

УДК 541.13

## СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ СИСТЕМИ СТИБІЙ(III) СУЛЬФІД–КУПРУМ(I) ХЛОРИД

О. Мусяця<sup>1</sup>, В. Янкович<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний транспортний університет,  
вул. Суворова, 1, 03010 Київ, Україна

<sup>2</sup>Національний технічний університет України “КПІ”,  
пр. Перемоги, 37, 03056, Київ, Україна,  
e-mail: vnyan@ukr.net

Методами попередньої термодинамічної оцінки можливостей перебігу процесів, гравіметрії, візуально-термічного і рентгенофазового аналізів, а також методом електропровідності вивчено взаємний вплив індивідуальних  $Sb_2S_3$ ,  $CuCl$  на властивості їхніх сумішей у повному інтервалі складів за температур від кімнатної до 900 °С. На підставі комплексного фізико-хімічного дослідження зразків системи  $Sb_2S_3$ – $CuCl$  у розплавленому і твердому станах розроблено спосіб одержання  $SbCl_3$ .

*Ключові слова:* синтез, розплави, іонно-електронні провідники, фізико-хімічне дослідження, електропровідність.

Металевий стибій та його сполуки завдяки специфічним фізико-хімічним властивостям набули широкого застосування в різних галузях промисловості і є об'єктами різних наукових досліджень. Особливе місце серед сполук стибію посідає його сульфід ( $Sb_2S_3$ ). Передусім він є основною мінеральною складовою сульфідної промислової сировини і досить легко методом зейгерування може бути отриманий як товарний продукт, з якого одержують різні сполуки стибію. У твердому стані  $Sb_2S_3$  має напівпровідникові властивості, шарувату структуру і може бути легко інтеркальований, що важливо у разі застосування його як катодної маси в хімічних джерелах струму (ХДС) нового покоління. У розплавленому стані  $Sb_2S_3$  виявляє іонно-електронні властивості. Якщо у твердому стані сульфід стибію досліджений досить повно, то для високотемпературної фізикохімії є об'єктом наукових досліджень і практичного застосування.

З огляду на літературні джерела, а також з теоретичного і практичного поглядів цікавим є фізико-хімічне з'ясування можливості синтезу зразків системи  $Sb_2S_3$ – $CuCl$ , дослідження їхньої електропровідності у розплавленому і твердому станах з подальшим наданням рекомендацій щодо практичного їх застосування.

Для досягнення поставленої мети використано хімічний, візуально-термічний, рентгенофазовий аналізи, а також метод електропровідності.

Електропровідність є однією з найбільш чутливих властивостей до зміни структури, яка визначена природою хімічного зв'язку речовин у твердому та в розплавленому станах. Дослідження зводиться до вимірювання електроопору розплавів двозондовим контактним методом у кварцовому капілярі (рис. 1, *a*) із застосуванням скловуглецевих електродів. Для вимірювання використано міст Кольрауша (див. рис. 1, *б*), що живиться змінним струмом фіксованої частоти (1–10 кГц) від генератора ЗГ-7. Нуль-інструментом є осцилограф С1-19Б, змінним опором ( $R_3$ ) – магазин МСР-63. Для очищення й осушення інертного газу, вакуумування, заповнення системи інертним газом і промивання капіляра розплавом застосовано схему (див. рис. 1, *в*).

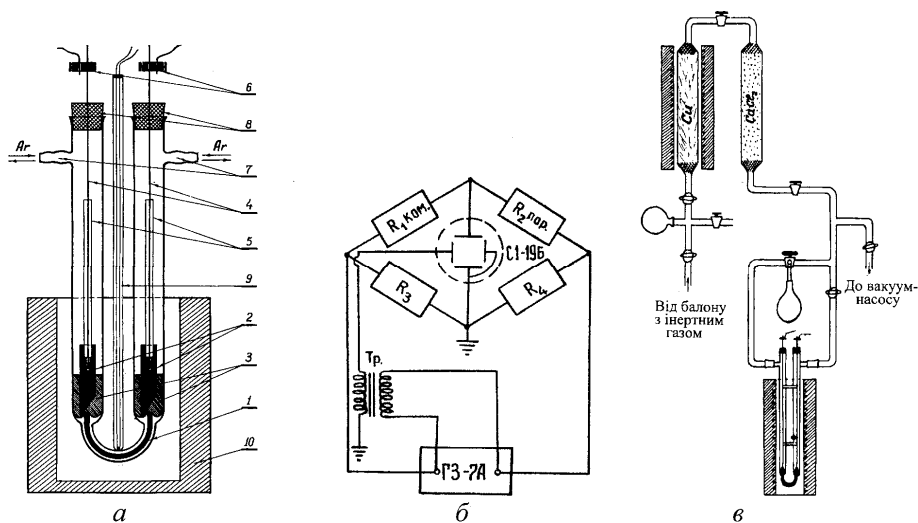


Рис. 1. Кварцова капілярна комірка (*a*), мостова (компенсаційна) електрична блок-схема Кольрауша (*б*) для вимірювання опору і система вакуумування, очищення і заповнення вимірювальної комірки інертним газом (*в*): 1 – капіляр; 2 – скловуглецеві електроди; 3 – розплав; 4 – Мо-струмопідводи; 5 – порцелянова ізоляція; 6 – контактні затискачі; 7 – штуцери; 8 – гумові корки; 9 – термопара; 10 – тепловий екран

Для нагрівання й термостатування речовин застосовували електропіч опору з теплорегулювальним пристроєм. Температуру в печі контролювали платина-платина-родієвою термопарою (нижче 500 °С використовували ртутно-галієвий термометр). Помилка у визначенні температури не перевищувала 0,5 %.

Опір розплавів у капілярі змінювався в межах десятків і десятків тисяч омів, і помилка внаслідок конструкційних особливостей вимірювальної комірки зводилася до мінімуму (< 2 %). Комірку калібрували за розплавом і 0,1 н розчином хлориду калію кваліфікації х.ч. Для розрахунку константи посудини використовували дані з електропровідності хлориду калію, узяті з праць [1, 2]. Константу  $K$  визначали для різних температур.

Залежність електроопору від температури визначали як за охолодженням, так і за нагріванням. Питому електропровідність  $\alpha$  досліджуваного зразка розраховували за рівнянням

$$\alpha = K/R,$$

де  $K$  – константа посудини;  $R$  – опір розплаву (зразка).

Рентгенофазовий аналіз проводили за дифрактограмами, отриманими на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М з використанням монохроматизованого  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання в інтервалі кутів обертання  $20\text{--}120^\circ$ . Усього досліджено десять зразків системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--CuCl}$  у межах складів від 0 до 100 мол. %  $\text{CuCl}$ . Аналіз виконано на кафедрі фізичної хімії Київського національного університету ім. Тараса Шевченка під керівництвом проф. В.П. Казімірова.

Фізико-хімічному дослідженню синтезу зразків системи передувало вивчення властивостей індивідуальних сульфиду стибію ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) різної кваліфікації і хлориду купруму (I) –  $\text{CuCl}$ . З'ясовано, що у розплавленому стані домішки, які до 3 % (залежно від чистоти препарату) наявні у досліджуваних зразках  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , практично не впливають на характер і значення його електропровідності ( $\sigma$ ). Значення  $\sigma$  змінюється з підвищенням температури в межах  $t_{\text{пл.}}\text{--}800^\circ\text{C}$  від 0,18 до 1,80  $\text{Cm/cm}^2$  майже за експоненціальним законом (див. рис. 2, а, крива 1). Дослідження термо-ЕРС ( $\alpha$ ), іонної частки провідності ( $\nu_i$ ) і вольт-амперних залежностей розплаву  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [3–11] свідчать про іонно-електронну природу його провідності. Йонна частка провідності зменшується з підвищенням температури ( $650\text{--}800^\circ\text{C}$ ) від 0,62 до 0,53. Електронна складова, як засвідчили дослідження  $\alpha$  і  $\sigma$ , має напівпровідникову природу. У розплавленому стані  $\text{CuCl}$  є типовим іонним провідником з провідністю (у межах досліджуваних температур) вищою від провідності  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (див. рис. 2, б, крива 2). Це вже саме по собі цікаве для з'ясування взаємного впливу вихідних речовин на фізико-хімічні властивості їхніх сумішей.

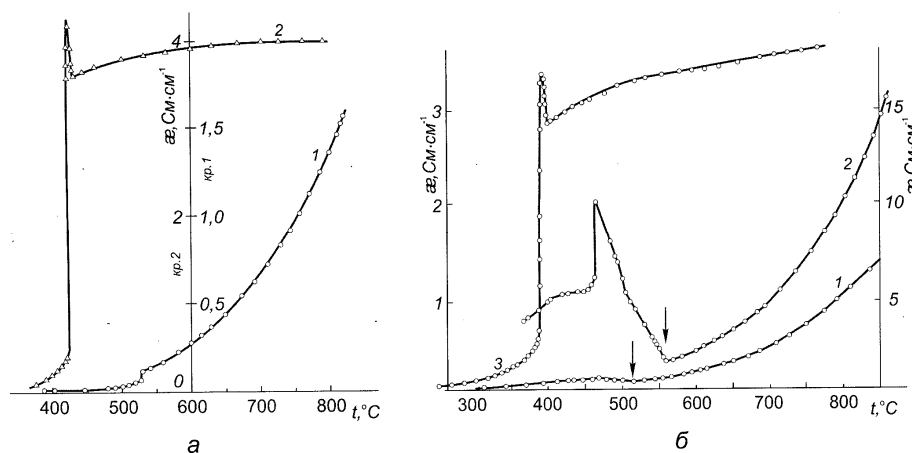


Рис. 2. Політерми питомої електропровідності зразків системи сульфід стибію–хлорид купруму (I) у рідкому і твердому станах: а – для індивідуальних сульфиду стибію (крива 1) і хлориду купруму (I) (крива 2); б – для зразків, що вміщують  $\text{CuCl}$ , мол. %: 1 – 55; 2 – 65; 3 – 95

Попередньо вивчено можливість утворення гомогенних зразків у системі в усьому концентраційному просторі. Зразки синтезували у скловуглецевих тиглях, розміщених у кварцових реакторах, в атмосфері інертного газу. Наважки певних кількостей речовин у відповідних співвідношеннях підлягали нагріванню до температур, на 50 градусів вищих від температури плавлення сульфиду стибію, з перемішуванням розплаву і витриманням його за цих умов не менше 1 год.

Після охолодження зразки легко відшнуровували від скловуглецю, диспергували і аналізували рентгенофазовим методом.

Одержано гомогенні зразки в усьому інтервалі складів через кожні 5 мол. % CuCl; склади із вмістом 20–40 мол. % CuCl склоподібні. Дані з вивчення електропровідності і гравіметричних досліджень показані на рис. 2, 3 і наведені в табл. 1.

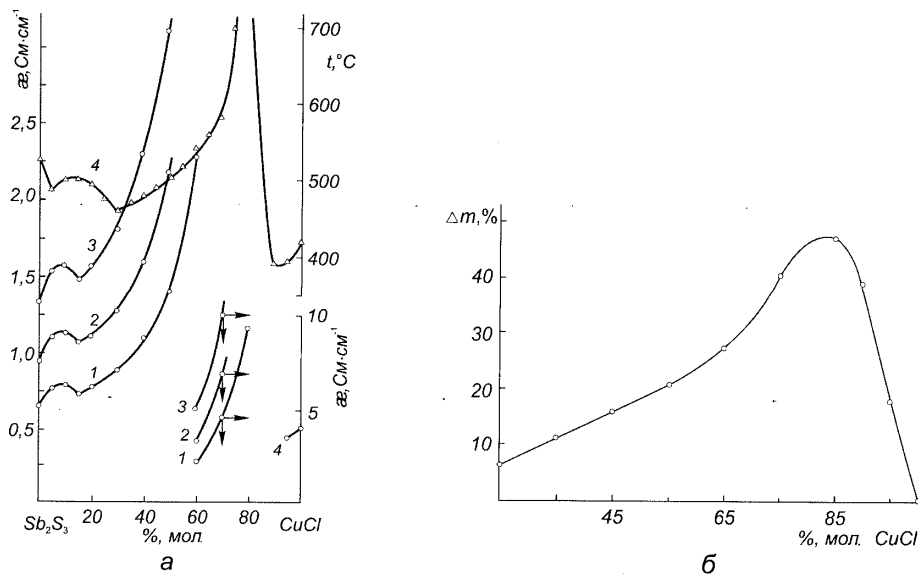


Рис. 3. Ізотерми питомої електропровідності (а) зразків системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ –CuCl (1–3) зіставлені з лінією ліквідусу (4) і відносна зміна маси зразків (б) після їхнього синтезування залежно від кількості CuCl: 1 – для 600; 2 – 700; 3 – 800 °C

Політерми електропровідності зразків системи, що вміщують понад 50 мол. % CuCl, мають складний характер (рис. 2, б) і свою закономірність: у рідкому стані  $\sigma$  з підвищенням температури зростає за законом, наближеним до експоненційного (політерми 1, 2); з початком кристалізації і зниженням температури електропровідність зростає майже за лінійним законом і, починаючи з 470 °C, знижується. Ця температура відповідає кристалізації евтектики (див. рис. 3, а, крива 4 – лінія ліквідусу). Особливі властивості у твердому стані мають склади системи із вмістом 70 і 80 мол.% CuCl (див. табл. 1).

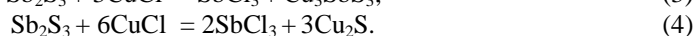
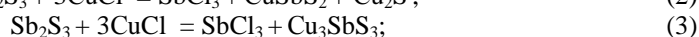
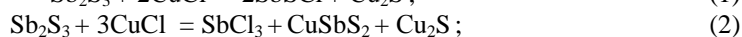
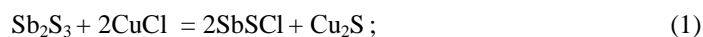
Електропровідність для них за кімнатної температури (20 °C) вже становить, відповідно,  $0,70 \cdot 10^{-2}$  і  $6,19 \text{ См/см}$  і з підвищенням температури у твердому стані при 288 °C для першого зростає майже на два порядки, а для другого – у 1,5 раза. Ці склади за електрофізичними властивостями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

Таблиця 1

Електропровідність  $\sigma$  та її абсолютний температурний коефіцієнт  $\alpha$  матеріалів системи сульфід стибію–моноклорид купруму

70 мол. % CuCl			80 мол. % CuCl		
t, °C	$\sigma \cdot 10^2$ , См/см	$\alpha$ , См/см·град.	t, °C	$\sigma \cdot 10^2$ , См/см	$\alpha$ , См/см·град.
20	0,7		20	619	
40	1,6		40	668	
52	2,2		51	693	
66	2,8		86	782	$2,5 \cdot 10^{-2}$
96	4,6		100	821	
130	6,3	$1,72 \cdot 10^{-1}$	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	$4,94 \cdot 10^{-2}$
			310	1090	
			330	1160	
			366	1350	
			378	1380	
			395	1543	

Закономірність у зміні фізико-хімічних властивостей зразків зумовлена перебігом під час синтезування хімічних процесів, що супроводжуються утворенням нових речовин за реакціями



Підтвердженням цього є гравіметричне дослідження, результати якого показано на рис. 3, б. Зміна маси зразків системи залежно від співвідношення компонентів повністю відповідає наведеним реакціям, підтверджена даними рентгенофазового аналізу і системного дослідження електропровідності. Утворення під час синтезу зразків системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--CuCl}$  газоподібного хлориду стибію, який у конденсованому вигляді збирався на холодних стінках кварцового реактора в різних кількостях залежно від складу досліджуваних об'єктів, стало причиною ретельнішого вивчення режимів синтезу.

Наслідком проведеного комплексного фізико-хімічного дослідження стала розробка нового способу одержання хлориду стибію (III) як каталізатора і хлорагента в органічному синтезі. Хлорид використовують і для виготовлення чистого триоксиду стибію, застосовуваного для одержання металу особливої чистоти й для матеріалів напівпровідникової техніки [12].

Синтез  $\text{SbCl}_3$  проводять у кварцовому реакторі, заповненому інертним газом (аргоном), сплавленням у скловуглецевому тиглі певних кількостей хлориду купруму (I) і сульфїду стибїю (III) за температур, не вищих від температури плавлення  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Час проведення процесу у дослідах після досягнення температури не перевищує 30 хв.

Для дослідів використано сульфід стибїю “технічний” і хлорид купруму (I) кваліфікації ч.д.а.

Техніко-економічна ефективність забезпечена тим, що синтез виконують сплавленням сульфїду стибїю (III) і хлориду купруму (I) у молярному співвідношенні 1:(4,8–6,2) моль в інертному газовому середовищі аргону при 450–550 °С. Запропонований спосіб значно спрощує технологію, підвищує практично на порядок продуктивність процесу й поліпшує умови праці [12] (табл. 2).

Таблиця 2

Порівняння технологічних параметрів синтезу  $\text{SbCl}_3$  із розплавів системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--CuCl}$  (досліди 1–8) і розчинів на основі хлоридної кислоти (дослід 9) [12]. Наважка 20 г

Номер досліду	Співвідношення компонентів у шихті, моль		t, °С	τ, хв	Вихід $\text{SbCl}_3$ , %	Примітка
	CuCl	$\text{Sb}_2\text{S}_3$				
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	
7	5,0	1	400	25	85,7	Низький вихід
8	6,0	1	600	25	94,1	Домішка купруму
9	6,0(HCl)	1	80–90	25	8,4	Пара HCl і $\text{H}_2\text{S}$

Синтезування хлориду стибїю (III) запропонованим способом дає змогу вести процес із великою інтенсивністю, оскільки швидкість процесу взаємодії в розплавах у десятки разів вища, ніж розчинах. У цьому разі забезпечена екологічна чистота й значно поліпшені умови праці на робочому місці. Спрощується апаратне оформлення процесу унаслідок зменшення об'ємів реагентів (використовують тверді матеріали) і суттєво зменшуються виробничі площі.

У ході синтезування із вмістом хлориду купруму до 4,8 моль знижується вихід основного продукту  $\text{SbCl}_3$ . Якщо процес вести за співвідношення компонентів, зокрема хлориду купруму, понад 6,2 моль, процес відбувається з утворенням, крім основного продукту, складних сполук купруму, які, частково сублимуючись, забруднюють  $\text{SbCl}_3$ . Синтезування хлориду стибїю (III) за температур, нижчих 450 °С, веде до збільшення часу перебігу процесу й зниження його інтенсивності, а підвищення температури понад 550 °С збільшує винесення неосновного продукту реакції внаслідок сублимації в приймач основного продукту.

Отже, методами попередньої термодинамічної оцінки можливостей перебігу процесів, гравіметрії, візуально-термічного і рентгенофазового аналізів, а також методом електропровідності досліджено і з'ясовано вплив індивідуальних  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , CuCl

на властивості їхніх сумішей у широких межах складів від 5 до 95 мол. % монохлориду купруму за температур від кімнатної до 900 °С. Запропоновано оптимальні параметри (склад, температурний режим, час) для проведення синтезу з вихідних  $Sb_2S_3$  і  $CuCl$  хлориду стибію (III). На підставі комплексного фізико-хімічного дослідження матеріалів системи  $Sb_2S_3-CuCl$  у розплавленому і твердому станах розроблено спосіб одержання  $SbCl_3$ .

1. Справочник по расплавленным солям / Пер. с англ. под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1971. Т. 2.
2. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974.
3. *Мустяца О.Н., Великанов А.А., Делимарский Ю.К.* Исследование электропроводности расплавов системы  $Sb-S$  // Электрохимия. 1969. Т. 5. № 3. С. 366–371.
4. *Velikanov A.A., Kusnitsina T.A., Mustyatsa O.N., Zinchenko V.F.* Current transport in chalcogenide melts // 6 Intern. Conf. on amorphous and liquid semiconductors (Leningrad, USSR, November 18–24, 1975): Abstr. USSR: Leningrad, 1975. P. 185–186.
5. *Мустяца О.Н., Великанов А.А.* Электрохимическое исследование расплавов сульфидных, сульфидно-окисленных и окисленных сурьмяных материалов // Физико-химические свойства расплавленных и твердых электролитов. Киев: Наукова думка, 1979. С. 3–29.
6. *Мустяца О.Н., Великанов А.А., Загоровский Г.М.* Ионно-электронная природа проводимости расплавов стибнита // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Ч. 1. Физическая химия ионных расплавов. Свердловск: Наука, 1979. С. 42–44.
7. *Великанов А.А., Мустяца О.Н.* Переработка сульфидных материалов электролизом из расплавов // Физическая химия и электрохимия редких металлов в солевых расплавах. Апатиты, 1984. С. 119–123.
8. *Великанов А.А., Мустяца О.Н., Зинченко В.Ф.* и др. Электропроводность расплавов халькогенидов и параметры переноса зарядов в них // Термодинамика и полупроводниковое материаловедение. М.: Металлургия, 1983. С. 304–306.
9. *Засуха В.А., Присяжный В.Д., Лысин В.И.* и др. Природа изменения электропроводности в халькогенид-галогенидных расплавах // Расплавы. 2002. № 1. С. 56–61.
10. *Мустяца О.Н.* Транспорт струму в високотемпературних розплавах на основі халькогенідів кольорових металів // Тези доп. LXIV Наук.-практ. конф. наук.-пед. прац., асп., студ. та структ. підр. ун-ту, Київ, 14–16 травня 2008 р. К., 2008. С. 64–65.
11. *Лисін В.І., Мустяца О.Н., Гедзь Г.В.* Електрохімічні властивості розплавів систем сульфід стибію – іонногенні добавки // Вісник КНУТД, 2010. № 4. С. 122–127.
12. *Мельников С.М., Розловский А.А., Шуклин А.М.* и др. Сурьма. М.: Металлургия, 1977.

**THE SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE SYSTEMS ANTIMONY(III) SULPHIDE–COPPER(I) CHLORIDE****O. Mustjatsa<sup>1</sup>, V. Yankovich<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*National Transport University,  
Suvorov Str., 1, 03010 Kyiv, Ukraine*<sup>2</sup>*National Technical University Ukraine “KPI”,  
Av. Peremogy, 37, 03056 Kyiv, Ukraine,  
e-mail: vnyan@ukr.net*

With the help of methods of the thermal, X-ray diffraction analysis, conductivity it was investigated the mutual influences of pure  $Sb_2S_3$ ,  $CuCl$  on the properties of the system  $Sb_2S_3$ – $CuCl$  in the temperature range 25–900 °C. It was proposed the method of preparation of  $Sb_2S_3$ .

*Key words:* synthesis, melting, physical and chemical investigation, conductivity.

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ СУЛЬФИД СУРЬМЫ (III)–ХЛОРИД МЕДИ (I)****О. Мусяца<sup>1</sup>, В. Янкович<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Национальный транспортный университет,  
ул. Суворова, 1, 03010 Киев, Украина*<sup>2</sup>*Національний технічний університет України “КПІ”,  
пр. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна,  
e-mail: vnyan@ukr.net*

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

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

Стаття надійшла до редколегії 12.06.2011

Прийнята до друку 21.12.2011