

**РАСТВОРИМОСТЬ СЕРЕБРА В СТЕКЛООБРАЗНОМ AsSe
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СТЕКОЛ $Ag_x(As_{0,5}Se_{0,5})_{1-x}$**

М.Б.БАБАНЛЫ, Ю.М.ШЫХЫЕВ, Г.М.ВЕЛИЕВА, Г.И.ИБРАГИМОВА
Бакинский Государственный Университет
Babanly_mb@rambler.ru

В работе представлены результаты исследования стеклообразования в системе $Ag-As_{0,5}Se_{0,5}$ методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 . Показано, что концентрация Ag в стеклах достигает 30ат%. Из данных измерений ЭДС вычислены относительные парциальные молярные функции Ag в стеклах. Интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема рассчитаны термодинамические функции растворения серебра в стеклообразном $AsSe$, из которых с использованием соответствующих данных для последнего вычислены стандартные интегральные термодинамические функции смешения стекол. Проведен сравнительный анализ полученных данных с соответствующими характеристиками системы в кристаллическом состоянии.

Халькогенидные и халькогалогенидные стекла, содержащие серебро, обладающие полупроводниковыми, фотоэлектрическими и др. свойствами, а также высокой ионной (Ag^+) проводимостью, привлекают повышенное внимание исследователей. В ряде работ изучена область стеклообразования в этих системах, локальная структура, ионная проводимость, фотопроводимость и др. свойства стекол. Полученные результаты показывают, что эти стеклообразные материалы весьма перспективны для использования в качестве ионселективных электродов, твердых электролитов в твердотельных источниках электрической энергии, дисплеях и т.д. [1-5].

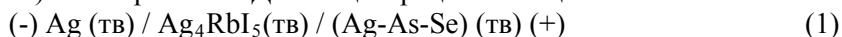
Разработка оптимальных условий получения стеклообразных материалов требует детального изучения их таких физико-химических характеристик как структура ближнего порядка, температуры стеклования и кристаллизации, термодинамические функции растворения, смешения и кристаллизации и др. Однако анализ литературных данных показывает, что в отличие от термических и структурных данных термодинамические свойства стекол практически не изучены.

В данной работе рассмотрена возможность исследования области стеклообразования и термодинамических свойств стекол системы $Ag-AsSe$ методом электродвижущих сил.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований были синтезированы сплавы $Ag_x(As_{0,5}Se_{0,5})_{1-x}$ с составами $x=0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,32; 0,34; 0,40$. Синтез проводили сплавлением исходных простых веществ высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при 900К с последующим охлаждением до 500 К и закалкой на воздухе. Для снятия механических напряжений стекла отжигали при 350 К в течение 100ч.

Исследования проводили методом РФА (рентгендифрактометр ДРОН-2, CuK_{α} -излучение) и измерением ЭДС концентрационных цепей типа



в интервале температур 300-360К.

Соединение Ag_4RbI_5 , использованное в цепях типа (1) в качестве твердого электролита, синтезировали из химически чистых RbI и AgI по методике [6]: стехиометрическую смесь исходных йодидов расплавили в кварцевой ампуле в вакууме ($\sim 10^{-2}$ Па) и затем быстро охладили 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 . Из полученного цилиндрического слитка диаметром ~ 8 мм вырезали таблетки толщиной 4-6 мм, которые использовали как твердый электролит в цепях типа (1).

Левым электродом служило чистое серебро, а правыми электродами – предварительно синтезированные сплавы исследуемой системы.

Электроды-сплавы готовили запрессовыванием стертых в порошок образцов на молибденовые токоотводы в виде таблеток диаметром 7 мм и толщиной 3-4мм.

Методики составления цепей типа (1) и измерения ЭДС были такими же как и в [7].

Измерения ЭДС проводили компенсационным методом с помощью цифрового вольтметра В-7-34А. Первые воспроизводимые значения ЭДС измерялись через 30-40ч. после выдержки ячеек при 340К, а последующие - через каждые 3-4 ч. после установления нужной температуры. Воспроизводимыми считали те значения ЭДС, которые при неоднократном измерении при данной температуре отличались друг от друга не более, чем на 1 мВ, независимо от направления изменения температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА показали, что сплавы $Ag_x(As_{0,5}Se_{0,5})_{1-x}$ с составами $0 < x < 0,3$ являются аморфными, а сплавы с большим содержанием серебра имеют кристаллические составляющие. Данные РФА подтверждены методом ЭДС. Как видно из графика концентрационной зависимости ЭДС при 300К (рис.1), в интервале составов $0 < x < 0,3$ ЭДС является непрерывной функцией состава и понижается с увеличением содержания серебра в стеклах. При составах $0,4 > x > 0,3$ значения ЭДС остаются практически постоянными. Это подтверждает образование однородных стекол в системе $Ag-As_{0,5}Se_{0,5}$ в области составов $0 < x < 0,3$.

Для проведения термодинамических расчетов результаты измерений ЭДС для образцов с составами $0 < x < 0,3$ были обработаны в приближении их линей-

ной температурной зависимости методом наименьших квадратов [8] и представлены в виде уравнений типа [9] (табл.1):

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

где S_E^2 - дисперсии отдельных измерений ЭДС при температурах T_i ; $\bar{T} = \sum T_i / n$; n -число пар значений E и T ; t - критерий Стюдента. При доверительном интервале 95% и $n \geq 20$ критерий Стюдента $t \leq 2$ [8].

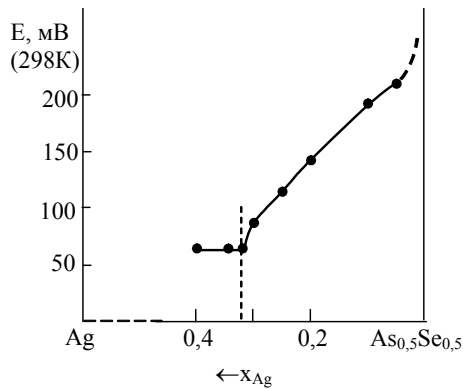


Рис.1. Зависимость ЭДС концентрационных цепей типа (1) от состава

Таблица 1

Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) в стеклах $Ag_x(As_{0,5}Se_{0,5})_{1-x}$

| Состав, мол.доли Ag | $E, \text{ мВ} = a + bT \pm 2S_E(T)$ |
|---------------------|--|
| 0,1 | $128,7 + 0,193T \pm 2 \left[\frac{1,7}{20} + 1,3 \cdot 10^{-4} (T - 326,2)^2 \right]^{1/2}$ |
| 0,2 | $79,3 + 0,205T \pm 2 \left[\frac{2,4}{20} + 2,1 \cdot 10^{-4} (T - 326,2)^2 \right]^{1/2}$ |
| 0,3 | $19,6 + 0,212T \pm 2 \left[\frac{2,8}{20} + 2,4 \cdot 10^{-4} (T - 326,2)^2 \right]^{1/2}$ |

Из данных табл.1 по известным термодинамическим соотношениям [7] рассчитали относительные парциальные молярные термодинамические функции серебра в сплавах при 298 К (табл.2).

**Относительные парциальные термодинамические функции серебра в
стеклах $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_{1-x}$ при 298K**

| Состав, мол.доли Ag (x) | $-\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}$ | $-\Delta\bar{H}_{\text{Ag}}$ | $\Delta\bar{S}_{\text{Ag}}$ |
|----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| | кДж/моль | | Дж/(моль·К) |
| 0,1 | 17,97±0,09 | 13,42±0,72 | 18,6±2,2 |
| 0,2 | 13,55±0,10 | 7,65±0,90 | 19,8±2,7 |
| 0,3 | 7,99±0,11 | 1,89±0,97 | 20,5±3,0 |

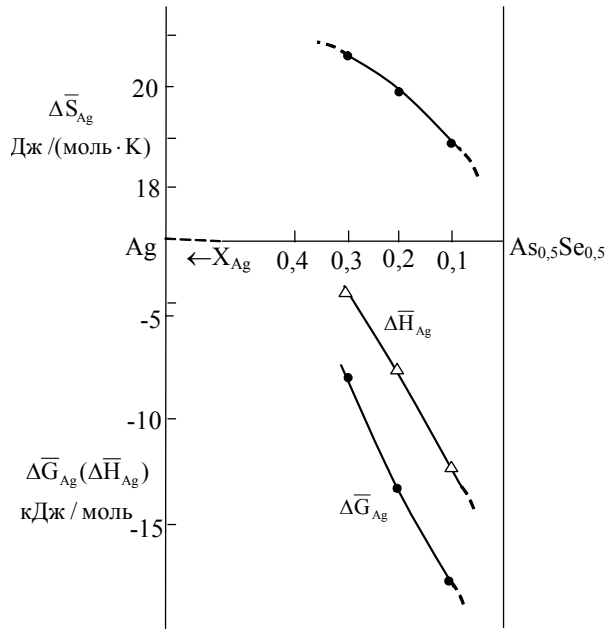


Рис.2. Изотермы парциальных молярных функций серебра в стеклах $\text{Ag}-\text{As}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ при 298K

Как видно из табл.2 и рис.2, парциальная свободная энергия Гиббса серебра в стеклах имеет достаточно глубокие отрицательные, а парциальная энтропия – высокие положительные значения. Сопоставление этих величин с соответствующими данными для кристаллических селеноарсенитов серебра (AgAs_3Se_5 , AgAsSe_2) [10] показывает, что парциальная свободная энергия Гиббса серебра в стеклах по абсолютному значению примерно в 2 раза ниже, а парциальная энтропия почти в 3 раза выше кристаллического состояния. Это хорошо согласуется со структурными данными для стекол $\text{Ag}-\text{As}-\text{Se}$ [5], согласно которым атомы серебра в стеклах находятся в значительно более разупорядоченных состояниях, чем в кристаллических фазах.

Изотермы $\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}$, $\Delta\bar{H}_{\text{Ag}}$ и $\Delta\bar{S}_{\text{Ag}}$ (рис.2) показывают, что с повышением концентрации серебра в стеклах, первые две функции по абсолютному значению сильно уменьшаются, а парциальная энтропия несколько растет. Анализ

этих кривых также показывает, что в стеклах предельного состава парциальная теплота растворения серебра может иметь положительные значения (рис.2).

Интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема

$$\Delta Z'_{Ag_x(As_{0,5}Se_{0,5})_{1-x}} = (1-x) \int_0^x \frac{\overline{\Delta Z}_{Ag}}{(1-x)^2} dx \quad (2)$$

($\Delta Z = \Delta G$, ΔH ; x - мольные доли серебра в сплавах) рассчитали термодинамические функции растворения Ag в стеклах (табл.3).

Энтропию растворения рассчитали по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta S' = \frac{\Delta H' - \Delta G'}{T}$$

Результаты расчетов представлены в табл.3. Комбинированием данных табл.3 с соответствующими термодинамическими данными для стеклообразного AsSe [11] рассчитали стандартные интегральные термодинамические функции смешения стекол (табл.4).

Погрешности находили методом накопления ошибок.

Таблица 3

**Термодинамические функции растворения Ag
в стеклообразном AsSe при 298K**

| Состав, мол.доли Ag (x) | $-\Delta G'$ | $-\Delta H'$ | $\Delta S'$ |
|----------------------------|--------------|--------------|-------------|
| | кДж/моль | | Дж/(моль·К) |
| 0,1 | 1,82±0,02 | 1,26±0,08 | 1,9±0,2 |
| 0,2 | 3,36±0,03 | 2,48±0,19 | 3,0±0,6 |
| 0,3 | 4,54±0,04 | 3,15±0,30 | 4,7±0,9 |

Таблица 4

**Стандартные термодинамические функции смешения стекол
 $Ag_x(As_{0,5}Se_{0,5})_{1-x}$**

| Состав, мол.доли Ag (x) | $-\Delta G'_{298}$ | $-\Delta H'_{298}$ | $\Delta S'_{298}$ |
|----------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| | кДж/моль | | Дж/(моль·К) |
| 0,1 | 6,80±0,13 | 5,87±1,09 | 3,1±2,6 |
| 0,2 | 6,54±0,13 | 5,43±1,15 | 3,7±2,7 |
| 0,3 | 6,28±0,14 | 4,76±1,18 | 5,1±2,8 |

В заключении сопоставим полученные данные с термодинамическими характеристиками системы Ag-As-As в равновесном кристаллическом состоянии.

Согласно фазовой диаграмме [12], сплавы $Ag_x(As_{0,5}As_{0,5})_{1-x}$ с $x=0,1; 0,2$ и $0,3$ состоят из гетерогенных смесей $AgAsSe_2+As_4Se_3$, $AgAsSe_2+As$ и $Ag_3AsSe_3+AgAsSe_2+As$, соответственно. Расчеты с использованием данных [10,13] показывают, что теплоты и свободные энергии Гиббса образования ука-

занных равновесных смесей имеют значения порядка $-(12\div 14)$ кДж в расчете на 1 моль смеси. По абсолютному значению эти величины более чем в 2 раза выше соответствующих данных для стекол с указанными составами (табл.3). Эта разница хорошо отражает термодинамическую неравновесность стеклообразного состояния.

Следует также отметить, что значения теплот кристаллизации стекол с вышеуказанными составами ($\sim 7\div 7,5$ кДж/моль) очень близки к теплотам плавления 1 моля соответствующих кристаллических смесей ($7\div 8$ кДж/моль), рассчитанным на основании литературных данных [14,15]. Это можно считать косвенным доказательством того, что не только в структурном, но и в термодинамическом отношении стекла являются переохлажденными жидкостями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. - М.: Наука. 1984, 173 с
2. Mastelaro V., Benazeth S., Dexpert H., Ibanez A., Ollitrault-Fichet R. Structure of the Ag-As-Se chalcogenide glasses: the AsSe-Ag₂Se line // J. Non-crystal.solids, 1992, v.151, №1-2, p.1-12
3. Benmore C.J., Salmon P.S. Structure of fast-ion conducting chalcogenide glasses: the Ag-As-Se system // J. Non-crystal.solids, 1993, v.156-158, part 2, p.720-724.
4. Piarristeguy A., Ramonda M., Kuwata N., Pradel A., Ribes M Microstructure of Ag₂S-As₂S₃ glasses // Sol. State Ionics, 2006, v.177, p.3157-3160.
5. Shirao K., Hattori T., Nishiyama S., Fukushima K et al. Neutron diffraction study on network structure of As₂Se₃-Ag₂Se glasses and selenium coordination around silver atoms // J. Phys. Chem.Sol., 1999, v.60, №8-9, p.1453-1456.
6. Вест А.Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.2, 336 с.
7. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишов В.Т. Метод ЭДС в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: БГУ, 1992, 317 с.
8. Дерффел К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994, 268 с.
9. Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколов В.А. Рекомендация относительно компактной формы представления экспериментальных данных при публикации результатов термохимических и термодинамических исследований // Ж. физ. химии, 1972, т.46, №11, с.2974-2979
10. 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 Ag₄RbI₅. // Электрохимия, 2009, т. 45, № 4, с. 424-430.
11. Бабанлы М.Б., Велиева Г.М., Бабанлы Д.М., Рзаева Н.А. Термодинамические свойства стекол системы As-Se //Хим.Про., 2009, №4, с. 602-607.
12. Houphouet-Boigny D., Eholie R., Ollitrault-Fichet R. and Flahaut J. Study on the ternary diagram Ag-As-Se, I: Description of the part Ag-Ag₂Se-As₂Se₃-As. // J. Less-Common Met., 1985, v.105, p.13-36.
13. Бабанлы М.Б., Велиева Г.М., Бабанлы Д.М., Мустафаева А.Л. Термодинамическое исследование селенидов мышьяка методом электродвижущих сил // Азерб. Хим. Журн., 2010, №3, с.76-79.
14. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник под ред. Новоселовой А.В. и Лазарева В.Б. М.: Наука, 1976, 339 с.
15. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spencer P.J. Materials Thermochemistry. Pergamon Press, Oxford, 1993, 350 p.

GÜMÜŞÜN ŞÜŞƏVARI AsSe-də HƏLLOLMASI VƏ $Ag_x(As_{0,5}Se_{0,5})_{1-x}$ ŞÜŞƏLƏRİNİN TERMODİNAMİK XASSƏLƏRİ

M.B.BABANLI, Y.M.ŞIXIYEV, G.M.VƏLİYEV, G.İ.İBRAHİMOVA

XÜLASƏ

Bərk elektrolitli EQ üsulu ilə Ag-As_{0,5}Se_{0,5} sistemində şüşəmələgətirmə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, As_{0,5}Se_{0,5} şüşələrində gümüşün həllolması 30at%-ə çatır. EQ ölçmələrindən şüşələrdə gümüşün parsial molyar funksiyaları, Gibbs-Dühem tənliyinin həlli ilə isə gümüşün şüşələrdə həllolma termodinamik funksiyaları və şüşəvari xəlitələrin qarışma termodinamik funksiyaları hesablanmışdır.

SILVER SOLUBILITY IN GLASS-LIKE AsSe AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF $Ag_x(As_{0,5}Se_{0,5})_{1-x}$ GLASSES

M.B.BABANLY, Y.M.SHIKHIYEV, G.M.VALIYEVA, G.I.IBRAHIMOVA

SUMMARY

The article presents the results of the investigation of the glassformation in the Ag-As_{0,5}Se_{0,5} system by EMF method with solid Ag₄RbI₅ electrolyte. It is established that Ag solubility in glasses reaches 30at %. From the given EMF measurements the relative partial molar functions of Ag in glasses are calculated. The thermodynamic functions of dissolution of silver in glasslike As_{0,5}Se_{0,5} and the standard integrated thermodynamic functions of mixture of glasses are calculated by the integration of Gibbs-Duhem equation.