



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДА СЕРЕБРА-ГЕРМАНИЯ

Айнур Джаббар гызы Амирасланова¹, Самира Закир гызы Имамалиева²,
Исфандияр Джалал оглы Алвердиев¹, Юсиф Амиралы оглы Юсиров¹

¹Гянджинский Государственный Университет

²Институт Катализа и Неорганической Химии имени Академика М. Нагиева
Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

E-mail: samira9597a@gmail.com

Соединения семейства аргиродита с общей формулой $Ag_8A^{IV}X_6$ (A^{IV} -Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te) и фазы на их основе относятся к ценным экологически безопасным функциональным материалам, проявляющим термоэлектрические, фотоэлектрические, оптические и другие свойства. Они также обладают ионной проводимостью по катионам Cu^+ и Ag^+ и весьма перспективны для использования в качестве электрохимических сенсоров, электродов или электролитных материалов в устройствах электрохимического преобразования энергии.

В работе измерением ЭДС концентрационных относительно серебряного электрода цепей с твердым электролитом Ag_4RbI_5 в интервале температур 300-400 K изучена система Ag-Ge-Te в области составов Ag_8GeTe_6 -GeTe-Te. Из данных измерений ЭДС вычислена парциальная молярная функция серебра в сплавах. На основании данных по твердофазным равновесиям определена потенциалобразующая реакция, ответственная за эти парциальные молярные функции и вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартная энтропия соединения Ag_8GeTe_6 . Проведено сравнение полученных экспериментальных результатов с имеющимися литературными данными.

Ключевые слова: соединение Ag_8GeTe_6 , фазовая диаграмма, термодинамические функции, метод ЭДС, твердый электролит Ag_4RbI_5 .

ВВЕДЕНИЕ

Трехкомпонентные халькогениды серебра и меди являются ценными функциональными материалами, обладающими термоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическими и др. свойствами [1-8]. Некоторые из этих соединений, особенно, соединения семейства аргиродитов с общей формулой $Ag_8A^{IV}X_6$ (A^{IV} -Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te) обладают ионной проводимостью по катиону Ag^+ и могут быть использованы в качестве электрохимических сенсоров, электродов или электролитных материалов в устройствах электрохимического превращения энергии – в твердотельных батареях, дисплеях, и др. [9-13].

Разработка научных основ направленного синтеза сложных халькогенидных фаз основывается на данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соответствующих систем [14].

Наличие суперионных проводников с чистой Ag^+ проводимостью открывает широкие возможности для термодинамического исследования сложных халькогенидов серебра методом ЭДС с твердым электролитом [9, 15]. В ряде работ [15-25] представлены результаты подобных исследований для ряда сложных халькогенидов серебра.

В данной работе представлены результаты термодинамического исследования соединения Ag_8GeTe_6 методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 в интервале температур 300-400 K.

По имеющимся литературным данным, соединение Ag_8GeTe_6 плавится с разложением по перитектической реакции при 918 K [1] и кристаллизуется в кубической решетке (Пр.гр.F-43m) с периодом $a = 1.1563$ нм) [26].



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для термодинамического исследования соединения Ag_8GeTe_6 нами были составлены концентрационные цепи типа



в которых электролитом служил твердый суперионный проводник Ag_4RbI_5 , обладающий высокой ионной проводимостью уже при комнатной температуре [9].

Твердый электролит Ag_4RbI_5 синтезировали из химически чистых RbI и AgI по методике, описанной в [1, 9]: 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 . Из полученного цилиндрического слитка диаметром ~ 1 см вырезали таблетки толщиной 4-6 мм, которые использовали как твердый электролит в цепях типа (1).

Левым электродом служило металлическое серебро, а правыми электродами – равновесные сплавы из области составов Ag_8GeTe_6 - GeTe - Te системы Ag-Ge-Te . Составы правых электродов, а также условия их синтеза и термического отжига выбирали исходя из фазовой диаграммы системы Ag-Ge-Te [1]. Сплавы получали из предварительно синтезированных и идентифицированных соединений Ag_2Te , GeTe и Ag_8GeTe_6 , а также элементарного теллура высокой степени чистоты сплавлением в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при температурах, на $\sim 50^\circ$ превышающих температуры ликвидуса. Полученные литые негомогенизированные образцы подвергали длительному ступенчатому термическому отжигу при 700 К (500ч.) и 400 К (100ч.). По этой методике были приготовлены два сплава по разрезу Ag_8GeTe_6 - GeTe с составами 5 и 20 мол% GeTe с добавлением 2 мол% избытка теллура.

Для приготовления правых электродов отоженные сплавы стирали в порошок, а затем запрессовывали в виде таблеток массой 0,5-1г. Была собрана электрохимическая ячейка типа [15, 27], которую вакуумировали, наполнили аргоном и поместили в специально изготовленную трубчатую печь сопротивления, где она термостатировалась при температуре ~ 380 К в течение 40-50 часов. Температуру ячейки измеряли хромель-алюмелевыми термопарами и ртутным термометром с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

ЭДС измеряли с помощью цифрового вольтметра марки Keithley 2100 6 $\frac{1}{2}$ 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения показали, что характер концентрационной зависимости ЭДС цепей типа (1) находится в полном соответствии с диаграммой твердофазных равновесий системы Ag_8GeTe_6 - GeTe - Te [1]. При постоянной температуре в пределах указанной трехфазной области значения ЭДС были постоянными независимо от валового состава сплава - правого электрода, а их температурные зависимости носили линейный характер (Рис.1).

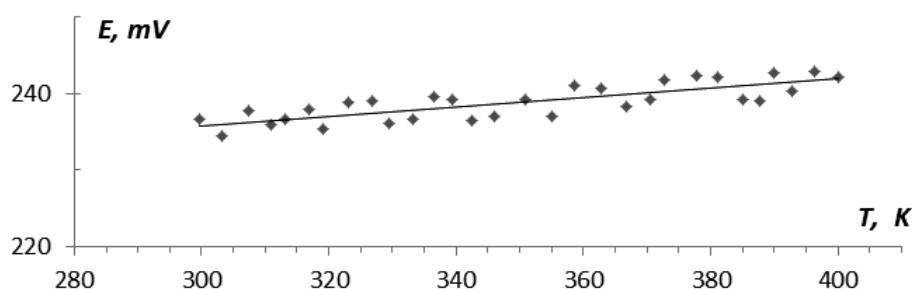


Рис.1. Температурная зависимость ЭДС для сплавов из трехфазной области $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\text{-GeTe-Te}$ в интервале температур 300-400 К

Учитывая линейный характер температурной зависимости ЭДС, для расчета термодинамических функций Ag_8GeTe_6 экспериментальные данные были обработаны методом наименьших квадратов и получено линейное уравнение типа

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

рекомендованного в современной термодинамической литературе [27, 28]. 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 $t \leq 2$. В Таблица.1 представлены исходные экспериментальные данные и ход их компьютерной обработки.

Таблица 1.

Данные измерений ЭДС и ход их компьютерной обработки

T_i, K	E_i, mV	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	$\bar{E}$	$E_i - \bar{E}$	$(E_i - \bar{E})^2$
299,7	236,58	-50,13	-11859,76	2513,02	235,82	0,76	0,58
303,2	234,51	-46,63	-10935,20	2174,36	236,03	-1,52	2,31
307,4	237,69	-42,43	-10085,19	1800,30	236,29	1,40	1,97
310,9	235,89	-38,93	-9183,20	1515,54	236,50	-0,61	0,37
313,2	236,73	-36,63	-8671,42	1341,76	236,64	0,09	0,01
316,8	237,95	-33,03	-7859,49	1090,98	236,86	1,09	1,19
319,1	235,32	-30,73	-7231,38	944,33	237,00	-1,68	2,82
323,1	238,89	-26,73	-6385,53	714,49	237,24	1,65	2,72
326,8	238,97	-23,03	-5503,48	530,38	237,47	1,50	2,26
329,4	236,08	-20,43	-4823,11	417,38	237,62	-1,54	2,39
333,2	236,74	-16,63	-3936,99	276,56	237,86	-1,12	1,24
336,6	239,68	-13,23	-3170,97	175,03	238,06	1,62	2,62
339,3	239,24	-10,53	-2519,20	110,88	238,23	1,01	1,03
342,4	236,55	-7,43	-1757,57	55,20	238,41	-1,86	3,48
346	236,96	-3,83	-907,56	14,67	238,63	-1,67	2,80
350,8	239,19	0,97	232,01	0,94	238,93	0,26	0,07
355,1	236,96	5,27	1248,78	27,77	239,19	-2,23	4,96
358,5	241,11	8,67	2090,42	75,17	239,39	1,72	2,95



362,7	240,77	12,87	3098,71	165,64	239,65	1,12	1,26
366,8	238,36	16,97	4044,97	287,98	239,90	-1,54	2,37
370,4	239,25	20,57	4921,37	423,12	240,12	-0,87	0,75
372,6	241,75	22,77	5504,65	518,47	240,25	1,50	2,25
377,8	242,31	27,97	6777,41	782,32	240,57	1,74	3,04
381,1	242,22	31,27	7574,22	977,81	240,77	1,45	2,11
385,1	239,14	35,27	8434,47	1243,97	241,01	-1,87	3,50
387,8	239,02	37,97	9075,59	1441,72	241,18	-2,16	4,65
390	242,73	40,17	9750,46	1613,63	241,31	1,42	2,02
392,7	240,33	42,87	10302,95	1837,84	241,47	-1,14	1,31
396,3	242,91	46,47	11288,03	2159,46	241,69	1,22	1,48
400,1	242,17	50,27	12173,89	2527,07	241,92	0,25	0,06
$\bar{T} = 349,83$	$\bar{E} = 238,87$	$a=217,59419$ $b=0,060808$ $E= 235,72411$		$S_E^2 = 2,0181008$ $S_b^2 = 7,27 \cdot 10^{-5}$			
		G=-22,74431 H=-20,99501 S= 5,867186	dG=0,049336 dH=0,288972 dS=0,822711				

На основании Табл.1 составлено уравнение

$$E, \text{mV} = 217,59 + 0,0608T \pm 2 \left[\frac{2,02}{30} + 7,3 \cdot 10^{-5} (T - 349,83)^2 \right]^{1/2}$$

Из этого уравнения по известным термодинамическим соотношениям [27, 28]

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

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

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

вычислены относительные парциальные молярные функции серебра в сплавах:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Ag}} = -22,74 \pm 0,05 \text{ кДж} \cdot \text{мол}^{-1}$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ag}} = -21,00 \pm 0,29 \text{ кДж} \cdot \text{мол}^{-1}$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Ag}} = 5,87 \pm 0,82 \text{ Дж} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Указанные парциальные молярные величины серебра соответствуют равновесным трехфазным сплавам Ag_8GeTe_6 - GeTe - Te . Это показывает, что данные величины являются термодинамическими функциями потенциалобразующей реакции [27].





Согласно уравнению реакции потенциалообразования, стандартная свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования соединения Ag_8GeTe_6 могут быть вычислены по соотношению

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

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

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

Результаты расчетов по уравнениям (6) и (7) приведены в Табл.2. Погрешности вычислены методом накопления ошибок. При расчетах использованы рекомендуемые в современной справочной литературе значения стандартных энтропий серебра и теллура ($S^0(\text{Ag}) = 42,55 \pm 0,13 \text{ Дж} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $S^0(\text{Te}) = 49,50 \pm 0,21 \text{ Дж} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) [29], а также стандартные термодинамические функции GeTe . Следует отметить, что в литературе для GeTe имеются две серии данных, существенно отличающихся друг от друга. Первая серия данных основана на результатах калориметрического исследования [30] и рекомендуется в [29], а вторая серия данных основана на результатах измерений ЭДС [31] и рекомендуется в справочниках [32-34]. Учитывая, что значения стандартных термодинамических функций, определенных недавно методом ЭДС [35] лучше согласуются с данными второй серии, при наших расчетах были использованы результаты [35] (Таблица.2).

Таблица 2.

Интегральные термодинамические функции соединений GeTe и Ag_8GeTe_6

Фаза	$\Delta_f G^0$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f S^0$	S^0	Источник, метод
	кДж·мол ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·мол ⁻¹		
GeTe	52,87±0,09	49,5±0,4	11,3±1,0	91,1±1,4	[35], ЭДС
	55,23±0,21	54,34±2,1	3,0±2,0		[31], ЭДС
	34,3	33,5			[30], калориметрия
	33,55	32,64±14,6	3,1	83,7	[29], рекоменд.
	-	48,5±10,5	-	88,9±1,0	[32], рекоменд.
	51,33	48,53	9,4	89,96	[33], рекоменд.
	55,2±0,2	54,4±2,1		83,3±4,0	[34], рекоменд.
Ag ₈ GeTe ₆	234,8±0,5	217,5±2,7	58,0±7,6	726,0±10,0	Наст.раб., ЭДС
	266 ± 2	221 ± 1	150 ± 2		[25], ЭДС

В Табл.2 также представлены стандартные термодинамические функции Ag_8GeTe_6 , полученные авторами [25] методом со стеклообразным твердым электролитом с Ag^+ проводимостью. Как видно, наши данные по свободной энергии Гиббса образования



отличаются от [25] на 12%, а по энтальпии образования – практически совпадают. В тоже время, значения энтропии образования существенно отличаются. По нашему мнению, эти расхождения связано с тем, что в [25] и нами при расчетах использованы сильно отличающиеся термодинамические данные для GeTe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 изучена система Ag-Ge-Te в области составов Ag_8GeTe_6 -GeTe-Te. Из данных измерений ЭДС вычислены относительные парциальные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия серебра в сплавах. На основании диаграммы твердофазных равновесий системы Ag-Ge-Te определена потенциалобразующая реакция, отвечающая указанным парциальным молярным величинам, с использованием которой вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартная энтропия соединения Ag_8GeTe_6 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабанлы, М.Б., Юсибов, Ю.А., Абишев, В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра / М.Б.Бабанлы, Ю.А.Юсибов, В.Т.Абишев. – Баку: БГУ, – 1993.
2. Lin, S. Thermally insulative thermoelectric argyrodites / S.Lin, W.Li, Y.Pei [et al.] // *Materials Today*, – 2021. – p. 198-213.
3. Semkiv, H. Photoluminescence of Ag_8SnSe_6 argyrodite / H.Semkiv, N.Ilchuk, A.Kashuba [et al.] // *Low Temperature Physics*, – 2022. №1, – p. 12-15.
4. Fujikane, M. Thermoelectric properties of Ag_8GeTe_6 / M. Fujikane, K.Kurosaki, H.Muta [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*, – 2005. №1, – p. 280-282.
5. Ganesan, V. Shape Effect on Electrochemical Energy Storage Performance of Nanosized Copper Germanium Selenide Particles / V.Ganesan, J.Kim [et al.] // *Bulletin of the Korean Chemical Society*, – 2021. №4, – p. 641-644.
6. Cheng, X. Synergistically Enhanced Thermoelectric Performance of Cu_2SnSe_3 -Based Composites via Ag Doping Balance / X.Cheng, D.Yang, X. Su [et al.] // *ACS Applied Materials Interfaces*, – 2021. №46, – p. 55178–55187.
7. Siyar, M. Thermoelectric Properties of Cu_2SnSe_3 -SnS Composite / M.Siyar, Ch.Jun-Young, J.Woo-Chan [et al.] // *Materials*, – 2019. №13, – p. 2040-2045.
8. Kim, K.M. Growth and characterization of co-evaporated Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications / K.M.Kim, H.Tampo, H.Shibata, S.Niki [et al.] // *Thin Solid Films*, – 2013. – p. 111–114.
9. Иванов-Щиц, А.К., Мурин, И.В. Ионика твердого тела. т.1. изд.С / А.К.Иванов-Щиц, И.В.Мурин, – Петерб.ун-та, – 2000. – 616 с.
10. Li, L. High thermoelectric performance of superionic argyrodite compound Ag_8SnSe_6 / L.Li, Y.Liu, J.Dai, A.Hong [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*, – 2016. – p. 5806-5812.
11. Sardarly, R.M. Ionic conductivity of the Ag_8GeSe_6 compound / R.M.Sardarly, G.M.Ashirov, L.F.Mashadiyeva [et al.] // *Modern Physics Letters B*, – 2023.
12. Yeh, L.Y. Modification of Ag_8SnS_6 Photoanodes with Incorporation of Zn Ions for Photo-Driven Hydrogen Production // *Catalysts*, – 2021. №3, – p. 363-368.
13. Yang, M. Irregularly Shaped Bimetallic Chalcogenide Ag_8SnS_6 Nanoparticles as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution / M.Yang, G.Shao, B.Wu [et al.] // *Applied Nano Materials*, – 2021. №7, – p. 6745–6751.
14. Babanly, M.B. Some issues of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenid systems by the EMF method / M.B.Babanly,



- L.F.Mashadiyeva, D.M.Babanly [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry, – 2019. №13, – p. 1649-1671.
15. 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 // Intechweb Organization, – 2011. – p. 57-78.
16. Yusibov, Yu.A. Experimental Study and 3D Modeling of the Phase Diagram of the Ag–Sn–Se System / Yu.A.Yusibov, I.Dzh.Alverdiyev, L.F.Mashadiyeva [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry, – 2018. №12, – p. 1622–1635.
17. Yusibov, Y.A. Study and 3D modeling of the phase diagram of the Ag–Ge–Se system / Y.A.Yusibov, I.J.Alverdiyev F.S.Ibrahimova [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry, – 2017. №5, – p. 1232–1242.
18. Alverdiyev, I.Dzh. Thermodynamic study of Ag_8GeSe_6 by EMF with an Ag_4RbI_5 solid electrolyte / I.Dzh. Alverdiyev, S.M.Bagheri, S.Z.Imamaliyeva [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry, – 2017. №5, – p. 511-554.
19. Abbasova, V.A. Phase relations in the Cu_8GeSe_6 – Ag_8GeSe_6 system and some properties of solid solutions / V.A.Abbasova, I.J.Alverdiyev, L.F.Mashadiyeva [et al.] // Azerbaijan Chemical Journal, – 2017. №1, – p. 30-33.
20. Abbasova, V.A. Phase relations in the Cu_8GeSe_6 – Ag_8GeSe_6 system and some properties of solid solutions / V.A.Abbasova, I.J.Alverdiyev, E. Rahimoglu [et al.] // Azerbaijan Chemical Journal, – 2017. №2, – p. 25-29.
21. Moroz, M.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 / M.V.Moroz, M.V.Prokhorenko, S.V.Prokhorenko, M.V.Yatskov [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A, – 2018. №1, – p. 19-23.
22. Moroz, M.V. Determination of the thermodynamic properties of the $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ and Ag_2CdSn_4 phases in the Ag–Cd–Sn–S system by the solid-state electrochemical cell method / M.V.Moroz, F.Tesfaye, P.Demchenko [et al.] // The journal of Chemical Thermodynamics, – 2018. – p. 255-262.
23. Moroz, M.V. Phase Equilibria and Thermodynamics of Selected Compounds in the Ag–Fe–Sn–S System / M.V.Moroz, F.Tesfaye, P.Demchenko [et al.] // Journal of Electronic Materials, – 2018. №9, – p. 5433–5442.
24. Moroz, M.V. Thermodynamic Properties of Superionic Phase $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$ Determined by the EMF Method / M.V.Moroz, F.Tesfaye, M.Prokhorenko [et al.] // Journal of Phase Equilibria and Diffusion, – 2018. №1, – p. 11-16.
25. Moroz, M.V. Thermodynamic properties of phases of the Ag–Ge–Te system / M.V.Moroz, M.Prokhorenko, B.P.Rudyk [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry, – 2014. №12, – p. 1177-1181.
26. Rysanek, N. Structure cristalline de $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6(\gamma)$ / N. Rysanek, P.Laruelle, A.Katty [et al.] // Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry, – 1976. №3, – p. 692-696.
27. Babanly, M.B. Electrochemical Methods in Thermodynamics of Inorganic Systems / M.B.Babanly, Y.A.Yusibov. – Baku: BSU Publisher, – 2011.
28. Морачевский, А.Г. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем / А.Г.Морачевский. – М.: ИЦК «Академкнига», – 2003.
29. Iorish, V.S. Database of thermal constants of substances. Digital version / V.S.Iorish. – 2006.
30. Hirayama, C. Thermodynamic Properties of Solid Monoxides, Monosulfides, Monoselenides, and Monotellurides of Ge, Sn, and Pb // Journal of Chemical & Engineering Data, – 1964. №1, – p. 65-68.
31. Sadikov, K.B. Study of the thermodynamic properties of germanium telluride // News of the Academy of Sciences of the Turkmen SSR series Physico-Technical, Chemical and Geological Sciences, – 1966. – p. 20-24.



32. Kubaschewski, O. Materials Thermochemistry / O.Kubaschewski, C.B.Alcock, P.J.Spencer – Pergamon Press, – 1993.
33. Barin, I. Thermochemical Data of Pure Substances / I.Barin. – 2008.
34. Gerasimov, Y.I. Chemical thermodynamics in non-ferrous metallurgy. Handbook / Y.I.Gerasimov, A.N.Krestovnikov, S.I.Gorbov. – 1974.
35. Alakbarova, T.M. Thermodynamic properties of germanium telluride // New Materials, Compounds and Applications, – 2021. №1, – p. 59-65.

GÜMÜŞ-GERMANIUM TELLURİDİNİN TERMODİNAMİK XASSƏLƏRİ

A.C. Əmiraslanova, S.Z. İmaməliyeva, İ.C. Alverdiyev, Y.Ə. Yusibov

$\text{Ag}_8\text{A}^{\text{IV}}\text{X}_6$ (A^{IV} -Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te) ümumi formuluna malik argirodit ailəsi birləşmələri və onlar əsasında fazalar termoelektrik, fotoelektrik, optik və digər xassələr nümayiş etdirən qiymətli ekoloji təhlükəsiz funksional materiallardır. Onlar həmçinin Cu^+ və Ag^+ kationlarına görə ion keçiriciliyinə malik olub, elektrokimyəvi enerji çevriciləri üçün elektrodlar və ya elektrolit materialları, sensorlar kimi istifadə üçün çox perspektivlidirlər.

Ag_4RbI_5 bərk elektrolitli, gümüş elektroduna nəzərən qatılıq dövrələrinin EHQ-nin ölçülməsi ilə Ag-Ge-Te sistemi Ag_8GeTe_6 -GeTe-Te tərkib sahəsində 300-400 K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. EHQ ölçmələri əsasında xəlitələrdə gümüşün parsial molyar funksiyaları təyin edilmişdir. Sistemin bərkfaza tarazlıqları diaqramı əsasında bu funksiyalara aid olan potensialəmələgətici reaksiya müəyyən edilmiş və Ag_8GeTe_6 birləşməsinin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyası hesablanmışdır. Alınmış təcrübə nəticələri mövcud ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisəli təhlil edilmişdir.

Açar sözlər: Ag_8GeTe_6 birləşməsi, faza diaqramı, termodinamik funksiyalar, EHQ üsulu, Ag_4RbI_5 bərk elektroliti

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SILVER-GERMANIUM TELLURIDE

A.J. Amiraslanova, S.Z. Imamaliyeva, I.J. Alverdiyev, Yu.A. Yusibov

Compounds of the argyrodite family with the general formula $\text{Ag}_8\text{A}^{\text{IV}}\text{X}_6$ (A^{IV} -Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te) and phases based on them are valuable environmentally friendly functional materials exhibiting thermoelectric, photoelectric, optical and other properties. They also have ionic conductivity for Cu^+ and Ag^+ cations and are very promising for use as electrochemical sensors, electrodes, or electrolyte materials in devices for electrochemical energy conversion.

The Ag-Ge-Te system in the Ag_8GeTe_6 -GeTe-Te composition range was studied by EMF measurements of the concentration cells concerning silver electrode with the Ag_4RbI_5 solid electrolyte in the 300-400 K temperature interval. From the EMF measurements data, the partial molar function of silver in alloys was calculated. Based on the data on solid-phase equilibria, the potential-forming reaction responsible for these partial molar functions was determined, and the standard thermodynamic formation functions and the standard entropy of the Ag_8GeTe_6 compound were calculated. The obtained experimental results are compared with the available literature data.

Keywords: Ag_8GeTe_6 compound, phase diagram, thermodynamic functions, EMF method, Ag_4RbI_5 solid electrolyte.