

УДК 543:21

**СТЕХИОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

© 2010 В.В. Малахов*

*Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 5 ноября 2009 г.**С доработки — 15 апреля 2010 г.*

Рассматриваются принципы стехиографии и метода дифференцирующего растворения (ДР), позволяющих по-новому решать проблему определения состава смесей, содержащих неизвестные химические соединения. Становится возможным определять соединения по их первейшему признаку — стехиометрии элементного состава, при этом исчезает необходимость в эталонных образцах этих соединений. Метод ДР позволяет анализировать смеси кристаллических и/или аморфных фаз постоянного и/или переменного состава в виде их дисперсных порошков, керамики, кристаллов, тонких пленок и наноразмерных объектов. Обсуждаются различные аспекты применения стехиографии и метода ДР для исследования состава, структуры и свойств функциональных материалов.

Ключевые слова: стехиография, метод дифференцирующего растворения, состав, структура, свойства функциональных материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Усложнение химического состава материалов и его неоднородность, с одной стороны, — необходимое условие получения желательных свойств материалов, с другой — следствие неконтролируемых процессов при их приготовлении. Многие проблемы и задачи материаловедения и, соответственно, аналитической химии обусловлены тем, что в процессах формирования материалов открытые системы всегда являются неравновесными. В таких реагирующих системах увеличение движущей силы приводит к изменению числа и природы проходящих процессов и, как следствие, — к изменению химического состава этих систем. При отсутствии транспортных связей между локальными объемами твердых систем вновь возникающие химические процессы отклоняют систему и от пространственной однородности состава.

В настоящее время задачи аналитической химии в материаловедении в большинстве случаев сводятся к определению валового элементного состава соответствующих объектов. Современный валовой анализ и в особенности определение примесей — это аналитика высокого уровня, в значительной степени обеспечивающая разнообразные и постоянно меняющиеся требования науки и практики. К сожалению, в области определения фазового состава материалов, состава их поверхности, а также проявлений "однородности—неоднородности" состава роль аналитической химии малозаметна. В этой части потребности материаловедения обеспечивают структурные физические методы, прежде всего РФА, в том числе на СИ, ИК, в определенной степени ЯМР, а также электронная микроскопия. Роль и значение этих методов общепризнаны. Однако и физические методы характеризуются ограничениями, причем весьма существенными. Для этих методов необходимы эталонные образцы индивидуальных твердых фаз, которые в большинстве случаев отсутствуют. Поэтому количественный фазовый анализ материалов возможен в редких случаях. Невозможно идентифицировать аморфные фазы, сложности возника-

* E-mail: malakhov@catalysis.ru

ют при определении фаз переменного состава и микрофаз. Сложно или невозможно определять фазовую принадлежность элементов-примесей.

СТЕХИОГРАФИЯ

Концепция стехиографии — это система новых представлений о стехиометрии нестационарных гомо- и гетерофазных процессов переноса вещества. Стехиография явилась результатом поиска эффективных способов решения проблемы, связанной с определением молекулярного состава смесей, содержащих неизвестные химические соединения [1]. В элементном анализе подобной проблемы уже давно не существует: все стабильные элементы открыты, их общее число относительно мало и известны методы определения каждого элемента в присутствии всех остальных.

Существо стехиографии как метода заключается в соединении процессов разделения смесей (хроматография, электромиграция, растворение, экстракция и др.) с определением во времени стехиометрии элементного состава потока вещества. В отличие от известных методов молекулярного анализа стехиография предоставляет уникальную возможность проводить молекулярный анализ без использования эталонов химических соединений. Стехиографические методы основаны на анализе стехиограмм — функций изменения во времени мольных отношений скоростей массопереноса химических элементов из состава анализируемого вещества. 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 этого соединения. Если в потоке присутствует смесь соединений, то в такой период времени стехиограммы являются переменными. Таким образом, стехиография позволяет определять или идентифицировать химические соединения по их первейшему признаку — стехиометрии элементного состава. При этом нет необходимости выделять эти соединения из смеси в чистом виде. Впервые стехиографический подход был использован при разработке нового химического метода фазового анализа — дифференцирующего растворения (ДР) [2]. Позже стехиографию применили в ионной хроматографии [3]. Для этого были разработаны специальные приборы — стехиографы [4] и новый способ стехиографического титрования [5]. Исследования в области теории, методологии и практического приложения методов стехиографии проводятся уже более 20 лет, их результаты изложены во многих публикациях, в том числе в [1].

СТЕХИОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ДР

Приоритетными объектами для стехиографии стали смеси твердых фаз неорганической природы, специфические свойства которых существенно затрудняют их анализ. Такие фазы невозможно диспергировать до их "формульных единиц". Существует бесчисленное множество образцов фаз переменного состава с различающимся содержанием как основных химических элементов, так и элементов-примесей. Образцы фаз одинакового стехиометрического состава, но с различной реальной структурой характеризуются непостоянством характеристик их физических и химических свойств. В аналитической химии фактически не существовало универсального метода разделения смесей твердых неорганических фаз, подобного, например, хроматографии. Именно такими качествами характеризуется стехиографический метод ДР.

На рис. 1 приведена схема прибора для метода ДР — стехиографа. Схема 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 комплексе с полихроматором.

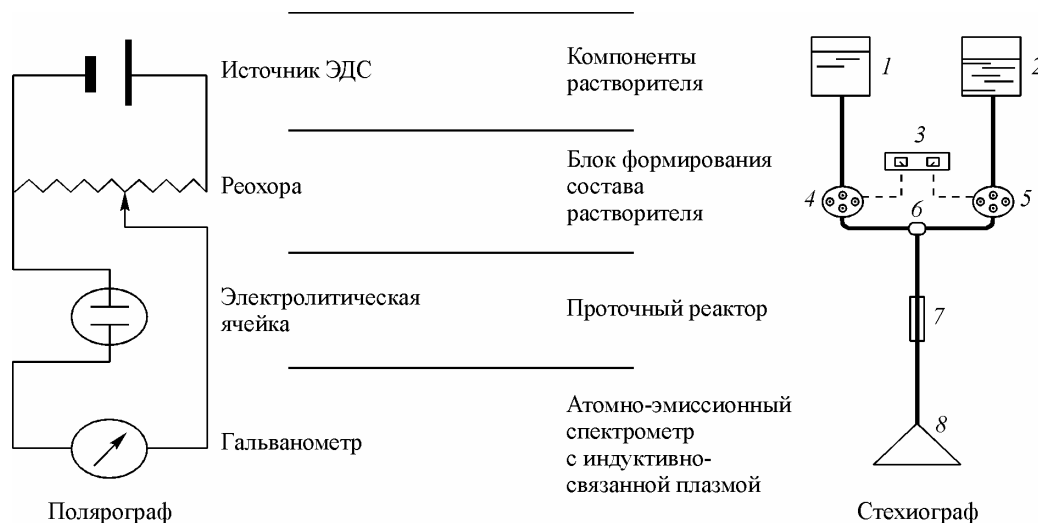


Рис. 1. Схемы стехиографа и полярографа (пояснения в тексте)

Функционирование всей системы регулируется и контролируется с помощью ЭВМ.

Детектор-анализатор в образующемся растворе позволяет одновременно определять почти все элементы Периодической системы в требуемом сочетании с чувствительностью на уровне $n \cdot 10^{-3}$ мкг/мл, погрешностью 1—5 % отн. и с периодичностью ≥ 1 с. Фактически ведется непрерывная запись кинетических кривых растворения, что позволяет выявлять тонкие эффекты в ходе этого процесса.

Разработан пакет программ для ЭВМ, управляющих ходом ДР и позволяющих проводить необходимые расчеты.

Из рис. 1 нетрудно также заключить, что схема стехиографа подобна классической схеме полярографа Я. Гейровского (Нобелевская премия 1959 г.). В стехиографе емкости с компонентами растворителя соответствуют источнику напряжения, электронное устройство, регулирующее во времени состав растворителя, — реохорду, реактор — электролитической ячейке, а АЭС ИСП — гальванометру. Но в отличие от полярографа, регистрирующего единственную вольтамперную зависимость, стехиограф регистрирует "ток" всех элементов растворяемого вещества, определяемых детектором-анализатором. При этом объем и информативность результатов "стехиографирования" оказываются и много большими, и более значимыми.

МЕТОД ДР В ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Химический метод ДР можно характеризовать как безэталонный, инструментальный, количественный, высокочувствительный (на 2—3 порядка выше РФА). Метод ДР позволяет анализировать смеси кристаллических и/или аморфных фаз постоянного и/или переменного состава в виде дисперсных порошков, керамики, кристаллов, тонких пленок и наноразмерных объектов. Анализ состава поверхности объемных матриц и тонких пленок методом ДР возможен с разрешающей способностью 5—10 Å. Анализ проводится быстро (5—30 мин), масса анализируемой навески пробы может составлять от микрограмм до грамм. В итоге, стало возможным решение многих, казалось бы, неразрешимых задач фазового анализа многоэлементных многофазовых веществ и материалов.

На рис. 2 приведены результаты ДР-анализа трех образцов низкоразмерного материала с магнитными свойствами LiCuVO_4 [6]. Можно видеть как различаются стехиограммы и соответственно состав: (а) — образца порошкообразной фазы $\text{Li}0,72 \pm 0,23\text{Cu}1,07 \pm 0,25\text{V}1,00$, (б) — стехиометрического кристалла $\text{Li}0,99 \pm 0,03\text{Cu}1,00 \pm 0,01\text{V}1,00$ и (в) — кристалла $\text{Li}0,93 \pm 0,02\text{Cu}1,05 \pm 0,01\text{V}1,00$, в структуре которого вакансии Li заняты Cu.

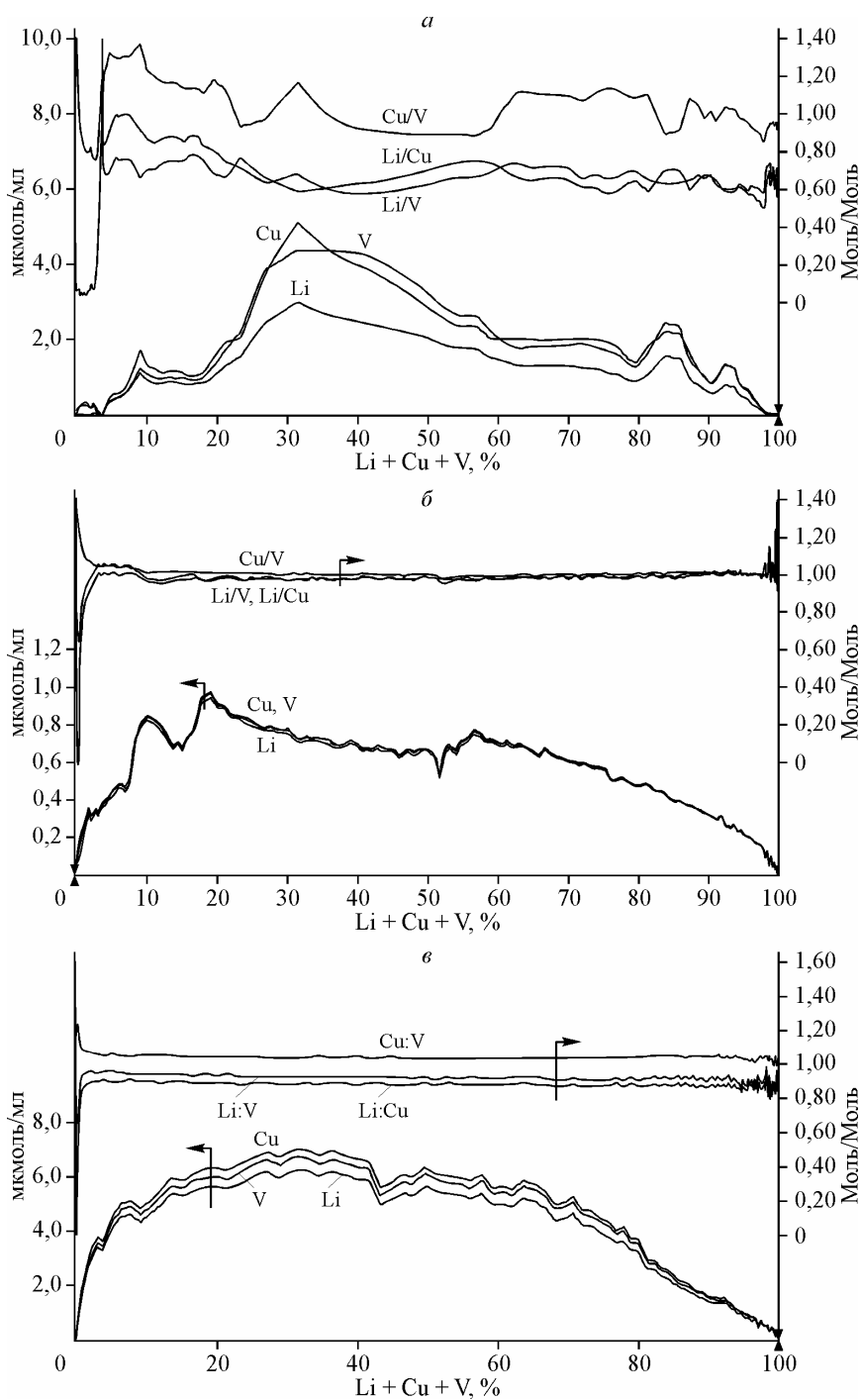
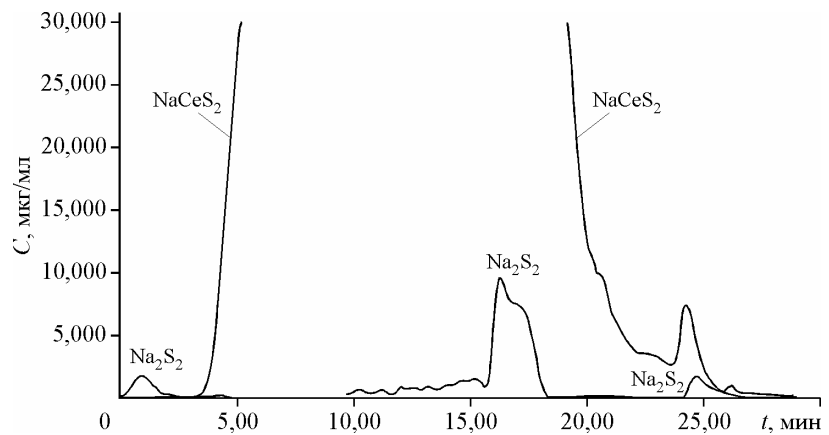


Рис. 2. Результаты ДР-анализа образцов низкоразмерного материала с магнитными свойствами LiCuVO_4 [6]

На рис. 3 приведены результаты ДР-анализа образца красного пигмента нового поколения NaCeS_2 , в составе которого обнаружены примеси фазы Na_2S_2 [7]. В этом образце часть примесной фазы расположена на поверхности матрицы NaCeS_2 , а другая капсулирована в объеме матричной. Примесь Na_2S_2 искажала красный цвет пигмента, а ее присутствие удалось обнаружить только с помощью метода ДР.

Рис. 3. Результаты ДР-анализа образца красного пигмента нового поколения NaCeS_2 [7]



МЕТОД ДР В ОПРЕДЕЛЕНИИ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ФАЗ

Очевидно, что химический метод ДР не предназначен для определения кристаллической структуры твердых фаз, однако его применение во многих случаях способствует дифракционным исследованиям, особенно сложных многоэлементных многофазовых объектов. Действительно, вид — временной профиль — кинетических кривых последовательно растворяющихся фаз в динамическом режиме ДР характеризует их макро- и микроструктуру. Временной профиль стехиограмм характеризует степень "однородности—неоднородности" стехиометрического состава фаз. Во многих случаях возможно прецизионное выделение фаз из смесей для последующего исследования методами РФА (в том числе СИ), ЯМР, электронной микроскопии.

На рис. 4, *a* приведена электронная фотография наночастицы феррита марганца предполагаемого состава MnFe_2O_4 в матрице боратного стекла K—Al—B—O . Такое стекло — новый материал со специфическими магнитооптическими свойствами [8]. Это снимок удалось полу-

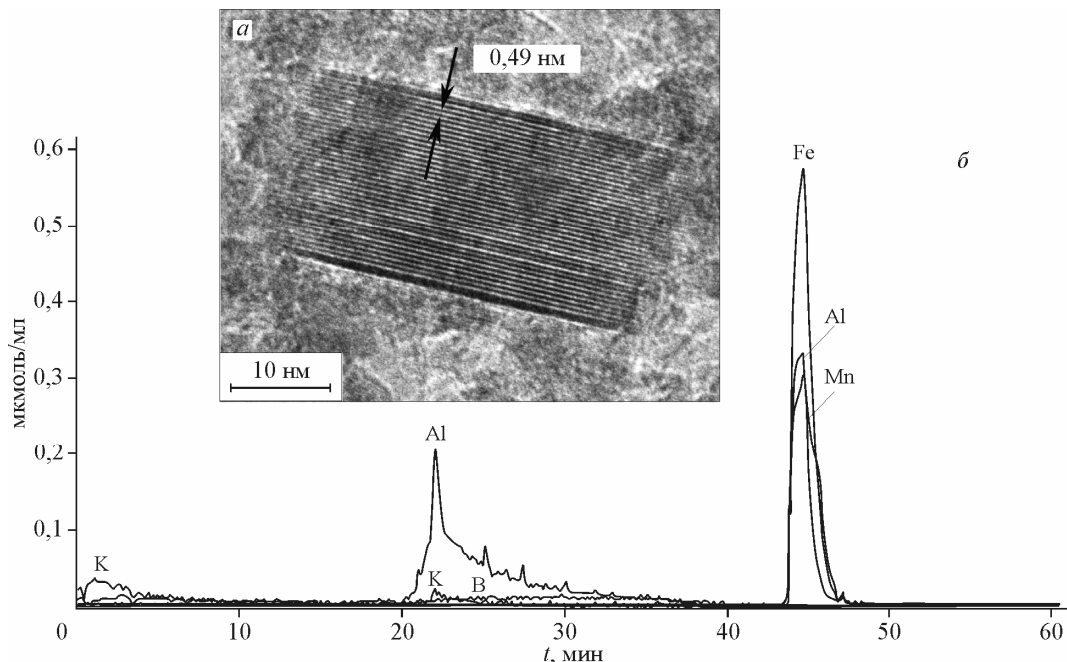


Рис. 4. Наночастицы предполагаемого состава MnFe_2O_4 в матрице боратного стекла K—Al—B—O (ПЭМВР) (*a*), результаты ДР-анализа концентрата, содержащего остатки компонентов матричной фазы (K, Al, B) и наночастицы состава MnFe_2O_4 [8] (*б*)

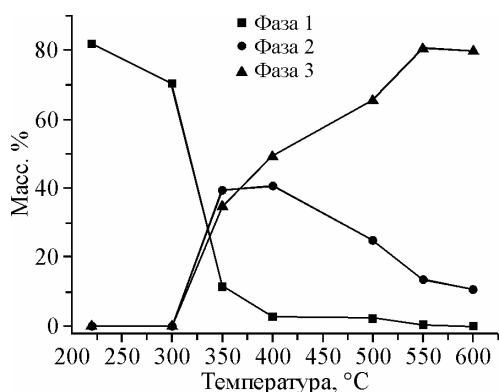


Рис. 5. Кинетические зависимости термопрограммированного процесса распада и образования фаз в системе Mo—V—Te—Nb—O

чить после приготовления с помощью метода ДР концентрата наночастиц. Концентрат проанализирован методом ДР и было найдено, что это конгломерат наночастиц пространственно неоднородной фазы переменного состава $Mn(Fe_{1-x}Al_x)_2O_4$ (см. рис. 4, б).

МЕТОД ДР И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Во многих случаях метод ДР позволяет препаративно проводить прецизионное выделение отдельных фаз из их сложных смесей с целью последующего исследования физических и химических свойств выделенных фаз. Например, такие исследования проводились при выявлении активных компонентов гетерогенных катализаторов [9], природы "цветности" новых оксидных пигментов [10], при характеристике реакционной способности твердых фаз одного состава, но с различной макро- и микроструктурой [11].

Весьма перспективным представляется применение метода ДР при физико-химических исследованиях различных веществ и процессов, например, при изучении кинетики твердофазных превращений. Малая изученность твердофазной кинетики — следствие отсутствия адекватных методов количественного определения фазового состава сложных исходных твердых веществ, промежуточных и конечных продуктов синтеза. Такие продукты часто содержат новые ранее неизвестные фазы, аморфные фазы и фазы переменного состава. На рис. 5 и в таблице приведены уникальные результаты изучения методом ДР кинетики термопрограммированного процесса распада и образования фаз в системе Mo—V—Te—Nb—O. Фазы 1, 2, 3 — аморфные фазы переменного состава. При нагревании изменяются их и стехиометрия, и концентрация. Конечный продукт — фаза 3, переходит в кристаллическую только выше 500 °C [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В современной науке и технике наряду с валовым элементным анализом на передний план выходит необходимость получать сведения о химических соединениях, образующих состав твердых веществ и материалов, о тонких пространственных вариациях состава и структуры таких объектов. Использование принципов стехиографии может способствовать быстрому и эффективному решению подобных непростых задач материаловедения.

Формирование фазового состава (стехиометрия фаз и их количественное содержание) в системе Mo—V—Te—Nb—O

№ п/п	T, °C	Фаза 1	%	Фаза 2	%	Фаза 3	%
1	25	$MoV_{0,21}Te_{0,22}Nb_{0,06}$	87,0	—		—	
2	220	$MoV_{0,27}Te_{0,15}Nb_{0,03}$	81,7	—		—	
3	300	$MoV_{0,13}Te_{0,10}$	70,2	—		—	
4	350	$MoV_{0,13}Te_{0,13}$	11,3	$MoV_{0,20}Te_{0,25}$	39,3	$MoV_{0,19}Te_{0,02}Nb_{0,12}$	34,8
5	400	$MoV_{0,14}Te_{0,07}$	2,7	$MoV_{0,43}Te_{0,43}$	40,8	$MoV_{0,20}Te_{0,04}Nb_{0,13}$	49,3
6	500	$MoV_{0,14}Te_{0,05}$	2,3	$MoV_{0,35}Te_{0,28}$	24,9	$MoV_{0,25}Te_{0,05}Nb_{0,13}$	65,4
7	550	$MoV_{0,14}Te_{0,04}$	0,45	$MoV_{0,28}Te_{0,30}$	13,5	$MoV_{0,27}Te_{0,08}Nb_{0,12}$	80,4
8	600	—	—	$MoV_{0,30}Te_{0,31}$	10,6	$MoV_{0,28}Te_{0,08}Nb_{0,12}$	79,8

Работа поддержана Президиумом РАН, проект 20.1, 2009 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малахов В.В., Васильева И.Г. // Успехи химии. – 2008. – **77**, № 4. – С. 370 – 392.
2. Малахов В.В. // Докл. АН СССР. – 1986. – **290**, № 5. – С. 1152.
3. Малахов В.В. // Журн. аналит. химии. – 2002. – **57**, № 10. – С. 1029 – 1035.
4. Патент РФ № 2056635, БИ № 8, 1996 г.
5. Патент РФ № 2075338, БИ № 8, 1997 г.
6. Prokofiev A.V., Vasilyeva I.G., Ikorskii V.N. et al. // J. Solid State Chem. – 2004. – **177**, N 9. – P. 3131 – 3139.
7. Vasilyeva I.G., Auypov B.M., Vlasov A.A. et al. // J. Alloys Comp. – 1998. – **268**. – P. 72 – 77.
8. Васильева И.Г., Довлитова Л.С., Зайковский В.И. и др. // Докл. АН. – 2005. – **401**, № 3. – С. 349 – 352.
9. Бондарева В.М., Андрушкевич Т.В., Лапина О.Б. и др. // Кинетика и катализ. – 2000. – **41**, № 5. – С. 736 – 744
10. Vasilyeva I.G., Auypov B.M., Vlasov A.A. et al. // J. Alloys Comp. – 1998. – **268**. – P. 72 – 77.
11. Малахов В.В., Довлитова Л.С., Власов А.А., Болдырева Н.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – **15**. – С. 117 – 125.
12. Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Dovlitova L.S. et al. // Appl. Catal. A, General. – 2009. – **353**. – P. 249 – 257.