

ТЕРМОДИНАМИКА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 546.03+536.66+536.621.2

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Cu_2SnS_3 (МОХИТ)
ИЗ СУЛЬФИДОВ

© 2020 г. Т. А. Столярова^а, Е. А. Бричкина^а, Е. Г. Осадчий^{а, *}

^аИнститут экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 15.11.2019 г.

После доработки 26.11.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Сульфид меди и олова Cu_2SnS_3 (мохит) является конечным членом бинарной системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{—Me}^{\text{II}}\text{S}$, в которой образуется ряд четырехкомпонентных соединений (известных как минералы группы станнина), а также представителем большого числа твердых растворов, как встречающихся в природе, так и используемых в металлургии и в качестве перспективных материалов для производства солнечных батарей. Определена стандартная энтальпия реакции образования мохита из ковеллина (CuS) и герценбергита (SnS): $2\text{CuS} + \text{SnS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\Delta_r H_{298.15\text{ K}}^\circ(\text{Cu}_2\text{SnS}_3) = -(51.01 \pm 1.26)$ кДж/моль и с помощью вспомогательных справочных данных рассчитана стандартная энтальпия образования Cu_2SnS_3 из элементов $\Delta_f H_{298.15\text{ K}}^\circ(\text{Cu}_2\text{SnS}_3) = -(263.79 \pm 2.28)$ кДж/моль.

Ключевые слова: Cu_2SnS_3 , мохит, энтальпия, термохимия, калориметрия, фотовольтаика

DOI: 10.31857/S0044457X20050232

ВВЕДЕНИЕ

Мохит — медно-оловянный сульфидный минерал с химической формулой Cu_2SnS_3 (пр. гр. $P1(1)$), редко встречающийся в гидротермальных жилах оловорудных месторождений. Несмотря на то, что минерал редкий, соединение является конечным членом ряда станниновых твердых растворов, полупроводниковые свойства которых сейчас активно исследуются в связи с их возможным использованием, в том числе в качестве перспективного материала солнечных батарей. Соединение обладает большим разнообразием составов с полным или частичным изоморфным замещением катионов и анионов одно- (Cu и Ag), двух- (Fe , Zn , Cd , Hg , Mg), четырехвалентных металлов (Sn и Ge) и частично двухвалентных неметаллов (S и Se) [1–4], обладающих свойствами полупроводниковых материалов (работа [5] и цитируемая в ней литература). Фундаментальные термодинамические свойства станниновых твердых растворов и их крайних членов актуальны с точки зрения практического применения материалов на их основе и частично получены численно в результате измерений и теоретического моделирования [6–14].

В настоящее время развиваются теоретические методы расчета термодинамических свойств соединений. Так, известны работы, в которых рассчитана энтальпия образования Cu_2SnS_3 . В 2018 г. опубликована статья [11] по расчету термодинамики поглощающих слоев, где с помощью функционала плотности и ван-дер-ваальсовых сил рассчитаны значения стандартной энтальпии образования Cu_2SnS_3 ΔH_f^{DFT} и $\Delta H_f^{\text{DFT-D2}}$ соответственно. Однако величины, полученные в двух приближениях, существенно различаются (в 1.4 раза), их значения приводятся в главе результаты и обсуждение. Также теоретически рассчитаны с помощью системы CALPHAD уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры для равновесий в трехкомпонентной системе Cu—Sn—S [12]. Экспериментальные данные по термодинамике Cu_2SnS_3 также имеются, в 2011 г. авторы [13] опубликовали таблицу термодинамических данных для соединений $(\text{Cu}, \text{Ag})\text{SnS}_3$, полученных методом измерения ЭДС с использованием Cu^+ - и Ag^+ -проводящих твердых электролитов, где также приведена величина стандартной энтальпии образования Cu_2SnS_3 . Электрохимическим способом можно определить энергию Гиббса ре-

акции и, имея справочные данные по энтропии, рассчитать энтальпию образования. К сожалению, не удалось найти первоисточник этих данных [14], опубликованных только в материалах конференции. В 2019 г. опубликованы наши предварительные результаты по расчету стандартной энтальпии образования мохита [6] из элементов.

В настоящей работе изучено образование мохита из бинарных сульфидов ковеллина (CuS) и герценбергита (SnS).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерений

Калориметрические исследования проводили в высокотемпературном вакуумно-блочном калориметре, изготовленном и усовершенствованном в лаборатории термодинамики минералов ИЭМ РАН (лабораторный номер VBC-3) и описанном в работах [15, 16]. Калориметр позволяет определить стандартную (298.15 К, 10^5 Па) энтальпию твердофазной реакции методом сравнения значения теплоты, переданной исходной смеси реагентов в виде электрической энергии для прохождения реакции, со значением теплоты, измеренной в ходе охлаждения системы, которая включает в себя теплоту, выделившуюся (поглощенную) во время прохождения реакции.

Прямое измерение энтальпии образования сульфидов из элементов невозможно из-за высокого давления паров серы, возникающего при температуре прохождения реакции (в печи калориметра задается температура, при которой за 7–10 мин предполагаемая реакция должна пройти до конца). Давление паров серы приведет к разрыву ампулы из кварцевого стекла. Как правило, многокомпонентные соединения можно получить в реакциях взаимодействия бинарных или более сложных соединений, термодинамика которых хорошо изучена. Например, реакций образования Cu_2SnS_3 из соединений может быть несколько:



Энтальпии реакций из разных исходных веществ будут различными. В случае измерения в калориметре энтальпии реакции образования соединения из сложных веществ, а не из элементов, необходим расчет конечной величины стандартной энтальпии образования из элементов, который несложно выполнить из измеренной величины энтальпии реакции:

$$\Delta H(\text{реакции}) = \sum \Delta H(\text{продуктов реакции}) - \sum \Delta H(\text{исходных веществ}),$$

где $\sum \Delta H$ (продуктов реакции) является искомой величиной.

Таким образом, можно вычислить и сравнить величины стандартной энтальпии образования соединения, измерив величины стандартных энтальпий реакций его получения из различных исходных веществ.

Синтез реагентов и подготовка калориметра

Для определения энтальпии реакции (1) методом твердофазного синтеза в ампулах из кварцевого стекла были приготовлены сульфиды. Для их получения использовали порошок меди (99.96%), нарезанную фольгу олова (99.99%), серу кристаллическую (99.99%, AlfaAesar).

Сульфид меди CuS . Синтез при 600°C с избытком серы \rightarrow перетирание \rightarrow отжиг 600°C \rightarrow отжиг 300°C с отгоном серы в холодную зону.

Сульфид олова SnS . Синтез 600°C с избытком серы \rightarrow перетирание \rightarrow отжиг 600°C \rightarrow отжиг 300°C с металлическим оловом (разделены газопроницаемой перегородкой (каолиновая вата)).

Полученные соединения проверены на однофазность методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Bruker D2 PHASER ($\text{CoK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$).

Для проведения калориметрических опытов стехиометрические смеси исходных сульфидов, согласно реакции образования мохита, в количестве 1.8–2.0 г засыпали в ампулу из кварцевого стекла, которую после вакууммирования до остаточного давления 0.13 Па герметизировали в пламени кислородной горелки. Во время герметизации для предотвращения перегрева и возможного начала реакции ампулу обматывали влажной асбестовой нитью.

Для определения режима работы в печь калориметра устанавливали ампулу с Al_2O_3 и термопару. Температуру нагрева исходной механической смеси веществ подбирали предварительными опытами и определяли кинетикой прохождения реакции (реакция должна проходить до конца при заданной температуре в интервале 298–1273 К за 7–10 мин). Показания термопары были согласованы с показаниями напряжения на стабилизированном источнике постоянного тока, и в дальнейшем термопару не использовали для исключения теплоотдачи через нее. В нашем случае реакцию проводили при температуре $1093 \pm 5 \text{ K}$.

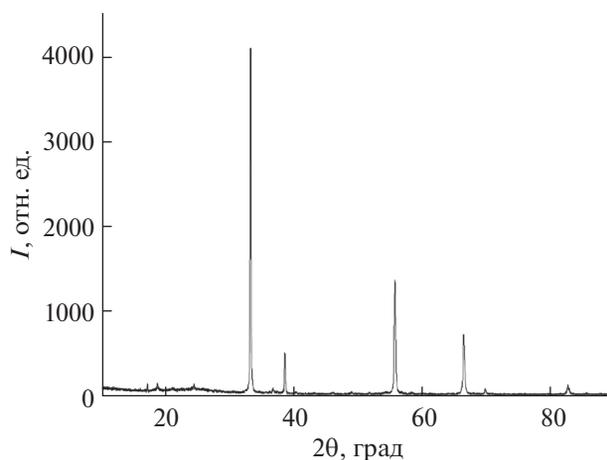


Рис. 1. Рентгенофазовая порошковая дифрактограмма продуктов реакции.

Таблица 1. Стандартная энтальпия реакции (1) образования Cu_2SnS_3 из сульфидов. Молекулярный вес 342.03 г/моль [17]

№ опыта	Навеска, г	$\Delta R + \sigma$, Ом	Количество тепла, выделенного в опыте, Дж			$-\Delta_r H^\circ_{298.15}(1)$, кДж/моль
			общее	на нагревателе	в реакции	
1	1.7977	28.3292	82154.7	81888.5	266.2	50.64
2	1.7975	28.3229	82136.4	81863.0	273.4	52.02
3	1.7994	28.3651	82258.8	81997.2	261.6	49.72
4	1.8031	28.436	82464.4	82192.2	272.2	51.63
5	1.7993	28.4376	82469.0	82202.6	266.4	50.64
6	1.8009	28.3179	82121.9	81851.0	270.9	51.45
7	1.8011	28.3329	82165.4	81904.6	260.8	49.52
8	1.8041	28.3289	82153.8	81880.9	272.9	51.73
9	1.8005	28.2948	82176.8	81905.6	271.2	51.51
10	1.8008	28.2916	82167.3	81906.9	260.4	49.45
11	1.8035	28.3168	82189.5	81920.3	269.2	51.05
12	1.8013	28.3026	82148.3	81886.0	262.3	49.80
13	1.7984	28.3086	82165.7	81892.8	272.9	51.90
14	1.7992	28.312	82175.6	81896.5	279.1	53.05
Среднее						51.01 ± 1.26

Примечание. $\Delta R + \sigma$ – изменение показаний термометра сопротивления с поправкой на теплообмен. В опытах 1–8 тепловое значение калориметра равно 2900.0 ± 1.0 Дж/Ом, 9–10 – 2904.3 ± 1.0 Дж/Ом, 11–14 – 2902.5 ± 1.0 Дж/Ом. Среднеквадратичная погрешность измерений рассчитана для доверительного интервала 95% [18].

Проведение измерений

Нагрев ампулы проводили в печи сопротивления внутри массивного медного блока. Блок заполняли аргоном под давлением 10^6 Па. Вакуумный блок (изотермическая оболочка), в который помещали массивный блок, откачивали до остаточного давления 10^{-3} Па, которое поддерживали в процессе всего опыта. Температуру изотермической оболочки (298.15 ± 0.02) К поддерживали водяным термостатом объемом 300 литров автоматически. Изменение температуры во время опыта измеряли термометром сопротивления (общее сопротивление 988 Ом при 298.15 К), состоящим из девяти миниатюрных пленочных платиновых датчиков температуры, расположенных равномерно по образующей массивного блока на внешней стороне.

Калориметр калибровали с помощью электрической энергии с ампулой в печи сопротивления, в которой исследуемая реакция уже произошла в условиях (время нагрева при фиксированной мощности и значение начальной температуры), идентичных условиям опыта. В дальнейшем серия опытов сопровождалась промежуточными тестовыми измерениями теплового значения калориметра. Каждый опыт представлял собой минимум два измерения: первое — для определения энтальпии реакции, второе — для того, чтобы убедиться, что реакция прошла до конца за время первого измерения и не возникнет дополнительного теплового эффекта. РФА продуктов калориметрических опытов подтвердил наличие в них только заданного вещества Cu_2SnS_3 (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в ходе серии экспериментов результаты приведены в табл. 1. В литературе [11] имеются данные по энтальпии образования мохита, рассчитанные с помощью теории функционала плотности (DFT) и ван-дер-ваальсовых сил молекулярного (атомного) взаимодействия (DFT-D2):

$$\Delta H_f^{\text{DFT}} = -241.4 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_f^{\text{DFT-D2}} = -338.8 \text{ кДж/моль}.$$

Имеется также значение стандартной энтальпии образования, рассчитанное по электрохимическим данным: $\Delta H_f^\circ(\text{Cu}_2\text{SnS}_3) = -242.6 \pm 12.0$ кДж/моль [14].

Используя вспомогательные данные для бинарных сульфидов и измеренную энтальпию реакции (1):

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ(\text{CuS, cr}) = -(53.14 \pm 2.28) \text{ Дж/моль} [19],$$

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ(\text{SnS, cr}) = -(106.5 \pm 1.5) \text{ Дж/моль} [20],$$

$$\Delta_r H_{298.15}^\circ(1) = -(51.01 \pm 1.26) \text{ кДж/моль},$$

рассчитали величину стандартной энтальпии образования Cu_2SnS_3 из элементов:

$$\Delta_f H_{298.15}^\circ(\text{Cu}_2\text{SnS}_3) = -(263.79 \pm 2.28) \text{ кДж/моль}.$$

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны инженерам М.В. Фокееву и Н.Н. Жданову за проведение калориметрических опытов, Т.Н. Докиной за выполнение РФА.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-05-00700.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MinDat <https://www.mindat.org/chemsearch.php>
2. МинКристалл <http://database.iem.ac.ru/min-cryst/rus/index.php>
3. Термические константы веществ <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
4. *Осадчий Е.Г., Сорокин В.И.* // Станнинсодержащие сульфидные системы. М.: Наука, 1989. С. 145.
5. *Миличко В.А., Шалин А.С., Мухин И.С. и др.* // Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. № 8. С. 801. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.02.037703>
6. *Stolyarova T.A., Brichkina E.A., Osadchii E.G. et al.* // Experiment in GeoSciences. 2019. V. 25. № 1. P. 89.
7. *Baranov A.V., Stolyarova T.A., Brichkina E.A. et al.* // Geochemistry Int. 2019. V. 57. № 10. P. 1120. [*Баранов А.В., Столярова Т.А., Бричкина Е.А. и др.* // Геохимия. 2019. Т. 64. № 10. С. 803.] <https://doi.org/10.1134/S0016702919100033>
8. *Stolyarova T.A., Brichkina E.A., Baranov A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 755. <https://doi.org/10.1134/S0020168519080168>
9. *Stolyarova T.A., Osadchii E.G., Baranov A.V.* // Geochemistry Int. 2019. V. 57. № 1. P. 109. [*Столярова Т.А., Осадчий Е.Г., Баранов А.В.* // Геохимия. 2019. Т. 1. № 1. С. 101.] <https://doi.org/10.1134/S0016702919010117>
10. *Stolyarova T.A., Baranov A.V., Osadchii E.G.* // Geochemistry Int. 2018. V. 56. № 1. P. 75. [*Столярова Т.А., Баранов А.В., Осадчий Е.Г.* // Геохимия. 2018. Т. 56. № 1. С. 82.] <https://doi.org/10.1134/s001670291801007>
11. *Shigemi A., Wada T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2018. V. 57. № 8S3. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.08RC17>

12. Guo C., Zhang X., Li Ch., Du Zh. // Int. J. Mater. Res. 2018. V. 109. № 3. P. 201.
<https://doi.org/10.3139/146.111592>
13. Babanly M., Yusibov Y., Babanly N. // The EMF Method with Solid-State Electrolyte in the Thermodynamic Investigation of Ternary Copper and Silver Chalcogenides / Ed. Sadik Kara. 2011.
<https://doi.org/10.5772/2109>
14. Babanly M.B., Babanly N.B., Mashadiyeva L.F. // Proceedings of VI International School-Conference "Phase Diagrams in Material Science". 2001. October, 14–20. Kiev, 2011. P. 5.
15. Васильев Я.В., Соболева М.С. // Журн. физ. химии. 1962. № 36. С. 907.
16. Флейшер Л.Л., Столярова Т.А. // Измерительная техника. 1978. № 2. С. 60.
17. Meija J., Coplen T.B., Berglund M. et al. // Pure Appl. Chem. 2016. V. 88. № 3. P. 265.
<https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>
18. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Наука, 1960. 354 с.
19. Cemič L., Kleppa O.J. // Phys. Chem. Miner. 1988. V. 16. № 2. P. 172.
20. Robie R.A., Hemingway B.S. // Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵pascals) pressure and at higher temperatures. N.Y.: U.S. Government Printing Office, 1995. P. 461.