

УДК 546.03:54-16:544.01

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ СПОЛУК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Марійчук Р. Т.

Ужгородський національний університет, м. Ужгород

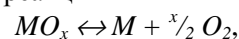
В останні роки, зі сторони спеціалістів в області твердотільної хімії зріс інтерес до синтезу матеріалів, що містять перехідні метали. Цей інтерес стосується, як оксидних (V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , NiO , CuO , Pt , Pd , Rh та Au) [1], так і халькогенідних [2-4], халькогенгалогенідних [5] та навіть оксогалогенхалькогенідних систем [6]. І це не дивно, оскільки внесення атомів перехідних металів, внаслідок наявності неспарених електронів на d -орбіталях, у кристалічні решітки навіть вже добре досліджених сполук дозволяє „надавати” сполукам надзвичайно цікаві електричні та магнітні властивості, що у свою чергу відкрили попит на них у спеціалістів у області гетерогенного каталізу, твердотільної електроніки, оптики і люмінесценції, магнетизму та ін.

Однак, присутність перехідних металів суттєво ускладнює методику синтезу через легких перехід від ступеня окиснення до іншого. Завдання ще більше ускладнюється, якщо у системі присутні два і більше елементів, для яких характерні різні ступені окиснення. Прикладом такої системи є змішані оксиди $Co_{1-x}Ni_xO$, каталітичні властивості яких майже такі ж самі, як у системи Pd/Al_2O_3 [7]. На перший погляд, є сенс дослідити системи інших перехідних металів. Однак, про системи $Fe_{1-x}Ni_xO$ чи $Fe_{1-x}Co_xO$ нічого не відомо, незважаючи на відсутність кристалографічних обмежень існування неперервних рядів твердих розчинів $X_{1-x}Y_xO$ з кубічною структурою галіту ($Fm\bar{3}m$). Адаже відмінності іонних радіусів ($rFe^{2+} = 92$ pm, $rCo^{2+} = 89$ pm, $rNi^{2+} = 83$ pm) є несуттєвими, а параметер кристалічної ґратки монооксидів не перевищує 3 %. Аналогічні умови характерні і для добре відомих систем

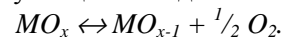
$Co_{1-x}Ni_xO$, $Fe_{1-x}Mg_xO$, $Fe_{1-x}Mn_xO$, $Ni_{1-x}Mn_xO$ та $Mg_{1-x}Mn_xO$.

Чому ж фази $Fe_{1-x}Co_xO$ та $Fe_{1-x}Ni_xO$ не існують, або невідомі? Для цього слід детальніше розглянути причини низької термічної стабільності оксидів таких металів як Аргентум та Аурум, а також причини переходів $Me_2O_5 \rightarrow MO_2 \rightarrow M_2O_3 \rightarrow M_3O_4 \rightarrow MeO \rightarrow Me$ при нагріванні оксидів Феруму, Стибію чи Плюмбуму.

Стабільність оксиду металу залежить від рівноваги реакції



або у випадку вищих оксидів



Енергія Гібса для такої реакції

$$\Delta G^f(MO_x) = \Delta G^f(MO_{x-1}) + \Delta G^f(O_2),$$

а з врахуванням того, що оксиди завзвичай і твердими речовинами, а Оксиген є газом, то рівняння набуває виду

$$\Delta G^f(MO_x) = \Delta G^f(MO_{x-1}) + \Delta G^f(O_2) \cdot R \cdot T \cdot \ln pO_2.$$

Таким чином описуються залежність стабільності оксиду від температури і концентрації кисню в оточуючій атмосфері. Базовим рівнянням, що описує парціальний тиск Оксигену над оксидом є

$$\ln pO_2 = (\Delta G^f(MO_x) - \Delta G^f(MO_{x-1})) / (R \cdot T).$$

Наприклад, відомо, що оксид Феруму (III) Fe_2O_3 , що містить атоми Феруму виключно з ступенем окиснення +3, у при нагріванні на повітрі ($pO_2 = 0.21$ атм) до температури 1300 К, перетворюється у магнетит Fe_3O_4 , який є оксидом Феруму із змішаними ступенями окиснення +2 і +3 - $FeO \cdot Fe_2O_3$. Так, парціальний тиск Оксигену над Fe_2O_3 описується рівнянням



$$\ln pO_2 = (\Delta G^f(Fe_2O_3) - \Delta G^f(Fe_3O_4)) / (R \cdot T).$$

Для розгляду залежностей границь стабільності оксидів від температури та парціального тиску Оксигену зручно користуватися p - T - x діаграмами, або діаграмами Еллінгема (Ellingham).

Оскільки енергія утворення відповідних оксидів доступна у термодинамічних таблицях, то не складає труднощів розрахувати температури переходу оксидів (наприклад, $\text{Fe} \leftrightarrow \text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$) при фіксованому парціальному тиску Оксигену (Рис. 1).

Якщо нагрівання Гематиту виконати у відкритій атмосфері, то тиск Оксигену над оксидом буде складати 0.21 атм. Якщо зразок знаходиться у атмосфері кисню, то слід розглядати лінію ізобари $p \lg p_{\text{O}_2} = 0$. З Рис. 1 видно, що при низьких температурах та високому парціальному тиску кисню стабільним є Fe_2O_3 , а при високих температурах і низькому парціальному тиску кисню (напр., інертна атмосфера) – стабільним є металічний Феррум. Температурні границі існування кожного із оксидів можуть бути зміщені зміною концентрації кисню у оточуючій атмосфері. Перетин границь існування FeO показує, цей оксид є термодинамічно нестабільним при низьких температурах. Це проявляється у тому, що при зниженні температури до 450 °С FeO розкладається на Fe_2O_3 і Fe .

Для прояснення співіснування різних оксидів і металів доцільно розглянути системи Mo-O , Ni-O та Mn-O . Відповідні p - T - x діаграми представлено на Рис. 2.

Розглянемо випадок, коли оксид Ніколу необхідно нагріти у закритому молібденовому тиглі. З Рис. 2 видно, що NiO та металічний Молібден не можуть співіснувати ні при яких температурах та парціальних тисках кисню.

На практиці, при нагріванні NiO у молібденовій ампулі спостерігається MoO_2 та металічного Ніколу. Що ж відбувається у вакуумованій запаяній молібденовій ампулі з монооксидом Ніколу? На початку, парціальний тиск Оксигену у ампулі дуже малий (вакуум). По мірі нагрівання, NiO починає розкладатися до того часу, поки парціальний тиск Оксигену не досягне значення, що відповідає рівновазі реакції $\text{NiO} = \text{Ni} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ при даній температурі. За умови повної інертності матеріалу ампули,

як тільки концентрація Оксигену досягне рівноважного значення, подальший розклад припиняється.

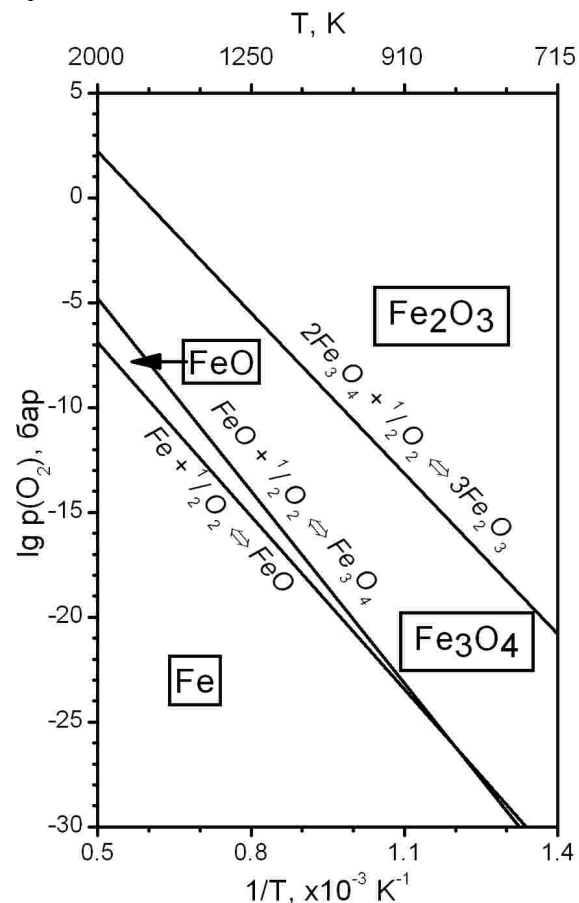


Рис. 1. p - T - x діаграма для системи Fe-O .

Однак, як видно із Рис. 2, рівноважна концентрація Оксигену над NiO занадто висока, для стабільності металічного Молібдену. Тоді, Молібден починає окислюватися Оксигеном із газової фази, що приводить до зняття його концентрації у ампулі. Для встановлення рівноваги, наступні кількості NiO починають розкладатися. Цей процес продовжується до того часу, поки весь NiO не перетвориться у металічний. Цей процес супроводжується утворенням MoO_2 . Під час реальних дослідів, спостерігається утворення відносно низькоплавких сплавів Ni-Mo і руйнування молібденової ампули.

Аналогічні процеси відбуваються при спробі синтезувати сполуки Co^{2+} та Mn^{3+} у

молібденових і танталових ампулах. Однак, немає термодинамічних обмежень для одержання сполук Mn^{2+} , тобто металічний Молібден може співіснувати з оксидом Мангану (II).

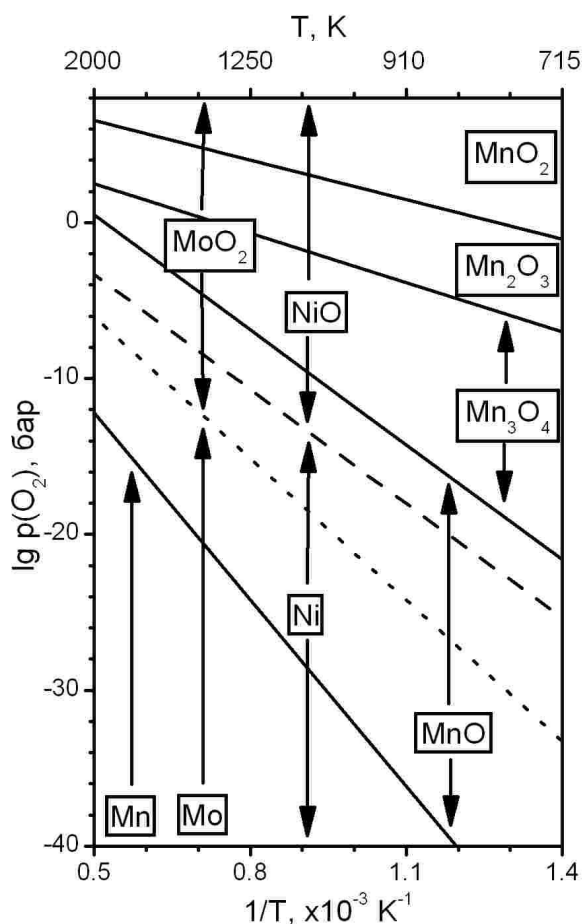


Рис. 2. p - T - x діаграми для систем Mn-O, Mo-O та Ni-O.

Далі розглянемо ряд випадків, для яких детальний аналіз термодинамічної стабільності фаз дозволить одержати сполуки, які без нього вважалися неіснуючими, або щонайменше, пояснить причини неможливості одержання певних сполук.

Синтетичні слюди.

У 60-70-х роках минулого століття у цілий ряд науководослідних груп працював над проблемою одержання синтетичних слюд $AM_3Si_4O_{10}F_2$ (A – лужний метал; M – Mg або

перехідний метіл) з високим вмістом перехідних металів [8]. Синтези виконували у відкритих системах без контролю парціального тиску. Незважаючи на багаторічні дослідження кількох науково-дослідних груп у СРСР, Японії та США, однофазних зразків одержати не вдалося. Тільки після детального термодинамічного аналізу співіснування оксидних фаз і матеріалів тигля було розроблено технологію і синтезовано синтетичні слюди з високим вмістом Феруму і Мангану [9, 10].

Система Pb-Sb-O.

Цілий ряд досліджень по синтезу і ідентифікації нових фаз виконано для системи Pb-Sb-O. Одержані результати є суперечливими, але інтерес до цієї системи не знижується через цікаві фізичні властивості одержаних зразків [11].

Суперечливість повідомлень, перш за все, пов'язана з контролем ступенів окислення метилів. p - T - x діаграму для цієї системи представлено на Рис. 3. Аналіз границь стабільності оксидів дає можливість встановити, що у відкритій системі ($p_{O_2} = 0.21$ атм) в інтервалі температур 700-1900 К можна синтезувати зразки бінарних оксидів систем PbO-Sb₂O₄. Можливим є також синтез фаз у системах PbO-Sb₄O₆, але синтез слід виконувати у інертній атмосфері (при 1000 К парціальний тиск кисню $< 10^{-10}$ бар). Для синтезу фаз у системі Pb₃O₄-Sb₂O₄, температура не повинна перевищувати 800 К, що суттєво знизить швидкість перебігу твердофазної реакції. Для синтезу фаз у системах Pb₃O₄-Sb₂O₅ та PbO₂-Sb₂O₅, слід створювати атмосферу з парціальним тиском Оксигену 10^3 та 10^5 бар, відповідно, що вимагає спеціального обладнання.

Аналогічні діаграми можуть бути побудовані для халькогенідних галогенідних систем. Так, на основі термодинамічного аналізу було знайдено метод одержання Ti_2PTe_2 не тільки через синтез із дорогих, малодоступних і складних у оперуванні елементарних речовин, а і через реакцію



Висновки.

На ряді прикладів показано, що термодинамічних аналіз співіснування фаз з різними ступенями окислення перехідних металів є важливою частиною розробки технології одержання нових матеріалів.

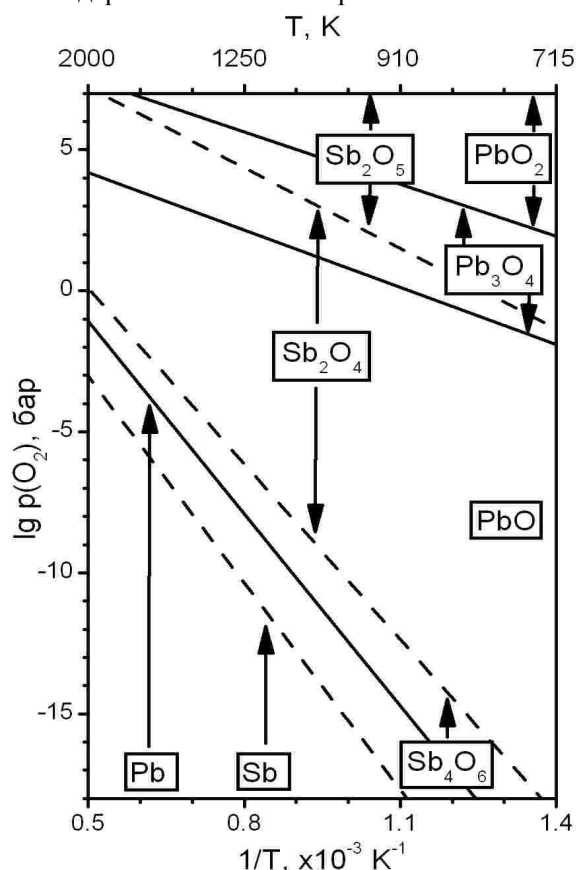


Рис. 3. p - T - x діаграми для систем Pb-O та Sb-O.

Література

1. T. Yokota, Y. Kubota, Y. Takahata, T. Katsuyama, Y. Matsuda, J. Chem. Engineer. Jpn. 2004, 37, 238

2. Shemet V.Ya., L.D. Gulay L.D., Olekseyuk I.D. Crystal structures of the ScAgSe_2 and $\text{Sc}_{1.02}\text{Cu}_{0.54}\text{Sn}_{1.1}\text{S}_4$ compounds // J. Alloys Comp. - 2007. V.426. P.186-189.

3. Marchuk O.V., Gulay L.D., Parasyuk O.V. The Cu_2S - HgS - GeS_2 system at 670 K and the crystal structure of the $\text{Cu}_6\text{Hg}_{0.92}\text{GeS}_{5.92}$ compound // J. Alloys and compounds - 2002, - V. 333 . P.143-146.

4. Yurchenko O.M., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V., Pankevych V.Z. Single crystal growth and properties of AgCaGeS_4 // J. Cryst. Growth - 2005.- V.275, N1-2. - P.1677-1679.

5. K. Richter, M. Ruck, B. A. Popovkin, P. Schmidt / Zur Existenz von Cer(III)-Selenat(IV)-Chloriden // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, - V.632, N.12-13, P.2124.

6. H. Oppermann, P. Schmidt, Dao Quoc Huong, C. Hennig / Determination of the Enthalpy of Formation of SmOCl by Solution Calorimetry // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. - 2002. V.628, Issue 13, P.2823-2824.

7. M.S. Wickleder / NdClSeO_3 and ErClSeO_3 : First Chloride-Selenites of the Rare Earth Elements // 2002. V57b, P.1414-1418.

8. В.Д. Ткаченко, Є.С. Луговская / Ізоморфні заміщення в тетрадрічній сітці баноїєвого флогопіту // Доп. АН Укр. РСР. 1970. - Т.12. - С.111-113.

9. R. Mariychuk, A. Baumgartner, F. E. Wagner et. Al / Synthesis, Structure, and Electric Conductivity of Ferrous Tainiolite and Its Oxidative Conversion into Coarse-Grained Swellable Smectite / Chemistry of Materials, 2007. - V. 19, 11, P.5377-5387.

10. A. Baumgartner, C. Butterhof, S. Koch, Sebastian et al. / Melt synthesis and characterization of synthetic Mn-rich tainiolite // Clays and Clay Minerals. 2009. - V.57, N2. - P.271-277.

11. Милян. П.М., Семрад Е.Е. Получение и свойства соединений системы $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_5$ // ЖНХ. -2005.- Т.50, №10.- С.1711-1716.

PECULIARITIES OF THE SYNTHESIS OF MATERIALS WITH TRANSITION METALS

R.T. Mariychuk

The peculiarities of the synthesis of compounds with transition have been discussed. The importance of thermodynamic analysis has been shown on the number of examples related to oxide, sulphide and oxohalogenide systems.