

УДК 544.344, 536.7

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.053>

**Микола МОРОЗ^{1,*}, Павло ДЕМЧЕНКО², Мирослава ПРОХОРЕНКО³,
Богдан РУДИК¹, Людмила СОЛЯК¹, Оксана МИСІНА¹,
Орест ПЕРЕВІЗНИК², Олександр РЕШЕТНЯК²**

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУКИ $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ ЗА $T \leq 500$ К, ВСТАНОВЛЕНІ МЕТОДОМ ЕРС

¹Національний університет водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, 33028 Рівне, Україна
*e-mail: m.v.moroz@niwmt.edu.ua

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

³Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Виконано поділ концентраційного простору системи Ag-Ga-Ge-Se в ділянці $\text{GeSe-Se-Ga}_2\text{Se}_3\text{-AgGaGe}_3\text{Se}_8\text{-GeSe}$ методом ЕРС. Просторове положення чотирифазових ділянок $\text{GeSe}_2\text{-Se-Ga}_2\text{Se}_3\text{-AgGaGe}_3\text{Se}_8$ (I) та $\text{GeSe-GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-AgGaGe}_3\text{Se}_8$ (II) стосовно точки арентуму в концентраційному просторі системи Ag-Ga-Ge-Se використано для з'ясування рівнянь сумарних потенціаловизначаючих реакцій синтезу сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$: $2\text{Ag} + 6\text{GeSe}_2 + \text{Ga}_2\text{Se}_3 + \text{Se} = 2\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ та $2\text{Ag} + 7\text{GeSe}_2 + \text{Ga}_2\text{Se}_3 = \text{GeSe} + 2\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$. Реакції виконані в позитивних електродах електрохімічних комірок (ЕХК) структури: $(-)\text{C}|\text{Ag}|\text{SE}|R(\text{Ag}^+)|\text{PE}|\text{C}(+)$, де С – інертний електрод (графіт); Ag – негативний (лівий) електрод ЕХК; SE – твердий електроліт (скло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$); PE – позитивний (правий) електрод ЕХК; $R(\text{Ag}^+)$ – ділянка PE, що контактує з SE, де за участі йонів Ag^+ як малих центрів зародження рівноважних фаз відбувається перебудова фазово-нерівноважної суміші сполук у термодинамічно стабільну суміш фаз. Розраховані за температурними залежностями ЕРС комірок значення основних термодинамічних функцій $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ рівноважної в ділянках (I) та (II) становлять: $\Delta_f G_{(I)}^\circ = -(575,0 \pm 8,9)$ кДж·моль⁻¹, $\Delta_f H_{(I)}^\circ = -(574,7 \pm 12,0)$ кДж·моль⁻¹, $S_{(I)}^\circ = (515,9 \pm 14,1)$ Дж·(моль·К)⁻¹ та $\Delta_f G_{(II)}^\circ = -(588,4 \pm 9,4)$ кДж·моль⁻¹, $\Delta_f H_{(II)}^\circ = -(590,5 \pm 12,9)$ кДж·моль⁻¹, $S_{(II)}^\circ = (507,8 \pm 13,2)$ Дж·(моль·К)⁻¹, відповідно. Відносна різниця розрахованих значень $\Delta_f G_{(I)}^\circ$ та $\Delta_f G_{(II)}^\circ$ в межах $\sim 2,3\%$ і перекриття інтервалів невизначеностей характеризують чотирифазові ділянки (I) та (II) поєднанням сполук формульного складу. Оцінено внесок парціальних термодинамічних функцій потенціаловизначаючого компонента (Ag) сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ в її інтегральні значення.

Ключові слова: арентумовмісні сполуки, термодинамічні властивості, область існування, фазові рівноваги, метод ЕРС.

Вступ

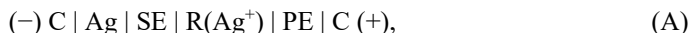
Рівноважний T - x простір багатьох складних халькогенідних і халькогалогенідних систем нижче умовної температури 500 К невідомий за кінетичними причинами. Визначені в експериментах за $T < 500$ К фізико-хімічні властивості сполук та твердих розчинів на їхній основі з метастабільною кристалічною структурою можуть неконтрольовано змінюватись з часом під дією зовнішніх чинників, тому їх практичне використання є проблематичним. Не виключається варіант кінетичних перешкод вакуумного синтезу багатоелементних сполук із простих речовин, простих речовин і бінарних сполук за $T \leq 500$ К. В наших дослідженнях виявлено можливість долати кінетичні перешкоди перебудові метастабільних аргентумовмісних сплавів, використовуючи йони аргентуму Ag^+ як малі центри зародження рівноважних фаз [1, 2].

Система Ag-Ga-Ge-Se характеризується складними сполуками Ag_8GeSe_6 , Ag_9GaSe_6 , AgGaSe_2 та $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ з конгруентним типом плавлення за 1175 К, 1031 К, 1124 К та 993 К, відповідно. Формульні склади зазначених сполук належать площині квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$. Сполукам Ag_8GeSe_6 та Ag_9GaSe_6 властивий поліморфізм зі зміною кристалічної структури за 269 К, 321 К та 281 К, відповідно. Триангуляцію $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ забезпечують перерізи $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8\text{-Ga}_2\text{Se}_3$, $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, $\text{AgGaSe}_2\text{-GeSe}_2$, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-AgGaSe}_2$ та $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_9\text{GaSe}_6$. T - x діаграма стану $\text{AgGaSe}_2\text{-GeSe}_2$ характеризується широкими ділянками твердих розчинів на основі сполук AgGaSe_2 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ та GeSe_2 [3–5]. Зокрема, область твердого розчину на основі AgGaSe_2 за евтектичної температури 978 К ділянки $\text{AgGaSe}_2\text{-AgGaGe}_3\text{Se}_8$ охоплює інтервал 0–45 мол.% GeSe_2 . З пониженням температури розчинність зростає і за 770 К становить 53 мол.% GeSe_2 . Фаза $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ кристалізується в ромбічній сингонії (ПГ $Fdd2$) з параметрами ґратки для формульного складу $a=0,71148$, $b=1,2427$, $c=2,3749$ нм, має нелінійні оптичні властивості та розглядається як перспективна для практичного використання [3, 6, 7]. Крім того, кристали $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ досить ефективні магніто-оптичні матеріали серед магнітно непорядкованих середовищ [8]. Твердий розчин на основі тетрарної фази за 700 К охоплює інтервал 65–88 мол.% GeSe_2 , який звужується з пониженням температури. Важлива для практичного використання $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ інформація про область існування фази в околі кімнатної температури не відома за кінетичними причинами. На основі GeSe_2 розчинність становить 4 мол.% AgGaSe_2 за евтектичної температури 973 К ділянки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8\text{-GeSe}_2$, мало зменшується з пониженням температури.

Мета нашої праці – визначити, з використанням методу ЕРС, значення основних термодинамічних функцій сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ рівноважної за $T \leq 500$ К за стандартних умов.

Експериментальна частина

Для синтезу двокомпонентних GeSe , GeSe_2 , Ga_2Se_3 та чотирикомпонентної $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ використовували прості речовини Ag , Ga , Ge та Se чистоти $>99,99$ мас. %. Синтез проведено охолодженням вакуумованих розплавів простих речовин взятих у відповідних кількостях до кімнатної температури зі швидкістю ~ 5 К \cdot хв $^{-1}$. Синтез термодинамічно рівноважного поєднання зазначених сполук і селену в чотирифазових ділянках концентраційного простору системи Ag-Ga-Ge-Se та подальше вимірювання ЕРС як функції температури ($E=f(T)$) виконано в позитивних (правих) електродах (РЕ) електрохімічних комірок (ЕХК) типу (А)



де С – інертний електрод (графіт); Ag – негативний (лівий) електрод ЕХК; SE – твердий електроліт (скло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$); $\text{R}(\text{Ag}^+)$ – ділянка РЕ, що контактує з SE, де за участі йонів Ag^+ , як малих центрів зародження рівноважних фаз, відбувається перебудова фазово-нерівноважної суміші сполук у термодинамічно стабільну суміш фаз.

Конструктивно ЕХК – це фторопластова основа з отвором діаметром 2 мм, в який складові комірки запресовувались під навантаженням 1,8–2,0 тони 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 у вимірюваннях ЕРС становила $10 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$. Потік газу спрямовувався від негативного до позитивного електрода. Задане значення температури в комірці підтримувалось електронним терморегулятором. ЕРС комірки визначали цифровим вольтметром з вхідним опором $>10^{12}$ Ом. Співвідношення сполук у РЕ ЕХК визначено на основі рівнянь сумарних потенціаловизначаючих реакцій, записаних за результатами поділу концентраційного простору системи на окремі фазові області.

Сполуки GeSe_2 , Ga_2Se_3 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ та аморфний селен виявляють діелектричні властивості за $T \leq 500$ К, що є перешкодою формування в ділянках $\text{R}(\text{Ag}^+)$ рівноважних сумішей фаз за їхньої участі, подальшому вивченню температурних залежностей ЕРС комірок. Перешкоду усунуто виготовленням РЕ ЕХК із включенням в їхній склад графіту та скла $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ в кількості $\sim 5\%$ від об'єму фазово-нерівноважних сумішей. Графіт і скло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ в об'ємі РЕ мають вигляд «острівкових» включень, кристалізують аморфний селен та помітно понижують перешкоди переміщення заряду. Крім того, дрібнодисперсне «острівкове» скло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ поляризується в електричному полі ЕХК, сприяючи формуванню в ділянці $\text{R}(\text{Ag}^+)$ термодинамічно стабільної суміші фаз [9]. Синтез рівноважного поєднання фаз в $\text{R}(\text{Ag}^+)$ досягався впродовж 2 діб за 500 К. Відтворюваність залежностей $E=f(T)$ ЕХК в циклах нагрів-охолодження розглядалась як критерій завершення формування в $\text{R}(\text{Ag}^+)$ рівноважного поєднання фаз.

Диференційний термічний аналіз (ДТА) зразка $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ виконано на модифікованому приладі Паулік, Паулік, Ердей (Paulik, Paulik, Erdey), обладнаного хромель-алюмелевими термопарами. Швидкості нагріву (охолодження) при ДТА вимірюваннях становили $\sim 6\text{--}8 \text{ К} \cdot \text{хв}^{-1}$. Термопарі прокалібровано за температурами топлення таких простих речовин і бінарної сполуки: In ($T = 429 \text{ К}$), Sn ($T = 505 \text{ К}$), Cd ($T = 594 \text{ К}$), Te ($T = 723 \text{ К}$), Sb ($T = 904 \text{ К}$), NaCl ($T = 1074 \text{ К}$), Ge ($T = 1209 \text{ К}$), Ag ($T = 1236 \text{ К}$), Cu ($T = 1357 \text{ К}$) [10]. Похибка у визначенні температури при ДТА вимірюваннях не перевищувала $\pm 3 \text{ К}$.

Результати та обговорення

а) Значення інтегральних термодинамічних функцій $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$

Варіант поділу концентраційного простору системи Ag–Ga–Ge–Se в околі сполук Ga_2Se_3 , GeSe, GeSe_2 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ та Se за $T \leq 500$ К, підтверджений у подальших дослідженнях $E=f(T)$ ЕХК, зображено на рис. 1.

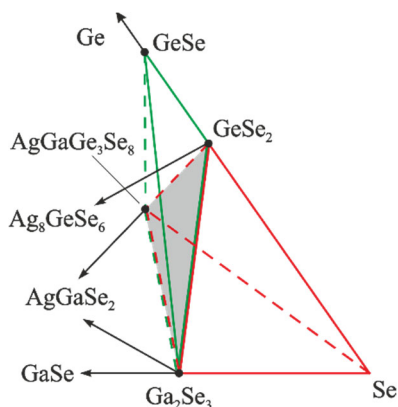
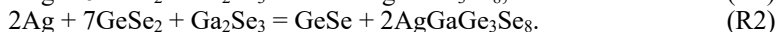


Рис. 1. Поділ системи Ag–Ga–Ge–Se в частині GeSe–Se–Ga₂Se₃–AgGaGe₃Se₈ за $T \leq 500$ К.

Fig. 1. Division of the Ag–Ga–Ge–Se system in the GeSe–Se–Ga₂Se₃–AgGaGe₃Se₈ part at $T \leq 500$ K.

Сполука AgGaGe₃Se₈ є складовою двох чотирифазових ділянок GeSe₂–Se–Ga₂Se₃–AgGaGe₃Se₈ (I) та GeSe–GeSe₂–Ga₂Se₃–AgGaGe₃Se₈ (II). Концентраційний простір ділянок (I) та (II) розділяє спільна для них трифазова грань GeSe₂–Ga₂Se₃–AgGaGe₃Se₈. Просторове положення (I), (II) стосовно точки аргентуму використано для з'ясування рівнянь сумарних потенціаловизначаючих реакцій:



Рівняння (R1) та (R2) записані в наближенні формування в ділянках R(Ag⁺) ЕХК за $T \leq 500$ К сполук формульного складу.

Температурні залежності ЕРС комірок зображено на рис. 2.

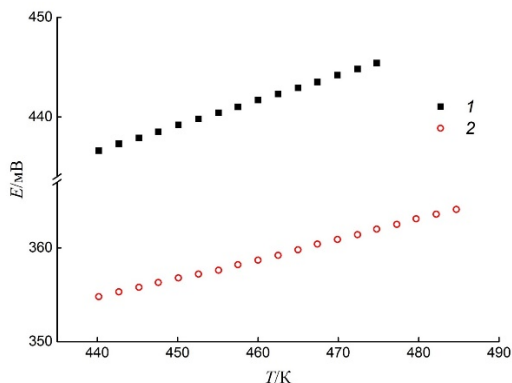


Рис. 2. Температурні залежності ЕРС комірок з ПЕ, склад яких відповідає фазовим областям (I) – 1 та (II) – 2.

Fig. 2. Temperature dependences of EMF of the ECCs with positive electrodes of the phase regions (I) – 1 та (II) – 2.

Правильність зображеного на рис. 1 поділу рівноважного концентраційного простору системи Ag-Ga-Ge-Se в частині $\text{GeSe-Se-Ga}_2\text{Se}_3\text{-AgGaGe}_3\text{Se}_8$ за $T \leq 500$ К підтверджено такими положеннями:

- 1) температурні залежності ЕРС ЕХК з ПЕ ділянок (I) та (II) різняться величинами ЕРС за $T = \text{const}$ та кутовими коефіцієнтами $E = f(T)$;
- 2) більш віддалена від фігуративної точки аргентуму фазова ділянка (I) характеризується вищим значенням ЕРС за конкретною температурі.

Знайдені методом найменших квадратів відповідні лінійні рівняння за умови, що зміна теплоємності реакцій $\Delta_r C_p$ є постійною та дорівнює нулю [11], мають такий вигляд:

$$E_{(R1)}/\text{мВ} = (325,1 \pm 0,3) + (253,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} T/\text{К}, \quad (1)$$

$$E_{(R2)}/\text{мВ} = (261,9 \pm 0,8) + (210,6 \pm 1,8) \cdot 10^{-3} T/\text{К}. \quad (2)$$

Енергію Гіббса, ентальпію та ентропію реакцій (R1) і (R2) розраховували за формулами:

$$\Delta_r G = -z \cdot F \cdot E, \quad (3)$$

$$\Delta_r H = -z \cdot F \cdot [E - (dE/dT) \cdot T], \quad (4)$$

$$\Delta_r S = z \cdot F \cdot (dE/dT), \quad (5)$$

де $z = 2$ – кількість електронів, що беруть участь у реакціях (R1) та (R2); F – число Фарадея; E – ЕРС комірки.

Враховуючи рівняння (3)–(5), розраховані термодинамічні функції реакцій (R1) та (R2) в стандартному стані ($T = 298$ К та $p = 10^5$ Па) наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Значення стандартних термодинамічних функцій реакцій (R1) та (R2)

Table 1

Values of standard thermodynamic properties of the reactions (R1) and (R2)

Реакція	$-\Delta_r G^\circ$	$-\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹
(R1)	$77,3 \pm 0,6$	$62,7 \pm 1,5$	$48,9 \pm 3,3$
(R2)	$62,7 \pm 0,5$	$50,5 \pm 1,3$	$40,6 \pm 3,0$

Енергія Гіббса, ентальпія та ентропія реакції (R1) пов'язані з енергією Гіббса, ентальпією та ентропією сполук GeSe_2 , Ga_2Se_3 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ та простих речовин Ag і Se співвідношеннями:

$$\Delta_r(R1)G^\circ = 2\Delta_f G_{\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8}^\circ - 6\Delta_f G_{\text{GeSe}_2}^\circ - \Delta_f G_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}^\circ, \quad (6)$$

$$\Delta_r(R1)H^\circ = 2\Delta_f H_{\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8}^\circ - 6\Delta_f H_{\text{GeSe}_2}^\circ - \Delta_f H_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}^\circ, \quad (7)$$

$$\Delta_r(R1)S^\circ = 2S_{\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8}^\circ - 2S_{\text{Ag}}^\circ - 6S_{\text{GeSe}_2}^\circ - S_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}^\circ - S_{\text{Se}}^\circ. \quad (8)$$

З рівнянь (6)–(8) отримаємо:

$$\Delta_f G_{\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8}^\circ = 0,5(6\Delta_f G_{\text{GeSe}_2}^\circ + \Delta_f G_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}^\circ + \Delta_r(R1)G^\circ), \quad (9)$$

$$\Delta_f H_{\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8}^\circ = 0,5(6\Delta_f H_{\text{GeSe}_2}^\circ + \Delta_f H_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}^\circ + \Delta_r(R1)H^\circ), \quad (10)$$

$$S_{\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8}^\circ = 0,5(2S_{\text{Ag}}^\circ + 6S_{\text{GeSe}_2}^\circ + S_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}^\circ + S_{\text{Se}}^\circ + \Delta_r(R1)S^\circ). \quad (11)$$

Аналогічно рівнянням (9)–(11) записано реакції для визначення термодинамічних функцій $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ у фазовій області (II) за реакцією (R2).

Враховуючи (9)–(11), дані про термодинамічні властивості елементів Ag, Ga, Ge, Se та сполук GeSe, GeSe₂, Ga₂Se₃ [12], розраховано значення основних термодинамічних функцій тетраарної сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ у фазових ділянках (I) та (II) за стандартних умов. Результати розрахунків наведено в табл. 2. Відносна різниця розрахованих значень енергії Гіббса утворення $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ величиною ~2,3% та перекриття інтервалів невизначеності характеризують тетраарну сполуку як фазу формульного складу.

Таблиця 2

Значення стандартних термодинамічних функцій окремих сполук системи Ag–Ga–Ge–Se за $T=298\text{ K}$

Table 2

Values of standard thermodynamic functions of selected compounds of the Ag–Ga–Ge–Se system at $T=298\text{ K}$

Фаза	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	Література
	кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹	
Ag	0	0	42,677	[12]
Ga	0	0	40,828	[12]
Ge	0	0	31,087	[12]
Se	0	0	42,258	[12]
GeSe	70,496	69,036	78,241	[12]
GeSe ₂	112,057	112,968	112,550	[12]
Ga ₂ Se ₃	400,274	408,777	179,912	[12]
AgGaGe ₃ Se ₈ *	575,0 ± 8,9	574,7 ± 12,0	515,9 ± 14,1	Наші дані
AgGaGe ₃ Se ₈ **	588,4 ± 9,4	590,5 ± 12,9	507,8 ± 13,2	Наші дані

* Фазова ділянка (I).

** Фазова ділянка (II).

Температурні залежності енергії Гіббса утворення сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ у фазових ділянках (I) та (II) описують рівняння (12) та (13), відповідно:

$$\Delta_f G_{\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -(574,7 \pm 12,0) - (1,03 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} T / \text{K}, \quad (12)$$

$$\Delta_f G_{\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -(590,5 \pm 12,9) + (7,07 \pm 0,21) \cdot 10^{-3} T / \text{K}. \quad (13)$$

б) Поліморфізм $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ в інтервалі 290–480 K

Залежність $E=f(T)$ ЕХК (А) з ПЕ із сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, рис. 3, характеризується трьома дискретними лінійними ділянками з різними кутовими коефіцієнтами та температурними інтервалами. Синтез $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ проведено в ділянці $R(\text{Ag}^+)$ із суміші Ag, Ge, Se, Ga₂Se₃, графіту та скла Ag₃GeS₃Br впродовж 2 діб за $T=460\text{ K}$. Зломи на кривій $E=f(T)$ визначають температури змін кристалічної структури $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, зумовлені, ймовірно, перерозподілом катіонів Ag^+ , Ga^{3+} та Ge^{4+} по кристалографічним пустотам. Відсутність зломів в інтервалі 290–480 K на кривій ДТА зразка $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ (рис. 3), отриманого охолодженням розплаву, є результатом метастабільного стану кристалів високотемпературної модифікації сполуки в зазначеному інтервалі температур.

У табл. 3 записано результати розрахунків парціального вкладу потенціало-визначаючого компонента (Ag) в інтегральні значення термодинамічних функцій

тетрарної фази. Розраховані парціальні величини розглядаються як оціночні, тому тонка структура зломів $E=f(T)$ ЕХК інтервалу 332–440 К не бралась до уваги.

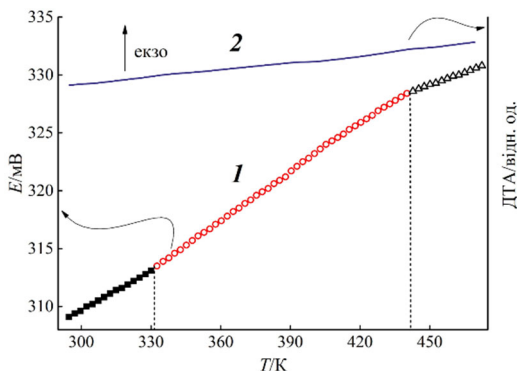


Рис. 3. Температурні залежності ЕРС комірки з ПЕ, склад якої відповідає сполуці $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, рівноважної за $T < 480$ К (1) і фрагмент ДТА-кривої нагріву зразка $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, отриманого охолодженням розплаву, метастабільного за $T < 480$ К (2).

Fig. 3. Temperature dependences of EMF of the ECC with positive electrode of the $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ compound, which is in equilibrium at $T < 480$ К (1) and fragment of the DTA heating curve of the $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ sample obtained by cooling the metastable melt at $T < 480$ К (2).

Таблиця 3

Значення парціальних термодинамічних функцій потенціаловизначаючого компонента (Ag) сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$

Table 3

Values of partial thermodynamic functions of the potential-determining component (Ag) of the $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ compound

Рівняння температурних змін ЕРС (мВ) ЕХК та парціальних енергій Гіббса потенціаловизначаючого елементу (аргентуму) у зазначених температурних інтервалах	$-\Delta_f \bar{G}^\circ$	$-\Delta_f \bar{H}^\circ$	$T \Delta_f \bar{S}^\circ$
	кДж·моль ⁻¹		
$E = (276,0 \pm 0,2) + (112,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} T$, $\Delta_f \bar{G}_T = -(26,63 \pm 0,03) - (10,84 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} T$, 293–332 К	29,86 ± 0,05	26,63 ± 0,08	3,23 ± 0,02
$E = (266,9 \pm 0,2) + (140,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} T$, $\Delta_f \bar{G}_T = -(25,76 \pm 0,02) - (13,53 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} T$, 332–440 К	29,79 ± 0,04	25,76 ± 0,07	4,03 ± 0,03
$E = (296,6 \pm 0,4) + (72,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-3} T$, $\Delta_f \bar{G}_T = -(28,62 \pm 0,04) - (6,98 \pm 0,09) \cdot 10^{-3} T$, 440–472 К	30,70 ± 0,05	28,62 ± 0,08	2,08 ± 0,03

Із табл. 2 і 3 видно, що внесок парціальної енергії Гіббса потенціаловизначаючого компонента (Ag) в інтегральні значення ізобарно-ізотермічного потенціалу сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ становить ~5%.

Висновки

Сформована за $T \leq 500$ К термодинамічно рівноважна сполука $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ є фазою стехіометричного складу. Збігання в межах похибки експерименту значень енергій Гіббса утворення сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ в межуючих фазових областях свідчить про об'єктивність розрахованих значень термодинамічних функцій фази та достовірність поділу концентраційного простору за її участі. Сполуці властивий поліморфізм. Зміна кристалічної структури фази за $T=332$ К та $T=440$ К пов'язана, ймовірно, з перерозподілом катіонів Ag^+ , Ga^{3+} , Ge^{4+} по кристалографічним пустотам елементарних комірок.

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

ЛІТЕРАТУРА

1. *Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P. et al.* Non-activation synthesis and thermodynamic properties of ternary compounds of the Ag–Te–Br system. *Thermochim. Acta.* 2021. Vol. 698. P. 178862(1–7). (<https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178862>).
2. *Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P. et al.* The Equilibrium Phase Formation and Thermodynamic Properties of Functional Tellurides in the Ag–Fe–Ge–Te System. *Energies.* 2021. Vol. 14. P. 1314(1–15). (<https://doi.org/10.3390/en14051314>).
3. *Olekseyuk I.D., Gorgut G.P., Parasyuk O.V.* The Phase Equilibria in the Quasi-Ternary $\text{Ag}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ System. *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 260. P. 111–120. ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00166-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00166-7)).
4. *Olekseyuk I., Parasyuk O., Piskach L. et al.* Quasi-triple chalcogenide systems. *Lutsk, Vezha.* 1999. Vol. 1. 164 p. (in Ukrainian).
5. *Olekseyuk I., Parasyuk O., Piskach L. et al.* Chalcogenide systems. *Lutsk, Volyn. National University.* 2011. 220 p. (in Ukrainian).
6. *Kityk I.V., AlZayed N., Rakus P. et al.* Laser-induced piezoelectric effects in chalcogenide crystals. *Phys. B. Condens. Matter.* 2013. Vol. 423. P. 60–63. (<https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.04.043>).
7. *Kityk I.V., Fedorchuk A.O., Rakus P. et al.* Photo induced anisotropy in the $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8\text{:Cu}$ chalcogenide crystals. *Mater. Lett.* 2013. Vol. 107 P. 218–220. (<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.06.011>).
8. *Adamenko D., Parasyuk O., Vlokh R.* Faraday effect in $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ crystals. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2016. Vol. 17. P. 27–31. (<https://doi.org/10.3116/16091833/17/1/27/2016>).
9. *Moroz M.V., Demchenko P.Y., Prokhorenko S.V., Moroz V.M.* Physical properties of glasses in the $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3\text{-AgBr}$ system. *Phys. Solid State.* 2013. Vol. 55. P. 1613–1618. (<https://doi.org/10.1134/S1063783413080209>).
10. *Preston-Thomas H.* The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia.* 1990. Vol. 27. P. 3–10. (<https://doi.org/10.1088/0026-1394/27/1/002>).
11. *Osadchii E.G., Rappo O.A.* Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag–Au–S system by means of a solid-state galvanic cell. *Am. Mineral.* 2004. Vol. 89. P. 1405–1410. (<https://doi.org/10.2138/am-2004-1007>).

12. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances, Wiley. 1995. (<https://doi.org/10.1002/9783527619825>).

SUMMARY

Mykola MOROZ^{1,*}, Pavlo DEMCHENKO², Myroslava PROKHORENKO³, Bohdan RUDYK¹, Lyudmyla SOLIAK¹, Oksana MYSINA¹, Orest PEREVIZNYK², Oleksandr RESHETNYAK²

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ COMPOUND AT $T \leq 500$ K DETERMINED BY THE EMF METHOD

¹National University of Water and Environmental Engineering,
Soborna Str., 11, 33028 Rivne, Ukraine
*e-mail: m.v.moroz@nuwm.edu.ua

²Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

³Lviv Polytechnic National University,
Stepan Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine

The division of the concentration space of the Ag–Ga–Ge–Se system in the GeSe–Se–Ga₂Se₃–AgGaGe₃Se₈–GeSe section was carried out by the EMF method. The concentration space of the Ag–Ga–Ge–Se system contains the four-phase regions GeSe₂–Se–Ga₂Se₃–AgGaGe₃Se₈ (I) and GeSe–GeSe₂–Ga₂Se₃–AgGaGe₃Se₈ (II). The spatial positions of these phase regions vs the point of silver were used to express equations of the overall cell reactions of synthesis of the AgGaGe₃Se₈ compound: $2\text{Ag} + 6\text{GeSe}_2 + \text{Ga}_2\text{Se}_3 + \text{Se} = 2\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ and $2\text{Ag} + 7\text{GeSe}_2 + \text{Ga}_2\text{Se}_3 = \text{GeSe} + 2\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$. Reactions were performed in the positive electrodes of the following electrochemical cells (ECCs): $(-)\text{C} | \text{Ag} | \text{SE} | \text{R}(\text{Ag}^+) | \text{PE} | \text{C} (+)$, where C is graphite, Ag is the left (negative) electrode, SE is the purely Ag⁺ ion conducting solid electrolyte (Ag₃GeS₃Br-glass), PE is the right (positive) electrode, and R(Ag⁺) is the region of PE that contact with SE. Shifted from the left electrode to the R(Ag⁺) region for thermodynamic reasons Ag⁺ ions acted as the small nucleation centers for reconstruction of the metastable mixtures of compounds in the thermodynamically stable mixture of phases.

Linear dependences of EMF vs temperature of ECCs were used to calculate the standard thermodynamic properties of the AgGaGe₃Se₈ equilibrium in the regions (I) and (II): $\Delta_f G_{(I)}^\circ = -(575,0 \pm 8,9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{(I)}^\circ = -(574,7 \pm 12,0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_{(I)}^\circ = (515,9 \pm 14,1) \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ and $\Delta_f G_{(II)}^\circ = -(588,4 \pm 9,4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{(II)}^\circ = -(590,6 \pm 12,9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_{(II)}^\circ = (507,8 \pm 13,2) \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, respectively. The relative difference between the calculated values $\Delta_f G_{(I)}^\circ$ and $\Delta_f G_{(II)}^\circ$ within ~2.3% and the overlap of the uncertainty intervals characterize the four-phase sections (I) and (II) by the combination of compounds of the formula composition. Moreover, values of the partial thermodynamic functions of the potential-determining component (Ag) of the AgGaGe₃Se₈ compound were calculated.

Keywords: Ag-containing compounds, thermodynamic properties, phase equilibria, existence region, EMF method.

Стаття надійшла: 15.06.2022.
Після доопрацювання: 10.08.2022.
Прийнята до друку: 30.09.2022.