НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, *2024*, *том 60, № 6, с. 673–680*

УДК 621 355.9

СИНТЕЗ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СОЕДИНЕНИЯ Cu_3NaS_2

© 2024 г. Р. Ф. Альмухаметов*, А. Д. Давлетшина, В. В. Астанин, Б. М. Ахметгалиев

Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450032 Россия

**e-mail: rfalmukhametov@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.
После доработки 18.06.2024 г.
Принята к публикации 19.06.2024 г.

Методом твердофазных реакций синтезировано соединение Cu_3NaS_2 из сульфидов меди Cu_2S и натрия Na_2S. Показано, что соединение Cu_3NaS_2 имеет гексагональную структуру с параметрами решетки a = 13.9398 ± 23 Å, c = 21.4637 ± 74 Å. При комнатной температуре в соединении Cu_3NaS_2 через 6 месяцев после синтеза самопроизвольно происходит переход из гексагональной в ГЦК-фазу. Для ГЦК-фазы размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), определенные по уширению дифракционных линий, варьируют от ~25 нм при комнатной температуре до ~110 нм при 500°С. На ДСК-кривых наблюдаются аномалии при температурах 108 и 436°С, соответствующие эндотермическим обратимым переходам без изменения типа кристаллической решетки. По мнению авторов, эти аномалии связаны с перераспределением катионов меди и натрия по возможным кристаллографическим позициям.

Ключевые слова: медно-натриевый сульфид, электродный материал, источник тока, термоэлектрический преобразователь

DOI: 10.31857/S0002337X24060031, **EDN:** MSTRMH

ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды меди представляют большой интерес в качестве материалов для электродов источников тока [1, 2], солнечных элементов [3], наноразмерных выключателей [4], оптических устройств [5], датчиков [6], термоэлектрических преобразователей [7, 8]. Интерес к сульфидам меди в качестве термоэлектрических материалов связан с их высокой термоэлектрической добротностью. Эффективность термоэлектрического преобразователя тем выше, чем больше термо-э.д.с. и чем ниже потери за счет теплопроводности и на омическом сопротивлении материала [9].

Исследования последних лет по улучшению термоэлектрической добротности материалов направлены на оптимизацию концентрации носителей, ширины запрещенной зоны, химического состава [9–13], наноструктурирование материала [14]. Эффективным методом повышения термоэлектрической добротности является снижение решеточной теплопроводности за счет создания источников рассеяния фононов, таких как точечные дефекты [15, 16], примесные атомы [17, 18], наноразмерные поры [19, 20], дислокации [21], наноразмерные неоднородности [22, 23].

В ряде сульфидов меди наблюдается высокая ионная проводимость. В соединениях с ионной проводимостью на подвижных ионах наблюдается дополнительное рассеяние фононов, что способствует уменьшению теплопроводности и повышению добротности термоэлектрического преобразователя [24]. В работе [8] сообщается об образовании наноразмерных пор в соединениях $Na_xCu_9S_5$ (x = 0–0.15), которые служат центрами рассеяния фононов. Причиной образования наноразмерных пор является введение атомов Na в сульфид меди. Несмотря на большое количество публикаций по электродным материалам, мало работ, посвященных синтезу тройных соединений в системе Na–Cu–S и изучению их свойств [25–28]. Это, по-видимому, объясняется трудностями получения однофазных образцов. В то же время тройные соединения Na–Cu–S перспективны для термоэлектрических преобразователей. Ионные радиусы натрия и меди по Белову и Бокию близки [29]: $R(Na^+)$ = 0.98 Å, $R(Cu^+)$ = 0.96 Å. Поэтому на основе Cu_2S должны образоваться твердые растворы замещения меди натрием.

Целью данной работы является синтез соединения Cu_3NaS_2 путем замещения ионов Cu^+ ионами

Na^+ в дисульфиде меди, изучение возможности получения однофазного образца методом твердофазных реакций, а также структурных особенностей полученного соединения и фазовых превращений при изменении температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы Cu_3NaS_2 синтезировали методом твердофазных реакций в кварцевых ампулах из порошков безводного сульфида натрия Na_2S и сульфида меди Cu_2S. Сульфид меди Cu_2S синтезировали из металлической меди чистотой 99.99% и серы квалификации “ос.ч.” в откачанных до 10^{-3}–10^{-4} мм рт. ст. кварцевых ампулах при температуре 400°C. Очистку меди от оксидов проводили путем отжига в потоке осушенного водорода. Для синтеза безводного Na_2S в качестве исходного материала использовали 9-водный сульфид натрия квалификации “ч.д.а.” $Na_2S{\cdot}9H_2O$. Моносульфид натрия Na_2S получали путем обезвоживания $Na_2S{\cdot}9H_2O$ в вакууме, плавно повышая температуру до стабилизации массы образцов и остаточного давления в ампуле. Содержание кристаллизационной воды контролировали по весу образцов. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-7 в CoK_α-излучении. Высокотемпературные исследования проводили с помощью приставки УВД-2000 в вакууме на модернизированном дифрактометре ДРОН-3. Микроструктуру изучали на растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA. ДСК-исследования проводили с помощью калориметра NETZSCH STA 409 PC в потоке аргона.

Для получения нужного состава Cu_3NaS_2 сульфиды Na_2S и Cu_2S в соответствующих пропорциях перемешивали, затем прессовали в прямоугольные формы размерами порядка 25 х 5 х 5 мм в стальной пресс-форме. Полученные образцы помещали в кварцевые ампулы, откачивали до остаточного давления порядка 10^{-3}–10^{-4} мм рт. ст. и запаивали. Для удаления остатков кристаллизационной воды и следов водяных паров перед запаиванием в процессе откачки ампулы нагревали до температуры 120–150°C до стабилизации давления.

Синтез образцов Cu_3NaS_2 проводили при температуре 400°C в течение недели. Затем образцы охлаждали вместе с печью, растирали, прессовали в прямоугольные формы и гомогенизировали в запаянных кварцевых ампулах при температуре 400°C в течение недели, далее охлаждали до комнатной температуры также в течение одной недели.

Размеры областей когерентного рассеяния (**ОКР**) определяли методом аппроксимаций [30]. В качестве эталона для определения инструментального уширения b использовали отожженный порошок меди. Физическое уширение линий определяли по формуле $\beta = B - b$, где B – общее уширение линии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные кристаллы безводного Na_2S имеют правильную форму октаэдра с размерами 1–3 мм (рис. 1). Электронно-микроскопическое изображение поверхности кристаллов показывает пористую структуру (рис. 2). На воздухе полученные кристаллы относительно устойчивы, при измельчении в ступке появляется характерный запах се-

Рис. 1. Изображение кристаллов обезвоженного моносульфида натрия Na_2S.

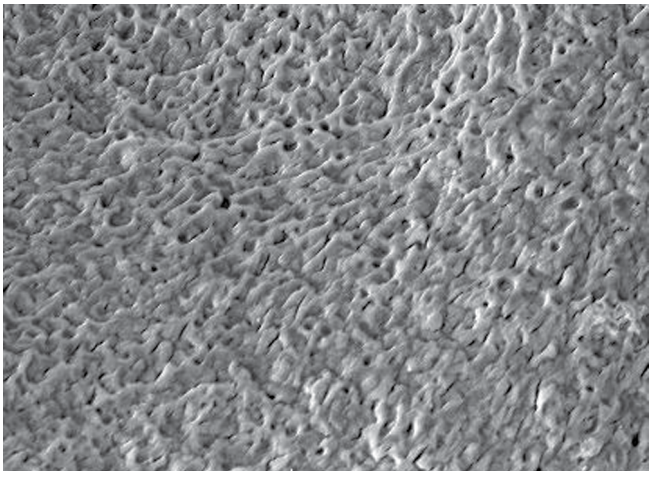

Рис. 2. Электронная микрофотография поверхности кристаллов безводного сульфида натрия Na_2S.

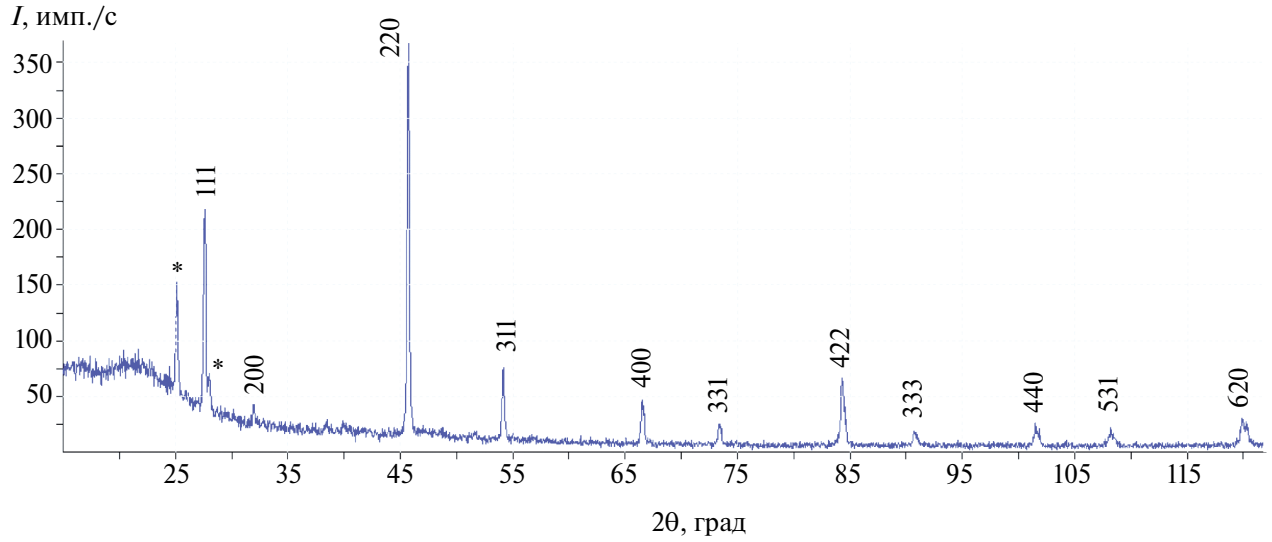

Рис. 3. Дифрактограмма сульфида натрия после дегидрирования в вакууме при температуре ~50°C (звездочкой обозначены линии от вазелина).

роводорода, что свидетельствует о взаимодействии образцов с компонентами атмосферы. По этой причине при съемке дифрактограмм на воздухе образцы не растирали, съемку проводили с вращением образца. С целью предотвращения поглощения образцом Na_2S влаги и углекислого газа из атмосферы при съемке для закрепления образца в кювете дифрактометра использовали обезвоженный медицинский вазелин.

После удаления кристаллизационной воды дифрактограмма исследуемого образца состоит только из линий моносульфида натрия (рис. 3). Результаты индицирования дифрактограмм показали, что исследуемый образец имеет ГЦК-структуру с параметром решетки $a = 6.5295 \pm 10$ Å. Полученные нами рентгеновские данные хорошо согласуются с литературными [31].

Полученные образцы Cu_3NaS_2 являются однофазными. На дифрактограмме соединения Cu_3NaS_2 наблюдаются узкие рефлексы (рис. 4), что свидетельствует о высокой кристалличности образцов и больших размерах ОКР [30]. Согласно результатам электронно-микроскопических исследований размеры кристаллитов составляют 1–10 мкм.

Индицирование дифрактограмм показало, что соединение Cu_3NaS_2 при комнатной температуре имеет гексагональную структуру с параметрами

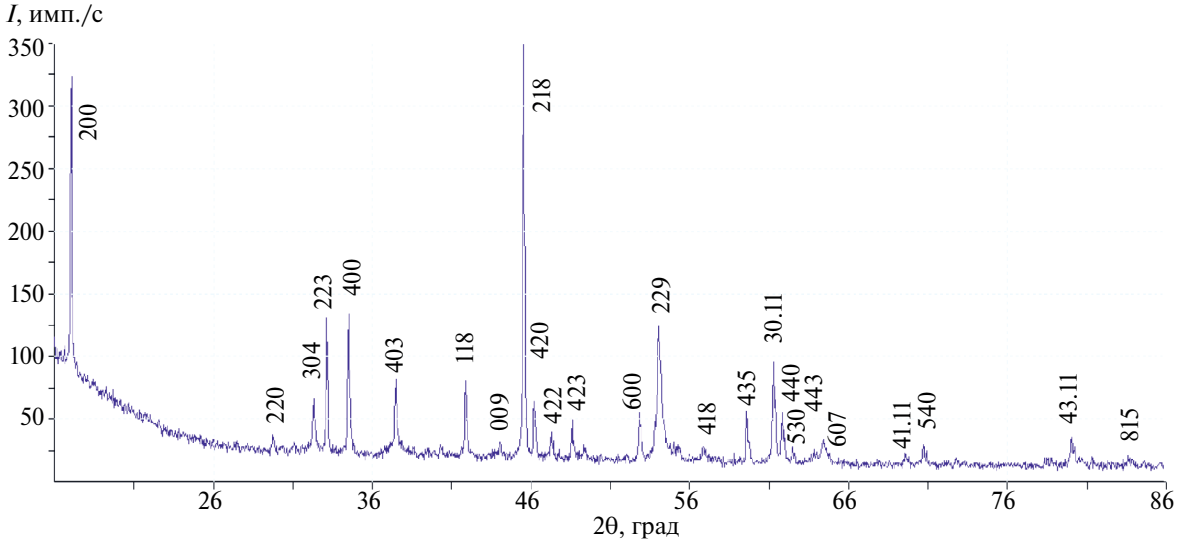

Рис. 4. Дифрактограмма соединения Cu_3NaS_2 при комнатной температуре.

решетки $a = 13.9398 \pm 23$ Å, $c = 21.4637 \pm 74$ Å. Расчетные и экспериментальные межплоскостные расстояния хорошо согласуются в пределах погрешности эксперимента (табл. 1).

Примерно через 6 месяцев после синтеза в исследуемых образцах при комнатной температуре происходит самопроизвольный переход в фазу с ГЦК-структурой (рис. 5). В интервале от комнатной температуры до 500°C эти образцы сохраняют ГЦК-структуру, параметр решетки в зависимости от температуры меняется линейно (рис. 6). Коэффициент термического расширения составляет 7.53×10^{-5} K^{-1}. Из рис. 5 видно, что дифрактограммы ГЦК-фазы имеют широкие рефлексы. Мы полагаем, что уширение линий связано с малым размером ОКР новой ГЦК-фазы [30].

Для выяснения природы структурных превращений в исследуемых соединениях были изучены температурные зависимости ширины дифракционных линий. Из рис. 7 видно, что полуширина линий уменьшается с повышением температуры до ~200°C, затем меняется незначительно. Мы полагаем, что уменьшение ширины дифракционных линий обусловлено ростом ОКР вследствие рекристаллизации образцов, уменьшением дефектности и внутренних деформаций [30].

Из рис. 8 видно, что ОКР имеют небольшие размеры. Это подтверждает наши предположения о причинах уширения линий. Малый размер ОКР исследуемых образцов мы связываем с влиянием на процесс кристаллизации фазового перехода. Данный вопрос требует дополнительного изучения.

С целью уточнения особенностей структурных превращений были также изучены интегральные интенсивности дифракционных линий (рис. 9). Известно, что при отсутствии структурных превращений интенсивность дифракционных линий падает с повышением температуры вследствие тепловых колебаний атомов [30]. Однако, как видно из рис. 9, до температур 200–300°C наблюдается заметный рост интегральных интенсивностей линий. Данный температурный интервал хорошо согласуется с интервалом быстрого роста размеров ОКР и уменьшения ширины дифракционных линий. Поэтому мы полагаем, что рост интенсивности линий в этом температурном интервале связан с рекристаллизацией образцов, увеличением размеров ОКР и совершенствованием кристаллической структуры в результате отжига. Данный вклад в интегральную интенсивность в этом температурном интервале превышает вклад от температуры. При температурах выше ~300°C процессы рекристаллизации в основном завершаются и уменьшение интенсивности линий обусловлено только вкладом температурного фактора.

Таблица 1. Структурные данные для соединения Cu_3NaS_2

$d_{эксп}$, Å	$d_{расч}$, Å	I, %	$h\,k\,l$
6.0377	6.0361	61.4	200
3.4836	3.4849	3.4	220
3.2148	3.2194	10.5	304
3.1356	3.1330	33.4	223
3.0163	3.0181	33.7	400
2.7862	2.7808	15.6	403
2.5035	2.5039	19.0	118
2.3846	2.3848	3.1	009
2.3118	2.3128	100.0	218
2.2797	2.2814	14.5	420
2.2295	2.2316	6.7	422
2.1737	2.1736	9.1	423
2.0098	2.0103	9.6	600
1.9703	1.9681	24.8	229
1.8800	1.8797	3.4	418
1.8007	1.8014	13.0	435
1.7557	1.7557	27.5	30 11
1.7413	1.7414	14.6	440
1.7251	1.7246	4.9	530
1.6938	1.6930	2.1	443
1.6799	1.6822	4.7	607
1.5680	1.5680	3.0	41 11
1.5465	1.5457	4.9	540
1.3914	1.3914	6.7	43 11
1.3430	1.3421	2.2	815
1.3165	0.3167	1.4	734

Для подтверждения фазовых превращений в исследуемых образцах были проведены ДСК-исследования. При нагреве на ДСК-кривых наблюдаются два высоких пика: при $t_1 = 108$°C и $t_2 = 436$°C, соответствующих эндотермическим превращениям (рис. 10). Эти превращения происходят без изменения типа кристаллической решетки, являются обратимыми и

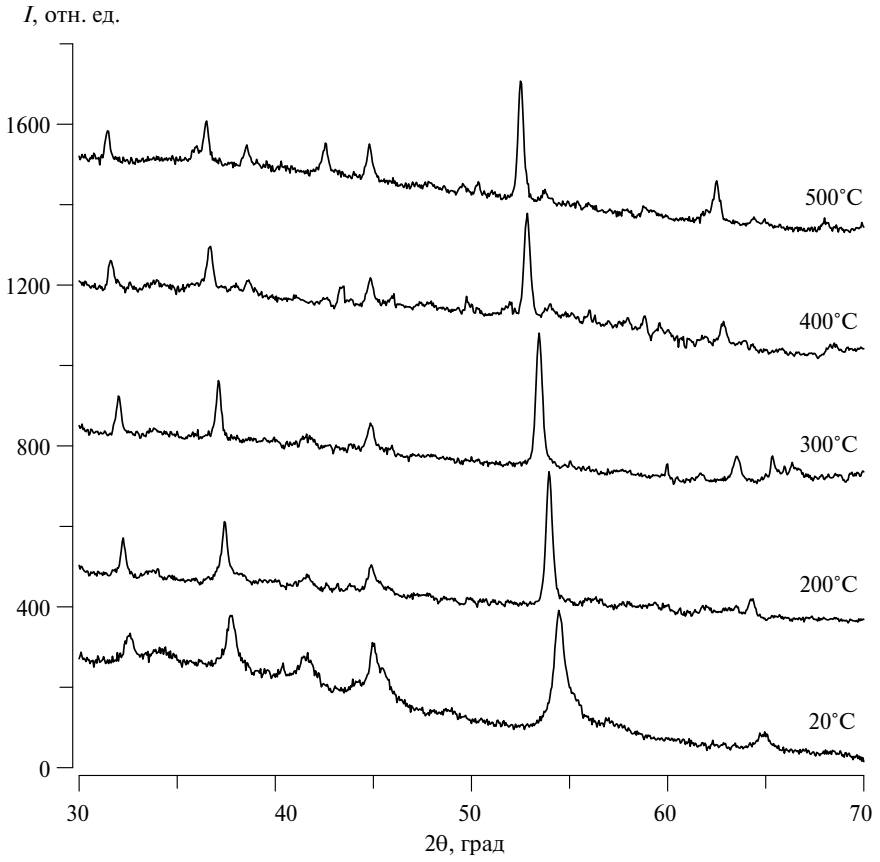

Рис. 5. Дифрактограммы соединения Cu_3NaS_2 при разных температурах.

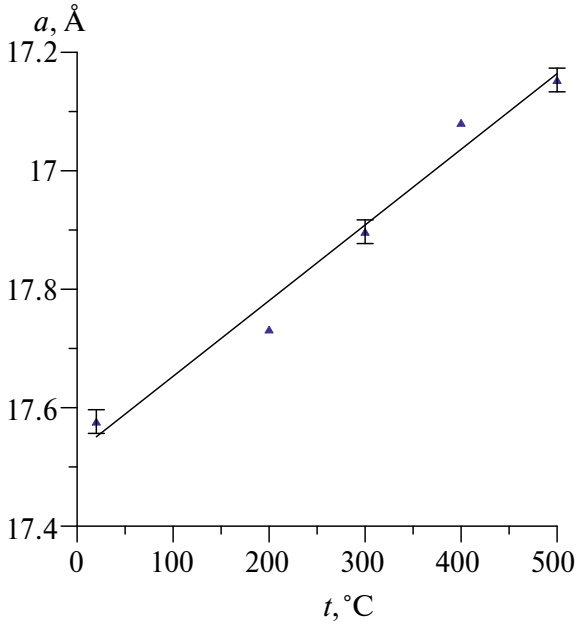

Рис. 6. Зависимость параметра решетки соединения Cu_3NaS_2 от температуры.

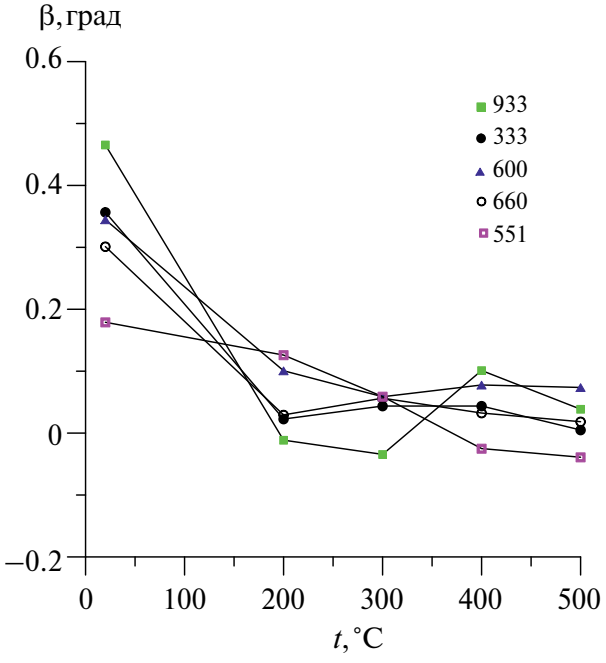

Рис. 7. Зависимости полуширины ряда дифракционных линий от температуры для образца Cu_3NaS_2.

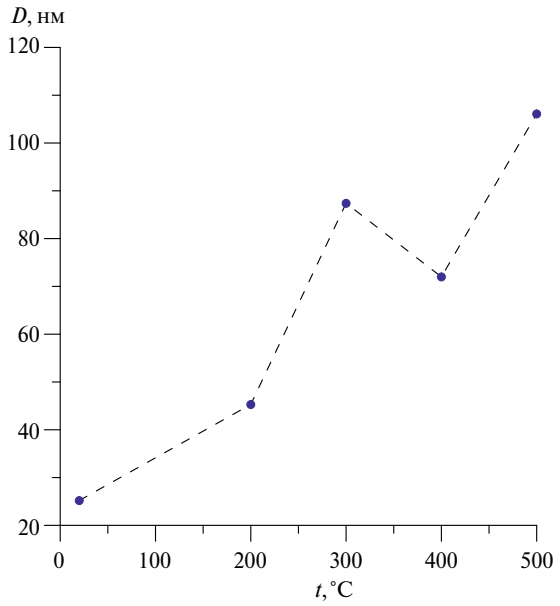

Рис. 8. Зависимость размеров ОКР от температуры.

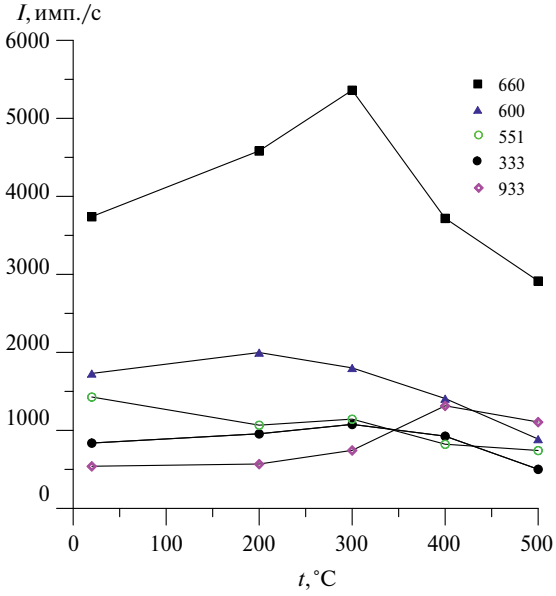

Рис. 9. Зависимости интегральных интенсивностей ряда линий от температуры для образца Cu_3NaS_2.

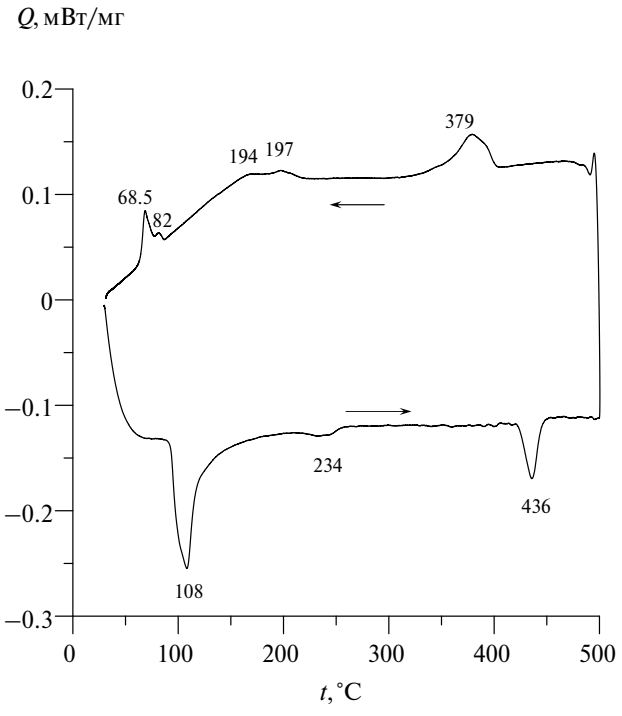

Рис. 10. ДСК-кривые для образца Cu_3NaS_2.

повторяются при охлаждении в области более низких температур. Из рис. 10 видно, что первое превращение начинается примерно при ~70°C и завершается при ~250°C. Этот температурный интервал также хорошо согласуется с интервалом, в котором наблюдаются сужение дифракционных линий, рост размеров ОКР и интенсивности линий.

Мы полагаем, что наблюдаемые структурные превращения связаны с перераспределением катионов меди и натрия по возможным кристаллографическим позициям. Данный вопрос требует проведения дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций синтезировано соединение Cu_3NaS_2 из сульфидов Cu_2S и Na_2S. Установлено, что соединение Cu_3NaS_2 имеет гексагональную структуру. Через 6 месяцев после синтеза в соединении Cu_3NaS_2 происходит самопроизвольный переход из гексагональной в ГЦК-фазу. ГЦК-модификация соединения Cu_3NaS_2 имеет широкие рентгеновские линии, что связанно с малым размером ОКР. Показано, что при 108 и 436°C наблюдаются эндотермические обратимые превращения без изменения типа кристаллической решетки. Эти превращения, по нашему мнению, связаны с перераспределением катионов меди и натрия по возможным кристаллографическим позициям.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Линник Д.С., Полищук Т.Б., Глазунова В.А., Жеребцов Д.А., Винник Д.А., Могила Т.Н., Алешкина Д.В.* Натриевые химические источники тока с катодами на основе сульфидов меди // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11. № 4. С. 85–92. https://doi.org/10.14529/chem190410
2. *Klein F., Jache B., Bhide A., Adelhelm P.* Conversion Reactions for Sodium-ion Batteries // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 15876. https://doi.org/10.1039/c3cp52125g
3. *Wu Y., Wadia C., Ma W., Sadtler B., Alivisatos A.P.* Synthesis and Photovoltaic Application of Copper(I) Sulfide Nanocrystals // Nano Lett. 2008. V. 8. № 8. P. 2551–2555. https://doi.org/10.1021/nl801817d
4. *Tamura T., Hasegawa T., Terabe K., Nakayama T., Sakamoto T., Sunamura H., Aono M.* Material Dependence of Switching Speed of Atomic Switches Made from Silver Sulfide and from Copper Sulfide // J. Phys.: Conf. Ser. 2007. V. 61. № 1. P. 1157–1161. https://doi.org/10.1088/1742-6596/61/1/229
5. *Quintana-Ramirez P.V., Arenas-Arrocena Ma. C., Santos-Cruz J., Vega-González M., Martínez-Alvarez O., Castaño-Meneses V.M., Acosta-Torres L.S., de la Fuente-Hernández.* Growth Evolution and Phase Transition from Chalcocite to Digenite in Nanocrystalline Copper Sulfide: Morphological, Optical and Electrical Properties // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. V. 5. P. 1542–1452. https://doi.org/10.3762/bjnano.5.166
6. *Muradov M.B., Nuriev M.A., Eivazova G.M.* Sensitivity of Composites Based on Gelatin and Nanoparticles Cu_2S and CdS to Vapors of Some Organic Compounds // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2007. V. 43. P. 512–515. https://doi.org/10.3103/S1068375507060208
7. *Tang Y. Q., Ge Z. H., Feng J.* Synthesis and Thermoelectric Properties of Copper Sulfides via Solution Phase Methods and Spark Plasma Sintering // Crystals. 2017. V. 7. № 5. P. 141. https://doi.org/10.3390/cryst7050141
8. *Ge Z.H., Liu X., Feng D., Lin J., He J.* High-Performance Thermoelectricity in Nanostructured Earth-Abundant Copper Sulfides Bulk Materials // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 16. P. 1600607. https://doi.org/10.1002/aenm.201600607
9. *Дмитриев А.В., Звягин И.П.* Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т. 80. № 8. С. 821–838. https://doi.org/10.3367/UFNr.0180.201008b.0821.
10. *Gelbstein Y, Dashevsky Z, Dariel M.P.* High Performance n-type PbTe-based Materials for Thermoelectric Applications // Physica B. 2005.V. 363. P. 196–205. https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.03.022
11. Mahan G.D. Figure of Merit for Thermoelectrics // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 1578–1583. https://doi.org/10.1063/1.342976
12. *Sofo J.O., Mahan G.D.* Optimum Band Gap of a Thermoelectric Material // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 7. P. 4565. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.4565-4570
13. *Heremans J.P., Jovovic V., Toberer E.S., Saramat A., Kurosaki K., Charoenphakdee A., Yamanaka S., Snyder G.J.* Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States // Science. 2008. V. 321. P. 554. https://doi.org/10.1126/science.1159725
14. *Li J., Liu W., Zhao Li., Zhou M.* High-performance Nanostructured Thermoelectric Materials // NPG Asia Mater. 2010. V. 2. № 4. P. 152–158. https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.138
15. *Chen Y.X., Zhang B.P., Ge Z.H., Shang P.P.* Preparation and Thermoelectric Properties of Ternary Superionic Conductor $CuCrS_2$ // J. Solid State Chem. 2012. V. 186. P. 109–115. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.11.040
16. *Zhang Y. X., Ma Z., Ge Z. H., Qin P., Zheng F., Feng J.* Highly Enhanced Thermoelectric Properties of $Cu_{1.8}S$ by Introducing PbS // J. Alloys Compd. 2018. V. 764. P. 738–744. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.116
17. *Ure Jr. R.W.* Effect of Impurity Scattering on the Figure of Merit of Thermoelectric Materials // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. P. 1922–1924. https://doi.org/10.1063/1.1735090
18. *Гуриева Е.А., Константинов П.П., Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Федоров М.И.* Термоэлектрическая эффективность твердых растворов с рассеянием фононов на нецентральных примесях // ФТП. 2003. Т. 37. № 3. С. 292–298.
19. *Du B.L., Li H., Xu J.J., Tang X.F., Uher C.* Enhanced Thermoelectric Performance and Novel Nanopores in $AgSbTe_2$ Prepared by Melt Spinning // J. Solid State Chem. 2011. V. 184 P. 109–114. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.036
20. *Zhu Z., Zhang Y., Song H., Li X.* High Thermoelectric Performance and Low Thermal Conductivity in $Cu_{2-x}Na_xSe$ Bulk Materials with Micro-pores // Appl. Phys. A. 2019. V. 125. P. 572. https://doi.org/10.1007/s00339-019-2870-8
21. *Tretiakov O. A., Abanov A., Murakami S., Sinova J.* Large Thermoelectric Figure of Merit for Three-dimensional Topological Anderson Insulators via Line Dislocation Engineering // App. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 073108. https://doi.org/10.1063/1.3481382

22. *Vineis C.J., Shakouri A., Majumdar A., Kanatzidis M.G.* Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 3970–3980.
23. *Lan Y.C., Minnich A.J., Chen G., Ren Z.F.* Enhancement of Thermoelectric Figure-of-merit by a Bulk Nanostructuring Approach // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. P. 357–376. https://doi.org/10.1002/adfm.200901512
24. *Liu, H., Shi, X., Xu, F., Zhang, L., Zhang, W., Chen, L., Snyder, G. J.* Copper Ion Liquid-like Thermoelectrics // Nature Mater. 2012. V. 11. № 5. P. 422–425. https://doi.org/10.1038/NMAT3273
25. *Balapanov M. Kh., Ishembetov R.Kh., Kuterbekov K.A., Kubenova M.M., Almukhametov R.F., Yakshibaev R.A* Transport Phenomena in Superionic $Na_xCu_{2-x}S$ (x = 0.05; 0.1; 0.15; 0.2) Compounds // Ionics. 2018. V. 24. № 5. P. 1349–1356. https://doi.org/10.1007/s11581-017-2299-z
26. *Zhang X., Kanatzidis M. G., Hogan T., Kannewurf C. R.* $NaCu_4S_4$, a Simple New Low-Dimensional, Metallic Copper Polychalcogenide, Structurally Related to CuS // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 3. P. 693–694. https://doi.org/10.1021/ja952982r
27. *Savelsberg G., Schäfer H.* Zur Kenntnis von $Na_2Cu_4S_3$ und KCu_3Te_2 // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. № 10. P. 1291–1297.
28. *Yong W., She Y., Qing F., Ao W.* Hydrothermal Synthesis of K, Na Doped Cu-S Nanocrystalline and Effect of Doping on Crystal Structure and Performance // Acta Phys. Sin. 2013. V. 62. № 17. P. 178102. https://doi.org/10.7498/aps.62.178102
29. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1987. 829 с.
30. *Русаков А.А.* Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 482 с. http:// doi.org/database.iem.ac.ru/mincryst/