

УДК 544.31:546.57.86'23

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Ag–Sb–Se МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ Ag<sub>4</sub>RbI<sub>5</sub>

© 2021 г. Л. Ф. Машадиева<sup>a</sup>, Д. М. Бабанлы<sup>a, b</sup>, Ю. А. Юсиров<sup>c</sup>,  
Д. Б. Тагиев<sup>a</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>a, d, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана  
просп. Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1148 Азербайджан

<sup>b</sup>Азербайджанский государственный Университет нефти и промышленности  
просп. Азадлыг, 16/21, Баку, AZ-1010 Азербайджан

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

<sup>d</sup>Бакинский государственный университет  
ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ-1143 Азербайджан

\*e-mail: babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 16.04.2020 г.

После доработки 03.07.2020 г.

Принята к публикации 31.08.2020 г.

В работе представлены результаты исследования системы Ag–Sb–Se измерением электродвижущих сил (ЭДС) концентрационных относительно серебряного электрода цепей с твердым электролитом Ag<sub>4</sub>RbI<sub>5</sub> в интервале температур 300–450 К. Подтверждено образование твердых растворов на основе соединения AgSbSe<sub>2</sub> по разрезу Ag<sub>2</sub>Se–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и определены их область гомогенности. Из уравнений температурных зависимостей ЭДС вычислены парциальные молярные функции серебра в некоторых фазовых областях указанной системы. Определены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тройных фаз Ag<sub>0,8</sub>Sb<sub>1,2</sub>Se<sub>2,2</sub>, Ag<sub>0,9</sub>Sb<sub>1,1</sub>Se<sub>2,1</sub> и AgSbSe<sub>2</sub>, а также низкотемпературной модификации Ag<sub>2</sub>Se. Полученные значения для AgSbSe<sub>2</sub> и Ag<sub>2</sub>Se сопоставлены с имеющимися литературными данными.

**Ключевые слова:** селениды серебра–сурьмы, твердые растворы, термодинамические функции, метод ЭДС, твердый электролит Ag<sub>4</sub>RbI<sub>5</sub>

DOI: 10.31857/S0424857021030087

### ВВЕДЕНИЕ

Сложные халькогениды серебра и фазы на их основе обладают рядом важных функциональных свойств и относятся к числу перспективных материалов современной техники [1–5]. Многие из них характеризуются высокими термоэлектрическими, фотоэлектрическими и оптическими характеристиками [6–11]. Благодаря мобильности ионов Ag<sup>+</sup> бинарные и некоторые сложные халькогениды серебра с *p*-элементами проявляют смешанную ионно-электронную проводимость и могут быть использованы в качестве электрохимических сенсоров, электродных материалов, твердотельных топливных элементов, ионистров, функциональных датчиков и т.д. [12–15]. Соединения AgSbSe<sub>2</sub> и AgSbTe<sub>2</sub>, а также фазы на их основе представляют большой интерес как среднетемпературные термоэлектрические материалы с высокой термоэлектрической добротностью и низкой теплопроводностью [16–19].

Для оптимизации процессов синтеза и роста кристаллов многокомпонентных материалов необходимы данные о фазовых равновесиях в соответствующих системах и термодинамических свойствах образующихся в них фаз [20–22].

Наличие суперионных проводников с чистой Ag<sup>+</sup> проводимостью предоставило возможность их использования в качестве твердых электролитов в электрохимических концентрационных цепях. Подобные электрохимические ячейки успешно применяются для термодинамического исследования сложных систем на основе серебра [11, 23–38]. Важным преимуществом метода ЭДС с твердым электролитом по сравнению с классическим методом ЭДС с жидким электролитом является то, что он может быть успешно применен для термодинамического исследования даже тех систем, которые содержат более активный металл, чем подвижный ион (например Ag<sup>+</sup>) твердого электролита [29–33].

Целью данной работы являлось исследование термодинамических свойств тройных фаз системы Ag–Sb–Se методом ЭДС с твердым электролитом  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ .

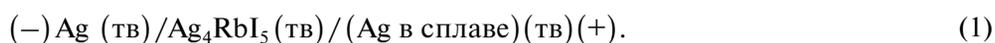
Фазовые равновесия в системе Ag–Sb–Se изучены ранее в ряде работ, результаты которых собраны в монографии [4]. Согласно этим работам [39–41], в системе образуется одно тройное соединение  $\text{AgSbSe}_2$ , которое имеет широкую одностороннюю область гомогенности по квазибиноминальному разрезу  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Соединение  $\text{AgSbSe}_2$  впервые синтезировано в [39], и было установлено, что оно кристаллизуется в кубической системе типа NaCl с пр.гр.  $Fm\bar{3}m$  и параметром решетки  $a = 0.5786$  нм. По данным [41],  $\text{AgSbSe}_2$  плавится конгруэнтно при 908 К и имеет одностороннюю область гомогенности, которая простирается от 50 до 62 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . В более поздней работе [42] приведены данные о наличии также тройного соединения  $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$ , которое образуется по твердофазной реакции при 633 К и

имеет полиморфный переход при 473 К. Однако, в [42] не представлены кристаллографические данные для этого соединения. В других работах это соединение не упомянуто.

Термодинамическое исследование системы Ag–Sb–Se было проведено в [43] методом ЭДС со стеклообразным электролитом  $\text{AgI}|\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ , представляющим собой двухслойную мембрану с чисто ионной ( $\text{Ag}^+$ ) проводимостью. Были рассчитаны термодинамические функции насыщенных твердых растворов на основе  $\text{AgSbSe}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в стандартном состоянии. Анализ этой работы показывает, что в ней при расчетах не учтено наличие широкой области гомогенности на основе  $\text{AgSbSe}_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для термодинамического исследования системы Ag–Sb–Se 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].

Электродом сравнения служило металлическое серебро, а правыми электродами – равновесные сплавы с составами 20, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  по разрезу  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  системы Ag–Sb–Se с добавлением  $\sim 1$  ат. % элементарного селена.

Сплавы получали из предварительно синтезированных и идентифицированных соединений  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , а также элементарного селена сплавлением в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах при температурах, на  $30-50^\circ$  превышающих температуры ликвидуса. Для синтеза использовались элементарные компоненты высокой степени чистоты (99.999%). Учитывая, что состояние электрод-сплавов должно быть максимально близко к равновесному, литые негомогенизированные образцы подвергали длительному ступенчатому термическому отжигу при 700 К (500 ч) и 450 К (200 ч). Фазовые составы отожженных сплавов контролировали методом РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker, Германия;  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение). Затем отожженные сплавы перетирали в порошок и запрессовывали в таблетки массой 0.5–0.7 г и использовали в качестве анодов в цепях типа (1).

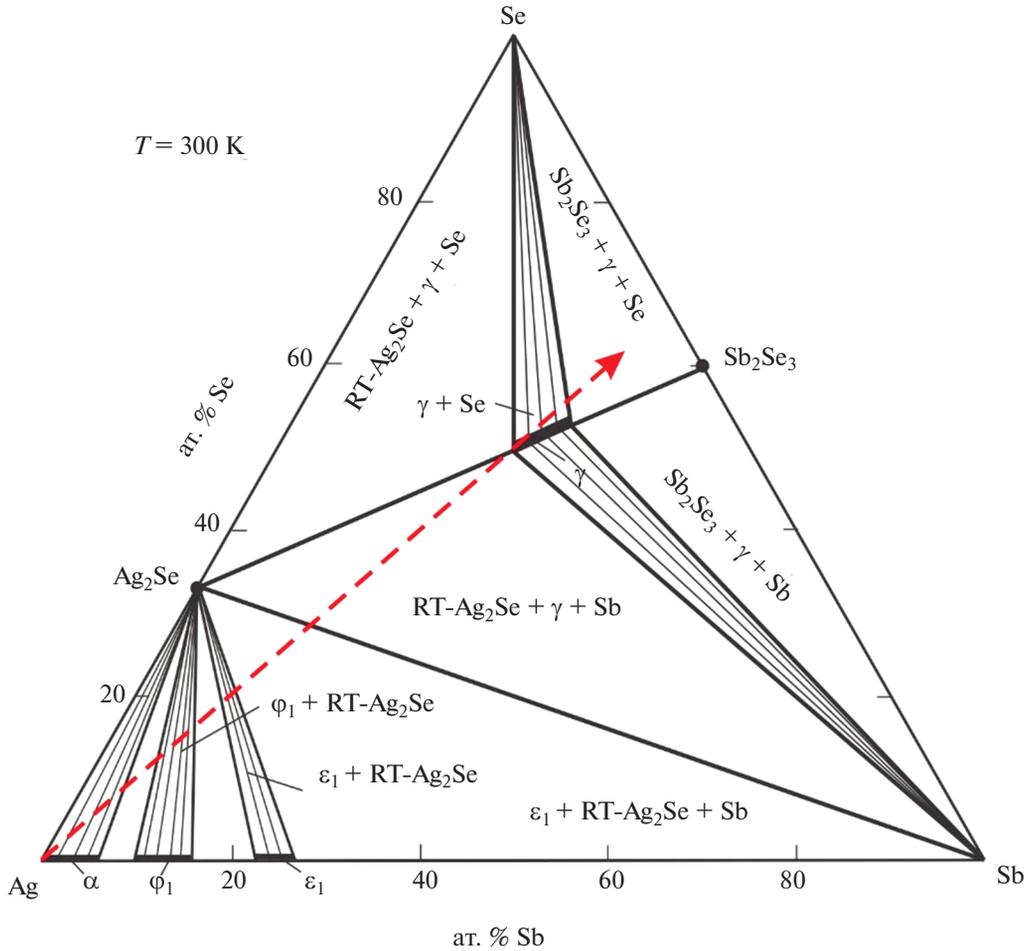
ЭДС измеряли с помощью высокоомного цифрового вольтметра марки В7-34А в интервале температур 300–450 К. Первые равновесные значения были получены после термостатирования ячейки при 380 К в течение 40–50 ч, а последующие – через каждые 3 ч после установления определенной температуры. Значения ЭДС, которые 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.

Методика составления цепей типа (1), проведение экспериментов и обработки данных подробно описаны в наших предыдущих работах [23, 29, 38].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения показали, что характер концентрационной зависимости ЭДС цепей типа (1) находится в соответствии с диаграммой твердофазных равновесий системы Ag–Sb–Se (рис. 1) [4]. Согласно условию термодинамического равновесия, значения ЭДС цепей типа (1) не могут уменьшаться при уменьшении содержания серебра по лучевым линиям от Ag вершины (рис. 1) концентрационного треугольника [23]. Наши экспериментальные данные удовлетворяют этому требованию.

График концентрационной зависимости ЭДС по разрезу  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , представленный на рис. 2, хорошо согласуется с ее  $T-x$  диаграммой



**Рис. 1.** Диаграмма твердофазных равновесий системы Ag–Sb–Se [4]. Пунктирная линия – лучевая линия от вершины Ag, по которой проводилось интегрирование уравнения Гиббса–Дюгема.

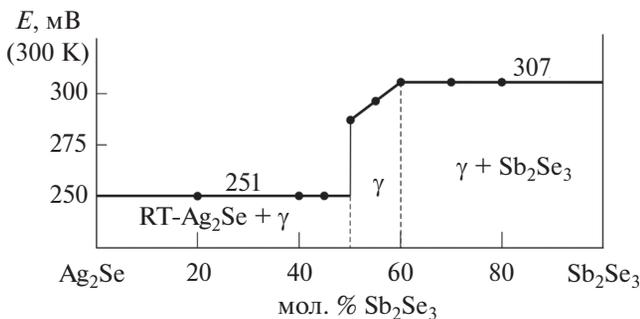
[4, 41]. В двухфазных областях RT-Ag<sub>2</sub>Se + γ(AgSbSe<sub>2</sub>) и γ(Ag<sub>0.8</sub>Sb<sub>1.2</sub>Se<sub>2.2</sub>) + Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ЭДС имеет постоянные значения независимо от состава, а в пределах области гомогенности γ-фазы является монотонной функцией состава. Следует отметить, что значения ЭДС в области RT-Ag<sub>2</sub>Se + γ(AgSbSe<sub>2</sub>) в пределах погрешности ±3 мВ совпадают с термоди-

намическими данными [44–47] для соединения Ag<sub>2</sub>Se. Это косвенно указывает на отсутствие заметной области гомогенности на основе RT-Ag<sub>2</sub>Se в системе Ag–Sb–Se.

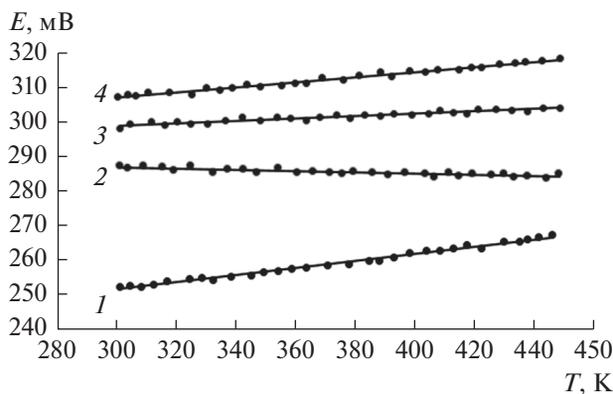
На рис. 3 приведены температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) для сплавов из различных фазовых областей подсистемы Ag<sub>2</sub>Se–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se. Как видно, все эти зависимости линейны. Учитывая это, для проведения термодинамических расчетов данные измерений ЭДС были обработаны методом наименьших квадратов и получены линейные уравнения типа [48, 49]

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

где  $n$  – число пар значений  $E$  и  $T$ ;  $S_E$  и  $S_b$  – дисперсии отдельных измерений ЭДС и постоянной  $b$ ;  $\bar{T}$  – 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  $T$ ,



**Рис. 2.** Зависимость ЭДС от состава по квазибинарному разрезу Ag<sub>2</sub>Se–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.



**Рис. 3.** Температурные зависимости ЭДС в некоторых фазовых областях системы Ag–Sb–Se: 1 – Ag<sub>2</sub>Se + AgSbSe<sub>2</sub> + Se; 2 – AgSbSe<sub>2</sub> + Se; 3 – Ag<sub>0,9</sub>Sb<sub>1,1</sub>Se<sub>2,1</sub> + Se; 4 – Ag<sub>0,8</sub>Sb<sub>1,2</sub>Se<sub>2,2</sub> + Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> + Se.

а также ход расчетов для образцов из трехфазной области  $\gamma(\text{Ag}_{0,8}\text{Sb}_{1,2}\text{Se}_{2,2}) + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$ .

Из полученных уравнений температурных зависимостей ЭДС (табл. 2) по соотношениям [48]

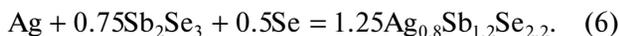
$$\Delta \bar{G}_{\text{Ag}} = -zFE, \quad (3)$$

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

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

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

Согласно диаграмме твердофазных равновесий системы Ag–Sb–Se (рис. 1), парциальные молярные функции серебра в равновесных сплавах из трехфазной области  $\gamma(\text{Ag}_{0,8}\text{Sb}_{1,2}\text{Se}_{2,2}) + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$  относятся к потенциалобразующей реакции (все вещества находятся в кристаллическом состоянии)



Согласно реакции (6), свободную энергию Гиббса и энтальпию образования  $\gamma$ -фазы предельного состава Ag<sub>0,8</sub>Sb<sub>1,2</sub>Se<sub>2,2</sub> можно вычислить по соотношению

$$\Delta_f Z(\text{Ag}_{0,8}\text{Sb}_{1,2}\text{Se}_{2,2}) = 0.8\Delta Z_{\text{Ag}} + 0.6\Delta_f Z(\text{Sb}_2\text{Se}_3), \quad (7)$$

где  $Z \equiv G, H$ , а энтропию по

$$S^0(\text{Ag}_{0,8}\text{Sb}_{1,2}\text{Se}_{2,2}) = 0.8[\Delta \bar{S}_{\text{Ag}} + S^0(\text{Ag})] + 0.6S^0(\text{Sb}_2\text{Se}_3) + 0.4S^0(\text{Se}). \quad (8)$$

Согласно фазовой диаграмме (рис. 1) и нашим данным (рис. 2) растворимость на основе Ag<sub>2</sub>Se в системе Ag–Sb–Se незначительна. Поэтому результаты измерений ЭДС в трехфазной области Ag<sub>2</sub>Se + AgSbSe<sub>2</sub>( $\gamma$ ) + Se (табл. 2 и 3) можно отне-

сти к чистому RT-Ag<sub>2</sub>Se, для которого потенциалобразующая реакция имеет вид:



Полученные значения стандартных интегральных термодинамических функций RT-Ag<sub>2</sub>Se представлены в табл. 4.

Расчет стандартных свободной энергии Гиббса образования и энтальпии образования  $\gamma$ -фазы состава Ag<sub>0,9</sub>Sb<sub>1,1</sub>Se<sub>2,1</sub> и стехиометрического состава соединения AgSbSe<sub>2</sub> проводили графическим интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема по лучевому разрезу Ag–“SbSe<sub>2</sub>” (рис. 1) по известной методике [23, 49].

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<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>;  $S^0(\text{Se}) = 42.44 \pm 0.50$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>) [44, 50], а также стандартных термодинамических функций Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (табл. 4). Использованный при расчетах набор стандартных интегральных термодинамических функций соединения Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> является взаимосогласованным и вполне надежным. Стандартные теплота образования и энтропия этого соединения, рекомендованные в современных справочниках [44, 45], практически совпадают, а значения их стандартных свободных энергий Гиббса образования, рассчитанные нами из энтальпии и энтропии образования, очень близки к данным работ, выполненных методом ЭДС [44, 51].

Сопоставление полученных нами результатов по стандартным термодинамическим функциям с литературными данными (табл. 4) показывает, что для RT-Ag<sub>2</sub>Se они хорошо согласуются, а для соединения AgSbSe<sub>2</sub> наблюдается резкое отличие наших данных от [43]. По нашему мнению, дан-

**Таблица 1.** Результаты компьютерной обработки данных измерений ЭДС в фазовой области  $\text{Ag}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Se}_{2.2}(\gamma) + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$  для получения линейного уравнения температурной зависимости ЭДС типа (2)

Составляющие уравнения $E = a + bT \pm t \left[ (S_E^2/n) + S_b^2(T - \bar{T})^2 \right]^{1/2}$							
$T_i, \text{K}$	$E_i, \text{мВ}$	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	$\tilde{E}$	$E_i - \tilde{E}$	$(E_i - \tilde{E})^2$
300.2	307.2	-73.12	-22463.49	5347.02	307.13	0.07	0.00
303.4	308	-69.92	-21536.39	4889.27	307.37	0.63	0.40
306.2	307.6	-67.12	-20647.14	4505.54	307.57	0.03	0.00
310.3	308.7	-63.02	-19455.30	3971.94	307.87	0.83	0.68
317.5	308.4	-55.82	-17215.92	3116.24	308.40	0.00	0.00
325.1	307.9	-48.22	-14847.96	2325.49	308.96	-1.06	1.12
330	309.9	-43.32	-13425.90	1876.91	309.32	0.58	0.34
334.6	309.2	-38.72	-11973.25	1499.50	309.66	-0.46	0.21
338.5	309.8	-34.82	-10788.27	1212.66	309.94	-0.14	0.02
343.7	310.8	-29.62	-9206.93	877.54	310.32	0.48	0.23
347.9	310.2	-25.42	-7886.32	646.35	310.63	-0.43	0.19
355.2	310.6	-18.12	-5629.11	328.46	311.17	-0.57	0.32
359.7	311.3	-13.62	-4240.94	185.60	311.50	-0.69	0.47
363.6	311.1	-9.72	-3024.93	94.54	311.79	-0.69	0.47
368.8	312.7	-4.52	-1414.45	20.46	312.17	0.53	0.28
376.1	312.3	2.78	867.15	7.71	312.70	-0.40	0.16
381.3	313.4	7.98	2499.89	63.63	313.09	0.31	0.10
388.5	314.3	15.18	4770.03	230.33	313.61	0.69	0.47
392.3	313.3	18.98	5945.39	360.11	313.89	-0.59	0.35
398.1	314.7	24.78	7797.22	613.88	314.32	0.38	0.15
403.7	314.3	30.38	9547.39	922.74	314.73	-0.43	0.19
407.8	315	34.48	10860.15	1188.64	315.03	-0.03	0.00
414.9	315.1	41.58	13100.81	1728.62	315.03	0.07	0.00
419.1	315.9	45.78	14460.85	2095.50	315.86	0.04	0.00
422.5	315.8	49.18	15529.99	2418.34	316.11	-0.31	0.10
428.4	316.9	55.08	17453.80	3033.44	316.54	0.36	0.13
433.6	317.2	60.28	19119.76	3633.28	316.93	0.27	0.08
437.2	317.3	63.88	20268.07	4080.23	317.19	0.11	0.01
442.7	317.8	69.38	22047.90	4813.12	317.59	0.21	0.04
448.8	318.3	75.48	24024.22	5696.73	318.04	0.26	0.07
$\bar{T} = 381.66$	$\bar{E} = 228.63$		$\sum E(T_i - \bar{T}) =$ = 6189.84	$\sum (T_i - \bar{T})^2 =$ = 48710.38			$\sum (E_i - \tilde{E})^2 =$ = 25.78

**Таблица 2.** Уравнения температурной зависимости ЭДС ( $T = 300\text{--}450 \text{ K}$ ) для сплавов  $\text{Ag-Sb-Se}$ 

Фазовая область	$E, \text{мВ} = a + bT \pm 2\tilde{S}_E(T)$
$\text{Ag}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Se}_{2.2}(\gamma) + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$	$285.09 + 0.0734T \pm 2 \left[ \frac{0.24}{30} + 3.8 \times 10^{-6} (T - 373.3)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_{0.9}\text{Sb}_{1.1}\text{Se}_{2.1}(\gamma) + \text{Se}$	$288.83 + 0.0339T \pm 2 \left[ \frac{0.22}{30} + 3.8 \times 10^{-6} (T - 374.9)^2 \right]^{1/2}$
$\text{AgSbSe}_2(\gamma) + \text{Se}$	$292.26 + 0.0181T \pm 2 \left[ \frac{0.26}{30} + 4.3 \times 10^{-6} (T - 376.2)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_2\text{Se} + \text{AgSbSe}_2(\gamma) + \text{Se}$	$220.43 + 0.1035T \pm 2 \left[ \frac{0.22}{30} + 3.6 \times 10^{-6} (T - 373.5)^2 \right]^{1/2}$

**Таблица 3.** Парциальные термодинамические функции серебра в сплавах системы Ag–Sb–Se при 298.15 К

Фазовая область	$-\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Ag}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{Ag}}$ , Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>
	кДж моль <sup>-1</sup>		
Ag <sub>0.8</sub> Sb <sub>1.2</sub> Se <sub>2.2</sub> ( $\gamma$ ) + Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + Se	29.62 ± 0.07	27.51 ± 0.07	7.08 ± 0.19
Ag <sub>0.9</sub> Sb <sub>1.1</sub> Se <sub>2.1</sub> ( $\gamma$ ) + Se	28.84 ± 0.02	27.87 ± 0.07	3.27 ± 0.19
AgSbSe <sub>2</sub> ( $\gamma$ ) + Se	27.68 ± 0.02	28.20 ± 0.08	-1.75 ± 0.20
Ag <sub>2</sub> Se + AgSbSe <sub>2</sub> ( $\gamma$ ) + Se	24.25 ± 0.02	21.27 ± 0.07	9.99 ± 0.18

**Таблица 4.** Стандартные интегральные термодинамические функции тройных фаз в системе Ag–Sb–Se при 298.15 К

Фаза	$-\Delta_f G^0(298 \text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298 \text{ K})$	$S^0(298 \text{ K})$ , Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>
	кДж моль <sup>-1</sup>		
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	125.9 ± 3.0	127.6 ± 1.3 [44, 45]	212.1 ± 3.3 [44, 45]
RT-Ag <sub>2</sub> Se	48.5 ± 0.1	42.5 ± 0.2	147.5 ± 1.9
	47.64 ± 0.07 [47]	35.06 ± 0.10 [47]	169.5 ± 1.5 [47]
	50.0 ± 1.3 [45]	43.1 ± 0.8 [45]	150.2 ± 0.3 [45]
	51.2 ± 1.6 [43]	40.9 ± 1.4 [43]	–
	47.7 ± 0.5 [46]	38.9 ± 1.5 [46]	157 ± 4 [46]
Ag <sub>0.8</sub> Sb <sub>1.2</sub> Se <sub>2.2</sub>	96.0 ± 1.8	98.6 ± 0.9	183.8 ± 2.5
Ag <sub>0.9</sub> Sb <sub>1.1</sub> Se <sub>2.1</sub>	93.8 ± 1.8	97.0 ± 1.0	179.6 ± 2.5
AgSbSe <sub>2</sub>	91.4 ± 1.5	93.5 ± 1.0	174.6 ± 2.4
	28.6 ± 1.6 [43]	20.7 ± 1.4 [43]	–

ные, приведенные в [43], явно заниженные – абсолютное значение свободной энергии Гиббса образования для AgSbSe<sub>2</sub> значительно ниже суммы соответствующих функций бинарных соединений Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Ag<sub>2</sub>Se [44, 45], что невозможно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено термодинамическое исследование системы Ag–Sb–Se методом ЭДС с твердым электролитом Ag<sub>4</sub>RbI<sub>5</sub>. Получены новые комплексы взаимосогласованных термодинамических данных для тройных фаз AgSbSe<sub>2</sub>, Ag<sub>0.8</sub>Sb<sub>1.2</sub>Se<sub>2.2</sub> и

Ag<sub>0.9</sub>Sb<sub>1.1</sub>Se<sub>2.1</sub> и низкотемпературной модификации соединения Ag<sub>2</sub>Se. Результаты настоящей работы дополняют и уточняют имеющиеся в литературе термодинамические данные для AgSbSe<sub>2</sub> и низкотемпературной модификации Ag<sub>2</sub>Se. Термодинамические данные для фаз Ag<sub>0.8</sub>Sb<sub>1.2</sub>Se<sub>2.2</sub> и Ag<sub>0.9</sub>Sb<sub>1.1</sub>Se<sub>2.1</sub> получены впервые.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте

Азербайджанской республики (грант № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kolobov, A.V. and Tominaga, J., *Chalcogenides*, Springer, 2012. 277 p.
- Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Ed. by Ahluwalia, G.K., Springer, 2016. 461 p.
- Gao, M.R., Xu, Y.F., Jiang, J., and Yu, S.H., Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices, *Chemical Society Reviews*, 2013, vol. 42(7), p. 2986.
- Бабанлы, М.Б., Юсубов, Ю.А., Абишев, В.Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*, Баку: изд. БГУ, 1993. 342 с. [Babanly, M.B., Yusubov Yu.A., and Abishev, V.T., *Ternary chalcogenides on the base of copper and silver* (In Russian), Baku: BGU, 1993. 342 p.]
- Шевельков, А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 1. С. 3. [Shevel'kov, A.V., Chemical aspects of the design of thermoelectric materials, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, vol. 77(1), p. 1. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003746>]
- Semkiv, I., Ilchuk, H., Pawlowski, M., and Kusnez, V., Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub> argyrodite synthesis and optical properties, *Opto-Electronics Review*, 2017, vol. 25, p. 37.
- Guin, S.N., Srihari, V., and Biswas, K., Promising thermoelectric performance in n-type AgBiSe<sub>2</sub>: Effect of aliovalent anion dopin, *J. Mat. Chem. A.*, 2015, vol. 3, p. 648.
- Dahshan, A., Hegazy, H.H., Aly, K.A., and Sharma, P., Semiconducting Ge–Se–Sb–Ag chalcogenides as prospective materials for thermoelectric applications. *Physica B: Condensed Matter*, 2017, vol. 526, p. 117.
- Horichok, I., Ahiska, R., Freik, D., Nykyruy, L., Mudry, S., Matkivskiy, O., and Semko, T., Phase Content and Thermoelectric Properties of Optimized Thermoelectric Structures Based on the Ag–Pb–Sb–Te System, *J. Electronic Mater.*, 2016, vol. 45(3), p. 1576.
- Kusz, B., Miruszewski, T., Bochentyn, B., Łapiński, M., and Karczewski, J., Structure and Thermoelectric Properties of Te–Ag–Ge–Sb (TAGS) Materials Obtained by Reduction of Melted Oxide Substrates, *J. Electronic Mater.*, 2016, vol. 45(2), p. 1085.
- Namitha-Asokan, T., Urmila, K.S., and Pradeep, B., Electrical and photoconductivity studies on AgSbSe<sub>2</sub> thin films, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2015, vol. 73, p. 012013.
- Иванов-Шиц, А.К., Мулин, И.В., *Ионика твердого тела*, Т. 1. изд. С.-Петербург. ун-та: 2000, 616 с. [Ivanov-Shits, A.K. and Murin, I.V., *Solid State Ionics* (In Russian), vol. 1, Sankt-Petersburg, 2000, 616 p.]
- 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 Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>, *J. Mater. Chem. C.*, 2016, vol. 4, p. 5806.
- Березин, В.М., Вяткин, Г.П. *Суперионные полупроводниковые халькогениды*. Челябинск: Изд. Ю.УрГУ, 2001, 135 с. [Beryozin, V.M. and Byatkin, G.P., *Superionic semiconducting chalcogenids* (In Russian), Chelyabinsk, 2001. 135 p.]
- 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.J., Suppression of atom motion and metal deposition in mixed ionic electronic conductors, *Nat. Commun.*, 2018, 9: 2910.
- Gao, W., Wang, Z., Huang, J., and Liu, Z., Extraordinary Thermoelectric Performance Realized in Hierarchically Structured AgSbSe<sub>2</sub> with Ultralow Thermal Conductivity, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, vol. 10(22), p. 18685.
- Guin, S.N., Chatterjee, A., and Biswas, K., Enhanced thermoelectric performance in p-type AgSbSe<sub>2</sub> by Cd-doping, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4(23), p. 11811.
- Lee, J.K., Oh, M.-W., Ryu, B., B., Lee, J.E., Kim, B.-S., Min, B.-K., Joo, S.-J., Lee H.-W., and Park, S.-D., Enhanced thermoelectric properties of AgSbTe<sub>2</sub> obtained by controlling heterophases with Ce doping, *Nature Scientific Reports*, 2017, vol. 7, Article number: 4496.
- Yan, M., Tan, X., Huang, Z., Liu, G., Jiang, P., and Bao, X., Synergetic optimization of electronic and thermal transport for highperformance thermoelectric GeSe–AgSbTe<sub>2</sub> alloy, *J. Mater. Chem. A.*, 2018, vol. 6(18), p. 8215.
- Zlomanov, V.P., Khoviv, A.M., and Zavrazhnov, A.Yu., *Physicochemical Analysis and Synthesis of Nonstoichiometric Solids*. In: *InTech. Materials Science – Advanced Topics*, 2013, p. 103.
- Babanly, M.B., Chulkov, E.V., Aliev, Z.S., Shevelkov, A.V., and Amirasanov, I.R., Phase diagrams in the materials science of topological insulators based on metal chalcogenides, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62(13), p. 1703.
- Babanly, M.B., Mashadiyeva, L.F., Babanly, D.M., Imamaliyeva, S.Z., Tagiyev, D.B., and Yusubov, Yu.A., Some aspects of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenid systems by the EMF method, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64(13), p. 1649.
- Babanly, M.B., Yusubov, 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. S. Kara. Intechweb.Org. 2011, p. 57.
- Мороз, Н.В., Прохоренко, М.В. Определение методом эдс термодинамических свойств насыщенных твердых растворов соединений системы Ag–Sn–Se. *Журн. физ. химии*. 2015. Т. 89. С.1199. [Moroz, M.V. and Prokhorenko, M.V., Measurement of the

- thermodynamic properties of saturated solid solutions of compounds in the Ag–Sn–Se system by the EMF method, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2015, vol. 89, p.1325.]
25. Мороз, Н.В., Прохоренко, М.В., Рудык, Б.П. Термодинамические свойства фаз в системе Ag–Ge–Te. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 1314. [Moroz, M.V., Prokhorenko, M.V., and Rudyk, B.P., Thermodynamic Properties of Phases of the Ag–Ge–Te System, *Russ. J. Electrochem.* 2014, vol. 50, p. 1177.]
  26. Мороз, Н.В., Прохоренко, М.В. Определение термодинамических свойств насыщенных твердых растворов системы Ag–Ge–Se методом ЭДС. *Электрохимия*. 2015. Т.51. С.784. [Moroz, M.V. and Prokhorenko, M.V., Determination of Thermodynamic Properties of Saturated Solid Solutions of the Ag–Ge–Se System Using EMF Technique, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 697.]
  27. 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.
  28. Aspiala, M., Tesfaye, F., and Taskinen, P., Thermodynamic study in the Ag–Sb–S system by the EMF method, *J. Chem. Thermodyn.*, 2016, vol. 98, p. 361.
  29. 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  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ , *J. Chem. Thermodynamics*, 2019, vol. 128, p. 78.
  30. 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.
  31. Алвердиев, И.Дж., Имамалиева, С.З., Бабанлы, Д.М., Юсипов, Ю.А., Тагиев, Д.Б., Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование селенидов серебра–олова методом ЭДС с твердым электролитом  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ . *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 629. [Alverdiyev, I.J., Imamaliyeva, S.Z., Babanly, D.M., Yusibov, Yu.A., Tagiyev, D.B., and Babanly, M.B., Thermodynamic Study of Silver–Tin Selenides by the EMF Method with  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  Solid Electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 467.]
  32. Машадиева, Л.Ф., Мансимова, Ш.Г., Юсипов, Ю.А., Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование системы  $2\text{PbTe–AgSbTe}_2$  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  $2\text{PbTe–AgSbTe}_2$  System Using EMF Technique with the  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  Solid Electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p.106.]
  33. 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–TeI–I System, *J. Alloys Compd.* 2012, vol. 524, p. 38.
  34. 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.
  35. Алвердиев, И.Дж., Багхери, С.М., Имамалиева, С.З., Юсипов, 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. [Alverdiyev, 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.]
  36. Mashadiyeva, L.F., Kevser, J.O., Aliev, I.I., Yusibov, Y.A., Taghiyev, D.B., Aliev, Z.S., and Babanly, M.B., The  $\text{Ag}_2\text{Te–SnTe–Bi}_2\text{Te}_3$  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.
  37. 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  $\text{Ag}_2\text{Te–SnTe–Sb}_2\text{Te}_3$  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.
  38. 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, S.Z., and Shykhyev, 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.*, 2009, vol. 45, p. 399.]
  39. Geller, S. and Wernick J.H., Ternary Semiconducting Compounds with Sodium Chloride-Like Structure:  $\text{AgSbSe}_2$ ,  $\text{AgSbTe}_2$ ,  $\text{AgBiS}_2$ ,  $\text{AgBiSe}_2$ , *Acta Crystallogr.*, 1959, vol. 12, p. 46.
  40. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data of Intermetallic Phases* / ed by P. Villars, ASM International. Materials Park. OH 44073, 1997, vols. 1–2.
  41. Тарасевич, С.А., Ковалева, И.С., Медведева, З.С., Антонова, Л.И. Исследование взаимодействия в системе Ag–Sb–Se. *Журн. неорганической химии*. 1971. Т. 16. С. 3341. [Tarasevich, S.A., Kovaleva, I.S., Medvedeva, Z.S., and Antonova, L.I., Interaction study in the Ag–Sb–Se system, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1971, vol. 16, p. 3341.]
  42. Boutserit, A., Ollitrault-Fichet, R., Rivet, J., and Dugué, J., Description du système ternaire Ag–Sb–Se, *J. Alloys and Compounds*, 1993, vol. 191, p. 223.
  43. Мороз, Н.В., Прохоренко, М.В. Термодинамические свойства промежуточных фаз системы Ag–Sb–Se. *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. С. 754. [Moroz, M.V. and Prokhorenko, M.V., Thermodynamic Properties of the Intermediate Phases of the Ag–Sb–Se System, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2014, vol. 88(5), p. 742.]
  44. База данных термические константы веществ. Электронная версия под ред. В.С. Иориша и В.С. Юнгмана. 2006 г. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv> [Database of thermal constants of substances,

- Electronic version, Ed.: Iorish, V.S. and Jungman, V.S., 2006, <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv/>]
45. Герасимов, Я.И., Крестовников, А.Н., Горбов, С.И., *Химическая термодинамика в цветной металлургии*, Справочник, т.6. М.: Металлургия, 1974. 312 с. [Gerasimov, Y.I., Krestovnikov, A.N., and Gorbov, S.I., *Chemical thermodynamics in non-ferrous metallurgy* (in Russian), Reference book. vol. 6, M.: Metallurgy, 1974, 312 p.]
  46. Аббасов, А.С. *Термодинамические свойства некоторых полупроводниковых веществ*. Баку: Элм. 1981. 87 с. [Abbasov, A.S., *Thermodynamic properties of some semi-conductor substances* (in Russian), Baku: Elm, 1981, 87 p.]
  47. Feng, D., Taskinen, P., and Tesfaye, F., Thermodynamic stability of Ag<sub>2</sub>Se from 350 to 500 K by a solid state galvanic cell, *Sol.State Ionics*, 2013, vol. 231, p. 1.
  48. 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. [Morachevsky, A.G., Voronin, G.F., Geiderich, V.A., and Kutsenok, I.B. *Electrochemical methods of research in the thermodynamics of metal systems* (in Russian), M.: ICC “Akademkniga”, 2003, 334 p.]
  49. Бабанлы, М.Б., Юсипов, Ю.А. *Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем*. Баку, Элм, 2011, с.306. [Babanly, MB and Yusibov, Yu.A., *Electrochemical methods in the thermodynamics of inorganic systems* (in Russian), Baku: Elm, 2011, p. 306.]
  50. Kubaschewski, O., Alcock, C.V., and Spenser, P.J., *Materials Thermochemistry*, Pergamon Press, 1993, 350 p.
  51. Мелех, Б.Т., Степанова, Н.Б., Фомина, Т.А. Термодинамические свойства соединений в системе Sn–Se. *Журн. физ. химии*. 1971. Т.45. С. 2018. [Melekh, B.T., Stepanova, N.B., and Fomina, T.A., Thermodynamic properties of compounds in the Sn–Se system (in Russian), *Russ. J. Phys. Chem.*, 1971, vol. 45, p. 2018.]