

УДК 546.571+546.18+546.28+546.221+544.344

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

ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СКЛАДУ $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000,
м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

²Закарпатський угорський інститут ім. Ф. Ракоці II, 90202,
м. Берегово, пл. Кошута, 6;
e-mail: tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua

Активний науковий інтерес до сполук з високою іонною провідністю у твердому стані, обумовлений постійним зростанням потреб людства щодо екологічно чистих, відновлюваних ресурсів отримання електроенергії. Серед можливих сполук привабливими є аргентумвмісні фази, оскільки іони срібла поряд з високою провідністю не володіють високою хімічною активністю як іони лужних металів. Дослідження фізичних параметрів (електричні, структурні, механічні та оптичні) тернарних аргіродитів Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 показали, що вони є сприятливими для створення сучасних ефективних пристроїв. Дане дослідження спрямовано на розробку технології одержання якісних монокристалічних зразків твердих розчинів в області гомогенності тернарного аргіродиту Ag_7PS_6 , складу $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ та вивчення їх властивостей. З врахуванням характеру плавлення та кристалізації методом вирощування монокристалів твердого розчину складу $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ обрано метод спрямованої кристалізації з розчину-розплаву. Методом РФА з використанням аналізу повнопрофільним методом Рітвельда вивчено кристалічну структуру отриманого монокристалічного зразку складу $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$. Встановлено, що твердий розчин кристалізується у просторовій групі ПГ $\text{P}2_13$. Визначена загальна провідність монокристалічного зразку $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$.

Ключові слова: аргіродити; монокристали; спрямована кристалізація; фазовий аналіз; кристалічна структура електропровідності.

Активний науковий інтерес до сполук з високою іонною провідністю у твердому стані, обумовлений постійним зростанням потреб людства щодо екологічно чистих, відновлюваних ресурсів отримання електроенергії. Насамперед це пов'язано із зростанням використання портативних електронних пристроїв, кількості електротранспорту і т.д. На сьогоднішній день найбільш комерційно поширеними є технології на основі літій іонних батарей з рідким електролітом [1]. Однак, відзначаючи широке використання літій іонних акумуляторів варто згадати суттєві їх недоліки. Насамперед це безпека використання, що пов'язана з деградаційними властивостями, а саме з використанням рідкого електроліту, вузький температурний інтервал експлуатації та явище росту дендритів [1]. Для усунення

даних проблем розглядаються повністю твердотільні батареї, які не схильні до витoku електроліту або утворення токсичних газів. Але впровадження в масове використання було під питанням через невисоку провідність та проблеми контакту електрод-електроліт [2]. Оскільки ефективність твердотільних джерел енергії напряму залежить від властивостей робочого матеріалу, тому пошук та вдосконалення нових матеріалів є надзвичайно актуальним [3, 4]. Значну увагу привертає використання Kat^{n+} суперіонних провідників для створення безпечних твердотільних акумуляторів [5, 6]. Провідність неорганічних твердотільних матеріалів забезпечується дифузією рухливих катіонів - однозарядних (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Cu^+) або рідше багатозарядних (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}). Підвищення іонної провідності відбувається за рахунок розупорядкування

катіонної підгратки, яке можливо забезпечити використанням твердих розчинів [7-10]. Це досягають шляхом як ізо- або гетеровалентного заміщення катіонів або аніонів у жорсткому аніонному каркасі сполук структури аргіродиту. Зокрема, гетеровалентне катіонне $\text{Si}^{4+} - \text{P}^{5+}$ заміщення у твердих розчинах $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_5\text{I}$, дозволяє підвищити значення іонної провідності до 2.0×10^{-3} См/см, а при аніонному заміщенні $\text{S}^{2-} - \text{Cl}^-$ – 1.7×10^{-2} См/см [11]. В той час як провідність індивідуальної сполуки $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ становить 1.3×10^{-6} См/см [11, 12].

Аргентумвмісні фази є привабливими для досліджень оскільки іони срібла поряд з високою провідністю не володіють значною хімічною активністю як лужних металів [13-17]. Дослідження фізичних параметрів (електричні, структурні, механічні та оптичні) тернарних аргіродитів Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 показали, що параметри, якими характеризуються досліджувані кристали Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 є сприятливими для створення сучасних ефективних пристроїв [16, 17].

За результатами досліджень фазових рівноваг системи $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{--Ag}_8\text{SiS}_6$ методами ДТА, РФА та електронної мікроскопії встановлено, що система $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{--Ag}_8\text{SiS}_6$ характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів [18]. При зниженні температури, область неперервного ряду твердих розчинів звужується. При температурі відпау, область граничних твердих розчинів на основі $\text{HT-Ag}_7\text{PS}_6$ не перевищує 25 мол.%, а $\text{HT-Ag}_8\text{SiS}_6$ 45 мол.%. [18]. Відмінність приналежності кристалічної структури тернарних аргіродитів Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 до різних просторових груп та наявність у обох сполук фазових переходів зумовила певну різницю в утворенні твердих розчинів на їх основі.

Саме тому, мету даного дослідження спрямовано на розробку технології одержання монокристалічних зразків твердих розчинів в області гомогенності тернарного аргіродиту Ag_7PS_6 , складу $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$.

Матеріали та методи дослідження

Полікристалічні зразки твердого розчину складу $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ синтезували з вихідних тернарних сульфідів Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 , взятих у співвідношенні (90% до 10%) у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих

ампулах прямим одотемпературним методом [18]. У свою чергу Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 синтезували з високочистих елементарних Ag (99.995%), P (99.9999%), Si (99.9999%) та S (99.999%) згідно методики [17]. Таким чином ампули з вихідними компонентами нагрівали до максимальної температури синтезу 1015 °C зі швидкістю 50 °C/год, що є необхідною умовою, для того щоб перевести шихту у розплавлений стан. Далі витримували розплав 72 год та з вищезгаданою швидкістю охолоджували до кімнатної температури. Одержаний у результаті синтезу полікристалічний сплав $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$, масою 20 г ідентифікували експериментальними методами дослідження: диференційно термічним методом аналізу (ДТА, комбінована Pt/PtRh термопара) та рентгенівським фазовим (РФА, дифрактометр ДРОН-4.07, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр, діапазон сканування кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ із кроком $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, 1 с експозиція). Результати ДТА та РФА аналізів дали змогу розробити близькі до оптимальних технологічні режими вирощування монокристалів твердого розчину складу $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$.

Результати

З врахуванням характеру плавлення та кристалізації [18], отриманими результатами аналізу методом ДТА методом вирощування монокристалів твердого розчину складу обрано метод спрямованої кристалізації з розчину-розплаву.

Вирощування монокристалів твердого розчину складу $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ кристалізацією з розчину-розплаву проводили у вертикальній двозонній трубчатій печі опору з попереднім завантаженням у контейнер, кварцову ампулу спеціальної конфігурації. Температура зони розплаву складала 875 °C ($T_{\text{розп}}$), що перевищувала на 50 °C температуру плавлення твердого розчину, а температура зони відпау ($T_{\text{відп}}$) – 535 °C, що складала 2/3 від температури їх кристалізації визначеної методом диференційного термічного аналізу. З метою гомогенізації розплаву проводилась 48-годинна витримка ампули у зоні розплаву. Вирощування монокристалу складається з формування зародку в нижній конусоподібній частині

ампули методом збірної рекристалізації протягом 48 год. та нарощування кристалу на сформованому зародку. Оптимальна швидкість переміщення фронту кристалізації складала 0.5 мм/год. (визначена експериментальним методом), швидкість охолодження до кімнатної температури – 5 °C/год. В результаті одержано якісний об'ємний зразок монокристалу твердого розчину складу $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$. Зовнішній вигляд монокристалічного зразку: темно-сірий колір з металевим блиском, розміри: довжина - 30 – 40 мм, діаметром - 12 мм.

У зв'язку з тим, що вихідні тернарні сульфідів Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 кристалізуються у різних ПГ P2_13 (Ag_7PS_6) та Pna2_1 (Ag_8SiS_6) [19, 20], а також фізико – хімічна взаємодія у системі Ag_7PS_6 – Ag_8SiS_6 є ускладненою проходженням фазових перетворень [18], було вирішено провести детальне

дослідження кристалічної структури отриманого монокристалічного зразку твердого розчину $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ при кімнатній температурі.

Методом РФА з використанням аналізу повнопрофільним методом Рітвельда, програмне забезпечення EXPO 2014 [21, 22], візуалізація з допомогою програми VESTA 3.5.7 [23], вивчено кристалічну структуру та встановлено механізм утворення твердого розчину $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$.

Кількість і характер рефлексів на дифрактограмах вихідних тернарних сульфідів Ag_7PS_6 , Ag_8SiS_6 та твердого розчину складу $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ вказує, що твердий розчин складу кристалізуються у просторовій групі ПГ P2_13 , а також характеризуються наявністю позицій Ag із частковим заповнюванням, що є відмінним від вихідних сполук (Рис. 1).

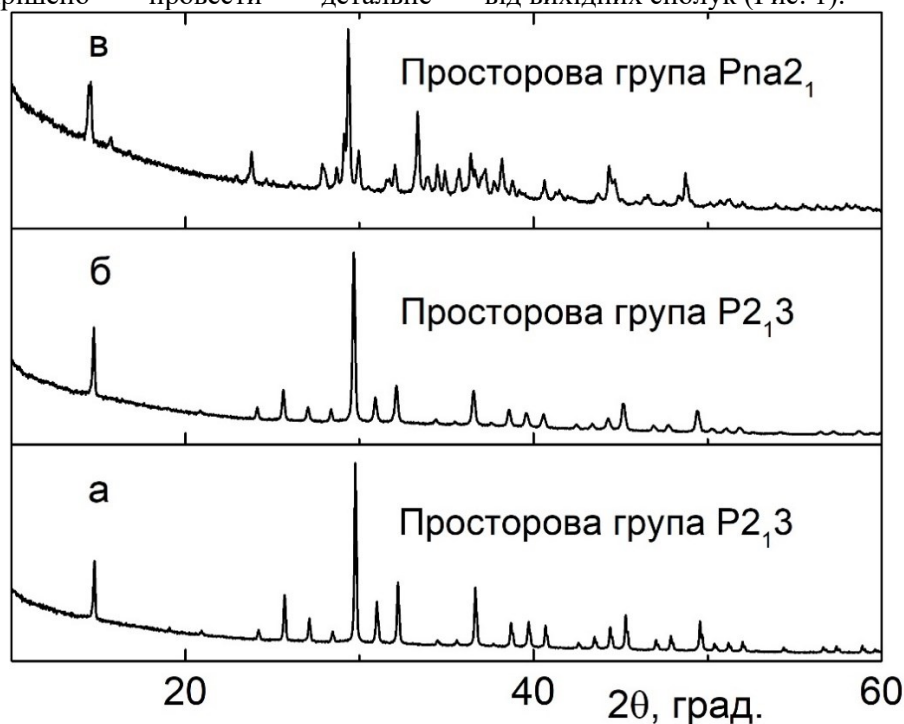
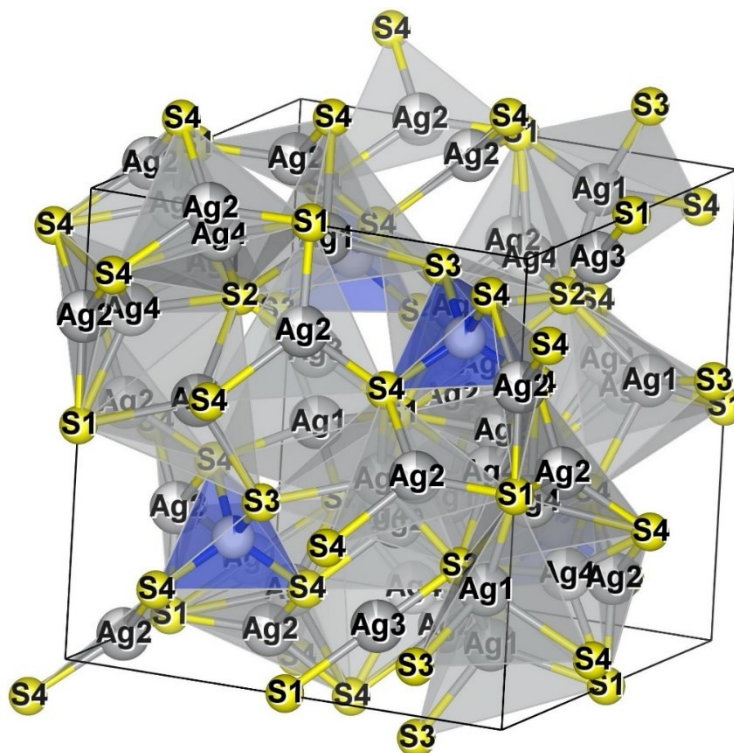


Рис. 1. Порівняння дифрактограм вихідних тернарних сульфідів Ag_7PS_6 (а), Ag_8SiS_6 (в) та твердого розчину складу $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ (б) при 25 °C.

Параметри ґратки твердого розчину $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$, розраховані за допомогою програми EXPO2014 складають $a = 10.421 \text{ \AA}$, число формульних одиниць $Z = 4$.

Кристалічна структура твердого розчину $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ є типовою для сполук зі структурою аргіродиту, а зменшення

вмісту фосфору при заміщенні $\text{P}^{+5} \rightarrow \text{Si}^{+4}$ відбувається у одну симетрично незалежну позицію, в результаті чого виникають $[\text{P}(\text{Si})\text{S}_4]$ тетраедри (Рис. 2) та нова симетрично незалежна позиція аргентуму Ag_4 .

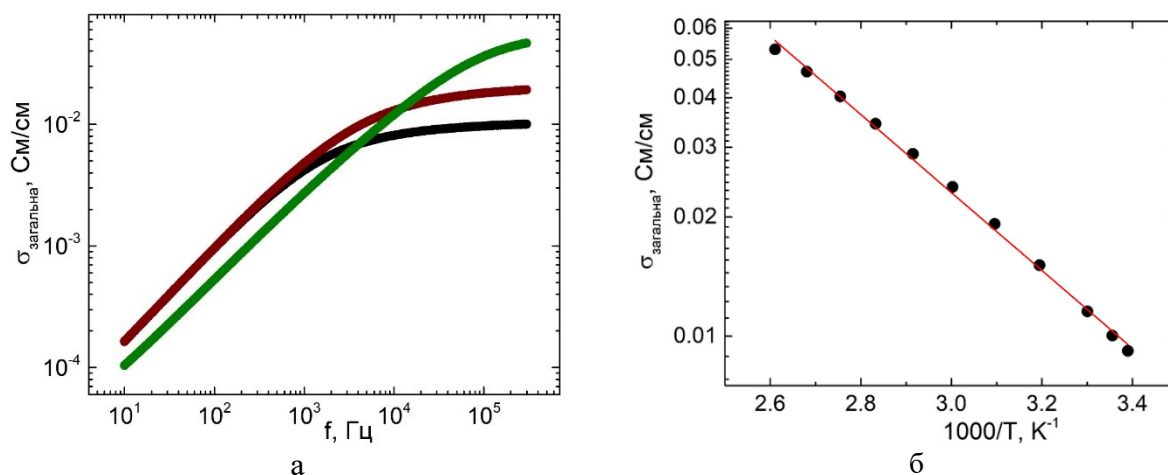
Рис. 2. Елементарна комірка твердого розчину $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$.

Встановлено, що при гетеровалентному катіонному заміщенні $\text{P}^{+5} \rightarrow \text{Si}^{+4}$, збільшення вмісту силіцію зумовлює зростання параметру ґратки, у порівнянні з вихідним тернарним сульфідом Ag_7PS_6 .

Дослідження електричних параметрів монокристалічного зразку твердого розчину $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ проводили методом імпедансної спектроскопії [24] у частотному (1×10^1 – 3×10^5 Гц) та температурному (25–

100°C) діапазонах з використанням LCR метра AT 2818.

Аналізуючи отримані частотні залежності загальної електропровідності для монокристалічного зразку $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ встановлено, що зростання частоти призводить до монотонного різкого нелінійного зростання значень загальної електропровідності (Рис. 3а), що є характерним для суперіонних провідників.

Рис. 3. Частотні (а) та температурні (б) залежності загальної електропровідності монокристалічного зразку $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$.

Слід відмітити, що температурна поведінка загальної електропровідності при частоті 300 кГц, де спостерігається її незначна зміна при зростанні частоти, носить лінійний характер (Рис. 3б), що вказує на підпорядкування останньої закону Арреніуса та свідчить про термоактиваційний характер загальної електропровідності для монокристалічного зразку $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$.

Загальна провідність монокристалічного зразку $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ становить при температурі 25 °C складає 0.01 См/см, а значення енергії її активації 0.195 еВ.

Висновки

Вперше здійснено вирощування монокристалів твердого розчину $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ методом спрямованої кристалізації з розчину-розплаву. Методом рентгенофазового аналізу з використанням методу Рітвельда, вивчено кристалічну структуру твердого розчину $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$. Встановлено, що твердий розчин кристалізується ПГ P_{213} ($x = 0.1$), параметри ґратки складають $a = 10.421 \text{ \AA}$, число формульних одиниць $Z = 4$. Твердий розчин $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ характеризується наявністю позицій Ag із частковим заповнюванням, що є відмінним від вихідних сполук. Здійснено вимірювання частотної та температурної залежності загальної електричної провідності. Значення загальної електропровідності для монокристалічного зразку $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ при температурі 25 °C складає 0.01 См/см, а значення енергії її активації 0.195 еВ.

Оптимізовані технології отримання монокристалічних зразків твердого розчину $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_6$ є надійною основою для перспективи використання твердотільних джерел енергії.

Дослідження здійснені в рамках науково-дослідного проекту, що фінансуються в межах фонду державного бюджету ДР №012U000386.

Список використаних джерел

1. Grey C.P., Hall D.S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond-a 2030 vision. *Nat. Commun.* 2020, 11, 6279. Doi: 10.1038/s41467-020-19991-4.

2. Aimi A., Onodera H., Shimonishi Y., Fujimoto K., Yoshida S. High Li-Ion Conductivity in Pyrochlore-Type Solid Electrolyte $\text{Li}_{2-x}\text{La}_{(1+x)/3}\text{M}_2\text{O}_6\text{F}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). *Chemistry of Materials*. 2024, 36(8), 3717–3725. Doi: 10.1021/acs.chemmater.3c03288

3. Yang M., Chen L., Li H., Wu F. Air/Water stability problems and solutions for lithium batteries. *Energy Mater. Adv.* 2022, 2022, 9842651. Doi: 10.34133/2022/9842651.

4. Duan J., Tang X., Dai H., Wu W., Wei X., Huang Y. Building Safe Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Review. *Electrochem. Energ. Rev.* 2020, 3, 1–42. Doi: 10.1007/s41918-019-00060-4.

5. Chen Y., Wen K., Chen T., Zhang X., Armand M., Chen S. Recent progress in all-solid-state lithium batteries: The emerging strategies for advanced electrolytes and their interfaces. *Energy Storage Materials*. 2020, 31, 401–433. Doi: 10.1016/j.ensm.2020.05.019.

6. Лісовський І.В., Солопан С.О. Білоус А.Г., Хоменко В.Г., Барсуков В.З. Розроблення та дослідження композитного електроліту на основі системи LATP/LiPF₆ для літєвих акумуляторів. *Укр. хім. журн.* 2020, 86(10). 75–87. Doi: 10.33609/2708-129X.86.10.2020.75-87.

7. Ohno S., Helm B., Fuchs T., Dewald G., Kraft M.A., Culver S.P., Senyshyn A., Zeier W.G. Further Evidence for Energy Landscape Flattening in the Superionic Argyrodites $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_4\text{I}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). *Chem. Mater.* 2019, 31, 4936–4944. Doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01857.

8. Minafra N., Culver S.P., Krauskopf T., Senyshyn A., Zeier W.G. Effect of Si substitution on the structural and transport properties of superionic Li-argyrodites. *J. Mater. Chem. A*. 2018, 6, 645–651. Doi: 10.1039/C7TA08581H.

9. Zhang J., Li L., Zheng C., Xia Y., Gan Y., Huang H., Liang C., He X., Tao X., Zhang W. Silicon-Doped Argyrodite Solid Electrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ with Improved Ionic Conductivity and Interfacial Compatibility for High-Performance All-Solid-State Lithium Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020, 12, 41538–41545. Doi: 10.1021/acsami.0c11683.

10. Zhang Z., Sun Y., Duan X., Peng L., Jia H., Zhang Y., Shan B., Xie J. Design and synthesis of room temperature stable Li-argyrodite superionic conductors via cation doping. *J. Mater. Chem. A*. 2019, 7, 2717–2722. Doi: 10.1039/C8TA10790D.

11. Feng X., Chien P., Wang Y., Patel S., Wang P., Liu H., Immediato-Scuotto M., Hu Y. Enhanced ion conduction by enforcing structural disorder in Li-deficient argyrodites $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$. *Energy Storage Materials*. 2020, 30, 67–73. Doi: 10.1016/j.ensm.2020.04.042.

12. Yang H., Wu N. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion

- battery electrolytes: a review. *Energy Sci. Eng.* 2022, 10, 1643–1671. Doi: 10.1002/ese3.1163.
13. West A.R. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons. 2022.
14. 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 Ionics*. 1987, 23, 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
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, 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
16. Філеп М.Й., Погодін А.І., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Чундак С.Ю., Кайла М.І., Скубеніч К.В. Дослідження електричних властивостей монокристалічного Ag_8GeS_6 . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія*. 2023, 1(49), 10–14. Doi: 10.24144/2414-0260.2023.1.10-14.
17. Pogodin A.I., Filep M.J., Izai V.Yu., Kokhan O.P., Kúš P. Crystal growth and electrical conductivity of Ag_7PS_6 and Ag_8GeS_6 argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2022, 168, 110828. Doi: 10.1016/j.jpcs.2022.110828.
18. Погодін, А. І., Філеп, М. Й., Жукова, Ю. П., Малаховська, Т. О., Росоха І.В., Кохан, О. П. Фазові рівноваги у системі Ag_7PS_6 – Ag_8SiS_6 . *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія "Хімія"*. 2024, 51(1), 19–23. Doi: 10.24144/2414-0260.2024.1.19-23.
19. Blachnik R., Wickel U. Phasenbeziehungen im System Ag-As-S und thermochemisches Verhalten von Ag_7MX_6 -Verbindungen ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$) / Phase Relations in the System Ag-As-S and Thermal Behaviour of Ag_7MX_6 Compounds. *Z. Naturforsch. B.* 1980, 35 (10), 1268–1271. Doi: 10.1515/znb-1980-1019.
20. Boivin J.-C., Thomas D., Tridot G. Contribution a l'etude des Systems: sulfure de silizium et sulfure de cuivre on d'argent. *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C*. 1967. 264, 1286–1289. Doi: 10.24144/2414-0260.2024.1.19-23.
21. Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B., Casciarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Rizzi R., EXPO: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution. *J. Appl. Crystallogr.* 1999, 32 339–340. Doi: 10.1107/S0021889898007729.
22. 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, 1231–1235. Doi: 10.1107/S0021889813013113.
23. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 1272–1276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.
24. Huggins R.A. Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review. *Ionics*. 2002, 8, 300–313. Doi: 10.1007/BF02376083.

Стаття надійшла до редакції: 30.04.2025

Прийняття до друку після рецензування: 05.06.2025

Публікація: 01.07.2025

CRYSTAL GROWTH OF THE SOLID SOLUTION $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ AND THEIR PROPERTIES

¹Malakhovska T.O., ¹Pogodin A.I., ²Filep M.J., ¹Adamchuk I.O.,
¹Rosokha I.V., ¹Kokhan O.P.

¹Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,

²Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian College of Higher Education, Kossuth Sq. 6,
90200, Beregovo, Ukraine
tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua

The active scientific interest in compounds with high ionic conductivity in the solid state is driven by the ever-increasing demand for environmentally friendly, renewable energy resources. Among the possible compounds, argentium-containing phases are attractive, since silver ions, along with high conductivity, do not have high chemical activity like alkali metal ions. The study of physical parameters (electrical, structural, mechanical, and optical) of ternary argyrodites Ag_7PS_6 and Ag_8SiS_6 showed that they are favorable for the creation of modern efficient devices. The present study is aimed at developing a technology for obtaining high-quality single-crystal samples of solid solutions in the

field of homogeneity of ternary argyrodite Ag_7PS_6 , composition $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$, and studying their properties. For the growth of single crystals, the method of direct crystallization by melt-solution technique was used. The crystal structure of the obtained single crystal sample of $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ composition was studied by XRD using the full-field Rietveld method. It was found that the solid solution crystallizes in the P2_13 space group. The total conductivity of the single crystal sample $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{S}_6$ was determined.

Keywords: argyrodites; single crystals; directed crystallization; phase analysis; crystal structure; electrical conductivity.

References

1. Grey C.P., Hall D.S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond-a 2030 vision. *Nat. Commun.* 2020, 11, 6279. Doi: 10.1038/s41467-020-19991-4.
2. Aimi A., Onodera H., Shimonishi Y., Fujimoto K., Yoshida S. High Li-Ion Conductivity in Pyrochlore-Type Solid Electrolyte $\text{Li}_{2-x}\text{La}_{(1+x)/3}\text{M}_2\text{O}_6\text{F}$ (M= Nb, Ta). *Chemistry of Materials*. 2024, 36(8), 3717–3725. Doi: 10.1021/acs.chemmater.3c03288
3. Yang M., Chen L., Li H., Wu F. Air/Water stability problems and solutions for lithium batteries. *Energy Mater. Adv.* 2022, 2022, 9842651. Doi: 10.34133/2022/9842651.
4. Duan J., Tang X., Dai H., Wu W., Wei X., Huang Y. Building Safe Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Review. *Electrochem. Energ. Rev.* 2020, 3, 1–42. Doi: 10.1007/s41918-019-00060-4.
5. Chen Y., Wen K., Chen T., Zhang X., Armand M., Chen S. Recent progress in all-solid-state lithium batteries: The emerging strategies for advanced electrolytes and their interfaces. *Energy Storage Materials*. 2020, 31, 401–433. Doi: 10.1016/j.ensm.2020.05.019.
6. Lisovsky I.V., Solopan S.O., Bilous A.G., Khomenko V.G., Barsukov V.Z. Development and research of composite electrolyte based on LATP/LIPF₆ system for lithium batteries. *Ukrainian chemical journal*. 2020, 86(10). 75–87. Doi: 10.33609/2708-129X.86.10.2020.75-87.(in Ukr).
7. Ohno S., Helm B., Fuchs T., Dewald G., Kraft M.A., Culver S.P., Senyshyn A., Zeier W.G. Further Evidence for Energy Landscape Flattening in the Superionic Argyrodites $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_5\text{I}$ (M = Si, Ge, Sn). *Chem. Mater.* 2019, 31, 4936–4944. Doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01857.
8. Minafra N., Culver S.P., Krauskopf T., Senyshyn A., Zeier W.G. Effect of Si substitution on the structural and transport properties of superionic Li-argyrodites. *J. Mater. Chem. A*. 2018, 6, 645–651. Doi: 10.1039/C7TA08581H.
9. Zhang J., Li L., Zheng C., Xia Y., Gan Y., Huang H., Liang C., He X., Tao X., Zhang W. Silicon-Doped Argyrodite Solid Electrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ with Improved Ionic Conductivity and Interfacial Compatibility for High-Performance All-Solid-State Lithium Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020, 12, 41538–41545. Doi: 10.1021/acsami.0c11683.
10. Zhang Z., Sun Y., Duan X., Peng L., Jia H., Zhang Y., Shan B., Xie J. Design and synthesis of room temperature stable Li-argyrodite superionic conductors via cation doping. *J. Mater. Chem. A*. 2019, 7, 2717–2722. Doi: 10.1039/C8TA10790D.
11. Feng X., Chien P., Wang Y., Patel S., Wang P., Liu H., Immediato-Scuotto M., Hu Y. Enhanced ion conduction by enforcing structural disorder in Li-deficient argyrodites $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$. *Energy Storage Materials*. 2020, 30, 67–73. Doi: 10.1016/j.ensm.2020.04.042.
12. Yang H., Wu N. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: a review. *Energy Sci. Eng.* 2022, 10, 1643–1671. Doi: 10.1002/ese3.1163.
13. West A.R. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons. 2022
14. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M., New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I)-synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics*. 1987, 23, 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
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 $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$ (X=Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2005, 66, 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
16. Filep M.J., Pogodin A.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Chundak S.Y., Kaila M.I., Skubenych K.V. Electrical properties investigation of Ag_8GeS_6 single crystal *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2023, 1(49), 10–14. Doi: 10.24144/2414-0260.2023.1.10-14. (in Ukr.).
17. Pogodin A.I., Filep M.J., Izai V.Yu., Kokhan O.P., Kuš P. Crystal growth and electrical conductivity of Ag_7PS_6 and Ag_8GeS_6 argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2022, 168, 110828, Doi: 10.1016/j.jpcs.2022.110828.

18. Pogodin A.I., Filep M.J., Zhukova Yu.P., Malakhovska T.O., Rosokha I.V., Kokhan O.P. Phase equilibria in the $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{--Ag}_8\text{SiS}_6$ system. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.*, 2024, 51(1), 19–23. Doi: 10.24144/2414-0260.2024.1.19-23. (in Ukr.).
19. Blachnik R., Wickel U. Phasenbeziehungen im System Ag-As-S und thermochemisches Verhalten von Ag_7MX_6 -Verbindungen (M = P, As, Sb; X = S, Se) / Phase Relations in the System Ag-As-S and Thermal Behaviour of Ag_7MX_6 Compounds. *Z. Naturforsch. B.* 1980, 35 (10), 1268–1271. Doi: 10.1515/znb-1980-1019.
20. Boivin J.-C., Thomas D., Tridot G. Contribution a l'etude des Systems: sulfure de silizium et sulfure de cuivre on d'argent. *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C.* 1967. 264, 1286–1289. Doi: 10.24144/2414-0260.2024.1.19-23.
21. Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Rizzi R., EXPO: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution. *J. Appl. Crystallogr.* 1999, 32 339–340. Doi: 10.1107/S0021889898007729.
22. 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, 1231–1235. Doi: 10.1107/S0021889813013113.
23. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 1272–1276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.
24. Huggins R.A. Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review. *Ionics*. 2002, 8, 300–313. Doi: 10.1007/BF02376083.