

УДК 541.123.3: 546. 57'683'15

### Т-Х-У ДИАГРАММА СИСТЕМЫ AgI-Tl-I

Л.Ф.Машадиева, А.М.Мирзоева, Ю.А.Юсибов\*, М.Б.Бабанлы

*Бакинский государственный университет*

*AZ 1148 Баку, ул.З.Халилова, 23; e-mail: [leylafm@rambler.ru](mailto:leylafm@rambler.ru)*

*\*Гянджинский государственный университет*

*В работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе AgI-Tl-I методами ДТА, РФА и ЭДС с твердым электролитом ( $Ag_4RbI_5$ ). Построен ряд политермических сечений фазовой диаграммы и проекция поверхности ликвидуса. Установлено, что поверхность ликвидуса состоит из полей первичной кристаллизации AgI, Tl,  $Tl_3I_4$ ,  $TlI_3$ ,  $AgTl_3I_5$ ,  $AgTl_2I_3$ ,  $AgTlI_2$  и элементарного йода. Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий в системе.*

**Ключевые слова:** *йодиды серебра-таллия, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса*

Сложные серебросодержащие йодиды являются суперионными проводниками, обладающими высокой проводимостью по катиону  $Ag^+$ . Указанные соединения применяются или считаются перспективными для применения в качестве ионселективных электродов, твердых электролитов в твердотельных источниках электрической энергии, сенсорах, дисплеях и т.д. [1].

Поиск новых многокомпонентных йодидов серебра и нестехиометрических фаз на их основе и разработка методов их направленного синтеза требует детального исследования фазовых равновесий в соответствующих системах.

Система Ag-Tl-I исследована только по квазибинарному разрезу AgI-Tl [1-4]. По данным [2] в этой системе образуются два тройных соединения -  $AgTl_2I_3$  и  $AgTlI_2$ , плавящиеся конгруэнтно при 600К и с разложением по перитектической реакции при 513К, соответственно. В системе кристаллизуются две эвтектики, имеющие координаты 70мол% Tl, 590К и 27мол% Tl, 475К. На Т-х диаграмме, построенной авторами [3] с учетом [4], помимо вышеуказанных тройных соединений, нашли отражение также две новые промежуточные фазы, устойчивые в узких интервалах температур. Данные работ [2-4]

существенно отличаются также по координатам эвтектических точек. В системе обнаружено также соединение состава  $AgTl_3I_5$  с гексагональной структурой [5].

Учитывая недостаточность и противоречивость литературных данных по фазовым равновесиям в системе Ag-Tl-I, нами предпринято ее комплексное исследование во всей области составов. В [6] изучены некоторые политермические разрезы и уточнена Т-х-диаграмма квазибинарной системы AgI-Tl. Показано, что тройные соединения  $AgTl_2I_3$  и  $AgTlI_2$  плавятся при 603К конгруэнтно и при 510К инконгруэнтно по перитектической реакции, соответственно. Практически квазибинарными оказались также разрезы Ag-Tl и Ag-AgTl<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, образующие фазовые диаграммы монотектического типа.

В работе [7] представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе Ag-Tl-I в области составов Ag-AgI-Tl-Tl. Построены Т-х диаграмма подсистемы Ag-AgI, внутренние сечения Ag-AgTl<sub>2</sub>I<sub>3</sub> и AgI-Tl и проекция поверхности ликвидуса.

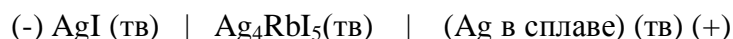
В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в подсистеме AgI-Tl-I.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов сначала прямым взаимодействием элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах были синтезированы бинарные соединения AgI, TII,  $Tl_3I_4$  и  $Tl_3I_5$ . Затем сплавлением бинарных соединений AgI, TII и  $Tl_3I_4$  в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах синтезировали тройные соединения  $AgTl_2I_3$ ,  $AgTl_2I_3$  и  $AgTl_3I_5$ . Все синтезированные соединения были идентифицированы методами ДТА и РФА. Сплавы исследуемой системы готовили сплавлением соответ-

ствующих исходных веществ в условиях вакуума. Учитывая высокое давление паров элементарного йода, сплавы из соответствующих фазовых областей синтезировали в толстостенных (4 мм) ампулах из прозрачного кварцевого стекла с внутренним диаметром 6 мм.

Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-74, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker,  $CuK\alpha_1$ ), а также измерением ЭДС концентрационных цепей типа



Методика составления электрохимической ячейки и проведения экспериментов была аналогичной [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка полученных экспериментальных данных позволила построить полную Т-х-у диаграмму и ее политермические разрезы  $AgTl_3I_5 - TII$ ,  $AgTl_3I_5 - AgTl_2I_3$ ,  $AgTl_3I_5 - I$ ,  $AgTl_3I_5 - Tl_3I_4$  и  $AgTl_3I_5 - Tl_3I_5$ . Установлено, что первые три разреза квазибинарны. Разрезы  $AgTl_3I_5 - TII$  и  $AgTl_3I_5 - AgTl_2I_3$  относятся к эвтектическому, а  $AgTl_3I_5 - I$  к монотектическому типу.

Ликвидус системы AgI-TII-I состоит из 8 поверхностей, отвечающих первичной кристаллизации 4-х бинарных, 3-х тройных соединений и элементарного йода (рис.). Характерной особенностью данной

системы является наличие широкой области расслаивания. Эта область исходит из граничной системы AgI-I и охватывает значительные части полей первичной кристаллизации тройных соединений  $AgTl_2I_3$ ,  $AgTl_2I_3$  и  $AgTl_3I_5$ . Пересечение эвтектических и перитектической кривых, исходящих от точек  $e_1$ ,  $e_2$  и  $p_1$ , приводит к установлению в системе неинвариантных монотектических равновесий (рис.: точки  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ).

Типы и координаты неинвариантных равновесий системы AgI-TII-I приведены в таблице.

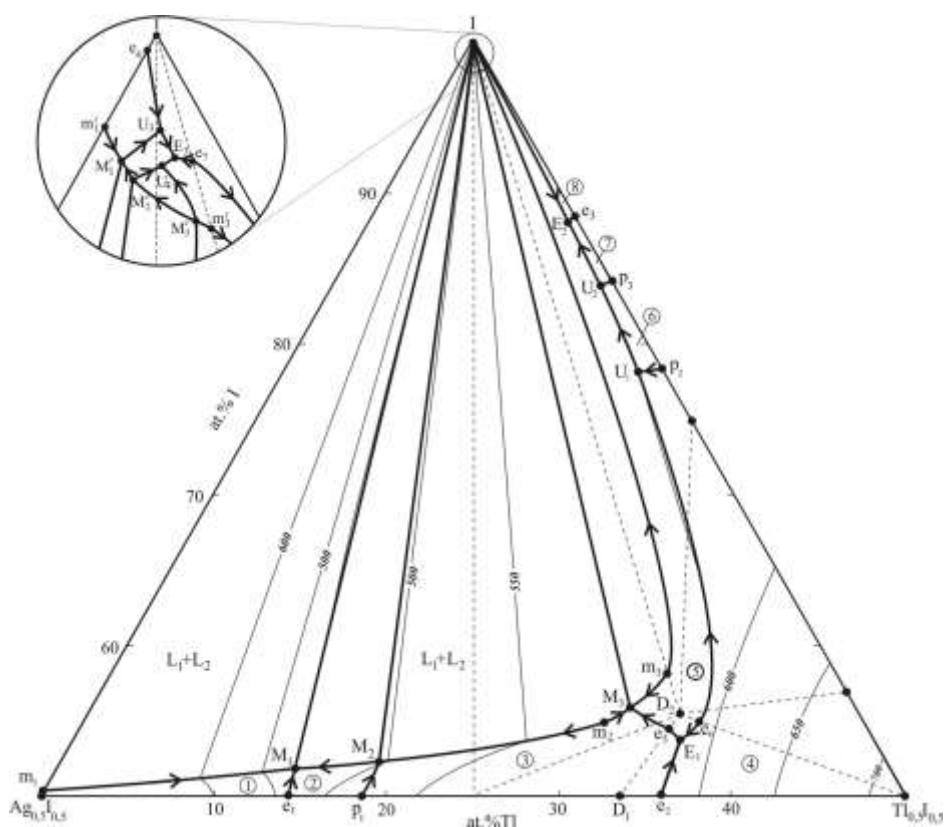
Неинвариантные равновесия в системе AgI-TII-I

Точка на рис.	Равновесие	Состав, ат.%		Т, К
		Tl	I	
D <sub>1</sub>	$L \leftrightarrow AgTl_2I_3$	33.3	50	603
D <sub>2</sub>	$L \leftrightarrow AgTl_3I_5$	33.3	55.5	570
p <sub>1</sub>	$L + AgTl_2I_3 \leftrightarrow AgTl_2I_3$	18.7	50	510
p <sub>2</sub>	$L + (TII)_{II} \leftrightarrow Tl_3I_4$	22	78	535
p <sub>3</sub>	$L + Tl_3I_4 \leftrightarrow Tl_3I_5$	16	84	402
U <sub>1</sub>	$L + (TII)_{II} \leftrightarrow Tl_3I_4 + AgTl_3I_5$	20.5	78	520
U <sub>2</sub>	$L + Tl_3I_4 \leftrightarrow Tl_3I_5 + AgTl_3I_5$	15	84	395
U <sub>3</sub>	$L + (AgI)_I \leftrightarrow AgTl_2I_3 + I_2$	-	>98	380
U <sub>4</sub>	$L + AgTl_2I_3 \leftrightarrow AgTl_2I_3 + AgTl_3I_5$	~2	~97	415

e <sub>1</sub>	$L \leftrightarrow (AgI)_{III} + AgTlI_2$	13	50	475
e <sub>2</sub>	$L \leftrightarrow (TlI)_{II} + AgTl_2I_3$	36	50	585
e <sub>3</sub>	$L \leftrightarrow TlI_3 + I_2$	12	88	363
e <sub>4</sub>	$L \leftrightarrow (AgI)_I + I_2$	-	>99	385
e <sub>5</sub>	$L \leftrightarrow AgTl_2I_3 + AgTl_3I_5$	34	54.5	562
e <sub>6</sub>	$L \leftrightarrow (TlI)_{II} + AgTl_3I_5$	35.5	55.2	565
e <sub>7</sub>	$L \leftrightarrow AgTl_3I_5 + I_2$	~1.5	~98	375
E <sub>1</sub>	$L \leftrightarrow AgTl_2I_3 + AgTl_3I_5 + (TlI)_{II}$	35	54	560
E <sub>2</sub>	$L \leftrightarrow AgTl_3I_5 + TlI_3 + I_2$	11.5	87.5	360
E <sub>3</sub>	$L \leftrightarrow AgTlI_2 + AgTl_3I_5 + I_2$	-	>98	370
m <sub>1</sub> (m <sub>1</sub> ')	$L_1 \leftrightarrow L_2 + (AgI)_{III}$	-	~50.5(>99)	825
m <sub>2</sub> (m <sub>2</sub> ')	$L_1 \leftrightarrow L_2 + AgTl_2I_3$	30	55(>97)	580
m <sub>3</sub> (m <sub>3</sub> ')	$L_1 \leftrightarrow L_2 + AgTl_3I_5$	31.5	58(>97)	565
M <sub>1</sub> (M <sub>1</sub> ')	$L_1 \leftrightarrow L_2 + (AgI)_{III} + AgTlI_2$	14(<1)	52(>99)	465
M <sub>2</sub> (M <sub>2</sub> ')	$L_1 + AgTl_2I_3 \leftrightarrow L_2 + AgTlI_2$	18.5(<1)	52.5(>98)	497
M <sub>3</sub> (M <sub>3</sub> ')	$L_1 \leftrightarrow L_2 + AgTl_2I_3 + AgTl_3I_5$	31(<1)	56(>97)	555

Ряды нон- и моновариантных равновесий практически вырождены вблизи элементарного I<sub>2</sub>. Эта область на рисунке представлена в увеличенном виде (масштаб

условный), а соответствующие нонвариантные равновесия приведены в таблице. На рисунке кривая m<sub>1</sub><sup>I</sup>M<sub>1</sub><sup>I</sup>M<sub>2</sub><sup>I</sup>M<sub>3</sub><sup>I</sup>m<sub>2</sub><sup>I</sup> указывает границу области расслаивания.



Проекция поверхности ликвидуса системы AgI-III-I. Поля первичной кристаллизации: 1- AgI; 2- AgTlI<sub>2</sub>; 3- AgTl<sub>2</sub>I<sub>3</sub>; 4- TlI; 5- AgTl<sub>3</sub>I<sub>5</sub>; 6- Tl<sub>3</sub>I<sub>4</sub>; 7- TlI<sub>3</sub>; 8- I<sub>2</sub>.

Точки  $m_1^I$ ,  $M_1^I$  и др. сопряжены с соответствующими точками ( $m_1$ ,  $M_1$  и др.) и отвечают составам расплава  $L_2$ , находящимся в соответствующих нонвариантных монотектических равновесиях (табл.).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. т.1. Изд.С.-Петербург.ун-та: 2000. 616 с.
2. Берг Л.Г., Лепешков И.Н. Сингулярная взаимная система  $AgNO_3+TlI \leftrightarrow AgI+TlNO_3$ . //Изв.сектора физ.-хим. анализа. ИОНХ АН СССР. 1947. т.15. С.148.
3. Brightwell J.W., Miller L.S., Munday A. and Ray B. The silver Iodide-Thallium Iodide Pseudobinary System. // Phys. Stat.Sol.(a). 1983. v.79. pp.293-300.
4. Bradley J.N. and Green P.D. Solids with High Ionic Conductivity in Group I: Halide Systems. // Trans.Faraday Soc., 1967. v.63. pp.424-430.
5. Stoeger W., Rabenau A.  $Tl_6Ag_2I_{10}$  ein Polyiodid mit  $Ag_2$ -Paaren. Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur. //Z.Naturfourshung, Teil B.Anorg.Chem., Organ.Chem., 1978. v.33. pp.740-744.
6. Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б. Квазибинарные разрезы фазовой диаграммы системы Ag-Tl-I. // Научные труды АзГУ. Фундаментальные науки. 2011. т.X (37). №1. С.102-105.
7. Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б., Кулиева У.А. Фазовые равновесия в системе Ag-AgI-Tl-Tl. // Вестник БГУ, сер. естеств. наук. 2011. №1. С.11-16.
8. Бабанлы М.Б., Машадиева Л.Ф., Велиева Г.М. и др. Термодинамическое исследование систем Ag-As-Se и Ag-S-I методом ЭДС с твердым электролитом  $Ag_4RbI_5$ . //Ж. Электрохимия. 2009. т. 45. № 4. С.424-430.

**AgI-Tl-I SİSTEMİNİN T-X-Y DİAQRAMI**

**L.F.Məşədiyeva, A.M.Mirzəyeva, Y.Ə.Yusibov, M.B.Babanlı**

DTA , RFA və bərk elektrolitli ( $Ag_4RbI_5$ ) EHQ üsulu ilə AgI-Tl-I sistemində faza tarazlıqları tədqiq edilmişdir. Sistem faza diaqramının bir sıra politermik kəsikləri və likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, likvidus səthi AgI, TlI, TlI<sub>3</sub>, Tl<sub>3</sub>I<sub>4</sub>, AgTl<sub>3</sub>I<sub>5</sub>, AgTl<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, AgTlI<sub>2</sub> birləşmələrinin və elementar yodun ilkin kristallaşma sahələrindən ibarətdir. Sistem non- və monovariant tarazlıqlarının tipləri və koordinatları müəyyən edilmişdir. **Açar sözlər:** gümüş-tallium yodidləri, faza diaqramı, likvidus səthi

**THE T-X-Y DIAGRAM OF THE AgI-Tl-I SYSTEM**

**L.F.Mashadiyeva, A.M.Mirzoyeva, Yu.A.Yusibov, M.B.Babanly**

The AgI-Tl-I system has been analyzed by the combination of DTA and XRD methods and EMF measurements with the  $Ag_4RbI_5$  solid electrolyte. A series of poly-thermal sections and the projection of the liquidus surface have been constructed. It revealed that the liquidus surface consists of fields of the primary crystallization of AgI, TlI, TlI<sub>3</sub>, Tl<sub>3</sub>I<sub>4</sub>, AgTl<sub>3</sub>I<sub>5</sub>, AgTl<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, AgTlI<sub>2</sub> and I<sub>2</sub>. The types and coordinates of non- and mono-variant equilibriums identified.

**Keywords:** silver-thallium iodides, phase diagram, liquidus surface

Поступила в редакцию 28.09.2011