

KİMYA**UOT 536:546.231****Ag₈SnSe₆ BİRLƏŞMƏSİNİN BƏRK ELEKTROLİTLİ
EHQ ÜSULU İLƏ TERMODİNAMİK TƏDQIQI****S.M.BAQHERİ, İ.C.ALVERDİYEV*, Y.Ə.YUSİBOV*, M.B.BABANLI***Bakı Dövlət Universiteti***Gəncə Dövlət Universiteti**Babanly_mb@rambler.ru*

Ag₈SnSe₆ birləşməsi 298-430K temperatur intervalında (-) Ag | Ag₄RbI₅ | Ag₈SnSe₆ (+) qatılıq dövrəsinin EHQ-nin ölçülməsi ilə tədqiq edilmişdir. Həmin birləşmənin 355K-də polimorf çevrilməyə məruz qalması müəyyən edilmiş, onun hər iki kristallik modifikasiyasının parsial və inteqral termodinamik funksiyaları, həmçinin polimorf çevrilməsinin entalpiyası və entropiyası hesablanmışdır.

Açar sözlər: gümüş-qalay selenidi, Ag₈SnSe₆, termodinamik funksiyalar, polimorf çevrilmə, EHQ üsulu

Gümüşün germanium yarımqrupu elementləri ilə xalkogenidləri və onlar əsasında çoxkomponentli fazalar perspektivli elektron texnikası materiallarıdır. Onların bir çoxu maraqlı yarımqrupu, fotoelektrik və termoelektrik xassələrinə malikdir [1-3], bəziləri isə superionkeçiricilər olub, ionselektiv elektrodlar, bərk elektrolitlər və s. kimi istifadə edilə bilər [4,5].

Ag-Sn-Se sistemində faza tarazlıqları bir sıra işlərdə öyrənilmişdir [1,6-8]. Ədəbiyyat məlumatlarına görə Ag₈SnSe₆ birləşməsi 1017K [6,7] ([8]-ə görə 1008K) temperaturda konqruent əriyir və 355K-də [6,7] polimorf çevrilməyə məruz qalır. Bu birləşmənin aşağıtemperaturlu modifikasiyası ortorombik (F.qr. Pmn2₁) sinqoniyada kristallaşır ($a = 0.79168$, $b = 0.78219$, $c = 1.10453$ nm) [9], yüksəktemperaturlu modifikasiyası isə qəfəs periodu $a = 1.112$ nm [8] olan kubik quruluşa (F.qr.F-43m) malikdir.

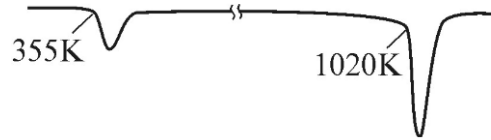
Çoxkomponentli fazaların sintezinin və monokristallarının yetişdirilməsinin elmi əsaslarının yaradılması müvafiq sistemlərin hal diaqramları ilə yanaşı, həmin fazaların termodinamik xassələrinin də tədqiqini tələb edir.

Təqdim olunan işdə Ag_8SnSe_6 birləşməsinin termodinamik xasələrinin EHQ üsulu ilə tədqiqinin nəticələri verilir.

Təcrübi hissə

Tədqiqatlar aparmaq üçün Ag_8SnSe_6 birləşməsi sintez edilmişdir. Sintez yüksək təmizlik dərəcəsinə malik olan ilkin bəsit maddələrin stexiometrik nisbətdə götürülmüş qarışığının kvars ampulada vakuum şəraitində (10^{-2}Pa) əridilməsi ilə aparılmışdır. Birləşmənin ərimə temperaturunda selenin buxar təzyiqi yüksək olduğundan sintez maili sobada ikizonalı rejimdə aparılmışdır. Aşağı (yüksəktemperaturlu) zonanın temperaturu 1100K, yuxarı (aşağıtemperaturlu) zonanınki isə 900K (selenin qaynama temperaturu 958K aşağı [10]) olmuşdur.

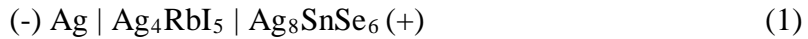
Sintez olunan nümunənin DTA nəticələri (şəkl.1) onun 355K-də polimorf çevrilməyə məruz qalmasını və 1025K temperaturda əriməsini göstərir ki, bu da yuxarıda göstərilən ədəbiyyat məlumatlarına yaxşı uyğun gəlir.



Şəkl. 1. Ag_8SnSe_6 birləşməsinin qızma termoqramı

Alınan nümunənin rentqenfaza analizi də onun bircinsli olmasını təsdiq edir. Ovuntu difraktoqramı [9]-da verilənlə üst-üstə düşür və ortorombik sinqoniyada tam indekslanır. TOPAZ3.0 kompüter proqramı ilə Ag_8SnSe_6 üçün aşağıdakı kristalloqrafik parametrlər hesablanmışdır: F.qr. $\text{Pmn}2_1$, $a = 0.79154$, $b = 0.78225$, $c = 1.10461$ nm.

EHQ ölçmələri aparmaq üçün

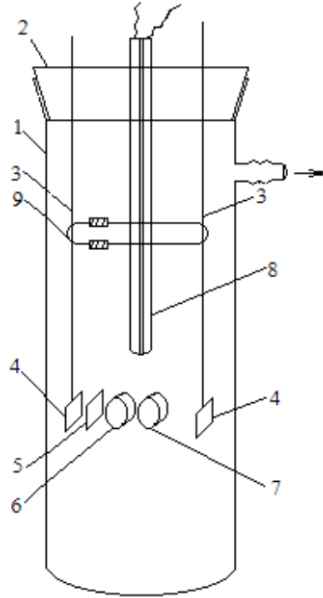


qatılıq dövrəsi tərtib edilmişdir. Burada elektrolit olaraq Ag_4RbI_5 bərk superionkeçiricisi götürülmüşdür. Həmin elektrolit bizim tərəfimizdən gümüş əsaslı bir sıra sistemlərin EHQ üsulu ilə termodinamik tədqiqində uğurla istifadə edilmişdir [11,12].

Ag_4RbI_5 otaq temperaturunda Ag^+ ionlarına görə yüksək ($\sigma_i = 0,25 \text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$) ion keçiriciliyinə və olduqca kiçik ($10^{-9} \text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$) elektron keçiriciliyinə malikdir [4]. Bu birləşmə 503 K-də peritektik reaksiya üzrə parçalanmaqla əriyir, 300K-dən aşağıda isə $\text{Ag}_4\text{RbI}_5 \rightarrow \text{AgI} + \text{AgRb}_2\text{I}_3$ bərkfazlı reaksiyası üzrə parçalanır. Lakin bu reaksiyanın sürəti çox kiçikdir və Ag_4RbI_5 parçalanmadan otaq temperaturundan aşağı temperaturalara qədər soyudula bilir [12].

Ag_4RbI_5 birləşməsi kimyəvi təmiz RbI və AgI birləşmələrindən aşağıdakı metodika üzrə sintez edilmişdir [11, 12]: ilkin yodidlərin stexiometrik miqdarları vakuum şəraitində ($\sim 10^{-2}\text{Pa}$) kvars ampulada birgə əridilmiş və sonra sürətlə otaq temperaturuna qədər soyudulmuşdur. Ərintinin soyuması zamanı yüksək disperslik dərəcəsinə malik olan bircinsli kütlə kristallaşır. Onun 400K-də 200s. müddətində termiki emalı Ag_4RbI_5

birləşməsinin tam homogenləşməsinə gətirib çıxarır. Alınmış silindrik formalı diametri ~8mm olan külçədən qalınlığı ~4mm olan həblər kəsilmiş və (1) qatılıq dövrəsində elektrolit kimi istifadə edilmişdir.



Sağ elektrod kimi toz halına salınmış və preslənərək diametri ~8 mm, qalınlığı 3-4 mm olan həb şəklində Ag_8SnSe_6 nümunəsi istifadə edilmişdir.

(1) qatılıq dövrəsinin tərtib olunması və EHQ ölçmələri metodikaları [11,12]-də verildiyi kimi olmuşdur. İstifadə edilən elektrokimyəvi yuvanın sxemi şəkil 2-də verilir.

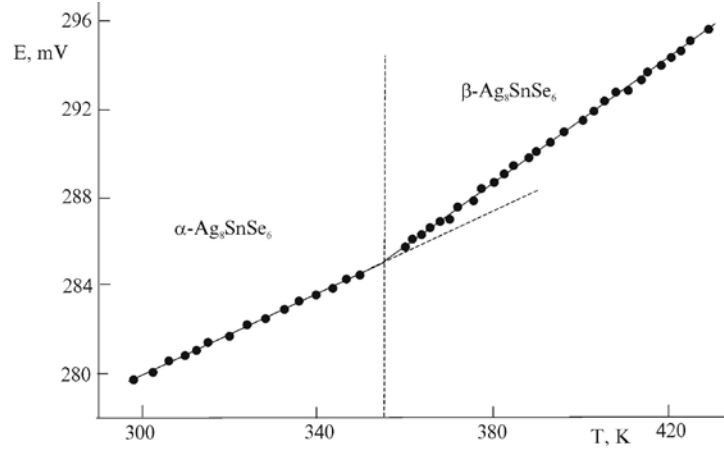
Şək. 2. Bərk elektrolitli (1) tipli qatılıq dövrəsində EHQ ölçmələri üçün istifadə olunan elektrokimyəvi qurğu. 1 - "pireks" şüşədən qab; 2 - qapaq; 3 - molibden cərəyan ötürücü; 4-Pt-lövə; 6-bərk elektrolit; 7-nümunə (sağ elektrod); 8-termocüt; 9-bərkidici qurğu.

EHQ ölçmələri V7-34A markalı rəqəmli voltmetrlə, kompensasiya üsulu ilə 298-430 K temperatur intervalında aparılmışdır. EHQ-nin ilk təkrarlanan qiymətləri elektrokimyəvi yuvanı 340K-də 30-40s. saxladıqdan, sonrakılar isə verilmiş temperaturun sabitləşməsindən 3-4 s. sonra alınmışdır. EHQ-nin o qiymətləri təkrarlanan hesab edilmişdir ki, verilmiş temperaturda qızma və soyuma zamanı bir neçə ölçmənin nəticəsi 0,5 mV-dan çox fərqlənməsin.

Ölçmələr əvvəlcə yüksəktemperaturlu $\beta-Ag_8SnSe_6$ fazasının davamlı olduğu, 360-430 K sonra isə aşağıtemperaturlu $\alpha-Ag_8SnSe_6$ fazasının davamlı olduğu 298-350 K temperatur intervalında aparılmışdır.

Təcrübi nəticələrin işlənməsi və müzakirəsi

(1) qatılıq dövrəsinin EHQ qiymətlərinin temperaturundan asılılıq qrafiki şəkil 3-də verilir. Şəkildən aydın görünür ki, bu asılılıq müxtəlif bucaq əmsalına malik olan iki düz xətdən ibarətdir. Onların kəsişmə nöqtəsi Ag_8SnSe_6 birləşməsinin polimorf çevrilmə temperaturuna (355K) uyğun gəlir.



Şəx. 3. (1) qatılıq dövrəsinin EHQ qiymətlərinin temperaturundan asılılığı

Birləşmənin hər iki kristallik modifikasiyası üçün EHQ-nin temperaturdan asılılıqlarının xətti olması onlar əsasında termodinamik hesablamalar aparmağa əsas verir [12].

Bunun üçün biz əvvəlcə xüsusi kompüter proqramı vasitəsilə ən kiçik kvadratlar üsulu ilə müvafiq xətti tənliklər aldığımız. Onlar müasir elmi ədəbiyyatda tövsiyyə olunan [12, 13]

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

şəklində cədvəl 1-də verilir. (2) tənliyində n ədədi E və T qiymətləri cütlərinin sayı; S_E və S_b – müvafiq olaraq, ayrı-ayrı EHQ ölçmələrinin və b əmsalının dispersiyası; \bar{T} – orta temperatur, K; t – Stüdent kriteriyasıdır.

Cədvəl 1

Ag₈SnSe₆ birləşməsinin iki kristallik modifikasiyası üçün (1) dövrəsinin EHQ-nin temperaturdan asılılıq tənlikləri

Faza	Temperatur intervalı, K	$E, \text{mV} = a + bT \pm 2S_E(T)$
$\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$	298-350	$253,5 + 0,089T \pm 2,2 \left[\frac{0,08}{15} + 1,5 \cdot 10^{-5} (T - 328,2)^2 \right]^{1/2}$
$\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$	360-430	$233,6 + 0,145T \pm 2 \left[\frac{0,28}{24} + 2,2 \cdot 10^{-5} (T - 394,3)^2 \right]^{1/2}$

Cədvəl 1-də verilən tənliklərdən

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

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

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

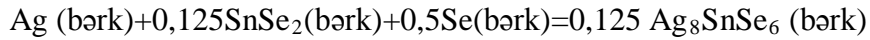
(burada z -potensialəmələgətirici ionun yükü, F -Faradey ədədidir) termodinamik ifadələri əsasında Ag_8SnSe_6 birləşməsinin hər iki modifikasiyasında gümüşün parsial termodinamik funksiyaları hesablanmışdır (cədvəl 2).

Cədvəl 2

Ag_8SnSe_6 birləşməsinin kristallik modifikasiyalarında gümüşün parsial molyar funksiyaları

Faza	T, K	$-\Delta \bar{G}_{Ag}$	$-\bar{H}_{Ag}$	$\Delta \bar{S}_{Ag}$,
		kJ·mol ⁻¹		C·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
α - Ag_8SnSe_6	298	27,013±0,025	24,46±0,25	8,57±0,76
β - Ag_8SnSe_6	400	28,136±0,090	22,54±0,36	13,99±0,91

Ag - Sn - Se sisteminin bərkfaza tarazlıqları diaqramından [6,7] məlumdur ki, 490K-dən aşağı temperaturlarda Ag_8SnSe_6 birləşməsindən tarazlıq şəraitində 1 mol təmiz gümüş ayrılması onun $SnSe_2+Se$ heterogen qarışığına parçalanmasına səbəb olardı. Bu onu göstərir ki [12], əks proses, yəni (1) qatılıq dövrəsində Ag_8SnSe_6 üçün potensialəmələgətirici reaksiya tənliyi belə yazılmalıdır:



Onda Ag_8SnSe_6 birləşməsinin əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi və entalpiyası üçün

$$\Delta_f Z(Ag_8SnSe_6) = 8\Delta \bar{Z}_{Ag} + \Delta_f Z(SnSe_2) \quad (6)$$

(burada Z işarəsi G və ya H funksiyasıdır), entropiyası üçün isə

$$S^0(Ag_8SnSe_6) = 8[\Delta \bar{S}_{Ag} + S^0(Ag)] + 4S^0(Se) + S^0(SnSe_2) \quad (7)$$

yaza bilərik.

(6) və (7) ifadələri əsasında Ag_8SnSe_6 birləşməsinin hər iki modifikasiyası üçün müvafiq inteqral termodinamik funksiyalar hesablanmışdır (cədvəl 3). Xətalər additivlik şərtinə görə hesablanmışdır.

Hesablamalarda elementar gümüş və selenin standart entropiyaların ədəbiyyat tövsiyə olunan qiymətlərindən ($S^0(Ag) = 42,55 \pm 0,50 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $S^0(Se) = 42,44 \pm 0,50 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [10, 14] və $SnSe_2$ birləşməsinin standart inteqral termodinamik funksiyalarının cədvəl 3-də verilən qiymətlərindən istifadə edilmişdir. Bu birləşmənin standart əmələgəlmə entalpiyası üçün [14]-də tövsiyə olunan qiymət [15]-in nəticələri ilə üst-üstə düşür. Həmin qiymətdən və [14]-də verilən standart entropiyanın qiymətindən istifadə etməklə hesablanmış Gibbs sərbəst enerjisi də bir qədər yüksək xəta ilə [15]-in nəticələrinə uyğundur. Beləliklə, $SnSe_2$ birləşməsinin termodinamik

funksiyalarının hesablamalarda istifadə edilən qiymətləri bir-birilə yaxşı uzlaşır.

Cədvəl 3

Ag₈SnSe₆ birləşməsinin kristallik modifikasiyalarının və SnSe₂-nin integral termodinamik funksiyaları

Faza	T, K	$\Delta_f G^0$	$\Delta_f H^0$	S^0
		kJ · mol ⁻¹		C · mol ⁻¹ · K ⁻¹
SnSe ₂	298	119,2±2,5 [15]	124,7±8,4 [14, 15]	118,0±3,0 [14]
α-Ag ₈ SnSe ₆	298	335,3±2,8	320,4±10,4	696,7±15,0
β-Ag ₈ SnSe ₆	400	342,4±3,3	305,0±11,3	740,0±16,5

Tədqiqat aparılan temperatur intervalında Ag₈SnSe₆ birləşməsinin hər iki modifikasiyasının əmələgəlmə istiliyinin praktiki olaraq sabit qalmasını nəzərə alaraq yazıla bilər:

$$\Delta H_{p.k.} = \Delta_f H^0(\beta) - \Delta_f H^0(\alpha) \quad (8)$$

burada $\Delta H_{p.k.}$ - birləşmənin polimorf keçid istiliyi, $\Delta_f H^0(\beta)$ və $\Delta_f H^0(\alpha)$ isə onun müvafiq olaraq yüksək- və aşağıtemperaturlu modifikasiyasının əmələgəlmə entalpiyasıdır. Digər tərəfdən, potensialməhləgətirici reaksiyadan görünür ki, hər iki kəmiyyətdə SnSe₂ birləşməsinin payı - $\Delta_f H^0(\text{SnSe}_2)$ eynidir. Ona görə də (8)-də əmələgəlmə entalpiyalarını gümüşün müvafiq parsial molyar kəmiyyətləri ilə əvəz etmək olar:

$$\Delta H_{p.k.} = 8[\Delta \bar{H}_{\text{Ag}}(\beta) - \Delta \bar{H}_{\text{Ag}}(\alpha)] \quad (9)$$

Hesablamalar üçün sonuncu ifadə daha əlverişlidir, çünki bu halda SnSe₂ birləşməsinin əmələgəlmə entalpiyası və onun xətası nəzərə alınmır.

Polimorf çevrilmə istiliyi (9) ifadəsi üzrə, polimorf çevrilmə entropiyası isə

$$\Delta S_{p.k.} = \Delta H_{p.k.} / T_{p.k.}$$

ifadəsi əsasında hesablanmış və aşağıdakı nəticələr alınmışdır:

$$\Delta H_{p.k.} = 15,36 \pm 4,80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S_{p.k.} = 43,3 \pm 13,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Alınan kəmiyyətlərin xətalınının nisbətən yüksək olması onunla əlaqədardır ki, EHQ üsulu ilə entalpiya və entropiya, Gibbs sərbəst enerjisindən fərqli olaraq, birbaşa deyil, EHQ-nin temperatur asılığının bucaq əmsalından hesablanır [12,13].

ƏDƏBİYYAT

1. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с.
2. Belandria E., Fernandez B.J. Temperature Dependence of the Optical Absorption of the Ternary Compound Ag₂SnS₃ // Jpn.App.Phys, 2000, v.39, p.293-295

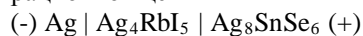
3. Fujikane M., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric Properties of Ag_8GeTe_6 // *J.Alloys.Comp.*, 2005, .396, p.280-282.
4. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела.т.1, изд.С.- Петерб. ун-та: 2000, 616 с.
5. Hull S., Berastegui P., Grippa A. Ag^+ Diffusion within the Rock-Salt Structured Superionic Conductor $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ // *J.Phys.:Condens.Matter*, 2005, v.17, pp.1067-1084.
6. Hofmann-Antenbrink M. Silver-Selenium-Tin. / Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams. V.1, Max Plank Int, Stuttgart, 1992, p.562-565.
7. Ollitrault-Fitchet R., Rivet J., Flahaut J. et.al. Description du systeme ternaire Ag-Sn-Se // *J.Less-Common. Met.*, 1988, v.138, pp.241-261.
8. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M= Si, Ge, Sn et X= S, Se, Te) // *Bull. Soc. Chim.Fr.*, 1968, pp.2263–2275.
9. Gulay L.D., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Crystal Structure of $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ // *J. Alloys Comp.*, 2002, v.339, pp.113-117.
10. Эмсли Дж. Элементы. Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. 256с.
11. Babanly M.B., Yusibov Y.A., 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, pp.57-78.
12. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: Элм, 2011, 306 с.
13. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. ИЦК «Академкнига», 2003, 334 с.
14. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P. / *J. Materials of Thermochemistry*. Pergamon Press, 1993, 350 p.
15. Мелех Б.Т., Степанов Н.Б., Фомина Т.А., Семенкович С.А. Термодинамические свойства соединений в системе олово-селен // *Ж.Физ.Химии*, 1971, т.45, №8, с.2018-2020.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ Ag_8SnSe_6 МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

С.М.БАГХЕРИ, И.ДЖ.АЛВЕРДИЕВ, Ю.А.ЮСИБОВ, М.Б.БАБАНЛЫ

РЕЗЮМЕ

Измерением ЭДС концентрационной цепи



в интервале температур 298-430К исследовано соединение Ag_8SnSe_6 . Установлено, что оно претерпевает полиморфное превращение при 355К. Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные и интегральные термодинамические функции обеих кристаллических модификаций Ag_8SnSe_6 , а также теплота и энтропия его полиморфного превращения.

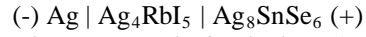
Ключевые слова: селенид серебра-олова, Ag_8SnSe_6 , термодинамические функции, полиморфное превращение, метод ЭДС

**THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF Ag_8SnSe_6 COMPOUND BY EMF
METHOD WITH SOLID ELECTROLYTE**

S.M.BAGKHERI, I.J.ALVERDIYEV, Y.A.YUSIBOV, M.B.BABANLY

SUMMARY

The Ag_8SnSe_6 compound has been investigated by EMF measurements of the concentration chain



in 298-430K temperature interval. It was obtained that Ag_8SnSe_6 compound has a polymorphic transformation at 355K. Using the EMF measurements, the partial and integral thermodynamic functions of both crystalline modifications of Ag_8SnSe_6 , as well as heat and entropy of its polymorphic transformation are calculated.

Key words: silver-tin selenide, Ag_8SnSe_6 , thermodynamic functions, polimorphic transformation, EMF method

Redaksiyaya daxil oldu: 06.01.2014-cü il
Çapa imzalandı: 12.05.2014-cü il