

УДК 544.31:546.57'23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Ag_8GeTe_6 И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ Ag^+ -ПРОВОДЯЩИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

© 2023 г. А. Дж. Амирасланова^а, А. Т. Мамедова^а, С. З. Имамалиева^{б, *}, И. Дж. Алвердиев^а,
Ю. А. Юсибов^а, М. Б. Бабанлы^{б, с}

^аГянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан

^бИнститут катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан

^сБакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

*e-mail: samira9597a@gmail.com

Поступила в редакцию 11.02.2023 г.

После доработки 12.05.2023 г.

Принята к публикации 18.05.2023 г.

Измерением ЭДС концентрационных относительно серебряного электрода цепей с твердым электролитом Ag_4RbI_5 в интервале температур 300–400 К изучены термодинамические свойства соединения Ag_8GeTe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$. Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные термодинамические функции серебра в сплавах. На основании данных по твердофазным равновесиям в системе Ag-Ge-Se-Te определены потенциалообразующие реакции, ответственные за эти парциальные молярные функции и вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединения Ag_8GeTe_6 и твердых растворов составов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se}$, $\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2$, $\text{Ag}_8\text{GeTe}_3\text{Se}_3$, $\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{Se}_4$ и $\text{Ag}_8\text{GeTeSe}_5$.

Ключевые слова: теллурид серебра-германия, фазовая диаграмма, твердые растворы, термодинамические функции, метод ЭДС, твердый электролит Ag_4RbI_5

DOI: 10.31857/S0424857023120034, EDN: EJTKKK

1. ВВЕДЕНИЕ

Сложные халькогениды на основе серебра и меди находятся в центре внимания исследователей как экологически безопасные функциональные материалы, обладающие термоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическими и др. свойствами [1–6]. Среди этих материалов важное место занимают соединения семейства аргриродитов с общей формулой $\text{Ag}_8\text{A}^{\text{IV}}\text{X}_6$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$) и фазы на их основе [7–13], которые помимо указанных свойств также обладают ионной проводимостью по катионам Cu^+ и Ag^+ и могут быть использованы в качестве электрохимических сенсоров, электродов или электролитных материалов в устройствах электрохимического превращения энергии – в твердотельных батареях, дисплеях и др. [14–21]. По мнению авторов [19–21], наличие смешанной электронно-ионной проводимости является одним из весомых факторов, положительно влияющих на термоэлектрические характеристики указанных материалов.

Эффективное решение вопросов разработки методов направленного синтеза сложных фаз требует глубокого термодинамического анализа этих процессов и проведения соответствующих термодинамических расчетов. Для обеспечения этих расчетов важно наличие надежных взаимосогласованных комплексов термодинамических данных для веществ, участвующих в рассматриваемых процессах [22, 23].

Для термодинамического исследования неорганических систем широко применяется метод электродвижущих сил (ЭДС), который, являясь равновесным методом химической термодинамики, позволяет органически сочетать исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств [23–26]. Различные модификации этого метода успешно используются при термодинамических исследованиях сложных халькогенидов металлов [23–30]. Термодинамические данные, полученные методом ЭДС, помимо внутренней согласованности в рамках отдельной фазы, характеризуются также взаимосогласованностью их значений для всех фаз системы и с фазовой диаграммой [23, 24].

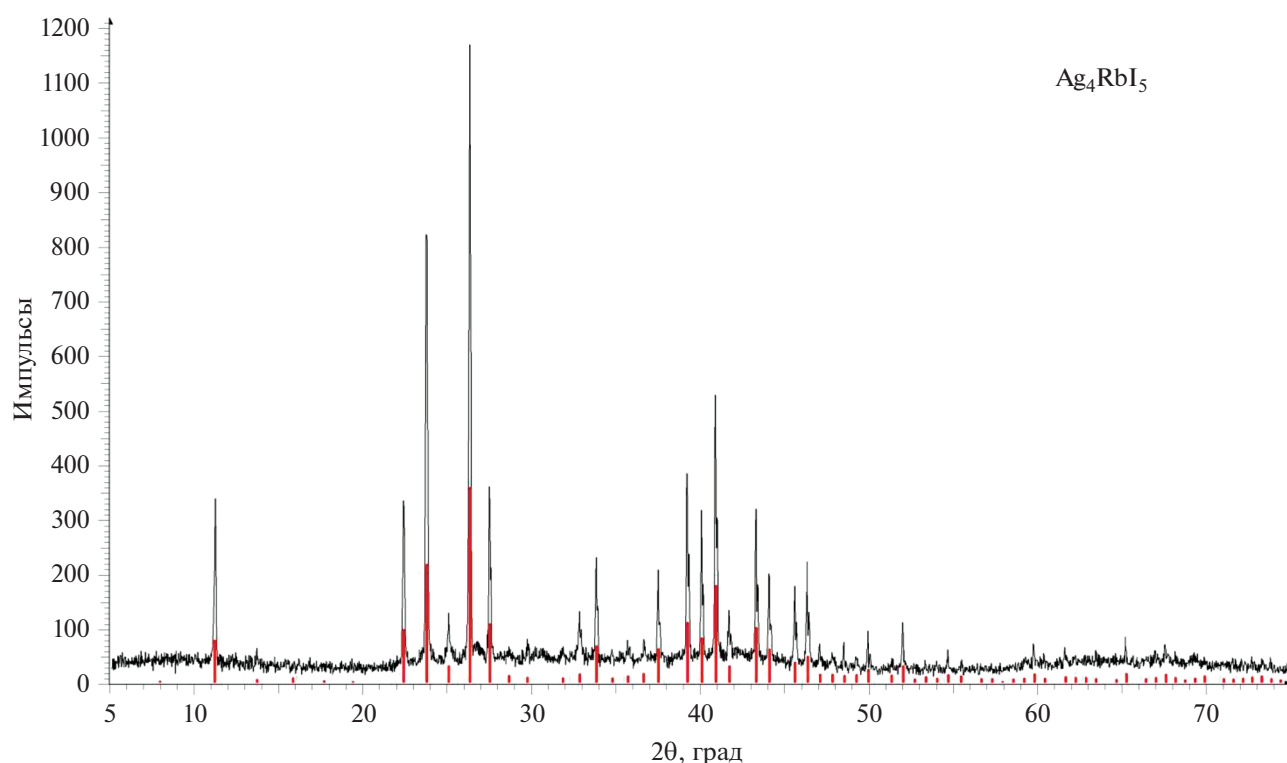


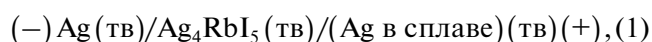
Рис. 1. Порошковая дифрактограмма соединения Ag_4RbI_5 .

Наличие суперионных проводников с чистой Cu^+ - и Ag^+ -проводимостью открывает широкие возможности для термодинамического исследования сложных халькогенидов серебра и меди методом ЭДС с твердым электролитом [24–26]. В работах [31–40] представлены результаты подобных исследований ряда сложных халькогенидов меди и серебра.

В данной работе представлены результаты термодинамического исследования методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 соединения Ag_8GeTe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$, представляющих значительный интерес как экологически безопасные термоэлектрики и смешанные ионно-электронные проводники [8, 16].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для термодинамического исследования соединения Ag_8GeTe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ нами были составлены концентрационные цепи типа



в которых электролитом служил твердый суперионный проводник Ag_4RbI_5 , обладающий высокой ионной проводимостью уже при комнатной температуре [26].

Твердый электролит Ag_4RbI_5 синтезировали из химически чистых RbI и AgI по методике, описанной в [24, 38]: стехиометрическую смесь исходных йодидов расплавили в кварцевой ампуле в вакууме ($\sim 10^{-2}$ Па) и затем быстро охлаждали до комнатной температуры. При охлаждении расплав кристаллизуется в мелкозернистое и микроскопически однородное тело. Последующий отжиг при 400 К в течение 200 ч приводит к полной гомогенизации Ag_4RbI_5 .

Однофазность синтезированного соединения проверяли методом порошковой рентгенографии. Порошковые дифрактограммы снимали на приборе Bruker D2 Phaser с $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучением. Индицирование рентгенограмм проводили с помощью программного обеспечения Topas V3.0.

Как видно из рис. 1, дифракционная картина синтезированного образца идентична с литературными данными, а вычисленный период кубической решетки ($a = 1.1238$ нм, пр. гр. $P4_132$) практически совпадает с результатами [41]. Затем из цилиндрического слитка (диаметр ~ 1 см) синтезированного Ag_4RbI_5 вырезали таблетки толщиной 4–6 мм, которые использовали как твердый электролит в цепях типа (1). В качестве электрода сравнения использовали пластинку из металлического серебра высокой степени чистоты, а анодов – равновесные сплавы системы $\text{Ag}–\text{Ge}–\text{Se}–\text{Te}$. Составы сплавов-анодов, а также условия их

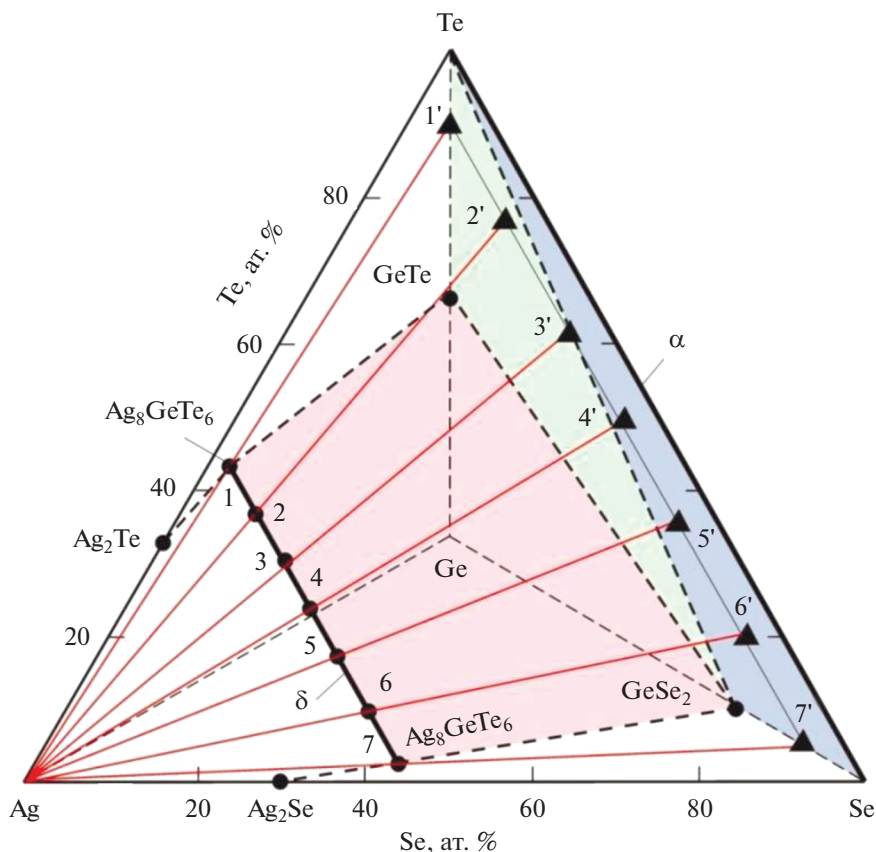


Рис. 2. Фрагмент диаграммы твердофазных равновесий системы Ag–Ge–Se–Te при комнатной температуре. Окрашенные плоскости – фазовые области GeSe₂–Te–Se (синий цвет), GeSe₂–GeTe–Te (зеленый цвет), Ag₈GeTe₆–Ag₈GeSe₆–GeSe₂–GeTe (розовый цвет). Красные прямые – лучевые линии от угла Ag, проходящие через различные составы.

синтеза и термического отжига выбирали, исходя из данных по фазовым равновесиям в указанной системе.

На рис. 2 представлен фрагмент схематической диаграммы твердофазных равновесий системы Ag–Ge–Se–Te, построенный с учетом данных [6, 42–45]. Согласно [42], в системе Ge–Se–Te диселенид германия имеет коннодные связи с GeTe и элементарным теллуром. С другой стороны, бинарная система Te–Se характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов [44] (на рис. 1, α -фаза). Таким образом, в системе Ge–Se–Te имеются трехфазная GeTe + GeSe₂ + Te (зеленая область) и двухфазная GeSe₂ + α (синяя область) области. Прямая 1–7 отражает разрез Ag₈GeTe₆–Ag₈GeSe₆, на котором образуется непрерывный ряд твердых растворов Ag₈GeTe_{6–x}Se_x (δ -фаза) [45]. Промежуточные точки 2, 3, ..., 6 на этой прямой соответствуют различным составам δ -фазы.

Известно [24–26], что при термодинамических исследованиях фаз в гетерогенных системах методом ЭДС в качестве анодов используются,

как правило, сплавы из определенных гетерогенных областей на фазовой диаграмме. С учетом этого, составы сплавов-анодов выбраны нами таким образом, чтобы они находились на лучевых прямых, исходящих из угла Ag (левый электрод цепей типа (1)) концентрационного тетраэдра и проходящих через определенные составы δ -фазы (точки на прямой 1–7).

Учитывая вышеизложенное, для приготовления сплавов – анодов цепей типа (1) нами из предварительно синтезированных и идентифицированных соединений Ag₈GeTe₆ и Ag₈GeSe₆ были синтезированы образцы δ -фазы различных составов с добавлением 2–3 ат. % избытка элементарных селена и теллура высокой степени чистоты. При этом селен и теллур взяты в таких соотношениях, чтобы составы образцов находились на указанных лучевых линиях вблизи точек 1–6. Методика синтеза и результаты РФА исследуемых сплавов приведены в нашей предыдущей работе [45], посвященной синтезу и идентификации твердых растворов Ag₈GeTe_{6–x}Se_x.

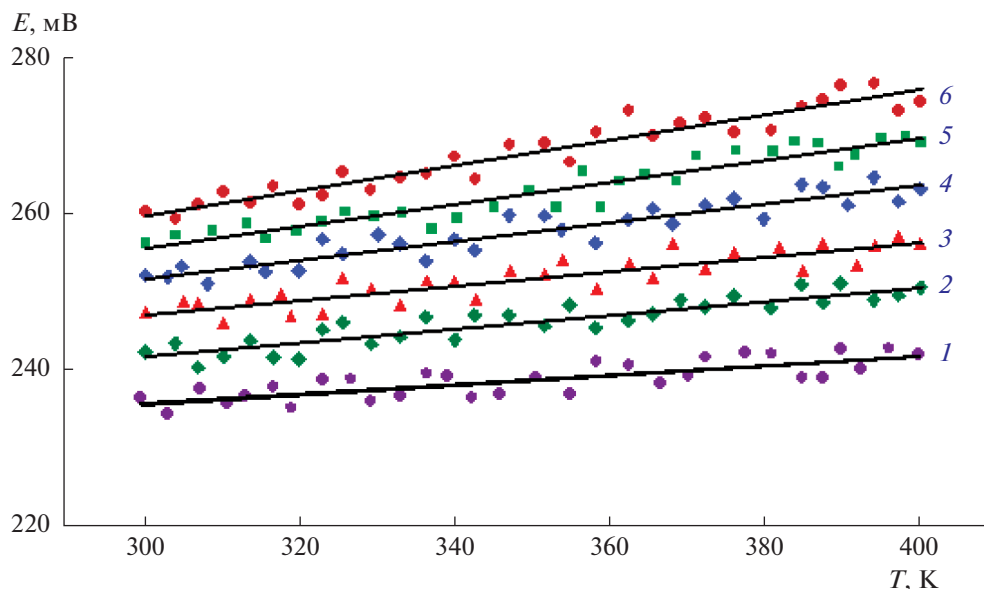


Рис. 3. Температурная зависимость ЭДС для δ -фазы различных составов в интервале температур 300–400 К. 1 – Ag_8GeTe_6 ; 2 – $\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se}$; 3 – $\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2$; 4 – $\text{Ag}_8\text{GeTe}_3\text{Se}_3$; 5 – $\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{Se}_4$; 6 – $\text{Ag}_8\text{GeTeSe}_5$.

Синтез проводили сплавлением в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при температурах, на ~ 50 К превышающих температуры ликвидуса [45]. Полученные литые неомогенизированные образцы подвергали длительному ступенчатому термическому отжигу при 700 К (500 ч) и 400 К (100 ч).

Для приготовления анодов отожженные сплавы перетирали в порошок, а затем запрессовывали в виде таблеток массой ~ 0.5 г. Была собрана электрохимическая ячейка конструкции [24, 38], которую вакуумировали, наполнили аргоном до давления ~ 40 кПа и поместили в специально изготовленную трубчатую печь сопротивления, где она термостатировалась при температуре ~ 380 К в течение 3 суток. Температуру ячейки измеряли хромель-алюмельевыми термопарами и ртутным термометром с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

ЭДС измеряли с помощью цифрового вольтметра марки Keithley 2100 6½ в интервале температур 300–400 К. Первые равновесные значения были получены после термостатирования ячейки в вышеуказанных условиях, а последующие — через каждые 4 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.

Обратимость составленных концентрационных цепей типа (1) и воспроизводимость результатов контролировали методом РФА, а также измерением масс электродов и электролита до и по-

сле измерений ЭДС. При этом составы и массы электродов в ходе эксперимента оставались практически постоянными, что подтверждает отсутствие взаимодействия между электролитом и электродами.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены данные измерений ЭДС цепей типа (1). Как видно, численные значения ЭДС увеличиваются с повышением концентрации селена в твердых растворах и для каждого образца температурная зависимость ЭДС носит линейный характер. Учитывая это, для проведения термодинамических расчетов экспериментальные данные были обработаны методом наименьших квадратов и получены линейные уравнения типа

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

рекомендованного в современной термодинамической литературе [25, 26]. В уравнении (2) n — число пар значений E и T ; S_E и S_b — дисперсии отдельных измерений ЭДС и коэффициента b соответственно; $\bar{T}$ — средняя абсолютная температура, t -критерий Стьюдента. При доверительном уровне 95% и числе экспериментальных точек $n \geq 20$ критерий Стьюдента $t \leq 2$.

Полученные уравнения типа (2) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Уравнения температурных зависимостей ЭДС для фаз $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ различных составов в интервале температур 300–400 К

Фаза	$E, \text{ мВ} = a + bT \pm 2\tilde{S}_E(T)$
Ag_8GeTe_6	$217.59 + 0.0608T \pm 2 \left[\frac{2.02}{30} + 7.3 \times 10^{-5}(T - 349.8)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se}$	$214.87 + 0.0896T \pm 2 \left[\frac{1.62}{30} + 5.8 \times 10^{-5}(T - 350.0)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2$	$213.53 + 0.1120T \pm 2 \left[\frac{1.80}{30} + 6.5 \times 10^{-5}(T - 350.1)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{GeTe}_3\text{Se}_3$	$216.29 + 0.1186T \pm 2 \left[\frac{2.01}{30} + 7.2 \times 10^{-5}(T - 349.7)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{Se}_4$	$213.54 + 0.1404T \pm 2 \left[\frac{1.92}{30} + 7.0 \times 10^{-5}(T - 352.9)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{GeTeSe}_5$	$211.24 + 0.1617T \pm 2 \left[\frac{2.14}{30} + 7.7 \times 10^{-5}(T - 350.0)^2 \right]^{1/2}$

Таблица 2. Парциальные молярные функции серебра в сплавах $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ при 298 К

Фаза	$-\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Ag}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{Ag}}$, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
	кДж моль ⁻¹		
Ag ₈ GeTe ₆	22.74 ± 0.05	21.00 ± 0.29	5.84 ± 0.82
Ag ₈ GeTe ₅ Se	23.31 ± 0.04	20.73 ± 0.26	8.64 ± 0.74
Ag ₈ GeTe ₄ Se ₂	23.83 ± 0.05	20.60 ± 0.27	10.81 ± 0.78
Ag ₈ GeTe ₃ Se ₃	24.28 ± 0.05	20.87 ± 0.29	11.44 ± 0.82
Ag ₈ GeTe ₂ Se ₄	24.64 ± 0.05	20.60 ± 0.29	13.54 ± 0.81
Ag ₈ GeTeSe ₅	25.04 ± 0.05	20.38 ± 0.30	15.61 ± 0.85

Из данных табл. 1 по термодинамическим соотношениям [25, 26]

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

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

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

вычислены относительные парциальные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия серебра в сплавах (табл. 2).

Для расчета интегральных термодинамических функций соединения Ag_8GeTe_6 и фаз $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ различных составов нами использован фрагмент диаграммы твердофазных равновесий системы Ag-Ge-Te-Se (рис. 1). Как видно из рис. 1, парциальные молярные величины серебра в Ag_8GeTe_6 являются термодинамическими функциями потенциалообразующей реакции [26]



Тогда стандартные свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования соединения Ag_8GeTe_6 могут быть вычислены по соотношению

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_6) = 8\Delta\bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeTe}), \quad (6)$$

где $Z \equiv G, H$, а стандартная энтропия по

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_6) = 8[\Delta\bar{S}_{\text{Ag}} + S^0(\text{Ag})] + 5S^0(\text{Te}) + S^0(\text{GeTe}). \quad (7)$$

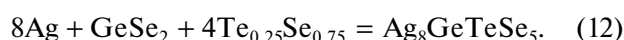
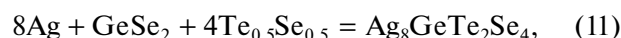
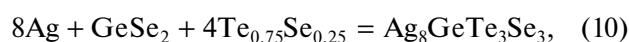
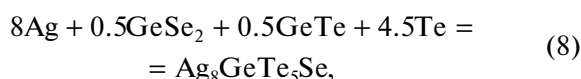
Результаты расчетов по уравнениям (6) и (7) приведены в табл. 3.

С другой стороны, согласно рис. 1, сплавы, находящиеся по составу на лучевой линии 2–2', имеют фазовый состав $\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se} + \text{GeTe} + \text{GeSe}_2 + \text{Te}$, а на линии 3–3' – фазовый состав $\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2 + \text{GeSe}_2 + \text{Te}$. Сплавы на линиях 4–4', 5–5' и 6–6' трехфазны: $\delta + \text{GeSe}_2 + \alpha$. Указанные равновесные фазовые составы сплавов позволяют составить уравнения потенциалообразующих

Таблица 3. Стандартные интегральные термодинамические функции соединений GeSe_2 , GeTe , Ag_8GeTe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$

Фаза	$\Delta_f G^0(298 \text{ K})$	$\Delta_f H^0(298 \text{ K})$	$\Delta_f S^0(298 \text{ K})$	$S^0(298 \text{ K})$	Источник
	кДж моль ⁻¹		Дж К ⁻¹ моль ⁻¹		
GeTe	52.87 ± 0.09	49.5 ± 0.4	11.3 ± 1.0	91.1 ± 1.4	[47]
GeSe ₂	101.3 ± 2.9	102.3 ± 2.6	—	112.6 ± 3.4 [46]	[53]
Ag ₈ GeTe ₆	234.8 ± 0.5	217.5 ± 2.7	58.0 ± 7.6	726.0 ± 10.0	Наст. раб.
	266 ± 2	221 ± 1	150 ± 2	—	[37]
Ag ₈ GeTe ₅ Se	263.6 ± 1.9	241.7 ± 3.6	73.5 ± 8.5	734.2 ± 10.2	Наст. раб.
Ag ₈ GeTe ₄ Se ₂	291.9 ± 3.3	267.1 ± 4.8	83.2 ± 10.1	737.5 ± 11.5	Наст. раб.
Ag ₈ GeTe ₃ Se ₃	301.1 ± 3.4	269.3 ± 4.9	106.7 ± 10.2	753.7 ± 11.8	Наст. раб.
Ag ₈ GeTe ₂ Se ₄	305.3 ± 3.4	267.1 ± 5.0	128.1 ± 10.2	767.2 ± 11.7	Наст. раб.
Ag ₈ GeTeSe ₅	307.2 ± 3.4	265.4 ± 5.0	140.2 ± 10.8	772.8 ± 12.5	Наст. раб.
β-Ag ₈ GeSe ₆	304.9 ± 3.6	270.7 ± 4.2	114.7 ± 12.1	740.9 ± 13.8	[39]

реакций для δ -твердых растворов соответствующих составов:



Согласно уравнениям (8)–(12), стандартные термодинамические функции образования твердых растворов вычислены по соотношениям

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se}) = 8\Delta_f \bar{Z}_{\text{Ag}} + 0.5\Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2) + 0.5\Delta_f Z^0(\text{GeTe}), \quad (13)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2) = 8\Delta_f \bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2), \quad (14)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_3\text{Se}_3) = 8\Delta_f \bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2) + 4\Delta_f Z^0(\text{Te}_{0.75}\text{Se}_{0.25}), \quad (15)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{Se}_4) = 8\Delta_f \bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2) + 4\Delta_f Z^0(\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}), \quad (16)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTeSe}_5) = 8\Delta_f \bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2) + 4\Delta_f Z^0(\text{Te}_{0.25}\text{Se}_{0.75}), \quad (17)$$

а стандартные энтропии —

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se}) = 8\Delta_f \bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + 4.5S^0(\text{Te}) + S^0(\text{GeSe}_2) + 0.5S^0(\text{GeTe}), \quad (18)$$

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2) = 8\Delta_f \bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + 4S^0(\text{Te}) + S^0(\text{GeSe}_2), \quad (19)$$

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_3\text{Se}_3) = 8\Delta_f \bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + S^0(\text{GeSe}_2) + 4S^0(\text{Te}_{0.75}\text{Se}_{0.25}), \quad (20)$$

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{Se}_4) = 8\Delta_f \bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + S^0(\text{GeSe}_2) + 4S^0(\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}), \quad (21)$$

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTeSe}_5) = 8\Delta_f \bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + S^0(\text{GeSe}_2) + 4S^0(\text{Te}_{0.25}\text{Se}_{0.75}). \quad (22)$$

При расчетах по уравнениям (6), (7), (13)–(22) были использованы рекомендуемые в современной справочной литературе значения стандартных энтропий серебра и теллура ($S^0(\text{Ag}) = 42.55 \pm 0.13$ Дж моль⁻¹ К⁻¹; $S^0(\text{Te}) = 49.50 \pm 0.21$ Дж моль⁻¹ К⁻¹) [46], а также стандартные термодинамические функции соединений GeTe и GeSe_2 (табл. 3). Для GeTe были использованы стандартные термодинамические функции, определенные недавно методом ЭДС [47], которые хорошо согласуются с данными более ранних работ [48, 49] и рекомендованными в справочниках [50–52]. Стандартные теплота образования и энтропия соединения GeSe_2 заимствованы из [53] и [46] соответственно, а его стандартная свободная энергия Гиббса образования рассчитана нами на основании этих данных по уравнению Гиббса–Гельмгольца.

В потенциалобразующих реакциях (10)–(12) участвуют α -твердые растворы составов $\text{Te}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$, $\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и $\text{Te}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$. Согласно [54], теплота смешения этих твердых растворов с точностью ± 1 кДж равна нулю, т.е. они близки к иде-

альному. Поэтому при расчетах по соотношениям (15)–(17) и (20)–(22) энтропия и свободная энергия Гиббса смешения α -фазы вычислены по соотношениям

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)], \quad (23)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]. \quad (24)$$

При расчетах погрешности вычислены методом накопления ошибок.

В табл. 3 также представлены значения стандартных термодинамических функций Ag_8GeTe_6 [37], полученные методом со стеклообразным твердым электролитом с Ag^+ -проводимостью и $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ [39]. Как видно, наши данные по свободной энергии Гиббса образования Ag_8GeTe_6 отличаются от [37] на 12%, а по энтальпии образования — практически совпадают. В то же время значения энтропии образования существенно отличаются. По нашему мнению, эти расхождения связаны с тем, что в [37] и нами при расчетах использованы различные термодинамические данные для GeTe . Авторы [37] использовали значение $\Delta_f S^0(298\text{ K}) = 19.4\text{ Дж К}^{-1}\text{ моль}^{-1}$, полученное ими косвенным путем из данных измерений ЭДС в системе Ag-Ge-Te . Это значение существенно выше использованных нами (табл. 3) и рекомендованных в современных справочниках [46, 50, 51].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены новые взаимосогласованные комплексы термодинамических данных для соединения Ag_8GeTe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ различных составов, полученные методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 . Из данных измерений ЭДС вычислены относительные парциальные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия серебра в сплавах. На основании литературных данных был построен фрагмент диаграммы твердофазных равновесий системы Ag-Ge-Te-Se , который позволил определить потенциалобразующие реакции, ответственные за указанные парциальные молярные величины. С использованием полученных уравнений потенциалобразующих реакций вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартная энтропия соединения Ag_8GeTe_6 и твердых растворов $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$ различных составов, представляющих интерес как потенциальные термоэлектрики и смешанные ионно-электронные проводники.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджан-

ской 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

1. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Ed. by Ahluwalia, G.K. Cham, Switzerland, Springer, 2016. 461 p.
2. *Chalcogenides: Advances in Research and Applications*. Ed. Woodrow P. New-York. Nova, 2018. 111 p.
3. *Chalcogenide. From 3D to 2D and Beyond*. Ed. By Liu, X., Lee, S., Furdyna, J.K., Luo, T., and Zhang, Y.-H. Elsevier, 2019. 385 p.
4. Scheer, R. and Schock, H.-W., *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. Wiley-VCH, 2011. 384 p.
5. Alonso-Vante, N., *Chalcogenide Materials for Energy Conversion: Pathways to Oxygen and Hydrogen Reactions*. Springer Cham, 2018. 226 p.
6. Бабанлы, М.Б., Юсиров, Ю.А., Абишев, В.Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*, Баку: изд. БГУ, 1993. 342 с. [Babanly, M.B., Yusirov Yu.A., and Abishev, V.T., *Ternary chalcogenides on the base of copper and silver* (In Russian), Baku: BGU, 1993. 342 p.]
7. Lin, S., Li, W., and Pei, Y., Thermally insulative thermoelectric argyrodites, *Materials Today*, 2021, vol. 48, p. 198. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007>
8. Fujikane, M., Kurosaki, K., Muta, H., and Yamanaka, Sh., Thermoelectric properties of Ag_8GeTe_6 , *J. Alloys Compd.*, 2005, vol. 396 (1–2), p. 280. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.038>
9. Jiang, Q., Li, S., Luo, Y., Xin, J., Li, S., Li, W., and Yang, J., Ecofriendly highly robust Ag_8SiSe_6 -based thermoelectric composites with excellent performance near room temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12(49), p. 54653. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15877>
10. Fan, Y., Wang, G., Wang, R., Zhang, B., Shen, X., Jiang, P., Zhang, X., Gu, H., Lu, X., and Zhou, X., Enhanced thermoelectric properties of *p*-type argyrodites Cu_8GeS_6 through Cu vacancy, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 822, p. 153665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153665>
11. Semkiv, H., Ilchuk, N., and Kashuba, A., Photoluminescence of Ag_8SnSe_6 argyrodite, *Low Temp. Phys.*, 2022, vol. 48 (1), p. 12. <https://doi.org/10.1063/10.0008957>
12. Yeh, L.-Y. and Cheng, K.-W., Modification of Ag_8SnS_6 Photoanodes with Incorporation of Zn Ions for Photo-Driven Hydrogen Production, *Catalysts*, 2021, vol. 11(3), p. 363. <https://doi.org/10.3390/catal11030363>
13. Yang, M., Shao, G., Wu, B., Jiang, J., Liu, S., and Huimin, L., Irregularly Shaped Bimetallic Chalcogenide Ag_8SnS_6 Nanoparticles as Electrocatalysts for Hydro-

- gen Evolution, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, vol. 4(7), p. 6745.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00769>
14. Иванов-Шиц, А.К., Мурин, И.В. *Ионика твердого тела*, Т. 1. изд. С.-Петерб. 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.]
15. Li, L., Liu, Y., Dai, J., Hong, A., Zeng, M., Yan, Z., Xu, J., Zhang, D., Shan, D., Liu, S., Ren, Zh., and Liu, J.-M., High thermoelectric performance of superionic argyrodite compound Ag_8SnSe_6 , *J. Mater. Chem. C*, 2016, vol. 4, p. 5806.
<https://doi.org/10.1039/C6TC00810K>
16. Sardarly, R.M., Ashirov, G.M., Mashadiyeva, L.F., Aliyeva, N.A., Salmanov, F.T., Agayeva, R.Sh., Mamedov, R.A., and Babanly, M.B., Ionic conductivity of the Ag_8GeSe_6 compound, *Mod. Phys. Lett. B*, 2022.
<https://doi.org/10.1142/S0217984922501718>
17. Studenyak, I.P., Pogodin, A.I., Studenyak, V.I., Izai, V.Y., Filep, M.J., Kokhan, O.P., and Kúš, P., Electrical properties of copper- and silver-containing superionic $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ mixed crystals with argyrodite structure, *Solid State Ion.*, 2020, vol. 345, p. 115183.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115183>
18. Lin, Y., Fang, S., Su, D., and Brinkman, K.S. Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic–electronic conductors, *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6(1), p. 1.
<https://doi.org/10.1038/ncomms7824>
19. Heep, B.K., Weldert, K.S., Krysiak, Y., Day, T.W., Zeier, W.G., Kolb, U., Snyder, G.J., and Tremel, W., High electron mobility and disorder induced by silver ion migration lead to good thermoelectric performance in the argyrodite Ag_8SiSe_6 , *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29(11), p. 4833.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00767>
20. Li, W., Lin, S., Ge, B., Yang, J., Zhang, W., and Pei, Y., Low Sound Velocity Contributing to the High Thermoelectric Performance of Ag_8SnSe_6 , *Adv. Sci.*, 2016, vol. 3(11), p. 1600196.
<https://doi.org/10.1002/advs.201600196>
21. Weldert, K.S., Zeier, W.G., Day, T.W., Panthofer, M., Snyder, G.J., and Tremel, W., Thermoelectric transport in Cu_7PSe_6 with high copper ionic mobility, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, 12035.
<https://doi.org/10.1021/ja5056092>
22. Matsushita, T. and Mukai, K. *Chemical Thermodynamics in Materials Science: From Basics to Practical Applications*, 2018, Singapore: Springer, 257 p.
23. Babanly, M.B., Mashadiyeva, L.F., Babanly, D.M., Imamaliyeva, S.Z., Tagiyev, D.B., and Yusibov, 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.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
24. 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.
25. 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), М.: ICC “Akademkniga”, 2003, 334 p.]
26. Бабанлы, М.Б., Юсиров, Ю.А. *Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем*. Баку, Элм, 2011, с.306. [Babanly, M.B. and Yusibov, Yu.A., *Electrochemical methods in the thermodynamics of inorganic systems* (in Russian), Baku: Elm, 2011, p. 306.]
27. Osadchii, E.G., Korepanov, Ya.I., and Zhdanov, N.N., A multichannel electrochemical cell with glycerin-based liquid electrolyte, *Instrum. Exp. Tech.*, 2016, vol. 59, no. 2, p. 302.
<https://doi.org/10.1134/S0020441216010255>
28. Kristavchuk, A.V., Zabolotskaya, A.V., Voronin, M.V., Chareev, D.A., and Osadchii, E.G., Temperature dependence of tellurium fugacity for the kotulskite (PdTe)–merenskyite (PdTe_2) equilibrium determined by the method of a solid-state galvanic cell, *Phys. Chem. Miner.*, 2021, vol. 48, p. 16.
<https://doi.org/10.1007/s00269-021-01141-x>
29. Hasanova, G.S., Aghazade, A.I., Babanly, D.M., Imamaliyeva, S.Z., Yusibov, Y.A., and Babanly, M.B., Experimental study of the phase relations and thermodynamic properties of Bi–Se system, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2021, vol. 147, p. 6403.
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-10975-0>
30. Imamaliyeva, S.Z., Mekhdiyeva, I.F., Jafarov, Y.I., and Babanly, M.B., Thermodynamic study of the thallium–thulium tellurides by EMF method, *Bulletin of the Karaganda University. “Chemistry” series*, 2021, vol. 21(3), p. 43.
<https://doi.org/10.31489/2021Ch2/43-52>
31. Vassiliev, V.P. and Lysenko, V.A., A New Approach for the Study of Thermodynamic Properties of Lanthanide Compounds, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 1770.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.075>
32. Vassiliev, V.P., Lysenko, V., and Bros, J., Thermodynamic study of the Ag–In–Sn system by the EMF method, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 790, p. 370.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.03.016>
33. Машадијева, Л.Ф., Бабанлы, Д.М., Юсиров, Ю.А., Тагиров, Д.Б., Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование системы Ag–Sb–Se методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 . *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С.162. [Mashadiyeva, L.F., Babanly, D.M., Yusibov, Yu.A., Tagiyev, D.B., and Babanly, M.B., Thermodynamic Study of the Ag–Sb–Se System by the EMF with solid electrolyte Ag_4RbI_5 , *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 281.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193521030083>
34. Алвердиев, И.Дж., Имамалиева, С.З., Бабанлы, Д.М., Юсиров, Ю.А., Тагиров, Д.Б., Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование селенидов серебра–олова методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_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 Ag_4RbI_5 Solid Electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 467.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193519050021>
35. Moroz, M., Tesfaye, F., Demchenko, P., Mastronardo, E., and Mysina, O., Experimental Thermodynamic Characterization of the Chalcopyrite-Based Compounds in the Ag–In–Te System for a Potential Thermoelectric Application, *Energies*, 2022, vol. 15 (21), p. 8180.
<https://doi.org/10.3390/en15218180>
 36. Мороз, Н.В., Прохоренко, М.В., Прохоренко, С.В., Яшков, М.В., Решетняк, О.В. Термодинамические свойства $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ и $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$, определенные методом ЭДС. *Журн. физич. химии*. 2018. vol. 92(1). p. 25. [Moroz, M.V., Prokhorenko, M.V., Prokhorenko, S.V., Yatskov, M.V., and Reshetnyak, O.V., Thermodynamic Properties of $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ and $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$, Determined by the EMF Method, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2018, vol. 92(1), p. 19.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024418010168>
 37. 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.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193514120039>
 38. Babanly, N.B., Orujlu, E.N., Imamaliyeva, S.Z., Yusibov, Yu.A., and Babanly, M.B., Thermodynamic investigation of silver-thallium tellurides by EMF method with solid electrolyte Ag_4RbI_5 , *J. Chem. Thermodyn.*, 2019, vol. 128, p. 78.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.012>
 39. Алвердиев, И.Дж., Багхери, С.М., Имамалиева, С.З., Юсубов, Ю.А., Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование соединения Ag_8GeSe_6 методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 , *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 622. [Alverdiev, I.Dzh., Bagheri, S.M., Imamaliyeva, S.Z., Yusibov, Yu.A., and Babanly, M.B., Thermodynamic Study of Ag_8GeSe_6 by EMF with an Ag_4RbI_5 Solid Electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 551.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193517050032>
 40. Бабанлы, М.Б., Машадиева, Л.Ф., Велиева, Г.М., Имамалиева, С.З. Термодинамическое исследование систем Ag–As–Se и Ag–S–I методом ЭДС с твердым электролитом. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 424. [Babanly, M.B., Mashadiyeva, L.F., Veliyeva, G.M., and Imamaliyeva, S.Z., Thermodynamic study of the Ag–As–Se and Ag–S–I systems using the EMF method with a solid Ag_4RbI_5 electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 399.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193509040077>
 41. Geller, S., Crystal Structure of the Solid Electrolyte, RbAg_4I_5 , *Science*, 1967, vol. 157, p. 310.
 42. Шелимова, Л.Е., Томашик, В.Н., Грицыв, В.И. *Диаграммы состояния в полупроводниковом материалоуедении*. М.: Наука, 1991. 369 с. [Shelimova L.E., Tomashyk, V.N., and Grycyv, V.I. *Diagrammy sostoyaniya v poluprovodnikovom materialovedenii*. М.: Nauka, 1991, 369 p. (In Russian).]
 43. Юсубов, Ю.А., Алвердиев, И.Дж., Ибрагимов, Ф.С., Мамедов, А.Г., Тагиев, Д.Б., Бабанлы, М.Б. Исследование и 3D моделирование фазовой диаграммы системы Ag–Ge–Se. *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 5. С. 1232. [Yusibov, Y.A., Alverdiev, I.D., Ibragimova, F.S., Mamedov, A.N., Tagiyev, D.B., and Babanly, M.B., Study and 3D modeling of the phase diagram of the Ag–Ge–Se system, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, p.1223.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023617090182>
 44. Chizhevskaya, S.N. and Shelimova, L.E., Se–Te phase diagram and structures of amorphous and crystalline $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ alloys: critical review, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1997, vol. 42(5), p. 827.
 45. Amiraslanova, A.J., Mammadova, A.T., Alverdiyev, I.J., and Yusibov, Yu.A., $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6(\text{Se}_6)$ – Ag_8GeTe_6 systems: phase relations, synthesis and characterization of solid solutions, *Azerb. Chem. J.*, 2023, no. 1, p. 22.
 46. *База данных термические константы веществ*. Электронная версия под ред. В.С. Иориса 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 Yungman, V.S., 2006, <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>.]
 47. Alakbarova, T.M., Thermodynamic properties of germanium telluride, *New Mater., Compounds and Applications*, 2021, vol. 5, no.1, p. 59.
 48. Hirayama, C., Thermodynamic Properties of Solid Monoxides, Monosulfides, Monoselenides, and Monotellurides of Ge, Sn, and Pb, *J. Chem. & Engin. Data*, 1964, 9(1), p. 65.
 49. Sadikov, K.B. and Semenov, S.A., Study of the thermodynamic properties of germanium telluride, *News of the Academy of Sciences of the Turkmen SSR series Physico-Technical, Chem. and Geol. Sci.*, 1966, vol. 3, p. 20.
 50. Kubaschewski, O., Alcock, C.B., and Spenser, P.J., *Materials Thermochemistry*, Pergamon Press, 1993, 350 p.
 51. Barin, I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. Third Edition. VCH, 2008.
 52. 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, М.: Metallurgy, 1974, 312 p.]
 53. O'Hare, P.A.G., Susman, S., and Volin, K.J., The energy difference between the crystalline and vitreous forms of germanium diselenide as determined by combustion calorimetry in fluorine. The Ge–Se bond energy, *J. Non. Cryst. Solids*, 1987, vol. 89, no. 1–2, p. 24.
 54. Ghosh, G., Lukas, H. L., and Delaey, L., A thermodynamic assessment of the Se–Te system, *CALPHAD*, 1988, vol. 12, no. 3, p. 295.
[https://doi.org/10.1016/0364-5916\(88\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0364-5916(88)90010-7)