

钯与周期表元素相互作用及固溶度分析

宁远涛

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 总结了周期表元素与 Pd 的相互作用, 按富 Pd 合金的相图特征, 采用经典合金化理论和米德玛键参数分析了固溶度的规律性。建立了周期表元素在 Pd 中的溶解度方程: $\ln C_{\max} = 4.6052 - k(|\Delta n_{ws}^{1/3}| - n_R)$, 溶质在 Pd 溶剂中的极限固溶度 ($\ln C_{\max}$) 是 Pd 溶剂与溶质之间的电子密度差 $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ 的减函数。当 Pd 溶剂与溶质之间的电子密度差 $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ 相同时, 简单金属溶质在 Pd 中的固溶度大于过渡金属溶质, 简单金属和过渡金属溶质在 Pd 溶剂中具有不同的固溶机制。分析了以各贵金属元素作为溶剂对周期表元素的溶解能力指数与溶质元素电子密度 $n_{ws}^{1/3}$ 的关系, Pd 作为溶剂对周期表元素具有最大溶解能力。

关键词: 金属材料; 合金化原理; 固溶度; 米德玛键参数; 溶解度方程

中图分类号: TG146.3⁺6, TG111.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)04-0001-05

Alloying Characteristics and Solid Solubilities of Periodic Table Elements in Palladium

NING Yuantao

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Some regularities of interactions of palladium with periodic table elements were summarized, and the solid solubilities of periodic table elements in palladium were analyzed by the classical solid solubility theory and Miedema's bond parameters. A solubility equation, $\ln C_{\max} = 4.6052 - k(|\Delta n_{ws}^{1/3}| - n_R)$, was established, the limit solid solubility ($\ln C_{\max}$), of solutes in palladium increases with the electron density difference, $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$, between them. The solid solubilities of the simple metal solutes in palladium are larger than those of transition metal solutes with same $\Delta n_{ws}^{1/3}$ based on different solubility mechanisms. The relationship of solvability ability indexes of precious metals as solvents with their electron density $n_{ws}^{1/3}$ were analyzed by their electron density parameters $n_{ws}^{1/3}$, and the palladium solvent has the largest solubility ability index for periodic table elements as solutes.

Key words: metal material; alloying principle; solid solubility; Miedema's bond parameters; solubility equation

1 钯与周期表元素相互反应的一般特征

根据已评估的相图^[1-2], 表 1 总结了 Pd 与周期表主要元素形成合金的某些资料, 包括富 Pd 端合

金的相图特征、合金系中化合物或中间相数目和溶质元素在 Pd 中的最大固溶度。

表 1 Pd 与周期表元素合金化某些资料*

Tab.1 Alloying characteristics of palladium with periodic table elements

IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA
Li E+E (8C) 约 6	Be E+? (7C) 约 0.7											B E+? (3C) 18.6	C E+? (0C) 约 8	N — — —	O — — —
Na 未建 (1C) —	Mg E+E (6C) 约 25											Al E+E (9C) 约 20	Si E+E (6C) <0.01	P E+? (2C) ~0	S P+? (5C) ~0
K 未建 — —	Ca E+E (6C) ~0	IIIB Sc E+E (5C) 约 15	IVB Ti E+E (7C) 约 22	VB V E (3C) 58	VIB Cr E (2C) 约 50	VIIIB Mn E+P (3C) 30.5	Ⅰ Fe SS (2C) 100	VIIIB Co SS (0C) 100	Ⅱ Ni SS (0C) 100	IB Cu SS (2C) 100	IIB Zn P+P (5C) 约 20	Ga E+P (9C) 约 11	Ge E+E (7C) 3	As E+? (7C) 0	Se P+? (9C) 1.5
Rb 未建 — —	Sr 未建 — —	Y E+E (11C) 13	Zr P+E (4C) 17	Nb P+E (4C) 30	Mo P+P (2C) 43	Tc P (0C) 约 30	Ru P (0C) 约 21	Rh SS (0C) 100	Pd 溶剂	Ag SS (0C) 100	Cd ?+P (5C) —	In E+P (7C) 18.5	Sn E+P (7C) 约 17	Sb E+E (8C) 14.5	Te E+P (4C) 11
Cs 未建 — —	Ba ?+? (3C) —	La 未建 (5C) 1.5	Hf P+E (5C) 22.5	Ta P+P (5C) 22	W P (1C) 约 22	Re P (0C) 约 16	Os P (0C) 约 2.9	Ir SS (0C) 100	Pt SS (0C) 100	Au SS (2C) 100	Hg 未建 (3C) —	Tl P+E (2C) 约 2	Pb E+E (10C) 约 14	Bi ?+P (9C) —	Po 未建 — —

*[注]表中符号意义: ① 每一个元素 M 下的第 1 排字母符号表示 Pd-M 合金系中富 Pd 端 (第 1 个字母) 和富 M 端 (第 2 个字母) 的相图特征, 如 Zr 字母下为“P+E”, 第 1 个字母“P”表示 Pd-Zr 系中富 Pd 端为包晶系, 第 2 个字母“E”表示富 Zr 端为共晶系; ② 符号意义: SS—连续固溶体, E—共晶反应, P—包晶反应, 单一的“E”或“P”字表示合金系为简单共晶或简单包晶; ③ 每一个元素 M 下的第 2 排字母符号(xC)表示合金系中已知的具有不同晶体结构的化合物、中间相和有序相数目共 x 个, 在连续固溶体合金系中的化合物均为有序相; ④ 每一个元素 M 下的第 3 排的数字表示该元素在 Pd 中最大固溶度 (摩尔分数, %), 带有“约”字的数据是根据未完全确定相图的估计值。

Pd 与周期表中 B 族和 A 族元素的合金化行为显示了较强的规律性, 大体可将 Pd 与 B 族金属所

形成合金分为 4 个区, 将 Pd 与 A 族金属所形成合金分为 2 个区(见表 2)。

表 2 Pd 与周期表元素所形成二元合金特性分区表

Tab.2 Alloying characteristic areas for palladium-rich alloys with periodic table elements

IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA
Li	Be											B	C	N	O
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	Ⅰ	VIIIB	Ⅱ	IB	IIB	Al	Si	P	S
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
← A(1) →	B(4)	← B(3) →	← B(2) →	← B(1) →	← A(2) →										

Pd 与 B 族金属所形成合金可以分为 4 个区: ① B(1)区是 Pd 与 IB 族和 VIIIB 族中面心立方金属所形成的合金, 由于具有相同的晶格结构和接近的原子尺寸和电负性, 这类合金在高温都形成连续固溶体, 其生成热值介于 $-20 \text{ kJ/mol} < \Delta H_f < +20 \text{ kJ/mol}$, 其中除了 Pd-Cu 和 Pd-Ag 外, 其余合金生成热绝对值小于 $10 \text{ kJ/mol}^{[3]}$ 。在这个区中, Pd 与 Rh、Ir、Pt 合金系中存在相分解区; Pd 与 Fe、Cu、Au 合金系中存在有序相; Pd 与 Fe、Co、Ni 合金系中存在磁

转变; 固态 Pd-Ag 合金系中尚未发现其它相转变(曾有学者认为存在有序相, 但未确认)。此区内合金均不形成熔解式金属间化合物。② B(2)区是 Pd 与 VIIIB、VIIIIB 族中密排六方金属间形成的合金, 除了 Pd 与 Mn 合金系的相结构为“E+P”并有 3 个中间相以外, Pd 与此区内的 Tc、Ru、Re、Os 合金系均为简单包晶系, 均无化合物和中间相生成。③ B(3)区是 Pd 与 IVB、VB 和 VIB 族体心立方金属形成的合金, 其中 Pd 与第 3 周期元素 Ti、V、Cr 的合金

均为共晶系，Pd 与第 4、5 周期元素的合金为简单包晶系或富 Pd 端为包晶系。该区合金的特征是具有高的负值生成热，在合金系中形成高熔点或高分解温度的化合物，故这类合金具有较大的固溶度和强的沉淀强化效应。④ B(4)区是 Pd 与包括 La 系和 Sc 元素在内的 IIIB 族元素形成的合金，所有合金系两边端均为共晶系；这些合金具有较高的负值生成热，合金系中形成多个(5~11 个)化合物。与稀土金属在其它贵金属元素中的固溶度比较，稀土金属在 Pd 中有更大的固溶度。

Pd 与 A 族金属所形成合金可以分为 2 个区：A(1)区是 Pd 与碱金属和碱土金属形成的合金，虽然 Pd 与碱金属的合金相图尚未建立，但碱金属与 Pd 的合金有较大的负值生成热，估计合金系中可以形成较多化合物，碱金属在 Pd 中的固溶度很小或不固溶。IIA 族碱土金属与 Pd 所形成合金的生成热也都有较大的负值，这使合金倾向于形成共晶并形成较多的化合物，除 Mg 以外，碱土金属在 Pd 中固溶度很小或不固溶。A(2)区是 Pd 与 IIB、IIIA~VIA 族简单金属所形成的合金，它们具有中等大小的负值生成热，无论富 Pd 端为包晶或共晶系合金，此区内元素在 Pd 中的固溶度低于 20%(摩尔分数)直至很小，合金系中形成多个分解式化合物和中间相，具有沉淀强化特性。

2 Pd 合金固溶度

表 1 中列出了周期表元素在 Pd 中的最大固溶度，图 1 显示了第一、二、三长周期中各元素在 Pd 中最大固溶度与它们在周期表中位置的关系。

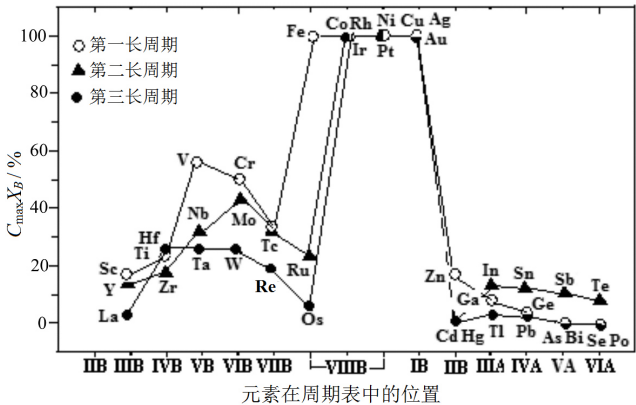


图 1 第一、二、三长周期中各元素在 Pd 中最大固溶度与它们在周期表中位置的关系

Fig.1 Maximum solid solubilities of periodic table elements in palladium

在各周期中，距 Pd 越远的元素在 Pd 中的固溶度越小，而与 Pd 邻近的元素形成连续固溶体。按最大固溶度的大小顺序排列，表 2 中各区的顺序大体是：B(1)>B(3)>B(2)>(A2)>B(4)>A(1)。

按照经典的合金化理论^[4-5]，影响合金元素在溶剂中固溶度的主要因素有原子半径差(Δr)、电负性差(Δx)和晶格结构等因素。在表 1 中，Pd 与 IB 族和 VIIIB 族中具有面心立方晶格的元素都形成连续固溶体，具有相同的晶格结构是它们形成连续固溶体的最基本条件，同时它们之间较小的原子半径差($\Delta r/r_{Pd} \leq 10\%$)和电负性差($\Delta x \leq 0.4$)也是形成连续固溶体的有利条件(见表 3)。VIIIB 和 VIIIB 族中密排六方晶格元素在 Pd 中固溶度为 $Mn > Tc > Re$ 和 $Ru > Os$ ，除 Os 以外，其它元素在 Pd 中都有大的固溶度，这是因为它们与 Pd 的原子尺寸差和电负性差参数较小，同时晶格结构相近(同为密排结构)所致。对于其它族的元素，随着它们对 Pd 的原子半径差和电负性差增大，它们在 Pd 中的固溶度减小。

表 3 Pd 与 VIII B 族中面心立方晶格元素形成连续固溶体合金的电负性参数和尺寸因素

Tab.3 Parameters of electronegativity and atomic size difference of series of continuous solid solution based on palladium and VIII B metals with fcc lattice

合金系	Δx^*	$(\Delta r/r_{Pd}) / \%$
Pd-Fe	0.4	9.75
Pd-Co	0.4	8.87
Pd-Ni	0.4	9.38
Pd-Cu	0.3	7.05
Pd-Rh	0.0	2.18
Pd-Ag	0.3	5.09
Pd-Ir	0.0	1.31
Pd-Pt	0.0	0.95
Pd-Au	0.2	4.87

*[注]: Pd 的 Pauling 电负性为 2.2，原子半径 0.1375 nm，其它元素的 Pauling 电负性和原子半径见文献[6-7]。

3 Pd 合金固溶度键参数分析

按曾讷(Zener C)的溶解度方程^[8]:

$$C = \exp(\Delta S/R) \exp(-\Delta H_s/RT)$$
 (1)

式中： ΔS 是振动熵因子， ΔH_s 是溶解热，R 是气体常数，T 是绝对温度。具有高溶解热的溶质原子也具有高振动熵因子，因而振动熵因子与溶解热有关。

因此合金最大固溶度正比于 $\exp(-\Delta H_s/RT)$, 可写为:

$$C_{\max} = K \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (2)$$

式中, K 是与振动熵有关的系数。

按照式(2)估算合金的固溶度, 需要知道溶解热数据。根据米德玛液态合金溶解热模型, 无限稀溶质的溶解热 ΔH_s 可以表示为^[10-11]:

$$\Delta H_s = N_0 f(C^s) g [-P(\Delta\Phi)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - R] \quad (3)$$

式中: 系数 Q 为常数, P 是与溶剂元素有关的常数, R 是溶剂与溶质元素产生 $s-d$ 或 $d-p$ 电子杂化相关的参数, 对无这种杂化的合金 $R=0$, Φ 是组元的电负性参数, $n_{ws}^{1/3}$ 是组元的电子密度参数。

由式(2)和(3)可知, 溶解热与两组元的电负性参数 Φ 和电子密度参数 $n_{ws}^{1/3}$ 有关, 即 $\Delta H_s = f(\Phi, n_{ws}^{1/3})$ 。因为参数 $n_{ws}^{1/3}$ 正比于 Φ , 则溶解热可以表示为电子密度参数 $n_{ws}^{1/3}$ 函数, 即 $\Delta H_s = \varphi(n_{ws}^{1/3})$ 。由式(2)可知最大溶解度是两组元的电子密度差的负指数函数, 并可近似地表示为:

$$\ln C_{\max} \propto (-\Delta n_{ws}^{1/3}) \quad (4)$$

以合金化元素对 Pd 的最大固溶度 $C_{\max}$ 对其电子密度差参数 $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ 作图, 图 2 显示了简单金属和过渡金属溶质在 Pd 溶剂中的最大固溶度 $C_{\max}$ 与它们之间电子密度差 $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ 的关系 (元素的电子密度 $n_{ws}^{1/3}$ 值取自文献[12-13])。

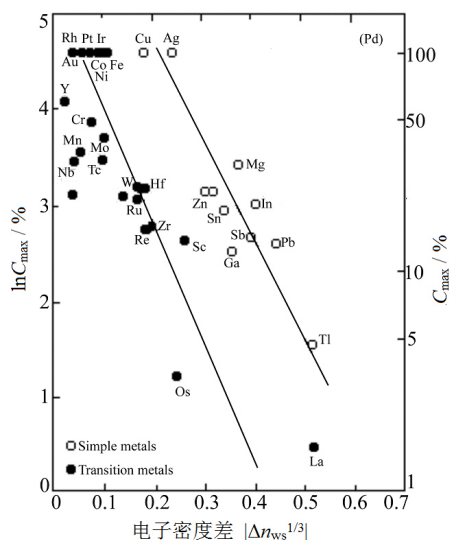


图 2 溶质在 Pd 中最大固溶度与它们之间电子密度差的关系

Fig.2 Maximum solid solubilities of solutes in palladium solvent vs the difference of electron density between them

由图 2 可以看出, 简单金属和过渡金属溶质元素在 Pd 中最大固溶度的对数值随它们之间电子密

度差 $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ 增大分别呈线性减小; 当 $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ 相同时, 简单金属溶质在 Pd 中的固溶度大于过渡金属溶质。图 2 所示合金元素在 Pd 中最大固溶度的线性关系可采用下列公式拟合^[9]:

$$\ln C_{\max} = 4.6052 - k(|\Delta n_{ws}^{1/3}| - n_R) \quad (5)$$

式(5)表明, 溶质在溶剂中的极限固溶度的对数 ($\ln C_{\max}$) 是溶剂与溶质之间电子密度差 $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ 的减函数, 随着溶剂与溶质之间电子密度差 $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ 增大, $\ln C_{\max}$ 值呈线性减小, 且简单金属和过渡金属溶质在同一溶剂中呈现了不同的固溶机制。在(5)式中 n_R 是与(3)式中 R 值相关的常数, 也是与溶剂金属相关的常数, 并随溶剂元素的电子密度 $n_{ws}^{1/3}$ 增加而增大, 对于 Pd 溶剂, $n_R=0.2$; 对于 Pt 溶剂, $n_R=0.25$ 。当简单金属溶质溶解到 Pd 溶剂中时, 简单金属的 p 电子进入溶剂金属 d 电子壳层产生 $d-p$ 电子杂化, 即(3)式中的 $R \neq 0$, (5)式中的 $n_R \neq 0$ 。 $d-p$ 电子杂化对溶解热产生负的贡献, 这使溶解热减小和固溶度增大。对于过渡金属溶质, 上述 $d-p$ 电子杂化不出现, 式(3)中 $R=0$, (5)式中的 $n_R=0$ 。这使得溶解热增大和固溶度减小。当 $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ 等于或趋近于 0 时, $C_{\max}$ 等于或趋近于 100, 溶质与溶剂 Pd 完全互溶, 如第 VIII B 族中的 Fe、Co、Ni、Cu、Rh、Ag、Ir 和 Pt 在 Pd 中的固溶度。

式(5)以单一的键参数表述合金的固溶度带有一定的近似性, 致使图 2 中某些溶质的数据点偏离线性关系。尽管如此, 式(5)以单一的键参数表述贵金属合金极限固溶度的规律性, 可对未知合金的固溶度作出定性或半定量预测, 并提出了简单金属与过渡金属溶质在贵金属中固溶度的不同机制。

4 贵金属溶剂的溶解能力指数分析

为了说明贵金属作为溶剂对周期表元素的溶解能力, 取 5%(摩尔分数, 下同。亦可取其它固溶度值)作为临界固溶度, 以固溶度大于 5% 的溶质元素的数目作为溶剂元素的溶解能力指数。在某一溶剂中溶解度超过 5% 的溶质元素越多, 溶剂的溶解能力指数越大。图 3 显示了贵金属溶剂的溶解度指数与它们的电子密度 $n_{ws}^{1/3}$ 的关系, 可见各溶剂的溶解能力指数与它们的电子密度 $n_{ws}^{1/3}$ 有关。由于许多合金元素在贵金属中的固溶度尚未精确测定, 图 3 中贵金属的溶解能力指数也带有一定的近似性, 但 Pd 具有最大溶解能力是无疑的。从能量的观点看, 溶剂与溶质的电子密度差 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 越大, 对溶解

热的正贡献越大，最终可使溶解热成正值，则溶解度变小甚至不溶解。在周期表元素的电子密度值序列中，Pd 具有中等电子密度 $n_{ws}^{1/3}$ ，Pd 作为溶剂，它与大多数溶质的电子密度差 $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ 比其它贵金属溶剂要小，这意味着 Pd 可以包容更多的元素，因而具有最大的溶解能力指数。

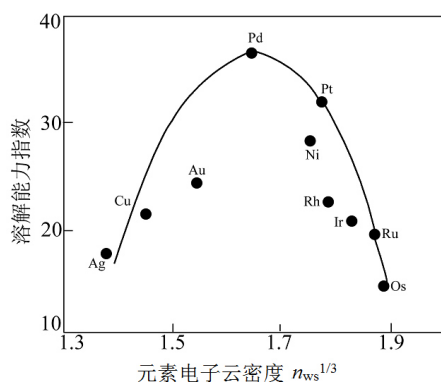


图3 贵金属溶剂的溶解能力指数(固溶度大于5%的溶质数目)与它们的电子密度 $n_{ws}^{1/3}$ 的关系

Fig.3 The solubility ability indexes of precious metal solvents vs their electron density $n_{ws}^{1/3}$

5 结论

(1) 采用经典合金化理论和米德玛键参数分析了周期表元素在 Pd 中固溶度的规律性，建立了溶解度方程： $\ln C_{\max} = 4.6052 - k(|\Delta n_{ws}^{1/3}| - n_R)$ 。溶质在 Pd 溶剂中的极限固溶度的对数($\ln C_{\max}$)是 Pd 溶剂与溶质之间电子密度差 $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ 的减函数，随着溶剂与溶质之间的电子密度差 $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ 增大， $\ln C_{\max}$ 值呈线性减小。

(2) 当 Pd 溶剂与溶质间的电子密度差 $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$ 相同时，简单金属溶质在 Pd 中的固溶度大于过渡金属溶质，简单金属和过渡金属溶质在 Pd 溶剂中具有不同的固溶机制，简单金属高的固溶度与它们对 Pd 的 $d-p$ 电子杂化有关。

(3) 建立了各贵金属元素作为溶剂对周期表元素的溶解能力指数与溶质元素电子密度 $n_{ws}^{1/3}$ 的关系，在周期表元素的电子密度值序列中具有中等电子密度值的 Pd，它作为溶剂对周期表元素具有最大溶解能力。

参考文献:

- [1] Massalski B, Okamoto H. Binary Alloy Phase Diagrams[M]. OH: ASM International Materials Park, 1990.
- [2] Massalski B, Okamoto H. Binary Alloy Phase Diagrams: 2nd Edition Plus Updates[M]. ASM International Materials Park, OH: National Institute of Standards and Technology, 1996.
- [3] Miedema A R. The heat of formation of alloys[J]. Philip Technical Review, 1976, 36(8): 271.
- [4] Hume-Rothery W, Raynor G V. The structure of Metals and Alloys[M]. London: The Institute of Metals, 1964: 380.
- [5] Hume-Rothery W. Factors affecting the stability of metallic phases[C]//Rudman P S, Stringer J. Phase Stability in Metals and Alloys, New York: Mcgraw-Hill, 1966: 3-23.
- [6] 陈念贻. 键参数函数及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1976.
- [7] 戴安邦, 沈孟长. 元素周期表[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1979.
- [8] Zener C. Thermodynamics in Physical Metallurgy[M]. New York: ASM International Materials Park, 1950: 16.
- [9] Ning Yuantao. Relation between the solid solubility of alloys and the electron density[J]. Chin J Met Sci Technol, 1990, 6(1): 27-30.
- [10] Boom R, De Boer F R, Miedema A R. On the heat of mixing of liquid alloys(I)[J]. J Less-Common Met, 1976, 45: 237-245.
- [11] Boom R, De Boer F R, Miedema A R. On the heat of mixing of liquid alloys(II)[J]. J Less-Common Met, 1976, 46: 271-284.
- [12] Miedema A R, Boom R, De Boer F R. On the heat of formation of solid alloys(I)[J]. J Less-Common Met, 1975, 41: 283-298.
- [13] Miedema A R. On the heat of formation of solid alloys(II)[J]. J Less-Common Met, 1976, 46: 67-83.