

УДК 544.31

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ RuTe_2 МЕТОДОМ ЭДС В ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ

© 2024 г. Е. Г. Осадчий^{1, *}, М. В. Воронин¹¹Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: euo@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 30.01.2024 г.

Принята к публикации 31.01.2024 г.

Методом электродвижущих сил (ЭДС-метод) в системе Ag-Ru-Te впервые определены термодинамические свойства RuTe_2 . Термодинамические свойства рассчитаны из температурной зависимости ЭДС, полученной в полностью твердотельной электрохимической ячейке с общим газовым пространством, которая отвечает виртуальной химической реакции: $4\text{Ag} + \text{RuTe}_2 = 2\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ru}$. Измерения проведены в температурном диапазоне 747–884 К. В результате были рекомендованы стандартные термодинамические свойства образования из элементов для RuTe_2 при 298.15 К и 1 бар (10^5 Па): $\Delta_f G^\circ = -126.9$ кДж/моль; $S^\circ = 94.94$ Дж/(моль К); $\Delta_f H^\circ = -136.6$ кДж/моль. Проведено сравнение термодинамических свойств изученного RuTe_2 с литературными данными для изоструктурных с ним дисульфидом и диселенидом рутения.

Ключевые слова: RuTe_2 , дителлурид рутения, ЭДС-метод, термодинамические свойства, дихалькогениды рутения

DOI: 10.31857/S0002337X24030046, EDN: LLKFAT

ВВЕДЕНИЕ

В системе рутений–теллур [1] известно одно соединение — RuTe_2 , которое существует в двух полиморфных модификациях. Дителлурид рутения с кубической структурой типа пирита имеет пр. гр. $Ra3$, параметр решетки $a = 6.391$ Å [2]. Дителлурид рутения, принадлежащий ромбической сингонии, пр. гр. Rnm (структура типа марказита), имеет параметры решетки: $a = 5.2953$ Å, $b = 6.4126$ Å и $c = 4.0146$ Å [3].

Несмотря на то что халькогениды элементов платиновой группы широко представлены в различных геологических обстановках и являются источниками соответствующих металлов, дителлурид рутения в природе не описан как минеральный вид, но известны образцы из россыпей, приуроченных к офиолитовому комплексу Велуче в Сербии, с преобладанием конечного члена твердого раствора состава RuTe_2 , в котором рутений замещается Rh и Ir, а теллур — Sb и As [4]. Также халькогениды элементов группы платины являются продуктами реакций в ядерном топливе [5], что сказывается на применимости

тех или иных технологий захоронения ядерных отходов. В связи с этим знание термодинамических свойств халькогенидов элементов группы платины важно не только для понимания условий образования рудной минерализации [6], но и для разработки технологических процессов, в том числе связанных с ядерным циклом [5].

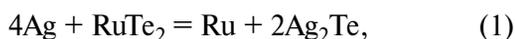
Для экспериментального определения термодинамических свойств индивидуальных веществ начиная с 50-х годов XX века успешно используется метод электродвижущих сил (ЭДС) с использованием твердых электролитов [7–9]. Одним из видов твердых электролитов со специфической ионной проводимостью являются Ag^+ -проводящие суперионики. Они успешно применяются для исследований термодинамических свойств халькогенидных систем [10–12] в широком диапазоне рабочих температур и позволяют исследовать широкий спектр фазовых равновесий с участием серебра.

Целью данной работы является определение термодинамических свойств дителлурида рутения ЭДС-методом с привлечением литературных

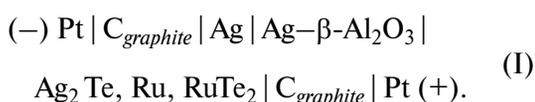
данных, в том числе для сравнения с системами Ag–Ru–Se и Ag–Ru–S.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Предварительный анализ показал, что при температурах порядка 773 К устойчива тройная ассоциация $\text{Ag}_2\text{Te} + \text{RuTe}_2 + \text{Ru}$. Термодинамические свойства данного равновесия можно определить при проведении ЭДС-измерений (определение химического потенциала серебра) в виртуальной химической реакции



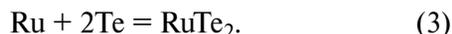
которая осуществлена в полностью твердотельной гальванической ячейке с общим газовым пространством:



Реакцию (1) можно рассматривать как разность двух реакций:



и



Принцип работы электрохимической ячейки (I) можно описать следующим образом. Левый электрод (система сравнения) состоит из чистого серебра, термодинамическая активность которого равна единице по определению. Правый электрод (система образца) представляет собой механическую смесь Ag_2Te , Ru и RuTe_2 . Разница активностей серебра слева и справа относительно твердого электролита и является причиной возникновения потенциалов на инертных графитовых электродах. Движение ионов серебра внутри ячейки (I) и электронов во внешней (измерительной) цепи происходят слева направо.

Электрохимические реакции на электродах ячейки записываются следующим образом:



левый электрод (–), система сравнения,



правый электрод (+), система образца, а суммарный потенциалобразующий процесс соответствует реакции (1).

Зная температурную зависимость ЭДС-ячейки (I) и используя основные уравнения термодинамики, можно определить следующие термодинамические функции:

$$\Delta_r G \text{ (Дж/моль)} = -nFE \times 10^{-3},$$

$$\Delta_r S \text{ (Дж/(моль К))} = nF (dE/dT) \times 10^{-3},$$

$$\Delta_r H \text{ (Дж/моль)} = -nF [E - (dE/dT) T] \times 10^{-3},$$

где $n = 4$ – число электронов, участвующих в реакции (1), $F = 96485.33289$ Кл/моль – постоянная Фарадея [13], E – ЭДС, мВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и синтез. Для синтеза фаз использовали порошки Ru (99.95%), Te (99.999%), полученные методом зонной плавки, и серебряная (99.95%) пластина толщиной 0.2 мм. В ячейке (I) использовался керамический твердый электролит $\text{Ag}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ производства Ionotec LTD (Англия).

Дителлурид рутения получали прямым синтезом из элементов (“сухой синтез”). Смесь помещали в ампулу из кварцевого стекла, ампулу откачивали до остаточного давления 0.15 Па и отпаивали в пламени кислородной горелки. Первичный синтез осуществлялся сплавлением шихты в пламени горелки. Последующий отжиг проводили в горизонтальной печи сопротивления при температуре 773 К. Охлаждение ампулы происходило на воздухе. Аналогичным образом, из элементов, синтезировали теллурид серебра Ag_2Te .

Фазовый состав образца до и после опыта подтверждался рентгенофазовым анализом (РФА): карты PDF #65-1104, #06-0663 и #79-0252 для Ag_2Te , Ru и RuTe_2 со структурой пирита со-

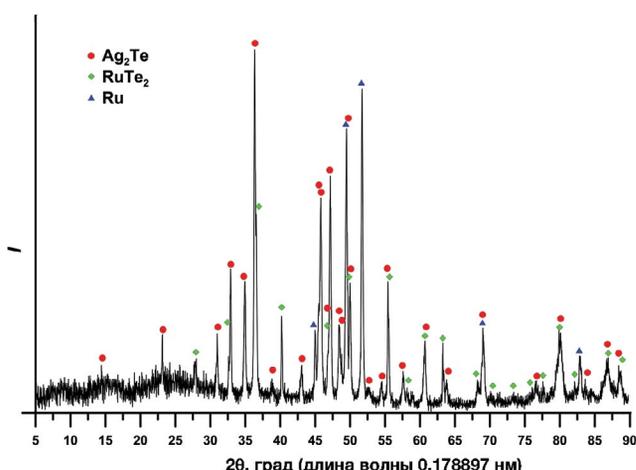


Рис. 1. Дифрактограмма поверхности образца после опыта.

ответственно. Результаты РФА (рис. 1) поверхности таблетированного образца после опыта со стороны контакта с твердым электролитом подтверждают наличие только трех фаз: Ag₂Te, RuTe₂ и Ru, что соответствует исходному составу электрохимической ячейки (I). Этот же образец изучали в отраженном свете оптического микроскопа и на электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega II XMU в режиме обратно-рассеянных электронов и характеристических излучений элементов. Никаких взаимодействий (взаимной растворимости) не обнаружено.

Изготовление элементов и устройство ячейки. Инертные электроды, изготовленные из графитового стержня (99.999%) для спектрального анализа диаметром 6 мм, соединялись с платиновой проволокой.

В качестве твердого электролита использовался керамический Ag-β-Al₂O₃, вырезанный из диска толщиной 1 мм в виде таблетки диаметром 5 мм. Для изготовления электрода смесь Ru + RuTe + Ag₂Te (с объемным отношением 1 : 1 : 1) перетирали (гомогенизировали) в агатовой ступке и прессовали под нагрузкой 25 кН в таблетку диаметром 6 и высотой 2 мм. Электрод сравнения (серебро) был изготовлен из капли серебра массой 0.3 г, которую прессовали в таблетку диаметром 6 мм.

Ячейка (I) собиралась в держателе ячейки в виде трубки из кварцевого стекла (внутренний диаметр ~6.1 мм). Подробное описание экспериментальной установки с твердыми электролитами приведено в работе [14]. Измерения проводили под остаточным давлением воздуха 1.5 Па.

Процесс измерений. ЭДС измеряли методом “температурного титрования”, т.е. на каждой температурной ступеньке ожидалось постоянное (равновесное) значение ЭДС. Такая процедура использовалась для контроля точности и воспроизводимости получаемых данных $E(T)$. Обычно начальная температура устанавливалась в середине измеряемого диапазона, в данном случае она составила порядка 800 К. После достижения равновесного значения ЭДС температура плавно понижалась с шагом 10 К до минимальной, затем повышалась на 5 К и далее на 10 К до максимальной температуры. В результате все точки $E(T)$ получены с температурным интервалом 5–10 К, а также со значительным временным интервалом между соседними точками, что подтверждает воспроизводимость результатов в процессе всего опыта.

Значение ЭДС при постоянной температуре считалось равновесным, если оно остава-

лось неизменным в пределах ±0.03 мВ в течение 12 ч. Достижение равновесного значения обычно занимало от нескольких часов, до нескольких суток. Методика измерений подробно описана в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Полученные равновесные значения $E(T)$ в ячейке (I) приведены в табл. 1 и показаны на рис. 2.

Экспериментальные данные аппроксимированы линейным уравнением

$$E(I/(1)), \text{ мВ} = -(218.52 \pm 5.39) + (0.3003 \pm 0.0067) T,$$

$$(747 < T < 884 \text{ К}), k = 19, R^2 = 0.9979, \quad (4)$$

что, как правило, характерно для твердофазных реакций [8] и отвечает условию постоянства и равенства нулю $\Delta_r C_p$ реакции (1). Иными словами, экстраполяция результатов проведена по второму началу термодинамики. Ошибки коэффициентов уравнений рассчитывались методом

Таблица 1. Экспериментальные значения температуры и ЭДС (E_{meas}) гальванической ячейки (I) (реакция (1)) и значения $\Delta E = E_{meas} - E_{calc}$, где E_{calc} рассчитывается по уравнению (4)

$T, \text{ К}$	$E_{meas}, \text{ мВ}$	$\Delta E, \text{ мВ}$
795.11	21.07	0.82
784.53	17.63	0.56
773.86	13.91	0.04
763.22	10.45	-0.22
752.57	7.76	0.28
746.98	6.19	0.39
757.76	9.32	0.28
768.50	12.21	-0.05
779.34	15.27	-0.25
790.09	18.28	-0.46
800.49	21.39	-0.48
811.17	24.41	-0.66
821.29	28.01	-0.10
831.70	29.92	-1.32
842.26	33.69	-0.72
852.92	37.09	-0.52
863.25	41.14	0.43
873.70	44.31	0.46
884.25	48.04	1.02

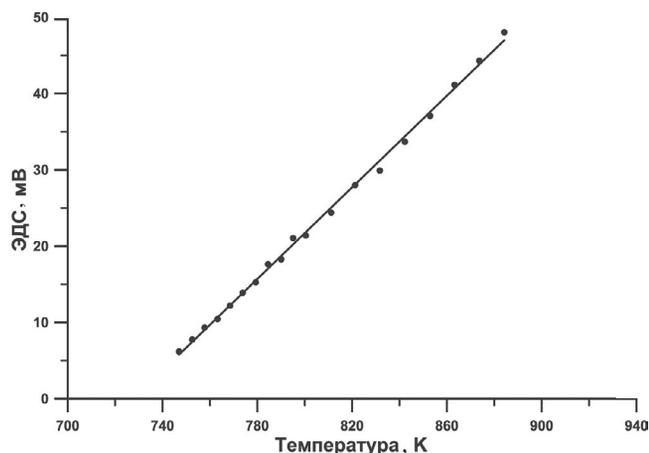


Рис. 2. Температурная зависимость ЭДС ячейки (I) (прямая линия отвечает уравнению (4)).

наименьших квадратов с доверительным интервалом 2σ , k – количество экспериментальных точек, R^2 – коэффициент детерминации.

Из уравнения (4) легко определить, что при $T = 728$ К ЭДС (E) становится равной нулю. Это указывает на исчезновение в системе Ag–Ru–Te коноды Ag_2Te –Ru и появление коноды Ag– RuTe_2 , что приводит к выделению металлического серебра (рис. 3). На рис. 3 не отмечены теллуриды серебра $\text{Ag}_{1.9}\text{Te}$ и Ag_5Te_3 , т.к. измерения проводились в температурном интервале, где они не существуют. Верхний предел стабильности по температуре для $\text{Ag}_{1.9}\text{Te}$ равен 733 К, для Ag_5Te_3 – 693 К [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованию термодинамических свойств дителлурида рутения посвящено несколько работ (табл. 2). Первое обобщение свойств было дано в работе [20], но, в отличие от данных для RuS_2 и RuSe_2 , достаточный набор данных для включения в справочник [16] не был получен.

Впоследствии термодинамические данные для RuTe_2 были определены в экспериментальных исследованиях [21–24]. В работе [21] на адиабатическом капельном калориметре с использованием кварцевого спирального манометра получены температурные зависимости приращения энтальпии и давление диссоциации, из которых были рассчитаны стандартные энтальпия образования и энтропия (табл. 2). В работах [22, 23] исследования по определению температурной зависимости давления газообразного теллура в реакции разложения RuTe_2 проводились с применением метода Кнудсена.

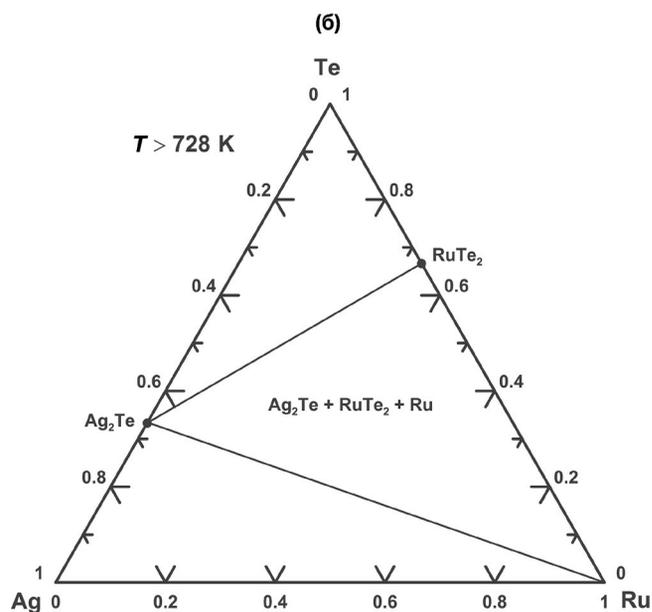
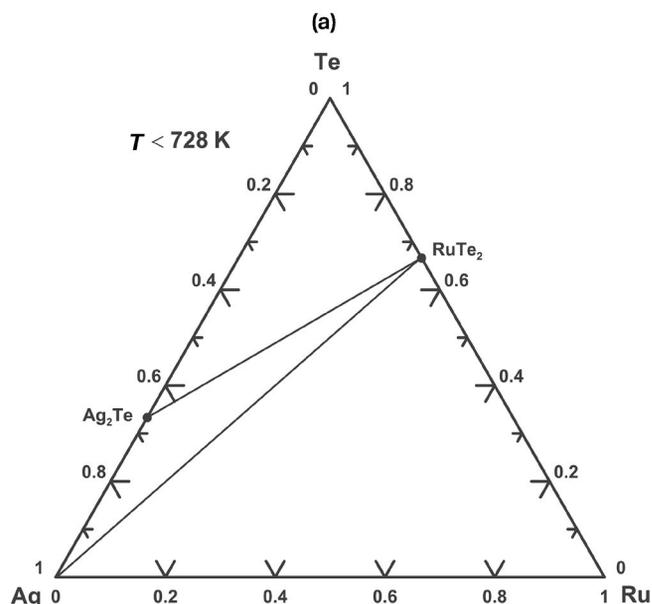


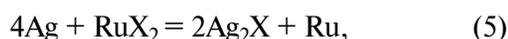
Рис. 3. Фазовая диаграмма Ag–Ru–Te ниже (а) и выше (б) температуры 728 К, при которой происходит смена конод.

Были рассчитаны стандартная энтальпия образования из элементов и энтропия. В работе [24] методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии, в том числе, была получена величина стандартной энтропии (табл. 2). В указанных выше работах не всегда указывалась структура дителлурида рутения, но можно считать, что все данные относятся к структуре типа пирита.

Таблица 2. Термодинамические свойства RuTe₂ при 298.15 К и давлении 1 бар (10⁵ Па); вспомогательные данные, использованные в расчетах, и справочные данные для RuS₂ и RuSe₂

Соединение	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль К)	$\Delta_f S^\circ$, Дж/(моль К)	Источник
Ag	0	0	42.677		[16]
Ru	0	0	28.535		[16]
Te	0	0	49.497		[16]
β -Ag ₂ Te	-38.56 ± 0.93	-29.49 ± 1.56	165.2 ± 4.1		[17]
RuS ₂	-194.447	-205.853	54.392		[16]
RuSe ₂	-152.121	-161.502	56.05	37.40 ± 0.32	[18]
			81.588		[16]
RuTe ₂			80.62	31.32 ± 2.11	[18]
			80.8 ± 0.8		[19]
			100.4 ± 12.6		[20]
			89.54 ± 2.51		[21]
			90.5 ± 7.0		[22]
			-39.8 ± 10.4		[23]
			-32.59 ± 0.35		[24]
	-130.5 ± 2.9	-140.2 [21]	94.94 ± 0.19	-32.59 ± 0.35	[24]
	-126.9 ± 4.9	-143.3 ± 3.7	72.33 ± 8.6	-55.20 ± 8.6	Данная работа
	-126.9 ± 4.9	-136.6 ± 5.5	94.94 ± 0.19 [24]	-32.59 ± 0.35 [24]	Рекомендованные значения

Используя результаты нашего эксперимента и литературные данные [16], рассчитали значения энергии Гиббса для равновесий



где X = S, Se, Te.

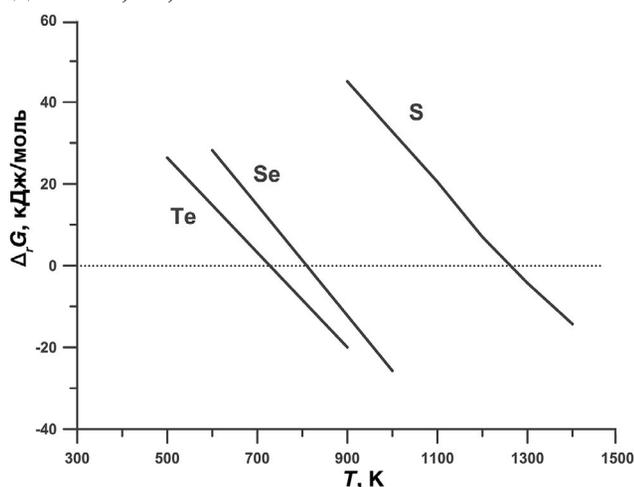


Рис. 4. Температурные зависимости энергии Гиббса реакции (5): в отрицательной области диаграммы устойчивы трехфазные ассоциации Ru+RuX₂+Ag₂X и возможно осуществление электрохимического процесса; в положительной области устойчивы трехфазные ассоциации с металлическим серебром и электрохимический процесс невозможен.

Данные для теллуридной системы получены непосредственно из значений $E(T)$, приведенных в этой работе. Данные для сульфидов и селенидов, взятые из [16], в целом удовлетворительно согласуются с данными по энтропии [18], но значительно отличаются от данных по энтальпии RuSe₂ [19] (табл. 2). Следует отметить, что в работе [16] за основу взяты результаты Миллса [20], который использовал не только экспериментальные, но и расчетные данные. Тройные фазы в рассматриваемой фазовой области системы Ag–Ru–Te не обнаружены, поэтому с учетом отсутствия соответствующих литературных данных, по аналогии принималось, что в сульфидной и селенидной системах они также отсутствуют.

На рис. 4 показаны температурные зависимости энергии Гиббса реакции (5). Оценка температур смены конод в сульфидной и селенидной системах, по аналогии с теллуридной (рис. 3), дает значения 1262 и 810 К соответственно. Для сульфидной системы оно оказалось выше температуры плавления серебра (1234 К) и Ag₂S (1110 К) [16].

Несмотря на весьма ощутимое расхождение в термодинамических свойствах RuTe₂, полученных различными методами, можно отметить, что комбинация величины стандартной энергии

Гиббса образования, полученной в данной работе, с новыми данными по стандартной энтропии из работы [24] в результате дает величину стандартной энтальпии образования из элементов -136.6 ± 5.5 кДж/моль, которая находится в хорошем согласии с данными [21] (табл. 2), что позволяет рассматривать приведенные величины в качестве рекомендованных.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят В.П. Полякова за плодотворное обсуждение статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-27-00513.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bernath S., Kleykamp H., Smykatz-Kloss W. The Constitution of the Ruthenium-Tellurium System // *J. Nucl. Mater.* 1994. V. 209. № 2. P. 128–131. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90287-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90287-9)
- Lutz H.D., Jung M., Wäschenbach G. Kristallstrukturen des Löllingits FeAs_2 und des Pyrits RuTe_2 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1987. V. 554. № 11. P. 87–91. <https://doi.org/10.1002/zaac.19875541110>
- Zhao H., Schils H.W., Raub C.J. RuTe_2 ein Rutheniumtellurid vom Markasit-Typ // *J. Less-Common Met.* 1982. V. 86. № 2. P. L13–L15. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90220-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90220-X)
- Krstic S., Tarkian M. Platinum-Group Minerals in Gold-Bearing Placers Associated with the Veluce Ophiolite Complex, Yugoslavia // *Can. Mineral.* 1997. V. 35. № 1. P. 1–21.
- Gossé S., Schuller S., Guéneau C. Thermodynamic Modelling of the Pd-Te-Ru System for Nuclear Waste Glasses Application // *MRS Online Proc. Libr.* 2010. V. 1265. <https://doi.org/10.1557/PROC-1265-AA03-04>
- Simon G., Essene E.J. Phase Relations among Selenides, Sulfides, Tellurides, and Oxides: I. Thermodynamic Properties and Calculated Equilibria // *Econ. Geol.* 1996. V. 91. № 7. P. 1183–1208. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.91.7.1183>
- Kiukkola K., Wagner C. Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1957. V. 104. № 6. P. 379. <https://doi.org/10.1149/1.2428586>
- Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
- Ipser H., Mikula A., Katayama I. Overview: The EMF Method as a Source of Experimental Thermodynamic Data // *Calphad.* 2010. V. 34. № 3. P. 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.05.001>
- Osadchii E.G., Rappo O.A. Determination of Standard Thermodynamic Properties of Sulfides in the Ag-Au-S System by Means of a Solid-State Galvanic Cell // *Am. Mineral.* 2004. V. 89. № 10. P. 1405–1410. <https://doi.org/10.2138/am-2004-1007>
- Osadchii E.G., Chareev D.A. 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 // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. № 22. P. 5617–5633. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.018>
- Osadchii E.G., Echmaeva E.A. The System Ag-Au-Se: Phase Relations below 405 K and Determination of Standard Thermodynamic Properties of Selenides by Solid-State Galvanic Cell Technique // *Am. Mineral.* 2007. V. 92. № 4. P. 640–647. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2209>
- Mohr P.J., Newell D.B., Taylor B.N. CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2014 // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2016. V. 45 № 4. P. 043102. <https://doi.org/10.1063/1.4954402>
- Воронин М.В., Осадчий Е.Г. Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами // *Электрохимия.* 2011. Т. 47. №. 4. С. 446–452.
- Karakaya I., Thompson W.T. The Ag-Te (Silver-Tellurium) System // *J. Phase Equilib.* 1991. V. 12. № 1. P. 56–63. <https://doi.org/10.1007/BF02663676>
- Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Third Edition. V. 1: Ag-Kr, V. II: La-Zr. N. Y.: VCH, 1995. 1900 p.
- Voronin M.V., Osadchii E.G., Brichkina E.A. Thermochemical Properties of Silver Tellurides Including Empressite (AgTe) and Phase Diagrams for Ag-Te and Ag-Te-O // *Phys. Chem. Miner.* 2017. V. 44. № 9. P. 639–653. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0889-y>
- Тюрин А.В., Чареев Д.А., Полотнянко Н.А., Хорошилов А.В., Пузанова И.Г., Згурский Н.А. Синтез и термодинамические функции дихалькогенидов рутения в широком интервале температур // *Неорганические материалы.* 2023. Т. 59. № 11. С. 1272–1282. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23110155>

19. *Olin A., Nolang B., Osadchii E.G., Ohman L.-O., Rosen E.* Chemical Thermodynamics of Selenium. Amsterdam: Elsevier, 2005. 851 p.
20. *Mills K.C.* Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides. London: Butterworth, 1974. 552 p.
21. *Svendsen S.R.* Decomposition Pressures and Thermodynamic Properties of RuTe₂ // *J. Chem. Thermodyn.* 1977. V. 9. № 8. P. 789–800.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(77\)90023-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90023-4)
22. *Ali Basu M., Shirsat A.N., Mishra R., Kerkar A.S., Kumar S.C., Bharadwaj S.R., Das D.* Thermodynamic Stability of RuTe₂ Solid by Vapor Pressure Study // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 352. № 1–2. P. 140–142.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01119-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01119-2)
23. *Narasimhan T.L., Balasubramanian R., Manikandan P., Viswanathan R.* A Vaporization Study of the Ru–Te Binary System by Knudsen Effusion Mass Spectrometry // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 581. P. 435–445.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.088>
24. *Полотнянко Н.А., Тюрин А.В., Чареев, Д.А., Хорошилов А.В., Попов Е.А.* Синтез и термодинамические свойства дителлурида рутения // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 10. С. 1095–1104.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2310010X>