

УДК 544.6;621.355

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ОКСИДНЫХ ВАНАДИЕВЫХ БРОНЗ NaV_3O_8 и $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

М.С. Щелканова*, Г.Ш. Шехтман, С.В. Першина, Т.А. Кузнецова

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

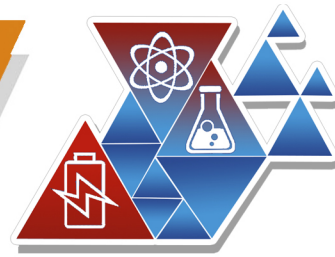
*e-mail: shchelkanova.mariya@mail.ru

Ванадаты щелочных металлов и оксидные ванадиевые бронзы в настоящее время считаются одними из наиболее перспективных катодных материалов для высокоэнергетических химических источников тока (ХИТ) с анодами на основе щелочных металлов. Это связано с особенностями их кристаллической структуры и возможностью ванадия существовать в различных степенях окисления [1]. Так, ванадат лития LiV_3O_8 имеет слоистую структуру, в которой слои V_3O_8 образованы ванадий-кислородными полиэдрами, имеющими общие вершины и грани. В межслоевом пространстве располагаются катионы Li^+ , причём доступные для них позиции заняты не полностью [2]. Вакантные позиции могут занимать избыточные относительно исходного ванадата катионы лития с образованием фаз, имеющих состав $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, заряд при этом компенсируется переходом части катионов V^{5+} в четырёхвалентное состояние.

При использовании LiV_3O_8 в качестве активного материала катодов литий-ионных ХИТ катионы лития могут быть обратимо интеркалированы в исходное соединение и деинтеркалированы из него. Работы последних десятилетий подтвердили перспективность применения LiV_3O_8 в качестве активного вещества катодов для литий-ионных ХИТ [4].

В последние годы появились работы, в которых показано, что в качестве катодных материалов для литиевых ХИТ могут быть использованы не только ванадаты лития, но также ванадаты натрия и калия. Так, NaV_3O_8 , согласно [2], изоструктурен LiV_3O_8 , причём катионы натрия занимают октаэдрические позиции и являются частью жёсткой решётки. Тетраэдрические позиции в межслоевом пространстве NaV_3O_8 являются вакантными, и на них химически или электрохимически могут быть введены катионы лития [5]. Электрохимическая интеркаляция катионов Li^+ в NaV_3O_8 является обратимой, в то время как ионы натрия являются частью жёсткой решётки и в переносе участия не принимают.

Исследования ванадатов калия показали, что многие из них также могут быть использованы в качестве активного вещества катодов литий-ионных ХИТ [6,7], например, KV_3O_8 , $\text{K}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5$, однако лучше всего зарекомендовала себя калий-ванадиевая бронза $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$. Это соединение также имеет слоистую структуру и способно к обратимому внедрению катионов лития, причём ионы K^+ яв-

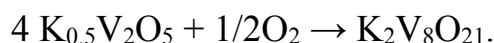


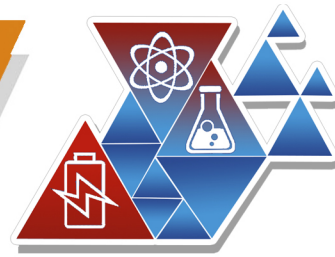
ляются частью жёсткой решётки и в переносе не участвуют [6]. Интерес к ванадатам натрия и калия как к материалам для катодов литиевых ХИТ объясняется следующим обстоятельством: интеркалированные катионы лития размещаются в пространстве между ванадий-кислородными слоями. Ширина межслоевой щели зависит от размера структурообразующих щелочных катионов. Поскольку радиус щелочных катионов возрастает в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$, межслоевое расстояние в ряду $\text{LiV}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{NaV}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ также возрастает и достигает у последнего соединения величины $7,7 \text{ \AA}$ [7]. Увеличение межслоевого расстояния должно благоприятно сказываться на кинетике интеркаляции/деинтеркаляции.

Одной из основных задач, стоящих перед исследователями в настоящее время, является разработка полностью твердофазных ХИТ. Создание полностью твердофазного ХИТ предполагает использование твёрдого электролита. Замена жидкого электролита твёрдым позволяет, кроме всего прочего, существенно повысить верхний температурный предел эксплуатации ХИТ. Однако, большая часть работ, направленных на исследование литиевых и литий-ионных источников тока, проводилось при комнатной температуре, поэтому физико-химические свойства большинства натрий- и калий-ванадиевых оксидов при повышенных температурах практически не исследованы. Целью данной работы были синтез NaV_3O_8 и $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$, исследование их термического поведения, а также электропроводности и химической устойчивости в контакте с литийпроводящим твёрдым электролитом при повышенных температурах.

Исходными веществами для синтеза NaV_3O_8 и $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ служили NH_4VO_3 и Na_2CO_3 (K_2CO_3). Требуемые количества исходных веществ растворяли в дистиллированной воде при непрерывном перемешивании и нагревании. Раствор выпаривали досуха и подвергали термообработке. NaV_3O_8 выдерживали при 400°C в течение 12 ч на воздухе, а $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ – при 500°C в атмосфере гелия. Полученные вещества идентифицировали рентгенографически.

Термическое поведение NaV_3O_8 и $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ было исследовано в интервале температур от комнатной до 590°C (рис. 1). На кривых ДСК и ТГ для NaV_3O_8 в температурном интервале $35\text{--}570^\circ\text{C}$ каких-либо аномалий не наблюдалось (рис. 1а). Эндотермический пик при 578°C на кривой ДСК, отвечает инконгруэнтному плавлению. Термический анализ $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ (рис. 1б) был проведен на воздухе и в аргоне. В инертной атмосфере на кривых ДСК и ТГ в исследованном температурном интервале каких-либо эффектов не наблюдалось. Однако при нагревании $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ на воздухе на кривой ТГ выше $\sim 300^\circ\text{C}$ имеет место увеличение массы, связанное, по видимому, с началом окисления V^{4+} . На кривой ДСК при $\sim 500^\circ\text{C}$ имеет место небольшой экзотермический эффект и резкое увеличение массы, которые связаны с образованием октованадата калия $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$ по реакции:





При 530 °С наблюдается эндотермический эффект, связанный с перитектическим плавлением октованадата. Образование $K_2V_8O_{21}$ при нагревании $K_{0.5}V_2O_5$ на воздухе подтверждает также рентгенофазовый анализ.

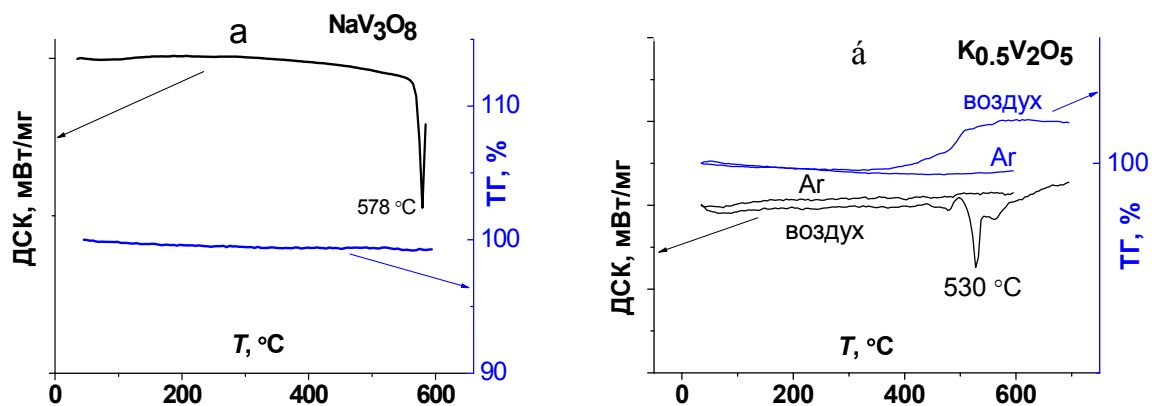


Рисунок 1. Результаты термического анализа NaV_3O_8 и $K_{0.5}V_2O_5$.

Электропроводность NaV_3O_8 и $K_{0.5}V_2O_5$ измеряли как на постоянном, так и на переменном токе, величины, измеренные обоими методами, практически совпадали, таким образом, в обоих соединениях проводимость носит преимущественно электронный характер. Температурные зависимости проводимости NaV_3O_8 и $K_{0.5}V_2O_5$ линейны в координатах Аррениуса (рис.2). Энергии активации составляют соответственно 19 и 12 кДж/моль.

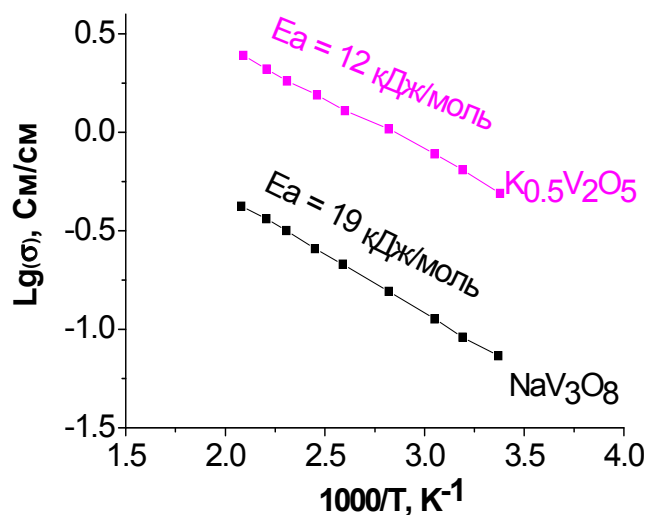
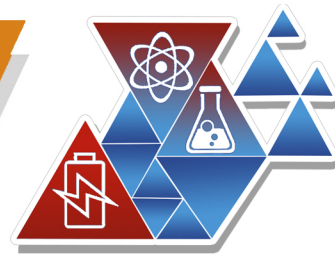


Рисунок 2. Температурные зависимости электропроводности NaV_3O_8 и $K_{0.5}V_2O_5$.



Химическая устойчивость NaV_3O_8 и $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ в контакте с литийпроводящим твердым электролитом $\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_4$ исследовалась путём рентгенофазового анализа смесей порошков бронз и твердого электролита в массовом соотношении 1:2 после изотермической выдержки при 200 °С. На рентгенограммах смесей после выдержки при 200 °С в течение 24 ч. фиксируются только рефлексы NaV_3O_8 ($\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$) и твердого электролита. Это даёт основание полагать, что до 200 °С взаимодействия между исследуемой натрий и калий-ванадиевой бронзой и твёрдым электролитом не наблюдается.

Измерение импеданса ячеек $\text{Li} \mid \text{Li}_{3.4}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_4 \mid \text{NaV}_3\text{O}_8$ и $\text{Li} \mid \text{Li}_{3.4}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_4 \mid \text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ при 150 °С показало, что он в 4–5 раз превышает импеданс ячейки $\text{Li} \mid \text{Li}_{3.4}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_4 \mid \text{LiV}_3\text{O}_8$. Поскольку значения электропроводности использованных ванадатов лития, натрия и калия довольно близки, а электролит во всех трёх случаях был один и тот же, следует полагать, что значительно более высокое сопротивление ячеек с NaV_3O_8 и $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ связано с высоким сопротивлением границы катод/твёрдый электролит.

Таким образом, NaV_3O_8 и $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ до ~ 200 °С не претерпевают полиморфных превращений и не окисляются, имеют довольно высокую электронную проводимость, показывают удовлетворительную стабильность при изотермических выдержках в смеси с литийпроводящим твёрдым электролитом. Полученные результаты дают основание полагать, что NaV_3O_8 и $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ могут использоваться в качестве активных материалов катодов литиевых источников тока, работающих при повышенных температурах (до ~ 200 °С). Однако при дальнейшем развитии аналогичных работ необходимо существенное снижение сопротивления границы катод/твёрдый электролит путём модификации способа нанесения активной массы, введения связующего, а также добавки, увеличивающей электронную проводимость.

Список литературы

1. Whittingham M.S. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4271–4301.
2. Wadsley A.D. // Acta Cryst. 1957. V.10. P. 261–267.
3. De Piccioto L.A., Adendorff K.T., Liles D.C., Thackeray M.M. Huang B., Pan Z., Su X., An L. // J. Power Sources. 2018. V.399. P. 274–286.
4. Spahr M.E., Novak P., Scheifele W., Haas O., Nesper R. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. N. 2. P. 421–427.
5. Bach S., Boudaoud A., Emery N., Baddour-Hadjean R, Pereira-Ramos J.-P. // Electrochem. Acta. 2014. V.119. P. 38–42.
6. Baddour-Hadjean R., Boudaoud A., Bach S., Emery N., Pereira-Ramos J.-P. // Inorg. Chemistry. 2014. V.53. P. 1764–1772.