

УДК 541.13

ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ СУЛЬФІД СТИБІЮ(III) – ХЛОРИД КУПРУМУ(I)

Мустяца О.Н.¹, Янкович В.М.²

¹*Національний транспортний університет, Київ, Україна*

²*Національний технічний університет України "КПІ", Київ, Україна*

E-mail: vnyan@ukr.net

Методами попередньої термодинамічної оцінки можливостей перебігу процесів, гравіметрії, візуально-термічного і рентгенофазового аналізу, а також методом електропровідності досліджено і встановлено взаємний вплив індивідуальних Sb_2S_3 , $CuCl$ на властивості їх сумішей у повному інтервалі складів при температурах - від кімнатної до $900^\circ C$. На основі комплексного фізико-хімічного дослідження матеріалів системи $Sb_2S_3 - CuCl$ у розплавленому і твердому станах розроблено спосіб одержання $SbCl_3$.

Ключевые слова: синтез, розплави, фізико-хімічне дослідження, електропровідність.

ВСТУП

Металевий стибій та його сполуки завдяки своїм специфічним фізико-хімічним властивостям знайшли широке застосування у різних галузях промисловості і є суб'єктами різних наукових досліджень. Особливе місце серед сполук стибію займає його сульфід Sb_2S_3 . У першу чергу, він є основною мінеральною складовою сульфідної промислової сировини і досить легко методом зейгерування може бути отриманий як товарний продукт. У твердому стані Sb_2S_3 проявляє напівпровідникові властивості, а у розплавленому – йонно-електронні. Він має шарувату структуру і може бути легко інтеркальований, що є важливим при застосуванні його як катодної маси у хімічних джерелах струму (ХДС) нового покоління. Якщо у твердому стані сульфід стибію(III) досліджений досить повно, то для високотемпературної фізико-неорганічної хімії він є об'єктом досліджень.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Виходячи з попереднього огляду літературних джерел, а також з теоретичної і практичної точок зору цікавим є фізико-хімічне встановлення можливості синтезу матеріалів системи $Sb_2S_3 - CuCl$, дослідження електропровідності її зразків у розплавленому і твердому станах з подальшим наданням рекомендацій щодо практичного їх застосування.

Для досягнення поставленої мети використано хімічний, візуально-термічний, рентгенофазовий (Дрон-3М) аналізи, а також контактний, двозондовий метод дослідження електропровідності на змінному струмі (1-10 кГц).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Фізико-хімічному дослідженню синтезу матеріалів системи передувало вивчення властивостей індивідуальних сульфідів стибію(III) (Sb_2S_3) різної кваліфікації і хлориду купруму (I) – CuCl . Встановлено, що у розплавленому стані домішки, які (до 3%) присутні у досліджуваних зразках Sb_2S_3 , практично не впливають на характер і величини його α . Із зміною температури в межах $t_{\text{пл.}} - 800^\circ\text{C}$ електропровідність зростає від 0,18 до 1,80 Cm/cm майже за експоненціальним законом (рис. 1, крива 1). Дослідження термо-ЕРС (α), йонної частки провідності (v_i) і вольт-амперних залежностей розплаву Sb_2S_3 [1-9] свідчать про йонно-електронну природу його провідності. Йонна частка провідності зменшується із зростанням температури ($650-800^\circ\text{C}$) від 0,62 до 0,53. Електронна складова, як показали дослідження α і α , має напівпровідникову природу. CuCl у розплавленому стані є типовим йонним провідником із провідністю вищою за таку для Sb_2S_3 (рис. 1, крива 2). Тому необхідно було вивчити взаємний вплив вихідних речовин на фізико-хімічні властивості їх сумішей.

Попередньо вивчена можливість утворення гомогенних матеріалів в системі у всьому концентраційному діапазоні. Синтез зразків проводили у скловуглецевих тиглях, розміщених у кварцових реакторах, в атмосфері інертного газу (Ar). Наважки речовин у відповідних співвідношеннях нагрівали до температур на 50 градусів вищих за температуру плавлення сульфідів стибію(III) із постійним перемішуванням розплаву і витримували його за цих умов протягом однієї години. Після охолодження зразки легко відлущувались від скловуглецю, диспергувались і аналізувались рентгенофазовим методом.

Одержано гомогенні матеріали у всьому інтервалі складів через кожні 5 мол. % CuCl ; матеріали із вмістом 20-40 мол. % CuCl склоподібні. Дані з вивчення електропровідності і гравіметричних досліджень представлені на рисунках 1, 2 і в таблиці 1.

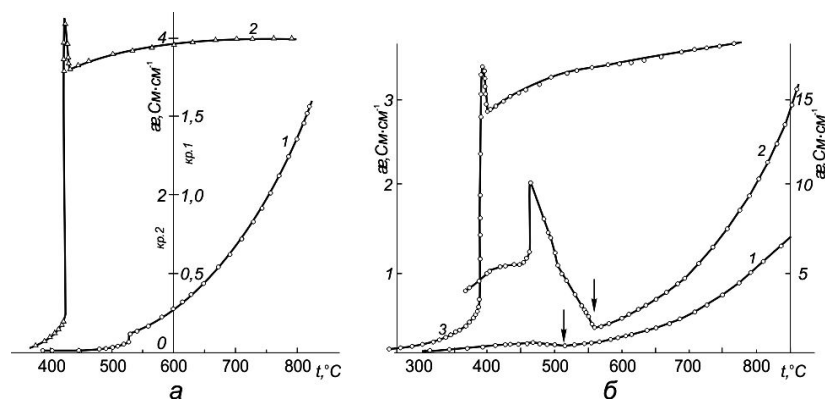


Рис. 1. Політерми питомої електропровідності матеріалів системи сульфід стибію(III) – хлорид купруму (I) у рідкому і твердому станах: а) для індивідуальних сульфідів стибію (кр. 1) і хлориду купруму (I) (кр. 2); б) для зразків, які містять: 1 – 55; 2 – 65; 3 – 95 мол. % CuCl .

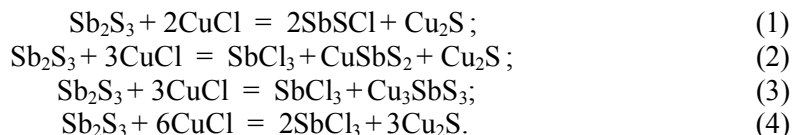
Політерми електропровідності зразків системи, що містять більше 50 мол.% CuCl, мають складний характер (рис. 1, б) і свою закономірність: в рідкому стані κ з підвищенням температури зростає за законом наближеним до експоненційного; із початком кристалізації і зниженням температури електропровідність зростає майже за лінійним законом, а починаючи із 470°C падає. За неї кристалізується евтектика (рис. 2, а, кр. 4 – лінія ліквідусу). Особливі властивості у твердому стані мають склади системи із вмістом 70 і 80 мол.% CuCl (табл. 1).

Електропровідність для них за кімнатної температури (20°C) вже складає $0,70 \cdot 10^{-2}$ і 6,19 См/см, відповідно. При 288°C для першого вона зростає майже на два порядки, а для другого – у 1,5 рази. Ці склади за своїми електрофізичними властивостями є цікавими об'єктами для подальшого їх дослідження у якості катодних матеріалів високопотужних хімічних джерел струму нового покоління.

Таблиця 1
Електропровідність (κ) і її абсолютний температурний коефіцієнт (α)
матеріалів системи сульфід стибію – монохлорид міді

70 мол. % CuCl			80 мол. % CuCl		
t, °C	$\kappa \cdot 10^2$, См/см	α , См/см·град.	t, °C	$\kappa \cdot 10^2$, См/см	α , См/см·град.
20	0,7	$1,72 \cdot 10^{-1}$	20	619	$2,5 \cdot 10^{-2}$
40	1,6		40	668	
52	2,2		51	693	
66	2,8		86	782	
96	4,6		100	821	
130	6,3		114	855	
152	7,3		136	912	
180	8,8		160	965	
214	14,0		190	1050	
230	19,0		218	635	
242	22,0		223	666	
256	30,5		240	734	
276	43,0		266	855	
288	51,0		296	988	
		310	1090		
		330	1160		
		366	1350		
		378	1380		
		395	1543		
				4,94 · 10 ⁻²	

Закономірність у зміні фізико-хімічних властивостей зразків обумовлена протіканням при синтезі хімічних процесів, що супроводжуються утворенням нових речовин за реакціями:



Підтвердженням цьому є гравіметричне дослідження (рис. 2, б). Зміна маси зразків матеріалів системи в залежності від співвідношення компонентів повністю відповідає наведеним реакціям, підтверджується даним рентгенофазового аналізу і системного дослідження електропровідності. Утворення при синтезі зразків системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CuCl}$ газоподібного хлориду стибію(III), який у конденсованому вигляді збирався на холодних стінках кварцового реактора стало причиною більш ретельного вивчення режимів синтезу.

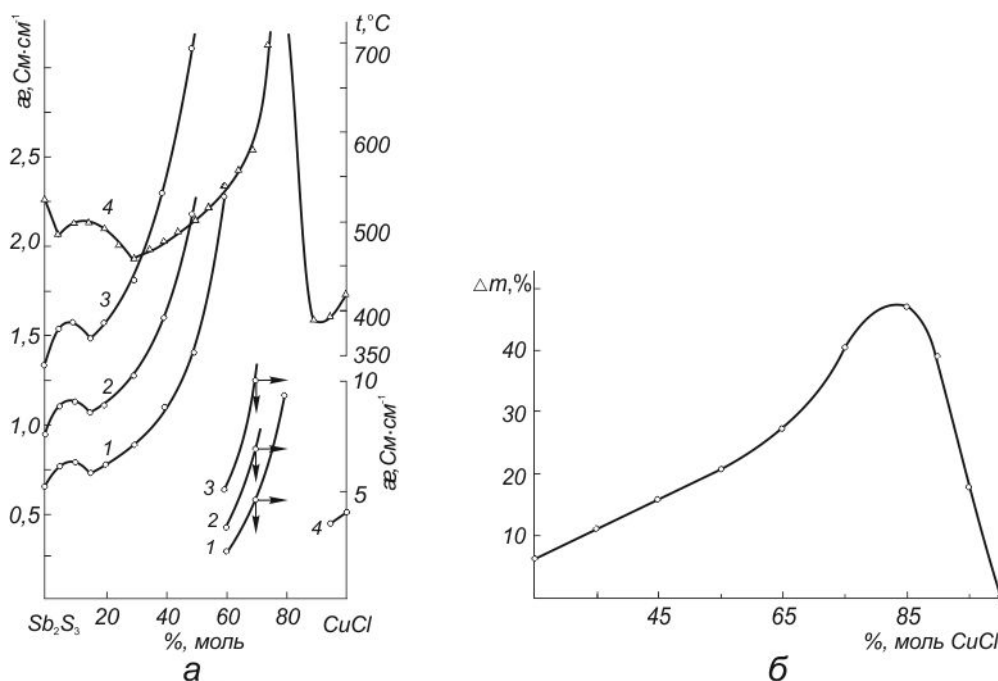


Рис. 2. Ізотерми питомої електропровідності (а) (1 – 600; 2 – 700; 3 – 800°C) матеріалів системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CuCl}$ у порівнянні із лінією ліквідусу (4) і відносна зміна маси зразків (б) після проведення синтезу матеріалів системи в залежності від доданої кількості CuCl .

Наслідком проведеного комплексного фізико-хімічного дослідження системи стала розробка нового способу одержання хлориду стибію (III). Його використовують для виготовлення чистого оксиду стибію(III), застосовуваного для одержання металу особливої чистоти та напівпровідникових матеріалів [10].

Синтез $SbCl_3$ проводять у кварцовому реакторі, заповненому інертним газом (аргоном), сплавленням у скловуглецевому тиглі певних кількостей хлориду міді (I) і сульфіді стибію (III) за температур, не вищих за температуру плавлення Sb_2S_3 . Час проведення процесу у всіх дослідах після досягнення температури не перевищує 30 хв.

Для дослідів були використані сульфід стибію(III) кваліфікації "технічний" і хлорид купруму(I) "чда".

Техніко-економічна ефективність забезпечується тим, що синтез здійснюють сплавленням сульфіді стибію (III) і хлориду купруму (I) у молярному співвідношенні 1:(4,8-6,2) моль в атмосфері аргону за температури 450-550°C. Запропонований спосіб значно спрощує технологію, підвищує практично на порядок продуктивність процесу й поліпшує умови праці [10] (табл. 2).

Таблиця 2

**Порівняння технологічних параметрів синтезу $SbCl_3$ із розплавів системи $Sb_2S_3 - CuCl$ (досліди 1-8) і розчинів на основі соляної кислоти (дослід 9) [10].
Навжка 20 г**

№ Дослід	Співвідношення компонентів у шихті, моль		t, °C	τ, хв.	Вихід $SbCl_3$, %	Примітка
	CuCl	Sb_2S_3				
1	4,0	1	500	25	88,0	Низький вихід
2	4,8	1	500	25	97,3	
3	6,2	1	500	25	99,8	
4	7	1	500	25	82,9	Низький вихід
5	5,5	1	450	25	99,6	
6	5,0	1	550	25	96,4	Низький вихід
7	5,0	1	400	25	85,7	
8	6,0	1	600	25	94,1	
9	6,0(HCl)	1	80-90	25	8,4	Домішка купруму Пара HCl і H ₂ S

Він дозволяє вести процес із великою інтенсивністю, оскільки швидкість процесу взаємодії в розплавах у десятки разів вище за таку у розчинах. При цьому забезпечується екологічна чистота й значно поліпшуються умови праці на робочому місці. Спрощується апаратурне оформлення процесу за рахунок зменшення об'ємів реагентів (використовуються тверді матеріали) і суттєво зменшуються виробничі площі.

При проведенні синтезу із вмістом хлориду купруму(I) менше 4,8 моль знижується вихід основного продукту $SbCl_3$. Якщо процес вести при співвідношенні компонентів, зокрема хлориду купруму(I), більше 6,2 моль, процес протікає з утворенням, крім основного продукту, складних сполук купруму, які, частково сублимуючись, забруднюють $SbCl_3$. Проведення синтезу хлориду стибію (III) за температур, нижчих за 450°C, веде до збільшення часу перебігу процесу й

зниженню його інтенсивності, а підвищення температури вище 550°C збільшує виніс неосновного продукту реакції в результаті сублимації в приймач основного продукту.

ВИСНОВКИ

1. Методами попередньої термодинамічної оцінки можливостей перебігу процесів, гравіметрії, візуально-термічного і рентгенофазового аналізів, а також методом електропровідності досліджено і встановлено вплив індивідуальних Sb_2S_3 , $CuCl$ на властивості їх сумішей у широких межах складів від 5 до 95 мол. % хлориду купрум(I) в діапазоні температур від кімнатної до 900°C.
2. Встановлено оптимальні параметри (склад, температурний режим, час) для проведення синтезу хлориду стибію (III) із вихідних Sb_2S_3 і $CuCl$.
3. На основі комплексного фізико-хімічного дослідження матеріалів системи $Sb_2S_3 - CuCl$ у розплавленому і твердому станах розроблено спосіб одержання $SbCl_3$.

Список літератури

1. Мустяца О.Н. Исследование электропроводности расплавов системы $Sb - S$ / О.Н. Мустяца, А.А. Великанов, Ю.К. Делимарский // Электрохимия. – 1969. – Т.5, № 3. – С. 366–371.
2. Velikanov A.A. Current transport in chalcogenide melts / A.A. Velikanov, T.A. Kusnitsina, O.N. Mustyatsa, V.F. Zinchenko //6–International Conference on amorphous and liquid semiconductors (Leningrad, USSR, November 18-24, 1975): Abstr. – USSR: Leningrad, 1975. – P. 185–186.
3. Мустяца О.Н. Электрохимическое исследование расплавов сульфидных, сульфидно-окисленных и окисленных сурьмяных материалов / О.Н. Мустяца, А.А. Великанов //Физико-химические свойства расплавленных и твердых электролитов. – К.: Наукова думка, 1979. – С. 3–29.
4. Мустяца О.Н. Ионно-электронная природа проводимости расплавов стибнита / О.Н. Мустяца, А.А. Великанов, Г.М. Загорский //Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Ч.1. Физическая химия ионных расплавов. – Свердловск: Наука, 1979. – С. 42–44.
5. Великанов А.А. Переработка сульфидных материалов электролизом из расплавов / А.А. Великанов, О.Н. Мустяца //Физическая химия и электрохимия редких металлов в солевых расплавах. – Апатиты. – 1984. – С. 119–123.
6. Великанов А.А. Электропроводность расплавов халькогенидов и параметры переноса зарядов в них / А.А. Великанов, О.Н. Мустяца, В.Ф. Зинченко и др. //Термодинамика и полупроводниковое материаловедение. – М.: Металлургия, 1983. – С. 304–306.
7. Засуха В.А. Природа изменения электропроводности в халькогенид-галогенидных расплавах / В.А. Засуха, В.Д. Присяжный, В.И. Лысин, О.Н. Мустяца, Б.Л. Голуб //Расплавы. – 2002. – № 1. – С. 56–61.
8. Мустяца О.Н. Транспорт струму в високотемпературних розплавах на основі халькогенідів кольорових металів / О.Н. Мустяца //LXIV Наук.-практ конф. наук.-педагог. прац.,асп.,студ. та стр.підр. у-ту (Київ, 14-16 травня 2008 р.): Тез. доп. – К., 2008. – С. 64–65.
9. Лисін В.І. Електрохімічні властивості розплавів систем сульфід стибію – іонногенні добавки / В.І. Лисін, О.Н. Мустяца, Г.В. Гедзь //Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – С. 122–127.
10. Мельников С.М. Сурьма / С.М. Мельников, А.А. Розловский, А.М. Шуклин и др. [Под ред. С.М. Мельникова]. – М.: Металлургия, 1977. – 536 с.

Мустьяца О.Н. Физико-химическое исследование процесса синтеза материалов системы сульфид сурьмы(III) – хлорид меди(I) / О.Н. Мустьяца, В.Н. Янкович // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С.152-158.

Методами предварительной термодинамической оценки возможности протекания процессов, гравиметрии, визуально-термического и рентгенофазового анализов, а также методом электропроводности исследовано взаимное влияние индивидуальных Sb_2S_3 , $CuCl$ на свойства их смесей во всем интервале составов при температурах – от комнатной до $900^{\circ}C$. На основе комплексного физико-химического исследования материалов системы $Sb_2S_3 - CuCl$ в расплавленном и твердом состояниях разработан способ получения $SbCl_3$.

Ключевые слова: синтез, расплав, физико-химическое исследование, электропроводность.

Mustjatsa O.N. Physico-chemical investigation of the synthesis of the systems antimony(III) sulphide – copper(I) chloride / O.N. Mustjatsa, V.M. Yankovich // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 152-158.

By rough thermodynamics appreciation of the possibility of the of the process and with the help of methods of the thermal, X-ray diffraction analysis, conductivity it was invastigated the mutual influences of the pure Sb_2S_3 , $CuCl$ on the properties of the system $Sb_2S_3 - CuCl$ in the temperature range $25 - 900^{\circ}C$.

On the base the complex physico-chemical investigation melted and condensed system $Sb_2S_3 - CuCl$ it was proposed the method of preparation of $SbCl_3$.

Keywords: synthesis, melting, physical and chemical investigation, conductivity.

Поступила в редакцию 11.09.2011 г.