

УДК 629.78

## ПОИСК НОВЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ПРИ ПОМОЩИ ГЕОМЕТРИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Тимофеева Е. А., Блатов В. А.

Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С. П. Королёва, г. Самара

В последние десятилетия большое внимание привлекают новые твердотельные ионпроводящие материалы с высокой ионной проводимостью, называемые суперионными проводниками или твёрдыми электролитами (ТЭЛ). Сейчас производство литиевых ТЭЛ сталкивается с значительным удорожанием этого щелочного металла, вызванным истощением его природных ресурсов. И новой задачей для современного материаловедения становится поиск альтернативных катион-проводящих ТЭЛ (к примеру, натрий-проводящих ТЭЛ [1]), которые находят широкое применение в электронике, в создании электромобилей и электрорывов, топливных элементов, в разработке возобновляемых источников энергии, зелёной химии. В данной работе представлен поиск новых ТЭЛ среди серебро- и серу-, или селенсодержащих тройных и четверных соединений, которые могли бы стать одной из удачных замен литиевых ТЭЛ. Кроме того, чистый сульфид серебра (I) уже находил применение в качестве компонента ТЭЛ, полупроводниковых материалов [2]. Для  $Ag_3SI$  было найдено достаточно высокое значение проводимости [3], что делает поиск среди соединений данного состава многообещающим.

В настоящей работе произведён анализ соединений состава  $Ag_aS(Se)_bX_c$ ,  $Ag_dS(Se)_eZ_fY_g$ , где X, Y, Z – любой химический элемент, кроме водорода, дейтерия, кислорода, галогенов, щелочных и щелочно-земельных металлов. Данные соединения были отобраны из Базы Данных Неорганических Соединений (БДНС, версия 2016/1 [4]). В анализе не принимались во внимание соединения со смешанной заселенностью позиций атомов серебра, т.е. обладающие смешанной ионной проводимостью.

К отобраным соединениям был применен геометрико-топологический подход, основанный на методе разбиения Вороного-Дирихле [5] и дающий систему пустот и каналов, составляющих карту миграции, по которой осуществляется ионный перенос. Данный подход базируется на таких понятиях как элементарная пустота, и элементарный канал. Элементарная пустота – область кристаллического пространства, центром которой является одна из вершин полиэдра Вороного-Дирихле (ПВД), а отрезок, соединяющий две элементарные пустоты, представляет собой элементарный канал, соответствующий одному из рёбер ПВД. Не все элементарные пустоты и каналы являются значимыми, т.е. доступными для миграции конкретного иона – в данном случае серебра. В связи с этим необходимо ввести параметры «значимости», которыми являются радиус элементарного канала ( $R_{ad}$ ) и радиус элементарной пустоты ( $R_{sd}$ ) для данной группы соединений:

$$R_{ad} > 2.3 \text{ \AA};$$

Данное значение определяется по формуле:

$$R_{ad} = \gamma \times (R_{Ag} + R_{S(Se)}),$$

где  $\gamma$  – коэффициент деформации, учитывающий возможную поляризацию (деформацию) ионов при прохождении их через канал, и для рассматриваемой группы

соединений он принят равным 0.9;  $R$  – радиусы по Слейтеру для атомов серебра, серы (селена).

$$R_{sd} (\text{радиус элементарной пустоты/сферического домена}) > 0.16 \text{ нм};$$

$R_{sd}$  – радиус сферы, объём которой эквивалентен объёму пустоты, т.е. он соответствует радиусу атома, который может быть помещён в данную пустоту с учётом воздействия кристаллического поля. Нахождение указанных параметров осуществляется путём калибровки по уже известным ТЭЛ данного состава.

При помощи указанных критериев нами проведен отбор значимых элементарных пустот и значимых элементарных каналов, формирующих определённую карту миграции (1D-, 2D- либо 3D-), наличие которой является теоретическим подтверждением ионной проводимости соединения. Определение размерностей карт миграции проводилось при помощи программы ADS, являющейся частью пакета ToposPro [6].

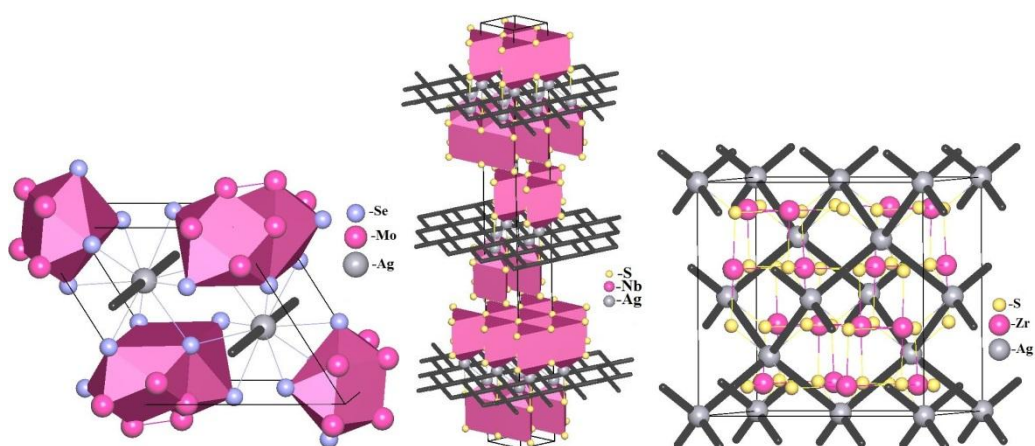


Рис. 1. 1D путь миграции в структуре  $\text{AgMo}_3\text{Se}_3$  (в виде цепочек), 2D путь миграции в структуре  $\text{Ag}_{0.25}\text{NbS}_2$  (в виде слоёв), 3D путь миграции в структуре  $\text{Ag}_{0.9}\text{Y}_{0.9}\text{Zr}_{1.1}\text{S}_4$  (в виде каркаса), соответственно.

В результате проведенного анализа выявлено 184 соединения, геометрия которых допускает свободную миграцию катионов серебра. Из них 154 соединения являются уже известными ТЭЛ, в то время как 23 серу- и 7 селен-содержащих соединений могут служить основой для синтеза новых перспективных серебряпроводящих ТЭЛ.

#### Библиографический список

1. de Klerk, J.J., Wagemaker, M. // Chemistry of Materials. 2016. V. 28. N. 9. P. 3122-3130.
2. Reuter B., Pickardt J., Hardel K. // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1967. V. 56. P. 309-313.
3. Takahashi T., Yamamoto O. //Denki Kagaku, (Tokyo). 1964. V. 32. P. 610-615.
4. Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V. L., Luksch P. // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. 2002. V. 58. N. 3. P. 364-369.
5. Blatov V. A., Ilyushin G. D., Blatova O. A., Anurova N. A., Ivanov-Schits A. K., Dem'yanets L. N. // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. 2006. V. 62.6. P. 1010-1018.
6. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. // Crystal Growth & Design. 2014. V. 14.7. P. 3576-3586.