

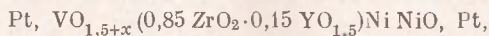
Член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ,
И. А. ВАСИЛЬЕВА, Р. Ф. БАЛАБАЕВА

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ПОЛУТОРАОКИСИ ВАНАДИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В сообщении ⁽¹⁾ были приведены зависимости $\overline{\Delta H}_{O_2}$ и $\overline{\Delta S}_{O_2}$ от состава нестехиометрической полутораокиси ванадия, выведенные на основании сглаженных изотерм $\Delta G_{O_2} = \Delta G_{O_2}(x)$, x в $VO_{1,5+x}$. Было высказано предположение, что всю область гомогенности $VO_{1,500} \div VO_{1,5+y}$ можно разбить по крайней мере на два участка, каждый из которых характеризуется определенным типом дефектов: область от $VO_{1,500}$ до $VO_{1,505}$ и от $VO_{1,505}$ до окисла граничного состава при данной T , $VO_{1,5+y}$. Малое число экспериментальных данных (по два в каждой области составов) и недостаточная определенность в значении x для одного из окислов не позволила авторам ⁽¹⁾ использовать полученные результаты для выбора той или иной модели дефектной структуры нестехиометрической полутораокиси ванадия.

В данной работе методом э.д.с. с твердым электролитом и дозированным электрохимическим изменением состава окислов определены парциальные термодинамические функции кислорода для семи окислов ванадия в области составов $VO_{1,508} - VO_{1,521}$ и интервале температур 1190–1360° К. С помощью полученных термодинамических данных и метода, предложенного в работе ⁽²⁾, определен основной тип дефектов, ответственный за нестехиометрию полутораокиси ванадия в изученной области составов, и оценена энергия взаимодействия этих дефектов. С использованием модели, предложенной в ⁽³⁾ и ⁽⁴⁾, рассчитаны энергия образования дефектов, колебательный вклад основного типа дефектов в общую сумму по состояниям кристалла и характеристическая температура $\theta_i = hv_i/k$, где v_i — частота колебаний ионов в решетке.

Исходные препараты $VO_{1,5+x}$ были синтезированы отжигом смесей V_2O_3 и V_2O_5 (о.ч.) в эвакуированных кварцевых ампулах при 1100° С в течение 10 суток. Рентгенофазовый анализ, проведенный в камере Гипье на медном аноде, показал, что все препараты однофазны и имеют структуру корунда. Анализ препаратов на содержание кислорода проводился окислением их до V_2O_5 в токе влажного кислорода при 500° С. Точность анализа определялась так же, как в ⁽⁵⁾, и составляла $\pm 3 \cdot 10^{-3}$. Изменение состава окисла достигалось пропусканьем тока через ячейку



$x = 0,021; 0,018; 0,016; 0,013; 0,012; 0,010; 0,008$ при постоянной температуре. Сила тока составляла 250–400 (± 5) μa , время пропускания колебалось от 30 до 120 (± 1) мин. В процессе пропускания тока поляризации ячейки не наблюдалось. Время установления равновесия составляло от 12 до 24 час. Опыты проводились в спектрально чистом гелии. Техника проведения эксперимента и конструкция ячейки подобны описанным ранее ⁽⁶⁾. Было отмечено, что восстановление препаратов происходит значительно легче, чем окисление. Самопроизвольного переноса кислорода через электролит не наблюдалось, так как в течение 2–3 недель проведения эксперимента измерялись устойчивые и хорошо воспроизводимые (± 1 мВ) значения э.д.с. Состав окислов, полученных при пропускании тока через ячейку, рассчитывался согласно закону Фарадея.

Зависимость $\overline{\Delta G}_{O_2}$ от температуры для окислов ванадия в области гомогенности $VO_{1,5+x}$

x в $VO_{1,5+x} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$\overline{\Delta G}_{O_2} = \overline{\Delta G}_{O_2}(T) \pm \delta \overline{\Delta G}_{O_2}(T)$, ккал/моль
0,021	$\overline{\Delta G}_{O_2} = -91,01 + 23,91 \cdot 10^{-3}T \pm [275 \cdot 10^{-4} + 182 \cdot 10^{-8}(T - 1325)^2]^{1/2}$
0,018	$\overline{\Delta G}_{O_2} = -90,49 + 23,10 \cdot 10^{-3}T \pm [293 \cdot 10^{-4} + 364 \cdot 10^{-8}(T - 1311)^2]^{1/2}$
0,016	$\overline{\Delta G}_{O_2} = -88,58 + 21,50 \cdot 10^{-3}T \pm [278 \cdot 10^{-4} + 170 \cdot 10^{-8}(T - 1321)^2]^{1/2}$
0,013 *	$\overline{\Delta G}_{O_2} = -87,28 + 20,19 \cdot 10^{-3}T \pm [275 \cdot 10^{-4} + 137 \cdot 10^{-8}(T - 1317)^2]^{1/2}$
0,012	$\overline{\Delta G}_{O_2} = -88,24 + 20,50 \cdot 10^{-3}T \pm [295 \cdot 10^{-4} + 175 \cdot 10^{-8}(T - 1265)^2]^{1/2}$
0,010	$\overline{\Delta G}_{O_2} = -89,34 + 20,99 \cdot 10^{-3}T \pm [307 \cdot 10^{-4} + 365 \cdot 10^{-8}(T - 1260)^2]^{1/2}$
0,008 *	$\overline{\Delta G}_{O_2} = -89,32 + 20,18 \cdot 10^{-3}T \pm [299 \cdot 10^{-4} + 159 \cdot 10^{-8}(T - 1268)^2]^{1/2}$

* Составы, определенные химическим анализом.

Было установлено, что состав образцов, рассчитанный по количеству пропущенного тока, совпадал с составом, определенным химическим анализом с точностью $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ в $VO_{1,5+x}$.

Экспериментальные данные обрабатывались с помощью метода наименьших квадратов подобно тому, как это сделано в (7). В табл. 1 представлены полученные результаты.

На рис. 1 представлены полученные зависимости $\overline{\Delta H}_{O_2} = \overline{\Delta H}_{O_2}(x)$ и $\overline{\Delta S}_{O_2} = \overline{\Delta S}_{O_2}(x)$. Ход этих зависимостей аналогичен полученному ранее (1). Энергетические эффекты, связанные с возможными упорядочениями дефектов, малы и лежат в пределах погрешности экспериментальных данных.

Для определения основного типа дефектов, ответственного за нестехиометрию $VO_{1,5+x}$ в области составов $0,008 \leq x \leq 0,021$, был использован метод, предложенный Либовицем и Лайтстоуном (2). Авторы (2) вывели зависимости, связывающие активность кислорода ($a_0 = 1/2 P_{O_2}$) и отклонение от стехиометрии x для дефектных структур с преобладающим типом дефектов в виде вакансий металла (1 модель) и ионов кислорода в междоузлиях (2 модель).

Для $VO_{1,5+x}$ эти зависимости y_1 и y_2 запишутся в виде

$$y_1 = \ln \left[\frac{1}{2} P_{O_2} \left(\frac{1,5+x}{x} \right)^{1,5} \right] = \frac{1}{1,5kT} (\mu'_{VO_{1,5}} + g_{\square V}) + \frac{E_{hh}}{1,5kT} \frac{x(3+x)}{(1,5+x)^2}, \quad (1)$$

$$y_2 = \ln \left[\frac{1}{2} P_{O_2} \left(\frac{a-x}{x} \right) \right] = \frac{g_{I0}}{kT} + \frac{2E_{ii}}{\alpha kT} x, \quad (2)$$

где $\mu'_{VO_{1,5}}$ — свободная энергия идеального совершенного кристалла; $g_{\square V}$ — изменение в свободной энергии при удалении атома ванадия из кристалла в стандартное состояние (газ при 1 атм.) для образования вакансии; g_{I0} — изменение в свободной энергии кристалла при добавлении в его междоузлия кислорода из некоторого стандартного состояния; E_{hh} , E_{ii} — энергии взаимодействия между подобными дефектами (вакансиями ванадия и ионами кислорода в междоузлиях); α — число междоузлий, приходящихся на узел ванадия.

Если данный тип дефекта является основным, то соответствующая ему зависимость (1) или (2) будет линейной. Было предположено, что обе зависимости могут быть линейными. Исходя из этого предположения, экспериментальные данные были обработаны методом наименьших квадратов и определены дисперсии воспроизводимости значений функций S_1^2 и S_2^2 . При

обработке данных не учитывалась погрешность в значениях аргумента. Это можно было сделать только при использовании метода дозированного электрохимического изменения состава препаратов, так как погрешность в значениях x (в $\text{VO}_{1,5+x}$) в этом случае имеет один знак с погрешностью в составе исходного образца.

Для выяснения, какой из линейных зависимостей, (1) или (2), лучше описываются экспериментальные данные, были сравнены значения S_1^2 и

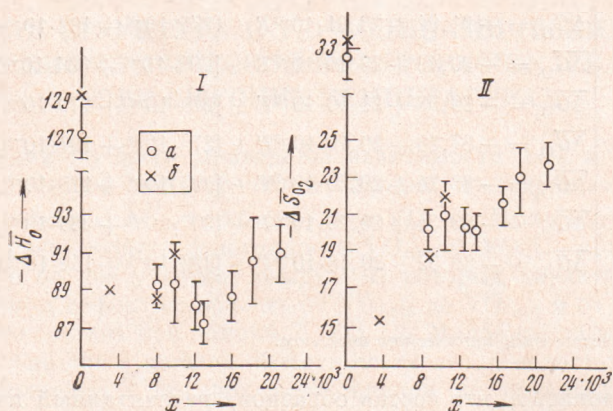


Рис. 1. Зависимости $\overline{\Delta H_{O_2}} = \overline{\Delta H_{O_2}}(x)$ (I) и $\overline{\Delta S_{O_2}} = \overline{\Delta S_{O_2}}(II)$. a — данная работа, b — работа (1)

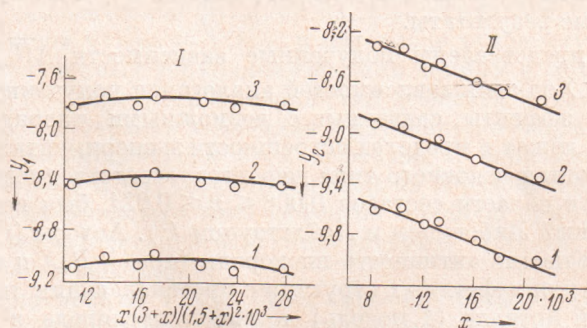


Рис. 2. Зависимости $y_1 = \ln \left[\frac{1}{2} P_{O_2} \left(\frac{1,5+x}{x} \right)^{1,5} \right]$ (I) и $y_2 = \ln \left[\frac{1}{2} P_{O_2} \left(\frac{\alpha-x}{x} \right) \right]$ (II): 1—1273° К, 2—1323°, 3—1373° К

S_2^2 . Для сравнения одну дисперсию выразили через другую по уравнению: $S_1^{*2} = (\partial y_1 / \partial y_2)^2 \cdot S_2^2$ и сравнили S_1^{*2} с S_1^2 по критерию Фишера. Оказалось, что S_1^{*2} / S_1^2 (в интервале 1273—1373° К) = $10 \div 7 > F_{0,05 \text{ табл}}(5,5) = 5,1$. На основании этого был сделан вывод, что экспериментальные данные лучше аппроксимируются линейной зависимостью (2) (рис. 2), а преобладающим типом дефектов в области составов $\text{VO}_{1,508} - \text{VO}_{1,521}$ и интервале температур 1190—1360° К являются ионы кислорода в междоузлиях. Энергия взаимодействия ионов кислорода в междоузлиях может быть определена из углового коэффициента зависимостей $y_2(x)_T$ и составляет в изученном интервале температур $E_{ii} = -7,8$ ккал/моль.

Величина α была принята равной $1/6$, так как в этом случае вычисленная E_{ii} хорошо согласуется с E_{ii} , определенной из соотношения $E_{ii} = -2RT_{кр}$ ($T_{кр}$ — критическая температура). Значение $T_{кр} \approx 2300^\circ \text{ К}$ было

x в $\text{VO}_{1,5+x} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	Найдено, э.е. $-\overline{\Delta S}_{\text{O}_2} \pm t \Delta S_{\text{O}_2}$	Вычислено, э.е. $-\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}$	Найдено $-\overline{\Delta G}_{\text{O}_2} + \delta \Delta G_{\text{O}_2}$, ккал/моль (1273° К)	Вычислено $-\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}$, ккал/моль (1273° К)
0,008	$20,2 \pm 1,0$	19,0	$63,6 \pm 0,2$	64,1
0,010	$21,0 \pm 1,8$	19,9	$62,6 \pm 0,2$	63,3
0,012	$20,5 \pm 1,1$	20,7	$62,1 \pm 0,2$	62,5
0,013	$20,2 \pm 0,9$	21,0	$61,6 \pm 0,2$	62,3
0,016	$21,5 \pm 1,1$	21,9	$61,2 \pm 0,2$	61,5
0,018	$23,1 \pm 1,8$	22,5	$61,1 \pm 0,2$	61,1
0,021	$23,9 \pm 1,2$	23,1	$60,6 \pm 0,2$	60,6

получено экстраполяцией уравнения зависимости $y = y(T)$ (y в $\text{VO}_{1,5+y}$) $y = 0,0481 - 0,1083 \cdot 10^{-3}T + 0,068 \cdot 10^{-6}T^2$ (1) до $y = 0,17$.

Для оценки энергии образования ионов кислорода в междоузлиях (E_i) и характеристической температуры (θ_i) была использована модель Андерсона (3), усовершенствованная в работе Торна и Уинслоу (4). Авторами было показано, что:

$$-\overline{\Delta G}_{\text{O}_2} + 2RT \{ \ln [x/(\alpha - x)] - \ln q_i \} + RT \ln (kTQ) + D_{\text{O}_2} = 2E_i + 4x/\alpha E_{ii}, \quad (3)$$

где $RT \ln (kTQ)$ — функция свободной энергии кислорода при T ,

$$kTQ = 3,4 T^{7/2} \frac{\exp(2201,26/T)}{\exp(2201,26/T) - 1},$$

D_{O_2} — энергия диссоциации O_2 при 0° К, равная 117,96 ккал/моль (8), $\ln q_i$ — колебательный вклад ионов кислорода в междоузлиях в функцию распределения кристалла, который определяли по уравнению:

$$-\overline{\Delta S}_{\text{O}_2} = S_T^0 + 2R \{ \ln [x/(\alpha - x)] - \ln q_i - T(d \ln q_i/dT) \}, \quad (4)$$

где S_T^0 — абсолютная энтропия кислорода (9); при $T > 900^\circ \text{К}$

$$\ln q_i \approx 3 \ln (T/\theta_i) \quad \text{и} \quad T[d(\ln q_i/dT)] \approx 3 \quad (4).$$

Ниже представлены вычисленные и усредненные в интервале температур 1273–1373° К через каждые 50° значения $\ln q_i$. Там же представлены значения θ_i и ν_i :

$$\begin{array}{cccccccc} x & 0,008 & 0,010 & 0,012 & 0,013 & 0,016 & 0,018 & 0,021 \\ \ln q_i & 4,169 & 4,201 & 4,520 & 4,684 & 4,582 & 4,310 & 4,281 \\ \ln q_{i\text{ср}} & 4,392 & & \theta_i = 808^\circ \text{К}; & & \nu_i = 1,7 \cdot 10^{13} & & \end{array}$$

Значение E_i было определено из линейных изотерм $y = y(x)_T$ в интервале 1273–1373° К, где y — левая часть уравнения (3) (за стандартное состояние был принят идеальный газообразный атом кислорода при данной температуре). Среднее значение E_i составляет –105 ккал/моль. В табл. 2 представлены рассчитанные по уравнениям (3) и (4) с использованием $\ln q_{i\text{ср}}$ значения $\overline{\Delta G}_{\text{O}_2}$ и $\overline{\Delta S}_{\text{O}_2}$. Для сравнения в этой же таблице приведены экспериментальные данные.

Как видно из табл. 2, сходимость экспериментальных данных с рассчитанными удовлетворительная. Это говорит о том, что принятые допущения не вносят существенных ошибок в расчет энергетических характеристик дефектной структуры полтораокиси ванадия.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Васильева, И. С. Сухушина, Р. Ф. Балабаева, Тез. докл. 1-й Всесоюз. конф. по оксидам металлов, Киев, 1972. ² J. B. Lightstone, G. G. Libowitz, J. Phys. Chem. Solids, 30, № 5, 1025 (1969). ³ J. S. Anderson, Proc. Roy. Soc. A, 185, 69 (1946). ⁴ R. J. Thorn, G. H. Winslow, J. Chem. Phys., 44, № 7, 2632 (1966). ⁵ A. N. Kornilov, E. M. Ushakova, Proc. I Intern. Conf. Calorimetry and Thermodynamics, Warsaw, august 31 — september 4, 1969. ⁶ И. А. Васильева, Э. Ю. Шаулова, ЖФХ, 43, 3047 (1969). ⁷ А. Н. Корнилов, ЖФХ, 41, 3096 (1967). ⁸ P. Brix, G. Herzberg, Canad. J. Phys., 32, 110 (1954). ⁹ JANAF Thermodynamic Tables, Nat. Bur. Stand. Washington, 1971.