

ФИЗИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 546.883+546.04

ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$.
СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТАНТАЛАТОВ ЛИТИЯ

© 2020 г. К. Г. Сморгачев^a, Н. А. Грибченкова^a, А. С. Алиханян^{a, *}

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 15.06.2020 г.

После доработки 26.06.2020 г.

Принята к публикации 30.06.2020 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы исследованы процессы парообразования в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ в интервале температур 1570–1860 К. Установлено, что насыщенный пар над системой во всем диапазоне составов конденсированной фазы состоит из атомов лития, молекул кислорода и оксида лития Li_2O . Рассчитаны абсолютные величины парциальных давлений и построено p – x -сечение полной p – T – x -фазовой диаграммы при $T = 1753$ К. Экспериментальные данные позволили по 2-му и 3-му законам термодинамики рассчитать стандартные энтальпии ряда гетерофазных реакций и стандартные энтальпии образования танталатов лития: $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Li}_3\text{TaO}_4) = -2074.6 \pm 62.9$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{LiTaO}_3) = -1403.5 \pm 57.4$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{LiTa}_3\text{O}_8) = -3466.4 \pm 47.3$ кДж/моль. На основании p – x -сечения фазовой диаграммы оценены активности компонентов при $T = 1473$ К и стандартная энтальпия образования гептатанталата лития $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Li}_7\text{TaO}_6) = -3383.0$ кДж/моль.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, процессы парообразования, фазовая диаграмма, стандартные энтальпии образования, гетерофазные реакции, танталаты лития

DOI: 10.31857/S0044457X20110185

ВВЕДЕНИЕ

Танталаты и ниобаты лития – одни из самых интересных и перспективных полифункциональных материалов в электронике. LiNbO_3 и LiTaO_3 представляют наибольший интерес среди соединений, образующихся в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$. Эти смешанные оксиды являются сегнетоэлектриками и обладают уникальной комбинацией электрооптических, акустических, пьезоэлектрических, пироэлектрических и нелинейных оптических показателей, что делает их подходящими материалами для применения в акусто- и оптоэлектронике, оптике и лазерной технике, системах связи и автоматики и т.д. [1–13]. На основе LiTaO_3 создан и запатентован материал твердого электролита для литий-ионных перезаряжаемых батарей [14]. Танталаты и ниобаты лития стехиометрии $\text{Li}_2\text{O} : \text{Ta}(\text{Nb})_2\text{O}_5 = 1 : 3$ исследованы в меньшей степени. Перспективы использования подобных соединений в качестве анодного материала в литий-ионных батареях связаны с двухэлектронным переходом $\text{M}^{5+} \rightarrow \text{M}^{3+}$, благодаря которому может быть достигнута высо-

кая емкость батареи [15]. Показано, что LiNb_3O_8 является фотокатализатором восстановления воды до водорода в УФ-свете, а комбинация с танталом меди имеет активность в видимом свете [16]. Недавно появилось сообщение, что кристаллический гептатанталат лития Li_7TaO_6 [17], согласно теоретическим расчетам, должен характеризоваться высокой литий-ионной проводимостью. Часто синтез танталатов лития в виде объемных монокристаллов или тонких пленок [18–21] содержит высокотемпературную стадию, когда процессами сублимации уже нельзя пренебрегать, поэтому весьма актуальны исследования процессов парообразования в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$. Для создания литий-ионных аккумуляторов с определенными электрическими и емкостными характеристиками на основе танталатов лития необходимы знания термодинамических характеристик всех смешанных оксидов, образующихся в этой системе. В связи с этим нами выполнены высокотемпературные исследования процессов парообразования и термодинамических свойств системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ во всем диапазоне составов эффузи-

онным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы на приборе МС-1301. В работе использовали платиновые эффузионные камеры с отношением площади испарения к площади эффузии ~ 250 . Нагрев камеры Кнудсена осуществляли электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$.

По данным работ [22–25], в квазибинарной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ образуется пять сложных оксидов: Li_7TaO_6 (7 : 1), Li_5TaO_5 (5 : 1), Li_3TaO_4 (3 : 1), LiTaO_3 (1 : 1) и LiTa_3O_8 (1 : 3), находящихся в равновесии до 900°C с шестью гетерогенными областями: $[\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_7\text{TaO}_6]$ (I), $[\text{Li}_7\text{TaO}_6 + \text{Li}_5\text{TaO}_5]$ (II) и $[\text{Li}_5\text{TaO}_5 + \text{Li}_3\text{TaO}_4]$ (III), $[\text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{LiTaO}_3]$ (IV), $[\text{LiTaO}_3 + \text{LiTa}_3\text{O}_8]$ (V) и $[\text{LiTa}_3\text{O}_8 + \text{L}-\text{Ta}_2\text{O}_5]$ (VI). Выше этой температуры соединение (5 : 1) неустойчиво, и оставшиеся четыре соединения разделены пятью гетерогенными областями: $[\text{Li}_7\text{TaO}_6 + \text{Li}_3\text{TaO}_4]$, $[\text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{LiTaO}_3]$, $[\text{LiTaO}_3 + \text{LiTa}_3\text{O}_8]$, $[\text{LiTa}_3\text{O}_8 + \text{L}-\text{Ta}_2\text{O}_5]$, причем в температурном интервале $600-1800^\circ\text{C}$ наблюдается заметная растворимость (до 5 мол. % Li_2O) оксида лития в оксиде тантала. Необходимо отметить, что соединение (1 : 1) характеризуется широкой областью гомогенности — от 52 до 48 мол. % Li_2O . Работы по изучению термодинамики сублимации этой системы не проводились, в то время как парообразование индивидуальных оксидов подробно описано в многочисленных исследованиях [26–34]. Согласно этим работам, процесс парообразования оксида лития протекает конгруэнтно, насыщенный пар состоит из молекул Li_2O , Li , O_2 и незначительного количества молекул LiO , а сублимация оксида тантала Ta_2O_5 происходит инконгруэнтно с переходом в газовую фазу молекул TaO , TaO_2 в интервале температур $2000-2300\text{ K}$ [35, 36]. Более низкая летучесть оксида тантала по сравнению с оксидом лития позволяет рассматривать систему $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ в процессе парообразования в интервале температур $1500-1800\text{ K}$ в рамках двухкомпонентной системы:

$$N(\text{Li}_2\text{O}) + N(\text{Ta}_2\text{O}_5) = 1. \quad (1)$$

Нами были исследованы процессы сублимации образцов систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ составов 95, 80, 70, 50, 40, 30, 18, мол. % Ta_2O_5 , синтез которых проводили отжигом гомогенизированных смесей чистого оксида тантала и карбоната лития в платиновых тиглях на воздухе при $T = 1373\text{ K}$ в течение 60 ч. Чистоту и фазовый состав синтезированных образцов контролировали с помощью рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Образец, содержащий 5 мол. % Ta_2O_5 , готовили разложением гомогенизированной смеси оксида тантала и карбоната лития в эффузионной

камере Кнудсена непосредственно в ходе масс-спектрального эксперимента.

Масс-спектральный анализ показал, что процесс парообразования системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ сопровождается переходом в газовую фазу только оксида лития в виде молекул Li_2O , O_2 и атомов лития. Присутствие в насыщенном паре металлического лития затрудняет проведение длительных экспериментов парообразования из-за растворения его в платине (материал эффузионной камеры) [37], искажения состава насыщенного пара и, как следствие, невозможности использования метода изотермического испарения [38] для определения абсолютных величин парциальных давлений компонентов насыщенного пара. В связи с этим абсолютные величины парциального давления атомов лития над составом 5 мол. % Ta_2O_5 и гетерогенными областями $[\text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{LiTaO}_3]$ (IV), $[\text{LiTaO}_3 + \text{LiTa}_3\text{O}_8]$ (V), $[\text{LiTa}_3\text{O}_8 + \text{L}-\text{Ta}_2\text{O}_5]$ (VI) были найдены по интенсивностям ионного тока I_{Li^+} в масс-спектре газовой фазы в начальной стадии парообразования при кратковременной изотермической сублимации этих систем и коэффициенту чувствительности k_{Li^+} масс-спектрометра. Этот коэффициент был предварительно рассчитан по экспериментальным данным сублимации чистого Li_2O в течение 30 мин и его известным термодинамическим характеристикам (величинам парциальных давлений и стандартным энтальпиям сублимации) [29–34]. Найденный таким образом коэффициент k_{Li^+} оказался равным $k_{\text{Li}^+} = 1.02 \times 10^{-4}$ мм рт. ст. / (В Т). В качестве примера на рис. 1 приведена изотерма сублимации системы IV начального состава 70 мол. % Li_2O . Как видно из рисунка, сублимация этой системы в течение 4 ч сопровождается падением интенсивности ионного тока I_{Li^+} более чем в полтора раза. Поэтому для расчета величины парциального давления лития

$$p_{\text{Li}} = k_{\text{Li}^+} I_{\text{Li}^+} T, \quad (2)$$

где p_{Li} — парциальное давление атомов лития над гетерогенной областью IV; I_{Li^+} — интенсивность ионного тока лития; T — температура изотермической сублимации системы IV.

Была использована средняя величина ионного тока, измеренная в первые 30 мин парообразования системы. Аналогичным образом рассчитывали величины парциальных давлений лития над гетерогенными областями V, VI и над составом 95 мол. % Li_2O (табл. 1). Величины парциальных давлений молекул Li_2O и O_2 экспериментально не определяли из-за большого приборного фона на массах $m/z = 30D$ и $32D$, а рассчитывали согласно реакции конгруэнтной сублимации оксида лития (3) в условиях эффузионного эксперимента, ко-

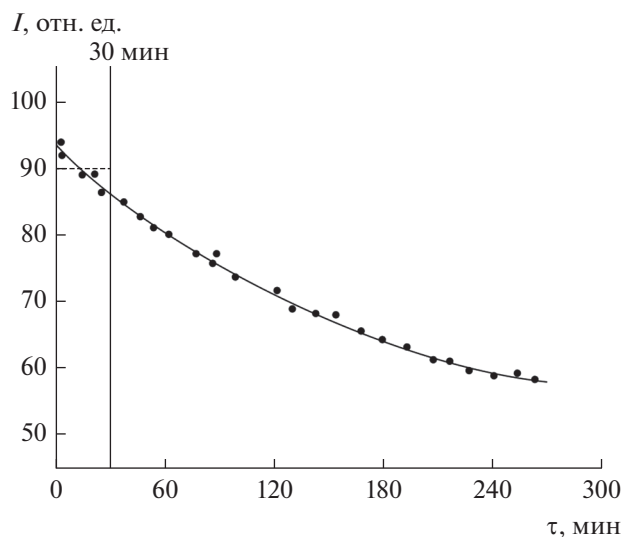
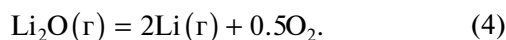


Рис. 1. Изменение интенсивности ионного тока Li^+ в процессе парообразования системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ начального состава 70 мол. % Li_2O при $T = 1753 \text{ K}$. Горизонтальная пунктирная линия – принятое значение ионного тока Li^+ в течение первых 30 мин парообразования.

гда состав конденсированной фазы (состав летучего компонента Li_2O) равен составу газового потока, покидающего эффузионную камеру:

$$(p_{\text{Li}}/\sqrt{M_{\text{Li}}})/(p_{\text{O}_2}/\sqrt{M_{\text{O}_2}}) = 4, \quad (3)$$

и величине константы равновесия [29–34] газо-фазной реакции (4):



В табл. 1 приведены результаты этих расчетов. Там же представлены значения величин парциальных давлений при сублимации оксида лития в замкнутом объеме, когда в процессе парообразо-

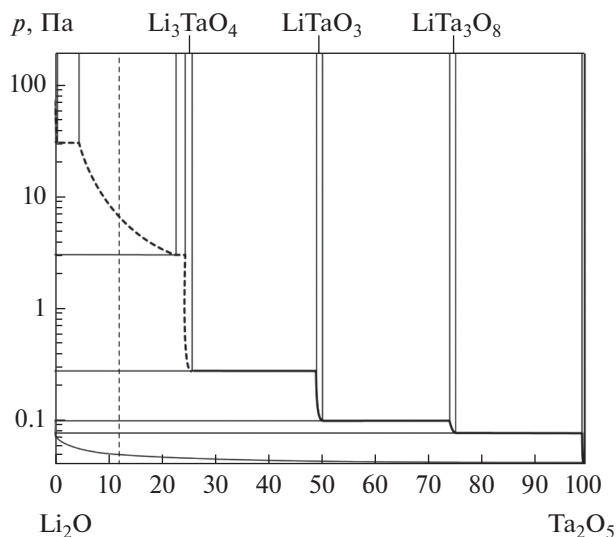


Рис. 2. p - x -Сечение фазовой диаграммы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $T = 1753 \text{ K}$. Вертикальная пунктирная линия соответствует составу конденсированной фазы 83.0 ± 1.0 мол. % Li_2O .

вания выполняется условие равенства составов газовой и конденсированной фаз:

$$p_{\text{Li}_2\text{O}}/p_{\text{O}_2} = 4. \quad (5)$$

По найденным таким образом величинам парциальных давлений было построено p - x -сечение полной p - T - x -фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ (рис. 2).

Исследованием температурной зависимости интенсивности ионного тока I_{Li^+} в области составов 100–95 мол. % Li_2O в интервале температур 1575–1695 K по уравнению изобары химической реакции методом наименьших квадратов рассчитали стандартную энтальпию сублимации атомов лития из кристаллического оксида лития, сред-

Таблица 1. Величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над системой $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $T = 1753 \text{ K}$

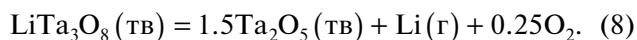
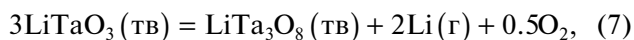
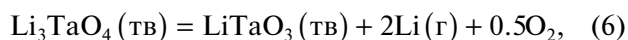
Состав конденсированной фазы	Условие сублимации	Давление компонентов пара, атм			Общее давление	Активность	
		p_{Li}	$p_{\text{Li}_2\text{O}}$	p_{O_2}		$a_{\text{Li}_2\text{O}}$	$a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$
(Li_2O)	Кнудсен	3.2×10^{-4}	2.49×10^{-4}	1.71×10^{-4}	7.4×10^{-4}	1	0
	Замкнутый объем	3.73×10^{-4}	2.49×10^{-4}	0.93×10^{-4}	7.15×10^{-4}		
(95 мол. % Li_2O)	Кнудсен	2.09×10^{-4}	0.85×10^{-4}	1.12×10^{-4}	4.06×10^{-4}	0.34	—
	Замкнутый объем	2.4×10^{-4}	0.85×10^{-4}	6.1×10^{-5}	3.0×10^{-4}		
$[\text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{LiTaO}_3]$	Кнудсен	4.41×10^{-6}	5.53×10^{-9}	2.34×10^{-6}	6.75×10^{-6}	2.2×10^{-5}	0.08
	Замкнутый объем	2.19×10^{-6}	5.53×10^{-9}	5.46×10^{-7}	2.73×10^{-6}		
$[\text{LiTaO}_3 + \text{LiTa}_3\text{O}_8]$	Кнудсен	1.52×10^{-6}	0.39×10^{-10}	0.81×10^{-6}	2.01×10^{-6}	0.16×10^{-6}	0.88
	Замкнутый объем	0.79×10^{-6}	0.39×10^{-10}	0.20×10^{-6}	0.99×10^{-6}		
$[\text{LiTa}_3\text{O}_8 + \text{L-Ta}_2\text{O}_5]$	Кнудсен	0.53×10^{-6}	0.28×10^{-10}	0.28×10^{-6}	0.81×10^{-6}	0.11×10^{-6}	1
	Замкнутый объем	0.62×10^{-6}	0.28×10^{-10}	0.15×10^{-6}	0.77×10^{-6}		

Таблица 2. Стандартные энтальпии гетерофазных реакций, кДж/моль

Интервал температур, К		
1681–1858	1700–1820	1650–1860
Значения энтальпии реакций		
$\Delta_r H_T^0$ (6)	$\Delta_r H_T^0$ (7)	$\Delta_r H_T^0$ (8)
1018.5	1045.5	511.8
918.5	969.3	501.75
946.0	1016.0	584.3
959.3	1038.5	499.4
909.3	1023.5	574.8
—	969.5	—
—	982.8	—
—	948.3	—
—	1028.8	—
—	988.0	—
—	1010.5	—
—	1037.0	—
Среднее значение		
950.3 ± 44.5	1015.5 ± 36.3	534.4 ± 41.5

няя величина которой из пяти независимых экспериментов оказалась равной $\Delta_r H_T^0(\text{Li}(\text{г})) = 340.4 \pm \pm 7.3$ кДж/моль, что на 21.4 ± 12.1 кДж/моль меньше известных литературных значений [29–34]. Поэтому в дальнейшем при определении энтальпий различных гетерофазных реакций по второму закону термодинамики эту поправку принимали во внимание.

Для определения стандартных энтальпий образования танталатов лития были рассчитаны энтальпии следующих гетерофазных реакций:



Определение энтальпий реакций (6)–(8) было выполнено по 2-му и 3-му законам термодинамики. При определении по 2-му закону исследовали температурные зависимости величин, пропорциональных константам равновесия реакций (6)–(8), записанные в силу конгруэнтной сублимации оксида лития в виде $k^*(6, 7) = I_{\text{Li}^+}^{2.5} T^{2.5}$ и $k^*(8) = I_{\text{Li}^+}^{1.25} T^{1.25}$. Расчет стандартных энтальпий реакций (6)–(8) выполняли по уравнению изобары химической реакции методом наименьших квадратов (табл. 2).

Относительно высокие ошибки в определении стандартных энтальпий гетерофазных реакций связаны в основном с экспериментальными проблемами, которые возникают при исследовании процессов парообразования оксидов и оксидных систем, содержащих в газовой фазе кроме молекул оксидов и кислорода еще и атомы металлов. Единственно возможными материалами эффузионных камер при подобных высокотемпературных исследованиях могут быть платина, иридий и т.п. Однако эти материалы интенсивно растворяют металлы газовой фазы [37, 39, 40] и тем самым изменяют (уменьшают) значения их парциальных давлений в течение всего времени сублимации, что приводит к неконтролируемым искажениям экспериментальных термодинамических характеристик процессов парообразования. Уменьшить искажения при определении энтальпий парообразования в подобного рода экспериментах можно снижением времени при исследовании температурной зависимости интенсивности ионных токов и частой заменой платиновых или иридиевых (что весьма проблематично) эффузионных камер.

Пересчет энтальпий реакций (6)–(8) для температуры 298.15 К был выполнен по известным теплоемкостям: $c_p^\circ(\text{Li}_{\text{газ}}) = 20.79$ Дж/(моль К) [38], $c_p^\circ(\text{O}_{2\text{газ}}) = 29.35$ Дж/(моль К) [41], $c_p^\circ(\text{Li}_2\text{O}_{\text{тв}}) = 54.09$ Дж/(моль К) [41], $c_p^\circ(\text{Ta}_2\text{O}_{5\text{тв}}) = 134.81$ Дж/(моль К) [41], $c_p^\circ(\text{LiTaO}_{3\text{тв}}) = 191.25$ Дж/(моль К) [42] и теплоемкостям смешанных оксидов, рассчитанным по правилу Неймана–Коппа: $c_p^\circ(\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{тв}}) = \{c_p^\circ(\text{LiTaO}_{3\text{тв}}) + c_p^\circ(\text{Li}_2\text{O}_{\text{тв}})\} = 155.34$ Дж/(моль К), $c_p^\circ(\text{LiTa}_3\text{O}_{8\text{тв}}) = \{c_p^\circ(\text{LiTaO}_{3\text{тв}}) + c_p^\circ(\text{Ta}_2\text{O}_{5\text{тв}})\} = 236.06$ Дж/(моль К) в предположении их независимости от температуры. Значения стандартных энтальпий этих реакций, пересчитанные к температуре 298.15, приведены в табл. 3. Стандартные энтальпии гетерофазных реакций (6)–(8) были рассчитаны также по 3-му закону термодинамики. При расчете были использованы экспериментально найденные абсолютные величины парциальных давлений атомов лития и молекул кислорода при $T = 1753$ К (табл. 1), известные значения энтропий компонентов этих реакций при $T = 298.15$ К: $S^\circ(\text{Li}_{\text{газ}}) = 138.7$ Дж/(моль К) [41], $S^\circ(\text{Li}_2\text{O}_{\text{тв}}) = 37.89$ Дж/(моль К) [41], $S^\circ(\text{O}_{2\text{газ}}) = 205.03$ Дж/(моль К) [41], $S^\circ(\text{Ta}_2\text{O}_{5\text{тв}}) = 143.09$ Дж/(моль К) [41] и энтропии смешанных оксидов, рассчитанные по инкрементам Латимера [41, 43]: $S^\circ(\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{тв}}) = 138.7$ Дж/(моль К), $S^\circ(\text{LiTaO}_{3\text{тв}}) = 93.7$ Дж/(моль К), $S^\circ(\text{LiTa}_3\text{O}_{8\text{тв}}) = 236.8$ Дж/(моль К). Найденные таким образом стандартные энтальпии реакций (6)–(8) равны:

$$\Delta_r H_{1753}^\circ(6) = 1041.1 \pm 44.3 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_r H_{1753}^\circ(7) =$$

Таблица 3. Стандартные энтальпии гетерофазных реакций

Реакция	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль		
	2-ой закон	3-ий закон	рекомендованное значение
(6)	947.2 ± 44.5	1037.8 ± 44.4	992.5 ± 62.9
(7)	1032.7 ± 36.3	1098.0 ± 44.4	1065.4 ± 57.4
(8)	542.8 ± 41.5	570.8 ± 22.7	556.8 ± 47.3

Таблица 4. Энтальпии образования танталатов лития

Соединение	$-\Delta_f H_{298}^\circ$	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ (из оксидов)
	кДж/моль	
Li_3TaO_4	2074.6 ± 62.9	153.0 ± 44.5
LiTaO_3	1403.5 ± 57.4	80.6 ± 40.3
	1415.9 ± 2.3 [44]	93.7 ± 1.77 [44]
	1420.2 ± 2.3 [42]	97.3 ± 2.3 [42]
LiTa_3O_8	3466.4 ± 47.3	96.2 ± 48.0
Li_7TaO_6	3382.7	—

$= 1080.8 \pm 50.5$ кДж/моль, $\Delta_f H_{1753}^\circ(8) = 562.4 \pm \pm 38.3$ кДж/моль. В табл. 3 приведены значения энтальпий, пересчитанные к температуре 298.15 К. Ошибка в определении энтальпий по 3-му закону термодинамики связана в основном с точностью определения констант равновесия и оценки изменения энтропий гетерофазных реакций. Термодинамический анализ показал, что вклад этих факторов примерно равнозначный. Некоторую неопределенность в определении величин энтальпий этих реакций как по 2-му, так и по 3-му закону вносит тот факт, что в данном исследовании не учитывалась заметная растворимость оксида лития (до 5 мол. % Li_2O) в оксиде тантала и наличие широкой области гомогенности (45–50 мол. % Li_2O) соединения LiTaO_3 [23, 24]. В этой же таблице приведены рекомендованные значения энтальпий реакций (6)–(8), полученные как среднеарифметические из величин, рассчитанных по 2-му и 3-му законам термодинамики. Связано это с тем, что в данной экспериментальной работе трудно отдать предпочтение какому-либо методу при определении значений энтальпий. Суммарная ошибка для рекомендованных значений рассчитана по закону сложения случайных величин.

Используя рекомендованные значения энтальпий реакций (6)–(8) и известные литературные данные по стандартным энтальпиям образования: $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Ta}_2\text{O}_{5\text{TB}}) = -2047.2$ кДж/моль [41], $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Li}_{\text{газ}}) = 160.7$ кДж/моль [41],

$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Li}_2\text{O}_{\text{TB}}) = -598.7$ кДж/моль [41], по закону Гесса рассчитали стандартные энтальпии образования танталатов лития из элементов и простых оксидов (табл. 4).

Найденная в работе величина стандартной энтальпии образования танталата лития состава 1 : 1 хорошо согласуется с известными литературными данными, что может служить подтверждением корректности выполненных нами исследований. Здесь необходимо отметить, что точность расчета стандартных энтальпий образования танталатов лития из простых оксидов подобным методом достаточно низкая. Это связано с самой методикой расчета, где определяемая малая величина (энтальпия образования смешанного оксида из простых оксидов) рассчитывается как алгебраическая сумма нескольких больших величин (значения стандартных энтальпий образования из элементов). Поэтому расчет стандартных энтальпий образования танталатов лития из простых оксидов был выполнен исходя из выражения энергии Гиббса образования танталатов лития из простых оксидов [45]:

$$n\text{Li}_2\text{O}_{\text{TB}} + m\text{Ta}_2\text{O}_{5\text{TB}} = n\text{Li}_2\text{OmTa}_2\text{O}_{5\text{TB}}, \quad (9)$$

$$\Delta_f G_T^\circ(n\text{Li}_2\text{OmTa}_2\text{O}_{5\text{TB}}) = RT \ln a_{\text{Li}_2\text{O}}^n a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^m \quad (10)$$

и значений абсолютных энтропий компонентов реакции (9). Необходимые для расчетов величины активности оксида тантала находили из формулы (10), согласно которой могут быть записаны выражения, позволяющие рассчитать значения активности оксида тантала практически во всех

Таблица 5. Энергии Гиббса и энтальпии образования танталатов лития из простых оксидов

Соединение	$-\Delta_f G_{1753}^\circ$	$-\Delta_f H_{1753}^\circ$	$-\Delta_f H_{298}^\circ$
	кДж/моль		
Li_3TaO_4	252.8 ± 20.0	235.8 ± 21.9	245.6 ± 25.0
LiTaO_3	96.5 ± 10.1	90.9 ± 12.0	100.8 ± 13.0 93.7 ± 1.77 [44] 97.3 ± 2.3 [42]
LiTa_3O_8	116.7 ± 6.0	111.0 ± 14.8	120.9 ± 18.8
Li_7TaO_6	294.0	263.4	263.4

гетерогенных областях системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ при $T = 1753$ К:

$$(a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5} a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{1.5})_{\text{VI}} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5})_{\text{VI}} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5} a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{1.5})_{\text{V}}, \quad (11)$$

$$(a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{1.5})_{\text{V}} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{1.5})_{\text{VI}} / (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5})_{\text{V}}, \quad (12)$$

$$(a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5} \times a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{1.5})_{\text{V}} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5} \times a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{1.5})_{\text{IV}}, \quad (13)$$

$$(a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{1.5})_{\text{IV}} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5} \times a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{0.5})_{\text{V}} / (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5})_{\text{IV}}. \quad (14)$$

Рассчитанные значения активности оксида тантала в областях $[\text{LiTaO}_3 + \text{LiTa}_3\text{O}_8]$ (V) и $[\text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{LiTaO}_3]$ (IV) и экспериментально найденные активности оксида лития (табл. 1) позволили определить стандартные энергии Гиббса танталатов лития, а знание абсолютных энтропий простых оксидов лития [41], тантала [41] и смешанных, оцененных по Латимеру (см. выше), дало возможность определить энтальпии танталатов лития из простых оксидов (табл. 5). Ошибка в определении значений энтальпий, рассчитанных таким образом, связана с оценкой энтропии сложных оксидов и принятым нами условием независимости изменения энтропии реакции образования танталатов лития из простых оксидов от температуры. Пересчет значений энтальпий образования к температуре 298 К выполняли аналогично пересчету значений энтальпий реакций (6)–(8).

Рассчитанная данным методом энтальпия образования LiTaO_3 из простых оксидов хорошо согласуется с известными литературными данными, что свидетельствует о хорошей точности определения значений термодинамической активности компонентов $a_{\text{Li}_2\text{O}}$, $a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ (табл. 1).

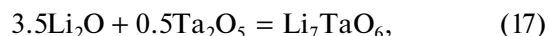
В заключение отметим, что выполненные нами исследования по определению величин парциальных давлений, активности компонентов газовой и конденсированной фаз позволили оценить изменения величины общего давления в области составов 5–25 мол. % Ta_2O_5 (рис. 2, пунктирная линия), построить p – x -сечение полной

фазовой диаграммы и для состава 83 ± 1 мол. % Li_2O рассчитать величины парциальных давлений $p_{\text{Li}_2\text{O}} = 0.15 \times 10^{-5}$ атм, $p_{\text{Li}} = 4.03 \times 10^{-5}$ атм, $p_{\text{O}_2} = 2.26 \times 10^{-5}$ атм и активность оксида лития $a_{\text{Li}_2\text{O}} = 6.02 \times 10^{-3}$ при $T = 1753$ К. Далее, приняв во внимание, что активность компонентов слабо зависит от температуры, можно записать выражение:

$$(a_{\text{Li}_2\text{O}}^{1.5} \times a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{0.5})_{\text{IV}(1753 \text{ К})} \approx (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{1.5} \times a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{0.5})_{\text{IV}(1473 \text{ К})} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{1.5} \times a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{0.5})_{\text{II}(1473 \text{ К})}, \quad (15)$$

$$a_{\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{II})}^{0.5} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{1.5} \times a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{0.5})_{\text{IV}(1473 \text{ К})} / (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{1.5})_{\text{II}(1473 \text{ К})} \quad (16)$$

и рассчитать $a_{\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{II})} = 4.8 \times 10^{-6}$. Знание активностей компонентов в области II $a_{\text{Li}_2\text{O}(\text{II})}$ и $a_{\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{II})}$ позволило легко найти энергию Гиббса образования гептатанталата лития из оксидов при 1473 К (табл. 5)



$$\Delta_f G_{1473 \text{ К}}^0 (\text{Li}_7\text{TaO}_6, \text{тв}) = RT \ln a_{\text{Li}_2\text{O}}^{3.5} \times a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{0.5}. \quad (18)$$

По известным энтропиям оксидов лития, тантала и рассчитанной по Латимеру энтропии гептатанталата лития вычислили стандартную энтальпию образования и энтальпию образования из оксидов Li_7TaO_6 (табл. 4, 5). Использование в наших расчетах правила Неймана–Коппа не позволяет учесть зависимость значения энтальпии образования гептатанталата лития от температуры.

Найденные в данном исследовании термодинамические характеристики танталатов лития и построенное p – x -сечение фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ необходимы при синтезе высокоэффективных оптоэлектронных функциональных материалов, для создания и разработки литий-ионных аккумуляторов нового поколения. Например, знание стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования танталатов лития позволяет определить оптимальные концентрации легирующих добавок Nb, Bi, Zr или Ca для увеличе-

ния ионной проводимости Li_7TaO_6 . Можно также отметить, что фазовая диаграмма $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ и термодинамические характеристики танталатов лития являются необходимой информацией для синтеза танталосиликатного стекла [18] на основе трехкомпонентной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, которое характеризуется уникальными оптическими, механическими и химическими свойствами. Тонкие пленки танталатов лития, такие как LiTaO_3 и LiTa_3O_8 , обладают интересными физико-химическими свойствами, получение и использование которых связаны с высокими температурами. В этих работах первостепенное значение приобретают исследования высокотемпературных p - x -, p - T -фазовых диаграмм, без которых невозможно очертить условия высокотемпературного синтеза и эксплуатации этих функциональных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен расчет термодинамических свойств танталатов лития по 2-му и 3-му законам термодинамики. Известно, что данные, полученные по 3-му закону, характеризуются более высокой точностью, если известны абсолютные величины констант равновесий и энтропии участников равновесно протекающих реакций. Иногда удается достаточно хорошо оценить или по молекулярным константам рассчитать необходимые значения энтропий. Часто исследователь сталкивается с ситуацией, когда отсутствуют необходимые для расчета данные по абсолютным энтропиям, тогда термодинамические характеристики определяют по 2-му закону термодинамики, т.е. по исследованию зависимости константы равновесия или величине, пропорциональной константе равновесия, от температуры. Однако в данной работе, как отмечалось выше, использовали оба метода расчета. Связано это с тем, что полученные нами экспериментальные данные по исследованию температурной зависимости константы равновесия реакций (6)–(8) содержат постоянную систематическую ошибку, связанную с постоянным падением интенсивности ионного тока лития (парциального давления атомов лития) за счет его растворения в материале эффузионной камеры (рис. 1). Подобное явление приводит к неопределенности в определении энтальпии реакций (6)–(8) не менее 5–10%. Расчет этих энтальпий по 3-му закону также не позволяет достаточно строго рассчитать их значения, так как в литературе отсутствуют значения абсолютных энтропий танталатов лития (за исключением LiTaO_3), которые были оценены нами по Латимеру. Следует подчеркнуть, что в расчетах не учитывали зависимость изменения энтропии реакции от температуры. Все это совместно с точностью определения констант равновесия позволяет оценить ошибку в значениях энтальпий реакций (6)–(8) не менее 5%.

Пересчет значений энтальпий гетерофазных реакций, рассчитанных по 2-му и 3-му законам термодинамики, к температуре 298 К выполняли в одном и том же приближении. Учитывая вышесказанное, отдать предпочтение какому-либо методу сложно, и рекомендованные значения энтальпий гетерофазных реакций были получены как среднеарифметические из величин по 2-му и 3-му законам термодинамики.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chikh-Touami H., Kremer R., Lee H. J. et al. // J. Optics (United Kingdom). 2017. V. 19. № 6. P. 065503. <https://doi.org/10.1088/2040-8986/aa67b8>
2. Gomi M., Kataoka T., Hayashi J. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2017. V. 56 (7S1). P. 07JD13. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.07JD13>
3. Liu X., Kitamura K., Terabe K. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 15.
4. Gopalan K.K., Janner D., Nanot S. et al. // Adv. Opt. Mater. 2017. № 5. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adom.201600723>
5. Michailow W., Schüle F.J.R., Möller B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. P. 23505. <https://doi.org/10.1063/1.4973862>
6. Sima W., Han R., Yang Q. et al. // IEEE Transactions on Industrial Electronics. 2017. V. 64. № 9. P. 7323. <https://doi.org/10.1109/TIE.2017.2708037>
7. Bartasyte A., Margueron S., Baron T. et al. // Adv. Mater. Interfaces. 2017. 1600998. <https://doi.org/10.1002/admi.201600998>
8. Fu C., Quan A.J., Luo J.T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.4982073>
9. Fang X., Wei D., Wang Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. P. 111105. <https://doi.org/10.1063/1.4978669>
10. Hansen M.C., Krylov A., Tyukavina A. // Int. Conference on Recent Trends in Physics. 2016 (ICRTP2016). J. Phys. Conf. 2016. Ser. 755. P. 11001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001>
11. Yanga X., Linb S., Decai Mab D. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 1178. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.088>
12. Si M., Wang D., Zhao R.Y. et al. // Adv. Sci. 2020. V. 7. P. 1902538. <https://doi.org/10.1002/advs.201902538>

13. Wang M., Shi H., Ma T. et al. // Smart Mater. Struct. 2020. V. 29. P. 045004.
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab7110>
14. Asano T., Komori T. Entire solid lithium secondary battery. US Pat, US9379415B2. 2016.
15. Jian Z., Lu X., Fang Z. et al. // Electrochem. Commun. 2011. V. 13. P. 1127.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.07.018>
16. Sahoo P.P., Maggard P.A. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 4443.
<https://doi.org/10.1021/ic302649s>
17. Kahle L., Cheng X., Tobias Binnering T. et al. // Solid State Ionics. 2020. V. 347. April.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115226>
18. Tan L., Mauro J.C., Peng J. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. P. 185.
<https://doi.org/10.1111/jace.15910>
19. Djohan N., Estrada R., Sari D. et al. // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2017. V. 54. P. 012093.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/54/1/012093>
20. Liua X., Terabe K.K. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 142906.
<https://doi.org/10.1063/1.2357556>
21. Subasri R., Sreedharan O.M. // Mater. Lett. 1997. V. 30. P. 289.
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(96\)00210-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(96)00210-8)
22. Allemann J.A., Xia Y., Morriss R.E. et al. // J. Mater. Res. Sep. 1996. V. 11. № 9. P. 2376.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0301>
23. Roth R., Parker H., Brower W., Waring J. // Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices / Ed. van Gool W. Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1973. 217 p.
24. Phase Diagrams for Ceramists / Eds. Levin E.M., McMurdie H.F. Westerville, 1975. V. III. 86 p.
25. Roth R.S., Parker H.S., Brower W.S., Minor D. Alkali oxide – tantalum oxide and Alkali oxide – niobium oxide ionic conductors by prepared for National Aeronautics and Space Administration contract C-29933C. National Bureau of Standards. Washington. D.C., 1974. P. 25.
26. Berkowitz J., Chapka W.A., Blue G.D. et al. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. № 5. P. 644.
<https://doi.org/10.1021/j150575a002>
27. Hildendrand D.L., Hall W.F., Porter N.D. // J. Phys. Chem. 1963. V. 39. № 2. P. 296.
<https://doi.org/10.1063/1.1734245>
28. White D., Seshadry K.S., Dever D.F. et al. // J. Phys. Chem. 1963. V. 39. № 10. P. 2463.
<https://doi.org/10.1063/1.1734049>
29. Kudo H., Wu C.H., Ihle H.R. // J. Nucl. Mater. 1978. V. 78. № 2. P. 380.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(78\)90460-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(78)90460-9)
30. Ikeda Y., Ito H., Matsumoto G. et al. // J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 1979. V. 27. № 4. P. 263.
<https://doi.org/10.5702/massspec1953.27.263>
31. Kimura H., Asano M., Kubo K. // Bull. Inst. Atom. Energy Kyoto Univ. 1980. V. 58. P. 50.
32. Wu C.H., Kudo H., Ihle H.R. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 4. P. 1815.
<https://doi.org/10.1063/1.437656>
33. Kimura H., Asano M., Kubo K. // J. Nucl. Mater. 1980. V. 92. № 2, 3. P. 221.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(80\)90106-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(80)90106-3)
34. Ikeda Y., Tamaki M., Matsumoto G. et al. // Spectrochim. Acta, Part B: Atomic Spectroscopy. 1982. V. 37. № 8. P. 647.
[https://doi.org/10.1016/0584-8547\(82\)80077-3](https://doi.org/10.1016/0584-8547(82)80077-3)
35. Inghram M.G., Chapka W.A., Berkowitz J. // J. Phys. Chem. 1957. V. 27. № 2. P. 569.
<https://doi.org/10.1063/1.1743770>
36. Krikorian O.H., Carpenter J.H. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 12. P. 4399.
<https://doi.org/10.1021/j100782a503>
37. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М.: Изд-во по черной и цветной металлургии. 1962. Т. 2. 1488 с.
38. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 308 с.
39. Gribchenkova N.A., Steblevsky A.V., Alikhanyan A.S. // J. Chem. Thermodynamics. 2017. V. 1151. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.07.009>
40. Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. // 2019. V. 77877. P. e82.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.136>
41. Куреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.
42. База данных ТКВ. (<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>)
43. Latimer W.M. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 1480.
<https://doi.org/10.1021/ja01148a021>
44. Sahu S.K., Zlotnik S., Navrotsky A. et al. // J. Mater. Chem. V. 2015. № 3. P. 7691.
<https://doi.org/10.1039/c5tc01308a>
45. Searcy A. // Adv. Pap. An Int. Symp. — High Temp. Technol. N.-Y., 1959. P. 255.