

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК СИТЕМИ Ag–Te–AgCl

*Мороз М.В.^{1, 2, *}, Демченко П.Ю.², Перевізник О.Б.², Прохоренко М.В.³,
Прохоренко С.В.³, Решетняк О.В.²*

¹ Національний університет водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, 33000, м. Рівне

² Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів

³ Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. Степана Бандери, 12, 79013, м. Львів,

* E-mail: m.v.moroz@niwmt.edu.ua

Система Ag–Te–AgCl в частині Ag₂Te–Te–AgCl (I) характеризується формуванням проміжних сполук формульних складів Ag₁₉Te₆Cl₇, Ag₁₀Te₄Cl₃, Ag₅Te₂Cl та Ag₂₃Te₁₂Cl [1, 2]. Матеріали за участі трикомпонентних сполук оцінені як перспективні для практичного застосування в термоелектричних приладах [3].

В наших дослідженнях методом електрорушійних сил (ЕРС) [4] здійснено триангуляцію концентраційного простору системи Ag–Te–AgCl в частині (I) за участі трикомпонентних сполук при $T < 500$ К. Встановлено формування фазових областей: AgCl–Ag₁₉Te₆Cl₇–Te, Ag₁₉Te₆Cl₇–Ag₁₀Te₄Cl₃–Te, Ag₁₀Te₄Cl₃–Ag₅Te₂Cl–Te, Ag₁₉Te₆Cl₇–Ag₅Te₂Cl–Ag₁₀Te₄Cl₃, Ag₅Te₂Cl–Ag₂Te–Ag₂₃Te₁₂Cl, Ag₅Te₂Cl–Ag₂₃Te₁₂Cl–Te, Ag₂₃Te₁₂Cl–Ag₂Te–Ag_{1.9}Te, Ag₂₃Te₁₂Cl–Ag_{1.9}Te–Ag₅Te₃ та Ag₂₃Te₁₂Cl–Ag₅Te₃–Te, рис. 1.

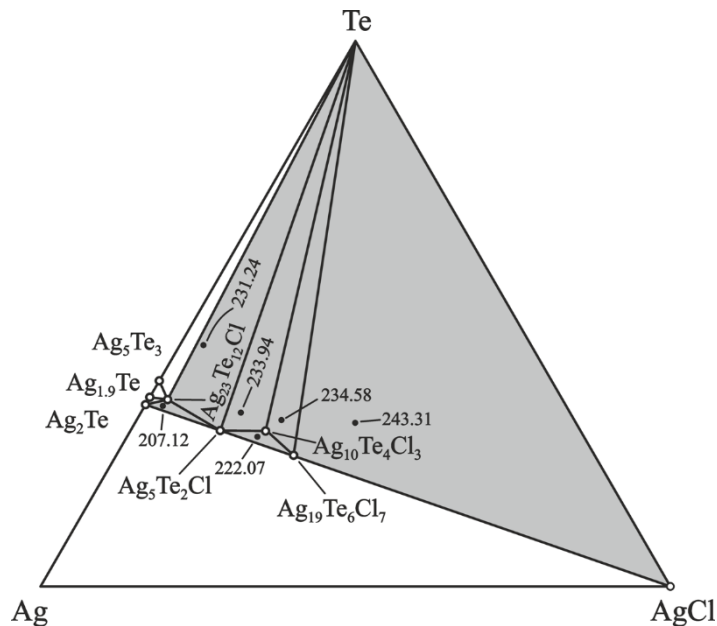


Рис. 1. Рівноважне фазоутворення системи Ag–Te–AgCl в частині AgCl–Ag₂Te–Te. Крапками позначено склади позитивних електродів електрохімічних комірок та значення ЕРС (мВ) при 460 К.

Правильність поділу рівноважного концентраційного простору системи Ag–Te–AgCl за участі трикомпонентних сполук підтверджено такими положеннями:

а) електрохімічні комірки (ЕХК) з позитивними електродами (ПЕ) фазових областей характеризуються різними значеннями ЕРС при $T=\text{const}$ в інтервалі 420–500 К;

б) більш віддалена від точки срібла фазова область характеризується вищим значенням ЕРС, рис. 1;

в) розрахунками значень термодинамічних функцій сполук $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ та $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}_{12}$ в межуючих фазових областях.

Просторове положення встановлених фазових областей відносно фігуративної точки срібла використано для запису рівнянь сумарних потенціалвизначаючих реакцій за участі трикомпонентних сполук. Потенціалвизначаючі процеси досліджено в ЕХК структури: $\text{C}|\text{Ag}|\text{скло } \text{Ag}_2\text{GeS}_3|\text{R}(\text{Ag}^+)|\text{ПЕ}|\text{C}$, де Ag – лівий електрод (порошкоподібне срібло), скло Ag_2GeS_3 – мембрана з суто іонною (Ag^+) провідністю, $\text{R}(\text{Ag}^+)$ – область дифузії іонів Ag^+ з лівого електроду в ПЕ. На етапі виготовлення комірок ПЕ – це добре перемішана, дрібнодисперсна (розмір частинок ≤ 5 мкм) фазово нерівноважна суміш елементів Ag, Te та AgCl. Співвідношення компонентів ПЕ встановлено за рівняннями потенціалвизначаючих реакцій у відповідній фазових областях. Синтез рівноважного набору фаз, за участі трикомпонентних сполук здійснено в області $\text{R}(\text{Ag}^+)$ ЕХК. Тривалість синтезу становила ≤ 7 год при 500 К. Катіони срібла виконували роль малих центрів зародження рівноважних сполук, а просторовий позитивний заряд в області $\text{R}(\text{Ag}^+)$ – каталізатора їх подальшого росту.

Аналітичні рівняння температурних залежностей ЕРС ЕХК описуються лінійними залежностями в інтервалі 420–504 К. Методом ЕРС розраховано основні термодинамічні функції (енергію Гіббса, ентальпію формування та ентропію) трикомпонентних сполук в стандартному стані. Співпадіння в межах похибки експерименту значень енергії Гіббса сполук $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ та $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}$ в межуючих фазових областях $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ – $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ –Te, $\text{Ag}_{19}\text{Te}_6\text{Cl}_7$ – $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ – $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ та $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ – Ag_2Te – $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}$, $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ – $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}$ –Te, відповідно, вказує на об'єктивність розрахованих значень термодинамічних функцій сполук та правильність триангуляції концентраційного простору за їхньої участі. Розраховані значення термодинамічних функцій сполук можуть бути використані для моделювання фазових діаграм багатоконпонентних систем CALPHAD методами.

Література:

1. Nilges T., Nilges S., Pfitzner A. (2004) Structure–Property Relations and Diffusion Pathways of the Silver Ion Conductor $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$. *Chem. Mater.* 16(5), 806–812.
2. Osters O., Nilges T. (2010) Partial Anion Exchange in $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{X}$: The Solid Solutions $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$ and $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}_{1-z}\text{I}_z$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 636, 297–304.
3. Vogel A., Miller T., Hoch C. (2019) $\text{Cu}_{9.1}\text{Te}_4\text{Cl}_3$: A Thermoelectric Compound with Low Thermal and High Electrical Conductivity. *Inorg Chem.* 58, 6222–6230.
4. Babanly M., Yusibov Y., Babanly N (2011) The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary copper and silver chalcogenides. In: Kara S (ed) Electromotive force and measurement in several systems. InTech, pp. 57–78.