

Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zachodniopomorski Uniwersytet

Technologiczny w Szczecinie

Streszczenie pracy doktorskiej

„Synteza i właściwości roztworów stałych o strukturze faz $M_8V_{10}W_{16}O_{85}$ gdzie $M=Fe$ i Al ”

Stale rosnąca liczba elektronicznych urządzeń przenośnych oraz samochodów o napędzie hybrydowym lub elektrycznym powoduje szybki wzrost zapotrzebowania na źródła energii o dużej pojemności i małej masie. Te wymagania najlepiej spełniają obecnie akumulatory litowe, które jednak nie są wolne od wad. Z tego powodu stale prowadzone są prace nad udoskonaleniem właściwości w przypadku skomercjalizowanych już składników aktywnych elektrod oraz poszukuje się nowych materiałów do ich produkcji. Jedną z potencjalnych grup materiałów do produkcji anod są fazy o strukturze blokowej zwane także fazami Wadsleya-Rotha. W ich strukturze występują tunele, które są ścieżkami szybkiej dyfuzji litu w sieci krystalicznej. Obecnie intensywnie badane są fazy o strukturze blokowej zawierające w sieci krystalicznej niob lub niob i dodatkowo takie pierwiastki jak wanad, wolfram, tytan i żelazo. Badania nad trójskładnikowymi układami tlenkowymi $M_2O_3-V_2O_5-WO_3$ ($M=Fe, Al$) doprowadziły do odkrycia faz o sumarycznych wzorach $Fe_8V_{10}W_{16}O_{85}$ (Fe8) i $Al_8V_{10}W_{16}O_{85}$ (Al8), roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności typu $Fe_8V_{10}W_{16-x}Mo_xO_{85}$ gdzie $0 \leq x \leq 4$ oraz roztworu stałego ciągłego $Fe_{8-x}Al_xV_{10}W_{16}O_{85}$, $0 \leq x \leq 8$. Wszystkie wymienione fazy krystalizują w układzie tetragonalnym a podobieństwo ich parametrów komórek elementarnych i dyfraktogramów proszkowych do tych charakterystycznych dla izostrukuralnych faz $M-Nb_2O_5$ oraz $(V_{0,7}W_{0,3})_2O_5$ o strukturze blokowej pozwala przypuszczać, że fazy typu $M_8V_{10}W_{16}O_{85}$ są izostrukuralne z $(W_{0,35}V_{0,65})_2O_5$ i $M-Nb_2O_5$ i należą do faz o strukturze blokowej. Przegląd literatury wykazał, że do momentu rozpoczęcia badań w ramach tej rozprawy doktorskiej struktura faz Fe8 i Al8 nie była rozwiązana ani udokładniona metodą Rietvelda. Ponadto fazy Fe8 i Al8 nie były badane jako potencjalne materiały aktywne do produkcji elektrod w akumulatorach litowych. Nie były też znane niektóre właściwości tych faz, które mogą mieć istotne znaczenie w przypadku wykorzystania ich jako materiału aktywnego elektrod w akumulatorach. Dlatego też celem tej pracy było udokładnienie struktury faz Fe8 i Al8 metodą Rietvelda, poszukiwanie kolejnych faz o tej strukturze i wszechstronne zbadanie ich właściwości.

W pierwszym etapie badań przeprowadzono udokładnianie struktury faz Fe8 i Al8 metodą Rietvelda zakładając jako wyjściowy model budowy faz $M-Nb_2O_5$ i $(W_{0,35}V_{0,65})_2O_5$. Z uwagi na różną krotność pozycji zajmowanych przez jony metali w strukturze $M-Nb_2O_5$ (dwie pozycje o krotności 8 i jedna o krotności 16) oraz różny formalny stopień utlenienia jonów budujących strukturę badanych faz M_8 (3+, 5+ i 6+) konieczne było opracowanie odpowiedniej procedury badawczej celem określenia sposobu obsadzenia jonami poszczególnych niezależnych

krystalograficznie pozycji. Zakładała ona przeprowadzenie studiów literaturowe na temat sposobu obsadzania pozycji krystalograficzne nierównoważnych przez różne jony w strukturze faz blokowych, oraz wykonanie badań metodami spektroskopii XPS oraz w przypadku fazy Fe8 spektroskopii Mössbauera. Wyniki badań przeprowadzone metodą XPS wykazały, że w strukturze fazy Fe8 występują tylko jony Fe^{3+} , V^{5+} i W^{6+} a w strukturze Al8 tylko jony Al^{3+} , V^{5+} i W^{6+} . Z kolei metodą spektroskopii Mössbauera ustalono, że jony Fe^{3+} zajmują w sieci krystalicznej Fe8 trzy pozycje w koordynacji oktaedrycznej znacznie różniące się stopniem deformacji oraz oszacowano ilości żelaza obsadzające każdą z trzech pozycji. Pozwoliło to na przygotowanie równania bilansującego masę i ładunek jonów w strukturze faz M8. Wytypowane podczas takiej procedury rozwiązania dla fazy Fe8 poddano udokładnieniu metodą Rietvelda. Dobre wartości czynników rozbieżności R oraz akceptowalne długości wiązań i kąty pomiędzy wiązaniami potwierdziły poprawność uzyskanych rozwiązań. Następnie strukturę fazy Al8 poddano udokładnieniu metoda Rietvelda zakładając model budowy taki jaki uzyskano w wyniku udokładnienia struktury fazy Fe8. W tym przypadku także uzyskano dobre wartości czynników rozbieżności oraz akceptowalne długości wiązań i wielkości kątów pomiędzy wiązaniami w poliedrach. W oparciu o wyznaczone długości wiązań i kątów między nimi oraz wyniki badań uzyskane metodami spektroskopowymi IR i Mössbauera porównano stopień deformacji oktaedrów budujących strukturę faz Fe8 i Al8.

W kolejnym etapie badań wykazano, że fazy typu M8 można otrzymać metodą roztworową, metodą reakcji w fazie stałej z użyciem tlenków aktywowanych w młynach wysokoenergetycznych lub metodą reakcji w fazie stałej z użyciem takich reagentów jak wanadany czy wolframiany odpowiednich metali. We wszystkich przedstawionych przypadkach czyste fazy otrzymano po etapie prażenia w zakresie temperatur 650-800°C. Do badania mechanizmu syntezy faz Fe8 i Al8 metodą roztworową wykorzystano metodę spektroskopii w zakresie NIR. Wykazano, że metodą syntezy w fazie stałej z użyciem tlenków nie można otrzymać analogów faz M8 zawierających gal, chrom, cynk, nikiel lub tytan zamiast żelaza lub glinu. Otrzymano natomiast serię roztworów stałych o ograniczonej rozpuszczalności typu $Al_{8-x}M_xV_{10}W_{16}O_{85}$, $Fe_{8-x}M_xV_{10}W_{16}O_{85}$, gdzie część jonów glinu lub żelaza zastępują jony galu lub chromu oraz roztwór stały $Al_8V_{10}W_{16-y}Mo_yO_{85}$ gdzie część jonów wolframu została zastąpiona jonami molibdenu. Otrzymano ponadto roztwory stałe typu $Al_{2-x}Fe_x(WO_4)_3$, $Fe_{2-x}Al_xWO_6$, i $Al_{1-x}Fe_xVO_4$, które posłużyły następnie jako substraty do syntezy faz roztworowych typu M8. Określono zakresy rozpuszczalności tych roztworów stałych, wyznaczono ich temperatury topnienia a po przeprowadzeniu wskaźnikowania ich dyfraktogramów proszkowych wyznaczono parametry komórek elementarnych. Zarejestrowano ponadto widma IR otrzymanych roztworów stałych i poddano je analizie.

W kolejnym etapie badań metodą dyfraktometryczną wyznaczono wartości średnich liniowych współczynników rozszerzalności termicznej faz Fe8 i Al8 oraz wybranych próbek roztworu stałego $Fe_{8-x}Al_xV_{10}W_{16}O_{85}$. Analiza uzyskanych wyników badań wskazuje na bardzo silnie zaznaczoną anizotropię rozszerzalności termicznej sieci krystalicznej Al8 oraz próbek roztworu stałego. W przypadku najmniejszego parametru komórek elementarnych, o długości w przybliżeniu 3,8Å uzyskano rzadko spotykane ujemne wartości współczynników rozszerzalności termicznej. Wykorzystując dostępne dane literaturowe i wyniki badań uzyskane w ramach tej pracy dokonano porównania zmian wielkości komórek elementarnych wywołanych wzrostem temperatury (rozszerzalność termiczna), rozszerzalnością chemiczną związaną z substytucją

jonów w sieci krystalicznej oraz rozszerzalności związanej z wprowadzaniem litu do sieci krystalicznej aktywnych składników elektrod.

W ostatnim etapie badań przeprowadzono testy litowania fazy Fe₈. Były one poprzedzone badaniami przewodnictwa elektrycznego Fe₈ i Al₈ metodą EIS. Z kolei metodą XRD i mikroskopię SEM wykorzystano do identyfikacji i scharakteryzowania właściwości Fe₈ i Al₈ oraz nanopłatków grafenowych, czerni acetylenowej i PVdF służących do wykonywania elektrod do celów badań elektrochemicznych. Następnie metody XRD i SEM wykorzystano do oceny skuteczności rozdrabniania ziaren faz typu M₈ przy użyciu ręcznego młódcierza agatowego i wysokoenergetycznego młynka kulowego. Kierując się wynikami tych badań do testów elektrochemicznych wytypowano próbkę Fe₈ rozdrabnianą w młódcierzu agatowym przez 5 minut zawierającą krystality o rozmiarach od 1 do 80 μm oraz próbkę ucieraną przez 15 minut w młynie kulowym i zawierającą ziarna o rozmiarach 0,1-0,3 μm.

Badania elektrochemiczne wykazały, że w przypadku próbki rozdrabnianej w młódcierzu agatowym (1-80 μm) po pierwszym interkalowaniu zanotowano pojemność 260 mAh/g gdy obliczona wartość teoretyczna jest równa 284 mAh/g. Wartość ta spadła jednak do 110 mAh/g po drugim cyklu interkalacji i ustabilizowała się na poziomie 80 mAh/g po 15 cyklu litowania. Pomimo znacznie większego stopnia rozdrobnienia Fe₈ użytego do przygotowania drugiej elektrody (0,1-0,3 μm) uzyskano bardzo zbliżone wyniki testów elektrochemicznych. Wyniki badań uzyskane metodą XRD wykazały ponadto, że już po pierwszej interkalacji litu dochodzi do amorfizacji Fe₈.

26.08.2024

A. Fiątkowski