УДК 537.311.33

К.К. Товстюк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ОКИСЛЮВАЛЬНИХ РЕАКЦІЙ В ЕЛЕКТРОДАХ

© Товстюк К.К., 2002

C.C. Tovstyuk

THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION OF OXIDATION REACTIONS IN ELECTRODES.

© Tovstyuk C.C., 2002

Проводиться термодинамічний аналіз електронного газу, який бере участь у струмоутворюючих хімічних реакціях, на поверхнях вуглецевих та нікелевих електродів відновлювальних джерел струму. Показано, що у випадку шаруватої структури постійна хімічної рівноваги, яка визначається електронним газом, на декілька порядків менша порівняно з іншими моделями і суттєво слабше змінюється з температурою. Результати обчислень пояснюють існуючі експериментальні дані.

The thermodynamic analysis is carried out for the chemical equilibrium constant in reactions with current-carriers creation, for the electron gas on the surfaces of the carbon and Ni electrodes. The stationary value of this constant is shown to be much smaller for the layered crystals. It also undergoes much weaker changes varies with the temperature for these crystals. Our results explain experiments.

Вступ. Аналізуються струмоутворюючі реакції у електродах, а саме проводиться термодинамічний аналіз електронного газу, який бере участь у цих процесах різними моделями одночастинкового спектра із використанням числових значень ефективних мас, наведених у [1] для GaSe. Оскільки приповерхнева область електрода утворює оксид, який веде себе як напівпровідник[2], і реакції проходять здебільшого при кімнатних температурах, розглядається модель слабко виродженого електронного газу. Розраховується постійна реакції, зумовлена електронним газом для трьох моделей та її зміна з температурою. Показано, що у випадку шаруватого кристала (ШК) швидкість реакції значно менше змінюється із зміною температури, що свідчить про стабілізацію реакції.

Дослідження термодинамічного потенціалу. При дослідженні хімічних реакцій особливу роль відіграє термодинамічних потенціал (енергія Гіббса). При розгляді, згідно з [3], суміші ідеальних газів, що беруть участь у реакції, та ідеальних газів, що утворилися в результаті реакції, умовою, що реакція матиме місце, є $\Delta\Omega < 0$. Термодинамічний потенціал

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Ω обчислимо за формулою [3]:

$$-\Omega = pV = \theta \sum_i \ln(1+\exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{\theta}\right\}). \quad (1)$$

Умовою слабкого виродження є μ << θ. Тому проведемо в (1) розклад

$$\ln(1+\alpha) = \alpha - \frac{1}{2}\alpha^2. \quad (2)$$

Зауважимо, що при розкладі ми зберігаємо не лише перший доданок (що відповідало би розподілу Больцмана), а зберігаємо доданок вищого ступеня малості, щоби точніше описати електронний газ. Тоді (1) набирає вигляду [4]

$$-\Omega = pV = \theta \sum_i \left(\exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{\theta}\right\} - \frac{1}{2}\exp\left\{\frac{2(\mu-\varepsilon_i)}{\theta}\right\} \right). \quad (3)$$

Визначимо

$$N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = \sum_i \exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{\theta}\right\}\left(1-\exp\left\{\frac{\mu-\varepsilon_i}{\theta}\right\}\right) \quad (4)$$

або, позначивши класичну статистичну суму

$$Z\left(\frac{m}{\theta}\right) = \sum_i \exp\left\{-\frac{m\varepsilon_i}{\theta}\right\}, \quad (5)$$

перепишемо (3) і (4) у вигляді

$$\Omega = \theta\left[\exp\{\mu/\theta\}Z\left(\theta^{-1}\right) - \frac{1}{2}\exp\{2\mu/\theta\}Z\left(2/\theta\right)\right]; \quad (6)$$

$$N = \exp\{\mu/\theta\}Z\left(\theta^{-1}\right) - \exp\{2\mu/\theta\}Z\left(2/\theta\right). \quad (7)$$

Обчисливши з (7) exp{μ/θ) з точністю до другого наближення, отримаємо

$$\exp\left\{\frac{\mu}{\theta}\right\} = \frac{N}{Z\left(\theta^{-1}\right)}\left[1+N\frac{Z\left(2\theta^{-1}\right)}{Z^2\left(\theta^{-1}\right)}\right]. \quad (8)$$

І, використавши (8) у (6), отримаємо

$$-\Omega = N\theta\left(1+\frac{N}{2}\cdot\frac{z(2/\theta)}{z^2(1/\theta)}\right). \quad (9)$$

Оскільки реакції, які ми розглядатимемо, проходять при постійних температурах та тискові, вважатимемо *N* постійним.

Розрахунок енергії Гіббса проводився за формулою (9) для 3 моделей електронного газу

1. Ізотропний кристал із параболічною дисперсією

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}. \quad (10)$$

2. Анізотропний кристал із різними поздовжньою та поперечною ефективними масами. У обчисленнях ми використовували значення ефективних мас, наведених у [1] для GaSe.

$$E(k) = \frac{\hbar^2(k_x{}^2 + k_y{}^2)}{2m_t} + \frac{\hbar^2 k_z{}^2}{2m_l}. \quad (11)$$

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

3. Сильно анізотропний кристал із слабким зв'язком

$$E(k)=\frac{\hbar^2(k_x{}^2+k_y{}^2)}{2m_t}+\gamma\left(1-\cos\left(k_z d\right)\right). \tag{12}$$

Використовуючи відомий [3] вираз для статистичної суми у випадку 1 і 2 та 3 [5, 6], отримаємо вирази для термодинамічного потенціалу

$$-\Omega_1=N\theta\cdot\left\{1+\frac{N}{32}\cdot\frac{h^3}{V(\pi m\theta)^{3/2}}\right\}; \tag{13}$$

$$-\Omega_2=N\theta\cdot\left\{1+\frac{N}{32}\cdot\frac{h^3}{V(\pi\theta)^{3/2}m_t\sqrt{m_l}}\right\}; \tag{14}$$

$$-\Omega_3=pV=N\theta\left\{1+\frac{NI_0(2\delta)}{4A\pi\ \theta\ I_0^2(\delta)}\right\} \tag{15}$$

з позначеннями $A=\frac{2Vm_t}{h^2d}$, $\delta=\gamma/\theta$, I_0 – модифікована функція Бесселя [7]. Чисельний розрахунок енергії Гіббса за формулами (13)–(15) показує їх збігання для областей температур (250 K< T < 450 K). Окрім того, зміна γ в 30 разів для цієї області температур практично не впливає на значення Ω. Тобто з позиції величини енергії електронами ніби "байдуже" у якому кристалі вони знаходяться: чи це ідеальний ізотропний напівпровідник, чи шаруватий кристал. Тому для слабковиродженого електроного газу у шаруватих напівпровідниках так часто отримується хороше узгодження з експериментом при використанні (11) [1].

Дослідження постійної хімічної рівноваги. Розглянемо реакцію, яка має місце у електродах і проходить за участю електронного газу:

$$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4\ (OH)^-. \tag{16}$$

Із закону діючих мас випливає стала рівноваги такої реакції, за умови що реакція проходить при постійному тискові та сталій температурі.

$$K(P,T)=\exp\left\{\frac{-\sum_i \nu_i\chi_i}{\theta}\right\}, \tag{17}$$

де ν_i – коефіцієнти реакції (у нашому випадку *ν(H₂O) = 2*; *ν(O₂) = 1*; *ν(OH) = -4;* ν(e^-) = 4) χ_i – функція що визначається:

$$\chi_i(\theta)=f_i(\theta)-\theta\ln\theta, \tag{18}$$

тут f_i – визначається із статистичної суми і для розглянутих випадків (для одиничного об'єму) дорівнює:

$$f1(\theta)=-1.5\theta\ \ln\left(2\pi\ m_0\theta\ h^{-2}\right); \tag{19}$$

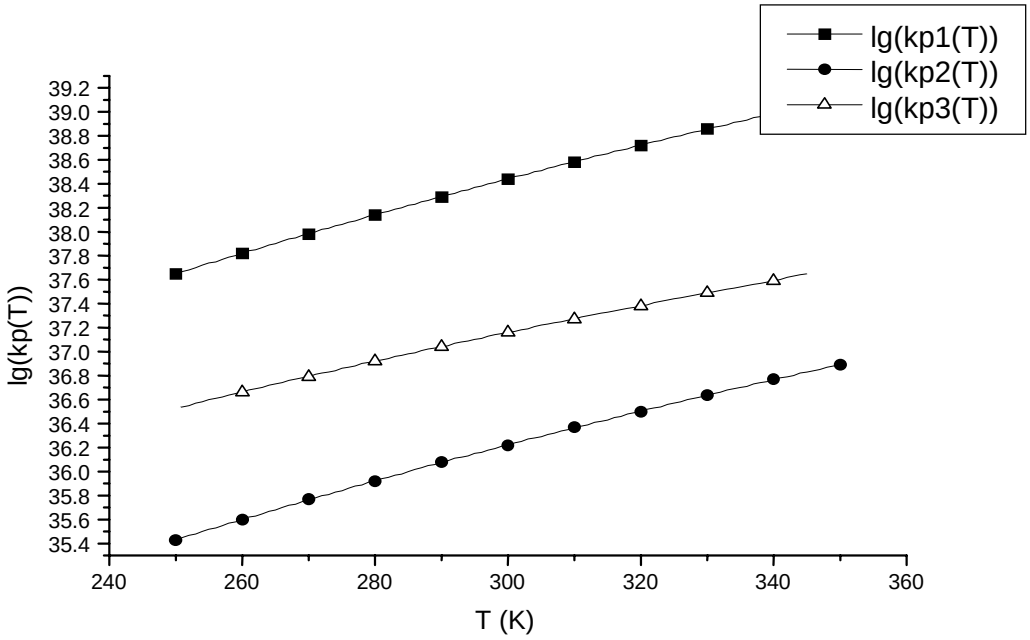
$$f2(\theta)=-1.5\theta\ \ln\left(2\pi\ \theta\ h^{-2}\right)-\theta\ln(m_t)-0.5\theta\ln(m_l); \tag{20}$$

$$f3(\theta)=-\theta\ \ln\left(2\pi\ m_t\theta\ h^{-2}d^{-1}\right)-\frac{\gamma}{\theta}+\ln I_0\left(\frac{\gamma}{\theta}\right). \tag{21}$$

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

З вигляду постійної хімічної реакції зрозуміло, що компоненти суміші ідеальних газів, які входять до реакції, визначають множник (17). Як відомо, стала (17) залежить лише від умов в яких проходить реакція (температури та тиску), і не залежить від початкової концентрації реагуючих речовин зокрема [8, 9], вона задає добуток концентрацій речовин, що беруть участь у реакції

$$\prod_i c_{0i}^{\nu i} = P^{-\sum \nu i} kp(T). \qquad (22)$$



Зміна сталої хімічної реакції (6) з температурою для моделей (1,2,3).
Вісь ОУ – kp1(ізотропний кристал), kp2(ШК із (2), kp3 – шаруватий кристал із (3)

Отже, аналізуючи (17) для різних середовищ, ми можемо робити висновки про вплив електронного газу при зміні температури на реакцію, що має місце на поверхні різних середовищ. Позначимо через k_{pi} – множник який стосується електронного газу для 3 розглянутих моделей. На рисунку показано залежність k_{pi} такої реакції від температури.

Висновки. Як бачимо, постійні рівноваги для електронного газу у випадку ізотропного середовища (*kp1(T)*) та для обох моделей шаруватого кристала (*kp2(T)*, *kp3(T)*) відрізняються істотно за величиною. Що стосується швидкості зміни сталої з температурою, бачимо, що *kp1(T)*) та *kp2(T)*, однаково змінюються з температурою (зображаються паралельними кривими) в той час як *kp3(T)*) зростає із зміною температури значно повільніше. Останнє вказує на те, що, незважаючи на однакові величини термодинамічного потенціалу, швидкість реакцій у шаруватих кристалах є істотно меншою, ніж у ізотропних середовищах.

Окрім того, у шаруватих кристалах, що описуються модельною дисперсією (12), проаналізована реакція менш суттєво залежить від зміни температури, що і спостерігається на експерименті [10, 11, 12].

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Отже, хоча для виразу термодинамічного потенціалу Гіббса одночастинкові спектри різних моделей дають практично збіжні результати у випадку слабковиродженого газу, хімічна постійна реакцій, у яких цей газ бере участь, відрізняється істотно як за величиною, так і за залежністю від температури. Зазначимо що у цьому випадку не параболічна модель значно краще описує експериментальні данні.

*1. Беленький Г.Л., Стопачинский В.Б. // УФН. – 1983. – **140,** В2. – С. 237.*

*2. Heiland G., Molewo E., Stockmann F. // Solid State Physics. – 1959. – **8**. Academic Press. N.Y. and London. – P. 191–323.*

3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М., 1964. – С. 567.

4. Самойлович А.Г. Термодинамика и статистическая физика. – М., 1955. – С. 367.

*5. Tovstyuk C.C. // Molecular Physics Reports. – 1999. – **23**. – P. 197–199.*

6. Товстюк К.К. // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". – 1998. – № 357. – С. 85–88.

7. Товстюк К.К. // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". – 2000. – № 393. – С. 164–170.

8. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л., 1955. – С. 700.

9. Basic Concepts of Chemistry/Leo J. Malone. – 4th ed. John Wiley & Sons INC. – 1994. – P. 684.

10. Товстюк К.Д. // Пат. 31394А Україна, МПК[6] H01M4/04. – № 98084556; Заявл. 25.08.98; Опубл. 15.12.00, Бюл. № 7-II.

11. Товстюк К.Д. // Пат. 32965А Україна, МПК[6] H01G1/08. – № 98084557; Заявл. 25.08.98; Опубл. 15.02.01, Бюл. № 1.

12. Товстюк К.Д., Кочетов Г.П., Товстюк К.К. // Пат. 35175А Україна, МПК[6] H01M4/04, – №99084837; Заявл. 27.08.99; Опубл. 15.03.01, Бюл. № 2.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua