



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 83930

(13) C2

(51) МПК (2006)

H01M 6/00

H01M 6/18

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД(54) ЗАСТОСУВАННЯ ЙОДИД-ПЕНТАТІОФОСФАТУ МІДІ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ ДЛЯ ТВЕРДОЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО
ДЖЕРЕЛА ЕНЕРГІЇ

1

2

(21) а200612767

(22) 04.12.2006

(24) 26.08.2008

(46) 26.08.2008, Бюл.№ 16, 2008 р.

(72) СТУДЕНЯК ІГОР ПЕТРОВИЧ, UA, БІЛАНЧУК
ВАСИЛЬ ВАСИЛЬОВИЧ, UA, КОПЕРЛЬОС БОГ-
ДАН МИХАЙЛОВИЧ, UA, ПАНЬКО ВАСИЛЬ ВА-
СИЛЬОВИЧ, UA(73) УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕР-
СИТЕТ, UA

(56) UA 63599, C2, 15.01.2004

UA 44584, C2, 15.02.2002

UA 77297, C2, 15.11.2006

SU 688058, 23.09.1982

SU 817821, A, 15.04.1983

SU 919555, A, 30.08.1983

US 4434216, 28.02.1984

US 4550066, 29.10.1985

US 4985317, 15.01.1991

JP 4082166, 16.03.1992

Студеняк И.П., Ковач Д.Ш., Орлюкас А.С. Темпера-
турные изменения диэлектрических и оптиче-
ских свойств в области фазовых переходов в супе-
риониках-сегнетоэластиках $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{Hal}$. - Изв.
АН: сер. Физическая.- т.56.- №10.- 1992.- С. 86-93.
Орлюкас А.С., Кеженис А.П., Микученис В.Ф., Вай-
ткус Р.А. НЧ-, ВЧ- и СВЧ-методы исследования
суперионных проводников// Электрохимия.- т.23.-
№1.- 1987.- С. 98-104.Studeniyak I.P. Isoabsorption and electrical studies
of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=Br, I) crystals at the ferroelastic
phase transition// Fizika A (Zagreb).- Vol.11.- №1.-
2002.- P. 43-50.(57) Застосування йодид-пентатіофосфату міді
 $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ як матеріалу для твердоелектролітичного
джерела енергії.

Винахід відноситься до таких областей прила-
добудування як космічна техніка, інтегральна мік-
роелектроніка, біомедична електроніка, зокрема
до пристроїв для виробництва електричної енергії
і може знайти застосування в різних промислових
виробництвах, які потребують нових та ефектив-
них джерел енергії.

Відоме використання йодид - пентатіофосфату
міді $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ як матеріалу для оптичного реле тем-
ператур [1].

Але вказаний матеріал не використовувався
для твердоелектролітичного джерела енергії.

Завдання винаходу полягає у розширенні діа-
пазону використання йодид - пентатіофосфату міді
 $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, тобто такого матеріалу для твердоелект-
ролітичного джерела енергії, який при наявності
необхідних високої іонної провідності та низької
енергії активації був би більш технологічним, хімі-
чно стійким та дешевшим у виготовленні.

Поставлене завдання досягається таким чи-
ном, що використовують відому [2] хімічну сполуку
- йодид пентатіофосфат міді $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ вперше у
якості матеріалу, що має високу іонну провідність

та низьку енергію активації провідності [3], для
твердоелектролітичного джерела енергії.

Перевагою даного матеріалу є його технологі-
чність, хімічна стійкість та відносна дешевизна при
наявності необхідних для твердоелектролітичного
джерела енергії високої іонної провідності та низь-
кої енергії активації.

На Фіг. 1 наведено температурну залежність
електропровідності кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Вимірюван-
ня повної електропровідності σ проводилися в
діапазоні частот $\nu = 10^{-10}$ Гц в інтервалі темпера-
тур 77-320 К за методикою та на установці, які
описані в [4]. При температурі $T=295$ К та частоті
 $\nu = 10^2$ Гц повна електропровідність складає
 $\sigma = 1.12 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ хсм}^{-1}$ та енергію активації
 $\Delta E_a = 0.22 \text{ eV}$. Слід відзначити, що в $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ дірко-
ва складова електропровідності, визначена за до-
помогою поляризаційного методу Вагнера [4], ста-
новить близько 1% від повної електропровідності.
На Фіг. 1 наведено температурну залежність елек-
тропровідності для кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. В темпера-
турному інтервалі 140-295 К на залежності $\sigma(T)$

(13) C2

(11) 83930

(19) UA

спостерігається декілька ділянок з різними енергіями активації ΔE_a . В області структурного сегнетоеластичного фазового переходу при $T=T_c$ спостерігається злам на залежності $\sigma(T)$, що є характерним для фазового переходу II роду. Лінійний характер температурної залежності електропровідності в арреніусівських координатах вказує на термоактиваційний характер електропровідності. В області суперіонного фазового переходу при $T=T_5$ спостерігається особливість у вигляді невеликого максимуму.

На Фіг. 2 наведено частотну залежність повної електропровідності в діапазоні частот $\nu = 10^{-10}$ Гц при температурі $T=295$ К. Видно, що в діапазоні частот $\nu = 10^{-10}$ Гц має місце слаба дисперсія електропровідності. Тільки при $\nu > 10^8$ Гц починається збільшення електропровідності, причому в інтервалі $\nu = 10^8 - 10^9$ Гц вона збільшується більше ніж у 2 рази.

Таким чином, дані кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ мають достатньо високу провідність, порівняно з провідністю кращих мідевісних твердих електролітів.

Перевага над відомими матеріалами, що використовуються в сучасних твердоелектролітичних батареях полягає у тому, що при наявності необхідних для твердоелектролітичного джерела енергії високої іонної провідності та низької енергії активації вони характеризуються технологічністю, хімічною стійкістю та відносною дешевизною.

Приклад. Для одержання 10г речовини $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ брали 4.5428г Cu, 2.2920г S, 0.4428г P та 3.7228г CuI і загрузили у кварцеву ампулу довжиною 160мм та діаметром 20мм. Ампулу відкачували до залишкового тиску 10^{-2} Па і далі проводили синтез. Протягом 12 годин спочатку нагрівали до 600 К, далі температуру піднімали до 973 К і витримували протягом 24 годин. Далі у тих самих ампулах методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) вирощувалися монокристали даної сполуки. Температура гарячої зони печі складала 973 К, холодної - 923 К. Час вирощування монокристалів складав 15 діб. Із одержаних монокристалів виготовляють паралелепіпеди, на торцеві поверхні

яких наносять електричні контакти. Монокристал йодид - пентатіофосфату міді $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ з нанесеними електричними контактами представляє собою електролітичну комірку типу $\text{Si}|\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}|\text{C}$, де С - графітовий порошок, яка є основним елементом твердоелектролітичного джерела енергії.

Застосування монокристалів йодид - пентатіофосфату міді $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ у пристроях для виробництва електричної енергії дозволяє покращити характеристики твердоелектролітичного джерела енергії, оскільки забезпечується їх висока технологічність, хімічна стійкість та відносна дешевизна.

Використання йодид - пентатіофосфату міді $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ у ролі матеріалу для твердоелектролітичного джерела енергії дає можливість застосовувати його в різних промислових виробництвах, які потребують нових та ефективних джерел енергії. Планується використання кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ в лабораторіях УжНУ при виконанні фундаментальних досліджень нових твердоелектролітичних матеріалів.

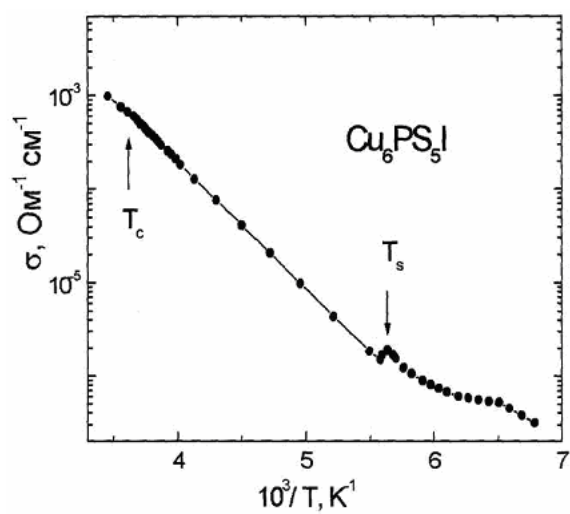
Джерела інформації:

1. Застосування твердих розчинів на основі йодид - пентатіофосфату міді як матеріалу для оптичного реле температур. Студеняк І.П. та ін. Рішення про видачу патенту України від 14.08.2006р. Заявка №20041109517, дата подання 22.11.2004р.-прототип.

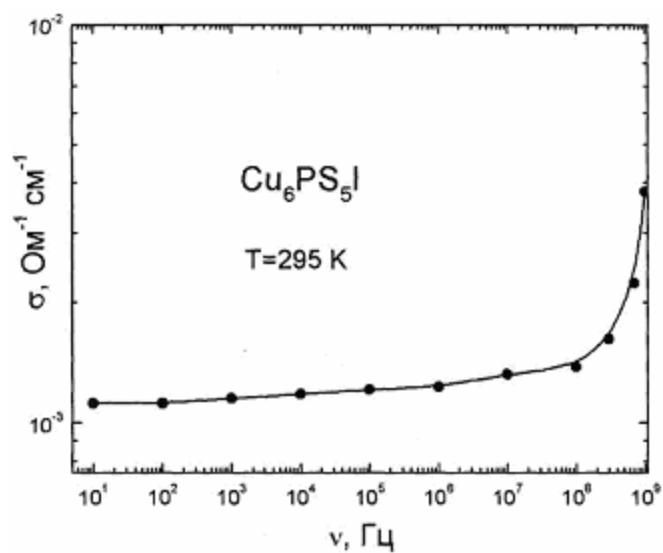
2. Студеняк І.П., Ковач Д.Ш., Орлюкас А.С., Ковач Е.Т. Температурные изменения диэлектрических и оптических свойств в области фазовых переходов в супериониках - сегнетоэластиках $\text{Cu}_6\text{PS}(\text{Se})_5\text{Hal}$. - Изв. АН: сер. физическая. - 1992, т.56, №10, с.86-93.

3. Studenyak I.P. Isoabsorption and electrical studies of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) crystals at the ferroelastic phase transition // Fizika A (Zagreb).- 2002.- Vol.11, №1.- P.43-50.

4. Орлюкас А.С., Кеженіс А.П., Микученіс В.Ф., Вайткус Р.А. НЧ-, ВЧ- и СВЧ-методы исследования суперионных проводников // Электрохимия. - 1987.-Т.23, №1.-С.98-104.



Фиг. 1



Фиг. 2