

УДК 546.561+546.15+546.221+546.185+544.015.3

А.І.Погодін, О.П.Кохан, І.Є.Барчій

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{CuI—Cu}_2\text{S—Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Методами диференційного термічного (ДТА) і рентгенофазового (РФА) аналізів досліджено фазові рівноваги на квазібінарних перерізах $\text{CuI—Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_2\text{S—Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{CuI—Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Встановлено, що системи $\text{Cu}_2\text{S—Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{CuI—Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ належать до евтектичного типу, а $\text{CuI—Cu}_2\text{S}$ — до перитектичного. З використанням методів математичного моделювання вивчено фізико-хімічну взаємодію в квазіпотрійній системі $\text{CuI—Cu}_2\text{S—Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, побудовано просторову діаграму. Квазіпотрійна система відноситься до евтектичного типу і характеризується формуванням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Утворення нових складних сполук у квазіпотрійній системі не зафіксовано.

ВСТУП. Сполуки зі структурою аргіродиту виликають значний інтерес завдяки прояву суперіонних властивостей. Це дає змогу використовувати їх як ефективні матеріали для створення суперконденсаторів, хімічних джерел струму, іон-селективних електродів, іонних перемикачів тощо. Особливістю галогенхалькогенідів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} - \text{Cl, Br, I}$) [1], що кристалізуються у структурі аргіродиту, є висока рухливість іонів купруму(I) у твердій фазі, тому вони характеризуються високою іонною провідністю [2]. Одним із шляхів покращення властивостей є одержання твердих розчинів на основі сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$, що може сприяти підвищенню іонної провідності завдяки структурному розупорядкуванню, зниженню потенціальних бар'єрів дифузії іонів купруму(I) в катіонній підґратці.

Для встановлення утворення твердих розчинів на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ необхідно вивчити фізико-хімічну взаємодію в системах за участю цих сполук. Метою даної роботи було дослідження фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі $\text{CuI—Cu}_2\text{S—Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідні бінарні і тетраїрні сполуки синтезували із простих високочистих речовин: міді М-000, фосфору В-4, сірки ос.ч.15-3, йоду ос.ч.20-4 у вакуумованих (0.13 Па) кварцевих ампулах.

Синтез CuI проводили двохтемпературним методом з простих речовин, очистку — методом вакуумної дистиляції. Cu_2S синтезували однотемпературним методом зі стехіометричних кількостей вихідних компонентів. Тетраїрну $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ одержували однотемпературним методом із міді, фосфору, сірки і бінарного CuI , взятих у стехіометричних кількостях. Режим синте-

зу: нагрівання до 673 К із швидкістю 50 К/год, витримка 24 год, подальше нагрівання до 1340 К (30 К/год), витримка 4 год, охолодження до 573 К (50 К/год), витримка 100 год, подальше охолодження до кімнатної температури (100 К/год).

Сплави системи синтезували з бінарних CuI , Cu_2S та тетраїрної $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ методом твердофазного спікання у вакуумованих кварцевих ампулах при 923 К протягом 120 год. Для приведення сплавів системи у рівноважний стан їх відпалювали при температурі 573 К протягом 120 год. Охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 100 К/год.

Одержані сплави досліджували методами диференційного термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів. ДТА проводили за кривими нагрівання експериментальних взірців з використанням Pt/PtRh термопари, швидкість нагрівання 8—12 К/хв. Дифрактограми сплавів отримували на дифрактометрі ДРОН 4-07, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, $\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$, Ni-фільтр.

За допомогою РФА встановлено фазові поля та концентраційні межі областей гомогенності вихідних компонентів системи.

Сполука $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ характеризується конгруентним характером плавлення і утворюється в квазіпотрійній системі $\text{CuI—Cu}_2\text{S—P}_2\text{S}_5$. При триангуляції системи [3] встановлено 4 квазібінарні перерізи, що поділяють її на 4 вторинних квазіпотрійних систем: $\text{CuI—Cu}_2\text{S—Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{—Cu}_6\text{PS}_5\text{I—Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I—Cu}_7\text{PS}_6\text{—P}_2\text{S}_5$, $\text{CuI—Cu}_6\text{PS}_5\text{I—P}_2\text{S}_5$.

Вторинна квазіпотрійна система $\text{CuI—Cu}_2\text{S—Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ утворюється трьома квазібінарними перерізами $\text{CuI—Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_2\text{S—Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{CuI—Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Автори [4] при дослідженні системи

CuI—Cu₂S встановили утворення широкої області твердих розчинів на основі CuI. Проведене дослідження іонної провідності твердих розчинів в діапазоні температур 327—580 К показало, що максимум іонної провідності ($10^{-3} \Omega^{-1}\text{см}^{-1}$) спостерігається для твердого розчину складу (Cu_{1.4}I_{0.6}S_{0.4}) при 298 К і спадає для граничного твердого розчину складу “Cu₃SI” ($10^{-4} \Omega^{-1}\text{см}^{-1}$).

Система CuI—Cu₂S (рис. 1, а) є квазібінарним перерізом загальної квазіпотрійної системи CuI—Cu₂S—P₂S₅ і відноситься до IV типу діаграм стану за Розебомом. У системі утворюються граничні тверді розчини: α , α' та α'' на основі низько- (нзм), середньо- (стзм) та високо- (взм) температурних модифікацій бінарного купрум (I) йодиду; β та β' — на основі нзм- та взм-модифікацій купрум(I) сульфід. Ліквідус системи утворюють гілки первинних кристалізацій α'' - та β' -фаз, які перетинаються в перитектичній точці p1 (рівноважний процес $L+\beta' \leftrightarrow \alpha''$) з координатами: 85 % мол. CuI, 954 К.

Даний перитектичний процес $L+\beta' \leftrightarrow \alpha''$ в інтервалі концентрацій 18—50 % мол. CuI проходить з повним вичерпанням розплаву L, у надлишку залишаються β' -кристали. При збільшенні концентрації CuI в інтервалі концентрацій 50—85 % мол. CuI він відбувається з вичерпанням β' -кристалів, у надлишку залишається розплав L. Солідус системи утворюють криві закінчення кристалізацій вихідних бінарних компонентів і частина нонваріантної перитектичної горизонталі (18—50 % мол. CuI). У підсолідусній частині система характеризується проходженням трьох евтектоїдних нонваріантних процесів: на основі поліморфного перетворення купрум(I) йодиду — $\alpha' \leftrightarrow \alpha+\beta$ при 445 К та $\alpha'' \leftrightarrow \alpha'+\beta$ при 492 К, а також на основі купрум(I) сульфід — $\beta' \leftrightarrow \beta+\alpha''$ при 621 К. При температурі перитектичної реакції граничні тверді розчини на основі високотемпературних модифікацій Cu₂S та CuI досягають 18 та 50 % мол. відповідно, при температурі гомогенізуючого відпалу граничні тверді розчини на основі низькотемпературних модифікацій Cu₂S та CuI не перевищують 10 та 40 % мол. відповідно.

Система Cu₂S—Cu₆PS₅I (рис. 1, б) характеризується проходженням евтектичного нонваріантного процесу (V тип діаграм стану за Розебомом). У системі утворюються граничні твер-

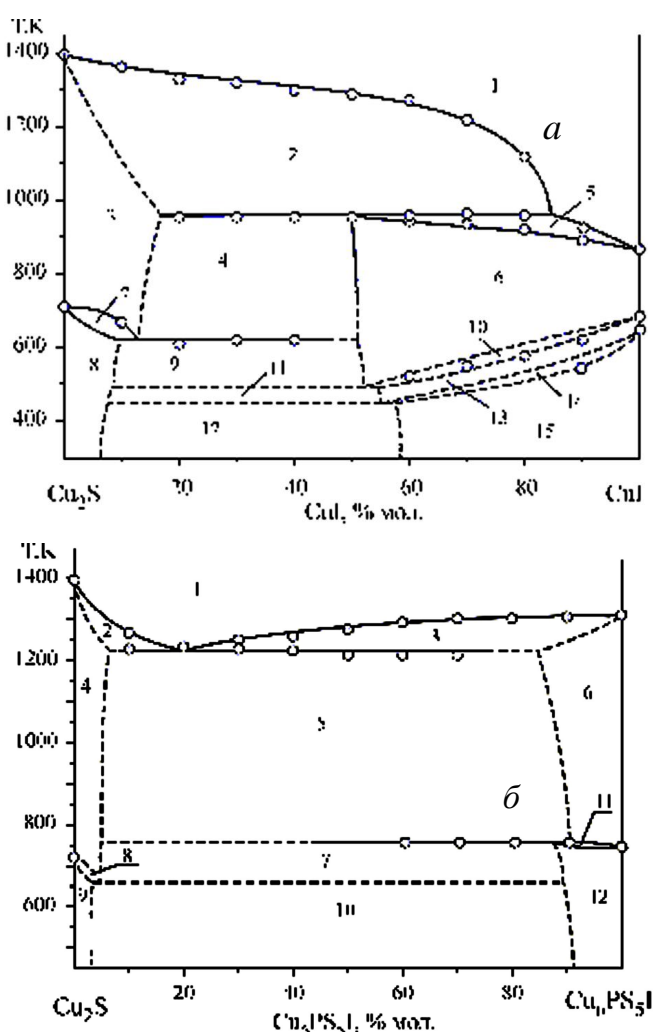


Рис. 1. Діаграма стану систем CuI—Cu₂S (а) та Cu₂S—Cu₆PS₅I (б).

ді розчини β , β' на основі нзм- та взм-модифікацій бінарного купрум(I) сульфід та γ , γ' — на основі нзм- та взм-модифікацій тетраарної сполуки Cu₆PS₅I. Гілки первинних кристалізацій вихідних компонентів перетинаються в евтектичній точці e1 (нонваріантний рівноважний процес $L \leftrightarrow \beta'+\gamma'$) з координатами 20 % мол. Cu₆PS₅I, 1233 К. Нижче температури евтектичного перетворення 1233 К у твердому стані в системі відбуваються перитектоїдний нонваріантний процес на основі поліморфного перетворення Cu₆PS₅I — $\gamma'+\beta' \leftrightarrow \gamma$ при 756 К, а також евтектоїдний нонваріантний процес на основі поліморфного перетворення купрум(I) сульфід — $\beta' \leftrightarrow \beta+\gamma$ при 655 К.

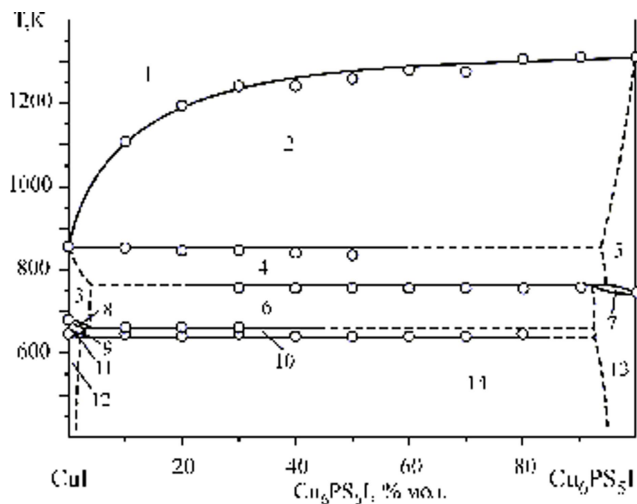


Рис. 2. Діаграма стану системи CuI—Cu₆PS₅I.

При температурі евтектичного перетворення граничні тверді розчини на основі високотемпературних модифікацій Cu₂S та Cu₆PS₅I досягають 8 та 12 % мол. відповідно, з пониженням температури граничні тверді розчини на основі низькотемпературних модифікацій Cu₂S та Cu₆PS₅I не перевищують 5 та 10 % мол. відповідно.

Система CuI—Cu₆PS₅I (рис. 2) відноситься до евтектичного типу. Евтектика вироджена в точці плавлення купрум(I) йодиду. Система характеризується утворенням граничних твердих розчинів α , α' , α'' на основі нтм-, стм-, втм-модифікацій бінарного CuI та γ , γ' — на основі нтм-, втм-модифікацій тетрарної сполуки Cu₆PS₅I. Ліквідус утворює протягом всього концентраційного інтервалу гілка первинної кристалізації втм-модифікації Cu₆PS₅I. Підсолідусна частина характеризується проходженням двох евтектоїдних неваріантних процесів: на основі поліморфного перетворення купрум(I) йодиду — $\alpha' \leftrightarrow \alpha + \gamma$ при 641 K та $\alpha'' \leftrightarrow \alpha' + \gamma$ при 663 K, а також перитектоїдного неваріантного процесу на основі поліморфного перетворення Cu₆PS₅I — $\gamma' + \alpha'' \leftrightarrow \gamma$ при 756 K. Області гомогенності на основі вихідних CuI та Cu₆PS₅I при температурі гомогенізуючого відпалу не перевищують 10 % мол.

Квазіпотрійна система CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I характеризується евтектичними типом взаємодії (рис. 3). Сторони системи утворюють дві квазі-подвійні системи евтектичного типу: — Cu₂S—Cu₆PS₅I (евтектика відповідає 20 % мол. Cu₆PS₅I,

1233 K), CuI—Cu₆PS₅I (евтектика вироджена в точці плавлення CuI, 866 K) і систему CuI—Cu₂S, яка характеризується широкою областю твердих розчинів, що перитектично розкладаються при 954 K. Ліквідус складається із трьох полів первинних кристалізацій, а саме α'' -кристалів (обмежено лініями CuI—*p1*—*E1*—CuI), β' -кристалів (обмежено лініями Cu₂S—*e1*—*E1*—*p1*—Cu₂S), γ' -кристалів на основі тетрарної сполуки Cu₆PS₅I (обмежено лініями Cu₆PS₅I—*e1*—*E1*—CuI—Cu₆PS₅I), які перетинаються вздовж ліній моноваріантних рівноваг *e1*—*E1* (рівноважний процес $L \leftrightarrow \beta' + \gamma'$), *p1*—*E1* (рівноважний перитектичний процес $L + \beta' \leftrightarrow \alpha''$), CuI—*E1* (рівноважний процес $L \leftrightarrow \alpha'' + \gamma'$). Дані лінії моноваріантних рівноваг сходяться у неваріантній евтектичній точці *E1* ($L \leftrightarrow \alpha'' + \beta' + \gamma'$) на евтектичній площині *a13b12c12a13*, що є однією із поверхонь солідусу даної системи. Математична обробка результатів термічного аналізу симплексним методом дозволила встановити координату і температуру кристалізації даної потрібної евтектики: 75 % мол. CuI, 21 % мол. Cu₂S, 4 % мол. Cu₆PS₅I, 853 K. Детальний хід ліній моноваріантних рівноваг знаходили за допомогою поліноміального аналізу. Рівноважні процеси на лініях моноваріантних рів-

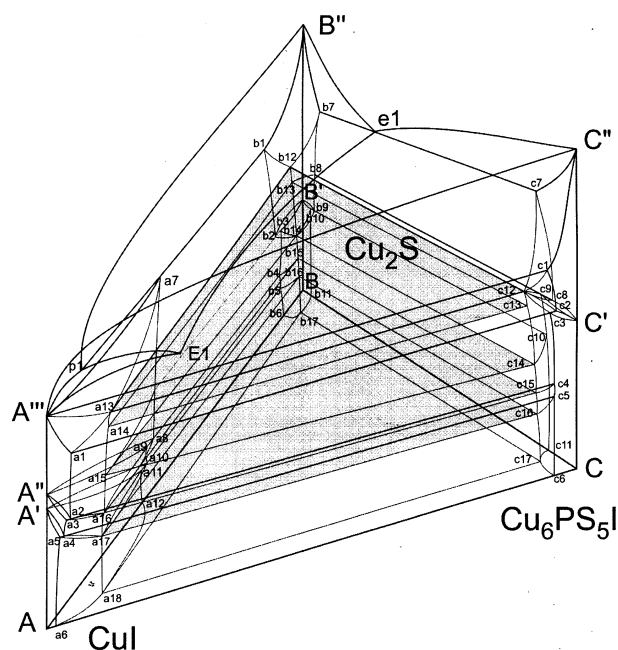


Рис. 3. Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I.

новаг відбуваються в інтервалах температур 1233—853 К ($e1-E1$), 866—853 К ($A'''-E1$), 954—853 К ($p2-E1$).

Точка $a7$ перитектичної рівноваги $L+\beta' \leftrightarrow \alpha''$ є особливою точкою на діаграмі стану квазі-подвійної системи $CuI-Cu_2S$. Її особливість полягає в тому, що в ній перитектичний процес $L+\beta' \leftrightarrow \alpha''$ відбувається з повним вичерпанням як розплаву L , так і кристалів β' -фази. Наявність моваріантного перитектичного процесу в середині квазіпотрійної системи $CuI-Cu_2S-Cu_6PS_5I$ приводить до того, що в полі $a7-E1-p1-a7$ після закінчення первинної кристалізації β' -фази на основі втм Cu_2S (двофазна область $L+\beta'$) проходить первинна кристалізація α'' -фази (двофазна область $L+\alpha''$), а потім вторинна (трифазна область $L+\alpha''+\beta'$) і третинна кристалізації.

Процес первинної кристалізації у потрійній конденсованій системі є диваріантним ($C=K-\Phi+1=3-2+1=2$) і проходить в об'ємах, яких за кількістю компонентів є три: $L+\alpha''$, $L+\beta'$, $L+\gamma'$. Дані об'єми зверху обмежені поверхнею ліквідусу, а знизу — лінійчатими поверхнями початку вторинних виділень. Об'єми вторинних виділень $L+\beta'+\gamma'$ і $L+\alpha''+\gamma'$ утворюються сторонами конодних трикутників, які рухаються від евтектичних горизонталей $b7-c7$ і $A'''-c1$ квазі-подвійних систем $Cu_2S-Cu_6PS_5I$ і $CuI-Cu_6PS_5I$ у напрямку потрійної евтектики $E1$. Об'єм вторинної кристалізації $L+\alpha''+\beta'$ також утворюється рухом конодного трикутника, велика сторона якого спирається на перитектичну горизонталь $p1-b1$ квазіподвійної системи $CuI-Cu_2S$, а малі сторони — на поверхні закінчення первинної кристалізації $L+\beta'$ ($a7-b1$) та початку первинної кристалізації $L+\alpha''$ ($p1-a7$). Трифазні об'єми вторинних виділень обмежені знизу конодними трикутниками, що розташовані на евтектичній площині (трикутники $a13-E1-b12-a13$, $b12-E1-c12-b12$, $a13-E1-c12-a13$), і є кінцями вторинних виділень. Солідус системи утворюється трьома поверхнями закінчення кристалізації α'' -кристалів ($A'''-a1-a13-A'''$), β' -кристалів ($B''-b1-b12-b3-B''$), γ' -кристалів ($C''-c1-c12-c7-C''$), трьох поверхонь закінчення сумісної кристалізації $\alpha''+\gamma'$ ($A'''-c1-c12-a13-A'''$), $\beta'+\gamma'$ ($b7-c7-c12-b12-b7$), $\alpha''+\beta'$ ($a7-b1-b12-a13-a7$), а також поверхні третинної кристалізації $\alpha''+\beta'+\gamma'$ (евтектична площина $a13-b12-c12-a13$). За тем-

ператур, нижчих температури потрійної евтектики 853 К, знаходяться площини, які відповідають поліморфним перетворенням втм- $Cu_6PS_5I \leftrightarrow$ нтм- Cu_6PS_5I ($a14-b13-c13-a14$) при 767 К, втм- $Cu_2S \leftrightarrow$ нтм- Cu_2S ($a15-b14-c14-a15$) при 613 К, втм- $CuI \leftrightarrow$ стм- CuI ($a16-b15-c15-a16$) при 486 К та стм- $CuI \leftrightarrow$ нтм- CuI ($a17-b16-c16-a17$) при 437 К. Тільки для тетрарної сполуки Cu_6PS_5I збільшення концентрації бінарних компонентів приводить до підвищення температури поліморф-

Рівноважні процеси у квазіпотрійній системі $CuI-Cu_2S-Cu_6PS_5I$

| Характеристика процесу | Процес (T, K) |
|--|---|
| Плавлення втм CuI (точка A''') | $\alpha''_{sol} \leftrightarrow \alpha''_{liq}$ (866 K) |
| Cu_2S (точка B'') | $\beta'_{sol} \leftrightarrow \beta'_{liq}$ (1396 K) |
| Cu_6PS_5I (точка C'') | $\gamma'_{sol} \leftrightarrow \gamma'_{liq}$ (1311 K) |
| ПП нтм $CuI_{sol} \leftrightarrow$ стм CuI_{sol} (точка A') | $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ (647 K) |
| ПП стм $CuI_{sol} \leftrightarrow$ втм CuI_{sol} (точка A'') | $\alpha' \leftrightarrow \alpha''$ (684 K) |
| ПП нтм $Cu_2S_{sol} \leftrightarrow$ втм Cu_2S_{sol} (точка B') | $\beta \leftrightarrow \beta'$ (711 K) |
| ПП нтм $Cu_6PS_5I_{sol} \leftrightarrow$ втм $Cu_6PS_5I_{sol}$ (точка C') | $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ (751 K) |
| Подвійний евтектичний процес (точка $e1$) | $L \leftrightarrow \beta'+\gamma'$ (1233 K) |
| (точка A''') | $L \leftrightarrow \alpha''+\gamma'$ (866 K) |
| Подвійний перитектичний процес (точка $a7$) | $L+\beta' \leftrightarrow \alpha''$ (954 K) |
| Подвійний евтектоїдний процес (точка $a2$) | $\alpha' \leftrightarrow \alpha+\gamma$ (641 K) |
| (точка $a4$) | $\alpha'' \leftrightarrow \alpha'+\gamma$ (663 K) |
| (точка $a8$) | $\alpha' \leftrightarrow \alpha+\beta$ (445 K) |
| (точка $a10$) | $\alpha'' \leftrightarrow \alpha'+\beta$ (492 K) |
| (точка $b2$) | $\beta' \leftrightarrow \beta+\alpha''$ (621 K) |
| (точка $b9$) | $\beta' \leftrightarrow \beta+\gamma$ (655 K) |
| Подвійний перитектоїдний процес (точка $c2$) | $\gamma'+\beta' \leftrightarrow \gamma$ (756 K) |
| (точка $c2$) | $\gamma'+\alpha'' \leftrightarrow \gamma$ (756 K) |
| Моваріантний евтектичний процес (лінія $e1-E1$) | $L \leftrightarrow \beta'+\gamma'$ (1233–853 K) |
| (лінія $A'''-E1$) | $L \leftrightarrow \alpha''+\gamma'$ (866–853 K) |
| Моваріантний перитектичний процес (лінія $p2-E1$) | $L+\beta' \leftrightarrow \alpha''$ (954–853 K) |
| Потрійний евтектичний процес (точка $E1$) | $L \leftrightarrow \alpha''+\beta'+\gamma'$ (853 K) |

ного перетворення від 751 до 767 К. Для бінарних CuI та Cu₂S спостерігається пониження температур поліморфних перетворень. Усі рівноважні процеси, що характеризують фізико-хімічну взаємодію у квазіпотрійній системі CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I, наведені у таблиці.

Область гомогенності на основі CuI досягає 40 % мол. (вздовж перерізу CuI—Cu₂S), область гомогенності на основі Cu₂S та Cu₆PS₅I не перевищують 10 % мол. Утворення нових проміжних складних сполук у системі CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I не зафіксовано.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференціального термічного (ДТА) і рентгенофазового (РФА) аналізів изучены фазовые равновесия на квазибинарных разрезах CuI—Cu₂S, Cu₂S—Cu₆PS₅I, CuI—Cu₆PS₅I. Установлено, что системы Cu₂S—Cu₆PS₅I и CuI—Cu₆PS₅I относятся к эвтектическому типу, а CuI—Cu₂S — к перитектическому. С использованием методов математического моделирования изучено физико-химическое взаимодействие в квазитройной системе CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I, построена пространственная диаграмма состояния. Квазитройная система относится к эвтектическому типу и характеризуется образованием ограниченных твердых растворов на основании исходных компонентов. Образование но-

вых сложных соединений в квазитройной системе не зафиксировано.

SUMMARY. Phase relations in the systems CuI—Cu₂S, Cu₂S—Cu₆PS₅I, CuI—Cu₆PS₅I were carried out by differential thermal analysis and X-ray powder diffraction methods. The systems Cu₂S—Cu₆PS₅I and CuI—Cu₆PS₅I belong to eutectic type with phase transitions in solid state, while the system CuI—Cu₂S belongs to peritectic type. By using of simplex lattice design methods physico-chemical interactions in quasyternary system CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I have been investigated, the space diagram has been built. Quasyternary system belongs to eutectic type with limited solid solutions forming on base of primery components. Formation of new compounds in quasyternary system CuI—Cu₂S—Cu₆PS₅I was not fixed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Nilges T., Pfitzner A. // Z. Kristallogr. -2005. -**220**. -P. 281—294.
2. Beeken R.B., Garbe J.J., Petersen N.R. // Phys. Chem. Solids. -2003. -**64**. -P. 1261—1264.
3. Погодін А.І., Кохан О.П. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія. -2011.-Вип. 26. -С. 23—25.
4. Tachez M., Mercier R., Malugani J.P. // Solid State Ionics. -1984. -**14**. -P. 175—180.