

Винахід належить до галузі матеріалознавства, до таких областей приладобудування як космічна техніка, інтегральна мікроелектроніка, біомедична електроніка, зокрема до пристроїв для виробництва електричної енергії, і може знайти застосування в різних промислових виробництвах, які потребують нових та ефективних джерел енергії.

Сучасні твердоелектролітичні батареї характеризуються питомою густиною енергії порядку 200-300 Вт*год/кг, яка майже у 8 разів більша, ніж у свинцевих батареях. На сьогоднішній день їх виробляють такі відомі фірми як Wilson Greatbatch Ltd, Catalyst Research Corp., Union-Carbide і т.д. [1].

Найбільш близьким аналогом винаходу є спосіб вирощування твердого розчину складу $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_{51}$ методом спрямованої кристалізації з розплаву-розчину [2]. Недоліком одержаного, в процесі реалізації способу, кристалічного матеріалу, попри високе значення електричної провідності є недостатня технологічність та економічність одержання.

Задача винаходу полягає в одержанні нового суперіонного матеріалу для твердоелектролітичного джерела енергії, який при такому як у найближчого аналога високому значенні електричної провідності, мав би більшу технологічність та економічність одержання.

Поставлена задача вирішується таким чином, що запропоновано спосіб одержання суперіонної кераміки на основі нанокристалічного порошку твердого розчину складу $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_{51}$ як матеріалу для твердоелектролітичного джерела енергії, який включає ступінчасте нагрівання вакуумованих кварцових ампул, з попередньо синтезованих тетрарних галогенхалькогенідів $\text{Ag}_7\text{SiS}_{51}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_{51}$, взятих у стехіометричному співвідношенні, зі швидкістю 100 К/год до 1273 К та витримку при цій температурі протягом 72 год для гомогенізації розплаву одержаної шихти, в якому, згідно з винаходом, розмелюють у планетарному кульовому млині твердий розчин складу $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_{51}$ до порошку з розміром частинок 100 нм, здійснюють надалі пресування при тиску 400 МПа й одержують диски діаметром 10 мм та товщиною 2-3 мм, які поміщають у вакуумовані кварцові ампули і нагрівають зі швидкістю 20 К/год до температури 973 К, і витримують при цій температурі упродовж 36 год, після чого охолоджують до кімнатної температури і наносять на торцеві поверхні дисків електричні контакти.

Спосіб здійснюють наступним чином.

Синтез твердого розчину $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_{51}$ для одержання нанокристалічного порошку здійснювали з попередньо синтезованих тетрарних галогенхалькогенідів $\text{Ag}_7\text{SiS}_{51}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_{51}$, взятих у стехіометричному співвідношенні. Для одержання 10 г твердого розчину $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_{51}$ брали 3,9025 г $\text{Ag}_7\text{SiS}_{51}$ і 6,0975 г $\text{Ag}_7\text{GeS}_{51}$ і завантажували у кварцову ампулу. Ампулу відкачували до залишкового тиску 0,13 Па і проводили синтез. Режим синтезу включав у себе нагрівання зі швидкістю 100 К/год до 1273 К та витримку при цій температурі упродовж 72 годин. Охолодження здійснювали в режимі виключеної печі. Потім шляхом розмелювання у планетарному кульовому млині одержували нанокристалічний порошок із середнім розміром частинок 100 нм. На його основі шляхом пресування при 400 МПа були одержані диски діаметром 10 мм та товщиною 2–3 мм, які поміщалися у вакуумовані ампули з кварцового скла. Ампули нагрівалися зі швидкістю 20 К/год до температури 973 К і витримувалися при цій температурі упродовж 36 год. Потім ампули охолоджувалися до кімнатної температури, а на торцеві поверхні дисків наносили електричні контакти.

Таким чином була отримана суперіонна кераміка на основі нанокристалічного порошку твердого розчину складу $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_{51}$, яка є матеріалом, із якого виготовляють основні елементи твердоелектролітичного джерела енергії.

Вимірювання загальної електричної провідності проводилися у широкому частотному діапазоні від 10 Гц до 2 МГц за допомогою прецизійних вимірювачів імпедансу LCR-метра AT 2818 та Keysight E4980A. Для розділення на іонну та електронну компоненти електричної провідності було використано електродну еквівалентну схему та проведено з її допомогою аналіз на діаграмі Найквіста [3].

На кресленні наведено діаграму Найквіста та електродну еквівалентну схему для суперіонної кераміки на основі нанокристалічного порошку твердого розчину складу $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_{51}$. На діаграмі Найквіста (креслення) у температурному діапазоні 293-333 К спостерігаються низькочастотні лінійні ділянки з деформацією у високочастотній області та високочастотні півкола. Однак в температурному діапазоні 343-373 К, за рахунок зростання значення електронної компоненти електропровідності, дана ділянка вироджується у низькочастотне півколо. У високочастотній області можна спостерігати дуже слабо виражене високочастотне півколо, яке можливо більш доцільно приймати за високочастотну ділянку.

За представлення низькочастотних ділянок/півкіл на діаграмах Найквіста відповідає ємність подвійного дифузійного шару C_{dl} , тоді як за деформовані високочастотні ділянки та півкола - послідовно включені в ЕЕС R_{gb1}/C_{gb1} та $R_{(gb2+db)}/C_{(gb2+db)}$ (опір та ємність границь кристалітів & дефектів, відповідно). Таким чином значення іонної складової електропровідності керамічних матеріалів у всьому досліджуваному температурному діапазоні визначається сумою $1/R_{gb1}$ та $1/R_{(gb2+db)}$.

Паралельно до елементів, що відповідають за іонну складову електропровідності до ЕЕС, в температурному діапазоні 343-373 К, включені наступні елементи, а саме R_e (електронний опір) та R_{gbe}/C_{gbe} (опір границь кристалітів (електронний) та відповідна ємність), що відповідають за

електронну складову електропровідності. Тому електронна складова електропровідності може бути визначена як сума електронної електропровідності кристалітів та міжкристалічних границь - $1/R_e + 1/R_{gbe}$.

За допомогою аналізу діаграми Найквіста (креслення) визначено іонну та електронну компоненти електричної провідності, які при температурі $T=298$ К для суперіонної кераміки на основі нанокристалічного порошку твердого розчину складу $Ag_7Si_{0.4}Ge_{0.6}S_{51}$ складають $7,52 \times 10^{-2}$ См/см та $1,35 \times 10^{-7}$ См/м, відповідно. Крім того, було визначено таку важливу характеристику твердоелектролітичного матеріалу як співвідношення іонної до електронної провідності, яке для суперіонної кераміки на основі нанокристалічного порошку твердого розчину складу $Ag_7Si_{0.4}Ge_{0.6}S_{51}$ складає $\sim 5,6 \times 10^6$.

Таким чином, суперіонна кераміка на основі нанокристалічного порошку твердого розчину складу $Ag_7Si_{0.4}Ge_{0.6}S_{51}$ має достатньо високу електричну провідність, порівнянну з електричною провідністю кращих мідьвмісних твердих електролітів. Перевага над найближчим аналогом полягає у тому, що при наявності високої електричної провідності суперіонна кераміка на основі нанокристалічного порошку твердого розчину складу $Ag_7Si_{0.4}Ge_{0.6}S_{51}$ характеризується більшою технологічністю та економністю одержання.

Застосування суперіонної кераміки на основі нанокристалічного порошку твердого розчину складу $Ag_7Si_{0.4}Ge_{0.6}S_{51}$ у пристроях для виробництва електричної енергії дозволяє покращити характеристики твердоелектролітичного джерела енергії, оскільки забезпечується їх висока технологічність та економність одержання.

Використання нанокристалічного порошку твердого розчину складу $Ag_7Si_{0.4}Ge_{0.6}S_{51}$ у ролі матеріалу суперіонної кераміки для твердоелектролітичного джерела енергії дає можливість застосовувати його в різних промислових виробництвах, які потребують нових та ефективних джерел енергії.

ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ:

1. Студеняк І.П., Краньчец М. Ефекти розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. - Ужгород: Говерла, 2007. - 200 с.

2. Спосіб вирощування твердого розчину $Ag_7Si_{0.4}Ge_{0.6}S_{51}$ методом спрямованої кристалізації з розплаву-розчину: патент України № 148594, МПК С30В 9/00, С30В 13/00 (2006.01) / А.І. Погодін, О.П. Кохан, М.Й. Філеп, І.О. Шендер, І.П. Студеняк. - № u202101762; Заявлено 05.04.2021; Опубл. 25.08.2022, Бюл. № 34. - 3 с. - Найближчий аналог.

3. Orazem M.E., Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy / John Wiley & Sons, New Jersey, 2008.

