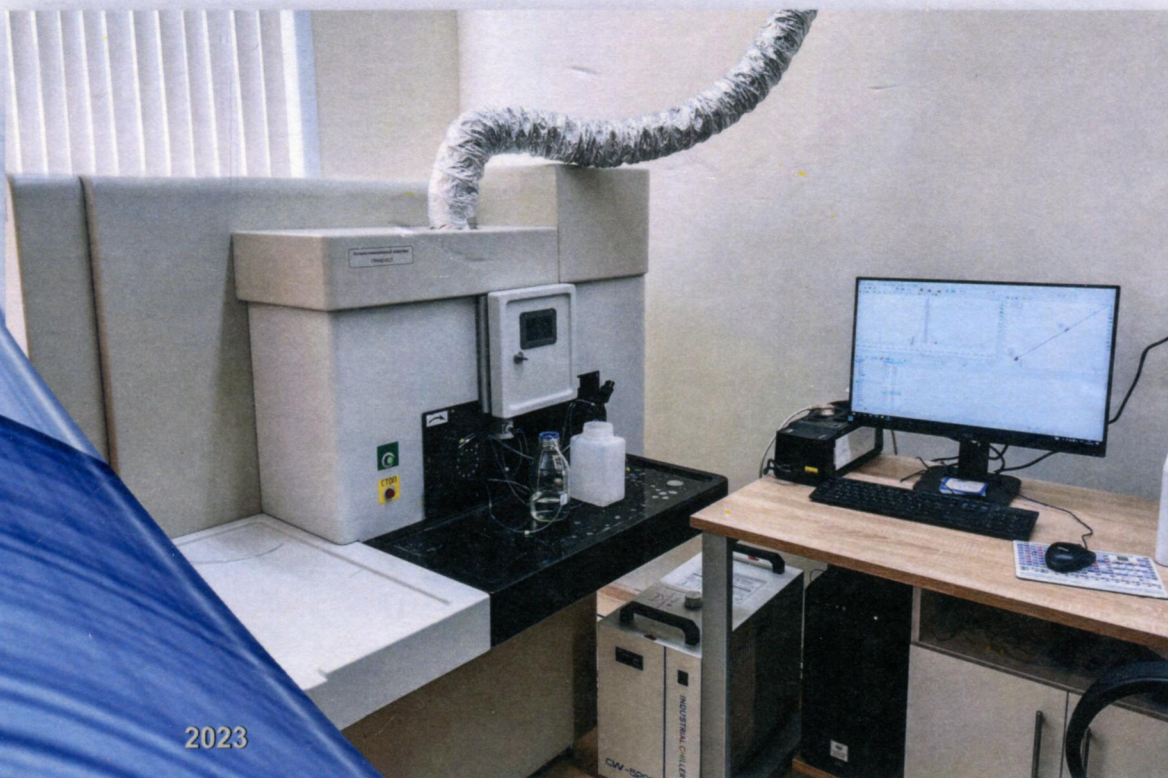


В. В. Малахов, И. Г. Васильева

СТЕХИОГРАФИЯ

ЭВОЛЮЦИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

**НОВЫЕ ПРИНЦИПЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИГОТОВЛЕНИЯ И
ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**



2023

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г. К. БОРЕСКОВА
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А. В. НИКОЛАЕВА

В. В. Малахов, И. Г. Васильева

СТЕХИОГРАФИЯ

Эволюция твердофазных реакций

**Новые принципы исследования, приготовления и
характеризации функциональных материалов**

Ответственный редактор
академик РАН *В. Н. Пармон*

Новосибирск
2023

УДК 543+544+546+620.22
ББК 24.4+24.5+24.1+30.3
М18

Малахов, В. В.

М18 **Стехиография: эволюция твердофазных реакций. Новые принципы исследования, приготовления и характеристики функциональных материалов / В. В. Малахов, И. Г. Васильева; отв. ред. В. Н. Пармон; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа, Ин-т неорган. химии. — Новосибирск: СО РАН, 2023. — 251 с.**

ISBN 978-5-6049862-4-0

Монография посвящена новым для химии и материаловедения представлениям о стехиографических методах исследования функциональных материалов и новым принципам их исследования, приготовления, а также характеристики их состава и структуры. Главное внимание уделено определению состава продуктов процессов эволюции многоэлементных веществ, проходящих в динамическом режиме, выявлению закономерностей необратимых твердофазных превращений, приводящих к образованию функциональных материалов высокого качества.

Подробно обсуждается проблема существования соединений неизвестного состава. Аналогично изомерам молекулярных органических соединений, введено новое понятие о «перемерах» неорганических соединений немолекулярной структуры и о Последовательной таблице перемеров. Введены и подробно рассмотрены новые представления о концентрационных полях «элементов-примесей» и о точках их перехода из одного поля в другое. Рассмотрены процессы самоорганизации твердых неравновесных систем функциональных материалов, а также кинетики и механизма этих необратимых твердофазных реакций. Показано, что хаос в развитии обобщенных потоков веществ может служить свидетельством не о разрушительных, а о созидательных процессах эволюции многоэлементных систем. Обсуждаются новые представления и принципы развития основных теоретических и практических положений общей и неорганической химии и материаловедения.

Для научных сотрудников, преподавателей высших учебных заведений и аспирантов, работающих в области неорганической, аналитической, физической химии и материаловедения.

УДК 543+544+546+620.22
ББК 24.4+24.5+24.1+30.3

Рецензенты:

доктор техн. наук *А. Н. Загоруйко*
доктор хим. наук, проф. *А. Ю. Завражнов*
доктор хим. наук, проф. *В. Е. Федоров*

Утверждено к печати
ученым советом Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

ISBN 978-5-6049862-4-0
DOI 10.53954/9785604986240

© Сибирское отделение РАН, 2023
© Малахов В. В., Васильева И. Г., 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	7
Глава 1. Химические соединения неизвестного состава	13
1.1. Введение	–
1.2. Изначальное образование химических соединений	14
1.3. Вещества неизвестного состава	20
1.4. Общая схема химического анализа твердых веществ и материалов	22
1.5. Твердофазные процессы распада и взаимодействия веществ	23
<i>Литература</i>	24
Глава 2. Стехиография и методы стехиографии	26
2.1. Введение	–
2.2. Стехиографический метод дифференцирующего растворения	30
2.3. Основные положения, терминология и методы стехиографии	31
2.4. Исследование кинетики процессов растворения твердых фаз	33
2.5. Общие вопросы теории разделения твердых фаз в динамическом режиме ДР	34
2.6. Математическое моделирование процессов ДР	39
2.7. Стехиографические расчеты	45
2.8. Селективное и всеорное разделение фаз в процессах ДР	47
2.9. Способы стехиографических расчетов	52
2.10. Моделирование форм неоднородности состава твердых веществ	62
2.11. Экспериментальное подтверждение результатов моделирования процессов ДР	70
2.12. ДР-анализ многоэлементных многофазных веществ	85
2.13. Стехиографическое титрование	90
2.14. Экспериментальная техника и методы стехиографии	91
2.15. Унифицированные условия ДР	96
<i>Литература</i>	97

Глава 3. ВАЖНЫЕ ДЕТАЛИ ПРОЦЕССОВ СТЕХИОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	
ПРОДУКТОВ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ	98
3.1. Введение	–
3.2. Стехиография и химический анализ твердых неорганических веществ	101
3.3. Реальные возможности метода ДР	102
3.4. Конгруэнтное и инконгруэнтное растворение	103
3.5. Метод ДР и определение степени окисления элементов	104
3.6. Метод ДР и фазы переменного состава	105
3.7. Быстрорастворимые и нерастворимые твердые фазы	106
3.8. Определение состава поверхности и наноразмерных структур	107
3.9. Разделение фаз и их компонентов в процессах ДР	109
3.10. Хаотический временной профиль кинетических зависимостей ДР	110
3.11. Методические особенности и инструментальные помехи метода ДР	111
3.12. Стехиография и препаративное разделение смесей твердых фаз	113
3.13. Стехиографические расчеты	–
3.14. Графическое представление результатов ДР	115
3.15. Метрология ДР	116
3.16. Неорганическая химия и материаловедение в отсутствии химических методов фазового анализа	117
<i>Литература</i>	118
Глава 4. СТЕХИОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	119
4.1. Общие сведения о природе функциональных материалов	–
4.2. Специфика состава функциональных материалов	120
4.3. Возможности ДР в анализе функциональных материалов	123
4.4. Специфика структуры функциональных материалов	126
4.5. Стехиографический анализ функциональных материалов	132
4.6. Стехиографический анализ гетерогенных катализаторов	145
4.7. Стехиографический анализ одно- и многослойных материалов	165
<i>Литература</i>	171
Глава 5. ПЕРЕМЕРИЯ И ПЕРЕМЕРЫ ТВЕРДЫХ ФАЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ	
СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА	173
5.1. Об общем числе известных химических соединений	–
5.2. Соединения постоянного и переменного состава	174
5.3. Перемеры	178
5.4. Соединения определенного состава	180
5.5. Последовательная система (таблица) перемеров	181
5.6. Электронная форма Последовательной таблицы перемеров	183

5.7. Роль элементов-примесей твердых фаз в образовании их перемеров	184
5.8. Концентрационные поля перемеров	185
5.9. Последовательная таблица перемеров твердых фаз неорганических соединений.....	189
<i>Литература</i>	193
Глава 6. Кинетика и механизм твердофазных реакций	194
6.1. Обобщенные процессы переноса массы вещества в процессах твердофазного взаимодействия	–
6.2. Кинетика твердофазных реакций	–
6.3. Механизм необратимых процессов самоорганизации состава многоэлементных твердых систем.....	196
6.4. Механизм процессов эволюции системы Mo—V—Te—Nb—O.....	200
6.5. Соотнесение каталитических свойств образцов системы Mo—V—Te—Nb—O с данными о составе и структуре их перемеров	–
<i>Литература</i>	202
Глава 7. Эволюция и процессы самоорганизации твердых НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	203
7.1. Введение	–
7.2. Динамический режим и самоорганизация процессов в эволюционирующей системе	204
7.3. Интуитивный подход к экспериментальным исследованиям твердофазных реакций.....	205
7.4. Стехиографический подход к исследованию процессов эволюции и самоорганизации твердофазных реакций.....	209
7.5. Сравнение интуитивного и стехиографического подходов к исследованию твердофазных процессов.....	219
7.6. Эволюция в абстрактной теории и экспериментальной химии.....	221
<i>Литература</i>	222
Глава 8. НОВЫЕ ПРИНЦИПЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	223
8.1. Новые стехиографические принципы	–
8.2. Новые подходы к организации стехиографических исследований эволюций твердофазных реакций при приготовлении материала.....	228
8.3. Стехиография, перемеры соединений определенного состава и общая химия	230
<i>Литература</i>	232
БИБЛИОГРАФИЯ ПУБЛИКАЦИЙ ПО СТЕХИОГРАФИИ 1986—2022 гг.	233
СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ МЕТОДОВ	247