

УДК 541.1

## НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И СТЕХИОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. В. Малахов\*, академик РАН В. Н. Пармон

Получено 22.05.2019 г.

Применение положений неравновесной термодинамики и методов стехиографии позволяет получить принципиально новые сведения о процессах эволюции твердофазных превращений сложных многоэлементных многофазных веществ и материалов. Без использования эталонов твёрдых фаз применение стехиографии позволяет обнаруживать, идентифицировать и количественно определять как известные, так и неизвестные кристаллические и аморфные фазы постоянного и переменного составов. Впервые приведены результаты исследования эволюции твёрдых веществ в процессе приготовления катализатора Mo–V–Te–Nb–O-окислительного аммонолиза пропана.

*Ключевые слова:* неравновесная термодинамика, стехиография, эволюция твердофазных превращений.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-56524883272-276>

Твёрдые многокомпонентные системы в состоянии термодинамического равновесия могут состоять из большого числа фаз постоянного и переменного составов. Число таких равновесных фаз довольно легко находится путём использования правила фаз Гиббса, однако конкретный состав сосуществующих равновесных фаз теоретически найти существенно сложнее [1, 2]. Более того, при заданной температуре в реальной многокомпонентной системе могут существовать не только равновесные, но и метастабильные фазы. Теоретическое предсказание конкретных путей эволюции в сложных твердофазных системах, по-видимому, ещё долгое время будет малореальным. Но знание последовательности проходящих в многокомпонентных системах превращений представляет непреходящий интерес для многих практических приложений. Теоретическое предсказание пути превращений в таких системах возможно при опоре на положения неравновесной термодинамики, безальтернативным требованием которой к эволюции систем является их следование по пути снижения химического потенциала образующихся фаз или их ассоциаций [3, 4]. Продукты эволюции нередко можно обнаружить экспериментально. Однако исследователи судят о процессах эволюции, например о хаосе, “на глаз или по качественным признакам” [5], хотя требуются количественные методы. Неоценимую помощь в таких исследованиях оказывает новый стехиографический метод фазового анализа твёрдых систем – метод дифференцирующего растворения (ДР) [6, 7].

При приготовлении функциональных материалов наблюдаются эффекты непредсказуемого изменения их состава, структуры и свойств [8]. При их химическом анализе возникает проблема определения состава веществ неизвестного состава! Валовой элементный состав таких объектов определяют без затруднений, но до последнего времени отсутствовали методы определения фазового состава – стехиометрии фаз и их количества. Мощным инструментом, конечно, являются методы порошковой рентгенографии. Нисколько не умаляя значения метода РФА, заметим, что хорошо известны факторы, не позволяющие использовать РФА при исследовании процессов эволюции твёрдых систем. Главное – дифрактограммы не содержат сведений о составе обнаруживаемых фаз. Эти сведения получают из баз данных, содержащих, естественно, сведения только об известных соединениях. Невозможна идентификация аморфных фаз и фаз с низким содержанием. Отсутствие адекватных эталонов фаз исключает для РФА возможность количественного фазового анализа.

В отличие от РФА, в методе ДР используют не эталоны фаз, а общедоступные эталоны химических элементов. Принципы стехиографии позволяют обнаруживать, идентифицировать и получать результаты анализа в виде стехиометрических формул как известных, так и неизвестных кристаллических и аморфных фаз постоянного и переменного состава, а также одновременно и данные об их количественном содержании с чувствительностью на 2–3 порядка выше, чем РФА [9].

В настоящей работе приведены результаты исследования с помощью метода ДР процесса эволюции твёрдых веществ при приготовлении катализа-

*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского  
отделения Российской Академии наук, Новосибирск*

\*E-mail: malakhov@catalysis.ru

**Таблица 1.** Условия приготовления и состав детектируемых при стехиографическом анализе образцов оксидных фаз системы Mo–V–Te–Nb–O, мас. %

Условия приготовления		Прекурсор и фаза 1		Фаза 2 (B2)		Фаза 3 (B1)		Фаза 4	Фаза 5	Фаза 6	Фаза 7
Время, ч	Температура, °C	Формула	мас. %	Формула	мас. %	Формула	мас. %	Mo, %	V, %	Te, %	Nb, %
–	25	MoV <sub>0,21</sub> Te <sub>0,22</sub> Nb <sub>0,06</sub>	87,0	–	–	–	–	3,4	3,3	1,8	4,4
2	220	MoV <sub>0,27</sub> Te <sub>0,15</sub> Nb <sub>0,03</sub>	81,7	–	–	–	–	4,0	1,8	6,9	5,7
4	300	MoV <sub>0,13</sub> Te <sub>0,10</sub>	70,2	–	–	–	–	2,2	5,9	12,2	8,8
6	350	MoV <sub>0,13</sub> Te <sub>0,13</sub>	11,3	MoV <sub>0,20</sub> Te <sub>0,25</sub>	39,3	MoV <sub>0,19</sub> Te <sub>0,02</sub> Nb <sub>0,12</sub>	34,8	4,5	4,3	8,9	4,8
8	400	MoV <sub>0,14</sub> Te <sub>0,07</sub>	2,7	MoV <sub>0,43</sub> Te <sub>0,43</sub>	40,8	MoV <sub>0,20</sub> Te <sub>0,04</sub> Nb <sub>0,13</sub>	49,3	0,84	0,13	1,3	2,5
10	500	MoV <sub>0,14</sub> Te <sub>0,05</sub>	2,3	MoV <sub>0,35</sub> Te <sub>0,28</sub>	24,9	MoV <sub>0,25</sub> Te <sub>0,05</sub> Nb <sub>0,13</sub>	65,4	2,7	0,25	2,7	1,7
12	550	MoV <sub>0,14</sub> Te <sub>0,04</sub>	0,45	MoV <sub>0,28</sub> Te <sub>0,30</sub>	13,5	MoV <sub>0,27</sub> Te <sub>0,08</sub> Nb <sub>0,12</sub>	80,4	0,12	0,34	4,1	0,99
14	600	Не обнаружено	–	MoV <sub>0,30</sub> Te <sub>0,31</sub>	10,6	MoV <sub>0,28</sub> Te <sub>0,08</sub> Nb <sub>0,12</sub>	79,8	2,5	0,33	6,2	1,3

тора Mo–V–Te–Nb–O-окислительного аммонолиза пропана [10]. Прекурсор готовили “мокрым” способом из оксидных соединений элементов. По данным ИК-спектроскопии, он характеризовался как четырёхкомпонентный гетерополианион андерсоновского типа. Высушенный при 25 °C прекурсор (MoV<sub>0,3</sub>Te<sub>0,23</sub>Nb<sub>0,12</sub>O<sub>x</sub>) последовательно нагревали по два часа в атмосфере гелия при 275, 300, 350, 400, 450, 500, 550 и 600 °C. По данным РФА, продукты термообработки при 275–550 °C являются аморфными, их кристаллизация начинается только при 550–600 °C. Кристаллические образцы – это смесь двух фаз: орторомбической и гексагональной, идентифицированных как фазы B1 и B2. Сведения об их составе и количественном содержании были неизвестными и впервые представлены в статье [10] на рис. 8, построенном по данным табл. 1. В статье [10] обсуждение результатов проведено ступенчато – при переходе от одной температуры к другой, и свелось к констатации состава образцов при каждой температуре, что создало пёструю и несвязанную картину распада и образования многоэлементных фаз. Рассмотрение данных табл. 1 по столбцам позволяет выявить чёткие закономерности необратимых процессов эволюции этой системы.

**Процесс распада прекурсора.** Состав прекурсора при 25 °C: оксидные фазы: MoV<sub>0,21</sub>Te<sub>0,22</sub>Nb<sub>0,06</sub> (87,0%) и оксиды Mo, V, Te и Nb (сумма этих фаз 12,8%). В интервале 275–300 °C прекурсор распадается с частичной потерей оксидов V, Te и Nb и образованием фазы 1 состава MoV<sub>0,13</sub>Te<sub>0,10</sub>.

**Точка бифуркации.** При ~300 °C система преодолевает точку бифуркации, характеризующуюся полной потерей Nb в составе исходного прекурсора. Система состоит из единственной многоэлементной фазы MoV<sub>0,13</sub>Te<sub>0,10</sub> (70,2%), а также оксидных фаз Mo, V, Te, Nb (их сумма составляет 29,1%).

**Ход процесса эволюции после точки бифуркации.** Очень быстро, уже при 350 °C, система переходит к новому этапу эволюции – образованию трёх многоэлементных фаз переменного состава. Фазы 1 и 2 – это одно семейство двух форм распадающейся фазы 1. Они имеют одинаковый элементный состав, но различную степень насыщения. Фаза 3 – иная оксидная фаза переменного состава, которая состоит не только из Mo, V и Te, но также Nb. При увеличении температуры от 350 до 600 °C эволюция выражается в постепенном превращении фазы 1 MoV<sub>0,13</sub>Te<sub>0,10</sub> в две конечные оксидные многоэлементные фазы: в фазу 2, или B2 – MoV<sub>0,30</sub>Te<sub>0,31</sub> (10,6%) и фазу 3, или B1 – MoV<sub>0,28</sub>Te<sub>0,08</sub>Nb<sub>0,12</sub> (79,8%), а также в оксидные фазы Mo, V, Te и Nb. Такой ход эволюции согласуется с известным правилом В. Освальда: если в результате химической реакции получаются несколько форм некоторого вещества, то первой образуется наиболее лабильная форма, а более стабильные формы получают в ходе её последующих превращений [3].

Переменный состав аморфных многоэлементных фаз облегчает процессы твердофазного взаимодействия и определяет разнообразие их скоростей. Можно предположительно выделить 17 таких процессов:

- потеря Te прекурсором (1) и образование оксидных фаз Mo (2), V (3), Te (4), Nb (5);
- превращение фазы 1 в фазу 2 (6) и в оксидные фазы Mo (7), V (8), Te (9) и Nb (10);
- превращение фазы 1 в фазу 3 (11) и в оксидные фазы Mo (12), V (13), Te (14) и Nb (15);
- превращение фазы 1 в фазу 3 (16) и фазы 2 в фазу 3 (17).

В точке бифуркации при 300 °C фаза 1 имеет состав MoV<sub>0,13</sub>Te<sub>0,10</sub>. Очевидно, что для превращения

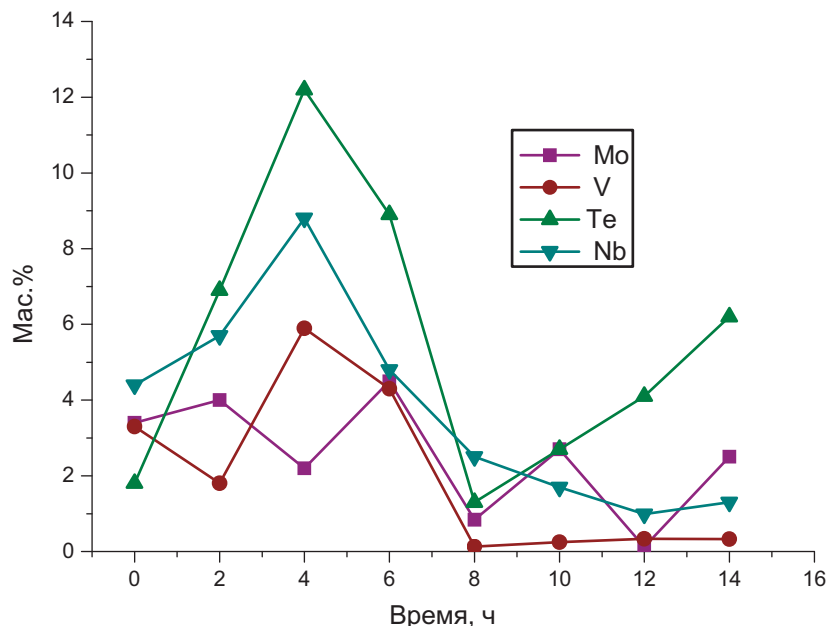


Рис. 1. Содержание оксидных одноэлементных фаз в системе Mo–V–Te–Nb–O в зависимости от температуры процесса термообработки.

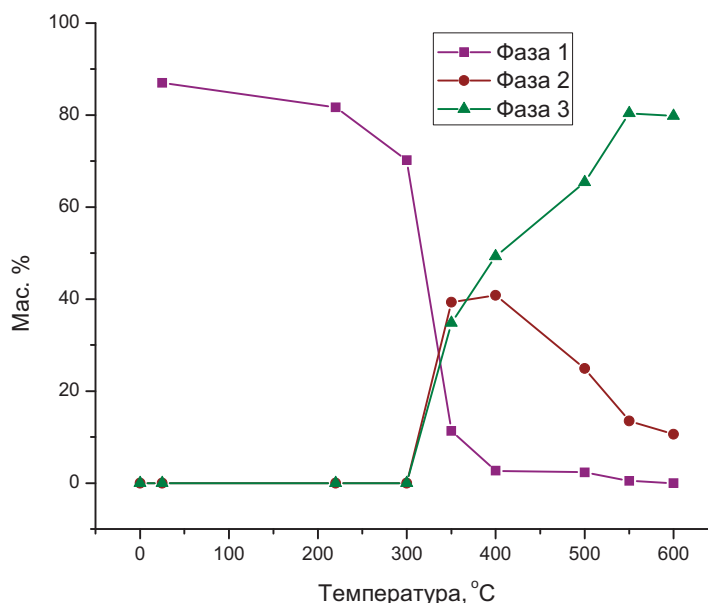
Таблица 2. Селективность каталитического процесса окислительного аммонолиза пропана для образцов катализаторов, прокалённых при возрастающей температуре

Температура прокалики, °С	Конверсия пропана, %	Селективность, %					
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	HCN	CO+CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
350	8,8	23,4	28,6	5,7	0	33,7	6,8
450	28,6	13,1	36,8	6,4	1,0	37,6	4,2
500	30,0	7,2	29,1	5,0	0,5	<b>52,2</b>	4,7
550	57,0	4,7	68,8	3,4	0,9	<b>15,3</b>	6,3
600	60,8	5,1	68,8	7,3	1,0	13,8	7,2

фазы 1 в фазы 2 и 3 с участием малых фаз необходим непосредственный контакт всех этих фаз. Естественно предположить, что такой контакт возникает, когда образующиеся малые фазы остаются в капсулированном виде в объёме или на поверхности разрушающейся фазы 1. В какой-то мере это подтверждают данные электронной микроскопии [10]. Устойчивый ход процессов распада фазы 1, образования и распада фазы 2 и образования фазы 3 приводит к плавному закономерному виду кинетических зависимостей обобщённых процессов переноса масс вещества (рис. 1). Но стехиометрический состав многоэлементных фаз в процессе эволюции изменяется хаотически (рис. 1 и табл. 1 следует рассматривать одновременно). Хаотичность этих процессов обусловлена пространственной неоднородностью состава и структуры реагирующих дисперсных частиц твёрдых фаз, что приводит к непредсказуемой степени насыщения образующихся фаз переменного состава. Изменение в системе концентрации малых оксидных фаз обусловлено одновременным их по-

явлением в системе при распаде одних фаз и расходом по разным направлениям при образовании других, что проявляется также в хаотическом виде кинетики их превращений (рис. 2).

Многие важные сведения, которые можно получить при анализе данных табл. 1 и рис. 1 и 2, невозможно подробно обсудить в настоящей работе. Обратим внимание на возможность регистрации завершённости процессов приготовления материалов, их воспроизводимость и связь со свойствами катализаторов. В табл. 2 приведены данные о селективности процессов аммонолиза пропана в присутствии катализаторов, прокалённых в диапазоне температур 350–600 °С [8]. Селективность нежелательного окисления пропана и образования оксидов углерода сначала возрастает до 52,2% а затем резко падает до 15,3%. Резкое падение селективности по нежелательным продуктам процесса согласуется с таким же резким уменьшением содержания фазы 2 (B2). К сожалению, при поэтапном рассмотрении процесса эволюции в статье [10] этот эффект не был замечен.



**Рис. 2.** Содержание оксидных многоэлементных фаз в системе Mo–V–Te–Nb–O в зависимости от времени процесса термообработки.

Из рис. 1 следует, что при росте температуры прокаливания процесс распада фазы B2 стремится к завершению. Можно предположить, что увеличение времени термообработки при температурах ниже 550 °C (до начала процессов кристаллизации) может привести к полному разрушению фазы B2, ответственной за образование нежелательных продуктов, и к существенному повышению селективности по целевому продукту акрилонитрилу C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N, которая симбатна содержанию фазы B1.

Следует обратить внимание, что химики часто сторонятся таких понятий неравновесной термодинамики, как бифуркации, аттракторы, детерминистский хаос и другие [3]. Действительно, графическое отображение соответствующих теоретических математических расчётов и их асимптотических решений в виде аттракторов требует десятков тысяч точек для построения фазовых траекторий эволюции сложных систем. Конечно, это нереально для практики химических исследований. Между тем графическое изображение хода термической эволюции системы Mo–V–Te–Nb–O (рис. 1, 2), построенное по весьма ограниченному числу точек, можно рассматривать как некий слепок аттрактора, количественно характеризующего ход диссипативных процессов самоорганизации в этой системе. Для химика такое представление аттрактора информативно, просто и понятно. В настоящее время подобные результаты невозможно получить какими-либо иными из известных физических и физико-химических методов, число разновидностей которых превышает 100 [11].

**Благодарности.** Выражаем признательность своим коллегам — соавторам статьи [10] и прежде всего д.х.н. Т.В. Андрушкевич за инициирование и проведение разносторонних исследований каталитической системы Mo–V–Te–Nb–O, включая методы стехиографии, за полезные дискуссии и поддержку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пригожин И., Дефей Р. // Химическая термодинамика. М.: Бином, 2009. 533 с.
2. Бажин И.М., Пармон В.Н. // Термодинамика для химиков. М.: Химия КолоС, 2004. 441 с.
3. Пармон В.Н. // Термодинамика неравновесных процессов для химиков. Долгопрудный: Интеллект, 2015. 473 с.
4. Пармон В.Н. // ДАН. 2013. Т. 452. № 1. С. 1–6.
5. Слинко М.Г. // Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2004. 488 с.
6. Малахов В.В., Васильева И.Г. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 4. С. 370–392.
7. Малахов В.В. // Стехиография, или Основные начала искусства обнаружения, идентификации и количественного определения химических соединений без использования их эталонов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 283 с.
8. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 731.
9. Малахов В.В. // Ж. анал. хим. 2017. Т. 72. № 6. С. 1–15.

10. Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Dovlitova L.S., Aleshina G.I., Chesalov Ya., Ishenko A.V., Ishenko E.V., Plyasova L.M., Malakhov V.V., Khramov M.I. // Appl. Catal. A, General 353. 2009. P. 249–257.
11. Che E. M., Vedrine J. C. // Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts. V. 1 and 2. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

## NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS AND STOICHIOGRAPHY IN STUDYING SOLID-PHASE PREPARATION PROCESSES OF FUNCTIONAL MATERIALS

**V. V. Malakhov, Academician of the RAS V. N. Parmon**

*Borshkov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*

Received May 22, 2019

The application of the general principles of the non-equilibrium thermodynamics and stoichiography allows obtaining novel information on the solid-phase transformations happening in multielement and heterophase substances and materials. Without the solid-phase standards, the use of stoichiography allows detecting, identifying and quantitative determining known and unknown crystalline and amorphous phases being of constant or variable composition. For the first time, reliable results concerning evolution of solid products during preparation of the Mo–V–Te–Nb–O catalyst of propane ammoxidation are presented.

*Keywords:* non-equilibrium thermodynamics, stoichiography, solid-phase transformations.