

Об использовании дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования структурных особенностей органических и неорганических соединений

Т.Л. Паниковровский, С.Н. Бритвин

Ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования», Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9. E-mail: xrd@spbu.ru

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) предоставляет информацию о температурах и теплотах фазовых переходов (плавления, кристаллизации, стеклования), термодинамике и кинетике химических реакций, химическом составе, чистоте, термической и окислительной стабильности различных материалов и т.д. Основана на непрерывной регистрации разности теплового потока от образца и эталона или к образцу и эталону (изменения энтальпии) как функции температуры или времени при нагревании образцов в соответствии с определенной программой в заданной газовой атмосфере.

Метод ДСК позволяет измерять (*in situ*) теплоту различных процессов: химических реакций, фазовых переходов, теплоемкость. В методе ДСК теплоту определяют через тепловой поток – производную теплоты по времени (отсюда в названии термин «дифференциальный»). Этот метод позволяет фиксировать так называемые кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего во времени. В случае какого-либо фазового превращения первого рода в веществе (или смеси веществ) происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой (термограмме) появляются площадка или изломы.

Простой термический анализ имеет невысокую чувствительность. При малом удельном тепловом эффекте на единицу массы или при небольшом количестве превращающейся фазы перегибы на термических кривых, соответствующих превращению, становятся едва заметными, и такие превращения могут быть не обнаружены. Гораздо большей чувствительностью обладают дифференциальные методы, в основе которых лежит метод сравнения температур между измеряемым образцом и так называемым эталоном - термически стабильным материалом без фазовых переходов, с температурой плавления много выше интервала температур, в котором проводятся исследования [1].

Метод широко используется для исследований химических соединений, полимерных и композитных материалов в различных отраслях науки и промышленности, и является наиболее востребованным методом термического анализа.

РЦ РДМИ имеет в своем распоряжении современный NETZSCH STA 449 F3 *Jupiter* калориметр с возможностью записи кривых ДСК и ДТА в широком интервале температур от RT до 1500 °С, а также располагает соответствующим программным обеспечением.

Метод ДСК универсален и может использоваться самостоятельно, но для верной интерпретации применяется в совокупности с различными методами. Дело в том, что наличие пика на кривой ДСК свидетельствует о прохождении фазового превращения, однако природу этого превращения невозможно определить, основываясь исключительно на данных калориметрии. Интерпретация данных ДСК в общем случае может представлять собой достаточно сложную задачу, особенно в случае присутствия на кривой нескольких термических аномалий, для решения которой требуется привлечение дополнительных методов: рентгенодифракционных, спектроскопии (например, ИК спектроскопии), а также вкупе с разнообразными методами химического анализа (например, рентгеноспектрального микроанализа). Приведем примеры использования метода ДСК в изучении термической эволюции поли типа квинтинита *2H-1c*.

Синтетическим аналогом квинтинита *2H-1c* являются соединения класса слоистых двойных гидроксидов Mg-Al-CO₃ состава. Согласно [2] термическая эволюция синтетического аналога квинтинита проходит в несколько этапов. В интервале температур 70 – 190 °С происходит дегидратация (выход межслоевой воды); в пределах 190 – 440 °С происходит дегидроксизация с началом перестройки структуры, и в интервале 400 – 600 °С происходит выход из структуры CO₃ групп. На рис.1 изображен график ДСК и ТГ (потеря массы), согласно [3].

Исходя из данных этого рисунка, можно сделать только один вывод: в системе происходит эндотермический процесс в районе 200 °С. В тоже время, наряду с вышеизложенными процессами, в работе [4] приводятся доводы в пользу перестройки поли типа сразу после процесса дегидратации, что накладывает дополнительные трудности для интерпретации данных процессов. Очевидно, что такой процесс перестройки поли типа относится к переходам 1 рода и тоже отразится на кривой ДСК. Для разьяснения этой картины авторами [5] (в приг.) были проведены исследования квинтинита *2H-1c* различными методами, в том числе и ДСК (рисунок 2).

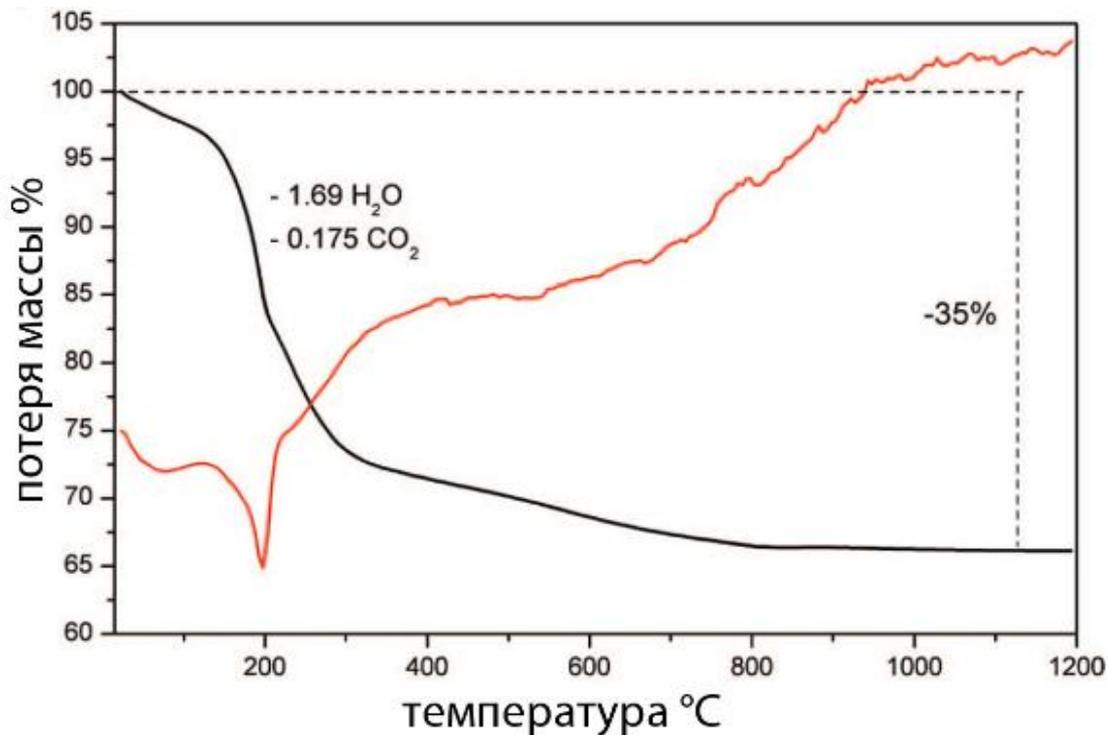


Рисунок 1. Кривая ДСК (красная) и кривая ТГ (черная) синтетического аналога квинтинита [3].

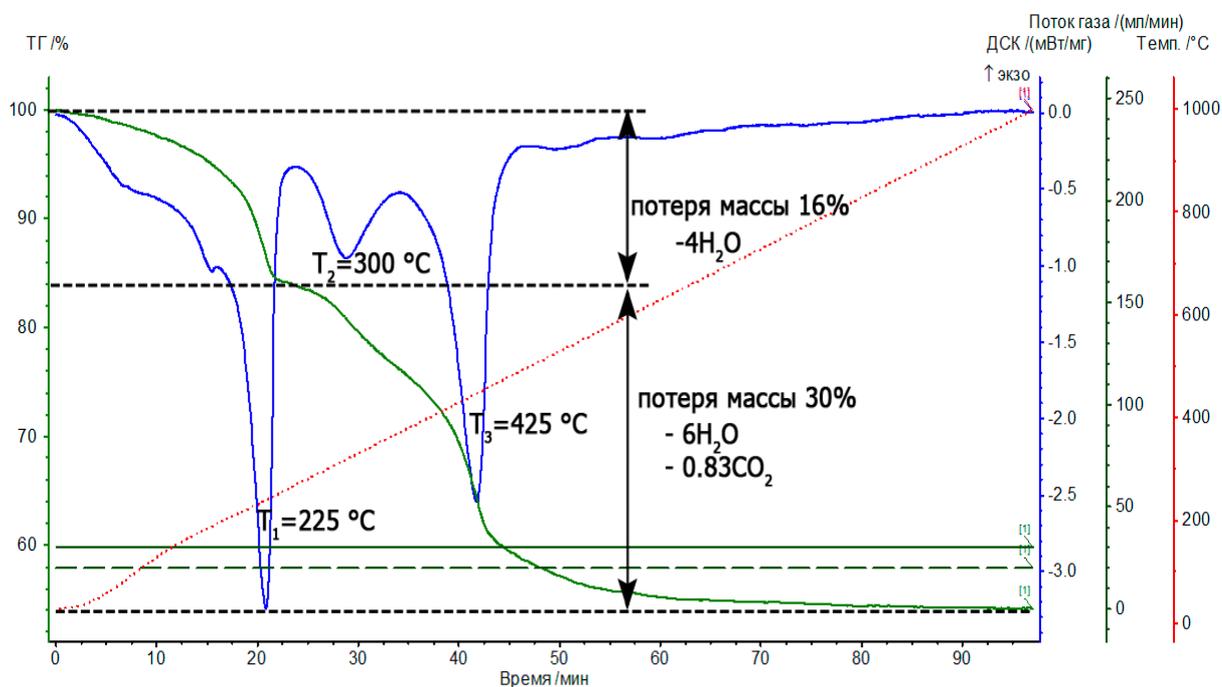


Рисунок 2 Кривая ДСК (красным цветом) и кривая ТГ (черным цветом) 2H-1c политипа квинтинита

Исходя из данных графика на рис.2 понятно, что температура 225 °С (соответствует первому значительному максимуму на кривой ДСК), характеризует окончание процесса дегидратации, следующие два максимума на кривой ДСК соответствуют процессам дегидроксизации и декарбоксилированию. При этом видно, что пики не являются изометричными и процессы накладываются друг на друга. Не стоит забывать, что нагрев вещества происходит с высокой скоростью (10 °С/мин) и в природных условиях аналогичные процессы происходят в более низких температурах (на 10-50°С меньше в различных случаях). Конечным итогом эволюции для 2H-1с политипа квинтинита является механическая смесь, состоящая из фаз шпинели и периклаза.

Литература.

[1] Харитоновна Е.П., Задача. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии, *метод.пособ.* МГУ, 2010

[2] Kim Y., Yang W., Liu P K. T, Sahimi M, and. Tsotsis T T., Thermal Evolution of the Structure of a Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxide: Sorption Reversibility, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 4559-4570

[3] Lombardo G M. and Pappalardo G C., Costantino F, Costantino U, Sisani M, Thermal effects on mixed metal (Zn/Al) Layered Double Hydroxides: Direct modeling of the X-ray powder diffraction line shape through molecular dynamics simulations, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 5585–5592

[4] Thomas G S, Radha A. VKamath, P. V., and. Kannan S, Thermally Induced Polytype Transformations among the Layered Double Hydroxides (LDHs) of Mg and Zn with Al, *Phys. Chem.* 2006, 110, 12365-12371

[5] Паниковровский Т.Л, Житова Е.С, Кривовичев С.В. Бритвин С.Н, Золотарев А.А, Термические превращения политипов квинтинита (в печати).