

# **Поиск новых электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе оксидных соединений d-металлов.**

Эволюция техники требует увеличения емкости и продолжительности действия источников тока. Для этого ведется поиск новых катодных и анодных материалов, а также оптимизация технологий их получения. Наиболее эффективными для таких источников тока являются материалы на основе d-элементов.

В связи с этим целью настоящей работы является поиск новых электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе оксидных соединений d-металлов.

В ходе анализа литературных данных выявлены структурные типы, представляющие интерес для использования в качестве электродных материалов ЛИА, а также выбраны следующие соединения – возможные перспективные электродные материалы:

- 1)  $\text{CrBO}_3$  (структурный тип кальцита);
- 2)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  (структурный тип NASICON);
- 3)  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ ;
- 4)  $\text{NbVO}_4$ , (структурный тип рутила).

Задачами настоящей работы являлись синтезировать вышеперечисленные соединения и изучить возможности химической интеркаляции/деинтеркаляции лития.

В ходе работы были получены следующие результаты:

1. Синтезированы и охарактеризованы как возможные материалы для литий-ионных аккумуляторов следующие соединения :  $\text{CrBO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NbVO}_4$ .

2. Проведено химическое интеркалирование фаз  $\text{CrBO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{NbVO}_4$  при помощи n-бутиллития.

3. Показано, что наиболее перспективными материалами для ЛИА из вышеперечисленных являются  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{NbVO}_4$ .

Автор:

Губанова Светлана Владимировна, студентка 1ого курса Химического факультета МГУ им. Ломоносова. Являлась призером заключительного этапа всероссийской олимпиады школьников по химии в 2006 и 2008 годах.

Научный руководитель:

Панин Родион Владиславович, ассистент лаборатории неорганической кристаллохимии кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. Ломоносова, кандидат химических наук.

Отзыв научного руководителя на работу «**Поиск новых электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе оксидных соединений d-металлов**» студентки Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Губановой Светланы Владимировны

Работа Губановой Светланы Владимировны посвящена одному из самых актуальных направлений современного материаловедения и нанотехнологии – синтезу и исследованию новых перспективных электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Очевидно, что научно-технический прогресс и совершенствование нанотехнологической индустрии требуют создания новых функциональных материалов с улучшенными характеристиками, поэтому актуальность данной работы не вызывает сомнений.

В ходе выполнения работы Светлана Владимировна самостоятельно освоила комплекс современных методов синтеза (твердофазный синтез, синтез в водном растворе и боратном расплаве, химическая интеркаляция лития) и исследования (рентгенофазовый анализ, локальный рентгеноспектральный анализ, электронная микроскопия) неорганических соединений в применении к выбранным объектам, а также самостоятельно осуществила качественную интерпретацию полученных результатов. Следует отметить, что исследуемые объекты характеризуются сложностью синтеза и кристаллических структур. Тем не менее, выбранные методы синтеза позволили не только получить материалы хорошего качества, но и обозначить перспективы направленного управления морфологией исследуемых электродных материалов путем варьирования определенных параметров синтеза. В качестве наиболее значимого достижения работы можно выделить впервые проведенную успешную химическую интеркаляцию лития в структуру  $NbVO_4$ , что в совокупности с другими позитивными факторами (простота синтеза, высокая электропроводность, устойчивость фазы) позволяет рассматривать соединение  $NbVO_4$  как перспективный анодный материал для литий-ионных аккумуляторов.

За время работы в лаборатории Светлана Владимировна отметилась кропотливым поиском литературы, грамотным логическим подходом к планированию и реализации синтетических задач, тщательностью и аккуратностью при выполнении экспериментальной работы, ответственностью, самостоятельностью. Считаю, что Губанова Светлана Владимировна достойна присуждения премии имени члена - корреспондента РАН, профессора МГУ Н.Н.Олейникова.

Научный руководитель к.х.н., ассистент



Р.В. Панин

*Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова.*

*Химический факультет*

*Кафедра неорганической химии*

*Лаборатория неорганической кристаллохимии*

**Поиск новых электродных материалов для литий-  
ионных аккумуляторов на основе оксидных соединений d-  
металлов.**

*Реферат работы*

студентки 113 группы химического факультета

Губановой Светланы Владимировны

*Научный руководитель:*

К.х.н, асс. Панин Р. В.

*Преподаватель:*

К.х.н., доцент Еремина Е.А.

Москва, 2009 г.

## Структура работы

1. Введение
2. Обзор литературы
  - 2.1 Общая характеристика ЛИА
    - 2.1.1 Анодные материалы
    - 2.1.2 Катодные материалы
  - 2.2 Принципы выбора электродных материалов
  - 2.3 Выбор подходящих структур
    - 2.3.1 Структура кальцита
    - 2.3.1 NASICON
    - 2.3.3  $M_4VO(PO_4)_2$
    - 2.3.4 Структура рутила
  - 2.4 Интеркаляция/деинтеркаляция лития
  - 2.5 Постановка задач
3. Экспериментальная часть
  - 3.1 Реактивы и оборудование
  - 3.2 Методы исследования
  - 3.3 Исследование материалов для ЛИА
    - 3.3.1 Синтез и исследование  $CrVO_3$
    - 3.3.2 Синтез и исследование  $Li_2Mn_2(SO_4)_3$
    - 3.3.3 Синтез и исследование  $Na_4VO(PO_4)_2$
    - 3.3.4 Синтез и исследование  $NbVO_4$
4. Обсуждение результатов
  - 4.1  $CrVO_3$
  - 4.2  $Li_2Mn_2(SO_4)_3$
  - 4.3  $Na_4VO(PO_4)_2$
  - 4.4  $NbVO_4$
5. Выводы
6. Список литературы

## 1. Введение.

В современном мире для связи, обработки и получения информации используется множество портативных устройств, которые требуют для работы автономной электрической энергии. Чаще всего для ее получения используются химические источники тока. Среди них литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) имеют ряд важных преимуществ, которые сделали их наиболее распространенными. ЛИА компактны, что позволяет использовать их даже в небольших устройствах. При этом они достаточно емки, то есть обеспечивают длительную работу, и устойчивы к циклированию. Производство ЛИА не требует слишком сложных условий и дорогостоящих материалов. Все это делает ЛИА выгодными в производстве и использовании.

Эволюция техники требует увеличения емкости и продолжительности действия источников тока. Для этого ведется поиск новых катодных и анодных материалов, а также оптимизация технологий их получения. Найдено, что наиболее эффективными для таких источников тока являются материалы на основе d-элементов. Развитие современной техники ставит перед учеными новые задачи по совершенствованию характеристик функциональных материалов для ЛИА.

В связи с этим целью настоящей работы является поиск новых электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе оксидных соединений d-металлов.

## 2. Обзор литературы.

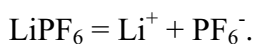
### 2.1 Общая характеристика ЛИА.

Как следует из названия, ЛИА - это источники тока, перенос заряда в которых осуществляется за счет различия потенциалов перехода ионов лития из материала электрода в электролитическую среду.

ЛИА состоит из катода, анода и раствора, содержащего ионы лития. Потенциал анода должен быть меньше, чем у катода на 3 - 4 В. В процессе разрядки аккумулятора, ионы лития из анода переходят в электролитическую среду, а затем в катод. Электроны по внешней цепи так же переходят от анода к катоду. (Рис.

2.1)

Электроды помещены в раствор  $\text{LiPF}_6$  или  $\text{LiClO}_4$  в органическом растворителе. Ионы лития образуются за счет диссоциации.



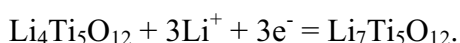
#### 2.1.1 Анодные материалы.

В качестве анодных материалов могут использоваться металлический литий, графит,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и другие.

Простейший анодный материал – металлический литий, однако он неудобен в использовании.

Часто в качестве анода используется графит. Он имеет слоистую структуру, между слоями могут внедряться ионы лития, которые затем восстанавливаются. Кроме того, графит обладает высокой электропроводностью.[1]

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  – белое вещество, имеет структуру шпинели ( $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ ). Рабочий потенциал 1.5В. Его максимальная емкость 175мА×час/г, после 100 циклов заряда-разряда остаточная емкость – 150мА×час/г, при скорости C/25. При зарядке титан переходит из степени окисления +3.6 в +3. Структура шпинели при внедрении лития трансформируется в структуру хлорида натрия по уравнению:



Материал готовится из стехиометрической смеси  $\text{TiO}_2$  и  $\text{LiOH}$ . Смесь перемалывается с циркониевыми шариками в течение двух часов, затем высушивается при 70°C и прокаливается на воздухе при 800°C 36 часов. При изготовлении электрода к  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  добавляют 10% углерода в виде сажи. [2]

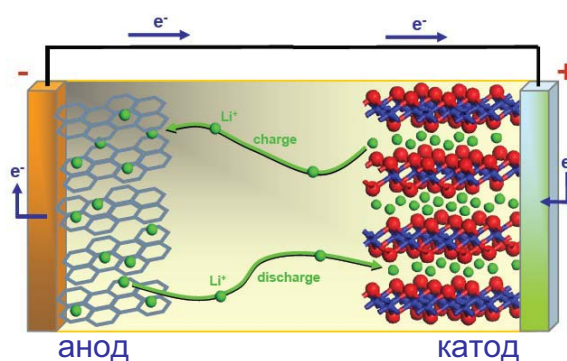


Рис. 2.1 Схема устройства ЛИА.

### 2.1.2 Катодные материалы.

Наиболее распространенными катодными материалами являются материалы на основе  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Параметры элементарной ячейки  $\text{LiFePO}_4$   $a = 10.3134 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.002 \text{ \AA}$  и  $c = 4.691 \text{ \AA}$ . Кристаллическая структура  $\text{LiFePO}_4$  состоит из тетраэдров  $\text{PO}_4$  и октаэдров  $\text{FeO}_6$ , соединенных вершинами и ребрами таким образом, что в структуре остаются протяженные каналы. (Рис. 2.2) В этих каналах могут находиться ионы лития. Материал изготавливают из перемолотых  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Смесь нагревается 10 часов при  $350^\circ\text{C}$  и 10 часов при  $600^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона. В электроде, помимо активного вещества, должны содержаться углерод и полимерные связующие. [3] При разрядке степень окисления железа повышается.



$\text{LiCoO}_2$ , имеет слоистую структуру. Ионы лития располагаются между слоями октаэдров  $\text{CoO}_6$ , соединенных ребрами. (Рис.

2.3)

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , имеет структуру шпинели.

Интеркаляция-деинтеркаляция ионов лития происходит по следующим уравнениям:

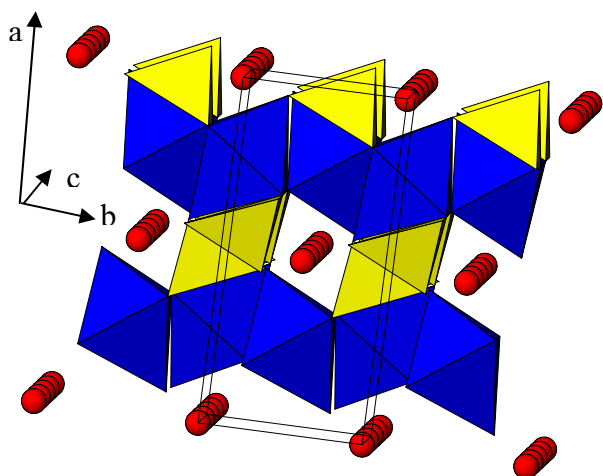


Рис. 2.2 Кристаллическая структура  $\text{LiFePO}_4$ . Показаны тетраэдры  $\text{PO}_4$ , октаэдры  $\text{FeO}_6$  и ионы лития в пустотах.

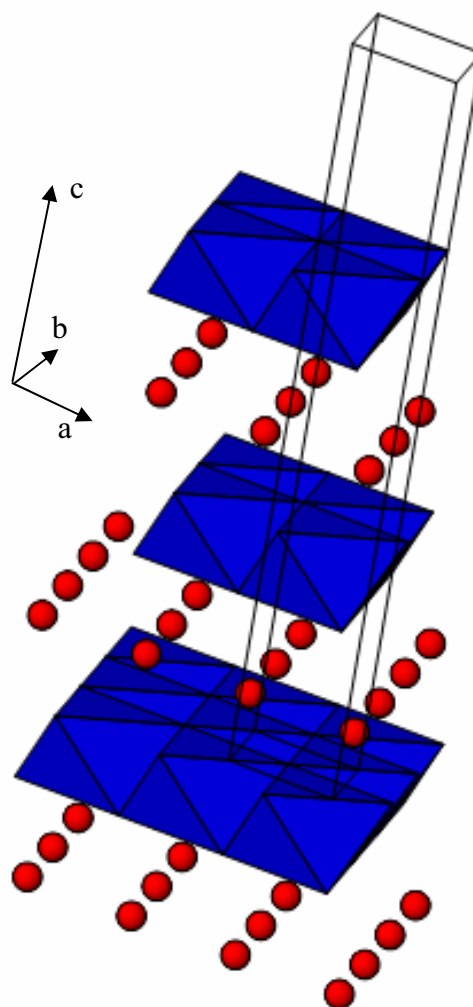


Рис. 2.3 Кристаллическая структура  $\text{LiCoO}_2$ . Показан слой октаэдров  $\text{CoO}_6$  и ионы лития..



## 2.2 Принципы выбора электродных материалов.

Выбор электродных материалов для ЛИА целесообразно проводить на основе следующих критериев:

1) В соединении должен содержаться элемент, способный легко отдавать и принимать электроны. Потенциалы электронных переходов в среде органических растворителей, содержащих ионы лития, не такие, как в водных растворах. Они рассчитываются экспериментально для каждого отдельного случая. Тем не менее можно предположить, что существует определенная корреляция между соответствующими потенциалами в водных и неводных растворах.

2) Мощность аккумулятора зависит от скорости диффузии и миграции ионов лития в структуре. Для этого в структуре должны содержаться протяженные каналы или открытые полости.

3) При изменении степени окисления не должен существенно меняться как координационный полиэдр атома, так и структура вещества в целом. В противном случае перестройка кристаллической решетки при каждом цикле перезарядки неизбежно приведет к механическому разрушению и аморфизации электрода, что вызовет необратимую потерю функциональных характеристик материала.

4) Важной характеристикой электродного материала является электрохимическая емкость, которая связана с количеством ионов лития, способных внедриться в единицу массы материала. Очевидно, что улучшение емкости может быть достигнуто как увеличением числа ионов лития, способных к интеркаляции-деинтеркаляции, так и уменьшением молярной массы соединения.

5) Устойчивость электролита к материалам электродов исключает использование высокоактивных материалов.

6) Высокая электропроводность – важное преимущество электродного материала. При ее отсутствии приходится пользоваться различными методами, например, нанесением углеродного покрытия или добавлением сажи.

7) Производство материала должно быть экологически чистым. Кроме того, очевидно, что несложные условия производства и недорогие материалы делают производство аккумулятора более выгодным.

Учитывая приведенные выше принципы, можно сказать, что наиболее подходящими окажутся материалы на основе следующих d-металлов (Табл. 2.1).

Таблица 2.1. Потенциалы реакций в водных растворах ( $E^\circ$ ). [4] [5]

$E^\circ$ для анодных материалов		$E^\circ$ для катодных материалов	
$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0.424 В	$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	+1.92 В
$\text{Nb}^{5+} + e^- = \text{Nb}^{4+}$	-0.29 В	$\text{Mn}^{4+} + e^- = \text{Mn}^{3+}$	+0.95 В
$\text{V}^{+3} + e^- = \text{V}^{+2}$	-0.225 В	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0.771 В
$\text{Ti}^{4+} + e^- = \text{Ti}^{3+}$	+0.1 В	$\text{V}^{+4} + e^- = \text{V}^{+3}$	+0.337 В

Как правило, координационным полиэдром d-элементов является октаэдр. При изменении степени окисления изменяется лишь его размер, общий же мотив структуры сохраняется.

### 2.3 Выбор подходящих структур.

На основании сформулированных выше критериев и имеющихся литературных данных можно предложить в качестве подходящих материалов следующие структурные типы:

- 1) Кальцит,
- 2) NASICON,
- 3)  $\text{M}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ),
- 4) Рутил.

#### 2.3.1 Структура кальцита.

Кальцит  $\text{CaCO}_3$ .

Кристаллическая решетка кальцита содержит октаэдры  $\text{CaO}_6$  и треугольные группировки  $\text{CO}_3$  и относится к пространственной группе  $R\bar{3}c$ . (Рис. 2.4) Бораты металлов структурного типа кальцита используются в ЛИА в качестве анодов. В литературе имеются данные об анодных свойствах  $\text{VBO}_3$  и  $\text{FeVO}_3$ .

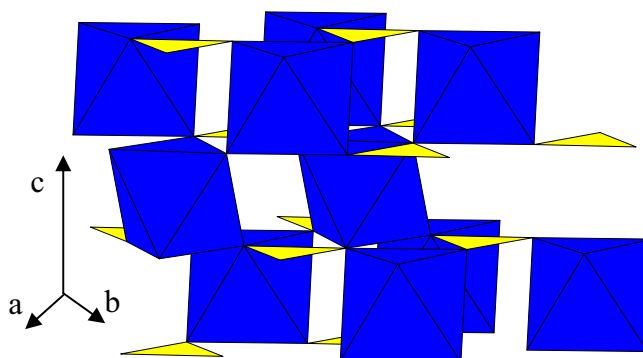


Рис. 2.4 Кристаллическая структура  $\text{CaCO}_3$ . Показаны октаэдры  $\text{CaO}_6$  и треугольники  $\text{CO}_3$ .

[6] Параметры элементарной ячейки бората железа  $a = 4.6245(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.4819(2) \text{ \AA}$ , экспериментальная емкость  $234 \text{ mA} \times \text{час/г}$ , почти равна емкости графита. Параметры элементарной ячейки бората ванадия  $a = 4.6198(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.520(2) \text{ \AA}$ , а емкость  $420 \text{ mA} \times \text{час/г}$ . Потенциалы интеркаляции лития  $1.6 \text{ В}$  у  $\text{FeVO}_3$  и на  $1 \text{ В}$  меньше у  $\text{VBO}_3$ . Для улучшения электропроводности боратов используют углеродное покрытие.

$\text{FeVO}_3$  получают путем прокаливании измельченной смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Нагревание ведется при  $670^\circ\text{C}$  одни сутки и затем при  $750^\circ\text{C}$  двое суток в атмосфере воздуха.  $\text{VBO}_3$  получают аналогично из смеси  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , нагревая ее одни сутки при  $670^\circ\text{C}$  и одни сутки при  $1200^\circ\text{C}$  в атмосфере инертного газа ( $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$ ).

Приведенные данные позволяют предположить, что и другие соединения типа  $\text{MVO}_3$  могут использоваться в качестве электродов.  $\text{CrVO}_3$  еще не рассматривался с этой точки зрения. Вещество представляет собой зеленые кристаллы, со структурой кальцита. В литературе описаны различные способы его получения.

1. Прямая реакция  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  при  $1100^\circ\text{C}$ . [7]

2. Взаимодействие  $4\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{V}_2\text{O}_5$  в закрытой золотой трубке. Синтез велся 12 часов при  $700^\circ\text{C}$  и давлении 3кбар. Далее проводилась экстракция продукта водой. [7]

3. Синтез в водном растворе. Смесь  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  с 4-х кратным избытком  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 1 моль  $\text{NaNO}_3$  на 50 моль нитрата хрома растворяли в дистиллированной воде. Раствор упаривали при перемешивании. Полученный материал перетирали и нагревали при  $500^\circ\text{C}$  5 часов и при  $810^\circ\text{C}$  48 часов, после чего промывали водой от избытка  $\text{V}_2\text{O}_5$ . [8]

### 2.3.2 NASICON

NASICON – структурный тип соединений с общей формулой  $\text{M}^I_3\text{M}^{III}_2(\text{BO}_4)_3$ , обладающих ионной проводимостью. В их структуре содержатся октаэдры  $\text{MO}_6$  и тетраэдры  $\text{BO}_4$ . В зависимости от природы металла М (Fe, Cr или Sc), элемента В и температуры, в структуре могут быть заняты три типа катионных позиций ( $\text{M}^I(1)^+$ ,  $\text{M}^I(2)^+$  и  $\text{M}^I(3)^+$ ). [9]

В литературе есть данные об исследовании фазы состава  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ . Оно использовалось в качестве электрода в топливных элементах и сенсорных устройствах.

Исследования показали, что ионная проводимость зависит от соотношения P/Si в структуре, при  $x=0$ , проводимость  $10^{-5} (\Omega \text{ см})^{-1}$  (ромбоэдрическая решетка). С увеличением доли кремния до  $x=1$  проводимость увеличивается до  $10^{-3} (\Omega \text{ см})^{-1}$ , сингония меняется на моноклинную. Перестройка структуры из пространственной группы  $\text{R}\bar{3}\text{c}$  в пространственную группу  $\text{C}2/\text{c}$  приводит к увеличению объема полостей, в которые может внедриться натрий.

Соединение  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  имеет структуру NASICON, т.е. ромбоэдрическую решетку (пространственная группа  $\text{R}\bar{3}\text{c}$ ). Максимальная степень интеркаляции лития 5.2 моль на 1 моль  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Его емкость 360 мА×час/г. [10]

Фаза  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$  так же обладает высокой подвижностью ионов лития. Максимальная ионная проводимость  $2 \times 10^{-2} (\Omega \text{ см})^{-1}$  достигается при  $x=0.35$  и  $10^{-3} (\Omega \text{ см})^{-1}$  при  $x=1.8$ . Было показано, что в зависимости от величины  $x$  происходят структурные

превращения, причем структурные изменения сложнее, чем в случае с  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ .

Фаза I,  $0.0 \leq x \leq 0.4$ , ромбоэдрическая;

фаза II,  $0.4 < x \leq 1.0$ ; ромбическая  $\text{Pbca}$ ,

фаза III,  $1.0 \leq x < 1.0$ , моноклинная  $\text{P2}_1/\text{n}$ .

Фаза I относится к типу NASICON  $\text{R}\bar{3}\text{c}$ ,

при переходе ко второй фазе еще сохраняются структурные элементы  $[\text{Ti}_2\text{-}$

$x\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}]$ . В фазе III структура NASICON полностью разрушается.

Вещество может быть приготовлено из стехиометрического количества  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Реагенты перетираются и помещаются в платиновый тигель. Прокаливание ведется при  $1000^\circ\text{C}$  5 часов и при  $1150^\circ\text{C}$  3 часа. [10]

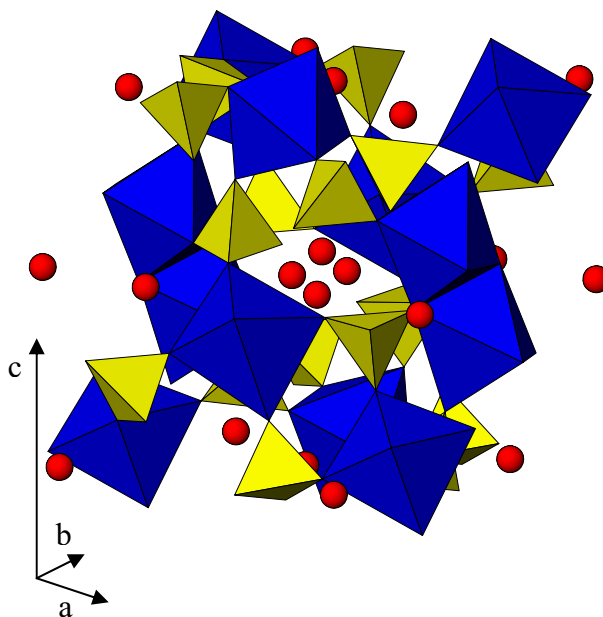


Рис. 2.5 Кристаллическая структура  $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ . Показаны октаэдры  $\text{MnO}_6$ , тетраэдры  $\text{SO}_4$  и ионы лития.

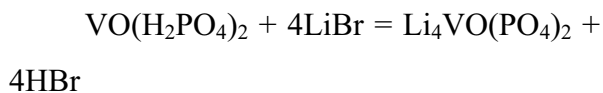
Из литературы известно, что  $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  относится к типу NASICON, в нем фосфатные группы заменены сульфатными. Учитывая, что Mn может изменять степень окисления от +2 до +3, это соединение может рассматриваться в качестве перспективного электродного материала для ЛИА. Аналогичные превращения только в обратном направлении описаны для пары  $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{SO}_4)_3/\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ : химическая интеркаляция лития в структуру позволила синтезировать соединение  $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ , содержащее  $\text{V}^{+2}$ . [11]

Согласно литературным источникам,  $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  имеет ромбическую кристаллическую решетку (Рис. 2.5), пространственная группа  $\text{Pbca}$ ,  $a=8.686(2) \text{ \AA}$ ,  $b=8.792(2) \text{ \AA}$ , и  $c=24.146(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 1844(1) \text{ \AA}^3$ . Исходные вещества для его получения,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , смешиваются и нагреваются в платиновом тигле до  $300^\circ\text{C}$  для удаления воды. Затем прокаливаются при  $500^\circ\text{C}$  72 часа на воздухе. В результате образуются светло-коричневые прозрачные кристаллы. [12]

### 2.3.3 $\text{M}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ .

$\text{Li}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  используется как катодный материал. Его тетрагональная кристаллическая решетка (пространственная группа  $\text{P4/nsc}$ ) с параметрами  $a = 8.9676(1) \text{ \AA}$  и  $c = 7.9842(2) \text{ \AA}$  образована слоями, состоящими из цепей октаэдров  $\text{VO}_6$ , пирамид  $\text{VO}_5$  и изолированных тетраэдров  $\text{PO}_4$ . Ионы лития, расположенные между слоями подвижны. Потенциал интеркаляции/деинтеркаляции лития около 4В, электрохимическая емкость  $70 \text{ mA} \cdot \text{час/г}$ . [13]

Вещество получается в две стадии. На первой синтезируется  $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  из  $\text{V}_2\text{O}_3$  и избытка  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на воздухе, вещества перемешиваются при  $170^\circ\text{C}$  1 час. Полученный светло-голубой осадок промывается ацетоном и высушивается при  $60^\circ\text{C}$ . Далее вводится литий с помощью  $\text{LiBr}$  в гексаноле в течение 6 дней при  $130^\circ\text{C}$ .



Фаза  $\text{Li}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  нестабильна и выше  $600^\circ\text{C}$  необратимо разлагается на  $\text{LiVOPO}_4$  и  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . [14]

Недавно был синтезирован фосфат с похожей формулой -  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ . Он имеет ромбическую решетку, пространственная группа  $\text{Pbca}$ , с параметрами  $a = 16.0068(12)\text{Å}$ ,  $b = 14.5129(8)\text{Å}$ ,  $c = 7.0231(5)\text{Å}$ . Кристаллическая структура содержит цепи связанных вершинами октаэдров  $\text{VO}_6$  и тетраэдров  $\text{PO}_4$ . Ионы натрия расположены между цепями.

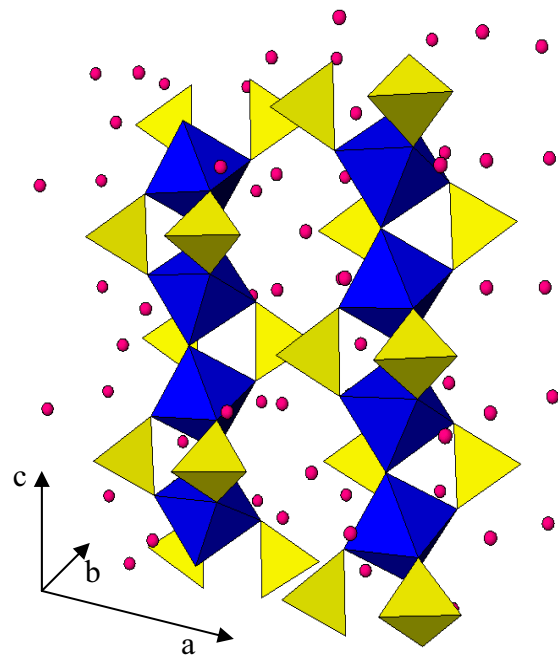


Рис. 2.6 Кристаллическая структура  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ . Показаны октаэдры  $\text{VO}_6$ , тетраэдры  $\text{PO}_4$  и ионы лития.

В отличие от синтеза  $\text{Li}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  получение  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  более просто. Исходные вещества для его синтеза:  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{VO}_2$ . После их 3-х дневного прокалывания в вакуумированной кварцевой ампуле при  $700^\circ\text{C}$  образуется темно-зеленый целевой продукт. [15]

### 2.3.4 Структура рутила.

Рутил – одна из кристаллических модификаций  $\text{TiO}_2$ . (Рис. 2.7) Такую же структуру имеют оксиды  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ . Кристаллическая решетка  $\text{RuO}_2$  тетрагональная, пространственная группа  $\text{P4}_2/\text{mnm}$ ,  $a = 4.491\text{Å}$ ,  $c = 3.105\text{Å}$ , объем  $62.68\text{Å}^3$ . При его литировании с использованием бутиллития образовывалось соединение  $\text{LiRuO}_2$ , структура трансформировалась в ромбическую,  $a = 5.055\text{Å}$ ,  $b = 4.954\text{Å}$ ,  $c = 2.774\text{Å}$ . Получить материал с большим содержанием лития не удавалось. Для изготовления катода оксид рутения обезвоживали при  $850^\circ\text{C}$  48 часов. Катодная смесь помимо  $\text{RuO}_2$  содержала ацетиленовую сажу и тефлоновую добавку. Емкость оксида рутения  $200\text{ mA}\times\text{час/г}$ , потенциал  $2.07\sim 2.14\text{ В}$ . [16]

В качестве катода может использоваться и оксид иридия – багряно-черное вещество со структурой рутила, и параметрами ячейки:  $a = 4.499 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.155 \text{ \AA}$ , объем  $63.8 \text{ \AA}^3$ , и пространственной группой  $P4_2/mnm$ . Согласно литературным источникам при интеркаляции лития образовывалось соединение  $Li_{10}IrO_2$ , оно имело ромбическую решетку, с параметрами  $a = 4.962 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.758 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.108 \text{ \AA}$ , объем  $73.4 \text{ \AA}^3$ .  $IrO_2$  получали прокаливанием смеси Ir и  $NaClO_3$  (как источника кислорода) в кварцевой трубке при  $1190^\circ\text{C}$  в течение двух дней. Интеркаляция лития проводилась с использованием BuLi. [17]

Электрохимические свойства  $TiO_2$  зависят от размера его частиц и расположения полостей в структуре. Октаэдры  $TiO_6$  в зависимости от расположения образуют структуру рутила, анатаза или брукита. Наилучшими электрохимическими свойствами оксид обладает в структуре анатаза. В литературе есть данные о синтезе наночастиц размером 15-20 нм, имеющих структуру анатаза,  $a = 4.610 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.956 \text{ \AA}$ , объем  $62.82 \text{ \AA}^3$ . [18] Оксид титана был растворен в 2-пропанол. Раствор медленно гидролизовали путем

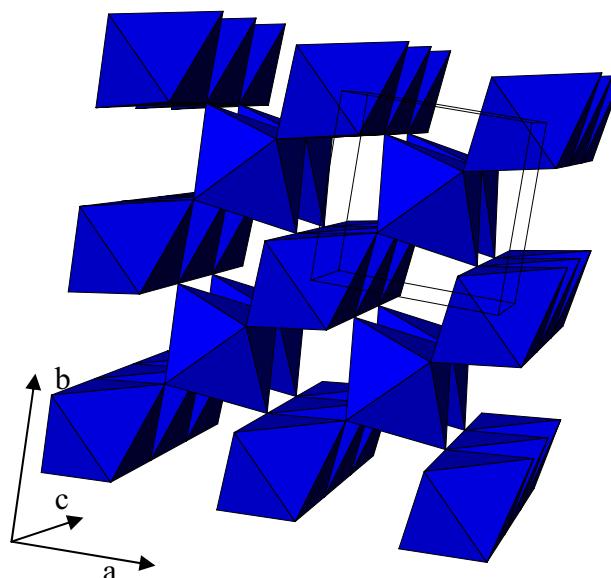


Рис. 2.7 Кристаллическая структура рутила. Показаны октаэдры  $TiO_6$ .

капельного добавления воды. Полученный  $TiO_2$ -золь постепенно нагревали до  $85^\circ\text{C}$  при постоянном перемешивании. Осадок сушился при  $85^\circ\text{C}$  и прокаливался при  $500^\circ\text{C}$  2 часа. Емкость полученного наноматериала  $170 \text{ mA}\times\text{час/г}$ , экспериментальная емкость в электрохимической ячейке при потенциале 2 В составляет  $90 \text{ mA}\times\text{час/г}$ . [19]

Структурой рутила обладает и фаза  $NbVO_4$ , его пространственная группа  $P4_2/mnm$ , параметры ячейки:  $a = 4.6767(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.0337(4) \text{ \AA}$ , объем  $66.35(1) \text{ \AA}^3$ . В качестве исходных веществ для его получения были взяты  $Nb_2O_5$  и  $V_2O_3$ , их стехиометрическую смесь отжигали при  $950^\circ\text{C}$  двое суток. [20]

#### 2.4 Интеркаляция/деинтеркаляция лития.

Синтезированные в работе материалы должны быть протестированы на электрохимическую активность в реакции интеркаляции/деинтеркаляции лития. Существуют химический и электрохимический способ внедрения/извлечения лития в исследуемый материал. Для осуществления электрохимического способа, необходимо изготовить

электроды и собрать электрохимическую ячейку. Это трудоемкий процесс, требующий затраты времени и материалов. Поэтому с целью предварительного тестирования возможности интеркаляции/деинтеркаляции может быть использован более быстрый химический способ. Для интеркаляции лития вещество помещается в раствор н-бутиллития в гексане и выдерживается в нем некоторое время, для деинтеркаляции вещество выдерживают в растворе брома в гексане. Вся работа проводится в сухом боксе. В случае удачного эксперимента, для дальнейшего исследования можно использовать электрохимический способ внедрения лития. Если же литий плохо интеркалируется/деинтеркалируется химически, то дальнейшее исследование электрохимической интеркаляции/деинтеркаляции лития для данного материала представляется нецелесообразным.

## 2.5 Постановка задач.

В ходе изучения литературных данных выявлены структурные типы, представляющие интерес для использования в качестве электродных материалов ЛИА и следующие соединения:

- 1)  $\text{CrBO}_3$  (структурный тип кальцита);
- 2)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  (структурный тип NASICON);
- 3)  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ ;
- 4)  $\text{NbVO}_4$ , (структурный тип рутила).

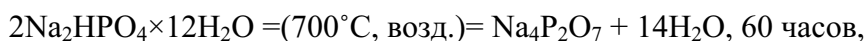
Поэтому целью настоящей работы является синтез вышеперечисленных соединений и изучение возможности химической интеркаляции/деинтеркаляции лития.

## 3. Экспериментальная часть.

### 3.1 Реактивы и оборудование.

В качестве исходных веществ для синтезов использовались:  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Лабтех) ч,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Реахим) чда,  $\text{NaNO}_3$  (Реахим) чда,  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Реахим) чда,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Реахим) осч,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Реахим) чда,  $\text{V}_2\text{O}_5$  чда,  $\text{V}_2\text{O}_3$  ранее получен восстановлением  $\text{V}_2\text{O}_5$  водородом,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Реахим) осч, н-бутиллитий (BuLi) 1.6 М раствор в гексане ACROS Organics (США). Дистиллированная вода готовилась с помощью дистиллятора WD3 Assistant 225.

В ходе работы получали следующие реактивы:  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{VO}_2$ ; по реакциям:



Чистоту всех используемых в работе веществ проверяли рентгенографически.

Синтез образцов проводили следующим образом. Навески взвешивали на воздухе на электронных весах «Sartorius» (точность измерения  $\pm 0.0001$  г) и гомогенизировали в агатовой ступке под ацетоном, кроме случаев, когда вещества должны были оставаться сухими. Затем полученные смеси запрессовывали в таблетки под давлением 20 атмосфер, используя пресс «Emmevi». Отжиг проводили в корундовых тиглях или кварцевых ампулах. Ампулы ( $l \sim 10$  см,  $V \sim 20$  см<sup>3</sup>) вакуумировали до остаточного давления  $10^{-5}$  атмосфер, после чего отпайвали на кислородной горелке.

Синтез образцов проводили в печах «Nabertherm» (Германия) или «Термокерамика» (РФ) с программируемым температурным режимом. Последующее охлаждение до комнатной температуры вели в режиме остывающей печи.

Литирование проводилось в сухом боксе 6МП1-ОС (РФ), в атмосфере азота. Высушенные и перетертые образцы помещали в колбу, добавляли 10 мл гексана и (при помощи шприца) приливали рассчитанный объем BuLi в пятикратном избытке, по отношению к стехиометрическому. Оставляли в боксе на 7 дней, после чего продукт фильтровали и многократно промывали гексаном. Подготовку образцов к РФА после литирования проводили в боксе MB 120 B-G (MBraun) в атмосфере аргона. Поскольку образцы после литирования могли быть гигроскопичны, на время съемки их изолировали от влаги воздуха при помощи рентгеноаморфного скотча Magic Scotch 3M 34-8509-2763-2.

### 3.2 Методы исследования.

Полученные образцы исследовали с помощью рентгеновских методов анализа. Съемку образцов для рентгенофазового анализа проводили с использованием рентгеновской камеры Huber G670 (Ge-монокроматор, угол монокроматора равен  $13.67^\circ$ ), Image Plate-детектор, излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.54051$  Å). Образцы перед съемкой наносили на рентгеноаморфную пленку «Chemplex» и закрепляли в металлической кассете-держателе. Фазовый анализ проводили с использованием базы данных порошковых рентгенографических стандартов ICDD PDF-2 и структурной базы данных неорганических соединений ICSD. Расчет рентгенограмм и уточнение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием оригинального комплекса программ «Powder-2» и пакета WinXPow фирмы STOE. Для визуализации изображений кристаллических структур использовали программу ATOMS.

Локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) образцов проводили на микроскопе JEOL 6490LVc с использованием приставки INCA 350 (Oxford Instruments) для элементного анализа.



### 3.3 Исследование электродных материалов для ЛИА.

#### 3.3.1 Синтез и исследование $\text{CrVO}_3$ .

Синтез проводился по методике описанной в литературе [7]. В качестве исходных веществ для синтеза использовались  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ . Борная кислота была взята в четырехкратном избытке по отношению к нитрату хрома, нитрат натрия – в количестве 1 моль на 50 молей  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ . Все вещества смешали и при постоянном перемешивании и нагревании растворили в дистиллированной воде до получения однородного темно-синего раствора. Затем раствор упаривали, также при постоянном перемешивании на магнитной мешалке до полного удаления воды. Полученный порошок спрессовали в таблетки, поместили в тигель и отжигали 5 часов при  $500^\circ\text{C}$ , после чего охладили до комнатной температуры, перетерли с ацетоном и вновь спрессовали. Второй отжиг проводили при  $800^\circ\text{C}$  в течение 48 часов. В результате было получено зеленое кристаллическое вещество. Избыток борной кислоты удалили многократным промыванием продукта дистиллированной водой. РФА показал, что образец помимо  $\text{CrVO}_3$  содержит  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , интенсивности их максимальных пиков были примерно равны:  $\text{CrVO}_3$  100%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  93.9%. Исходя из значений корундовых чисел, массовая доля  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляла 50.83% (корундовые числа для  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2.39$  и  $\text{CrVO}_3 = 2.63$  взяты из карточек ICDD PDF-2 № 82-1484 и № 89-2658). Для удаления оксида хрома к полученному материалу было добавлено рассчитанное количество твердой борной кислоты. Повторный отжиг проводили при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 60 часов, так как при более низкой температуре реакция не протекала до конца, а  $\text{CrVO}_3$  устойчив даже при более высоких температурах [7]. По данным РФА полученный продукт содержал в качестве основной фазы  $\text{CrVO}_3$  (с параметрами элементарной ячейки  $a=4.57575(2) \text{ \AA}$ ,  $c=14.2541(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 258.461(2) \text{ \AA}^3$ ) и примесь  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с интенсивностью максимального пика 3.1% (карточки ICDD PDF-2 № 82-1484 и № 89-2658). (Рис. 3.2)

На микрофотографиях образца  $\text{CrVO}_3$  видны хорошо закристаллизованные частицы размером 1-5 мкм, по форме напоминающие параллелепипеды. (Рис. 3.1)

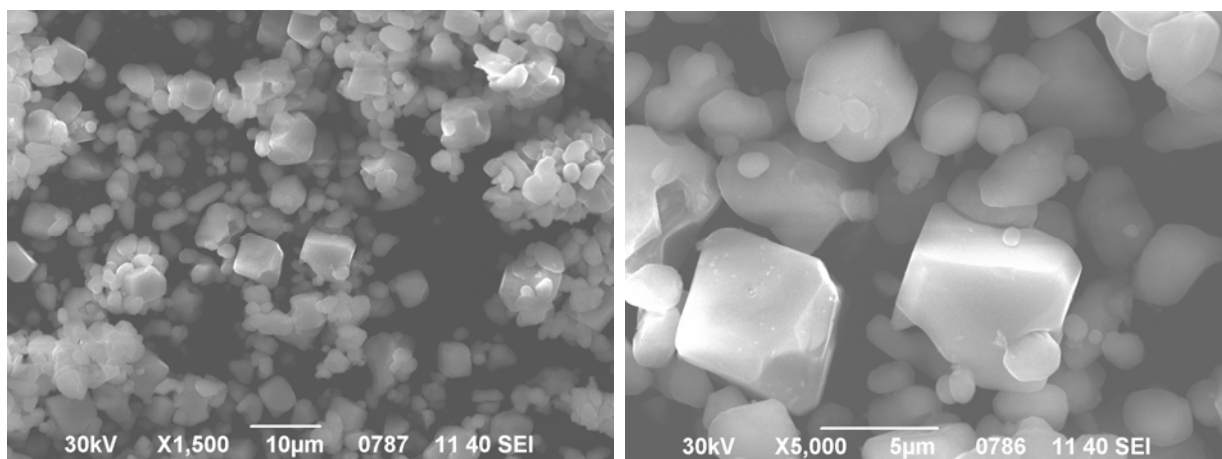


Рис. 3.1 Микрофотографии кристаллитов образца  $\text{CrBO}_3$  с увеличением в 1500 и 5000 раз.

После проведенного литирования фаза  $\text{CrBO}_3$  сохранилась и параметры ее элементарной ячейки ( $a=4.5769(3) \text{ \AA}$ ,  $c=14.2559(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 258.618(2) \text{ \AA}^3$ ) остались без изменений в пределах погрешности (Рис. 3.2).

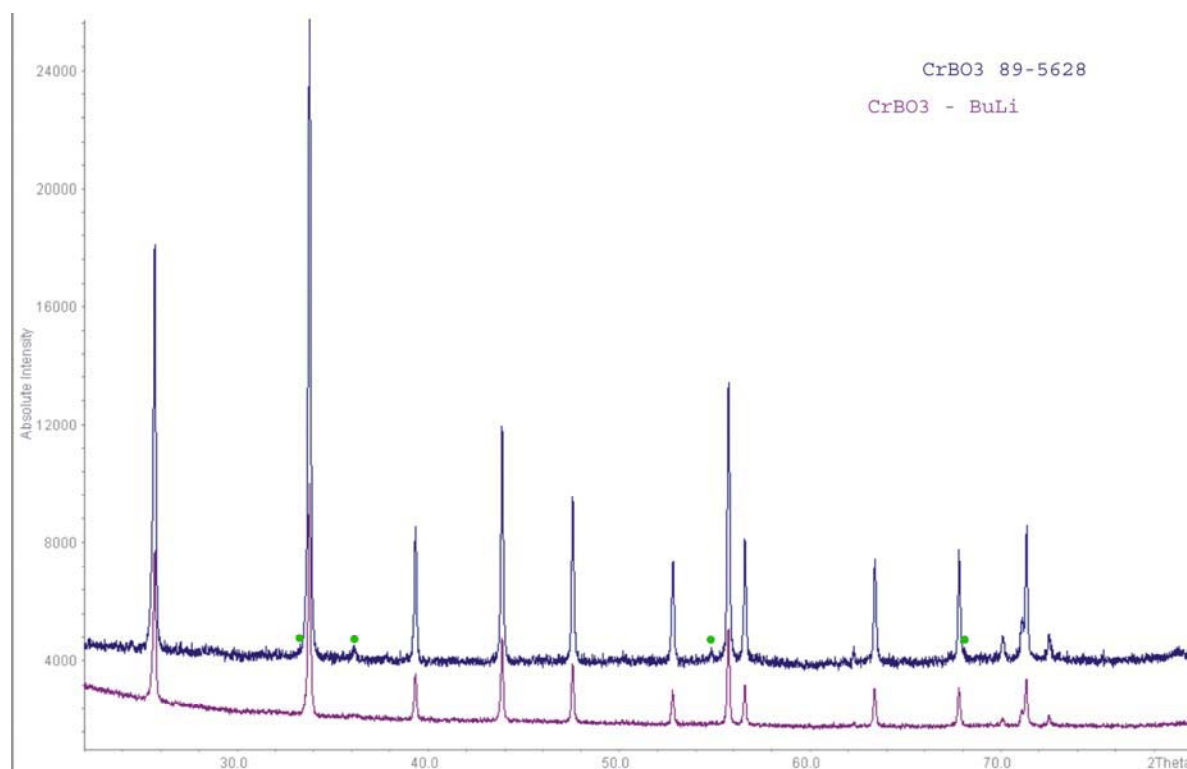


Рис. 3.2 Сравнение рентгенограмм  $\text{CrBO}_3$  до и после литирования. Точками помечены пики  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

**3.3.2 Синтез и исследование  $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ .** Синтез проводился по методике описанной в литературе [10]. В качестве исходных веществ для синтеза использовались  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ . Исходные вещества взяли в стехиометрическом соотношении, перетерли с ацетоном и спрессовали, полученные таблетки отжигали 5 часов при  $300^\circ\text{C}$  для удаления воды. После отжига смесь охладили до комнатной температуры, перетерли в сухой ступке и спрессовали, второй отжиг проводился при  $500^\circ\text{C}$  в токе высокочистого  $\text{Ar}$  в течение 72

часов с промежуточными перетираниями. Были получены светло-бежевые кристаллы. РФА показал содержание в качестве основной фазы  $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  и примеси  $\text{LiMnO}_2$  с интенсивностью максимального пика 20% (карточки ICDD PDF-2 № 50-152 и № 72-411 Рис. 3.3). Так как полученный образец был явно неоднородным, кроме того, примесная фаза также могла быть склонна к реакции деинтеркаляции лития, запланированное ранее химическое делитирование действием брома в гексане не проводили.

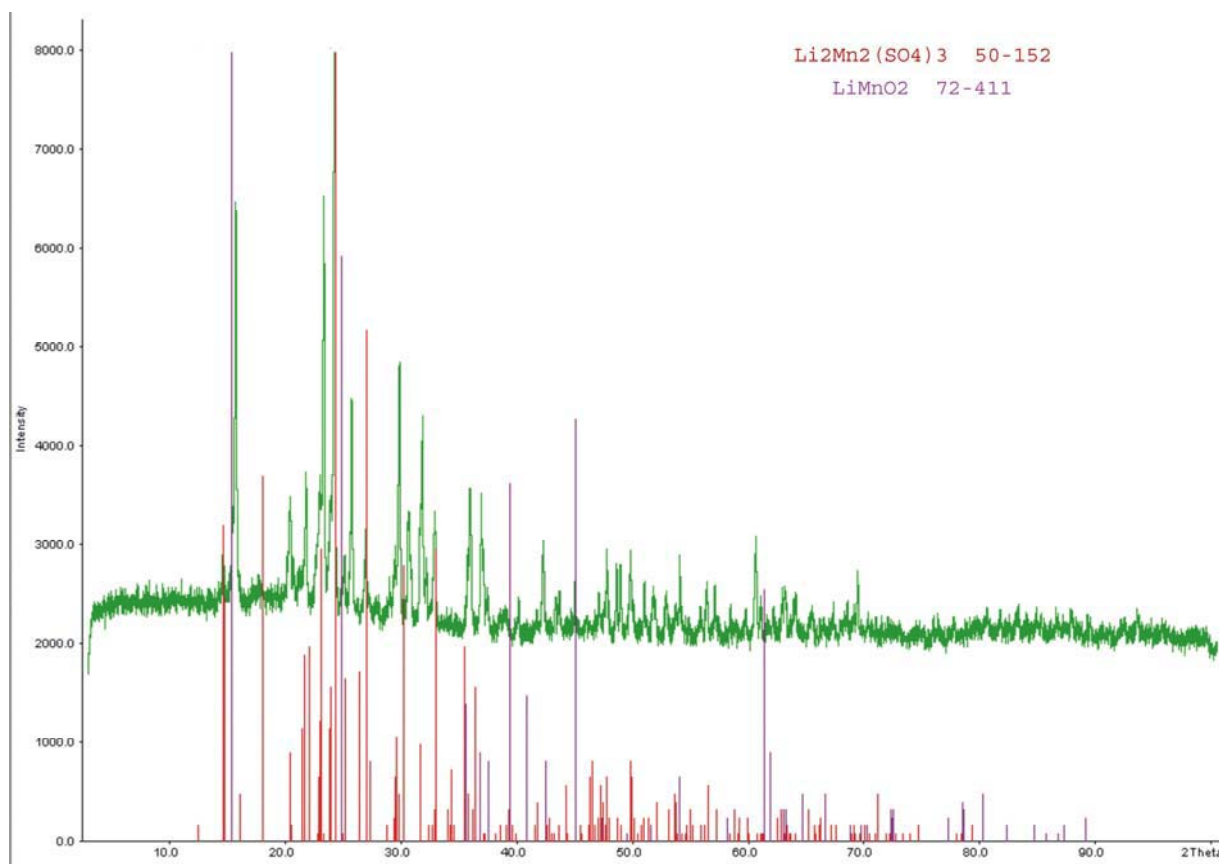


Рис. 3.3 Сравнение рентнограммы синтезированного образца с карточками ICDD PDF-2 № 50-152 ( $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ) и № 72-411 ( $\text{LiMnO}_2$ ).

### 3.3.3 Синтез и исследование $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ .

Синтез проводился согласно методике, приведенной в литературе [13]. Исходные вещества ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{VO}_2$ ) смешали в стехиометрических количествах, перетерли и спрессовали, затем таблетку поместили в вакуумированную кварцевую ампулу. Отжиг вели при  $700^\circ\text{C}$  трое суток, после чего провели промежуточное перетирание и повторный отжиг при  $700^\circ\text{C}$  в течение двух суток. После второго отжига ампулу закаливали в воду, для получения модификации  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  с наибольшей степенью разупорядочения в катионной подрешетке. Продукт представлял собой зеленовато-черные кристаллы. Согласно данным РФА, основной фазой (фаза 0) являлся  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ , с параметрами ячейки  $a=15.536(3) \text{ \AA}$ ,  $b=14.802(3) \text{ \AA}$ ,  $c=7.0445(15) \text{ \AA}$ ,  $V = 1620.1(4) \text{ \AA}^3$ , так же присутствовала примесь  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  с интенсивностью максимального пика 13.5% . (Рис. 3.5) На микрофотографии (Рис. 3.4)

видны немного подплавленные кристаллы образца  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  пластинчатой формы размером 10-30 мкм.

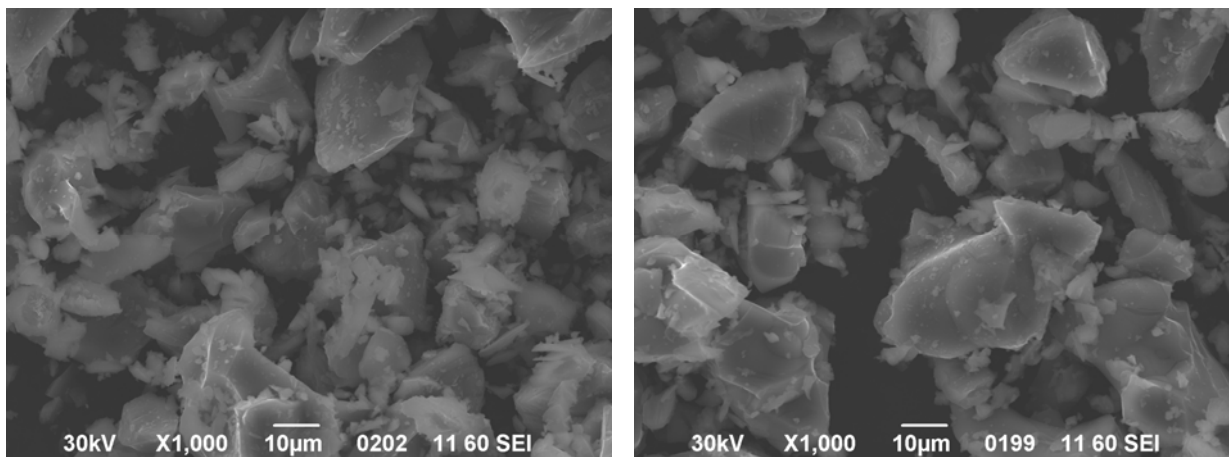


Рис. 3.4 Микрофотографии кристаллитов образца  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  с увеличением в 1000 раз.

РФА после проведенного литирования показал наличие в продукте двух фаз (Табл. 3.1).

Следует отметить, что полуширина фазы II была явно больше, чем у фазы I (Рис. 3.5).

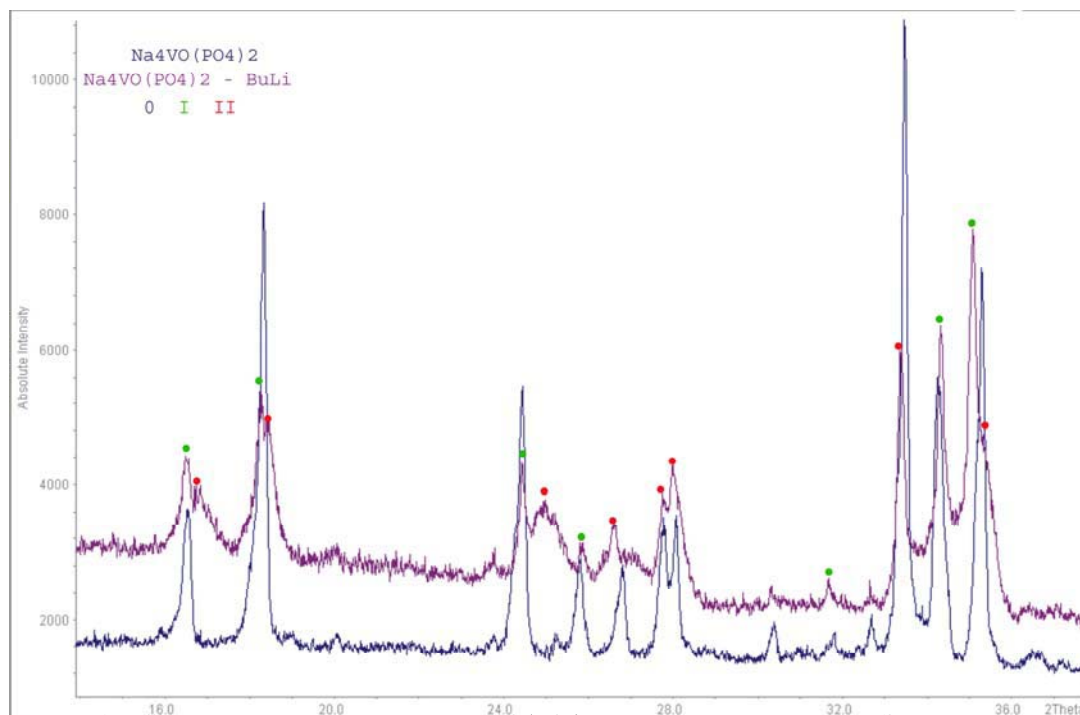


Рис. 3.5 Сравнение рентгенограмм  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  до и после литирования. Зелеными точками помечены пики фазы I, красными – фазы II.

Таблица 3.1. Параметры элементарных ячеек фаз на основе фосфата натрия-ванадия.

Фазы	Фаза 0	Фаза I	Фаза II
a(Å)	15.608(3)	15.536(3)	15.179(4)
b(Å)	14.685(5)	14.802(3)	14.477(5)
c(Å)	7.033(1)	7.045(2)	7.078(3)
V(Å <sup>3</sup> )	1612.0(5)	1620.1(4)	1555.4(7)

### 3.3.4 Синтез и исследование NbVO<sub>4</sub>.

Синтез проводился по методике, приведенной в литературе [18]. Исходные оксиды (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) взяли в стехиометрическом количестве, перетирли, прессовали и поместили в вакуумированную ампулу. Отжиг проводили в течение 3 суток при 950°C, в результате было получено черное кристаллическое вещество. РФА показал наличие основной фазы NbVO<sub>4</sub>, с параметрами ячейки  $a=4.6752(4)$  Å,  $b=3.0321(3)$ ,  $V = 66.237(9)$  Å<sup>3</sup>, и примеси Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с интенсивностью максимального пика 7% (карточка Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ICDD PDF-2 № 80-2493). (Рис. 3.7) На микрофотографиях видны хорошо закристаллизованные частицы NbVO<sub>4</sub> округлой формы размером 1-3 мкм (Рис 3.6).

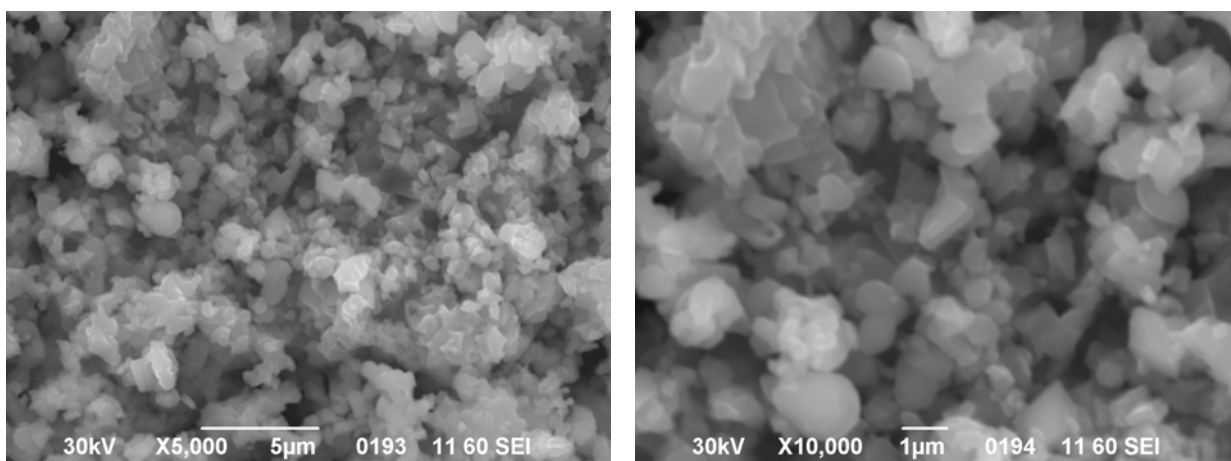


Рис. 3.6 Микрофотографии кристаллитов образца NbVO<sub>4</sub> с увеличением в 5000 и 10000 раз.

Проведенный для NbVO<sub>4</sub> ЛРСА (локальный рентгеноспектральный анализ) дал следующие результаты (Табл. 3.2 данные приведены в мольных процентах).

Таблица 3.2. Результаты ЛРСА синтезированного образца NbVO<sub>4</sub>.

Элементы	V	Nb
Точка 1	45.93	54.07
Точка 2	46.61	53.39
Точка 3	48.27	51.73
Точка 4	55.90	44.10
Среднее значение	49.18	50.82
Стандартное отклонение	1.21	1.21

После литирования фазовый состав образца в целом остался без изменений, но произошли значительные изменения параметров ячейки рутилоподобной фазы (Табл. 3.3, Рис. 3.7).

Таблица 3.3. Параметры элементарных ячеек фаз  $\text{NbVO}_4$  до и после литирования.

Фазы	Исходная	Литированная
$a(\text{Å})$	4.6752(4)	4.8450(2)
$c(\text{Å})$	3.0321(3)	2.9623(3)
$V(\text{Å}^3)$	66.237(9)	69.54(5)

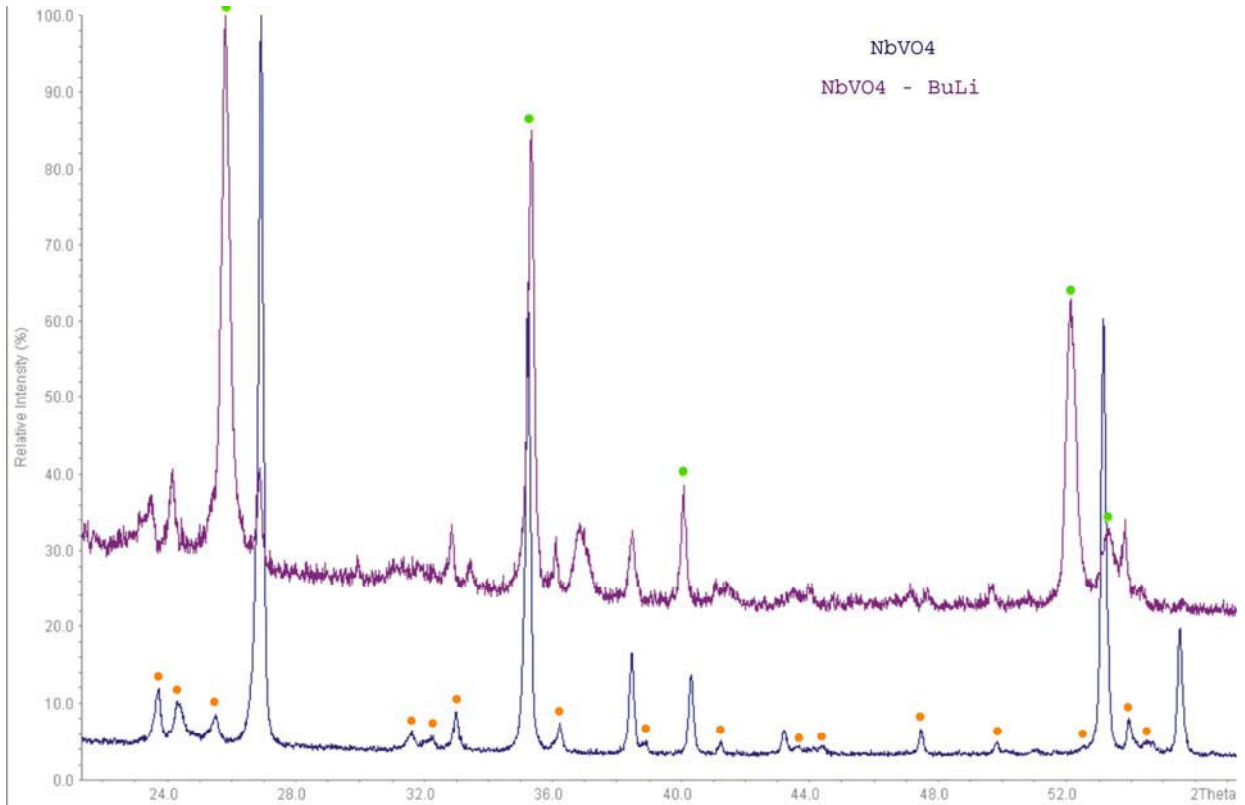


Рис. 3.7 Сравнение рентгенограмм  $\text{NbVO}_4$  до и после литирования. Оранжевыми точками помечены пики  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , зелеными – литированной фазы.

## 4. Обсуждение результатов.

### 4.1 CrVO<sub>3</sub>.

Для синтеза CrVO<sub>3</sub> была выбрана методика синтеза в растворе, описанная в работе [8]. Такой выбор обусловлен тем, что степень гомогенизации веществ в растворе значительно выше, чем при твердофазном перемешивании. Это позволило снизить температуру отжига по сравнению с приведенной в литературном источнике [7] (1500°C). Однако, при указанной в выбранной методике температуре (810°C) взаимодействие веществ протекало слишком медленно, и не удалось получить чистого продукта. В связи с этим, температура отжига была повышена до 1000°C, что привело к желаемому результату. Поскольку фаза кристаллизовалась из расплава В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, кристаллы в основном имели правильную форму. По-видимому, варьируя условия термообработки и охлаждения при синтезе, можно обеспечить рост кристаллов CrVO<sub>3</sub> разного размера и формы.

Интеркаляция лития в структуру оказалась безуспешной, по-видимому, такой результат связан с низким значением потенциала  $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0.484 \text{ В}$  (для водного раствора). Согласно ТКП (теории кристаллического поля) ион кислорода O<sup>2-</sup> является лигандом слабого поля, поэтому все электроны иона хрома остаются неспаренными. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) для Cr<sup>3+</sup> равна -12Dq, а для Cr<sup>2+</sup> ЭСКП равна -6Dq, к тому же величина расщепления подуровня для Cr<sup>3+</sup> больше, таким образом три электрона на нижнем уровне образуют очень устойчивую структуру. (рис. 4.1)

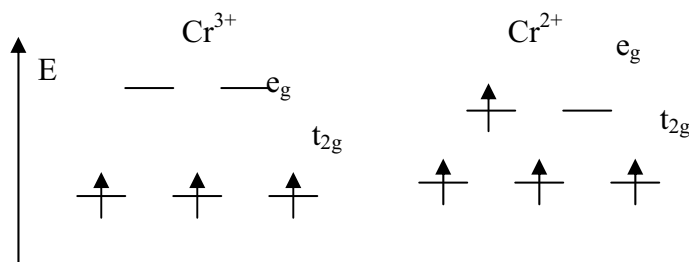


Рис. 4.1

Распределение 3d-электронов в ионах Cr<sup>3+</sup> и Cr<sup>2+</sup>.

### 4.2 Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Синтез Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> проводился по методике, описанной в работе [12]. Несмотря на внесенные изменения (отжиг проводился в токе аргона, а не на воздухе, как было указано в методике), Mn<sup>2+</sup> частично окислился до Mn<sup>3+</sup> (LiMnO<sub>2</sub>). Для оптимизации условий синтеза необходимо провести исследование взаимодействия реагентов методами ДТА (дифференциального термического анализа) и ТГ (термогравиметрии). Это позволит точно определить температурные интервалы, в которых происходит дегидратация кристаллогидратов исходных сульфатов, взаимодействие реагентов с образованием фазы

$\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  и окисление  $\text{Mn}^{2+}$ . Если эти процессы возможно разделить, то дегидратацию следует проводить в токе аргона или на воздухе, а дальнейший отжиг - в вакуумированной ампуле.

### 4.3 $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ .

Методика синтеза  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  была взята из работы [15]. Отжиг необходимо было проводить только в вакуумированной ампуле (для предотвращения окисления  $\text{V}^{4+}$  в  $\text{V}^{5+}$ ), поэтому исходные реагенты подбирались таким образом, чтобы в реакции не происходило образования газообразных продуктов.

После литирования РФА показал наличие в образце двух фаз. Фаза I незначительно отличалась от исходного  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ , изменения могли быть обусловлены поворотом цепей октаэдров и их смещением в кристаллической структуре или поворотом тетраэдров, так как они связаны с ванадий-кислородными цепями нежестко. Фаза II имела значительно меньший объем (на 3.5% меньше, чем у образца до литирования) и более широкие пики на рентгенограмме. Такие изменения могли произойти в результате внедрения в структуру ионов лития ( $r_{\text{Li}} = 0.74 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Na}} = 1.02 \text{ \AA}$  [21]). Так как подобная перестройка структуры довольно значительна, это привело к частичной аморфизации материала. Полученную фазу можно охарактеризовать формулой  $\text{Na}_{4-x}\text{Li}_y\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ . Таким образом, замещение натрия на литий и дальнейшее циклирование полученной фазы в реакции интеркаляции/деинтеркаляции лития возможно. Препятствовать этому может разрушение кристаллической структуры, так как цепи октаэдров  $\text{VO}_6$  не связаны между собой в жесткий трехмерный каркас.

### 4.4 $\text{NbVO}_4$ .

Методика синтеза  $\text{NbVO}_4$  была взята из работы [20]. Синтез необходимо было проводить в вакуумированной ампуле (для предотвращения окисления  $\text{V}^{3+}$ ). Рентгенограмма продукта содержала пики исходных веществ ( $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Для устранения примесей, возможно требуется более длительный отжиг, так как равновесное гомогенное распределение катионов Nb и V в образце устанавливается медленно. Это подтверждают результаты ЛРСА, который показал наличие в образце кристаллитов с различным соотношением Nb/V. Также нельзя исключить, что часть  $\text{V}_2\text{O}_3$  была израсходована не на реакцию с  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , а на связывания остаточного кислорода в ампуле до равновесного парциального давления при температуре синтеза.

Увеличение параметров элементарной ячейки после литирования (объем увеличился на 5%) подтверждает тот факт, что литий внедряется в кристаллическую структуру  $\text{NbVO}_4$ .



Структура  $\text{NbVO}_4$  (рутил) имеет вид искаженной двухслойной плотнейшей шаровой упаковки с октаэдрическими пустотами, половину из них занимают ионы Nb и V, а в вакантные пустоты могут внедряться ионы лития. С использованием данных литературного источника [17] об изменении объема элементарной ячейки  $\text{Li}_x\text{RuO}_2$  в зависимости от x, была проведена оценка количества лития, внедрившегося в структуру  $\text{NbVO}_4$ . Полученная формула имеет вид -  $\text{Li}_{0.7}\text{NbVO}_4$ . Важно, что при внедрении лития не происходит значительной аморфизации материала, об этом свидетельствует небольшое уширение пиков, в сравнении с рентгенограммой исходного соединения (полуширины максимальных пиков фазы 0 и фазы 2 -  $0.13^\circ$  и  $0.3^\circ$ ).

Благодаря следующим свойствам  $\text{NbVO}_4$  является очень перспективным материалом для ЛИА.

1) Его теоретическая емкость составляет около  $258 \text{ mA}\cdot\text{час/г}$ , и даже при химическом литировании интеркалируется 35% от теоретического количества лития.

2) Каркасная структура соединения не подвергается явной аморфизации, то есть материал устойчив к циклированию.

3) Даже без использования специальных методов синтеза образуются хорошо закристаллизованные частицы микронного и субмикронного размера.

4) Наличие иона  $\text{V}^{3+} (d^2)$ , обеспечивает соединению достаточную электропроводность.

5) Не исключена возможность циклирования при двух разных потенциалах ( $\text{Nb}^{+5}/\text{Nb}^{+4}$  и  $\text{V}^{+3}/\text{V}^{+2}$ ).

Целесообразно синтезировать однофазный образец  $\text{NbVO}_4$  и провести структурные исследования продуктов его литирования, а так же осуществить электрохимическое тестирование материала на основе  $\text{NbVO}_4$ .

## 5. Выводы.

1. Синтезированы и охарактеризованы как возможные материалы для литий-ионных аккумуляторов следующие соединения :  $\text{CrVO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NbVO}_4$ .

2. Проведено химическое интеркалирование фаз  $\text{CrVO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{NbVO}_4$  при помощи н-бутиллития.

3. Показано, что наиболее перспективными материалами для ЛИА из вышеперечисленных являются  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{NbVO}_4$ .

## 6. Список литературы.

- [1] - Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов: В 2 книгах. Кн. 2. М.: Химия, 2001.
- [2] - Pier Paolo Prosini, Rita Mancini, Lorenzo Petrucci, Vittoria Contini, Paola Villano.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications. *Solid State Ionics* 144 (2001) 185–192
- [3] - Byoungwoo Kang, Gerbrand Ceder. Battery materials for ultrafast charging and discharging. *Nature* Vol 458 | 12 March 2009 | doi:10.1038/nature07853.
- [4] – Практикум по неорганической химии. Под ред. Ю.Д. Третьякова. М: АCADEMIA 2004.
- [5] – А.К. Ефимов, Л.П. Белорукова, Н.В. Василькова, В.П. Чечев. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л: «Химия», 1983.
- [6] - Shigeto Okada, Toshiyuki Tonuma, Yasushi Uebo, Jun-ichi Yamaki. Anode properties of calcite-type  $\text{MBO}_3$  (M:V, Fe). *Journal of Power Sources* 119–121 (2003) 621–625.
- [7] – Т.А. Bither, Carol G. Frederic, T.E. Gier, J.F. Weiher, H.S. Young. Ferromagnetic  $\text{VBO}_3$  and antiferromagnetic  $\text{CrBO}_3$ . *Solid State Communications* 8 (1970) 109-112.
- [8] – N. Anantharamulu, B. Vijaya Kumar, V. Rama Devi, M. Vithal. Preparation, characterization and spectral studies of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  ( $x = 0, 0.01$  and  $0.05$ ). *Materials Chemistry and Physics* 108 (2008) 319–324
- [9] – M. de la Rochere, F. d'Yvoire, G. Collin, R. Comes, J.P. Boilot. Nasicon type materials -  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (Sc, Cr, Fe):  $\text{Na}^+$ - $\text{Na}^+$  correlations and phase transitions. *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 825-828.
- [10] – D. Tran Qui, S. Hamdoun, J.L. Soubeyroux, E. Prince. Neutron Powder Diffraction Study of Solid Solution  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ . *Journal of Solid State Chemistry* 72 (1988) 309-315.
- [11] - Gavin B. M. Vaughan, Joel Gaubicher, Thierry Le Mercier, Jacques Angenault, Michel Quartonb and Yves Chabrec. Crystal structure of the end product of electrochemical lithium intercalation in  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ . *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 2809-2812
- [12] – J. Isasi, C. Train, S. Jaulmes, A. Elfakir, and M. Quarton. Crystal Structure and Magnetic Properties of  $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ . *Journal of Solid State Chemistry* 158 (2001) 148-153.
- [13] – V. Caignaert, M. Satya Kishore, V. Pralong, B. Raveau, N. Creon, H. Fjellvag. From a 3D protonic conductor  $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  to a 2D cationic conductor  $\text{Li}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  through lithium exchange. *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 2437–2442.
- [14] – M. Satya Kishore, V. Pralong, V. Caignaert, U.V. Varadaraju, B. Raveau. Synthesis and electrochemical properties of a new vanadyl phosphate:  $\text{Li}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ . *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 1558–1562.

- [15] – Rodion V. Panin, Roman V. Shpanchenko, Andrei V. Mironov, Yuri A. Velikodny, and Evgeny V. Antipov. Crystal Structure, Polymorphism, and Properties of the New Vanadyl Phosphate  $\text{Na}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ . *Chemistry of Materials* 2004, 16, 1048-1055.
- [16] – Tsutomu Ohzuku, Keijiro Sawai, Taketsugu Herai. Topotactic Two-Phase of Rutenium Dioxide (Rutile) in Lithium Nonaqueous Cell. *Journal of Electrochemical Society* 10 (1990) 137.
- [17] – Isobel J. Davidson, J.E. Greedan. Neutron and X-Ray Powder Diffraction Study of  $\text{Li}_x\text{RuO}_2$  and  $\text{Li}_x\text{IrO}_2$ . *Journal of Solid State Chemistry* 51 (1984) 104–117.
- [18] - E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet, L. Dupont, J.-M. Tarascon. Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type  $\text{TiO}_2$  at room temperature. *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 337–342.
- [19] – V. Subramanian, A. Karki, K.I. Gnanasekar, Fannie Posey Eddy, B. Rambabu. Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  (anatase) for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 159 (2006) 186–192.
- [20] – P.В. Панин. Синтез и исследование новых оксидов и фосфатов ванадия. Дипломная работа. М., 2003.
- [21] – R.D. Shannon, C.T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica B* 26 (1970) 102-105.