

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК СИСТЕМИ Ag–Ni–Sn–S, ОТРИМАНИХ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИМ ТВЕРДОФАЗНИМ СИНТЕЗОМ

*М.В. Мороз^{1, *}, П.Ю. Демченко², М.В. Прохоренко³, О.Б. Перевізник²,
Б.П. Рудик¹, Л.В. Соляк¹, С.В. Прохоренко³, О.В. Решетняк²*

¹ Національний університет водного господарства та природокористування

² Львівський національний університет імені Івана Франка

³ Національний університет “Львівська політехніка”

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

В системах Ag–B–Sn–S (B = Mn, Fe, Co, Ni) встановлено формування сполук $Ag_2BSn_3S_8$ [1]. За умови B = Mn, Fe вакуумним синтезом отримано сполуки Ag_2BSnS_4 [2,3]. Рівноважний фазовий склад системи Ag–Fe–Sn–S в околі двох тетраарних сполук за $T < 600$ К, а також термодинамічні властивості три- та чотириелементних залізовмісних фаз описано в [3,4]. Відомості про формування рівноважних проміжних сполук в трифазній ділянці системи Ag–Ni–S у фаховій літературі відсутні.

В даній роботі наводяться результати експериментальних досліджень методом ЕРС формульного складу сполук рівноважного T - x простору системи Ag–Ni–Sn–S в частині SnS–SnS₂–NiS₂–NiS–Ag₂S (I) за $T < 600$ К та розрахунки їх термодинамічних функцій. Рівноважний фазовий склад (I) встановлено за методикою низькотемпературного твердофазного синтезу фаз описаною в [5] і наведено на рис. 1.

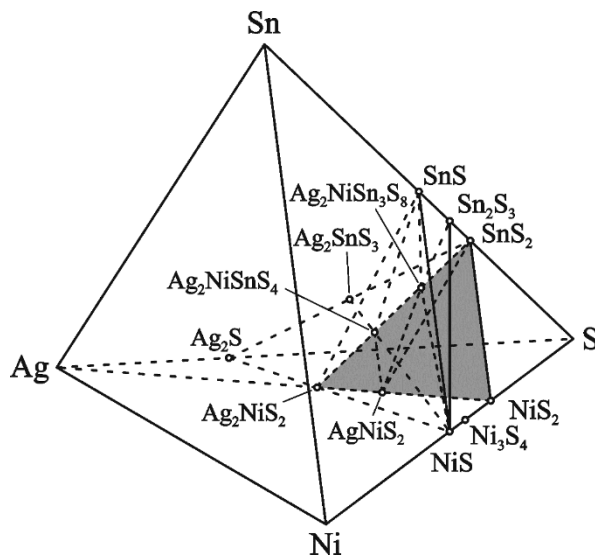
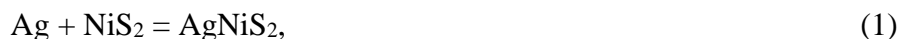
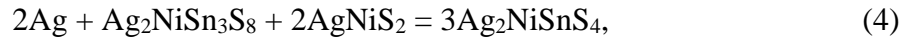


Рис. 1. Фазові рівноваги системи Ag–Ni–Sn–S в інтервалі 300–600 К

Просторове положення дво-, три- та чотирифазних ділянок (I) відносно точки срібла використано для з’ясування рівнянь сумарних потенціалвизначаючих реакцій:





Реакції (1)–(5) здійснені в електрохімічних комірках (ЕХК) типу (А):



де С – інертний електрод (графіт), Ag – негативний (лівий) електрод, SE – твердий електроліт, PE – позитивний (правий) електрод, R(Ag⁺) – область дифузії іонів Ag⁺ з лівого електроду в PE. Як SE використовували скло Ag₂GeS₃.

На етапі виготовлення ЕХК PE – фазово нерівноважні, дрібнодисперсні, добре перемішані суміші бінарних сполук Ag₂S, NiS₂, NiS, SnS₂, Sn₂S₃ та SnS, співвідношення яких встановлено за реакціями (1)–(5). Розпад метастабільної сукупності бінарних сполук та синтез рівноважного набору фаз здійснено в ділянці PE ЕХК, що контактує з SE, тобто в області R(Ag⁺). Іони срібла, що змістилися з лівого до правого електроду згідно термодинамічних вимог, виконують роль центрів зародження рівноважних сполук. При 580 К тривалість синтезу не перевищує 72 год.

Рівновагу в ЕХК уважали досягнутою, коли значення ЕРС були постійними або їхні зміни (≤0,2 мВ) осцилювали навколо середнього значення впродовж декількох годин. За постійної температури відмінності у значеннях ЕРС, отриманих під час нагріву та охолодження, не перевищували 0,5 %. Порошкоподібні компоненти ЕХК запресовували під тиском $P = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^8$ Па в отвори діаметром 2 мм, виготовлені у фторопластовій основі, до густини $\rho = (0,93 \pm 0,02) \cdot \rho_0$, де ρ_0 – експериментально визначена густина литих сплавів. Значення ЕРС комірок вимірювали цифровим вольтметром Picotest M3500A з входним опором >10¹² Ом. Зібрану ЕХК разом з алюмінієвим екраном поміщали в кварцову трубку з патрубками для входу та виходу газу. Вимірювання ЕРС виконували в потоці сухого аргону чистотою 99,9 мас.% зі швидкістю 1 см³·хв⁻¹. Потік газу спрямовували від негативного до позитивного електродів ЕХК.

За температурними залежностями ЕРС ЕХК типу (А) вперше розраховано термодинамічні функції низки сполук. Стандартні значення енергій Гіббса (в кДж·моль⁻¹) утворення сполук становлять: $\Delta_f G_{\text{AgNiS}_2}^\circ = -(135,4 \pm 1,1)$, рівняння (1); $\Delta_f G_{\text{Ag}_2\text{NiS}_2}^\circ = -(137,8 \pm 1,2)$, рівняння (2); $\Delta_f G_{\text{Ag}_2\text{NiSn}_3\text{S}_8}^\circ = -(593,6 \pm 4,3)$, рівняння (3); $\Delta_f G_{\text{Ag}_2\text{NiSnS}_4}^\circ = -(280,4 \pm 2,1)$, рівняння (4); $\Delta_f G_{\text{Ag}_2\text{NiSnS}_4}^\circ = -(277,3 \pm 2,0)$, рівняння (5). Відносна різниця значень $\Delta_f G_{\text{Ag}_2\text{NiSnS}_4}^\circ$ розрахованих за рівняннями (4) та (5) не перевищує 1,2%. Це вказує на достовірність наведених значень термодинамічних функцій сполук та правильність триангуляції концентраційного простору за їхньої участі.

Література:

1. Padiou J. Sur une nouvelle famille de composés quaternaires MM'_{0.5}Sn_{1.5}S₄ (M=Cu, Ag; M'= Mn, Fe, Co, Ni) de type spinelle: caractérisation par spectroscopie Mossbauer de ¹¹⁹Sn et propriétés magnétiques / J. Padiou, J.C. Jumas, M. Ribes // Rev. Chim. Miner. – 1981. – Vol. 18. – P. 33–42.
2. Friedrich D. Synthesis and Characterization of Ag₂MnSnS₄, a New Diamond-like Semiconductor / D. Friedrich, S. Greil, T. Block, L. Heletta, R. Pöttgen, A. Pfitzner // Z.

Anorg. Allg. Chem. – 2018. – Vol. 644. – P. 1707–1714.

3. Мороз М.В. Термодинамічні властивості срібловмісних сполук системи Ag–Fe–Sn–S, отриманих низькотемпературним твердофазним синтезом / М.В. Мороз, О.В. Решетняк, П.Ю. Демченко, М.В. Прохоренко, Л.В. Соляк, Б.П. Рудик, О.Б. Перевізник, С.В. Прохоренко // УХЖ. – 2020. – Т. 86. – С. 34–50.
4. Moroz M. Phase Equilibria and Thermodynamics of Selected Compounds in the Ag–Fe–Sn–S System / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa // J. Electron. Mater. – 2018. – Vol. 47. – P. 5433–5442.
5. Moroz M. Non-activation synthesis and thermodynamic properties of ternary compounds of the Ag–Te–Br system / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, S. Prokhorenko, O. Reshetnyak // Thermochim. Acta. – 2021. – Vol. 698. – P. 178862(1–7).
6. Masset P.J. Thermal activated (“thermal”) battery technology / P.J. Masset, R.A. Guidotti // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 178. – P. 456–466.