



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **124602** (13) **C2**  
(51) МПК  
**H01M 6/18** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

- (21) Номер заявки: **a 2020 02846**  
(22) Дата подання заявки: **12.05.2020**  
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **14.10.2021**  
(41) Публікація відомостей про заяву: **10.09.2020, Бюл.№ 17**  
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **13.10.2021, Бюл.№ 41**

- (72) Винахідник(и):  
**Студеняк Ігор Петрович (UA),  
Березнюк Сергій Михайлович (UA),  
Погодін Артем Ігорович (UA),  
Студеняк Віктор Ігорович (UA),  
Кохан Олександр Павлович (UA),  
Сусліков Леонід Михайлович (UA)**
- (73) Володілець (володільці):  
**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ  
ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ",  
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 (UA)**
- (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:  
UA 139327 U, 26.12.2019  
UA 119623 C2, 10.07.2019  
Синтез, вирощування та структурні дослідження монокристалів  $Cu_7Si_5S_5I$ ,  $Ag_7Si_5S_5I$  та твердих розчинів ( $Cu_{1-x}Ag_x$ ) $7GeS_5I$  / А.І. Погодін, М.Й. Філеп, М.М. Лучинець та ін. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія». – 2018. – № 43. – С. 9-14  
New silver superionic conductors  $Ag_7XY_5Z$  (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I)-synthesis and electrical studies / M. Laqibi, B. Cros, S. Peytavin, M. Ribes // Sol. St. Ion., 1987. – Vol. 23, Is. 1-2. – P. 21-26  
Електрична провідність та край поглинання кристалів  $Cu_7Si_5S_5I$  / В.В. Біланчук, Й.Й. Раті, І.П. Студеняк, Ю. Баніс // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія фізика, 2013. – № 34. – С. 34-39  
Студеняк І.П. Ефекти розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита / І.П. Студеняк, М. Краньчец. – Ужгород: Говерла, 2007. – С. 64-66

**(54) ЗАСТОСУВАННЯ КРИСТАЛІЧНОГО ЙОДИД-ПЕНТАТІОСИЛІКАТУ СРІБЛА  $Ag_7Si_5S_5I$ , ВИРОЩЕНОГО КРИСТАЛІЗАЦІЄЮ З РОЗЧИНУ-РОЗПЛАВУ, ЯК МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ТВЕРДОЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ДЖЕРЕЛА ЕНЕРГІЇ**

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі приладобудування.

У ролі матеріалу для твердоелектролітичного джерела енергії застосовують кристалічний йодид-пентатіосилікату срібла  $Ag_7Si_5S_5I$ , вирощений кристалізацією з розчину-розплаву. Матеріал є хімічно стійким та має високі значення іонної складової електричної провідності.

UA 124602 C2



Винахід належить до таких галузей 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.

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

10 Найбільш близьким до запропонованого є використання у ролі твердоелектролітичного джерела енергії такого матеріалу як йодид-пентатіосилікат міді  $Cu_7Si_5I$  [2].

Недоліком даного матеріалу, попри його технологічність та хімічну стійкість, є недостатньо високе значення іонної складової електричної провідності.

15 Задача винаходу полягає в отриманні такого матеріалу для твердоелектролітичного джерела енергії, який при таких же як у найближчого аналога технологічності, хімічній стійкості, високій загальній електричній провідності володів би вищим значенням іонної складової електричної провідності.

Поставлена задача вирішується таким чином, що запропоновано застосування кристалічного йодид-пентатіосилікату срібла  $Ag_7Si_5I$  як матеріалу, що має високу іонну складову електричної провідності, для твердоелектролітичного джерела енергії.

20 Вимірювання загальної електричної провідності проводилися у широкому частотному діапазоні від 20 Гц до 2 МГц за допомогою прецизійного вимірювача імпедансу LCR-метра 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].

25 На Фіг. наведено діаграму Найквіста та електродну еквівалентну схему для кристалічного йодид-пентатіосилікату срібла  $Ag_7Si_5I$ . На діаграмі Найквіста (Фіг.) спостерігаються два півкола: низькочастотне коло, яке визначається процесами на границі подвійного дифузійного шару ємністю  $C_d$  з послідовно включеним  $R_{db}/C_{db}$  елементом, якому відповідає іонний опір та ємність границь доменів, та високочастотне півколо, якому відповідають процеси іонного транспорту в об'ємі кристалу з іонним опором  $R_{ion}$  з паралельно включеною об'ємною ємністю  $C_{ion}$ . Паралельно до елементів, які описують іонні процеси, в електродну еквівалентну схему включені елементи, які відповідають за електронну складову провідності - об'ємний електронний опір  $R_e$  та електронний опір доменних границь  $R_{dbe}$  з паралельною ємністю цих границь  $C_{dbe}$ .

35 Таким чином, іонна провідність визначається сумою іонного опору зразка  $R_{ion}$  та опору границь доменів  $R_{db}$ , тоді як електронна провідність - сумою об'ємного електронного опору  $R_e$  та  $R_{dbe}/C_{dbe}$  (електронний опір доменних границь  $R_{dbe}$ , які характеризуються ємністю).

40 За допомогою аналізу діаграми Найквіста (Фіг.) визначено іонну та електронну компоненти електричної провідності, які при температурі  $T=303$  К для йодид-пентатіосилікату срібла  $Ag_7Si_5I$  складають 8.13 См/м та  $8.23 \times 10^{-5}$  См/м, відповідно. Крім того, було визначено таку важливу характеристику твердоелектролітичного матеріалу як співвідношення іонної до електронної провідності, яке для йодид-пентатіосилікату срібла  $Ag_7Si_5I$  складає 9879.

45 Таким чином, кристалічний йодид-пентатіосилікат срібла  $Ag_7Si_5I$ , вирощений кристалізацією з розчину-розплаву, має високу іонну складову електричної провідності, порівнянну з провідністю кращих мідевмісних твердих електролітів. Перевага його над найближчим аналогом полягає у тому, що при такій же технологічності, хімічній стійкості, високій загальній електричній провідності він має вище значення іонної складової електричної провідності.

Приклад.

50 Синтез  $Ag_7Si_5I$  для одержання монокристалів проводили з елементарних компонентів срібла (99,999), силіцію полікристалічного ( $\rho=60$  Ом×см), сірки (Ос.ч. 16-5) та попередньо синтезованого AgI, додатково очищеного методом спрямованої кристалізації з розплаву у вакуумованих кварцових ампулах. Для одержання 10 г  $Ag_7Si_5I$  брали 6.0464 г Ag, 1.4979 г S, 0.2624 г Si і 2.1933 г AgI і завантажували у кварцову ампулу довжиною 140-160 мм та діаметром 16-18 мм. Ампулу відкачували до залишкового тиску 0,13 Па і проводили синтез. Режим синтезу 55 включав у себе ступінчатий нагрів із швидкістю 100 К/год. до 723 К та витримкою при цій температурі протягом 48 год., для повного зв'язування сірки, подальше підвищення температури до 1230 К зі швидкістю 50 Л/год. та витримку при цій температурі протягом 24 год. для повної гомогенізації розплаву. Охолодження здійснювали в режимі виключеної печі.

Вирощування монокристалів  $Ag_7SiS_5I$  кристалізацією з розплаву проводили у двозонній трубчатій печі опору (температура зони розплаву 1230 K, зони відпалу - 800 K) з використанням кварцової ампули спеціальної конфігурації. З метою гомогенізації розплаву проводилася 24 годинна витримка ампули при температурі 1230 K у зоні розплаву. Вирощування монокристалу складається з формування зародку в нижній конусоподібній частині ампули методом збірної рекристалізації протягом 24 год. та нарощування кристалу на сформованій затравці. Оптимальна швидкість переміщення фронту кристалізації складала 0.4-0.5 мм/год., температура відпалу - 800 K (72 год.), швидкість охолодження до кімнатної температури - 5 K/год. У результаті були одержані монокристали довжиною 30-40 мм і діаметром 10-15 мм.

Із одержаних монокристалів виготовляють паралелепіеди, на торцеві поверхні яких наносять електричні контакти. Монокристал йодид-пентатіосилікату срібла  $Ag_7SiS_5I$  з нанесеними електричними контактами є основним елементом твердоелектролітичного джерела енергії.

Застосування кристалічного йодид-пентатіосилікату срібла  $Ag_7SiS_5I$ , вирощеного кристалізацією з розчину-розплаву, у пристроях для виробництва електричної енергії дозволяє покращити характеристики твердоелектролітичного джерела енергії, оскільки забезпечується висока іонна складова електричної провідності, технологічність та хімічна стійкість.

Використання кристалічного йодид-пентатіосилікату срібла  $Ag_7SiS_5I$ , вирощеного кристалізацією з розчину-розплаву, у ролі матеріалу для твердоелектролітичного джерела енергії дає можливість застосовувати його у різних промислових виробництвах, які потребують нових та ефективних джерел енергії. Планується використання кристалічного йодид-пентатіогерманату срібла  $Ag_7SiS_5I$ , вирощеного кристалізацією з розчину-розплаву, в лабораторіях при виконанні фундаментальних досліджень нових твердоелектролітичних матеріалів.

Джерела інформації:

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

2. Застосування кристалічного йодид-пентатіосилікату міді  $Cu_7SiS_5I$ , вирощеного кристалізацією з розчину-розплаву, як матеріалу для твердоелектролітичного джерела енергії: патент України № 139327, МПК (2006) H01M 6/18 (2006.01) / І.П. Студеняк, А.І. Погодін, В.І. Студеняк, О.П. Кохан, Л.М. Сусліков. № U201907275; Заявлено 01.07.2019; Опубл. 26.12.2019, Бюл. №24. - 2 с. – Найближчий аналог.

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

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Застосування кристалічного йодид-пентатіосилікату срібла  $Ag_7SiS_5I$  як матеріалу, що має високу іонну складову електричної провідності, для твердоелектролітичного джерела енергії.

