

文章编号: CN31-1363(1999)06-0981-04

KZrQ₆(Q=Se,Te)的中温固相合成

汪德强¹, 舒桂明², 张丽丹¹, 刘艳玲¹, 王平¹, 郭洪猷¹

(1. 北京化工大学应用化学系, 北京 100029; 2. 北京大学地质学系, 北京 100871)

摘 要: 采用反应性熔盐法, 以 K₂Se₃:Zr:Q(Q=Se,Te)=1:1:5 的摩尔比, 在 500°C 下反应五天, 生成黑色针状晶体 (a) 和 (b). 元素分析结果表明晶体 (a) 和 (b) 分别为新的三元金属硫族化合物 KZrSe₆ 和 KZrTe₆, KZrSe₆ 和 KZrTe₆ 晶体具有热力学介稳相的某些结构特征.

关键词: KZrSe₆, KZrTe₆, 反应性熔盐法, 中温固相合成, 热力学介稳相.

中图分类号: TQ 125 **文献标识码:** A

1 引言

多元金属硫族化合物, $A_xM_yQ_z$ 和 $A_xM_yM'_yQ_z$ (其中 A 为碱金属, M 和 M' 为金属元素, Q 为硫族元素 S, Se, Te) 是近十年来固体化学一个十分活跃的研究领域^[1,2]. 这类化合物, 特别是中温固相合成的则多为热力学介稳相, 在结构上具有低维特征^[3], 从而大大地丰富了金属硫族化合物的结构化学; 而且这类化合物常表现出奇特的物理和化学性能, 在超导^[4]、非线性光学^[5]、高能量密度电池^[6]和催化^[7]材料等领域具有巨大的应用前景.

多元金属硫族化合物在传统上采用高温 (约 800°C 以上) 合成. 1987 年 Ibers 等^[8]提出了反应性熔盐法 (reactive flux method), 在中温 (约 300~600°C) 下成功合成了多元金属硫族化合物. 随后, Ibers^[2], Kanatzidis^[9], Li^[10] 等工作使这一新的固体合成方法得到了很大的发展, 用该法合成了许多三元和四元金属硫族化合物, 特别是硒化物和碲化物.

对于 $A_xM_yQ_z$ 体系 ($A=I A$, $M=IV B$, $Q=$ 硫族元素), 已合成的化合物有 K₄Ti₃S₁₄^[8], Na₂Ti₂Se₈^[11], K₄Zr₃Te₁₇^[12], Cs₃Ti₃Te₁₁, Cs₅Hf₅Te₂₆^[13] 和 Cs₄Zr₃Te₁₆^[14] 等, 它们都是在高温 (> 800°C) 条件下合成的. 用反应性熔盐法在中温条件下研究这一体系, 合成这个体系的一些新成员, 研究中温固相合成的规律及其产物的结构和性能是十分必要的. 本文主要讨论 KZrQ₆(Q=Se,Te) 的中温固相合成.

2 实验部分

2.1 K₂Se₃ 和 K₂Te₃ 合成^[15]

碱金属聚硫族化合物, K₂Q₃(Q=Se,Te) 为前躯体 (precursor), 在合成反应中起反应性熔盐的作用.

收稿日期: 1998-11-30, 收到修改稿日期: 1998-12-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (29673004)

作者简介: 汪德强, 男, 27 岁, 硕士. 通讯联系人: 郭洪猷

在无水无氧手套箱中,按化学计量比将金属 K 4.108g (0.105mol,C.R.) 和 Se 粉 12.567g (0.159mol,C.R.) 称重后,置于放有电磁搅拌子的 250mL 的三磨口烧瓶内,并用带活塞的磨口塞封闭.再将反应瓶从手套箱移出,置于干冰-丙酮浴 (-78°C) 中,通过两个出口分别与高纯 N_2 和真空系统连接,第三个出口接上氨气冷凝器.首先将反应器接通 N_2 系统,缓慢加入约 80mL 液氨.开动电磁搅拌,反应 3h.然后让液氨自然蒸干,再将反应瓶转接真空系统,并适当加热,彻底除去氨气.最后将反应瓶移入手套箱,收集兰灰色粉末产物 K_2Se_3 ,存于手套箱中待用.用相同的方法合成灰色固体粉末 K_2Te_3 .

2.2 KZrQ_6 ($Q=\text{Se},\text{Te}$) 的合成

在手套箱中称量 K_2Se_3 粉 94.6mg (0.300mmol), Zr 粉 27.9mg (0.306mmol, 纯度 0.99), Se 粉 118.5 (1.501mmol, 纯度 0.9995). $\text{K}_2\text{Se}_3/\text{Zr}/\text{Se}$ 的摩尔比为 1:1:5. 经充分混合后,在真空 (0.1~0.01 Pa) 下将反应物熔封于直径约为 10mm, 长约为 100mm 玻璃反应管中.将反应管放入加热炉,经 12h 炉温从室温升至 500°C .恒温反应 5 天.以 $4^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 400°C ,恒温一天,再以 $4^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 150°C .然后自然冷却至室温.最后将反应产物先后用 DMF (N, N-二甲基甲酰胺, C.R.) 和无水乙醇 (C.R.) 洗涤,再用乙醚 (C.R.) 干燥.产物中含有许多黑色针状晶体 (a), 但晶体尺寸较小.按同样的配比和反应条件,将 K_2Se_3 换成 K_2Te_3 , 将 Se 粉换成 Te 粉,重复上述合成,产物中也含有黑色针状晶体 (b).晶体 (a) 和 (b) 的外形示于图 1.

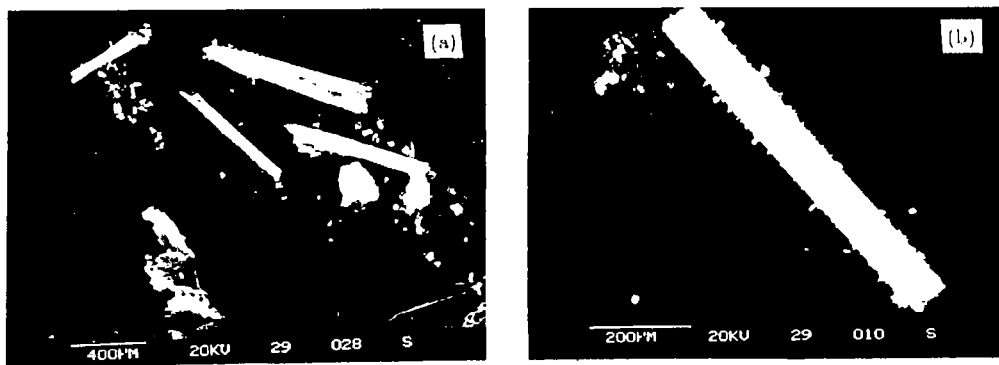


图 1 晶体 (a) 和 (b) 的外形 (针状者)

Fig. 1 Crystal shapes of (a) and (b) (the needles)

2.3 晶体化学组成的测定

用 EPM-810Q 电子探针显微分析仪 (Electron Probe Microanalyzer) (日本岛津) 对产物晶体 (a) 和 (b) 进行元素定性定量分析. 工作条件: 加速电压 20kV, 探针电流 10mA, 校正方法 ZAF 法.

产物晶体 (a) 经 EDS 分析, 所含元素的原子比 $\text{K}:\text{Zr}:\text{Se}\approx 1:1:6$, 化学式应为 KZrSe_6 . 产物晶体 (b) 所含元素的原子比 $\text{K}:\text{Zr}:\text{Te}\approx 1:1:6$, 化学式应为 KZrTe_6 . KZrSe_6 和 KZrTe_6 均为所述三元金属硫族化合物 $\text{A}_x\text{M}_y\text{Q}_z$ 家族的新成员.

3 结果和讨论

3.1 KZrSe_6 和 KZrTe_6 的合成反应

KZrSe_6 和 KZrTe_6 的合成反应为反应性熔盐反应, 也称 A_2Q_n -Flux 反应. 反应中, 低熔点的 A_2Q_n (K_2Se_3 , 熔点 $=380^\circ\text{C}$; K_2Te_3 , 熔点 $=429^\circ\text{C}$) 既是反应物, 又是反应介质, 因而这种固相合成反应可在中, 低温下进行. 但是, A_2Q_n -Flux 反应是个很复杂的过程, 反应机理目前尚不清楚. 一般认为, K_2Se_3 -Flux 和金属 M 相互作用生成 $A_xM_yQ_z$ 的反应是个氧化还原和结构重组的过程. 反应性熔盐 A_2Q_n 具有氧化性, $[Q_n]^{2-}$ 链越长, 氧化性越强. 在一定温度下, $[Q_n]^{2-}$ 链长有一定的分布, 温度越高, 短链的越多. $[Q_n]^{2-}$ 链的长短不仅和 A_2Q_n 以及温度有关, 还和合成时加入 Q 的量有关, 因为人们一般采用加入一定量的 Q 来调节 $[Q_n]^{2-}$ 链长度. 在合成反应中, 反应物配比和反应温度是十分重要的. 反应温度除影响 $[Q_n]^{2-}$ 链长的分布, 更重要的是控制 A_2Q_n -Flux 反应的反应路径, 使相同的反应得到不同的结果^[1]. 目前远未掌握 A_2Q_n -Flux 反应的规律, 采用这种方法进行固相合成, 对反应的结果尚不能作出肯定的预测, 只能凭经验进行探索. KZrSe_6 和 KZrTe_6 的合成并不是我们最初的目的. 最初希望合成的目标化合物是四元化合物, $A_xM_yM'_yQ_z$, 采用 $\text{K}_2\text{Q}_3:\text{Zr}:\text{Ag}:\text{Q}=1:1:1:5$ 摩尔比的反应体系 ($Q=\text{Se}, \text{Te}$), 500°C 下反应 5 天, 而得到的产物却是 KZrQ_6 , Ag 不参加反应. 虽然在上述反应条件下, 合成四元化合物实验没有成功, 但促使我们对 $\text{K}_2\text{Q}_3/\text{Zr}/\text{Q}$ 体系进行了探索, 并终于找到本文所报道的反应性熔盐法合成 KZrQ_6 的条件. 实验表明, 和 Ag 同族的 Cu 却能在上述条件下参与这个体系的反应生成四元化合物, 并生长出很好的单晶^[16]. 而 IIB 族和主族金属都不易参与该体系生成四元化合物的反应. 然而, 如上所述, 通过改变反应条件, 为这个体系探索一条通向四元化合物的反应路径并不是完全不可能的.

3.2 KZrSe_6 和 KZrTe_6 的热力学介稳相特征

高温固相合成的产物一般是热力学稳定相. 热力学稳定相具有高对称性, M 和 Q 都处于稳定的价态, 不存在 $Q-Q$ 键等结构特征, 而热力学介稳相则不同. 一般认为, 在中, 低温条件下, A_2Q_n -Flux 反应产物多为热力学介稳相^[1]. KZrSe_6 和 KZrTe_6 晶体为中温 A_2Q_n -Flux 反应产物. 由于晶体尺寸较小, 暂时还不能用 X 射线衍射法测定其晶体结构. 但是可以肯定, 在这两种晶体中, K 以 K^+ 的形式存在, 故有 $[\text{ZrQ}_6]^-$ 负离子. $[\text{ZrQ}_6]^-$ 不管是分子型 (0-维) 负离子, 还是 1-维链, 2-维层或 3-维骨架, Zr 不可能呈 Zr^{11+} , 所以, Q 不可能都为 Q^{2-} . 因此, 晶体中肯定有 $Q-Q$ 键存在. 在这种情况下, $[\text{ZrQ}_6]^-$ 骨架一般具有低维性. 晶体的针状外型正是这种内部结构低维性的表现. KZrSe_6 和 KZrTe_6 晶体的这些结构特征表明它们很可能为热力学介稳相.

值得指出的是, 在中, 低温条件下, A_2Q_n -Flux 反应生成的介稳相, 和通常的介稳相不同. 这种介稳相是由 A_2Q_n -Flux 反应一个特定的反应路径产生的, 不一定存在和其化学组成相同的其它介稳相或稳定相. 而且这种介稳相之间不能直接相互转变. 因为它们都是在 A_2Q_n -Flux 存在的特定条件下生成的, 没有生成这种介稳相的 Flux 条件, 就没有通向该介稳相的路径.

参考文献:

- [1] Kanatzidis M G, Sutrik H C. *Prog. Inorg. Chem.*, 1995, **43**: 151-265.
- [2] Ibers J A, Pell M A. *Chem. Ber./Recueil*, 1997, **130**: 1-8.
- [3] Lu Y-J, Ibers J A. *Comments Inorg. Chem.*, 1993, **14** (4): 229-243.
- [4] Ishihara Y, Nakada I. *Solid State Comm.*, 1982, **42**: 579-581.
- [5] Wilson J A, Yoffe A D. *Adv. Phys.*, 1987, **31**: 1-7.
- [6] Disalvo F J. *Surf. Sci.*, 1976, **58**: 297-305.
- [7] Harris S, Chianelli R R. *J. Catal.*, 1984, **86**: 400-412.
- [8] Sunshine S A, Kangand D, Ibers J A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**: 6202-6204.
- [9] Kanatzidis M G. *Chem. Mater.*, 1990, **2**: 353-363.
- [10] Li Jing, Guo Hong-You. *J. Solid State Chem.*, 1995, **117**: 247-255.
- [11] Kang D, Ibers J A. *Inorg. Chem.*, 1988, **27**: 549-551.
- [12] Keane P M, Ibers J A. *Inorg. Chem.*, 1991, **30**: 1327-1329.
- [13] Pell M A, Ibers J A. *Chem. Mater.*, 1996, **8**: 1386-1390.
- [14] Cody J A, Ibers J A. *Inorg. Chem.*, 1994, **33**: 2713-2715.
- [15] Klemm W, Sodomann H, Langmesser P Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 1939, **241**: 281-304.
- [16] 汪德强, 王 平, 张丽丹, 郭洪猷等. 化学学报, 1999

Solid State Synthesis at Intermediate Temperature of KZrQ_6 ($Q=\text{Se}, \text{Te}$)

WANG De-Qiang¹, SHU Gui-Ming², ZHANG Li-Dan¹, LIU Yan-Ling¹,
WANG Ping¹, GUO Hong-You¹

(1. Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. Department of Geology, Beijing University, Beijing 100871, China)

Abstract: The new ternary metal chalcogenides, KZrSe_6 and KZrTe_6 , were synthesized by the reactive flux method at intermediate temperature. The reaction of Zr metal with $\text{K}_2\text{Se}_3/Q$ (the mole ratio $\text{K}_2\text{Se}_3:\text{Zr}:Q=1:1:5$, $Q=\text{Se}, \text{Te}$) at 500°C for 5 days leads the formation of the title compounds. Both KZrSe_6 and KZrTe_6 crystals are black needles. They have some characteristics of thermodynamically metastable phases.

Key words KZrSe_6 , KZrTe_6 , reactive flux method, solid state synthesis, thermodynamically metastable phases