

УДК 544.016; 544.3.01; 544.623
PACS 64.90.+b, 82.60.Lf

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. Мороз¹, О.Г. Миколайчук², Б.П. Рудик¹,
Б.Д. Нечипорук³, Л.В. Соляк¹

¹ Національний університет водного господарства та
природокористування
вул. Соборна, 11, 33000 Рівне, Україна
e-mail: riv018@i.ua

² Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

³ Рівненський державний гуманітарний університет
вул. Остафова, 31, 33000 Рівне, Україна

У роботі здійснено термодинамічну оцінку фазової стабільності твердого розчину суперіонних сплавів системи $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ (I) в концентраційному $0 \leq x \leq 0.5$ та температурному 465–490 К інтервалах. Метастабільний стан твердого розчину (I) встановлено на основі аналізу концентраційних змін парціальних молярних термодинамічних функцій сплавів $\Delta\bar{G}_{298}^\circ$, $\Delta\bar{H}_{298}^\circ$ та $\Delta_r\bar{S}_{298}^\circ$. Значення парціальних термодинамічних функцій отримані з використанням методу ЕРС. Потенціалформуючі процеси здійснені в електрохімічних комірках (ЕХК) типу $(-)|\text{C}|\text{Ag}|\text{скло } \text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}|D|\text{C}|(+)$ (С – інертні (графітові) електроди; Ag, D – електроди ЕХК; D – сплави (I) з інтервалу $0 \leq x \leq 0.5$; скло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ – мембрана з чисто іонною Ag^+ провідністю). Лінійні частини залежностей ЕРС комірок від температури використано для розрахунку парціальних термодинамічних функцій срібла в сплавах (I). Рівноважний фазовий стан сплавів (I) характеризується проміжною фазою $\text{Ag}_3\text{SBr}_{0.73}\text{Cl}_{0.27}$.

Ключові слова: суперіонні сплави, метастабільний стан, термодинамічні функції, метод ЕРС, рівноважне фазоутворення

1 Вступ

Суперіонним сполукам Ag_3SI , Ag_3SBr властиві поліморфізм: $\gamma - \text{Ag}_3\text{SI} \xrightarrow{159 \text{ K}} \beta - \text{Ag}_3\text{SI} \xrightarrow{508 \text{ K}} \alpha - \text{Ag}_3\text{SI}$, $\gamma - \text{Ag}_3\text{SBr} \xrightarrow{128 \text{ K}} \beta - \text{Ag}_3\text{SBr}$ та розупорядкування кристалічної структури вже за кімнатної температури [1]. За участі потрійних сполук встановлено формування твердих розчинів $\text{Ag}_3\text{SI}_{1-x}\text{Br}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) та $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [2–5]. В інтервалі температур 16–450 К вивчались концентраційні зміни температур поліморфних перетворень, кристалічна структура та електропровідність сплавів твердих розчинів. Заміна в сплавах $\text{Br} \rightarrow \text{I}$ супроводжується зростанням електропровідності та зниженням температури фазових переходів. У випадку заміни $\text{Br} \rightarrow \text{Cl}$ встановлено зростання температури поліморфного перетворення при незначній зміні електропровідності. Збільшення в твердому розчині $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ (I) частки низькопровідної фази AgCl і практично незмінне значення питомої електропровідності пояснюється присутністю незв'язаної у кристалічну структуру сплаву фази Ag_2S . Зміна теплоємності в околі 400 К також пов'язується із присутністю в сплавах Ag_2S .

Для практичного використання твердих розчинів суперіонних сплавів важливими є відомості про фазовий рівноважний стан у робочому інтервалі температур. У роботі [6] термодинамічна оцінка фазової стабільності сплавів неперервного ряду твердих розчинів системи $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ зроблена дослідженням концентраційних змін парціальних термодинамічних функцій срібла ΔG_{298}° , ΔH_{298}° та $\Delta_r S_{298}^\circ$, отриманих експериментально методом ЕРС. Плавний хід концентраційних змін термодинамічних функцій розглядається як доказ рівноважного фазового стану неперервного ряду твердих розчинів у досліджуваному інтервалі температур.

Мета роботи: визначити рівноважний фазовий склад системи $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ в інтервалі $0 \leq x \leq 0.5$ ґрунтуючись на аналізі концентраційних змін в сплавах парціальних термодинамічних функцій срібла, розрахованих за допомогою методу ЕРС [7, 8].

2 Експериментальна частина

Для синтезу кристалічних та склоподібного сплавів використовували елементи та сполуки напівпровідникової чистоти. Наважки для сплавів системи $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ готували із порошкоподібних (розміри частинок ≤ 5 мкм) сполук Ag_3SBr , AgCl та елементів Ag , S . Молярна частка сірки перевищувала розраховану для сплаву на $\sim 5\%$. Для одержання скла формульного складу $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ використовували кристалічні срібло, германій, сірку та бромід срібла. Вакуумували наважки в ампулах із кварцового скла до залишкового тиску ~ 1 Па. Скло отримано гартуванням розплаву від температури $T \leq 1200$ К у льодяній воді. Сплави системи $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) були отримані твердофазним синтезом за $T = 650$ К протягом 10 діб. Повторно подрібнені до розмірів частинок ≤ 5 мкм кристали піддавались подальшому гомогенізуючому відпалу за $T = 600$ К впродовж 48 год. Не зв'язана в кристалічну структуру сірка видалялась вакуумною дистиляцією сплавів за $T = 380$ К.

Фазовий склад сплавів контролювався методами рентгенофазового (РФА) та диференціально-термічного (ДТА) аналізів. Криві ДТА були записані на Н307-1 ХУ самописці, обладнаного 2 хромель-алюмелевими термопарами з використанням ре-

зистивної печі нагріву. Швидкість нагріву (охолодження) сплавів при ДТА становила 6–8 К/хв, а похибка вимірювань температури не перевищувала ± 5 К. Для РФА використовували дифрактометр STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье, метод на проходження: $\text{CuK}\alpha_1$ випромінювання; вигнутий монохроматор Ge (111); $2\theta/\omega$ -сканування. Обробку дифракційних масивів здійснено за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 2.21) [9] та PowderCell (версія 2.3) [10].

Потенціалформуючі процеси здійснені в електрохімічних комірках (ЕХК) типу $(-)|\text{C}|\text{Ag}|\text{скло } \text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}|\text{D}|\text{C}|(+)$ (С – інертні (графітові) електроди; Ag, D – електроди ЕХК; D – сплави (I) з інтервалу $0 \leq x \leq 0.5$; скло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ – мембрана з чисто іонною Ag^+ провідністю [11]). Скло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$, як і $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ [12], належить до класу суперіонних матеріалів [13]. Рівноважний стан в ЕХК ($E=\text{const}$) досягався за час 2–4 год. Рівновага вважалась досягнутою, коли значення ЕРС були постійними або їхні зміни не перевищували ± 0.2 мВ впродовж 30 хв.

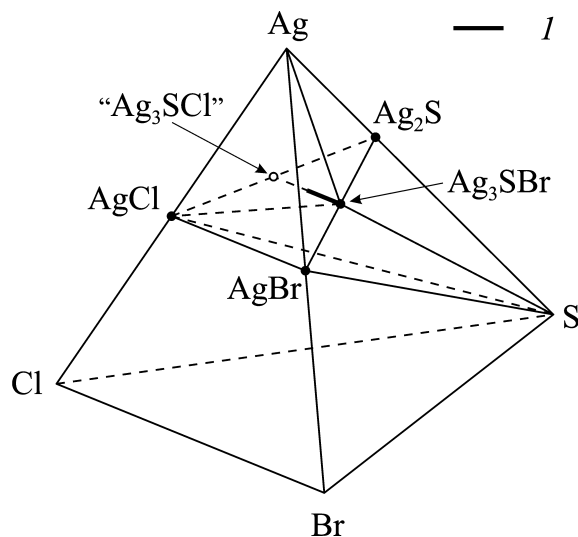
Порошкоподібні складові комірок впресовували ($p \sim 10^8$ Па) в наскрізні отвори діаметром 2 мм, виготовлені у фторопластовій основі, до густини $\rho = (0.93 \pm 0.02)\rho_0$, де ρ_0 – експериментально визначена густина литих сплавів. Для усунення дефектів пластичної деформації пресування сплавів проведено дворазове термоциклювання ЕХК в інтервалі 400–500 К з швидкостями нагріву та охолодження 2 К/хв [14]. Нагрів ЕХК здійснено в печі опору аналогічній [15], наповненій сумішшю H_2 та Ag, взятих в молярному співвідношенні 1:9, $p = 1.2 \times 10^5$ Па. Потік газів скеровувався від позитивних до негативних електродів ЕХК. Витрати газу складали $\sim 2 \times 10^{-3}$ м³/год. Точність підтримування температури комірок становила ± 0.5 К. Вимірювання ЕРС здійснено вольтметром електрометричного підсилювача У7-9 з вхідним опором $>10^{12}$ Ом. Температурні залежності ЕРС комірок $E(T)$ досліджено за методикою [16]. За повторних нагрівів ЕХК значення термодинамічних функцій фази відтворювались у межах похибок, зазначених у таблиці.

3 Результати та обговорення

На рис. 1 зображено тетраedr Гіббса системи Ag–S–Br–Cl. Лініями двохфазних рівноваг виділено дві чотирифазні області: $\text{AgCl–Ag}_2\text{S–Ag}_3\text{SBr–Ag}$ (II) та $\text{AgCl–Ag}_2\text{S–Ag}_3\text{SBr–S}$ (III). В спільній для обох областей концентраційній площині $\text{AgCl–Ag}_2\text{S–Ag}_3\text{SBr}$ січна Ag_3SBr – “ Ag_3SCl ” визначає положення фігуративних точок сплавів твердого розчину $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$. Насичені сріблом сплави (I) фазової області (II) непридатні для використання в якості позитивних електродів ЕХК по причині фазової рівноваги зі сріблом. В даній роботі використовували комірки, де позитивними електродами були сплави (I), рівноважні із сіркою та приналежні фазовій області (III).

Таблиця: Парціальні термодинамічні функції срібла в суперіонних сплавах
 $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$, $0 \leq x \leq 0.5$ при 298 К

Фаза $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$	$\Delta \bar{G}_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r \bar{S}_{298}^\circ$, Дж/(моль К)	$T \Delta_r \bar{S}_{298}^\circ$, кДж/моль
$x = 0.10$	2.67 ± 0.34	7.97 ± 0.28	17.79 ± 0.64	5.30 ± 0.34
$x = 0.15$	1.36 ± 0.13	3.90 ± 0.11	8.51 ± 0.22	2.24 ± 0.07
$x = 0.20$	4.15 ± 0.20	11.55 ± 0.17	24.83 ± 0.34	7.40 ± 0.10
$x = 0.25$	27.12 ± 0.62	85.06 ± 0.52	193.2 ± 1.1	57.6 ± 0.4
$x = 0.30$	15.88 ± 1.5	46.9 ± 1.2	103.2 ± 2.3	30.75 ± 0.69
$x = 0.35$	3.97 ± 2.4	12.43 ± 0.29	28.4 ± 7.9	8.47 ± 2.35
$x = 0.40$	3.75 ± 0.31	10.38 ± 0.26	22.24 ± 0.53	6.63 ± 0.16
$x = 0.50$	10.04 ± 0.55	31.26 ± 0.47	71.21 ± 0.97	21.22 ± 0.51

Рис. 1: Триангуляція системи Ag-S-Br-Cl в частині Ag-Ag₂S-AgBr-AgCl-S для $T < 600$ К:
 1 – неперервний ряд твердого розчину системи $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$.

Розраховані МНК температурні залежності ЕРС комірок для сплавів $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ в інтервалі 465–490 К виражають наступні рівняння, E (мВ):

$$E_{x=0.10} = (-82.54822 \pm 3.17503) + (0.18429 \pm 0.00662)T, \quad (1)$$

$$E_{x=0.15} = (-40.37926 \pm 1.09692) + (0.08818 \pm 0.00227)T, \quad (2)$$

$$E_{x=0.20} = (-119.63401 \pm 1.70222) + (0.25788 \pm 0.00353)T, \quad (3)$$

$$E_{x=0.25} = (-881.56614 \pm 5.38902) + (2.0017 \pm 0.01127)T, \quad (4)$$

$$E_{x=0.30} = (-485.47102 \pm 11.5368) + (1.06954 \pm 0.02465)T, \quad (5)$$

$$E_{x=0.35} = (-128.7948 \pm 3.01726) + (0.29365 \pm 0.08162)T, \quad (6)$$

$$E_{x=0.40} = (-107.49288 \pm 2.71968) + (0.23093 \pm 0.00546)T, \quad (7)$$

$$E_{x=0.50} = (-324.1178 \pm 4.80297) + (0.73833 \pm 0.01001)T. \quad (8)$$

Зміна енергії Гіббса в електрохімічних потенціалформуючих процесах $\Delta_r G_{T,(1)-(8)}$ (Дж/моль) та значення ЕРС $E_{(1)-(8)}(T)$ (В) у зовнішній ділянці кола в умовах електрохімічної рівноваги в ЕХК (p , E , $T = \text{const}$) зв'язані рівнянням

$$\Delta_r G_{T,(1)-(8)} = nFE_{(1)-(8)}(T), \quad (9)$$

де $n = 1$ – валентність потенціал формуючого іона (Ag^+), $F = 96485.3$ Кл/моль – число Фарадея.

Згідно з (1)–(9) отримано, $\Delta_r G$ (кДж/моль):

$$\Delta_r G_{T,x=0.10} = (7.965 \pm 0.28) + (-17.783 \pm 0.64) \times 10^{-3}T, \quad (10)$$

$$\Delta_r G_{T,x=0.15} = (3.896 \pm 0.11) + (-8.51 \pm 0.22) \times 10^{-3}T, \quad (11)$$

$$\Delta_r G_{T,x=0.20} = (11.544 \pm 0.17) + (-24.822 \pm 0.34) \times 10^{-3}T, \quad (12)$$

$$\Delta_r G_{T,x=0.25} = (85.06 \pm 0.52) + (-193.14 \pm 1.1) \times 10^{-3}T, \quad (13)$$

$$\Delta_r G_{T,x=0.30} = (46.84 \pm 1.2) + (-103.197 \pm 2.3) \times 10^{-3}T, \quad (14)$$

$$\Delta_r G_{T,x=0.35} = (12.43 \pm 0.29) + (-28.4 \pm 7.9) \times 10^{-3}T, \quad (15)$$

$$\Delta_r G_{T,x=0.40} = (10.372 \pm 0.26) + (-22.234 \pm 0.53) \times 10^{-3}T, \quad (16)$$

$$\Delta_r G_{T,x=0.50} = (31.26 \pm 0.47) + (-71.24 \pm 0.97) \times 10^{-3}T, \quad (17)$$

Рівняння (10)–(17) виражають температурну залежність парціальної енергії Гіббса срібла у восьми сплавах $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$. Розраховані з (10)–(17) у наближенні $(\frac{\partial \Delta_f H}{\partial T})_p = (\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T})_p = 0$ значення парціальних термодинамічних функцій срібла в сплавах твердого розчину внесені в таблицю, а їхні концентраційні зміни відображає рис. 2. Таблиця містить добутки $T\Delta_r S$ для співставлення вкладів структурного та енергетичного $\Delta_f H$ параметрів у значення $\Delta_f G$.

Позитивні значення парціальних термодинамічних функцій срібла в сплавах та їх серпантиноподібний вигляд концентраційних змін є безпосереднім свідченням метастабільного стану неперервного твердого розчину $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$), вірогідно за кінетичними причинами. В сплавах твердого розчину нижче 650 К виникають термодинамічні передумови переходу до іншого набору рівноважних фаз. Кристалічна структура сплавів (I) така, що енергія коливного руху атомів (груп атомів) за температури фазового переходу $T = T_{\text{ф.п.}}$ є недостатньою для зародження нової фази [17]. Нижче $T_{\text{ф.п.}}$ сплави (I) метастабільні. Гострий максимум концентраційних змін функцій в околі складу $\text{Ag}_3\text{SBr}_{0.73}\text{Cl}_{0.27}$ вказує на існування в термодинамічно-рівноважному стані сплавів проміжної фази. Мінімуми при $x = 0.15$ та 0.37 визначають межі рівноважного твердого розчину на основі проміжної фази за $T \leq 475$ К. За межами рівноважного твердого розчину сплави системи (I) гетерофазні.

Для сполуки Ag_3SBr та твердого розчину на її основі $\text{Ag}_3\text{SBr}_{0.95}\text{Cl}_{0.05}$ значення парціальних термодинамічних функцій не були визначені. У циклах нагрівання-охолодження ЕХК відтворення залежностей $E(T)$ не досягнуто. Причини такого

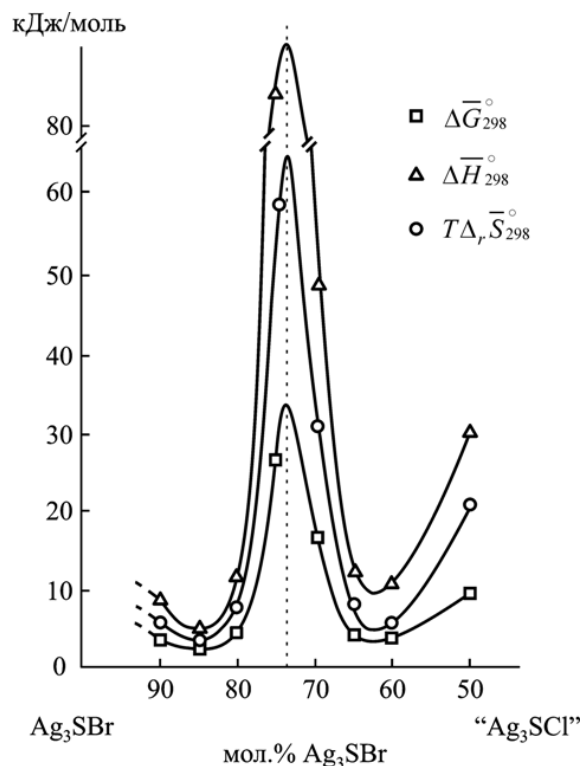


Рис. 2: Концентраційні зміни парціальних термодинамічних функцій срібла в сплавах неперервного ряду твердого розчину системи $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ для інтервалу 465–490 К.

стану встановлені раніше в роботі [18]. З'ясовано, що сплав сульфоброміду срібла стехіометричного складу дуже складно отримати. Полікристалічні зразки синтезовані з використанням методик твердофазних реакцій, кристалізації з розплаву, осадженням із водного розчину не були стехіометричними. Рентгенофазові та калориметричні дослідження завжди виявляють неконтрольовану кількість непрореагованого AgBr . Відмічається, що відхилення від стехіометрії не викликає суттєвих змін температури фазового переходу, проте величина йонної провідності в суперіонній фазі дуже чутлива до кількості непрореагованого броміду срібла.

Висновки

Аналізом концентраційних змін парціальних термодинамічних функцій срібла в суперіонних сплавах системи $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ встановлено метастабільний стан твердого розчину в інтервалі $0 \leq x \leq 0.5$, вірогідно за кінетичними причинами. Рівноважний стан сплавів характеризується проміжною фазою змінного складу. Формульний склад фази $\text{Ag}_3\text{SBr}_{0.73}\text{Cl}_{0.27}$ встановлено за амплітудними значеннями концентраційних змін термодинамічних функцій для інтервалу 465–490 К. Концентраційні межі однофазної області системи $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ в рівноважному стані

оцінені інтервалом $0.15 \leq x \leq 0.37$.

Список використаної літератури

1. А.К. Иванов-Шуц, И.В. Мурич Ионика твердого тела. Т. 1. (СПб: из-во СПб. гос. ун-та, 2010).
2. M.El. Kettai, J.P. Malugani, R. Mercier et al. Solid State Ionics. **20**, 87 (1986).
3. R.B. Beeken, K.L. Menniengen J. Appl. Phys. **66**, 5340 (1989).
4. R.B. Beeken, T.J. Wright Am. Inst. Phys. **85**, 7635 (1999).
5. Xianglian, H. Hiroyuki, B. Khairuk et al. J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 114603-1 (2007).
6. Z.M. Aliyeva, S.M. Bagheri, Z.S. Aliev J. Alloys Compd. **611**, 395 (2014).
7. А.Г. Морачевский, Г.Ф. Воронин, В.А. Геїдерих, И.Б. Куценюк Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем (М.: Академ-книга, 2003).
8. М.Б. Бабаньлы, Ю.А. Юсубов Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем (Баку: из-во Бакинского ун-та, 2011).
9. Diffractometer Stoe WinXPOW, version 2.21, Stoe GmbH, Darmstadt, 2007.
10. W. Kraus, G. Nolze PowderCell for Windows (version 2.3) // Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, February 1999.
11. M.V. Moroz, P.Yu. Demchenko, O.G. Mykolaychuk et al. Inorg. Mater. **49**, 867 (2013).
12. E. Robinel, A. Kone, M.J. Duclot et al. J. Non-Cryst. Solids. **57**, 59 (1983).
13. A.R. West Solid State Chemistry and its Application. Second edition (Wiley, 2014).
14. Н.В. Мороз, М.В. Прохоренко Журн. физ. химии. **89**, 1199 (2015).
15. D. Feng, P. Taskinen, F. Tasfaye Solid State Ionics. **231**, 1 (2013).
16. E.G. Osadchii, E.A. Echmaeva Am. Mineral. **92**, 640 (2007).
17. В.А. Куреев Курс физической химии (М.: Химия, 1975).
18. T. Sakuma, Xianglian, N. Shimizu et al. J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 114601 (2008).

Стаття надійшла до редакції 17.03.2016
прийнята до друку 17.06.2016

The equilibrium phase state superionic alloys of the $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ system in concentration $0 \leq x \leq 0.5$ and temperature 465–490 K intervals

M.V. Moroz¹, O.G. Mykolaychuk², B.P. Rudyk¹,
B.D. Nechyporuk³, L.V. Solyak¹

¹ National University of Water Management and Nature Resources Use
Soborna St., 11, 33000 Rivne, Ukraine
e-mail: riv018@i.ua

² Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine

³ Rivne State Humanitarian University
Ostafova St., 31, 33000 Rivne, Ukraine

The thermodynamic evaluation of phase stability of solid solution superionic alloys of the $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ (I) system in the concentration $0 \leq x \leq 0.5$ and temperature 465–490 K intervals have been carried out. The metastable state of (I) was established by analyzing of concentration dependences of the partial molar thermodynamic functions $\Delta\bar{G}_{298}^{\circ}$, $\Delta\bar{H}_{298}^{\circ}$ and $\Delta_r\bar{S}_{298}^{\circ}$ of silver in alloys of the solid solution. The values of the partial thermodynamic functions were obtained using the EMF method. Potential-forming processes were performed in electrochemical cells (ECCs) of the type $(-)|\text{C}|\text{Ag}|\text{glass Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}|\text{D}|\text{C}|(+)$ (C are the inert (graphite) electrodes; Ag, D are the electrodes of the ECCs; D represents alloys (I) with the $0 \leq x \leq 0.5$ interval and glass $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ is a membrane with purely ionic Ag^+ conductivity). The linear dependencies of the EMF of galvanic cells on temperature have been used in order to calculate the partial thermodynamic functions of Ag in alloys (I). The equilibrium phase state of the alloys (I) is characterized by an intermediate phase $\text{Ag}_3\text{SBr}_{0.73}\text{Cl}_{0.27}$.

Key words: superionic alloys, metastable state, thermodynamic functions, EMF method, phase equilibrium

Равновесное фазовое состояние суперионных сплавов системы $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ в концентрационном $0 \leq x \leq 0.5$ и температурном 465–490 К интервалах

**Н.В. Мороз¹, А.Г. Миколайчук², Б.П. Рудык¹,
Б.Д. Нечипорук³, Л.В. Соляк¹**

¹ *Національний університет водного господарства і природопользования
ул. Соборная, 11, 33000 Ровно, Украина
e-mail: riv018@i.ua*

² *Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 Львов, Украина*

³ *Ровенский государственный гуманитарный университет
ул. Остафова, 31, 33000 Ровно, Украина*

В работе осуществлена термодинамическая оценка фазовой стабильности твердого раствора суперионных сплавов системы $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ (I) в концентрационном $0 \leq x \leq 0.5$ и температурном 465–490 К интервалах. Установлено метастабильное состояние твердого раствора (I) на основе анализа концентрационных изменений парциальных молярных термодинамических функции сплавов $\Delta \bar{G}_{298}^\circ$, $\Delta \bar{H}_{298}^\circ$ и $\Delta_r \bar{S}_{298}^\circ$. Значения парциальных термодинамических функций получены с использованием метода ЭДС. Потенциалформирующие процессы осуществлены в электрохимических ячейках (ЭХЯ) типа $(-)|\text{C}|\text{Ag}|\text{стекло } \text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}|D|\text{C}|(+)$ (C – инертные (графитовые) электроды; Ag, D – электроды ЭХЯ; D – сплавы (I) с интервала $0 \leq x \leq 0.5$; стекло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ – мембрана с чисто ионной Ag^+ проводимостью). Линейные части зависимостей ЭДС ячеек от температуры использованы для расчета парциальных термодинамических функций серебра в сплавах (I). Равновесное фазовое состояние сплавов (I) характеризуется промежуточной фазой $\text{Ag}_3\text{SBr}_{0.73}\text{Cl}_{0.27}$.

Ключевые слова: суперионные сплавы, метастабильное состояние, термодинамические функции, метод ЭДС, равновесное фазообразование