

05

Термодинамика внедрения лития в стеклообразный пентаоксид ванадия

© В.И. Гаврилюк

Днепропетровский государственный технический университет железнодорожного транспорта,
320010 Днепропетровск, Украина

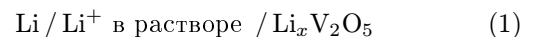
(Поступило в Редакцию 14 марта 1995 г.)

Введение

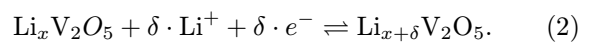
Пентаоксид ванадия имеет открытую каркасную кристаллическую структуру с достаточно большим объемом междоузлий и двунаправленными протяженными туннелями [1], что обуславливает возможность протекания при комнатной температуре реакции внедрения в оксид ионов с небольшим радиусом (H^+ , Li^+ , Na^+ и др.) из соответствующих растворов [2]. Интерес к соединениям внедрения лития в пентаоксид ванадия связан с возможностью их использования в электрооптических устройствах [3,4] и в источниках тока с литиевым анодом [5,6]. Соединение внедрения $Li_xV_2O_5$ ($0 < x < 1$), синтезированное при комнатной температуре, имеет орторомбическую структуру, как у исходного пентаоксида ванадия [5,6]. При увеличении содержания лития в кристаллическом $Li_xV_2O_5$ вследствие деформационного взаимодействия между инжектированными междоузельными ионами происходят процессы упорядочения как в литиевой, так и в оксидно-ванадиевой подрешетках соединения [7]. Обратимость реакции внедрения лития в стеклообразный V_2O_5 выше, чем в кристаллический [8]. Причины различия в электродном поведении кристаллического и стеклообразного пентаоксида ванадия изучены недостаточно полно. Результаты исследования соединений методом ИК спектроскопии указывают на подобие ближайшего окружения ионов лития в кристаллическом и стеклообразном $Li_xV_2O_5$ ($0 < x < 1$). Исследования соединения методом рентгенофазового анализа не позволяют получить непосредственным образом информацию о характере размещения инжектированных ионов в междоузлиях оксида вследствие их малой рассеивающей способности. Поэтому математическое моделирование является практически основным методом изучения литиевой подсистемы соединения внедрения. Результаты исследования термодинамических свойств кристаллического $Li_xV_2O_5$ и построенная на их основе модель равновесного размещения междоузельных ионов лития в соединении внедрения приведены в [7]. Целью настоящей работы является исследование особенностей термодинамики электрохимического внедрения ионов лития в стеклообразный пентаоксид ванадия.

Методы исследования

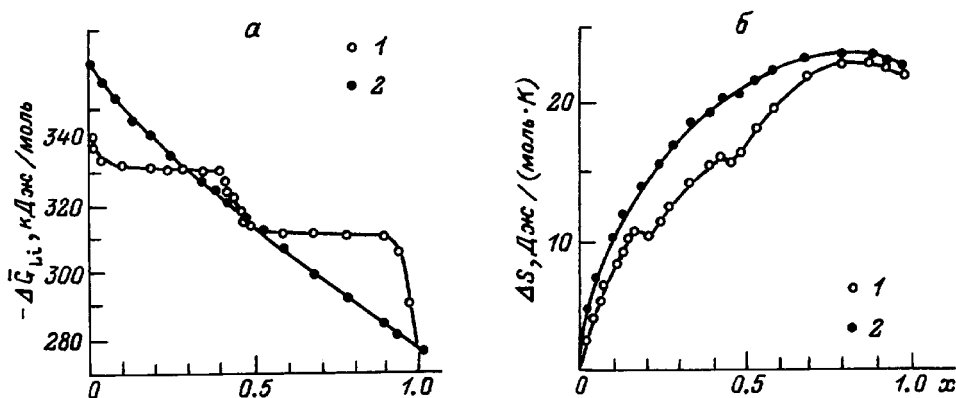
Стеклообразный пентаоксид ванадия синтезирован плавлением оксида при 1073 К в печи на воздухе с последующей закалкой аналогично [9]. Аморфность образцов подтверждена измерением рентгеновских и электронных дифрактограмм. Термодинамические свойства $Li_xV_2O_5$ исследованы методом измерения ЭДС гальванического элемента



в интервале температур 283–323 К аналогично [7]. Потенциалообразующая реакция этого элемента имеет вид [5,6]



Измерения проведены в стеклянной трехэлектродной ячейке. Рабочий электрод изготовлен прессованием порошка исследуемого стекла, токопроводящей добавки (ацетиленовой сажи) и связующего. Вспомогательный электрод и электрод сравнения выполнены из лития. В качестве электролита использован 1.4-молярный раствор гексафторарсената лития (чистотой 99.8%) в смеси растворителей 2-метилтетрагидрофурана и тетрагидрофурана с содержанием влаги менее $8 \cdot 10^{-3}\%$ [7]. Восстановление стеклообразного V_2O_5 по реакции (2) проведено током плотностью 0.1 мА/см^2 . Эдс элемента измерена потенциометром Р37-1 с точностью $\pm 0.1 \text{ мВ}$. Значения эдс считали установившимися, если их изменения не превышали 0.2 мВ за 1 ч при постоянной ($\pm 0.5 \text{ К}$) температуре. Дисперсия воспроизводимости эдс составляла $S_{E(T)}^2 = 0.05 \text{ мВ}^2$ ($n = 20$). Математическая обработка результатов измерений температурной зависимости эдс проведена по методу наименьших квадратов с использованием аппроксимирующего уравнения вида $E = \bar{E} + B(T - \bar{T})$. Для исследования изменения структуры стекла в результате протекания реакции внедрения проведено измерение среднего значения мольного объема кислорода $V_0^*(x)$ в $Li_xV_2O_5$ аналогично [9].



Зависимость $\Delta\bar{G}_{\text{Li}}(x)$ (а) и $\Delta S(x)$ (б) от x для кристаллического (1) и стеклообразного $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (2) (точки — эксперимент, кривая — расчет).

Результаты и их обсуждение

При образовании стеклообразного соединения внедрения по реакции (2) среднее значение мольного объема кислорода $V_0^*(x)$, относительная парциальная мольная свободная энергия Гиббса $\Delta\bar{G}_{\text{Li}}(x)$ и мольная энтропия $\Delta S(x)$ изменяются монотонно при увеличении параметра состава x от 0 до 1 (см. рисунок), что качественно отличается от характера изменения этих параметров при увеличении содержания лития в кристаллическом $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, для которого наблюдаются минимумы на кривой $\Delta S(x)$ при $x \approx 0.25$, ~ 0.5 и ~ 1 , заметное изменение значения $\Delta\bar{G}_{\text{Li}}(x)$ при $x \approx 0.5$ (см. рисунок), а также усиление зависимости $V_0^*(x)$ от параметра состава X при $0.2 < x < 0.3$ и $0.7 < x < 1$ [7]. Такое поведение термодинамических параметров говорит о том, что процессы упорядочения в стеклообразном $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ менее выражены по сравнению с кристаллическим соединением. Согласно исследованиям $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ методом ИК спектроскопии, поляризационное искажение оксидно-ванадиевой подрешетки вокруг междоузельных ионов лития, а следовательно, и деформационное взаимодействие между ними в кристаллическом и стеклообразном соединениях внедрения подобны. Причины, по которым деформационное взаимодействие между инжектированными ионами лития в стеклообразном $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ не приводят к упорядочению в литиевой подрешетке, аналогичному наблюдаемому для кристаллического соединения, обусловлены, по-видимому, отсутствием дальнего порядка в стекле. Монотонное изменение $\Delta\bar{G}_{\text{Li}}(x)$, наблюдаемое при увеличении содержания лития в стеклообразном $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (см. рисунок), позволяет предположить, что инжектированные в оксид ионы лития размещаются в энергетически неэквивалентных междоузлиях, причем распределение междоузлий по энергиям носит квазинепрерывный характер.

Обозначая через D_0^+ , D_0^- общее число позиций (междоузлий и электронных уровней), в которых могут разместиться инжектированные по реакции (2) соответственно ионы лития и электроны, $g^+(u)$ и $g^-(u)$ функции распределения соответственно междоузельных позиций и электронных уровней в стеклообразном $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ по энергиям, а через $f^+(u, T)$ и $f^-(u, T)$ — функции распределения соответственно ионов лития и электронов в этих позициях, можно записать следующее выражение для концентраций ионов лития n^+ и электронов n^- , инжектированных в $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ по реакции (2) [10],

$$n^\pm = \int_0^\infty D_0^\pm g^\pm(u) f^\pm(u, T) du, \quad (3)$$

в котором знаки $+$ и $-$ относятся соответственно к ионам лития и электронам. В соответствии с вышесказанным для функции плотности распределения междоузельных позиций по энергиям (соответствующим размещению в них ионов лития) использовано выражение

$$g^+(u) = \sum_{i=1}^2 d_i g_i^+(u), \quad (4)$$

в котором $g_i^+(u) = 1/(\sigma\sqrt{2\pi}) \exp[-(u - u_i)^2/(2\sigma^2)]$ — функция нормального распределения Гаусса, введенная для аппроксимации распределения междоузельных позиций в стекле по энергиям, обусловленным неупорядоченностью его структуры.

Для учета влияния деформационного взаимодействия на энергию размещения инжектированных в $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ионов лития, в литиевой подрешетке соединения выделены две подсистемы, соответственно не имеющие и имеющие по соседству с вакантными междоузлиями междоузлия, занятые ранее инжектированными ионами лития. Очевидно, по мере увеличения содержания лития в $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ относительная доля междоузлий первого типа d_1 уменьшается, а второго

типа d_2 — увеличивается ($d_1 + d_2 = 1$). Средние значения энергий размещения ионов лития в этих двух типах междоузлий различаются на энергию деформационного взаимодействия их между собой ($u_2 - u_1 = \Delta u_{вз}$).

Учитывая, что инжектированные по реакции (2) электроны локализуются на ионах ванадия, понижая их степень окисления до V^{4+} , можно положить в первом приближении, что инжектированные электроны располагаются на уровнях с одинаковой энергией, т. е. $g^-(u) = 1$.

Для описания распределения электронов, а также ионов лития в соответствующих позициях при условии, что в одном междоузлии может располагаться только один ион, использованы соответствующие функции распределения Ферми-Дирака [10]

$$f^\pm(u, T) = \left[\exp \left[(u - \Delta \bar{G}^\pm(x)) / (RT) \right] + 1 \right]^{-1}, \quad (5)$$

где $\Delta \bar{G}^+(x)$ и $\Delta \bar{G}^-(x)$ — относительные свободные энергии Гиббса соответственно ионов лития и электронов, внедренных в $Li_xV_2O_5$ по реакции (2).

Подставляя (4) и (5) в (3) и проводя преобразования, получаем уравнения, которые являются неоднородными уравнениями Фредгольма второго рода относительно $\Delta \bar{G}^+(x)$ и $\Delta \bar{G}^-(x)$. Учитывая очевидные соотношения $n^+ = n^-$, $n^+ / D_0^+ = x$, решаем эти интегральные уравнения численным методом и определяем термодинамические параметры $\Delta \bar{G}^+(x)$ и $\Delta \bar{G}^-(x)$, а также $\Delta \bar{G}_{Li}(x) = \Delta \bar{G}^+(x) + \Delta \bar{G}^-(x)$, $\Delta \bar{S}_{Li}(x) = -\partial(\Delta \bar{G}_{Li}(x)) / \partial T$, $\Delta \bar{H}_{Li}(x) = \Delta \bar{G}_{Li}(x) + T \cdot \Delta \bar{S}_{Li}(x)$. Из условия наилучшего совпадения расчетных данных с экспериментальными (рис. 1) получены следующие значения параметров модели: $\Delta u_{вз} = u_2 - u_1 = 26.1$ кДж/моль, $\sigma = 10.9$ кДж/моль. Таким образом, значения энергии деформационного взаимодействия между инжектированными ионами лития в стеклообразном и кристаллическом ($\Delta u_{вз} = 28.5$ кДж/моль [7]) $Li_xV_2O_5$ близки по величине.

В соответствии с проведенными исследованиями можно сделать вывод, согласно которому при размещении в междоузлиях стеклообразного пентаксида ванадия ионов лития, инжектированных при комнатной температуре, заметного упорядочения в литиевой подсистеме соединения внедрения, аналогичного наблюдаемому в кристаллическом оксиде, не происходит, несмотря на то что энергии деформационного взаимодействия между ионами лития в стеклообразном и кристаллическом оксидах близки по величине. Это объясняется неупорядоченностью оксиднованадиевой подсистемы (типа "хозяин") стеклообразного соединения.

Список литературы

- [1] *Bachman H.G., Ahmed F.R., Barnes W.H.* // Z. Kristallogr. 1961. Bd 115. N 1. P. 110–131.
- [2] *Dickens P.G., Chippindale A.M., Hibble S.J.* // Sol. St. Ionics. 1989. Vol. 34. N 1. P. 79–85.
- [3] *Гаврилюк А.И., Чудновский Ф.А.* // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. Вып. 20. С. 1227–1230.
- [4] *Fujita Y., Miyazaki K., Tatsuyama C.* // Jap. J. Appl. Phys. 1985. Vol. 24. N 8. P. 1082–1086.
- [5] *Dickens P.G., French S.J., Hight A.T.* // Mater. Res. Bull. 1979. Vol. 14. N 10. P. 1295–1299.
- [6] *Murphy D.W., Christian P.A., DiSalvo F.J., Waszczak J.V.* // Inorgan. Chem. 1979. Vol. 18. N 10. P. 2800–2803.
- [7] *Гаврилюк В.И., Плахотник В.Н.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1373–1376.
- [8] *Sakurai Y., Okada S., Yamaki J., Okada T.* // J. Power Sources. 1987. Vol. 20. P. 177–178.
- [9] *Drake C.F., Stephan J.A., Yates B.* // J. Non-Cryst. Solids. 1978. Vol. 28. P. 61–65.
- [10] *Чеботкин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.