

$K_2ZrSbSe_5$ 的中温固相合成

汪德强¹⁾ 刘艳玲¹⁾ 张丽丹¹⁾ 崔秀山²⁾ 王 平¹⁾ 郭洪猷¹⁾

(1) 北京化工大学应用化学系, 北京 100029; 2) 北京理工大学化学与材料学院, 北京 100081)

摘 要: 采用反应性熔盐法在中温(520)条件下合成了新的四元金属硒化物 $K_2ZrSbSe_5$, 并对其晶体结构进行了讨论。

关键词: $K_2ZrSbSe_5$; 中温固相合成; 反应性熔盐法

中图分类号: TQ 134. 32

引 言

多元金属硫族化合物, 包括三元化合物 $A_xM_yQ_z$ 和四元化合物 $A_xM_yM_yQ_z$ (其中 A 为碱金属, M 和 M 为两个不同的金属, Q 为 S, Se 或 Te), 是近十年来固体化学中一个十分活跃的研究领域^[1~3]。多元金属硫族化合物, 常具低维结构, 特别是在中、低温条件下合成的这类化合物多为热力学介稳相^[4]。表现出奇特的物理和化学性能, 在超导材料^[5]、催化材料^[6]等方面具有广阔的应用前景。

多元金属硫族化合物在传统上常采用高温法(约 800)以上)合成。1987 年 Ibers 等采用反应性熔盐法(reactive flux method), 在中温(375)条件下合成了具有一维结构的 $K_4Ti_3S_{14}$ 晶体^[7]。随后 Ibers, Kanatzidis, Li 等人的研究工作使这一新的固体合成方法得到了很大的发展。目前, 已用该法合成了许多三元和四元金属硫族化合物。

在已合成的四元化合物 $A_xM_yM_yQ_z$ 中, M 多为前期过渡金属, M 多为 IB 族(后期过渡金属)元素, 而 M = Zr, M = Sb 的四元化合物尚无报道。

本文采用反应性熔盐法研究 $K-Zr-Sb-Se$ 体系, 在中温条件下合成了新的四元金属硫族化合物 $K_2ZrSbSe_5$ 。

1 实验部分

1.1 前驱体的合成

前驱体(precursor) K_2Se_3 , 在合成反应中起反应

性熔盐的作用, 既是反应介质(熔盐), 又是反应物。

在无水无氧的手套箱中, 按化学计量比将金属 K 2.054 g (0.052 mol, 化学纯) 和 Se 粉 ($w = 99.99\%$) 6.284 g (0.078 mol) 称重后, 置于放有电磁搅拌子的 250 mL 三磨口烧瓶内, 并用带活塞的磨口塞封闭。然后将反应瓶从手套箱移出, 置于干冰-丙酮浴(-78)中。通过两个出口分别与高纯 N_2 和真空系统相连, 第三个出口接上氨气冷凝器。将反应器接通 N_2 系统, 缓慢加入约 100 mL 液氨, 开动电磁搅拌, 反应 3 h, 然后让液氨自然蒸干, 再将反应瓶接真空系统, 并适当加热, 彻底除去氨气。最后将反应瓶移入手套箱, 收集产物 K_2Se_3 (深兰色)。存于手套箱中待用。

1.2 中温固相合成

在手套箱中称量 K_2Se_3 105.5 mg (0.335 mmol), Zr 粉 ($w = 99\%$) 30.8 mg (0.335 mmol), Sb 粉 ($w = 99\%$) 40.8 mg (0.335 mmol), Se 粉 ($w = 99.95\%$) 78.9 mg (0.999 mmol), $K_2Se_3-Zr-Sb-Se$ 的摩尔比为 1 1 1 3。经充分混合后, 在真空(0.1 ~ 0.01 Pa)下将反应管熔封于直径为 10 mm, 长约 100 mm 的玻璃反应管中。将反应管放入程序控温炉, 经 12 h 从室温升到 520 , 恒温 4.5 d, 以 4 /h 降至 280 , 最后自然冷却至室温。产物先后用 DMF (N,N -二甲基甲酰胺, 化学纯) 和无水乙醇(化学纯)洗涤, 再用乙醚(化学纯)干燥。在显微镜下观察产物。

1.3 产物晶体化学组成的测定

用 EPS-810Q 电子控针显微分析仪 (Electron probe microanalyzer) (日本岛津) 对产物晶体进行元素定性定量分析。工作条件: 加速电压 20 kV, 控针电流 10 mA, 校正方法 ZAF 法。

收稿日期: 1999-06-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29673004)

第一作者: 男, 1972 年生, 硕士生

2 结果讨论

由 1.2 合成的产物在显微镜下观察后,发现有很多黑色方块状晶体(如图 1 所示)。

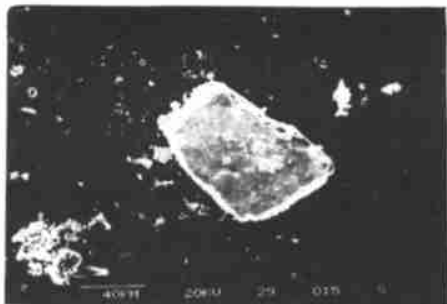


图 1 $K_2ZrSbSe_5$ 晶体的外形

Fig. 1 The shape of $K_2ZrSbSe_5$ crystal

产物晶体经 EDS 分析,所含元素的原子比为 K Zr Sb Se = 21 11 13 55, 其化学式应为 $K_2ZrSbSe_5$, 为一新四元金属硒化物。

2.1 $K_2ZrSbSe_5$ 的晶体结构

新合成的 $K_2ZrSbSe_5$ 晶体,单晶生长较小,X-射线衍射法还不能测定其晶体结构。但在 $K_2ZrSbSe_5$ 晶体中,K 只能以 K^+ 存在,因此必有 $[ZrSbSe_5]^{2-}$ 。在 $[ZrSbSe_5]^{2-}$ 负离子中,Zr—Se, Sb—Se 键为极性共价键或电价配键。若为电价配键,Se 最低为 -2 价,Zr 和 Sb 总价数则为 +8。那么,Zr 常为 +4 价,Sb 不可能取 +5 价,只能取 +3 和 +5 混合价;也可能存在一定数量的金属-金属键,使得 Zr 和 Sb 总价数为 +8。在 $[ZrSbSe_5]^{2-}$ 负离子中,若 Zr 为 +4 价,Sb 都取 +3 价,Zr 和 Sb 总价数为 +7,这时一个 Se 的平均价要高于 -2 价,则会存在一定数量的 Se—Se 键。在极性共价键或电价配键化合物中,Zr 处于 Se 的配位八面体中,Sb 占据四面体。这些配位多面体按照一定方式连接,构成无限延伸的 $[ZrSbSe_5]^{2-}$ 负离子骨架。 $[ZrSbSe_5]^{2-}$ 是通过化学键构成的,而 $K_2ZrSbSe_5$ 晶体则是依靠 $[ZrSbSe_5]^{2-}$ 与 K^+ 之间静电相互作用堆积而成的。

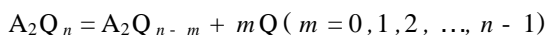
在 $K_2ZrSbSe_5$ 晶体中,由于金属-金属键或 Se—Se 键的存在,因此该晶体具有热力学介稳相特征,很可能具有二维层状结构^[8]。

2.2 反应性熔盐法

$K_2ZrSbSe_5$ 晶体是采用反应性熔盐法合成的,反应物 K_2Se_3 -Zr-Sb-Se 的摩尔比为 1 1 1 3,520

反应 5 d。扩散对固相反应一般起控制作用。反应性熔盐 A_2Q_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) 具有较低的熔点,约为 200 ~ 500 °C。因此, A_2Q_n -Flux 反应一般可在中低温下进行,并将固相反应与晶体生长融为一体。

实验表明,反应物配比(特别是 Q 的含量)、反应温度是影响反应结果的两个主要因素。对 A_2Q_n -Flux 反应的机理目前尚不清楚,但一般认为这类反应是个氧化还原和结构重组的过程。 A_2Q_n ($n > 1$) 具有氧化性。 $[Q_n]^{2-}$ 链越长,氧化性越强。反应中, A_2Q_n 存在如下平衡:



在一定温度下, $[Q_{n-m}]^{2-}$ 链长有一定的分布,温度越高,短链越多。 $[Q_{n-m}]^{2-}$ 链的长短不仅与温度有关,还与合成时加入 Q 的量有关。所以,对于指定的体系,金属 M, M 各自要求具有一定氧化性的 $[Q_{n-m}]^{2-}$ 链与之进行氧化还原反应,因此在反应体系中要加入适量的 Q 并选择相应的反应温度,才能实现符合要求的 $[Q_{n-m}]^{2-}$ 链长分布,生成所希望的多元金属硫铁化合物 $A_xM_yQ_z$, $A_xM_yQ_z$ 或 $A_xM_yM_yQ_z$ 。同时,还应有足够多的 A_2O_n 熔盐存在,为反应和产物晶体的生长提供一个良好的环境。选择 K_2Se_3 -Zr-Sb-Se 的摩尔比为 1 1 1 3,反应温度 520 °C,反应近 5 d,可生成 $K_2ZrSbSe_5$ 晶体,但晶体较小。

对于一个 A_2O_n -Flux 反应,随着反应物配比、反应温度的不同,可能存在不同的反应路径,导致不同的反应产物。高温路径一般产生热力学稳定相,而中低温路径的产物则多为热力学介稳相。对于任何一个 A_2O_n -Flux 反应,当反应物配比一定,总是存在一个高温路径,而中低温路径可能有也可能无,而且中低温路径介稳相不一定具有和高温路径稳定相相同的化学成分。高、中、低温路径是相对于同一个 A_2Q_n -Flux 反应的反应温度高低而言的,对于不同的 A_2O -Flux 反应,高温路径的反应温度可能会相差很大。实际上,有不少 A_2O_n -Flux 反应的高温路径的反应温度并不高(甚至低于 300 °C),只是它们的中低温路径(如果存在的话)反应温度会更低。但多数 A_2O_n -Flux 反应的高温路径的反应温度是相当高的,因为在这样高的温度下,反应物中的所有化学键才能遭受足够的削弱,甚至破坏,以便于参加反应的全部原子重新组合成最稳定的热力学稳定相产物。高温路径产生的热力学稳定相往往是一些简单的化合物,对称性一般较高,组成原子都处于使体系最稳

定的价态和配位环境。

热力学介稳相的对称性一般较低,可能存在 $M-M$ 键, $Q-Q$ 键, 常具低维结构。因此, $K_2ZrSbSe_5$ 晶体可能属热力学介稳相, 它是由 A_2Q_n -Flux 反应的一个中温路径产生的。该 A_2Q_n -Flux 反应的高温路径生成何种热力学稳定相, 只能通过高温合成来说明, 但人们一般只对热力学介稳相感兴趣。

和通常说的介稳相不同, 由同一个 A_2O_n -Flux 反应的不同路径所产生的各介稳相之间不能通过加热或冷却的办法使它们直接相互转变。因为这些介稳相是在一定温度的 A_2Q_n -Flux 存在的特定条件下生成的, 没有这个条件, 就没有通向这些介稳相的路径。还有一点值得指出的是, 这些介稳相虽是特定条件下 A_2Q_n -Flux 反应过程的动力学因素控制的结果, 但通常还是相当稳定的。

参 考 文 献

- [1] Kanatzidis M G, Sutrik H C. The application of polychalcogenide salts to the exploratory synthesis of solid state multinary chalcogenides at intermediate temperatures. *Progress in Inorganic Chemistry*, 1995, 43:151
- [2] Ibers J A, Pell M A. Layered ternary and quaternary metal chalcogenides. *Chem Ber/ Recueil*, 1997, 130:1
- [3] Li Jing, Guo Hong-you. Exploring tellurides: Synthesis and characterization of novel binary ternary and quaternary compounds. *J Solid State Chem*, 1995, 117:247
- [4] Lu Y J, Ibers J A. Alkali-metal substitution into solid state chalcogenides effects on dimensionality. *Comments Inorg Chem*, 1993, 14(4):229
- [5] Ishihara Y, Nakada I. Electrical conduction of quasi-one dimensional Nb_3S_4 single crystal. *Solid State Commun.*, 1982, 42:579
- [6] Chianelli R R, Pecoraro, T A, Halbert T R, et al. Transition metal sulfide catalysis: Relation of the synergic systems to the periodic trends in hydrodesulfurization. *J Catal*, 1984, 86:400
- [7] Sunshine S A, Kangand D, Ibers J A. A new low-temperature route to metal polychalcogenides: Solid state synthesis of $K_4Ti_3S_{14}$ a novel one-dimensional Compound. *J Am Chem Soc*, 1987, 109:6202
- [8] 汪德强, 王平, 张丽丹, 等. $KCuZrSe_3$ 的中温固相合成及晶体结构. *化学学报*, 1999, 57:497

Solid state synthesis at intermediate temperature of $K_2ZrSbSe_5$

WANG De-qiang¹⁾ LIU Yan-ling¹⁾ ZHANG Li-dan¹⁾ CUI Xiu-shan²⁾
WANG Ping¹⁾ GUO Hong-you¹⁾

(1) Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2) Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A novel multinary metal selenide, $K_2ZrSbSe_5$ was synthesized by the reactive flux method at intermediate temperature (520 °C). Its crystal structure is discussed.

Key words: $K_2ZrSbSe_5$; solid state synthesis at intermediate temperature; reactive flux method