроскопом. Экстремумы на кинетических кривых — при неизменных постоянных стехиограммах — могут быть также следствием внезапного появления (по ходу растворения) в составе реагирующей поверхности иных граней кристаллов с иной скоростью растворения.

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. При этом могут быть обнаружены проявления нестехиометрии, а также эффекты экранирования и капсулирования одних фаз другими в матрице анализируемой пробы. Спра-

ведливость такого вывода подтверждает математическое моделирование соответствующих процессов ДР и результата ДР-анализа реальных объектов.

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДР

При исследовании свойств сложных многопараметрических нелинейных систем определенную помощь может оказать математическое моделирование процессов, проходящих в подобных системах. Моделирование позволяет относительно быстро и просто установить характер влияния на селективность и эффективность разделения фаз как вида функций изменения в пространстве и во времени характеристик состава и структуры смесей твердых фаз, так и параметров кинетических уравнений динамических процессов растворения. Такие данные позволяют целенаправленно и более эффективно планировать экспериментальные исследования реальных веществ различного состава и структуры. Математическому моделированию процессов растворения твердых фаз неорганической природы посвящено много публикаций, в том числе монографий [3—5]. Общим для этих публикаций является то, что рассматривались процессы растворения в стационарных условиях, а кинетические зависимости представлялись в интегральной форме. В отличие от этих работ, нашей целью было моделирование процессов растворения в динамическом режиме, при изменяющихся (возрастающих) в ходе этих процессов концентрации растворителей, а кинетические зависимости представлялись и рассматривались в их дифференциальной форме.

Ранее была разработана математическая модель процесса дифференцирующего растворения твердого вещества [6], основанная на простейшей классической модели сокращающейся сферы:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt. \quad (1)$$

Здесь  $\alpha$  — степень растворения сферической частицы за время  $t$ ;  $k$  — константа скорости растворения:

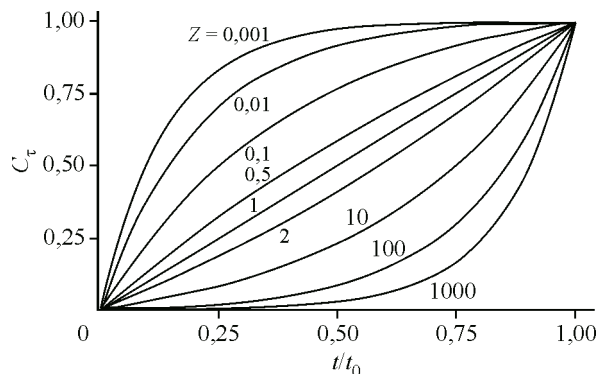
$$k = k^0 \exp(-E/RT)c^n. \quad (2)$$

Наиболее важна зависимость вида кинетических зависимостей растворения смеси фаз от вида функции  $C(\tau)$ , т.е. от характера изменения концентрации растворителя во времени. Вид этой функции может быть произвольным и, в частности, определяться величиной параметра  $Z$ :

$$C(t) = k \cdot C^Z. \quad (3)$$

Здесь  $k$  — константа скорости изменения концентрации растворителя;  $Z = \frac{dC_0/dt}{dC_\tau/dt}$ , где  $dC_0/dt$  — скорость изменения концентрации растворителя в начальный момент времени, а  $dC_\tau/dt$  — в момент полного растворения смеси двух фаз (рис. 1).

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 возрастает во времени линейно. Селективность существенно повышается с ростом параметра  $Z$ , указывая на то, что условия динамического режима не следует менять слишком быстро, обеспечивая возможно полное растворение предыдущей фазы до начала растворения последующей.



печивая возможно полное растворение предыдущей фазы до начала растворения последующей.

На рис. 2, а, б приведены результаты моделирования процесса ДР продукта взаимодействия химических элементов А и В с образованием  $AB_2$ . В этой модельной системе малые

Рис. 1. Зависимость степени сорастворения фаз от вида функции  $C(\tau)$  от изменения концентрации растворителя во времени ( $Z$ )

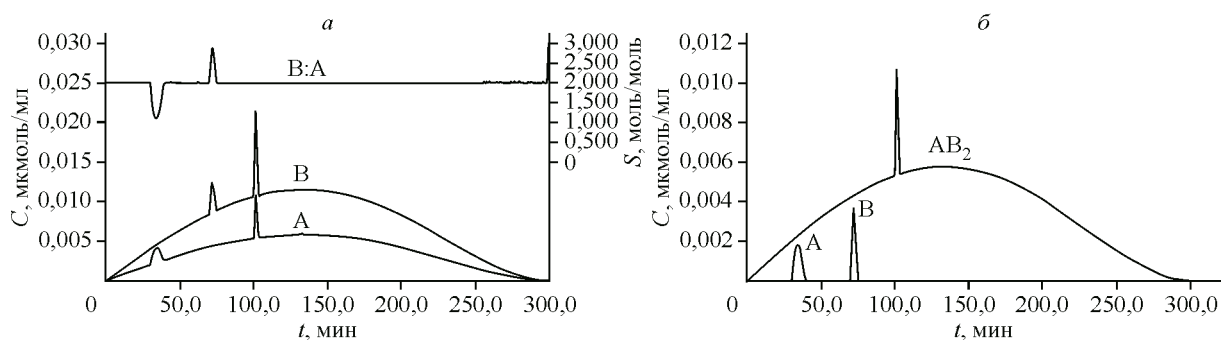


Рис. 2. Модель системы, кинетические зависимости А и В и стехиограмма В:А (а), реконструированные кинетические зависимости растворения фаз А, В и  $AB_2$  (б)

количества А и В не прореагировали, остались в объеме матрицы  $AB_2$  и были обнаружены при ДР-анализе. Пик на кинетической кривой  $AB_2$  связан с присутствием в объеме  $AB_2$  малого количества высокодисперсной формы этого соединения.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЯВЛЕНИЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОСТАВА РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Практика метода ДР показывает, что большинство экстремумов на кинетических кривых растворения твердых веществ обусловлено их неоднородным гранулометрическим составом, а также содержанием в матрицах одних фаз относительно малых количеств других фаз в открытых и/или закрытых порах этих матриц.

Рис. 3, а, б демонстрируют проявления пространственной неоднородности состава тонкой пленки ( $\sim 500 \text{ \AA}$ ) ВТСП  $YBa_2Cu_3O_x$ . Условия ДР:  $H_2O \rightarrow HCl$  (1:10),  $20^\circ C$ . На рис. 3, а приведены кинетические ДР-зависимости элементов из состава пленки, а на рис. 3, б — реконструированные по данным рис. 2, а кинетические ДР-зависимости элементов в составе их оксидных фаз:  $Ba^*$  (0,92 мкг) на поверхности пленки;  $Ba^{**}$  (0,83 мкг) в объеме пленки; Y (1,52 мкг) в объеме пленки; Cu (0,22 мкг) на подложке под пленкой; 123 — пленка  $YBa_2Cu_3$  (36,9 мкг).

На рис. 4 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  $YBa_2Cu_3O_x$ , которые можно было бы сделать по результатам валового элементного анализа.

На рис. 5 приведены результаты ДР-анализа образца катализатора La—Co—O, в составе которого обнаружены индивидуальная оксидная фаза лантана  $La_2O_3$ , двухкомпонентная фаза

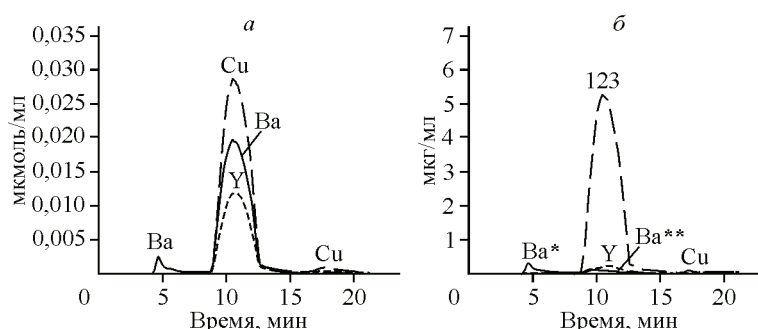


Рис. 3. Кинетические кривые растворения элементов тонкой пленки состава  $YBaCu$  (а), пространственная неоднородность состава тонкой пленки ( $500 \text{ \AA}$ ) ВТСП 123 (б)

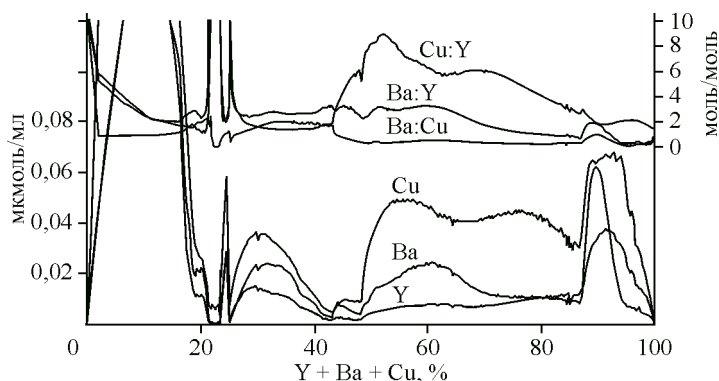


Рис. 4. Результаты ДР-анализа пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$

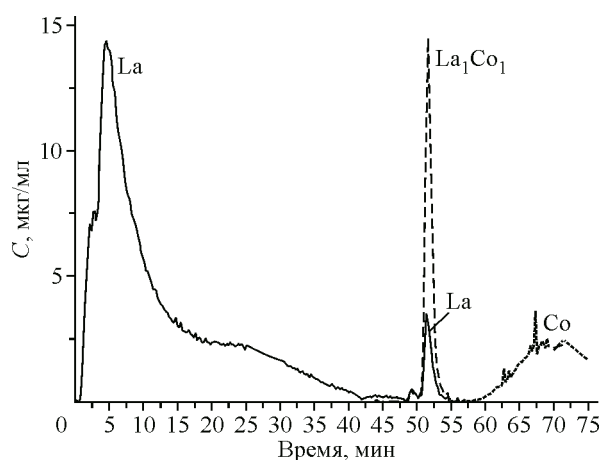


Рис. 5. Результаты ДР-анализа образца катализатора  $\text{La-Co-O}$

$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  ( $\text{La}_1\text{Co}_1$ ) и индивидуальная оксидная фаза кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Вид — временной профиль — растворения этих фаз в динамическом режиме ДР позволяет сделать выводы о пространственном структурировании этих фаз в массе катализатора. Фаза  $\text{La}_2\text{O}_3$  присутствует в виде собственных частичек, а также располагается в пористой структуре частичек двухкомпонентной фазы  $\text{La}_1\text{Co}_1$  (эффект экранирования, приводящий к диффузионным ограничениям скорости растворения этой фазы). Труднорастворимая фаза кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  присутствует в катализаторе в виде индивидуальных частичек.

Если возникают затруднения при идентификации эффектов неоднородности состава, то необходимы дополнительные экспериментальные исследования. Их проводят при направленном варьировании тех или иных исходных и конечных параметров процесса ДР — состава, концентрации и температуры растворителей, а также темпа стехиографического титрования.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В современной неорганической химии и материаловедении, наряду с исследованием структуры и свойств твердых веществ, первостепенное значение приобретают сведения о составе и содержании химических соединений, образующих такие объекты. Применение принципов стехиографии открывает ряд новых и эффективных возможностей при определении химического состава веществ и материалов. Такие возможности позволяют обнаруживать присутствие тех или иных химических соединений в анализируемых объектах, идентифицировать соединения и проводить количественное определение фазового состава и состава поверхности. Для проведения стехиографического анализа не требуются эталонные образцы соответствующих соеди-

нений. "Безэталонная" природа стехиографического метода ДР позволяет получать такие сведения при анализе объектов, для которых не известны элементный состав фаз, их стехиометрия, число таких фаз, их количественное содержание и реальная атомная (кристаллическая и/или аморфная) макроструктура.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект № 8) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00093-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малахов В.В., Васильева И.Г. // Успехи химии. – 2008. – 77, № 4. – С. 370 – 392.
2. Малахов В.В. // Журн. аналит. химии. – 2009. – 64, № 11. – С. 1125 – 1135.
3. Вигдорчик Е.М., Шейн А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. – Л.: Химия, 1971.
4. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972.
5. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976.
6. Vlasov A.A., Malakhov V.V. International congress on analytical chemistry. – Moscow, Russia, June, 15—21, 1997. – Abstracts, Vol. 1, B-12.