

УДК 546.05+546.06:(546.151+546.561+546.35+546.36)

ОДЕРЖАННЯ, ІДЕНТИФІКАЦІЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРНАРНИХ СПОЛУК У СИСТЕМІ CuI–CsI–RbI

Малаховська-Росоха Т.О., Погодін А.І., Йокоб Д.В., Стерчо І.П., Кохан О.П.

ДВНЗ “Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Інноваційні технології потребують нових функціональних матеріалів – суперіонних провідників, характерними рисами яких є висока іонна провідність у твердому стані ($\sigma > 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), носіями струму в яких є катіони: Ag^+ , Cu^+ , Na^+ , H^+ , Li^+ , або аніони: F^- , Br^- , O^{2-} і ряд інших [1, 2]. У зв'язку з цим особливої уваги заслуговує технологія одержання нових купрумвмісних суперіонних матеріалів [3].

Мета даного дослідження полягала в одержанні, ідентифікації та вивченні фізико-хімічних властивостей тернарних сполук, що утворюються у системі CuI–CsI–RbI.

Аналіз літературних даних дозволив цілеспрямовано підійти до проблеми одержання тернарних сполук, що утворюються в системі CuI–CsI–RbI. В літературі вивчені фазові рівноваги у системах RbI–CuI та CsI–CuI. Встановлено, що в даних системах утворюються тернарні галогеніди наступних складів: $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsCu_2I_3 , Rb_2CuI_3 та RbCu_2I_3 [4, 5]. У системі RbI–CsI утворюються неперервні ряди твердих розчинів з температурним мінімумом при концентрації 35 мол.% RbI [6]. Тернарні галогеніди мають інконгруентний характер плавлення. Тому для синтезу сполук був розроблений спеціальний режим.

Для одержання тернарних галогенідів використовували однотемпературний метод синтезу. Компоновку вихідних речовин здійснювали з точністю до 1×10^{-3} г на аналітичних терезах AD-200. Необхідні кількості вихідних бінарних компонентів поміщали у кварцові ампули, вакуумували до

0.13 Па і запаювали. Умови синтезу підбирали на основі Т-х діаграм стану компонентів, які приймали участь у хімічній взаємодії. Нагрів здійснювали із швидкістю 50 К/год до 973 К. При максимальній температурі (витримка протягом 48 год.) всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися у розплавленому вигляді, що сприяло завершенню хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. Охолодження до підібраної експериментально або на підставі відомих діаграм стану температури відпалу здійснювали із швидкістю 50 К/год. Відпал проводили при 470 К протягом 120 годин. Після відпалу усі зразки загартували у льодяній воді.

Одержані галогеніди стійкі на повітрі, негігроскопічні. Сполуки одержані у вигляді щільних полікристалічних зразків кремового кольору, розтерті в порошок – білого.

Ідентифікація тернарних сполук проведена методами ДТА та РФА.

Термограми сполук $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsCu_2I_3 , Rb_2CuI_3 та RbCu_2I_3 показують наявність двох ендоефектів на кривій нагрівання (645, 618, 568 і 549 ± 5 К – інконгруентне плавлення сполук по перитектичній реакції; 657, 647, 607 і 561 ± 5 К ліквідус системи) та по одному екзоефекту на кривій охолодження (636, 604, 555 і 537 К – кристалізація сполук з переохолодженням) (рис.1).

Співставленням міжплощинних відстаней та інтенсивностей рефлексів вказує на одержання сполук складу: $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsCu_2I_3 , Rb_2CuI_3 та RbCu_2I_3 (рис.2).

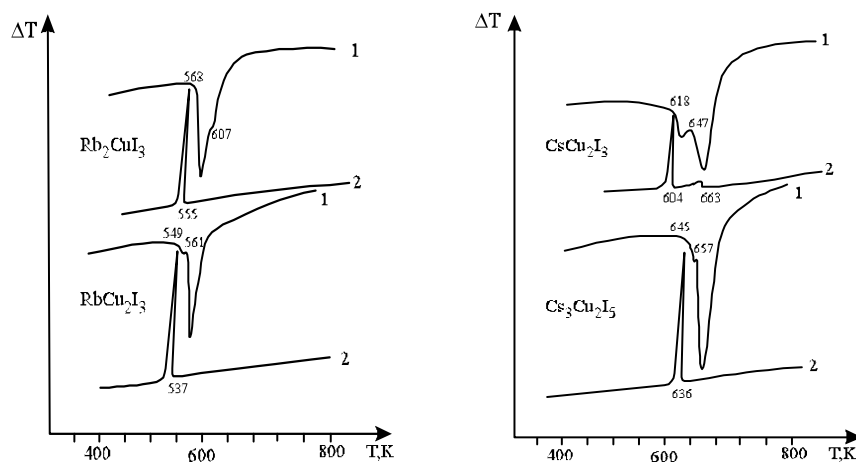


Рис.1. Термограми сполук $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsCu_2I_3 , Rb_2CuI_3 та RbCu_2I_3
(1-крива нагрівання, 2-крива охолодження)

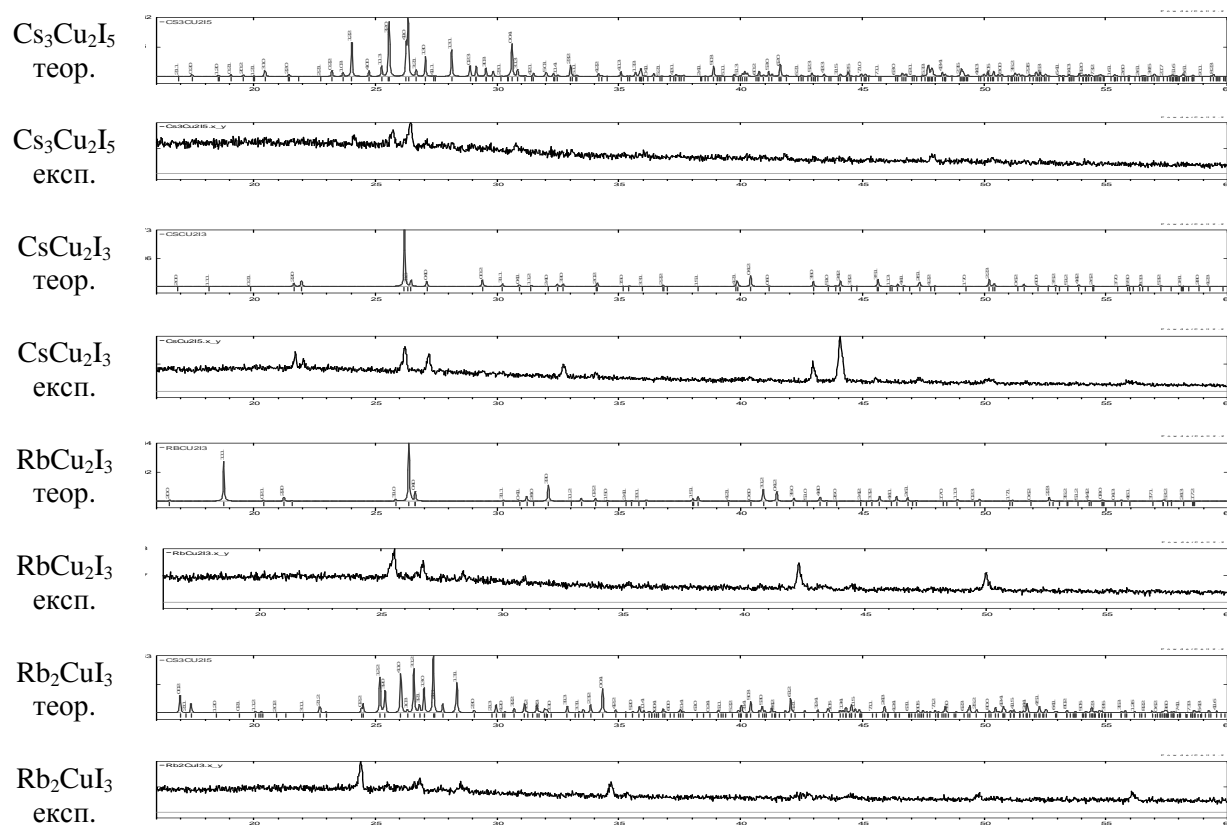


Рис. 2. Теоретичні та експериментальні дифрактограми сполук $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsCu_2I_3 , Rb_2CuI_3 і RbCu_2I_3

Для одержаних тернарних галогенідів встановлено температуру перитектичного розпаду, визначено густину пікнометричним методом та розраховано за результатами рентгенівських даних. Одержані значення наведено у табл.1.

З використанням програми UnitCell [7], на основі дифрактограм розраховано параметри кристалічних ґраток отриманих сполук (табл. 2). Одержані нами результати узгоджуються із літературними [5, 8, 9].

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості тернарних сполук $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsCu_2I_3 , Rb_2CuI_3 та RbCu_2I_3

Сполука	$T_{\text{пер}}, \text{K}$	$d_{\text{експ.}}, \text{г/см}^3$		$d_{\text{рент.}}, \text{г/см}^3$	
		пiкн.	лiт. [4, 6]	розр.	лiт. [5-7]
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$	645	4.51	4.49	4.51	4.58
CsCu_2I_3	618	5.09	4.87	5.03	5.12
Rb_2CuI_3	568	4.21	4.21	4.39	4.23
RbCu_2I_3	549	4.47	4.76	4.81	4.80

Таблиця 2. Кристалографічні параметри тернарних сполук $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsCu_2I_3 , Rb_2CuI_3 та RbCu_2I_3

Сполука	ПГ	Розраховані (Літературні [5, 8, 9])		
		a, Å	b, Å	c, Å
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$	Pbnm	14.394(1) (14.386)	10.164(8) (10.147)	11.686(8) (11.675)
CsCu_2I_3	Cmcm	10.531(2) (10.505)	13.181(1) (13.147)	6.099(8) (6.072)
Rb_2CuI_3	Pbnm	14.522(2) (-)	10.168(7) (-)	10.441(1) (-)
RbCu_2I_3	Cmcm	10.805(8) (10.706)	13.291(2) (13.383)	5.701(5) (5.728)

Методом однотемпературного синтезу одержано 4 тернарні сполуки $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsCu_2I_3 , Rb_2CuI_3 та RbCu_2I_3 , проведено їх ідентифікацію методами диференціального термічного, рентгенофазового аналізів та вимірювання густини. Визначено деякі фізико-хімічні параметри тернарних галогенідів, що утворюються в системі

$\text{CuI}-\text{CsI}-\text{RbI}$: температуру перитектичного розпаду, параметри елементарної комірки, густину.

Література

1. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Суперионные проводники. – М.: Наука, 1992. – 288 с.
2. Geller S., Akridge J.R. and Wilber S.A. Crystal structure and conductivity of the solid electrolyte α - $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ // Physical review B. 1979. – V.19, N10. – P.5396-5402.
3. А.К.Иванов-Шиц, И.В.Мурин, Ионика твердого тела, т.1, Изд-во СПб. унив., 2000. – 615 с.
4. Кохан О.П., Стасюк Ю.М., Ковач С.К., Сідун Д.В. Дослідження характеру взаємодії у системі $\text{RbI}-\text{CuI}$ // Наук. вісник УжНУ Серія "Хімія". – В.14. – 2005. – С.88-90.
5. Кохан О.П., Стасюк Ю.М., Ковач С.К., Резанов Є.В. Дослідження характеру взаємодії у системі $\text{CsI}-\text{CuI}$ // Наук. вісник УжНУ Серія "Хімія". – В.15. – 2006. – С.13-17.
6. Посипайко В.И., Алексеева Е.И. Диаграммы плавкости солевых систем – М.: Металлургиздат, 1977. – 415 с.
7. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics // Mineralogical Magazine. –1997. – V.61. – P.65-77.
8. Bigalke K.P, Hans A, Hartl H. Synthese und Strukturuntersuchungen von Iodocupraten(I). IX Synthese und Kristallstrukturen von $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ und RbCu_2I_3 // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1988. – T.563. – 96-104.
9. Jouini N, Guen L, Tournoux M. Structure cristalline de CsCu_2I_3 // Revue de Chimie Minerale. 1980. – T.17, N5. – P.486-491.

OBTAINING, IDENTIFICATION AND PROPERTIES OF COMPOUNDS IN THE SYSTEM $\text{CuI}-\text{CsI}-\text{RbI}$

Malakhovska-Rosokha T.A., Pogodin A.I., Yokob D.V., Stercho I.P., Kokhan A.P.

Ternary compounds $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsCu_2I_3 , Rb_2CuI_3 , RbCu_2I_3 were gained by single-temperature synthesis method. Identification of compounds made using the methods of differential thermal, X-ray phase analysis and density measurement. Some physico-chemical parameters of ternary halides have been determined: peritectic decay temperature, the unit cell parameters, density.