

УДК 544.31:546.57'23

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕНИДОВ СЕРЕБРА–ОЛОВА МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$

© 2019 г. И. Дж. Алвердиев<sup>а</sup>, С. З. Имамалиева<sup>б</sup>, Д. М. Бабанлы<sup>б</sup>, Ю. А. Юсибов<sup>а</sup>,  
Д. Б. Тагиев<sup>б</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>б</sup>, \*

<sup>а</sup>Гянджинский государственный университет  
пр. Г. Алиева, 187, Гянджа, AZ-2000 Азербайджан

<sup>б</sup>Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана  
пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

\*e-mail: Babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 01.11.2018 г.

После доработки 27.11.2018 г.

Принята к публикации 24.12.2018 г.

Измерением ЭДС концентрационных относительно серебряного электрода цепей с твердым электролитом  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  в интервале температур 300–450 К изучена система  $\text{Ag–Sn–Se}$  в области составов  $\text{Ag}_2\text{Se–SnSe–Se}$ . Из данных измерений ЭДС определена температура полиморфного перехода  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  (355 К) и вычислены парциальные молярные функции серебра в некоторых фазовых областях указанной системы. Рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тройных фаз  $\text{AgSnSe}_2$ ,  $\text{Ag}_{0,84}\text{Sn}_{1,16}\text{Se}_2$  и двух модификаций  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , а также термодинамические функции его полиморфного перехода.

**Ключевые слова:** селениды серебра-олова, фазовый переход, термодинамические функции, метод ЭДС, твердый электролит  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$

**DOI:** 10.1134/S0424857019050025

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Серебросодержащие сложные халькогениды относятся к числу важных функциональных материалов. Многие из них обладают термоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическими, магнитными и др. свойствами [1–5]. Кроме того, некоторые из них проявляют ионную проводимость по катиону  $\text{Ag}^+$  и могут быть использованы в качестве электрохимических сенсоров, электродных материалов, составных элементов аналоговых интеграторов, твердотельных топливных элементов, ионистров, электрохромных визуализаторов, функциональных датчиков и т.д. [6–9].

Халькогениды серебра-олова имеют смешанную ионно-электронную проводимость в сочетании с высокими термоэлектрическими [10, 11], фотовольтаическими [12] и оптическими [13] характеристиками.

Наличие униполярных суперионных проводников с  $\text{Ag}^+$  проводимостью открыло возможность их использования в качестве твердых электролитов в электрохимических концентрационных цепях. Подобные электрохимические ячейки успешно применяются для термодинамического

исследования сложных систем на основе серебра [9, 14–28].

Результаты работ [19–24] показали, что катионпроводящие твердые электролиты могут быть успешно применены для термодинамического исследования тройных серебросодержащих систем методом электродвижущих сил (ЭДС), даже в тех случаях, когда они содержат менее благородный компонент, чем серебро. Это связано с тем, что твердый электролит, в отличие от жидкого, предотвращает протекание побочных процессов, связанных с взаимодействием электродов с электролитом и через электролит между собой. Тем самым метод ЭДС с твердым электролитом позволяет получить воспроизводимые данные для необратимых в классическом понимании концентрационных цепей, что существенно расширяет круг исследуемых систем.

В данной работе представлены результаты исследования подсистемы  $\text{Ag}_2\text{Se–SnSe–Se}$  методом ЭДС с твердым электролитом  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  в интервале температур 290–450 К.

Фазовые равновесия в системе  $\text{Ag–Sn–Se}$  изучены в ряде работ [2, 29–31]. В работе [31] пред-

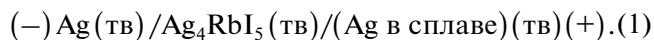
ставлена полная  $T$ - $x$ - $y$ -диаграмма системы, согласно которой она характеризуется образованием двух промежуточных фаз:  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  и  $\text{AgSnSe}_2$ . Первое плавится конгруэнтно при 1015 К и претерпевает полиморфный переход при 355 К. Соединение  $\text{AgSnSe}_2$  плавится инконгруэнтно по перитектической реакции при 860 К и обладает широкой областью (47–58 мол. % SnSe) гомогенности по разрезу “AgSe”–SnSe [30, 31].

Низкотемпературная модификация  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  кристаллизуется в орторомбической (Пр. гр.  $Pmn2_1$ ,  $a = 0.79168$ ,  $b = 0.78219$ ,  $c = 1.10453$  нм) [32], а высокотемпературная – в кубической решетке (Пр. гр.  $F-43m$ ,  $a = 1.112$  нм) [29]. Соединение  $\text{AgSnSe}_2$  имеет кубическую структуру типа NaCl ( $a = 0.5627$  нм) [33].

Термодинамические свойства насыщенных твердых растворов на основе тройных фаз системы Ag–Sn–Se изучены измерением ЭДС концентрационных цепей с жидким электролитом относительно оловянного электрода [2] и со стеклообразным электролитом относительно серебряного электрода [14, 34].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для термодинамического исследования селенидов серебра-олова нами были составлены концентрационные цепи типа



В цепях типа (1) электролитом служил твердый суперионный проводник  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ , обладающий высокой ионной проводимостью ( $0.25 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) уже при комнатной температуре. При этом уровень его электронной проводимости пренебрежимо мал и составляет  $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  [6].

Твердый электролит  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  получали по методике, описанной в [9, 19]. Синтез проводили сплавлением химически чистых RbI и AgI в кварцевой ампуле в вакууме ( $\sim 10^{-2}$  Па) с последующим быстрым охлаждением расплава до комнатной температуры. При этом расплав кристаллизуется в мелкозернистое и микроскопически однородное тело. Его последующий отжиг при 400 К в течение 200 ч приводит к полной гомогенизации  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ . Данные дифференциального-термического (ДТА) и рентгенфазового (РФА) анализов подтвердили однофазность синтезированного  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  [19]: оно плавится с разложением по перитектической реакции при 505 К и кристаллизуется в кубической решетке (Пр. гр.  $P4_32$ ,  $a = 1.1238$  нм,  $z = 4$ ), что находится в соответствии с литературными данными [6]. Из полученного цилиндрического слитка диаметром  $\sim 1$  см были вырезаны таблетки толщиной 4–6 мм, которые использовали как твердый электролит в цепях типа (1). Приготов-

ленные таким образом образцы твердого электролита  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  ранее были успешно использованы в термодинамических исследованиях методом ЭДС [19–27].

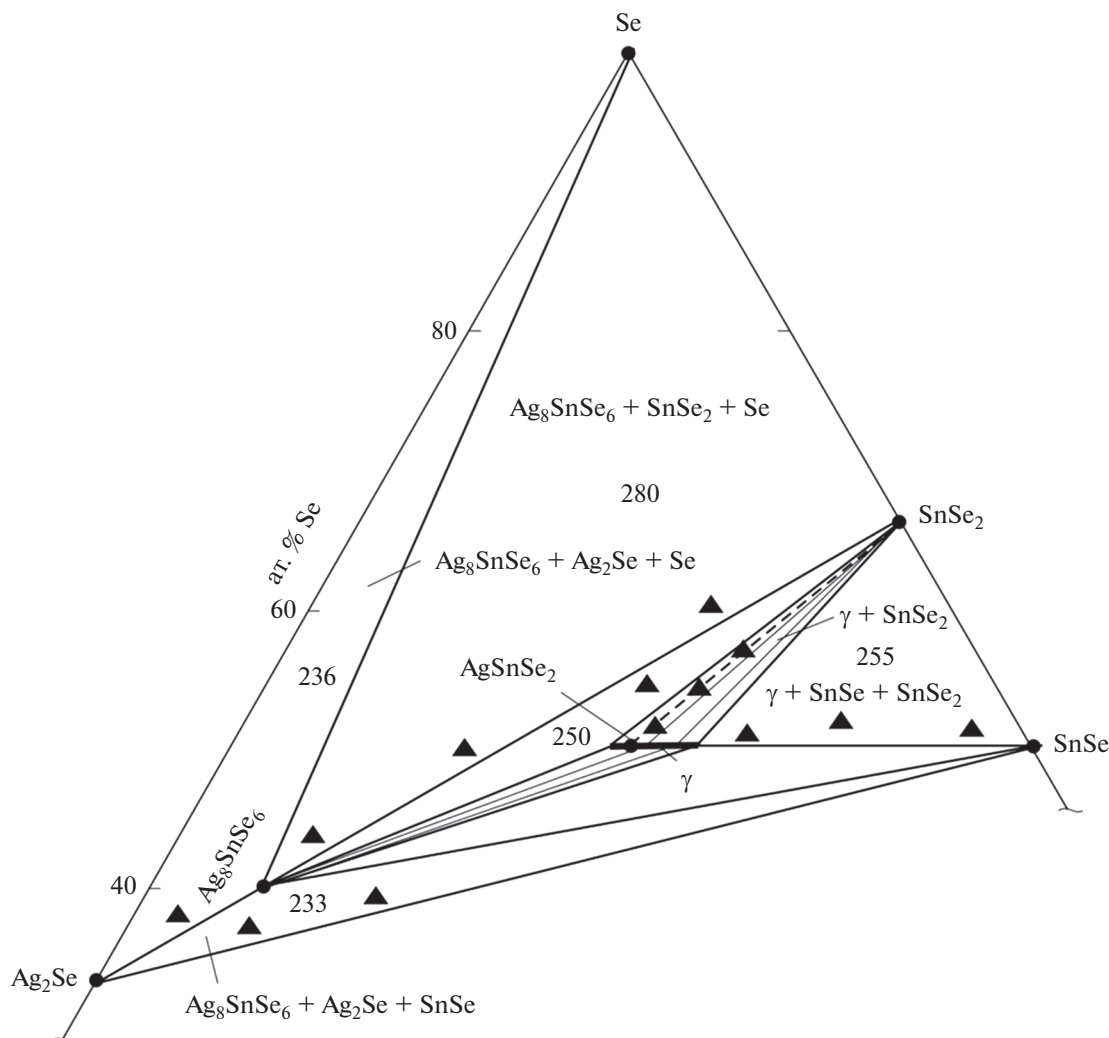
Электродом сравнения служило металлическое серебро, а правыми электродами – сплавы из фазовых областей  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ –Se,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ –SnSe,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ –SnSe<sub>2</sub>–Se,  $\text{AgSnSe}_2$ –SnSe<sub>2</sub> и  $\text{Ag}_{0.84}\text{Sn}_{1.16}\text{Se}_2$ –SnSe<sub>2</sub>–SnSe ( $\text{Ag}_{0.84}\text{Sn}_{1.16}\text{Se}_2$ -состав  $\gamma$ -фазы, насыщенной SnSe), которые выбирали согласно фазовой диаграмме Ag–Sn–Se [31]. Сплавы получали из предварительно синтезированных и идентифицированных соединений  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , SnSe, SnSe<sub>2</sub> и  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , а также элементарного селена высокой степени чистоты сплавлением в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах при температурах, на 30–50° превышающих температуры ликвидуса. Учитывая, что состояние электрод-сплавов должно быть максимально близко к равновесному, литые негомогенизированные образцы подвергали длительному ступенчатому термическому отжигу при 600 К (500 ч) и 450 К (200 ч). Фазовые составы отожженных сплавов контролировали методом РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker,  $\text{CuK}\alpha_1$ ) [31]. Затем отожженные сплавы перетирали в порошок, запрессовывали в таблетки массой 0.5–1 г и использовали в качестве анодов в цепях типа (1).

Собранную электрохимическую ячейку конструкции [9, 27] вакуумировали, наполнили аргоном и поместили в специально изготовленную трубчатую печь сопротивления, где она термостатировалась при температуре  $\sim 380$  К в течение 40–50 ч. Температуру ячейки измеряли хромель-алюмельными термопарами и ртутными термометрами с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

ЭДС измеряли с помощью высокоомного цифрового вольтметра марки В7-34А в интервале температур 300–450 К. Измерения ЭДС сплавов из фазовой области  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ –SnSe<sub>2</sub>–Se сначала проводили в температурном интервале существования высокотемпературной модификации  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , а затем – низкотемпературной [31]. Первые равновесные значения были получены после термостатирования ячейки в вышеуказанных условиях, а последующие – через каждые 3 ч после установления определенной температуры. Значения ЭДС, которые при повторных измерениях при данной температуре отличались друг от друга не более, чем на 0.5 мВ независимо от направления изменения температуры, были приняты за равновесные.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения показали, что характер концентрационной зависимости ЭДС цепей типа (1) нахо-



**Рис. 1.** Диаграмма твердофазных равновесий системы Ag–Sn–Se [31]. Треугольники – составы изученных образцов, пунктиры – коннода  $\text{AgSnSe}_2$ – $\text{SnSe}_2$ . Цифры в некоторых трехфазных областях – значения ЭДС (мВ) концентрационных цепей типа (1) при 300 К.

дится в соответствии с диаграммой твердофазных равновесий системы  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{SnSe}$ – $\text{Se}$  (рис. 1) [31]. При постоянной температуре в пределах каждой трехфазной области значения ЭДС были постоянны независимо от валового состава сплава – анода, а при переходе из одной области в другую менялись скачкообразно. Согласно условию термодинамического равновесия, значения ЭДС цепей типа (1) не могут уменьшаться при уменьшении содержания серебра по лучевым линиям от Ag вершины концентрационного треугольника [28]. Наши экспериментальные данные удовлетворяют этому требованию. Кроме того, значения ЭДС в трехфазных областях  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ – $\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ – $\text{SnSe}$  в пределах погрешности  $\pm 3$  мВ совпадают с термодинамическими данными [35, 36] для соединения  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

Для исследования термодинамических свойств соединений  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ ,  $\text{AgSnSe}_2$  и  $\gamma$ -фазы предельного состава  $\text{Ag}_{0,84}\text{Sn}_{1,16}\text{Se}_2$  нами использованы результаты измерений ЭДС для сплавов из фазовых областей  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ – $\text{SnSe}_2$ – $\text{Se}$ ,  $\text{AgSnSe}_2$ – $\text{SnSe}_2$  и  $\text{Ag}_{0,84}\text{Sn}_{1,16}\text{Se}_2$ – $\text{SnSe}$ – $\text{SnSe}_2$

На рис.2 приведены температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) для сплавов из вышеуказанных фазовых областей. Как видно, все эти зависимости линейны. Для трехфазной области  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ – $\text{SnSe}_2$ – $\text{Se}$  она имеет вид прямой с изломом при 355 К, соответствующим температуре полиморфного превращения  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  [2, 31].

Сопоставление наших результатов с данными [14], полученными методом ЭДС со стеклообразным  $\text{Ag}^+$ -проводящим электролитом, показывает

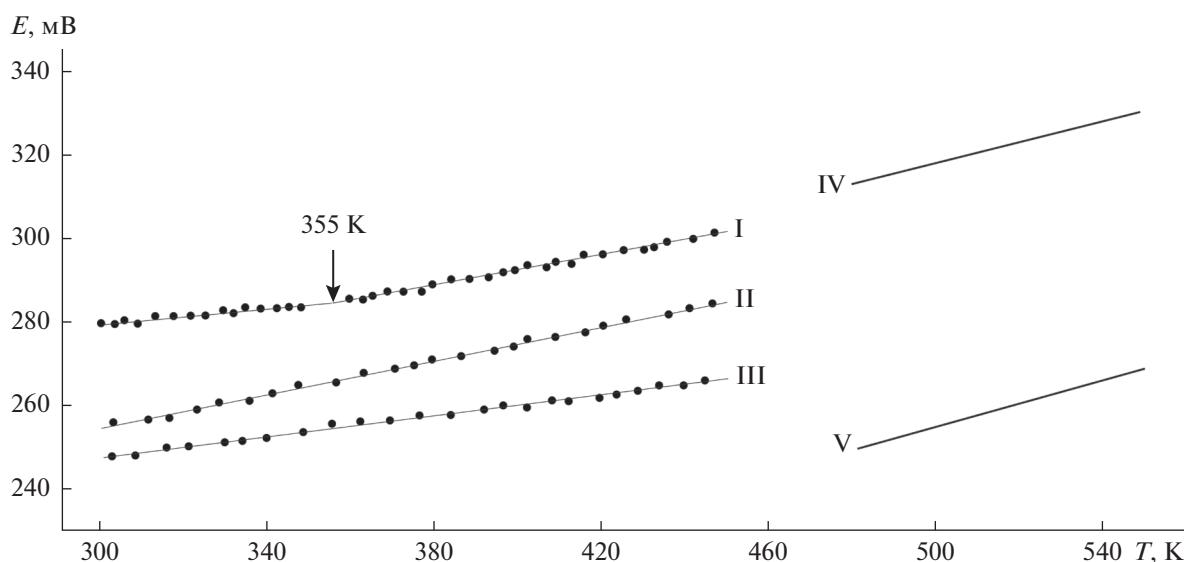


Рис. 2. Температурные зависимости ЭДС в некоторых фазовых областях системы Ag–Sn–Se. I–III – данные настоящей работы для областей  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6\text{–SnSe}_2\text{–Se}$  (I),  $\text{Ag}_{0.84}\text{Sn}_{1.16}\text{Se}_2\text{–SnSe–SnSe}_2$  (II) и  $\text{AgSnSe}_2\text{–SnSe}_2$  (III). Прямые IV и V – данные [14] для областей  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6\text{–SnSe}_2\text{–Se}$  и  $\text{AgSnSe}_2\text{–SnSe}_2$ , соответственно.

(рис. 2), что для трехфазной области  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6\text{–SnSe}_2\text{–Se}$  практически совпадают (прямые I и IV), а для области  $\text{AgSnSe}_2\text{–SnSe}_2$  (прямые III и V) заметно отличаются ( $\sim 25\text{–}30$  мВ). Возможно, это расхождение связано с отклонением состава  $\text{AgSnSe}_2$  от стехиометрического в температурном интервале измерений в работе [14].

Для проведения термодинамических расчетов данные измерений ЭДС были обработаны методом наименьших квадратов и получены линейные уравнения типа [28, 37]

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

где  $n$  – число пар значений  $E$  и  $T$ ;  $S_E$  – дисперсии отдельных измерений ЭДС;  $\bar{T}$  – средняя абсолютная температура;  $t$  – критерий Стьюдента. При доверительном уровне 95% и числе экспериментальных точек  $n \geq 20$  критерий Стьюдента  $t \leq 2$ . В качестве примера в табл. 1 приведены экспериментальные пары значений  $E$  и  $T$ , а также данные расчетов для фазовой области  $\text{AgSnSe}_2\text{–SnSe}_2$ .

Из полученных уравнений температурных зависимостей ЭДС (табл. 2) по соотношениям [37]

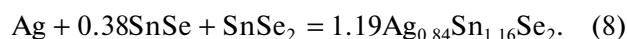
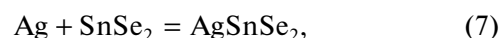
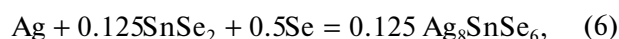
$$\Delta \bar{G}_{\text{Ag}} = -zFE, \quad (3)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ag}} = -z \left[ E - T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] = -zFa, \quad (4)$$

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

вычислены относительные парциальные молярные функции серебра в сплавах (табл. 3).

Согласно диаграмме твердофазных равновесий (рис. 1), парциальные молярные функции серебра в равновесных сплавах из исследуемых трехфазных областей (табл. 2, 3, области 1–3) относятся к следующим потенциалобразующим реакциям (все вещества находятся в кристаллическом состоянии):



Согласно реакции (6), свободную энергию Гиббса и энтальпию образования соединения  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  можно вычислить по соотношению

$$\Delta_f Z(\text{Ag}_8\text{SnSe}_6) = 8\Delta \bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z(\text{SnSe}_2), \quad (9)$$

где  $Z \equiv G, H$ , а энтропию по

$$S^0(\text{Ag}_8\text{SnSe}_6) = 8 \left[ \Delta \bar{S}_{\text{Ag}} + S^0(\text{Ag}) \right] + 4S^0(\text{Se}) + S^0(\text{SnSe}_2). \quad (10)$$

Аналогичным путем были рассчитаны стандартные интегральные термодинамические функции для  $\text{AgSnSe}_2$  и  $\text{Ag}_{0.84}\text{Sn}_{1.16}\text{Se}_2$ . Результаты расчетов приведены в табл. 4. Погрешности вычислены методом накопления ошибок.

При расчетах использованы значения стандартных энтропий серебра и селена ( $S^0(\text{Ag}) = 42.55 \pm 0.50$  Дж моль $^{-1}$  К $^{-1}$ ;  $S^0(\text{Se}) = 42.44 \pm 0.50$  Дж моль $^{-1}$  К $^{-1}$ ) [38], а также стандартных

**Таблица 1.** Расчет постоянных  $a$  и  $b$ , а также погрешностей из измерений ЭДС для фазовой области  $\text{AgSnSe}_2\text{–SnSe}_2$

$T_i$ , К	$E_i$ , мВ	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	$\bar{E}$	$E_i - \bar{E}$	$(E_i - \bar{E})^2$
302.1	219.5	-79.56	-17463.97	6330.19	218.52	0.98	0.96
307.5	219.8	-74.16	-16300.92	5500.08	219.21	0.59	0.35
313.7	220.9	-67.96	-15012.92	4618.90	219.99	0.91	0.82
321.8	221.9	-59.86	-13283.49	3583.52	221.02	0.88	0.77
338.4	222.8	-43.26	-9638.89	1871.64	223.13	-0.33	0.11
343.7	221.7	-37.96	-8416.29	1441.15	223.81	-2.11	4.43
347.3	224.1	-34.36	-7700.64	1180.78	224.26	-0.16	0.03
356.2	225	-25.46	-5729.06	648.34	225.39	-0.39	0.15
361.5	226.7	-20.16	-4570.84	406.53	226.07	0.63	0.40
367.3	226.3	-14.36	-3250.23	206.28	226.80	-0.50	0.25
373.2	228	-8.46	-1929.45	71.61	227.55	0.45	0.20
379.9	227.8	-1.76	-401.50	3.11	228.41	-0.61	0.37
388.6	226.6	6.94	1572.04	48.13	229.51	-2.91	8.47
395.1	230	13.44	3090.63	180.57	230.34	-0.34	0.11
400.5	230.5	18.84	4342.04	354.85	231.02	-0.52	0.27
406.7	231.2	25.04	5788.67	626.88	231.81	-0.61	0.37
410.1	233.5	28.44	6640.16	808.69	232.24	1.26	1.58
417.4	233.7	35.74	8351.85	1277.17	233.17	0.53	0.28
424.2	233.5	42.54	9932.51	1809.44	234.03	-0.53	0.29
432.3	237.1	50.64	12006.15	2564.16	235.06	2.04	4.15
436.5	235.5	54.84	12914.23	3007.15	235.60	-0.10	0.01
441.8	236.8	60.14	14240.56	3616.52	236.27	0.53	0.28
445.7	236.2	64.04	15125.66	4100.80	236.77	-0.57	0.32
448.4	238	66.74	15883.53	4453.89	237.11	0.89	0.79
$\bar{T} = 381.66$	$\bar{E} = 228.63$		$\sum E(T_i - \bar{T}) = 6189.84$	$\sum (T_i - \bar{T})^2 = 48710.38$			$\sum (E_i - \bar{E})^2 = 25.78$

**Таблица 2.** Зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) для соединения  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

Фазовая область	Температурный интервал, К	$E$ , мВ = $a + bT \pm tS_E(T)$
$\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6\text{–SnSe}_2\text{–Se}$	300–350	$253.5 + 0.089T \pm 2.2 \left[ \frac{0.58}{15} + 1.1 \times 10^{-5}(T - 328.2)^2 \right]^{1/2}$
$\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6\text{–SnSe}_2\text{–Se}$	360–450	$233.6 + 0.145T \pm 2 \left[ \frac{0.66}{24} + 1.3 \times 10^{-5}(T - 397.5)^2 \right]^{1/2}$
$\text{AgSnSe}_2\text{–SnSe}_2$	300–450	$210.1 + 0.127T \pm 2 \left[ \frac{1.07}{24} + 2.2 \times 10^{-5}(T - 381.7)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_{0.84}\text{Sn}_{1.16}\text{Se}_2\text{–SnSe}_2\text{–SnSe}$	300–450	$209.8 + 0.168T \pm 2 \left[ \frac{0.89}{24} + 1.8 \times 10^{-5}(T - 377.2)^2 \right]^{1/2}$

**Таблица 3.** Парциальные молярные термодинамические функции серебра в  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  и  $\text{AgSnSe}_2$ 

Фазовая область	T, К	$-\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Ag}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{Ag}}, \text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
		кДж моль <sup>-1</sup>		
$\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6\text{-SnSe}_2\text{-Se}$	298	$27.01 \pm 0.05$	$24.46 \pm 0.24$	$8.57 \pm 0.70$
$\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6\text{-SnSe}_2\text{-Se}$	400	$28.14 \pm 0.08$	$22.54 \pm 0.30$	$13.99 \pm 0.71$
$\text{AgSnSe}_2\text{-SnSe}_2$	298	$23.93 \pm 0.09$	$20.27 \pm 0.35$	$12.25 \pm 9.91$
$\text{Ag}_{0.84}\text{Sn}_{1.16}\text{Se}_2\text{-SnSe}_2\text{-SnSe}$	298	$25.08 \pm 0.07$	$20.24 \pm 0.31$	$16.21 \pm 0.82$

**Таблица 4.** Стандартные интегральные термодинамические функции селенидов серебра-олова

Фаза	$\Delta_f G^0$	$\Delta_f H^0$	$S^0, \text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
	кДж моль <sup>-1</sup>		
$\text{SnSe}_2$	$119.2 \pm 2.5$ [39]	$124.7 \pm 4.2$ [39]	$118.0 \pm 3.0$ [39]
$\text{SnSe}$	$96.3 \pm 0.4$ [39]	$94.6 \pm 2.1$ [39]	$106.8 \pm 8.4$ [39]
$\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$	$335.3 \pm 2.9$	$320.4 \pm 6.4$	$695.5 \pm 10.5$
$\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$	$342.4 \pm 3.2^*$	$305.0 \pm 6.8$	$738.8 \pm 10.6$
	$350.3 \pm 1.8$ [2]	$320.4 \pm 8.1$ [2]	$736.6 \pm 23.8$ [2]
	$352.5 \pm 1.9$ [14]	$323.1 \pm 1.6$ [14]	—
	$347.6 \pm 27.2$ [34]	$336.2 \pm 19.2$ [34]	—
$\text{AgSnSe}_2$	$144.1 \pm 2.6$	$145.0 \pm 4.8$	$172.8 \pm 4.1$
	$146.4 \pm 0.5$ [2]	$148.0 \pm 3.0$ [2]	—
	$133.9 \pm 1.6$ [14]	$124.9 \pm 1.3$ [14]	—
$\text{Ag}_{0.84}\text{Sn}_{1.16}\text{Se}_2$	$152.0 \pm 2.3$	$152.0 \pm 4.7$	$182.7 \pm 6.0$

Примечание: звездочкой отмечен результат, относящийся к 400 К.

термодинамических функций  $\text{SnSe}$  и  $\text{SnSe}_2$  (табл. 4), полученные методом ЭДС [39]. Данные этой работы по энтальпии образования обоих соединений хорошо согласуются с калориметрическими данными, рекомендованными в справочниках [38, 40, 41]. Кроме того, значения свободных энергий Гиббса образования этих соединений, рассчитанные из энтальпии образования и стандартной энтропии, рекомендованных в этих справочниках, практически совпадают с данными работы [39]. Это показывает достоверность термодинамических данных для  $\text{SnSe}$  и  $\text{SnSe}_2$ , использованных нами при расчетах.

В табл. 4 также приведены значения стандартных интегральных термодинамических функций  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  и  $\text{AgSnSe}_2$  по данным работ [2, 14, 34]. Анализ данных табл.4 показывает, что имеющиеся данные, включая наши, находятся в хорошем соответствии. Только для энтальпии образования  $\text{AgSnSe}_2$  наблюдается наибольшее расхождение (14%) между нашими результатами и данными [14].

Из полученных термодинамических данных двух модификаций  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  нами рассчитаны

термодинамические функции полиморфного превращения этого соединения. Поскольку в температурном интервале измерений ЭДС теплота образования  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  практически постоянна, можно написать

$$\Delta H_{\text{п.п.}} = \Delta_f H^0(\beta) - \Delta_f H^0(\alpha). \quad (11)$$

где  $\Delta H_{\text{п.п.}}$  — теплота полиморфного превращения соединения  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ ,  $\Delta_f H^0(\beta)$  и  $\Delta_f H^0(\alpha)$  — теплоты образования двух модификаций. С другой стороны, из уравнения (6) следует, что вклад  $\text{SnSe}_2$  в две последние функции одинаков. Поэтому расчет  $\Delta H_{\text{п.п.}}$  проводили по соотношению

$$\Delta H_{\text{п.п.}} = 8[\Delta\bar{H}_{\text{Ag}}(\beta) - \Delta\bar{H}_{\text{Ag}}(\alpha)], \quad (12)$$

в которое не входит погрешность теплоты образования  $\text{SnSe}_2$ .

Энтропия полиморфного превращения вычислена по соотношению

$$\Delta S_{\text{п.п.}} = \Delta H_{\text{п.п.}} / T_{\text{п.п.}}$$

Получены следующие значения термодинамических функций фазового перехода  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

$$\Delta H_{\text{п.п.}} = 15.4 \pm 4.3 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

$$\Delta S_{\text{п.п.}} = 43.4 \pm 12.1 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}.$$

Относительно высокие погрешности полученных данных связаны с тем, что в методе ЭДС парциальные энтальпия и энтропия рассчитываются косвенно из коэффициента температурной зависимости [28, 37].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЭДС с твердым электролитом  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  получены новые комплексы взаимосогласованных термодинамических данных для тройных фаз  $\text{AgSnSe}_2$ ,  $\text{Ag}_{0.84}\text{Sn}_{1.16}\text{Se}_2$  и двух модификаций  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Результаты настоящей работы дополняют и уточняют имеющиеся в литературе термодинамические данные для  $\text{AgSnSe}_2$  и высокотемпературной модификации  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Термодинамические данные для фазы  $\text{Ag}_{0.84}\text{Sn}_{1.16}\text{Se}_2$ , низкотемпературной модификации соединения  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  и его полиморфного перехода получены впервые.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках международной совместной исследовательской лаборатории “Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений” созданной между Институтом катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международным физическим центром Donostia (Испания).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Ed. by Gurinder Kaur Ahluwalia. Springer. 2016, 461 p.
2. Бабанлы, М.Б., Юсубов, Ю.А., Абишев, В.Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*. Баку: изд. БГУ. 1993, 342 с.
3. Шевельков, А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 1. С. 3.
4. Hu, W.Q., Shi, Y.F., and Wu, L.M., Synthesis and Shape Control of  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  Submicropyramids with High Surface Energy, *Cryst. Growth Des.*, 2012, vol. 12, p. 3458.
5. Guin, S.N., Srihari, V., and Biswas, K., Promising thermoelectric performance in *n*-type  $\text{AgBiSe}_2$ : Effect of aliovalent anion dopin, *J. Mat. Chem. A.*, 2015, vol. 3, p. 648.
6. Иванов-Щиц, А.К., Мушин, И.В. *Ионика твердого тела*. Т. 1. изд. С.-Петерб. ун-та: 2000, 616 с.
7. Березин В.М., Вяткин Г.П. *Суперионные полупроводниковые халькогениды*. Челябинск.: Изд. Ю. УрГУ, 2001, 135 с.
8. Qiu, P., Agne, M.T., Liu Y., Zhu Y., Chen, H., Mao, T., Yang, J., Zhang, W., Haile, S.M., Zeier, W.G., Janek, J., Uher, C., Shi, X., Chen, L., and Snyder, G.F., Suppression of atom motion and metal deposition in mixed ionic electronic conductors, *Nat Commun.*, 2018, vol. 9, p. 2910.
9. Babanly, M.B., Yusibov, Y.A., and Babanly, N.B., The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive force and measurement in several systems. Ed. Kara S. Intechweb.Org. 2011, p. 57.
10. Li, L., Liu, Y., Dai, J., Hong, A., Zeng, M., Yan, Z., Xu, J., Zhang, D., Shan, D., Liu, Sh., Ren, Z., and Liu, J-M., High thermoelectric performance of superionic argyrodite compound  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , *J. Mater. Chem. C.*, 2016, vol. 4, p. 5806.
11. Li, W., Lin, S., Ge, B., Yang, J., Zhang, W., and Pei, Y., Low sound velocity contributing to the high thermoelectric performance of  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , *Adv. Sci.*, 2016, vol. 3, p. 1600196.
12. Hull, S., Berastegui, P., and Grippa, A.,  $\text{Ag}^+$  diffusion within the rock-salt structured superionic conductor  $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ , *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2005, vol. 17, p. 1067.
13. Semkiv, I., Ilchuk, H., Pawlowski, M., and Kusnez, V.,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  argyrodite synthesis and optical properties, *Opto-Electronics Review*, 2017, vol. 25, p. 37.
14. Мороз, Н.В., Прохоренко, М.В. Определение методом ЭДС термодинамических свойств насыщенных твердых растворов соединений системы  $\text{Ag-Sn-Se}$ . *Журн. Физ. химии*. 2015. Т. 89. № 8. С. 1199.
15. Мороз, Н.В., Прокопенко, М.В., Рудык, Б.П. Термодинамические свойства фаз в системе  $\text{Ag-Ge-Te}$ . *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 12. С. 1314 [Moroz, M.V., Prokhorenko, M.V., and Rudyk, B.P., Thermodynamic Properties of Phases of the  $\text{Ag-Ge-Te}$  System, *Russ.J. Electrochem.* 2014, vol. 50, no. 12, p. 1177].
16. Мороз, Н.В., Прокопенко, М.В. Определение термодинамических свойств насыщенных твердых растворов системы  $\text{Ag-Ge-Se}$  методом ЭДС. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 784. [Moroz, M.V. and Prokhopenko, M.V., Determination of Thermodynamic Properties of Saturated Solid Solutions of the  $\text{Ag-Ge-Se}$  System Using EMF Technique, *Russ. J. Electrochem*, 2015, vol. 51, p. 697].
17. Tesfaye, F. and Taskinen, P., Experimental thermodynamic study of the equilibrium phase  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$  by an improved EMF method, *Thermochim. Acta*, 2013, vol. 562. p. 75.
18. Aspiala, M., Tesfaye, F., and Taskinen, P., Thermodynamic study in the  $\text{Ag-Sb-S}$  system by the EMF method, *J. Chem. Thermodyn.*, 2016, vol. 98, p. 361.
19. Babanly, N.B., Orujlu, E.N., Imamaliyeva, S.Z., Yusibov, Y.A., and Babanly, M.B., Thermodynamic investigation of silver-thallium tellurides by EMF method with solid electrolyte  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ , *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, vol. 128, p. 78.

20. Babanly, N.B., Imamaliyeva, S.Z., Yusibov, Y.A., Taghiyev, D.B., and Babanly, M.B. Thermodynamic study of the Ag–Te–Se system using the EMF method with  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  as a solid electrolyte, *J. Sol. State Electrochem.*, 2018, vol. 22, p. 1143.
21. Машадиева, Д.Ф., Мансимова, Ш.Г., Юсиов Ю.А., Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование системы  $2\text{PbTe}-\text{AgSbTe}_2$  методом ЭДС с твердым электролитом  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ . *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 122 [Mashadiyeva, L. F., Mansimova, Sh. G., Yusibov, Yu. A., and Babanly, M. B., Thermodynamic Study of the  $2\text{PbTe}-\text{AgSbTe}_2$  System Using EMF Technique with the  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  Solid Electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 106].
22. Babanly, M.B., Mashadiyeva, L.F., Aliev, Z.S., Shevelkov, A.V., and Yusibov, Y.A., Phase Diagram and Thermodynamic Properties of Compounds of the AgI–Te–I System, *J. Alloys Compd.* 2012, vol. 524, p. 38.
23. Mashadiyeva, L.F., Aliev, Z.S., Shevelkov, A.V., and Babanly, M.B., Experimental investigation of the Ag–Bi–I ternary system and thermodynamic properties of the ternary phases, *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 551, p. 512.
24. Mashadiyeva, L.F., Kevser, J.O., Aliev, I.I., Yusibov, Y.A., Taghiyev, D.B., Aliev, Z.S., and Babanly, M.B., The  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{SnTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  system and thermodynamic properties of the  $(2\text{SnTe})_{1-x}(\text{AgBiTe}_2)_x$  solid solutions series, *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 724, p. 641.
25. Mashadiyeva, L.F., Kevser, J.O., Aliev, I.I., Yusibov, Y.A., Taghiyev, D.B., Aliev, Z.S., and Babanly, M.B., Phase Equilibria in the  $\text{Ag}_7\text{Te}-\text{SnTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  System and Thermodynamic Properties of the  $(2\text{SnTe})_{12x}(\text{AgSbTe}_2)_x$  Solid Solution, *Phase equilibria and diffusion*, 2017, vol. 38, p. 603.
26. Алвердиев, И.Дж., Багхери, С.М., Имамалиева, С.З., Юсибов, Ю.А., Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование соединения  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  методом ЭДС с твердым электролитом  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ . *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 622 [Alverdiev, I.Dzh., Bagkheri, S.M., Imamaliyeva, S.Z., Yusibov, Yu.A., and Babanly, M.B., Thermodynamic Study of  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  by EMF with an  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  Solid Electrolyte, *Russ. J. Electrochem*, 2017, vol. 53, p. 551].
27. Бабанлы, М.Б., Машадиева, Л.Ф., Велиева, Г.М., Имамалиева, С.З., Шыхыев, Ю.М. Термодинамическое исследование систем Ag–As–Se и Ag–S–I методом ЭДС с твердым электролитом  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ . *Электрохимия*. 2009. Т.45. С. 424. [Babanly, M.B., Mashadiyeva, L.F., Veliyeva, G.M., Imamaliyeva, and S.Z., Shykyev, Y.M., Thermodynamic Study of the Ag–As–Se and Ag–S–I Systems Using the EMF Method with a Solid  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  Electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 45, p. 399].
28. Бабанлы, М.Б., Юсибов, Ю.А. *Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем*. Баку. ЭЛМ. 2011. 306 с.
29. Gorochov, O., Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  (M = Si. Ge. Sn et X = S, Se, Te), *Bull. Soc. Chim.Fr.* 1968. p. 2263.
30. Ollitrault-Fitchet, R., Rivet, J., and Flahaut, J., Description du systeme ternaire Ag–Sn–Se, *J. Less-Common. Met.*, 1988, vol. 138, p. 241.
31. Yusibov, Yu. A., Alverdiev, I. Dzh., Mashadiyeva, L.F., Babanly D.M., Mamedov A.N., and Babanly, M.B., Experimental Study and 3D Modeling of the Phase Diagram of the Ag–Sn–Se System, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 12, p. 1622.
32. Gulay, L.D., Olekseyuk, I.D., and Parasyuk, O.V., Crystal structure of  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , *J. Alloys Compd.*, 2002, vol. 339, p. 113.
33. Wold, A. and Brec, R., Structure NaCl des phases  $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{X}$  (X = S. Se). *Mater. Res. Bull.* 1976, vol. 11, p. 761.
34. Moroz, M.V., Prokhorenko, M.V., Demchenko, P.Yu., and Reshetnyak, O.V., Thermodynamic properties of saturated solid solutions of  $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$  and  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  compounds in the Ag–Sn–Se–Br system measured by the EMF method, *J. Chem. Thermodyn.*, 2017, vol. 106, p. 228.
35. Аббасов, А.С. *Термодинамические свойства некоторых полупроводниковых веществ*. Баку: ЭЛМ. 1981. 87 с.
36. Feng, D., Taskinen, P., Tesfaye, F., Thermodynamic stability of  $\text{Ag}_2\text{Se}$  from 350 to 500 K by a solid state galvanic cell, *Sol. State Ionics*, 2013, vol. 231, p. 1.
37. Морачевский, А.Г., Воронин, Г.Ф., Гейдерих, В.А., Куценко И.Б. “*Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем*” М.: ИЦК “Академкнига”, 2003, 334 с.
38. База данных термические константы веществ. Электронная версия под ред. Юнгмана В.С. 2006 г. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>.
39. Мелех, Б.Т., Степанова, Н.Б., Фомина, Т.А. Термодинамические свойства соединений в системе Sn–Se. *Журн. физ. химии*. 1971. Т. 45. С. 2018.
40. Герасимов, Я.И., Крестовников, А.Н., Горбов, С.И. *Химическая термодинамика в цветной металлургии*. Справочник. Т. 6. М.: Металлургия, 1974, 312 с.
41. Kubaschewski, O., Alcock, C.B., and Spenser P.J., *Materials Thermochemistry*. Pergamon Press. 1993. 350 p.