

ТЕРМОДИНАМІКА СПОЛУК ВКЛЮЧЕННЯ ЛІТІУ У ПЕНТАОКСИД ВАНАДІЮ

В. І. Гаврилюк

*Дніпропетровський технічний університет залізничного транспорту
Україна, 320700 ДСП, Дніпропетровськ-10, вул. акад. Лазаряна, 2
(Отримано 26 червня 1995)*

Методом вимірювання ЕРС гальванічного елемента в інтервалі 283–323 К досліджені термодинамічні властивості сполук включення $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ та запропонована модель, яка пояснює одержані результати.

Ключові слова: пентаоксид ванадію, фазова діаграма.

PACS number(s): 65.50.tm

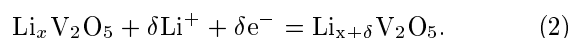
Виявлена кристалічна структура пентаоксиду ванадію з досить великим об'ємом міжвузловин та дво-направленими тунелями забезпечує необхідні умови для включення в оксид при кімнатній температурі йонів з невеликим радіусом із відповідних розчинів, крім того, реакція в певному інтервалі складу є оборотна. Внаслідок цього утворюється новий клас сполук включення $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (де М — елементи Li, H, Na та деякі інші), структура і властивості яких значно відрізняються порівняно з ванадієвими бронзами аналогічного складу, синтезованими при високих температурах [1–3]. Велика ємність та провідність літій-ванадієвих сполук включення по інжектованих йонах, а також виявлені в них електрооптичні та фотоелектричні ефекти зумовлюють широкі перспективи їхнього впровадження у промислову електроніку та енергетику.

Автори [1, 2], досліджуючи фазовий склад літій-ванадієвої бронзи, синтезованої при кімнатній температурі, виділили три фази з орторомбічною структурою ($0 < x < 0.1$ (I), $0.35 < x < 0.50$ (II) та $0.9 < x < 1.0$ (III)). У [3] запропонована фазова діаграма бронзи $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 1$), яка також свідчить про наявність трьох фаз з орторомбічною структурою (α , ε та δ), але наведені області гомогенності фаз відрізняються від даних [1]. Дослідження структури сполук включення $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ методом рентгенофазового аналізу не дає змоги безпосередньо одержати інформацію про характер розміщення йонів літію в міжвузловинах пентаоксиду ванадію внаслідок їхньої малої розсіювальної здатності. Тому математичне моделювання є практично основним засобом вивчення літійової підсистеми сполуки. Для побудови моделі та перевірки її адекватності ми дослідили термодинаміку проникнення літію в пентаоксид ванадію з органічного електроліту.

Термодинамічні властивості $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ досліджені методом вимірювання ЕРС гальванічного елемента

$$\text{Li}/\text{Li}^+ \text{ в електроліті } / \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \quad (1)$$

в інтервалі 283–323 К, потенціалоутворююча реакція якого має вигляд [1–3]



Вимірювання виконані в трьохелектродній чарунці згідно з методикою, наведеною в [4]. Реакція включення перебігала при струмі густиною 0.1 мА/см². Сталу температуру забезпечили за допомогою термокамери ТК-1 з точністю ± 0.5 К. Температурну залежність ЕРС виміряно як під час нагрівання, так і під час охолодження потенціометром РЗ7-1 з точністю ± 0.5 К. Значення ЕРС приймали як рівноважні, якщо їхні зміни не перевищували 0.2 мВ за 2 год. Дисперсія відтворення ЕРС $S_{E(T)}^2 = 0.045 \text{ мВ}^2$ ($n = 40$). Зміни параметрів ґратки оксиду внаслідок включення в неї йонів літію досліджені на установці ДРОН 2.0. Оскільки політерми ЕРС були майже лінійні, то математичну обробку результатів вимірювання виконано методом найменших квадратів з апроксимуючим рівнянням у вигляді $E = \bar{E} + B(T - \bar{T})$. За результатами статистичної обробки даних обчислені, аналогічно [5], композиційні залежності відносних парціальних мольних термодинамічних параметрів, а також інтегруванням рівняння Гіббса-Дюгема — значення відповідних інтегральних параметрів.

x	Дані автора	Дані [1]
0.10	31.36 ± 0.08	31.78 ± 0.84
0.45	143.77 ± 0.20	147.78 ± 1.39
1.00	311.74 ± 0.39	–
1.03	–	329.79 ± 1.93

Таблиця. Мольна ентальпія утворення $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (ΔH , кДж/моль) за реакцією (2).

Залежність відносної парціальної мольної ентальпії літію $\Delta \bar{H}_{\text{Li}}(x)$ у $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ та змін мольної ентропії $\Delta S(x)$ при утворенні сполуки за реакцією (2) показані на рис. 1 та наведені в таблиці, де для порівняння є також дані, одержані в [1] методом калориметрії розчинення. На графіку залежності $\Delta \bar{H}_{\text{Li}}(x)$

від складу сполуки включення (рис. 1) простежуються мінімуми при $x \approx 0.22$ та дві області значного підвищення $\Delta\bar{H}_{Li}(x)$ при $x \approx 0.45-0.50$ та $0.95-1.0$, для яких на графіку $\Delta S(x)$ помітні три мінімуми при $x \approx 0.25, 0.47$ та 1.0 , що свідчить про процеси упорядкування в $Li_xV_2O_5$ при цих значеннях x . Збіг інтервалів складу, при яких спостерігають мінімуми на кривих $\Delta\bar{H}_{Li}(x)$ та $\Delta S(x)$ ($x \approx 0.22-0.25$) (див.рис. 1) з областю складів зі значними змінами параметрів ґратки оксиду (рис. 2), відображає домінуючий вплив структурного фактора на термодинамічні властивості $Li_xV_2O_5$ у цьому діапазоні складів. На підставі одержаних результатів запропонована модель, згідно з якою під час розміщення в $Li_xV_2O_5$ йонів літію та електронів, інжекттованих за реакцією (2), оксидно-ванадієва підґратка навколо інжекттованих зарядів деформується. Оскільки для йона літію більш енергетично вигідним є оточення вакантними міжвузловинами, ніж іншими інжекттованими йонами, ймовірність заселення міжвузловин, сусідніх з зайнятими (внаслідок деформаційної взаємодії), зменшується, що викликає появу в системі близького порядку. Зі

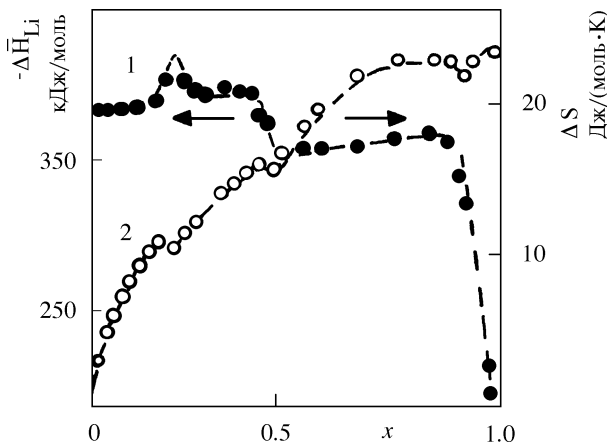


Рис. 1. Залежності $\Delta\bar{H}_{Li}(x)$ (1) та $\Delta S(x)$ (2) від x (точки — експеримент, лінія — розрахунок).

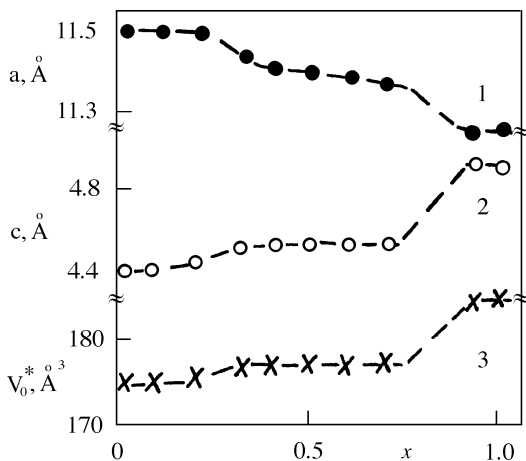


Рис. 2. Залежності параметрів a , c та об'єму V_0^* елементарної комірки $Li_xV_2O_5$ від параметра складу x .

збільшенням $x > 0.2$ локальні деформації оксидно-ванадієвої підґратки, утворені поблизу інжекттованих йонів, взаємодіючи та упорядковуючись, спричинюють перебудову структури (що виявляється у вигляді згину шарів, складених з VO_5 біпірамід), внаслідок якої в ґратці формуються два типи міжвузловинних позицій, що відрізняються енергією розміщення в них інжекттованих йонів літію, крім того, кількість міжвузловин кожного типу становить приблизно половину від їхньої загальної кількості. Зменшення потенціальної енергії інжекттованих йонів під час перебудови оксидно-ванадієвої підґратки веде до збільшення їхньої енергії зв'язку з ґраткою та відповідно до погіршення оборотності реакції включення. Мінімуми $\Delta S(x)$ при $x \approx 0.5$ та 1.0 зумовлені упорядкуванням у літєвій підсистемі сполуки, крім того, упорядкування при $x \approx 0.5$ пов'язане з розміщенням йонів літію у міжвузловинах двох типів, а при $x \approx 1.0$ — з заповненням інжекттованими йонами всіх міжвузловин у ґратці оксиду. Для перевірки запропонованої моделі на її підставі розроблено математичний опис та виконані розрахунки термодинамічних параметрів [5]. Зміни енергії системи внаслідок реакції включення (2) дорівнюють сумі енергій, що відповідають інжекції йонів літію та електронів в оксид ΔW_{ins} , їхньої взаємодії між собою ΔW_{int} , а також приросту енергії коливання ґратки сполуки ΔW_{vib} :

$$\Delta W = \sum_{i=1}^2 N_i^{\xi+} w_i^{\xi+} + N^{\xi-} w^{\xi-} + \Delta W_{int} + \Delta W_{vib}, \quad (3)$$

де $N_i^{\xi+}$ — мольна густина йонів літію, розташованих у $D_i^{\xi+}$ міжвузловинних позиціях з енергією $w_i^{\xi+}$; а $N^{\xi-}$ — мольна густина інжекттованих електронів, розташованих на $D^{\xi-}$ електронних рівнях з енергією $w^{\xi-}$. Використовуючи параметр далекого порядку η , який характеризує упорядкування при розміщенні інжекттованих йонів у міжвузловинах двох типів, що відрізняються між собою енергією [6, 7], можна записати

$$\Delta W_{ins}(x) = x \left[(W_1^{\xi+} + W^{\xi-}) + (1 - \eta)d_2\Delta W^{\xi+} \right], \quad (4)$$

де

$$W_i^{\xi+} = N_a w_i^{\xi+}; \quad W_i^{\xi-} = N_a w_i^{\xi-};$$

$$\Delta W^{\xi+} = W_2^{\xi+} - W_1^{\xi+};$$

N_a — стала Авогадро.

Енергія взаємодії інжекттованих йонів визначена у наближенні Брегга-Вільямса [7], а зміни коливальної енергії ґратки при інжекції йонів — у наближенні Айнштайна [6]:

$$\Delta W_{vib}(x) = x [W_1^{\nu} + (1 - \eta)d_2\Delta W^{\nu}], \quad (5)$$

де

$$W_i^\nu = RT \ln \left[\left(\frac{\hbar \nu_i^{\xi+}}{kT} \right)^3 \left(1 + \frac{\Delta \nu_i}{\nu_i} \right)^{\zeta_i} \right], \quad (6)$$

$\Delta W^\nu = \Delta W_2^\nu - \Delta W_1^\nu$; R — універсальна газова стала.

Конфігураційна складова ентропії визначена відповідно до формули Больцмана [6, 7]:

$$\Delta S = k \ln \prod_{i=1}^2 \frac{D_i^{\xi+!}}{N_i^{\xi+!} (D_i^{\xi+} - N_i^{\xi+})!} \times \frac{D_i^{\xi-!}}{N_i^{\xi-!} (D_i^{\xi-} - N_i^{\xi-})!}. \quad (7)$$

Зміни ентальпії $\Delta H(x)$ сполуки внаслідок зміни

її об'єму під час інжекції йонів літію в оксид враховані апроксимацією відповідної експериментальної залежності. Підставивши формулу для мольної вільної енергії Гіббса (одержаної з (4)–(7) та рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) в умову рівноваги $\partial(\Delta G)/\partial\eta = 0$ дає рівняння, з якого визначена залежність $\Delta G(x)$. Результати розрахунків на підставі побудованої моделі задовільно збігаються з експериментальними даними. Виявлено, що на початковій стадії проникнення літію в V_2O_5 ($x < 0.2$) домінуючу роль у розміщенні інжекттованих йонів у міжвузловинах відіграє деформаційна взаємодія між йонами літію (з енергією 9.7 ± 0.5 кДж/моль), а також інжекттованих електронів між собою та з йонами (7.5 ± 0.5 кДж/моль), а при $x > 0.3$ визначальним стає різниця в енергіях двох типів міжвузловин (28.5 ± 0.5 кДж/моль), утворених унаслідок деформації оксидно-ванадієвої підґратки $Li_xV_2O_5$ при $0.2 < x < 0.3$.

[1] P. G. Dickens, S. J. French, A. T. Hight, *Mater. Res. Bull.* **14**, 1295 (1979).
 [2] P. G. Dickens, S. J. French, A. T. Hight, *Solid State Ionics* **2**, 27 (1981).
 [3] D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. Di Salvo, *Inorg. Chem.* **18**, 2800 (1979).
 [4] В. А. Гейдерих, А. В. Никольская, И. А. Васильев, *Соединения переменного состава* (Химия, Ленинград,

1969).
 [5] V. I. Gavriluk, V. N. Plachotnik, *Int. Symp. of Calorimetry and Chem. Thermodyn.: Abstracts* (Moscow, 1991), p. 86.
 [6] В. Н. Чеботин, *Физическая химия твердого тела* (Химия, Москва, 1982).
 [7] Л. И. Жирифалько, *Статистическая физика твердого тела* (Мир, Москва, 1975).

THERMODYNAMICS OF LITHIUM INSERTION INTO VANADIUM PENTOXIDE

I. V. Gavriluk

*Technical University of Railway Transport
 2 Lazaryana Str., Dnipropetrovsk UA-320700, Ukraine*

The thermodynamic study of lithium insertion into vanadium pentoxide was conducted using the e.m.f. measurements method in 293–323 K temperature range. A model explaining the obtained results was proposed.