

*Миленко В. Шушић**

НЕКИ САВРЕМЕНИ ПРОБЛЕМИ ФИЗИЧКЕ ХЕМИЈЕ МАТЕРИЈАЛА

У области физичке хемије (прве) интердисциплинарне науке у току последњих неколико деценија постигнути су значајни резултати, тако да је из преобила разноврсних научних публикација тешко закључити шта је све преокупација физичкохемијске науке. Настало је више физичкохемијских научних дисциплина, од којих су неке, као комплементарне дисциплине, врло активно укључене у низ других научних и технолошких области, као што су нека подручја биолошких, медицинских, фармацеутских, пољопривредних наука и науке о материјалима и др. Имајући ово у виду а и брзину развоја нових подручја на основу непредивљених и неочекиваних резултата, врло је тешко несигурно предвиђати даље трендове и правце развоја физичке хемије и њој комплементарних дисциплина, а нарочито предвиђати развој метода за откривање нових особина и понашања испитиваних система и процеса. Стога се у овом раду излажу неки, из мноштва сада актуелних проблема којима се бави физичка хемија и који ће бити актуелни у наредних неколико деценија, нарочито неки од њих.

Распљољене соли (јонске течности) као реакциони системи

Распљољене соли су течни јонски системи који услед низа својих особина привлаче пажњу како са фундаменталног тако и са технолошког гледишта. Наиме, услед високе концентрације наелектрисаних честица (јона) у растопу делују врло јаке електростатичке силе које делују поларизирајуће на присутне реакционе компоненте. Овом ефекту се придружује високи унутрашњи притисак, који такође утиче на пораст поларизације и активирања реактанта,

* Миленко В. Шушић, Институт за физичку хемију Природноматематичког факултета у Београду, Студентски трг 16, 1100 Београд

тако да се растопљене соли као реакциони системи могу сматрати као системи који по својој природи делују каталитички на процесе који се са већом лакоћом у њима дешавају. Литература је доста богата подацима у овој области (1-5), а и наша искуства у процесу гасификације домаћих угљева без полутаната у растопљеним алкалним карбонатима (6-8), превођење SO_2 до SO_3 у раствору алкалних сулфата у присуству редокс компонената и други радови на испитивању стања у растопима соли (9).

Неке супстанце у облику монокристала, као што су високо температурни оксиди, Al_2O_3 , MgO , $(\text{RZ})_2\text{O}_3$ и друга једињења једино се могу добити специјалним поступком из растопа соли (10). Синтеза низа високотемпературних халкогенида (chalcogenide) и пниктида (pnictide) врло се лако изводи из нискотемпературних растопа одговарајућих халогенида (11). На овај начин је синтетизовано више од 50 једињења овога типа која садрже S, Se, Te, P, As, Sb и др. као што су ZnTe , ZnS , CdS , HgSe , GaP , SiS_2 , GeAs_2 и др. Сматрам да у овом раду не треба да истичем резултате и искуства у индустријској производњи алуминијума из растопа криолита коме у последње време покушава да конкурише хлоридни поступак код прераде Аустралијског боксита (12). У неким случајевима растопи соли у којима је растворљив метал катјона показују електронску проводљивост која потиче од екситације електрона у атомски диспергованом металу у раствору услед дејства високог унутрашњег притиска растопа (13).

Нови материјали

Нови материјали су у последње време тема многобројних радова. То су материјали неметалног и металног типа. У групи неметалних материјала посебну пажњу привлаче суперјонски и суперелектронски високотемпературски проводници, различити оксидни и неоксидни тврди и супертврди материјали. Као посебна група могу се издвојити оксидне бронзе и полупроводнички материјали. Од металних материјала од изузетног интереса су стакласти (аморфни) метали и легуре, затим прашкасти метали у поликристалном и аморфном стању и метали и легуре који лако граде хидриде.

Суперјонски проводници чине главни садржај електрохемије чврстог стања која се последњих година нагло развила у свету, али и код нас на Институту за физичку хемију П. М. факултета у Београду и на Техничком факултету у Титограду. Суперјонски проводници као и остали већ поменути материјали сврставају се у материјале који су мање или више везани за проблеме савремене технологије и енергетике.

На основу досадашњих научних резултата суперјонски проводници се дефинишу као необични јонски системи у чврстом стању код којих

је правилност кристалне решетке у знатној мери поремећена. Ова поремећеност омогућава да се кроз решетку брзо и лако крећу јони са малом енергијом активације, око 0,1 eV. Основни механизам проводљивости се састоји у могућности јона да у скоковима прелазе са једног на друго место у проводнику савлађујући малу енергетску баријеру која раздваја два равнотежна положаја покретних јона. Да би се ово дешавало, суперјонски проводник мора да поседује следеће три особине: 1. кристална решетка мора да садржи више места него што има јона који могу да их запоседну; 2. кристална решетка мора да буде таква да омогући јонима да се крећу бар у два координатна правца и 3. претпоставља се да су сви путеви (тунели) покретних јона непрекидни и да границе зрна код поликристалних материјала не представљају баријеру вредну пажње. Проводљивост суперјонских проводника је поредива са проводљивошћу растопљених соли (јонских течности). Прелаз из изолаторског или полупроводничког стања у суперпроводно стање дешава се на одређеној температури као прелаз првога или другог реда, као код AgJ или PbF₂. Температура прелаза може бити врло уска или доста широка. У оба случаја долази до настајања нереда у једној од субрешетки. Не улазећи даље у теоријско разматрање, о чему се до сада накупило доста литературних података (14-16), овде наглашавамо да су суперјонски проводници катјонског или ањонског типа, ретко обоје, и да су врло брзо нашли значајну примену. Такође треба истаћи да је технологија њихове синтезе релативно проста. Међу главним представницима ове класе материјала истичу се суперјонски проводници на бази једињења сребра (AdJ и друга) затим оксидни проводници катјонског типа као што су $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ који садрже одређени еквивалент, први јона Na^+ а други јона Mg^{++} , који се крећу кроз слојевиту структуру оксидне решетке. Тродимензионално кретање катјона (Na^+ , K^+ и др.) остварено је у структури суперјонских проводника NASICON типа чији су главни представници $\text{K}_{2-2x}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2x}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (17). Од катјонских проводника посебно су значајни протонски проводници који између вишеструке примене имају значаја и у подручју „водоничне енергије”. Међу најзначајнијим ањонским суперјонским проводницима је ZrO_2 чија је електрична проводљивост позната одавно. Међутим, као суперјонски проводник код кога су јони кисеоника носиоца наелектрисања појављује се као ZrO_2 допингован и структурно стабилан са CaO и Y_2O_3 . ZrO_2 је врло погодан за употребу у оксидационим гасним срединама. Сада се јонски суперпроводници користе у различитим електрохемијским системима, затим као сензори различитих супстанци и гасова у разним срединама па и у течним металима. Такође се ефикасно користе као материјали за регулационе системе, као супер кондензатори (100 farada/cm^3), за уређаје за памћење (мемориоде) и др.

Неки суперјонски проводници који из нископроводног стања прелазе у суперпроводностање преко фазног прелаза другог реда (ламбда прелаз) показују изразиту особину термоакумулаторских материјала (PbF_2 , PbAg_2J_6). Неки суперјонски проводници лако граде стакласта стања ако се растоп брзо хлади. Настало стакласто (метастабилно) стање често показује боље проводне особине од кристалног стања, што намеће низ нових теоретских питања да се ово усагласи са квази-течним стањем субрешетке кристалног стања.

Када се говори о суперјонским проводницима, мора се нешто рећи и о суперелектронским проводницима („високо температурним”) на бази оксида. Треба истаћи да смо после првих резултата објављених у литератури доста брзо и код нас успели да синтетизујемо овај тип суперелектронских проводника. У малом временском интервалу у 1987. години извршена је синтеза ових материјала у Загребу (Институт за физику) и у Београду (Институт за физичку хемију П.М. факултета, Институт за физику С.Р. Србије, Земун, Електротехнички факултет) на бази $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. У међувремену су у свету извршене синтезе узорака различитог састава, укључујући скоро све ретке земље, земноалкалне метале и друге елементе, од којих су неки показивали критичну температуру већу од 100 К. Неки аутори тврде да су постигли синтезу узорака са критичном тачком вишом од обичне температуре.

Материјали за водоничну енергију

Термин „водонична” енергија је новијег датума и настао је заједно са проблемима магацинирања енергија, нарочито оне која се добија конверзијом енергије сунца у електричну а затим у хемијску енергију, посебно у облику водоника. За термин водонична енергија везан је и проблем транспорта енергије, чак и „класичне” електричне енергије. Постоји мишљење да је транспорт енергије на растојање веће од 500 km економичнији у облику водоника него преко електричних далековаода (18, 19). Водоник се данас производи у милионима тона на различите начине из различитих извора и за различите потребе. Овде је реч само о материјалима за магационирање водоника као енергије економичније од досадашњег. Истраживања последњих година су показала да неки метали а нарочито легуре (поред одавно познатог понашања паладијума), лако на одређеним температурама егзотермно абсорбују водоник градећи хидриде метала у којима концентрација водоника (густина) може бити већа него у течном водонику. Настајање хидрида је повратни процес тако да се ослобођени (десорбовани) водоник може користити на разне начине. Познате су особине низа хидрида легура: $\text{FeTiH}_{1.7}$, Mg_2NiH_4 , MgH_2 , NiZrH_x , S_7ZrH_x , LaNi_5H_x и др. (20). Проблем магацинирања водоника појавиће се у првом реду у вези са конверзијом сунчеве енергије.

Наиме, развој полупроводничких материјала за конверзију сунчеве енергије у електричну енергију у последње време показује све веће успехе који се огледају у повећању коефицијента ефикасности конверзије. Награђен је знатан број полупроводничких материјала са различитим карактеристикама и ширинама забрањене зоне. О овим проблемима у скраћеном обиму писали смо у Хемијском Прегледу СХД, Београд (21). Треба истаћи да синтеза легура за хидрирање данас не представља неки нарочито сложен поступак, а синтеза полупроводничких материјала, кристалних и аморфних, такође је доста развијена, али се на оба подручја и даље траже системи са што бољим карактеристикама.

Проблем складиштења водоника обухватио је, поред метала, истраживања особина и других материјала, међу којима се особинама посебно истичу оксидне бронзе: MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 . Наиме, ови оксиди се могу у току синтезе припремити тако да вежу водоник, при чему настају водоничне бронзе, као што је нпр. WO_3H_x (22). Међутим, посебну пажњу привлачи могућност сорпције водоника на оксидним бронзама и настајање (повратно) водоничних бронзи по механизму спиловер (spillover). Оксидне бронзе не абсорбују молекулски водоник, али ако им се дода мала количина (мање од 1%) Pd материјал се оспособљава да врло активно абсорбује водоник егзотермно (повратно) на одређеној температури при чему настају Pd/ WO_3H_x и Pd/ MoO_3H_x водоничне бронзе. Пошто WO_3 и MoO_3 не абсорбују молекулски већ само атомски водоник, процес сорпције се дешава тако што молекулски водоник на металном Pd диспергованом у структури бронзе дисосује на атоме при чему настаје хидрид паладијума ($\text{PdH}_{\text{ад}}$) са кога атомски водоник клизи (spill) у структуру WO_3 и MoO_3 градећи водоничне бронзе (23). Важно је истаћи да се, мешањем WO_3 и MoO_3 или других оксида који се садрже Pd са WO_3 -Pd са WO_3 -Pd или MoO_3 -Pd, сорпција водоника дешава и на овим оксидима, чиме се смањује потрошња паладијума. Настале водоничне бронзе, нарочито MoO_3H_x -Pd, на температури мало већој од собне, врло су запаљиве на ваздуху. Овде треба такође поменути да добијање оксидних материјала не представља озбиљне проблеме.

Стакласти (аморфни) материјали

Стакласто стање материјала је подручје врло интензивних истраживања са различитих тачака гледишта и у области различитих фундаменталних и техничких дисциплина. Овде ће бити реч само о металним материјалима, мада је од великог значаја успех у синтези аморфних и колоидних полупроводника. Стакласти метали или метална стакла, о чему у литератури постоје значајни подаци (24, 25)

сматрају се са економског и војног становишта стратегијским материјалима, јер имају неке особине знатно боље од истих материјала у кристалном стању. Методе добијања, по разним варијантама, свде се на врло брзо (10^6 степени/сек.) хлађење течног метала или легуре. Разрађени су за неке легуре и технолошки поступци производње. Стакласто стање је метастабилно стање, па се загревањем до неке температуре стабилизује кроз процес кристализације, који је у доста случајева доста сложен, а што се користи за добијање делимично стабилисаног (делимично кристалног) стања. Стога је од посебног значаја имати стакласто метално стање са што вишом температуром кристализације. Стакласто, аморфно, стање метала у облику праха које се добија на разне начине: хемијски, електрохемијски, распршивањем течне електроде брзом ротацијом у електричном луку и др., све је значајније за употребу јер се могу хладно или изотермално синтеровати у погодне употребљиве облике а да се задрже све позитивне карактеристике аморфног стања. Код нас се у последње време неколико лабораторија, са различитих тачака гледишта и разним методама, бави стакластим металима (26-29): у Физичко-хемијском институту П.М. факултета и Српска академија наука и уметности у Београду, затим у Загребу и у Сарајеву. Ми смо доста опширно писали о добијању и примени стакластих метала у Технологија и Развој (30).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ubbelohde, A.R., *The Molten State of Matter*, John Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1978.
2. *Amorphous and Liquid Semiconductors*, ed. J.Tauc, prilozi više autora, Plenum Press, London, New York, 1974.
3. Harry, B., *The Chemistry of Molten Salt*, ed. Benjamin, W.P. Inc. New York.
4. Dojčinović, M., Šušić, M.V., and Mentus, S.V., *J. Molecular Cat.*, 11, 275 (1981)
5. Šušić, M.V., Dojčinović, M. and Mentus, S.V., *Bull de l' Acad, Serb. des Sci et des Arts*, t. LXXXII, no. 23, 37 (1982).
6. Cover, A.E., schreiner, W.C., Skaderas, G.T., *Kellog's Coal Gasification Process*, Chem. Engineer. Progress, 69. no. 3, 31 (1973)
7. Yossim, S.J. and Baclay K.M., *The Chemistry if Rockgas Process for Coal gasification*, 7 th EUCHEM Conf. of Molten Salt, Lysekil, Sweden, 1978.

8. Šušić, M.V. et al., *Gasifikacija uglja u rastopu soli*, Glas SANU, CCCXXIX, knj. 48, 27 (1981)

9. Dojčinović, M., Doktorska teza, P.M. Fakultet u Beogradu, 1985.

10. Anthony, A.M. and Collongues, *Modern Method of Growing Single Crystals of High-melting Point Oxides*, in: Preparation Methods in Solid State Chemistry, ed. Paul Hagemmiller, Academic Press, New York and London, 1972, pp. 147-245.

11. Kwestroo, W., *Preparation of Chalcogenides and Pnictides at Low Temperature in ref 10*, pp. 563-574.

12. Gardner, H.J. and Milne, D.J., *Aluminium via the chlorination of Australian boxites*, CSIRO, Institute of Earth Resources, Division of Mineral Chemistry, P.O.Box 124, Port Melbourne, Victoria, Australia.

13. Šušić, M.V. and Mentus, S.V., Bull. de l'Acad. Serb. des Sci et des Arts, no. 16, 17 (1977).

13a. Šušić, M.V., *Korelacija električne provodljivosti i međuatomskih rastojanja kod nekih binernih rastopa soli, metala i superkritične pare metala*, Zbornik radova u čast Pavla Savića povodom sedamdesete godišnjice rođenja, SANU, 1980, str. 134-154.

14. Gool, W., ed. *Fast Ion Transport in Solid*, North-Holland, Amsterdam, 1973

15. Hladik, J. ed. *Physics of Electrolytes*. Acad. Press, London, New York, 1972.

16. Geller, S., ed. *Solid electrolytes*, Top Appl. Phys, Vol 21, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.

17. Kafalas, J.B. and Cava, in: Hagemmiller, P. Proceed. Internat. Conf. on Fast Ion Transport in Solid, Lake Geneva, USA, 1979, p. 637.

18. Jansen, J., *Energy Storage*, Newnes-Butterworths, London Boston Sydney Wellington Toronto, 1980.

19. Miller, R.H., *Power System Operation*, McGraw-hill Book Comp. New York, San Francisco London Sydney Toronto, 1970.

20. Šušić, M.V., *Internat. J. of Hydrogen Energy*, 13 (3) 173 (1988).

21. Šušić, M.V. i Ristić M.M., *Materijali i savremena energetika*, Hemijski Pregled, XXVIII, broj 3-4, str. 43, Beograd.

22. Šušić, M.V. and Solonin, Yu., J. Mater. Sci., 23, 267 (1988).

23. Šušić, M.V. and Solonin, Yu., J. Mater. Sci., 24,000 (1989).

24. *Glassy Metals I*, ed. Guntherodt, H.J. and Beck, H., Spring-

Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1981.

25. *Amorfne metaličeskie splavi* (Amorphous metallic alloys, ed. F.E. Luborsky, Butterworths), red. Ljuborskogo, prevod sa engleskog Moskva, Metallurgija, 1987.

26. Šušić, M.V., Mater. Chem. and Phys., 12, 99 (1985).

27. Šušić, M.V., Budberg, P.B. and Alisova, S.P., J. Mater. Sci., 21, 1297 (1986).

28. Šušić, M.V., and Uskoković, D.P., J. Mater. Sci., 23, 4076 (1988).

30. Šušić, M.V. and Maričić, A.M., Z. Metallkde, Bd. 79, 759 (1988).
H.12.

Milenko V. Šušić

SOME MODERN PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY OF MATERIALS

- Summary -

From previous discussion, although given in shortened form, without presentation of own results and experiences, that are fairly rich, and which introduced some recent trends of development of scientific branches presented worldwide, we think that depending on qualified personnel and requirements, some new orientation to research from these and similar branches can be given. Scientific program in question should include complementary scientific disciplines and methods, complementary personnel and maximum cooperation among institutes which indispensably must include technically trained personnel to overcome, in best way, the gap between modern technology and modern science in following period, at least. Permanent requirements of science should not be mixed up with those to come.