

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА



МОРОЗ МИКОЛА ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 544.31+544.344.01+544.344.016+536.77

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ТА
ХАЛЬКОГАЛОГЕНІДІВ ДЕЯКИХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ТА ФАЗОВІ
ДІАГРАМИ СИСТЕМ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ**

02.00.04 – фізична хімія
102 Хімія (Природничі науки)

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Львів – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор
Решетняк Олександр Володимирович,
Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України,
завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Чергинець Віктор Леонідович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
завідувач лабораторії синтезу сцинтиляційних матеріалів

доктор хімічних наук, професор
Сергєєв Валентин Вікторович,
Національний університет “Львівська політехніка”
Міністерства освіти і науки України,
професор кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії

доктор хімічних наук, професор
Гулай Любомир Дмитрович,
Волинський національний університет імені Лесі Українки
Міністерства освіти і науки України,
завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища

Захист відбудеться “___” _____ 2021 р. о ___ години на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий “___” _____ 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук, професор



З. М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасний науково-технічний прогрес стимулює синтез нових матеріалів із заданим та керованим набором фізико-хімічних властивостей, а також покращення експлуатаційних характеристик вже існуючих. Халькогеніди та халькогалогеніди перехідних металів систем $Ag-B^{II}-X^{VI}$, $Ag-X^{VI}-Y^{VII}$, $Ag-B^{II}-D^{IV}-X^{VI}$, $Ag-B^{II}-X^{VI}-Y^{VII}$ та $Ag-D^{IV}-X^{VI}-Y^{VII}$ ($B^{II} = Zn, Cd, Hg, Fe$; $D^{IV} = Ge, Sn, Pb$; $X^{VI} = S, Se, Te$; $Y^{VII} = Cl, Br, I$) є перспективними напівпровідниковими сполуками для виготовлення фотоелектричних елементів, приладів нелінійної оптики, світлодіодів, термоелектричних перетворювачів енергії, для спінтроники та медицини. Окрім того, частина сполук цих систем виявляє змішану (іонну та електронну) провідність, а тому може слугувати основою для розробки різноманітних електрохімічних сенсорів, електродних матеріалів, твердотільних паливних елементів, іоністорів, функціональних датчиків тощо. Водночас, прикладні можливості багатоелементних халькогенідів та халькогалогенідів перехідних металів слабо реалізуються на практиці. Це значною мірою зумовлено відсутністю надійних комплексних даних про фазові рівноваги і термодинамічні властивості багатоелементних систем, які необхідні для розробки та оптимізації на їх основі технологічних процесів синтезу матеріалів.

Причиною такого стану речей є суттєві відмінності у фазовому складі досліджуваних систем в різних температурних інтервалах, умовно за $T < 600$ К та $T > 600$ К, відповідно. При цьому фазовий склад рівноважного простору температура – склад (далі – T - x простір) багатьох складних халькогенідних та халькогалогенідних систем за $T < 600$ К, не з'ясовано, насамперед з кінетичних причин. Це зумовлено тим, що енергії теплового руху атомів в інтервалі 300–600 К часто недостатньо для зміни кристалічної структури фаз та переходу системи у термодинамічно рівноважний стан. За таких умов, сформовані в субліквідусному інтервалі температур сполуки є метастабільними за $T < 600$ К, а їх практичне використання – проблематичним.

Більше того, фазові діаграми і термодинамічні властивості багатоелементних халькогенідів та халькогалогенідів перехідних металів вивчені недостатньо. Зокрема, існують суперечливі дані щодо складу деяких інтермедіатів, а також температурних та концентраційних інтервалів їх існування. Окрім того, основні термодинамічні властивості визначено для більшості бінарних, проте лише для незначної частини тернарних сполук. Інформація про термодинамічні функції срібловмісних тетрарних сполук у фаховій літературі відсутня. Тому комплексне вивчення термодинамічних властивостей халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та встановлення фазових діаграм систем на їхній основі є актуальним завданням сучасної фізичної хімії, а також має значне практичне значення для напівпровідникового матеріалознавства.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка та на кафедрі хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування (м. Рівне) і відповідає, згідно з Законом України “Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки”, пріоритетним напрямкам “Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави” та “Нові речовини і матеріали”. Робота виконувалась в межах трьох фундаментальних та однієї прикладної держбюджетних тем, а саме: “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями” (2017–2019 рр., № державної реєстрації 0117U001235), “Синтез, фізико-хімічні та термодинамічні властивості нанорозмірних та наноструктурованих матеріалів для електрохімічних систем” (2020–2022 рр., № державної реєстрації 0120U102184) кафедри фізичної та колоїдної хімії та “Наукові та експериментальні основи виготовлення композитних оксидних, халькогенідних матеріалів з пролонгованим ресурсом експлуатації” (2021–2022 рр., № державної реєстрації 0121U109620) кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, у яких дисертант брав безпосередню участь як виконавець, а також “Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей макро- та нанорозмірних оксидних, халькогенідних та халькогалогенідних напівпровідникових сплавів” (2019–2023 рр., № державної реєстрації 0119U000582), яка виконувалась на кафедрі хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування, в якій дисертант брав безпосередню участь як науковий керівник.

Частину експериментальних результатів отримано під час закордонного стажування в Лабораторії неорганічної хімії Університет Академія Або (Åbo Akademi University), місто Турку (Фінляндія) за міжнародними грантами: стипендія Johan Gadolin Scholarship Programme (01.05.2017–31.10.2017 рр.) та проект ÅA-spets PSS (№ 28500189, 01.11.2017–31.08.2018 рр.).

За роботу “Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей нових функціональних матеріалів багатоцільового призначення” дисертант отримав Премію Верховної Ради України найталановитішим молодим ученим в галузі фундаментальних і прикладних досліджень та науково-технічних розробок за 2015 рік (постанова Верховної Ради України від 07.09.2016 р. № 1495-VIII). Впродовж 2016–2017 та 2020–2021 рр. отримував стипендію Кабінету Міністрів України (стипендія для молодих вчених).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є визначення термодинамічних властивостей, фазового складу та умов синтезу багатоелементних халькогенідів та халькогалогенідів окремих ділянок

рівноважного T - x простору систем $\text{Ag}-\text{B}^{\text{II}}-\text{X}^{\text{VI}}$, $\text{Ag}-\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}^{\text{VI}}$, $\text{Ag}-\text{B}^{\text{II}}-\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}^{\text{VI}}$, $\text{Ag}-\text{X}^{\text{VI}}-\text{Y}^{\text{VII}}$, $\text{Ag}-\text{Hg}-\text{Se}-\text{I}$ та $\text{Ag}-\text{Sn}-\text{Se}-\text{Br}$ за $T < 600$ К.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити такі завдання:

- дослідити фазовий простір систем методами фізико-хімічного аналізу та електрорушійної сили (ЕРС), побудувати T - x діаграми стану окремих перерізів;
- здійснити поділ концентраційного простору багатоелементних систем за участі досліджуваних сполук на окремі фазові області;
- з'ясувати рівняння сумарних потенціалвизначаючих реакцій за участі срібла та сполук, що формують окремі фазові області;
- здійснити низькотемпературний електрохімічний синтез рівноважного набору фаз із метастабільної суміші компонентів в позитивних електродах електрохімічних комірок (ЕХК);
- розрахувати основні термодинамічні функції (енергію Гіббса, ентальпію формування та ентропію) бінарних, тернарних та тетрарних сполук за результатами вимірювань температурних залежностей ЕРС електрохімічних комірок;
- проаналізувати фазовий склад позитивних електродів ЕХК за результатами розрахунків значень енергій Гіббса утворення сполук, спільних у межуючих фазових областях;
- узагальнити і систематизувати дані щодо термодинамічних властивостей багатоелементних халькогенідів і халькогалогенідів та фазових діаграм систем на їхній основі.

Об'єкт дослідження – усталення рівноваги та фазові взаємодії у системах $\text{Ag}-\text{B}^{\text{II}}-\text{X}^{\text{VI}}$, $\text{Ag}-\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}^{\text{VI}}$, $\text{Ag}-\text{B}^{\text{II}}-\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}^{\text{VI}}$, $\text{Ag}-\text{X}^{\text{VI}}-\text{Y}^{\text{VII}}$, $\text{Ag}-\text{Hg}-\text{Se}-\text{I}$ та $\text{Ag}-\text{Sn}-\text{Se}-\text{Br}$, еволюція електрорушійної сили ЕХК зі зміною температури та процеси низькотемпературного ($T < 600$ К) твердофазного синтезу халькогенідів і халькогалогенідів в позитивних електродах електрохімічних комірок.

Предмет дослідження – побудова та аналіз діаграм стану, перерізів й окремих ділянок концентраційного простору систем $\text{Ag}-\text{B}^{\text{II}}-\text{X}^{\text{VI}}$, $\text{Ag}-\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}^{\text{VI}}$, $\text{Ag}-\text{B}^{\text{II}}-\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}^{\text{VI}}$, $\text{Ag}-\text{X}^{\text{VI}}-\text{Y}^{\text{VII}}$, $\text{Ag}-\text{Hg}-\text{Se}-\text{I}$ та $\text{Ag}-\text{Sn}-\text{Se}-\text{Br}$, термодинамічні властивості, умови та механізми твердофазного синтезу бінарних, тернарних і тетрарних халькогенідів та халькогалогенідів.

Методи дослідження – прямий однотемпературний метод синтезу, низькотемпературний синтез рівноважного набору фаз в позитивному електроді електрохімічної комірки, X-променевий фазовий аналіз (ХФА), диференційний термічний аналіз (ДТА), диференційна скануюча калориметрія та термогравіметричний аналіз (ДСК-ТГ), скануюча електронна мікроскопія (SEM), енергодисперсійний X-променевий аналіз (ЕДХ), метод вимірювання ЕРС, термодинамічний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів

В роботі вперше:

- 1) методами фізико-хімічного аналізу з'ясовано механізми формування, температурні та концентраційні інтервали існування тетрарних сполук $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$, $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ та $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$;
- 2) в позитивних електродах електрохімічних комірок здійснено низькотемпературний ($T < 600$ K) синтез рівноважного набору фаз окремих ділянок концентраційного простору досліджуваних систем, що містять сполуки AgFeX_2 , Ag_2FeX_2 , $\text{Ag}_2\text{FeDSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$, $\text{Ag}_{6,72}\text{Pb}_{0,16}\text{Ge}_{0,84}\text{S}_{5,20}$, $\text{Ag}_{6,48}\text{Pb}_{0,19}\text{Ge}_{0,81}\text{S}_{5,05}$, $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$, $\text{Ag}_{19}\text{Te}_6\text{Y}_7$, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Y}_3$, $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Y}$, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Y}$ ($D = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $Y = \text{Cl}, \text{Br}$) та Ag_3TeBr з метастабільних сумішей простих речовин, або ж простих речовин та бінарних чи тернарних сполук;
- 3) виявлено особливість поліморфізму сполук AgFeSe_2 , AgFeTe_2 , $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSnSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$, які існують в двох температурних інтервалах $T-x$ простору відповідних систем, розділених двофазною областю;
- 4) запропоновано підхід до з'ясування фазового стану (рівноважний чи метастабільний) окремих тернарних чи тетрарних неорганічних сполук за умов, коли існують кінетичні перешкоди досягненню стану термодинамічної рівноваги, який полягає у співставленні значень ЕРС електрохімічних комірок з різними співвідношеннями гетерофазних сумішей позитивних електродів при низькотемпературному синтезі фаз;
- 5) з'ясовано рівноважний фазовий склад низки ділянок багатоеlementних систем за $T < 600$ K шляхом порівняння стандартних значень енергій Гіббса ($\Delta_f G^\circ$) утворення сполук у межуючих фазових областях. Співпадіння значень $\Delta_f G^\circ$ розрахованих за принципово різними потенціалвизначаючими реакціями є доказом достовірності поділу концентраційного простору систем за участі досліджуваних сполук;
- 6) розраховано основні термодинамічні функції 30 тернарних та тетрарних халькогалогенідів та халькогалогенідів за температурними залежностями ЕРС електрохімічних комірок. Для частини сполук визначено ентальпії фазових переходів;
- 7) запропоновано аналітичні рівняння температурних змін молярних теплоємностей сполук $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ та $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$.

Практичне значення одержаних результатів

1. Отримано комплекс даних щодо фазових рівноваг та термодинамічних властивостей халькогенідів і халькогалогенідів деяких перехідних металів. Такі дані можуть бути використані для розробки нових методів та вибору умов синтезу напівпровідникових матеріалів із заданим набором фізико-хімічних властивостей. Окрім того, результати розрахунків

термодинамічних функцій сполук є основою для подальшого моделювання фазового простору багатоелементних систем методом CALPHAD (*англ. CALculation of PHase Diagrams*).

2. Аргументовано доцільність використання як твердого електроліту електрохімічних комірок більш технологічно простих склоподібних матеріалів Ag_2GeS_3 , $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ та $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}$ порівняно з кристалічними сполуками $\alpha\text{-AgI}$ і Ag_4RbI_5 . Описані методологічні особливості виконання вимірювань ЕРС з різними твердими електролітами, нерівноважними сумішами фаз позитивних електродів ЕХК тощо можуть бути використані для подальшого вдосконалення експериментальних методик визначення термодинамічних властивостей неорганічних сполук та реакцій за їхньої участі.
3. Запропоновано метод визначення термодинамічної стійкості сполук за $T < 600 \text{ K}$ у спосіб використання їх як складових гетерофазної суміші позитивного електроду ЕХК.
4. На прикладі сполук AgFeSe_2 , AgFeTe_2 , $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSnSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$ показано, що низькотемпературний електрохімічний синтез у потенціалвизначаючих електрохімічних процесах є перспективним методом отримання таких матеріалів за відносно низьких температур ($T < 600 \text{ K}$), що суттєво розширює перелік магнітних напівпровідників, які можуть представляти інтерес для сучасної електроніки.
5. Отримані наукові результати можуть бути використані у навчальному процесі, зокрема, при викладанні курсів “Фізична хімія”, “Електрохімія” та “Фізика і хімія твердого тіла” тощо для студентів, підготовка яких ведеться за спеціальностями, які відповідають галузі знань 10 Природничі науки.

Особистий внесок здобувача. Дисертанту належить основна роль на всіх етапах дослідження, яка полягає у виборі наукового напрямку досліджень, в обґрунтуванні мети, постановці завдань, виборі об’єктів та методів дослідження, аналізі літературних даних, виконання експериментальних досліджень, інтерпретації та узагальненні результатів одержаних самостійно, а також разом з іншими дослідниками. Обговорення експериментального матеріалу, узагальнення результатів та висновків дисертаційної роботи проведено разом з науковим консультантом – д.х.н., професором Решетняком О.В. та Project Researcher and Adjunct Professor (Docent) Fiseha Tesfaye (Університет Академія Або).

Х-променеий фазовий аналіз проведено спільно з к.х.н., ст. дослідником Демченком П.Ю. у Міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу Львівського національного університету імені Івана Франка. Результати диференційної скануючої калориметрії, термогравіметричного аналізу та скануючої електронної мікроскопії отримано в Лабораторії неорганічної хімії Університету Академія Або в науковій групі під керівництвом професорів Daniel Lindberg та Leena Hupa. Консультації щодо

розрахунку похибок основних термодинамічних функцій багатоеlementних сполук надала к.ф.-м.н., доцент Прохоренко М.В. (Національний університет “Львівська політехніка”). Планування експериментальних досліджень, обговорення одержаних результатів та підготовку наукових публікацій виконано за участі всіх співавторів.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи були представлені на 147th, 148th, 150th Annual Meeting & Exhibition (Phoenix, USA, 2018; San Antonio, USA, 2019; Virtual, 2021); CALPHAD XLVIII Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (Singapore, 2019); 23rd International conference on Fluidized Bed Conversion (FBC) (Seoul, South Korea, 2018); SCIT2016: Systems, Control and Information Technology (Warsaw, Poland, 2016); 1st international research and practice conference “Nanoobjects and Nanostructuring” (Львів, Україна, 2020); Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials – FNMA’17 and The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems – PDS’17 (Львів, Яремче, Україна, 2017); XVIII науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2021” (Львів, Україна, 2021); I Міжнародній науковій конференції “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології” (Луцьк, Україна, 2021); VIII Українському з’їзді з електрохімії та VI Науково-практичному семінарі студентів, аспірантів і молодих учених “Прикладні аспекти електрохімічного аналізу” (Львів, Україна, 2018); Міжнародних науково-технічних конференціях студентів та молодих вчених Фізика, електроніка, електротехніка (Суми, Україна, 2015, 2017, 2020); IV всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи” (Луцьк, Україна, 2016); щорічних звітних наукових конференціях Львівського національного університету імені Івана Франка (2020 та 2021 рр.) та Національного університету водного господарства та природокористування (2012–2021 рр.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 1 розділ монографії у закордонному видавництві, 22 статті у наукових фахових виданнях (18 з яких у журналах та збірниках, які індексуються міжнародними наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science, 3 праці у наукових фахових виданнях України, 1 статтю в закордонному виданні) та 16 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, семи розділів, висновків, списку використаних літературних джерел і трьох додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 312 сторінок, у тому числі основний текст – 259 сторінок. Робота містить 109 таблиць та 98 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує 450 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

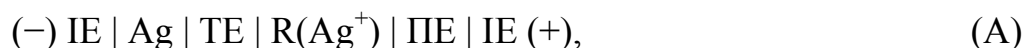
У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження, зазначено зв'язок теми з науковими програмами, висвітлено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, викладено відомості про їхню апробацію, особистий внесок здобувача та публікації за матеріалами дисертації.

У **першому розділі** проаналізовано літературні джерела за темою дисертації. Подано дані про фазові рівноваги в бінарних (Ag–{S, Se, Te}, Ag–{Cl, Br, I}, {Zn, Cd, Hg}–{S, Se}, {Ge, Sn, Pb}–{S, Se, Te} і Fe–{S, Se, Te}), тернарних (Ag–{Ge, Sn, Pb}–{S, Se, Te}, Ag–Fe–{S, Se, Te}, Ag–{S, Te}–{Cl, Br} і {Zn, Cd, Hg}–{Ge, Sn}–{S, Se}) та тетраарних (Ag–Fe–{Ge, Sn, Pb}–{S, Se, Te}, Ag–{Zn, Cd, Hg, Pb}–{Ge, Sn}–{S, Se} і Ag–{Hg, Sn}–Se–{Br, I}) системах. Описано основні термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів. Термодинамічні дані наведено у вигляді таблиць, що містять інформацію про системи, методи вимірювань, основні результати та температурні інтервали досліджень. Акцентовано увагу на необхідності більш детального вивчення багатоелементних систем, оскільки для частини із них інформація не є повною, суперечливою або взагалі відсутня.

У **другому розділі** наведено характеристики вихідних речовин, описано методики синтезу кристалічних сполук та стекол, а також фізико-хімічні методи досліджень зразків сплавів, серед яких ХФА, ДТА, ДСК-ТГ, СЕМ та ЕДХ.

У **третьому розділі** перераховано основні експериментальні методи досліджень термодинамічних властивостей сплавів. Показано, що метод ЕРС, порівняно з іншими експериментальними методами, є найточнішим для визначення термодинамічних властивостей сполук, зокрема енергії Гіббса. Його перевагою є пряме вимірювання хімічного потенціалу одного з компонентів системи, що дозволяє зменшити похибку, а, отже, суттєво підвищити точність розрахованих термодинамічних величин. Детально описано термодинаміку гальванічного елемента (ланцюга), основні вимоги до методу вимірювання ЕРС, його переваги та недоліки. Показано, що ключовою умовою використання даного методу є вибір матеріалу іонного провідника (іоноселективної мембрани) з множини рідких і твердих електролітів. Охарактеризовано низку кристалічних та склоподібних твердих електролітів. Описано алгоритм математичної обробки експериментальних даних, схему розрахунку значень і похибок величин ЕРС електрохімічних комірок та основних термодинамічних функцій сполук.

Для встановлення меж рівноважних фазових областей срібловмісних систем та вимірювань ЕРС виготовляли ЕХК типу (А):



переріз котрої зображено на рис. 1. Вертикальними лініями в твердотільній комірці (А) позначено фізичні контакти між компонентами, Ag – лівий

(негативний) електрод, ТЕ – твердотільний Ag^+ -провідний електроліт (стекла Ag_2GeS_3 , $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ або $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}$), ПЕ – правий (позитивний) електрод, $\text{R}(\text{Ag}^+)$ – область просторового позитивного заряду із іонів Ag^+ у випадку нерівноважної суміші фаз ПЕ. Комірку підключали до зовнішнього кола за допомогою інертних (графітових) електродів (ІЕ).

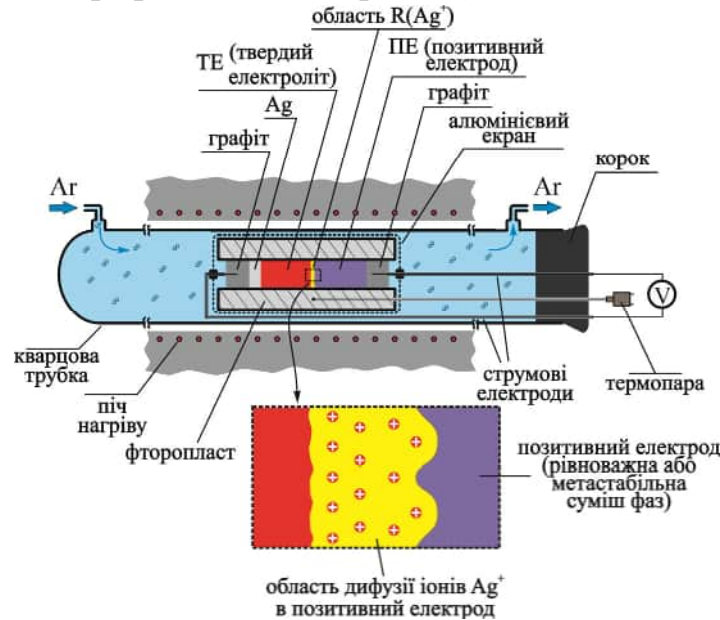


Рис. 1. Схема твердої електрохімічної комірки для вимірювань ЕРС та її розміщення в печі нагріву

ПЕ ЕХК виготовляли за двома схемами. За 'класичною схемою' ПЕ містив дрібнодисперсні (розмір частинок ~ 5 мкм), добре перемішані рівноважні суміші попередньо синтезованих сполук та простих речовин. Згідно з іншим, запропонованим нами низькотемпературним електрохімічним методом синтезу рівноважного набору фаз, позитивні електроди формувалися з дрібнодисперсних, добре перемішаних, метастабільних сумішей простих речовин, простих речовин та бінарних чи тернарних сполук. Співвідношення компонентів у ПЕ встановлювали за рівняннями сумарних потенціалвизначаючих реакцій у відповідних фазових областях. Синтез рівноважного набору фаз здійснювався в області $\text{R}(\text{Ag}^+)$. Швидкість формування рівноважних сполук є функцією температури, оскільки пов'язана з дифузією атомів в межах області $\text{R}(\text{Ag}^+)$.

У комірниці типу (А) катіони срібла дифундують з лівого до правого електроду ЕХК за термодинамічними причинами. У випадку рівноважного набору фаз ПЕ іони Ag^+ та електрони e^- групуються по обидві сторони межі ТЕ | ПЕ, а величину ЕРС ЕХК визначає фазовий склад ПЕ. Нами встановлено, що для випадку метастабільного набору фаз ПЕ має місце дифузія Ag^+ крізь межу ТЕ | ПЕ, тобто формування в ПЕ ділянки $\text{R}(\text{Ag}^+)$. В $\text{R}(\text{Ag}^+)$ катіони срібла не взаємодіють із складовими ПЕ, тобто не є фазою, а виконують роль малих центрів зародження рівноважних сполук. Електронейтральність $\text{R}(\text{Ag}^+)$ забезпечують електрони, що змістилися з ПЕ. Прогнозується локалізація

електронів на зв'язуючих орбіталях проміжних метастабільних об'єднань атомів, що утворюються в $R(\text{Ag}^+)$ при переході з метастабільного до рівноважного набору фаз. Просторовий позитивний заряд з катіонів срібла пришвидшує ріст рівноважних сполук, зменшуючи сили кулонівського відштовхування між негативними зарядами атомів при їх наближенні. Після завершення синтезу рівноважного набору фаз термодинамічні умови існування області $R(\text{Ag}^+)$ відсутні. За межами $R(\text{Ag}^+)$ вихідний метастабільний склад ПЕ залишається практично незмінним, виконуючи роль електронного провідника при подальших вимірюваннях ЕРС. Виокремити рівноважну суміш фаз з ділянки $R(\text{Ag}^+)$ для ХФА неможливо через її незначну кількість.

Порошкоподібні компоненти комірок запресовувались під навантаженням 1,8–2,0 тони до тиску $P = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^8$ Па в отвори діаметром 2 мм, виготовлені у фторопластовій основі, до густини $\rho = (0,93 \pm 0,02) \cdot \rho_0$, де ρ_0 – експериментально визначена густина литих сплавів. Зібрану комірку разом з алюмінієвим екраном поміщали в кварцову трубку з патрубками для входу та виходу газу. Вимірювання ЕРС здійснювали в потоці сухого аргону з витратою $10 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$. Потік газу спрямовувався від негативного до позитивного електроду. Задане значення температури в комірці підтримувалось електронним терморегулятором. ЕРС комірки визначали цифровим вольтметром з вхідним опором $> 10^{12}$ Ом.

У **четвертому розділі** розглянуто термодинамічні властивості халькогенідів систем $\text{Ag-Fe-}\{\text{Ge, Sn, Pb}\}-\{\text{S, Se, Te}\}$ та фазові рівноваги на їхній основі.

Система Ag-Fe-Sn-S. Концентраційний простір системи Ag-Fe-S характеризується множиною мінералів AgFe_2S_3 , $\text{Ag}_3\text{Fe}_7\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_5\text{S}_8$ та AgFeS_2 . Мінерали AgFe_2S_3 , $\text{Ag}_3\text{Fe}_7\text{S}_{11}$ і $\text{Ag}_2\text{Fe}_5\text{S}_8$ є термічно-нестійкими і розпадаються у вакуумі за $T > 450$ К. Верхню межу термічної стійкості AgFeS_2 на даний час не встановлено. Згідно з літературними даними, при охолодженні вакуумованих розплавів формування тернарних сполук в субліквідусному та субсолідусному інтервалах температур не відбувається. Частина концентраційного простору $\text{Ag-Ag}_2\text{S-FeS}_2\text{-Fe}_7\text{S}_8$ є метастабільною за $T < 521$ К, оскільки тенденцій до взаємодії фаз вздовж перерізів Ag-FeS_2 та $\text{Ag}_2\text{S-Fe}_7\text{S}_8$ не виявлено.

На основі результатів вимірювань ЕРС ЕХК проаналізовано варіант формування в рівноважній області $\text{Ag-Ag}_2\text{S-FeS}_2$ системи Ag-Fe-S двох проміжних сполук AgFeS_2 та Ag_2FeS_2 (рис. 2). Сплави зазначених складів знаходяться на перетині перерізів 'AgS'-FeS і Ag-FeS_2 (для складу AgFeS_2) та $\text{Ag}_2\text{S-FeS}$, Ag-FeS_2 і 'AgS'-Fe (для складу Ag_2FeS_2). Запропонований поділ рівноважного концентраційного простору в частині $\text{Ag-Ag}_2\text{S-FeS}_2$ наведено на рис. 2 і підтверджено такими положеннями:

а) ЕХК з ПЕ, склад яких відповідає різним фазовим областям характеризуються різними значеннями ЕРС за $T = \text{const}$ в інтервалі 455–520 К;

б) в межах конкретної фазової області значення ЕРС за $T=\text{const}$ є практично однаковими, а при переході від однієї фазової області до іншої має місце стрибкоподібна зміна значень ЕРС. Більш віддалена від точки срібла фазова область характеризується вищим значенням ЕРС (рис. 2);

в) розрахунками значень термодинамічних функцій тетраерних сполук $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$.

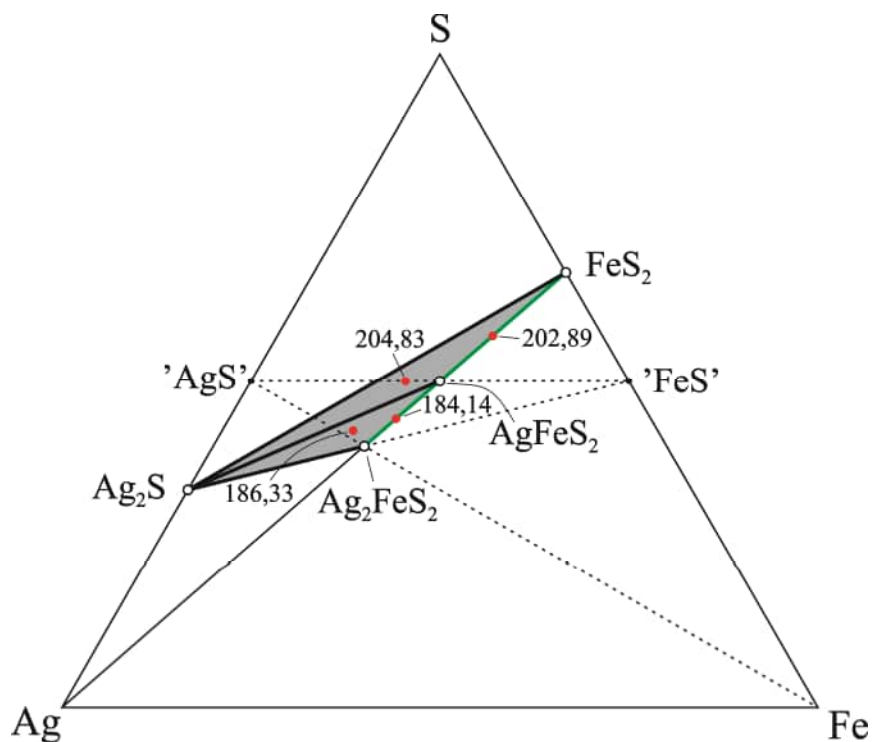


Рис. 2. Фазові рівноваги системи Ag-Fe-S в частині $\text{Ag-Ag}_2\text{S-FeS}_2$ згідно даних ЕРС вимірювань за $T < 600$ К. Для двох двофазних та двох трифазних областей червоними точками позначено склади позитивних електродів та значення ЕРС (мВ) електрохімічних комірок при 460 К

За участі тернарних сполук AgFeS_2 та Ag_2FeS_2 виділено дві двофазні $\text{FeS}_2\text{-AgFeS}_2$ (4.I), $\text{AgFeS}_2\text{-Ag}_2\text{FeS}_2$ (4.II) та дві трифазні $\text{Ag}_2\text{S-FeS}_2\text{-AgFeS}_2$ (4.III), $\text{Ag}_2\text{S-AgFeS}_2\text{-Ag}_2\text{FeS}_2$ (4.IV) ділянки (рис. 2). Просторове положення двофазних ділянок відносно точки Ag використано для з'ясування рівнянь сумарних потенціалвизначаючих реакцій за участі досліджуваних сполук, які для ділянок (4.I) та (4.II) мають вигляд, відповідно:



та



За реакціями (R1) та (R2) встановлено співвідношення компонентів метастабільної суміші ПЕ. Для фазової області (4.I) молярне співвідношення становило $\text{Ag}_2\text{S} : \text{FeS} : \text{FeS}_2 = 1 : 1 : 3$, що відповідає еквімолярній суміші сполук FeS_2 та AgFeS_2 , а для фазової області (4.II) – $3 : 3 : 1$ (еквімолярна суміш сполук AgFeS_2 та Ag_2FeS_2). Для фазових областей (4.III) та (4.IV) молярні співвідношення становили $3 : 1 : 3$ та $5 : 3 : 1$, що відповідають трифазним сумішам сполук Ag_2S , FeS_2 і AgFeS_2 та Ag_2S , AgFeS_2 і Ag_2FeS_2 , відповідно. Час формування рівноважного набору фаз при 580 К не перевищував 72 год.

Температурні залежності ЕРС в інтервалі 455–520 К для ЕХК з ПЕ, склад яких відповідає фазовим областям (4.I)–(4.IV), наведено на рис. 3. Для виконання термодинамічних розрахунків результати вимірювань ЕРС опрацьовували методом найменших квадратів в наближенні лінійної залежності $E=f(T)$ та записували у вигляді рівняння:

$$E = a + bT \pm k_{St} \sqrt{\left(\frac{u_E^2}{n} + u_b^2(T - \bar{T})^2\right)}, \quad (5)$$

де a , b – коефіцієнти лінійної залежності; n – число пар експериментальних точок E та T ; k_{St} – коефіцієнт Стьюдента за 95% довірчого інтервалу; u_E^2 та u_b^2 – статистичні дисперсії окремих вимірювань ЕРС (E) та коефіцієнта b .

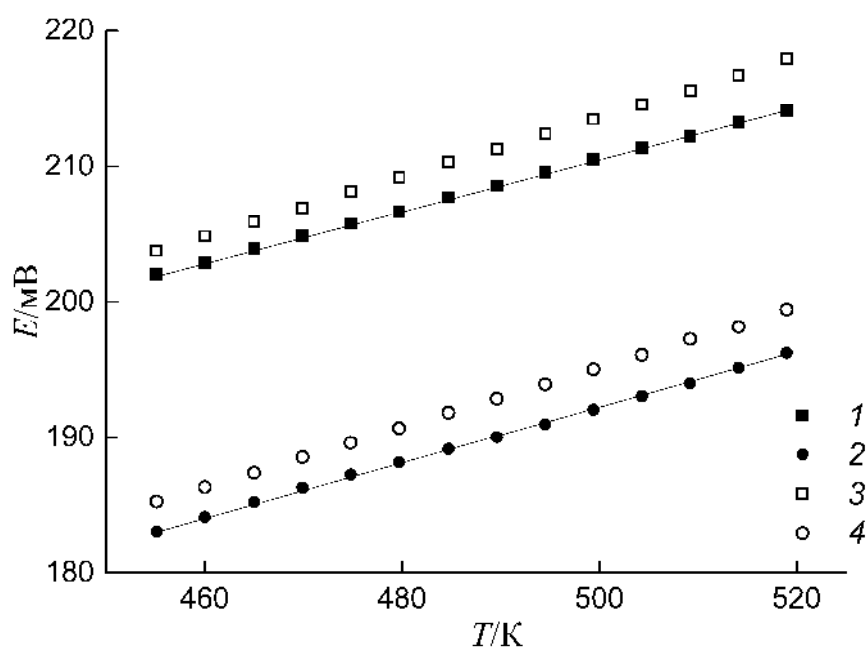


Рис. 3. Температурні залежності ЕРС ЕХК у яких склад ПЕ відповідає фазовим областям (4.I) – 1, (4.II) – 2, (4.III) – 3 та (4.IV) – 4

Розраховані залежності $E=f(T)$ для фазових областей (4.I) та (4.II) наведено в табл. 1. На їх основі за реакціями (R1) та (R2) розраховано значення основних термодинамічних функцій (енергію Гіббса ($\Delta_f G^\circ$), ентальпію ($\Delta_f H^\circ$) утворення та ентропію (S°)) сполук AgFeS_2 та Ag_2FeS_2 (табл. 2).

Таблиця 1

Залежності $E=f(T)$ в інтервалі 455–520 К для ЕХК з ПЕ, склад яких відповідав фазовим областям (4.I) та (4.II) системи Ag–Fe–S

Фазова область	$E = a + bT \pm k_{st} \sqrt{\left(\frac{u_E^2}{n} + u_b^2(T - \bar{T})^2\right)}$
(4.I)	$E = 115,87 + 189,32 \cdot 10^{-3}T \pm 2,145 \sqrt{\left(\frac{2,58 \cdot 10^{-3}}{14} + 4,70 \cdot 10^{-7}(T - 487,09)^2\right)}$
(4.II)	$E = 91,23 + 201,99 \cdot 10^{-3}T \pm 2,145 \sqrt{\left(\frac{1,04 \cdot 10^{-2}}{14} + 1,90 \cdot 10^{-6}(T - 487,09)^2\right)}$

Таблиця 2

Значення стандартних термодинамічних функцій тернарних сполук системи Ag–Fe–S ($T=298,15$ К)

Сполука	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°
	кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹
AgFeS ₂	176,7 ± 2,7	182,7 ± 3,1	113,9 ± 2,2
Ag ₂ FeS ₂	191,3 ± 3,1	191,5 ± 3,5	176,0 ± 2,5

Достовірність визначених значень термодинамічних функцій тернарних сполук AgFeS₂ та Ag₂FeS₂ підтверджено подальшими розрахунками величин енергій Гіббса тетрарних сполук Ag₂FeSn₃S₈ та Ag₂FeSnS₄.

Фазові рівноваги системи Ag–Fe–Sn–S наведено на рис. 4. В чотириелементному просторі системи Ag–Fe–Sn–S методами ХФА, ДТА, ДСК-ТГ та ЕРС досліджено умови утворення сполук Ag₂FeSn₃S₈ і Ag₂FeSnS₄ та фазові рівноваги за їхньої участі в ділянках FeS–Sn₂S₃–Ag₂FeSn₃S₈–SnS (4.V), Ag₂FeSn₃S₈–SnS–FeS–Ag₂FeSnS₄ (4.VI), SnS₂–AgFeS₂–Ag₂FeSn₃S₈ (4.VII) та Ag₂FeSn₃S₈–AgFeS₂–Ag₂FeSnS₄ (4.VIII).

Побудовано T - x діаграми перерізів Ag₂SnS₃–FeS та FeS–'Ag₂Sn₃S₇' (інтервал 55–100 мол. % FeS). За даними ДТА з'ясовано, що Ag₂FeSnS₄ утворюється за перитектичною реакцією $L + \varepsilon(\text{FeS}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ при 922 К та зазнає структурних змін при 820 та 876 К (рис. 5). Інша тетрарна сполука утворюється за перитектичною реакцією $L + \varepsilon(\text{FeS}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ при 1031 К. Значення температур поліморфного перетворення по обидві сторони від стехіометричного складу Ag₂FeSn₃S₈ становлять 818 та 831 К. Така особливість зумовлена існуванням області гомогенності Ag₂FeSn₃S₈ в інтервалі 65–67 мол. % FeS.

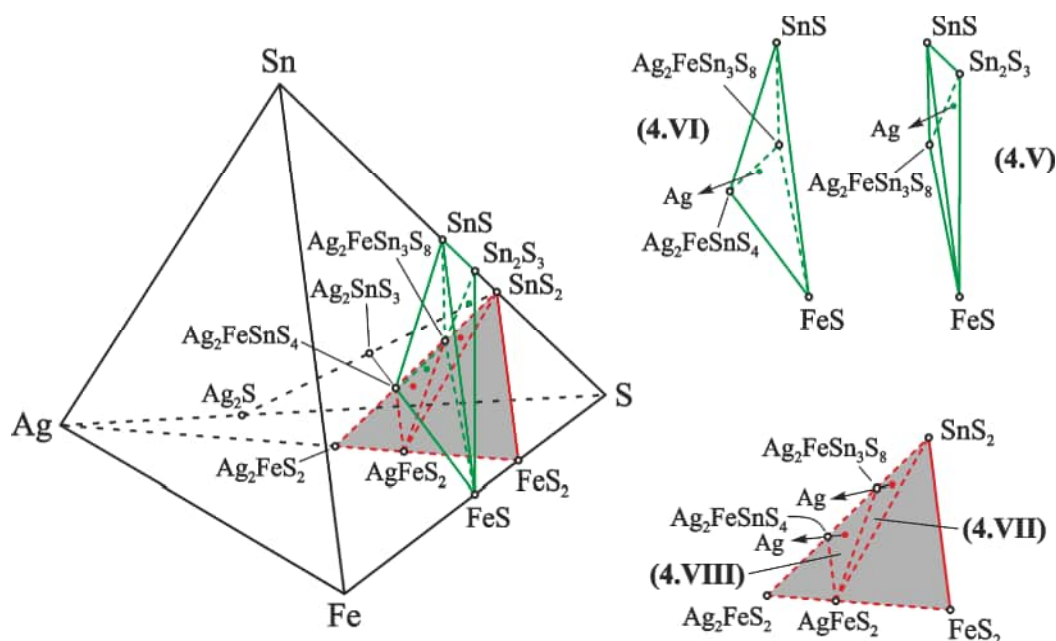


Рис. 4. Фазові рівноваги системи Ag-Fe-Sn-S в частинах $\text{SnS-Sn}_2\text{S}_3\text{-FeS-Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$, $\text{SnS-FeS-Ag}_2\text{FeSnS}_4\text{-Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ та $\text{SnS}_2\text{-FeS}_2\text{-Ag}_2\text{FeS}_2$ за $T < 600$ К. Зеленими та червоними точками позначено склади позитивних електродів електрохімічних комірок у відповідних фазових областях

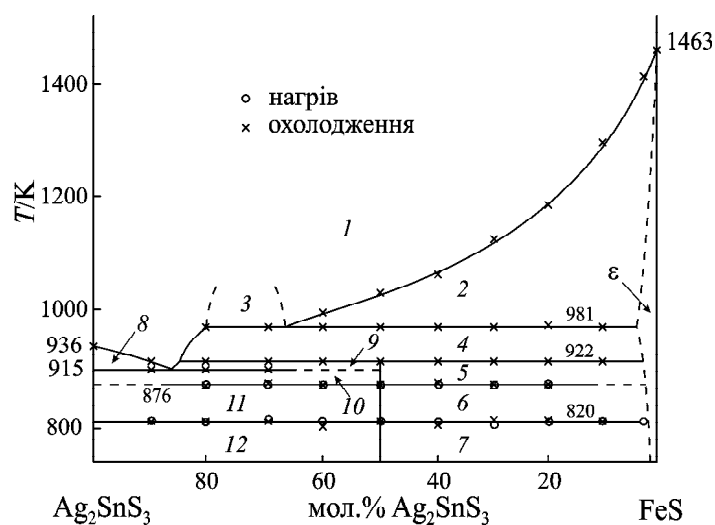


Рис. 5. Фазова діаграма системи $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-FeS}$: 1 – L ; 2 – $L + \varepsilon(\text{FeS})$; 3 – $L_1 + L_2$; 4 – $L + \varepsilon(\text{FeS})$; 5 – $\varepsilon(\text{FeS}) + \alpha\text{-Ag}_2\text{FeSnS}_4$; 6 – $\varepsilon(\text{FeS}) + \beta\text{-Ag}_2\text{FeSnS}_4$; 7 – $\varepsilon(\text{FeS}) + \gamma\text{-Ag}_2\text{FeSnS}_4$; 8 – $L + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$; 9 – $L + \alpha\text{-Ag}_2\text{FeSnS}_4$; 10 – $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \alpha\text{-Ag}_2\text{FeSnS}_4$; 11 – $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \beta\text{-Ag}_2\text{FeSnS}_4$; 12 – $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \gamma\text{-Ag}_2\text{FeSnS}_4$

За даними ДСК вперше розраховано ентальпії поліморфних перетворень тетраарних сполук (рис. 6). Аналіз ТГ-кривих показав, що за тиску аргону $1 \cdot 10^5$ Па внаслідок випаровування сірки сполука $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ розпадається за $T > 873$ К, а $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ – за $T > 900$ К (рис. 6). У роботі також знайдено аналітичні рівняння температурних залежностей молярних теплоємностей $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$.

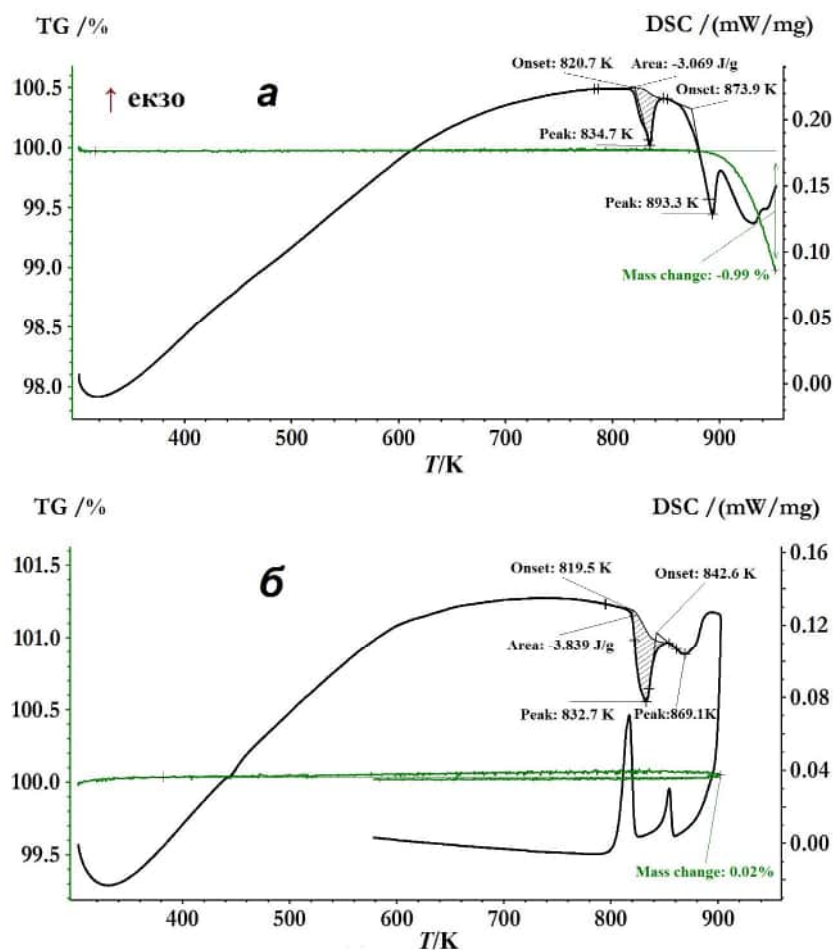


Рис. 6. ДСК- та ТГ-криві сполук $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ (а) та $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ (б)

Просторове положення фазових областей (4.V)–(4.VIII) відносно точки срібла (рис. 4) дозволяє записати рівняння потенціалвизначаючих реакцій за участі тетрарних сполук. В області (4.VIII) учасником потенціалвизначаючого процесу є сплука AgFeS_2 . ПЕ ЕХК ділянок (4.V) та (4.VI) – це гомогенізовані при 580 К суміші сполук, взятих у співвідношеннях, визначених рівняннями потенціалвизначаючих реакцій. ПЕ ЕХК ділянок (4.VII) і (4.VIII) – це дрібнодисперсні, нерівноважні суміші сполук Ag_2S , FeS та FeS_2 із співвідношенням компонентів, визначених з рівнянь відповідних потенціалвизначаючих реакцій. Рівноважна суміш фаз ділянок (4.VII) і (4.VIII) сформована в областях $R(\text{Ag}^+)$ впродовж 72 год при 580 К. В областях (4.V) та (4.VI) розрахунки значень термодинамічних функцій сполук здійснювались за двома методиками. Розраховані за залежностями $E=f(T)$ ЕХК з ПЕ, склад яких відповідав фазовим областям (4.V), (4.VI) та (4.VII), (4.VIII), значення $\Delta_f G^\circ$ $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ та $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ є однаковими в межах похибки експерименту (табл. 3). Співпадіння значень енергій Гіббса сполук є наслідком відповідності запропонованої моделі (низькотемпературного синтезу рівноважного набору фаз із нерівноважної фазової суміші сполук) реальним процесам фазоутворень в областях $R(\text{Ag}^+)$. Усі сполуки ділянок (4.V)–(4.VIII) є термодинамічно стабільними за $T < 600$ К.

Значення стандартних термодинамічних функцій
тетрарних сполук системи Ag–Fe–Sn–S ($T=298,15$ К)

Сполука	Фазова область	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°
		кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹
Ag ₂ FeSn ₃ S ₈	(4.V)	647,9 ± 28,1	694,4 ± 24,2	678,9 ± 47,8
Ag ₂ FeSn ₃ S ₈	(4.V)	640,4 ± 12,1	665,8 ± 12,8	437,6 ± 14,1
Ag ₂ FeSn ₃ S ₈	(4.VII)	633,4 ± 18,2	655,6 ± 23,7	448,1 ± 15,5
Ag ₂ FeSnS ₄	(4.VI)	332,1 ± 14,1	330,2 ± 12,2	285,5 ± 24,0
Ag ₂ FeSnS ₄	(4.VI)	330,1 ± 6,6	322,1 ± 7,4	319,0 ± 11,3
Ag ₂ FeSnS ₄	(4.VIII)	339,6 ± 10,5	345,3 ± 15,4	272,8 ± 10,1

Система Ag–Fe–Pb–Se. Сполуки AgFeSe₂ та Ag₂FePbSe₄, приналежні областям Ag₂Se–FeSe₂–FeSe_{0,96} (4.IX) та Ag₂Se–PbSe–Se–FeSe₂–AgFeSe₂ (4.X) концентраційного простору системи Ag–Fe–Pb–Se, виділяються із розплаву при 1010 та 835 К, відповідно. Ізотермічним відпалом при 580 К встановлено їх розпад на Ag₂Se, FeSe₂ і Fe₃Se₄ та Ag₂Se, FeSe₂ і PbSe, відповідно. Наявність у відпалених сплавах областей (4.IX) і (4.X) фаз із бінарних халькогенідів срібла, заліза та свинцю є результатом кінетичних перешкод подальшому формуванню нового набору рівноважних фаз за участі тернарних та тетрарних сполук. Метастабільний стан сукупності бінарних сполук підтверджено дослідженнями множини $E=f(T)$ ЕХК з ПЕ різних частин (4.IX) та (4.X).

Метастабільний набір фаз системи Ag–Fe–Se в частині (4.IX) за даними ХФА сплавів отриманих із розплаву та відпалених за $T < 600$ К наведено на рис. 7 (а), а рівноважний набір фаз, згідно з даними ЕРС-вимірювань, – на рис. 7 (б). Нами проаналізовано варіант існування в рівноважній області (4.IX) низькотемпературної модифікації (НТМ) сполук AgFeSe₂ та Ag₂FeSe₂. Вибір такого варіанту ґрунтується на положенні фігуративних точок тернарних фаз в концентраційній площині системи Ag–Fe–Se. Складам AgFeSe₂ та Ag₂FeSe₂ відповідають точки перетину перерізів 'AgSe'–'FeSe' і Ag–FeSe₂ та Ag₂Se–'FeSe', Ag–FeSe₂ і 'AgSe'–Fe, відповідно. Відомо, що тернарні сполуки формуються на перетині перерізів між бінарними сполуками, бінарними сполуками та елементами. Варіант реалізовано дослідженнями температурних залежностей ЕРС низки ЕХК з ПЕ, виготовленими із добре перемішаних, дрібнодисперсних (розмір частинок ≤ 5 мкм) нерівноважних сумішей сполук Ag₂Se, FeSe₂ та FeSe_{0,96} взятих у співвідношеннях, що охоплюють весь концентраційний простір (4.IX). На рис. 7 червоними точками зображено частину таких складів. Рівноважні набори фаз в областях R(Ag⁺) ПЕ ЕХК синтезовано при 490 К впродовж 72 год. Встановлено, що склади ПЕ ЕХК з однаковими значеннями ЕРС за $T = \text{const}$ групуються по окремих ділянках області (4.IX), обмежувальні лінії для яких перетинаються в точках складів

AgFeSe_2 та Ag_2FeSe_2 . Рівноважний набір фаз області (4.IX) за $T < 600$ К характеризується існуванням сполук AgFeSe_2 та Ag_2FeSe_2 , двох двофазних (FeSe_2 – AgFeSe_2 (4.XI), AgFeSe_2 – Ag_2FeSe_2 (4.XII)) та чотирьох трифазних (Ag_2Se – Ag_2FeSe_2 – AgFeSe_2 , Ag_2FeSe_2 – AgFeSe_2 – $\text{FeSe}_{0,96}$, Ag_2Se – FeSe_2 – AgFeSe_2 , FeSe_2 – AgFeSe_2 – Fe_3Se_4) областей, а також ділянки Fe_3Se_4 – AgFeSe_2 – $\text{FeSe}_{0,96}$. За залежностями $E=f(T)$ ЕХК з ПЕ двофазних ділянок розраховано основні термодинамічні функції відповідних тернарних сполук.

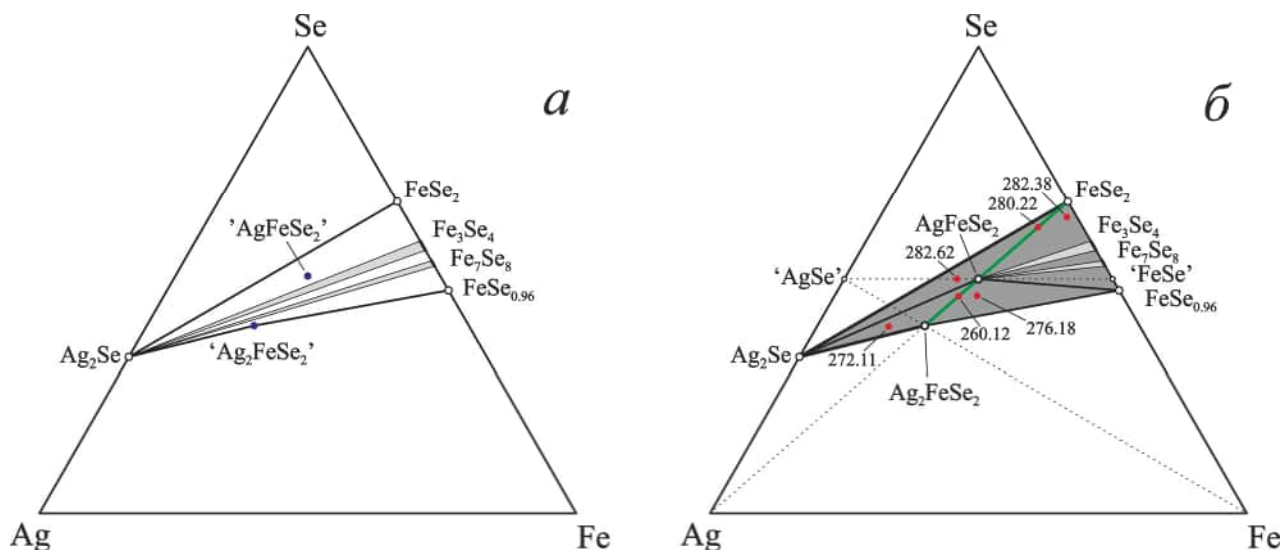


Рис. 7. Метастабільний (а) та рівноважний (б) стан сплавів системи Ag – Fe – Se в частині Ag_2Se – FeSe_2 – $\text{FeSe}_{0,96}$ за $T < 600$ К. Для двох двофазних та чотирьох трифазних областей червоними точками позначено склади позитивних електродів та значення ЕРС (мВ) електрохімічних комірок при 460 К

Розпад $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ в процесі ізотермічного відпалу при 580 К на Ag_2Se , FeSe_2 та PbSe є результатом незавершеної, з кінетичних причин, перебудови високотемпературної модифікації (ВТМ) в НТМ тетрарної фази. Сформувавши рівноважний набір фаз в ПЕ ЕХК із метастабільних сумішей простих речовин, встановлено існування в системі Ag_2Se – PbSe – FeSe_2 сполуки $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$, утворення за її участі в області (4.X) чотирьох чотирифазних ділянок: Ag_2Se – PbSe – AgFeSe_2 – $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ (4.XIII), PbSe – FeSe_2 – Se – $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ (4.XIV), PbSe – FeSe_2 – AgFeSe_2 – $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ та PbSe – Ag_2Se – Se – $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ (рис. 8).

Просторове положення ділянок (4.XIII) та (4.XIV) відносно точки Ag використано для з'ясування рівнянь сумарних потенціалвизначаючих реакцій розпаду та утворення $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$, розрахунків співвідношення простих речовин Ag , Fe , Pb та Se ПЕ ЕХК. Виготовлені ЕХК витримували впродовж 72 год при 490 К для формування рівноважного набору фаз в області $\text{R}(\text{Ag}^+)$ ПЕ. Розраховані за залежностями $E=f(T)$ ЕХК термодинамічні функції сполуки $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ наведено в табл. 4.

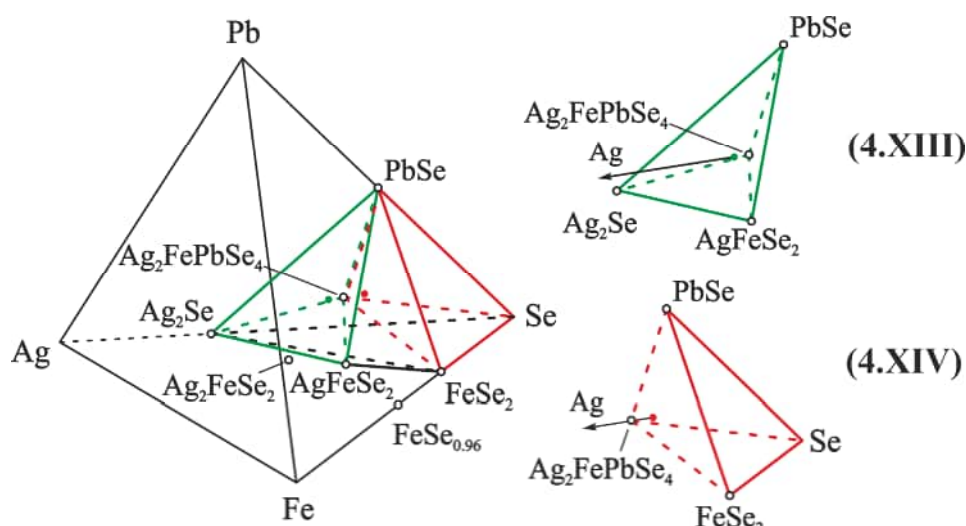


Рис. 8. Фазові рівноваги системи Ag–Fe–Pb–Se в частині Ag_2Se –PbSe–Se– FeSe_2 – AgFeSe_2 за $T < 600$ К. Зеленою та червоною точкою позначено склади позитивних електродів ЕХК в фазових областях (4.XIII) та (4.XIV), відповідно

Таблиця 4

Значення стандартних термодинамічних функцій
сполук системи Ag–Fe–Pb–Se ($T = 298,15$ К)

Сполука	Фазова область	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°
		кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹
AgFeSe_2	(4.XI)	$125,9 \pm 15,0$	$128,8 \pm 15,0$	$144,7 \pm 3,3$
Ag_2FeSe_2	(4.XII)	$146,7 \pm 15,0$	$141,9 \pm 15,0$	$213,3 \pm 6,2$
$\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$	(4.XIII)	$248,9 \pm 15,0$	$246,3 \pm 15,0$	$355,0 \pm 8,1$
$\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$	(4.XIV)	$250,5 \pm 15,0$	$248,5 \pm 15,0$	$353,1 \pm 8,0$

Співпадіння в межах похибок експерименту отриманих значень енергій Гіббса сполуки $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ (відносна похибка $< 1\%$) є підтвердженням: фазового складу та триангуляції рівноважного концентраційного простору системи Ag–Fe–Se в області Ag_2Se – FeSe_2 – $\text{FeSe}_{0,96}$ та системи Ag–Fe–Pb–Se в області Ag_2Se –PbSe–Se– FeSe_2 – AgFeSe_2 , достовірності розрахованих значень термодинамічних функцій сполук AgFeSe_2 , Ag_2FeSe_2 та $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$, незначної області гомогенності тетравної сполуки.

Особливістю рівноважного T - x простору системи Ag–Fe–Pb–Se є існування сполук AgFeSe_2 та $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ в двох температурних інтервалах, розділених двофазною ділянкою. Наявність двофазної ділянки вказує на приналежність ВТМ та НТМ сполук різним кристалографічним сингоніям. НТМ зазначених сполук є стійкими за $T < 600$ К.

Система Ag–Fe–Ge–Te. Сполука AgFeTe_2 існує за $T > 793$ К, а $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$ виділяється із розплаву при 990 К. Вакуумним відпалом при 580 К встановлено розпад сполук на Ag_2Te , FeTe_2 і $\text{Fe}_{1,12}\text{Te}$ та Ag_8GeTe_6 , FeTe_2 і GeTe , відповідно (рис. 9).

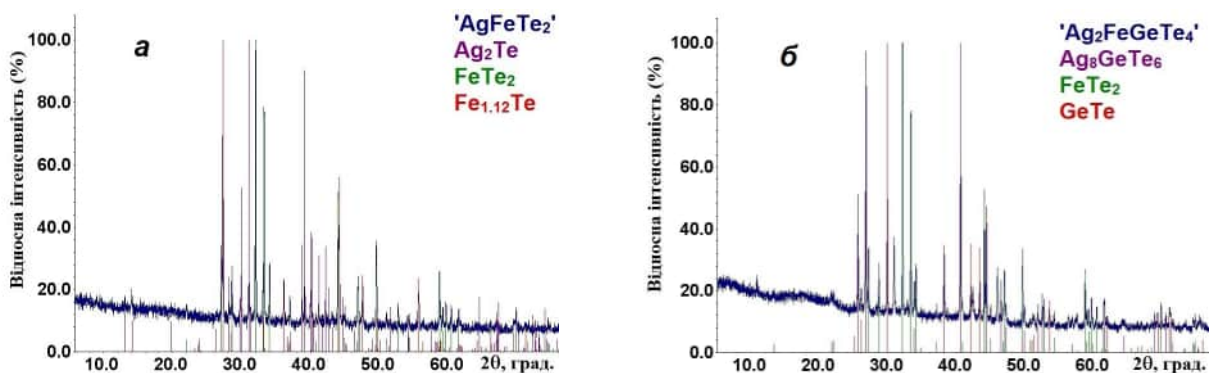


Рис. 9. X-променеві дифрактограми сплавів 'AgFeTe₂' (а) і 'Ag₂FeGeTe₄' (б), охолоджених із розплавів та відпалених при 580 К, та рефлекси ідентифікованих сполук

Методом вимірювання ЕРС сконструйованих електрохімічних комірок проаналізовано варіант метастабільного, за кінетичними причинами, стану сукупності бінарних та тернарної сполук. ПЕ для ЕХК виготовляли із дрібнодисперсних розрахованих сумішей простих речовин (Ag, Fe та Te), фігуративні точки яких охоплювали всю концентраційну область Ag₂Te–FeTe₂–Fe_{1,12}Te (4.XV) системи Ag–Fe–Te. Синтез рівноважних наборів фаз здійснено в ПЕ ЕХК при 500 К впродовж 10 год. Співставленням ЕРС ЕХК за $T = \text{const}$ встановлено поділ (4.XV) на 5 трифазних ділянок ділянок (Ag₂Te–AgFeTe₂–Ag₂FeTe₂, Ag₂Te–FeTe₂–AgFeTe₂, AgFeTe₂–FeTe₂–Fe_{1,12}Te, Ag₂FeTe₂–AgFeTe₂–Fe_{1,12}Te та Ag₂Te–Ag₂FeTe₂–Fe_{1,12}Te), розділених 6 лініями двофазних рівноваг (Ag₂Te–AgFeTe₂, FeTe₂–AgFeTe₂, Fe_{1,12}Te–AgFeTe₂, AgFeTe₂–Ag₂FeTe₂, Ag₂Te–Ag₂FeTe₂ і Fe_{1,12}Te–Ag₂FeTe₂). Частина ліній двофазних рівноваг перетинаються в точках, що відповідають сполукам AgFeTe₂ та Ag₂FeTe₂. За температурними залежностями $E = f(T)$ з ПЕ двофазних ділянок FeTe₂–AgFeTe₂ (4.XVI) та AgFeTe₂–Ag₂FeTe₂ (4.XVII) розраховано значення основних термодинамічних функцій тернарних сполук. Виявлено, що НТМ–AgFeTe₂ та Ag₂FeTe₂ є термодинамічно стабільними за $T < 600$ К.

Сукупність фаз, отриманих при розпаді сполуки Ag₂FeGeTe₄, проаналізовано на предмет їх метастабільного стану за кінетичними причинами. Для цього плавленням сумішей простих речовин (срібла, заліза, германію та телуру) виготовлено 18 сплавів, фігуративні точки яких розподілені по концентраційній області Ag₂Te–GeTe–Te–FeTe системи Ag–Fe–Ge–Te. Сплави слугували фазово-нерівноважними сумішами ПЕ ЕХК. Рівноважний набір фаз в областях R(Ag⁺) сформовано за 10 год при 500 К. За залежностями $E = f(T)$ ЕХК встановлено поділ концентраційного простору області Ag₈GeTe₆–GeTe–FeTe₂–AgFeTe₂ (4.XVIII) на чотири чотирифазні ділянки, обмежувальні лінії яких перетинаються в точці Ag₂FeGeTe₄. Температурні залежності ЕРС ЕХК з ПЕ ділянок Ag₂FeGeTe₄–Ag₈GeTe₆–GeTe–AgFeTe₂ (4.XIX) та Ag₈GeTe₆–GeTe–FeTe₂–Ag₂FeGeTe₄ (4.XX) використано для розрахунку значень $\Delta_f G^\circ$, $\Delta_f H^\circ$ та S° сполуки Ag₂FeGeTe₄. Результати розрахунків наведено в табл. 5.

Значення стандартних термодинамічних функцій
сполук системи Ag–Fe–Ge–Te ($T=298,15\text{ K}$)

Сполука	Фазова область	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°
		кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹
AgFeTe ₂	(4.XVI)	84,1 ± 1,0	85,9 ± 1,1	163,2 ± 1,2
Ag ₂ FeTe ₂	(4.XVII)	100,5 ± 1,1	93,2 ± 1,2	236,1 ± 1,5
Ag ₂ FeGeTe ₄	(4.XIX)	167,4 ± 2,3	166,6 ± 2,6	344,3 ± 4,9
Ag ₂ FeGeTe ₄	(4.XX)	167,6 ± 2,2	166,5 ± 2,5	345,2 ± 4,5

Співпадіння в межах похибок експерименту величин $\Delta_f G^\circ$ сполуки Ag₂FeGeTe₄ (відносна похибка <1%) є підтвердженням: фазового складу та триангуляції рівноважного концентраційного простору системи Ag–Fe–Te в частині (4.XV) та системи Ag–Fe–Ge–Te в частині (4.XVIII), достовірності розрахованих значень термодинамічних функцій сполук AgFeTe₂, Ag₂FeTe₂ та Ag₂FeGeTe₄, незначної області гомогенності Ag₂FeGeTe₄. Особливістю рівноважного T - x простору системи Ag–Fe–Ge–Te є існування двофазної ділянки між ВТМ та НТМ сполук AgFeTe₂ та Ag₂FeGeTe₄. НТМ зазначених сполук є стійкими за $T < 600\text{ K}$.

У п'ятому розділі розглянуто термодинамічні властивості халькогенідів систем Ag–{Zn, Cd, Pb}–{Ge, Sn}–{S, Se, Te} та фазові рівноваги на їхній основі.

Система Ag–Zn–Ge–S. Методами ХФА, ДТА, ДСК-ТГ та ЕРС досліджено фазовий простір ZnS–Ag₂GeS₃–Ge–GeS₂ системи Ag–Zn–Ge–S в субліквідусному та субсолідусному інтервалах температур. Підтверджено двофазний стан низки перерізів. Побудовано фазову діаграму системи Ag₂GeS₃–ZnS (рис. 10).

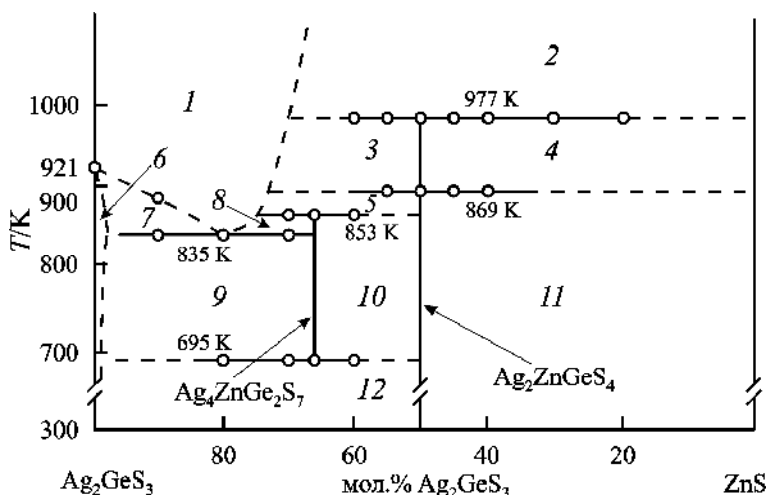


Рис. 10. Фазова діаграма системи Ag₂GeS₃–ZnS: 1 – L; 2 – L + ZnS; 3 – L + α -Ag₂ZnGeS₄; 4 – α -Ag₂ZnGeS₄ + ZnS; 5 – L + β -Ag₂ZnGeS₄; 6 – α -Ag₂GeS₃; 7 – L + α -Ag₂GeS₃; 8 – L + Ag₄ZnGe₂S₇; 9 – α -Ag₂GeS₃ + Ag₄ZnGe₂S₇; 10 – Ag₄ZnGe₂S₇ + β -Ag₂ZnGeS₄; 11 – β -Ag₂ZnGeS₄ + ZnS; 12 – α -Ag₂GeS₃ + β -Ag₂ZnGeS₄

Вперше з'ясовано, що сполука $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ утворюється за перитектичною реакцією $L + \text{ZnS} \rightarrow \text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ при 977 К та зазнає поліморфного перетворення при 869 К. Інша проміжна сполука утворюється за реакцією $L + \text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4 \rightarrow \text{Ag}_4\text{ZnGe}_2\text{S}_7$ при 853 К та розпадається на $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ та Ag_2GeS_3 при 695 К. Знайдено аналітичне рівняння температурної зміни молярної теплоємності сполуки $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ та розраховано ентальпію поліморфного перетворення при 869 К. Зафіксовано втрату маси тетрарної сполуки під тиском аргону $\sim 10^5$ Па та $T > 750$ К внаслідок переходу частини атомів сірки в газоподібний стан.

Встановлено формування чотирьох чотирифазних областей за участі тетрарної сполуки, а саме: $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{--Ge--GeS--Ag}_2\text{ZnGeS}_4$, $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{--GeS}_2\text{--GeS--Ag}_2\text{ZnGeS}_4$, $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4\text{--GeS--GeS}_2\text{--ZnS}$ (**5.I**) та $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4\text{--GeS--Ge--ZnS}$ (**5.II**). Для фазових областей (**5.I**) та (**5.II**) записано рівняння потенціалвизначаючих реакцій синтезу тетрарної сполуки. ПЕ ЕХК зазначених областей – це рівноважні суміші попередньо синтезованих сполук (ZnS , GeS , GeS_2 і $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$) та простих речовин (Ag і Ge), взятих у співвідношеннях, що відповідають рівнянням потенціалвизначаючих реакцій. Методом вимірювання ЕРС розраховано основні термодинамічні функції сполуки $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ (табл. 6). Встановлено, що значення $\Delta_f G^\circ$ та $\Delta_f H^\circ$ $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ в межуючих фазових областях є однаковими в межах похибки експерименту, а відмінність в значеннях S° не перевищує 2 %. Зроблено висновок, що сполука $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ має стехіометричний склад, а всі фази областей (**5.I**) та (**5.II**) є термодинамічно стабільними за $T < 600$ К.

Таблиця 6

Значення стандартних термодинамічних функцій
тетрарної сполуки $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ ($T=298,15$ К)

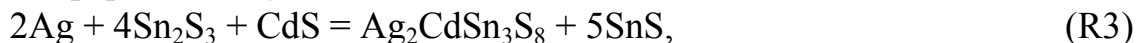
Сполука	Фазова область	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°
		кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹
$\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$	(5.I)	$464,1 \pm 2,5$	$449,2 \pm 2,6$	$336,3 \pm 1,3$
$\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$	(5.II)	$465,8 \pm 2,3$	$448,9 \pm 2,4$	$343,1 \pm 0,9$

Система Ag–Cd–Sn–S. Методами ХФА, ДТА та ЕРС здійснено поділ концентраційного простору системи Ag--Cd--Sn--S в частині $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--SnS--Sn}_2\text{S}_3\text{--CdS}$ на окремі фазові області за $T < 600$ К. Встановлено існування чотирьох чотирифазних ділянок за участі тетрарних сполук $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ та $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$: $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--SnS--Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8\text{--Ag}_2\text{CdSS}_4$, $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8\text{--Sn}_2\text{S}_3\text{--SnS}_2\text{--CdS}$, $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8\text{--SnS--Sn}_2\text{S}_3\text{--CdS}$ (**5.III**) та $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4\text{--SnS--Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8\text{--CdS}$ (**5.IV**).

Вперше побудовано T - x діаграму перерізу $\text{CdS--Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8+3\text{SnS}_2$ (55–100 мол. % CdS). З'ясовано, що сполука $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ утворюється за перитектичною реакцією $L + \varepsilon(\text{CdS}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ при 1005 К та зазнає поліморфного перетворення. Відмінність в температурах поліморфного перетворення по обидві сторони стехіометричного складу (інтервал 872–889 К)

зумовлена існуванням області гомогенності $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ в інтервалі 65–67 мол. % CdS .

Враховуючи просторове положення фазових областей **(5.III)** та **(5.IV)** відносно точки Ag , записано рівняння сумарних потенціалвизначаючих реакцій утворення тетрарних сполук:



Реакції (R3) та (R4) здійснені в ЕХК типу (А). ПЕ ЕХК – це рівноважні суміші сполук, взятих у молярних співвідношеннях $\text{Sn}_2\text{S}_3 : \text{CdS} : \text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8 : \text{SnS} = 4 : 1 : 1 : 5$ (область **(5.III)**) та $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8 : \text{CdS} : \text{Ag}_2\text{CdSnS}_4 : \text{SnS} = 1 : 1 : 2 : 1$ (область **(5.IV)**).

Методом ХФА підтверджено коректність запропонованої триангуляції концентраційного простору системи $\text{Ag}-\text{Cd}-\text{Sn}-\text{S}$ в частині $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{SnS}-\text{Sn}_2\text{S}_3-\text{CdS}$. Зокрема, X-променеві дифрактограми сплавів ПЕ для ЕХК з фазових областей **(5.III)** та **(5.IV)** до та після електрохімічних вимірювань є ідентичними. Методом вимірювання ЕРС сконструйованих ЕХК розраховано термодинамічні функції сполук $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ та $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ (табл. 7). Відтворюваність ЕРС ЕХК в першому та наступних циклах нагрів-охолодження вказує на фазово-рівноважний склад ПЕ за $T < 600$ К.

Таблиця 7

Значення стандартних термодинамічних функцій тетрарних сполук системи $\text{Ag}-\text{Cd}-\text{Sn}-\text{S}$ ($T=298,15$ К)

Сполука	Фазова область	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°
		кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹
$\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$	(5.III)	672,7±0,2	699,8±0,2	456,3 ± 0,3
$\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$	(5.IV)	375,5±0,4	383,3±0,5	290,4 ± 0,2

Система $\text{Ag}-\text{Cd}-\text{Sn}-\text{Se}$. Методами фізико-хімічного аналізу та ЕРС здійснено поділ системи $\text{Ag}-\text{Cd}-\text{Sn}-\text{Se}$ в частині $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}-\text{Se}$ на дво-, три- та чотирифазні області за $T < 600$ К. Підтверджено утворення сполук Ag_8SnSe_6 та AgSnSe_2 . В чотириелементному концентраційному просторі $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$ – єдина проміжна сполука. Методом ЕРС розраховано термодинамічні функції фаз Ag_2Se , SnSe , CdSnSe_3 , Ag_8SnSe_6 , AgSnSe_2 та $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$, зроблено висновки про їхню термодинамічну стабільність за $T < 600$ К.

Система $\text{Ag}-\text{Pb}-\text{Ge}-\text{S}$. Система $\text{Ag}-\text{Pb}-\text{Ge}-\text{S}$ **(5.V)** в частині $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{GeS}_2$ містить 10 трифазних ділянок, сформованих сполуками систем $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, $\text{PbS}-\text{GeS}_2$ та $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ і $\text{Ag}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4$. Розчинність PbS в Ag_8GeS_6 при 500 К не перевищує 13 мол. %. Більш складні фазові взаємодії в області **(5.V)** за $T < 600$ К виявлено на основі результатів досліджень

концентраційних змін парціальної енергії Гіббса срібла в рівноважних сплавах твердого розчину на основі Ag_8GeS_6 системи $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{--PbS}$. Максимум для складу $(\text{Ag}_8\text{GeS}_6)_{0,84}(\text{PbS})_{0,16}$ відповідає новоутвореній тетрарній сполуці $\text{Ag}_{6,72}\text{Pb}_{0,16}\text{Ge}_{0,84}\text{S}_{5,20}$. Сполука є фазою змінного складу, утворює обмежений твердий розчин зі сторони PbS граничного складу $\text{Ag}_{6,48}\text{Pb}_{0,19}\text{Ge}_{0,81}\text{S}_{5,05}$ та неперервний ряд твердих розчинів з Ag_8GeS_6 . Для розрахунку значень термодинамічних функцій тетрарних сполук здійснено триангуляцію концентраційного простору **(5.V)** в частині $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{--Ge--GeS}_2\text{--PbS}$ методами ДТА, ХФА та ЕРС. Просторове положення чотирифазних ділянок $\text{GeS--PbS--Ag}_2\text{PbGeS}_4\text{--Ge}$, $\text{GeS}_2\text{--Ag}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4\text{--GeS--Ag}_2\text{PbGeS}_4$ та $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4\text{--Ag}_{6,48}\text{Pb}_{0,19}\text{Ge}_{0,81}\text{S}_{5,05}\text{--PbS--Ge}$ відносно точки Ag використано для з'ясування рівнянь сумарних потенціалвизначаючих реакцій. ПЕ ЕХК виготовляли із Ge , бінарних та тетрарних сполук, взятих у співвідношеннях, які відповідають рівнянням реакцій. Відтворюваність залежностей $E=f(T)$ ЕХК в інтервалі 510–560 К в першому та подальших циклах нагрів–охолодження вказує на термодинамічну стабільність фазового складу ПЕ за $T < 600$ К. Розраховано основні термодинамічні властивості сполук $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ і $\text{Ag}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4$ та граничного твердого розчину PbS в Ag_8GeS_6 складу $\text{Ag}_{6,48}\text{Pb}_{0,19}\text{Ge}_{0,81}\text{S}_{5,05}$.

У шостому розділі розглянуто термодинамічні властивості халькогалогенідів систем $\text{Ag--}\{\text{S, Te}\}\text{--}\{\text{Cl, Br}\}$ та фазові рівноваги на їхній основі.

Система Ag--S--Cl--Br . Методом ЕРС здійснено термодинамічну оцінку фазової стабільності твердого розчину суперіонних сплавів системи $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ **(6.I)** в декількох концентраційних ($0 \leq x \leq 0,4$; $0 \leq x \leq 0,5$) та температурних ($370 \leq T/\text{K} \leq 395$; $465 \leq T/\text{K} \leq 490$) інтервалах. Досліджено концентраційні зміни парціальних термодинамічних функцій срібла в сплавах твердого розчину. Потенціалвизначаючі процеси здійснено в ЕХК типу (А) з використанням скла $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ як ТЕ, а сплавів окремих ділянок твердого розчину – як ПЕ. Позитивні значення парціальних термодинамічних функцій срібла $\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}^\circ$, $\Delta\bar{H}_{\text{Ag}}^\circ$ сплавів та їх S-подібний вигляд концентраційних змін вказує на метастабільний стан неперервного твердого розчину **(6.I)**, ймовірно за кінетичними причинами. В сплавах твердого розчину за $T < 650$ К виникають термодинамічні передумови переходу до іншого набору рівноважних фаз. Виявлений гострий максимум концентраційних змін функцій в околі $x \sim 0,25$ вказує на існування в термодинамічно рівноважному стані сплавів системи **(6.I)** проміжної фази $\sim \text{Ag}_3\text{SBr}_{0,75}\text{Cl}_{0,25}$.

Система Ag--Te--AgCl . Система Ag--Te--AgCl в частині $\text{Ag}_2\text{Te--Te--AgCl}$ **(6.II)** характеризується сполуками $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ та $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}$. Для триангуляції **(6.II)** виготовлено 18 ПЕ ЕХК із співвідношеннями Ag , Te та AgCl , що охоплюють весь концентраційний простір. Частину складів ПЕ зображено червоними точками на рис. 11.

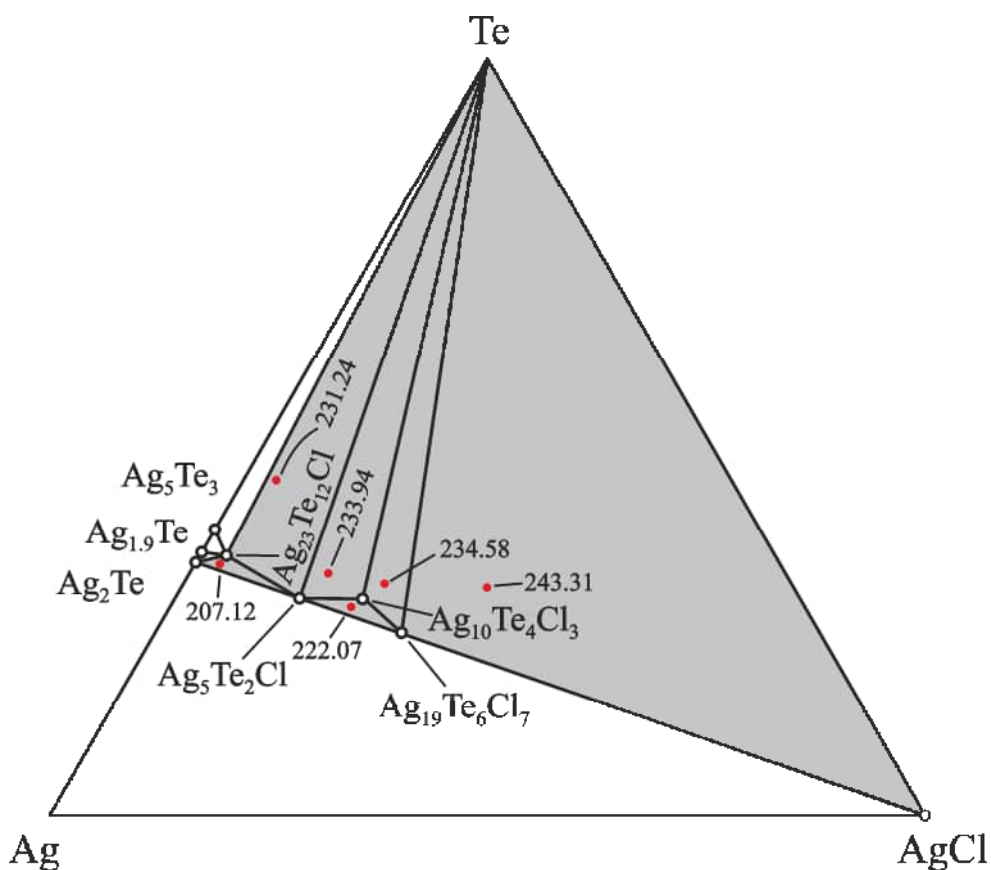


Рис. 11. Фазові рівноваги системи Ag–Te–AgCl в частині Ag₂Te–Te–AgCl за $T < 500$ К. Червоними точками позначено склади позитивних електродів та значення ЕРС (мВ) електрохімічних комірок при 460 К

Рівноважний набір фаз сформовано із метастабільних дрібнодисперсних сумішей простих речовин та бінарної сполуки в ПЕ ЕХК при 500 К впродовж 7 год. За залежностями $E=f(T)$ ЕХК встановлено групування однакових значень ЕРС комірок за $T=\text{const}$ по шести ділянках частини **(6.II)**: AgCl–Ag₁₉Te₆Cl₇–Te **(6.III)**, Ag₁₉Te₆Cl₇–Ag₁₀Te₄Cl₃–Te **(6.IV)**, Ag₁₀Te₄Cl₃–Ag₅Te₂Cl–Te **(6.V)**, Ag₁₉Te₆Cl₇–Ag₅Te₂Cl–Ag₁₀Te₄Cl₃ **(6.VI)**, Ag₅Te₂Cl–Ag₂Te–Ag₂₃Te₁₂Cl **(6.VII)** та Ag₅Te₂Cl–Ag₂₃Te₁₂Cl–Te **(6.VIII)**. Обмежувальні лінії ділянок перетинаються в точках сполук Ag₂₃Te₁₂Cl, Ag₅Te₂Cl, Ag₁₀Te₄Cl₃ та Ag₁₉Te₆Cl₇. Вперше встановлено формування сполуки Ag₁₉Te₆Cl₇ за $T < 600$ К. Методом ЕРС розраховано значення основних термодинамічних функцій чотирьох тернарних сполук (табл. 8). Співпадіння в межах похибок експерименту значень $\Delta_f G^\circ$ сполук Ag₅Te₂Cl та Ag₂₃Te₁₂Cl в межуючих трифазних ділянках є підтвердженням повноти встановленого набору проміжних сполук в **(6.II)** та достовірності розрахованих значень основних термодинамічних функцій фаз. Тернарні сполуки є термодинамічно стабільними за $T < 600$ К.

Значення стандартних термодинамічних функцій
тернарних сполук системи Ag–Te–AgCl ($T=298,15$ К)

Сполука	Фазова область	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°
		кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹
Ag ₁₉ Te ₆ Cl ₇	(6.III)	1010,1 ± 6,4	1056,6 ± 10,5	1731,5 ± 44,3
Ag ₁₀ Te ₄ Cl ₃	(6.IV)	469,4 ± 3,2	479,3 ± 5,6	925,8 ± 25,4
Ag ₅ Te ₂ Cl	(6.V)	189,2 ± 2,3	183,4 ± 4,7	443,1 ± 13,3
Ag ₅ Te ₂ Cl	(6.VI)	186,9 ± 4,0	178,5 ± 6,2	451,9 ± 18,5
Ag ₂₃ Te ₁₂ Cl	(6.VII)	545,5 ± 14,6	468,6 ± 21,2	1944,6 ± 44,1
Ag ₂₃ Te ₁₂ Cl	(6.VIII)	542,1 ± 5,8	446,6 ± 12,4	2007,2 ± 38,4

Система Ag–Te–AgBr. Система Ag–Te–AgBr в частині Ag₂Te–Te–AgBr **(6.IX)** характеризується існуванням сполук Ag₁₉Te₆Br₇, Ag₃TeBr, Ag₅Te₂Br, Ag₁₀Te₄Br₃ та Ag₂₃Te₁₂Br. Для встановлення рівноважного набору фаз в **(6.IX)** за $T < 600$ К виготовлено 21 ПЕ ЕХК із дрібнодисперсних нерівноважних сумішей Ag, Te та AgBr, взятих у співвідношеннях, що охоплюють увесь концентраційний простір. Тривалість синтезу рівноважного набору фаз в ПЕ ЕХК при 500 К становила ~7 год. За залежностями $E=f(T)$ ЕХК за $T=\text{const}$ встановлено групування однакових значень ЕРС комірок по семи ділянках: AgBr–Ag₁₉Te₆Br₇–Te **(6.X)**, Ag₁₉Te₆Br₇–Ag₃TeBr–Te **(6.XI)**, Ag₃TeBr–Ag₁₀Te₄Br₃–Te **(6.XII)**, Ag₃TeBr–Ag₅Te₂Br–Ag₁₀Te₄Br₃ **(6.XIII)**, Ag₅Te₂Br–Ag₂Te–Ag₂₃Te₁₂Br **(6.XIV)**, Ag₁₀Te₄Br₃–Ag₂₃Te₁₂Br–Te **(6.XV)**, Ag₅Te₂Br–Ag₂₃Te₁₂Br–Ag₁₀Te₄Br₃ **(6.XVI)**. Обмежувальні лінії ділянок перетинаються в точках тернарних сполук, визначаючи в такий спосіб триангуляцію концентраційного простору зазначеної області. Методом ЕРС розраховано значення основних термодинамічних функцій п'яти проміжних сполук (табл. 9).

Таблиця 9

Значення стандартних термодинамічних функцій
тернарних сполук системи Ag–Te–AgBr ($T=298,15$ К)

Сполука	Фазова область	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°
		кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹
Ag ₁₉ Te ₆ Br ₇	(6.X)	914,1 ± 2,1	861,9 ± 3,4	1814,6 ± 10,7
Ag ₃ TeBr	(6.XI)	136,3 ± 0,3	127,2 ± 0,5	284,0 ± 1,7
Ag ₁₀ Te ₄ Br ₃	(6.XII)	428,3 ± 1,0	395,7 ± 1,7	961,8 ± 5,8
Ag ₅ Te ₂ Br	(6.XIII)	170,7 ± 1,7	148,0 ± 2,9	464,5 ± 9,7
Ag ₂₃ Te ₁₂ Br	(6.XIV)	526,4 ± 11,1	429,2 ± 18,7	1977,7 ± 51,6
Ag ₂₃ Te ₁₂ Br	(6.XV)	522,3 ± 4,6	407,0 ± 11,1	2038,1 ± 44,3

Співпадіння в межах похибок експерименту значень $\Delta_f G^\circ$ сполуки $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ в ділянках (6.XIV) та (6.XV) є підтвердженням повноти встановленого набору тетрарних сполук та достовірності розрахованих значень термодинамічних функцій. Досліджувані сполуки, за виключенням $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Br}$, є термодинамічно стабільними за $T < 600$ К.

У цьому розділі розглянуто термодинамічні властивості халькогалогенідних суперіонних сполук систем Ag-Hg-Se-I , Ag-Sn-Se-Br та фазові рівноваги на їхній основі.

Система Ag-Hg-Se-I. Методами фізико-хімічного аналізу досліджено фазові рівноваги системи Ag-Hg-Se-I в частині $\text{Ag}_2\text{Se-HgI}_2\text{-Se}$ за $T < 500$ К. Побудовано T - x діаграми перерізів $\text{Ag}_2\text{Se-HgI}_2$ та $\text{HgI}_2\text{-Se}$. Вперше встановлено, що суперіонна сполука утворюється за перитектичною реакцією $L + \beta\text{-Ag}_2\text{Se} \rightarrow \text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$ при 917 К (рис. 12). Координати евтектичної точки системи $\text{Ag}_2\text{Se-HgI}_2$: (530 ± 1) К та (98 ± 1) мол. % HgI_2 .

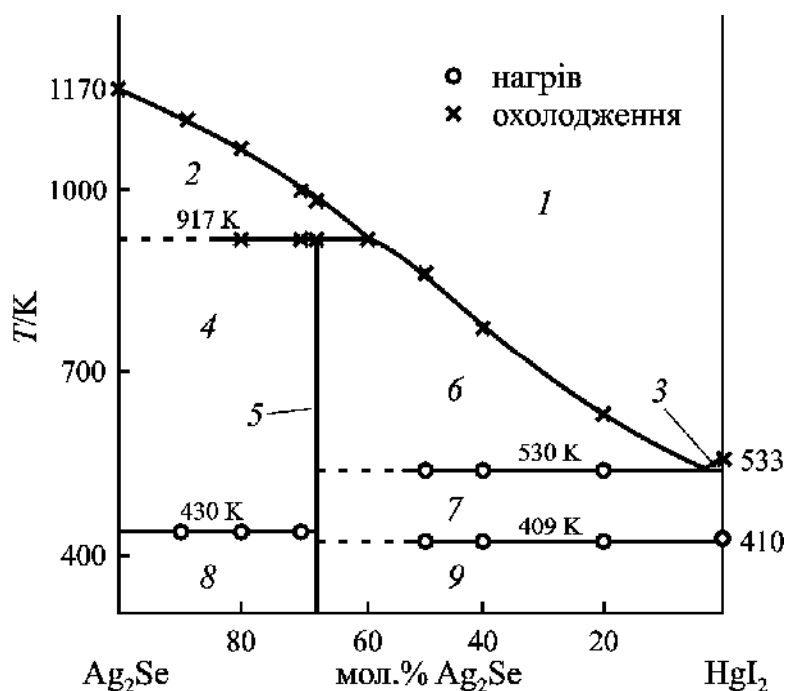


Рис. 12. Фазова діаграма системи $\text{Ag}_2\text{Se-HgI}_2$: 1 – L ; 2 – $L + \beta\text{-Ag}_2\text{Se}$; 3 – $L + \beta\text{-HgI}_2$; 4 – $\beta\text{-Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$; 5 – $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$; 6 – $L + \text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$; 7 – $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2 + \beta\text{-HgI}_2$; 8 – $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$; 9 – $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2 + \alpha\text{-HgI}_2$

Просторове положення області $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2\text{-Se-HgI}_2$ відносно точки Ag використано для з'ясування потенціалвизначаючої реакції. ПЕ ЕХК – це рівноважна суміш сполук $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$, HgI_2 та Se , взятих у співвідношенні, визначеному з рівняння потенціалвизначаючої реакції. За залежністю $E=f(T)$ ЕХК вперше розраховано значення основних термодинамічних функцій

сполуки $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$: $\Delta_f G^\circ = -(197,8 \pm 0,4) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 $\Delta_f H^\circ = -(166,1 \pm 0,6) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ та $S^\circ = (553,8 \pm 0,5) \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$.

Система Ag–Sn–Se–Br. Фігуративні точки суперіонних сполук $\text{Ag}_7\text{BX}_5\text{Y}$ ($B = \text{Si, Ge, Sn}$; $X = \text{S, Se}$; $Y = \text{Br, I}$) знаходяться в площині систем $\text{Ag}_2\text{X–BX}_2\text{–AgY}$. Відомості про сполуки за участі $X = \text{Se}$; $Y = \text{Br}$ в літературі відсутні. Охолодженням розплаву суміші AgBr , $3\text{Ag}_2\text{Se}$ та SnSe_2 сполуку $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$ не отримано. Нами розглянуто варіант існування тетравної фази за $T < 580 \text{ К}$. Для цього виготовлено низку ЕХК з ПЕ, що охоплюють концентраційний простір тетраедра $\text{Ag}_2\text{Se–SnSe–SnSe}_2\text{–AgBr}$. ПЕ – це метастабільні суміші простих речовин із срібла, селену та сполук AgBr , SnSe . Враховуючи літературні дані про лінії двофазних рівноваг тетраедра $\text{Ag}_2\text{Se–SnSe–SnSe}_2\text{–AgBr}$ та результати змін $E=f(T)$ ЕХК з рівноважними наборами фаз ПЕ різних частин тетраедра за $T = \text{const}$, встановлено групування однакових значень ЕРС (інтервал $480\text{–}520 \text{ К}$) по окремих чотирифазних ділянках. Обмежувальні лінії ділянок $\text{AgBr–Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br–SnSe}$ (7.I) та $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br–Ag}_8\text{SnSe}_6\text{–SnSe–AgBr}$ (7.II) перетинаються в точці $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$. За залежностями $E=f(T)$ ЕХК з ПЕ (7.I) та (7.II) розраховано значення основних термодинамічних функцій сполук $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$ та Ag_8SnSe_6 (табл. 10).

Таблиця 10

Значення стандартних термодинамічних функцій
 сполук системи Ag–Sn–Se–Br ($T=298,15 \text{ К}$)

Сполука	Фазова область	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°
		кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹
$\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$	(7.I)	$410,2 \pm 17,6$	$404,2 \pm 15,2$	$657,9 \pm 23,3$
Ag_8SnSe_6	(7.II)	$347,6 \pm 27,2$	$336,2 \pm 19,2$	$684,5 \pm 24,2$

Співпадіння розрахованих та літературних значень $\Delta_f G^\circ$ Ag_8SnSe_6 підтверджує існування в рівноважному концентраційному просторі системи Ag–Sn–Se–Br сполуки $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$ за $T < 520 \text{ К}$.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена важлива наукова проблема щодо з'ясування фазового складу рівноважного T - x простору низки складних срібловмісних халькогенідних та халькогалогенідних систем за температур, коли енергії теплового руху атомів недостатньо для зміни кристалічної структури фаз та переходу систем від метастабільного до термодинамічно рівноважного стану ($T < 600 \text{ К}$), а також поділу концентраційного простору систем за участі низькотемпературних модифікацій тернарних та тетраерних

сполук та розрахунку їх основних термодинамічних властивостей. Виконані дослідження дозволяють сформулювати такі висновки:

1. Методами ДТА, ДСК-ТГ та ХФА з'ясовано закономірності утворення, температурні та концентраційні області існування сполук $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ системи Ag-Fe-Sn-S . В умовах вакуумного ампульного синтезу зазначені тетрарні сполуки виділяються за перитектичною реакцією взаємодії розплаву та $\epsilon\text{-FeS}$ при 922 та 1031 К, відповідно. $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ є фазою постійного складу та зазнає структурних змін при 820 та 867 К. $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ характеризується незначною областю гомогенності. Температура її поліморфного перетворення становить 818 (зі сторони $\epsilon\text{-FeS}$) і 831 К (зі сторони 'Ag₂Sn₃S₇'). Дисоціації сполук $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ з виділенням сірки за $T < 600$ К не виявлено. Вперше отримано рівняння температурних залежностей теплоємностей $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ в інтервалі 298–400 К.

2. Високотемпературні модифікації сполук AgFeSe_2 , AgFeTe_2 , $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSnSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$ розпадаються в процесі ізотермічного відпалу за $T < 600$ К. Вперше в електрохімічних комірках синтезовано сполуки AgFeS_2 , Ag_2FeS_2 , Ag_2FeSe_2 і Ag_2FeTe_2 та низькотемпературні модифікації AgFeSe_2 , AgFeTe_2 , $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSnSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$. Встановлено поділ рівноважного концентраційного простору систем $\text{Ag-Fe-}\{\text{Ge, Sn, Pb}\}\text{-}\{\text{S, Se, Te}\}$ в околі тернарних та тетрарних сполук за $T < 600$ К. Особливістю T - x простору таких систем є існування високо- та низькотемпературних модифікацій тернарних та тетрарних сполук в двох температурних інтервалах, розділених двофазною ділянкою.

3. Методами фізико-хімічного аналізу та вимірювання ЕРС досліджено T - x простір системи Ag-Zn-Ge-S . Визначено температурні інтервали існування сполук $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ та $\text{Ag}_4\text{ZnGe}_2\text{S}_7$. Знайдено аналітичні рівняння температурної зміни молярної теплоємності $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ та розраховано ентальпію поліморфного перетворення при 869 К. Здійснено поділ рівноважного концентраційного простору системи Ag-Zn-Ge-S в околі $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ на окремі чотирифазні області за $T < 600$ К.

4. T - x простір системи Ag-Pb-Ge-S характеризується існуванням проміжних сполук $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$ і $\text{Ag}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4$, а також метастабільних сплавів перерізу $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-PbS}$, отриманих охолодженням розплавів до 300 К. Дослідженням концентраційних змін парціальної енергії Гіббса срібла в рівноважних сплавах твердого розчину на основі Ag_8GeS_6 перерізу $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-PbS}$ встановлено формування тетрарної сполуки $\text{Ag}_{6,72}\text{Pb}_{0,16}\text{Ge}_{0,84}\text{S}_{5,20}$. Сполука є фазою змінного складу та утворює обмежений твердий розчин зі сторони PbS (граничний склад $\text{Ag}_{6,48}\text{Pb}_{0,19}\text{Ge}_{0,81}\text{S}_{5,05}$) та неперервний ряд твердих розчинів з Ag_8GeS_6 . Встановлено термодинамічну стабільність сполук та фазові рівноваги за їхньої участі за $T < 600$ К.

5. Вперше побудовано T - x діаграму перерізу $\text{CdS-}'\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8+3\text{SnS}_2'$ (55–100 мол. % CdS) системи Ag-Cd-Sn-S . З'ясовано температурні та

концентраційні інтервали існування $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ як фази змінного складу. Здійснено поділ концентраційного простору області $\text{CdS}-\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{SnS}-\text{SnS}_2$ за участі сполук $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ та $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ на окремі чотирифазні ділянки за $T < 600$ К. Сполуки CdS , SnS , Sn_2S_3 , $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ та $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ є термодинамічно стабільними в інтервалі 300–600 К.

6. Система $\text{Ag}-\text{Cd}-\text{Sn}-\text{Se}$ в області $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}-\text{Se}$ характеризується єдиною тетрарною сполукою $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$. Здійснено триангуляцію області за участі $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$. На основі проведеного аналізу розрахованих термодинамічних властивостей CdSnSe_3 зроблено висновок про відхилення рівноважної області існування даної тернарної сполуки від стехіометричного складу. Сполуки Ag_2Se , SnSe , CdSnSe_3 , Ag_8SnSe_6 , AgSnSe_2 та $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$ є термодинамічно стабільними за $T < 600$ К.

7. На відміну від халькогенідних систем, формування рівноважного набору фаз окремих частин концентраційного простору халькогалогенідних систем $\text{Ag}-\text{Te}-\text{AgCl}$, $\text{Ag}-\text{Te}-\text{AgBr}$ із фазово нерівноважних сумішей Ag , Te та AgCl або AgBr потребує нижчих температур та коротших проміжків часу. Так, при 500 К час досягнення рівноважного стану в позитивних електродах електрохімічних комірок не перевищує 7 год. За участі сполук $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}$, $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ та $\text{Ag}_{19}\text{Te}_6\text{Cl}_7$ у фазовому просторі системи $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Te}-\text{AgCl}$ виділено шість трифазних ділянок. Сполуку $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}$ синтезовано вперше. В частині $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Te}-\text{AgBr}$ фазової діаграми системи $\text{Ag}-\text{Te}-\text{Br}$ виявлено сім трифазних ділянок за участі сполук $\text{Ag}_{19}\text{Te}_6\text{Br}_7$, Ag_3TeBr , $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Br}$, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ та $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$. Досліджувані сполуки, за виключенням $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Br}$, є термодинамічно стабільними за $T < 600$ К.

8. Система $\text{Ag}-\text{Hg}-\text{Se}-\text{I}$ характеризується утворенням сполуки $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$, що належить до класу суперіонних матеріалів. З'ясовано механізм формування тетрарної сполуки при охолодженні розплаву. $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$ не зазнає структурних змін за $T < 600$ К. Суперіонну сполуку $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$ вперше отримано низькотемпературним синтезом із метастабільних сумішей Ag , Se , AgBr та SnSe , приналежних ділянкам $\text{AgSnSe}_2-\text{AgBr}-\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}-\text{SnSe}$ та $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{SnSe}-\text{AgBr}$. Синтез здійснено в позитивних електродах електрохімічних комірок.

9. Методом вимірювання ЕРС електрохімічних комірок вперше розраховано енергії Гіббса, ентальпії утворення та ентропії тридцяти тернарних та тетрарних сполук. Розрахунки термодинамічних характеристик проведені у різних (суміжних) фазових областях. Співпадіння в межах похибки експерименту значень енергій Гіббса конкретних сполук в межуючих фазових областях є свідченням об'єктивності розрахованих величин термодинамічних функцій сполук та достовірності триангуляції концентраційного простору, що відповідає умовам їх існування.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Розділ монографії:

1. Tesfaye F. Chapter 3. The fast silver ion conducting solid-state electrolytes for deriving thermodynamic data / F. Tesfaye, **M. Moroz**, O. Reshetnyak, D. Lindberg, P. Taskinen, L. Hupa // Aamir Shahzad (Ed.). Thermophysical Properties of Complex Materials. – London : IntechOpen, 2020. – P. 27–45. Doi: 10.1007/978-3-030-36556-1_23.

Особистий внесок здобувача: огляд срібловмісних кристалічних та склоподібних іонопровідних матеріалів, опис особливостей застосування твердих електролітів в електрохімічних комірках, аналіз теоретичних основ використання методу ЕРС для розрахунку термодинамічних функцій сполук.

Статті у виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science:

1. **Moroz M.** Non-activation synthesis and thermodynamic properties of ternary compounds of the Ag–Te–Br system / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, S. Prokhorenko, O. Reshetnyak // Thermochim. Acta. – 2021. – Vol. 698. – P. 178862(1–7). Doi: 10.1016/j.tca.2021.178862. (квартиль **Q2**).

Особистий внесок здобувача: поділ фазового простору системи на підсистеми, виготовлення електрохімічних комірок, дослідження температурних залежностей ЕРС електрохімічних комірок, розрахунок значень та похибок термодинамічних функцій сполук, аналіз одержаних результатів та написання статті разом з співавторами.

2. **Moroz M.** Synthesis and thermodynamic investigation of energy materials in the Ag–Te–Cl system by the solid-state galvanic cells / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, S. Prokhorenko, O. Reshetnyak // JOM. – 2021. – Vol. 73, Is. 5. – P. 1487–1494. Doi: 10.1007/s11837-021-04619-9. (квартиль **Q1**).

Особистий внесок здобувача: планування експерименту та виготовлення електрохімічних комірок, дослідження температурних залежностей ЕРС електрохімічних комірок, обробка експериментальних даних, написання статті разом з співавторами.

3. **Moroz M.** The equilibrium phase formation and thermodynamic properties of functional tellurides in the Ag–Fe–Ge–Te system / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, N. Yarema, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa // Energies. – 2021. – Vol. 14, Is. 5. – P. 1314(1–15). Doi: 10.3390/en14051314. (квартиль **Q2**).

Особистий внесок здобувача: поділ фазового простору системи в околі тетрарної сполуки на підсистеми, обробка експериментальних даних температурних залежностей ЕРС електрохімічних комірок, розрахунок значень та похибок термодинамічних функцій сполук, написання та підготовка до друку статті.

4. **Moroz M.** Thermodynamic examination of quaternary compounds in the Ag–Fe–(Ge, Sn)–Se systems by the solid-state EMF method / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, B. Rudyk, L. Soliak, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa // J. Lee, S. Wagstaff, A. Anderson, F. Tesfaye, G. Lambotte, A. Allanore (Eds.). The Minerals, Metals & Materials Series (MMMS). – Cham (Switzerland): Springer Nature Switzerland AG, 2021. – P. 271–283. Doi: 10.1007/978-3-030-65253-1_24. (квартиль **Q4**).

Особистий внесок здобувача: аналіз фазових взаємодій в околі тетрарних сполук, дослідження температурних залежностей ЕРС електрохімічних комірок, розрахунок значень та похибок термодинамічних функцій сполук, обробка експериментальних даних та написання статті разом з співавторами.

5. **Moroz M.** Solid-state electrochemical synthesis and thermodynamic properties of selected compounds in the Ag–Fe–Pb–Se system / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, Yu. Kogut, O. Pereviznyk, S. Prokhorenko, O. Reshetnyak // Solid State Sci. – 2020. – Vol. 107. – P. 106344(1–9). Doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106344. (квартиль **Q2**).

Особистий внесок здобувача: конструювання електрохімічних комірок, розрахунок значень та похибок термодинамічних функцій сполук, обговорення експериментальних даних та підготовка до друку статті.

6. **Moroz M.** Thermal stability and thermodynamics of the $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ compound / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa // G. Lambotte, J. Lee, A. Allanore, S. Wagstaff (Eds.). The Minerals, Metals & Materials Series (MMMS). – Cham (Switzerland): Springer Nature Switzerland AG, 2019. – P. 215–226. Doi: 10.1007/978-3-030-05728-2_20. (квартиль **Q4**).

Особистий внесок здобувача: ДТА та ДСК-ТГ вимірювання, побудова фазових діаграм, виготовлення електрохімічних комірок, вимірювання температурних залежностей ЕРС електрохімічних комірок, участь в аналізі та обговоренні експериментальних даних разом з співавторами, написання статті.

7. **Moroz M.** Phase equilibria and thermodynamics of selected compounds in the Ag–Fe–Sn–S system / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa // J. Electron. Mater. – 2018. – Vol. 47, Is. 9. – P. 5433–5442. Doi: 10.1007/s11664-018-6430-3. (квартиль **Q2**).

Особистий внесок здобувача: ДТА та ДСК-ТГ вимірювання, побудова фазових діаграм, розрахунок температурних залежностей теплоємностей сполук, а також значень основних термодинамічних функцій фаз, написання статті.

8. **Moroz M.** Thermodynamic properties of magnetic semiconductors $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ and $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ determined by the EMF method / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa // G. Lambotte, J. Lee, A. Allanore, S. Wagstaff (Eds.). The Minerals, Metals & Materials Series (MMMS). – Cham (Switzerland): Springer Nature Switzerland AG, 2018. – P. 87–98. Doi: 10.1007/978-3-319-72131-6_8. (квартиль **Q4**).

Особистий внесок здобувача: планування експерименту, вимірювання температурних залежностей ЕРС електрохімічних комірок, розрахунок значень та похибок термодинамічних функцій тетраїчних сполук, оформлення статті.

9. **Moroz M.** Determination of the thermodynamic properties of the $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ and $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ phases in the Ag–Cd–Sn–S system by the solid-state electrochemical cell method / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa // J. Chem. Thermodyn. – 2018. – Vol. 118. – P. 255–262. Doi: 10.1016/j.jct.2017.12.001. (квартиль **Q2**).

Особистий внесок здобувача: ДТА вимірювання, побудова фазових діаграм, виготовлення електрохімічних комірок, вимірювання температурних залежностей ЕРС електрохімічних комірок, обробка експериментальних даних, участь в оформленні статті та підготовка її до друку.

10. **Moroz M.** Thermodynamic properties of superionic phase $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$ determined by the EMF method / M. Moroz, F. Tesfaye, M. Prokhorenko, S. Prokhorenko, O. Reshetnyak // J. Phase Equilib. Diffus. – 2018. – Vol. 39, Is. 1. – P. 11–16. Doi: 10.1007/s11669-017-0602-3. (квартиль **Q2**).

Особистий внесок здобувача: планування експерименту, ДТА вимірювання, побудова фазових діаграм, синтез позитивних електродів електрохімічних комірок, аналіз одержаних результатів та написання статті з співавторами.

11. **Moroz M. V.** Thermodynamic study of phase equilibrium of superionic alloys of $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ system in the concentration range 0.0–0.4 and temperature range 370–395 K / M. V. Moroz, M. V. Prokhorenko, S. V. Prokhorenko, O. V. Reshetnyak // Arch. Thermodyn. – 2017. – Vol. 38, Is. 1. – P. 27–38. Doi: 10.1515/aoter-2017-0002. (квартиль **Q3**).

Особистий внесок здобувача: термодинамічний аналіз фазової стабільності сплавів твердого розчину досліджуваної системи, написання та підготовка до друку статті.

12. **Moroz M. V.** Thermodynamic properties of saturated solid solutions of the phases $\text{Ag}_2\text{PbGeS}_4$, $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4$ and $\text{Ag}_{6.72}\text{Pb}_{0.16}\text{Ge}_{0.84}\text{S}_{5.20}$ of the Ag–Pb–Ge–S system determined by EMF method / M. V. Moroz, P. Yu. Demchenko, M. V. Prokhorenko, O. V. Reshetnyak // J. Phase Equilib. Diffus. – 2017. – Vol. 38, Is. 4. – P. 426–433. Doi: 10.1007/s11669-017-0563-6. (квартиль **Q2**).

Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних комірок, вимірювання температурних залежностей ЕРС електрохімічних комірок, обробка експериментальних даних, написання статті.

13. **Moroz M. V.** Thermodynamic properties of saturated solid solutions of $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$ and Ag_8SnSe_6 compounds in the Ag–Sn–Se–Br system measured by the EMF method / M. V. Moroz, M. V. Prokhorenko, P. Yu. Demchenko, O. V. Reshetnyak // J. Chem. Thermodyn. – 2017. – Vol. 106. – P. 228–231. Doi: 10.1016/j.jct.2016.12.004. (квартиль **Q1**).

Особистий внесок здобувача: планування експерименту, участь в аналізі та обговоренні експериментальних даних, оформлення та підготовка до друку статті разом з співавторами.

14. **Moroz M. V.** Measurement of the thermodynamic properties of saturated solid solutions of compounds in the Ag–Sn–Se system by the EMF method / M. V. Moroz, M. V. Prokhorenko // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2015. – Vol. 89, No. 8. – P. 1325–1329. Doi: 10.1134/S0036024415080221. (квартиль **Q4**).

Особистий внесок здобувача: вимірювання ЕРС електрохімічних комірок, розрахунок термодинамічних функцій сполук, написання статті.

15. **Moroz M. V.** Phase equilibria and thermodynamic properties of phases in the Ag–Cd–Sn–Se system / M. V. Moroz, M. V. Prokhorenko // Inorg. Mater. – 2015. – Vol. 51, No. 8. – P. 799–805. Doi: 10.1134/S0020168515080130. (квартиль **Q3**).

Особистий внесок здобувача: встановлення фазових рівноваг вздовж окремих перерізів, розрахунок значення та похибок термодинамічних функцій сполук, аналіз одержаних результатів разом з співавторами, оформлення статті.

16. **Moroz M. V.** Determination of Thermodynamic Properties of Ag_3SBr Superionic Phase Using EMF Technique / M. V. Moroz, M. V. Prokhorenko, S. V. Prokhorenko // Russ. J. Electrochem. – 2015. – Vol. 51, No. 9. – P. 886–889. Doi: 10.1134/S1023193515090098. (квартиль **Q3**).

Особистий внесок здобувача: усталення рівноваги та фазові взаємодії у системі, розрахунок значень та похибок термодинамічних функцій сполуки.

17. **Moroz M. V.** Thermodynamic properties of phases of the Ag–Ge–Te system / M. V. Moroz, M. V. Prokhorenko, B. P. Rudyk // Russ. J. Electrochem. – 2014. – Vol. 50, No. 12. – P. 1177–1181. Doi: 10.1134/S1023193514120039. (квартиль **Q3**).

Особистий внесок здобувача: усталення рівноваги та фазові взаємодії у системі, розрахунок значень та похибок термодинамічних функцій сполук.

18. **Moroz M. V.** Thermodynamic properties of the intermediate phases of a Ag–Te–AgBr system / M. V. Moroz, M. V. Prokhorenko, P. Yu. Demchenko // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2013. – Vol. 87, No. 1. – P. 6–9. Doi: 10.1134/S0036024413010147. (квартиль **Q3**).

Особистий внесок здобувача: планування експерименту, розрахунок значень термодинамічних функцій сполук, написання статті разом з співавторами.

Наукові праці у фахових виданнях України:

1. **Мороз М. В.** Термодинамічні властивості срібловмісних сполук системи Ag–Fe–Sn–S, отриманих низькотемпературним твердофазним синтезом / М. В. Мороз, О. В. Решетняк, П. Ю. Демченко, М. В. Прохоренко, Л. В. Соляк, Б. П. Рудик, О. Б. Перевізник, С. В. Прохоренко // Укр. хім. журн. – 2020. – Т. 86, № 11. – С. 34–50. Doi: 10.33609/2708-129X.86.11.2020.34-50.

Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних комірок, вимірювання температурних залежностей ЕРС електрохімічних комірок, обробка експериментальних даних, написання статті разом з співавторами.

2. **Мороз М.** Термодинамічні властивості сполуки AgSnTe_2 / М. Мороз, П. Демченко, М. Прохоренко, С. Прохоренко, О. Перевізник, Б. Рудик, Л. Соляк, О. Решетняк // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2020. – Вип. 61, Ч. 2. – С. 383–393. Doi: 10.30970/vch.6102.383.

Особистий внесок здобувача: виготовлення електрохімічних комірок, вимірювання температурних залежностей ЕРС електрохімічних комірок, розрахунок значень термодинамічних функцій сполук, написання статті.

3. **Мороз М.В.** Рівноважний фазовий стан суперіонних сплавів системи $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ в концентраційному $0 \leq x \leq 0.5$ та температурному 465–490 К інтервалах / М.В. Мороз, О.Г. Миколайчук, Б.П. Рудик, Б.Д. Нечипорук, Л.В. Соляк // Вісник Львів. ун-ту. Серія фіз. – 2016. – Вип. 51. – С. 21–29.

Особистий внесок здобувача: планування експерименту, участь в аналізі та обговоренні експериментальних даних, написання статті разом з співавторами.

Наукова стаття у закордонному виданні:

1. Tesfaye F. An overview of advanced chalcogenide thermoelectric materials and their applications / F. Tesfaye, **М. Moroz** // J. Electron. Res. Appl. – 2018. – Vol. 2, Is. 2. – P. 28–41. Doi: 10.26689/jera.v2i2.337.

Особистий внесок здобувача: огляд ефективних термоелектричних халькогенідних матеріалів, аналіз можливості їх використання як твердий електроліт електрохімічних комірок.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Мороз М.** Термодинамічні властивості трикомпонентних сполук систем $\text{Ag-Te-}\{\text{Br, Cl}\}$ та фазові рівноваги за їхньої участі / М. Мороз, П. Демченко, О. Перевізник, О. Решетняк // Збірних наукових праць XVIII наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2021”, 31 травня – 2 червня 2021. – Львів, 2021. – С. Ф7. (*Стендова доповідь*)

2. **Мороз М. В.** Термодинамічні властивості сполук системи Ag-Te-AgCl / М. В. Мороз, П. Ю. Демченко, О. Б. Перевізник, М. В. Прохоренко, С. В. Прохоренко, О. В. Решетняк // Матеріали I Міжнародної наукової конференції “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”, 12–14 травня 2021. – Луцьк, 2021. – С. 148–149. (*Заочна участь*).

3. **Moroz M.** Thermodynamic examination of quaternary compounds in the Ag-Fe-Ge(Sn)-Se systems by the solid-state EMF method / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, B. Rudyk, L. Soliak, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa // 150th Annual Meeting & Exhibition TMS 2021 Virtual: conference proceedings, 15–18 March 2021. – 2021. URL: <http://www.programmaster.org/PM/PM.nsf/ApprovedAbstracts/37D795B931CBA1A>

98525859600354B14?OpenDocument (дата звернення: 12.05.2021). (*Заочна участь*).

4. **Moroz M.** Non-activation synthesis and thermodynamic properties of nanoscale ternary compounds of the Ag–Te–Br system / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, O. Pereviznyk, S. Prokhorenko, O. Reshetnyak // 1st international research and practice conference “Nanoobjects and Nanostructuring” (N&N–2020): Book of Abstracts, 20–23 September 2020. – Lviv, 2020. – P. 59. (*Стендова доповідь*).

5. **Мороз М. В.** Термодинамічні властивості рівноважної з Ge суперіонної сполуки Ag_3TeBr / М. В. Мороз, О. В. Решетняк, П. Ю. Демченко, О. Б. Перевізник, Б. П. Рудик, Л. В. Соляк // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених Фізика, електроніка, електротехніка – 2020, 20–24 квітня 2020. – Суми, 2020. – С. 69. (*Заочна участь*).

6. **Мороз М. В.** Термодинамічні властивості сполуки AgSnTe_2 / М. В. Мороз, О. В. Решетняк // Звітна наукова конференція Львівського національного університету імені Івана Франка за 2019 рік. Секція хімічних наук, підсекція фізичної та колоїдної хімії: Тези доповідей. Львів, 3–7 лютого 2020 р. Присвячено 25-річчю наукової школи «Фізико-хімія полімерів» кафедри фізичної та колоїдної хімії / О. В. Решетняк, О. М. Герцик (ред.). – Львів : Малий видавничий центр хімічного та фізичного факультетів ЛНУ імені Івана Франка, 3–7 лютого 2020. – Львів, 2020. – С. 5–6. (*Усна доповідь*).

7. Tesfaye F. The Fast Silver Ion Conducting Solid-state Electrolytes for Deriving Thermodynamic Data / F. Tesfaye, **M. Moroz**, D. Lindberg, P. Taskinen, L. Hupa // CALPHAD XLVIII Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry: Book of Abstracts, 2–7 June 2019. – Singapore, 2019. – P. O36. (*Заочна участь*).

8. **Moroz M.** Thermal Stability and Thermodynamics of the $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa // 148th Annual Meeting & Exhibition TMS 2019: conference proceedings, 10–14 March 2019. – San Antonio (USA), 2019. URL: <http://www.programmaster.org/PM/PM.nsf/ApprovedAbstracts/81C72FDE636E0BE5852582BD00535994?OpenDocument> (дата звернення: 12.05.2021). (*Заочна участь*).

9. Tesfaye F. Thermodynamic investigation of selected metal sulfates for controlling fouling and slagging during combustion / F. Tesfaye, **M. Moroz**, D. Lindberg, L. Hupa, I.-H. Jung // 23rd International conference on Fluidized Bed Conversion (FBC): Book of Abstracts, 13–17 May 2018. – Seoul (South Korea), 2018. – P. C1070–1077. (*Заочна участь*).

10. **Moroz M.** Determination of the thermodynamic properties of the $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{I}$ superionic phase by the solid-state electrochemical cell method / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa // VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар

студентів, аспірантів і молодих учених “Прикладні аспекти електрохімічного аналізу”: Збірник наукових праць. Частина 1, 4–7 червня 2018. – Львів, 2018. – С. 118–120. (Заочна участь).

11. **Moroz M.** Thermodynamic Properties of Magnetic Semiconductors $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ and $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ Determined by the EMF Method / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, B. Rudyk, L. Soliak, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa // 147th Annual Meeting & Exhibition TMS 2018: conference proceedings, 11–15 March 2018. – Phoenix (USA), 2018. – P. 181. URL: <http://www.programmaster.org/PM/PM.nsf/ApprovedAbstracts/5A51C4D860CD8C938525814E004CBEFF?OpenDocument> (дата звернення: 12.05.2021). (Усна доповідь).

12. **Moroz M.** Thermodynamic Properties of Superionic Phase $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$ Determined by EMF Method / M. Moroz, F. Tesfaye, M. Prokhorenko, O. G. Mykolaychuk, O. Reshetnyak // Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials – FNMA’17 and The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems – PDS’17: Abstract Book, 25–29 September 2017. – Lviv & Yaremche (Ukraine), 2017. – P. 111–112. (Заочна участь).

13. **Мороз М. В.** Іонна Ag^+ електропровідність та термодинамічні властивості магнітного напівпровідника AgFeTe_2 / М. В. Мороз, М. В. Прохоренко, Б. П. Рудик, Б. Д. Нечипорук, Л. В. Соляк // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених Фізика, електроніка, електротехніка – 2017, 17–21 квітня 2017. – Суми, 2017. – С. 35–36. (Усна доповідь).

14. **Мороз М. В.** Термодинамічні властивості насичених твердих розчинів фаз $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$ та Ag_8SnSe_6 системи Ag-Sn-Se-Br визначені методом ЕРС / М. В. Мороз, М. В. Прохоренко, С. В. Прохоренко, Б. П. Рудик, Б. Д. Нечипорук // Матеріали ІV всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи”, 28–29 жовтня 2016. – Луцьк, 2016. – С. 50–53. (Усна доповідь).

15. **Moroz M. V.** Thermodynamic properties of $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_{6.69}\text{GeSe}_5\text{I}_{0.69}$ superionic compounds determined by a solid electrolyte EMF method / M. V. Moroz, O. V. Reshetnyak, S. V. Prokhorenko // SCIT2016: Systems, Control and Information Technology: Book of Abstracts, 20–21 may 2016. – Warsaw (Poland), 2016. – P. 44. (Заочна участь).

16. **Мороз М. В.** Термодинамічні властивості суперіонної фази Ag_3SBr / М. В. Мороз, М. В. Прохоренко, Б. П. Рудик, Б. Д. Нечипорук, Л. В. Соляк // Матеріали науково-технічної конференції Фізика, електроніка, електротехніка – 2015, 20–25 квітня 2015. – Суми, 2015. – С. 34. (Усна доповідь).

Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Tesfaye F. Investigation of the K-Mg-Ca sulfate system as part of monitoring problematic phase formations in renewable-energy power plants / F. Tesfaye, D. Lindberg, **M. Moroz**, L. Hupa // *Energies*. – 2020. – Vol. 13, Is. 20. – P. 5366(1–12). Doi: 10.3390/en13205366.

2. Tasfaye F. High-temperature oxidation of bismuth- and antimony-based sulfosalts / F. Tesfaye, D. Sukhomlinov, D. Lindberg, **M. Moroz**, P. Taskinen, L. Hupa // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* – 2019. – Vol. 40, Is 1. – P. 67–78. Doi: 10.1080/08827508.2018.1481061.

3. Tesfaye F. Thermochemical data of selected phases in the $\text{FeO}_x\text{-FeSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ system / F. Tesfaye, I-H. Jung, M-K. Paek, **M. Moroz**, D. Lindberg, L. Hupa // G. Lambotte, J. Lee, A. Allanore, S. Wagstaff (Eds.). *The Minerals, Metals & Materials Series (MMMS)*. – Cham (Switzerland): Springer Nature Switzerland AG, 2019. – P. 227–240. Doi: 10.1007/978-3-030-05728-2_21.

АНОТАЦІЯ

Мороз М. В. Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія (102 Хімія). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2021.

Дисертаційна робота присвячена встановленню складу, умов синтезу та термодинамічних властивостей сполук окремих ділянок рівноважного T - x простору халькогенідних та халькогалогенідних систем $\text{Ag-B}^{\text{II}}\text{-X}^{\text{VI}}$, $\text{Ag-X}^{\text{VI}}\text{-Y}^{\text{VII}}$, $\text{Ag-B}^{\text{II}}\text{-D}^{\text{IV}}\text{-X}^{\text{VI}}$, $\text{Ag-B}^{\text{II}}\text{-X}^{\text{VI}}\text{-Y}^{\text{VII}}$ та $\text{Ag-D}^{\text{IV}}\text{-X}^{\text{VI}}\text{-Y}^{\text{VII}}$ ($\text{B}^{\text{II}} = \text{Zn, Cd, Hg, Fe}$; $\text{D}^{\text{IV}} = \text{Ge, Sn, Pb}$; $\text{X}^{\text{VI}} = \text{S, Se, Te}$; $\text{Y}^{\text{VII}} = \text{Cl, Br, I}$) за $T < 600$ К. Методами фізико-хімічного аналізу побудовано T - x діаграми стану окремих перерізів систем. Вперше запропоновано науковий підхід до встановлення фазових рівноваг в три- та чотириелементних системах за температур, коли існують кінетичні перешкоди досягненню рівноважного стану. В основі підходу – синтез рівноважного набору фаз окремих областей концентраційного простору систем із фазово нерівноважних сумішей простих речовин, простих речовин та бінарних чи тернарних сполук в позитивних електродах електрохімічних комірок (ЕХК). За таких умов відбувається зміщення катіонів Ag^+ з лівого електроду в ділянку правого електроду ЕХК, що контактує з твердим електролітом. Катіони срібла виконують роль малих центрів зародження рівноважних фаз.

В ЕХК здійснено низькотемпературний ($T < 600$ К) електрохімічний синтез рівноважного набору фаз із метастабільних сумішей компонентів окремих частин концентраційного простору досліджуваних систем. Низькотемпературним методом вперше синтезовано халькогеніди (AgFeS_2 , Ag_2FeS_2 , Ag_2FeSe_2 і Ag_2FeTe_2 та низькотемпературні модифікації сполук AgFeSe_2 , AgFeTe_2 , $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSnSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ і $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$) та халькогалогеніди ($\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}$, $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$, $\text{Ag}_{19}\text{Te}_6\text{Cl}_7$, $\text{Ag}_{19}\text{Te}_6\text{Br}_7$, Ag_3TeBr , $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Br}$, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ і $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$). Вперше виявлено, що в T - x просторі відповідних систем високо-та низькотемпературні модифікації сполук AgFeSe_2 , AgFeTe_2 , $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSnSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$ розділені двофазною ділянкою. Просторове положення виокремлених фазових областей відносно точки срібла використано для з'ясування рівнянь сумарних потенціалвизначаючих реакцій, розрахунку співвідношень компонентів правого електроду електрохімічної комірки. За температурними залежностями ЕРС досліджених ЕХК вперше визначено основні термодинамічні функції (енергію Гіббса, ентальпію та ентропію) тридцяти тернарних та тетрарних сполук. Для частини з них знайдено аналітичні рівняння температурних змін теплоємностей та розраховано ентальпії поліморфних перетворень. Встановлено можливість оцінки метастабільного стану фаз за $T < 600$ К. Результати розрахунків термодинамічних функцій сполук також можуть бути використані для моделювання фазового простору багатоелементних систем CALPHAD методами.

Ключові слова: халькогеніди, халькогалогеніди, електрохімічна комірка, метод ЕРС, низькотемпературний синтез, фазові діаграми, термодинамічні функції, енергія Гіббса, ентальпія, ентропія, теплоємність.

АННОТАЦІЯ

Мороз Н. В. Термодинамические свойства халькогенидов и халькогалогенидов некоторых переходных металлов и фазовые диаграммы систем на их основе. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (102 Химия). – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Министерство образования и науки Украины, Львов, 2021.

Диссертационная работа посвящена установлению формульного состава, условий синтеза и термодинамических свойств соединений отдельных участков равновесного T - x пространства халькогенидных и халькогалогенидных систем

$Ag-B^{II}-X^{VI}$, $Ag-X^{VI}-Y^{VII}$, $Ag-B^{II}-D^{IV}-X^{VI}$, $Ag-B^{II}-X^{VI}-Y^{VII}$ и $Ag-D^{IV}-X^{VI}-Y^{VII}$ ($B^{II} = Zn, Cd, Hg, Fe$; $D^{IV} = Ge, Sn, Pb$; $X^{VI} = S, Se, Te$; $Y^{VII} = Cl, Br, I$) при $T < 600$ К. Методами физико-химического анализа построены T - x диаграммы состояния отдельных сечений систем. Впервые предложен научный подход к установлению фазовых равновесий в трех- и четырехэлементных системах при температурах, когда существуют кинетические препятствия достижению равновесного состояния. В основе подхода – синтез равновесного набора фаз отдельных областей концентрационного пространства систем с фазово неравновесных смесей простых веществ, простых веществ и двух- или трехэлементных соединений в положительных электродах электрохимических ячеек. При таких условиях происходит смещение катионов Ag^+ с левого электрода в область правого электрода, контактирующего с твердым электролитом. Катионы серебра выполняют роль малых центров зарождения равновесных фаз.

В электрохимических ячейках осуществлен низкотемпературный ($T < 600$ К) электрохимический синтез равновесного набора фаз с метастабильных смесей компонентов отдельных частей концентрационного пространства исследуемых систем. Низкотемпературным методом впервые синтезированы халькогениды ($AgFeS_2$, Ag_2FeS_2 , Ag_2FeSe_2 , Ag_2FeTe_2 и низкотемпературные модификации соединений $AgFeSe_2$, $AgFeTe_2$, Ag_2FeSnS_4 , $Ag_2FeSn_3S_8$, $Ag_2FeGeSe_4$, $Ag_2FeSnSe_4$, $Ag_2FePbSe_4$, $Ag_2FeGeTe_4$) и халькогалогениды ($Ag_{23}Te_{12}Cl$, Ag_5Te_2Cl , $Ag_{10}Te_4Cl_3$, $Ag_{19}Te_6Cl_7$, $Ag_{19}Te_6Br_7$, Ag_3TeBr , Ag_5Te_2Br , $Ag_{10}Te_4Br_3$, $Ag_{23}Te_{12}Br$, Ag_7SnSe_5Br). В T - x пространстве соответствующих систем высоко- и низкотемпературные модификации соединений $AgFeSe_2$, $AgFeTe_2$, $Ag_2FeGeSe_4$, $Ag_2FeSnSe_4$, $Ag_2FePbSe_4$ и $Ag_2FeGeTe_4$ разделены двухфазной областью. Пространственное положение установленных фазовых областей относительно точки серебра использовано для записи уравнений суммарных потенциалопределяющих реакций, расчета соотношений компонентов правого электрода электрохимической ячейки. На основе температурных зависимостей ЭДС исследованных электрохимических ячеек впервые определены основные термодинамические функции (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия) тридцати трех- и четырехэлементных соединений. Для части соединений найдены аналитические уравнения температурных изменений теплоемкостей и рассчитаны энтальпии полиморфных превращений. Установлена возможность оценки метастабильного состояния фаз при $T < 600$ К.

Ключевые слова: халькогениды, халькогалогениды, электрохимическая ячейка, метод ЭДС, низкотемпературный синтез, фазовые диаграммы, термодинамические функции, энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, теплоемкость.

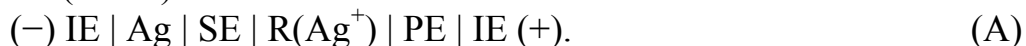
ABSTRACT

Moroz M. V. Thermodynamic properties of chalcogenides and chalcogenides of some transition metals and phase diagrams of the systems based thereon. – Qualifying scientific work on the right of manuscript.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Chemical Sciences in specialty 02.00.04 – Physical Chemistry (102 Chemistry). Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The thesis is devoted to the establishment of the formula composition, synthesis conditions and thermodynamic properties of compounds of separate sections of the equilibrium T - x space of the chalcogenide and chalcogenide systems $\text{Ag}-B^{\text{II}}-X^{\text{VI}}$, $\text{Ag}-X^{\text{VI}}-Y^{\text{VII}}$, $\text{Ag}-B^{\text{II}}-D^{\text{IV}}-X^{\text{VI}}$, $\text{Ag}-B^{\text{II}}-X^{\text{VI}}-Y^{\text{VII}}$, and $\text{Ag}-D^{\text{IV}}-X^{\text{VI}}-Y^{\text{VII}}$ ($B^{\text{II}} = \text{Zn, Cd, Hg, Fe}$; $D^{\text{IV}} = \text{Ge, Sn, Pb}$; $X^{\text{VI}} = \text{S, Se, Te}$; $Y^{\text{VII}} = \text{Cl, Br, I}$) at $T < 600$ K. The XRD, DTA, and DSC-TG methods were used to investigate the phase diagrams of parts of the systems. A new scientific approach was proposed to determine phase equilibria in the three- and four-element systems at temperatures with kinetic obstacles to achieving equilibrium.

The boundaries of the equilibrium phase regions of silver-based systems and electromotive force (EMF) measurements were established by using the following electrochemical cells (ECCs):



The vertical lines in the solid-state cell (A) denote physical contact of the components, IE is the inert electrode (graphite), Ag is the negative (left) electrode, SE is the solid-state Ag^+ -conducting electrolyte (Ag_2GeS_3 , $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ or $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}$ glasses), PE is the positive (right) electrode, and $\text{R}(\text{Ag}^+)$ is the region of the spatial positive charge of Ag^+ ion diffusion into non-equilibrium PE phase mixture.

The samples for the positive electrodes of ECCs were prepared by two methods. According to the 'classic scheme', PE consists of a well-mixed equilibrium composition of fine powders (particle size $\sim 5 \mu\text{m}$) of pre-synthesized compounds and elements. According to the low-temperature ($T \leq 600$ K) electrochemical synthesis of the equilibrium set of phases that we propose, positive electrodes at the stage of the cell preparation are fine-powder, well-mixed, and metastable mixtures of elements and/or binary compounds. The ratios of PE components are determined from the overall potential-forming equations in the respective phase fields. The synthesis of the equilibrium set of phases is performed in the $\text{R}(\text{Ag}^+)$ region of ECCs. The rate of the formation of the equilibrium compounds is the function of temperature as it is related to the diffusion of atoms within the $\text{R}(\text{Ag}^+)$ region.

Silver cations in (A) type cell diffuse from the left to the right ECC electrode for thermodynamic reasons. In the case of the equilibrium set of phases of PE, Ag^+ ions and electrons e^- are gathered on either side of the SE | PE boundary and the ECC EMF value is determined by the PE phase composition. We have determined that in the case of the metastable set of phases of PE, Ag^+ ions diffuse through the SE | PE boundary, i.e., the formation of an $\text{R}(\text{Ag}^+)$ region within the PE is observed. Silver cations within $\text{R}(\text{Ag}^+)$ do not react with PE components, acting not as a phase

but as small nucleation centers of equilibrium compounds. Electric neutrality of $R(\text{Ag}^+)$ is provided by electrons shifted from the PE. Localization of electrons on the bonding orbitals of intermediate metastable groupings of atoms formed in $R(\text{Ag}^+)$ in the transition from the metastable to equilibrium set of phases is predicted.

ECC components in powder form were pressed at $(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^8$ Pa through 2 mm diameter holes arranged in the fluoroplast matrix up to density $\rho = (0.93 \pm 0.02) \cdot \rho_0$, where ρ_0 is the experimentally determined density of cast samples. Prepared cell together with an aluminum sheet was placed in a quartz tube with opening for gas influx and exit. EMF measurements were performed in the dry argon gas continuously flowing from the negative to the positive electrode at the rate of $\sim 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Cell EMF was determined by a high-resistance digital voltmeter.

Chalcogenides (AgFeS_2 , Ag_2FeS_2 , Ag_2FeSe_2 , Ag_2FeTe_2 , low-temperature modifications of AgFeSe_2 , AgFeTe_2 , $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSnSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$, and $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$) and chalcogenides ($\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Cl}$, $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$, $\text{Ag}_{19}\text{Te}_6\text{Cl}_7$, $\text{Ag}_{19}\text{Te}_6\text{Br}_7$, Ag_3TeBr , $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Br}$, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, and $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$) were synthesized for the first time by the low-temperature method. The high- and low-temperature modifications of the AgFeSe_2 , AgFeTe_2 , $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSnSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$, and $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$ compounds are separated in the T - x space of the respective systems by two-phase sections. The spatial position of the established phase regions relative to figurative point of Ag was used to write the equations of the overall potential-forming reactions and to calculate the ratios of the components of the PE of ECCs. From the temperature dependences of EMF of investigated cells, the principal thermodynamic functions (Gibbs energy, enthalpy, and entropy) of 30 ternary and quaternary compounds were determined for the first time. The correctness of the division of the equilibrium concentration spaces of the investigated systems and calculated thermodynamic values of the compounds is validated by the agreement of Gibbs energy values calculated in different phase regions. For instance, $\Delta_f G^\circ$ values of the $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ compound were calculated from the E vs T dependences of two different potential-forming processes: the decomposition of $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ into Ag_2Se , PbSe , and AgFeSe_2 in the phase region Ag_2Se – PbSe – AgFeSe_2 – $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ (**I**), and the synthesis of $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ from PbSe , FeSe_2 , and pure elements Ag, Se in the phase region PbSe – FeSe_2 – Se – $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ (**II**). These processes involve all compounds of the concentration space Ag_2Se – PbSe – Se – FeSe_2 – AgFeSe_2 – Ag_2Se . The convergence within the experiment error of the calculated Gibbs energy values for $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ compound, $(248.9 \pm 15.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in phase region (**I**) and $(250.5 \pm 15.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in phase region (**II**), the relative difference is less than 1%, serves as the confirmation of: phase composition and triangulation of the equilibrium concentration space Ag_2Se – PbSe – Se – FeSe_2 – AgFeSe_2 – Ag_2Se of the Ag–Fe–Pb–Se system, and of the validity of the calculated values of the thermodynamic functions of the ternary (AgFeSe_2 and Ag_2FeSe_2) and quaternary ($\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$) compounds.

Keywords: chalcogenides, chalcogenides, electrochemical cell, EMF method, low-temperature synthesis, phase diagrams, thermodynamic functions, Gibbs energy, enthalpy, entropy, heat capacity.

Підписано до друку 22.07.2021 р. Формат 60×90¹/₁₆.
Ум.-друк. арк. 1,9. Тираж 100 прим.
Зам. № 5546.

*Видавець і виготовлювач
Національний університет
водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, м. Рівне, 33028.*

*Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного
реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів
видавничої продукції РВ № 31 від 26.04.2005 р.*