ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРСПЕКТИВНОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА Li_{1.3}V₃O₈

Мацюк В.С.⁽¹⁾, Щелканова М.С.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Одним из перспективных катодных материалов для литиевых источников тока являются оксиды ванадия. Материалы на основе оксидов ванадия вызвали интерес, так как обладают свойствами, необходимыми для катодов ЛХИТ: наличием смешанной электронно-ионной проводимости, слоистой структурой, химической устойчивостью к полимерным электролитам. В последнее время множество исследований направлены на повышение электрохимических характеристик катодов из ${\rm Li}_{1.3}{\rm V}_3{\rm O}_8$ путем различных кристаллохимических замещений, создания композитов на их основе и модификации микроструктуры бронзы. Однако физико-химические свойства материалов практически не рассмотрены. В данной работе исследованы физико-химические свойства бронзы ${\rm Li}_{1.3}{\rm V}_3{\rm O}_8$, полученной различными методами, с целью установления взаимосвязи между электропроводностью, микроструктурой и температурой термообработки ${\rm Li}_{1.3}{\rm V}_3{\rm O}_8$. Подобные исследования позволят получать литий-ванадиевые бронзы с требуемыми физико-химическими свойствами.

Литий-ванадиевая бронза $Li_{1.3}V_3O_8$ синтезирована твердофазным методом при 585 °C в течение 12 часов и растворным методом при 400 °C в течение 4 часов. Полученные материалы аттестованы методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Рентгенограммы материалов, полученных обоими методами, соответствуют штрих-дифрактограмме для стандарта LiV₃O₈ картотеки PDF2 № 72-1193 (моноклинная структура, а = 6.68 Å, b = 3.60 Å, c = 12.03 Å, $\beta = 107.83$ °). Согласно РЭМ при твердофазном синтезе получен порошок с размером зерна от 1 до 7 мкм, тогда как при растворном методе получается продукт с размером зерна около 100 нм. В бронзе $Li_{1+x}V_3O_8$ часть атомов ванадия находится в зарядовом состоянии +4, и общую формулу её можно записать как $\text{Li}_{1+x}\text{V}_x^{4+}\text{V}_{3-x}^{5+}\text{O}_8$. Электронная проводимость бронзы зависит от соотношения ванадия в разных степенях окисления. Наличие в материале ионов V⁴⁺, можно установить методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС). Количество ванадия в разных степенях окисления, рассчитанное на основе площади пиков РФЭС, составило $V^{4+}=12\%$, $V^{5+}=88\%$ для $Li_{1.3}V_3O_8$ синтезированного при 585 °C и $V^{4+}=9$ %, $V^{5+}=91$ % для образца, полученного из раствора. Величина электронной проводимости Li_{1.3}V₃O₈, полученной обоими методами, определена на постоянном токе с блокирующими платиновыми электродами в интервале температур 20-300 °C. В заключении сделаны выводы о влиянии температуры синтеза $Li_{1.3}V_3O_8$ на микроструктуру, соотношения ванадия в разных степенях окисления и электропроводность.