

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОМ ДАВЛЕНИИ ПАРОВ СЕРЫ

©2015 С. С. Березин, А. П. Спесивцева, А. И. Окушко, А. Ю. Завражнов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: ALZAVR08@rambler.ru

Поступила в редакцию: 20.06.2015 г.

Аннотация. В ходе выполнения данной работы разработан и применен способ управляемого синтеза монофазных (без микрогетерогенных примесей) монокристаллических образцов сульфидов железа прежде всего пирита с заданным фазовым и нестехиометрическим составом. Способ основан на перекристаллизации сульфидов железа из расплавов дигалогенидов железа (FeHal_2 , $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при контролируемом давлении паров серы. Перекристаллизация сульфидов железа проводилась в закрытой системе (ампуле) в двухтемпературном варианте, при котором давление паров серы задавалось постоянной температурой холодной зоны, а температура горячей зоны с расплавом медленно снижалась. При использовании в качестве растворителя хлоридных и бромидных расплавов были выделены кристаллы, которые представляли собой фазу пирита FeS_2 , если в эксперименте использовалось давление паров серы от 0.42 до 9.4 атм. Параметр a кубической решетки пирита для всех образцов оказался равным 0.5412—0.5413 нм. При давлении, меньшем 0.25 атм, кристаллизовалась смесь пирита с фазой Fe_{1-x}S . При использовании в качестве растворителя йодида железа (2+) проходила реакция, в которой элементарная сера окисляла йодид-ион, что также приводило к образованию сульфидов железа. Предложен механизм кристаллизации сульфидов железа и для случая использования в качестве растворителей хлорида и бромиды железа (2+).

Ключевые слова: кристаллизация из расплава, галогениды металлов, сульфиды железа, пирит, двухтемпературный синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Промежуточные фазы системы Fe—S перспективны при создании материалов современных технологий: широкоомогенный пирротин Fe_{1-x}S используется при контролируемом введении в стали небольших примесей серы, а также при очистке ортофосфорной кислоты от примесей тяжелых металлов. Еще большее значение имеет дисульфид железа в форме пирита, который является основой для получения перспективных материалов солнечной энергетики, работающих на поглощении в ближней ИК области ($\Delta E_{\text{gFeS}_2} = 0.95$ эВ) [1—3]. Вместе с тем, синтез монокристаллических и пленочных образцов определенного фазового и нестехиометрического состава до сих пор является серьезной проблемой по причине возможности появления в образцах включений посторонних, в том числе, метастабильных фаз. В этой связи особо остро проблема контроля фазового состава

стоит при синтезе пирита. Дело в том, что в системе Fe—S существуют твердые фазы со стехиометриями, близкими к составам FeS и FeS_2 , однако фазовая принадлежность близких по стехиометрии фаз может быть различной [4, 5]. В частности, дисульфид железа может кристаллизоваться в модификациях пирита, марказита, а также в виде гибридных между пиритом и марказитом сверхструктурных образований типа парараммельсбербита и еще более сложных структур [4, 5]. Вопрос о термодинамической устойчивости каждой из этих модификаций остается открытым, хотя большая часть исследователей склоняется к мнению о том, что единственной устойчивой модификацией дисульфида железа всегда является пирит, а другие фазы являются метастабильными, хотя и чрезвычайно трудно устранимыми [4]. Другая сложность направленного синтеза пирита состоит в том, что эта фаза не может быть получена кристаллизацией

из расплава двухкомпонентной системы Fe—S по причине высоких давлений, соответствующих плавлению пирита и инконгруэнтному характеру этого плавления [3, 6].

Цель настоящей работы состояла в разработке способа управляемого синтеза монофазных (без микрогетерогенных примесей) монокристаллических образцов сульфидов железа (прежде всего, пирита) с заданным фазовым и нестехиометрическим составом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллизация из хлоридных и бромидных расплавов

С учетом обозначенной цели в настоящей работе предложен и опробован способ синтеза монокристаллических образцов сульфидов железа, основанный на перекристаллизации этих сульфидов из расплавов дигалогенидов железа (FeHal_2 , Hal = Cl, Br, I) при контролируемом давлении паров серы. Кроме чистых дигалогенидов железа в качестве растворителей также использовались около-эвтектические расплавы системы KCl—FeCl₂. Такой способ был выбран с учетом того, что (а) — все фазы системы Fe—S характеризуются инконгруэнтным испарением, причем в паровую фазу переходит практически исключительно сера [3, 6] (в основном — в виде молекул S₂ при температурах выше 600 °С и атмосферном давлении); (б) сульфиды железа заметно растворимы в галогенидных расплавах [7].

Кристаллические хлорид и бромид железа (2+) получали в проточной системе — открытой с двух концов цилиндрической кварцевой ампуле, последовательно пропуская над находящейся в ней разогретым до 800—900 °С порошком карбонильного железа (ОСЧ 6-2) потоки водорода и, далее, газообразного галогеноводорода. Предварительное пропускание водорода требовалось для восстановления окисленного с поверхности порошка железа. Галогеноводороды получали, действуя концентрированной серной кислотой на NaCl и NaBr. В случае использования бромида натрия выделяющийся газ, содержащий наряду с HBr молекулярный бром и сернистый газ, пропускали через охлажденную в криотермостате до –30 °С U-образную трубку, заполненную активированным углем. Таким способом вымораживались две последние примеси.

Хлорид и бромид железа (2+) получались в виде светло-коричневых поликристаллических

слитков. Этот продукт далее перегоняли в токе соответствующего газообразного галогеноводорода для очистки от примесей в той же системе. Конденсат собирался в дальнем конце ампулы в форме светло-коричневого крупнозернистого порошка, состоящего из отдельных чешуек. Чистота галогенидов железа контролировалась по температурам плавления, которые определяли при использовании дифференциально-термического анализа (ДТА) по методике [8]. Найдено, что температура плавления FeCl₂ составляла 674±2, а FeBr₂ — 681±2 °С (677 и 684 °С по данным [9]). Температура плавления наиболее легкоплавкого состава в системе KCl—FeCl₂, по данным наших термографических экспериментов оказалась равной 350±2 °С.

Перекристаллизация сульфидов железа проводилась в закрытой системе (ампуле) в двухтемпературном варианте согласно следующей методике. В конец цилиндрической кварцевой ампулы помещали элементарную серу (5—10 г), небольшое количество порошкообразного дисульфида железа (~0.3—0.5 г) и растворитель — безводный дигалогенид железа (4—7 г). После вакуумирования и отпайки ампулу размещали в горизонтальной цилиндрической двузонной печи так, чтобы концу ампулы с веществами соответствовала более высокая температура T_2 , а противоположному концу — более низкая температура T_1 . Величиной последней определялось давление паров серы ($p_{S_{sum}}$), т. к. вся избыточная расплавленная сера перегонялась именно в эту часть ампулы. В свою очередь, давление паров серы определяло фазовую принадлежность и нестехиометрический состав выращиваемых кристаллов сульфидов железа.

При использовании в качестве растворителя расплавленных FeCl₂, FeBr₂ а также расплавов системы KCl—FeCl₂ использовали следующие режимы эксперимента. Величины давления паров серы в различных опытах задавали от 0.25 до 9.4° атм. Эти давления достигались при значениях температур T_1 от 360 до 640 °С. Изменением температуры T_2 регулировали режим растворения и последующей кристаллизации сульфида. На начальном этапе эту температуру увеличивали до 690 °С — при этом происходило плавление галогенида и растворение сульфида железа в этом расплаве. После чего выдерживали при фиксированных температурах 20 часов. Далее постепенно — в течение 1—2 ч — температуру T_2 снижали до 665 °С при фиксированном давлении паров серы (т. е., при фиксированной T_1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

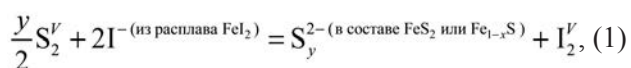
В ходе такой кристаллизации из раствора–расплава дигалогенида железа наблюдалось выпадение хорошо ограненных блестящих кристаллов размерами в поперечнике до 3 мм. Заметим, что использование легкоплавкого растворителя $KCl+FeCl_2$ не принесло ожидаемых результатов: из такого раствора выделялись лишь очень мелкие кристаллы сульфидов железа, притом в ограниченном количестве.

Для выделения закристаллизованных сульфидов железа полученную после синтеза гетерогенную смесь (галогениды + сульфиды) обрабатывали дистиллированной водой, вымывая хорошо растворимые галогениды. Осадок промывали толуолом и высушивали.

Как показали рентгеновские исследования*, выделенные таким образом кристаллы представляли собой фазу пирита FeS_2 , если в эксперименте использовалось давление паров серы от 0.42 до 9.4 атм, и смесь пирита с фазой $Fe_{1-x}S$ (предположительно тригональный тип $3T(3C)$ γ -модификации моносульфида железа, пространственная группа 3_121) при давлении серы 0.25 атм или меньшем. Параметр a кубической решетки пирита для всех образцов оказался равным 0.5412–0.5413 нм.

Кристаллизация из йодидных расплавов

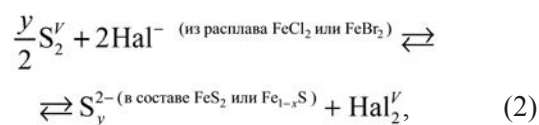
В настоящей работе также была предпринята попытка использовать описанную выше методику получения кристаллического пирита с использованием в качестве растворителя расплавов йодида железа ($2+$). Предполагали, что этот растворитель имеет преимущество перед бромидом и хлоридом благодаря более низкой температуре плавления ($587^\circ C$ против 677 – $684^\circ C$ [9]). Однако эта попытка принесла неожиданные результаты. Во всех экспериментах при заметном давлении паров серы ($T_1 \geq 330^\circ C$) и при температурах, превышающих точку плавления FeI_2 ($600 \leq T_2 \leq 700^\circ C$), мы наблюдали прохождение реакции:



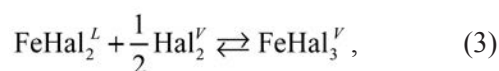
* Рентгенофазовый анализ полученных образцов осуществляли методом порошка на дифрактометре ARLX'TRA, где в качестве источника рентгеновского излучения использовалась Cu рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт ($\lambda(Cu K\alpha_1) = 0.1541$ нм, $\lambda(Cu K\alpha_2) = 0.1544$ нм), шаг съемки 0.04° , время выдержки 3.0 с, анализируемый диапазон углов $2\theta = 10$ – 90° .

в ходе которой элементарная сера окисляла йодид железа до молекулярного йода. В ходе этого взаимодействия происходила постепенная кристаллизация сульфида железа: пирита FeS_2 или — при низких давлениях паров серы — моносульфида железа $Fe_{1-x}S$. В (1) $y = 1$ отвечает случаю формирования сульфида $Fe_{1-x}S$ и $y = 2$ — FeS_2 . Ионы S^{2-} или S_2^{2-} входили в состав моносульфида железа или пирита соответственно. Образующиеся в ходе взаимодействия йод растворялся в жидкой сере в холодной части ампулы (при этом концентрация йода достигала десятков мол.%). По этой причине в такой системе оказывалось достаточно сложным прогнозировать значения парциальных давлений паров серы, т. к. растворимость йода в соответствии с законом Рауля должна существенно снижать эти величины. Прогноз величин парциальных давлений паров серы в том случае еще более осложнялся тем, что количество растворенного в сере молекулярного йода, помимо температурного фактора, должно сильно зависеть и от количества жидкой серы в системе. Это количество в начале эксперимента определяется исходной навеской, но меняется по ходу опыта по мере расходования серы на образование сульфида железа в горячей зоне. Вместе с тем, возможность получения качественных кристаллов пирита делает кристаллизацию из расплавов FeI_2 потенциально перспективной.

Выделение йода в результате реакции (1) может косвенно указывать на механизм кристаллизации сульфидов железа из бромидных и хлоридных расплавов при снижении температуры. Действительно реакцию (1) можно представить как равновесие и распространить на другие галогены:



добавляя по необходимости к (2) связанное с ним равновесие (3):



где в (2) и (3) $Hal = Cl, Br$.

Уменьшение температуры при постоянном давлении паров серы (т. к., температура T_1 поддерживается постоянной) приводит к смещению каждого из равновесий вправо, что и вызывает образование кристаллических сульфидов железа.

Подводя итог изложенному выше, можно констатировать, что в ходе выполнения данной работы

была разработана методика, позволяющая получать сульфиды железа из галогенидных расплавов заданного фазового и — в принципе — нестехиометрических составов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 13-03-1013а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomas B., Cibik T., Hophner C., et al. // *J. of Mater. Sci., Ser.: Materials in electronics*, 1998, vol. 9, pp. 61—64.
2. Sun R., Ceder G. // *Phys. Review, B*, 2011, vol. B84, p. 245211.

3. Ennaoui A., Fiechter S., Pettenkofer Ch., et al. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1993, vol. 29, pp. 289—370.
4. Hyde B., O'Keffee M. // *Aust. J. Chem*, 1996, vol. 49, pp. 867—872.
5. Reijnen L., Meester B., Goossens A. // *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 5, pp. 1803—1806.
6. Sack R. O. // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2006, vol. 61, pp. 265—364.
7. Прокин А. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 1980, 225 с.
8. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Аноров П. В. и др. // *Неорг. матер.*, 2006, т. 42, № 12, с. 1420—1424.
9. Patnaik P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill, 2002, 536 p.

IRON SULFIDE CRYSTAL GROWTH AT CONTROLLED SULFUR PRESSURE WITH THE USE OF METAL-HALOGENIDE MELTS

© 2015 S. S. Berezin, A. P. Spesivtseva, A. I. Okushko, A. Yu. Zavrazhnov

Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: ALZAVR08@rambler.ru

Received 20.06.2015

Abstract. In this work we have developed and implemented a method of controlled synthesis of monophase (without microheterogeneous mixtures) monocrystalline iron sulfide samples — first of all, pyrite — with a predetermined phase and non-stoichiometry composition. The method is based on recrystallization of iron sulfides from melts of iron dihalides (FeHal_2 , Hal = Cl, Br, I) at the controlled sulfur vapor pressure. Moreover, we used near-eutectic melts of the system KCl—FeCl₂ as a solvent. Recrystallization of iron sulfides was held in a closed system (ampoule) in a two-temperature regime in which the sulfur vapor pressure was determined by the constant temperature of the cold zone, whereas the temperature of the hot zone (with melts) decreased slowly. Using chloride and bromide melts as a solvent, we could obtain crystals turning to be a pyrite phase FeS₂ if the sulfur vapor pressure in the experiment laid in the range from 0.42 to 9.4 atm. The pyrite cubic lattice parameter a equaled 0.5412—0.5413 nm for all the samples. At pressure less than 0.25 atm the mixture of pyrite and the phase Fe_{1-x}S (probably, trigonal type 3T (3C) of γ -modification of iron monosulfide, space group 3₁21) crystallized. In the case of using iron iodide (2+) as a solvent the reaction where elementary sulfur oxidized iodide-ion took place, which led to the appearance of iron sulfides. The mechanism for crystallization of iron sulfides from the iron (II) halogenates melts is offered.

Keywords: re-crystallization via melts, pyrite, iron (II) halogenates, two-temperature synthesis.

REFERENCES

1. Thomas B., Cibik T., Hophner C., et al. *J. of Mater. Sci., Ser.: Materials in electronics*, 1998, vol. 9, pp. 61—64. DOI: 10.1023/A:1008943203807
2. Sun R., Ceder G. *Phys. Review, B*, 2011, vol. B84, p. 245211. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.245211
3. Ennaoui A., Fiechter S., Pettenkofer Ch., et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1993, vol. 29, pp. 289—370. DOI: 10.1016/0927—0248(93)90095-K
4. Hyde B., O'Keffee M. *Aust. J. Chem*, 1996, vol. 49, pp. 867—872. DOI: 10.1071/CH9960867
5. Reijnen L., Meester B., Goossens A. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 5, pp. 1803—1806. DOI: 10.1149/1.1393437
6. Sack R. O. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2006, vol. 61, pp. 265—364. DOI: 10.2138/neg.2006.61.6
7. Prokin A. N. Thesis. Cand. Chem. Sci. Voronezh, 1980, 225 p.

8. Zavrzhnov A., Naumov A., et al. *Inorganic Materials* [Russia], 2006, vol. 42, no. 12, pp. 1294—1298. DOI: 10.1134/S0020168506120028

9. Patnaik P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill, 2002, 536 p.

Березин Сергей Сергеевич — ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(951) 5441533, e-mail: bss-15.11.88@mail.ru

Berezin Sergey S. — Assistant Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(951) 5441533, e-mail: bss-15.11.88@mail.ru

Спесивцева Александра Павловна — студентка II курса химического факультета, Воронежский государственный университет; тел.: +7(920) 4001121, e-mail: MansonAint@mail.ru

Spesivtseva Alexandra P. — 2nd year student at Faculty of Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(920) 4001121, e-mail: MansonAint@mail.ru3.

Окушко Анастасия Игоревна — студентка II курса химического факультета, Воронежский государственный университет; тел.: +7(906) 5862036

Okushko Anastasia I. — 2nd year student at Faculty of Chemistry, Voronezh State University, ph: +7(906) 5862036

Завражнов Александр Юрьевич — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(915) 431126, e-mail: ALZAVR08@rambler.ru

Zavrzhnov Alexander Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(915) 431126, e-mail: ALZAVR08@rambler.ru