

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

© 2017 И. Дж. Алвердиев¹, В. А. Аббасова¹, Ю. А. Юсибов¹, М. Б. Бабанлы²

¹Гянджинский государственный университет, пр. Г. Алиева, 187, AZ 2000 Гянджа, Азербайджан

²Институт катализа и неорганической химии НАНА, пр. Г. Джавида 113, AZ 1143 Баку, Азербайджан
e-mail: babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 23.01.2017 г.

Аннотация. Измерением ЭДС концентрационных цепей с твердым электролитом $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ в интервале температур 300–380 К изучена система $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$. Показано образование широких областей твердых растворов на основе исходных соединений. Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные молярные функции медив сплавах.

Ключевые слова: система $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, твердые растворы, метод ЭДС, твердый электролит $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$, термодинамические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды меди и серебра с p^2 -элементами являются ценными функциональными материалами электронной техники [1, 2]. Соединения семейства аргиродита (argyrodite) с общей формулой $\text{A}_8^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$) обладают также высокой ионной проводимостью по катиону $\text{Cu}^+(\text{Ag}^+)$ и могут быть использованы в качестве электрохимических сенсоров, электродов или электролитных материалов в устройствах электрохимического превращения энергии – в твердотельных батареях, дисплеях и др. [3, 4].

Ранее нами с целью поиска и разработки научных основ получения твердых растворов на основе соединений типа $\text{A}_8^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$ были изучены фазовые равновесия и термодинамические свойства ряда систем на их основе [5–9].

Данная работа посвящена изучению термодинамических свойств твердых растворов $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ методом ЭДС с твердым электролитом $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$.

Исходные соединения этой системы изучены подробно. Cu_8GeS_6 плавится с разложением по перитектической реакции при 1253 К и претерпевает полиморфный переход при 328 К [1]. Низкотемпературная модификация кристаллизуется в орторомбической решетке (пр.гр. $Pmn2_1$) с параметрами элементарной ячейки $a = 0.70445$, $b = 0.69661$, $c = 0.98699$ нм [1], а высокотемпературная – в кубической (пр.гр. $F-43m$) с периодом $a = 0.99567$ нм [10]. Соединение Ag_8GeS_6 плавится

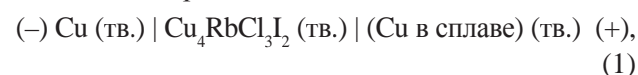
с открытым максимумом при 1218 К и имеет фазовый переход при 496 К [1, 11]. Низкотемпературная модификация Ag_8GeS_6 имеет ромбическую (пр.гр. $Pna2_1$), $a=1.5149$, $b=0.7476$, $c=1.0589$ нм [1], а высокотемпературная – кубическую структуру (пр.гр. $F-43m$), $a=1.070$ нм [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных соединений Cu_8GeS_6 и Ag_8GeS_6 проводили сплавлением стехиометрических количеств соответствующих элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах. Методики синтеза описаны в [6, 8]. Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА.

Сплавлением синтезированных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах готовили сплавы системы $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, которые для гомогенизации отжигались при 900 К в течение 500 ч.

Для проведения измерений ЭДС были составлены концентрационные цепи типа:



в которых электролитом служил твердый суперинионный проводник $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$, обладающий высокой ионной проводимостью уже при комнатной температуре [3]. Левым электродом служила металлическая медь, а правыми электродами – равновесные сплавы исследуемой системы.

Методики составления электрохимических цепей и измерений ЭДС подробно описаны в [12]. ЭДС измеряли с помощью цифрового вольтметра марки В7-34А в интервале температур $300 \div 380$ К. Первые равновесные значения были получены после 25–30 ч выдерживания ячейки при 360 К, 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Экспериментальные данные, полученные методом ЭДС, подтвердили результаты работы [7] об образовании в системе $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ широких областей твердых растворов на основе исходных соединений. Как видно из рис. 1, при комнатной температуре значения ЭДС монотонно возрастают в областях составов 0–60 мол.% Ag_8GeS_6 (α -фаза на основе Cu_8GeS_6) и >77 мол.% Ag_8GeS_6 (β -фаза на основе Ag_8GeS_6), а в промежуточной области остаются постоянными независимо от состава. Это находится в соответствии с фазовой диаграммой системы $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ [7].

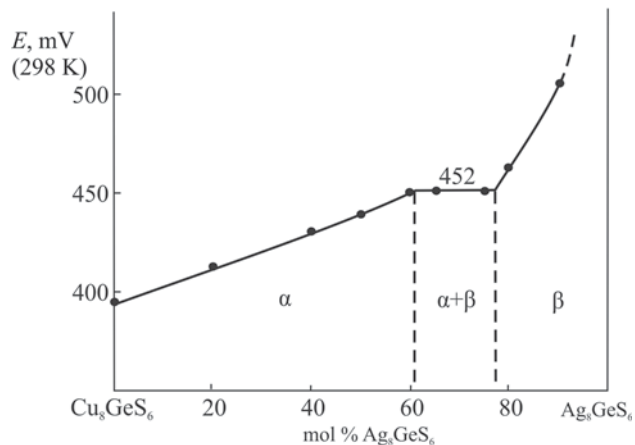


Рис. 1. Зависимость ЭДС цепей типа (1) от состава [Fig. 1. Dependence of the electromotive force for the chains of type (1) upon composition]

Анализ характера температурных зависимостей значений ЭДС показал, что они практически линейны для всех сплавов. Поэтому результаты измерений ЭДС были обработаны в приближении их линейной температурной зависимости методом наименьших квадратов и представлены (табл. 1) в виде уравнений типа [12]:

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

(t – критерий Стюдента, S_E^2 и S_b^2 – дисперсии отдельных измерений ЭДС и коэффициента b соответственно). Данные для сплавов с составами 65 и 75 мол.% Ag_8GeS_6 из двухфазной области $\alpha + \beta$ были обработаны вместе. В табл. 1 также приведено уравнение, полученное авторами [8] для высокотемпературной модификации Cu_8GeS_6 .

Из данных табл. 1 по соотношениям [3]:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Cu}} = -zFE \quad (3)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Cu}} = \Delta \bar{G}_{\text{Cu}} + T \Delta \bar{S}_{\text{Cu}} =$$

$$= -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] = -zFa, \quad (4)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Cu}} = - \frac{\partial \Delta \bar{G}_{\text{Cu}}}{\partial T} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = zFb \quad (5)$$

где F – число Фарадея, z – заряд потенциалообразующего иона, рассчитали парциальные молярные термодинамические функции меди в сплавах при 298 К (табл. 2).

Согласно рис. 2, в пределах областей гомогенности α и β -фаз с уменьшением содержания меди монотонно возрастает ее парциальная энтропия и

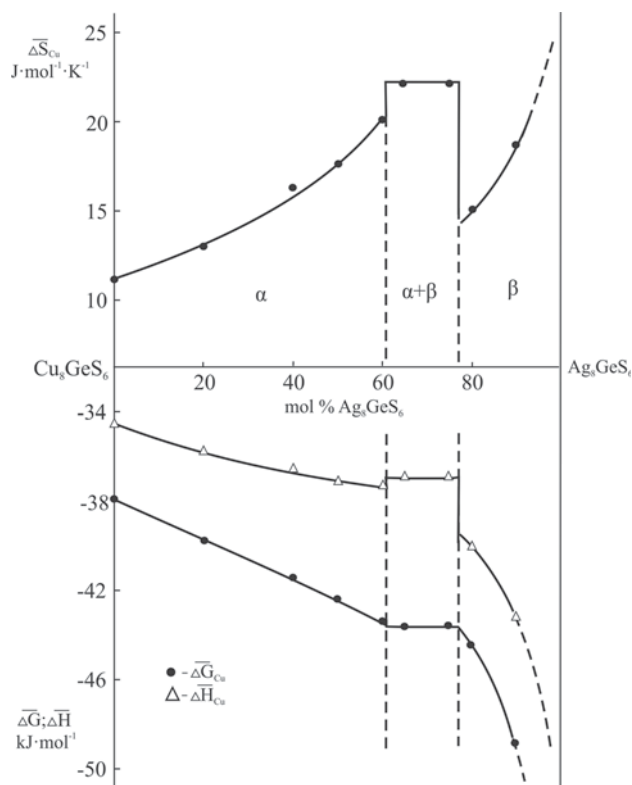


Рис. 2. Зависимости парциальных термодинамических функций меди от состава в системе $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ при 298 К

[Fig. 2. Dependence of the relative partial thermodynamic functions of copper upon composition for the $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ system at 298 K]

Таблица 1. Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) для сплавов системы $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$

[Table 1. Temperature dependences of the EMF for the chains of type (1) for alloys of the $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ system]

Состав, мол.% Ag_8GeS_6 [Composition, mol.% Ag_8GeS_6]	$E, \text{ mV} = a + bT \pm t \cdot S_E(T)$
Cu_8GeS_6 [7]	$357.8 + 0.116T \pm 2 \left[\frac{7.5}{28} + 6.5 \cdot 10^{-5} (T - 350.4)^2 \right]^{1/2}$
20	$371.8 + 0.1356T \pm 2 \left[\frac{1.1}{26} + 2.8 \cdot 10^{-5} (T - 340.6)^2 \right]^{1/2}$
40	$378.4 + 0.170T \pm 2 \left[\frac{1.4}{28} + 3.2 \cdot 10^{-5} (T - 339.2)^2 \right]^{1/2}$
50	$384.6 + 0.183T \pm 2 \left[\frac{1.0}{28} + 2.6 \cdot 10^{-5} (T - 339.4)^2 \right]^{1/2}$
60	$386.3 + 0.211T \pm 2 \left[\frac{1.5}{28} + 3.3 \cdot 10^{-5} (T - 338.7)^2 \right]^{1/2}$
65; 75	$382.7 + 0.232T \pm 2 \left[\frac{2.7}{28} + 4.6 \cdot 10^{-5} (T - 338.1)^2 \right]^{1/2}$
80	$414.8 + 0.158T \pm 2 \left[\frac{1.8}{28} + 3.7 \cdot 10^{-5} (T - 338.8)^2 \right]^{1/2}$
90	$447.5 + 0.194T \pm 2 \left[\frac{2.2}{28} + 4.1 \cdot 10^{-5} (T - 339.7)^2 \right]^{1/2}$

Таблица 2. Относительные парциальные термодинамические функции меди в системе $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ при 298 К

[Table 2. Relative partial thermodynamic functions of copper in the alloys of the $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ system at 298 K]

Состав, мол.% Ag_8GeS_6 [Composition, mol. % Ag_8GeS_6]	$-\Delta\bar{G}_{\text{Cu}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Cu}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{Cu}}$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
Cu_8GeS_6 [6]	37.86±0.09	34.52±0.55	11.19±1.56
20	39.73±0.06	35.82±0.36	13.12±1.02
40	41.40±0.06	36.51±0.37	16.40±1.09
50	42.37±0.06	37.11±0.33	17.66±0.98
60	43.34±0.06	37.27±0.38	20.36±1.11
65; 75	43.60±0.07	36.93±0.44	22.38±1.31
80	44.57±0.06	40.02±0.40	15.24±1.17
90	48.76±0.07	43.18±0.42	18.72±1.24

уменьшаются парциальные энтальпия и свободная энергия Гиббса. На границах раздела этих областей с двухфазным полем $\alpha+\beta$ наблюдаются скачкообразные изменения парциальных энтропии и энтальпии. Все парциальные молярные функции меди имеют постоянные значения в двухфазной области $\alpha+\beta$, что связано с постоянством составов сосуществующих фаз. Эта картина характерна для бинарных и квазибинарных систем, образующих ограниченные твердые растворы на основе исходных компонентов [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазные равновесия в системе $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ изучены методом ЭДС с твердым электролитом $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ в интервале температур 300÷380 К. Показано, что она характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных соединений. Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия меди в сплавах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А., Абишев В.Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*. Баку: БГУ, 1993, 342 с.
2. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*/ Ed. by Ahluwalia G. K. Springer. 2016, 461 p.
3. Иванов-Щиц А. К., Мури И. В. *Ионика твердого тела. Т. 1*. Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000, 616 с.
4. Lin Li, Yuan Liu, Jiyan Dai. // *J. Mater. Chem. C*, 2016, vol. 4, pp. 5806–5813.
5. Алиева З. М., Багхери С. М., Алвердиев И. Дж., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. // *Неорг. материалы*, 2014, т. 50, № 10, с. 1063–1068.
6. Aliyeva Z. M., Bagheri S. M., Aliev Z. S., Alverdiyev I. J., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. // *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 611, pp. 395–400.
7. Alverdiyev I. J., Abbasova V. A., Gahramanova A. S., Yusibov Y. A., Babanly M. B. *XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV)*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015, p. 337.
8. Alverdiyev I. J., Aliev Z. S., Bagheri S. M., Mashadiyeva L. F., Yusibov Y. A., Babanly M. B. // *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 691, pp. 255–262.
9. Bagheri S. M., Imamaliyeva S. Z., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. // *Intern. J. Adv. Sci. Techn. Res.*, 2014, Issue 4(2), pp. 291–296.
10. Gorochoy O. // *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, № 6, pp. 2263–2275.
11. Бабанлы М. Б., Юсиров Ю. А. *Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем*. Баку, ЭЛМ, 2011, 306 с.
12. Prince A. *In: Ternary Alloys*. vol. 2, VCH, 1988, pp. 196–202.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS IN THE $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ SYSTEM

© 2017 I. J. Alverdiyev¹, V. A. Abbasova¹, Y. A. Yusibov¹, M. B. Babanly²

¹*Ganja State University, G. Aliev av., 187, AZ 2000 Ganja, Azerbaijan*

²*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of NASA, H. Javidave., 113, Az 1143 Baku, Azerbaijan
e-mail: babanlymb@gmail.com*

Received 23.01.2017

Abstract. The system $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ was studied by electromotive force measurements of the $(-) \text{Cu} (\text{sol.}) | \text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2 (\text{sol.}) | (\text{Cu in alloys}) (\text{sol.}) (+)$ concentration chains within 300÷380 K temperature interval. In these chains, solid-state superionic conductor $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ was used as the electrolyte. This compound possesses high ionic conductivity ($0.5 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) on Cu^+ cations at a room temperature. The metallic copper was used as a left (negative) electrode and equilibrium alloys of the studied system were served as right (positive) electrodes. The formation of wide areas of solid solutions based on Cu_8GeS_6 (α -phase, 60 mol.%) and Ag_8GeS_6 (β -phase, 23 mol.%) starting compounds is defined. Based on EMF measurements, the linear equations of temperature dependences EMF were obtained and presented in the following form

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

where n is the number of pairs of E and T values; S_E^2 and S_b^2 are the error variances of the EMF readings and b coefficient, respectively.

The partial molar thermodynamic functions of copper in alloys were calculated based on the results of the EMF measurements.

Analysis of the concentration dependences of the partial molar functions of copper showed that the within homogeneity areas of α and β -phase with a decrease of the copper content the partial entropy increases monotonically, while the partial enthalpy and Gibbs free energy decrease. At the interfaces of α - and β -phases with two-phase $\alpha + \beta$ field, there are abrupt changes in the partial entropy and enthalpy. All partial molar functions of copper are constant in the $\alpha + \beta$ two-phase area, which is related with the constancy of compositions of coexisting phases.

Keywords: $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ system, solid solutions, EMF method, $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ solid electrolyte, thermodynamic properties.

REFERENCES

1. Babanly M. B., Yusibov Yu. A., Abishev V. T. *Ternary Chalcogenides Based on Copper and Silver*. Baku: BSU Publ., 1993, 342 p. (in Russian)
2. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te* / Ed. by Ahluwalia G. K. Springer, 2016, 461 p.
3. Ivanov-Shits A. K., Murin I. V. *Solid State Ionics*. Vol. 1. S.-Petersburg University Press Publ., 2000, 616 p. (in Russian)
4. Lin Li, Yuan Liu, Jiyang Dai. *J. Mater. Chem. C*, 2016, vol. 4, pp. 5806–5813. DOI: 10.1039/C6TC00810K
5. Alieva Z. M., Bagheri S. M., Alverdiev I. Dzh, Yusibov Yu. A., Babanly M. B. *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 10, pp. 981–986. DOI: 10.1134/S002016851410001X
6. Aliyeva Z. M., Bagheri S. M., Aliev Z. S., Alverdiyev I. J., Yusibov Yu. A. Babanly M. B. *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 611, pp. 395–400. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.112>
7. Alverdiyev I. J., Abbasova V. A., Gahramanova A. S., Yusibov Y. A., Babanly M. B. *XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV)*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015, p. 337.
8. Alverdiyev I. J., Aliev Z. S., Bagheri S. M., Mashadiyeva L. F., Yusibov Y. A., Babanly M. B. *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 691, pp. 255–262. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>
9. Bagheri S. M., Imamaliyeva S. Z., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research.*, 2014, iss. 4(2), pp. 291–296
10. Gorochov O. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, no. 6, pp. 2263–2275.
11. Babanly M. B., Yusibov Yu. A. *Electrochemical Methods in the Thermodynamics of Inorganic Systems*. Baku, ELM Publ., 2011, 306 p. (in Russian)
12. Prince A. *In: Ternary Alloys*. vol. 2, VCH, 1988, pp. 196–202.

Алвердиев Исфендияр Джалал оглы – к. х. н., доцент Гянджинского государственного университета; e-mail: ialverdiyev@mail.ru

Аббасова Вюсала А. – докторант Гянджинского государственного университета; e-mail: samira@mail.ru

Юсубов Юсиф Амиралы оглы – д. х. н., профессор Гянджинского государственного университета; e-mail: babanlymb@gmail.com

Бабанлы Магомед Баба оглы – д. х. н., профессор, зам. директора Института катализа и неорганической химии НАНА; тел.: +(994) 125387756 (служебный), e-mail: babanlymb@gmail.com

Alverdiyev Isfendiyar Jalal – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Ganja State University; e-mail: ialverdiyev@mail.ru

Abbasova Vusala – postgraduate student of Ganja State University, e-mail: _samira@mail.ru

Yusibov Yusif Amiraly – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Rector of Ganja State University; e-mail: babanlymb@gmail.com

Babanly Mahammad Baba – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Deputy-Directors of Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (ICICH); e-mail: babanlymb@gmail.com