

ТЕРМОДИНАМІЧНО СТАБІЛЬНІ ФАЗИ СИСТЕМИ $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\text{--Ag}_8\text{GeSe}_6$ ЗА $T < 600$ К ТА ЇХНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

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

¹Національний університет водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, Рівне 33028, Україна

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

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

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

Фазовий склад рівноважного за $T \leq 600$ К T -х простору системи $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\text{--Ag}_8\text{GeSe}_6$ (I) встановлено за результатами перебудови (каталізатор Ag^+) кристалічної структури тернарних фаз та їхніх фазово-нерівноважних сумішей в позитивних електродах електродхімічних комірок (ЕХК) структури $(-)\text{C} | \text{Ag} | \text{SE} | \text{R}(\text{Ag}^+) | \text{PE} | \text{C}(+)$, де С – інертний електрод (графіт), Ag – негативний (лівий) електрод ЕХК, SE – твердий електроліт (скло Ag_2GeSe_3), PE – позитивний (правий) електрод ЕХК, виготовлений з дрібнодисперсної, добре перемішаної фазово нерівноважної суміші сполук $(\text{Ag}_9\text{GaSe}_6)_{1-x}(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_x$, $x=0,05; 0,1; 0,2 \dots 0,9$; $\text{R}(\text{Ag}^+)$ – ділянка PE, що контактує з SE, в яку з термодинамічних причин змістилися іони Ag^+ із лівого електроду. Температурні залежності ЕРС (E) комірок із PE сумішей сполук, зазначених x , а також ЕХК із PE сполук Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6 характеризуються кількома дискретними лінійними ділянками в різних температурних інтервалах та функціональними залежностями від температури. За результатами залежностей $E=f(T)$ із PE зазначених x встановлено формування нової тетрарної сполуки $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ як фази змінного складу в межах $0,25 \leq x \leq 0,75$, твердих розчинів на основі тернарних сполук $(\text{Ag}_9\text{GaSe}_6)_{1-x}$ для $0 \leq x \leq 0,15$ та $(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_x$ для $0,83 \leq x \leq 1$, двох двофазних ділянок в інтервалах $0,15 \leq x \leq 0,25$ та $0,73 \leq x \leq 0,77$. Для сполуки $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ попередньо встановлено кристалічну структуру, отримано значення загальної та іонної складових провідності, чисел перенесення в інтервалі 290–380 К, розраховано інтегральні величини основних термодинамічних функцій за стандартних умов.

Ключові слова: срібловмісні сполуки, термодинамічні властивості, фазові рівноваги, метастабільний стан, метод ЕРС.

ВСТУП. Сполуки Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6 формуються в квазіподвійних системах $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ та $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$, плавляться конгруентно при 1031 К та 1175 К, зазнають змін кристалічної структури при 281 К та 269 К, 321 К, відповідно. За сукупністю фізико-хімічних властивостей сполуки належать до сімейства Ag^+ провідних мінералів аргіродиту (Ag_8GeS_6) та канфільдиту (Ag_8SnS_6). За параметрами електро- та теплопровідності сполуки віднесено до перспективних термоелектричних матеріалів для безпосереднього перетворення надлишкової теплової енергії в електричну [1–3]. Високі значення сумарної електропровідності та низькі значення теплопровідності сполук реалізуються за умов одночасного співіснування жорсткого ковалентного каркасу та розупорядкованих катіонів, які поводять себе як рідина. Особливістю кристалічної структури Ag_9GaSe_6 є сегрегація Ag^+ за наявності градієнту температури по довжині зразка. Нерівномірність розподілу Ag^+ виявляється через невідтворюваність температурних змін питомої електропровідності (σ) при нагріві та охолодженні зразків [2]. Оцінена за параметром термоелектричної добротності ZT ефективність перетворення теплової енергії в електричну для стехіометричної Ag_9GaSe_6 досягає значення 1,1 при 800 К, а для фази складу $\text{Ag}_{8.28}\text{Cu}_{0.72}\text{GaSe}_6$ $ZT \sim 1,6$ при 824 К. Для фази Ag_8GeSe_6 $ZT \sim 0,35$, а для фази $\text{Ag}_8\text{GeSe}_{5.88}$ $ZT \sim 0,55$ при 923 К.

У концентраційному тетраедрі Ag-Ga-Ge-Se фігуративні точки сполук Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6 знаходяться в площині квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$, формуючи один із її перерізів $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ (I) у вигляді неперервного ряду

твердих розчинів [4,5]. Кристалізація розплавів системи (I) відповідає першому типу за Розебомом. Концентраційні зміни мікротвердості, параметру ґратки, об'єму елементарної комірки твердих розчинів (I) мають вигляд серпантиноподібних кривих із невеликим, спочатку позитивним, а потім негативним відхиленням від правила Вегарда. Зазначені відхилення відображають, вірогідно, метастабільний, за термодинамічними причинами, стан твердих розчинів (I) за температури відпаду $T \sim 700$ К.

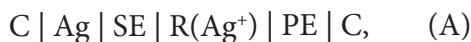
Метою цієї роботи є експериментальне встановлення термодинамічно стабільного фазового складу сплавів системи $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ за $T < 600$ К, дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей. Дослідження ґрунтуються на модифікованому методі ЕРС із використанням катіонів срібла Ag^+ як каталізатора перебудови метастабільних сплавів (I) у рівноважний набір фаз [6].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезу зразків використовували хімічні елементи Ag , Ga , Ge , Se чистоти $>99,99$ мас. %.

У наших дослідженнях встановлено можливість долати кінетичні перешкоди перебудові метастабільного набору фаз срібловмісних сплавів, використовуючи катіони срібла Ag^+ як малі центри зародження рівноважних фаз. Для цього виготовляли електрохімічні комірки (ЕХК), близькі за будовою до тих ЕХК, які використовують за методу ЕРС для експериментального визначення величин основних термодинамічних функцій срібловмісних сполук. Відмінність у будові щойно виготовлених ЕХК стосується фазового складу позитивного електроду, котрий виготовляли як метаста-

більшу, добре перемішану дрібнодисперсну ($\sim 5 \cdot 10^{-7}$ м) суміш сполук $(\text{Ag}_9\text{GaSe}_6)_{1-x}$ та $(\text{Ag}_8\text{GaSe}_6)_x$, де $x = 0,05; 0,1; 0,2; \dots 0,9$. Сполуки Ag_9GaSe_6 та Ag_8GaSe_6 отримано вакуумним плавленням розрахованих кількостей простих речовин. Охолоджений до кімнатної температури матеріал добре перетирали, вакуумували та гомогенізували при 650 К впродовж 2 діб.

Схематично щойно виготовлена ЕХК має вигляд:



де С – інертний електрод (графіт), Ag – лівий (негативний) електрод, SE – твердотільний Ag^+ – провідний електроліт (скло Ag_2GeS_3), PE – правий (позитивний) електрод, $\text{R}(\text{Ag}^+)$ – частина PE, що контактує з SE і є областю просторового позитивного заряду з іонів Ag^+ , що змістилися з лівого електроду у випадку нерівноважної суміші фаз PE. Вертикальними лініями в твердотільній комірниці (А) позначено фізичні контакти між компонентами.

Конструктивно ЕХК – це фторопластова основа з отвором діаметром 2 мм, в який складові комірки запресовували під навантаженням 1,8–2,0 тонни до густини $\rho = (0,93 \pm 0,02) \cdot \rho_0$, де ρ_0 – експериментально визначена густина литих сплавів. Зібрану комірку поміщали в кварцову трубку з патрубками для входу та виходу газу аргону. Витрата аргону при вимірюваннях ЕРС становила $10 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$. Потік газу спрямовували від негативного до позитивного електроду. Задане значення температури в комірниці підтримували електронним терморегулятором. ЕРС комірки визначали цифровим вольтметром зі входним опором $> 10^{12} \text{ Ом}$.

Дифузія Ag^+ крізь межу SE з PE має міс-

це лише у випадку метастабільного набору фаз PE, вирівнюючи в такий спосіб величину хімічного потенціалу катіонів срібла по довжині ЕХК. Катіони срібла, що перейшли межу SE з PE, локалізуються у вузькій ділянці PE – області $\text{R}(\text{Ag}^+)$, не є фазою, не взаємодіють зі складовими PE, а виконують роль малих центрів зародження рівноважних фаз. У цьому проявляється їхня роль каталізатора перебудови метастабільного набору фаз у рівноважний. Електронейтральність $\text{R}(\text{Ag}^+)$ забезпечують електрони, що змістилися з крайньої правої частини PE. Є прогнозованою локалізація електронів на зв'язуючих орбіталах проміжних метастабільних об'єднань атомів, що утворюються в $\text{R}(\text{Ag}^+)$ при переході з метастабільного до рівноважного набору фаз. Формування рівноважного набору фаз здійснюється шляхом дифузії складових PE і є функцією температури та часу. Просторовий позитивний заряд із катіонів срібла пришвидшує ріст рівноважних сполук, зменшуючи сили кулонівського відштовхування між негативними зарядами атомів за їхнього наближення. Завершення процесу перебудови метастабільного набору фаз у рівноважний набір фаз в області $\text{R}(\text{Ag}^+)$ встановлюють за відтворюваністю залежностей ЕРС (Е) комірок у циклах нагрів – охолодження. Після завершення синтезу рівноважного набору фаз термодинамічні умови існування області $\text{R}(\text{Ag}^+)$ відсутні. За межами $\text{R}(\text{Ag}^+)$ вихідний метастабільний склад PE залишається практично незмінним, виконуючи роль електронного провідника при подальших вимірюваннях ЕРС.

Електричні та інтегральні термодинамічні властивості сполуки $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$

досліджено використанням рівноважного за $T \leq 600$ К порошкоподібного матеріалу, отриманого перебудовою кристалічної структури метастабільного сплаву зазначеного складу при охолодженні розплаву елементів. Перебудову здійснено за участі іонів Ag^+ в EXK структури:



приєднаної до джерела змінної напруги частоти 0,15 Гц впродовж 12 діб за $T = 580$ К та значенні струму Ag^+ 0,5 мкА. Однофазність отриманого матеріалу підтверджено методом X-променевого фазового аналізу на приладі STOE STADI P, геометрія на проходження, $\text{Cu K}\alpha_1$ -випромінювання, увігнутий монохроматор Ge (111) на первинному промені, $2\theta/\omega$ сканування (рис. 1). Встановлено, що $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ кристалізується в кубічній сингонії (ПГ $F\bar{4}3m$) із параметром ґратки $a = 11,0361$ Å.

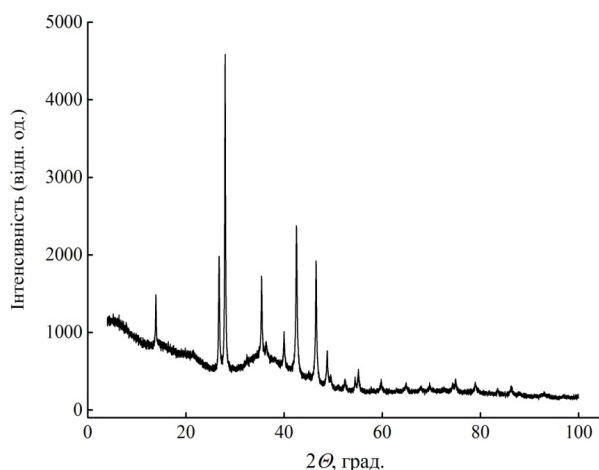


Рис. 1. X-променева дифрактограма сполуки $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$
Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ compound.

Дослідження електропровідності сполуки $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ здійснено на постійному струмі величиною 0,5 мкА, двозондовим методом. Величину іонної складової провідності визначено шляхом блокування електронної струмової та зондової складових іонною мембраною у вигляді скла Ag_2GeS_3 [7].

1. Парціальні термодинамічні величини потенціалвизначаючого компоненту (срібла) та фазові рівноваги в сплавах системи $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\text{--Ag}_8\text{GeSe}_6$

Для 10 EXK із рівноважним фазовим складом PE, сформованим в областях $R(\text{Ag}^+)$ та двох EXK із PE сполук Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6 , отримано температурні залежності EPC в інтервалі 280–500 К. Спільним для всіх $E = f(T)$ EXK є існування кількох лінійних ділянок, що різняться величинами температурних інтервалів та функціональними залежностями EPC від температури. Частину з них зображено на рис. 2, 3. Дискретний вигляд залежностей $E = f(T)$ EXK є наслідком різного заповнення катіонами кристалографічних пустот елементарних комірок та відображає прихований, за кінетичними причинами, поліморфізм однофазних матеріалів, сформованих у ділянці $R(\text{Ag}^+)$. Для кожної з лінійних ділянок знайдено аналітичне рівняння температурної залежності EPC EXK та добуток $E_i(T) \cdot F = \Delta G_i(T)$, де F – число Фарадея, $\Delta G_i(T)$ – рівняння температурної залежності парціального вкладу потенціалвизначаючого катіона (срібла) в інтегральне значення енергії Гіббса утворення i -того однофазного складу PE, табл. 1.

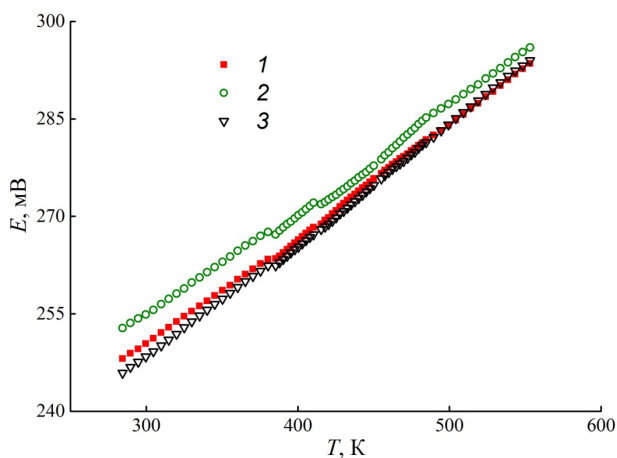


Рис. 2. Температурні залежності $E=f(T)$ ЕХК із позитивними електродами складів:

1 – $(\text{Ag}_9\text{GaSe}_6)_{0,3}(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_{0,7}$; 2 – $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$,
3 – $(\text{Ag}_9\text{GaSe}_6)_{0,7}(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_{0,3}$

Fig. 2. Dependences EMF vs. temperature of the electrochemical cells constituting positive electrodes of compositions:

1 – $(\text{Ag}_9\text{GaSe}_6)_{0,3}(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_{0,7}$; 2 – $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$,
3 – $(\text{Ag}_9\text{GaSe}_6)_{0,7}(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_{0,3}$.

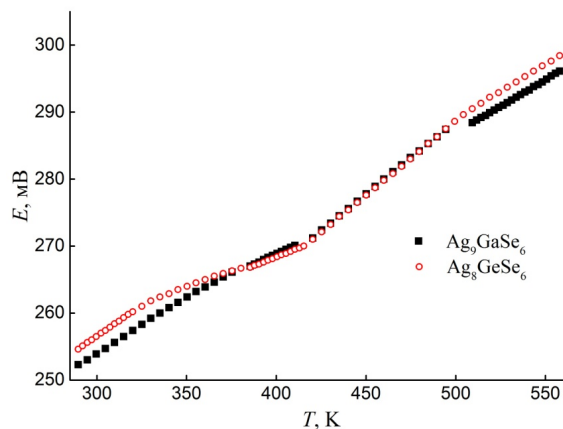


Рис. 3. Температурні залежності $E=f(T)$ ЕХК із позитивними електродами сполук Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6

Fig. 3. Temperature dependences of EMF vs. temperature of the electrochemical cell with positive electrodes of the Ag_9GaSe_6 and Ag_8GeSe_6 compounds.

Таблиця 1

Термодинамічні властивості фаз системи $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$

Table 1

Thermodynamic properties phases of the $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ system.

	Рівняння температурних змін парціальних енергій Гіббса потенціалвизначаючого елемента (срібла)	$-\Delta_f \bar{G}^\circ$	$-\Delta_f \bar{H}^\circ$	$T \Delta_f \bar{S}^\circ$
		кДж·моль ⁻¹		
$x=0$	$\Delta \bar{G} = -(19,98 \pm 0,05) - (15,78 \pm 0,14) \cdot 10^{-3} T$, $290 \leq T \leq 375$	$24,48 \pm 0,15$	$19,78 \pm 0,25$	$4,70 \pm 0,28$
	$\Delta \bar{G} = -(21,14 \pm 0,05) - (12,00 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} T$, $385 \leq T \leq 412$	$24,72 \pm 0,17$	$21,14 \pm 0,25$	$3,58 \pm 0,24$
	$\Delta \bar{G} = -(17,34 \pm 0,03) - (21,04 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} T$, $420 \leq T \leq 495$	$23,61 \pm 0,16$	$17,34 \pm 0,23$	$6,27 \pm 0,32$
	$\Delta \bar{G} = -(20,05 \pm 0,04) - (15,27 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} T$, $508 \leq T \leq 559$	$24,60 \pm 0,15$	$20,05 \pm 0,25$	$4,55 \pm 0,37$
$x=0,3$	$\Delta \bar{G} = -(18,93 \pm 0,03) - (16,84 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} T$, $284 \leq T \leq 380$	$23,95 \pm 0,14$	$18,93 \pm 0,24$	$5,02 \pm 0,29$
	$\Delta \bar{G} = -(18,16 \pm 0,05) - (18,60 \pm 0,13) \cdot 10^{-3} T$, $385 \leq T \leq 410$	$23,70 \pm 0,14$	$18,16 \pm 0,23$	$5,54 \pm 0,30$
	$\Delta \bar{G} = -(17,90 \pm 0,05) - (19,14 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} T$, $415 \leq T \leq 450$	$23,60 \pm 0,14$	$17,90 \pm 0,22$	$5,71 \pm 0,31$
	$\Delta \bar{G} = -(18,40 \pm 0,11) - (18,06 \pm 0,23) \cdot 10^{-3} T$, $455 \leq T \leq 482$	$23,77 \pm 0,14$	$18,40 \pm 0,24$	$5,38 \pm 0,30$
	$\Delta \bar{G} = -(18,41 \pm 0,06) - (18,04 \pm 0,11) \cdot 10^{-3} T$, $485 \leq T \leq 553$	$23,78 \pm 0,14$	$18,41 \pm 0,24$	$5,38 \pm 0,30$
$x=0,5$	$\Delta \bar{G} = -(20,04 \pm 0,03) - (15,23 \pm 0,09) \cdot 10^{-3} T$, $284 \leq T \leq 380$	$24,58 \pm 0,15$	$20,91 \pm 0,28$	$4,54 \pm 0,37$
	$\Delta \bar{G} = -(18,67 \pm 0,07) - (18,49 \pm 0,18) \cdot 10^{-3} T$, $385 \leq T \leq 410$	$24,18 \pm 0,15$	$18,66 \pm 0,24$	$5,51 \pm 0,30$
	$\Delta \bar{G} = -(19,20 \pm 0,08) - (16,87 \pm 0,18) \cdot 10^{-3} T$, $415 \leq T \leq 450$	$24,23 \pm 0,16$	$19,20 \pm 0,25$	$5,03 \pm 0,29$
	$\Delta \bar{G} = -(17,42 \pm 0,06) - (20,85 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} T$, $455 \leq T \leq 482$	$23,63 \pm 0,14$	$17,42 \pm 0,22$	$6,22 \pm 0,35$
	$\Delta \bar{G} = -(20,01 \pm 0,08) - (15,46 \pm 0,14) \cdot 10^{-3} T$, $485 \leq T \leq 553$	$24,62 \pm 0,14$	$20,01 \pm 0,26$	$4,61 \pm 0,37$

Таблиця 1

Table 1

$x=0,7$	$\Delta\bar{G}=-(19,51\pm0,02)-(15,56\pm0,04)\cdot10^{-3}T$, $284\leq T\leq380$	$24,14\pm0,14$	$19,51\pm0,26$	$4,64\pm0,37$
	$\Delta\bar{G}=-(18,12\pm0,05)-(18,95\pm0,13)\cdot10^{-3}T$, $385\leq T\leq410$	$23,76\pm0,15$	$18,12\pm0,23$	$5,65\pm0,31$
	$\Delta\bar{G}=-(17,92\pm0,08)-(19,34\pm0,19)\cdot10^{-3}T$, $415\leq T\leq450$	$23,68\pm0,15$	$17,92\pm0,23$	$5,76\pm0,31$
	$\Delta\bar{G}=-(19,14\pm0,08)-(16,60\pm0,17)\cdot10^{-3}T$, $455\leq T\leq482$	$24,09\pm0,15$	$19,14\pm0,25$	$4,95\pm0,29$
	$\Delta\bar{G}=-(19,00\pm0,07)-(16,85\pm0,14)\cdot10^{-3}T$, $485\leq T\leq553$	$24,02\pm0,15$	$19,00\pm0,25$	$5,02\pm0,29$
$x=1$	$\Delta\bar{G}=-(19,41\pm0,03)-(17,84\pm0,09)\cdot10^{-3}T$, $289\leq T\leq318$	$24,72\pm0,17$	$19,40\pm0,27$	$5,32\pm0,30$
	$\Delta\bar{G}=-(21,79\pm0,03)-(10,26\pm0,09)\cdot10^{-3}T$, $385\leq T\leq416$	$24,85\pm0,18$	$21,79\pm0,32$	$3,06\pm0,21$
	$\Delta\bar{G}=-(17,19\pm0,03)-(11,20\pm0,06)\cdot10^{-3}T$, $420\leq T\leq510$	$20,53\pm0,11$	$17,99\pm0,23$	$3,34\pm0,22$
	$\Delta\bar{G}=-(20,09\pm0,04)-(15,60\pm0,08)\cdot10^{-3}T$, $510\leq T\leq562$	$25,55\pm0,20$	$20,90\pm0,30$	$4,65\pm0,28$

E , мВ

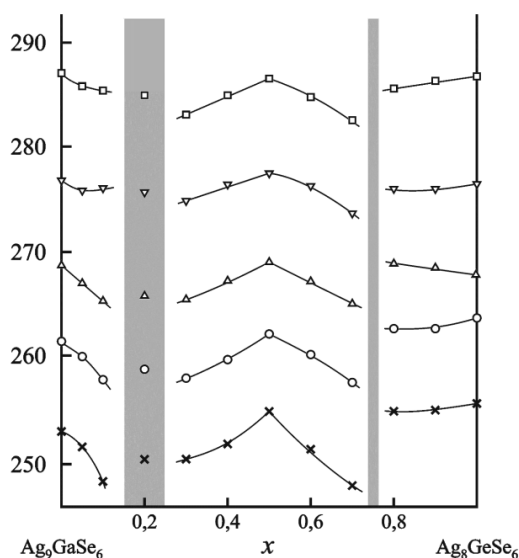


Рис. 4. Концентраційні зміни ЕРС ЕХК $\text{C} | \text{Ag} | \text{SE} | (\text{Ag}_9\text{GaSe}_6)_{1-x}(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_x | \text{C}$, $x = 0; 0,05; 0,1; \dots 1,0$ системи $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ з однофазним складом позитивних електродів за $T=\text{const}$ ((1) – 298 К, (2) – 341 К, (3) – 395 К, (4) – 445 К, (5) – 495 К) інтервалу 280–500 К, (6) – двофазні ділянки

Fig. 4. Concentration dependences of EMF of the electrochemical cells $\text{C} | \text{Ag} | \text{SE} | (\text{Ag}_9\text{GaSe}_6)_{1-x}(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_x | \text{C}$, $x = 0; 0,05; 0,1; \dots 1,0$ of the $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ system with single-phase composition of electrodes at $T=\text{const}$ ((1) – 298 K, (2) – 341 K, (3) – 395 K, (4) – 445 K, (5) – 495 K) of the range 280–500 K, (6) – two-phase regions.

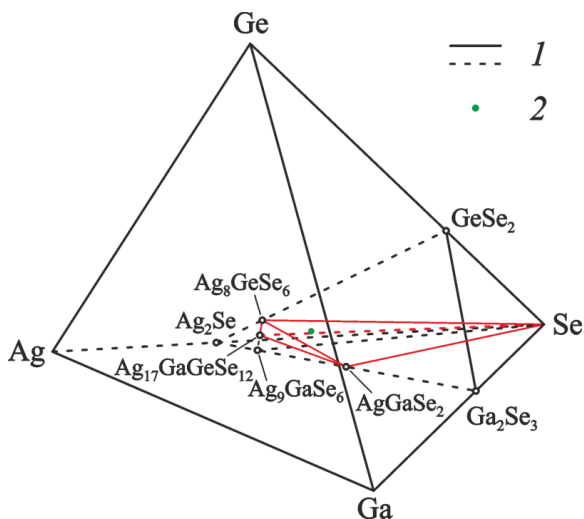
На рис. 4 зображено концентраційні зміни величин ЕРС 12 ЕХК із РЕ системи (I) для п'яти довільно обраних температур інтервалу 280–500 К. Плавний хід ліній проведених через точки значень ЕРС ЕХК в інтервалах $0\leq x\leq0,15$ та $0,83\leq x\leq1$ визначає межі твердих розчинів на основі сполук Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6 , відповідно. З'єднувальні лінії точок в інтервалі $0,25\leq x\leq0,73$ складаються з двох частин, що перетинаються в точці максимуму за $x=0,5$. Це свідчить про утворення в (I) за $T<600$ К тетрарної сполуки $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{16}$ із широкою областю гомогенності. Зі зниженням температури дотичні до з'єднувальних ліній в точці $x=0,5$ перетинаються під меншим кутом. Така закономірність є результатом змін у розміщенні катіонів у пустотах елементарної комірки сполуки від статистичного до упорядкованого. Розрив розчинності між твердими розчинами на основі тернарних та тетрарної сполук (двофазні сплави) охоплює, оціночно, інтервали $0,15\leq x\leq0,25$ та $0,73\leq x\leq0,77$.

Таким чином, рівноважний T - x простір системи $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ за $T<600$ К характеризується тетрарною сполукою формульного складу $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{16}$, твердими розчинами на її основі в межах $0,25\leq x\leq0,73$,

твердими розчинами на основі тернарних сполук $(\text{Ag}_9\text{GaSe}_6)_{1-x}$ для $0 \leq x \leq 0,15$ та $(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_x$ для $0,83 \leq x \leq 1$, двома двофазними ділянками, оціночно, в інтервалах $0,15 \leq x \leq 0,25$ та $0,73 \leq x \leq 0,77$.

2. Термодинамічні властивості сполуки $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$

Системи $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{--Se}$, $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\text{--Se}$, $\text{AgGaSe}_2\text{--Se}$ та $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{--AgGaSe}_2$ є квазібінарні і в концентраційному просторі системи Ag--Ga--Ge--Se утворюють метастабільну за $T \leq 600$ К квазітетрарну систему $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{--AgGaSe}_2\text{--Se--AgGaSe}_6$ (II),



Рівняння температурної залежності ЕРС реакції (R1) має вигляд:

$$E/\text{мВ} = (276,78 \pm 0,39) + (162,72 \pm 0,86) \cdot 10^{-3} T/\text{К}. \quad (1)$$

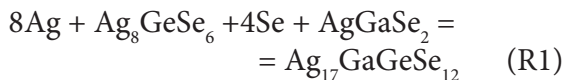
Енергію Гіббса, ентальпію та ентропію реакції (R1) розраховували за формулами:

$$\Delta_r G = -z \cdot F \cdot E, \quad (2)$$

$$\Delta_r H = -z \cdot F \cdot [E - (dE/dT) \cdot T], \quad (3)$$

$$\Delta_r S = z \cdot F \cdot (dE/dT), \quad (4)$$

рис. 5. Рівноважна за $T \leq 600$ К ділянка (II) ділиться площиною квазіпотрійної системи $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}\text{--AgGaSe}_2\text{--Se}$ (III) на дві частини: $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}\text{--AgGaSe}_2\text{--Se--Ag}_8\text{GeSe}_6$ (IV) та $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}\text{--AgGaSe}_2\text{--Se--Ag}_9\text{GaSe}_6$. Просторове положення (IV) відносно точки Ag використано для з'ясування рівняння сумарної потенціалвизначаючої реакції:



утворення тетрарної фази в $R(\text{Ag}^+)$ ділянці РЕ ЕХК в інтервалі 415–450 К.

Рис. 5. Фазові рівноваги системи Ag--Ga--Ge--Se в частині $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{--Ag}_9\text{GaSe}_6\text{--Se--AgGaSe}_2$ за $T \leq 600$ К: 1 – лінії двофазних рівноваг, 2 – склад позитивного електроду ЕХК

Fig. 5. Phase equilibria of the Ag--Ga--Ge--Se system in the $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{--Ag}_9\text{GaSe}_6\text{--Se--AgGaSe}_2$ part at $T \leq 600$ К: 1 is lines of two-phase equilibria, 2 is the composition of the positive electrode of the electrochemical cell.

де $z = 8$ – число електронів, що беруть участь у реакції (R1), F – число Фарадея, E – ЕРС комірки.

Враховуючи рівняння (2)–(4), значення стандартних термодинамічних функцій реакції (R1) у стандартному стані ($T = 298$ К та $p = 10^5$ Па) мають вигляд:

$$\Delta_r G^\circ = -(251,1 \pm 0,6) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_r H^\circ = -(213,6 \pm 1,6) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ та}$$

$$\Delta_r S^\circ = (125,6 \pm 3,4) \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Енергія Гіббса, ентальпія та ентропія тальпією та ентропією сполук та простих реакції (R1) пов'язані з енергією Гіббса, ен- речовин Ag і Se співвідношеннями:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G_{\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}}^\circ - \Delta_f G_{\text{Ag}_8\text{GeSe}_6}^\circ - \Delta_f G_{\text{AgGaSe}_2}^\circ, \quad (5)$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}}^\circ - \Delta_f H_{\text{Ag}_8\text{GeSe}_6}^\circ - \Delta_f H_{\text{AgGaSe}_2}^\circ, \quad (6)$$

$$\Delta_r S^\circ = S_{\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}}^\circ - 8S_{\text{Ag}}^\circ - S_{\text{Ag}_8\text{GeSe}_6}^\circ - 4S_{\text{Se}}^\circ - S_{\text{AgGaSe}_2}^\circ. \quad (7)$$

Із рівнянь (5)–(7) отримаємо:

$$\Delta_f G_{\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}}^\circ = \Delta_f G_{\text{Ag}_8\text{GeSe}_6}^\circ + \Delta_f G_{\text{AgGaSe}_2}^\circ + \Delta_r G^\circ, \quad (8)$$

$$\Delta_f H_{\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}}^\circ = \Delta_f H_{\text{Ag}_8\text{GeSe}_6}^\circ + \Delta_f H_{\text{AgGaSe}_2}^\circ + \Delta_r H^\circ, \quad (9)$$

$$S_{\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}}^\circ = 8S_{\text{Ag}}^\circ + S_{\text{Ag}_8\text{GeSe}_6}^\circ + 4S_{\text{Se}}^\circ + S_{\text{AgGaSe}_2}^\circ + \Delta_r S^\circ. \quad (10)$$

Враховуючи (8)–(10), дані про термодинамічні властивості елементів Ag, Ga, Ge, Se та сполук Ag_8GeSe_6 та AgGaSe_2 [8], розрахо- вано значення термодинамічних функцій тетрарної сполуки $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$. Отримані значення наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Стандартні термодинамічні властивості сполук системи Ag–Ga–Ge–Se за $T=298$ К

Table 2

Standard thermodynamic properties of selected compounds of the Ag–Ga–Ge–Se system at $T=298$ K.

Фаза	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	Література
	кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹	
Ag	0	0	42,677	[8]
Ga	0	0	40,828	[8]
Ge	0	0	31,087	[8]
Se	0	0	42,258	[8]
Ag_8GeSe_6	$288,0 \pm 2,3$	$255,0 \pm 2,8$	$734,6 \pm 30,4$	[9]
AgGaSe_2	$237,0 \pm 3,4$	$239,4 \pm 5,6$	$159,6 \pm 11,2$	[9]
$\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$	$776,1 \pm 6,3$	$708,8 \pm 10,0$	$1530,2 \pm 44,9$	Наші дані

Враховуючи отримані дані, залеж- $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ у температурному інтервалі ність енергії Гіббса утворення сполуки 415–450 К описує рівняння:

$$\Delta_f G_{\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}} / (\text{кДж·моль}^{-1}) = -(708,8 \pm 10,0) - (225,7 \pm 1,9) \cdot 10^{-3} T / \text{К}. \quad (11)$$

3. Електропровідність $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$

Значення температурних залежностей загальної ($\sigma_{\text{заг}}$) електровідності та чисел перенесення в інтервалі 290–380 К зображено на рис. 6. Температурну залежність іонної (σ_i) провідності в напівлогарифмічних координатах наведено на рис. 7. З рис. 7 слідує,

що кристалічна структура $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ зазнає змін при 330 та 349 К. Розраховані значення енергії активації (ΔW) провідності по катіонам срібла в температурних інтервалах 298–330 К, 330–349 К та 352–379 К становлять 0,251 еВ; 0,175 еВ та 0,252 еВ, відповідно.

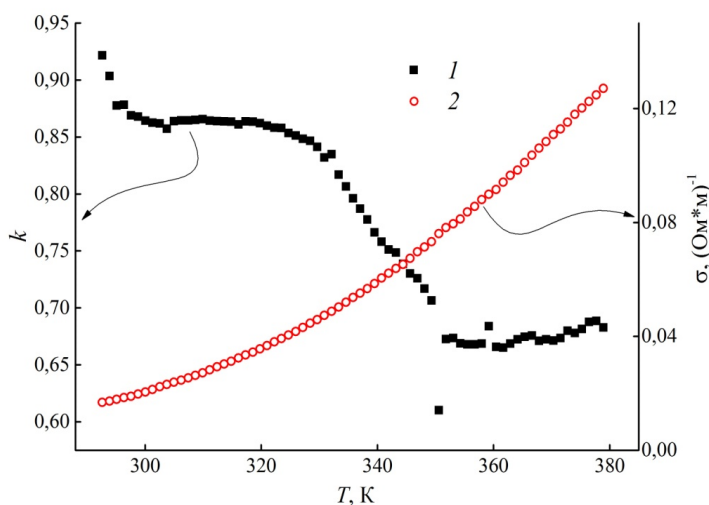


Рис. 6. Температурні залежності чисел перенесення (1) та питомої загальної провідності (2) зразка $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$

Fig. 6. The temperature dependences of transfer numbers (1) and total specific conductivity (2) of the $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ sample.

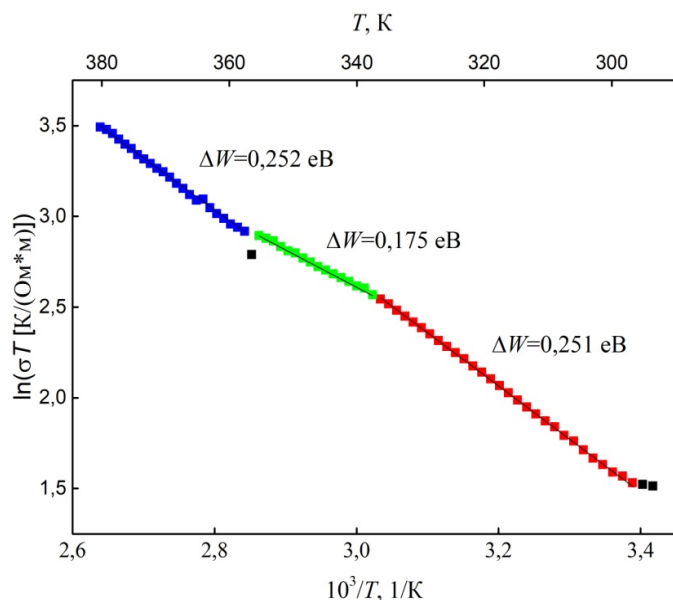


Рис. 7. Напівлогарифмічна залежність іонної (Ag^+) провідності сполуки $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ як функція оберненої температури

Fig. 7. Semi-logarithmic dependence of ionic (Ag^+) conductivity of the $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ compound as a function of inverse temperature.

Дифрактограма рівноважного сплаву еквімолярної суміші сполук Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6 (рис. 1), числові значення $\sigma_{\text{зар}} = f(T)$, $\sigma_i = f(T)$ та значення чисел перенесення як функція температури характеризують $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ як нову суперіонну фазу.

ВИСНОВКИ. Рівноважний T -х простір системи $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\text{--Ag}_8\text{GeSe}_6$ за $T \leq 600$ К характеризується тетрарною сполукою $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ (I) із широкою областю гомогенності в межах 25–75 мол.% тернарних фаз. Фаза (I) кристалізується в кубічній сингонії (ПГ $F\bar{4}3m$) із параметром ґратки $a = 11,0361$ Å. Тетрарній сполуці та твердому розчину на її основі властивий поліморфізм, пов'язаний з різним заповненням катіонами кристалографічних пустот ґратки в температурних інтервалах 284–380 К, 385–410 К, 415–450 К, 455–482 К та 485–553 К. На постійному струмі двозондовим методом досліджено електро- та масоперенесення в (I) у температурному інтервалі 290–380 К. Значення чисел перенесення є функцією температури і змінюється від $\sim 0,92$ за $T = 290$ К до $\sim 0,67$ за $T = 380$ К. Енергія активації іонної (Ag^+) провідності в температурних інтервалах 298–330 К, 330–349 К та 352–379 К становить 0,251 еВ; 0,175 еВ та 0,252 еВ, відповідно. Для (I) розраховано значення основних термодинамічних функцій в стандартному стані: $\Delta_f G^\circ = -(774,1 \pm 6,3)$ кДж·моль $^{-1}$, $\Delta_f H^\circ = -(708,8 \pm 10,0)$ кДж·моль $^{-1}$ та $S^\circ = (1530,2 \pm 44,9)$ Дж·(моль·К) $^{-1}$.

Поліморфізм встановлено також у рівноважних тернарних фазах Ag_9GaSe_6 (II) та Ag_8GeSe_6 (III). Кристалічна структура (II) та (III) є різною в температурних інтервалах 290–375 К, 385–412 К, 420–495 К, 508–559 К та 289–318 К, 385–416 К, 420–510 К, 510–562 К, відповідно.



Роботу виконано в межах держбюджетних тем: “Наукові та експериментальні основи виготовлення композитних оксидних, халькогенідних матеріалів із пролонгованим ресурсом експлуатації” (№ державної реєстрації 0121U109620) та “Синтез, фізико-хімічні та термодинамічні властивості нанорозмірних та наноструктурованих матеріалів для електрохімічних систем” (№ державної реєстрації 0120U102184).

THERMODYNAMICALLY STABLE PHASES OF THE $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\text{--Ag}_8\text{GeSe}_6$ SYSTEM AT $T < 600$ K AND THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

M. V. Moroz^{1,}, P. Yu. Demchenko²,
M. V. Prokhorenko³, L. V. Soliak¹,
S. V. Prokhorenko³, O. V. Reshetnyak²*

¹ National University of Water and Environmental Engineering, Rivne, 33028, Ukraine

² Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 79005, Ukraine

³ Lviv Polytechnic National University, Lviv, 79013, Ukraine

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

The synthesis of thermodynamically stable phases of the $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\text{--Ag}_8\text{GeSe}_6$ (I) system at $T < 600$ K were performed in the electrochemical cells (ECCs): (–) C | Ag | SE | R(Ag^+) | PE | C (+), where C is graphite, Ag is the left (negative) electrode, SE is the purely Ag^+ ion conducting solid electrolyte (Ag_2GeS_3 -glass), PE is the right (positive) electrode, and R(Ag^+) is the region of PE that contact with SE. PEs of ECCs were

prepared from finely ground non-equilibrium mixtures of the compounds $(\text{Ag}_9\text{GaSe}_6)_{1-x}$ and $(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_x$, $x=0.05, 0.1, 0.2, \dots, 0.9$. Shifted from the left electrode to the $\text{R}(\text{Ag}^+)$ region for thermodynamic reasons Ag^+ ions acted as the nucleation centers for the equilibrium phases of the x compositions, that is as the catalysts for reconstruction of the metastable mixtures of ternary compounds.

The reproducibility of the EMF vs T dependences in the heating-cooling cycles is a result of the completion of reconstruction in the $\text{R}(\text{Ag}^+)$ region. Experimental dependences EMF vs T of ECCs with PE of mixtures of compounds indicated x , ECCs with PE of the Ag_9GaSe_6 and Ag_8GeSe_6 compounds are characterized by several discrete linear regions with different temperature intervals and functional dependences on temperature. The equations of the temperature dependences of the partial Gibbs energies of Ag-component in alloys for each discrete section of the specific $x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ were established for the first time and values of the standard partial functions $\Delta_f \bar{G}^\circ$, $\Delta_f \bar{H}^\circ$, and $T \Delta_f \bar{S}^\circ$ were calculated. The bypass lines drawn through the points of EMF values of the cells at $T=\text{const}$ for arbitrarily selected temperatures 298 K, 341 K, 395 K, 445 K, and 495 K in the range 280–500 K determine the phase composition of the equilibrium T - x space of (I) as: a solid solution based on compound $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ in the range of $0.25 \leq x \leq 0.75$, solid solutions based on the compounds $(\text{Ag}_9\text{GaSe}_6)_{1-x}$ for $0 \leq x \leq 0.15$ and $(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6)_x$ for $0.83 \leq x \leq 1$, and two two-phase sections in the ranges $0.15 \leq x \leq 0.25$ and $0.73 \leq x \leq 0.77$. Some parameters of the crystal structure, the values of the total and ionic components of conductivity, the transfer numbers in the range of 290–380 K, and the integral va-

lues of the standard thermodynamic functions of the $\text{Ag}_{17}\text{GaGeSe}_{12}$ compound were established for the first time.

Keywords: Ag-containing compounds, Thermodynamic properties, Phase equilibria, Metastable state, EMF method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Jiang B., Qiu P., Chen H. et al. An Argyrodite-Type Ag_9GaSe_6 Liquid-like Material with Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Performance. *Chem. Commun.*, 2017. Vol. 53. P. 11658–11661, doi:10.1039/C7CC05935C.
2. Xingyue Q., Jing C., Kai G. Thermal Stability of Ag_9GaSe_6 and Its Potential as a Functionally Graded Thermoelectric Material. *Chem. Eng. J.*, 2019. Vol. 374. P. 494–501. doi:10.1016/j.cej.2019.05.179.
3. Shen X., Yang C.-C., Liu Y. et al. High-Temperature Structural and Thermoelectric Study of Argyrodite Ag_8GeSe_6 . *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019. Vol. 11. P. 2168–2176. doi:10.1021/acsami.8b19819.
4. Olekseyuk I.D., Gorgut G.P., Parasyuk O.V. The Phase Equilibria in the Quasi-Ternary Ag_2Se - Ga_2Se_3 - GeSe_2 System. *J. Alloys Compd.*, 1997. Vol. 260. P. 111–120. doi:10.1016/S0925-8388(97)00166-7.
5. Олексеюк І., Парасюк О., Піскач Л. та ін. *Квазіпотрійні халькогенідні системи*. Луцьк: Вежа. 1999. Т. 1. 164 с.
6. Мороз М. В. Автореф. докт. дис. *Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі*. Львів: ЛНУ ім. Івана Франка. 2021. 40 с.

7. Moroz M.V., Demchenko P.Yu., Prokhorenko S.V. et al. Physical Properties of Glasses in the Ag_2GeS_3 - AgBr System. *Phys. Solid State*, 2013. Vol. 55. P. 1613–1618. doi:10.1134/S1063783413080209.
8. Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. Wiley, 1995.
9. Babanly M., Yusibov Y., Babanly N. The EMF Method with Solid-State Electrolyte in the Thermodynamic Investigation of Ternary Copper and Silver Chalcogenides. In *Electromotive force and measurement in several systems*; (Ed. Kara S.). InTech, 2011. P. 57–78.
- Argyrodite Ag_8GeSe_6 . *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11: 2168–2176. doi:10.1021/acsami.8b19819.
4. Olekseyuk I.D., Gorgut G.P., Parasyuk O.V. The Phase Equilibria in the Quasi-Ternary Ag_2Se - Ga_2Se_3 - GeSe_2 System. *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 260: 111–120. doi:10.1016/S0925-8388(97)00166-7.
5. Olekseyuk I., Parasyuk O., Piskach L. et al. Quasi-triple chalcogenide systems. Luts'k, Vezha. 1999. Vol. 1. 164 [in Ukrainian].
6. Moroz M.V. D.Sc. thesis Thermodynamic properties of chalcogenides and chalcogenides of some transition metals and phase diagrams of the systems based thereon. Lviv, Ivan Franko National University of Lviv. 2021. 40 [in Ukrainian].
7. Moroz M.V., Demchenko P.Yu., Prokhorenko S.V. et al. Physical Properties of Glasses in the Ag_2GeS_3 - AgBr System. *Phys. Solid State* 2013. Vol. 55:1613–1618. doi:10.1134/S1063783413080209.
8. Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. Wiley, 1995.
9. Babanly M., Yusibov Y., Babanly N. The EMF Method with Solid-State Electrolyte in the Thermodynamic Investigation of Ternary Copper and Silver Chalcogenides. In *Electromotive force and measurement in several systems*; (Ed. Kara S.). InTech, 2011. 57–78.

REFERENCES

1. Jiang B., Qiu P., Chen H. et al. An Argyrodite-Type Ag_9GaSe_6 Liquid-like Material with Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Performance. *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53:11658–11661, doi:10.1039/C7CC05935C.
2. Xingyue Q., Jing C., Kai G. Thermal Stability of Ag_9GaSe_6 and Its Potential as a Functionally Graded Thermoelectric Material. *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 374: 494–501. doi:10.1016/j.cej.2019.05.179.
3. Shen X., Yang C.-C., Liu Y. et al. High-Temperature Structural and Thermoelectric Study of

Стаття надійшла 01.06.2022.