

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 89 / Vol. 89

2023

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

- М. М. Семенішин, С. С. Смола, Н. В. Русакова**
ЛАНТАНІД-ПОРФІРИНИ ТА ЛАНТАНІД-ФТАЛОЦІАНІНИ: РОЗРОБЛЕННЯ
СТАБІЛЬНИХ ТА ЕФЕКТИВНИХ ІНФРАЧЕРВОНИХ
4F-ВИПРОМІНЮЮЧИХ СПОЛУК. 73

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

- О. В. Бойчук, Є. С. Плетинець, К. Д. Першина, Є. О. Коломієць**
ОСОБЛИВОСТІ ЗВ'ЯЗУВАННЯ ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТУ *CARPHANUS*
SATIVUS L. ІЗ ПРИРОДНИМ ШАРУВАТИМ АЛЮМОСИЛІКАТОМ
ЗА ПРИСУТНОСТІ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА 90
- М. Й. Філеп, А. І. Погодін, І. О. Шендер, Т. О. Малаховська,
В. С. Біланич, О. П. Кохан**
МІКРОТВЕРДІСТЬ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
АРГІРОДИТУ Ag_6PS_5I , ЛЕГОВАНОГО Ge 102
- Р. А. Пантелеймонов, Ю. В. Шматок, К. Д. Першина**
ВПЛИВ ПРИРОДИ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОЇ ДОМІШКИ НА ЄМНІСНІ
ВЛАСТИВОСТІ ТА СТІЙКІСТЬ ДО СТРУМОВИХ НАВАНТАЖЕНЬ
КАТОДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ $LiMn_2O_4$ 115

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

N.N. Semenishyn, S.S. Smola, N.V. Rusakova

LANTHANIDE-PORPHYRINS AND LANTHANIDE-PHTHALOCYANINES:
DEVELOPMENT OF STABLE AND EFFECTIVE INFRARED
4F-EMITTING COMPOUNDS73

PHYSICAL CHEMISTRY

O.V. Boychuk¹, Ye.S. Pletynets¹, K.D. Pershina^{1,2}, E.O. Kolomiets¹

CHARACTERISTICS OF THE BINDING BETWEEN THE ENZYME PREPARATION
RAPHANUS SATIVUS L. AND NATURAL LAYERED ALUMOSILICA
IN THE PRESENCE OF IRON OXIDES.....90

M.J. Filep, A.I. Pogodin, I.O. Shender, T.O. Malakhovska,

V.S. Bilanych, O.P. Kokhan

MICROHARDNESS OF CERAMIC MATERIALS BASED ON Ge-DOPED
ARGYRODITE Ag_6PS_5I 102

R.A. Panteleimonov, Yu.V. Shmatok, K.D. Pershina

IMPACT OF THE NATURE OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE IMPURITY
ON CAPACITIVE PROPERTIES AND RESISTANCE TO CURRENT
LOADS OF CATHODE MATERIALS BASED ON $LiMn_2O_4$ 115

МІКРОТВЕРДІСТЬ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ АРГІРОДИТУ $Ag_{6+x}P_{1-x}Ge_xS_5I$, ЛЕГОВАНОГО Ge

М. Й. Філеп^{1,2*}, А. І. Погодін¹, І. О. Шендер¹,
Т. О. Малаховська¹, В. С. Біланич¹, О. П. Кохан¹

¹Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород 88000, Україна;

²Закарпатський угорський інститут імені Ференца Ракоці II,

пл. Кошута, 6, Берегово 90202, Україна,

e-mail: mfilep23@gmail.com

У цій роботі представлено дослідження керамічних матеріалів на основі твердих розчинів $Ag_{6+x}P_{1-x}Ge_xS_5I$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$), виготовлених із мікрокристалічних порошків. Тверді розчини $Ag_{6+x}P_{1-x}Ge_xS_5I$ у формі керамік одержано методом холодного пресування з подальшим відпалом. Мікропорошки твердих розчинів $Ag_{6+x}P_{1-x}Ge_xS_5I$ досліджували методом рентгенівського фазового аналізу, а кераміки – вимірюванням мікротвердості. Для всіх досліджуваних керамік спостерігаємо зменшення значень мікротвердості H при зростанні навантаження P , що вказує на присутність прямого розмірного ефекту. За одержаними значеннями індекса Мейєра ($n = 1.78 \div 1.81$) встановлено, що досліджувані матеріали належать до м'яких матеріалів.

Ключові слова: аргіродити, кераміки, мікротвердість.

ВСТУП. Керамічні матеріали широко використовують завдяки їхнім унікальним структурним, механічним, хімічним та функціональним властивостям, які значно розширюють можливості їхнього застосування [1, 2]. Наразі керамічні матеріали використовують у різних технологічних галузях [1–5]. На сьогодні значного розвитку отримали дослідження електрохімічних керамічних матеріалів, що спричинено поширенням альтернативних джерел енергії, електромобілів та зростанням кількості портативних електронних

пристроїв [5, 6]. Як електрохімічні накопичувачі енергії використовують електрохімічні конденсатори (суперконденсатори), акумулятори та паливні елементи [7]. Найбільшого комерційного поширення набули Li-іонні акумулятори, що зазвичай містять рідкий органічний електроліт (на основі легкозаймистої рідини) [8], який знижує безпечність пристрою [9]. Однак використання твердого електроліту підвищує безпеку акумуляторів та спрощує конструкцію самого акумулятора [6, 10, 11].

Оскільки ефективність акумуляторів залежить безпосередньо від властивостей робочого матеріалу, то пошук та вдосконалення нових матеріалів є актуальним. Сульфурвмісні тверді електроліти привертають значну увагу завдяки високій іонній провідності, що забезпечується особливостями їхньої кристалічної структури, серед яких варто відзначити складні фосфорвмісні сульфідні [6,12]. Варто зазначити, що мікротвердість є важливою характеристикою функціонального матеріалу, оскільки визначає його експлуатаційні обмеження. Оскільки навіть високі функціональні параметри матеріалу (провідність, ширина забороненої зони і т. п.) за незадовільних механічних параметрів обмежують його практичне використання. Оскільки у технології твердотільних акумуляторів критичним є міжфазний контакт *твердотільний провідник – електрод*, то для матеріалів з високою твердістю складно досягти необхідного ступеня контакту [13].

Перспективними суперіонними матеріалами є також сполуки родини аргіродиту [14–16], що володіють високими значеннями іонної провідності. Так, величина іонної провідності монокристалічних Ag_7GeS_5I та Ag_6PS_5I становить 7.98×10^{-3} См/см [17] та 1.79×10^{-3} См/см [18]. Обидві сполуки Ag_7GeS_5I та Ag_6PS_5I кристалізуються у кубічній сингонії, ПГ F-43m із параметрами ґратки: $a=10.711 \text{ \AA}$ та $a=10.474 \text{ \AA}$, відповідно [17,18]. Система Ag_6PS_5I – Ag_7GeS_5I характеризується утворенням неперервних граничних розчинів [19].

У зазначеній роботі представлено одержання мікротвердотільних порошків Ag_6PS_5I , твердих розчинів $Ag_{6+x}P_{1-x}Ge_xS_5I$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) та керамічних матеріалів на їх-

ній основі. Здійснено вимірювання мікротвердості керамічних зразків та встановлено вплив гетеровалентного заміщення $P^{5+} \leftrightarrow Ge^{4+}$ на механічні властивості досліджуваних зразків.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез Ag_6PS_5I та необхідного для легування Ag_7GeS_5I здійснювали з використанням елементарних компонентів: Ag (99.995%), P (99.9999%), Ge (99.9999%), S (99.999%) та попередньо синтезованого і очищеного методом спрямованої кристалізації бінарного AgI. Синтези проводили у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах. Синтез індивідуальних сполук Ag_6PS_5I та Ag_7GeS_5I проходив ступінчасто. Спочатку нагрів зі швидкістю $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$ до $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (витримка за цієї температури – 48 год) і подальше підвищення до максимальної температури синтезу, що становили до $825 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ag_6PS_5I) та $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ag_7GeS_5I) із швидкістю $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$ (витримка за цієї температури – 24 год). Максимальні температури синтезу були на ~ 100 – $150 \text{ }^\circ\text{C}$ вищі температур кристалізації відповідних індивідуальних сполук Ag_6PS_5I ($714 \text{ }^\circ\text{C}$) та Ag_7GeS_5I ($858 \text{ }^\circ\text{C}$) [19]. Охолодження здійснювали в режимі виключеної печі. Тверді розчини складу $Ag_{6+x}P_{1-x}Ge_xS_5I$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) синтезували з попередньо синтезованих Ag_6PS_5I та Ag_7GeS_5I , взятих у стехіометричних кількостях прямим одотемпературним методом. Синтез проходив за максимальної температури $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (витримка 72 год), що на $150 \text{ }^\circ\text{C}$ вище температури найбільш тугоплавкого компонента. Температура гомогенізуючого відпалу становила $460 \text{ }^\circ\text{C}$ (витримка 120 годин). Охолодження до кімнатної температури здійснювали в режимі виключеної печі. У результаті одержано полікристалічні

об'ємні сплави твердих розчинів складу $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$).

Із синтезованих полікристалічних сплавів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ шляхом механічного подрібнення в агатовій ступці одержували мікрокристалічні порошки. Порошки просіювали через сита з розміром пор 20 мкм та 10 мкм для отримання фракції розмір кристалітів 10–20 мкм. Фазовий склад одержаних досліджували методом РФА з використанням порошкового дифрактометра AXRD Benchtop (Proto Manufacturing Limited) у діапазоні сканування кутів 10–90° 2 θ , $\Delta 2\theta=0.02^\circ$, CuK α -випромінювання (Ni-фільтр) та експозиції 1 с.

Дифрактограми $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та Ge-заміщених твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) проіндексовано з використанням програми EXPO2014 [20]. Встановлено, що дифрактограми досліджуваних порошків характеризуються наявністю однієї системи рефлексів, що відповідає гранецентрованої кубічній комірці F-43m (Рис.1а). Для зразків складу $x = 0.25, 0.5, 0.75$ спостерігаємо незначне зміщення дифракційних піків (Рис.1b) відносно індивідуальної сполуки $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, що вказує на утворення твердих розчинів.

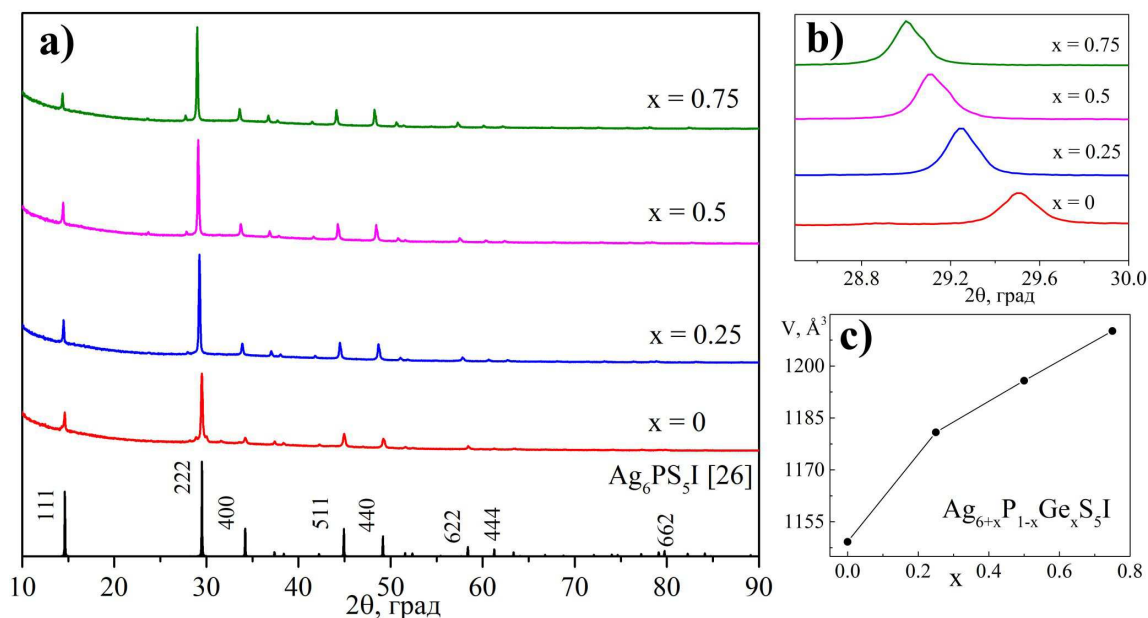


Рис.1. Дифрактограми (а), зміна положення дифракційного піку (b) та зміна об'єму комірки у твердих розчинах $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ (c)

Fig. 1. Powder patterns (a), diffraction peak shift (b) and change in the cell volume (c) of $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solutions.

Утворення твердих розчинів також підтверджується лінійною зміною параметрів комірки (об'єм комірки), що характеризу-

ється незначним позитивним відхиленням (Рис. 1c) відносно правила Vegarda. Це позитивне відхилення від лінійності вказує на

зростання розупорядкування кристалічної структури при утворенні твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$. Розупорядкування твердих розчинів зумовлено проходженням гетеровалентного заміщення $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ і його можна охарактеризувати двома факторами. Перший – у цьому заміщенні беруть участь різні за розмірами іони $r_i(\text{P}^{5+}) = 0.17 \text{ \AA}$ та $r_i(\text{Ge}^{4+}) = 0.39 \text{ \AA}$ [21]. Другий – при заміщенні відбувається компенсація заряду $\text{P}^{5+} + \square \rightarrow \text{Ge}^{4+} + \text{Ag}^+$ (\square – вакансія), яке супроводжується зростанням заповненості позицій атомів срібла.

Одержані мікропорошки запресовували ($P \sim 400 \text{ МПа}$) у формі дисків діаметром 10 мм та товщиною 2–3 мм. Для стабілізації пресованих дисків використано твердофазне спікання (відпал) за температури $650 \text{ }^\circ\text{C}$, що становить $\sim 2/3$ від температури плавлення. Це забезпечує проходження процесу рекристалізації мікропорошків та утворення стійких і однорідних керамічних матеріалів без їхнього розплавлення. Відпал здійснювали у вакуумованих кварцових ампулах упродовж 36 год.

На одержаних таким чином кераміках проводили вимірювання мікротвердості методом Віккерса з використанням мікротвердоміру ПМТЗ (правильна чотирикутна піраміда з кутом при вершині 136°). Діапазон навантажень становив 0.1–2 Н. Для визначення мікротвердості H навантаження на індентор витримували протягом 10 с. Для кожного навантаження на кожному зразку було виконано щонайменше п'ять вимірювань. Після зняття навантаження довжини діагоналі відступів d_1 і d_2 вимірюють за допомогою оптичного мікроскопа. Глибина відбитків індентора становила 1–13 мкм. Числові значення мікротвердості обчислювали за формулою [22, 23]:

$$H = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1.854 \frac{P}{d^2},$$

де P – навантаження на індентор, d – середня діагональ відбитку $d = (d_1 + d_2)/2$.

Для всіх керамік спостерігаємо зменшення значень мікротвердості H при зростанні навантаження P (Рис. 2). Така залежність $f(H) = P$ вказує на те, що для керамік, виготовлених на основі твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$, спостерігаємо прямий розмірний ефект [24]. На ділянці низьких навантажень $P < 0.25 \text{ Н}$ спостерігаємо різке зменшення H при зростанні навантаження, що зумовлено пластичною деформацією та рухом дислокацій під незначним навантаженням на індентор [24]. Подальше зростання навантаження $P > 0.25 \text{ Н}$ призводить до незначної зміни значення мікротвердості H , що зумовлено формуванням відбитка, в основному внаслідок ущільнення матеріалу під індентором, оскільки об'єм кристалітів менший об'єму відбитка [25, 26]. Одержані значення мікротвердості при навантаженні $P > 1 - 1.5 \text{ Н}$ є незалежними від навантаження, що вказує на досягнення власної («справжньої») твердості.

Для подальшого аналізу мікротвердості та розмірного ефекту твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ використано закон Мейера [27]:

$$P = A \times d^n,$$

де P – прикладене навантаження на індентор, d – усередненне значення довжини діагоналей відбитка індентора, A – стала, що характеризує опір матеріалу початковому впливу індентора та n – індекс Мейера, міра впливу деформації на твердість матеріалу [23, 27].

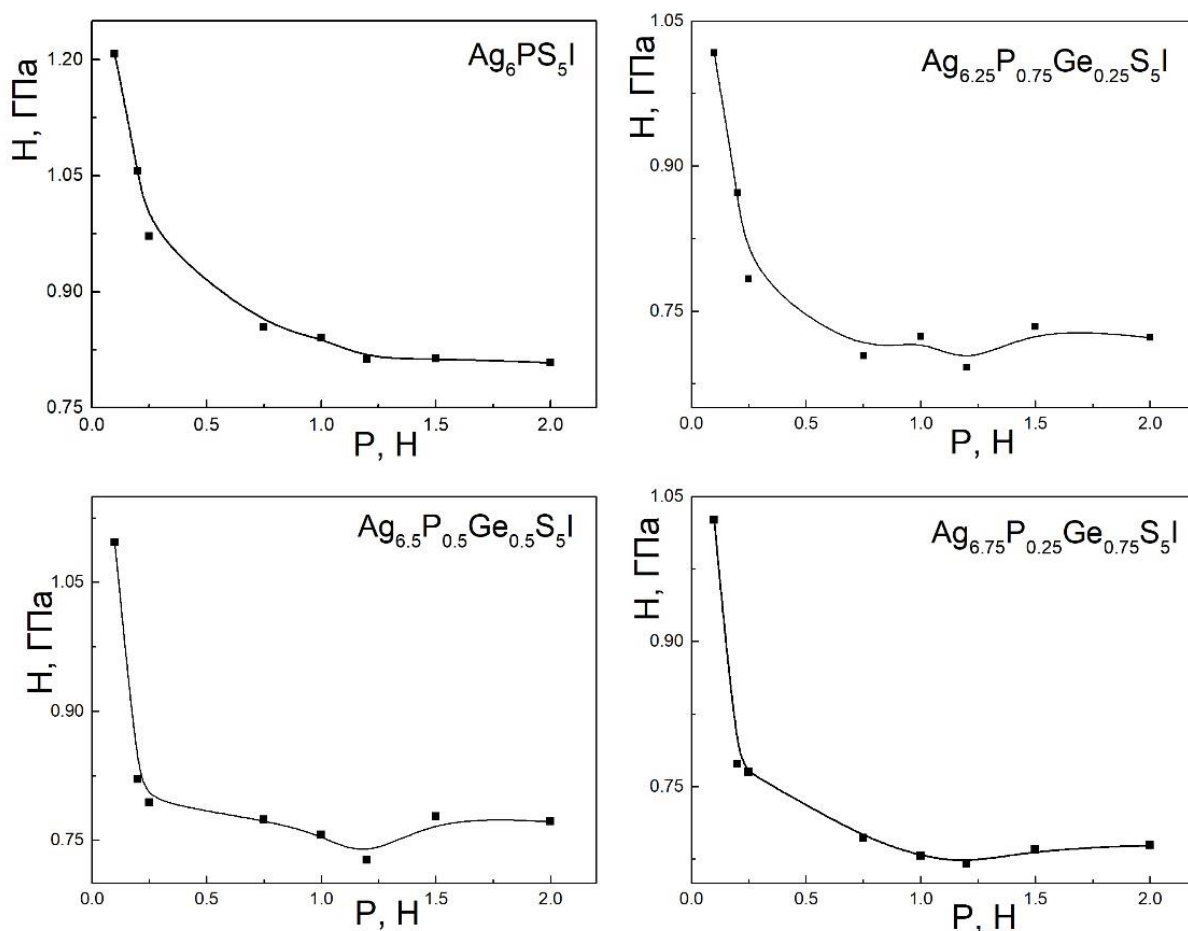


Рис. 2. Залежність мікротвердості керамік від навантаження
 Fig. 2. Dependence of ceramics microhardness on load.

Індекс Мейєра зазвичай використовують для оцінки прямого розмірного ефекту. У випадку $n = 2$ мікротвердість не залежить від прикладеного на індентор навантаження. Значення $n \leq 2$ вказує на існування тенденції щодо прямого розмірного ефекту, тобто спостерігаємо зменшення мікротвердості зі збільшенням навантаження [28, 29].

Для встановлення значень n використано лінійну форму закону Мейєра, в якому значення n визначають з нахилу одержаної кривої (Рис. 3) [27, 30]:

$$\log P = \log A + n \times \log d.$$

Одержані значення індексу Мейєра для керамік на основі твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ знаходяться в межах $n = 1.78 \div 1.81$, що вказує на реалізацію у цих зразках прямого розмірного ефекту. Відповідно до класифікації, представленій у [28, 29], матеріали зі значенням $n = 1 \div 1.6$ відносять до твердих матеріалів, а $n > 1.6$ – до м'яких матеріалів. Одержані результати вказують на приналежність досліджуваних керамік до м'яких матеріалів.

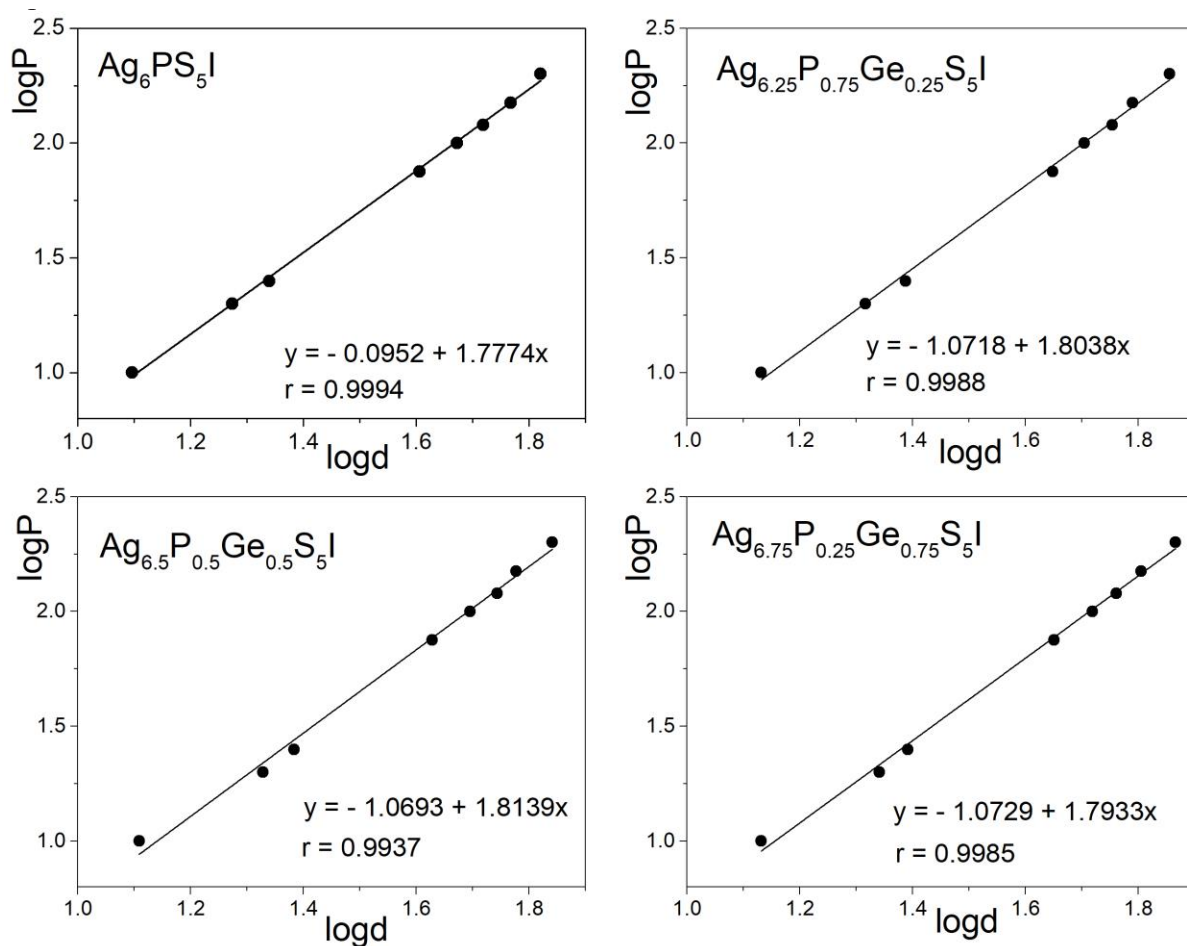


Рис. 3. Залежність логарифму P від логарифму довжини діагоналі відбитка індентора d за законом Мейєра

Fig. 3. Dependence of the logarithm of P on the logarithm of the length of the diagonal of the indenter imprint d according to Meyer's law.

Для підтвердження одержаних даних щодо наявності прямого розмірного ефекту та значень власної («справжньої») твердості у рамках запропонованої у [27, 29] PSR-моделі (proportional specimen resistance model). Згідно з моделлю PSR навантаження на індентор P та розмір одержаного відбитка d пов'язані між собою наступним співвідношенням:

$$P = a_1 \times d + a_2 \times d^2 = a_1 \times d + \frac{P_{const}}{1.8544} \times d^2,$$

де, a_1 та a_2 – сталі, що враховують пружну та пластичну деформацію досліджуваного матеріалу, d – розмір відбитка індентора та P_{const} – прикладене на індентор навантаження, при якому мікротвердість стає незалежною від навантаження.

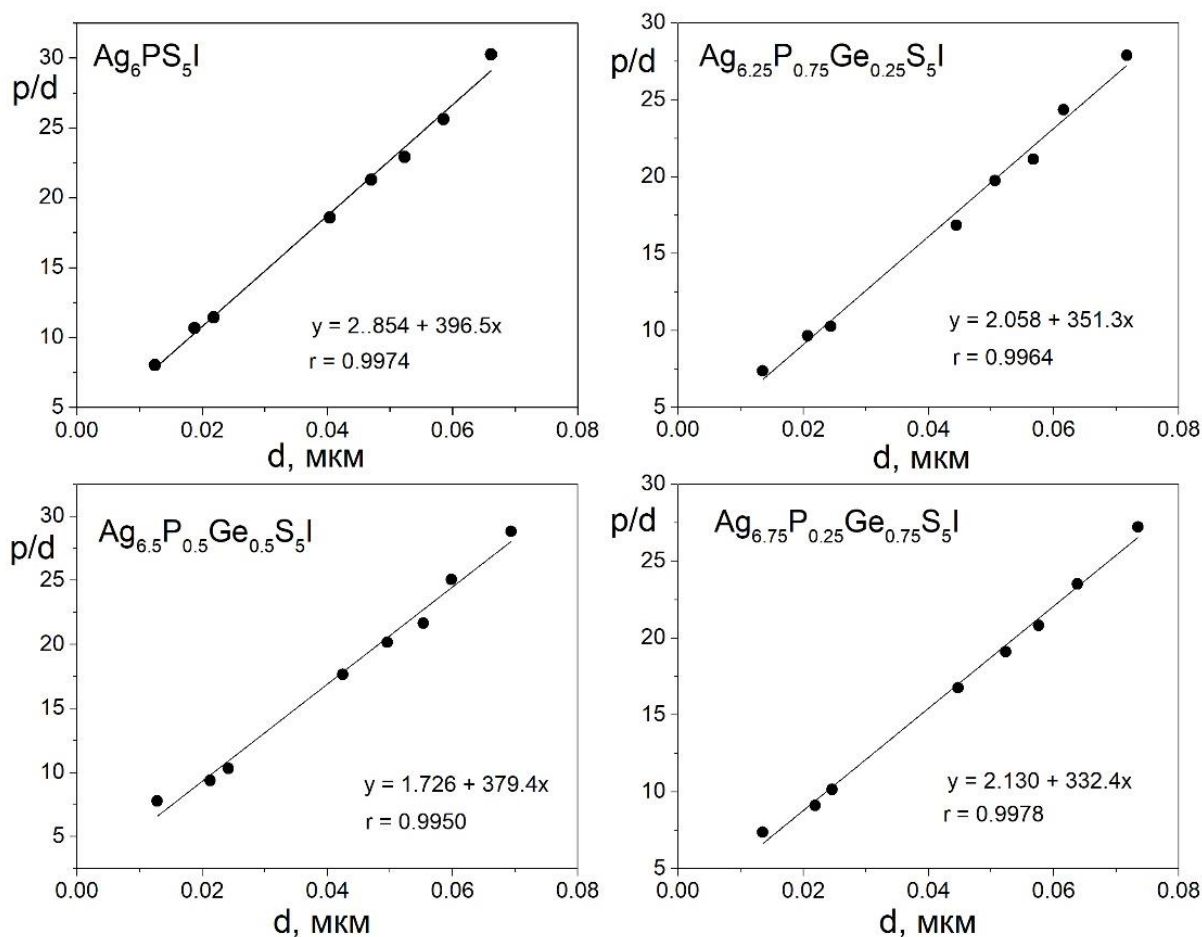


Рис. 4. Графік залежності P/d від d для керамічних матеріалів $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$
 Fig. 4. Graph of P/d versus d for ceramic materials $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Для встановлення відповідних значень власної («справжньої») твердості побудовано графіки залежності у координатах P/d – d (Рис. 4). Всі залежності є лінійними, що вказує на існування прямого розмірного ефекту у цих керамічних зразках.

Значення нахилу одержаної кривої (P/d²), помножений на коефіцієнт перетворення Віккерса (1.8544), дає цифрові значення мікротвердості, незалежної від навантаження. Одержані значення власної твердості

H_0 для твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) становлять 735.3 Н/мм², 651.5 Н/мм², 703.6 Н/мм² та 616.4 Н/мм² відповідно (Рис. 5).

Мікротвердість усіх досліджуваних твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) є нижчою за відповідне значення індивідуальної $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$. Також спостерігаємо незначне зростання значень H_0 для твердого розчину $\text{Ag}_{6.5}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_5\text{I}$ (Рис. 5). Одержані результати власної мікротвердості кераміч-

них зразків твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ було порівняно з відповідними значеннями монокристалічних зразків [31]. Встановлено, що керамічні зразки володіють нижчими значеннями мікротвердості H_0 порівняно з аналогічними монокристалічними зразками [31], а різниця мікротвердостей знаходиться у межах $\sim 25\text{--}30\%$. Однак значення іонної провідності твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ у формі керамік (4.8×10^{-2} См/см) є співрозмірними з провідністю монокристалічних зразків (2.88×10^{-2} См/см) [32].

Оскільки властивості керамік безпосередньо залежать від процесу рекристалізації, то для оцінки його проходження

здійснено визначення та аналіз пористості одержаних керамік. Пористість (P) керамік $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ було розраховано як співвідношення експериментальної ($\rho_{\text{експ}}$) та рентгенівської ($\rho_{\text{рент}}$) густини відповідних складів твердих розчинів. Експериментальну густину одержаних керамік визначали методом гідростатичного зважування. Встановлено, що одержана концентраційна залежність є нелінійною. При переході від індивідуальної сполуки $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ ($P = 8.7\%$) до твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) спостерігаємо зменшення значень пористості керамік твердих розчинів до рівня 6.3% ($x = 0.25$), 6.9% ($x = 0.5$) та 6.0% ($x = 0.75$) (Рис. 5).

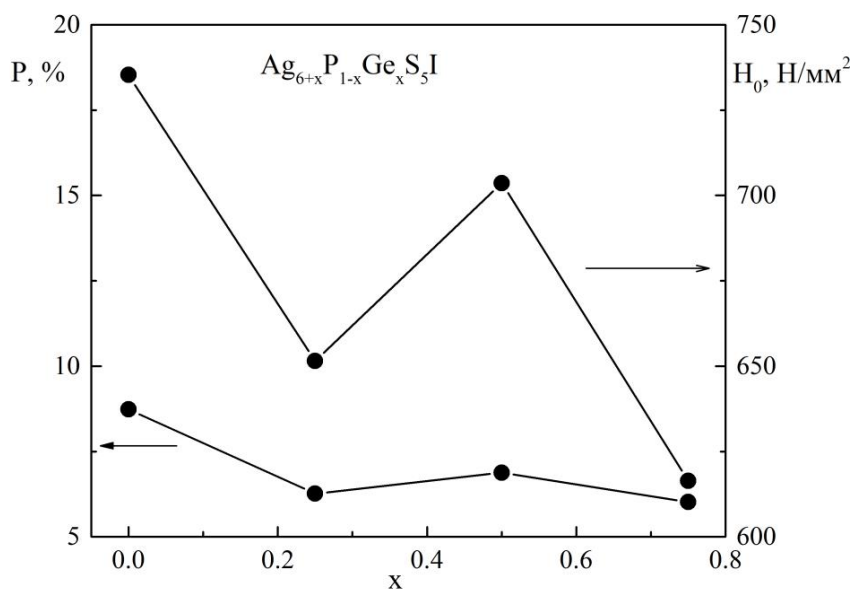


Рис. 5. Концентраційна залежність пористості P та власної твердості H_0 керамік на основі твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$

Fig. 5. Compositional dependence of porosity P and microhardness H_0 of $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solution-based ceramics.

Для концентраційної залежності мікротвердості та пористості керамік на основі твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ спосте-

рігаємо подібну тенденцію зміни значень (Рис. 5). Таким чином встановлено, що збільшення вмісту Германію у керамічних

матеріалах твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ призводить до зростання пористості матеріалів, результатом чого є зменшення відповідних значень мікротвердості.

ВИСНОВКИ. Методом холодного пресування ($P \sim 400$ МПа) мікропорошків із подальшим відпалом (650 °С) одержано керамічні матеріали на основі твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$). Дослідження мікротвердості одержаних керамік на основі твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ вказує на присутність прямого розмірного ефекту, що проявляється у зменшенні значень мікротвердості H при зростанні навантаження P на індентор. За одержаними значеннями індекса Мейєра ($n = 1.78 \div 1.81$) встановлено, що досліджувані матеріали належать до м'яких матеріалів. Концентраційна залежність мікротвердості вказує на те, що збільшення вмісту Германію у керамічних матеріалах твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ призводить до зростання пористості матеріалів, результатом чого є зменшення відповідних значень мікротвердості.



Дослідження здійснено в рамках науково-дослідного проекту, який фінансують у межах фонду державного бюджету «Нові суперіонні провідники на основі аргіродитів для високоефективних твердоелектролітичних джерел енергії», державний реєстраційний номер: 0121U109484 та «Нові високоефективні Ag^+ провідні матеріали на основі сполук структури аргіродиту», державний реєстраційний номер: 0121U107680.

MICROHARDNESS OF CERAMIC MATERIALS BASED ON Ge-DOPED ARGYRODITE $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$.

M.J. Filep^{1,2*}, A.I. Pogodin¹, I.O. Shender¹, T.O. Malakhovska¹, V.S. Bilanych¹, O.P. Kokhan¹

¹*Uzhhorod National University, 46 Pidgirna Street, 88000 Uzhhorod, Ukraine;*
²*Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian College of Higher Education, 6 Kossuth Sq., 90200 Beregovo, Ukraine, e-mail: mfilep23@gmail.com*

This paper presents the preparation of microcrystalline powders of $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, solid solutions of $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) and ceramic materials based on them. The microhardness of the ceramic samples was measured and the effect of heterovalent substitution of $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$ on the mechanical properties of the studied samples was determined.

The synthesis of initial $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ and necessary for doping $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ was performed from the high purity elemental components (Ag, P, Ge, S) and previously synthesized binary AgI. Solid solutions of the $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) composition were synthesized from previously synthesised $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ taken in stoichiometric amounts by a direct one-temperature method. As a result, polycrystalline bulk alloys of $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ solid were obtained.

Microcrystalline $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ powders were obtained from the synthesized polycrystalline alloys by mechanical grinding (agate mortar). The powders were sieved through sieves with a pore size of $20 \mu\text{m}$ and $10 \mu\text{m}$ to obtain a fraction of crystallites with a size of $10\text{-}20 \mu\text{m}$. The phase composition of the

obtained powders was studied by means of XRD method. It has been found that the powder patterns of the studied samples are characterized by the presence only of one system of reflexes corresponding to the face-centred cubic cell with SG F-43m.

The resulting micropowders were pressed ($P \sim 400$ MPa) in the form of discs and annealed at 650 °C in vacuum quartz ampoules. The microhardness of the ceramics obtained in this way was measured by the Vickers method. For all ceramics, a decrease in the microhardness H is observed with an increase in the load P . This indicates that a direct size effect is observed for ceramics made on the basis of solid solutions of $Ag_{6+x}P_{1-x}Ge_xS_5I$. The obtained values of microhardness at a load of $P > 1-1.5$ N are independent of the load, which indicates the achievement of intrinsic hardness.

Meyer's law was used to further analyze the microhardness and size effect of $Ag_{6+x}P_{1-x}Ge_xS_5I$ solid solutions. The obtained values of the Meyer's index for $Ag_{6+x}P_{1-x}Ge_xS_5I$ based ceramics are in the range $n = 1.78 \div 1.81$, which demonstrates the implementation of a direct size effect in these samples and indicates that the studied ceramics belong to soft materials. The concentration dependence of the microhardness indicates that an increase in the Germanium content in ceramic materials of solid solutions of $Ag_{6+x}P_{1-x}Ge_xS_5I$ leads to a decrease in the microhardness of the materials.

Keywords: argyrodites, ceramics, microhardness.

ЛІТЕРАТУРА

- Otitoju T.A., Okoye P.U., Chen G., Li Y., Okoye M.O., Li S. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2020. 85. P. 34–65.
- Kambale K.R., Mahajan A., Butee S.P. Effect of grain size on the properties of ceramics. *Met. Powder Rep.*, 2019. 74 (3). P.130–136.
- Vallet-Regí M. Ceramics for medical applications. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 97–108.
- Xiao Z., Yu S., Li Y., Ruan S., Kong L.B., Huang Q., Huang Z., Zhou K., Su H., Yao Z., Que W., Liu Y., Zhang T., Wang J., Liu P., Shen D., Allix M., Zhang J., Tang D. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 2020. 139. P.100518.
- Arinicheva Y., Wolff M., Lobe S., Dellen C., Fattakhova-Rohlfing D., Guillon O., Bohm D., Zoller F., Schmuch R., Li J., Winter M., Adamczyk E., Pralong V. 10 – Ceramics for electrochemical storage. *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage* / ed. By O. Guillon, Amsterdam, 2020. P. 549–709.
- Wu Z., Xie Z., Yoshida A., Wang Z., Hao X., Abudula A., Guan G.. Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2019. 109. P. 367–385.
- Siwal S.S., Zhang Q., Devi N., Thakur V.K. Carbon-Based Polymer Nanocomposite for High-Performance Energy Storage Applications. *Polymers*, 2020. 12(3). P. 505.
- Goodenough J.B., Park K.-S., The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013. 135. P. 1167–1176.
- Wen J., Yu Y., Chen C. A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions. *Mater. Express*, 2012. 2(3). P. 197–212.
- Janek J., Zeier W. A solid future for battery development. *Nat. Energy*, 2016. 1. P. 16141.
- Wang Y., Richards W., Ong S., Miara L.J., Kim J.C., Mo Y., Ceder G. Design principles for solid-state lithium superionic conductors. *Nat. Mater.*, 2015. 14. P. 1026–1031.
- Lian P.-J., Zhao B.-S., Zhang L.-Q., Xu N., Wu M.-T., Gao X.-P. The inorganic sulfide solid

- electrolytes for all-solid-state lithium secondary batteries. *J. Mater. Chem. A.*, 2019. 7. P. 20540–20557.
13. Tao T., Zheng Z., Gao Y., Yu B., Fan Y., Chen Y., Huang S., Lu S. Understanding the role of interfaces in solid-state lithium-sulfur batteries. *Energy Mater.*, 2022. 2. P. 200036.
 14. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.*, 1979. 14. P. 241–248.
 15. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$ and the $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.*, 2005. 66 (5). P. 882–886.
 16. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{Y} = \text{S}, \text{Se}; \text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)-synthesis and electrical studies. *Solid State Ion.* 1987. 23: 21–26.
 17. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Studenyak V.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Kúš P., Azhniuk Y.M., Zahn D.R.T. Structure, electrical conductivity, and Raman spectra of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ mixed crystals. *Mat. Res. Bull.*, 2021. 135. P. 111–116.
 18. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Symkanych O.I., Timko M., Kopčanský P. Crystal structure and electrical properties of $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ single crystal. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.*, 2021. 24 (1). P. 26–33.
 19. Погодін А. І., Філеп М. Й., Шендер І. О., Кохан О. П., Студеняк І. П. Взаємодія у системах $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (серія: Хімія)*, 2021. 45 (1). P. 42–46.
 20. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.*, 2013. 46 (4). P.1231–1235.
 21. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, 1976. A 32. P. 751–767.
 22. El-Sherbiny M., Hegazy R., Ibrahim M., Abuelezz A. The influence of geometrical tolerances of Vickers indenter on the accuracy of measured hardness. *Int. J. Metrol. Qual. Eng.* 2012. 3: 1–6.
 23. Gong J., Li Y. An energy-balance analysis for the size effect in low-load hardness testing. *J. Mater. Sci.*, 2000. 35. P. 209–213.
 24. Nabarro F.R.N., Shrivastava S., Luyckx S.B. The size effect in microindentation. *Philos. Mag.*, 2006. 86. P. 4173–4180.
 25. Balos S., Rajnovic D., Sidjanin L., Eric Cekic O., Moraca S., Trivkovic M., Dedic M. Vickers hardness indentation size effect in selective laser melted MS1 maraging steel. *Proc. Inst. Mech. Eng. C: J. Mech. Eng. Sci.*, 2021. 235. P. 1724–1730.
 26. Nix W.D., Gao H. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids.*, 1998. 46. P. 411–425.
 27. Chuah H.G., Ripin Z.M. Quantifying the surface roughness effect in microindentation using a proportional specimen resistance model. *J. Mater. Sci.*, 2013. 48. P. 6293–6306.
 28. Saraswati V. Microhardness measurement in nonmetallic materials. *Bull. Mater. Sci.*, 1987. 9. P. 287–294.
 29. Kathiravan P., Balakrishnan T., Srinath C., Ramamurthi K., Thamocharan S. Growth and characterization of α -nickel sulphate hexahydrate single crystal. *Karbala Int. J. Mod. Sci.*, 2016. 2 (4). P. 226–238.
 30. Machaka R., Derry T.E., Sigalas I., Herrmann M. Analysis of the Indentation Size Effect in the Microhardness Measurements in B_6O . *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2011. P. 539252.
 31. Shender I., Pogodin A., Alekseyk V., Babilya M., Studenyak I., Bilanych V., Filep M. Mechanical Properties of Single Crystals Based on $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)_5\text{I}$ Solid Solutions. *IEEE 12th Int.*

Conf. Electr. Inform. Commun. Technol. International Conference on Electronics and Information Tech. (ELIT), 2021. P. 10–13.

32. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Symkanych O.I., Babuka T.Y., Kokhan O.P., Kúš P. Influence of heterovalent cationic substitution on electrical properties of $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions. *J. Alloys Compd.*, 2021. 873. P. 159784.

REFERENCES

- Otitoju T.A., Okoye P.U., Chen G., Li Y., Okoye M.O., Li S. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. **85**: 34–65. doi:10.1016/j.jiec.2020.02.002.
- Kambale K.R., Mahajan A., Butee S.P. Effect of grain size on the properties of ceramics. *Met. Powder Rep.* 2019. **74** (3): 130–136. doi: 10.1016/j.mprp.2019.04.060.
- Vallet-Regí M. Ceramics for medical applications. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001. 97–108. doi.org/10.1039/B007852M.
- Xiao Z., Yu S., Li Y., Ruan S., Kong L.B., Huang Q., Huang Z., Zhou K., Su H., Yao Z., Que W., Liu Y., Zhang T., Wang J., Liu P., Shen D., Allix M., Zhang J., Tang D. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 2020. **139**: 100518. doi: 10.1016/j.mser.2019.100518.
- Arinicheva Y., Wolff M., Lobe S., Dellen C., Fattakhova-Rohlfing D., Guillon O., Bohm D., Zoller F., Schmuck R., Li J., Winter M., Adamczyk E., Pralong V. 10 – Ceramics for electrochemical storage. *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage* / ed. By O. Guillon, Amsterdam. 2020. 549–709. doi: 10.1016/B978-0-08-102726-4.00010-7.
- Wu Z., Xie Z., Yoshida A., Wang Z., Hao X., Abudula A., Guan G.. Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2019. **109**: 367–385. doi: 10.1016/j.rser.2019.04.035.
- Siwal S.S., Zhang Q., Devi N., Thakur V.K. Carbon-Based Polymer Nanocomposite for High-Performance Energy Storage Applications. *Polymers.* 2020. **12**(3): 505. doi: 10.3390/polym12030505.
- Goodenough J.B., Park K.-S., The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. **135**: 1167–1176. doi: 10.1021/ja3091438.
- Wen J., Yu Y., Chen C. A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions. *Mater. Express*, 2012. **2**(3): 197–212. doi: 10.1166/mex.2012.1075.
- Janek J., Zeier W. A solid future for battery development. *Nat. Energy*, 2016. **1**: 16141. doi: 10.1038/nenergy.2016.141.
- Wang Y., Richards W., Ong S., Miara L.J., Kim J.C., Mo Y., Ceder G. Design principles for solid-state lithium superionic conductors. *Nat. Mater.* 2015. **14**: 1026–1031. doi: 10.1038/nmat4369.
- Lian P.-J., Zhao B.-S., Zhang L.-Q., Xu N., Wu M.-T., Gao X.-P. The inorganic sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium secondary batteries. *J. Mater. Chem. A.* 2019. **7**: 20540–20557. doi: 10.1039/C9TA04555D.
- Tao T., Zheng Z., Gao Y., Yu B., Fan Y., Chen Y., Huang S., Lu S. Understanding the role of interfaces in solid-state lithium-sulfur batteries. *Energy Mater.* 2022. **2**: 200036. Doi: 10.20517/energymater.2022.46.
- Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979. **14**: 241–248. doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
- Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$ and the $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. **66** (5): 882–886. doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
- Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($\text{X} = \text{Si}$,

- Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I)-synthesis and electrical studies. *Solid State Ion.* 1987. **23**: 21–26. doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
17. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Studenyak V.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Kúš P., Azhniuk Y.M., Zahn D.R.T. Structure, electrical conductivity, and Raman spectra of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ mixed crystals. *Mat. Res. Bull.* 2021. **135**: 111116. doi: 10.1016/j.materresbull.2020.111116.
18. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Symkanych O.I., Timko M., Kopčanský P. Crystal structure and electrical properties of $\text{Ag}_6\text{P}_5\text{S}_5\text{I}$ single crystal. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2021. **24** (1): 26–33. doi: 10.15407/spqeo24.01.026.
19. Pogodin A.I., Filep M.J., Shender I.O., Kokhan O.P., Studenyak I.P. Interaction in the $\text{Ag}_6\text{P}_5\text{S}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ systems. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2021, **45** (1): 42–46. (in Ukrainian). doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.
20. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* 2013. **46** (4): 1231–1235. doi: 10.1107/S0021889813013113.
21. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. **A32**: 751–767. doi: 10.1107/S0567739476001551.
22. El-Sherbiny M., Hegazy R., Ibrahim M., Abuelezz A. The influence of geometrical tolerances of Vickers indenter on the accuracy of measured hardness. *Int. J. Metrol. Qual. Eng.* 2012. **3**: 1–6. doi: 10.1051/ijmqe/2012009.
23. Gong J., Li Y. An energy-balance analysis for the size effect in low-load hardness testing. *J. Mater. Sci.* 2000. **35**: 209–213. doi: 10.1023/A:1004777607553.
24. Nabarro F.R.N., Shrivastava S., Luyckx S.B. The size effect in microindentation. *Philos. Mag.* 2006. **86**: 4173–4180. doi: 10.1080/14786430600577910.
25. Balos S., Rajnovic D., Sidjanin L., Eric Ceric O., Moraca S., Trivkovic M., Dedic M. Vickers hardness indentation size effect in selective laser melted MS1 maraging steel. *Proc. Inst. Mech. Eng. C: J. Mech. Eng. Sci.* 2021. **235**: 1724–1730. doi: 10.1177/0954406219892301.
26. Nix W.D., Gao H. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids.* 1998. **46**: 411–425. doi: 10.1016/S0022-5096(97)00086-0.
27. Chuah H.G., Ripin Z.M. Quantifying the surface roughness effect in microindentation using a proportional specimen resistance model. *J. Mater. Sci.* 2013. **48**: 6293–6306. doi: 10.1007/s10853-013-7429-z.
28. Saraswati V. Microhardness measurement in nonmetallic materials. *Bull. Mater. Sci.* 1987. **9**: 287–294. doi: 10.1007/BF02743978.
29. Kathiravan P., Balakrishnan T., Srinath C., Ramamurthi K., Thamotharan S. Growth and characterization of α -nickel sulphate hexahydrate single crystal. *Karbala Int. J. Mod. Sci.* 2016. **2** (4): 226–238. doi: 10.1016/j.kijoms.2016.08.002.
30. Machaka R., Derry T.E., Sigalas I., Herrmann M. Analysis of the Indentation Size Effect in the Microhardness Measurements in B_6O . *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2011. 539252. doi: 10.1155/2011/539252.
31. Shender I., Pogodin A., Alekseyk V., Babilya M., Studenyak I., Bilanych V., Filep M. Mechanical Properties of Single Crystals Based on $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)_5\text{S}_5\text{I}$ Solid Solutions. *IEEE 12th Int. Conf. Electr. Inform. Commun. Technol. International Conference on Electronics and Information Tech. (ELIT)*. 2021. 10–13. doi: 10.1109/ELIT53502.2021.9501088.
32. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Symkanych O.I., Babuka T.Y., Kokhan O.P., Kúš P. Influence of heterovalent cationic substitution on electrical properties of $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)_5\text{S}_5\text{I}$ solid solutions. *J. Alloys Compd.* 2021. 873: 159784. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159784.

Стаття надійшла 08.05.2023.