

УДК 541.123.3: 546.55'81'15

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ AgI-Pb И AgI-PbI₂

Л.Ф.МАШАДИЕВА, А.Л.МУСТАФАЕВА, М.Б.БАБАНЛЫ

*Бакинский Государственный Университет**leylafm@rambler.ru*

Методами ДТА и РФА изучены фазовые равновесия в системе Ag-Pb-I по квазибинарным разрезам AgI-Pb и AgI-PbI₂. Уточнена T-x-диаграмма квазибинарной системы AgI-PbI₂. Показано, что в ней образуются высокотемпературные тройные соединения Ag₃PbI₅ и AgPb₄I₉, плавящиеся инконгруэнтно при 670K и 625K, соответственно. Нижние пределы их существования равны 423 и 405K. Установлено, что разрез Ag-PbI₂ также является квазибинарным и образует фазовую диаграмму монотектического типа. Указанные квазибинарные сечения триангулируют систему Ag-Pb-I на три подчиненных треугольника.

Ключевые слова: иодид серебра, иодид свинца, фазовая диаграмма, квазибинарные разрезы.

Твердые электролиты, особенно суперионные проводники, являются перспективными функциональными материалами для различных современных электрохимических устройств с высокой удельной емкостью и плотностью энергии, таким как датчики, суперконденсаторы, сенсоры и др. Одним из наиболее перспективных суперионных проводников являются иодид серебра и многие сложные серебросодержащие иодиды (Ag₄RbI₅, Ag₃SI, Ag₂HgI₄ и др.) [1,2].

Нами ранее изучены системы Ag-Tl-I [3,4] и Ag-Bi-I [5,6] методами ДТА, РФА и измерением ЭДС концентрационных цепей с твердым электролитом Ag₄RbI₅. Построен ряд политермических разрезов и проекции поверхностей ликвидуса обеих систем. Определены области первичной кристаллизации, а также типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Из измерений ЭДС вычислены парциальные молярные функции ($\Delta\bar{G}$, $\Delta\bar{H}$, $\Delta\bar{S}$) иодида серебра и серебра в сплавах систем Ag-Tl-I и Ag-Bi-I, а также стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии бинарных иодидов таллия и тройных соединений указанных систем.

В данной работе представлены результаты исследования квазибинарных сечений системы Ag- Pb -I и проведена конгруэнтная триангуляция фазовой диаграммы.

Система Ag-Pb-I исследована по квазибинарному разрезу AgI- PbI₂ [7-9]. В [7] построили фазовую диаграмму системы AgI-PbI₂ из данных кривых охлаждения. Они обнаружили соединение Ag₅PbI₇ и две области твердых растворов; один лежит между 81,5 и 42,5 мол% AgI, а другой является смешанным кристаллом на основе PbI₂ с максимальной растворимостью AgI 15 мол%. Согласно результатам [7] Ag₅PbI₇ плавится с разложением по перитектической реакции при 675К.

Авторы [8] утверждают об образовании в системе AgI-PbI₂ высокотемпературной фазы δ на основе соединения Ag₄PbI₆. Это соединение имеет гранцентрированную решетку a=6,335Å. При охлаждении оно разлагается на β- AgI и PbI₂.

Согласно [9] в системе образуются две высокотемпературные соединения. Первое соединение (δ) образуется в результате эвтектоидной реакции между β- AgI и PbI₂ при 405К и плавится перитектически при 671К. Область гомогенности δ-фазы центрируется вокруг соединения Ag₃PbI₅.

Второе высокотемпературное соединение (ε) было найдено [9] при высоком содержании PbI₂. По снятым высокотемпературным рентгенограммам было выявлено, что оно образуется в результате эвтектоидной реакции между δ и PbI₂ при 423К. Соединение разлагается перитектически при 625К на жидкость и смешанный кристал со структурой 12R-PbI₂. Оба соединения выделить при комнатной температуре невозможно.

При планировании экспериментов нами были использованы литературные данные по граничным бинарным системам.

Система Ag-I характеризуется образованием одного соединения AgI с конгруэнтным плавлением при 828К и полиморфными превращениями при 409 и 420К [1,10] AgI которое дает практически полное расслаивание с Ag и I₂ [3,4]. Температуры монотектических равновесий (1230 и 826К) лишь на 3-4° ниже точки плавления серебра и AgI, соответственно, а эвтектики вырождены (826 и 385К) и их температуры практически совпадают с температурами плавления AgI (828К) и I₂ (386).

Система Ag-Pb образует диаграмму состояния эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии [14]. Максимальная растворимость Pb в Ag достигает 6 ат.% при температуре 893 К и 0,8 ат.% при температуре эвтектики. Максимальная растворимость Ag в Pb при эвтектической температуре равна 0,19 ат. %. По результатам термодинамического расчета установлены координаты эвтектики: 577 К и 95,5 ат.% Pb.

В системе Pb-I образуется одно химическое соединение PbI₂, которое плавится при 685К и кипит при 1145К [13]. В [16] приведена фазовая

диаграмма этой системы и данные о кристаллической структуре PbI_2 , построенная на основании работ [14,15].

Эксперименты и их результаты

Для проведения экспериментов были синтезированы соединения AgI и PbI_2 прямым взаимодействием элементарных компонентов высокой степени чистоты (дважды рафинированное серебро; свинец марки С-000; трижды сублимированный йод) в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах. Ампулы из прозрачного кварцевого стекла длиной ~ 20 см и внутренним диаметром 1,6-1,8 см, содержащие 20-30 г реакционной смеси нагревали в наклонной трубчатой печи до температуры несколько выше точки плавления синтезируемых соединений. Часть ампулы (~ 8 см) находилась вне печи и охлаждалась водой для контроля давления пара йода и предотвращения взрыва ампулы. Для ускорения взаимодействия ампулу вращали вокруг продольной оси и подвергали вибрации. После взаимодействия основной массы йода ампулы полностью ввели в печь и выдерживали при 850 К (AgI) и 700 К (PbI_2) в течение 1 часа, а затем медленно охлаждали.

После идентификации полученных AgI и PbI_2 сплавлением их в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах синтезировали сплавы системы AgI - PbI_2 . Для приведения сплавов в состояние, близкое к равновесному, их отжигали при температуре ~ 630 К в течение 1000 ч. Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-74, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker).

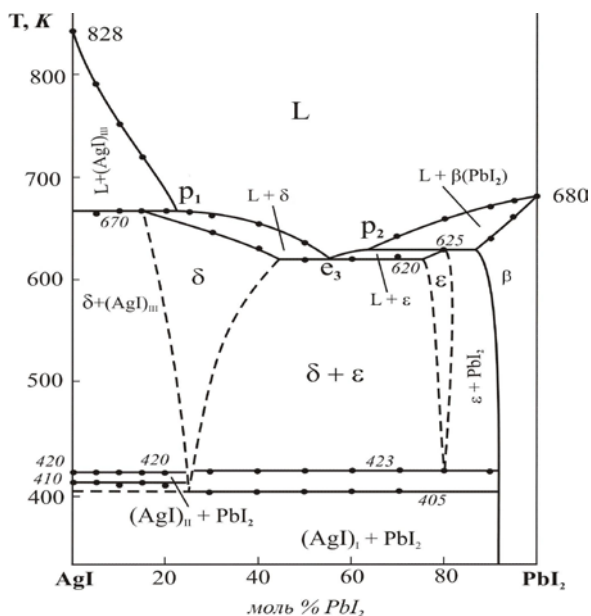


Рис.1. Диаграмма состояния системы AgI - PbI_2 .

После идентификации полученных AgI и PbI_2 сплавлением их в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах синтезировали сплавы системы AgI - PbI_2 .

Для приведения сплавов в состояние, близкое к равновесному, их отжигали при температуре ~ 630 К в течение 1000 ч.

Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-74, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker).

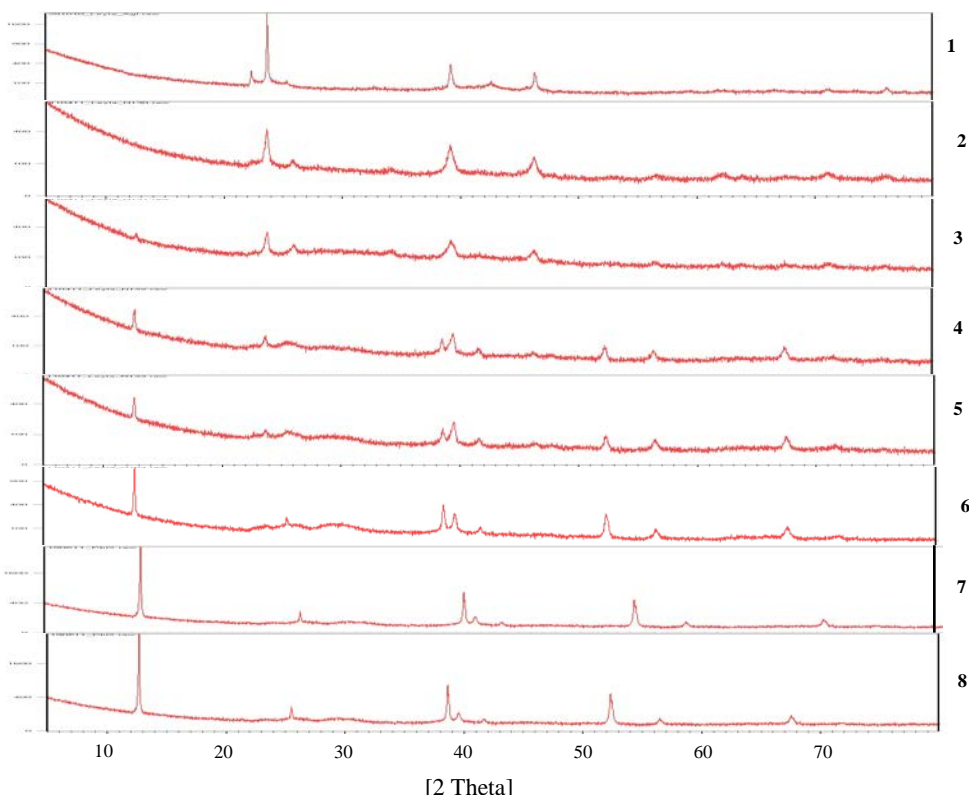


Рис.2. Порошковые дифрактограммы сплавов системы AgI - PbI₂: **1**-AgI; **2** - 10 мол% PbI₂; **3** - 25 мол% PbI₂; **4** - 50 мол% PbI₂; **5** - 70 мол% PbI₂; **6** - 80 мол% PbI₂; **7** - 90 мол% PbI₂; **8** -PbI₂.

Разрез AgI - PbI₂ (рис.1). Построенный нами вариант Т-х диаграммы этого разреза более близок к результатам работы [12], чем данным [10,11]. Как видно из рисунка, в системе образуются два высокотемпературных тройных соединения с составами Ag₃PbI₅ и AgPb₄I₉, плавящиеся инконгруэнтно при 670 и 625 К, соответственно. Точки перитектики *p*₁ и *p*₂ имеют составы 22 и 63 моль% PbI₂. В системе кристаллизуется эвтектика *e*₃ при 620 К с составом 55 моль% PbI₂. На основе тройных соединений образуются твердые растворы. Области гомогенности δ-фазы на основе высокотемпературного соединения Ag₃PbI₅ и ε-фазы на основе другого высокотемпературного соединения AgPb₄I₉ достигают, соответственно, ~27 и ~6 моль% при температуре эвтектики *e*₃ и сильно сужаются при понижении температуры. Выделить эти фазы при комнатной температуре невозможно, что подтверждают результаты РФА, проведенного при 300К.

На **рис.2** представлены порошковые рентгенограммы сплавов системы AgI - PbI₂. Как видно, промежуточные сплавы имеют дифракцион-

ные картины состоящие из совокупностей линий отражения исходных соединений.

Разрез Ag - PbI₂. Для прогнозирования второго квазибинарного разреза системы Ag–Pb–I мы рассчитали свободную энергию Гиббса реакции $2\text{AgI} + \text{Pb} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{PbI}_2$ (1) с использованием соответствующих данных для AgI ($\Delta G^\circ_f = -173,552$ кДж/моль) и PbI₂ ($\Delta G^\circ_f = -66,362$ кДж/моль). Установлено, что при 298 К равновесие (1) сильно смещено вправо ($\Delta G^\circ_{\text{реак}} = -41$ кДж/моль). С повышением температуры это значение несколько растёт ($\Delta G_{(800\text{ К})} = -23$ кДж/моль). Это показывает, что квазибинарным должен быть разрез Ag–PbI₂. Эксперименты подтвердили результаты термодинамических расчетов. Установлено, что разрез Ag–PbI₂ имеет фазовую диаграмму монотектического типа (*рис.3*) и характеризуется практически полным расслаиванием компонентов. Температуры монотектики (1225К) и эвтектики (670К) лишь на 10° ниже точки плавления серебра и иодида свинца, соответственно. При температуре монотектики область расслаивания охватывает интервал составов ~5–85 моль% PbI₂.

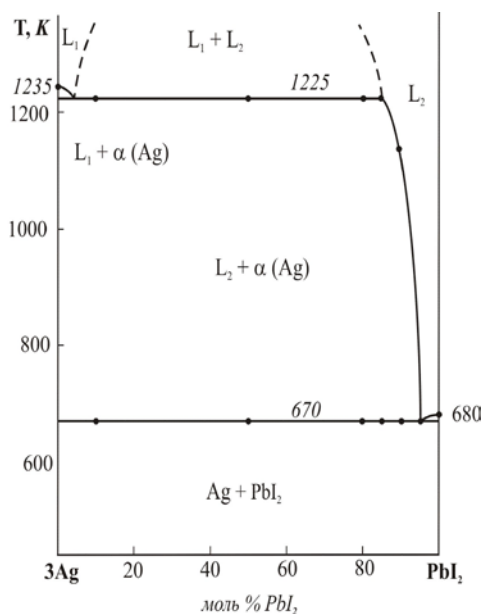


Рис.3. Диаграмма состояния системы Ag - PbI₂.

Таким образом, в системе Ag–Pb–I квазибинарны политермические сечения AgI - PbI₂ и Ag - PbI₂, которые триангулируют её на три подчиненных треугольника: AgI - PbI₂-I, Ag-AgI-PbI₂ и Ag-Pb- PbI₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела.т.1, изд.С.- Петерб.ун-та: 2000, 616 с.
2. Wisniewski Z., Gorski L., Zasada D. Investigation of Structure and Conductivity of Supereionic Conducting Materials Obtained on the Basis of Silver Iodide.// Acta Physica Polonica (A) 2008, v.113, . 4, p.2580-2588.
3. M.B.Babanly, L.F.Mashadieva, Z.S.Aliev, A.V.Shevelkov, Y.A.Yusibov. Phase Diagram and Thermodynamic Properties of Compounds of the AgI–TlI–I System//J.Alloys and Compounds, 2012, v.524, p.38-45.
4. Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе Ag-AgI-TlI-Tl // Вестник БГУ, сер. естеств. наук, 2011, №1, с.24-30.
5. Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б., Мамедова А.М. Квазибинарные разрезы фазовой диаграммы системы Ag-Bi-I // Научные труды АзГУ. Фундаментальные науки, 2012, т.XI (41), №1, с.131-134.

6. Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б., Махмудова М.А. Термодинамическое исследование иодидов серебра-висмута методом электродвижущих сил // Азерб. Химич. Журнал, 2012, №3, с. 519-522
7. E.Frank, E.Germann, C.Metz. Phase Equilibria in the AgI-PbI₂ System. // J.Phys.Chem., 1931, v.35, p.1944
8. J.W.Brightwell, C.N.Buckley, B.Ray. Crystallographic Study of the AgI-PbI₂ System. // Solid State Ionics, 1985, v.15, p.61.
9. Blachnik R.and Stöter U. The phase diagram AgI-PbI₂. // Thermochemica Acta, 1989, v.141, pp.293-296.
10. Роберт Ф. Ролстен. Иодидные металлы и йодиды металлов Пер.с англ. - М.: Металлургия, 1968, 460 с.
11. Binary Alloy Phase Diagrams, Ed. T.B. Massalski, II Edition. ASM International, Materials Park, Ohio, 1990, 3876 p.
12. Zhu X.H., Zhao B.J., Zhu S.F., Jin Y.R. et.al Synthesis and characterization of PbI₂ polycrystals // Cryst. Res. Technol., 2006, v.41, p.239.
13. Okamoto H. I-Pb System. (Iodine-Lead)// J. Phase Equil.Dif., 2010, v.31, pp.320-321.

AgI-Pb və AgI-PbI₂ SİSTEMLƏRİNİN FAZA DİAQRAMLARI

L.F.MƏŞƏDİYEVA, A.L.MUSTAFAYEVA, M.B.BABANLI

XÜLASƏ

DTA və RFA üsulları ilə Ag-Pb-I sisteminin AgI-Pb və AgI-PbI₂ kvazibinar kəsikləri üzrə faza tarazlıqları öyrənilmişdir. AgI-PbI₂ sisteminin T-x diaqramı dəqiqləşdirilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu sistemdə 670K və 625K-də peritektik reaksiya üzrə inkonqruent əriyən Ag₃PbI₅ və AgPb₄I₉ yüksəktemperaturlu üçlü birləşmələr əmələ gəlir. Müəyyən edilmişdir ki, AgI-Pb kəsiyi də kvazibinardır və monotektik tipli faza diaqramı əmələ gətirir. Göstərilən kvazibinar kəsiklər Ag-Pb-I sistemini üç tabeli üçbucağa trianqulyasiya edirlər.

Açar sözlər: gümüş yodid, qurğuşun yodid, faza diaqramı, kvazibinar kəsiklər.

PHASE DIAGRAMS OF THE AgI-Pb AND AgI-PbI₂ SYSTEMS

L.F.MASHADIYEVA, A.L.MUSTAFAYEVA, M.B.BABANLY

SUMMARY

Phase equilibria in the Ag-Pb-I system were studied on AgI-Pb and AgI-PbI₂ quasibinary sections using DTA and X-ray analysis. A T-x diagram of the AgI-PbI₂ quasibinary system is specified. It was shown, that in this system high-temperature ternary compounds Ag₃PbI₅ and AgPb₄I₉ are formed which are melted at 670K and 625K incongruently on peritectic reaction correspondingly. It was established, that AgI-Pb section is quasibinary and has a monotectic type phase diagram. The pointed quasibinary sections triangulate the Ag-Pb-I system on three subordinated triangles.

Key words: silver iodide, lead iodide, phase diagram, quasibinary section.

Поступила в редакцию: 10.09.2012 г.

Подписано к печати: 23.10.2012 г.