

## 9\*. Меченые атомы в термическом анализе

В настоящее время термический анализ широко применяется для изучения химических реакций в твердых телах. Эксперименты обычно проводят в режиме программированного (как правило линейного) нагрева, причем одновременно используют несколько методов физико-химического анализа: метод температурных кривых (ТА), дифференциальный термический анализ (ДТА), производный термический анализ (ПТА), термогравиметрия (ТГ), дифференциальная термогравиметрия (ДТГ), термодилатометрия (ТДЛ), термоэлектрометрия, термомагнетометрия, термомеханический анализ и др. В последнее время все более важное значение приобретают методы, связанные с выделением летучих веществ: обнаружение выделяющегося газа (ОГ) и анализ выделяющегося газа (АВГ). При этом измеряется объем выделяющегося газа (термоволюмометрия), давление в системе, создаваемое выделяющимся газом (термобарометрия), определяется химический или молекулярный состав выделяющегося газа (термохроматография, термомасс-спектрометрия и т. д.). Именно комплексный подход позволил добиться значительных успехов в интерпретации результатов эксперимента. Однако из-за весьма сложной кинетики и различной топологии твердофазных процессов возникает необходимость в привлечении новых методов, с помощью которых можно было бы получать прямую информацию об отдельных стадиях химических превращений. В частности, все большее применение в термическом анализе находят методы, основанные на использовании радиоактивных индикаторов [1].

Преимущества метода меченых атомов прежде всего связаны с его высокой селективностью. Например, при изучении сложных процессов термического разложения, сопровождающихся образованием нескольких газообразных веществ, появляется возможность регистрации скорости выделения конкретного продукта реакции. Традиционными методами анализа решить данную задачу не удастся. В случае ТГ это связано с невозможностью количественного анализа процесса, если в газообразных продуктах разложения имеется несколько веществ, так как регистрируется лишь суммарное уменьшение массы образца.

---

\* Гл. 9—11 написаны И. Н. Бекманом.

В случае термохроматографических или термомасс-спектрометрических методов необходимость отбора проб противоречит требованию быстродействия.

Высокая чувствительность радиохимических методов позволяет работать с малыми концентрациями исследуемых веществ, что, например, необходимо при изучении начальной стадии твердофазной реакции. Применение детекторов спектроскопического типа допускает непрерывную и независимую регистрацию нескольких продуктов превращений. Эксперименты могут проводиться в вакууме, инертной атмосфере, на воздухе и даже в агрессивных средах, причем при переходе от одного режима к другому не требуется какой-либо существенной перестройки аппаратуры. Важнейшее преимущество использования радиоактивных изотопов — возможность непосредственного контроля за развитием процессов в твердом теле (метод автордиографии). Установки для метода меченых атомов обычно характеризуются высокой степенью автоматизации проведения эксперимента и обработки его результатов.

Далее рассматриваются некоторые возможности, открываемые применением меченых атомов в термическом анализе. Основное внимание уделено использованию радиоактивных инертных газов в качестве зондов микроструктуры твердых тел и твердофазных процессов.

### 9.1. Основные применения меченых атомов в термическом анализе

Можно выделить две группы методов термического анализа с применением меченых атомов. К первой группе относятся методы, основанные на использовании *радиоактивных индикаторов*. Их преимущества обусловлены высокой селективностью, широким набором специфических методик, относительной простотой экспериментальной техники и доступностью изотопов с различными ядерными свойствами. В качестве недостатков можно отметить необходимость работы в специальных лабораториях; кроме того, может наблюдаться радиолитиз соединений, особенно при высоких удельных активностях. Ко второй группе относятся методы *стабильных изотопов*. В последнее время эта группа методов получает все большее признание, хотя сложность экспериментальных установок (связанная, в частности, с работой в сверхвысоком вакууме) ограничивает их более широкое распространение. Поэтому стабильные индикаторы используются только в тех случаях, когда соответствующий элемент не имеет удобного радиоактивного изотопа (кислород, азот). Часто возникает необходимость одновременного использования стабильных и радиоактивных изотопов. Примером мо-

жет служить изучение процессов разложения гидридов металлов, когда применяются стабильные изотопы протий и дейтерий и радиоактивный изотоп тритий. Такой подход позволяет отличить растворенный водород от связанного в химическое соединение. Кроме того, измерение изотопных эффектов однозначно идентифицирует механизм миграции водорода в твердом теле [2].

Задачи, решаемые методом меченых атомов, можно подразделить на две группы: проведение *динамического и статистического анализов*. В первом случае обычно измеряются процессы выделения газообразных продуктов химической реакции (или радиоактивных инертных газов, используемых в качестве диффузионных зондов) в условиях программированного нагревания. Во втором случае при комнатной температуре или температуре жидкого азота проводится анализ продуктов реакции, прерванной на том или ином этапе. Сюда относится использование метода автордиографии (АРГ), мёссбауэровской спектроскопии и др.

### 9.1.1. Использование меченых соединений

При использовании методов меченых атомов важное значение имеет правильный выбор радиоактивных изотопов с учетом таких параметров, как период полураспада, вид излучения, его энергия и т. п. Важное значение имеют характеристики, связанные с радиационной безопасностью: гамма-постоянная изотопа, группа токсичности и т. п. В термическом анализе наибольшее распространение получили такие радионуклиды, как  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$ . Перед проведением эксперимента необходимо правильно рассчитать оптимальную рабочую активность. Активность должна соответствовать классу той лаборатории, в которой проводятся исследования. Для перечисленных выше изотопов легко понизить активность до уровня, позволяющего работать в обычной химической лаборатории. Удельную активность следует уменьшить также с целью предотвращения радиолитических повреждений кристаллической решетке твердого тела. Однако понижать активность следует только до определенного предела, ниже которого погрешности счета начнут резко увеличиваться.

В связи с наличием в продаже широкого набора доступных меченых соединений, синтез требуемых препаратов не представляет серьезной проблемы. При отсутствии подходящих меченых соединений их приходится синтезировать в лаборатории. Большинство веществ получается в результате обычных реакций (например, соли получают нейтрализацией меченого основания или кислоты). Как правило, для использования

в термическом анализе метят ту функциональную группу соединения, нарушения которой при нагревании вызывает образование радиоактивного газообразного продукта. Исходя из дешевого простого соединения ( $^{14}\text{CO}_2$ ,  $^{35}\text{SO}_2$ , ТНО и др.) проводят многостадийный синтез. При этом экспериментальные затруднения связаны с операциями при работе с малыми количествами вещества. Нередко требуется осуществить направленный синтез соединений, когда метка вводится в определенное место молекулы (например, при мечении ацетата калия метка может входить в различные части молекулы  $^{14}\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{CH}_3^{14}\text{COOK}$  или  $^{14}\text{CH}_3^{14}\text{COOK}$ , а при желании калий можно обогатить радиоактивным  $^{40}\text{K}$ , а водород заменить на тритий). Исследование одного и того же соединения, но с различным местонахождением метки дает уникальную возможность выявления конкретных стадий твердофазного процесса. Отметим, что все чаще работы проводятся с соединением, содержащим двойную и даже тройную метку. Например, в карбокатах можно метить и группу  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $^{14}\text{C}$ ), и кристаллизационную воду ( $^3\text{H}$ ).

Как правило, в термическом анализе меченые соединения применяются для изучения процессов разложения вещества в ходе программированного нагревания. При этом измеряется активность образца или активность выделяющихся газообразных продуктов реакции. Схема установки приведена на рис. 9-1. При контроле твердой фазы детектор радиоактивного излучения  $\text{D}_1$ , установленный в непосредственной близости от образца, непрерывно регистрирует изменение его радиоактивности. Используются сцинтилляционные счетчики, ионизационные камеры, счетчики Гейгера—Мюллера или полупроводниковые детекторы. При работе с двойной меткой применяются спектроскопические детекторы, с помощью которых можно проводить периодический контроль количества оставшейся в образце метки (эксперимент прерывают и регистрируют полный спектр радиоактивного излучения) или непрерывный контроль скорости выделения каждого компонента в отдельности (сигнал поступает одновременно на несколько одноканальных дифференциальных дискриминаторов, каналы которых настроены на энергетические пики соответствующих изотопов). Обычно энергия излучения изотопа и толщина образца выбирают таким образом, чтобы можно было определить суммарное количество радиоактивного вещества в образце. Однако в некоторых случаях (например, при работе с тритием) определяется количество изотопа только в тонком приповерхностном слое (толщиной 1—5 мкм).

Регистрацию выделившихся из образца газообразных продуктов реакции можно проводить двумя способами:

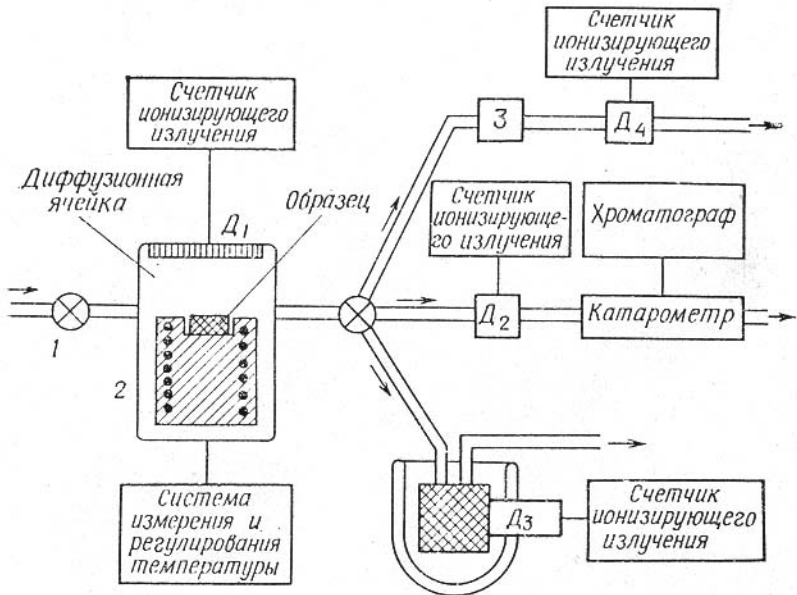


Рис. 9-1. Схема установки для термического анализа с использованием меченых атомов.

1 — регулятор потока скорости газа-носителя, 2 — держатель образца и термонагревательный элемент, 3 — устройство для перевода паров тритиевой воды в удобную для регистрации форму.

Д<sub>1</sub> — интегральный детектор для измерения активности образца. Д<sub>2</sub> — проточный детектор дифференциального типа, Д<sub>3</sub> — интегральный детектор для измерения активности газовой фазы, Д<sub>4</sub> — счетчик внутреннего наполнения.

1) дифференциально: газ-носитель (воздух, азот, инертный газ) увлекает радиоактивные газообразные вещества в детектор проточного типа Д<sub>2</sub>, работающий в обычном или спектроскопическом режимах. При этом измеряется скорость выделения из образца газообразных продуктов твердофазной реакции;

2) интегрально: продукты задерживаются в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, и их радиоактивность непрерывно регистрируется внешним счетчиком Д<sub>3</sub>. В этом случае измеряется количество продукта, выделившегося из образца к данному моменту времени. Аналогично в условиях динамического вакуума регистрируют скорость газовой выделения, а в статическом режиме — количество выделившегося вещества.

Установка обычно включает аппаратуру для проведения термического анализа, радиометрическую аппаратуру и датчик стабильных газов (катарометр). Предусмотрена возможность отбора газовых проб для последующего радиохимического, хроматографического или масс-спектрометрического анализов.

Радиоактивные продукты реакции, выделившиеся из образца, увлекаются газом-носителем в сменный блок детектирования дифференциального типа. При работе с высокоэнергетическими излучателями используются внешние счетчики, отделенные от газа-носителя экранами. При работе с низкоэнергетическими излучателями используются счетчики внутреннего наполнения. Если выделяются легко конденсирующиеся вещества, то детектор и подводные трубопроводы поддерживают при повышенной температуре. Нагревание увеличивает уровень шумов детектора, но оно необходимо, ибо адсорбция продуктов на стенках счетной камеры вызывает существенное искажение формы пиков газовой выделенности. Особенно серьезную проблему представляет собой регистрация паров тритированной воды. Весьма низкий пробег  $\beta$ -частиц в воздухе (2 мм) заставляет использовать проточные пропорциональные счетчики внутреннего наполнения (например,  $D_4$  на рис. 1). Эти счетчики чрезвычайно чувствительны к составу газовой фазы и попадание паров воды выводит их из строя. Поэтому систему регистрации приходится снабжать патроном, в котором пары воды переводятся в удобную для регистрации химическую форму: например, в  $C_2H_2$  — путем взаимодействия  $H_2O$  с  $CaC_2$ ; или в  $H_2$  — путем восстановления  $H_2O$  на металлическом Ca или Fe [3]. Важно правильно подобрать рабочий объем детектора и скорость газа-носителя: при большом объеме детектора и малой скорости газа-носителя резко возрастает инерционность системы регистрации. При малых объемах и больших скоростях газа-носителя падает чувствительность метода. Для восстановления истинной формы кривой газовой выделенности, искаженной системой регистрации, используются специальные алгоритмы [4].

Приведенная на рис. 9-1 установка автоматически и непрерывно регистрирует температуру образца, дифференциальную разность температур, изменение линейных размеров образца (или уменьшение массы), радиоактивность выделившихся продуктов реакции, скорость выделения стабильного продукта реакции и радиоактивность инертного газа, использованного в качестве диффузионного зонда.

Для проведения экспериментов в сверхвысоком вакууме приведенная на рис. 9-2 установка [5] позволяет одновременно изучать выделение нескольких газов, как радиоактивных, так и стабильных. Эффективная система вакуумирования (скорость откачки до 1200 л/с) обеспечивает хорошее разрежение (до  $10^{-9}$  мм рт. ст.). Установка снабжена масс-спектрометрическим датчиком типа омегатрон и счетчиком радиоактивного излучения. Автоматически регистрируется активность выделяющегося продукта реакции, скорость выделения какого-либо стабильного газа ( $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ , инертные газы) и изменение общего давле-

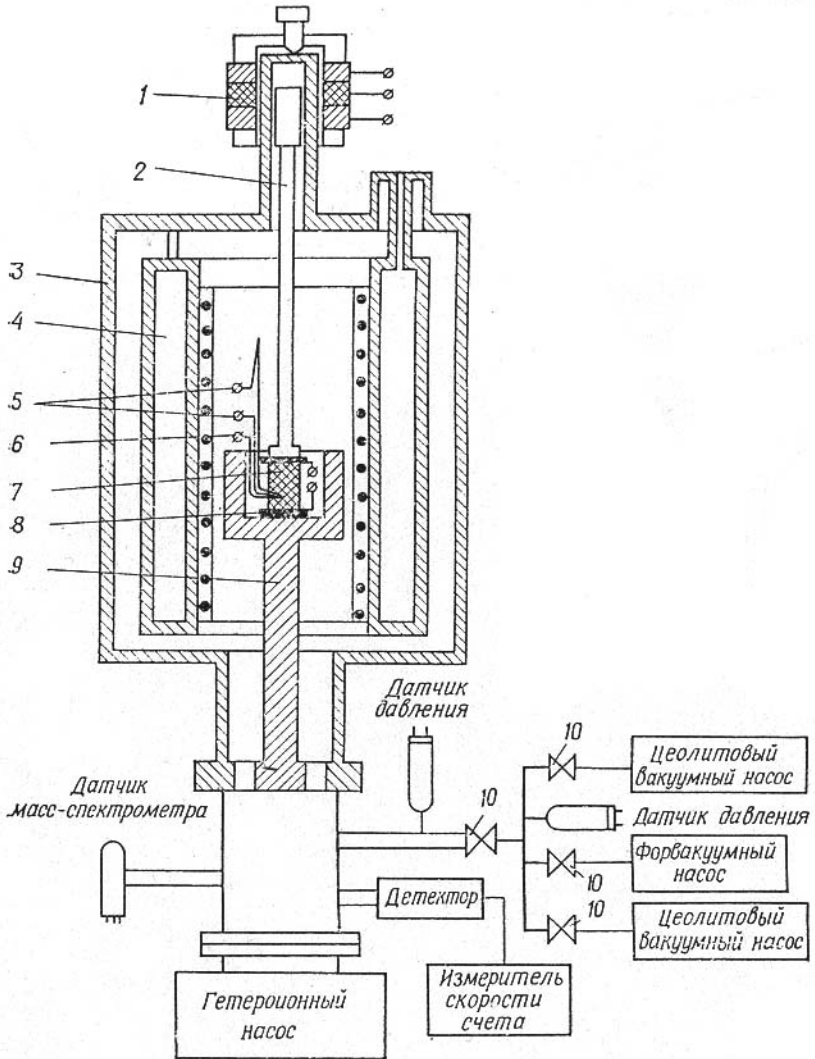


Рис. 9-2. Схема установки для проведения термического анализа в сверхвысоком вакууме.

1 — дифференциально-трансформаторный датчик dilatометра, 2 — шток dilatометра, 3 — корпус установки, 4 — сосуд Дьюара с жидким азотом, 5 — термопары для проведения ДТА, 6 — контрольная термопара, 7 — образец, 8 — пористые электроды для измерения электропроводности, 9 — держатель образца и термонагревательный элемент.

ния в системе. Одновременно проводится дифференциально-термический и dilatометрический анализы, измеряется электропроводность и температура образца. Информация выводится

на автоматический электронный потенциометр, блок цифрпечати и перфоратор для последующей обработки на ЭВМ. Специальная система обеспечивает различные режимы нагревания: линейный, ступенчатый, пилообразный и др. Рабочий диапазон температур —  $170 \div +1500^\circ\text{C}$ .

### 9.1.2. Диффузионные методы анализа с использованием радиоактивных инертных газов

При количественном описании кинетики твердофазных процессов возникают серьезные трудности, связанные с многостадийностью процесса газовой выделенности: собственно химической реакции образования продуктов и последующей их диффузии, осложненной процессами взаимодействия с матрицей и процессами, связанными с динамикой кристаллической решетки (увеличение частоты колебаний атомов в ходе реакции, растрескивание старой или новой фазы, спекание зерен порошка, фазовые переходы и т. п.). Поэтому желательно иметь некоторый независимый диффузионный зонд, миграция которого не была бы осложнена ни процессами образования, ни процессами взаимодействия с матрицей. Таким зондом может служить тяжелый благородный газ, например радон, диаметр атома которого практически совпадает с диаметром молекулы воды. Сравнивая пики выделения инертного газа и продуктов твердофазной реакции можно сделать однозначные выводы о механизме процесса. Например, если реакция формально описывается кинетикой химической реакции 1-го порядка (т. е. зародыши образующейся фазы случайным образом распределены по объему зерна), то максимумы скорости выделения радона и воды будут совпадать, если же имеет место кинетика стягивающейся сферы (реакция начинается на поверхности и сплошным слоем продвигается в глубь зерна), а радиоактивный газ первоначально находится в приповерхностном слое, то пик выделения инертной метки будет опережать пик выделения газообразного продукта реакции. Измерив сдвиг пика зонда относительно пика продукта, можно однозначно определить тип твердофазной реакции.

Радиоактивные инертные газы  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{133}\text{Xe}$ ,  $^{222}\text{Rn}$  и др. вводят в образец различными способами: путем использования энергии отдачи в ходе ядерной реакции, бомбардировкой поверхности образца ускоренными ионами инертного газа (изменяя энергию ускорения, удается получить различную функцию распределения атомов инертного газа по толщине образца), путем диффузии из газовой фазы при повышенных температурах и давлениях и др. Важным преимуществом обладает эманационный метод, основанный на использовании цепочки ра-



диоактивных превращений, поскольку в этом случае диффузионный зонд не исчерпывается после однократного нагревания, (так как непрерывно образуется из долгоживущего радионуклида, введенного или в объем материала или сконцентрированного на поверхности).

### 9.1.3. Метод автордиографии

Непосредственный контроль за развитием твердофазного процесса можно проводить методом автордиографии (АРГ). В этом случае реакцию термического разложения прерывают, образец охлаждают и приводят в контакт с ядерной фотоэмульсией. После экспонирования и проявления фотопластинку фотометрируют. Авторадиографированию подвергают либо поверхность образца, либо его поперечный срез [6]. Данный метод весьма эффективен с точки зрения дискриминации различных математических моделей. Например, в случае формальной кинетики 1-го порядка на АРГ (рис. 9-3, а) наблюдаются отдельные пятна (зародыши новой фазы), хаотически расположенные по объему образца. При кинетике Проута—Томкинса [7] реакция распространяется по границам зерен (рис. 9-3, б). Формально она описывается цепным механизмом с обрывом цепей. В случае кинетики стягивающейся сферы на АРГ отчетливо видна слоистая структура: фронт реакции начинается на поверхности и постепенно распространяется в глубь образца (рис. 9-3, в). По форме кривых выделения газообразных продуктов реакции различить эти модели трудно, поскольку ширина и асимметрия соответствующих пиков меняется лишь незначительно. Основные трудности использования АРГ связаны с отсутствием надежных методик авторадиографирования высокодисперсных порошков.

### 9.1.4. Ядерная $\gamma$ -резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия

Метод автордиографии дает сведения о топологических особенностях развития твердофазного процесса, однако химическое или структурное состояние кристаллической решетки остается неизвестным. Для получения информации о химизме процесса можно воспользоваться методом  $\gamma$ -резонансной спектроскопии. Обычно мёссбауэровские спектры изучают для соединений на основе «мёссбауэровских» элементов (железо, олово, теллур, вольфрам и др.). Однако в последнее время его стали использовать и как один из вариантов метода меченых атомов [8]. В этом случае в образец вводят микроколичества какого-либо мёссбауэровского изотопа (например,  $^{119}\text{Sn}$ ), часть которого встраивается в решетку изучаемого вещества. Тогда

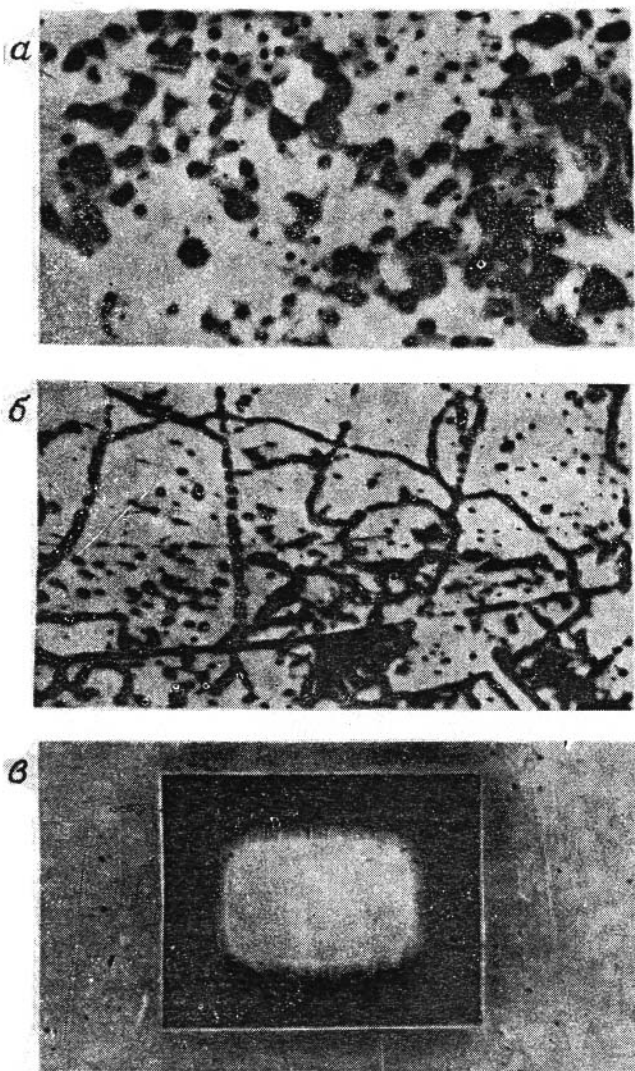


Рис. 9-3. Типичные автордиограммы образцов, в которых протекают твердофазные реакции различного типа.

*а* — реакция первого порядка, *б* — кинетика Прюта—Томкинса, *в* — кинетика «стягивающейся сферы».

мёссбауэровские спектры дают ценную информацию о состоянии решетки-хозяина [9]. В частности, из анализа экспериментальной ширины линии и величины эффекта резонансного поглощения удастся проследить изменение структуры матрицы, степени ее кристалличности и дефектности в ходе термического отжига.

## 9.2. Примеры применения

### 9.2.1. Изучение процессов дегидратации гидратированного оксида алюминия

Как известно, гидроксид алюминия — исходное вещество для синтеза целого ряда катализаторов, особенности термической предыстории которых играют определяющую роль в их эффективности и селективности. Предварительное изучение дегидратации  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  обнаружило весьма сложный характер этого процесса. Поэтому в работе [10] использовался комплексный подход для получения более полной информации о химической реакции. Одновременно с методом ДТА, ТГ, ДТГ и ДЛА применяли метод инертной газовой метки и метод меченых атомов (меченую тритием воду). Для характеристики исходных и термически обработанных образцов определяли удельную поверхность, снимали ИК-спектры и проводили рентгенофазовый анализ. С помощью радиоактивных изотопов можно получить три вида информации: 1) определить количество выделившейся воды; 2) найти концентрацию воды в приповерхностном слое образца; 3) регистрировать активность выделившегося инертного газа (радона), предварительно введенного в образец. Кроме того, были сняты мёссбауэровские спектры.

Исследовали два синтезированных образца гидроксида алюминия: со структурой гидраргиллита  $Al_2O_3 \cdot 4,6H_2O$  и со структурой бёмита  $Al_2O_3 \times 1,9H_2O$ . Гидраргиллит получали гидролизом нитрата алюминия в 10 %-ном водном растворе аммиака при температуре  $0^\circ C$  (рН 9) с последующим высушиванием при  $110^\circ C$ . Псевдобёмит (высокодисперсный образец со структурой бёмита) готовили медленным приливанием 10 %-ного раствора  $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$  к 10 %-ному водному раствору аммиака при температуре  $100^\circ C$  (рН 8). Раствор с осадком кипятили при перемешивании в течение получаса. Тритиевую метку вводили двумя способами: 1) гидролиз в среде, содержащей ТНО; 2) пропитка осадка гидраргиллита, высушенного при  $110^\circ C$ , тритиевой водой. Специальные эксперименты показали, что кинетика выделения воды не зависит от метода введения метки, поэтому для проведения опытов был выбран второй способ, как наиболее простой. Для введения инертного диффузионного зонда образца гидроксида в специальной кювете откачивались до давления  $10^{-2}$  мм рт. ст. Кювету наполняли радиоактивным газом (радоном  $^{222}Rn$ ) с носителем (воздух) и при давлении 0,05—0,5 мм рт. ст. с помощью внешних электродов трансформатора Тесла в кювете создавали высокочастотный разряд напряжением 15 кВ (10 серий до 3 с). При этом ускоренные ионы радона внедрялись в приповерхностный слой гидраргиллита (глубина внедрения  $\sim 30 \text{ \AA}$ ).

Изучение термического разложения проводили как в изотермических условиях, так и при линейном нагревании 7,5 град/мин.). Контроль за изменением концентрации меченой тритием воды в поверхностном слое после изотермического отжига проводили методом жидкосцинтилляционной спектроскопии. Мёссбауэровские спектры снимали при комнатной температуре на установке электродинамического типа, работающей в режиме постоянных ускорений. Исследуемые образцы содержали 0,3 ат. %  $^{119m}Sn$  (в виде  $Va^{119m}SnO_3$ ).

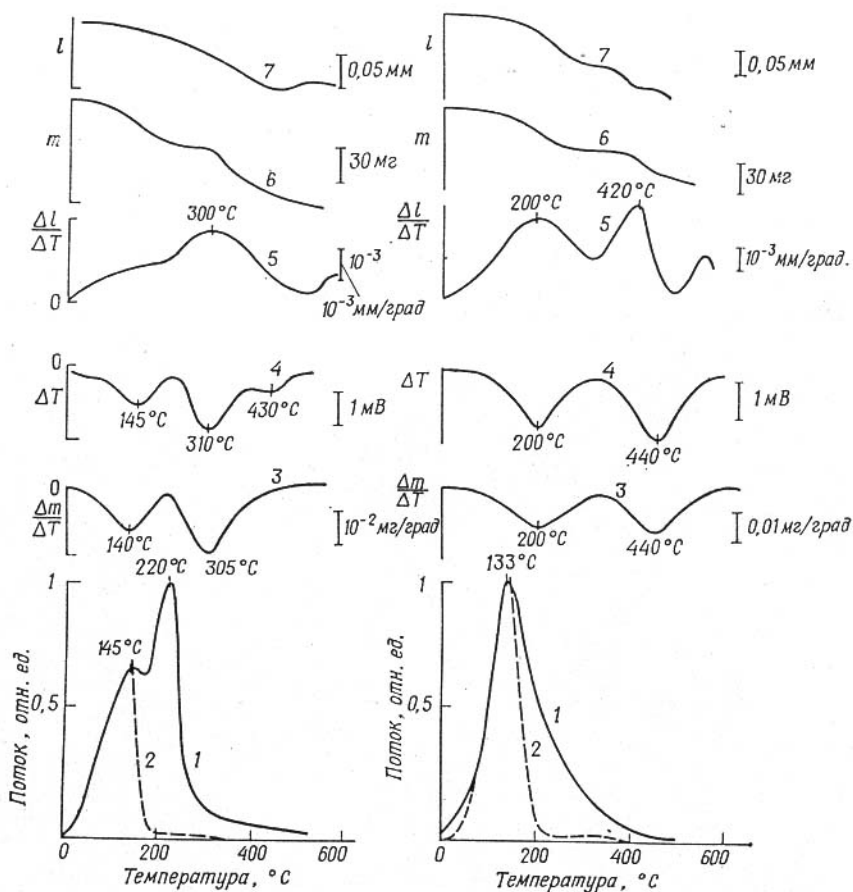


Рис. 9-4. Комплексный эманационно-термический анализ гидроксида алюминия в режиме линейного нагревания.

*a* — гидраргиллит, *б* — псевдобелит, 1 — выделение радона, 2 — выделение адсорбированной воды, меченой тритием, 3 — дифференциальная термогравиметрия (ДТГ), 4 — дифференциальный термический анализ (ДТА), 5 — дифференциальная термодилатометрия, 6 — термогравиметрия (ТГ), 7 — термодилатометрия.

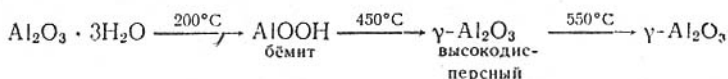
Некоторые результаты комплексного физико-химического анализа гидраргиллита в режиме линейного нагревания приведены на рис. 9-4, *a*. Выделение радона начинается при  $\sim 60^\circ\text{C}$  и на эманограмме наблюдаются два максимума: при  $145$  и  $220^\circ\text{C}$ . На ДТА-кривой фиксируется три эндозффекта: при  $140$ ,  $310$  и  $430^\circ\text{C}$ . Наиболее заметное уменьшение массы происходит в температурных интервалах  $20$ — $200$ ,  $225$ — $350$  и  $360$ — $500^\circ\text{C}$ . Дилатометр обнаруживает спекание, причем по скорости усадки можно выделить четыре температурные области:  $20$ — $170$ ,  $170$ — $330$ ,  $330$ — $450$  и  $450$ — $700^\circ\text{C}$ . Температурные интервалы уменьшения массы (ДТГ) соответствуют максимумам на ДТА-кривой ( $140$  и  $310^\circ\text{C}$ ).

Скорость отщепления воды (по тритиевой метке) достигает максимума при 140°C, что совпадает с данными ДТГ. Потеря образцом меченой воды быстро заканчивается, подтверждая, что вся метка первоначально находилась в адсорбированном состоянии. Хорошо видно, что метод термогравиметрии нельзя использовать для количественных выводов, поскольку ТГ-кривая отражает и отщепление воды, и выделение следов аммиака. Измерение скорости выделения тритиевой воды дает более надежную информацию о кинетике процесса и позволяет рассчитать соответствующие кинетические параметры реакции десорбции воды, находящейся в адсорбированном состоянии.

Кривые выделения радона отражают процессы выделения адсорбированной («неструктурной») воды (первый пик) и дегидратацию собственно гидраргиллита (второй пик). При этом оказалось, что в области 140°C кривая выделения радона существенно опережает выделение тритиевой воды (т.е. инертный газовый зонд свидетельствует о наличии кинетики стягивающейся сферы), а вблизи 310°C эффекты на всех кривых термического анализа практически совпадают (т.е. имеет место химическая реакция 1-го порядка).

При работе в режиме ступенчатого нагревания образец последовательно выдерживали при различных температурах: сначала при температуре  $T_1$  до прекращения процессов газовой выделенной, затем температуру увеличивали до  $T_2$  (при этом скорость выделения сначала резко увеличивалась, что обусловлено увеличением коэффициента диффузии, а затем падала до фонового значения — исчерпание данного вида метки); после этого температуру вновь повышали и так далее. Обнаружено, что по количеству выделившегося из исследуемого образца радона (рис. 9-5) можно выделить два температурных интервала: 20—170 и 180—335°C. Подобная картина выделения инертного зонда свидетельствует о наличии спектра энергий активации твердофазного процесса, состоящего по крайней мере из двух линий.

Из данных рентгенофазового анализа следует, что в температурном интервале 20—600°C гидраргиллит претерпевает следующие превращения:



Гидраргиллит после отжига при температуре 110°C обладает достаточно высокой степенью кристалличности с хорошо образованными кристаллами (размер  $>50 \text{ \AA}$ ). Кристаллы размером  $<20 \text{ \AA}$  не проявляются на дифрактограммах и прописываются как фон. Спектры Мёссбауэра показали, что на самом деле эта рентгеноаморфная область имеет кристаллическое строение со структурой гидраргиллита. Величина эффекта резонансного поглощения резко увеличивается по мере возрастания температуры отжига (20—200°C), что свидетельствует об укрупнении чрезвычайно малых кристаллитов.

Таким образом, использование меченых атомов позволило различить процессы выделения воды, адсорбированной на поверхности зерен порошка и возникающей как продукт реакции (из сравнения кривых выделения тритиевой воды и данных ДТГ), показать, что твердофазные процессы в  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  протекают в две стадии, причем первая (200°C) описывается формальной кинетикой стягивающейся сферы, а вторая (450°C) — кинетикой химической реакции 1-го порядка (сравнения кривых выделения меченой воды, ДТГ и выделения инертного газового зонда). В процессе десорбции воды происходит увеличение степени кристалличности (спектры Мёссбауэра) и процесс характеризуется спектром энергий активации (выделение радона в ходе ступенчатого нагревания). Оценка границ спектра энергий активации для твердофазных процессов термического разложения гидроксида алюминия дала следующие значения (в ккал/моль): для десорбции воды при 145°C  $E_{\text{min}} = 22,2$ ,

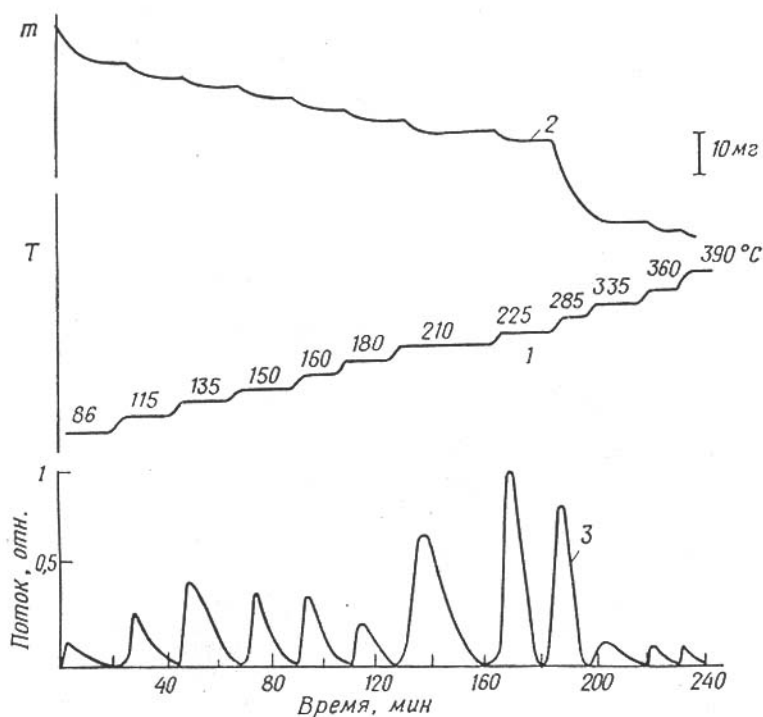


Рис. 9-5. Выделение радона и воды в ходе ступенчатого нагревания гидраргиллита.

1 — температура образца, 2 — потеря массы, 3 — скорость выделения радона.

$\bar{E}=25,9$ ,  $E_{\max}=28$ ; для разложения гидраргиллита  $E_{\min}=28$ ,  $\bar{E}=30,7$ ;  $E_{\max}=31,6$ ; для десорбции воды при  $200^{\circ}\text{C}$   $E_{\min}=23,1$ ,  $E=29,5$ ,  $E_{\max}=37,9$ ; для разложения бёмита  $E_{\min}=37,9$ ,  $\bar{E}=40,2$ ,  $E_{\max}=49,7$ .

В целом результаты подтверждают внутриглобулярную теорию разложения гидроксида алюминия [11]. Согласно этой теории, внутри глобул гидраргиллита возникают определенные гидротермальные условия, приводящие к образованию бёмита. Реакция продолжается до тех пор, пока растущее давление водяных паров не обеспечит создание внутриглобулярной системы пор, достигающей внешних поверхностей глобулы. До температуры  $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$  десорбция воды не затрагивает структуры гидраргиллита. В этом температурном интервале выделение инертного газа вызвано деформацией приповерхностных слоев кристаллической решетки (глубина  $\leq 50 \text{ \AA}$ ). В ходе десорбции степень кристалличности увеличивается. Удельная поверхность образца уменьшается, что связано с набуханием глобул (в этом случае развивающаяся внутренняя поверхность не доступна молекулам газа-носителя). Согласно ИК-спектрам, десорбция не влияет на качественный состав связанной воды. Концентрация поверхностной воды в ходе десорбции уменьшается (дополнительное подтверждение кинетики стягивающейся сферы). В интервале  $200\text{--}360^{\circ}\text{C}$  идет разложение гидраргиллита с образованием бёмита. Резкое увеличение удель-

ной поверхности свидетельствует о разрушении глобул. Качественный состав воды при этом меняется: ИК-спектры обнаруживают наличие только ОН-групп. Интенсивно уменьшается концентрация поверхностной воды, что также связано с разрушением оболочек гранул гидраргиллита. При этом происходит уменьшение линейных размеров образца и массы. При температурах 360—550°C реакция разложения бёмита приводит к образованию  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (спектры Мёссбауэра при 360°C). Концентрация ОН-групп уменьшается. В начале процесс идет без изменений удельной поверхности, выше 440°C удельная поверхность уменьшается. Сохранение постоянной поверхностной концентрации воды при 360°C отвечает стабильной форме — бёмиту; разложение бёмита сопровождается уменьшением концентрации воды в поверхностных слоях зерна.

Комплексный эманационно-термический анализ процесса разложения псевдобёмита показал, что в ходе нагревания вещество претерпевает два процесса дегидратации, причем практически весь радон выделяется одновременно с низкотемпературной десорбцией неструктурной воды (133°C). На кривых ДТГ обнаружены эффекты при 200 и 400°C, ДТА — при 220 и 440°C, ДЛТА — при 200 и 420°C. Разложение псевдобёмита происходит по схеме:



Дифрактограммы свидетельствуют об аморфной структуре образцов. Изучение псевдобёмита также подтверждает, что выделение инертного диффузионного газового зонда происходит именно в результате твердофазных процессов: максимумы скорости выделения радона и выделения воды практически совпадают. При дегидратации происходят следующие превращения:

1) десорбция неструктурной воды из исходного псевдобёмита (20—300°C) практически без изменения структуры образца. Это подтверждается рентгенофазовым анализом, постоянством ширины полосы на спектрах Мёссбауэра и неизменностью ИК-спектра образца при нагревании его в этом интервале температур. При этом площадь под кривой резонансного поглощения возрастает, что, по-видимому, связано с низкотемпературной перекристаллизацией образца. Десорбция сопровождается уменьшением массы образца, концентрации остаточной ТНО в твердой фазе, увеличением удельной поверхности, спеканием образца и эндоэффектом;

2) дегидратация собственно псевдобёмита до  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (300—550°C, эндоэффект при 440°C). Согласно данным рентгенофазового анализа, это приводит к образованию новой кристаллической решетки, что подтверждается и увеличением ширины полосы на спектрах Мёссбауэра. Кроме того, в ИК-спектрах, постепенно уширяясь, исчезают полосы при 1540 и 1310  $\text{см}^{-1}$ . Дегидратация сопровождается изменением удельной поверхности с 275  $\text{м}^2/\text{г}$  (262°C) до 345  $\text{м}^2/\text{г}$  (380°C) и последующим ее уменьшением до 255  $\text{м}^2/\text{г}$  (660°C). В интервале 350—550°C масса образца уменьшается, а линейные размеры, оставаясь постоянными в области 350—450°C, выше 450°C уменьшаются.

Очевидно, дегидратация псевдобёмита — чрезвычайно сложный процесс: кристаллизация  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  из бёмита включает образование зародышей, рост кристаллов и рекристаллизацию  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Вполне понятно, что комплексный подход к исследованию твердофазных процессов имеет неоспоримые преимущества. Одновременное применение метода меченых атомов (меченный тритием гидроксид и радиоактивный инертный газовый зонд), радиохимических методов контроля за распределением (автордиография) и состоянием (спектры Мёссбауэра) различных компонентов вещества, динамических методов физико-химического анализа (ДТА, ТГ, ДТГ, ДЛА и т. д.) и статических методов исследования свойств твердого тела (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, определение удельной поверхности и др.) позволяет получить надежную информацию о кинетике и топологии твердофазного процесса.

### 9.2.2. Изучение фазовых переходов в оксидах алюминия и титана методом радиоактивного газового зонда

В работе [12] методом радиоактивного газового зонда исследованы четыре оксида: корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , рутил  $\text{TiO}_2$  и анатаз  $\text{TiO}_2$ . Как известно, рутил и корунд не претерпевают фазовых превращений, анатаз в области 500—1000°C переходит в рутил, а  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  — в корунд.

Оксиды готовили путем 4-часового прокаливания соответствующих гидроксидов: рутил при 900°C, корунд при 1230°C, анатаз при 550°C,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 660°C. Радон вводили в разряде Тесла. Обработку экспериментальных данных проводили в рамках кинетического механизма диффузии. Рассчитывали предэкспоненциальные множители и энергии активации диффузии (а в сложных случаях — спектры энергий активации).

Радонограммы оксидов и соответствующие им спектры энергий активации приведены на рис. 9-6. В случае рутила кривая газовой выделения образует плато в области 150—650°C и максимумы при 960 и 1100°C, т. е. выделение радона из рутила <650°C описывается практически непрерывным однородным спектром энергий активации. Миграция зонда обусловлена наличием высокоподвижных вакансий; расчеты указывают на широкий энергетический спектр этих вакансий ( $E_{\min}=19$ ,  $E_{\max}=63$  ккал/моль). Выделение радона при высоких температурах коррелирует с самодиффузией катионов (960°C). Механизм выделения радона обусловлен диффузией нормально замещенных атомов и вакансий, сравнимых по своей подвижности с катионами решетки. Однако этот процесс нельзя рассматривать как диффузию газа только по решетке матрицы, так как ширина пиков превышает теоретическую ( $E_{\min}=45$ ,  $\bar{E}=57\pm 6$ ,  $E_{\max}=64$  ккал/моль). По-видимому, при повышенных температурах сказывается постоянное удержание в ловушках. Пик на кривой выделения радона из рутила при 1150°C можно отнести к стадии IIб газовой выделения (разд. 4.5). Этот процесс характеризуется временным удержанием, вызванным регенерацией и отжигом естественных дефектов. Известно, что при 1100°C рутил теряет кислород, в результате чего состав оксида отклоняется от стехиометрии и возрастает дефектность решетки. Спектр энергий активации диффузии радона в этом температурном интервале характеризуется параметрами:  $E_{\min}=69$ ,  $\bar{E}=76\pm 7$ ,  $E_{\max}=85$  ккал/моль.

На радонограмме корунда наблюдается три максимума: при 350, 1070 и 1300°C. Диффузия радона <800°C характеризуется непрерывным спектром энергий активации ( $E_{\min}=24$ ,  $\bar{E}=36\pm 4$ ,  $E_{\max}=45$  ккал/моль); корунд в отличие от рутила дает довольно хорошо выраженный максимум. Диффузия радона при 1070°C коррелирует с самодиффузией катионов:  $E=90\pm 8$  ккал/моль. Выделение радона >1200°C вызвано диффузией газа, вероятно, по кластерам вакансий.

На радонограмме анатаза наблюдается два максимума: при 160 и 810°C. При нагревании образца наблюдается усадка в температурных интервалах: 100—550 и 550—1000°C. ДТА регистрирует один эндозффект при 120°C и не фиксирует фазовый переход анатаз → рутил (наличие такого перехода подтверждено рентгенофазовым анализом). Энергии активации диффузии (810°C) характеризуются следующими значениями:  $E_{\min}=40$ ,  $E=83\pm 7$ ,  $E_{\max}=111$  ккал/моль. В области структурного превращения анатаз → рутил (600—900°C) происходит интенсивное выделение газового зонда. Спектр энергий активации выделения радона в процессе фазового перехода охватывает широкий интервал значений и характеризуется сложной структурой (максимальный поток выделения радона не соответствует максимальной заселенности.



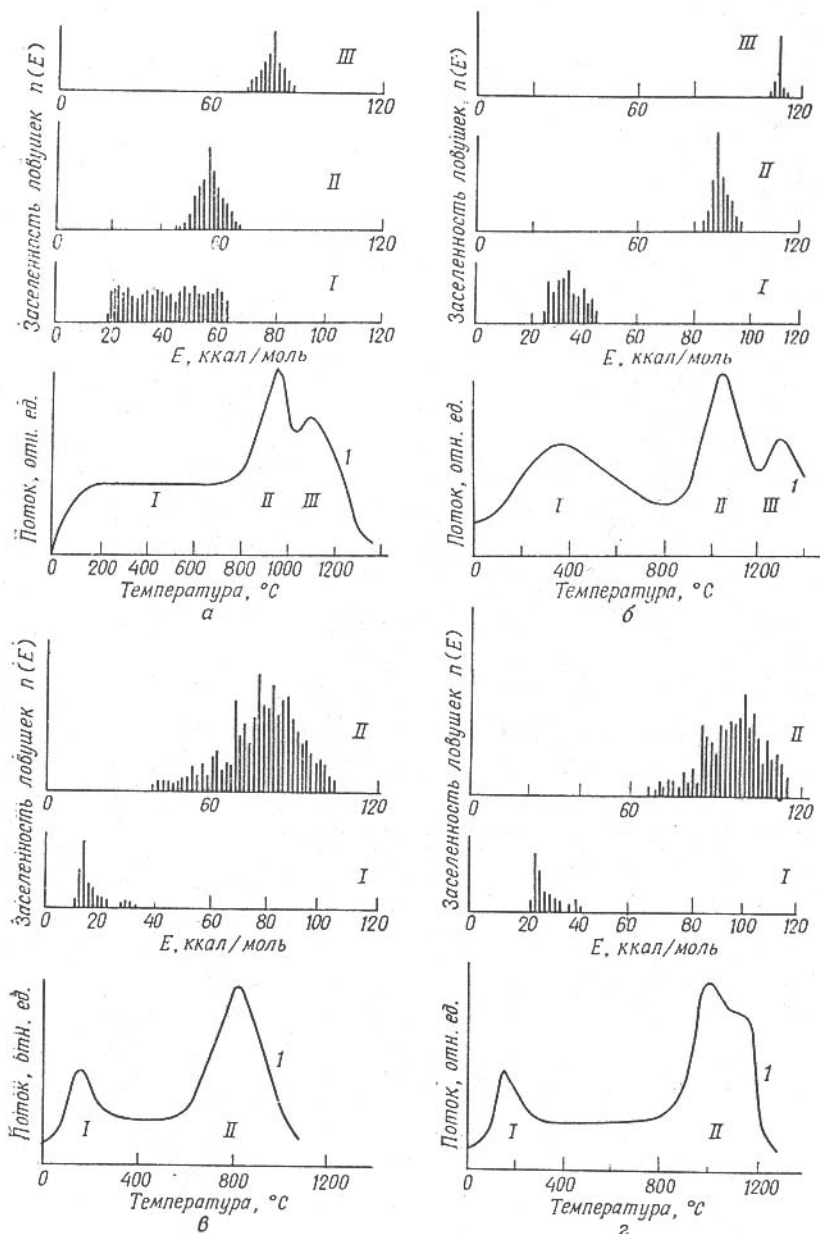


Рис. 9-6. Термодесорбционные спектры (радон) оксидов титана и алюминия и соответствующие им спектры энергий активации диффузии.

*a* — рутил  $TiO_2$ , *б* — корунд  $Al_2O_3$ , *в* — анатаз  $TiO_2$ , *г* —  $\gamma-Al_2O_3$ . *1* — выделение радона. I, II и III — спектры заселенности потенциальных ям, опустошающихся в соответствующих температурных интервалах.

потенциальных ям). Газовыделение может быть описано с учетом нескольких энергетических линий.

Радонограмма порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  отражает наличие в области 600—1200°C фазового перехода  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Выделение радона происходит по механизму диффузии одного скачка. Спектр энергий активации диффузии характеризуются следующими значениями:  $E_{\min}=64$ ,  $\bar{E}=106 \pm 10$ ,  $E_{\max}=118$  ккал/моль. Сравнение полученных результатов с немногочисленными литературными данными по изучению динамики фазовых переходов в рассматриваемых оксидах показывает, что энергии активации диффузии газового инертного зонда практически совпадают с энергиями активации фазовых переходов (кинетика газовыделения лимитируется кинетикой твердофазного превращения). Поскольку метод диффузионного газового зонда весьма прост и универсален, его можно рекомендовать для определения характеристик фазовых переходов (в том числе — не сопровождающихся тепловыми эффектами). Метод позволяет установить температурные области переходов, оценить их кинетические параметры и определить спектр энергий активации процесса.

## Литература

1. *Valek V., Beckman I. N.*, Chemicke listy, **79**, 19 (1985).
2. *Ribaupierre J., Manchester F. D.*, J. Phys. C. Solid. State Phys., **6**, 3 (1973).
3. *Тепляков В. В., Бекман И. Н., Заборенко К. Б.*—Радиохимия, 1974, т. 16, № 2, с. 283.
4. *Бекман И. Н., Швыряев А. А.*—Вестн. МГУ, серия 2: химия, 1981, т. 22, с. 467.
5. *Бекман И. Н.*—ЖФХ, 1980, т. 54, № 1, с. 2785.
6. *Бекман И. Н., Никонов В. Н., Коробков В. И.*—Радиохимия, 1981, т. 23, с. 139.
7. *Третьяков Ю. Д.* Твердофазные реакции.—М.: Химия, 1978, с. 164.
8. *Фабричный П. Б.* Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1985, т. 30, № 2, с. 143.
9. *Кузьмин А. И., Тепляков В. В., Бабешкин А. М.* Деп. ВИНТИ, № 6817-73, 25.IX.1973.
10. *Тепляков В. В., Бекман И. Н., Заборенко К. Б.* Деп. ВИНТИ № 6818-73, 25.IX.1973.
11. *Beretka J., Ridge M. J.*, J. Chem. Soc., A1967, 2106.
12. *Тепляков В. В.* Использование радиоактивной газовой метки для изучения окисных катализаторов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и процесса каталитической реакции.—Дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук.—М.: МГУ, 1974, с. 119.