

УДК541.12 + 541.13

## ОДЕРЖАННЯ І ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Кохан О.П., Стасюк Ю.М., Панько В.В., Ковач С.К.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

На кафедрі неорганічної хімії УжНУ проводиться систематичне дослідження властивостей сполук  $\text{Cu}_7\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_5\text{Hal}$  (X – S, Se; Hal – Cl, Br, I) [1,2,5-9]. Особливістю цих сполук є висока рухливість іонів купруму (I) у твердій фазі [1,2,4]. Ці сполуки відносяться до складних халькогенгалогенідних двоокатіонних фаз, кристалізуються у структурі аргіродиту [3] і можуть знайти використання в якості матеріалів функціональної електроніки [5,6].

Одним із можливих шляхів управління основними властивостями функціональних матеріалів є одержання твердих розчинів двох або декількох елементів або сполук. Це дозволяє забезпечувати неперервну зміну ширини забороненої зони, температури фазового переходу, рухливості носіїв заряду, питомої електропровідності та інших фізичних властивостей.

Дослідження характеру взаємодії у системі  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  показало, що в ній утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ .

Метою даної роботи було одержати монокристали твердих розчинів системи  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  і на одержаних монокристаллах дослідити електрохімічну поведінку в купрумвмісних розчинах.

Синтез шихти для вирощування монокристалів  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ,  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та твердих розчинів складу  $(0,5 \text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - 0,5 \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I})$  проводили з елементарних компонентів та  $\text{CuI}$  методом хімічних транспортних реакцій за попередньо розробленими режимами [7,9]. Режим синтезу: нагрівання з швидкістю 50 К/год до 1023 К, витримка при цій температурі 72 години, охолодження до кімнатної температури з швидкістю 50 К/год.

Для проведення електрохімічних досліджень методом хімічних транспортних реакцій був проведений вибір оптимальних умов вирощування. Оптимальними умовами для твердого розчину складу

$(50 \text{ мол.}\% \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I} - 50 \text{ мол.}\% \text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I})$  виявились: температура 1033 К в зоні випаровування та 983 К в зоні кристалізації. Діаметр ампули 22-24 мм, довжина – 160 - 180 мм. При цих умовах методом газотранспортних реакцій одержано монокристали розміром до  $4*3*2,5 \text{ мм}^3$ . Мікроструктурний аналіз показав, що одержані кристали є однофазними, ріст відбувається переважно по гранях  $\{111\}$

Електрохімічні дослідження проводились у стандартній трьохелектродній комірці з хлор-срібним електродом порівняння (ХСЕ), (OP-7182, виробн. Угорщина) з подвійним дифузійним шаром та платиновим протиелектродом на потенціостаті П-5827М у робочих розчинах з різною концентрацією іонів купруму. Вольтамперометричні криві реєстрували на двокоординатному потенціометрі ПДА-01. Постійна температура електрохімічної комірки підтримувалася термостатом UTU-4. Електрохімічні дослідження проводились в потенціостатичному та потенціодинамічному режимах.

Для потенціодинамічних досліджень (вольт-амперні характеристики) використовувались різні швидкості розгортки потенціалу (від 4 до 40 мВ/с) з перемішуванням і без перемішування розчину. Вольт-амперні характеристики (ВАХ) були спеціально обмежені по струму до  $\pm 5 \text{ мА/см}^2$  для збільшення відтворюваності.

### Результати та їх обговорення

#### Електрохімічні властивості твердих розчинів системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

На зразках  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ,  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  та твердих розчинів складу  $(0,5 \text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - 0,5 \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I})$  (кристали, вирощені методом ХТР) були проведені дослідження електрохімічної поведінки в розчинах, що містять іони купруму. Результати електрохімічних

досліджень в потенціостатичному режимі приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Залежність потенціалу  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  і  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ -електродів від концентрації  $\text{Cu}^{2+}$ .

$C(\text{Cu}^{2+}), \text{M}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
$E, \text{мВ х.с.е}$					
$\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$	114	125	151	180	211
$0,5 \text{ Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}-$ $0,5 \text{ Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$	-52	-44	-19	4	17
$\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$	-75	-70	-45	12	36

Як видно з таблиці, з ростом концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  в робочому розчині стаціонарний потенціал ( $E_0$ ) усіх електродів збільшується.

Для  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ -електроду в інтервалі концентрацій  $10^{-1} - 10^{-4}$  моль/л  $\text{Cu}^{2+}$  спостерігається лінійна залежність зміни потенціалу від активності (концентрація  $\text{CuSO}_4$   $10^{-5} - 10^{-1}$  М, фон  $0,1$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , перемішування розчину, витримка 5 хв) з нахилом  $28,7$  мВ/декаду.

Для  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ -електроду та електроду, виготовленого з твердого розчину складу ( $0,5 \text{ Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - 0,5 \text{ Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ) ця залежність має нелінійний характер. Крім того, стаціонарні потенціали, особливо для  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ -електроду, нестабільні як в часі, так і після навіть незначних поляризацій електродів.

#### Дослідження вольт-амперних характеристик

На рис. 1 приведена вольт-амперна характеристика (ВАХ) електроду, виготовленого з монокристалу твердого розчину  $0,5 \text{ Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - 0,5 \text{ Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  (ТР). Вона складається з трьох якісно відмінних частин: ділянки з невисокими струмами ( $-550 - +50$  мВ), і двох крутих гілок (анодної і катодної). При поляризації електроду більше  $+100$  мВ і менше  $-600$  мВ (відносно х.с.е.) анодний і катодний струм різко зростає. При подальшій поляризації струм росте необмежено до повного електрохімічного руйнування зразка. При таких потенціалах відбувається процес примусового виходу іонів  $\text{Cu}^+$  з вузлів кристалічної решітки, на який в анодній області ВАХ накладаються процеси деінтеркаляції іонів  $\text{Cu}^+$ , окиснення  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e^-$  і десорбції  $\text{Cu}^{2+}$  в розчин, а в катодній — відновлення іонів до вільної міді  $\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}^0$  на тильному контакті [6]. В

діапазоні  $-550 - +50$  мВ існує область відносної електрохімічної стабільності з невеликими ( $< 0,25 \text{ mA/cm}^2$ ) струмами. На циклічній ВАХ спостерігаються один анодний (I) та два катодні (II, III) максимуми. Зі збільшенням швидкості розгортки потенціалу від  $4$  до  $40$  мВ/с величини усіх максимумів зростають, а їх потенціали зміщуються (I – в анодну область, а II і III – в катодну). Потенціали I і II максимумів не залежать від концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  в розчині, але їх струми значно зростають від попередньої катодної (для I) та анодної (для II) поляризації (рис.3.,а-в).

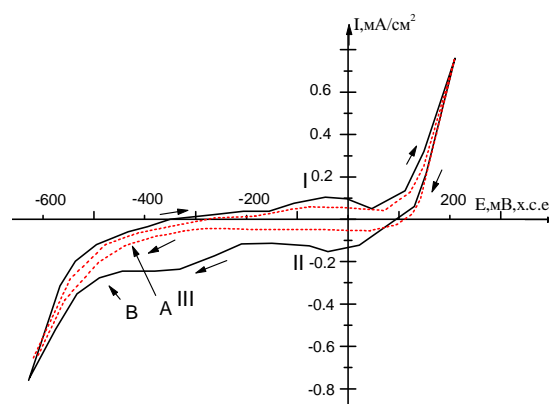


Рис.1. ВАХ ТР-електроду в  $10^{-4}$  моль/л  $\text{CuSO}_4/0,1$  моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $V = 4$  мВ/с (А) і  $V=40$  мВ/с (В).

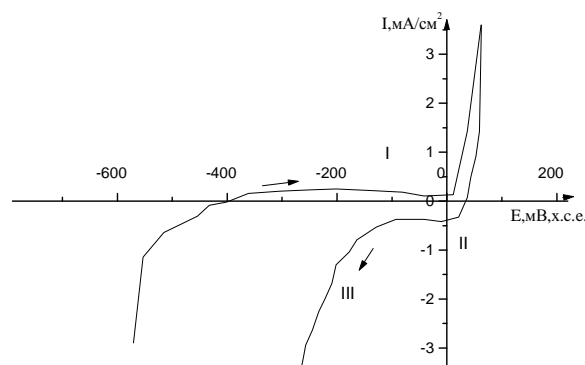


Рис. 2. ВАХ ТР-електроду при  $V = 20$  мВ/с, в розчині:  $10^{-1}$  моль/л  $\text{CuSO}_4 / 0,1$  моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Катодний максимум III залежить від концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  в робочому розчині, і при збільшенні концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  до  $10^{-1}$  моль/л

струм зростає настільки, що величина максимума не фіксується за даних умов експерименту (рис.2). Максимум III при збільшенні концентрації зміщується в сторону більш позитивних потенціалів.

При перемішуванні розчину величина піків I і II практично не зазнає змін, а замість піка III спостерігається широкий діапазон інтеркаляції іонів купруму з розчину в тверду фазу. Подібна картина спостерігається при електрохімічних дослідженнях  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ -електроду (рис.3) [9], але діапазон електрохімічної стабільності тут дещо ширший: від  $-750$  до  $+120$  мВ.

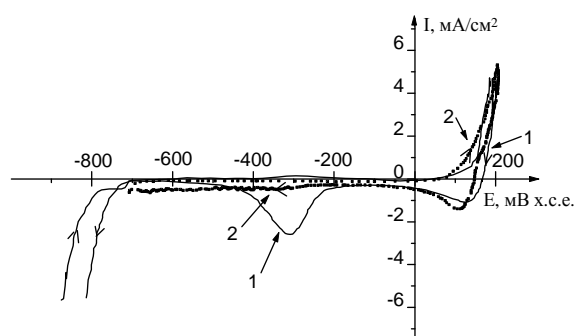


Рис.3. ВАХ  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ -електроду при  $V=20$  мВ/с, в  $10^{-3}$  моль/л  $\text{CuSO}_4/0.1$  моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1), і при перемішуванні робочого розчину (2) [9].

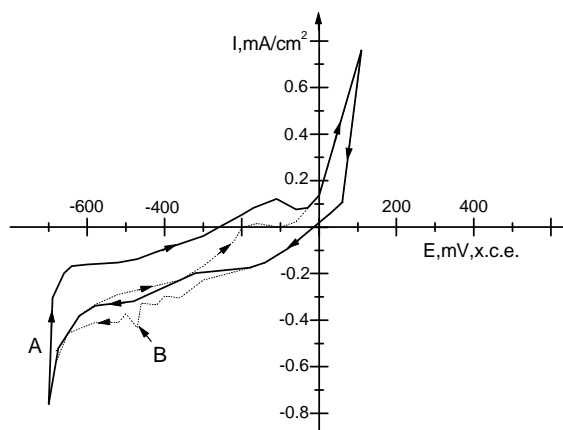


Рис.4. ВАХ  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ -електроду в  $10^{-3}$  моль/л  $\text{CuSO}_4/0.1$  моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $V = 40$  мВ/с (A) і  $V = 4$  мВ/с (B).

На рис. 4. приведена вольт-амперна характеристика, типова для  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ -електроду.

Як видно з рисунка, електрод електрохімічно стабільний при поляризаціях від  $+50$  мВ до  $-650$  мВ (відносно х.с.е.). В межах цього діапазону на ВАХ спостерігається область з відносно невеликим струмом, причому без помітних максимумів. Збільшення концентрації робочого розчину та його перемішування приводить до збільшення струму, що свідчить про існування цілої області інтеркаляції іонів купруму [8] з розчину в тверду фазу.

З вищенаведеного випливає, що електрохімічна поведінка сполук  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  і  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , а також твердих розчинів на їх основі в купрумвмісних розчинах подібна до фосфорвмісних сполук типу  $\text{Cu}_6\text{PX}_5\text{Hal}$  (Hal – Cl, Br, I) [2,8]. Незважаючи на те, що ці сполуки мають різний хімічний склад, вони відносяться до одного і того ж класу аргіродиту і кристалізуються в одному структурному типі. Така структура зумовлює наявність рухливих катіонів купруму в кристалічній ґратці. Аніонний каркас, що складається з об'ємноцентрованих ікосаедрів  $\text{XX}_{12}$ , утворених атомами халькогену, частково замічених на галоген, залишається незмінним для обох типів сполук ( $\text{Cu}_6\text{PX}_5\text{Hal}$  і  $\text{Cu}_7\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_5\text{Hal}$ ). Два з двадцяти тетраедрів  $\text{X}_4$ , що утворюють ікосаедр, заповнені атомами фосфору ( $\text{Cu}_6\text{PX}_5\text{Hal}$ ), або силіцію чи германію ( $\text{Cu}_7\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_5\text{Hal}$ ). Заміна атомів Si на Ge, і навіть  $\text{B}^{\text{V}}$  на  $\text{B}^{\text{IV}}$  не призводить до якісної зміни структури, а тільки впливає на параметри решітки, міжатомні відстані, енергію активації рухливих іонів. Тому електрохімічна поведінка приведених у літературі [26, 28-31] і досліджених нами сполук та твердих розчинів на їх основі в якісному плані є подібною, але відрізняється за кількісними характеристиками.

Для сполуки  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  діапазон електрохімічної стійкості ( $-750 - +150$  мВ) є ширшим у порівнянні з аналогічним для  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  ( $-650 - +50$  мВ х.с.е.). а електронна складова провідності у цій області для  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  є меншою у порівнянні з  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ . Ці зміни властивостей спостерігаються і для

твердих розчинів на основі вказаних сполук, що можна пояснити збільшенням ковалентно-металевої і зменшенням іонної складової хімічного зв'язку при заміні Si на Ge.

### Література

1. Стасюк Ю.М., Ковач С.К., Кохан О.П., Панько В.В., Ворошилов Ю.В. Механізм іонно-електронного транспорту в  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ // Наук. вісник УжДУ, серія "Хімія".-Ужгород, 1998. - Вип. 3. - с.49 – 51.
2. Стасюк Ю.М., Ковач С.К. Панько В.В., Ворошилов Ю.В., Кохан О.П. Електрохімічні процеси в об'ємі та на границі розділу фаз монокристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ //Укр. хім. журн. – 2000. – т.66, №8. – С.114 – 117.
3. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The Argyrodites- a new Family of Tetrahedrally Close-Packed Structures// Mat. Res.Bull.- 1979.-V.14, №2.-P.241-248
4. Studenyak I.P., Stefanovich V.O., Krajces M., Dsnica D.I., Azhnyuk Yu.M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V. // Solid State Ionics.-1997, N 95.-P 221-225.
5. Патент України № 19341-G01N27/333. Матеріал мембрани іоноселективного електрода для визначення міді в кислих розчинах. // Ковач С.К., Панько В.В., Кохан О.П., Балог Й.С., Яновицький А.К., Лубенець В.Г., Гаврилюк В.Н. .- Оубл. 25.12.1997, Бюл. №6.
6. Ковач С.К., Стасюк Ю.М., Панько В.В., Ворошилов Ю.В. Електронно-іонні процеси на контактах змішаного електронно-іонного провідника з електролітами та металами.// В сб.: Фотоелектроника. Межведомств. науч.сб. – Одесса, 2000. – Вып.9. – с.90 –93.
7. Кохан О.П., Стасюк Ю.М., Ковач С.К., Панько В.В. Одержання і властивості сполук  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  і  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ // Наук. вісник УжДУ, серія "Хімія".-Ужгород, 1999.- вип.4, с. 139-142.
8. Стасюк Ю.М., Ковач С.К., Панько В.В., Ворошилов Ю.В. Електрохімічні процеси на границі розділу фаз  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  – електроліт.// Укр. хім. журн. – 1998. – т.64, №7. – С.36 -39.
9. Кохан О.П., Стасюк Ю.М., Ковач С.К., Панько В.В., Смолінський Я.Й. Одержання і електрохімічні властивості сполуки  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  // Наук. вісник УжНУ, серія "Хімія".-Ужгород, 2002.- вип.7, с. 35 - 38.

## OBTAINING AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS IN SYSTEM $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

**Kokhan A.P., Stasyuk Yu.M., Kovach S.K., Panyko V.V.**

By vapour transport reactions method single crystals of solid solutions in  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  –  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  system suitable for and electrochemical examinations were obtained. The stationary potentials are explored and are taken off voltammetric characteristics of the performance  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  –  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  solid solution electrodes in copper containing solutions of different concentration. It is shown, that the area of electrochemical stability of  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  and  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  sets at replacement of silicon on germanium decreases, that is explained by diminution to ionic and magnification of a covalently - metal making chemical bond in chalcogalides of copper with argyrodite structure.