

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$

© 2024 г. А. А. Глухов^{a, *}, О. Г. Резницких^b, Т. В. Ярославцева^{b, **}, Н. В. Урусова^b,

А. Е. Укше^a, Ю. А. Добровольский^a, О. В. Бушкова^b

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

^bИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: 0511alex@mail.ru

**e-mail: tanya_yaroslavtseva@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.

После доработки 20.08.2023 г.

Принята к публикации 23.08.2023 г.

Методом твердофазного синтеза получены твердые растворы $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x = 0.38; 0.50; 0.63$); однофазность продуктов подтверждена методами рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследования электротранспортных характеристик $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ включали в себя измерения ионной проводимости четырехзондовым методом в интервале $-50\dots+120^\circ\text{C}$ и оценку электронной составляющей проводимости методом Хэбба-Вагнера. Показано, что ионная проводимость твердых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ в изученном диапазоне составов практически не зависит от величины x и очень близка к таковой для широко известного суперионного проводника RbAg_4I_5 . Величина энергии активации проводимости для всех изученных соединений составляет около 10 кДж моль^{-1} . Потенциал окисления, определенный методом пошаговой поляризации, у твердых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ заметно выше, чем у RbAg_4I_5 , и находится в диапазоне $0.75\text{--}0.78\text{ В}$ (относительно Ag^0/Ag^+). Высокие электрохимические характеристики $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($0.38 \leq x \leq 0.63$) и отсутствие полиморфных переходов в изученном интервале от -160°C до температуры плавления ($175\text{--}178^\circ\text{C}$) делают эти материалы перспективными для использования в электрохимических устройствах на основе твердых электролитов, особенно для низкотемпературных применений.

Ключевые слова: пентагалогенид тетра-серебра-цезия, синтез, рентгеновская дифракция, дифференциальная сканирующая калориметрия, ионная проводимость, электронная проводимость, электрохимическая устойчивость

DOI: 10.31857/S0424857024020046, EDN: RFKQOY

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SUPERIONIC CONDUCTORS $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$

© 2024 A. A. Glukhov^{a, *}, O. G. Reznitskikh^b, T. V. Yaroslavtseva^{b, **}, N. V. Urusova^b,

A. E. Ukshe^a, Yu. A. Dobrovolsky^a, O. V. Bushkova^b

^aFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry
of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

^bInstitute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

*e-mail: 0511alex@mail.ru

**e-mail: tanya_yaroslavtseva@mail.ru

$\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ solid solutions with $x=0.38; 0.50; 0.63$ were prepared by solid-phase synthesis; the single-phase of the products was confirmed by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. Studies of the electrical transport characteristics of $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ included measurements of the ionic conductivity by the four-probe method in the range of $-50\dots+120^\circ\text{C}$ and an evaluation of the electronic component of the conductivity by the Hebb-Wagner method. It was shown that the ionic conductivity of $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ solid solutions in the

studied range of compositions is practically independent of x and is very close to that of the well-known superionic conductor RbAg_4I_5 . The activation energy of conduction for all studied compounds is about 10 kJ mol^{-1} . The oxidation potential determined by the stepwise polarization technique for $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ solid solutions is noticeably higher than that of RbAg_4I_5 , and is in the range of $0.75\text{--}0.78 \text{ V}$ (vs. Ag^0/Ag^+). The high electrochemical characteristics of $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($0.38 \leq x \leq 0.63$) and the absence of polymorphic transitions in the studied range from -160°C to the melting point ($175\text{--}178^\circ\text{C}$) make these materials promising for use in electrochemical devices based on solid electrolytes, especially for low temperature applications.

Keywords: tetra-silver-cesium pentahalide, synthesis, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, ionic conductivity, electronic conductivity, electrochemical stability

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы общей формулы $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, принадлежащие широко известному семейству суперионных проводников MAg_4I_5 [1–5], характеризуются высокой проводимостью по катионам Ag^+ и при этом предположительно обладают более высокой термодинамической устойчивостью, чем другие представители данного семейства. (Принято считать, что высокопроводящие фазы RbAg_4I_5 , KAg_4I_5 и $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ термодинамически устойчивы лишь при температурах выше комнатной, тогда как ниже этого предела они медленно подвергаются частичному распаду на AgI и M_2AgI_3 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$) [2, 3].) Кроме того, известно, что соединения MAg_4I_5 в низкотемпературной области переходят из высокопроводящей α -фазы в другие полиморфные модификации, что сопровождается резким снижением проводимости. Так, для RbAg_4I_5 имеют место два фазовых перехода: при -64°C ($\alpha \leftrightarrow \beta$) и при -151°C ($\beta \leftrightarrow \gamma$) [1, 4, 5]. Твердые растворы $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, впервые полученные и частично охарактеризованные в 1989–1990 гг. Личковой и Деспотули с соавторами [6–11], лишены этих недостатков и поэтому перспективны для использования в низкотемпературных технических устройствах и химических источниках тока на основе твердых электролитов [10–16]. Однако они по-прежнему остаются малоизученными из-за сложности получения в виде однофазного продукта.

В недавней работе [17] нами было выполнено сравнительное исследование транспортных свойств и электрохимической устойчивости RbAg_4I_5 и твердого раствора состава $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$; там же представлен новый способ синтеза $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, значительно облегчающий получение таких соединений. Целью данной работы является исследование электрохимических характеристик твердых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ в более широком диапазоне составов. Поскольку область гомогенности $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ достоверно не

определена, для исследования был выбран интервал $0.38 \leq x \leq 0.63$ вблизи ранее изученного состава $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$. Он лежит в пределах предполагаемой области гомогенности (согласно противоречивым данным работ [6–9], нижний предел составляет от $x = 0$ до $x = 0.25$, а верхний – от $x = 0.8$ до $x = 1.0$). Исследования электрохимических свойств $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ в настоящей работе включали в себя измерения ионной проводимости в интервале $-50\text{...}+120^\circ\text{C}$, оценку электронной составляющей проводимости и измерение потенциала окисления E_{ox} при комнатной температуре. Полученные характеристики $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ сопоставлены с аналогичными данными для хорошо изученного твердого электролита RbAg_4I_5 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые электролиты высокой чистоты $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x = 0.38; 0.50; 0.63$) и RbAg_4I_5 получали путем твердофазного синтеза. Во избежание деградации светочувствительных соединений серебра все операции при синтезе твердых электролитов, их хранение и подготовку образцов для исследования выполняли при красном освещении. Полученные порошки $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ и RbAg_4I_5 хранили в условиях изоляции от света и атмосферной влаги в перчаточном боксе Unilab Pro (MBraun, Германия) в среде сухого аргона (содержание воды $< 0.1 \text{ ppm}$).

Однофазность полученных продуктов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x = 0.38; 0.50; 0.63$) и RbAg_4I_5 контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) ($\text{Cu } K_\alpha$ излучение, $2\theta = 5\text{--}80^\circ$, шаг 0.03°) с использованием базы порошковых стандартов PDF2 (ICDD, США, Release 2016). Уточнение кристаллической структуры исследуемых материалов проводили полнопрофильным методом Ритвелда с помощью программного пакета FullProf Suite [18]. Для дополнительного подтверждения однофазности

синтезированных твердых электролитов применяли дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) с использованием прибора DSC 214 Polyma (NETZSCH, Германия); измерения проводили в интервале $-160...+190$ °С ($\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$) и $-160...+260$ °С (RbAg_4I_5) при скоростях нагрева и охлаждения 10 °С/мин.

Ионную проводимость твердых электролитов σ_i измеряли на постоянном токе четырехэлектродным методом [5, 19] с помощью потенциостата-гальваностата Р40-Х (Элинс, Россия) по методике, детально изложенной в работе [17]. Порошки электролитов засыпали в измерительную ячейку и затем прессовали при следующих давлениях: 120 МПа для RbAg_4I_5 и 215 МПа для $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$. Керамический образец электролита представлял собой столбик высотой ~ 1.5 см и диаметром 0.4 см, к которому с двух сторон припрессовывали порошок серебра ПС-3 (99.0%, НПП Дельта-пасты, Россия) для формирования обратимых по Ag^+ токовых электродов; потенциальными электродами служили точечные контакты из металлического серебра на боковой поверхности столбика [17]. Измерения вели в интервале $-50...+120$ °С с шагом от 10 до 25 °С; температуру задавали с помощью термостата/криостата Huber CC-508 (точность ± 0.1 °С). Перед каждым измерением ячейку термостатировали до установления постоянного сопротивления электролита. Величину потенциала окисления $E_{\text{ок}}$ и парциальную электронную проводимость σ_{e} твердых электролитов определяли при комнатной температуре из вольт-амперных характеристик (ВАХ), построенных методом пошаговой поляризации [19] с использованием потенциостата-гальваностата Р40-Х (Элинс, Россия) (описание методик измерений приведено в [17]).

Все ячейки для измерения ионной и электронной проводимости твердых электролитов собирали в сухом аргоновом боксе с контролируемой атмосферой при красном освещении; для проведения измерений ячейки помещали в герметичные кварцевые контейнеры во избежание контакта с атмосферной влагой (все предварительные операции проводили в боксе).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Твердофазный синтез электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ (где $x = 0.38; 0.50; 0.63$) проводили по разработанной нами методике [20], взяв в качестве исходных веществ стехиометрическую смесь CsI и заранее приготовленного твердого раствора

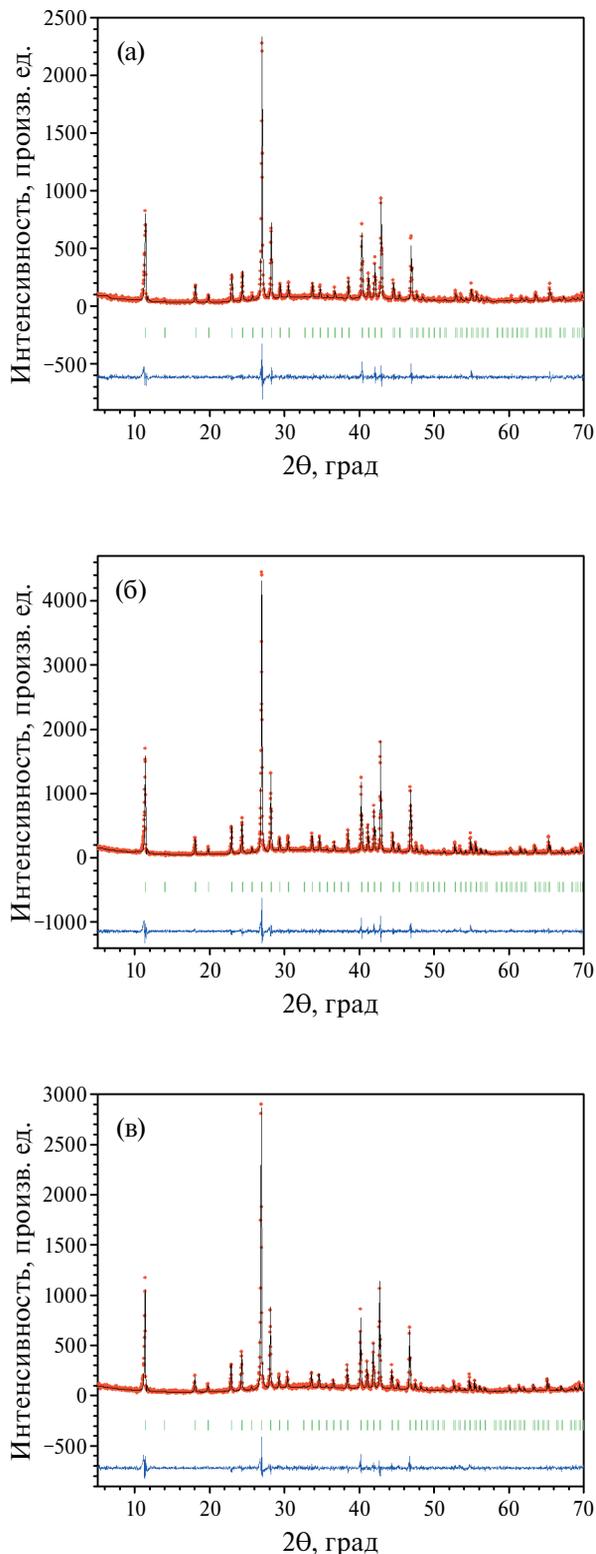


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) рентгенограммы твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, где $x = 0.38$ (а), 0.50 (б) и 0.63 (в). Штрихи – угловые положения брэгговских рефлексов. Внизу – разность между расчетом и экспериментом.

Таблица 1. Характеристики твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ и RbAg_4I_5

x	Состав электролита	a , Å	V , Å ³	χ^{2*}	d , г·см ⁻³	$T_{\text{пл}}$, °C
0.38	$\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.62}\text{I}_{2.38}$	10.943(1)	1310.3(1)	1.74	5.453	175
0.50	$\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.50}\text{I}_{2.50}$	10.964(1)	1317.9(1)	2.11	5.450	177
0.63	$\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.37}\text{I}_{2.63}$	10.991(1)	1327.6(1)	1.91	5.441	178
—	RbAg_4I_5	11.2456(3)	1422.18(7)	3.53	5.378	236

* Статистический параметр.

$\text{AgBr}_{1-y}\text{I}_y$ (где $y = 0.35; 0.38$ и 0.41 соответственно). Использование твердого раствора $\text{AgBr}_{1-y}\text{I}_y$ позволяет вести синтез $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ из двухкомпонентной шихты вместо трехкомпонентной смеси простых галогенидов серебра, что значительно облегчает и ускоряет получение однофазного продукта [17, 20]. Твердый электролит RbAg_4I_5 получали путем обычного твердофазного синтеза из стехиометрической смеси RbI и AgI и использовали как эталонный образец при исследовании электрохимических свойств твердых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$.

На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированных электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, где $x = 0.38; 0.50; 0.63$. Можно видеть, что все наблюдаемые рефлексы соответствуют основной кубической фазе типа MAg_4I_5 с пространственной группой $P4_132$. Рассчитанные параметры кристаллической структуры и рентгеновская плотность твердых электролитов приведены в табл. 1. Там же и на рис. 2 представлены данные дифференциальной сканирующей калориметрии, использованной для дополнительного контроля однофазности продуктов синтеза по характеру плавления и для обнаружения других фазовых переходов у $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$. Как видно из рис. 2, независимо от состава твердого раствора, во всей изученной области температур от -160 до 190 °C наблюдается единственный эндотермический эффект инконгруэнтного плавления вблизи 177 °C. Это подтверждает однофазность всех полученных образцов и говорит об отсутствии каких-либо низкотемпературных полиморфных превращений у твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ в изученном интервале составов $0.38 \leq x \leq 0.63$. Стабильность высокопроводящей α -фазы в низкотемпературной области вплоть до -160 °C является очевидным преимуществом $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ перед RbAg_4I_5 , претерпевающим при -64 °C и -151 °C полиморфные переходы в β - и γ -фазы соответственно [1, 4, 5].

Измерения температурных зависимостей проводимости $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ были выполнены на постоянном токе с использованием четырехконтактной измерительной ячейки собственной конструкции, как описано в работе [17]. Для суперинионных проводников, обладающих аномально высокой по сравнению с другими материалами ионной проводимостью, измерения на постоянном токе дают более точные результаты, чем импедансная спектроскопия, поскольку это прямой метод измерения объемного сопротивления макроскопического образца. В отличие от этого, в импедансной спектроскопии используется экстраполяция частотной зависимости на бесконечную частоту при принятии некоторых априорных предположений (например, об отсутствии микронеоднородностей с разными величинами проводимости). Вторым важным фактором, влияющим на корректность результатов измерения проводимости поликристаллических образцов, являются условия приготовления керамики,

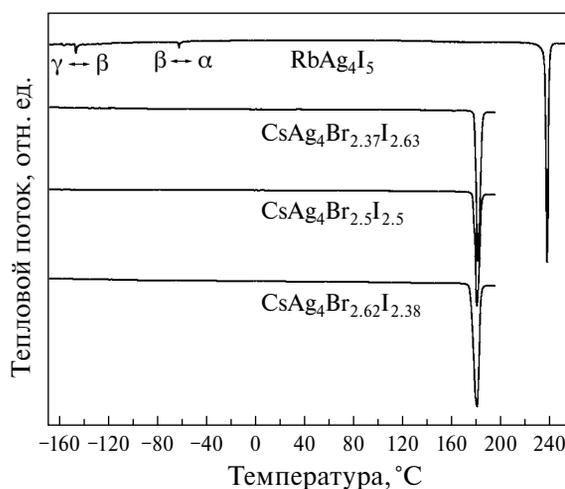


Рис. 2. Кривые ДСК для синтезированных образцов твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x = 0.38; 0.50; 0.63$) и RbAg_4I_5 .

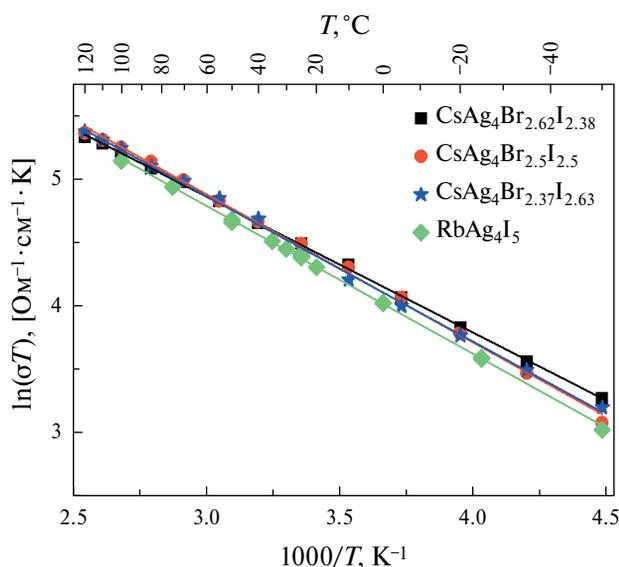


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости твердых электролитов RbAg_4I_5 и $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ (где $x = 0.38; 0.50; 0.63$).

определяющие ее плотность. Известно, что благодаря пластичности RbAg_4I_5 высокоплотную керамику из этого материала можно получить путем прессования при комнатной температуре без последующего спекания. Однако при этом давление прессования и газовая среда существенно сказываются на измеряемой величине ионной проводимости из-за влияния пористости, границ зерен и тому подобных эффектов [5, 21, 22]. По визуальным наблюдениям, порошки $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ менее пластичны, чем RbAg_4I_5 , однако они также хорошо прессуются при комнатной температуре и не требуют последующего спекания.

При измерении температурных зависимостей проводимости в интервале $-50...+120^\circ\text{C}$ использовали режим термоциклирования,

предложенный Вальверде [19], когда начальной и конечной точкой измерений служила комнатная температура (25°C). Результаты измерений представлены на рис. 3. Все экспериментальные точки для каждого из образцов хорошо укладывались на одну линию, а значения проводимости в начальной и конечной точке измерений (25°C) совпадали, что говорит о равновесности полученных величин σ_i .

Как видно из рис. 3, в координатах $\ln(\sigma T) - 1/T$ температурные зависимости проводимости для всех образцов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($0.38 \leq x \leq 0.63$) имеют прямолинейный вид и описываются уравнением Френкеля. Рассчитанные значения удельной электропроводности (σ_i) и энергии активации проводимости (E_a) для $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ суммированы в табл. 2; там же для сравнения представлены характеристики RbAg_4I_5 . Строго прямолинейный вид всех зависимостей полностью отвечает данным ДСК (рис. 2), указывающим на отсутствие каких-либо фазовых переходов в изученном температурном интервале. Кроме того, хорошо видно, что все кривые для $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ лежат очень близко друг к другу, и замещение в подрешетке галогена Br/I в пределах изученного интервала составов $0.38 \leq x \leq 0.63$ не оказывает на их ионную проводимость заметного влияния. Важно отметить, что кривая для RbAg_4I_5 располагается чуть ниже зависимостей для $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$. Величины энергии активации ионной проводимости для всех изученных твердых электролитов не превышают 10 кДж моль^{-1} (табл. 2). Близость параметров ионного переноса у $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ и RbAg_4I_5 , очевидно, вызвана сходством кристаллической структуры и идентичными механизмами транспорта ионов Ag^+ . Можно предполагать, что, как и у RbAg_4I_5 , низкие значения активационного барьера ионной проводимости у твердых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($0.38 \leq x \leq 0.63$) обусловлены наличием в кристаллической решетке

Таблица 2. Электрохимические характеристики твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$

x	Состав электролита	σ_i , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$			E_a , кДж моль^{-1}	σ_{el} , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	E_{ox}^* , В
		100 °C	25 °C	-50 °C			
0.38	$\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.62}\text{I}_{2.38}$	0.49	0.31	0.12	8.9 ± 0.2	1×10^{-8}	0.78 ± 0.03
0.50	$\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.50}\text{I}_{2.50}$	0.51	0.30	0.10	9.7 ± 0.1	7×10^{-9}	0.77 ± 0.10
0.63	$\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.37}\text{I}_{2.63}$	0.50	0.29	0.11	9.5 ± 0.1	9×10^{-9}	0.75 ± 0.05
—	RbAg_4I_5	0.56	0.33	0.11	9.7 ± 0.1	2×10^{-8}	0.63 [19]

* Относительно Ag^0/Ag^+ .

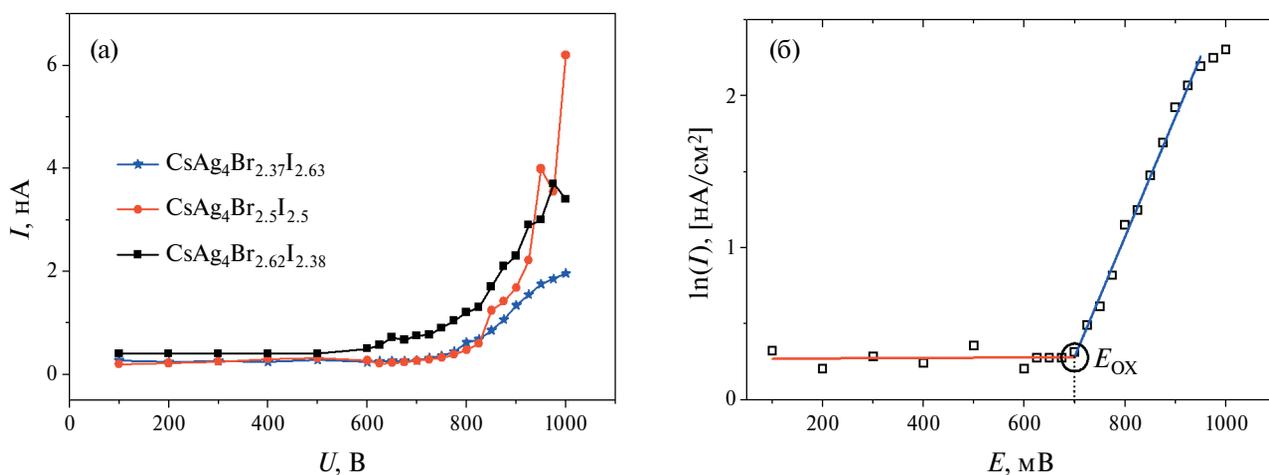


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ (а) и оценка потенциала окисления E_{ox} на примере $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.37}\text{I}_{2.63}$ (б). (Для удобства сопоставления кривых на рис. 4а значения плотности тока умножены на толщину электролита; площади сечения всех образцов электролитов одинаковы и равны 0.20 cm^2 .)

большого числа малозаселенных позиций серебра трех различных типов и влиянием корреляционных эффектов на динамику ионов [5, 23, 24].

Вольт-амперные характеристики твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ (где $x = 0.38, 0.50$ и 0.63) приведены на рис. 4; кривые были получены с использованием пошаговой потенциостатической методики на основе метода Хэбба – Вагнера [17, 19]. Для расчета величины σ_{el} использовали области плато на кривых ВАХ электролитов (100–500 мВ), в пределах которых преобладает диффузионный перенос электронов и пренебрежимо мал вклад дырочной проводимости (в соответствии с анализом, приведенным в работе [19]). Для расчета σ_{el} использовали формулу

$$\sigma_{el} = \frac{i_p \bar{e} L}{kT}, \quad (1)$$

где i_p – величина плотности тока в области плато, \bar{e} – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура, L – толщина образца электролита. Полученные результаты приведены в табл. 2. Можно видеть, что электронная проводимость всех изученных твердых электролитов пренебрежимо мала по сравнению с ионной, при этом вклад электронной составляющей у $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($0.38 \leq x \leq 0.63$) несколько меньше, чем у RbAg_4I_5 (табл. 2).

Потенциал окисления твердых электролитов, имеющий важное прикладное значение при выборе материала положительного электрода для химических источников тока на их основе,

также определяли из ВАХ (рис. 4). Величину E_{ox} оценивали путем нахождения точки пересечения двух отрезков прямых, аппроксимирующих два участка кривой ВАХ: 1) плато, отвечающее диффузионному току и 2) участка, отвечающего экспоненциальному росту тока при протекании электродной реакции разложения электролита. Пример приведен на рис. 4б. Полученные результаты показали, что твердые электролиты $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ в изученной области составов $0.38 \leq x \leq 0.63$ превосходят RbAg_4I_5 по своей электрохимической устойчивости (разница E_{ox} составляет более 100 мВ, см. табл. 2). По-видимому, это обусловлено влиянием ионов Br^- , более устойчивых к окислению на аноде, чем I^- (теоретические значения потенциалов разложения AgBr и AgI при 25°C , рассчитанные из стандартной энергии Гиббса образования этих соединений, составляют 1.00 и 0.69 В, соответственно). Повышенные значения E_{ox} являются большим преимуществом $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ перед RbAg_4I_5 . В химических источниках тока на основе таких электролитов можно использовать материалы положительного электрода с более высоким потенциалом относительно Ag^0/Ag^+ , увеличив тем самым плотность энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены однофазные образцы твердых растворов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ в интервале составов $0.38 \leq x \leq 0.63$ и измерены их электротранспортные характеристики. Показано, что ионная

проводимость $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, независимо от состава, очень близка к таковой для RbAg_4I_5 и характеризуется низкой энергией активации (≤ 10 кДж моль⁻¹). Вклад электронной составляющей проводимости твердых растворов пренебрежимо мал ($\sim 10^{-9}$ Ом⁻¹ см⁻¹ при 25 °С) на фоне ионной проводимости (~ 0.3 Ом⁻¹ см⁻¹ в тех же условиях). Показано, что повышенная электрохимическая устойчивость $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ по сравнению с RbAg_4I_5 характерна для всех образцов в пределах $0.38 \leq x \leq 0.63$. Отсутствие каких-либо фазовых переходов ниже температуры плавления, подтвержденное данными ДСК и прямолинейными зависимостями ионной проводимости в координатах Френкеля, делает $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ перспективными материалами для использования в низкотемпературных ХИТ и других электрохимических устройствах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН по теме № 0320-2019-0005 (Рег. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6) и Государственным заданием ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН по теме № 0089-2019-0007 (Рег. № НИОКТР ААА-А-А19-119061890019-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Geller, S., Crystal structure of the solid electrolyte, RbAg_4I_5 , *Science*, 1967, vol. 157, no. 3786, p. 310. DOI: 10.1126/science.157.3786.310
- Topol, L.E. and Owens, B.B., Thermodynamic studies in the high-conducting solid systems rubidium iodide-silver iodide, potassium iodide-silver iodide, and ammonium iodide-silver iodide, *J. Phys. Chem.*, 1968, vol. 72, no. 6, p. 2106. <https://doi.org/10.1021/j100852a038>
- Bradley, J.N. and Greene, P.D., Solids with high ionic conductivity in Group 1 halide systems, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, vol. 63, p. 424. <https://doi.org/10.1039/TF9676300424>
- Owens, B.B. and Argue, G.R., High-conductivity solid electrolytes: MAg_4I_5 , *Science*, 1967, vol. 157, p. 308. <https://doi.org/10.1126/science.157.3786.308>
- Иванов-Шиц, А.К., Мурин, И.В. *Ионика твердого тела*, в 2 т. Т.1, Спб.: Изд-во С.- Петерб. ун-та, 2000. 616 с. [Ivanov-Shits, A.K. and Murin, I.V. *Solid state Ionics*, in 2 vols. (in Russian), vol. I, St. Petersburg: Publ. House of St. Petersburg Univer., 2000. 616 p.]
- Деспотули, А.Л., Личкова, Н.В., Миненкова, Н.А., Носенко, С.В. Получение и некоторые свойства тонких пленок твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ и RbAg_4I_5 . *Электрохимия*. 1990. Т. 26. С. 1524. [Despotuli, A.L., Lichkova, N.V., Minenkova, N.A., and Nosenko, S.V., Preparation and Certain Properties of $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ and RbAg_4I_5 Thin Film Solid Electrolytes, *Elektrokhimiya* (in Russian), 1990, vol. 26, p. 1524.]
- Личкова, Н.В., Деспотули, А.Л., Загороднев, В.Н., Миненкова, Н.А., Шахлевич, К.В. Ионная проводимость твердых электролитов в двух- и трехкомпонентных стеклообразующих системах AgX-CsX (X=Cl, Br, I). *Электрохимия*. 1989. Т. 25. С. 1636. [Lichkova, N.V., Despotuli, A.L., Zagorodnev, V.N., Minenkova, N.A., and Shakhlevich, K.V., Ionic conductivity of solid electrolytes in two- and three-component glass-forming systems AgX-CsX (X=Cl, Br, I), *Elektrokhimiya* (in Russian), 1989, vol. 25, p. 1636.]
- Деспотули, А.Л., Загороднев, В.Н., Личкова, Н.В., Миненкова, Н.А. Новые высокопроводящие твердые электролиты: $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$, $0.25 \leq x \leq 1$. *Физика твердого тела*. 1989. Т. 31. № 9. С. 242. [Despotuli, A.L., Zagorodnev, V.N., Lichkova, N.V., and Minenkova, N.A., New high conductive $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($0.25 < x < 1$) solid electrolytes, *Fiz. Tverd. Tela* (Leningrad) (in Russian), 1989, vol. 31, no. 9, p. 242.]
- Lichkova, N.V., Despotuli, A.L., Zagorodnev, V.N., and Minenkova, N.A., Superionic glasses based on silver and cesium monohalides, *Mater. Sci. Forum*, 1991, vol. 67-68, p. 601. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.67-68.601>
- Личкова, Н.В., Деспотули, А.Л., Загороднев, В.Н., Миненкова, Н.А. Твердый электролит, Пат. RU 1 697 573 С. Н01М 6/18 (1995.01) (Россия). 1989. [Lichkova, N.V., Despotuli, A.L., Zagorodnev, V.N., and Minenkova, N.A. Solid electrolyte, *Patent RU 1 697 573 P. H01M 6/18 (1995.01)* (Russia), 1989.]
- Деспотули, А.Л., Личкова, Н.В. Ионистор, Пат. RU 2 012 105 С1, МПК H01M 6/18. Россия, 1991. [Despotuli, A.L. and Lichkova, N.V., Ionistor, *Patent RU 2,012 105 C1, IPC H01M 6/18* (Russia), 1991.]
- Толстогузов, А.Б., Белых, С.Ф., Гололобов, Г.П., Гуров, В.С., Гусев, С.И., Суворов, Д.В., Таганов, А.И., Fu, D.J., Ai, Z., Liu, C.S. Ионные источники на твердых электролитах для аэрокосмического применения и ионно-лучевых технологий (обзор). *Приборы и техника эксперимента*. 2018. № 2. С. 5. [Tolstoguzov, A.B., Belykh, S.F., Gololobov, G.P., Gurov, V.S., Gusev, S.I., Suvorov, D.V., Taganov, A.I., Fud, D.J., Ai, Z., and Liu, C.S., Ion-beam

- sources based on solid electrolytes for aerospace applications and ion-beam technologies (Review), *Instruments and Experimental Techniques*, 2018, vol. 61, no. 2, p. 159.]
<https://doi.org/10.7868/S0032816218020106>
13. Деспотули, А.Л., Андреева, А.В. Наноионика: новые материалы и суперконденсаторы. *Рос. нанотехнологии*. 2010. Т. 5. № 7-8. С. 89. [Despotuli, A.L. and Andreeva, A.V., Nanoionics: New Materials and Supercapacitors, *Nanotechnologies in Russia*, 2010, vol. 5, no. 7–8, p. 506.]
DOI: 10.1134/S1995078010070116
 14. Owens, B.V., Solid state electrolytes: overview of materials and applications during the last third of the Twentieth Century, *J. Power Sources*, 2000, vol. 90, p. 2.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00436-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00436-5)
 15. Palakkathodi Kammampata, S. and Thangadurai, V., Cruising in ceramics – discovering new structures for all-solid-state batteries – fundamentals, materials, and performances, *Ionics*, 2018, vol. 24, no. 3, p. 639.
<https://doi.org/10.1007/s11581-017-2372-7>
 16. Glukhov, A.A., Belmesov, A.A., Nechaev, G.V., Ukshe, A.E., Reznitskikh, O.G., Bukun, N.G., Shmygleva, L.V., and Dobrovolsky, Y.A., Anode material for all-solid-state battery based on solid electrolyte $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$: Theory and experiment, *Mater. Sci. and Engineering: B*, 2022, vol. 278, art. 115617.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115617>
 17. Резницких, О.Г., Ярославцева, Т.В., Глухов, А.А., Попов, Н.А., Урусова, Н.В., Букун, Н.Г., Добровольский, Ю.А., Бушкова О.В. Синтез и сравнительное исследование электрохимических характеристик твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ и RbAg_4I_5 . *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 676. DOI: 10.31857/S0424857022100103. [Reznitskikh, O.G., Yaroslavtseva, T.V., Glukhov, A.A., Popov, N.A., Urusova, N.V., Bukun, N.G., Dobrovolsky, Yu. A., and Bushkova, O.V., Synthesis and comparative investigation of the electrochemical characteristics of $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ and RbAg_4I_5 solid electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 927.]
<https://doi.org/10.1134/S102319352210010X>
 18. Rodríguez-Carvajal, J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B*, 1993, vol. 192, no. 1–2, p. 55.
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-1](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-1)
 19. Valverde, N., Thermodynamic stabilization of the solid electrolyte RbAg_4I_5 , *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. and Technol.*, 1980, vol. 127, no. 11, p. 2425.
<https://doi.org/10.1149/1.2129487>
 20. Бушкова, О.В., Резницких, О.Г., Ярославцева, Т.В., Попов, Н.А., Непомилуев, А.М., Новиков, Д.В., Добровольский, Ю.А. Способ получения твердого электролита. Пат. 2720349 (Россия), 2019. [Bushkova, O.V., Reznitskikh, O.G., Yaroslavtseva, T.V., Popov, N.A., Nepomiluev, A.M., Novikov, D.V., and Dobrovolsky, Yu.A., Method of obtaining a solid electrolyte, Patent 2720349 (Russia), 2019.]
 21. Shahi, K. and Chandra, S., Thermoelectric power of the superionic conductors Ag_4MI_5 (M= K and Rb), *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1976, vol. 9, no. 16, p. 3105.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/9/16/016>
 22. Scrosati, B., Germano, G., and Pistoia, G., Electrochemical properties of RbAg_4I_5 solid electrolyte: I. Conductivity studies. *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, no. 1, p. 86.
<https://doi.org/10.1149/1.2407958>
 23. Укше, Е.А., Букун, Н.Г. *Твердые электролиты*, М.: Наука, 1977. 176 с. [Ukshe, E.A. and Bukun, N.G., *Solid Electrolytes*, Moscow: Nauka, 1977. 176 p.]
 24. Zolotoyabko, E.V. and Ovanesyan, N.S., Moessbauer diffraction in the superionic conductor RbAg_4I_5 , *Phys. Status Solidi. B, B. Research.*, 1985, vol. 129, no. 2, p. 587.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221290216>