

Phasenanalytische, thermische und elektrochemische Charakterisierung von Verbindungen im quasiternären System $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$

K.-G. Schroth, J. Feller; Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden



Experimentelles

- Stöchiometrische Ansätze von Ag_2O , Sc_2O_3 und V_2O_5 wurden in Quarzriegeln getempert bei 400 °C sowie 600 °C für 72 h. Die Festkörperreaktion erfolgte gemäß der Gleichung:



- Die Produkte wurden charakterisiert mittels XRD und DTA/TG.
- Zur elektrochemischen Untersuchung wurden Testzellen ECC-Combi präpariert mit den Bestandteilen Anode – Lithiumfolie, Kathode – 70 % Aktivmaterial, 20 % Graphit, 5 % PTFE, Separator mit Elektrolyt LP30.

Phasenkoexistenzen

- Die von Solovev [1] bekannten Orthovanadate $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ und $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ konnten dargestellt werden.
- Neu gefunden wurde Silberscandiumdivanadat AgScV_2O_7 . Die Darstellung gelang allerdings nur mit maximal 80 % Phasenanteil neben Ag_3VO_4 und ScVO_4 .
- Pulverproben der dargestellten Verbindungen zeigt Abb. 1.
- Die Phasendiagramme bei 400 °C und 600 °C enthält Abb. 2.



Abb. 1: Dargestellte Verbindungen im quasiternären System $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$

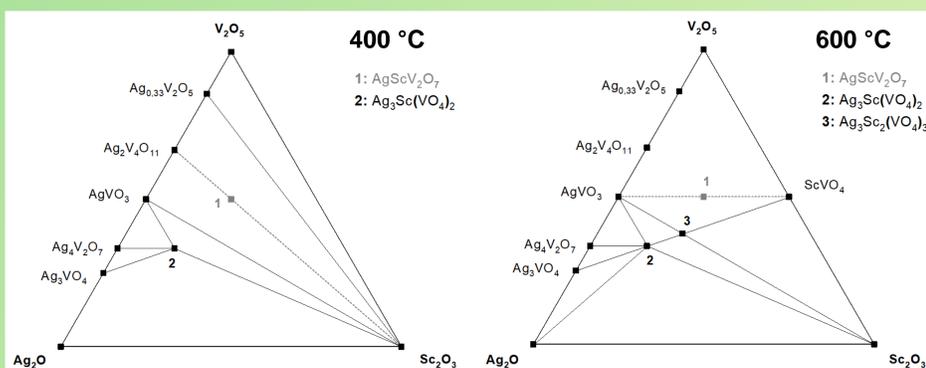
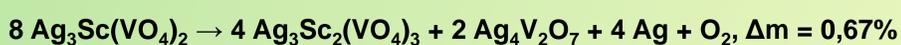


Abb. 2: Phasendiagramme im quasiternären System $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ bei 400 °C und 600 °C

Thermische Analyse $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$

- Ein Masseverlust bei etwa 760 °C und gleichzeitigem DTA Signal mit Onset bei 767 °C zeigt die inkongruente Schmelze der Verbindung an. Der Masseverlust weist auf eine Sauerstoffabgabe hin, der exotherme Charakter des DTA-Signals kann einer Phasenbildung zugeordnet werden. Der Masseverlust deutet auf folgende Reaktionsgleichung hin:



- Im Analysetiegel wurden Kugeln geschmolzenen Silbers gefunden. Die endothermen DTA-Signale bei 950 °C und 970 °C können dem Schmelzen des Silbers sowie der Verbindung $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ zugeordnet werden.

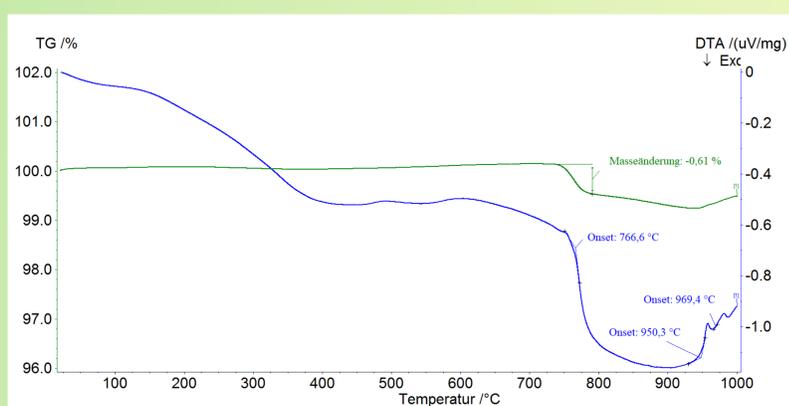


Abb. 3: Thermische Analyse der Verbindung $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$

Thermische Analyse $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$

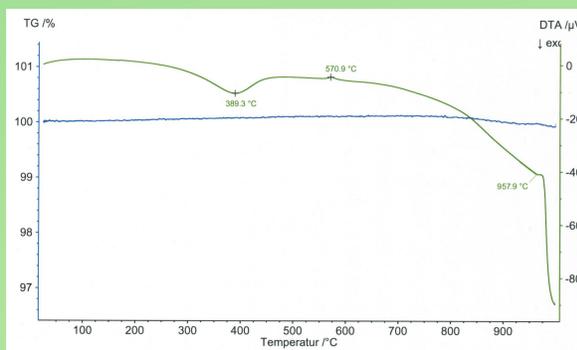


Abb. 4: Thermische Analyse der Verbindung $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$

- Kleines endothermes Signal bei 570 °C weist auf Schmelze der Nebenphase $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ hin.
- Die Schmelze der Verbindung $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ erfolgt bei 958 °C.

Thermische Analyse AgScV_2O_7

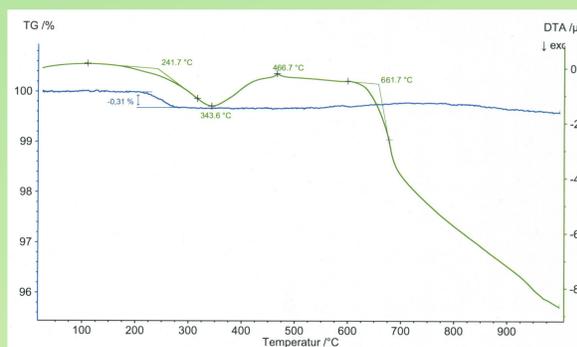


Abb. 5: Thermische Analyse der Verbindung AgScV_2O_7

- Exothermes DTA-Signal mit Peak bei 344 °C und Onset bei 240 °C; gleichzeitig Masseverlust.
- Kleines endothermes DTA-Signal bei 467 °C durch Schmelze der Nebenphase AgVO_3 .
- Die Schmelze der Verbindung AgScV_2O_7 erfolgt bei 660 °C.

Kristallstruktur der Verbindungen

- Durch Rietveldverfeinerung isotypen Verbindungen wurden die Kristallstrukturen der Silberscandiumvanadate erhalten.
- Zur Anpassung verwendete Verbindungen und erhaltene Strukturdaten sind dargestellt in Tabelle 1.

Tab. 1: Kristalldaten der Verbindungen

	$\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$	$\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$	AgScV_2O_7
Raumgruppe	C2/c (monoklin)	$R\bar{3}c$ (trigonal)	$P\bar{1}$ (triklin)
a [Å]	9,9646(15)	9,4071(3)	5,71757(11)
b [Å]	5,2544(8)	9,4071(3)	7,65780(17)
c [Å]	14,3434(22)	22,7837(11)	7,74450(16)
α [°]	90	90	64,2516(14)
β [°]	93,9160(15)	90	89,1827(13)
γ [°]	90	120	79,7877(15)
Isotype Verbindung	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$	AgFeV_2O_7

Entladeverhalten der Verbindungen

- Zur Darstellung des Entladeverhaltens wurde das Potential der Messzelle aufgetragen über dem Entladegrad der Zelle.
- $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ zeigt ausgeprägte Plateaubildung bei 3 V und damit gute Eignung als Kathodenmaterial. Gute Ionenleitfähigkeit kann zurückgeführt werden auf NASICON-Struktur und Unterbesetzung der Ag-Atompositionen.

Tab. 2: Berechnete Kapazitäten und gemessene Leerlaufspannungen

Verbindung	Elektronen	M [g/mol]	C [mAh/g]	LS [V]
$\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$	3	598,45	134,4	3,4
$\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$	3	758,35	106,0	3,4
AgScV_2O_7	1	366,70	73,1	3,1

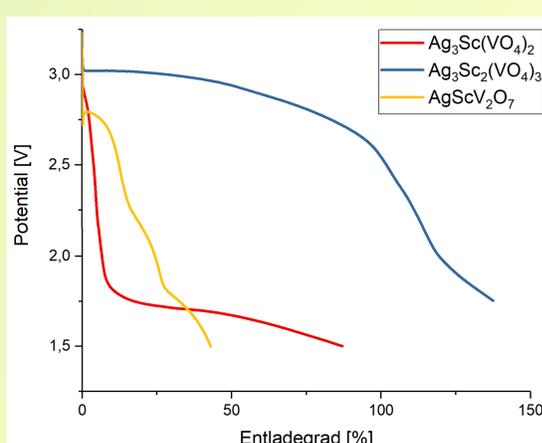


Abb. 6: Galvanostatische Entladung der Verbindungen $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ und AgScV_2O_7

Literatur

[1] O. I. Solovev, D. A. Rusakov, A. A. Filaretov und L. N. Komissarova, „New complex silver-vanadium vanadates,“ *Russ. Chem. Bul.* 61 (10), pp. 1877-1881, 2012.