МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА ТА ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ

СИНТЕЗ, ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ ТА ХАЛЬКОГАЛОГЕНІДНИХ СИСТЕМ РІЗНОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Наукова робота на здобуття премії Президента України для молодих вчених у 2022 році

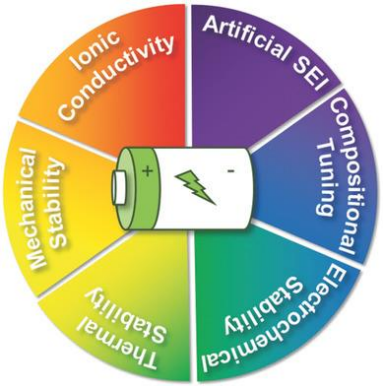
Автор: д.х.н., професор МОРОЗ Микола Володимирович

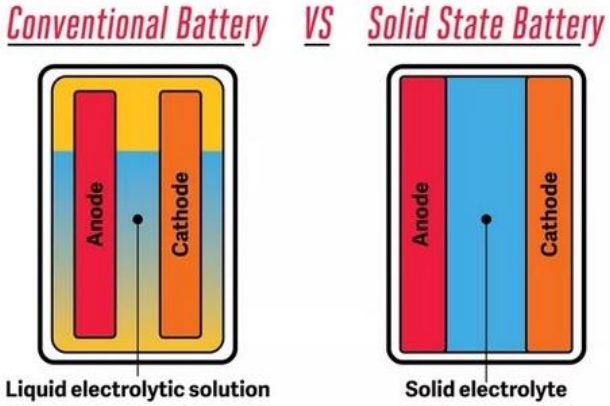
Рівне - 2022

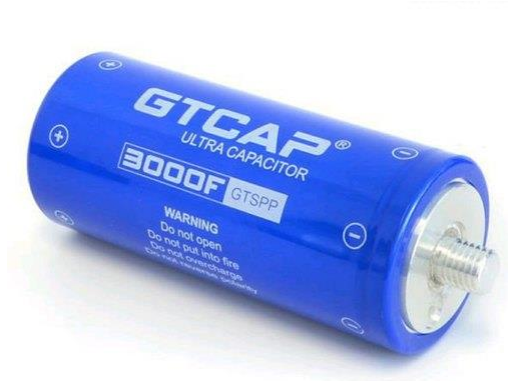
1. АКТУАЛЬНІСТЬ

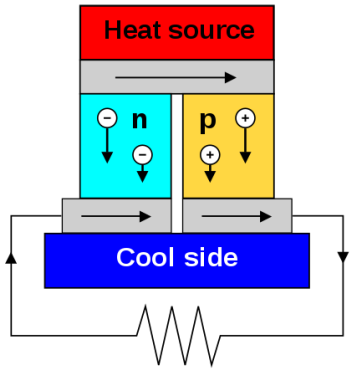
Актуальність теми: халькогеніди та халькогалогеніди систем Ag–B^{II}–X^{VI}, Ag–X^{VI}–Y^{VII}, Ag–B^{II}–D^{IV}–X^{VI}, Ag–B^{II}–X^{VI}–Y^{VII} та Ag–D^{IV}–X^{VI}–Y^{VII} (B^{II} = Zn, Cd, Hg, Pb, Fe; D^{IV} = Ge, Sn, Pb; X^{VI} = S, Se, Te; Y^{VII} = Cl, Br, I) є перспективними напівпровідниковими сполуками для виготовлення суперконденсаторів, фотоелектричних елементів, приладів нелінійної оптики, світлодіодів, термоелектричних перетворювачів енергії тощо. Згідно літературних даних, термодинамічні властивості багатоелементних сполук та фазові діаграми систем на їхній основі вивчені недостатньо.

Мета роботи: визначити умови синтезу, термодинамічні властивості, фазовий склад та параметри питомої іонної провідності багатоелементних халькогенідів та халькогалогенідів перерахованих систем.



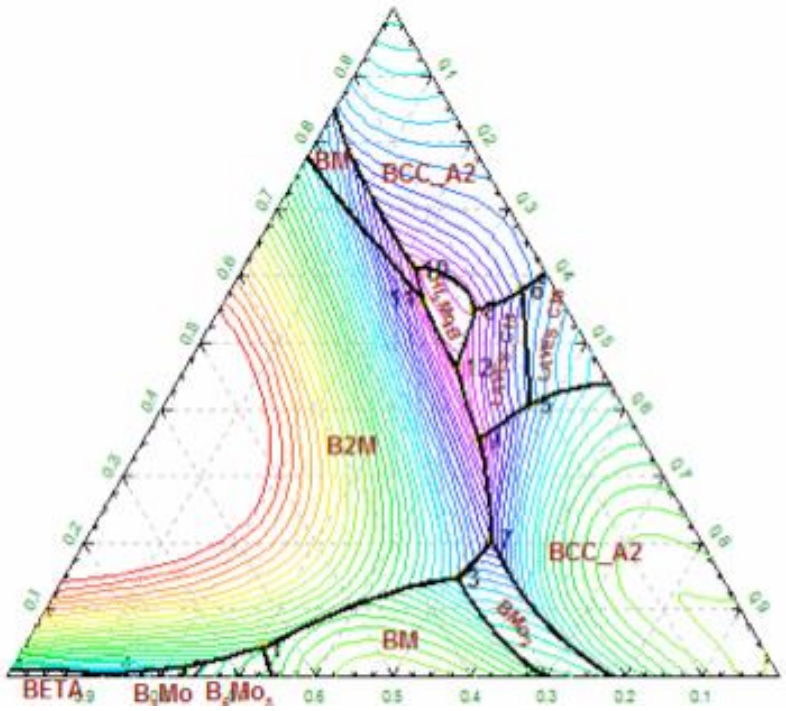






1. АКТУАЛЬНІСТЬ

Представлені в роботі значення основних термодинамічних функцій сполук є основою для подальшого моделювання фазового простору багатоелементних систем ***CALPHAD*** (***CAL****culation of* ***PHA****se* ***D****iagrams*) методами. ***CALPHAD*** розрахунки ґрунтуються на положенні, що фазова діаграма - це відображення рівноважних термодинамічних властивостей системи. Властивості системи визначаються сукупністю характеристик окремих фаз, що формують таку систему.



2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

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

Рис. 1. Фотографії частини експериментального обладнання

3. БУДОВА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОМІРКИ (ЕХК)

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

$$(-)\ \mathbf{IE}\ |\ \mathbf{Ag}\ |\ \mathbf{TE}\ |\ \mathbf{R(Ag^+)}\ |\ \mathbf{ПЕ}\ |\ \mathbf{IE}\ (+), \qquad (A)$$

де **IE** – інертний електрод (графіт), **Ag** – лівий (негативний) електрод (порошкоподібне срібло), **TE** – твердий електроліт (стекла Ag_2GeS_3, Ag_3GeS_3Br, Ag_3GeS_3I), **ПЕ** – правий (позитивний) електрод, **R(Ag⁺)** – область просторового позитивного заряду із іонів Ag^+ у випадку нерівноважної суміші фаз ПЕ.

Синтез рівноважного набору фаз за участі тернарних та тетрарних сполук здійснено в області $R(Ag^+)$. Катіони срібла, що змістилися з лівого до правого електроду ЕХК, виконують роль малих центрів зародження рівноважних сполук.

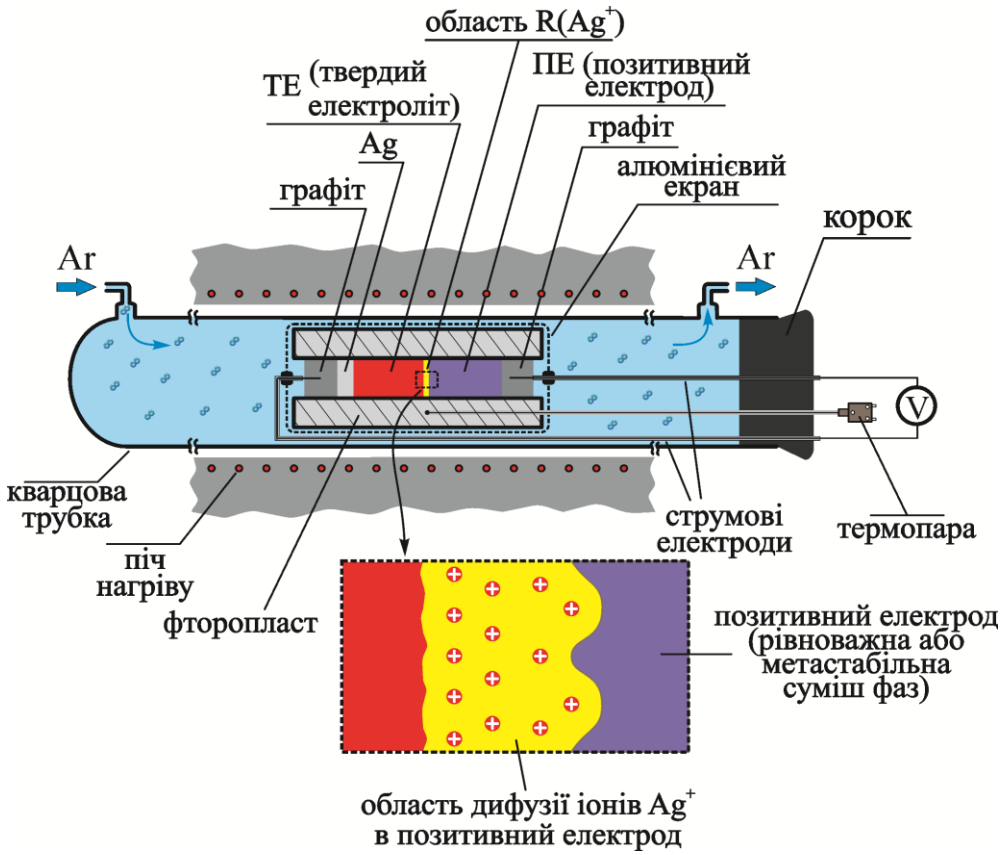


Рис. 2. Схема твердотільної електрохімічної комірки для вимірювань ЕРС та її розміщення в печі нагріву

4. ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ

4.1. Система Ag–Fe–S

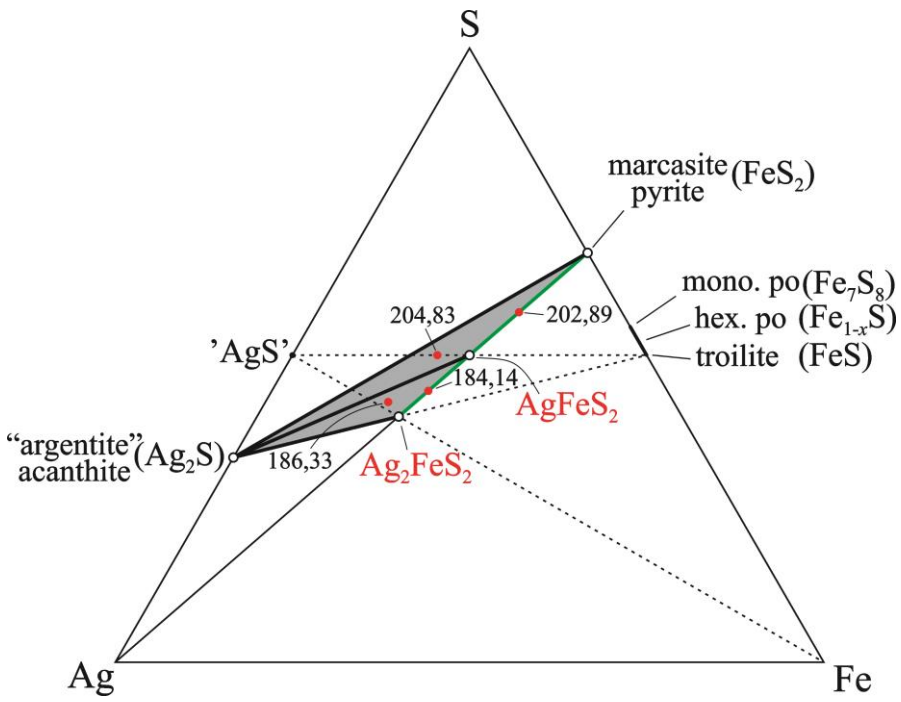


Рис. 3. Фазові рівноваги системи Ag–Fe–S в частині Ag–Ag_2S–FeS_2 за T<600 К. Для двох двофазних та двох трифазних областей вказано значення ЕРС (мВ) комірок за T=460 К

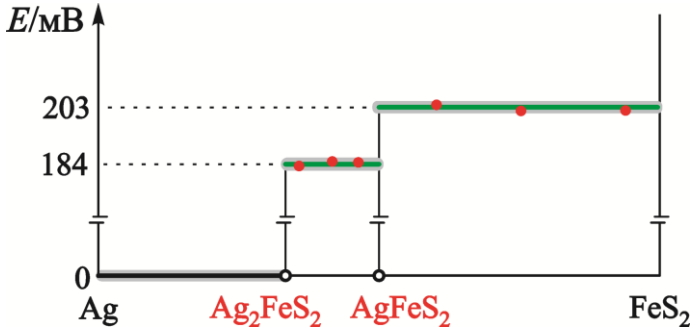


Рис. 4. Значення ЕРС ЕХК з ПЕ фазової області Ag-FeS_2 за T=460 К

Електрохімічні процеси та сумарні потенціалвизначаючі реакції, що здійснюються в ПЕ ЕХК фазових областей FeS_2–$AgFeS_2$ **(I)** та $AgFeS_2$–Ag_2FeS_2 **(II)** мають вигляд:

$Ag = Ag^+ + e^-$ – лівий напівелемент; (5)

$Ag^+ + e^- + FeS_2 = AgFeS_2$ – правий напівелемент; (6)

$Ag + FeS_2 = AgFeS_2$ – сумарна потенціалвизначаюча реакція (R1)

та

$Ag = Ag^+ + e^-$ – лівий напівелемент; (7)

$Ag^+ + e^- + AgFeS_2 = Ag_2FeS_2$ – правий напівелемент; (8)

$Ag + AgFeS_2 = Ag_2FeS_2$ – сумарна потенціалвизначаюча реакція. (R2)

За реакціями (R1) та (R2) встановлено співвідношення компонентів гетерофазної суміші ПЕ.

Приклад розрахунку співвідношення компонентів ПЕ ЕХК фазової області **(I)**:

$$\underbrace{2AgFeS_2}_{} + 2FeS_2$$

$$\underbrace{Ag_2S}_{} + \underbrace{FeS}_{} + \underbrace{FeS_2 + 2FeS_2}_{}$$

$$1 : 1 : 3$$

4.1. Система Ag–Fe–S

Таблиця 1. Коефіцієнти залежності *E*=*f*(*T*) для ЕХК з ПЕ, склад якої відповідав фазовій області **(I)** системи Ag–Fe–S

T_i	E_i	$(T_i-\bar{T})$	$(T_i-\bar{T})^2$	$\tilde{E}_i$	$(E_i-\tilde{E}_i)$	$(E_i-\tilde{E}_i)^2$
К	мВ	К	К^2	мВ	мВ	мВ^2
455,1	202,01	−31,99	1023,54	202,03	−0,02	0,00
460,0	202,89	−27,09	734,02	202,96	−0,07	0,00
465,0	203,93	−22,09	488,09	203,90	0,03	0,00
469,9	204,84	−17,19	295,59	204,83	0,01	0,00
474,8	205,76	−12,29	151,11	205,76	0,00	0,00
479,7	206,65	−7,39	54,65	206,69	−0,04	0,00
484,7	207,72	−2,39	5,73	207,63	0,09	0,01
489,6	208,58	2,51	6,29	208,56	0,02	0,00
494,5	209,53	7,41	54,87	209,49	0,04	0,00
499,4	210,48	12,31	151,47	210,42	0,06	0,00
504,3	211,33	17,21	296,09	211,34	−0,01	0,00
509,2	212,18	22,11	488,73	212,27	−0,09	0,01
514,1	213,22	27,01	729,39	213,20	0,02	0,00
519,0	214,09	31,91	1018,07	214,13	−0,04	0,00
$\bar{T}$=487,09	$\bar{E}$=208,09	–	$\Sigma(T_i-\bar{T})^2$ = 5497,63 =	–	–	$\Sigma(E_i-\tilde{E}_i)^2$ =0,03

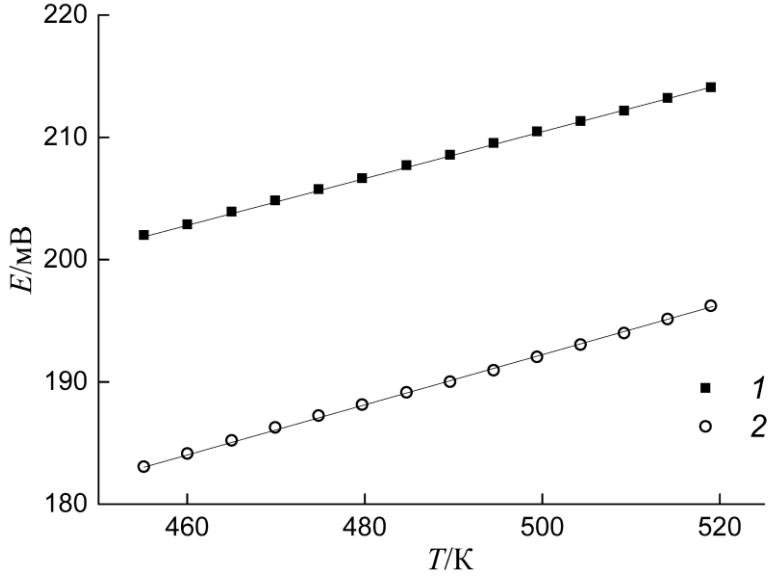


Рис. 5. Температурні залежності ЕРС ЕХК у яких склад ПЕ відповідав фазовим областям **(I)** та **(II)** – криві (*1*) та (*2*), відповідно

Таблиця 2. Залежності *E*=*f*(*T*) в інтервалі 455-519 К для ЕХК з ПЕ, склад яких відповідав фазовим областям **(I)** та **(II)** системи Ag–Fe–S

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

Приклад розрахунку термодинамічних властивостей сполуки $AgFeS_2$

Енергія Ґіббса, ентальпія та ентропія реакції (R1) пов'язані з енергією Ґіббса, ентальпією та ентропією сполук FeS_2, $AgFeS_2$ та Ag співвідношеннями:

$$\Delta_{r(R1)}G^\circ = \Delta_f G^\circ_{AgFeS_2} - \Delta_f G^\circ_{FeS_2}; \quad (9)$$

$$\Delta_{r(R1)}H^\circ = \Delta_f H^\circ_{AgFeS_2} - \Delta_f H^\circ_{FeS_2}; \quad (10)$$

$$\Delta_{r(R1)}S^\circ = S^\circ_{AgFeS_2} - S^\circ_{Ag} - S^\circ_{FeS_2}. \quad (11)$$

З рівнянь (9)–(11) отримаємо:

$$\Delta_f G^\circ_{AgFeS_2} = \Delta_f G^\circ_{FeS_2} + \Delta_{r(R1)}G^\circ; \quad (12)$$

$$\Delta_f H^\circ_{AgFeS_2} = \Delta_f H^\circ_{FeS_2} + \Delta_{r(R1)}H^\circ; \quad (13)$$

$$S^\circ_{AgFeS_2} = S^\circ_{Ag} + S^\circ_{FeS_2} + \Delta_{r(R1)}S^\circ. \quad (14)$$

Таблиця 3. 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_2FeS_2	191,3 ± 3,1	191,5 ± 3,5	176,0 ± 2,5

Температурні залежності енергії Ґіббса (кДж·моль$^{-1}$) утворення сполук $AgFeS_2$ та Ag_2FeS_2 в інтервалі 455-519 К описують рівняння:

$$\Delta_f G_{AgFeS_2} = -(182{,}7 \pm 3{,}1) + (20{,}2 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-3}T; \quad (15)$$

$$\Delta_f G_{Ag_2FeS_2} = -(191{,}5 \pm 3{,}5) + (0{,}71 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-3}T. \quad (16)$$

Достовірність отриманих значень термодинамічних функцій тернарних сполук підтверджено розрахунками енергій Ґіббса тетрарних сполук Ag_2FeSnS_4 та $Ag_2FeSn_3S_8$.

4.2. Система Ag–Fe–Sn–S

Система Ag–Fe–Sn–S характеризується двома тетрарними сполуками Ag_2FeSnS_4 та $Ag_2FeSn_3S_8$.

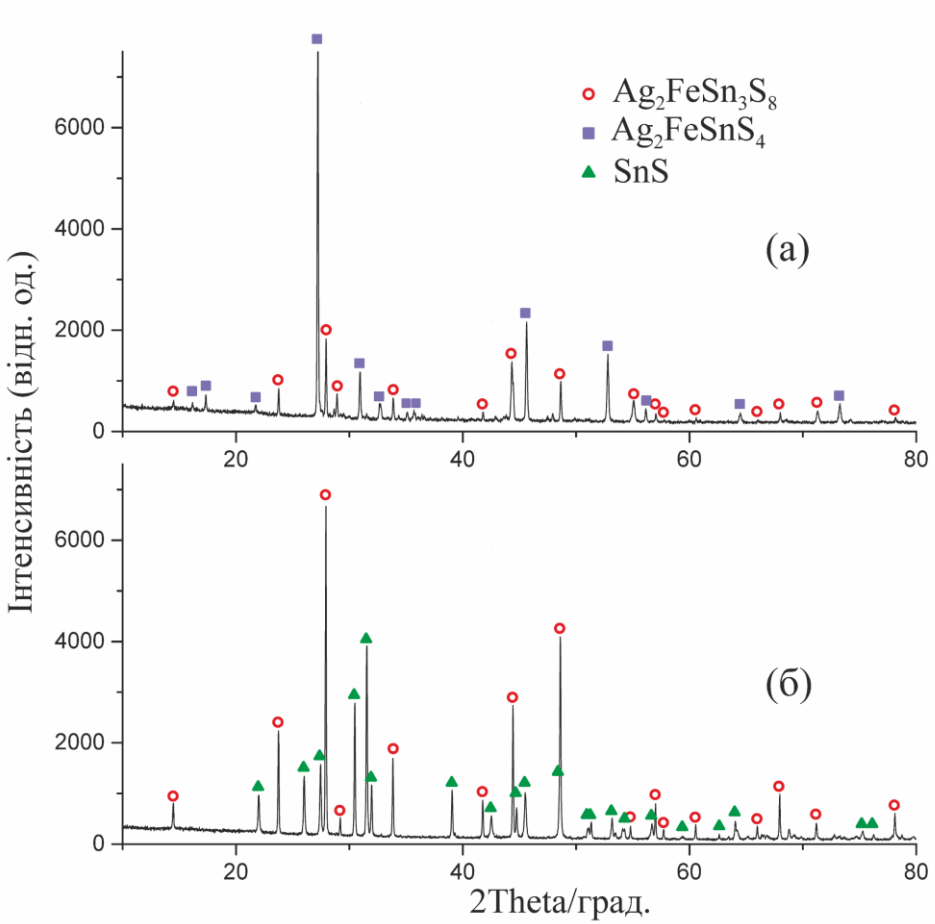


Рис. 6. Х-променеві дифрактограми сплавів перерізів $Ag_2FeSn_3S_8$-Ag_2FeSnS_4 (а) та $Ag_2FeSn_3S_8$-SnS (б)

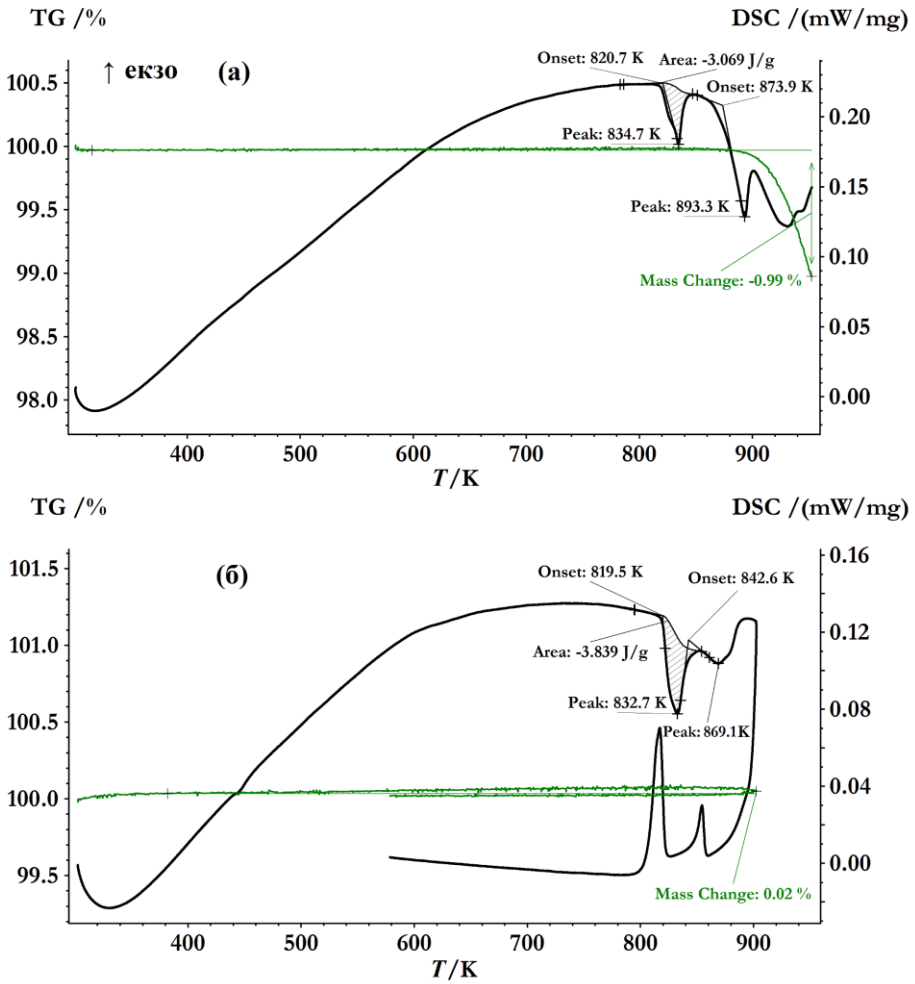


Рис. 7. ДСК-ТГ криві як функції температури сполук Ag_2FeSnS_4 (а) та $Ag_2FeSn_3S_8$ (б)

Визначені з кривих ДСК (рис. 7) ентальпії фазових переходів становлять:
для Ag_2FeSnS_4 $\Delta_{фп}H$=(1.6 ± 0.02) кДж моль$^{-1}$ за $T_{фп}$ = (820.7 ± 1) К та
для $Ag_2FeSn_3S_8$ $\Delta_{фп}H$=(3.4 ± 0.04) кДж моль$^{-1}$ за $T_{фп}$ = (819.5 ± 1) К.

4.2. Система Ag–Fe–Sn–S

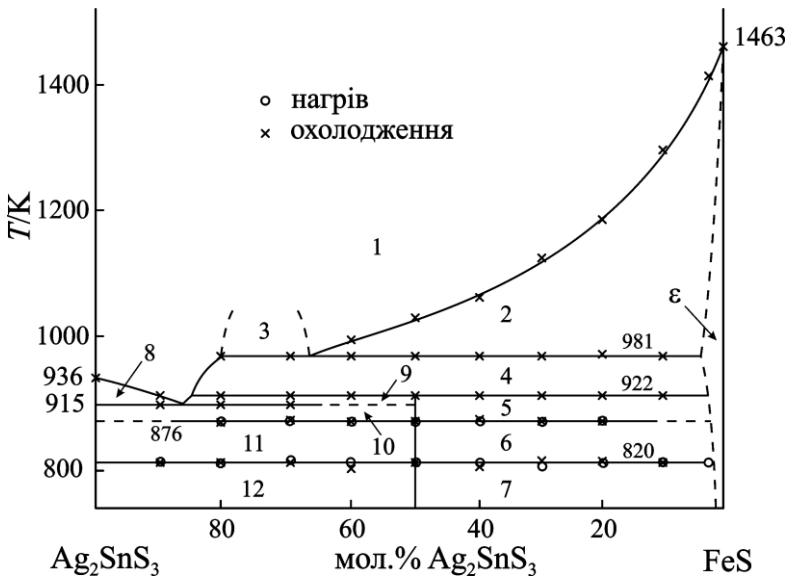


Рис. 8. Фазова діаграма системи Ag_2SnS_3–FeS:
(1) L; (2) L + ε (FeS); (3) L_1 + L_2; (4) L + ε (FeS); (5) ε (FeS) + γ-Ag_2FeSnS_4; (6) ε (FeS) + β-Ag_2FeSnS_4; (7) ε (FeS) + α-Ag_2FeSnS_4; (8) L + Ag_2SnS_3; (9) L +γ-Ag_2FeSnS_4; (10) Ag_2SnS_3 + γ-Ag_2FeSnS_4; (11) Ag_2SnS_3 + β-Ag_2FeSnS_4; (12) Ag_2SnS_3 + α-Ag_2FeSnS_4

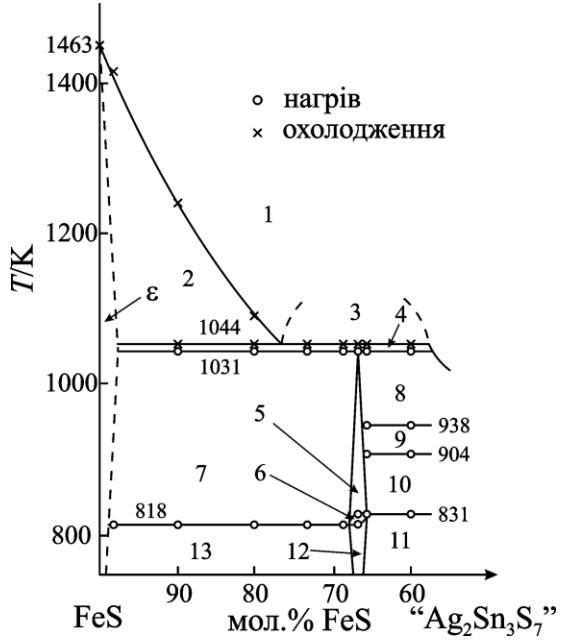


Рис. 9. Фазова діаграма перерізу FeS–’$Ag_2Sn_3S_7$’:
(1) L; (2) L + ε (FeS); (3) L_1 + L_2; (4) L + ε (FeS); (5) β-$Ag_2FeSn_3S_8$; (6) α+β-$Ag_2FeSn_3S_8$; (7) ε (FeS) + β-$Ag_2FeSn_3S_8$; (8) L + β-$Ag_2FeSn_3S_8$; (9) L + SnS_2 + β-$Ag_2FeSn_3S_8$; (10) SnS_2 + β-$Ag_2FeSn_3S_8$ + $Ag_4Sn_3S_8$; (11) SnS_2 + α-$Ag_2FeSn_3S_8$ + $Ag_4Sn_3S_8$; (12) α-$Ag_2FeSn_3S_8$; (13) ε (FeS) + α-$Ag_2FeSn_3S_8$

$$L + \varepsilon\,(FeS) \xrightarrow{922\ К} Ag_2FeSnS_4$$

$$L + \varepsilon\,(FeS) \xrightarrow{1031\ К} Ag_2FeSn_3S_8$$

4.2. Система Ag–Fe–Sn–S

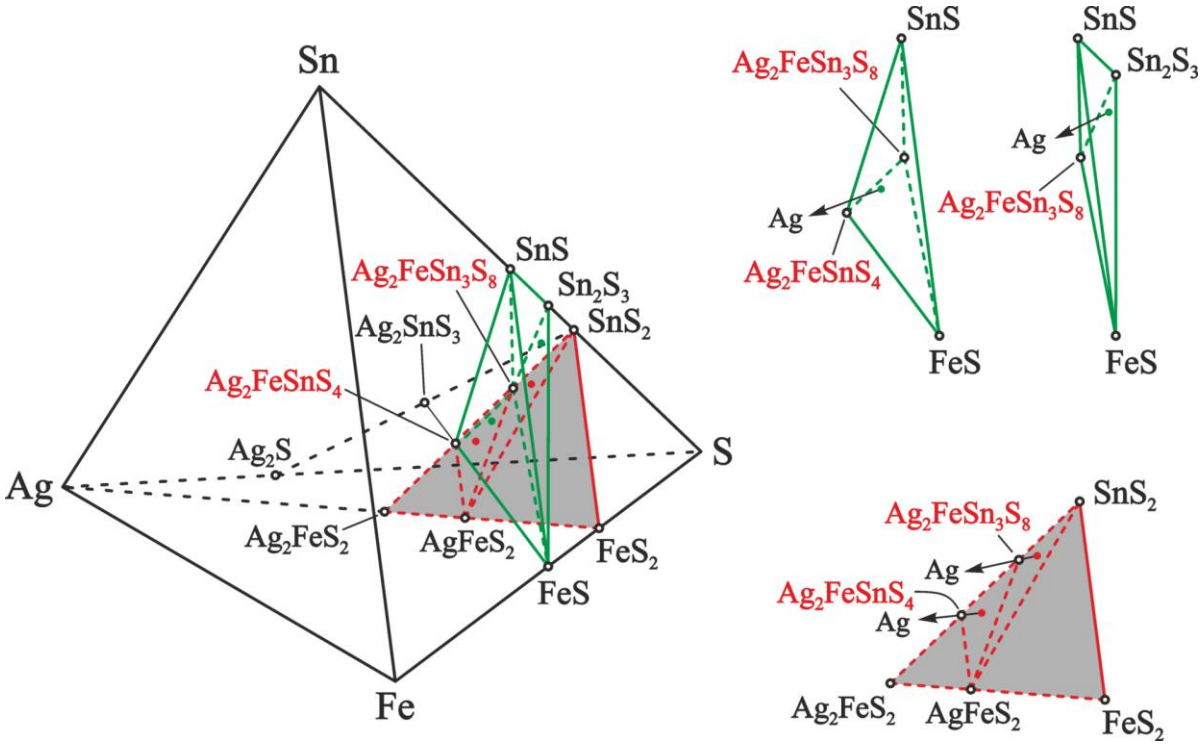


Рис. 10. Фазові рівноваги системи Ag–Fe–Sn–S в частинах SnS–Sn_2S_3–FeS–Ag_2FeSnS_4, SnS–FeS–Ag_2FeSnS_4–$Ag_2FeSn_3S_8$ та SnS_2–FeS_2–Ag_2FeS_2 за T<600 К. Зеленими та червоними точками позначено склади ПЕ ЕХК

Концентраційний тетраедр SnS-Sn_2S_3-FeS-Ag_2FeSnS_4 (III)

Потенціалвизначаюча реакція:

$2Ag + 4Sn_2S_3 + FeS = Ag_2FeSn_3S_8 + 5SnS$. (R3)

Фазовий склад ПЕ ЕХК:

$Sn_2S_3 : FeS : Ag_2FeSn_3S_8 : SnS = 4 : 1 : 1 : 5$.

Концентраційний тетраедр SnS-FeS-$Ag_2FeSn_3S_8$-Ag_2FeSnS_4 (IV)

Потенціалвизначаюча реакція:

$2Ag + Ag_2FeSn_3S_8 + FeS = 2Ag_2FeSnS_4 + SnS$. (R4)

Фазовий склад ПЕ ЕХК:

$Ag_2FeSn_3S_8 : FeS : Ag_2FeSnS_4 : SnS = 1 : 1 : 2 : 1$.

Концентраційний трикутник $AgFeS_2$-SnS_2-$Ag_2FeSn_3S_8$ (V)

Потенціалвизначаюча реакція:

$Ag + AgFeS_2 + 3SnS_2 = Ag_2FeSn_3S_8$. (R5)

Фазовий склад ПЕ ЕХК:

$Ag_2S : FeS : FeS_2 : SnS_2 = 3 : 3 : 1 : 12$.

Концентраційний трикутник $Ag_2FeSn_3S_8$-$AgFeS_2$-$Ag_2FeSn_3S_8$ (VI)

Потенціалвизначаюча реакція:

$2Ag + 2AgFeS_2 + Ag_2FeSn_3S_8 = 3Ag_2FeSnS_4$. (R6)

Фазовий склад ПЕ ЕХК:

$Ag_2S : FeS : FeS_2 : SnS_2 = 5 : 5 : 1 : 6$.

4.2. Система Ag–Fe–Sn–S

Таблиця 4. 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°	Літ-ра
		кДж·моль$^{-1}$		Дж·(моль·К)$^{-1}$	
$Ag_2FeSn_3S_8$	**(V)**	**633,4 ± 18,2**	655,6 ± 23,7	448,1 ± 15,5	[1]
$Ag_2FeSn_3S_8$	**(III)**	**647,9 ± 28,1**	694,4 ± 24,2	678,9 ± 47,8	[2]
$Ag_2FeSn_3S_8$	**(III)**	**640,4 ± 12,1**	665,8 ± 12,8	437,6 ± 14,1	[3]
Ag_2FeSnS_4	**(VI)**	**339,6 ± 10,5**	345,3 ± 15,4	272,8 ± 10,1	[1]
Ag_2FeSnS_4	**(IV)**	**332,1 ± 14,1**	330,2 ± 12,2	285,5 ± 24,0	[2]
Ag_2FeSnS_4	**(IV)**	**330,1 ± 6,6**	322,1 ± 7,4	319,0 ± 11,3	[3]

Згідно даних табл. 4, розраховані в різних фазових областях значення енергій Ґіббса утворення сполук $Ag_2FeSn_3S_8$ та Ag_2FeSnS_4 співпадають в межах похибки експерименту (відносна похибка становить ~2,3% та 2,9%, відповідно). Незначні розбіжності пов'язані з наявністю області гомогенності в $Ag_2FeSn_3S_8$ як фази змінного складу [3].

Таким чином, рівноважний фазовий простір систем Ag–Fe–X (X = S, Se, Te) характеризується формуванням тернарних сполук Ag$Fe X_2$ та $Ag_2Fe X_2$. Чотирифазний простір систем Ag–Fe–D–X (D = Ge, Sn, Pb) характеризується утворенням двох сполук $Ag_2FeSn_3S_8$ і Ag_2FeSnS_4 у системі Ag–Fe–Sn–S та лише однієї сполуки $Ag_2Fe DX_4$ у системах Ag–Fe–{Ge, Sn, Pb}–Se та Ag–Fe–Ge–Te.

Високотемпературні модифікації сполук $AgFeSe_2$, $AgFeTe_2$, $Ag_2FeGeSe_4$, $Ag_2FeSnSe_4$, $Ag_2FePbSe_4$ та $Ag_2FeGeTe_4$ 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 $AgFeSe_2$, $AgFeTe_2$, Ag_2FeSnS_4, $Ag_2FeSn_3S_8$, $Ag_2FeGeSe_4$, $Ag_2FeSnSe_4$, $Ag_2FePbSe_4$ та $Ag_2FeGeTe_4$. Сполуки не зазнають структурних змін за T<600 К.

[1] *Мороз М.В. та ін.* Укр. хім. журн. - 2020. - Т. 86 (11). - С. 34-50.
[2] *Moroz M. et al.* Materials Processing Fundamentals. - 2018. - P. 87-98.
[3] *Moroz M. et al.* J. Electron. Mater. - 2018. - Vol. 47. - P. 5433-5442.

4.3. Система Ag–Cd–Sn–Se

Методами фізико-хімічного аналізу та ЕРС здійснено поділ системи Ag-Cd-Sn-S в частині Ag_2Se-CdSe-SnSe-Se на дво-, три- та чотирифазні області за T<600 К, рис. 11. Підтверджено утворення сполук Ag_8SnSe_6 та $AgSnSe_2$. В чотириелементному концентраційному просторі $Ag_2CdSnSe_4$ – єдина проміжна сполука.

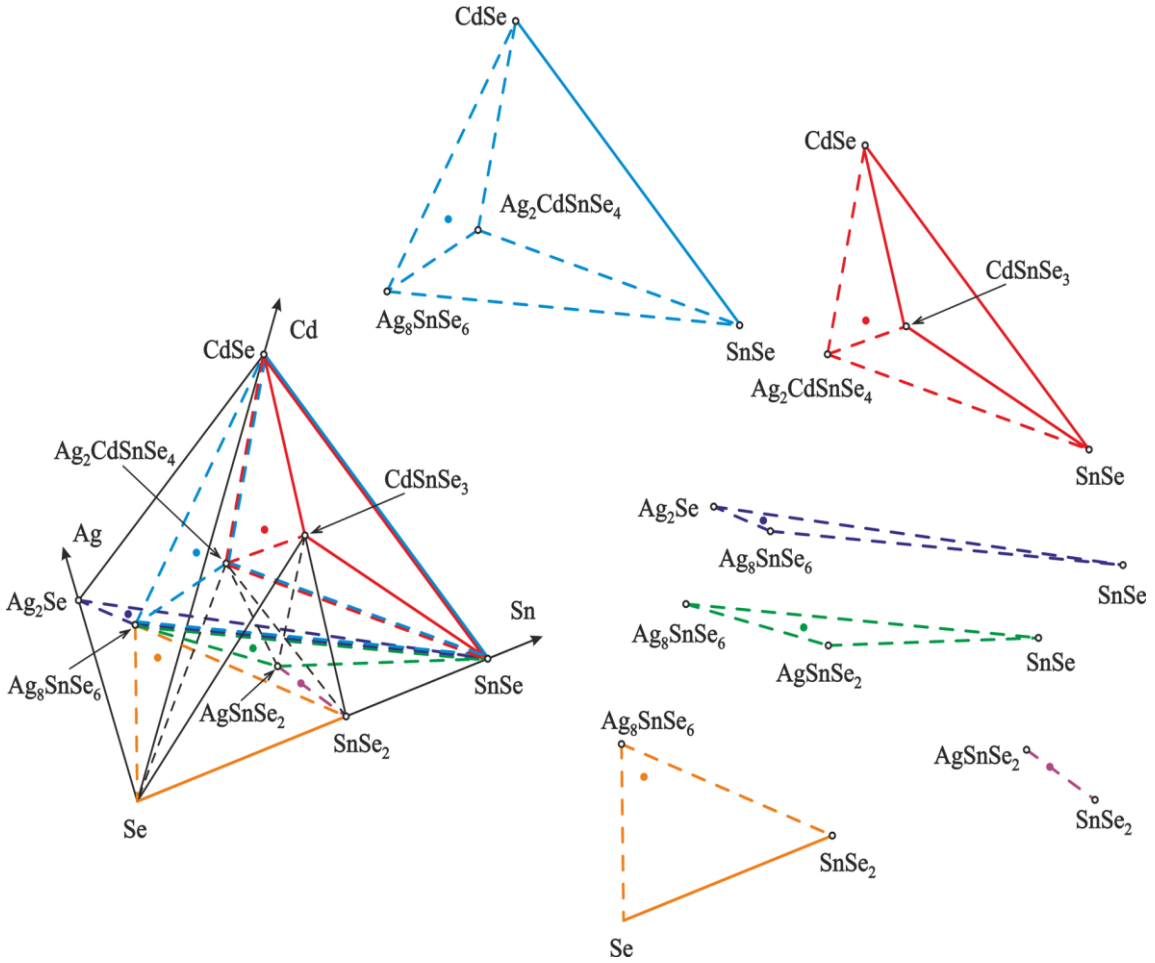


Рис. 11. Тетраедрація системи Ag-Cd-Sn-Se в частині Ag_2Se-CdSe-SnSe-Se за T < 600 К

Сумарні потенціалвизначаючі реакції мають вигляд:

$Ag + SnSe_2 = AgSnSe_2$; (R7)

$8Ag + SnSe_2 + 4Se = Ag_8SnSe_6$; (R8)

$3Ag + 5AgSnSe_2 = Ag_8SnSe_6 + 4SnSe$; (R9)

$2Ag + Ag_8SnSe_6 = 5Ag_2Se + SnSe$; (R10)

$6Ag + 5Ag_2CdSnSe_4 = 2Ag_8SnSe_6 + 3SnSe + 5CdSe$; (R11)

$2Ag + 2CdSnSe_3 = Ag_2CdSnSe_4 + SnSe + CdSe$. (R12)

Таблиця 5. Значення стандартних термодинамічних функцій сполук системи Ag-Cd-Sn-Se (T=298,15 К)

Фаза	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f S^\circ$	$T\Delta_f S^\circ$
	кДж моль$^{-1}$		Дж (моль К)$^{-1}$	кДж моль$^{-1}$
$AgSnSe_2$	113,87±1,61	124,91±1,32	30,09±2,52	8,97±0,75
Ag_8SnSe_6	352,42±1,91	323,03±1,59	98,64±3,03	29,39±0,90
SnSe	90,26±1,98	77,68±1,70	42,22±3,25	12,58±0,97
β-Ag_2Se	59,40±0,63	51,91±0,47	25,15±0,89	7,49±0,27
$Ag_2CdSnSe_4$	310,89±2,14	300,76±1,42	34,02±2,95	10,13±0,88
$CdSnSe_3$	250,14±1,75	247,67±1,15	8,30±2,21	2,47±0,66

[4] *Moroz M. et al.* Inorg. Mater. – 2015 – Vol. 51, No. 8. – P. 799-805.

4.4. Система Ag–Te–AgBr

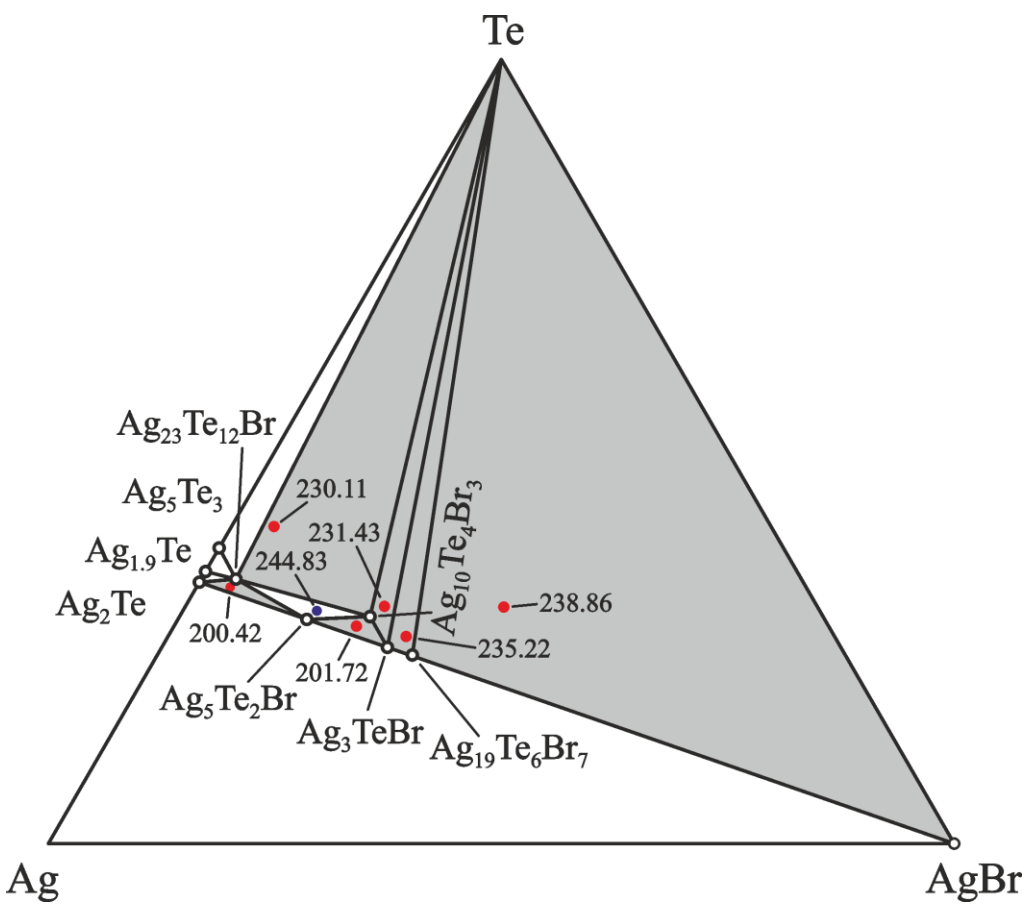


Рис. 12. Фазові рівноваги системи Ag–Te–AgBr в частині Ag_2Te–Te–AgBr за T<500 К. Червоними та фіолетовою точками позначено склади ПЕ та значення ЕРС (мВ) ЕХК за 460 К

Таблиця 6. Трифазні області системи Ag–Te–AgBr в частині Ag_2Te–Te–AgBr та значення ЕРС ЕХК у відповідних фазових областях при 460 К

Фазова область	E / мВ
AgBr–$Ag_{19}Te_6Br_7$–Te	238,86
$Ag_{19}Te_6Br_7$–Ag_3TeBr–Te	235,22
Ag_3TeBr–$Ag_{10}Te_4Br_3$–Te	231,43
Ag_3TeBr–Ag_5Te_2Br–$Ag_{10}Te_4Br_3$	201,72
Ag_5Te_2Br–Ag_2Te–$Ag_{23}Te_{12}Br$	200,42
$Ag_{10}Te_4Br_3$–$Ag_{23}Te_{12}Br$–Te	230,11
Ag_5Te_2Br–$Ag_{23}Te_{12}Br$–$Ag_{10}Te_4Br_3$	244,83
$Ag_{23}Te_{12}Br$–Ag_5Te_3–Te	–
$Ag_{23}Te_{12}Br$–$Ag_{1,9}Te$–Ag_5Te_3	–
$Ag_{23}Te_{12}Br$–Ag_2Te–$Ag_{1,9}Te$	–

Таблиця 7. Значення стандартних термодинамічних функцій сполук системи Ag–Te–AgBr (T=298,15 К)

Сполука	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°
	кДж·моль$^{-1}$		Дж·(моль·К)$^{-1}$
Ag_3TeBr	136,3 ± 0,3	127,2 ± 0,5	284,0 ± 1,7
$Ag_{19}Te_6Br_7$	914,1 ± 2,1	861,9 ± 3,4	1814,6 ± 10,7
$Ag_{10}Te_4Br_3$	428,3 ± 1,0	395,7 ± 1,7	961,8 ± 5,8
Ag_5Te_2Br	170,7 ± 1,7	148,0 ± 2,9	464,5 ± 9,7
$Ag_{23}Te_{12}Br$*	**526,4 ± 11,1**	429,2 ± 18,7	1977,7 ± 51,6
$Ag_{23}Te_{12}Br$**	**522,3 ± 4,6**	407,0 ± 11,1	2038,1 ± 44,3

* фазова область $Ag_{10}Te_4Br_3$–$Ag_{23}Te_{12}Br$–Te

** фазова область Ag_5Te_2Br–$Ag_{23}Te_{12}Br$–$Ag_{10}Te_4Br_3$

[5] *Moroz M. et al.* Thermochim. Acta. – 2021 – Vol. 698. – P. 178862(1-7).
[6] *Moroz M. et al.* Russ. J. Phys. Chem. A. – 2013. – Vol. 87(1). – P. 6-9.

4.5. Система Ag–Hg–Se–I

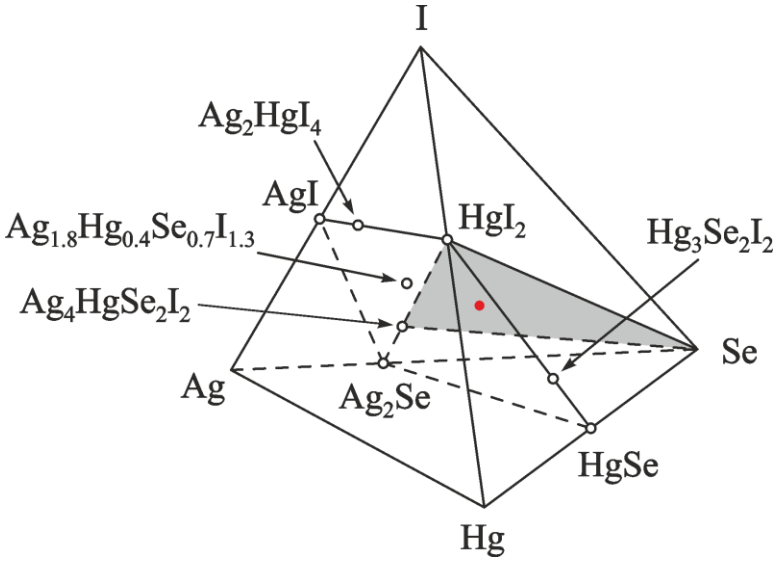


Рис. 13. Триангуляція системи Ag–Hg–Se–I в околі сполуки $Ag_4HgSe_2I_2$ за T<500 К. Червона точка – склад ПЕ ЕХК фазової області $Ag_4HgSe_2I_2$–HgI_2–Se

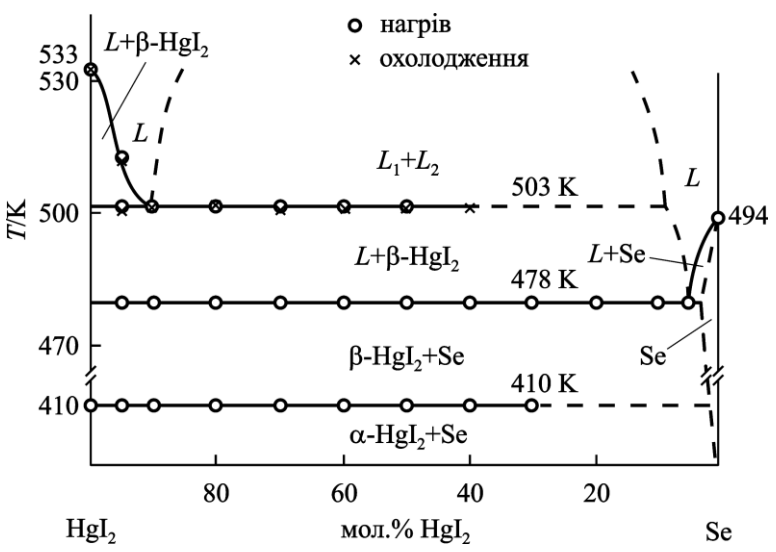


Рис. 14. *T–x* діаграма перерізу HgI_2–Se

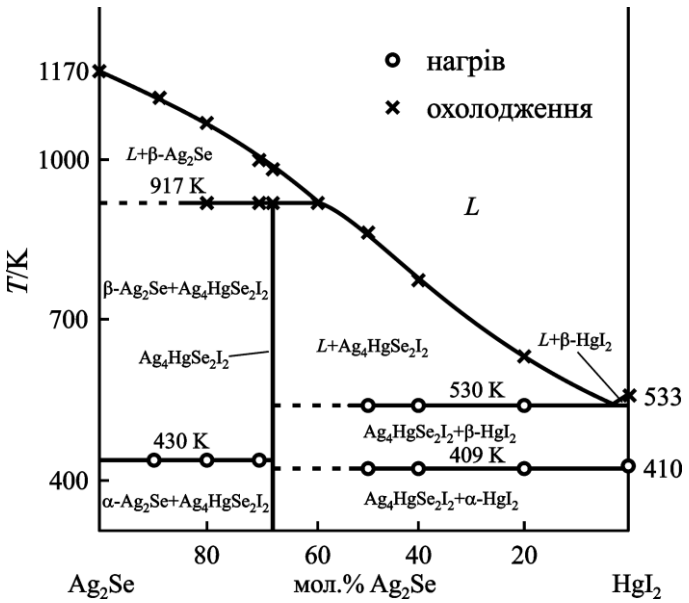
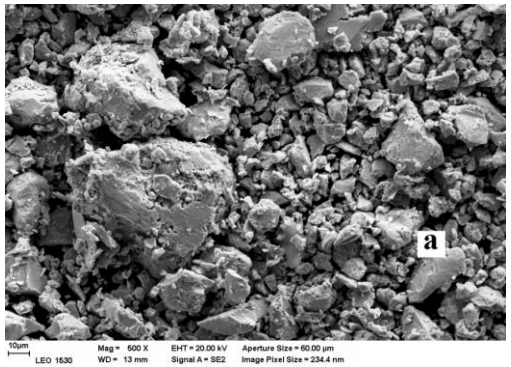


Рис. 15. *T–x* діаграма перерізу Ag_2Se–HgI_2



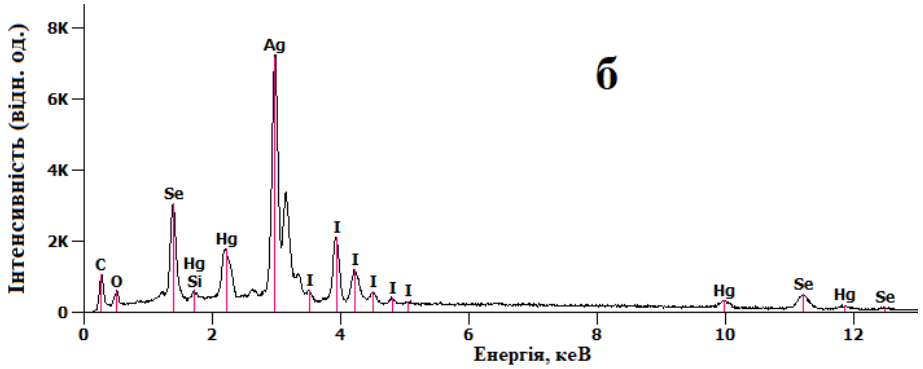


Рис. 16. СЕМ зображення порошку сполуки $Ag_4HgSe_2I_2$ (а) та його енерго-дисперсійний аналіз (б)

$$L + \beta\text{-}Ag_2Se \xrightarrow{917\ К} Ag_4HgSe_2I_2$$

4.5. Система Ag–Hg–Se–I

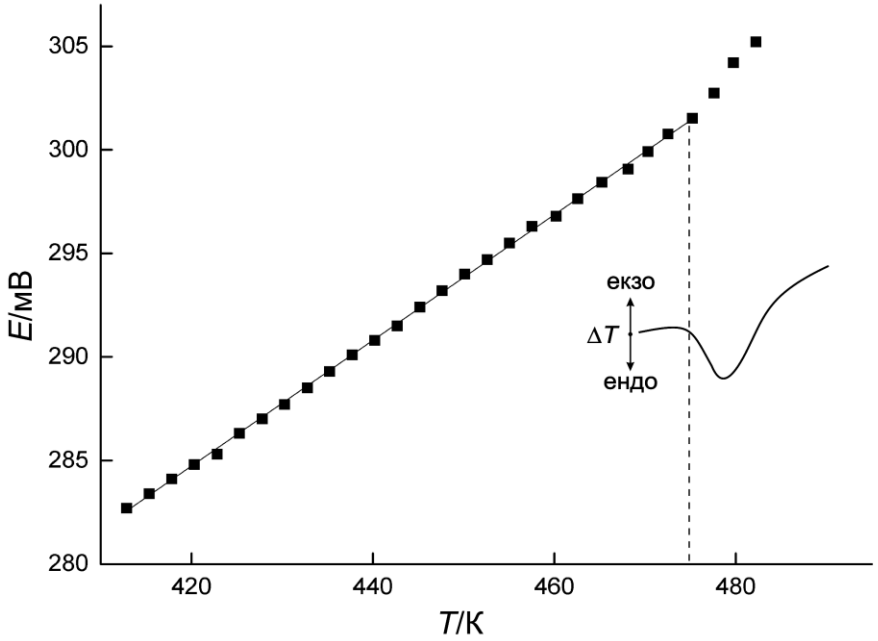


Рис. 17. Температурна залежність ЕРС комірки з ПЕ фазової області $Ag_4HgSe_2I_2$-HgI_2-Se. На вставці – ДТА крива сплаву ПЕ

Електрохімічний процес утворення $Ag_4HgSe_2I_2$ із простих речовин Ag, Se та сполуки HgI_2 має вигляд:

$$4Ag + HgI_2 + 2Se = Ag_4HgSe_2I_2. \qquad (R13)$$

Температурну залежність ЕРС (в мВ) ЕХК з ПЕ фазової області $Ag_4HgSe_2I_2$–HgI_2–Se системи Ag–Hg–Se–I (інтервал 412–475 К) описує рівняння:

$$E = 157{,}10 + 303{,}83 \cdot 10^{-3}T \pm 2{,}056\sqrt{\left(\frac{1{,}51\cdot 10^{-2}}{26} + 1{,}65 \cdot 10^{-6}(T - 443{,}99)^2\right)}.$$

Таблиця 8. Значення стандартних термодинамічних функцій фаз системи Ag–Hg–Se–I (T=298,15 К)

Фаза	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	Літ-ра
	кДж·моль$^{-1}$		Дж·(моль·К)$^{-1}$	
Ag	0	0	42,677	[7]
Hg	0	0	75,898	[7]
Se	0	0	42,258	[7]
I_2	0	0	116,142	[7]
HgI_2	102,243	105,437	181,326	[7]
$Ag_4HgSe_2I_2$	197,8 ± 0,4	166,1 ± 0,6	553,8 ± 0,5	[8]

Температурну залежність енергії Ґіббса (кДж·моль$^{-1}$) утворення сполуки $Ag_4HgSe_2I_2$ (інтервал 412-475 К) описує рівняння:

$$\Delta_f G_{Ag_4HgSe_2I_2} = -(166{,}1 \pm 0{,}6) - (106{,}5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-3}T.$$

[7] *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. 1995.
[8] *Moroz M. et al.* Russ. J. Phys. Chem. A. – 2013. Vol. 87(1). – P. 6-9.

В роботі вперше:

- методами фізико-хімічного аналізу з'ясовано механізми формування, температурні та концентраційні інтервали існування тетрарних сполук $Ag_2FeSn_3S_8$, Ag_2FeSnS_4, $Ag_2CdSn_3S_8$, Ag_2ZnGeS_4 та $Ag_4HgSe_2I_2$;
- в позитивних електродах електрохімічних комірок здійснено низькотемпературний (T<600 К) синтез рівноважного набору фаз окремих ділянок концентраційного простору досліджуваних систем, що містять сполуки $AgFeX_2$, Ag_2FeX_2, Ag_2FeDSe_4, $Ag_2FeGeTe_4$, $Ag_{6,72}Pb_{0,16}Ge_{0,84}S_{5,20}$, $Ag_{6,48}Pb_{0,19}Ge_{0,81}S_{5,05}$, Ag_7SnSe_5Br, $Ag_{19}Te_6Br_7$, $Ag_{10}Te_4Br_3$, Ag_5Te_2Br, $Ag_{23}Te_{12}Br$ та Ag_3TeBr (D = Ge, Sn, Pb; X = S, Se, Te) з метастабільних сумішей простих речовин, або ж простих речовин та бінарних чи тернарних сполук;
- виявлено особливість поліморфізму сполук $AgFeSe_2$, $AgFeTe_2$, $Ag_2FeGeSe_4$, $Ag_2FeSnSe_4$, $Ag_2FePbSe_4$ та $Ag_2FeGeTe_4$, які існують в двох температурних інтервалах T–x простору відповідних систем, розділених двофазною областю;
- з'ясовано рівноважний фазовий склад низки ділянок багатоелементних систем за T<600 К шляхом порівняння стандартних значень енергій Ґіббса ($\Delta_f G^\circ$) 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.

ПРАКТИЧНА ЗНАЧИМІСТЬ РОБОТИ

Науково-технічна (прикладна) **цінність представленої роботи** пов’язана з широким спектром функціональних властивостей сполук і твердих розчинів, які утворюються в досліджуваних системах, що обумовлює значні перспективи застосування матеріалів на їх основі у різних галузях науки і техніки, зокрема при виготовленні економічно ефективних твердотільних хімічних джерел електричної енергії.

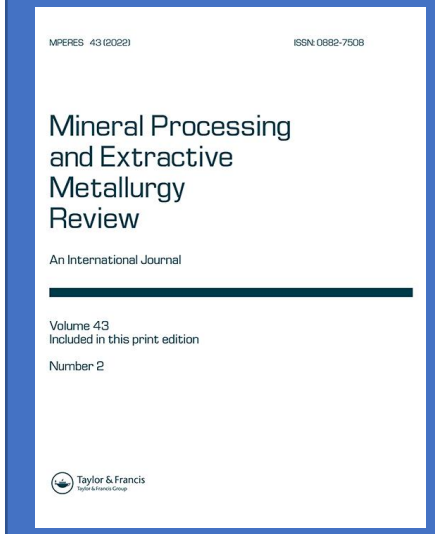
Описані в роботі електрохімічні методи синтезу халькогенідних та халькогалогенідних сполук з використанням електрохімічних комірок дозволяють ***значно спростити*** процес отримання багатоелементних срібловмісних матеріалів завдяки відносно простій та недорогій технології їх отримання. За своїми експлуатаційними характеристиками такі напівпровідникові матеріали є термодинамічно стабільними в температурному інтервалі їх практичного використання, характеризуються пролонгованим ресурсом експлуатації і ***є кращими за відомі вітчизняні та світові аналоги***. Частина синтезованих автором кристалічних та склоподібних сплавів належать ***класу суперіонних матеріалів***.

Представлені результати отримано в науково-дослідних лабораторіях ***України*** та ***Фінляндії*** за тематикою **3 вітчизняних** та **3 міжнародних грантів**.

За матеріалами представленої роботи опубліковано **73** наукові праці, в т.ч. **1** розділ монографії в закордонному видавництві, **43** статті (**36** – у англомовних журналах з імпакт-фактором, **6** – у фахових виданнях України, **1** – у закордонному виданні), **29** тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях. Загальна кількість посилань на публікації автора/h-індекс представленої роботи, згідно баз даних, складає відповідно: Web of Science – **130/8**, Scopus – **161/8**, Google Scholar – **203/9**.

*Перелік назв деяких журналів де опубліковано результати представлених досліджень та імпакт-фактор **(IF)** журналів*

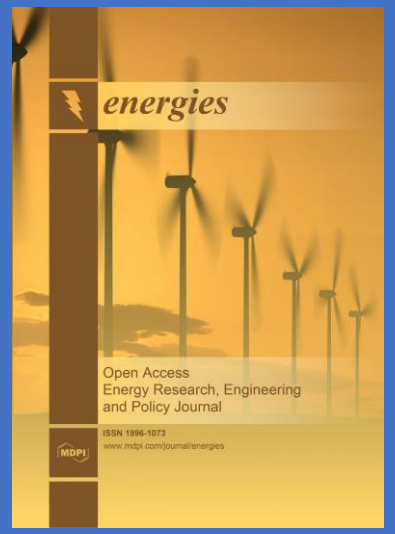
IF=4.19



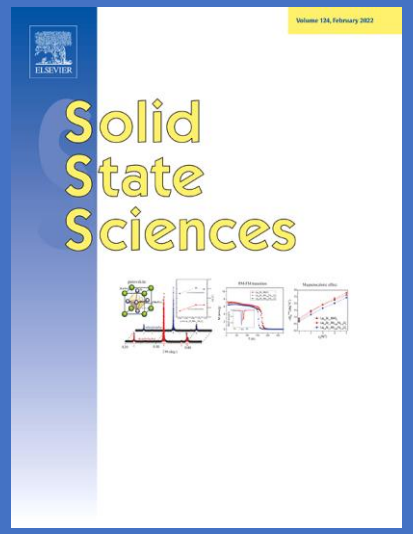
IF=3.178

IF=3.115

IF=3.004



IF=2.99



IF=2.43