

ОДЕРЖАННЯ СУПЕРІОННОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ТІОСИЛКАТІВ-ЙОДИДІВ З СТРУКТУРОЮ АРГІРОДИТУ

Кохан О.П., Погодін А.І., Шендер І.О., Філен М.Й., Росоха І.В., Студеняк І.П.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна.

oleksandr.kokhan@uzhnu.edu.ua

Використання відновлюваних джерел енергії стимулює пошук нових функціональних матеріалів для створення високоефективних перетворювачів та акумуляторів електроенергії. До таких матеріалів належать тверді електроліти – сполуки, тверді розчини або аморфні склоподібні субстанції з високою іонною провідністю у твердому стані. Серед них особливе місце займають складні халькогеніди та галогенхалькогеніди з структурою аргіродиту, носіями струму в яких є катіони Ag^+ , Cu^+ , Li^+ . Для ефективного використання суперіонних провідників важливо сформувати робочі елементи на їх основі у вигляді кераміки або композиту. Висока технологічність кераміки дозволяє формувати елементи сучасних пристроїв з мінімальними витратами матеріалу. Тому розробка методики одержання кераміки на основі тетрарних галогенхалькогенідів $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ є актуальною.

Синтез $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ проводили з високочистих міді, срібла, силіцію, сірки (вміст основної речовини не менше 99.999%) та попередньо синтезованих і додатково очищених купрум(I) йодиду та аргентум(I) йодиду у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах. Режим синтезу $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ включав у себе ступінчатий нагрів з швидкістю 100 К/год до 723 К (витримка 48 год), подальше підвищення температури до 1470 К ($\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$) та 1230 К для $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ з швидкістю 50 К/год та витримку при цій температурі протягом 24 годин. Охолодження здійснювали в режимі виключеної печі. Сплави системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ синтезували прямим однотемпературним методом з попередньо синтезованих тетрарних сполук. Режим синтезу: ступінчатий нагрів з швидкістю 100 К/год до 1023 К, витримка – 24 години, подальше підвищення температури до 1470 К з швидкістю 50 К/год та витримку при цій температурі протягом 72 годин. Температура відпалу складала 873 К, (витримка 120 годин). Охолодження до кімнатної температури здійснювали в режимі виключеної печі.

З одержаних в результаті синтезу твердих розчинів складу $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$), методом твердофазного спікання пресованих зразків були виготовлені керамічні матеріали відповідних складів. Для виготовлення керамічних зразків використано порошки різної дисперсності:

1. Мікрокристалічні порошки одержані розмелюванням в агатовій ступці з розміром зерна $\sim(10-50\mu\text{m})$.

2. Нанокристалічні порошки одержані розмелюванням у планетарному кульовому млині PQ-N04 протягом 30 та 60 хвилин з швидкістю 200 об/хв.

Одержані в результаті помолів порошки $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$) досліджено з використанням XRD (ДРОН 4-07, мод.САУД-2014-1 $\text{CuK}\alpha$, швидкість сканування кута $2\Theta - 0.02$ град., експозиція 1с.) (рис.1) та SEM-мікроскопії.

В результаті порівняння дифрактограм (рис.1) спостерігається уширення ліній, що характерно для наночастинок. Це підтверджують і дані SEM мікроскопії, з

використанням яких встановлено, що при 30 хв. помолі середній розмір частинок становить ~ 150 nm а при 60 хв. ~ 100 nm відповідно.

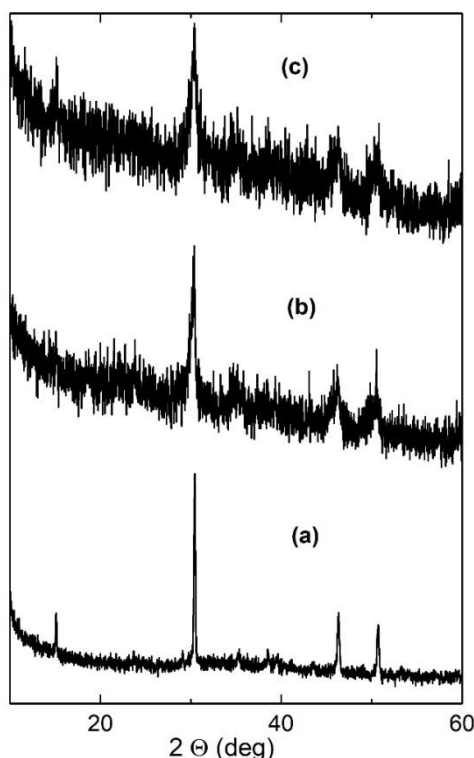


Рис.1. Дифрактограми порошоків після помолу на прикладі складу $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{SiS}_5\text{I}$: а – $\sim(10\text{--}50\mu\text{m})$ (агатова ступка); б – 30 хв.; с – 60 хв. (b,c - планетарний кульовий млин).

Пресування зразків проводили при тиску ~ 400 МПа, відпал при температурі 973 К, протягом 36 год. В результаті, одержані полікристалічні диски керамік складу $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ (x - 0.25, 0.5, 0.75, 1) діаметром 8 мм, товщиною 3-4мм. Для встановлення розміру кристалітів після відпалу, одержані керамічні зразки досліджували методом мікроструктурного аналізу (металографічний мікроскоп МЕТАМ – R1 (рис.2.). Для кераміки одержаної спіканням нанопорошку, характерна більш однорідна мікроструктура, на відміну від одержаних спіканням $10\text{--}50$ μm порошку. В результаті рекристалізації середній розмір кристалітів кераміки одержаної з $10\text{--}50\mu\text{m}$ порошку складає ~ 12 μm , з нанопорошків одержаних розмелюванням протягом 30 та 60 хв. – ~ 5 μm та ~ 3 μm відповідно.

Дослідження електропровідності керамічних матеріалів на основі тетрарних $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та твердих розчинів складу $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ (x - 0.25, 0.5, 0.75, 1) проводили методом імпедансної спектроскопії [1], в частотних ($1 \times 10^1\text{--}3 \times 10^5$ Hz; $2 \times 10^1\text{--}2 \times 10^6$ Hz) та температурному (292–383К) діапазонах з комбінуванням використання високоточних LCR метрів: Keysight E4980A та AT-2818. Амплітуда змінного струму складала 10mV. Вимірювання проводилося двохелектродним методом, на блокуючих (електронних) золотих контактах. Золоті контакти для вимірювань наносили методом хімічного осадження з розчинів [2, 3].

Для всіх керамічних зразків одержані залежності загальної провідності від частоти (рис.2. а, b, с) носять типовий характер, спостерігається зростання провідності з частотою, що характерно для матеріалів з іонною провідністю в твердому стані [4].

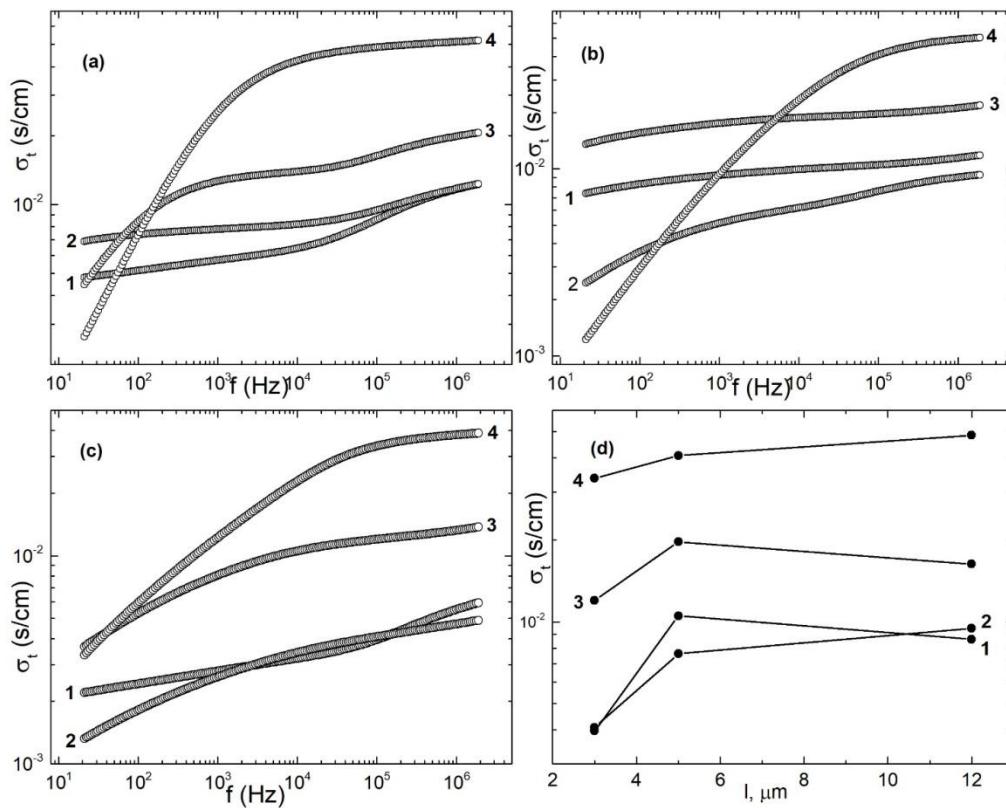


Рис.2. Залежність загальної провідності керамік від частоти: а – 12 μm ; б–5 μm ; с – 3 μm та загальної провідності від розмірів кристалітів – d: $(\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_7\text{Si}_5\text{I}$ (1), $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{Si}_5\text{I}$ (2), $(\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75})_7\text{Si}_5\text{I}$ (3), $\text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$ (4) ($T=298\text{K}$).

На основі одержаних результатів побудовано залежність загальної провідності від дисперсності частинок при частоті 100kHz (рис.2. d). Як видно з залежності для усіх складів твердих розчинів, по мірі зменшення розміру кристалітів від 5 μm до 3 μm спостерігається тенденція до зменшення загальної провідності, тільки для двох складів $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{Si}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$ ця тенденція зберігається у випадку 12 μm \rightarrow 5 μm \rightarrow 3 μm .

Література:

1. Mark E. Orazem, Bernard Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2008, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey., P 518, DOI: 10.1002/9781119363682.
2. I.P.Studenyak, A.I.Pogodin, V.I.Studenyak, V.Yu.Izai, M.J.Filep, O.P.Kokhan, M.Kranjčec, P.Kůš. Electrical properties of copper- and silver-containing superionic $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Si}_5\text{I}$ mixed crystals with argyrodite structure. *Solid State Ionics*, 2020, V.345, №115183.
3. I.P. Studenyak, A.I. Pogodin, M.M. Luchynets, V.I. Studenyak, O.P. Kokhan, P. Kůš. Impedance studies and electrical conductivity of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ mixed crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, V.817, №152792.
4. А.К.Иванов-Шиц, И.В. Мурын Ионика твердого тела, В 2х т.: т.1, 2000, Изд-во СПб. унив., 616 с.