

УДК 546.91/96-9+541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. С. ШАПЛЫГИН, В. Б. ЛАЗАРЕВ

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ОКИСЛОВ
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком Н. М. Жаворонковым 5 VI 1974)

Известно уже довольно много смешанных окислов всех платиновых металлов. Большая часть синтезированных смешанных окислов образуется на основе наиболее стабильных окислов платиновых металлов, но встречаются и смешанные окислы, включающие платиновый металл в менее характерной для него степени окисления. На данный момент известны производные всех платиновых металлов в степени окисления +4, производные Rh^{3+} , Ru^{3+} и Pd^{2+} , а также смешанные окислы, содержащие платину в двух различных формальных степенях окисления +2 и +4.

Таблица 1

Физико-химические свойства окислов платиновых металлов

Окисел	Т-ра диссоциации, °С	Сингония кристалла и тип структуры	Источники	Характер электропроводности (уд. электросопротивление, ом·см) (при 20° С)
PdO	800±10	$P4_2/mmc$, PtS	(2)	Полупроводниковый, p -тип, $E_a=0,04-0,10$ эв; (14-40) (2), (10-1000) (3)
PdO ₂ Rh ₂ O ₃	нестабилен 770±15 (фаз. переход) 1080±30	$P4_2/mnm$, рутил, $R^{3+}c$, $\alpha-Al_2O_3$ $Pbnm$, перовскит ромбический CdFeO ₃	(4) (5, 6) (5, 6)	Нет данных Полупроводниковый, p -тип, (60-300) (5) Полупроводниковый, p -тип, $E_a \sim 0,1$ эв; (7-30) (5)
RhO ₂ RuO ₂ IrO ₂ OsO ₂ Pt ₃ O ₄ α -PtO ₂	800 >1000 1020±20 >700 ~700 585±10	$P4_2/mnm$, рутил То же » » $Pm3n$, Na _x Pt ₃ O ₄ $P6_3mc$, CdI ₂ -II	(1) (7) (7) (8, 9) (10) (11)	Металлический ($<1 \cdot 10^{-4}$) » (5·10 ⁻⁵) » (6·10 ⁻⁵) » (4·10 ⁻⁴) Нет данных Полупроводниковый, p -тип, $E_a \sim 0,2$ эв ($\sim 1 \cdot 10^6$)
β -PtO ₂	620±10	Pnm или $Pnn2$, CaCl ₂	(1)	Полуметаллический ($\sim 6 \cdot 10^{-4}$)

Отличительной чертой окислов платиновых металлов является их высокая электропроводность, причем, в зависимости от природы платинового металла и степени его окисления, характер электропроводности может быть металлическим или полупроводниковым. Свойства окислов платиновых металлов представлены в табл. 1, из которой видно, что все устойчивые в твердой фазе окислы характеризуются либо полупроводниковой, либо металлической проводимостью (по данным Шеннона (1) β -PtO₂ является полуметаллом). Удельное электросопротивление этих окислов

весьма мало; относительно высокие значения зафиксированы для всех окислов с полупроводниковым характером проводимости.

Мы провели исследование электрических свойств широкого ряда смешанных окислов платиновых металлов. Ряд смешанных окислов получен нами впервые (², ⁵, ⁹), некоторые смешанные окислы, синтезированные ранее, были повторно получены нами для исследования электрических свойств. Состав полученных соединений всегда подтверждался химическим анализом, а также рентгенографическими и термогравиметрическими данными. Удельное электросопротивление измерялось стандартным четырехзондовым методом с применением компенсационной схемы на образцах с напыленными или вожженными серебряными или золотыми контактами. Измерения электросопротивления проводились в интервале температур 78–573° К.

Была измерена температурная зависимость электросопротивления для 86 смешанных окислов и проанализированы литературные данные для 19 смешанных окислов, включая соединения типа $A_2B_2O_7$, где $A = \text{p.з.э. Bi, Pb и Tl}$, $B = \text{Ru, Ir, Os}$; $B = \text{Rh}$, $A = \text{Bi}$; $A = \text{Tl}$, $B = \text{Rh}$ и Pt ; $A = \text{Pb}$, $B = \text{Ru, Rh, Ir, Os}$ и Pt , которые имеют структуру типа пирохлора; соединения ABO_3 , где $A = \text{Ca, Sr, Ba}$, $B = \text{Ru, Ir, Os}$; $ARhO_3$, где $A = \text{бор, La, Lu, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, Yb, Y}$, и $LaRuO_3$, которые имеют структуру искаженного перовскита; шпинели ARh_2O_4 , где $A = \text{Be, Mg, Zn, Cd и Mn}$, а также соединения Li_2RuO_3 , $LiPt_3O_4$, NaB_3O_4 , где $B = \text{Pt}$ и Pd , Ca_2BO_4 ($B = \text{Ru}$ и Ir), APd_3O_4 , где $A = \text{Ca, Sr, Cd}$; неизоструктурные $CaRh_2O_4$, $SrRh_2O_4$, $BaRh_2O_4$, $PbRh_2O_4$ и соединения $PbPdO_2$ и Bi_2PdO_4 .

При анализе экспериментальных и литературных данных по электропроводности перечисленных выше смешанных окислов нами установлено, что независимо от кристаллической структуры смешанного окисла, так же как и независимо от вида объекта измерений (поликристаллические образцы или монокристаллы), характер электропроводности смешанного окисла платинового металла определяется только электронной конфигурацией иона платинового металла в изученных смешанных окислах. Для всех перечисленных соединений характерны следующие закономерности: 1) полупроводниковая электропроводность наблюдается у смешанных окислов платиновых металлов, в которых ионы платинового металла имеют электронную конфигурацию $d^6(\text{Rh}^{3+}, \text{Pd}^{4+}, \text{Pt}^{4+})$ или $d^8(\text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+})$; 2) все смешанные окислы, в которых электронная конфигурация иона платинового металла $d^4(\text{Ru}^{4+}, \text{Os}^{4+})$ или $d^5(\text{Ru}^{3+}, \text{Rh}^{4+}, \text{Ir}^{4+})$, характеризуются металлической проводимостью.

Данные табл. 1 подтверждают тот факт, что установленные закономерности справедливы и для простых окислов платиновых металлов.

При рассмотрении возможных причин высокой электропроводности простых и смешанных окислов платиновых металлов следует принимать во внимание уже имеющиеся модели для объяснения электропроводности в окислах (^{12–14}). Для ионов с электронной конфигурацией d^4 и d^5 наиболее приемлемой моделью является качественное описание электропроводности за счет образования полос проводимости из непосредственно перекрывающихся t_{2g} -орбиталей на соседних атомах металла и металлической проводимости в d -полосе из перекрывающихся t_{2g} -орбиталей металла с p - π -орбиталями кислорода, что должно приводить к изотропной (или почти изотропной) проводимости в π^* -полосе, заполненной на $2/3$, или на $5/6$. Для ионов же с электронной конфигурацией d^3 π^* -полоса должна быть целиком заполнена, а это требует процесса активации для осуществления проводимости, что обуславливает в последнем случае ее полупроводниковый характер. Действенность такой модели хорошо подтверждается изменением характера электропроводности с металлического на полупроводниковый в $LaRuO_3$ при изоморфном замещении Ru^{3+} на Ga^{3+} в ряду $LaRuO_3 \rightarrow LaGaO_3$. Более детальные объяснения высокой электропроводности в окисных соединениях платиновых металлов могут быть даны

на основании рассмотрения полностью коллективных состояний с учетом концепции узких полос и высокой плотности состояний, которые очень часто встречаются в переходных металлах и их соединениях.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. D. Shannon, *Solid State Commun.*, v. 6, 139 (1968). ² И. С. Шаплыгин, А. В. Бромберг, В. А. Сокол, *ЖНХ*, т. 15, 2305 (1970). ³ D. B. Rogers, R. D. Shannon, J. L. Gillson, *J. Solid State Chem.*, v. 3, 314 (1971). ⁴ A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.*, v. 3, 699 (1971). ⁵ И. С. Шаплыгин, В. Б. Лазарев, *ЖНХ*, т. 18, 525 (1973). ⁶ A. Wold, R. G. Arnott, W. J. Groft, *Inorg. Chem.*, v. 2, 972 (1963). ⁷ S. R. Butler, J. L. Gillson, *Mater. Res. Bull.*, v. 6, 81 (1971). ⁸ D. B. Rogers, R. D. Shannon et al., *Inorg. Chem.*, v. 8, 841 (1969). ⁹ I. S. Shaplygin, V. B. Lasarev, *Mater. Res. Bull.*, v. 8, 761 (1973). ¹⁰ А. М. Суховин, Е. А. Ганкин и др., *ЖНХ*, т. 16, 3190 (1971). ¹¹ O. Muller, R. Roy, *J. Less — Common Metals*, v. 19, 209 (1969). ¹² R. G. Bouchard, J. F. Weiher, J. L. Gillson, *J. Solid State Chem.*, v. 6, 519 (1973). ¹³ J. B. Goodenough, *Bull. Soc. chim. France*, v. 4, 1200 (1965). ¹⁴ W. D. Ryden, A. W. Lawson, C. C. Sartin, *Phys. Letters*, v. 26A, 209 (1968).