ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 1 (1996) с. 52–54

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 1 (1996) p. 52–54

ТЕРМОДИНАМІКА СПОЛУК ВКЛЮЧЕННЯ ЛІТІЮ 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 ґальванічного елемента в інтервалі 283–323 K досліджені термодинамічні властивості сполук включення $Li_xV_2O_5$ 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 двонапрямленими 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 $M_xV_2O_5$ (де M — 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 $Li_xV_2O_5$ ($0 < x < 1$), 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 $Li_xV_2O_5$ методом рентґенофазового 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 літієвої підсистеми сполуки. Для побудови моделі та перевірки її адекватності ми дослідили термодинаміку проникнення літію в пентаоксид ванадію з органічного електроліту.

Термодинамічні властивості $Li_xV_2O_5$ досліджені методом вимірювання ЕРС гальванічного елемента

$$\mathrm{Li/Li^+ \text{ в електроліті } /Li_xV_2O_5} \tag{1}$$

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

$$\mathrm{Li_xV_2O_5} + \delta\mathrm{Li^+} + \delta\mathrm{e^-} = \mathrm{Li_{x+\delta}V_2O_5}. \tag{2}$$

Вимірювання виконані в трьохелектродній чарунці згідно з методикою, наведеною в [4]. Реакція включення перебігала при струмі густиною 0.1 мА/см^2. Сталу температуру забезпечили за допомогою термокамери ТК–1 з точністю ±0.5 K. Температурну залежність ЕРС виміряно як під час нагрівання, так і під час охолодження потенціометром Р37–1 з точністю ±0.5 K. Значення ЕРС приймали як рівноважні, якщо їхні зміни не перевищували 0.2 мВ за 2 год. Дисперсія відтворювання ЕРС $S^2_{E(T)} = 0.045$ мВ^2 ($n = 40$). Зміни пареметрів 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 інтеґруванням рівняння Ґіббса–Дюгема — значення відповідних інтеґральних 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 $Li_xV_2O_5$ (ΔH, кДж/моль) за реакцією (2).

Залежність відносної парціальної мольної ентальпії літію $\Delta\bar{H}_{\mathrm{Li}}(x)$ у $Li_xV_2O_5$ 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 $\Delta\bar{H}_{\mathrm{Li}}(x)$

від складу сполуки включення (рис. 1) простежуються мінімуми при $x \approx 0.22$ та дві області значного підвищення $\Delta \bar{H}_{\mathrm{Li}}(x)$ 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 $\mathrm{Li}_x\mathrm{V}_2\mathrm{O}_5$ при цих значеннях x. Збіг інтервалів складу, при яких спостерігають мінімуми на кривих $\Delta \bar{H}_{\mathrm{Li}}(x)$ 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 $\mathrm{Li}_x\mathrm{V}_2\mathrm{O}_5$ у цьому діапазоні складів. На підставі одержаних результатів запропонована модель, згідно з якою під час розміщення в $\mathrm{Li}_x\mathrm{V}_2\mathrm{O}_5$ йонів літію та електронів, інжектованих за реакцією (2), оксидно–ванадієва підґратка навколо інжектованих зарядів деформується. Оскільки для йона літію більш енергетично вигідним є оточення вакантними міжвузловинами, ніж іншими інжектованими йонами, ймовірність заселення міжвузловин, сусідніх з зайнятими (внаслідок деформаційної взаємодії), зменшується, що викликає появу в системі близького порядку. Зі

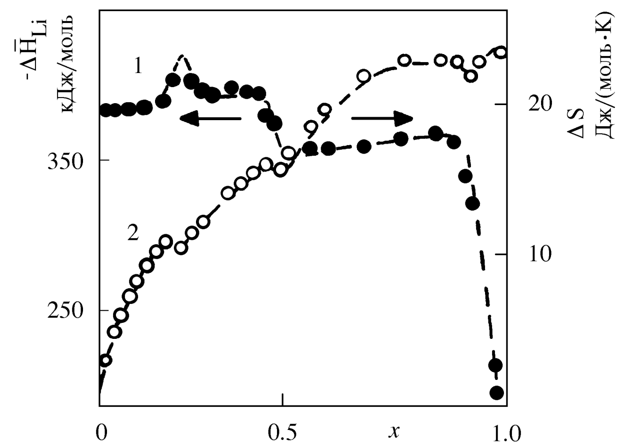

Рис. 1. Залежності $\Delta \bar{H}_{\mathrm{Li}}(x)$ (1) та $\Delta S(x)$ (2) від x (точки — експеримент, лінія — розрахунок).

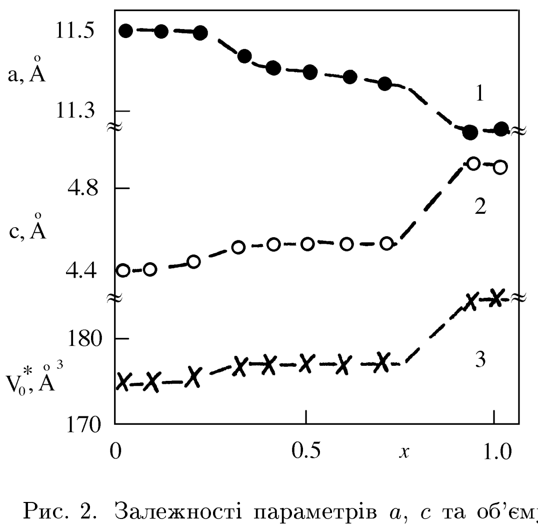

Рис. 2. Залежності параметрів a, c та об'єму V_0^* елементарної комірки $\mathrm{Li}_x\mathrm{V}_2\mathrm{O}_5$ від параметра складу x.

збільшенням $x > 0.2$ локальні деформації оксидно–ванадієвої підґратки, утворені поблизу інжектованих 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 інжектованих йонів літію, крім того, кількість міжвузловин кожного типу становить приблизно половину від їхньої загальної кількості. Зменшення потенціальної енергії інжектованих 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 літієвій 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 інжектованими 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}:

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

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 інжектованих електронів, розташованих на $D^{\xi-}$ електронних рівнях з енергією $w^{\xi-}$. Використовуючи параметр далекого порядку η, який характеризує упорядкування при розміщенні інжектованих йонів у міжвузловинах двох типів, що відрізняються між собою енергією [6, 7], можна записати

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

де

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

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

N_a — стала Авогадро.

Енергія взаємодії інжектованих йонів визначена в наближенні Бреґґа–Вільямса [7], а зміни коливальної енергії ґратки при інжекції йонів — у наближенні Айнштайна [6]:

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

де

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

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

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

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

$$\times \frac{D_i^{\xi -}!}{N_i^{\xi -}!\,(D_i^{\xi -} - N_i^{\xi -})!}.$$

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 Ґіббса (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 інжектованих йонів у міжвузловинах відіграє деформаційна взаємодія між йонами літію (з енергією 9.7 $\pm$0.5 кДж/моль), а також інжектованих електронів між собою та з йонами (7.5 $\pm$0.5 кДж/моль), а при $x > 0.3$ визначальним стає різниця в енергіях двох типів міжвузловин (28.5 $\pm$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. Gavrilyuk

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.