

УДК 546.548.42

ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ СПОЛУКИ Ti_4TiS_4

Сабов М.Ю., Севрюков Д.В., Переш Є.Ю.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Важливою проблемою неорганічного матеріалознавства є розробка оптимальних умов одержання нових матеріалів, що має забезпечити як відтворюваність їх властивостей так і раціональність способу синтезу.

Попередні дослідження властивостей монокристалічних зрізів Ti_4TiS_4 показали їх високу термоелектричну ефективність [1]. Водночас, якщо використаний нами метод вирощування монокристалу Ti_4TiS_4 [2] є у певній мірі оптимізованим, то спосіб синтезу вихідної шихти Ti_4TiS_4 вимагав його вдосконалення.

В літературі описано два способи одержання Ti_4TiS_4 . Німецькі автори одержували його шляхом нагрівання, попередньо синтезованого TiS , і елементарного титану (взятих у стехіометричних кількостях відносно Ti_4TiS_4) протягом 5-7 діб у вакуумованих кварцових ампулах [3]. При дослідженні кристалічної структури сполуки Ti_4TiS_4 встановлено, що вона кристалізується в моноклінній сингонії, просторова група $P2_1/c$, параметри комірки $a = 8,328(4)$; $b = 8,191(2)$; $c = 15,248(9)$ Å, $\beta = 104,53(6)^\circ$. Структурні дослідження здійснювались авторами на невеликих кристалах, відібраних із загальносинтезованого продукту. Рештки ж продукту взаємодії не ідентифікувались, тому про фазовий склад синтезованої речовини в цілому нічого невідомо. До недоліків даного способу синтезу слід віднести і те, що один із вихідних компонентів, а саме – TiS , плавиться інконгруентно і синтез його потребує довготривалого відпалу при температурі нижчій від температури перитектичного розкладу.

Спосіб синтезу запропонований у роботі [4] із Ti_2S , елементарних титану і сірки, видається більш досконалим, оскільки сульфід талію (I) має

конгруентний характер плавлення і одержати його в технологічному плані простіше. Однак, він не є оптимальним, оскільки потребує 720-и годинного відпалу.

Отже, жоден із способів одержання Ti_4TiS_4 не можна розглядати як оптимальний та раціональний. Водночас, варіант синтезу з участю Ti_2S є більш привабливим, внаслідок конгруентного характеру його плавлення.

Задача даної роботи полягала у вивченні (методом диференційного термічного аналізу, ДТА) умов синтезу Ti_4TiS_4 із стехіометричних кількостей Ti_2S , елементарних титану і сірки з метою їх оптимізації.

Сульфід талію(I) синтезували у відкачаних кварцових ампулах шляхом сплавлення талію марки $Ti-000$ та сірки Ос.ч. 16-3 у полум'ї газового пальника з наступною гомогенізацією продукту протягом трьох діб в електричній печі опору при температурі, що перевищувала температуру плавлення Ti_2S на 50-70 К. Ідентифікацію синтезованого Ti_2S здійснювали методом ДТА та рентгенівського фазового аналізу (РФА). Термограма одержаної сполуки характеризується одним ендотермічним ефектом при 724 К. За даними РФА було побудовано штрих-діаграму сполуки Ti_2S , яка добре узгоджується з дифрактограмою, теоретично розрахованою на основі літературних даних. Результати ДТА і РФА однозначно підтверджують утворення сполуки Ti_2S .

Для вивчення процесу взаємодії вихідних компонентів при синтезі Ti_4TiS_4 дрібнодисперсну і ретельно перемішану суміш Ti_2S , S і Ti, взяту у стехіометричному співвідношенні загальною наважкою 1 г, поміщали у кварцовий посудик, який вакуумували до 0.13 Па і запаювали.

ДТА проводили за стандартною методикою [5]. Використовували хромель-алюмелеву термопару, реєструючим пристроєм слугував двокоординатний самописець-потенціостат ПДА-0001. Ефекти реєстрували за методом Ле – Шательє - Саладена в координатах $\Delta T=f(T)$. Як еталон у процесі термографування використовували прожарений оксид

алюмінію Al_2O_3 . Швидкість нагріву становила 4К/хв.

На термограмі процесу взаємодії реакційної суміші $2Ti_2S+Ti+2S$ спостерігали 8 ендотермічних і 3 екзотермічних ефекти (табл.1). У цій же таблиці наведено можливі хімічні процеси, що відбуваються при нагріванні суміші $2Ti_2S+Ti+2S$.

Таблиця 1

Результати ДТА та можливі хімічні перетворення реакційної суміші $2Ti_2S+Ti+2S$

№ п/п	Температура і характер термічного ефекту	Хімічні рівняння можливих процесів
1.	371 К, ендотермічний	$2Ti_2S_{(s)}+2\alpha-S_{(s)}+Ti \rightarrow 2Ti_2S_{(s)}+(2-x)\alpha-S_{(s)}+x\beta-S_{(s)}+Ti$
2.	387 К, ендотермічний	$2Ti_2S_{(s)}+(2-x)\alpha-S_{(s)}+x\beta-S_{(s)}+Ti \rightarrow 2Ti_2S_{(s)}+(2-x)S_{(l)}+x\beta-S_{(s)}+Ti$
3.	392 К, ендотермічний	$2Ti_2S_{(s)}+(2-x)S_{(l)}+x\beta-S_{(s)}+Ti \rightarrow 2Ti_2S_{(s)}+2S_{(l)}+Ti$
4.	399 К, екзотермічний	$2Ti_2S_{(s)}+2S_{(l)}+Ti \rightarrow 3/2Ti_2S_{(s)}+1/2Ti_2S_{5(s)}+Ti$
5.	403 К, ендотермічний	$3/2Ti_2S_{(s)}+1/2Ti_2S_{5(s)}+Ti \rightarrow 3/2Ti_2S_{(s)}+Ti+TiS_{(s)}+I_1$
6.	498 К, ендотермічний	$3/2Ti_2S_{(s)}+Ti+TiS_{(s)}+I_1 \rightarrow 3/2Ti_2S_{(s)}+Ti+1/4Ti_4S_{3(s)}+I_2$
7.	567 К, ендотермічний	$3/2Ti_2S_{(s)}+Ti+1/4Ti_4S_{3(s)}+I_2 \rightarrow 3/2Ti_2S_{(s)}+Ti+1/4Ti_4S_{3(s)}+1/2Ti_2S_{(s)}+I_3$
8.	673 К, екзотермічний	–
9.	748 К, екзотермічний	–
10.	890 К, ендотермічний	–
11.	910 К, ендотермічний	–

Примітка: $\alpha-S$ – ромбічна модифікація сірки; $\beta-S$ – моноклінна модифікація сірки; (s) , (l) – індекси, що показують агрегатний стан, твердий і рідкий відповідно; I_1 , I_2 , I_3 – розплави невизначеного складу; x – стехіометричний коефіцієнт, $0 < x < 2$.

Аналіз таблиці 1 показує, що перший ендоефект на термограмі відповідає поліморфному перетворенню ромбічної сірки у моноклінну. Наявність ефектів плавлення обох модифікацій сірки засвідчує, що поліморфне перетворення (за умов проведення експерименту) реалізується не для всієї сірки. Далі відбувається процес взаємодії сірки і Ti_2S з утворенням полісульфідної фази Ti_2S_5 (найбільш збагачений сіркою сульфід талію). Наступні три ендотермічні ефекти відповідають температурам перитектичного розкладу різних сульфідних фаз талію, що добре узгоджується з фазовою діаграмою стану системи $Ti-S$ [6]. Можливий хімізм цих процесів представлено у таблиці 1. Ще до плавлення сульфиду талію(I)

спостерігається значний екзотермічний ефект при 673 К. Скоріше за все, при цій температурі починається взаємодія компонентів суміші із залученням титану, а оскільки Ti_2S знаходиться ще у твердому стані, то, мабуть, титан реагує із перитектичним розплавом невизначеного складу. Зауважимо, що стехіометричні коефіцієнти рівнянь, які наведено у таблиці 1, у деякій мірі умовні, оскільки вони відображають рівноважний стан, який в умовах термографування навряд чи досягається і ступінь перитектичних перетворень не обов'язково є стовідсотковим. При 748 К спостерігається ще один екзотермічний ефект. Можливо, до хімічної взаємодії долучається вже розплавлений при цій температурі Ti_2S .

Щодо ендотермічних ефектів при 890 і 910 К, то вони можуть відповідати як фазовому перетворенню так і плавленню евтектичних сумішей продуктів взаємодії. При подальшому нагріванні до 1273 К термічні ефекти не спостерігаються, що, мабуть, є підтвердженням відсутності непрореагованого титану (температура фазового переходу 1156 К).

РФА синтезованого зрізця показав, що нами отримано суміш, у якій присутні як Ti_4TiS_4 так і TIS (рис.1). Інші продукти за

даними РФА ідентифікувати не вдалося. Це підтверджує наявність відповідних термічних ефектів (перитектичного розкладу TIS і плавлення Ti_4TiS_4) на повторних термограмах. Ідентифікація інших продуктів взаємодії ускладнюється ще і тим, що згідно літературних даних існує значна кількість як сульфідів титану [3,4,8,9], які могли утворитись у процесі взаємодії.

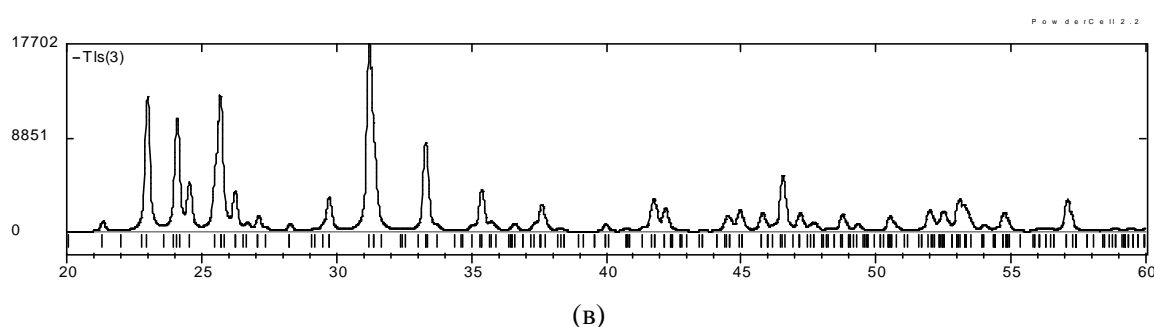
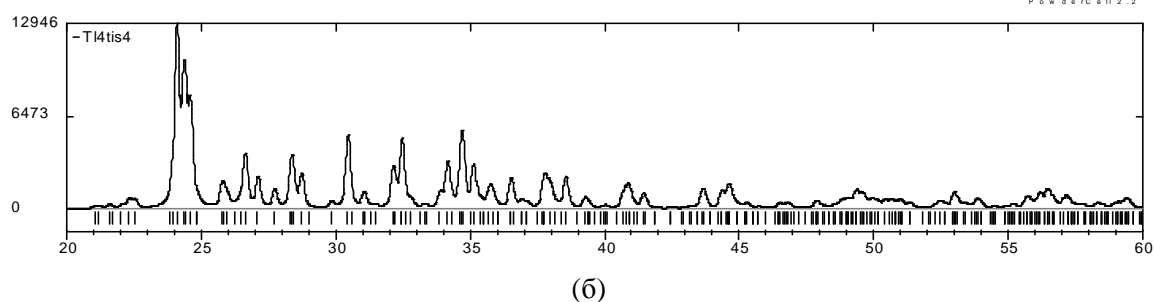
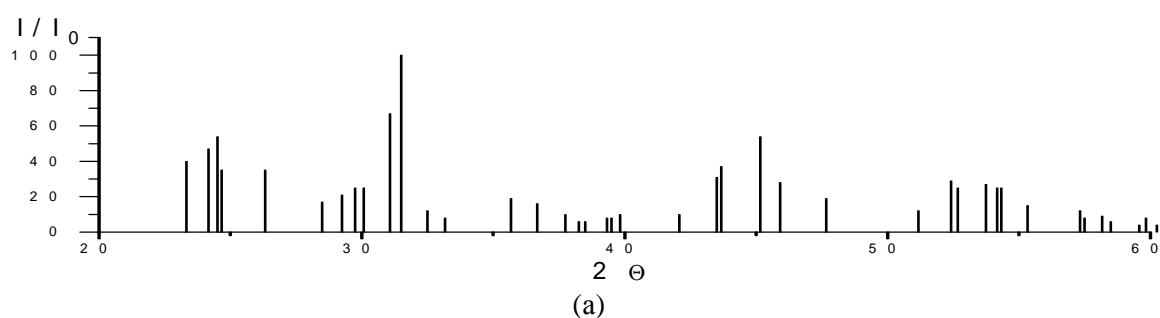


Рис.1. Штрих-діаграма зрізця одержаного при термографічному вивченні взаємодії суміші $2Ti_2S+Ti+2S$ (а) та порошкограми Ti_4TiS_4 (б) і TIS(в) розраховані за літературними даними

Одержаний продукт додатково відпалювали протягом 72 годин при 533 К,

але РФА показав, що суттєвих змін у фазовому складі не спостерігається.

Таким чином, нами виявлено складний процес утворення сполуки Tl_4TiS_4 , який кінетично уповільнений, що викликано гетерогенністю даного процесу і його швидкість зумовлюється дисперсністю вихідних компонентів і дифузійними процесами. Тому для повноти проходження процесу синтезу необхідно, мабуть, повторне неодноразове подрібнення реагуючої суміші і збільшення тривалості гомогенізуючого відпалу. Оптимізація умов синтезу неможлива лише шляхом зміни термічних умов. Вочевидь, що виникає потреба пошуку принципово нового способу одержання однорідних взірців сполуки Tl_4TiS_4 .

ЛІТЕРАТУРА

1. Betsa V.V., Galagovetz I.V., Szabo M.Yu., Barchij I.J., Peresh E.Yu., Popik Yu.V. The Influence of Electron Processes at Adsorption on the Thermoelectric Properties of Tl_4TiS_4 Single Crystals // Europhysics Conference, 25-28 July 2000, Uzhgorod, Elementary Processes in Atomic Systems, Abstracts, P.84.
2. Сабов М.Ю., Беца В.В., Севрюков Д.В., Переш Є.Ю., Попик В.Ю., Галаговець І.В. Одержання та термоелектричні властивості монокристалів Tl_4TiS_4 // Наук. вісник УжНУ. Серія хімія.– 2003.– вип.9.– С.74-76.
3. Klepp K.O., Eulenberger G. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_4TiS_4 , Tl_4SnS_4 und Tl_4TiSe_4 // Z. Naturforsch.-1984.-Bd.39b.-S.705-712.
4. Барчий І.Е., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю. Фазовые равновесия в системах $Tl_2S(Se)-TiS_2(Se_2)$ // ЖНХ.-1987.-т.32, №7.-с.1786-1788.
5. Берг Л. Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969.- 369 с.
6. Kabre S., Guitlard M., Fhahaut S. Sur le diagramme de phases du system thallium - soufre // C.R. Acad. Sci. Paris. - 1974. - T.C278, N16. - P.1043-1046.
7. Сабов М.Ю., Переш Є.Ю., Севрюков Д.В. Особливості фазоутворення в системі $Tl-S$ // Наук. вісник УжНУ. Серія хімія.– 2002.– вип.7.– с.19-21.
8. Klepp K.O. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_2TiS_4 : Ein Perthiotitanat (IV) Mit (TiS_4^{2-}) -Ketten // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie.– 1985.–Bd.40.–S.229-234.
9. Quint R., Boller H. On the crystal chemistry of hollandite-like phases with TlV_5S_8 structure: The crystal structures of $Tl_xTi_5S_8$, $Tl_xV_5S_8$ and $TlCr_5S_8$ // Materials Research Bulletin.- 1987.- V.22.-P. 1499-1504.

THE PECULIARITIES OF SYNTHESIS OF Tl_4TiS_4

Sabov M.Yu., Peresh E.Yu., Sevrjukov D.V.

The interaction at synthesis Tl_4TiS_4 from thallium sulphide (I) and free sulphurs, titanium was investigated by the differential thermal and X-ray phase analysis. Established that its process is multiphasely, through shaping of a series of peritectic thallium sulphides, and necessity of long-time annealing for transiting a response up to the extremity.