

УДК541.12 + 546.13

**ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРУ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$** **Кохан О.П., Погодін А.І., Панько В.В.***Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул Підгірна, 46*

На кафедрі неорганічної хімії УжНУ систематично проводяться дослідження фізико-хімічної взаємодії у системах з утворенням фаз з структурою аргіродиту [1]. Дослідження утворення сполуки  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ , кількість та характер утворення фаз спонукають провести детальне дослідження взаємодії у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{CuI}$ . Першим етапом такого дослідження повинно бути дослідження характеру взаємодії у подвійних системах, що утворюють названу тернарну систему.

Система  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$  досліджувались у зв'язку з пошуком матеріалів з високою іонною провідністю при низьких температурах [2]. Автори [3] проводили синтез зрізів спіканням при 823 К протягом 100 год. суміші пресованих порошків бінарних сполук. Аналіз сплавів від чистого  $\text{CuI}$  до 50 мол.%.  $\text{Cu}_2\text{S}$  показав, що сплави є однофазними (на основі  $\text{CuI}$ ). Параметр ґратки твердих розчинів на основі  $\text{CuI}$  лінійно зменшувався від 6,05 до 5,93 Å згідно закону Vegarda. На інших сплавах спостерігаються дві системи ліній, що відповідають твердим розчинам на основі вихідних речовин.

Результати ДТА, проведеного до 973 К вказують, що на сплавах з вмістом 10 – 45 мол.%.  $\text{Cu}_2\text{S}$  спостерігаються ендоефекти, що відповідають твердофазовим перетворенням  $\text{CuI}$  та  $\text{Cu}_2\text{S}$ . У той же час на сплаві 50 мол.%.  $\text{Cu}_2\text{S}$  такі ефекти не спостерігаються [3]. Електрофізичні дослідження показали, що сплав з вмістом 50 мол.%.  $\text{Cu}_2\text{S}$  має найвищу провідність при низьких температурах, характер якої катіонно-дірковий [4]. Для цього сплаву знайдено, що в інтервалі температур 373 – 723 К катіонна складова провідності становить 0,16- 0,93.

Синтез сплавів системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$  проводили у вакуумованих кварцових ампулах у трубчатій електричній печі опору. У якості вихідних речовин використовували попередньо очищені бінарні  $\text{Cu}_2\text{S}$  та  $\text{CuI}$ . Режим синтезу: температуру підвищували з швидкістю 50 К/год до 1173 К. При цій температурі робили витримку протягом 96 годин. Охолодження проводили з швидкістю 50 К/год до температури 450 К. З метою приведення сплавів у рівноважний стан після охолодження до 450 К проводили гомогенізуючий відпал протягом 120 годин. Після відпалу усі сплави загартовували на повітрі.

Сплави системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$  були одержані у вигляді щільних полікристалічних зрізів, темного кольору, стійкі на повітрі, негігроскопічні.

Диференціальний термічний аналіз сплавів системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$  показав, що на термограмах сплавів присутні від двох до чотирьох ендоефектів, що свідчить про складний характер взаємодії у досліджуваній системі. За результатами ДТА побудована діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$ , яка приведена на рис.1 (всі значення температури наводяться з точністю  $\pm 5$  К).

Діаграма стану відноситься до систем з нонваріантним перитектичним перетворенням та утворенням проміжної фази  $\gamma$  за твердофазною реакцією.

Ліквідус складається з двох гілок первинної кристалізації твердих розчинів  $\alpha'$  на основі  $\text{Cu}_2\text{S}$  та  $\beta''$  на основі  $\text{CuI}$ . Солідус складається з трьох гілок: первинної кристалізації  $\alpha'$ , перитектичної горизонталі при 1178 К, що відповідає процесу  $L + \alpha' \rightarrow \beta''$  та первинної кристалізації  $\beta''$ . У підсолідусній області з граничних твердих розчинів  $\alpha'$  (на основі  $\text{CuI}$ ) та  $\beta''$  (на основі  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) за твердофазною реакцією при 885 К утворюється проміжна  $\gamma$ -фаза ( $\text{Cu}_3\text{SI}$ )  $\alpha' + \beta'' \rightarrow \gamma$ .

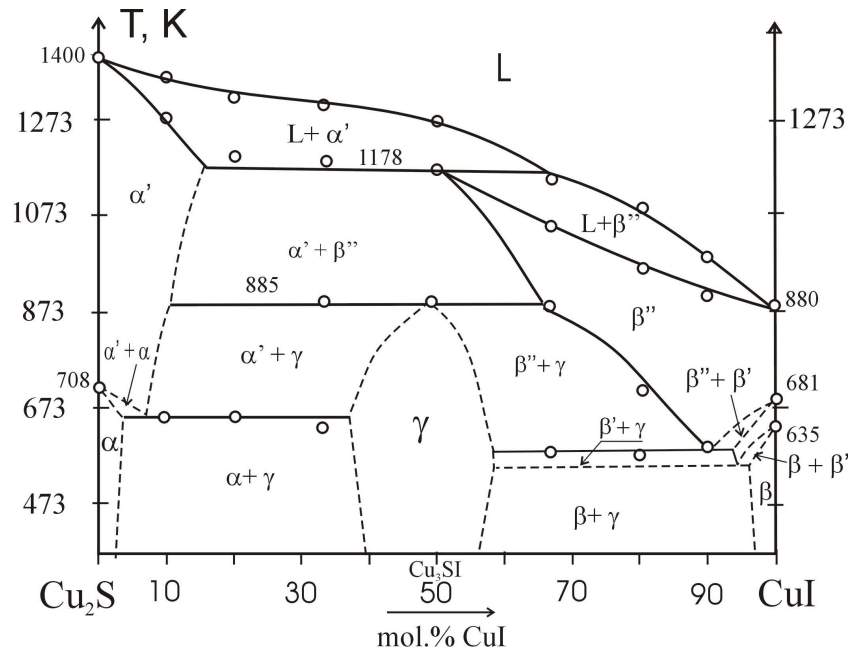


Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$

Взаємодія у системі ускладнюється поліморфними перетвореннями граничних твердих розчинів як на основі  $\text{Cu}_2\text{S}$ :  $\alpha \rightarrow \alpha'$

(горизонталь при 655 К), так і на основі  $\text{CuI}$ :  $\beta \rightarrow \beta'$  (горизонталь при 585 К) та  $\beta' \rightarrow \beta''$  (горизонталь при 605 К)

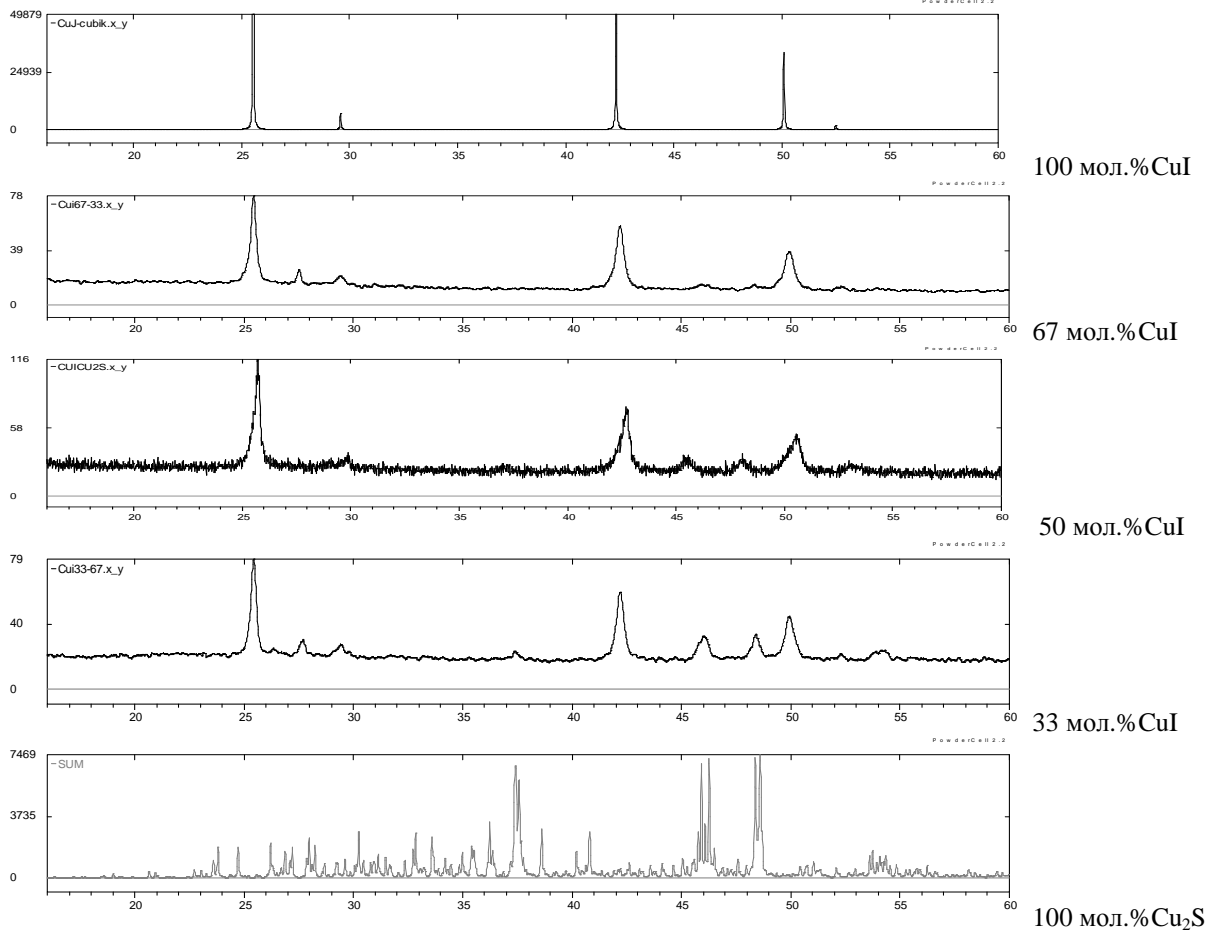


Рис.2. Дифрактограми сплавів системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuI}$

Дифрактограми сплавів системи  $\text{Cu}_2\text{S}$  –  $\text{CuI}$  приведені на рис.2. На дифрактограмах сплавів із вмістом 90 – 66,67 мол.%  $\text{CuI}$  спостерігаються дві системи ліній, що відповідають твердим розчинам на основі сполук та  $\alpha\text{-CuI}$   $\beta$ . На сплавах із вмістом 33,33 – 10 мол.%  $\text{CuI}$  спостерігаються дві системи ліній, що відповідає твердому розчину на основі  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\alpha$ ) та  $\text{Cu}_3\text{SI}$  ( $\gamma$ ).

Існування сполуки  $\text{Cu}_3\text{SI}$  за вказаних у [3] умов синтезу в системі  $\text{Cu}_2\text{S}$  –  $\text{CuI}$  не встановлено. Але на можливість існування такої сполуки вказують як результати електрофізичних досліджень авторів [4], так і існування сполуки  $\text{Ag}_3\text{SI}$ , яка володіє суперіонними властивостями при низьких температурах [2,5].

Нами був проведений відпал спресованих порошків  $\text{Cu}_2\text{S}$  і  $\text{CuI}$  у вакуумованій кварцовій ампулі при 823 К протягом 100 годин. Результати рентгенофазового аналізу показали, що на дифрактограмі зрізця з вмістом  $\text{CuI}$  50 мол.% спостерігається одна система ліній, відмінна від дифрактограм вихідних речовин, яка проіндексована нами в кубічній комірниці з параметрами  $a = 5,976(4)$  Å,  $Z = 2$ ,  $V = 213,5\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 5,440$  г/см<sup>3</sup>. Густина, визначена пікнометричним методом, становить  $\rho_{\text{пикн.}} = 5,335$  г/см<sup>3</sup>, що добре узгоджується з рентгенівською. Сполука ізоструктурна до  $\text{Ag}_3\text{SI}$  [5] Якщо цей зрізець нагрівати вище температури плавлення і охолоджувати достатньо швидко, то на дифрактограмі спостерігаються дві системи ліній, що відповідають граничним твердим розчинам

на основі вихідних бінарних  $\text{Cu}_2\text{S}$  і  $\text{CuI}$ . Ці дані вказують на те, що сполука  $\text{Cu}_3\text{SI}$  утворюється по твердофазній реакції і, найімовірніше, відноситься до фаз Курнакова.

### ВИСНОВКИ

1. За результатами досліджень 9 сплавів системи  $\text{Cu}_2\text{S}$  –  $\text{CuI}$  методами ДТА і РФА побудовано діаграму стану системи  $\text{Cu}_2\text{S}$  –  $\text{CuI}$ .
2. Встановлено, що система відноситься до перитектичного типу з утворенням обмежених твердих розчинів та утворенням сполуки  $\text{Cu}_3\text{SI}$  по твердофазній реакції.

### Література

1. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjčec M., Hrechyn M.I., Panko V.V. Crystal growth and phase interaction studies in  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  superionic system // J. Cryst. Growth. – 2007. – Vol.306. – P.326-329.
2. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Суперіонные проводники. - М.: Наука, 1992. - 288 с.
3. Покровский И.И., Лугаков Н.Ф., Камрукова Н.М. Синтез и исследование твердых растворов сульфида меди (1) в иодиде меди.// Изв. АН БССР. Сер. Хим. Наук. –1977. – №4 –с.119-121.
4. Tachez M., Mercier R., Malugani J.P. Study of  $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}$  system. Conductivity of solid solution  $\text{Cu}_{1+x}\text{I}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x < 0.5$ ) // Solid State Ionics. – 1984. – Vol.14, №3. – P.175-180.
5. Reuter B., Hardel K. Darstellung, Eigenschaften und Phasenverhältnisse von  $\text{Ag}_3\text{SBr}$  und  $\text{Ag}_3\text{SI}$ . // Z.fuer anorganische und allgem. Chem.– 1965.– Bd.340.–s.158 – 167.

## INVESTIGATION OF PHASE INTERACTION IN THE $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{CuI}$ SYSTEM

**Kokhan A.P., Pogodin A.I., Panyko V.V.,**

Nine samples of  $\text{Cu}_2\text{S}$  –  $\text{CuI}$  system in whole concentration range have been obtained by solid state syntheses. The investigation of alloys was carried out by differential thermal analysis and XRD methods. On basis of DTA and XRD phase diagram of  $\text{Cu}_2\text{S}$  –  $\text{CuI}$  system have been built. The formation of compound  $\text{Cu}_3\text{SI}$  by solid state reaction on 885 K in  $\text{Cu}_2\text{S}$  –  $\text{CuI}$  system was discovered. System  $\text{Cu}_2\text{S}$  –  $\text{CuI}$  belong to peritectic systems with phase transitions in solid state.

*Дослідження проводились за підтримки Українсько-Литовського гранту № M/154–2007 «Пошук та дослідження фізико-хімічних властивостей матеріалів для твердотільної іоніки».*