

УДК541.12 + 541.13

ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРУ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ RbI–CuI

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

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

На сучасному етапі гостро постала проблема енергозберігаючих технологій, використання нетрадиційних джерел енергії, підвищення ККД хімічних джерел струму, тощо. У цьому аспекті значно зріс інтерес до суперіонних провідників, характерними рисами яких є висока іонна провідність у твердому стані, добра механічна адгезія до різноманітних електродних матеріалів, висока стабільність у різних середовищах, стійкість до впливу зовнішніх факторів.

Особливої уваги заслуговує технологія нових купрумвмісних матеріалів, які володіють високим значенням іонної провідності у твердому стані [1], здатні утворювати тверді розчини завдяки особливостям їх кристалічної структури. Такими матеріалами можуть бути складні купрумвмісні галогеніди. Цікавим є вивчення взаємодії галогенідів лужних металів з галогенідами Купруму(I), що проявили себе у якості твердих електролітів [2].

Система RbI – CuI вивчалась Бредлі і Гріном [3] методами диференціально-термічного (ДТА) і рентгенофазового (РФА) аналізу. Побудована діаграма стану системи, встановлено утворення двох сполук у досліджуваній системі – RbCu_2I_3 та Rb_2CuI_3 , які утворюються по перитектичній реакції при 558 К та 570 К. Взаємодія між сполуками евтектична, координати евтектики – 543К, 48 мол % RbI. Сполука RbCu_2I_3 кристалізується в ромбічній комірці, просторова група C_{2v} , з параметрами $a=10.706(7)$ $b=13.383(8)$ $c=5.728(3)$ Å, $V = 820.7$ Å³ $Z=4$ [4]. Структурних даних сполуки Rb_2CuI_3 автори не приводять.

Дещо пізніше при вивченні системи CuI – CuCl – RbCl [5] було знайдено сполуку $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ з унікальними властивостями – найвищою іонною провідністю серед відомих твердих електролітів, яка становить $0,44 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 293 К [2]. Автори встановили структуру цієї сполуки, її іонну

провідність в інтервалі температур 221 – 383 К. $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ кристалізується в кубічній комірці, просторова група $P4_132$, з параметрами $a = 10,032$ Å, $z = 4$ [2]. Інші дослідження, одержані методом порошку дають уточнені параметри комірки $a = 10,008(4)$ Å, $z = 4$ [6]. Як видно з цих досліджень, автори [3] не знайшли у системі фазу RbCu_4I_5 , аналогічну RbAg_4I_5 , тоді як у досліджуваній ними системі KI – CuI аналогічна сполука утворюється по твердофазній реакції і існує у неширокому інтервалі температур[3].

Тому нами були проведені дослідження взаємодії у системі CuI – RbI з метою встановлення кількості та характеру утворення сполук у досліджуваній системі.

Синтез сплавів системи CuI – RbI проводили з бінарних компонентів у вакуумованих (0,13 Па) кварцових ампулах в трубчатій електричній печі опору. Регулювання і контроль температури здійснювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари та електронної регулюючої системи РИФ-101 з програмованим режимом нагрівання і охолодження печі.

Режим синтезу: температуру підвищували з швидкістю 50 К/год до 923 К. При цій температурі робили витримку протягом 24 годин. Охолодження до кімнатної температури проводили з швидкістю 50 К/год до 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. Одержані сплави досліджували методами ДТА, РФА та визначення густини.

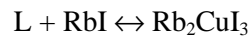
Сплави системи RbI – CuI були одержані у вигляді щільних полікристалічних взірців від білого до кремовевого кольору (по мірі збільшення вмісту CuI), розтерті в порошок – білого. Усі сплави

стійкі на повітрі, негіроскопічні, не гідролізують.

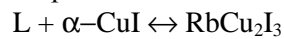
Диференціальний термічний аналіз сплавів системи RbI – CuI показав, що на термограмах сплавів присутні від двох до п'яти ендоефектів, що свідчить про складний характер взаємодії у досліджуваній системі.

За результатами ДТА побудована діаграма стану системи RbI – CuI, (рис.1).

Як видно з рисунка, у системі RbI – CuI утворюються три сполуки. Сполука Rb_2CuI_3 утворюється при 585 ± 5 K по перитектичній реакції

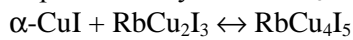


Сполука $RbCu_2I_3$ утворюється при 573 ± 5 K по перитектичній реакції



Взаємодія між Rb_2CuI_3 та $RbCu_2I_3$ евтектична, координати евтектичної точки – 48 мол.% RbI, температура 563 ± 5 K. Горизонталі при 633 K і 678 K відповідають фазовим $\alpha \rightarrow \beta$ та $\beta \rightarrow \gamma$ перетворенням CuI.

При температурах, що не перевищують 538 ± 5 K, за твердофазною реакцією проходить утворення сполуки $RbCu_4I_5$



Вище 538 ± 5 K $RbCu_4I_5$ розкладається з утворенням двох твердих фаз, $\alpha-CuI$ та $RbCu_2I_3$

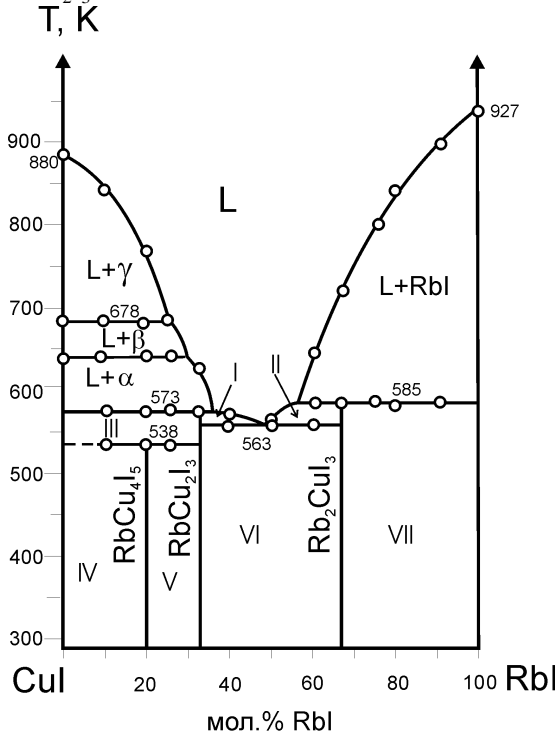


Рис.1. Діаграма стану системи RbI – CuI

Діаграму стану системи можна розділити на такі 12 полів:

L — рідина;

L + γ — рідина + кристали γ - CuI

L + β — рідина + кристали β - CuI;

L + α — рідина + кристали α - CuI;

L + RbI — рідина + кристали RbI

I — L + $RbCu_2I_3$ — рідина + кристали $RbCu_2I_3$

II — L + Rb_2CuI_3 — рідина + кристали Rb_2CuI_3

III — α -CuI + $RbCu_2I_3$

IV — $RbCu_4I_5$ + α -CuI

V — $RbCu_4I_5$ + $RbCu_2I_3$

VI — $RbCu_2I_3$ + Rb_2CuI_3

VII — Rb_2CuI_3 + RbI

За даними РФА побудовано штрих-діаграми сплавів системи RbI – CuI, які приведені на рис.2.

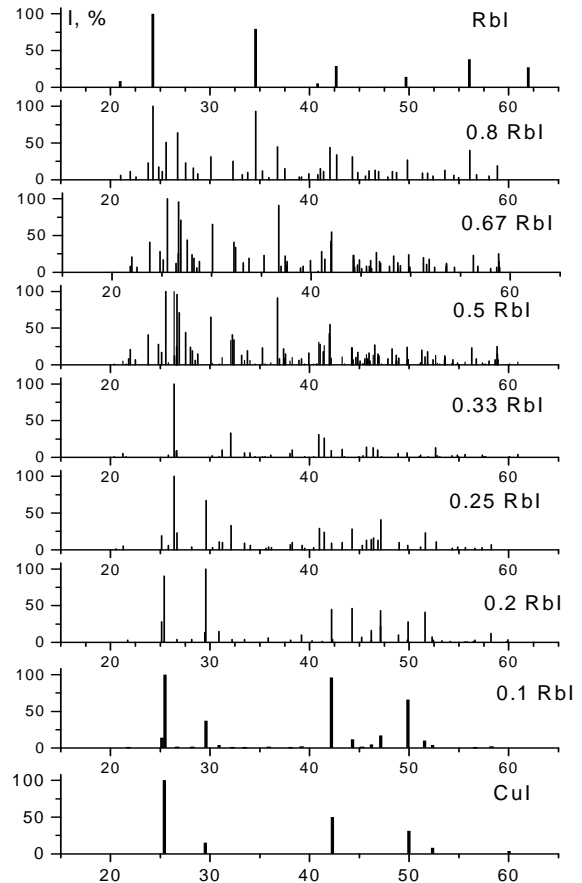


Рис.2. Штрих-діаграми сплавів системи RbI – CuI

Дифрактограма сполуки $RbCu_2I_3$ проіндексована в ромбічній комірниці $Srsm$ (з параметрами $a=10.710(7)$ $b=13.378(8)$)

$c=5.722(5)$ Å. $Z=4$. ($\rho_{\text{розрах.}} = 4802$ кг/м³, $\rho_{\text{пікн.}} = 4760$ кг/м³).

Дифрактограма сполуки Rb_2CuI_3 проіндексована в ромбічній комірці Pnma з параметрами $a=10.255(4)$ $b=4.882(4)$ $c=20.024(9)$ Å. $Z=4$. Густина, розрахована для Rb_2CuI_3 за рентгенівськими даними ($\rho_{\text{розрах.}}$) 4230 кг/м³, добре узгоджується з одержаними нами пікнометричним методом ($\rho_{\text{експ.}}$) 4210 кг/м³ даними.

На дифрактограмі сплаву складу (20 мол.% RbI – 80 мол.% CuI), що відповідає сполуці RbCu_4I_5 , одержаній після синтезу, спостерігалися лінії, що відповідають сполукам RbCu_2I_3 та $\alpha\text{-CuI}$, а також ряд інших ліній. Після проведення термографічних досліджень сплав вказаного складу розтерли в порошок у агатовій ступці, спресували у таблетку і відпалили при 450 К протягом 120 годин. Подібна методика застосовувалась авторами [7] при одержанні твердого розчину $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})\text{Cu}_4\text{Cl}_3(\text{I}_{1.9}\text{Cl}_{0.1})$.

Після твердофазного синтезу дифрактограма відрізнялась від попередньої і була проіндексована для сполуки RbCu_4I_5 в кубічній комірці P4_32 з параметрами елементарної комірки $a=10.02(2)$ $Z=4$. Густина, розрахована для RbCu_4I_5 за рентгенівськими даними 4508 кг/м³ ($\rho_{\text{розрах.}}$), добре узгоджується з одержаними нами пікнометричним методом 4480 кг/м³ ($\rho_{\text{експ.}}$) даними.

ВИСНОВКИ

1. Методом однотемпературного синтезу одержано 11 сплавів системи RbI – CuI , проведено їх дослідження методами диференціального термічного, рентгенофазового аналізів та вимірювання густини.

2. Побудовано діаграму стану досліджуваної системи. В системі встановлено утворення трьох сполук, вивчено характер їх утворення.
3. Визначено деякі фізико-хімічні параметри сполук, що утворюються в системі: температуру перитектичного розпаду, параметри елементарної комірки, густину.

Література

1. Укше Г.В. Твердые электролиты. М.: Наука, 1984.- 167 с.
2. Geller S., Akridge J.R. and Wilber S.A. Crystal structure and conductivity of the solid electrolyte $\alpha\text{-RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ // Physical review B. 1979. – v.19, №10. – p. 5396-5402.
3. Bradley J.N. and Greene P.D. Solids with high ionic conductivity in group 1 halide systems //Transactions of the Faraday Society, 1967, - v.63, p.424 – 430.
4. 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. – т.563 . - 96-104.
5. Диаграммы плавкости солевых систем. / Под ред. В.И.Посыпайко, В.А.Алексеевой. Справочник. Ч.1 - М.: Металлургия, 1977.- 417 с.
6. Turkovic A., Grzeta-Plenkovic B., Etlinger B. Powder data for the solid electrolyte $\alpha\text{-RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ // J. Apply Cryst.. 1982. – v.15. – p. 103-104.
7. Geller S., Sakuma T. Refinement of the crystal structure of the solid electrolyte $(\text{Cs}_{0.55}\text{Rb}_{0.45})\text{Cu}_4\text{Cl}_3(\text{I}_{1.9}\text{Cl}_{0.1})$ //Journal of Solid State Chemistry. - 1983. – V.50, - Issue 2 , 15 November. - P.256-260.

INVESTIGATION OF PHASE INTERACTION IN THE RbI – CuI SYSTEM

Kokhan A.P., Stasyuk Yu.M., Kovach S.K., Sidun D.V.

By one-temperature syntheses method 11 samples of RbI – CuI system in whole concentration range have been obtained. The investigation of alloys was carried out by differential thermal analyses (DTA), and XRD methods. On basis of DTA and XRD phase diagram of RbI – CuI system has been built. The formation of three compounds in RbI – CuI system was discovered. Two of them RbCu_2I_3 and Rb_2CuI_3 are formed by peritectic reaction on 585 and 573 K. The third one RbCu_4I_5 have been obtained by solid state reaction below 538 K. Some properties of ternary compounds were elaborated: cell parameters, density, melting point.