

УДК 544.31: 546.57'23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ag_8GeSe_6-Ag_8SnSe_6$

¹Алвердиев И.Дж., ²Машадиева Л.Ф., ²Имамалиева С.З., ¹Юсиров Ю.А.

¹Гянджинский Государственный Университет, Баку;

²Институт Катализа и Неорганической Химии НАНА, Баку, e-mail: _samira@mail.ru

Измерением ЭДС концентрационных относительно серебряного электрода цепей с твердым электролитом Ag_4RbI_5 в интервале температур 290-430К изучена система $Ag_8GeSe_6-Ag_8SnSe_6$. Подтверждено образование непрерывных рядов твердых растворов между обеими кристаллическими модификациями исходных соединений. Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные молярные функции серебра в сплавах, а также термодинамические функции фазовых переходов исходных соединений и твердых растворов $Ag_8Ge_{1-x}Sn_xSe_6$.

Ключевые слова: система $Ag_8GeSe_6-Ag_8SnSe_6$, твердые растворы, метод ЭДС, твердый электролит Ag_4RbI_5 , термодинамические свойства

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $Ag_8Ge_{1-x}Sn_xSe_6$

¹Alverdiyev I.J., ²Mashadiyeva L.F., ²Imamaliyeva S.Z., ¹Yusirov Y.A.

¹Ganja State University, Baku;

²Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of NAS, Baku, e-mail: _samira@mail.ru

The system $Ag_8GeSe_6-Ag_8SnSe_6$ was studied by electromotive force (EMF) measurements of the concentration chains with Ag_4RbI_5 solid electrolyte within 290-430K temperature interval. The formation of a continuous series of solid solutions between the two crystal modifications of the starting compounds is confirmed. The partial molar thermodynamic functions of silver as well as the thermodynamic functions of the phase transitions of starting compounds and $Ag_8Ge_{1-x}Sn_xSe_6$ solid solutions were calculated based on the results of the EMF measurements

Keywords: $Ag_8GeSe_6-Ag_8SnSe_6$ system, solid solutions, EMF method, Ag_4RbI_5 solid electrolyte, thermodynamic properties

Сложные халькогениды серебра и фазы переменного состава на их основе являются ценными функциональными материалами, обладающими термоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическими и др. свойствами. Некоторые из них обладают высокой ионной проводимостью по катиону Ag^+ и могут быть использованы в качестве электрохимических сенсоров, электродов или электролитных материалов в устройствах электрохимического превращения энергии [3, 5, 7].

Для разработки и оптимизации методов синтеза и выращивания монокристаллов многокомпонентных халькогенидов серебра необходимы надежные данные по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соответствующих систем. В работах [4, 6, 8] нами представлены результаты комплексного исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств некоторых систем, составленных из бинарных и тройных халькогенидов серебра, германия и олова. В [1] установлено, что система $Ag_8GeSe_6-Ag_8SnSe_6$ квазибинарна и имеет фазовую диаграмму с непрерывными рядами твердых растворов между обеими модификациями исходных соединений.

Данная работа посвящена изучению термодинамических свойств твердых растворов $Ag_8GeSe_6-Ag_8SnSe_6$ методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 .

Исходные тройные соединения Ag_8GeSe_6 и Ag_8SnSe_6 плавятся конгруэнтно при 1176 и 1027 К и претерпевают полиморфные превращения при 321 и 355 К соответственно [3,10].

Низкотемпературная модификация Ag_8GeSe_6 имеет орторомбическую (пр.гр. Pmn2₁, Пр.гр. Pmn2₁, $a = 0.7823$, $b = 0.7712$, $c = 1.0885$ нм) [3], а высокотемпературная – кубическую (Пр.гр.F-43m, $a = 1.099$ нм структуру) [10]. Обе кристаллические модификации соединения Ag_8SnSe_6 изоструктурны с Ag_8GeSe_6 имеют следующие параметры: $a = 0.79168$, $b = 0.78219$, $c = 1.10453$ нм [9] и $a = 1.112$ нм [10].

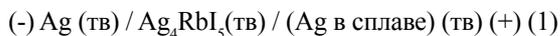
Материалы и методы исследования

Для проведения исследований были синтезированы тройные соединения Ag_8GeSe_6 и Ag_8SnSe_6 . Синтез проводили сплавлением стехиометрических количеств соответствующих элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных (~ 10⁻²Па) кварцевых ампулах по методике в [1]. Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА.

Сплавлением исходных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых

ампулах синтезировали сплавы системы $Ag_8GeSe_6 - Ag_8SnSe_6$, которые для гомогенизации отжигались при 900К в течение 500 ч. и охлаждались в режиме выключенной печи.

Исследования образцов проводили измерением ЭДС концентрационных цепей типа



в которых электролитом служил твердый супер-ионный проводник Ag_4RbI_5 , обладающий высокой ионной проводимостью уже при комнатной температуре [5]. Левым электродом служило металлическое серебро, а правыми электродами – равновесные сплавы исследуемой системы с различными составами.

ЭДС измеряли компенсационным методом с помощью цифрового вольтметра марки В7-34А в интервале температур 290÷430 К. Измерения сначала проводили в температурном интервале существования высокотемпературных твердых растворов, а затем – низкотемпературных [1]. Первые равновесные значения были получены после 25-30 ч. после выдерживания ячейки при 380К, последующие – через каждые 3 ч. после установления определенной температуры. Равновесными считали те значения ЭДС, которые при неоднократном измерении при данной температуре отличались друг от друга не более, чем на 0,5 мВ независимо от направления изменения температуры.

Методика составления электрохимических цепей и измерений ЭДС подробно описаны в [2, 7].

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты измерений ЭДС концентрационных цепей типа (1) представлены на рис. 1. Как видно, температурная зависимость ЭДС для каждого образца системы $Ag_8GeSe_6 - Ag_8SnSe_6$ имеет вид двух прямых с точкой излома. Данные рис. 1 находятся в соответствии с результатами [1] об образовании непрерывных рядов твердых растворов между двумя модификациями исходных соединений, а температуры излома практически совпадают с температурами полиморфных переходов исходных соединений и твердых растворов.

Для проведения термодинамических расчетов результаты измерений ЭДС были обработаны в приближении их линейной температурной зависимости методом наименьших квадратов и представлены (табл. 1) в виде уравнений типа [2, 7]:

$$E = a + bT \pm t \left[\frac{S_E^2}{n} + S_b^2 (T_i - \bar{T})^2 \right]^{1/2}$$

(t – критерий Стюдента, S_E^2 и S_b^2 – дисперсии отдельных измерений ЭДС и коэффициента b , соответственно).

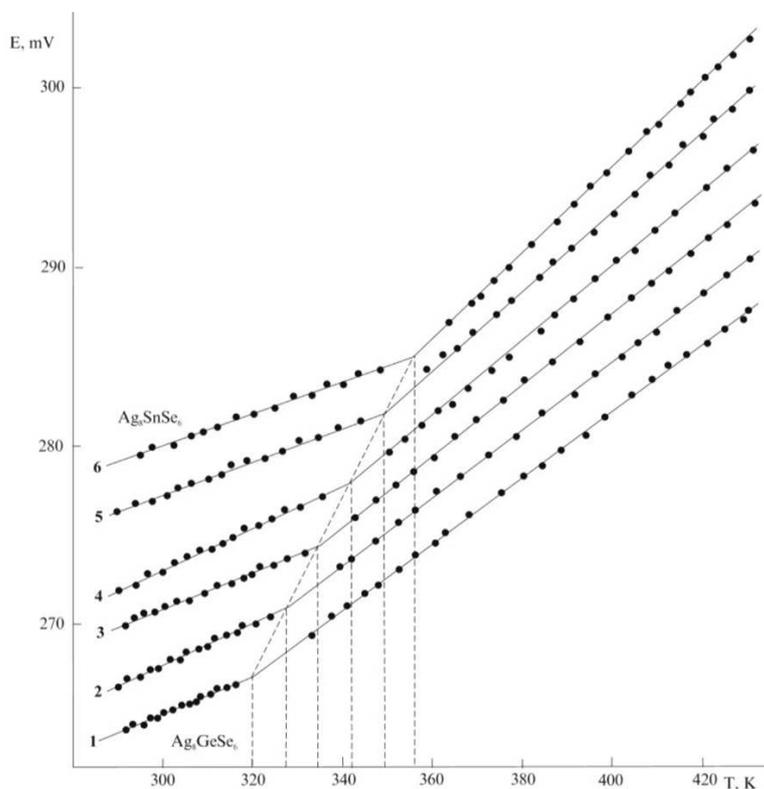


Рис. 1. Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) для сплавов $Ag_8GeSe_6 - Ag_8SnSe_6$: 1 – Ag_8GeSe_6 ; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80 мол% Ag_8SnSe_6 ; 6 – Ag_8SnSe_6

Таблица 1

Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1)
для сплавов системы $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$

Фаза	T, K	$E, \text{mV} = a + bT \pm tS_E(T)$
$(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_I$	298-317	$237,7 + 0,092T \pm 2,2 \left[\frac{0,06}{15} + 4 \cdot 10^{-5} (T - 306,9)^2 \right]^{1/2}$
$(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_{II}$	325-430	$218,2 + 0,153T \pm 2 \left[\frac{0,18}{24} + 8,1 \cdot 10^{-6} (T - 371,4)^2 \right]^{1/2}$
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Se}_6)_I$	290-325	$240,4 + 0,091T \pm 2,2 \left[\frac{0,05}{16} + 3,2 \cdot 10^{-5} (T - 308,2)^2 \right]^{1/2}$
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Se}_6)_{II}$	330-430	$224,5 + 0,152T \pm 2 \left[\frac{0,22}{26} + 1,4 \cdot 10^{-6} (T - 376,6)^2 \right]^{1/2}$
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Se}_6)_I$	290-330	$243,9 + 0,090T \pm 2,2 \left[\frac{0,05}{16} + 3,3 \cdot 10^{-5} (T - 312,1)^2 \right]^{1/2}$
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Se}_6)_{II}$	340-430	$227,7 + 0,150T \pm 2 \left[\frac{0,29}{24} + 2,3 \cdot 10^{-6} (T - 379,2)^2 \right]^{1/2}$
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{Se}_6)_I$	290-335	$246,1 + 0,092T \pm 2,2 \left[\frac{0,07}{16} + 4,0 \cdot 10^{-5} (T - 317,5)^2 \right]^{1/2}$
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{Se}_6)_{II}$	345-430	$230,6 + 0,150T \pm 2 \left[\frac{0,35}{24} + 4,3 \cdot 10^{-6} (T - 384,3)^2 \right]^{1/2}$
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{Se}_6)_I$	290-340	$250,8 + 0,088T \pm 2,2 \left[\frac{0,08}{16} + 1,7 \cdot 10^{-5} (T - 328,4)^2 \right]^{1/2}$
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{Se}_6)_{II}$	355-430	$232,4 + 0,146T \pm 2 \left[\frac{0,21}{24} + 1,4 \cdot 10^{-6} (T - 389,1)^2 \right]^{1/2}$
$(\text{Ag}_8\text{SnSe}_6)_I$	298-350	$253,5 + 0,089T \pm 2,2 \left[\frac{0,08}{15} + 1,5 \cdot 10^{-5} (T - 328,2)^2 \right]^{1/2}$
$(\text{Ag}_8\text{SnSe}_6)_{II}$	360-430	$233,6 + 0,145T \pm 2 \left[\frac{0,28}{24} + 2,2 \cdot 10^{-5} (T - 394,3)^2 \right]^{1/2}$

Из данных табл. 1 по соотношениям [2]

$$\Delta \bar{G}_{Ag} = -zFE$$

$$\Delta \bar{H}_{Ag} = -z \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] = -zFa$$

$$\Delta \bar{S}_{Ag} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = zFb$$

рассчитали парциальные молярные термодинамические функции серебра в высоко-

температурных твердых растворах при 400 К и низкотемпературных при 298К (табл. 2).

Кривые концентрационных зависимостей этих функций при соответствующих температурах (рис. 2) имеют вид, характерный для систем, образующих неограниченные твердые растворы замещения.

Полученные значения парциальных молярных функций серебра позволили вычислить термодинамические функции полиморфного превращения соединений Ag_8GeSe_6 и Ag_8SnSe_6 , а также промежуточных твердых растворов.

Таблица 2

Относительные парциальные термодинамические функции серебра в системе $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$

Фаза	Т, К	$-\overline{\Delta G}_{\text{Ag}}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{Ag}}$	$\overline{\Delta S}_{\text{Ag}}$
		кДж×мол ⁻¹		Дж×мол ⁻¹ ×К ⁻¹
$(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_I$	298	25,582 ± 0,014	22,93 ± 0,38	8,88 ± 1,23
$(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_{II}$	400	26,968 ± 0,017	21,05 ± 0,20	14,76 ± 0,55
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Se}_6)_I$	298	25,812 ± 0,018	23,20 ± 0,37	8,78 ± 1,20
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Se}_6)_{II}$	400	27,528 ± 0,019	21,66 ± 0,10	14,67 ± 0,72
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Se}_6)_I$	298	26,121 ± 0,021	23,53 ± 0,38	8,68 ± 1,22
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Se}_6)_{II}$	400	27,759 ± 0,022	21,97 ± 0,13	14,47 ± 0,93
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{Se}_6)_I$	298	26,391 ± 0,030	23,75 ± 0,43	8,88 ± 1,34
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{Se}_6)_{II}$	400	28,039 ± 0,023	22,25 ± 0,17	14,47 ± 1,27
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{Se}_6)_I$	298	26,729 ± 0,030	24,20 ± 0,27	8,49 ± 0,75
$(\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{Se}_6)_{II}$	400	28,058 ± 0,018	22,42 ± 0,11	14,09 ± 0,72
$(\text{Ag}_8\text{SnSe}_6)_I$	298	25,582 ± 0,014	22,93 ± 0,38	8,88 ± 1,23
$(\text{Ag}_8\text{SnSe}_6)_{II}$	400	26,968 ± 0,022	21,05 ± 0,21	14,76 ± 0,55

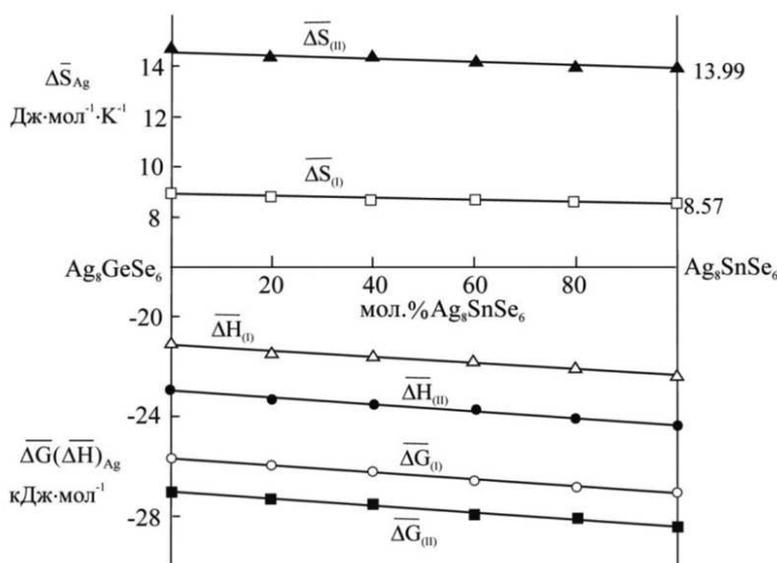


Рис. 2. Зависимости парциальных термодинамических функций серебра от состава в системе $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ при 298К и 400К

Теплота полиморфного превращения соединений может быть вычислена как разность теплот образования его модификаций

$$\Delta H_{\text{п.п.}} = \Delta_f H^0(\beta) - \Delta_f H^0(\alpha), \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{п.п.}}$ – теплота полиморфного превращения соединения, $\Delta_f H^0(\beta)$ и $\Delta_f H^0(\alpha)$ – теплоты образования двух модификаций. Согласно фазовой диаграмме [3], парциальные молярные функции серебра в Ag_8GeSe_6 относятся к потенциалобразующей реакции



из которой следует, что GeSe_2 вносит одинаковый вклад в функции $\Delta_f H^0(\beta)$ и $\Delta_f H^0(\alpha)$. Поэтому в соотношении (2) указанные интегральные термодинамические функции можно заменить соответствующими парциальными молярными функциями серебра

$$\Delta H_{\text{п.п.}} = 8[\overline{\Delta H}_{\text{Ag}}(\beta) - \overline{\Delta H}_{\text{Ag}}(\alpha)]. \quad (3)$$

Таблица 3

Термодинамические функции полиморфных превращений исходных соединений и твердых растворов системы $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$

Фаза	$T_{\text{п.п.}}, \text{K}$	$\Delta H_{\text{п.п.}}, \text{кДж} \times \text{мол}^{-1}$	$\Delta S_{\text{п.п.}}, \text{Дж} \times \text{K}^{-1} \times \text{мол}^{-1}$
Ag_8GeSe_6	320	$15,0 \pm 4,6$	$47,0 \pm 14,5$
$\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Se}_6$	327	$12,3 \pm 3,8$	$37,6 \pm 11,6$
$\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Se}_6$	334	$12,5 \pm 4,1$	$37,4 \pm 12,3$
$\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{Se}_6$	342	$12,0 \pm 4,8$	$35,1 \pm 14,0$
$\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{Se}_6$	349	$14,2 \pm 3,0$	$40,7 \pm 8,6$
Ag_8SnSe_6	355	$15,4 \pm 4,7$	$43,3 \pm 13,2$

Это выражение более удобно для расчета $\Delta H_{\text{п.п.}}$, так как в него не входит погрешность теплоты образования GeSe_2 . Энтропия полиморфного превращения вычислена по уравнению

$$\Delta S_{\text{п.п.}} = \Delta H_{\text{п.п.}} / T_{\text{п.п.}}$$

Аналогичные расчеты проведены для Ag_8SnSe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_6$ (табл. 3).

Относительно высокие погрешности полученных данных связаны с тем, что в методе ЭДС в отличие от свободной энергии Гиббса, энтальпия и энтропия рассчитываются косвенно из коэффициента температурной зависимости [2].

Заключение

Методом ЭДС с твердым Ag^+ проводящим электролитом подтверждено образование непрерывных рядов твердых растворов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_6$ между высокотемпературными кубическими и низкотемпературными орторомбическими модификациями тройных соединений Ag_8GeSe_6 и Ag_8SnSe_6 и определены температуры их полиморфных превращений. Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия серебра в обеих модификациях этих соединений и твердых растворов, а также теплоты и энтропии их полиморфных переходов.

Работа выполнена при поддержке Фонда Науки при Государственной Нефтяной Компании Азербайджанской Республики

(Грант по проекту «Получение и исследование новых функциональных материалов на основе многокомпонентных халькогенидов металлов для альтернативных источников энергии и электронной техники», 2014).

Список литературы

1. Алиева З.М., Багхери С.М., Алвердиев И.Дж, Юсубов Ю.А., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Ag}_2\text{Se-Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ // Неорган.матер., 2014, т. 50, № 10, С. 1063–1068.
2. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. – Баку, ЭЛМ, 2011, 306 с.
3. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. – Баку: БГУ, 1993. – 342 с.
4. Багхери С.М., Алвердиев И.Дж, Юсубов Ю.А., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ и некоторые свойства твердых растворов // Азерб. Хим.Ж., 2014. – № 3. – С. 15–21.
5. Иванов-Щиц А.К., Мурын И.В. Ионика твердого тела. т. 1, изд. С.-Петербург.ун-та: 2000, 616 с.
6. Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S., Alverdiyev I.J., Yusubov Yu.A., Babanly M.B. The phase equilibria in the $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ system // J. Alloys Compd., 2014, v. 611, P. 395–400.
7. Babanly M.B., Yusubov Y.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides. / Electromotive force and measurement in several systems. Ed.S. Kara. Intechweb.Org, 2011, P. 57–78.
8. Bagheri S.M., Imamaliyeva S.Z., Mashadiyeva L.F., Babanly M.B. Phase equilibria in the $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ system // Intern. J. Advanced Scientific and Technical Research, 2014, Issue 4, № 2, P. 291–296.
9. Gulay L.D., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Crystal structure of $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ // J. Alloys Compd., 2002, v. 339, P. 113–117.
10. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te) // Bull. Soc. Chim. Fr. (1968) 2263–2275.