

УДК 541.017 + 546.13

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ У СИСТЕМІ CsI – CuI

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

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

В останній час велика увага приділяється новим матеріалам на основі складних галогенідів та галогенхалькогенідів як перспективним для використання в елементах функціональної електроніки. У цьому аспекті значно зріс інтерес до матеріалів, що володіють високою іонною провідністю у твердому стані – суперіонних провідників. Особливої уваги заслуговує технологія нових купрумвмісних матеріалів, які є хімічно стійкими, володіють високим значенням іонної провідності у твердому стані [1], здатні утворювати тверді розчини завдяки особливостям їх кристалічної структури.

Цікавим є вивчення взаємодії галогенідів лужних металів з галогенідами Купруму(I), що проявили себе у якості твердих електролітів[2]. Не виключеним є утворення нових тернарних та тетрарних фаз на основі складних галогенідів. Дослідження фазових рівноваг у системах за участю вказаних речовин, визначення концентраційних меж існування твердих розчинів можуть стати надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями.

Система CsI – CuI вивчалась N.Jouini і співр. [3] методами диференціально-термічного і рентгенофазового аналізу. Взірці сплавів одержані нагріванням сумішей вихідних бінарних галогенідів при 200°C (48 год.) і 600°C (7 діб) у запаяних кварцових ампулах. Авторами встановлено утворення трьох сполук у досліджуваній системі – CsI·9CuI, CsI·2CuI (CsCu₂I₃) та 2CsI·CuI (Cs₂CuI₃). Сполуки CsCu₂I₃ та Cs₂CuI₃ утворюються по перитектичній реакції при 618 K та 658 K. Взаємодія між сполуками евтектична, координати евтектики – 613 K, 36 мол.% CsI. Сполука CsI·9CuI розкладається у твердому стані при 601 K. Сполука CsCu₂I₃ кристалізується в ромбічній комірниці з параметрами a=10,173(9), b=14,33(1),

c=11,53(1) Å. Структурних даних сполуки Cs₂CuI₃ автори не приводять.

Подальшими дослідженнями [4] встановлено, що сполука CsCu₂I₃ кристалізується в ромбічній комірниці, просторова група *Cmcm*, з параметрами a=10,505(9) b=13,147(8) c=6,072(3) Å, V = 838,6 Å³, Z=4 [4].

Автори [5] встановили структуру сполуки Cs₃Cu₂I₅ (3CsI·2CuI), яка кристалізується в ромбічній комірниці, просторова група *Pbmm* з параметрами a=14,386(6), b=10,147(5), c=11,675(5) Å, V=1704,3 Å³, Z=4.

Дещо пізніше Геллером і співр [6] при вивченні потрійної системи CuI – CuCl – CsCl було знайдено сполуку α-CsCu₄Cl₃I₂ з унікальними властивостями – високою іонною провідністю (0,76 Ом⁻¹см⁻¹ при 431 K), найвищою серед відомих твердих електролітів. Авторами встановили структуру цієї сполуки, її іонну провідність в інтервалі температур 419 – 431 K. α-CsCu₄Cl₃I₂ кристалізується в кубічній комірниці, просторова група P4₁32 (аналог RbAg₄I₅), з параметрами a = 10,032 Å, z = 4 [6]. Низькотемпературна модифікація γ-CsCu₄Cl₃I₂ кристалізується у ромбічній комірниці *Cmca* з параметрами a=14,242(6), b=24,98(4), c=11,712 Å, z = 16.

Протиріччя у дослідженнях фазових рівноваг у системі, кількість та характер утворення фаз спонукають провести детальне дослідження взаємодії у системі CsI – CuI. Метою даної роботи було вивчення взаємодії у системі CsI – CuI та пошук нових тернарних фаз.

Синтез сплавів системи CsI – CuI проводили з бінарних компонентів у вакуумованих (0,13 Па) кварцових ампулах в трубчатій електричній печі опору. Регулювання 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 відпал протягом 120 годин. Після відпалу усі сплави загартовували на повітрі. Одержані сплави досліджували методами ДТА, РФА та визначення густини.

Літературні дані, а також наші попередні дослідження вказують на те, що сполуки, які утворюються у системі CsI – CuI, мають інконгруентний характер плавлення. Тому для синтезу сполук був розроблений спеціальний режим.

Спочатку температуру підвищували з швидкістю 50 К/год до 923 К. При цій температурі робили витримку протягом 24 годин. При цій температурі усі сплави системи (включаючи і вихідні бінарні сполуки) знаходяться у рідкому стані. Далі проводили загартовування на повітрі. Одержані дрібно-кристалічні зрізки піддавали гомогенізації при температурах, на 20 – 30 К нижчих за температури перитектичного розпаду сполук. Гомогенізуючий відпал при температурі 573 К проводили протягом 120 годин. Охолодження до кімнатної температури проводили з швидкістю 50 К/год. Після синтезу усі сплави системи, а також тернарні сполуки досліджували методами фізико-хімічного аналізу.

Сплави системи CsI – CuI були одержані у вигляді щільних полікристалічних зрізків від білого до кремового кольору (по мірі збільшення вмісту CuI), розтерті в порошок – білого. Усі сплави стійкі на повітрі, негігроскопічні, не гідролізують.

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

За результатами рентгенофазового аналізу побудовані штрих-діаграми сплавів системи CsI – CuI, які приведені на рис.1.

На дифрактограмах сплавів із вмістом 90 – 75 мол.% CuI спостерігаються дві системи ліній, що відповідають сполукам CsCu₂I₃ та α-CuI. На сплаві із вмістом 66,67 мол.% CuI спостерігається одна система ліній, що

відповідає сполуці CsCu₂I₃. На сплавах із вмістом 67 – 50 мол.% CuI спостерігаються дві системи ліній, що відповідають сполукам CsCu₂I₃ та Cs₃Cu₂I₅. Сплав із вмістом 40 мол.% CuI – одна система ліній, що відповідає сполуці CsCu₂I₃. Сплави із вмістом 33 – 10 мол.% CuI – дві системи ліній, що відповідають сполукам Cs₃Cu₂I₅ та CsI.

Результати рентгенофазового аналізу зразків, відпалених при 573 К показали, що для деяких з приведених у літературі складів сполук системи CsI – CuI спостерігаються дві системи ліній.

Склад	Сполука	Фазовий склад сплаву	Літ. джерело
CsI - 9CuI	CsCu ₉ I ₁₀	2-фазний	3
CsI - 4CuI	CsCu ₄ I ₅	2-фазний	3
CsI - 2CuI	CsCu ₂ I ₃	1-фазний	3,4
3CsI - 2CuI	Cs ₃ Cu ₂ I ₅	1-фазний	5
2CsI - CuI	Cs ₂ CuI ₃	2-фазний	3

Отже, не всі сполуки можуть бути одержані за даних умов синтезу, або їх існування потребує детального дослідження.

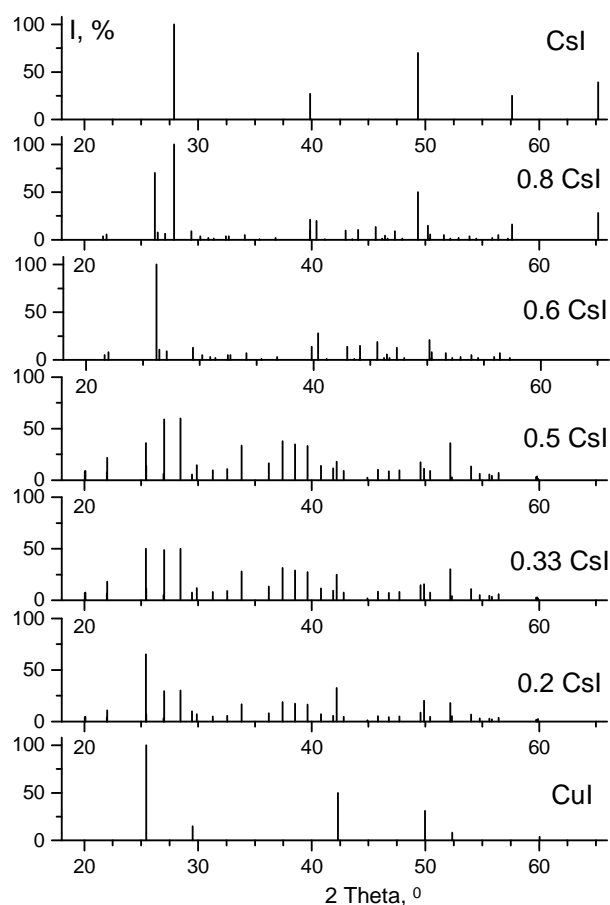


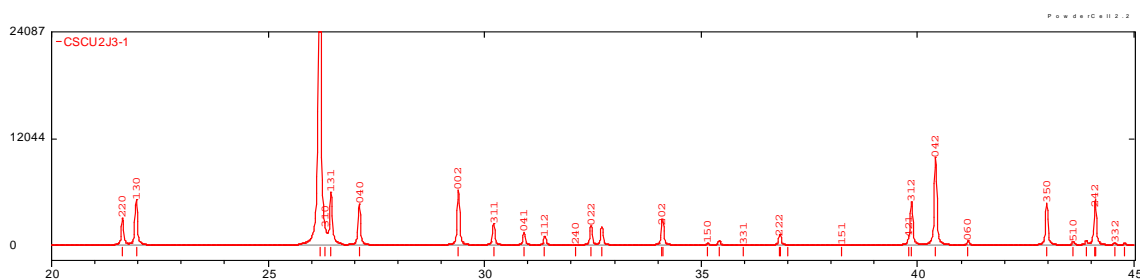
Рис.1. Штрих-діаграми сплавів системи CsI – CuI

На дифрактограмах сплавів із вмістом 90 і 80 мол.% CuI спостерігаються дві

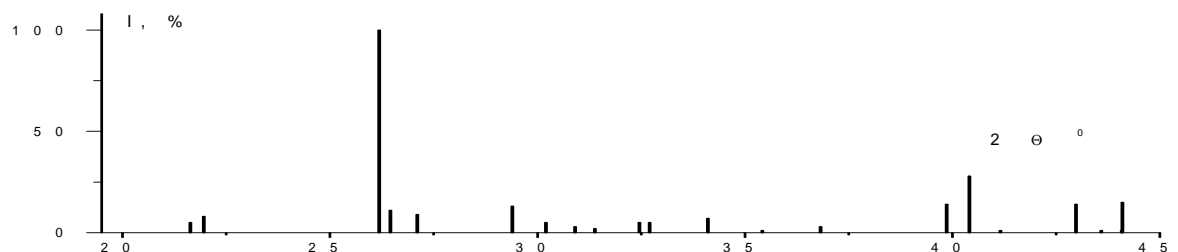
системи ліній, що відповідають сполукам CsCu_2I_3 та $\alpha\text{-CuI}$.

На сплаві із вмістом 66,67 мол.% CuI спостерігається одна система ліній, що відповідає сполуці CsCu_2I_3 . На рис.2 приведені теоретично розрахована (за даними [3]) та експериментально одержана нами дифрактограма сполуки CsCu_2I_3 . Як видно з рисунка, усі лінії, що спостерігаються на експериментальній дифрактограмі, можуть бути проіндексовані у

системі ліній сполуки CsCu_2I_3 . На сплаві із вмістом 40 мол.% CuI спостерігається одна система ліній, що відповідає сполуці $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$. На рис.3 приведені теоретично розрахована (за даними [4]) та експериментально одержана нами дифрактограма сполуки $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$. Усі лінії, що спостерігаються на експериментальній дифрактограмі, можуть бути проіндексовані у системі ліній сполуки $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$.

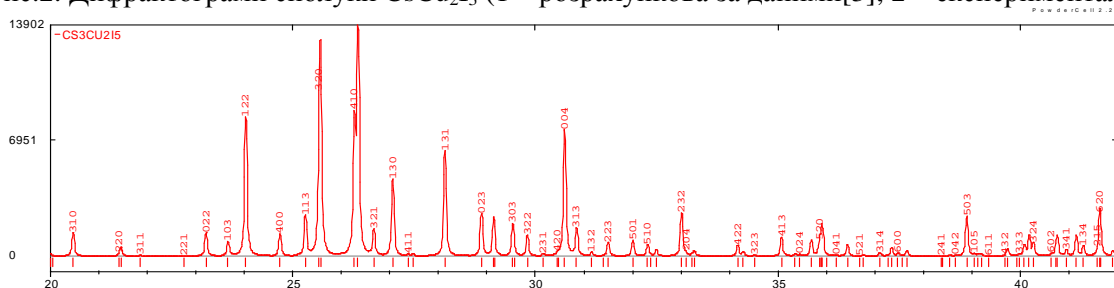


1)

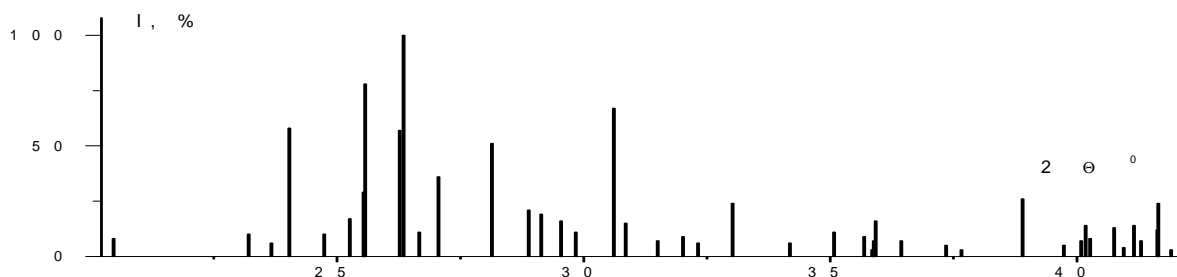


2)

Рис.2. Дифрактограми сполуки CsCu_2I_3 (1 – розрахункова за даними[3]; 2 – експериментальна)



1)



2)

Рис.3. Дифрактограми сполуки $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ (1 – розрахункова за даними[4]; 2 – експериментальна)

Дифрактограма сполуки CsCu_2I_3 проіндексована у ромбічній комірниці, просторова група Smct , з параметрами $a=10,52(9)$ $b=13,11(8)$ $c=6,10(3)$ Å, $Z=4$ (літ. дані $a=10,505(9)$ $b=13,147(8)$ $c=6,072(3)$ Å, $V = 838,6$ Å³, $Z=4$ [3]).

Дифрактограма сполуки $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ проіндексована у ромбічній комірниці, просторова група Pbnm з параметрами $a=14,38(2)$, $b=10,14(5)$, $c=11,71(7)$ Å, $Z=4$. що узгоджується з літературними даними

($a=14,386(6)$, $b=10,147(5)$, $c=11,675(5)$ Å, $V=1704,3$, $Z=4$ [4]).

Диференціальний термічний аналіз сплавів системи CsI – CuI показав, що на термограмах сплавів присутні від одного до чотирьох ендоефектів, що свідчить про складний характер взаємодії у досліджуваній системі.

Для вивчення характеру утворення сполук у системі були проведені термографічні дослідження взаємодії бінарних вихідних CsI і CuI, взятих у відповідних стехіометричних відношеннях. Одержані результати термічного аналізу приведені на рис 4, 5.

На кривій нагрівання суміші вихідних CsI і CuI, що відповідає сполуці $CsCu_2I_3$ (рис.3.4, ділянка 1а), спостерігаються 3 ендоефекти (602, 617 і 638 ± 5 K), перший відповідає початку взаємодії CsI і CuI, другий - інконгруентному плавленню сполуки по перитектичній реакції, а третій – ліквідусу. Тепловий ефект взаємодії бінарних компонентів незначний і спостерігається у вигляді пологого прогину між 602 і 617 K.

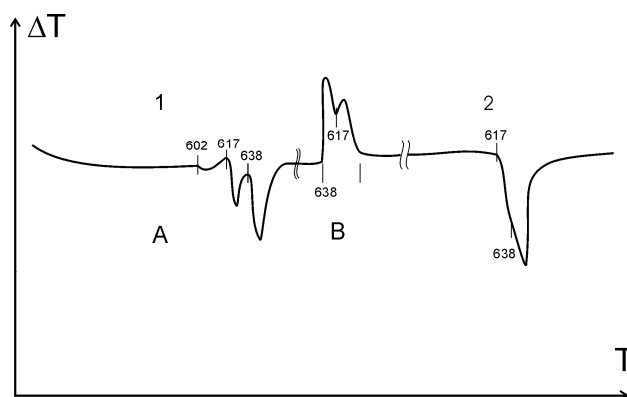


Рис.4.Термограма взаємодії суміші, що відповідає сполуці $CsCu_2I_3$

На кривій охолодження (рис. 4, ділянка 1в) спостерігаються два екзоефекти (638 K – ліквідус; 617 K – кристалізація сполуки). При повторному термографуванні взірця (рис.4, ділянка 2) спостерігаються тільки 2 ендоефекти: інконгруентне плавлення і ліквідус. На кривій нагрівання суміші вихідних CsI і CuI, що відповідає сполуці $Cs_3Cu_2I_5$ (рис.5, ділянка 1а), спостерігаються 3 ендоефекти: перший при 595 K відповідає початку взаємодії CsI і CuI, другий при 660 K – інконгруентному плавленню сполуки $Cs_3Cu_2I_5$ по перитектичній реакції, а третій – ліквідусу при 723 ± 5 K. На кривій охолодження (рис.5, ділянка 1в) спостерігаються два екзоефекти (721 K – ліквідус; 655 K – кристалізація сполуки). При повторному термографуванні взірця (рис.5, ділянка 2)

спостерігаються тільки 2 ендоефекти, інконгруентне плавлення і ліквідус.

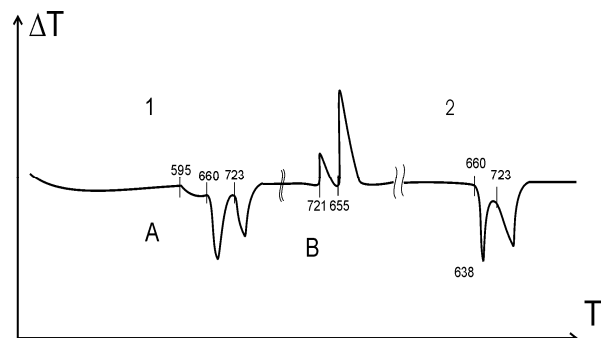


Рис.5.Термограма взаємодії суміші, що відповідає сполуці $Cs_3Cu_2I_5$

Для сплавів, що відповідають складам (CsI – $9CuI$) і (CsI – $4CuI$) на кривій нагрівання спостерігаються 4 ендоефекти при 593 , 617 , 643 , 843 K (“ $CsCu_9I_{10}$ ”) і 593 , 613 , 643 , 778 K (“ $CsCu_4I_5$ ”). Ендоефекти при 593 і 643 K відповідають фазовим $\alpha \rightarrow \beta$ та $\beta \rightarrow \gamma$ перетворенням CuI, а останні ефекти – ліквідусу.

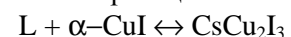
Для сплаву, що відповідає складу (“ Cs_2CuI_3 ”) на кривій нагрівання спостерігаються 2 ендоефекти (663 і 768 ± 5 K), але величина ефекту при 663 K менша за ту, що спостерігається для сполуки $Cs_3Cu_2I_5$.

Для сполук $Cs_3Cu_2I_5$ та $CsCu_2I_3$ пікнометричним методом була визначена густина ($\rho_{експ.}$), що становить для $Cs_3Cu_2I_5$ 4490 $кг/м^3$ (розраховане значення рентгенівської густини – 4582 $кг/м^3$), а для $CsCu_2I_3$ – 4870 $кг/м^3$ (розраховане значення рентгенівської густини – 5116 $кг/м^3$).

За результатами ДТА і РФА побудована діаграма стану системи CsI – CuI, яка приведена на рис.6 (всі значення температури наводяться з точністю ± 5 K). У системі CsI – CuI нами встановлено утворення двох сполук. Сполука $Cs_3Cu_2I_5$ утворюється при 660 ± 5 K по перитектичній реакції



Сполука $CsCu_2I_3$ утворюється при 617 ± 5 K по перитектичній реакції



Взаємодія між $CsCu_2I_3$ та $Cs_3Cu_2I_5$ евтектична, координати евтектичної точки – 37 мол.% CsI, температура 612 ± 5 K. Горизонталь при 643 K відповідає фазовим $\beta \rightarrow \gamma$ перетворенням CuI.

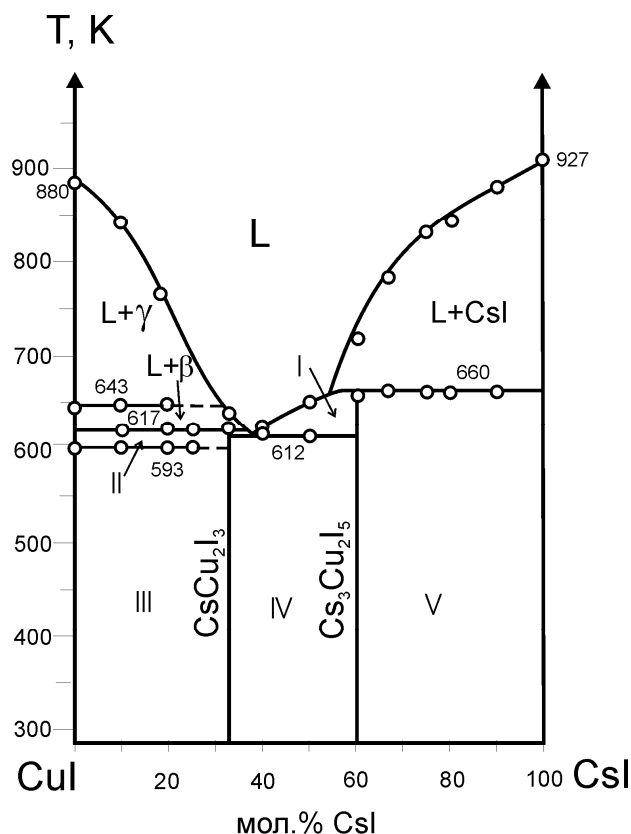


Рис.6. Діаграма стану системи CsI – CuI

Діаграму стану системи можна розділити на такі однофазні і двофазні поля: L — рідина; L + γ — рідина + кристали γ - CuI; L + β — рідина + кристали β - CuI; L + CsI — рідина + кристали CsI; I — L + $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ — рідина + кристали $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$; II — β -CuI + CsCu_2I_3 ; III — α -CuI + CsCu_2I_3 ; IV — CsCu_2I_3 + $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$; V — $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ + CsI

Нами не знайдено сполук $\text{CsCu}_9\text{I}_{10}$ та CsCu_4I_5 однак вони можуть існувати у вузькому інтервалі температур. Існування сполуки Cs_2CuI_3 не підтверджується за результатами РФА і ДТА.

Не виключено існування сполуки CsCu_4I_5 , аналога «срібного електроліту» RbAg_4I_5 , по аналогії зі сполукою KCu_4I_5 що утворюється системі KI – CuI по твердофазній реакції [7] і

існує у вузькому інтервалі температур. Можливість існування такої фази підтверджується і існуванням стабільної при кімнатній температурі фази $\text{CsCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$, для якої встановлено структуру (просторова група $P4_132$, параметр ґратки $a=10,100(3)$ Å, $Z=4$) [6]. Можливо також, що структура, характерна для «срібного електроліту» RbAg_4I_5 , стабільна тільки в обмеженій області заміни Йоду на Хлор у кристалічній ґратці CsCu_4I_5 . Вивчення цього питання потребує подальших досліджень.

Література

1. А.К.Иванов-Шиц, И.В.Мурин, Ионика твердого тела, т.1, изд-во СПб. Унив., 2000, 615 с.
2. Geller S., Akridge J.R. and Wilber S.A. Crystal structure and conductivity of the solid electrolyte α - $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ // Phys. Rev. B. 1979. – v.19, №10. – p. 5396-5402.
3. Jouini N, Guen L, Tournoux M. Diagrammes d'equilibre des systemes $\text{CuJ} - \text{CsJ}$ et $\text{BJ}_2 - \text{AJ}$ (B = Cr, Te et A = Cs, Tl) // Rev. Chim. Miner. 1984. - t.21. №3 – p.335-343.
4. Jouini N, Guen L, Tournoux M. Structure cristalline de CsCu_2J_3 // Revue de Chimie Minerale. 1980. - t.17, №5. – p.486-491.
5. 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 // Z. fuer Anorg. und Allgem. Chemie. - 1988. – т.563. – s. 96 - 104.
6. Geller S., Ray A.K., Fardi H.Z., Nag K. New solid electrolyte $\text{CsCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ // Phys Rev. B - 1982. – V.25, №4. - P.2968 - 2970.
7. 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.

INVESTIGATION OF PHASE INTERACTION IN THE CsI – CuI SYSTEM

Kokhan A.P., Stasyuk Yu.M., Kovach S.K., Rezanov E.V.

By one-temperature syntheses method 11 samples of CsI – CuI system in whole concentration range were obtained. The investigation of alloys was carried out by differential thermal analyses (DTA), and XRD methods. Phase diagram of CsI – CuI system has been built. The formation of two compounds in CsI – CuI system was discovered. The compounds CsCu_2I_3 and $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ are formed by peritectic reaction on 617 and 660 K. Some properties of ternary compounds were elaborated: cell parameters, density, melting point.