

УДК:544.016.2:(546.561+546.05+546.23+546.14+546.15)

¹Погодін А.І., к.х.н., н.с.; ¹Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.; ²Кохан О.П., к.х.н., доц.;
¹Філеп М.Й., к.х.н., н.с.

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ CuBr(I)–Cu₂Se

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ Фізики і хімії твердого тіла,
88000, м. Ужгород, вул. Волошина 54;

²ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Кафедра неорганічної хімії,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;
e-mail: artempogodin88@gmail.com

Вступ

Зростання інтересу до термоелектричних матеріалів на основі бінарних [1, 2] та тернарних [3-5] селенідів купруму спонукає до дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних системах на їх основі. Дослідження фізико-хімічної взаємодії у багатокомпонентних системах пов'язано з пошуком нових та можливістю модифікації вже відомих матеріалів з високими значеннями термоелектричної добротності. Актуальним є дослідження селенвмісних тернарних та тетрарних сполук структури аргіродиту [3-5] в якості термоелектричних матеріалів у зв'язку з їх низькою теплопровідністю. Це пов'язано з особливостями кристалічної структури аргіродитів: наявністю жорсткого аніонного каркасу та розупорядкованої катіонної підґратки [6-8].

Пошук квазіпотрійних систем на основі галогенхалькогенідів з структурою аргіродиту слід починати з дослідження квазібінарних перерізів CuBr(I)–Cu₂Se, оскільки у літературі відсутні відомості щодо фазових рівноваг на цих перерізах.

Експериментальна частина

Купрум (I) селенід Cu₂Se синтезували однотемпературним методом із стехіометричних кількостей міді (М-000) та селену (Ос.ч. 22-4) у вакуумованих подвійних кварцових ампулах. Режим синтезу: нагрівання до 873 К зі швидкістю 50 К/год, витримка 24 год., подальше нагрівання до 1398 К (30 К/год), витримка 2 години, подальше охолодження до кімнатної температури (100 К/год). Синтез галогенідів

купруму CuBr(I) проводили двохтемпературним методом з простих речовин міді (0.5% надлишок) та бромиду (йоду) у вакуумованих до 0.13Па кварцових ампулах. Температура в «гарячій зоні» витримувалась на 50 К вище плавлення бінарних галогенідів. Бінарні галогеніди CuBr(I) додатково очищали методом вакуумної дистиляції.

Синтез сплавів систем CuBr–Cu₂Se та CuI–Cu₂Se проводили прямим однотемпературним методом у вакуумованих до 0.13Па кварцових ампулах з попередньо синтезованих CuBr, CuI та Cu₂Se, взятих у стехіометричних кількостях. Режим синтезу включав в себе ступінчасте підвищення температури зі швидкістю 50 К/год до 1398 К (витримка 12 год) з подальшим охолодженням (100 К/год) до температури відпау 523 К. Відпал здійснювали протягом 120 год, після чого сплави загартовували на повітрі. Дослідження сплавів систем проводили методами диференційного термічного аналізу (ДТА) (Pt/PtRh термопари, швидкість нагрівання та охолодження 700 К/год) та рентгенівського фазового аналізу РФА, (дифрактометр ДРОН 4-07, випромінювання CuK α , швидкість сканування кута 2 θ - 0.02 град., експозиція 0.5с).

Система CuBr–Cu₂Se (рис. 1) характеризується евтектичним типом взаємодії. Евтектика вироджена в точці плавлення купрум(I) бромиду (758 К).

Система характеризується утворенням граничних твердих розчинів на основі низькотемпературної (нтм-), середньотемпературної (стм-), високотемпературної (взм-) модифікацій бінарного CuBr (α , α' , α'') та на основі нтм-, взм- Cu₂Se (β). Ліквідус утворений гілкою первинної кристалізації

вТМ-купрум(I) селеніду у всьому концентраційному інтервалі.

Підсолідсна частина характеризується проходженням двох евтектоїдних

новваріантних процесів: $\alpha' \leftrightarrow \alpha + \beta$ при 641 К та $\alpha'' \leftrightarrow \alpha' + \beta$ при 729 К на основі поліморфних перетворень купрум(I) броміду.

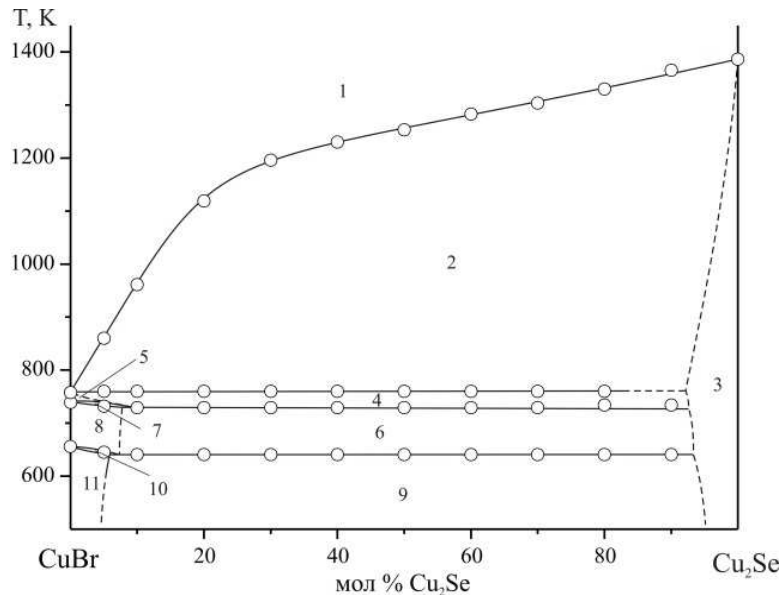


Рис. 1. Діаграма стану системи CuBr – Cu₂Se: 1- L, 2- L+β, 3 – β, 4- β + α', 5 – α'', 6 - β+ α', 7 – α'' + α', 8 – α', 9 – β+α, 10 – α' + α, 11 – α.

Області гомогенності на основі вихідних купрум(I) броміду та купрум(I) селеніду при температурі гомогенізуючого відпаалу не перевищують 5 мол.%.

Система CuI–Cu₂Se (рис.2) відноситься до IV типу діаграм стану за Розебомом і характеризується проходженням перитектичного новваріантного процесу.

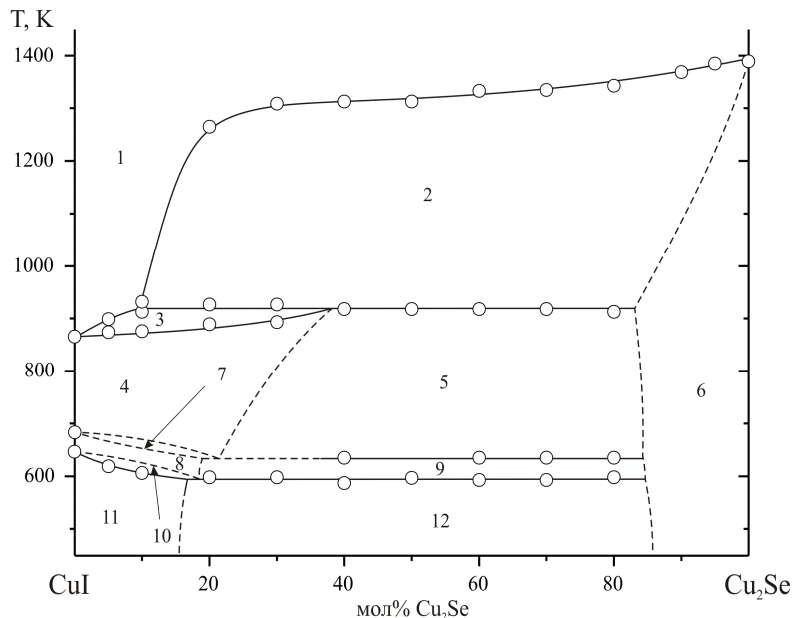


Рис. 2. Діаграма стану системи CuI – Cu₂Se: 1 – L, 2 – β + L, 3 – γ'' + L, 4 – γ'', 5 – γ'' + β, 6 – β, 7 – γ'' + γ', 8 – γ', 9 – γ' + β, 10 – γ' + γ, 11 – γ, 12 – γ + β.

В системі утворюються γ, γ' γ'' граничні тверді розчини на основі нТМ-, СТМ- та вТМ-

CuI та β граничні тверді розчини на основі Cu₂Se.

Гілки первинних кристалізацій вихідних компонентів перетинаються в перитектичній точці з координатами: 10 мол.% Cu_2Se , 918 К, що відповідає проходженню нонваріантного рівноважного процесу $L+\beta\leftrightarrow\gamma''$. Нижче температури перитектичного перетворення (918 К) у твердому стані в системі відбуваються два евтектоїдних нонваріантних процеси: $\gamma''\leftrightarrow\gamma'+\beta$ на основі поліморфного перетворення $\text{vtm} \leftrightarrow \text{stm}$ CuI при 635 К та $\gamma'\leftrightarrow\gamma+\beta$ на основі перетворення stm - у ntm - CuI при 593 К. При температурі перитектичного перетворення граничні тверді розчини на основі vtm - CuI досягають 38 мол.% Cu_2Se і з пониженням температури звужуються до 15 мол.% Cu_2Se (523 К). Граничні тверді розчини на основі β - Cu_2Se досягають 17 мол.% CuI при перитектичній температурі, а з пониженням температури розчинність CuI у β - Cu_2Se зменшується і не перевищує 14 мол.% CuI при 523 К.

При дослідженні фізико-хімічної взаємодії утворення нових тернарних сполук у системах $\text{CuBr}-\text{Cu}_2\text{Se}$ та $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{Se}$ не зафіксовано.

Список використаних джерел

1. Day T.W., Weldert K.S., Zeier W.G., Bor-Rong Chen, Moffitt S.L., Ulrike Weis, Jochum K.P., Panthöfer M., Bedzyk M.J., Snyder G.J., Tremel W. Influence of Compensating Defect Formation on the

Doping Efficiency and Thermoelectric Properties of $\text{Cu}_{2-y}\text{Se}_{1-x}\text{Br}_x$. *Chem. Mater.* 2015, 27, 7018–7027.

2. Raghavendra Nunna, Pengfei Qiu, Meijie Yin, Hongyi Chen, Riley Hanus, Qingfeng Song, Tiansong Zhang, Mei-Yin Chou, Matthias T. Agne, Jiaqing He, G. Jeffrey Snyder, Xun Shi, Lidong Chen. Ultrahigh thermoelectric performance in Cu_2Se -based hybrid materials with highly dispersed molecular CNTs. *Energy Environ. Sci.* 2017, 10, 1928–1935.

3. Binbin Jiang, Pengfei Qiu, Espen Eikeland, Hongyi Chen, Qingfeng Song, Dudi Ren, Tiansong Zhang, Jiong Yang, Bo Brummerstedt Iversen, Xun Shia, Lidong Chen. Cu_8GeSe_6 -based thermoelectric materials with argyrodite structure. *J. Mater. Chem.* 2017, 5, 943–952.

4. Lin Li, Yuan Liu, Jiyan Dai, Aijun Hong, Min Zeng, Zhibo Yan, Jun Xu, Dong Zhang, Dan Shan, Shilei Liu, Zhifeng Ren, Jun-Ming Liu. High thermoelectric performance of superionic argyrodite compound Ag_8SnSe_6 . *J. Mater. Chem. C.* 2016, 4, 5806–5813.

5. Weldert K.S., Zeier W.G., Day T.W., Martin Panthöfer, Snyder G. J., Wolfgang Tremel. Thermoelectric Transport in Cu_7PSe_6 with High Copper Ionic Mobility. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 12035–12040.

6. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The crystal structure of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, a new superionic conductor. *Acta Cryst.* 1978, 34(1), 64–70.

7. Tom Nilges, Arno Pfitzner. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors. *Z. Kristallogr.* 2005, 220, 281–294.

8. Francis Taulelle. Crystallogenesis of microporous metallophosphates. *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 2001, 5, 397–405.

Стаття надійшла до редакції: 24.10.2017.

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN $\text{CuBr(I)}-\text{Cu}_2\text{Se}$ SYSTEMS

Pogodin A.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Filep M.J.

The syntheses of alloys in $\text{CuBr(I)}-\text{Cu}_2\text{Se}$ quasibinary systems were carried out by a direct one-temperature method from pre-synthesized binary CuBr(I) and Cu_2Se compounds taken in stoichiometric quantities in evacuated to 0.13 Pa quartz ampoules. The investigations of phase equilibrium in the $\text{CuBr(I)}-\text{Cu}_2\text{Se}$ systems were carried out by DTA and XRD methods. The $\text{CuBr}-\text{Cu}_2\text{Se}$ system belong to eutectic type, and the eutectic point confluent with the melting point of copper (I) bromide. Quasibinary section $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{Se}$ is characterized by the presence of peritectic point p_2 (nonvariant equilibrium process $L+\beta\leftrightarrow\gamma''$; (coordinates - 10 mol% Cu_2Se , 918 K)).