

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Криставчук Александр Викторович

**Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах
Ag-Pd-X, где X = S, Se, Te**

Специальность 1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Институте экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского Российской академии наук

Научный руководитель: **Чареев Дмитрий Александрович**

доктор химических наук, доцент, и.о. главного научного сотрудника Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН

Официальные оппоненты: **Пальянова Галина Александровна**

доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Лаборатории прогнозно-металлогенических исследований Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН

Кабанова Елизавета Генриховна

кандидат химических наук, доцент, доцент ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Химический факультет, кафедра общей химии

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"

Защита диссертации состоится «11» мая 2023 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета 01.4.004.93 по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>.

Автореферат разослан «10» апреля 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



М.А. Рюмин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Получение новых экспериментальных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соединений представляет интерес для различных прикладных применений – в минералогии, химической технологии, материаловедении, технологии материалов. Например, для понимания условий формирования месторождений необходимо знание физико-химических параметров образования соединений и фазовых отношений в простых системах.

Исследуемые системы Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te содержат большое количество соединений, имеющих природные аналоги – минералы. Минералы систем Ag-Pd-X (X – S, Se, Te) присутствуют на месторождениях различного генезиса (Vymazalová and Chareev, 2018) (магматогенные, гидротермальные, эпитеермальные, осадочные), однако данные по фазовым отношениям в этих системах до настоящего времени отсутствовали. Результаты исследований фазовых отношений в данных системах, а также термодинамических свойств некоторых фазовых ассоциаций, могут быть использованы при физико-химическом анализе условий рудообразования. Физико-химический анализ по Н.С. Курнакову – это геометрический метод исследования результата взаимодействия химических соединений, в основе которого лежит построение и анализ диаграмм «состав-свойство». Наиболее распространены диаграммы состояния, характеризующие зависимость между исходным составом систем и температурой фазовых превращений, протекающих в этих системах, т.е. фазовые диаграммы.

Кроме того, полученные данные могут быть использованы при любых исследованиях в рамках изученных систем. Новые обнаруженные химические соединения могут впоследствии быть найдены в виде минералов в природе.

Цель и задачи работы

Целью работы является построение фазовых диаграмм систем Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te при различных температурах и изучение свойств новых химических соединений, а также исследование термодинамических свойств некоторых равновесий, содержащих аналоги минералов. Для этого решались следующие задачи:

- построение изотермических сечений тройных фазовых диаграмм в интервале температур 350–530 °С и давлении собственного пара с помощью закалочных экспериментов;
- синтез новых тройных соединений и определение их температурного интервала стабильности и области гомогенности, подготовка образцов некоторых новых

соединений для определения кристаллической структуры, электропроводности и других физических свойств;

- определение термодинамических свойств равновесий с участием аналогов минералов в рамках исследуемых тройных систем (энергия Гиббса реакции, фугитивность летучего компонента над равновесием) методом твердотельной гальванической ячейки с Ag^+ -проводящим твердым электролитом (ЭДС-метод) в широком температурном интервале и атмосферном давлении.

Научная новизна

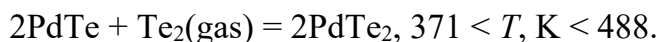
В результате проведенных исследований впервые получены изотермические сечения фазовых диаграмм систем Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te, синтезированы новые тройные халькогениды $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$, AgPd_3Se , $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$, $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$, $(\text{Pd,Ag})_8\text{Te}_3$ и $(\text{Pd,Ag})_4\text{Te}$ и описаны некоторые их физические свойства. ЭДС-методом с серебропроводящим твердым электролитом впервые получены температурные зависимости фугитивности халькогенов для равновесий с участием синтетических минералов.

Положения, выносимые на защиту

1. Фазовые отношения в системах Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se при 700 К и 800 К и Ag-Pd-Te при 623 К и 700 К и давлении собственного пара.

2. Новые соединения $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$, AgPd_3Se , $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$, $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$, $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$ ($0.02 < x < 0.83$) и $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$ ($0.18 < x < 0.24$) и растворимости третьего компонента в халькогенидах серебра и палладия.

3. Температурные зависимости фугитивности вполне подвижных компонентов для следующих равновесий:



Фактическая основа и методика исследования

Работа основана на более чем 400 закалочных опытах и 3 электрохимических экспериментах продолжительностью от 60 суток до 16 месяцев. Закалочные эксперименты проводились методом изотермического «сухого» синтеза в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла.

Продукты закалочных экспериментов идентифицировались параллельно методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Для определения термодинамических свойств использовался метод электродвижущих сил путём пересчёта ЭДС полностью твердотельной гальванической ячейки с серебропроводящим электролитом (AgI и RbAg_4I_5) в фугитивность летучего компонента по минимум 23 экспериментальным точкам.

Практическая значимость работы

Полученные фазовые диаграммы показывают все возможные ассоциации фаз в системах, в том числе и минеральные, пополняют базы данных, являются полезными для работ в рамках системы.

Новые синтезированные соединения могут быть использованы в качестве прекурсоров при изготовлении нанопористых серебро-палладиевых сплавов различного состава и текстуры (Zhang and Li, 2012). Развита поверхность может быть получена за счёт термического разложения прекурсоров. Наличие большого количества серебро-палладиевых халькогенидов может дать возможность варьировать не только состав, но характеристики поверхностей. Нанопористые сплавы являются перспективными электрохимическими катализаторами (Luc and Jiao, 2017), а также могут быть проверены на способность к хранению водорода.

Термодинамические свойства равновесий с участием синтетических минералов и их стандартные термодинамические свойства важны для определения их форм переноса и отложения рудного материала и для физико-химического анализа условий рудообразования.

Апробация работы

Основные результаты работы по теме диссертации докладывались на XVI Российском Совещании по Экспериментальной Минералогии (Черноголовка, 2010 г.), на III и IV Всероссийской школе молодых ученых «Экспериментальная Минералогия, Петрология и Геохимия» (Черноголовка, 2012 и 2013 гг.), на Научном семинаре, посвященном научной деятельности профессора, доктора химических наук Игоря Львовича Ходаковского (Дубна, 2013 г.) и на XVII Всероссийском Совещании по Экспериментальной Минералогии, (Сосновка – Новосибирск, 2015 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 работ, из них 7 статей в журналах, включенных в перечень ИОНХ рецензируемых научных изданий, и 10 тезисов в сборниках докладов научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 120 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков и 27 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, двух приложений и списка цитируемой литературы. Список литературы содержит 104 наименования. Публикации с участием автора отмечены литерой А.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия в пунктах: 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Благодарности

Автор настоящей работы выражает глубочайшую признательность руководителю д.х.н. Чарееву Д.А. и заведующему лабораторией электрохимии, термодинамики и физики минералов ИЭМ РАН д.х.н. Осадчему Е.Г. за ценные консультации и предоставление лабораторной базы, а также доктору Анне Вымазаловой из Чешской Геологической Службы за постановку задачи и неоценимую помощь в работе; сотрудникам лаборатории электрохимии, термодинамики и физики минералов ИЭМ РАН: к.х.н. Воронину М.В. и к.х.н. Бричкиной Е.А. за помощь в работе, инженеру - электронику Жданову Н.Н. за техническое сопровождение работы; коллегам из Чешской Геологической Службы доктору Милану Драбеку и доктору Франтишеку Лауфеку за весьма полезные консультации и помощь в работе; сотрудникам других подразделений ИЭМ РАН: д.г.-м.н. Котельникову А.Р. за внутреннюю рецензию работы, Докиной Т.Н. за проведение рентгенофазового анализа, к.т.н. Вирюс А.А., к.г.-м.н. Ковальскому А.М., к.х.н. Ванну К.В. и Некрасову А.Н. за проведение локального рентгеноспектрального микроанализа, Рябиной Е.Л. за подготовку образцов для локального рентгеноспектрального микроанализа; также сотрудникам кафедры низких температур Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова к.ф.-м.н. Васильчиковой Т.М. за проведение измерений транспортных свойств, д.ф.-м.н. О.С. Волковой и д.ф.-м.н. Васильеву А.Н. за предоставление лабораторной базы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава содержит литературный обзор фазовых отношений двухкомпонентных систем, которые являются краевыми для исследуемых тройных систем (Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te), а также термодинамических свойств соединений в данных системах.

К настоящему моменту все краевые фазовые диаграммы рассматриваемых тройных систем изучены и описаны. При построении фазовых отношений за основу были взяты работы по системам Ag-Pd (Karakaya and Thompson, 1988), Ag-S (Sharma and Cheng, 1986), Pd-S, Pd-Se и Pd-Te (Okamoto, 1992), Ag-Se (Massalski, 1992) и Ag-Te (Karakaya and Thompson, 1991).

Система Ag-Pd при интересующих нас температурах представляет собой непрерывный ряд твёрдых растворов.

На фазовой диаграмме Ag-S присутствует только одно соединение – Ag_2S (минерал акантит), которое при 176 °C претерпевает фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ в минерал аргентит.

В системе Ag-Se также существует одно соединение – Ag_2Se (минерал науманит), имеющее фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ при 217 °C.

На фазовой диаграмме системы Ag-Te при интересующих нас температурах присутствуют соединения Ag_5Te_3 , $\text{Ag}_{1.9}\text{Te}$ и Ag_2Te , два из которых являются минералами: штютцит (Ag_5Te_3) и гессит (Ag_2Te).

Системы Pd-S, Pd-Se и Pd-Te (Рисунки 1, 2 и 3) хорошо изучены (за исключением богатой серой половины диаграммы Pd-S) и включают в себя большое количество халькогенидов палладия, многие из которых имеют природные аналоги: высокоцит (PdS), василит (Pd_{16}S_7), палладсеит ($\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$), вербеекит (PdSe_2), котульскит (PdTe), меренскиит (PdTe_2) и теллурупалладинит (Pd_9Te_4).

В литературе описываются тройные соединения, входящие в состав исследуемых систем, которые были найдены в природе: это минералы кристанлеит ($\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$), колдвеллит ($\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$), кравцовит (Ag_2PdS), сопчеит ($\text{Pd}_3\text{Ag}_4\text{Te}_4$), луккулаисваараит ($\text{Pd}_{14}\text{Ag}_2\text{Te}_9$) и теларгпалит ($\text{Pd}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{Te}$), однако отсутствуют исследования фазовых отношений в тройных системах.

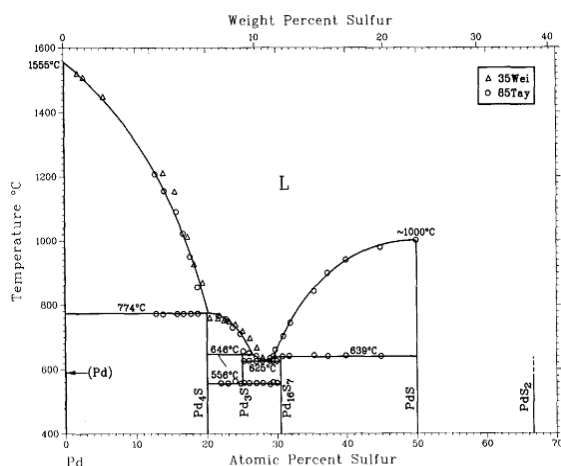


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы Pd-S (Okamoto, 1992)

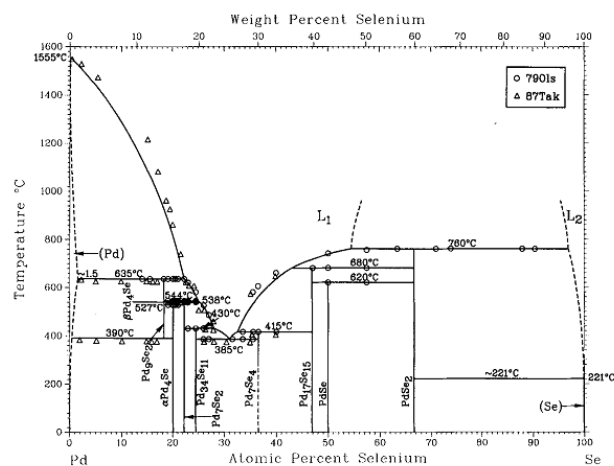


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма системы Pd-Se (Okamoto, 1992)

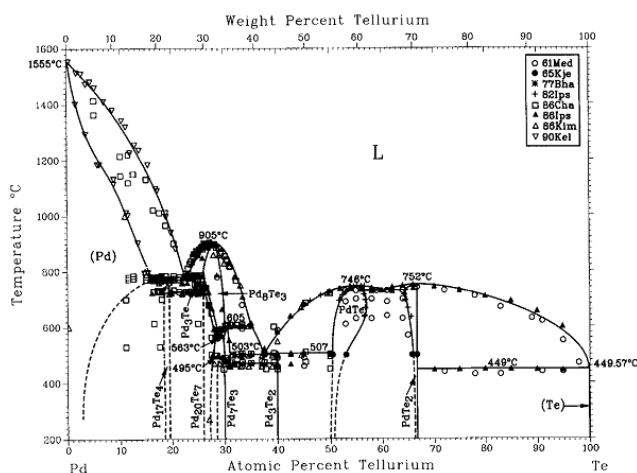


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма системы Pd-Te (Okamoto, 1992)

Надежные и полные термодинамические данные для соединений систем Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te известны только для халькогенидов серебра Ag_2S (Barin, 1995), Ag_2Se (Osadchii and Echmaeva, 2007), Ag_2Te (Voronin et al. 2017) и Pd_4Se (Olin et al. 2005), а также известны стандартные энтальпии образования сульфидов палладия, кроме PdS_2 (Zubkov et al. 1998), и для PdS в работе (Polotnyanko et al., 2020) определена энтропия образования. В справочнике (Barin, 1995) присутствуют термодинамические данные для соединений PdS , PdS_2 , Pd_4S и PdTe , однако степень их достоверности недостаточна, чтобы быть использованными в расчётах термодинамических свойств.

В главе 2 описана методика исследования фазовых отношений и синтеза новых соединений. Фазовые отношения исследовали путем идентификации продуктов закалочных экспериментов. По данным общего фазового и химического состава отдельных фаз строили изотермические сечения фазовых диаграмм.

Синтез образцов. Изучаемые ассоциации получали методом «сухого» синтеза (Kullerud, 1974) из простых веществ высокой чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-4}$ бар) ампулах из кварцевого стекла в горизонтальных трубчатых печах сопротивления при соответствующих температурах. В некоторых экспериментах шихту выдерживали при температуре порядка 750 °С в течение нескольких часов, а затем отжигали несколько месяцев при температуре, отвечающей исследуемой изотерме с промежуточным перетиранием в агатовой ступке.

Установленные новые соединения в необходимом количестве синтезировали из элементов аналогичным образом.

Анализ продуктов синтеза выполняли параллельно методами рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha 1$ излучение, графитовый монохроматор) и рентгеноспектрального микроанализа на электронном микроскопе Tescan Vega II с энергодисперсионной приставкой INCA Energy (20 кВ). Для проведения рентгенофазового анализа образец перетирали в агатовой ступке до состояния порошка. По результатам порошковой рентгенограммы определяли фазовый состав с помощью базы данных PCPDFWIN. Для оптической микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа изготавливали и затем полировали шашки с исследуемым веществом в матрице из эпоксидной смолы. При изучении систем Ag-Pd-S и Ag-Pd-Se состав серебро-палладиевого сплава также определяли по величине параметра решетки по предложенной нами формуле (1):

$$x(D_{ss}) = 4451.1 - 100 \cdot \sqrt{1.1854 - 2.79056 \cdot D_{ss}} - 10373.4 \cdot D_{ss} \quad (1)$$

где x – состав сплава (ат.% Pd), а D_{ss} – параметр решетки сплава, рассчитанный из рентгенограммы (в нанометрах).

В главе 3 описаны исследования фазовых отношений в системах Ag-Pd-халькоген.

Фазовые отношения в системе Ag-Pd-S. Система Ag-Pd-S при 530 °С, 430 °С и давлении собственного пара была изучена в результате изотермического отжига последовательно заданных элементных составов в указанной системе, используя метод триангуляции. Необходимым и достаточным условием достоверности полученных результатов является наличие в продуктах опытов только трех или двух фаз. Пример фотографии, полученной при рентгеноспектральном микроанализе приведён на рисунке 4.

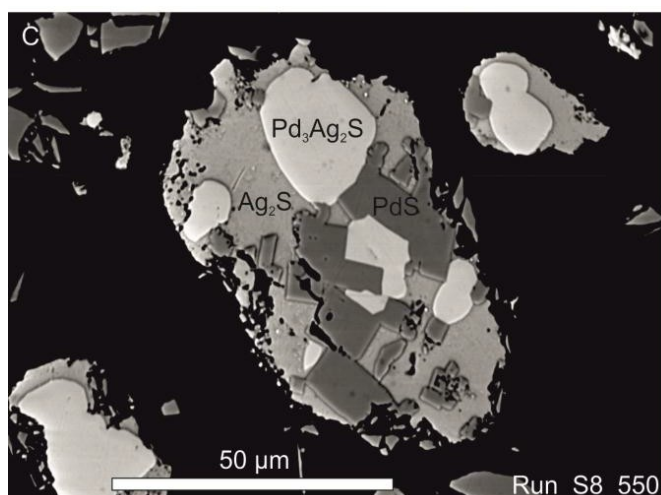


Рисунок 4 – Растровая фотография трехфазной ассоциации исходного состава (ат.%) Ag 20, Pd 40, S 40

Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-S при температуре 530 °C, построенная по результатам исследования, представлена на рисунке 5а.

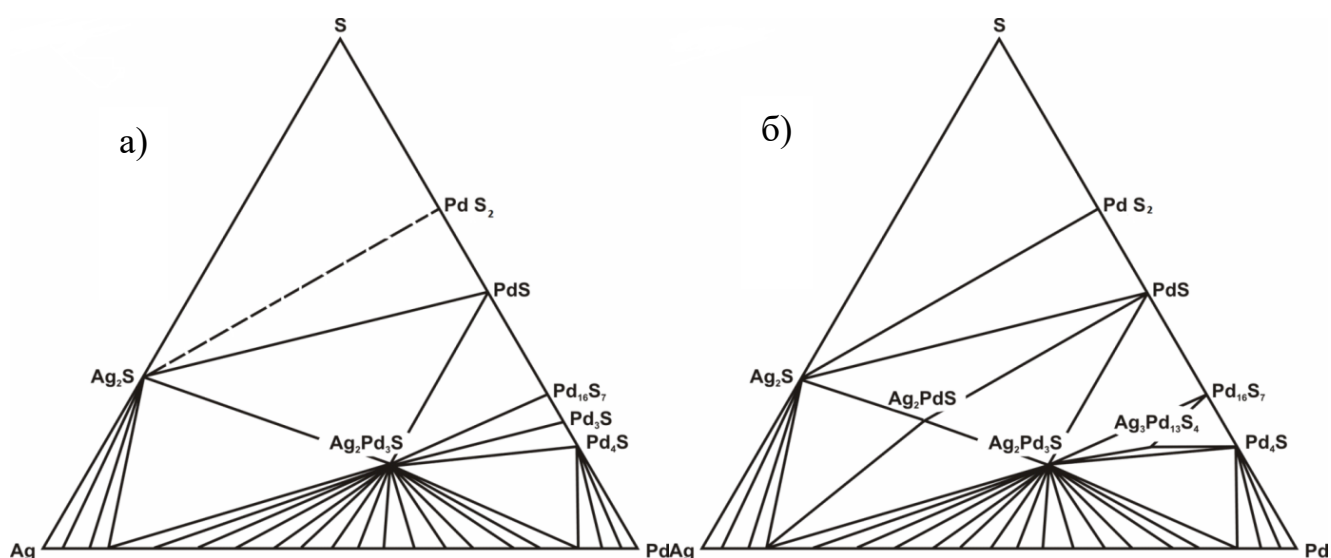


Рисунок 5 – Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-S: а) при 530 °C, б) при 430 °C и давлении собственного пара

На фазовой диаграмме пунктирной линией изображено равновесие, которое при данной температуре не является устойчивым, однако соединение PdS_2 было обнаружено в некоторых образцах. Видимо, температура его устойчивости находится в непосредственной близости к 530 °C.

При данной температуре в системе обнаружено одно тройное соединение $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$ – аналог минерала колдвеллит, которое в зависимости от общего состава может образовывать равновесные ассоциации со всеми фазами данной тройной системы, за исключением PdS_2 . Область гомогенности данного соединения незначительна.

Составы серебро-палладиевых сплавов, входящих в тройные равновесия – 89 ат.% Ag и 8 ат.% Ag.

Другими словами, при 530 °C в системе были подтверждены следующие трёхфазные ассоциации: $S + PdS + Ag_2S$, $PdS + Ag_2Pd_3S + Ag_2S$, $Ag_2S + Ag_2Pd_3S + (Ag, Pd)$ сплав, $PdS + Pd_{16}S_7 + Ag_2Pd_3S$, $Pd_{16}S_7 + Pd_3S + Ag_2Pd_3S$, $Pd_3S + Pd_4S + Ag_2Pd_3S$, $Pd_4S + Ag_2Pd_3S + (Ag, Pd)$ сплав.

При 430 °C (Рисунок 5б) в системе появляются еще два тройных соединения Ag_2PdS (аналог минерала кравцовит) и $Ag_3Pd_{13}S_4$. Соединение $Ag_3Pd_{13}S_4$ получено впервые. Исчезает соединение Pd_3S , что соответствует фазовой диаграмме Pd-S (Okamoto, 1992). Серебро-палладиевые сплавы, входящие в тройные равновесия, имеют составы – 91 ат.% Ag и 7 ат.% Ag.

Таким образом, при 430 °C получены следующие трёхфазные ассоциации: $S + PdS_2 + Ag_2S$, $PdS_2 + PdS + Ag_2S$, $PdS + Ag_2PdS + Ag_2S$, $PdS + Ag_2Pd_3S + Ag_2PdS$, $PdS + Pd_{16}S_7 + Ag_2Pd_3S$, $Pd_{16}S_7 + Ag_3Pd_{13}S_4 + Ag_2Pd_3S$, $Pd_{16}S_7 + Ag_3Pd_{13}S_4 + Ag_2Pd_3S$, $Pd_{16}S_7 + Pd_4S + Ag_3Pd_{13}S_4$, $Ag_3Pd_{13}S_4 + Pd_4S + Ag_2Pd_3S$, $Pd_4S + Ag_2Pd_3S + (Ag, Pd)$ сплав, $Ag_2S + Ag_2PdS + (Ag, Pd)$ сплав, $Ag_2PdS + Ag_2Pd_3S + (Ag, Pd)$ сплав.

Фазовые отношения в системе Ag-Pd-Se. Методика изучения фазовых отношений в системе Ag-Pd-Se совпадает с таковой для системы Ag-Pd-S. Были построены изотермические сечения фазовых диаграмм при температурах 530 °C и 430 °C.

Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-Se при температуре 530 °C, построенная по результатам исследования, выглядит следующим образом (Рисунок 6а):

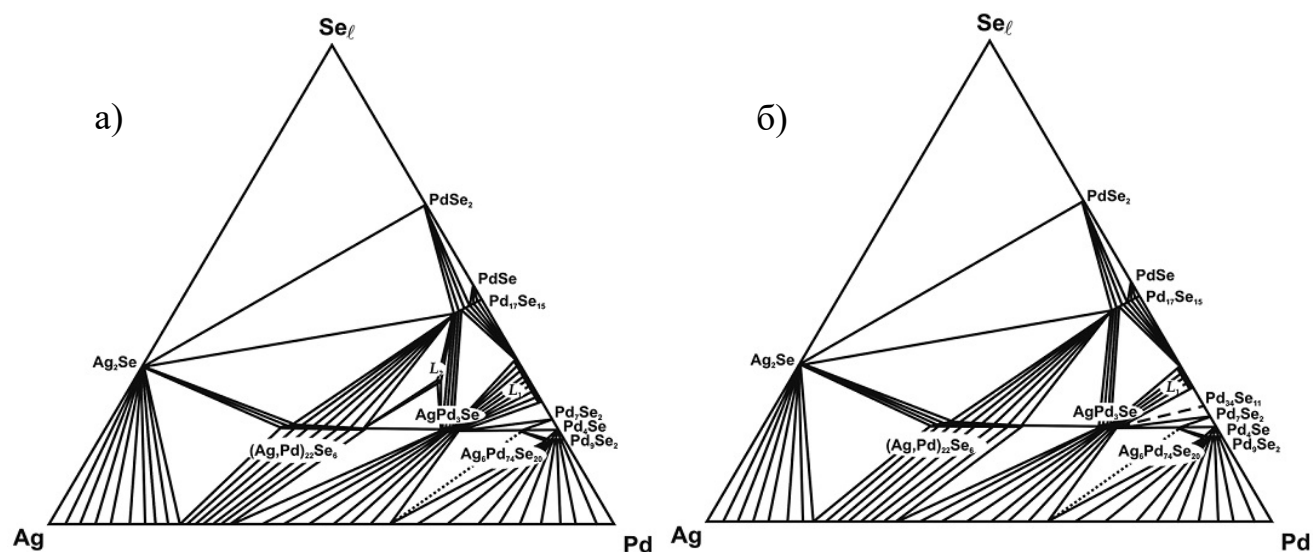


Рисунок 6 – Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-Se: а) при 530 °C, б) при 430 °C и давлении собственного пара

При данной температуре в системе было обнаружено три ранее неизвестных тройных соединения, два из которых имеют область гомогенности. Соединение $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ при 530 °C имеет диапазон по соотношению серебра и палладия при постоянном содержании селена от 49 до 35 ат.% Ag, в соединении AgPd_3Se состав меняется от 21 до 17 ат.% Ag. У соединения $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ область гомогенности не была обнаружена. Данное соединение распадается при температуре ниже 430 °C.

Кроме того, было замечено, что селениды палладия $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ (аналог минерала палладсеит) и Pd_9Se_2 растворяют в себе серебро, образуя твёрдые растворы с содержанием до 7 и 5 ат.% Ag соответственно. Далее в тексте эти твердые растворы обозначаются как $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ ss и Pd_9Se_2 ss (solid solution).

Также при 530 °C в системе присутствует две области эвтектического расплава L_1 и L_2 . Ширина области L_1 (от 26 до 35 ат.% Se) и точка эвтектики (658 K и 31 ат.% Se) взяты из фазовой диаграммы Pd-Se (Okamoto, 1992). Область L_2 представляет собой тройной расплав в области составов соединений $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ ss- AgPd_3Se -($\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$.

На стороне Ag-Pd точки твердых растворов, входящих в тройные равновесия имеют составы: 74 ат.% Ag, 68 ат.% Ag и 32 ат.% Ag.

Следующие трёхфазные равновесия были подтверждены: $\text{Se}_l + \text{PdSe}_2 + \text{Ag}_2\text{Se}$, $\text{Ag}_2\text{Se} + \text{PdSe}_2 + \text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ ss, $\text{PdSe} + \text{PdSe}_2 + \text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ ss, $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ ss + $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ ss + L_2 , $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ ss + AgPd_3Se ss + L_2 , $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ ss + AgPd_3Se ss + L_2 , $\text{Ag}_2\text{Se} + (\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ ss + $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ ss, AgPd_3Se ss + $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ ss + L_1 , AgPd_3Se ss + Pd_7Se_2 + L_1 , AgPd_3Se ss + Pd_7Se_2 + $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$, $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20} + \text{Pd}_4\text{Se} + \text{Pd}_7\text{Se}_2$, $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20} + \text{Pd}_4\text{Se} + \text{Pd}_9\text{Se}_2$ ss, $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20} + \text{Pd}_9\text{Se}_2$ ss + (Ag,Pd) сплав, AgPd_3Se ss + $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ + (Ag,Pd) сплав.

Фазовые отношения в системе Ag-Pd-Se при 430 °C представлены на Рисунке 6б. Штриховой линией показано равновесие с соединением $\text{Pd}_{34}\text{Se}_{11}$, существующие при температуре чуть ниже 430 °C, так как при более высокой температуре соединение разлагается. В некоторых опытах это соединение присутствовало в неравновесных ассоциациях.

При 430 °C в системе также присутствуют три тройных соединения. $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ при 430 °C имеет диапазон по соотношению серебра и палладия от 50 до 34 ат.% Ag, в соединении AgPd_3Se состав меняется от 20 до 16 ат.% Ag. У соединения $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ область гомогенности также не была обнаружена.

Селениды палладия $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ и Pd_9Se_2 при данной температуре растворяют в себе до 6 и 2 ат.% Ag соответственно.

При 430 °C в системе присутствует только одна область эвтектического расплава L_1 , её ширина (от 28 до 33 ат.% Se) также взята из фазовой диаграммы Pd-Se (Okamoto, 1992).

На стороне Ag-Pd сплавы, входящие в тройные равновесия, имеют составы: 80 ат.% Ag, 67 ат.% Ag и 42 ат.% Ag.

Перечень обнаруженных ассоциаций следующий: $Se_l + PdSe_2 + Ag_2Se$, $Ag_2Se + PdSe_2 + Pd_{17}Se_{15}$ ss, $PdSe + PdSe_2 + Pd_{17}Se_{15}$ ss, $(Ag,Pd)_{22}Se_6$ ss + $Pd_{17}Se_{15}$ ss + $AgPd_3Se$ ss, $Ag_2Se + (Ag,Pd)_{22}Se_6$ ss + $Pd_{17}Se_{15}$ ss, $AgPd_3Se$ ss + $Pd_{17}Se_{15}$ ss + L_1 , $AgPd_3Se$ ss + $Pd_7Se_2 + L_1$, $AgPd_3Se$ ss + $Pd_7Se_2 + Ag_6Pd_{74}Se_{20}$, $Ag_6Pd_{74}Se_{20} + Pd_4Se + Pd_7Se_2$, $Ag_6Pd_{74}Se_{20} + Pd_4Se + Pd_9Se_2$ ss, $Ag_6Pd_{74}Se_{20} + Pd_9Se_2$ ss + (Ag,Pd) сплав, $AgPd_3Se$ ss + (Ag,Pd) сплав + $Ag_6Pd_{74}Se_{20}$, $AgPd_3Se$ ss + $(Ag,Pd)_{22}Se_6$ ss + (Ag,Pd) сплав, $Ag_2Se + (Ag,Pd)_{22}Se_6$ ss + (Ag,Pd) сплав, $AgPd_3Se$ ss + $(Ag,Pd)_{22}Se_6$ ss + (Ag,Pd) сплав, $Ag_2Se + (Ag,Pd)_{22}Se_6$ ss + (Ag,Pd) сплав.

Параллельно с нами в Чешской геологической службе была построена фазовая диаграмма при 350 °C. В отличие от полученных нами изотерм при 430 °C и 530 °C, при 350 °C в системе присутствует соединение $Ag_2Pd_3Se_4$, которое обнаружено в природе (минерал кристанлеит). Однако во всех экспериментах, включая синтез из стехиометрических составов, были получены только различные двух- и трехфазные ассоциации с его участием. Однофазный кристанлеит не был нами получен, вероятно, по причине низкой скорости реакции.

Фазовые отношения в системе Ag-Pd-Te. Для данной системы изотермические сечения фазовой диаграммы были построены при температурах 450 °C и 350 °C. При 450 °C (Рисунок 7а) в системе присутствуют четыре тройных соединения: $Ag_2Pd_{14}Te_9$ (аналог минерала луккулайсваарит), $Ag_{1+x}Pd_{2-x}Te$ (аналог минерала теларгпалит) и полученные впервые $Ag_{0.5+x}Pd_{7.5-x}Te_3$ и $Ag_{2-x}Pd_{2+x}Te$, для новых соединений значение x изменяется от 0.02 до 0.83 и от 0.18 до 0.24 соответственно. Также было обнаружено, что $Pd_{20}Te_7$ и $Pd_{13}Te_3$ растворяют серебро: $Pd_{20}Te_7$ – до 3.5 ат.%, $Pd_{13}Te_3$ – до 2 ат.% Ag.

Трёхфазные ассоциации обнаружены следующие: $Ag_2Te + Ag_2Pd_{14}Te_9 + Ag_{1+x}Pd_{2-x}Te$, $Ag_2Pd_{14}Te_9 + Ag_{1+x}Pd_{2-x}Te + Ag_{0.5+x}Pd_{7.5-x}Te_3$, $Ag_{2-x}Pd_{2+x}Te + Ag_{0.5+x}Pd_{7.5-x}Te_3 + Ag-Pd$ (17 ат.% Ag), $Ag_2Te + Ag_2Pd_{14}Te_9 + PdTe$, $Ag_2Te^* + Ag-Pd^* + Ag_{1+x}Pd_{2-x}Te^*$, $Ag_{2-x}Pd_{2+x}Te$ ss* + $Ag_{0.5+x}Pd_{7.5-x}Te_3$ ss* + $Ag-Pd^*$, $Ag_2Pd_{14}Te_9 + Ag_{1+x}Pd_{2-x}Te + Ag_{0.5+x}Pd_{7.5-x}Te_3$, $Ag_2Pd_{14}Te_9 + Pd_3Te_2 + PdTe$, $Ag_2Te + PdTe_2 + PdTe$, $Ag_2Te + Ag_2Pd_{14}Te_9 + PdTe$, $Ag_2Te + Ag_{1+x}Pd_{2-x}Te + Ag_2Pd_{14}Te_9^*$, $Ag_2Te + Ag_2Pd_{14}Te_9 + PdTe$, $Pd_{20}Te_7 + Pd_{13}Te_3 + Ag-Pd$ (44 ат.%Ag), * – результаты согласно данным рентгенофазового анализа.

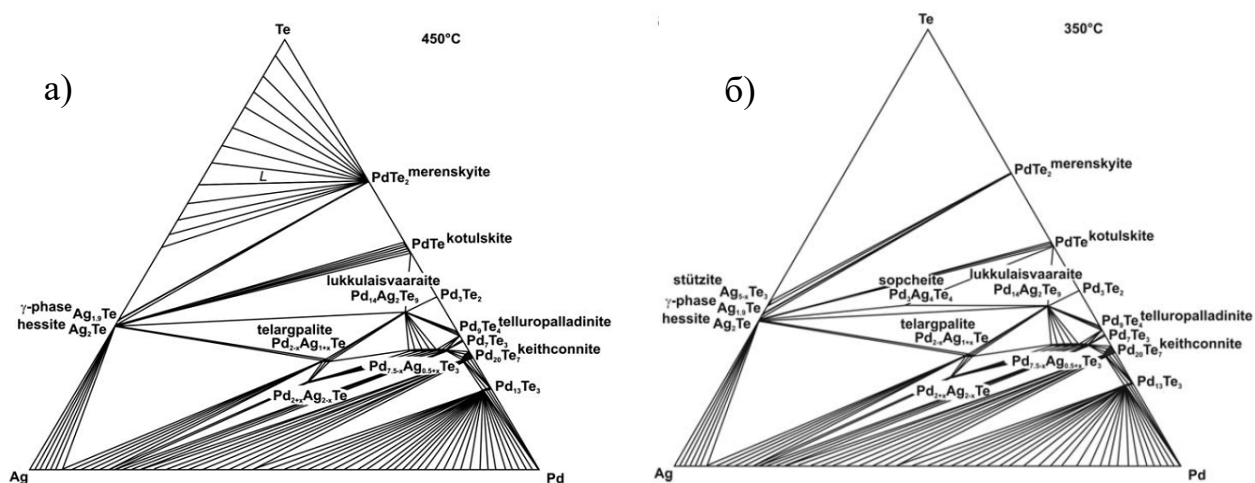


Рисунок 7 – Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-Te: а) при 450 °C, б) при 350 °C и давлении собственного пара

По сравнению с изотермой 450 °C, при 350 °C (Рисунок 7б) в данной системе присутствует пять тройных соединений, три из которых имеют природные аналоги $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4$ (сопчеит), $\text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9$ (луккулайсваараит), $\text{Ag}_{1+x}\text{Pd}_{2-x}\text{Te}$ (теларгпалит), а два были полученные впервые: $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$ и $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$.

Полученные трехфазные ассоциации при 350 °C выглядят следующим образом: $\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9^* + \text{Ag}_{1+x}\text{Pd}_{2-x}\text{Te}$, $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3 + \text{Pd}_{20}\text{Te}_7 \text{ ss}^* + \text{Ag-Pd}^*$, $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7 \text{ ss}^* + \text{Ag-Pd (44 at.\% Ag)}^* + \text{Pd}_{13}\text{Te}_3 \text{ ss}^*$, $\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_{1+x}\text{Pd}_{2-x}\text{Te} + \text{Ag-Pd (7 at.\% Ag)}$, $\text{Ag}_2\text{Te} + \text{PdTe}_2 + \text{PdTe}$, $\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9 + \text{Ag}_{1+x}\text{Pd}_{2-x}\text{Te}$, $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4 + \text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9 + \text{PdTe}$, $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3 + \text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te} + \text{Ag-Pd (17 at.\% Ag)}$, $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3 + \text{Pd}_{20}\text{Te}_7 + \text{Ag-Pd (23 at.\% Ag)}$, $\text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9 + \text{Pd}_3\text{Te}_2 + \text{PdTe}$, $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4 + \text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9 + \text{PdTe}$, $\text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9 + \text{Ag}_{1+x}\text{Pd}_{2-x}\text{Te} + \text{Ag}_2\text{Te}$, $\text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9 + \text{Ag}_{1+x}\text{Pd}_{2-x}\text{Te} + \text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$, $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te} + \text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3 + \text{Ag-Pd (17 at.\% Ag)}$, $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4 + \text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9 + \text{PdTe}$, $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3 + \text{Pd}_{20}\text{Te}_7 + \text{Ag-Pd}^*$, $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3 + \text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9 + \text{Pd}_9\text{Te}_3$, $\text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9 + \text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3 + \text{Ag}_{1+x}\text{Pd}_{2-x}\text{Te}^*$, $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te} + \text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3 + \text{Ag-Pd (17 at.\% Ag)}$, * – результаты согласно данным рентгенофазового анализа.

В главе 4 описаны полученные новые соединения и их свойства. Три тройных соединения $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$, AgPd_3Se и $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ были впервые обнаружены в системе Ag-Pd-Se. Два из них, $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ и AgPd_3Se , устойчивы в исследуемом интервале температур (350–530 °C). Соединение $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ устойчиво при температуре выше 430 °C.

Новые фазы были идентифицированы методами рентгеновской порошковой дифрактометрии, рентгеноспектрального микроанализа и оптической микроскопии. Кристаллическая структура была изучена в Чешской геологической службе, г. Прага.

Соединение $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ гомогенно в области составов от 50 до 34 ат.% Ag при 430 °С и от 49 до 35 ат.% Ag при 530 °С. По результатам исследований данных рентгеновской порошковой дифрактометрии (Рисунок 8) оно имеет пространственную группу $Fm\bar{3}m$ и гранецентрированную кубическую решетку с параметром a от 12.2697(5) Å при 34 ат.% Ag до 12.4143(9) Å при 50 ат.% Ag. Объем элементарной ячейки V при 39 ат.% Pd равен 1862.55(5) Å³, $Z = 4$, и рентгенографическая плотность $D_c = 10.01$ г/см³.

Кристаллическая структура $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ (Рисунок 9) представляет собой 3а.3а.3а сверхструктуру, производную от Pd структуры (ГЦК), в которой заполнены только 4 из 108 октаэдрических пустот. Кристаллическая структура близка к структуре Cr_{23}C_6 .

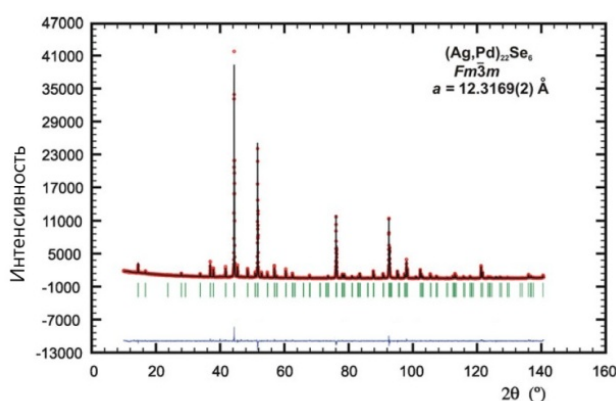


Рисунок 8 – Рентгенограмма соединения $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$.
Получена на приборе PANalytical X'Pert Pro (излучение $\text{CoK}\alpha$, детектор X'Celerator)

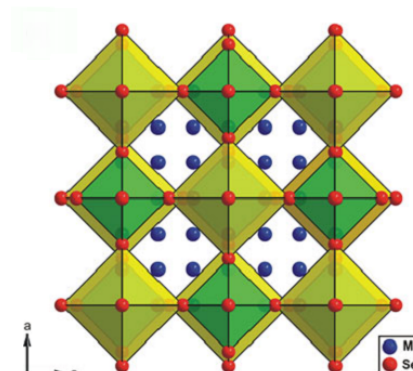


Рисунок 9 – Структура соединения $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$. Красные шарики – Se, синие – атомы металлов

Температура плавления данного соединения составила 570 ± 5 °С. Вероятно, плавление происходит конгруэнтно ($(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6 \leftrightarrow \text{L}$). Данный факт может быть использован для получения монокристаллов данного соединения из собственного расплава.

Соединение AgPd_3Se гомогенно в области составов от 21 до 16 ат.% Ag при 430 °С и от 21 до 17 ат.% Ag при 530 °С. Рентгенографическая плотность соединения AgPd_3Se составила 7.46 г·см⁻³. Данное соединение имеет пространственную группу симметрии $\text{Pa}\bar{3}$ (кубическая ячейка) с параметром элементарной ячейки a от 8.632(1) Å при 16 ат.% Ag до 8.6155(6) при 21 ат.% Ag. Рентгенограмма представлена на рисунке 10.

В структуре AgPd_3Se каждый атом серебра окружен двенадцатью атомами палладия, тремя атомами селена и одним атомом серебра (Рисунок 11). Двенадцать из них (9Pd и 3Se) образуют искаженный усеченный тетраэдр, который является одним из самых распространенных элементов структуры для интерметаллидов. Кристаллическая

структура AgPd_3Se имеет сходство со структурой CaAu_3Ga . Подобные мотивы также наблюдаются в структуре соединений NaAu_3Si и NaAu_3Ge .

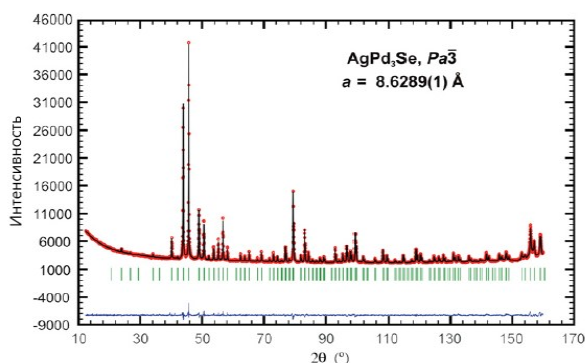


Рисунок 10 – Рентгенограмма соединения AgPd_3Se . Получена на приборе PANalytical X'Pert Pro (излучение $\text{CoK}\alpha$, детектор X'Celerator)

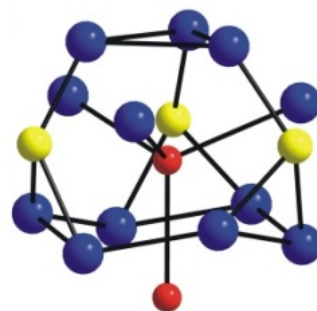


Рисунок 11 – Структура соединения AgPd_3Se . Синие шарики – Pd, желтые – Se, красные – Ag

Температурные зависимости сопротивления для соединений $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ и AgPd_3Se были исследованы на установке, созданной в лаборатории на кафедре низких температур Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Температурные зависимости сопротивления R спрессованных образцов, измеренные четырехконтактным методом, показаны на Рисунке 12. Исследование проводимости новых фаз в интервале от комнатной температуры до температуры жидкого азота показало, что обе фазы имеют ход проводимости, характерный для металлов, то есть являются интерметаллидами.

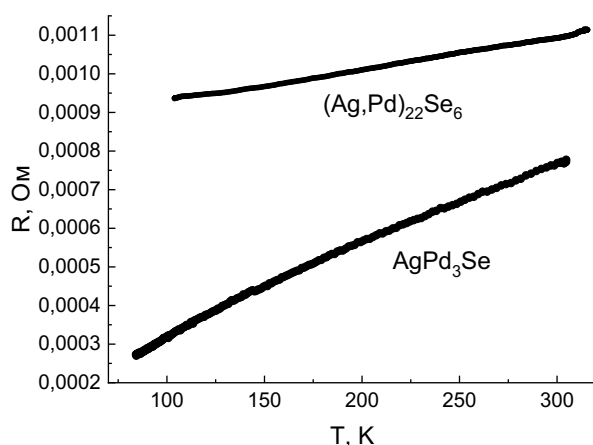


Рисунок 12 – Температурная зависимость сопротивления соединений $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ и AgPd_3Se

Удельное сопротивление AgPd_3Se при 298 К составило $\sim 3.5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, для соединения $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ оно составило $\sim 4.4 \cdot 10^{-4}$ Ом·см.

Также на кафедре низких температур Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова д.ф.-м.н. О.С. Волковой были изучены магнитные свойства соединений, оба они оказались парамагнетиками.

Свойства впервые полученных тройных соединений в системах Ag-Pd-S и Ag-Pd-Te на данный момент не были изучены.

В главе 5 описано определение термодинамических свойств равновесий с участием синтетических минералов методом измерения электродвижущих сил в твердотельных гальванических ячейках.

Теоретическое обоснование. Принцип метода электродвижущих сил заключается в составлении обратимой электрохимической цепи (ячейки), суммарная потенциалообразующая реакция которой совпадает (или непосредственно связана) с исследуемой химической реакцией.

Для примера рассмотрим реакцию образования сульфида серебра Ag_2S из элементов в их стандартном состоянии:



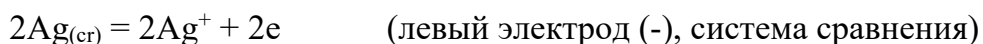
Такую реакцию можно реализовать в полностью твердотельной ячейке с твердым электролитом (ТЭЛ) со специфической ионной проводимости по иону Ag^+ , который называется потенциалообразующим элементом и обязательно находится слева и справа от твердого электролита:



где $\text{Ag}^+ \text{-ТЭЛ}$ – это твёрдый электролит с проводимостью по катиону Ag^+ .

За счет разницы между химическими потенциалами Ag слева и справа от ТЭЛ возникает ЭДС. Если регистрировать ЭДС прибором с бесконечно большим сопротивлением, то можно считать цепь разомкнутой – нет переноса вещества через границу электрод-электролит.

Полуреакции в ячейке могут быть записаны как:



Таким образом, суммарным потенциалообразующим процессом является реакция (R1), в которой все фазы находятся в стандартном состоянии, а зависимость потенциала от температуры для данной ячейки сразу пересчитывается в энергию образования халькогенида по формуле (2).

$$\Delta_r G^0 (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -10^{-3} n \cdot E \cdot F \quad (2)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции (для реакции (R1) $n = 2$), F – постоянная Фарадея, равная 96485.3383 Кл/моль, а E – ЭДС, мВ.

Также, зная экспериментальную зависимость $E(T)$, можно определить изменение энтропии и энтальпии реакции. Вид же самой зависимости $E(T)$ связан с изменением теплоемкости реакции $\Delta_r C_p$. Для твердофазных реакций, как правило, зависимости $E(T)$, имеют вид:

$$E = a + b \cdot T, \Delta_r C_p = 0$$

или

$$E = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln(T), \Delta_r C_p = \text{const} \neq 0$$

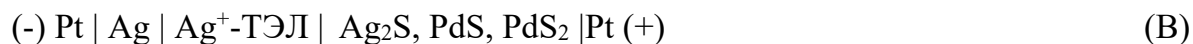
Для изучения реакций с участием халькогенидов, не содержащих потенциалообразующего элемента Ag, например



можно воспользоваться реакцией (R1) в качестве вспомогательной при условии, что в системе не образуются дополнительные фазы или твердые растворы с Ag_2S . Тогда искомая реакция будет разностью реакций (R1) и (R2)



которую можно реализовать в ячейке



Наиболее наглядно металл-сульфидные и сульфид-сульфидные равновесия изображаются в координатах $\lg f\text{S}_{2(\text{gas})}$ – обратная температура. Фугитивность газообразного халькогена над равновесием может быть определена из температурной зависимости ЭДС ячейки (Osadchii and Chareev, 2006). Для определения фугитивности газообразного халькогена в реакции (R3) необходимо для потенциалообразующей реакции (R1) принять в качестве стандартного состояния халькогена газообразное, например, в виде идеального двухатомного газа:



тогда в равновесии (R3) его активность как функцию температуры и ЭДС ячейки (B) можно определить с помощью уравнения

$$\lg f\text{S}_{2(\text{gas})} = \frac{2 \cdot (\Delta_r G_T(\text{R4}) + nFE(A))}{RT \ln 10}, \quad (3)$$

где $\Delta_r G_T(\text{R4}) = \Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{S}_{(\text{cr})}) - \Delta_f G_T(\text{S}_{2(\text{gas})})$

При $E(\text{B}) = 0$ вычисленная из уравнения (3) активность халькогена как функция температуры в координатах $\lg f\text{S}_{2(\text{gas})} - 1/T$ будет соответствовать равновесию Ag-Ag₂S.

Максимальные значения $E(B)$, рассчитанные из равенства $\Delta_f G_T (Ag_2S_{(cr)}) = -n \cdot F \cdot E(A)$ согласно уравнению (3), определяют положение линии конденсации/сублимации газообразного халькогена ($S_{(cr, l)} = \frac{1}{2}S_{2(gas)}$). Таким образом, определяются верхний и нижний пределы, в которых возможно определение термодинамических параметров для реакции (R3).

Существует ограниченное количество надёжных и удобных в работе ТЭЛ со специфической катионной проводимостью. В основном это суперионники серебра, работающие в широком температурном интервале: AgI ($420 < T, K < 727$), $RbAg_4I_5$ ($240 < T, K < 513$), $AgBr_{0.2}I_{0.8}$ ($273 < T, K < 650$). Применение этих электролитов в сочетании с буферными системами позволяет определять термодинамические эффекты многих химических реакций.

Равновесие PdS (высоцкит)- PdS_2

Экспериментально, в ячейке (B), была получена температурная зависимость ЭДС реакции (R3) (Рисунок 13).

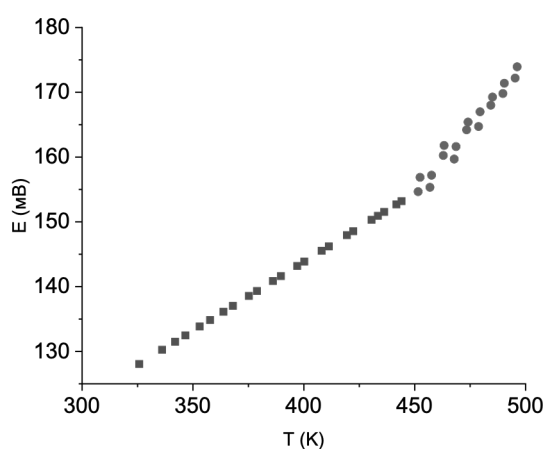
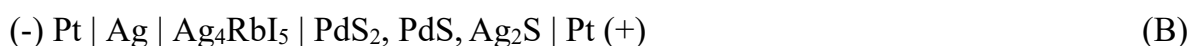


Рисунок 13 – Экспериментальная зависимость ЭДС ячейки (B). Размер точек соответствует величине ошибки измерения (квадраты соответствуют равновесию с участием α - Ag_2S , круги - β - Ag_2S)

Из хода зависимости явно виден фазовый переход в одном из компонентов исследуемой ассоциации. По данным справочника (Barin, 1995) в Ag_2S при 450 К происходит переход $\alpha \rightarrow \beta$, что соответствует полученным данным.

Зависимость имеет следующее численное выражение:

$$E(B), \text{ мВ} = (79.5 \pm 4.4) + (0.17 \pm 0.01) \cdot T, (325 < T, K < 444), k = 23, \quad (4)$$

$$E(B), \text{ мВ} = -(28.4 \pm 17.9) + (0.41 \pm 0.04) \cdot T, (451 < T, K < 496), k = 18, \quad (5)$$

после фазового перехода.

Совместным решением уравнений (4) и (5) получаем температуру перехода в Ag_2S равную 449.6 К, что хорошо соотносится с литературными данными.

Далее по формуле (1) была рассчитана $\Delta_r G$ (R3):

$$\Delta_r G \text{ (R3), Дж/моль} = -32.2 \cdot T - 15342, (325 < T, \text{ К} < 444)$$

$$\Delta_r G \text{ (R3), Дж/моль} = -78.4 \cdot T + 5478.7, (451 < T, \text{ К} < 496).$$

Так как термодинамические свойства сульфидов палладия не могут быть напрямую рассчитаны вследствие отсутствия надежных данных и для PdS, и для PdS₂, то при помощи экспериментальных данных был получен логарифм фугитивности серы над равновесием высокоцит (PdS)-PdS₂ (R5).



Используя для расчета $\Delta_r G$ (R4) в формуле (3) данные из справочника (Barin, 1995):

$$\Delta_r G (\alpha\text{-Ag}_2\text{S}_{(\text{cr})}), \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = -0.0252 \cdot T - 33.033$$

$$\Delta_r G (\beta\text{-Ag}_2\text{S}_{(\text{cr})}), \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = -0.0279 \cdot T - 31.812$$

$$\Delta_r G (\text{S}_{2(\text{gas})}), \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = -0.1398 \cdot T + 120.31,$$

получаем следующие зависимости фугитивности серы (Рисунок 14):

$$\lg f_{\text{S}_{2(\text{gas})}} \text{ (R5)} = (8.0 \pm 0.1) - (8.13 \pm 0.04) \cdot (1000 / T), (325 < T/\text{К} < 444) \quad (6)$$

$$\lg f_{\text{S}_{2(\text{gas})}} \text{ (R5)} = (12.6 \pm 0.8) - (10.2 \pm 0.4) \cdot (1000 / T), (451 < T/\text{К} < 497) \quad (7)$$

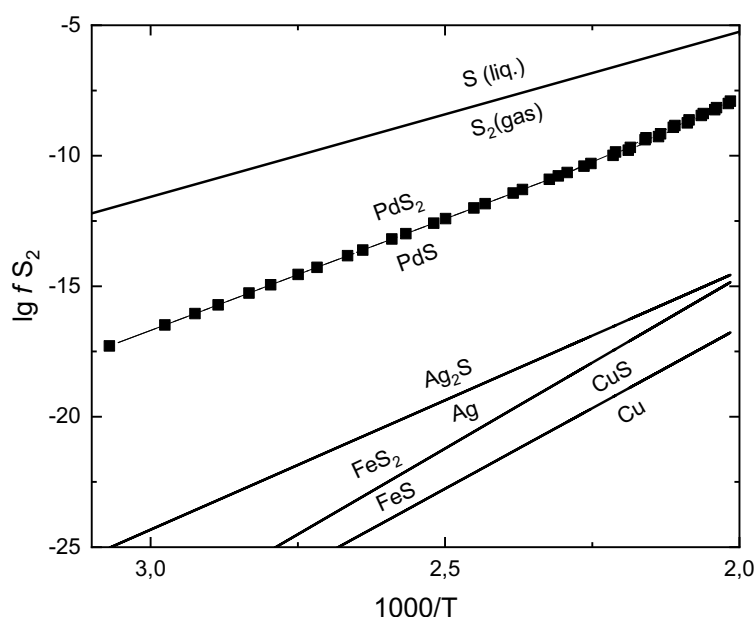


Рисунок 14 – Полученная температурная зависимость фугитивности серы над равновесием высокоцит (PdS)-PdS₂. Для сравнения приведены температурные зависимости конденсации серы, реакции образования Ag₂S(cr) и других сульфидов из S₂(gas) и металла, значения которых взяты из справочника (Barin, 1995)

Кроме того, можно использовать стандартную энтальпию образования PdS из работы (Zubkov et al., 1998), равную $-(78.1 \pm 11.0)$ кДж·моль⁻¹, и энтальпию образования PdS из работы (Polotnyanko et al., 2020), равную 51.98 ± 0.10 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, для расчета стандартной энергии образования PdS, и, в сочетании с термодинамическими данными α -Ag₂S из справочника (Barin, 1995) и низкотемпературной частью зависимости $\Delta_r G$ (R3), рассчитать термодинамические свойства PdS₂.

Равновесие $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$ (кристанлеит)- PdSe_2 - Ag_2Se (науманнит)

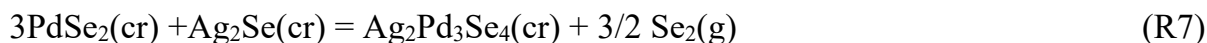
При помощи твердотельной ячейки (C), была получена температурная зависимость ЭДС виртуальной реакции (R6) (уравнение (8)) в диапазоне температур от 425 К до 648 К. Равновесная ассоциация $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$ - PdSe_2 - Ag_2Se была получена при 350 °С из элементов с составом шихты Ag 28 Pd 23 Se 49 ат.%.



$$E(\text{C}), \text{ мВ} = 189.5 \pm 15.8 - (0.97 \pm 0.21) \cdot T + (0.16 \pm 0.03) \cdot T \cdot \ln T \quad (8),$$

где $(425 < T, \text{ К} < 648)$, $k = 30$.

Термодинамические свойства соединения $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$ не могут быть рассчитаны из энергии Гиббса (R6), т.к. отсутствуют надёжные данные для соединения PdSe_2 . Однако, аналогично сульфидной системе, был рассчитан логарифм фугитивности селена (уравнение (9)) над равновесием $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$ - PdSe_2 - Ag_2Se , соответствующий реакции (R7). Графический вид зависимости 9 представлен на рисунке 15.



$$\lg f_{\text{Se}_2(\text{gas})} (4) = (7.7 \pm 0.1) - (8.52 \pm 0.03) \cdot (1000 / T) \quad (9),$$

где $(425 < T, \text{ К} < 648)$.

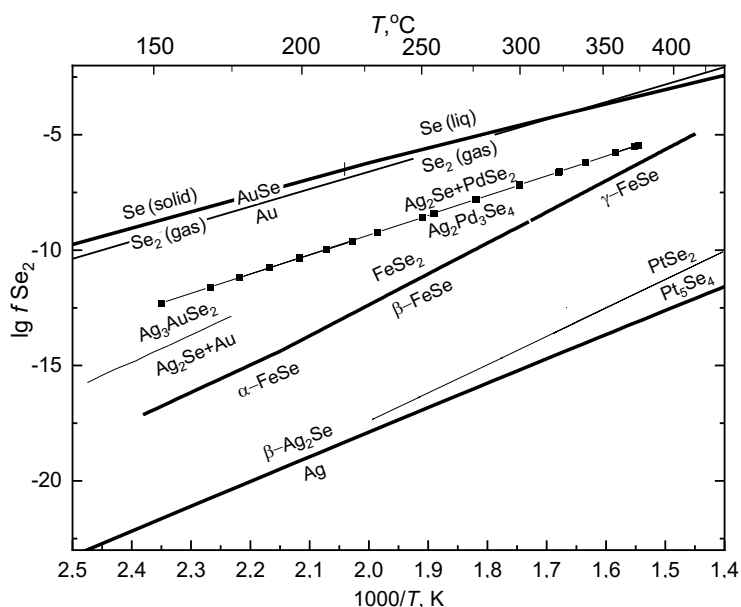
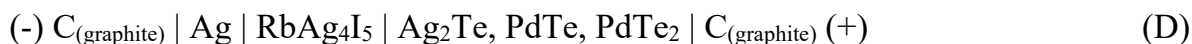


Рисунок 15 – Полученная температурная зависимость фугитивности $\text{Se}_2(\text{gas})$ на линии равновесия Ag_2Se - PdSe_2 - $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$. Для сравнения приведены температурные зависимости фугитивности $\text{Se}_2(\text{gas})$ над фазовыми равновесиями, расчет которых сделан на основании данных из работ (Osadchii and Echmaeva, 2007) и (Simon and Essene, 1996)

Равновесие PdTe (котульскит)-PdTe₂ (меренскиит)

В данном случае в полностью твердотельной ячейке (D) была получена температурная зависимость ЭДС реакции (R8).



Зависимость ЭДС имеет перелом, соответствующий фазовому переходу в соединении Ag₂Te, вследствие чего она описывается двумя уравнениями:

$$E(\text{C}), \text{ мВ} = (6.5 \pm 9.4) + (0.20 \pm 0.02) \cdot T \quad (10)$$

$$(371.7 < T/\text{K} < 414.4), k = 7,$$

$$E(\text{C}), \text{ мВ} = -(26.3 \pm 1.5) + (0.28 \pm 0.01) \cdot T \quad (11)$$

$$(419.9 < T/\text{K} < 493.6), k = 16.$$

Полученная совместным решением уравнений 10 и 11 температура перехода $T_{\text{tr}}(\text{Ag}_2\text{Te}) = (419.6 \pm 6.1) \text{ K}$, а также рассчитанная из неё величина энтальпии перехода $\Delta_{\text{tr}}H(\text{Ag}_2\text{Te}) = -(6330 \pm 1184) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ хорошо согласуются с литературными данными: 421 K и 6598 Дж·моль⁻¹ в (Barin 1997); 421 K и 7400 Дж·моль⁻¹ в (Mills and Richardson, 1973) и 424 K и $(5245 \pm 1532) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в (Voronin et al, 2017).

Подобно предыдущим равновесиям, в данном случае не могут быть рассчитаны термодинамические свойства теллуридов палладия, участвующих в реакции (R8), из-за отсутствия данных для обоих из них, но возможен расчёт логарифма фугитивности Te_{2(gas)} (уравнение 12) над равновесием (R9).



$$\lg f_{\text{Te}_{2(\text{gas})}} (\text{R10}) = (9.2 \pm 0.1) - (11.44 \pm 0.03) \cdot (1000 / T), (371.7 < T/\text{K} < 493.6) \quad (12).$$

Графическое изображение уравнения 11 приведено на рисунке 16, для наглядности на рисунке также нанесены равновесия с участием некоторых теллуридов.

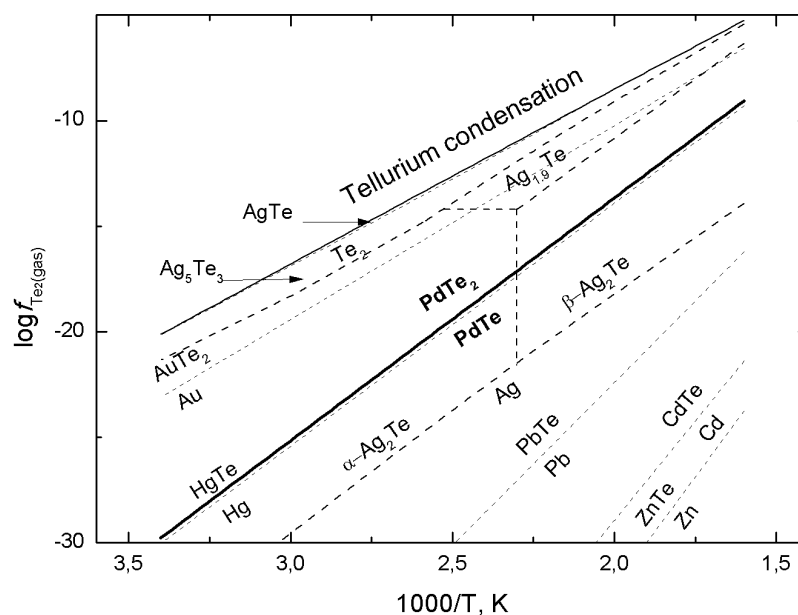


Рисунок 16 – Полученная температурная зависимость фугитивности $\text{Te}_2(\text{gas})$ на линии равновесия PdTe - PdTe_2 . Для сравнения приведены температурные зависимости фугитивности $\text{Se}_2(\text{gas})$ над фазовыми равновесиями, расчет которых сделан на основании данных из работ (Voronin et al, 2017) и (Simon and Essene, 1996)

Выводы

1. Получены изотермические сечения фазовых диаграмм систем Ag-Pd-S , Ag-Pd-Se (при 530 °C и 430 °C) и Ag-Pd-Te (при 450 °C и 350 °C).

2. Описаны фазовые реакции, происходящие в данных системах при переходе между изотермами:

В системе Ag-Pd-S в интервале температур 530→430 °C происходят:

- перитектоидная реакция образования Ag_2PdS из смеси Ag_2S и $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$,
- перитектоидная реакция образования $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$ из смеси $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$, Pd_3S и Pd_4S .

В системе Ag-Pd-Se в интервале температур 530→430 °C происходит эвтектическая реакция распада расплава L_2 на смесь $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}\text{ss}$, AgPd_3Se и $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$.

В интервале температур 430→350 °C происходят:

- перитектоидная реакция образования $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$ из смеси Ag_2Se , PdSe_2 и PdSe ,
- эвтектоидная реакция распада $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ на смесь AgPd_3Se и Pd_4Se .

В системе Ag-Pd-Te в температурном интервале 450→350 °C происходит перитектоидная реакция образования $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4$ из смеси Ag_2Te , PdTe и $\text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9$.

3. Обнаружено, что некоторые халькогениды палладия растворяют в себе серебро: $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ до 7 ат.% Ag; Pd_9Se_2 до 5 ат.% Ag; $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ до 3.5 ат.% Ag; $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ до 2 ат.% Ag.

4. Обнаружены новые трёхкомпонентные соединения: $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$, AgPd_3Se , $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$, $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$, $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$ и $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$. У некоторых из них обнаружена и описана область гомогенности:

- $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ – от 50 до 34 ат.% Ag при постоянном содержании Se;
- AgPd_3Se – от 21 до 16 ат.% Ag при постоянном содержании Se;
- $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$ ($0.02 < x < 0.83$) и $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$ ($0.18 < x < 0.24$).

5. Для двух соединений в системе Ag-Pd-Se определены кристаллическая структура и транспортные свойства:

- AgPd_3Se – $\text{Pa}\bar{3}$ (кубическая ячейка) с параметром элементарной ячейки a от 8.632(1) Å при 16 ат.% Ag до 8.6155(6) Å при 21 ат.% Ag;
- $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ – $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (гранецентрированная кубическая решетка) с параметром элементарной ячейки a от 12.2697(5) Å при 34 ат.% Ag до 12.4143(9) Å при 50 ат.% Ag.

Оба соединения в интервале от 80 К до 310 К имеют металлический характер проводимости, характерный для интерметаллидов.

Остальные соединения описаны частично.

6. Для трёх равновесий (по одному для каждой тройной системы) с участием синтетических минералов ЭДС-методом определена зависимость фугитивности летучего компонента от температуры:

- $2\text{PdS} + \text{S}_2(\text{gas}) = 2\text{PdS}_2$ в интервале $325 < T/\text{K} < 497$
 $\lg f_{\text{S}_2(\text{gas})} = (8.0 \pm 0.1) - (8.13 \pm 0.04) \cdot (1000 / T)$, ($325 < T/\text{K} < 444$)
 $\lg f_{\text{S}_2(\text{gas})} = (12.6 \pm 0.8) - (10.2 \pm 0.4) \cdot (1000 / T)$, ($451 < T/\text{K} < 497$)
- $3/2\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4 + \text{Se}_2(\text{gas}) = 3/2\text{Ag}_2\text{Se} + 9/2\text{PdSe}_2$ в интервале $425 < T/\text{K} < 644$
 $\lg f_{\text{Se}_2(\text{gas})} = (7.7 \pm 0.1) - (8.52 \pm 0.03) \cdot (1000 / T)$
- $2\text{PdTe} + \text{Te}_2(\text{gas}) = 2\text{PdTe}_2$ в интервале $371 < T/\text{K} < 488$.
 $\lg f_{\text{Te}_2(\text{gas})} = (9.2 \pm 0.1) - (11.44 \pm 0.03) \cdot (1000 / T)$

Заключение

В результате работы были изучены фазовые диаграммы геологически важных трехкомпонентных систем Ag-Pd-S (Se, Te) в диапазоне температур 623–800 К. В рассматриваемых системах было найдено 6 новых химических соединений. На основании фазовых диаграмм ЭДС-методом с серебропроводящим твердым электролитом была изучена фугитивность халькогена над тремя равновесиями.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1. Laufek, F. Crystal and electronic structure study of AgPd_3Se / F. Laufek, A. Vymazalová, D.A. Chareev, **A.V. Kristavchuk**, Q. Linn, J. Drahokoupil T.M. Vasilchikova // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2011. — V. 184. — P. 2794–2798;
2. Laufek, F. Synthesis and crystal structure of $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ / F. Laufek, A. Vymazalová, D.A. Chareev, **A.V. Kristavchuk**, J. Drahokoupil, M.V. Voronin // *Powder Diffraction*. — 2013. — V. 28. — P. 13-17.
3. Vymazalová, A. The Ag–Pd–Se system: phase relations involving minerals and potential new minerals / A. Vymazalová, D.A. Chareev, **A.V. Kristavchuk**, F. Laufek, M. Drábek // *The Canadian Mineralogist*. — 2014. — V. 52(1). — P. 77-89.
4. Vymazalová, A. The system Ag–Pd–Te: phase relations and mineral assemblages / A. Vymazalová, F. Laufek, **A.V. Kristavchuk**, D.A. Chareev, M. Drábek // *Mineralogical Magazine*. — 2015. — V. 79(7). — P. 1813-1832.
5. **Криставчук, А.В.** Фугитивность Se_2 (газ) в системах с благородными металлами: кристанлеит $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$ -науманнит Ag_2Se - β - PdSe_2 и любероит Pt_5Se_4 -судовиковит PtSe_2 / А.В. Криставчук, А. Вымазалова, Е.Г. Осадчий, И.В. Викентьев, Д.А. Чареев, Н.С. Бортников // *Доклады Академии наук*. — 2019. — Т. 485. — № 6. — С. 720-725.
6. Vymazalová, A. The system Pd–Ag–S: phase relations and mineral assemblages / A. Vymazalová, F. Laufek, **A.V. Kristavchuk**, D.A. Chareev // *Mineralogical Magazine*. — 2020. — V. 84(1). — P. 125-130.
7. **Kristavchuk, A. V.** Temperature dependence of tellurium fugacity for the kotulskite (PdTe)–merenskyite (PdTe_2) equilibrium determined by the method of a solid-state galvanic cell / A. V. Kristavchuk, A.V. Zabolotskaya, M.V. Voronin, D.A. Chareev, E.G. Osadchii // *Physics and Chemistry of Minerals*. — 2021. — V. 48(4). — P. 1-9.

Тезисы докладов на международных и российских конференциях:

1. **Криставчук, А.В.** Изучение фазовых отношений в системе Ag–Pd–Se при температуре 623 – 800K / А.В. Криставчук, Д.А. Чареев, А. Вымазалова, Ф. Лауфек, М.В. Воронин, М. Драбек, Е.Г. Осадчий // *Сборник тезисов докладов XVI Российского Совещания по Экспериментальной Минералогии*. 21-23 сентября 2010. — Черногловка. — 2010. — С. 98.
2. Laufek, F. Synthesis and crystal structures of $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$ and Pd_3AgSe / F. Laufek, A. Vymazalova, M. Drabek, J. Drahokoupil, D.A. Chareev, **A.V. Kristavchuk** // *Materials Structure*. — 2010. — V. 17. — № 2a. — P. 76-77.
3. Vymazalova, A. The Ag–Pd–Se system – experimental study and mineralogy / A. Vymazalova, M. Drabek, F. Laufek, D.A. Chareev, **A.V. Kristavchuk**, M.V. Voronin, E.G. Osadchi //

Proceedings of 20th General Meeting of the International Mineralogical Association. 21-27 august 2010. — Budapest, Hungary. Acta Mineralogica-Petrographica. — 2010. — V. 6. — № 263.

4. Vymazalova, A. The Ag-Pd-Te system - experimental study and mineralogy / A. Vymazalova, F. Laufek, M. Drábek, D.A. Chareev, **A.V. Kristavchuk** // European Mineralogical Conference. — 2012. — V. 1. EMC2012-135-1.

5. **Криставчук, А.В.** Экспериментальное определение температурной зависимости стандартной энергии образования кристанлеита ($\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$) ЭДС-методом в интервале 425-648 К и давлении 1 атм. / А.В. Криставчук, Д.А. Чареев, А. Вымазалова, М.В. Воронин // Сборник трудов III Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия». 25 сентября 2012. — Черноголовка. — 2012. — С. 27-29.

6. **Криставчук, А.В.** Экспериментальное определение температурной зависимости стандартной энергии образования кристанлеита ($\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$) ЭДС-методом в интервале 425-648 К и давлении 1 атм. / А.В. Криставчук, Д.А. Чареев, В.Ж. Корокин, М.В. Воронин, А. Вымазалова // Материалы научного семинара, посвященного научной деятельности профессора, доктора химических наук Игоря Львовича Ходаковского. 5 апреля 2013. — Дубна. — 2013.

7. **Криставчук, А.В.** Изучение фазовых отношений в системах Ag-Rh-X, где X – S, Se при температурах 673 и 823К и давлении 1 атм. / А.В. Криставчук, Д.А. Чареев, А. Вымазалова // Сборник трудов IV Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия». 22-23 октября 2013. — Черноголовка. — 2013. — С. 24-25.

8. Полотнянко, Н.А. Термодинамические свойства высокоцита и василита / Н.А. Полотнянко, А.В. Тюрин, **А.В. Криставчук**, Д.А. Чареев, К.С. Гавричев // Тезисы докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. 21-22 апреля 2015. ГЕОХИ РАН, Москва. — 2015. — С. 76-77.

9. **Криставчук, А.В.** Определение активности вполне подвижного компонента на линии равновесий высокоцит (PdS) – PdS_2 , кристанлеит ($\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$) – вербикит (PdSe_2) – науманнит (Ag_2Se) методом полностью твердотельной ячейки / А.В. Криставчук, Д.А. Чареев, М.В. Воронин, А. Вымазалова, Е.Г. Осадчий // Электронные тезисы XVII Всероссийского совещания по экспериментальной минералогии. 7-9 сентября 2015. — Сосновка – Новосибирск. — 2015. — С. 80.

10. **Криставчук, А.В.** Определение термохимических свойств равновесия PdTe – PdTe_2 ЭДС-методом / А.В. Криставчук, А.В. Заболоцкая, Д.А. Чареев, Е.Г. Осадчий // Тезисы докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. 19-20 апреля 2016. — ГЕОХИ РАН, Москва. — 2016. — С. 64.

Список цитируемой литературы

Barin, I. (1995) Thermochemical Data of Pure Substances // VCH, vol.1, 2.

Karakaya I. and Thompson, W. T., (1988) The Ag-Pd (Silver-Palladium) system // Journal of Phase Equilibria, Vol. 9, N 3.

Karakaya, I. and Thompson, W. T. (1991). The Ag-Te (silver-tellurium) system. Journal of phase equilibria, 12(1), 56-63.

- Luc, W. and Jiao, F. (2017) Nanoporous Metals as Electrocatalysts: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges. *ACS Catal.* 7, 5856–5861.
- Kullerud, G. (1971) Experimental techniques in dry sulfide research. In: Ulmer, G.C. (ed.) *Research Techniques for High Pressure and High Temperature*, Springer-Verlag, New York, pp. 288-315.
- Massalski T.B., (ed.) (1992): “Binary Alloy Phase Diagrams”, Second Edition, The Materials Information Society, ASM International, Materials Park, Ohio.
- Olin A., Nolang B., Ohman L.-O., Osadchii E. G., Rosen E., (2005) Chemical thermodynamics of Selenium, Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Co-operation and Development, Ed., vol. 7, Chemical thermodynamics, North Holland Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 332.
- Okamoto H. // (1992) *J. of Phase Equilibria and Diffusion*, 13, № 1, 69-72.
- Osadchii E.G., Chareev D.A., (2006) Thermodynamic studies of pyrrhotite pyrite equilibria in the Ag-Fe-S system by solid-state galvanic cell technique at 518-723 K and total pressure of 1 atm., *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(22) 5617-5633.
- Osadchii E. G., Echmaeva E. A., (2007) The system Ag-Au-Se: Phase relations below 405 K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell technique, *American Mineralogist* 92 640–647.
- Polotnyanko, N. A., Tyurin, A. V., Chareev, D. A., and Khoroshilov, A. V. (2020). Heat Capacity and Thermodynamic Functions of PdS. *Inorganic Materials*, 56(7), 683-689.
- Sharma R.C., Chang Y.A., (1986) The Ag-S (Silver-Sulfur) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* Vol. 7 No. 3 p. 263-269.
- Simon G., Essene E. J., (1996) Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides; I, Thermodynamic properties and calculated equilibria, *Economic Geology* 91(7) 1183-1208.
- Voronin M. V., Osadchii E. G., Brichkina E. A., (2017) Thermochemical properties of silver tellurides including empressite (AgTe) and phase diagrams for Ag-Te and Ag-Te-O, *Physics and Chemistry of Minerals* 44(9) 639-653.
- Vymazalová, A., and Chareev, D. A. (2018). Experimental aspects of Platinumgroup minerals. Chapter 10 in book: «Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time»; SK Mondal and WL Griffin.
- Zhang, J. and Li, C. M. (2012) Nanoporous metals: Fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems. *Chemical Society Reviews* 41, 7016–7031.
- Zubkov, A., Fujino, T., Sato, N., & Yamada, K. (1998). Enthalpies of formation of the palladium sulphides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 30(5), 571-581.