

На правах рукописи

КОСЯКОВ Андрей Викторович



Построение фазовых диаграмм и регулирование состава промежуточных фаз в системах Ga-Ni, Ga-Cu, In-S и In-Se при использовании вспомогательного компонента

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж - 2010



00349 1593

Работа выполнена в ГОУ «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель

доктор химических наук
Завражнов Александр Юрьевич

Официальные оппоненты

доктор химических наук
Васильева Инга Григорьевна

доктор химических наук
Зарцын Илья Давидович

Ведущая организация

Учреждение Российской академии наук
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится 25 февраля 2010 г. в 16⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в зональной научной библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан 22 января 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Семенова Г.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из важнейших задач в рамках неорганической химии является синтез соединений с заранее заданным *составом*, который во многом определяет *свойства* материалов. Для синтеза соединений известного состава необходимо владеть информацией о фазовой диаграмме. Наиболее информативные данные при исследовании *p-T-x* диаграмм неорганических систем получаются при использовании методов измерения давления насыщенного пара (тензиметрические методы). Однако существуют системы, для которых тензиметрические исследования оказываются невозможными. Причиной этого могут быть слишком малые величины давления насыщенных паров над исследуемыми фазами (для манометрического метода < 1 мм рт ст.) или кинетические затруднения. Именно для таких систем может быть применен метод вспомогательного компонента. Суть метода состоит в том, чтобы обойти равновесие



и создать пригодное для исследования равновесие со вспомогательным, дополнительно вводимым в систему компонентом. Например,



где *C* – вспомогательный компонент, а из веществ *C* и *AC_y* хотя бы одно должно быть летучим.

По сути тот же метод и те же равновесия могут использоваться для регулирования состава (нестехиометрии) неорганических соединений. В этом случае суть регулирования заключается в дозированной селективной экстракции или внедрении в твердую фазу одного из образующих эту фазу компонентов. В такой организации метод регулирования нестехиометрии при использовании вспомогательного компонента близок классическим *химическим транспортным реакциям* (ХТР). Отличие от классических ХТР заключается в том, что в данном случае исходный образец не подвергается пересублимации: за счет строгой селективности реакции типа (2) в этом образце происходит лишь изменение соотношения компонентов.

Однако возможности метода вспомогательного компонента изучены далеко не достаточно. В литературе имеется некоторое количество работ, в которых ряд бинарных и тройных систем с участием серы исследовались при помощи водорода или углерода (летучие формы – H₂S и CS₂ соответственно). Однако систематических исследований в этом направлении не было. Работы проводились при помощи динамических или малонадежных квазистатических методик, что ставит под вопрос достоверность полученных результатов. *Строго статические* манометрические методики использовались лишь для исследования систем Ga-S и Ga-Se.

Еще меньшее количество работ относится к использованию метода вспомогательного компонента для регулирования состава. Достаточно полно – как в изо-

термических условиях, так и в градиенте температур – была изучена лишь единственная система (Образец системы Ga-Se – ПАРGa+Ga₃– Шихта системы Ga-Se).

До сих пор не использовались возможности метода для регулирования состава соединений с металлической природой. Не рассматривался вопрос о возможности получения соединений с такими значительными отклонениями от стехиометрии, при которых достигаются *метастабильные состояния*. Следует отметить, что при направленном химическом синтезе основное внимание уделяется перспективам прецизионного задания *физических* свойств материала (например, концентрации носителей заряда в полупроводнике) при очень небольших изменениях состава. Однако лишь единичные работы посвящены регулированию *химической реакционной способности* неорганических веществ. Последняя, как правило, связана со значительными изменениями составов, которые захватывают метастабильные состояния. Особенно перспективны метастабильные материалы с повышенной химической активностью при их использовании в качестве катализаторов, соактиваторов и т.д. При этом представлялось интересным сравнить возможности метода вспомогательного компонента в заявленных ниже задачах для фаз с различным типом химической связи. Системы In-S и In-Se были выбраны как образующие ковалентно-ионные промежуточные соединения, а системы Ga-Cu и Ga-Ni – металлические.

Цель работы состоит в построении фазовых диаграмм и синтезе соединений с заданным составом и реакционной способностью в системах In-S, In-Se, Ga-Cu и Ga-Ni при использовании метода вспомогательного компонента.

Для достижения цели решались следующие **основные задачи**:

- выбор и обоснование подходящих систем для последующего применения метода вспомогательного компонента в регулировании нестехиометрии и реакционной способности бинарных соединений с различным типом химической связи;
- уточнение *T-x* диаграмм выбранных бинарных систем при использовании *традиционных методов* физико-химического анализа (ДТА, РФА и т.д.);
- построение *p_r-T-x*, *K_p[#]-T-x* диаграмм и исследование областей гомогенности промежуточных фаз при использовании вспомогательного компонента;
- экспериментальное доказательство существования стационарных состояний без массопереноса в неизотермических газотранспортных системах. Регулирование нестехиометрии фаз в выбранных системах;
- создание метастабильных материалов со значительными отклонениями от базового стехиометрического состава и оценка реакционной способности (каталитической активности) этих материалов;

Научная новизна. Для регулирования состава металлидных фаз разработан и применен метод *селективных транспортных химических реакций*. Выявлены условия (температуры, концентрации), позволяющие при использовании метода вспомогательного компонента получать металлиды заданного состава в системах Ga-Cu

и Ga-Ni. Для двух неизотермических иодидных газотранспортных систем с участием галлиевых соединений меди и никеля доказаны: (а) - обратимость химического селективного переноса компонента (галлия) и (б) - переход системы к конечному стационарному состоянию без массопереноса.

При использовании данного метода впервые экспериментально доказана возможность получения материалов типа “скелетного” никеля. Для системы Ga-Ni определены условия синтеза таких металлов. Показано, что для создания каталитически активных материалов удаление активного компонента следует проводить при минимально возможных температурах и в заведомо неравновесных условиях, например, в потоке пара транспортного агента. Для реакции направленного разложения паров бензилового спирта показана эффективность катализаторов, полученных новым способом. Возможность проведения реакций соактивации показана на примере синтеза изооктана, проводимого при пропускании паров *n*-бутилхлорида над интерметаллидами системы Ga-Ni.

Для исследования систем In-S и In-Se при использовании водорода в качестве вспомогательного компонента разработан и применен спектрофотометрический способ сканирования *p-T-x* диаграмм. Подтверждено существование между фазами $In_{3-x}S_4$ и In_2S_3' (низкотемпературная модификация) узкой гетерогенной области, которая ограничена сверху температурой перитектического распада фазы In_2S_3' (415 °C). Обнаружена тенденция к распаду широкогомогенной фазы $In_{3-x}S_4$. Определены температурные зависимости для давления пара серы (S_2) над конденсированными сульфидами индия.

Практическая значимость. Предлагаемый новый “сухой” способ получения катализаторов представляется перспективным для ускорения реакций, протекающих при относительно высоких температурах (>150 °C), а также реакций, присутствие воды в которых исключается. Разработанный способ сканирования *p-T-x* диаграмм, основанный на спектрофотометрическом исследовании состава равновесного с твердым телом газа вспомогательного компонента, является инструментом для изучения широкого круга двух- и многокомпонентных систем. По фазовым диаграммам систем In-S, In-Se, Ga-Cu и Ga-Ni получены новые данные, которые являются справочным материалом в работах по химической термодинамике и материаловедению.

Положения, выносимые на защиту:

- экспериментально доказана обратимость регулирования состава (нестехиометрии) металлидов в системах Ga-Cu и Ga-Ni в закрытой неизотермической системе при использовании селективной иодидной газотранспортной реакции;

- разработан и применен новый безводный способ синтеза каталитически активных металлов, основанный на селективном удалении одного из компонентов металида при обработке последнего потоком паров транспортного агента;

- полученные с применением новой спектрофотометрической методики данные по температурным зависимостям давления насыщенных паров серы (S_2) над сплавами системы In-S различного состава подтверждают существование фаз InS' , In_6S_7 , $In_{3-x}S_4$ и In_2S_3' ;

- показано, что область гомогенности фазы $In_{3-x}S_4$ при температуре $415\text{ }^\circ\text{C}$ простирается от $57,8\pm 0,2$ до $60,00\pm 0,05$ мол. %.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 2 реферируемых журналах и 12 тезисах докладов конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 145 страницах, содержит 53 рисунка и 20 таблиц, список цитируемой литературы (103 наименования) и Приложение на 8 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены термодинамические основы исследования фазовых диаграмм и регулирования нестехиометрии неорганических соединений при использовании вспомогательного компонента. В этой же главе в соответствии с основными задачами работы обосновывается выбор подходящих систем, в которых бы реализовывались соединения с металлическим либо с ковалентно-ионным типами химической связи.

В качестве бинарных систем с ковалентно-ионным характером связи для исследования и регулирования нестехиометрии выбраны системы In-S и In-Se, в которых имеется множество полупроводниковых фаз. В качестве вспомогательного компонента для этих систем был выбран водород. В этой части работы приводится обоснование сделанного выбора. С учетом того, что водород, судя по литературным данным, не образует бинарных или тройных соединений с участием индия, а халькогениды индия обладают малыми значениями давлений насыщенных паров (< 1 мм. рт. ст., кроме высокотемпературных фаз In_2Ch_3 при температурах, близких к плавлению), равновесие с паром описывается единственной реакцией



где Ch = S или Se. На возможность исследований указанных систем при помощи водорода указывает и очень малая растворимость водорода в твердых полупроводниковых халькогенидах металлов. В этой же части работы анализируются доста-

точно обширные, но несистематические исследования сульфидных фаз при помощи водорода. Отмечаются недостатки использованных методик, к которым можно отнести, например, неравновесные условия проведения реакции с водородом.

В качестве систем, в которых реализуются бинарные металлidные фазы, были выбраны Ga – Cu, Ga – Ni и Cu – Ge, а в качестве вспомогательного компонента – иод в форме высших иодидов Ga (Ge). Выбор металлidных систем обусловлен тем, что “скелетные” никель и медь являются наиболее яркими примерами материалов, получаемых при селективной экстракции из сплавов элементов III (Al) или IV (Si, Ge) групп ПС. Замена галлием традиционно используемого в сплавах для синтеза “скелетных” металлов алюминия вызвана сложностью селективной газотранспортной экстракции этого элемента. В этой же части работы приводятся литературные данные по отмеченным диаграммам.

Во второй главе описаны используемые в работе классические методы исследования фазовых диаграмм: дифференциально-термический анализ (ДТА), рентгеновские методы, масс-спектрометрия, а также основы спектрофотометрического анализа. Обсуждается основанная на использовании блоков ТРМ-101 и ТРМ-201 модернизация установки ДТА, позволившая понизить погрешность измерения температуры до 0,1 - 0,3 °С при скорости изменения температуры 1 °С/мин.

Третья глава посвящена решению заявленных задач, связанных с регулированием нестехиометрии металлidов (системы Ge-Cu, Ga-Cu и Ga-Ni) и созданием каталитически активных структур наподобие “скелетных”. В начале этой главы приводятся данные ДТА, позволившие уточнить фазовые диаграммы систем Ni-Ga и Cu-Ga. Показано, что известное в литературе соединение NiGa₄ оказывается более близким по стехиометрии к составу NiGa₃. Уточнены температуры перитектического плавления фаз NiGa₃ (372 ± 2 °С), Ni₂Ga₃ (954.8 ± 0.5 °С), а также перитектоидного распада фаз Ni₃Ga₅, Ni₃Ga₃, Ni₃Ga₂. Отмечается эффект, предположительно отнесенный к полиморфному переходу в фазе Ni₂Ga₃ при температуре около 794 °С. Аналогичная работа проведена в отношении системы Ga-Cu, для которой получено хорошее согласование с литературными данными.

Следующая часть данной главы посвящена проверке возможности обратимого регулирования состава металлidов в закрытой неизотермической системе в условиях, допускающих равновесие с паром. Количественный анализ раствора конденсата закаленного пара показал, что химический перенос галлия в системах Ga-Ni и Ga-Cu, действительно, является практически селективным и сводится к реакции



Напротив, транспорт германия из фаз системы Cu-Ge не обладал должной селективностью, что заставило исключить данную систему из дальнейшей работы.

Проверку обратимости селективного переноса галлия и достижимости стационарных состояний без массопереноса осуществляли при помощи весового статического метода. Для проведения опыта в один из концов кварцевого реактора помещали навеску GaI_3 и образец интерметаллида. В условиях эксперимента этот конец находился при температуре T_2 , а противоположный конец (в который в некоторых экспериментах вводилась шихта из металлического галлия) – при температуре T_1 . Для снижения кинетических затруднений эксперименты проводились при температурах, соответствующих расплавам интерметаллидов.

Обратимость селективного химического переноса галлия *из* или *в* образцы интерметаллидов видна на рис. 1. Из этих рисунков следует, что направление массопереноса зависит от температур T_2 и T_1 , а также от состава исходного интерметаллида. В результате транспорта галлия состав образца “подстраивается” под выбранные температуры (T_2 , T_1) и газотранспортная система достигает стационарного состояния, в котором массоперенос отсутствует. Отмечается, что сплавы на основе никеля гораздо сильнее удерживают галлий по сравнению с расплавами на основе меди и в условиях стационарности в первых из них содержание галлия гораздо выше (см. рис. 2а и 2б).

Заключительная часть данной главы посвящена синтезу дефектных структур на основе никеля и меди по методу селективных химических транспортных реакций в сильно неравновесных условиях (в потоке паров транспортирующего компонента) и оценке каталитической активности материалов. Суть способа состоит в том, что поток транспортирующего агента (GaI_3) пропускается через порошок интерметаллида при температурах 400–800 °С. При этом часть связанного галлия захватывается паром, образуя GaI . Для сплавов Ga-Ni удавалось извлекать галлий из сплавов с содержанием этого элемента от 67–80 мол % до 50 ± 2 мол.%. Таким образом, так же, как и в методе выщелачивания, удаление активного компонента из матрицы металлида происходит лишь частично. Рентгеновская порошковаяграмма полученного образца показывает его многофазный характер (фазы NiGa , Ni_2Ga_3 и др.) и значительную аморфизацию.

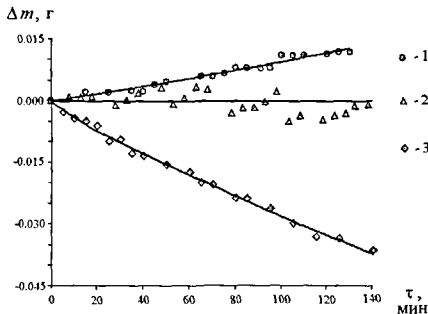


Рис. 1. Различные направления массопереноса галлия в системе “Сплав_{Cu-Ga}–Пар_{GaI+GaI₃}–Шихта_{мет. Ga}” в зависимости от температурных условий. Температура T_2 фиксирована ($T_2=820$ °С), 1 – $T_1=520$ °С, 2 – $T_1=570$ °С, 3 – $T_1=600$ °С. Исходный состав сплава $x_{2(\text{Ga})}^0=22$ мол.%. Под положительным изменением массы (Δm) понимается перенос, при котором галлий удаляется из сплава.

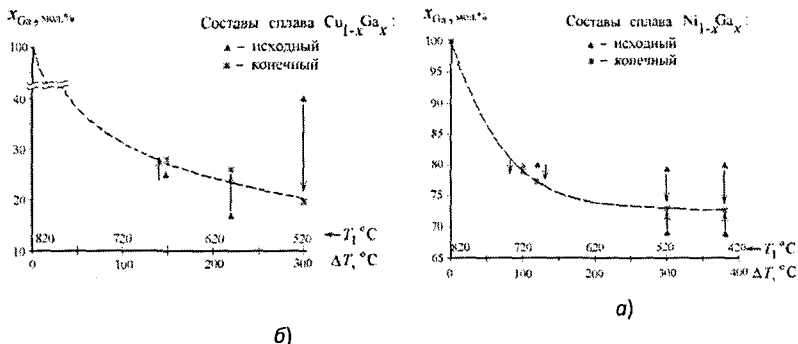


Рис.2. Изменение и конечный (стационарный) состав интерметаллида в газотранспортной системе "Образец (Ga-Cu , Ga-Ni) - Пар $_{\text{GaI}+\text{GaI}_3}$ - Шихта мет. Ga" в зависимости от температуры шихты T_1 (или, что тоже самое - от разницы температур между зонами: $\Delta T = T_2 - T_1$). Температура образца $T_2 = 820^\circ\text{C}$. Направление переноса при переходе системы в стационарное состояние показано стрелочками.

Далее описывается сравнение каталитической активности никелевых материалов, получаемых различными путями. На примере реакции каталитического восстановления нитробензола в анилин посредством гидразина показана примерно одинаковая активность катализаторов, полученных из сплавов NiGa_3 и NiAl_3 по стандартной методике (водно-щелочной обработкой). Сделан вывод о том, что введение галлия вместо алюминия не ухудшает каталитических свойств никелевого материала. Сравнение каталитической активности материалов, полученных обработкой NiGa_3 в парах GaI_3 и традиционной щелочной обработкой этого же интерметаллида проводилось на примерах упомянутого выше восстановления нитробензола, а также реакции разложения паров бензилового спирта (преимущественно - на бензол и бензальдегид). Анализ продуктов реакции вели с использованием газовой хроматографии. Большая перспективность катализатора, получаемого по методу селективных транспортных реакций, выявлена в случае катализа разложения бензилового спирта. Соответствующие данные, дополненные тестированием в данной реакции некоторых других веществ, представлены в таблице 1.

Установлено, что наиболее полное превращение паров спирта в альдегид и бензол происходит именно в случае тестирования материала, полученного с использованием метода селективных химических транспортных реакций.

Повышение выхода бензальдегида достигали путем дополнительной активации катализатора, которую проводили при введении добавок n -бутил хлорида $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и (отдельно) хлорида аммония NH_4Cl . Предполагали, что выделяющийся в ходе термического разложения этих веществ газообразный HCl должен экстрагировать часть галлия с поверхности зерен интерметаллида и тем самым создавать актив-

ную поверхность. При использовании указанных активаторов, в качестве катализаторов брали непосредственно порошок сплава состава NiGa₃. Для активации с помощью *n*-бутил-хлорида в исходный бензиловый спирт вводили 20 % (масс.) C₄H₉Cl. Для активации с помощью NH₄Cl порошок этого вещества смешивали с порошком металлидного сплава.

Таблица 1. Содержание продуктов (ω , масс. %) в конденсате, полученном при пропускании паров бензинового спирта над порошками различных материалов.

Температура и катализатор →	350 °С. NiGa ₃ после обработки GaI ₃	600 °С. NiGa ₃ после обработки GaI ₃	450 °С. NiGa ₃ после обработки GaI ₃	450 °С. NiGa ₃ без обработки	450 °С. Кварц, порошок	450 °С. Ni, порошок
Вещество	ω , %	ω , %	ω , %	ω , %	ω , %	ω , %
Бензол	42	30	15	2	2	5
Ксилолы	7	22	22	11	2	7
Бензальдегид	16	23	23	6	2	2
Бензилов. спирт	32	24	25	80	92	86

Анализ продуктов разложения показал, что при использовании активаторов выход бензальдегида заметно повышался (до 39 масс.%, в случае добавки C₄H₉Cl). При этом вторым по содержанию продуктом становился толуол (до 22 масс.%).

В работе отмечается полная невозможность использования в рассматриваемых реакциях материалов, получаемых традиционным путем (выщелачиванием).

В завершение главы подчеркивается, что новый метод получения каталитически активных материалов может быть наиболее перспективным для использования в реакциях, проводимых при относительно высоких температурах (>150 °С) и в синтезах, исключающих присутствие воды.

Следующая часть работы посвящена решению заявленных задач для систем, в которых реализуются соединения с ионно-ковалентным типом связи.

В четвертой главе описывается решение задачи, связанной с разработкой и применением новой спектрофотометрической методики для сканирования фазовых диаграмм выбранных систем (In-S и In-Se) при помощи водорода. Для анализа состава газа, равновесного с халькогенидами индия (равновесие 3), использовали сканирование УФ - спектра поглощения H₂S ($\lambda_{\max} \approx 196$ нм) и H₂Se ($\lambda_{\max} \approx 214$ нм).

Для исследования измельченный в порошок халькогенид индия помещался в реактор, который представлял собой кварцевую ампулу, изготовленную на основе цельной оптической кюветы из кварцевого стекла. После предварительного вакуумирования и прогревания до 300-400 °С реактор заполняли водородом при фиксированном давлении (250-500 мм рт ст.) и герметизировали. Далее проводили изотермический отжиг, который завершали закаливанием. На закаленной кювете исследовали спектр поглощения в интервале длин волн от 190 до 290 нм с шагом 0,1 нм (приборы СФ-56 и СФ-2000).

Было выявлено, что по мере увеличения температуры отжига увеличивается светопоглощение закаленного газа (рис. 3), что свидетельствует о смещении равновесия (3) с температурой в сторону образования H_2S .

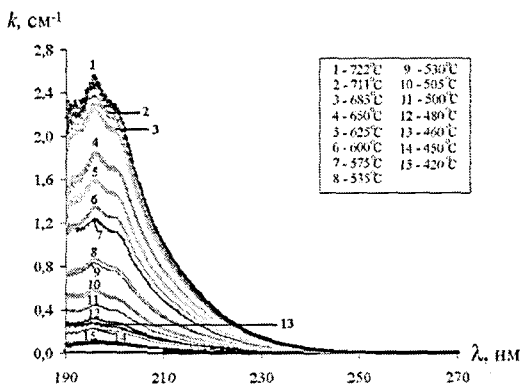


Рис. 3. Спектры поглощения сероводорода для газовой смеси H_2+H_2S , равновесной со сплавом системы In-S ($x_S=59,9$ мол.%) при различных температурах (указаны в рамочке).

k – показатель оптического поглощения. Измерения выполнены после закаливания.

Исходное давление водорода $P_{H_2}^{\text{исх}}(293\text{K}) = 5,2 \cdot 10^4$ Па.

Близкие данные были получены и при введении в равновесие с водородом селенидов индия (составы с $x_{Se} \approx 60$ мол.%). Этот факт вместе с результатами кинетических экспериментов, подтверждающих возможность установления равновесия с водородом за приемлемое время (часы и десятки часов), а также возможность закаливания равновесия, доказывает корректность запланированных исследований систем In-S и In-Se.

Расчет парциального давления халькогеноводорода строится на основе проведенной ранее калибровки, показывающей зависимость показателя оптического поглощения для длины волны от давления H_2S или H_2Se (рис. 4). Установлено, что в выражении $\bar{P}_{H_2S(Se)} = \alpha \cdot k_{\lambda(\text{max})}$ коэффициенты пропорциональности составляют: $\alpha_{H_2S} = (8,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ и $\alpha_{H_2Se} = (1,49 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$.

Полученные данные по равновесному парциальному давлению H_2S позволяют:

1. Определить состав закаленного пара;
2. Рассчитать величину $K_p^{\#}$, которая связывает равновесные давления водорода и сероводорода:

$$K_p^{\#} = \frac{\bar{P}_{H_2S}}{P_{H_2}} \quad (\text{равновесие } S^{\text{конд}} + H_2^{\text{газ}} = H_2S^{\text{газ}}), \quad (5)$$

которая важна тем, что позволяет определить химический потенциал серы в равновесных с паром H_2/H_2S конденсированных фазах системы In-S

$$\mu_S = RT \ln K_p^{\#} + (\mu_{H_2S}^{\circ} - \mu_{H_2}^{\circ}) \quad (6)$$

с точностью до члена, зависящего только от температуры (см. содержимое скобок: разность стандартных химических потенциалов H_2S и H_2). Таким образом, по-

сколькx химический потенциал компонента в конденсированной фазе (μ_S) зависит от состава, температуры и (слабо) давления, величина $K_P^\#$ (часто неудачно называемая константой гетерогенного равновесия) также является функцией указанных переменных.

3. Рассчитать парциальное давление серы над сульфидами (\bar{p}_{S_2}):

$$\bar{p}_{S_2} = \left(\frac{K_P^\#}{K_P} \right)^2. \quad (7)$$

В (5-7) \bar{p}_i - парциальные давления i -ого компонента, рассчитанные относительно стандартного давления, R - газовая постоянная, T - температура, $\mu_{H_2S}^\circ$ и $\mu_{H_2}^\circ$ - зависящие только от температуры и природы веществ стандартные химические потенциалы сероводорода и водорода в газовой фазе, K_P - известная из литературных данных константа гомогенного равновесия:

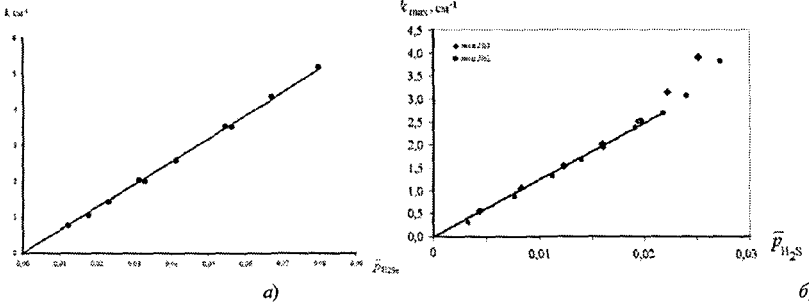
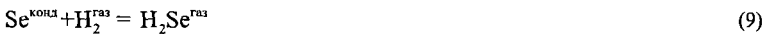


Рис.4. Зависимость показателя оптического поглощения от давления сероводорода и селеноводорода при длинах волн, соответствующих максимальному поглощению (для H_2S $\lambda_{\max} = 196,2$ нм, для H_2Se - 214,0 нм). Погрешности измерений сравнимы с размерами точек.

Показывается, что идентичная методика может быть применена и для исследования системы In-Se, для чего может быть использовано гетерофазное равновесие



В завершение данной главы при анализе погрешностей измеряемых величин указывается, что погрешность в определении $K_P^\#$ составляет 3-5% от измеряемой величины, погрешность в поддержании температуры в отжиговом эксперименте - 2 К, а погрешность в составе халькогенидов индия - 0,05 мол.%.

Пятая глава посвящена изучению микро- p - T - x диаграммы системы In-S в области фаз, богатых серой, а также оценке возможности регулирования составов халькогенидов индия в широких пределах в нестационарных условиях. Отмечается, что при использовании описанного выше метода было исследовано 18 различ-

ных составов системы In-S с содержанием серы от 49,9 до 60,0 мол.% в интервале температур 380 - 725 °С.

При обсуждении результатов в первую очередь анализируются данные по температурной и концентрационной зависимости $K_P^\#$ (рис. 5), поскольку последняя позволяет получить информацию о химическом потенциале серы в исследуемых конденсированных фазах (ур-не 6). Обосновывается, что в предположении характерных для большинства конденсированных фаз малых величин парциальных мольных объемов компонентов (10^{-6} - 10^{-4} моль/м³), введение постороннего газообразного компонента очень мало влияет на величины давления “собственных” насыщенных паров (в нашем случае: p_{In} , p_{S_2} , p_{In_2S}) над этими фазами, если давление паров газа-разбавителя соизмеримо или меньше атмосферного. Показывается, что в этом случае и величина $K_P^\#$ должна также очень слабо зависеть от давления вспомогательного компонента. Тогда можно ожидать, что $K_P^\#$ - T диаграмма будет по виду очень близка классической P - T диаграмме (например, равновесия двух конденсированных фаз и пара на каждой из диаграмм отражаются линией независимо от валового состава конденсированной части системы).

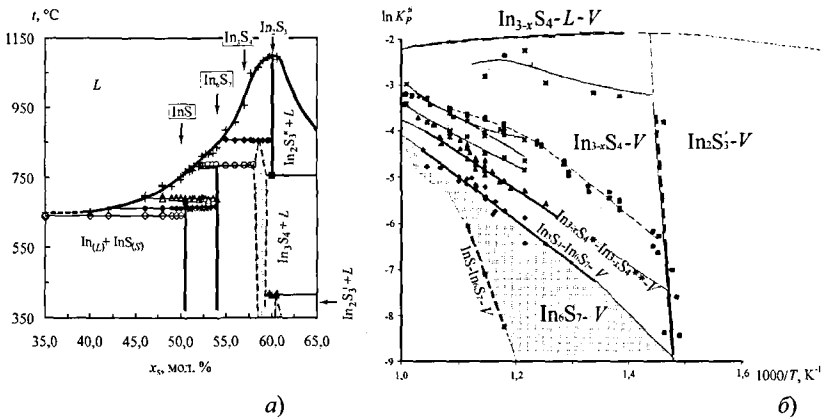


Рис. 5. T - x – фазовая диаграмма системы In-S (лит. данные) (а) и температурные зависимости величины $K_P^\#$ для равновесий различного характера между водородом и различными фазами системы In-S (б).

Указывается, что равновесия с участием фаз In_6S_7 и $In_{3-x}S_4$ удалось исследовать достаточно подробно. Для температурных зависимостей $K_P^\#$ установлено, что наклон линий, соответствующих гетерогенным сплавам, увеличивается при переходе к фазам с большим содержанием серы (ср., например, наклон линий $InS - In_6S_7$ и $In_6S_7 - In_3S_4$). В диссертации также приводятся аппроксимационные зависимости величины $K_P^\#$ от температуры. Отмечается, что неожиданно сложным ока-

залось интерпретировать данные, относящиеся к области гомогенности фазы $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$. Так, составы 58,0, 58,3, 58,6 и 59,0 мол.% S, гомогенные по данным РФА (фаза $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$), демонстрировали практически совпадающие между собой температурные зависимости величины $K_p^\#$. Однако температурная зависимость $K_p^\#$ для указанных составов заметно отличается от таковой для равновесия с участием сплавов $\text{In}_6\text{S}_7 + \text{In}_{3-x}\text{S}_4$ (56,0, 57,1 и 57,5 мол.% S), гетерогенный характер которых подтверждается рентгеновскими данными.

Выявленная особенность более наглядно может быть представлена на зависимостях величины $K_p^\#$ от состава твердой фазы при постоянной температуре. На рис. 6а четко видны близкие к горизонтальным участки в областях составов 58,0 – 59,0 мол. % серы. Кроме того, при высоких температурах (650 – 725 °С) подобный участок выявляется и для области составов 59,45(5) - 59,90(5) мол.% S. С учетом выражения (6) такой характер зависимостей $K_p^\# = f(x_S)$ (наличие горизонтальных участков) свидетельствует о тенденции к распаду широкогомогенной фазы $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ на отдельные фазы. Из других термодинамических особенностей фазы $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ отмечается довольно резкий рост $K_p^\#$ с увеличением содержания серы вблизи границ области гомогенности этой фазы (правая часть рис. 6а).

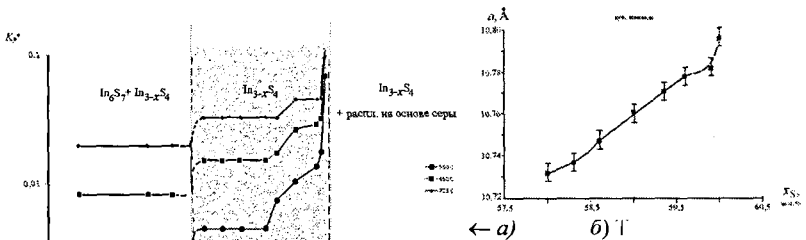


Рис. 6. Концентрационные зависимости $K_p^\#$ при $T = \text{const}$ (а) и параметра решетки (б) в области составов, близких к In_3S_4 .

Тот факт, что тенденция к распаду данной фазы все же не является реализованной, следует из концентрационной зависимости параметра кубической решетки шпинели $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ (рис. 6б). С учетом рентгеновских данных по нижнему пределу обнаружения фазы In_6S_7 в сплавах и по данным спектрофотометрических исследований можно полагать, что граница области гомогенности фазы $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ со стороны индия проходит в интервале составов 57,7 – 58,0 мол.% S. Состав, соответствующий этой границе, по-видимому, мало зависит от температуры (при $T \leq 725$ °С). Граница области гомогенности со стороны серы, по данным ДТА, проходит при температуре 415 °С вблизи состава 60,0 мол.% S.

Полученные изотермы концентрационной зависимости $K_p^\#$ позволяют перейти к координатам $\ln(\Delta x_S) - \ln K_p^\#$ (Δx_S – отклонение состава сплава In-S от стехиометрического состава In_3S_4) и проанализировать угловой коэффициент (B) при линейной аппроксимации соответствующих зависимостей на участках составов, бесспорно принадлежащих *гомогенной* фазе ($x_S=59-60$ мол.%). Известно, что величина такого коэффициента дает значительную информацию о механизме дефектообразования в кристалле. Имеющиеся данные позволили определить, что величина коэффициента B для фазы $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ близка 1,33 (при $T = 675-725$ °C). В работе показывается, что этот факт указывает на преобладание вакансий индия в данной фазе.

Отмечается, что построение p_{S_2} - T диаграммы, выполненное на основе полученных величин $K_p^\#$ (уравнение 6), позволяет полностью избавиться от внесения в измеряемую величину факторов, связанных с природой вспомогательного компонента.

(Действительно, из анализа гомогенного равновесия (8) имеем:

$$0,5\mu_{S_2}^\circ + RT \ln(\bar{p}_{S_2})^{1/2} = RT \ln(\bar{p}_{\text{InS}} / \bar{p}_{\text{In}_2}) + (\mu_{\text{InS}}^\circ - \mu_{\text{In}_2}^\circ); \quad (10)$$

заменяя далее отношение $(\bar{p}_{\text{InS}} / \bar{p}_{\text{In}_2})$ на $K_p^\#$ и пользуясь (6), получаем, что слагаемые, связанные со стандартными химическими потенциалами $\mu_{\text{InS}}^\circ, \mu_{\text{In}_2}^\circ$, сокращаются).

Переход к давлению паров серы (S_2) дает возможность сравнивать данные, полученные при использовании метода вспомогательного компонента и других методов. Так, результаты спектрофотометрических исследований сопоставляются с масс-спектрометрическими данными, при этом отмечается качественное согласование данных двух независимых методов измерений. Масс-спектрометрические данные дают несколько меньшие значения давления и *большие* угловые коэффициенты. Например, для равновесия $\text{In}_6\text{S}_7 - \text{In}_{3-x}\text{S}_4 - V$ спектрофотометрические данные дают коэффициенты в уравнении $\lg(\bar{p}_{S_2}) = A/T + B$ $A = -(18679 \pm 680)$ и $B = (11,0 \pm 0,7)$, а масс-спектрометрические – коэффициенты $A = -(23600 \pm 470)$ и $B = 15,3 \pm 0,5$. Обсуждается преимущество метода вспомогательного компонента, состоящее в том, что этот статический метод позволяет проводить исследования при относительно низких температурах – в условиях, при которых равновесия в масс-спектрометрическом методе не устанавливаются.

В завершение обсуждения фазовой диаграммы системы In-S приводится ее сравнение с диаграммой In-Se. Большая часть данных по T - x диаграмме этой системы была получена нами при помощи ДТА. Эти данные указывают на значительно более сложный характер указанной диаграммы и реализовывающуюся независимость серии отдельных фаз в области составов 57-60 мол.% Se (хотя для системы In-S широкогомогенная фаза $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ имеет лишь тенденцию к распаду на независимые фазы).

Следующая задача работы состояла в создании дефектных структур на основе сульфидов индия. Опыты осуществлялись при пропускании потока водорода через измельченные фазы In_2S_3 и $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ при температурах 400 – 500 °С. За счет селективного связывания серы в газовую фазу, ожидали получить структуры наподобие скелетных металлов со значительными нарушениями стехиометрии в сторону избытка индия. Однако, судя по данным РФА, всякие попытки выйти за пределы области гомогенности $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ со стороны индия приводили к реконструктивному превращению структуры шпинели в хорошо закристаллизованную моноклинную структуру In_6S_7 . Причина иного поведения выбранных для исследования полупроводниковых фаз по сравнению с металлидами состоит, по-видимому, в более рыхлой решетке халькогенидов индия, в которой образование фрагментов новых фаз не требует больших энергетических затрат.

В заключении главы приводится сравнение возможностей метода вспомогательного компонента в задачах построения фазовых диаграмм, регулирования состава и реакционной способности бинарных фаз с различной природой химической связи. Отмечается, что задачи исследования фазовых диаграмм и регулирования состава бинарных фаз с ионно-ковалентным характером химической связи решаются легче по причине значительно меньшего времени достижения равновесия с паром. С другой стороны, кинетические затруднения, возникающие при перестройке металлидных структур, по-видимому, благоприятствуют образованию неравновесных структур с высокой химической (каталитической) активностью.

ВЫВОДЫ:

1. Методом ДТА уточнены T - x диаграммы систем Ga-Cu и Ga-Ni. Определены температуры перитектических и перитектоидных реакций распада фаз, перспективных в плане создания скелетных катализаторов (Ni_3Ga_3 , Ni_3Ga_5 , Ni_2Ga_3 , NiGa_3) построены фрагменты линий ликвидуса, обосновано существование максимально насыщенного галлием соединения никеля со стехиометрией NiGa_3 .
2. Показана возможность использования вспомогательного компонента (иода) в управлении составом металлидов систем Ga-Cu и Ni-Ga посредством селективной химической транспортной реакции. Для закрытых газотранспортных систем с участием металлидов $\text{Ni}_x\text{Ga}_{1-x}$ и $\text{Cu}_x\text{Ga}_{1-x}$ установлено, что химический массоперенос галлия является обратимым и приводит к установлению стационарных состояний, при этом состав металлида однозначно задается температурами образца металлида и шихты (металлического Ga).
3. На базе метода селективных транспортных химических реакций разработан и применен новый способ направленного синтеза материалов с повышенной реакционной способностью на основе интерметаллидов системы Ga-Ni. Показана возможность повышения эффективности каталитической активности таких дефектных

металлов при введении непосредственно в реакционный процесс добавок активаторов (C_4H_9Cl , NH_4Cl), удаляющих из материала остатки активирующего компонента (Ga).

4. В результате использования авторской методики спектрофотометрических исследований, основанной на введении в равновесие водорода, исследована фазовая диаграмма системы In-S в области составов 48-60 мол.% S и показана возможность такого исследования для системы In-Se. Подтверждено существование между фазами $In_{3-x}S_4$ и In_2S_3' (низкотемпературная модификация) узкой гетерогенной области, которая ограничена сверху температурой перитектического распада фазы In_2S_3' (415 °C). Граница области гомогенности фазы $In_{3-x}S_4$ со стороны индия проходит в интервале составов 57,7 - 58,0 мол.% S и мало зависит от температуры (при $T \leq 725$ °C). Граница этой фазы со стороны серы при температуре 415 °C отвечает составу $60,00 \pm 0,05$ мол.% S. Показана тенденция к распаду твердых растворов на основе широкогомогенной фазы $In_{3-x}S_4$ со структурой шпинели. Определены температурные зависимости давления пара серы (S_2) в равновесиях различного характера с участием конденсированных сульфидов индия. Установлена хорошая корреляция между результатами спектрофотометрических исследований по разработанной методике и данными масс-спектрометрического исследования.

5. На примере изученных систем установлено, что в противоположность соединениям с *металлической природой*, синтез неравновесных структур путем селективной газотранспортной экстракции одного из компонентов соединений с *ковалентно-ионным типом химической связи* оказался невозможен.

Основное содержание работы опубликовано:

1. Косяков А.В. Изменение составов интерметаллидных фаз, перспективных для создания катализаторов / А.Ю. Завражнов, А.В. Косяков, А.В. Наумов // Неорг. материалы. – 2007. – Т. 43, №11. – С. 1336-1342.
2. Косяков А.В. Уточнение фазовой диаграммы системы In-S по данным спектрофотометрических исследований равновесия между сульфидами индия и водородом / А.В. Косяков [и др.] // Вестник ВГУ. – Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2009. – № 2. – С. 28-39.
3. Kosjakov A. New way of the skeletal metal synthesis / A. Zavrzhnov, A. Kosjakov, A. Naumov // Fudan University. – Fudan Xuebao, China, 2007. – V.46, N 5. –P. 786.
4. Косяков А.В. Новый способ синтеза скелетных структур металлов (Cu, Ni) / А.В. Косяков [и др.] // Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: тез. докл. 5-й школы-семинара молодых ученых.– Звенигород, 2005. – Т. 1. – С. 38.
5. Косяков А.В. Регулирование нестехиометрии и свойств твердых тел при помощи селективных транспортных химических реакций / А.В. Косяков [и др.] // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. 15-й Рос. студ. конф., Екатеринбург, 2005. – Т. 1. – С. 256.
6. Косяков А.В. Фазовая диаграмма системы In-S и регулирование составов сульфидов с использованием транспортных агентов, селективных по сере и по индию / А.В. Ко-

- сяков [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН: тез. докл. 3-й Всерос. конф., Воронеж, 2006. – Воронеж, 2006. – Т. 1. – С. 484-485.
7. Косяков А.В. Новый метод синтеза скелетных катализаторов / А.В. Косяков [и др.] // Тезисы докладов X-ой Молодежной конференция по органической химии. Уфа. – 2007. – С. 181.
8. Косяков А.В. Новый способ синтеза скелетных металлов / А.В. Косяков [и др.] // Тезисы докладов XVIII-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – М., 2007. – Т. 3. – С. 369.
9. Косяков А.В. Новый способ синтеза каталитически активных «скелетных» металлов / А.В. Косяков [и др.] // Высокочистые вещества и материалы: тез. докл. 13-й конф. – Н. Новгород, 2007. – С. 272-273.
10. Косяков А.В. Новые инструментальные и методические подходы к манометрическим исследованиям фазовых диаграмм / А.Ю. Завражнов, А.В. Косяков, С.С. Березин // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: тез. докл. 8-й Международ. науч. конф. – Кисловодск, 2008. – С. 120-121.
11. Косяков А.В. Управление составом тонких пленок сульфида индия // А.В. Сергеева, А.В. Косяков, А.Ю. Завражнов // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. тез. докл. 8-й Международ. науч. конф. – Кисловодск, 2008. – С. 352-353.
12. Косяков А.В., Фазовые диаграммы систем Ga-Se, In-S и In-Se / А.В. Косяков [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. ФАГРАН: тез. докл. 4-й Всерос. конф., 6-9 окт. 2008 г. – Воронеж, 2008. – С. 584-585.
13. Косяков А.В. Тензиметрическое исследование фазовых равновесий в системе «индий-сера» с использованием водорода как вспомогательного компонента / А.В. Косяков, А.Ю. Завражнов, С.С. Березин // Ломоносов – 2009: тез. докл. 16-й Международ. конф. студ., асп. и молодых ученых, 14-17 апр. 2009., М. – М. : МГУ, 2009. – С. 11.
14. Kosyakov A.V. Phase investigation for the In-S system using H₂S – photometric examination in the equilibrium of hydrogen and indium sulfides / A.V. Kosyakov [et all.] // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2009), Kazan, June 29-July 3, 2009: Abstr. – Kazan, 2009. –V.1. – P. 258.
- Работа № 1 опубликована в журнале, рекомендованном ВАК.

Подписано в печать 19.01.10. Формат 60×84 ¹/₁₆. Усл. печ. л. 1.
Тираж 100 экз. Заказ 45

Отпечатано с готового оригинала-макета
в типографии Издательско-полиграфического центра
Воронежского государственного университета.
394000, Воронеж, ул. Пушкинская, 3.