

М.В. Мороз¹, П.Ю. Демченко², Ф. Тесфає^{3, 4}, М.В. Прохоренко⁵, О.І. Мисіна¹,
Л.В. Соляк¹, Н.П. Ярема⁵, С.В. Прохоренко⁵, О.В. Решетняк²

Термодинамічні властивості окремих сполук системи Ag–In–Se, визначені методом електрорушійних сил

¹Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, 33028 Рівне, Україна,
m.v.moroz@nuwm.edu.ua

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

³Університет Академія Або, Піісканкату, 8, 20500 Турку, Фінляндія

⁴Метсо Оутотек Фінланд, Раухаланпуісто, 9, 02231 Еспо, Фінляндія

⁵Національний університет "Львівська політехніка", вул. Степана Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Рівноважний T - x простір системи Ag–In–Se в частині AgInSe₂–InSe–Se за $T \leq 500$ К містить сім трифазних ділянок: In₂Se₃–AgIn₁₁Se₁₇–Se (I), AgIn₁₁Se₁₇–AgIn₅Se₈–Se (II), AgIn₅Se₈–AgInSe₂–Se (III), In₂Se₃–In₆Se₇–AgIn₁₁Se₁₇ (IV), In₆Se₇–AgIn₁₁Se₁₇–AgIn₅Se₈ (V), InSe–In₆Se₇–AgIn₅Se₈ та InSe–AgIn₅Se₈–AgInSe₂ (VI). Триангуляція AgInSe₂–InSe–Se встановлена за температурними залежностями ЕРС шести електрохімічних комірок (ЕХК) структури: (–) С | Ag | SE | R(Ag⁺) | PE | С (+), де С – інертний електрод (графіт), Ag – негативний (лівий) електрод ЕХК, SE – твердий електроліт (скло Ag₃GeS₃Br), PE – позитивний (правий) електрод ЕХК, R(Ag⁺) – ділянка PE, що контактує з SE, де за участі іонів Ag⁺, як малих центрів зародження рівноважних фаз, відбувається перебудова фазово нерівноважної суміші сполук PE зазначених в (I)–(VI) в термодинамічно стабільну суміш фаз. За температурними залежностями ЕРС комірок ($E=f(T)$) з PE ділянок (I)–(VI) розраховано значення основних термодинамічних функцій бінарної In₆Se₇ та тернарних сполук у межуючих фазових ділянках за стандартних умов. Співпадіння значень енергії Гіббса утворення сполуки AgIn₅Se₈ $\Delta_f G_{(II)}^0 = -(819,6 \pm 8,9)$ кДж·моль⁻¹ та $\Delta_f G_{(V)}^0 = -(820,0 \pm 8,9)$ кДж·моль⁻¹ розрахованих за $E=f(T)$ з PE ділянок (II), (V) характеризує фазовий склад ділянок (I), (II), (IV), (V) за $T \leq 500$ К як поєднання сполук формульного складу.

Ключові слова: срібловмісні сполуки, термодинамічні властивості, фазові рівноваги, енергія Гіббса, метод ЕРС.

Подано до редакції 17.07.2022; прийнято до друку 18.09.2022.

Вступ

T - x діаграма стану перерізу Ag₂Se–In₂Se₃ системи Ag–In–Se характеризується сполуками AgInSe₂, AgIn₅Se₈ та AgIn₁₁Se₁₇ з конгруентним 1060 К, 1088 К та інконгруентним 1077 К типом плавлення, відповідно [1]. Виділяються AgInSe₂ та AgIn₅Se₈ із розплаву як фази змінного складу, зазнаючи поліморфних перетворень при 968 К та 1013 К, відповідно. Области існування таких фаз за кімнатної температури знаходяться в межах ~3 та ~4 мол.% In₂Se₃. Ізотермічний переріз системи Ag–In–Se при

723 К характеризується сполуками Ag₃In, Ag₂Se, In₄Se₃, InSe, In₆Se₇, In₂Se₃, AgInSe₂ та AgIn₅Se₈ [2]. Існування сполуки AgIn₁₁Se₁₇ в роботі [2] не встановлено. Тернарні сполуки AgInSe₂ та AgIn₅Se₈ оцінені як перспективні для використання в нелінійній оптиці, виготовлення світлодіодів видимого та інфрачервоного діапазонів, детекторів інфрачервоного випромінювання, сонячних елементів та інших електрооптичних пристроїв [3,4]. Важливі для аналізу неконтрольованих змін роботи наукового та технологічного обладнання, виготовленого за участі AgInSe₂ та AgIn₅Se₈, відомості про основні

термодинамічні властивості тернарних фаз на даний час відсутні. Наведені в роботах [5,6] дані про енергію Гіббса формування сполук AgInSe_2 та AgIn_5Se_8 за стандартних умов $\Delta_f G^\circ = -188 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ та $\Delta_f G^\circ = -850 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ є наближеними, оскільки не враховують енергію Гіббса реакцій синтезу $\Delta_f G^\circ$ із розрахованих кількостей Ag_2Se та In_2Se_3 .

Метою даної роботи є встановлення значень основних термодинамічних функцій фаз AgInSe_2 , AgIn_5Se_8 , $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$, In_6Se_7 за стандартних умов з використанням методу ЕРС [7–9] та літературних відомостей про термодинамічні властивості сполук InSe та In_2Se_3 [10]. Результати розрахунків термодинамічних функцій сполук можуть бути використані для аналізу причин зміни робочих характеристик обладнання виготовленого за їх участі, моделювання фазового простору багатоеlementних систем, що включають систему Ag-In-Se , CALPHAD методами [11,12].

I. Експериментальна частина

Для синтезу сполук використовували прості речовини Ag , In та Se чистоти $>99,99$ мас. %. Вакуумовані розплави розрахованих кількостей простих речовин добре перемішували впродовж 20 хв. з наступним охолодженням до кімнатної температури зі швидкістю $\sim 5 \text{ К}\cdot\text{хв}^{-1}$. Подрібнені до розміру частинок $\sim 5 \text{ мкм}$ полікристалічні зразки використовували для Х-променевого фазового аналізу (ХФА) та виготовлення позитивних електродів електрохімічних комірок (ЕХК). Фазовий склад зразків досліджено на дифрактометрі STOE STADI P, геометрії на проходження, $\text{Cu K}\alpha_1$ -випромінювання, увігнутий монохроматор $\text{Ge}(111)$ на первинному промені, $2\theta/\omega$ сканування. Для ХФА використовували пакети програм STOE WinXPOW [13], PowderCell [14], FullProf [15], а також бази даних [16,17].

Синтез термодинамічно рівноважного набору фаз за $T \leq 500 \text{ К}$ із фазово нерівноважної суміші сполук отриманих охолодженням розплавів та вимірювання ЕРС (E) здійснені в ЕХК типу (А):



де C – інертний електрод (графіт), Ag – негативний (лівий) електрод ЕХК, SE – твердий електроліт (скло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$), PE – позитивний (правий) електрод ЕХК, $\text{R}(\text{Ag}^+)$ – ділянка PE , що контактує з SE , де за участі іонів Ag^+ , як малих центрів зародження рівноважних фаз, відбувається перебудова дрібнодисперсної фазово нерівноважної суміші сполук в термодинамічно стабільну суміш фаз [18].

Конструктивно ЕХК – це фторопластова основа з отвором діаметром 2 мм в який складові комірки запресовувались під навантаженням 1,8–2,0 тони до густини $\rho = (0,93 \pm 0,02) \cdot \rho_0$, де ρ_0 – експериментально визначена густина литих сплавів [19,20]. Зібрану комірку поміщали в кварцову трубку з патрубками для входу та виходу газу аргону чистоти 99,99 об'ємної долі. Експеримент виконано в печі нагріву,

конструкція котрої детально описана в [21]. Витрата аргону при вимірюваннях ЕРС становила $10^{-5} \text{ м}^3\cdot\text{хв}^{-1}$. Потік газу Ar під тиском $P=1,2 \cdot 10^5 \text{ Па}$ спрямовувався від негативного до позитивного електроду. Задане значення температури в комірниці з точністю $\pm 0,5 \text{ К}$ підтримувалось цифровим терморегулятором. ЕРС комірок визначали цифровим вольтметром Picotest M3500A з вхідним опором $>10^{12} \text{ Ом}$. Рівновага в позитивних електродах ЕХК досягалась за час, що не перевищувала 2 години. Рівновага вважалась досягнутою коли значення ЕРС комірки були постійними або їх відхилення не перевищували $\pm 0,2 \text{ мВ}$ [22]. Температурні залежності ЕРС ($E=f(T)$) комірок опрацьовувались за методикою описаною в [23–25]. Співвідношення речовин у сплавах ПЕ ЕХК визначено за рівняннями сумарних потенціалвизначаючих реакцій, записаних за результатами поділу концентраційного простору системи на окремі фазові області.

II. Результати та їх обговорення

Варіант поділу концентраційного простору системи Ag-In-Se в ділянці $\text{AgInSe}_2\text{-InSe-Se}$ за $T \leq 500 \text{ К}$, підтверджений в подальших дослідженнях, зображено на рис. 1.

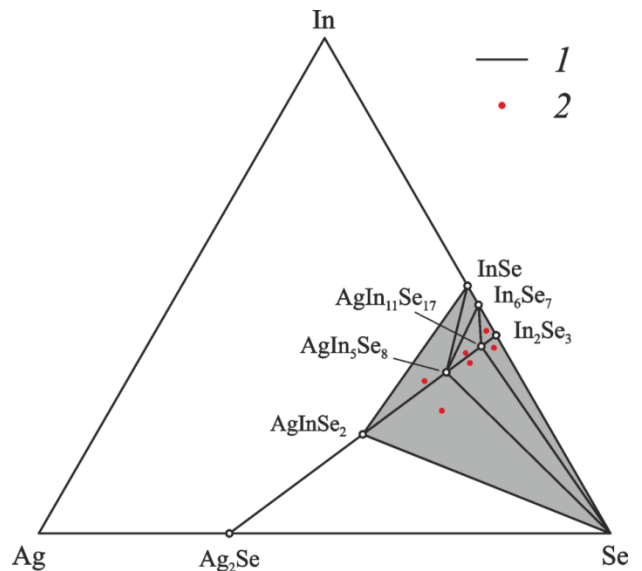
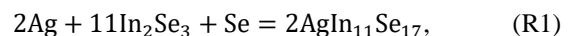
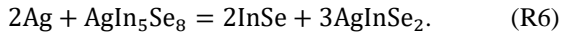
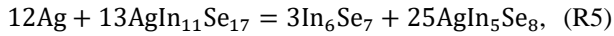
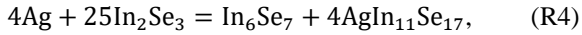
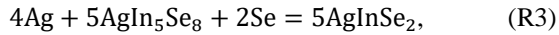
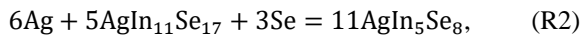


Рис. 1. Триангуляція концентраційного простору системи Ag-In-Se в частині $\text{AgInSe}_2\text{-InSe-Se}$ за $T \leq 500 \text{ К}$: 1 – лінії двофазних рівноваг; 2 – склади позитивних електродів ЕХК в фазових областях (I)–(VI).

Просторове положення трифазних ділянок: $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-AgIn}_{11}\text{Se}_{17}\text{-Se}$ (I), $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}\text{-AgIn}_5\text{Se}_8\text{-Se}$ (II), $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{-AgInSe}_2\text{-Se}$ (III), $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-AgIn}_{11}\text{Se}_{17}\text{-In}_6\text{Se}_7$ (IV), $\text{In}_6\text{Se}_7\text{-AgIn}_{11}\text{Se}_{17}\text{-AgIn}_5\text{Se}_8$ (V), $\text{InSe-In}_6\text{Se}_7\text{-AgIn}_5\text{Se}_8$, $\text{InSe-AgIn}_5\text{Se}_8\text{-AgInSe}_2$ (VI) відносно точки срібла використано для з'ясування рівнянь сумарних потенціалвизначаючих реакцій:



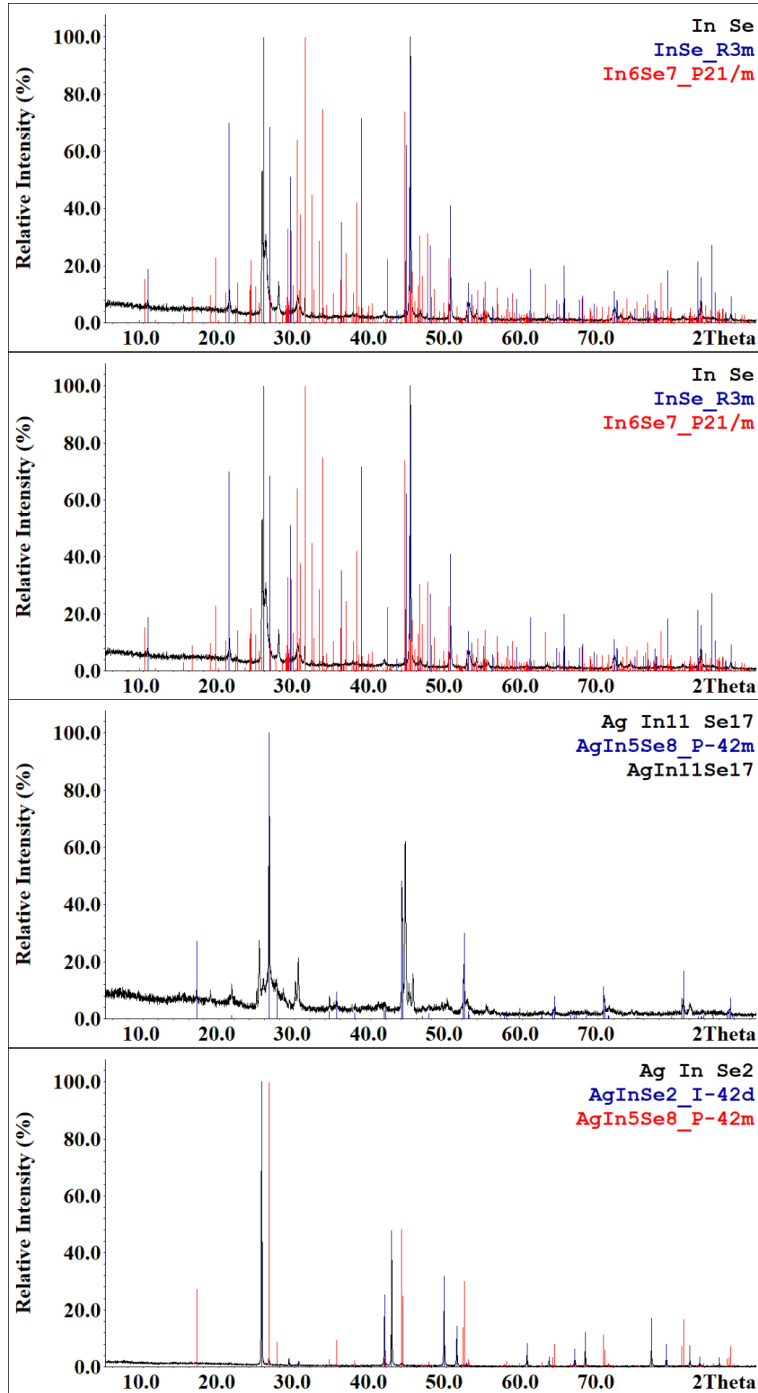
Термодинамічні властивості окремих сполук системи Ag–In–Se, визначені методом електрорушійних сил



За рівняннями (R1)–(R6) встановлено співвідношення речовин для виготовлення ПЕ ЕХК.

Охолоджені розплави бінарних та тернарних

сполук зазначених в реакціях (R1)–(R6) є термодинамічно нерівноважними. Зокрема, згідно даних ХФА, охолоджений розплав формульного складу In_2Se_3 характеризується двома модифікаціями In_2Se_3 з близько спорідненими структурами (просторові групи $P6_3$ для фази In_2Se_3 , стабільної за нормальних умов, та $P6_1$ для високотемпературної модифікації In_2Se_3), а зразок InSe , окрім сполуки InSe (просторова група $R3m$), містить домішки фази In_6Se_7 (просторова група $P2_1/m$), рис. 2, а, б. Закристалізований розплав $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ містить набір ліній власне сполуки $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ із невизначеною структурою та AgIn_5Se_8 (просторова група $P-42m$),



a

b

c

d

Рис. 2. X-променеві дифрактограми зразків формульних складів: In_2Se_3 (а), InSe (б), $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ (с) та AgInSe_2 (д) (чорний колір). Склади зразків та ідентифіковані фази (із вказанням просторової групи) наведені у верхньому правому куті

рис. 2, с. У закристалізованому AgInSe_2 присутні домішки AgIn_5Se_8 , рис. 2, d. Сплави формульних складів In_6Se_7 та AgIn_5Se_8 кристалізуються як однофазні.

Щойно виготовлені згідно рівнянь (R1)–(R6) ПЕ ЕХК є поєднанням термодинамічно нерівноважних фаз, що зумовлює формування в ЕХК ділянки $R(\text{Ag}^+)$. Перебудова фазово нерівноважної суміші сполук в рівноважний набір фаз за $T \sim 500$ К, за участі іонів Ag^+ як каталізатора, досягається за час 2 доби. Критерієм завершення процесу формування рівноважної суміші фаз є відтворюваність залежностей $E=f(T)$ ЕХК в циклах нагрів-охолодження.

Експериментальні значення температур та ЕРС сконструйованих комірок наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Зміна з температурою електрорушійних сил ЕХК, у яких склад ПЕ відповідає фазовим областям (I)–(VI).

T/K	Фазова область					
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
	E/mB	E/mB	E/mB	E/mB	E/mB	E/mB
430,3	375,1	367,7	362,3	385,7	374,7	364,8
435,2	375,6	368,4	362,9	386,4	375,2	365,2
440,2	376,0	368,9	363,3	387,0	375,8	365,7
445,2	376,3	369,6	363,9	387,7	376,3	366,1
450,1	376,7	370,2	364,4	388,5	376,9	366,6
455,1	377,1	370,9	365,2	389,2	377,5	367,0
460,0	377,5	371,5	365,7	389,9	378,0	367,4
465,0	377,9	372,1	366,1	390,5	378,5	367,9
469,9	378,2	372,7	366,7	391,2	379,1	368,3
474,7	378,6	373,4	367,4	391,9	379,7	368,8
479,3	379,0	374,1	367,8	392,6	380,3	369,3
484,0	379,4	374,7	368,4	393,3	380,9	369,8
489,6	379,9	375,5	368,9	393,9	381,4	370,2
494,5	380,7*	376,1	369,7	394,7	381,9	370,6

* – значення, що не враховувались при розрахунку залежності $E=f(T)$.

Знайдені методом найменших квадратів лінійні рівняння температурних залежностей ЕРС комірок, за умови, що зміна теплоємності реакцій $\Delta_r C_p$ є постійною та дорівнює нулю [23], мають такий вигляд:

$$E_{(R1)}/\text{mB} = (341,2 \pm 0,3) + (78,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} T/\text{K}, \quad (1)$$

$$E_{(R2)}/\text{mB} = (311,3 \pm 0,5) + (130,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-3} T/\text{K}, \quad (2)$$

$$E_{(R3)}/\text{mB} = (313,2 \pm 0,6) + (114,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-3} T/\text{K}, \quad (3)$$

$$E_{(R4)}/\text{mB} = (325,3 \pm 0,4) + (140,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} T/\text{K}, \quad (4)$$

$$E_{(R5)}/\text{mB} = (325,6 \pm 0,4) + (113,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-3} T/\text{K}, \quad (5)$$

$$E_{(R6)}/\text{mB} = (325,3 \pm 0,4) + (91,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} T/\text{K}. \quad (6)$$

Залежності $E=f(T)$ комірок зображено на рис. 3.

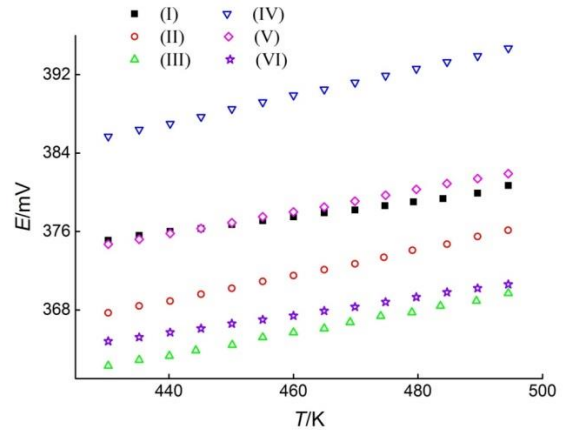


Рис. 3. Температурні залежності ЕРС комірок з ПЕ фазових областей (I)–(VI).

Правильність наведеного на рис. 1 поділу рівноважного концентраційного простору системи Ag-In-Se в частині $\text{AgInSe}_2\text{-InSe-Se}$ за $T \leq 500$ К підтверджено такими положеннями:

- 1) температурні залежності ЕРС ЕХК з ПЕ ділянок (I)–(VI) різняться як величинами ЕРС за $T = \text{const}$ так і кутовими коефіцієнтами залежностей $E=f(T)$;
- 2) більш віддалені від фігуративної точки срібла фазові ділянки характеризуються вищими значеннями ЕРС за конкретної температури.

Енергію Гіббса, ентальпію та ентропію реакцій (R1)–(R6) розраховували за формулами:

$$\Delta_r G = -z \cdot F \cdot E, \quad (7)$$

$$\Delta_r H = -z \cdot F \cdot [E - (dE/dT) \cdot T], \quad (8)$$

$$\Delta_r S = z \cdot F \cdot (dE/dT), \quad (9)$$

де z – число електронів, що беруть участь в реакціях (R1)–(R6), F – число Фарадея, E – ЕРС комірки.

Враховуючи рівняння (7)–(9), розраховані термодинамічні функції реакцій (R1)–(R6) в стандартному стані ($T=298$ К та $p=10^5$ Па) наведено в табл. 2.

Енергія Гіббса, ентальпія та ентропія реакції (R1)

Таблиця 2.

Значення стандартних термодинамічних функцій реакцій (R1)–(R6).

Реакція	$-\Delta_r G^\circ$	$-\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹
(R1)	70,37 ± 0,74	65,84 ± 1,99	15,20 ± 2,18
(R2)	202,80 ± 1,92	180,22 ± 2,25	75,78 ± 2,53
(R3)	134,00 ± 1,06	120,88 ± 2,16	44,04 ± 1,33
(R4)	141,69 ± 1,18	125,55 ± 2,20	54,15 ± 1,24
(R5)	416,31 ± 3,54	376,99 ± 4,58	131,88 ± 2,71
(R6)	68,04 ± 0,59	62,77 ± 1,09	17,68 ± 0,61

пов'язані з енергією Гіббса, ентальпією та ентропією сполуки AgInSe_2 та простих речовин Ag і Se співвідношеннями:

$$\Delta_{\text{r(R1)}}G^\circ = 2\Delta_{\text{f}}G_{\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}}^\circ - 11\Delta_{\text{f}}G_{\text{In}_2\text{Se}_3}^\circ, \quad (10)$$

$$\Delta_{\text{r(R1)}}H^\circ = 2\Delta_{\text{f}}H_{\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}}^\circ - 11\Delta_{\text{f}}H_{\text{In}_2\text{Se}_3}^\circ, \quad (11)$$

$$\Delta_{\text{r(R1)}}S^\circ = 2S_{\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}}^\circ - 2S_{\text{Ag}}^\circ - 11S_{\text{In}_2\text{Se}_3}^\circ - S_{\text{Se}}^\circ. \quad (12)$$

З рівнянь (10)–(12) отримаємо:

$$\Delta_{\text{f}}G_{\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}}^\circ = 0,5(11\Delta_{\text{f}}G_{\text{In}_2\text{Se}_3}^\circ + \Delta_{\text{r(R1)}}G^\circ), \quad (13)$$

$$\Delta_{\text{f}}H_{\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}}^\circ = 0,5(11\Delta_{\text{f}}H_{\text{In}_2\text{Se}_3}^\circ + \Delta_{\text{r(R1)}}H^\circ), \quad (14)$$

$$S_{\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}}^\circ = 0,5(2S_{\text{Ag}}^\circ + 11S_{\text{In}_2\text{Se}_3}^\circ + S_{\text{Se}}^\circ + \Delta_{\text{r(R1)}}S^\circ). \quad (15)$$

Аналогічно рівнянням (13)–(15) записано реакції для визначення термодинамічних функцій сполук AgIn_5Se_8 , AgInSe_2 , In_6Se_7 , AgIn_5Se_8 та AgInSe_2 у фазових областях (II)–(VI) за реакціями (R2)–(R6), відповідно.

Враховуючи (13)–(15), дані про термодинамічні властивості елементів Ag , In , Se та сполук InSe , In_2Se_3 [10], розраховано значення основних термодинамічних властивостей окремих сполук системи Ag–In–Se за стандартних умов. Результати розрахунків наведено в табл. 3.

Співпадіння розрахованих значень

термодинамічних функцій сполуки AgIn_5Se_8 в фазових ділянках (II), (V) характеризує фазовий склад (I), (II), (IV), (V) за $T \leq 500$ К як поєднання сполук формульного складу. Розбіжність в значеннях термодинамічних властивостей AgInSe_2 рівноважної в фазових областях (III), (VI) характеризує тернарну сполуку як фазу змінного складу.

Температурні залежності енергії Гіббса утворення сполук $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$, AgIn_5Se_8 , AgInSe_2 , In_6Se_7 , AgIn_5Se_8 та AgInSe_2 у фазових областях (I)–(VI) описують рівняння (16)–(21), відповідно:

$$\Delta_{\text{f}}G_{\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17},(\text{I})}/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}) = -(1827,8 \pm 20,3) + (218,8 \pm 3,1) \cdot 10^{-3}T/\text{К}, \quad (16)$$

$$\Delta_{\text{f}}G_{\text{AgIn}_5\text{Se}_8,(\text{II})}/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}) = -(847,2 \pm 10,7) + (92,6 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}T/\text{К}, \quad (17)$$

$$\Delta_{\text{f}}G_{\text{AgInSe}_2,(\text{III})}/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}) = -(193,6 \pm 3,2) + (9,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}T/\text{К}, \quad (18)$$

$$\Delta_{\text{f}}G_{\text{In}_6\text{Se}_7,(\text{IV})}/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}) = -(973,0 \pm 11,3) + (100,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-3}T/\text{К}, \quad (19)$$

$$\Delta_{\text{f}}G_{\text{AgIn}_5\text{Se}_8,(\text{V})}/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}) = -(848,8 \pm 10,9) + (96,5 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}T/\text{К}, \quad (20)$$

$$\Delta_{\text{f}}G_{\text{AgInSe}_2,(\text{VI})}/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}) = -(224,7 \pm 4,3) + (12,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}T/\text{К}. \quad (21)$$

Таблиця 3

Значення стандартних термодинамічних функцій окремих сполук системи Ag–In–Se за $T=298$ К.

Фаза	Фазова ділянка	$-\Delta_{\text{f}}G^\circ$	$-\Delta_{\text{f}}H^\circ$	S°	Література
		кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹	
Ag	–	0	0	42,677	[10]
In	–	0	0	57,823	[10]
Se	–	0	0	42,258	[10]
InSe	–	112,475	117,989	81,588	[10]
In ₂ Se ₃	–	314,077	326,352	201,25	[10]
In ₆ Se ₇	(IV)	943,2±9,4	973,0±11,3	542,8±9,2	Наші дані
AgIn ₁₁ Se ₁₇	(I)	1762,6±18,0	1827,8±20,3	1178,3±16,7	Наші дані
AgInSe ₂	(III)	190,7±2,1	193,6±3,2	175,3±4,1	Наші дані
AgInSe ₂	(VI)	220,9±2,8	224,7±4,3	172,3±3,9	Наші дані
AgIn ₅ Se ₈	(II)	819,6±8,9	847,2±10,7	577,3±9,8	Наші дані
AgIn ₅ Se ₈	(V)	820,0±8,9	848,8±10,9	573,3±9,7	Наші дані

Висновки

Встановлено фазовий склад та триангуляцію рівноважного T - x простору системи Ag–In–Se в частині AgInSe₂–InSe–Se за $T \leq 500$ К. Концентраційний простір AgInSe₂–InSe–Se містить сім трифазних ділянок сформованих сполуками InSe, In₆Se₇, In₂Se₃, AgInSe₂, AgIn₅Se₈ та AgIn₁₁Se₁₇. Для сполук In₆Se₇, AgInSe₂, AgIn₅Se₈ та AgIn₁₁Se₁₇ встановлені рівняння температурних змін енергії Гіббса, розраховано їх основні термодинамічні параметри за стандартних умов. Фазовий склад ділянок InSe–AgIn₅Se₈–In₆Se₇, In₆Se₇–AgIn₁₁Se₁₇–AgIn₅Se₈, In₂Se₃–AgIn₁₁Se₁₇–In₆Se₇, In₂Se₃–AgIn₁₁Se₁₇–Se та AgIn₁₁Se₁₇–AgIn₅Se₈–Se є поєднанням сполук формульного складу.

Подяка

Роботу виконано в межах держбюджетних тем: “Наукові та експериментальні основи виготовлення композитних оксидних, халькогенідних матеріалів з пролонгованим ресурсом експлуатації” (№ державної реєстрації 0121U109620) та “Синтез, фізико-хімічні та термодинамічні властивості нанорозмірних та наноструктурованих матеріалів для електрохімічних систем” (№ державної реєстрації 0120U102184).

Мороз М.В. – доктор хімічних наук, професор кафедри хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування;
Демченко П.Ю. – кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка;
Тесфас Ф. – доктор технічних наук, старший науковий співробітник Лабораторії молекулярної науки та інженерії Університету Академія Або, Фінляндія;
Прохоренко М.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри картографії та геопросторового моделювання Національного університету “Львівська політехніка”;
Мисіна О.І. – старший викладач кафедри хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування;
Соляк Л.В. – старший викладач кафедри хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування;
Ярема Н.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри картографії та геопросторового моделювання Національного університету “Львівська політехніка”;
Прохоренко С.В. – доктор технічних наук, професор кафедри інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету “Львівська політехніка”;
Решетняк О.В. – доктор хімічних наук, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

- [1] I.D. Olekseyuk, O.V. Krykhovets, *The Ag₂Se–In₂Se₃–SnSe₂ System*, J. Alloys Compd., 316, 193 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01283-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01283-4).
- [2] S. Chen, J. Chang, S. Tseng, et al. *Phase Diagrams of the Ag–In–Se Photovoltaic Material System*, J. Alloys Compd., 656, 58 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.206>.
- [3] T. Çolakoglu, M. Parlak, *Structural Characterization of Polycrystalline Ag–In–Se Thin Films Deposited by e-Beam Technique*, Appl. Surf. Sci., 254, 1569 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.092>.
- [4] L. Jatautė, V. Krylova, N. Dukštienė, M. Lelis, S. Tučkutė, *Ag–In–Se Films on Flexible Architectural Textiles as Efficient Material for Optoelectronics Applications: A Preliminary Study*, Thin Solid Films, 721, 138566 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138566>.
- [5] L. Peraldo Bicelli, *Thermodynamic Evaluation of the n-AgIn₅Se₈ and n-CuIn₅S₈ Stability in Photoelectrochemical Cells*, Solar Energy Materials, 15, 77 (1987); [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(87\)90084-0](https://doi.org/10.1016/0165-1633(87)90084-0).
- [6] L. Peraldo Bicelli, *Thermodynamic Stability of Silver Indium Selenide (n-AgInSe₂) in Photoelectrochemical Cells*, J. Phys. Chem., 92(24), 6991 (1988); <https://doi.org/10.1021/j100335a030>.
- [7] G.S. Hasanova, A.I. Aghazade, Y.A. Yusibov, M.B. Babanly, *Thermodynamic Properties of the BiTe and Bi₂Te₃ Compounds*, Physics and Chemistry of Solid State, 21(4), 714 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.714-719>.
- [8] S.Z. Imamaliyeva, I.F. Mehdiyeva, D.B. Taghiyev, M.B. Babanly, *Thermodynamic Investigations of the Erbium Tellurides by EMF Method*, Physics and Chemistry of Solid State, 21(2), 312 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.312-318>.
- [9] T.M. Alakbarova, E.N. Orujlu, D.M. Babanly, S.Z. Imamaliyeva, M.B. Babanly, *Solid-Phase Equilibria in the GeBi₂Te₄–Bi₂Te₃–Te System and Thermodynamic Properties of Compounds of the GeTe–mBi₂Te₃ Homologous Series*, Physics and Chemistry of Solid State, 23(1), 25 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.25-33>.
- [10] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances* (Wiley, 1995).
- [11] A. Kroupa, *Modelling of Phase Diagrams and Thermodynamic Properties Using Calphad Method – Development of Thermodynamic Databases*, Comput. Mater. Sci., 66, 3 (2013); <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.02.003>.
- [12] B. Sundman, Q. Chen, Y. Du, *A Review of Calphad Modeling of Ordered Phases*, J. Phase Equilib. Diffus., 39, 678 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0671-y>.
- [13] Diffractometer Stoe WinXPOW, version 3.03 (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2010).
- [14] W. Kraus, G. Nolze, *POWDER CELL – a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-Ray Powder Patterns*, J. Appl. Crystallogr., 29(3), 301 (1996); <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>.

- [15] J. Rodriguez-Carvajal, *Recent Developments of the Program FULLPROF*. IUCr Commission on Powder Diffraction Newsletter, 26, 12 (2001).
- [16] R.T. Downs, M. Hall-Wallace, *The American Mineralogist Crystal Structure Database*, Am. Mineral., 88(1), 247 (2003).
- [17] P. Villars and K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*, Release 2014/15, ASM International: Materials Park, OH, USA, 2014.
- [18] M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, S. Prokhorenko, O. Reshetnyak, *Non-Activation Synthesis and Thermodynamic Properties of Ternary Compounds of the Ag–Te–Br System*, Thermochim. Acta, 698, 178862 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178862>.
- [19] M.V. Prokhorenko, M.V. Moroz, P.Yu. Demchenko, *Measuring the Thermodynamic Properties of Saturated Solid Solutions in the Ag_2Te -Bi- Bi_2Te_3 System by the Electromotive Force Method*, Russ. J. Phys. Chem. A., 89, 1330 (2015); <https://doi.org/10.1134/S0036024415080269>.
- [20] M.V. Moroz, P.Yu. Demchenko, M.V. Prokhorenko, O.V. Reshetnyak, *Thermodynamic Properties of Saturated Solid Solutions of the Phases Ag_2PbGeS_4 , $Ag_{0.5}Pb_{1.75}GeS_4$ and $Ag_{6.72}Pb_{0.16}Ge_{0.84}S_{5.20}$ of the Ag–Pb–Ge–S System Determined by EMF Method*, J. Phase Equilib. Diffus., 38, 426 (2017); <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0563-6>.
- [21] F. Tesfaye, P. Taskinen, *Electrochemical Study of the Thermodynamic Properties of Matildite (β - $AgBiS_2$) in Different Temperature and Compositional Ranges*, J. Solid State Electrochem., 18, 1683 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2395-1>.
- [22] M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa, *Phase Equilibria and Thermodynamics of Selected Compounds in the Ag–Fe–Sn–S System*, J. Electron. Mater., 47, 5433 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6430-3>.
- [23] E.G. Osadchii, O.A. Rappo, *Determination of Standard Thermodynamic Properties of Sulfides in the Ag–Au–S System by Means of a Solid-State Galvanic Cell*, Am. Mineral., 89, 1405 (2004); <https://doi.org/10.2138/am-2004-1007>.
- [24] G.S. Hasanova, A.I. Aghazade, S.Z. Imamaliyeva, Y.A. Yusibov, M.B. Babanly, *Refinement of the Phase Diagram of the Bi–Te System and the Thermodynamic Properties of Lower Bismuth Tellurides*, JOM, 73, 1511 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04621-1>.
- [25] G.S. Hasanova, A.I. Aghazade, D.M. Babanly, S.Z. Imamaliyeva, Y.A. Yusibov, M.B. Babanly, *Experimental Study of the Phase Relations and Thermodynamic Properties of Bi–Se System*, J. Therm. Anal. Calorim., 147, 6403 (2022); <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10975-0>.

M.V Moroz¹, P.Yu Demchenko², F. Tesfaye^{3,4}, M.V. Prokhorenko⁵, O.I Mysina¹,
L.V. Soliak¹, N.P. Yarema⁵, S.V. Prokhorenko⁵, O.V. Reshetnyak²

Thermodynamic properties of selected compounds of the Ag–In–Se system determined by the electromotive force method

¹National University of Water and Environmental Engineering, Rivne, 33028, Ukraine, m.v.moroz@nuwm.edu.ua

²Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 79005, Ukraine

³Åbo Akademi University, Turku, 20500, Finland

⁴Metso Outotec Finland Oy, Espoo, 02231, Finland

⁵Lviv Polytechnic National University, Lviv, 79013, Ukraine

The equilibrium phase space of the Ag–In–Se system in the part AgInSe₂–InSe–Se below 500 K consists seven three-phase regions In₂Se₃–AgIn₁₁Se₁₇–Se (I), AgIn₁₁Se₁₇–AgIn₅Se₈–Se (II), AgIn₅Se₈–AgInSe₂–Se (III), In₂Se₃–In₆Se₇–AgIn₁₁Se₁₇ (IV), In₆Se₇–AgIn₁₁Se₁₇–AgIn₅Se₈ (V), InSe–In₆Se₇–AgIn₅Se₈, and InSe–AgIn₅Se₈–AgInSe₂ (VI). Division of the AgInSe₂–InSe–Se into separate phase regions was performed based on electromotive force vs temperature dependences of six electrochemical cells (ECCs) of the type: (–) C | Ag | SE | R(Ag⁺) | PE | C (+), where C is the graphite (inert electrode), Ag is the left (negative) electrode, SE is the solid-state electrolyte (Ag₃GeS₃Br glass), PE is the right (positive) electrode, R(Ag⁺) is the buffer region of PE that contacts with SE. The process of forming of the thermodynamically stable set of phases from phase non-equilibrium mixture of compounds specified in (I)–(VI) is carried out in the R(Ag⁺) region. The Ag⁺ ions act as the small nucleation centers for stable phases. Based on the temperature dependences of the electromotive force of ECCs with PE of the (I)–(VI) phase regions, the standard thermodynamic functions of the binary In₆Se₇ and three ternary compounds in the adjacent phase regions were calculated for the first time. The agreement of the calculated values of the standard Gibbs energies of the AgIn₅Se₈ compound in two different phase regions (II) and (V): $\Delta_f G_{(II)}^\circ = -(819.6 \pm 8.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $\Delta_f G_{(V)}^\circ = -(820.0 \pm 8.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ characterizes the phase composition of the regions (I), (II), (IV), and (V) below 500 K as a combination of compounds of formulaic composition.

Keywords: Ag-containing compounds, Thermodynamic properties, Phase equilibria, Gibbs energy, EMF method.