

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

На правах рукопису

КІРСАНОВА ІРИНА ВІКТОРІВНА

УДК 544.6.018.42-16: 621.352.3

**ТОНКОШАРОВІ ОКСИДНО- І СУЛЬФІДНО-МОЛІБДЕНОВІ
ЕЛЕКТРОДИ У ЛІТІЄВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ**

02.00.05 – електрохімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
доктор хімічних наук, професор

Шембель Олена Мойсіївна

ДНІПРОПЕТРОВСЬК – 2016

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ	5
ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД: МОЛІБДЕН ОКСИДИ ТА МОЛІБДЕН СУЛЬФІДИ У ЛІТІЄВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ	14
1.1 Літєві хімічні джерела струму	14
1.2 Молібден оксиди та молібден сульфїди як електродний матеріал у хімічних джерелах струму	19
1.2.1 Молібден оксиди	20
1.2.2 Молібден сульфїди	31
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	45
2.1 Технологічні основи синтезу молібден оксидів та молібден сульфїдів	45
2.1.1 Підготовка поверхні металевої основи	45
2.1.2 Електрохімічне осадження активного матеріалу	47
2.2 Фізико-хімічні та структурні дослідження продуктів синтезу	49
2.3 Електрохімічні дослідження продуктів синтезу	51
2.3.1 Приготування електrolітів	51
2.3.2 Приготування макетів хімічних джерел струму	52
2.3.3 Методи визначення електрохімічних характеристик синтезованих матеріалів	54
РОЗДІЛ 3 ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ ФІЗИКО-ХІМІЧНИМИ, СТРУКТУРНИМИ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СИНТЕЗОВАНИХ МОЛІБДЕН ОКСИДІВ У МАКЕТНИХ ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРНИХ СИСТЕМАХ	61

3.1	Фізико-хімічні та структурні характеристики синтезованих молібден оксидів	61
3.1.1	Склад і структура молібден оксидів, одержаних з NH_4^+ - та Na^+ -молібдатних електролітів	61
3.1.2	Хімічні зв'язки та склад молібден оксидів	66
3.1.3	Морфологія поверхні молібден оксидів	73
3.2	Електрохімічні характеристики молібден оксидів у редокс-реакції з літієм	81
3.2.1	Розрядно-зарядні характеристики	81
3.2.2	Визначення коефіцієнту масоперенесення D_m у молібден оксиді за методом циклічної вольтамперометрії	89
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ	93
	РОЗДІЛ 4 УДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ СУМІШЕЙ МОЛІБДЕН-ОКСИДНИХ І СУЛЬФІДНИХ СПОЛУК ДЛЯ ЛІТІЄВОГО АКУМУЛЯТОРУ ТА ЗВ'ЯЗОК МІЖ ЇХ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ТА УМОВАМИ СИНТЕЗУ	96
4.1	Характеристики сумішей молібден-оксидних і сульфідних сполук	97
4.1.1	Фізико-хімічні та структурні властивості, морфологія поверхні осаду синтезованих сумішей молібден-оксидних і сульфідних сполук	97
4.1.2	Розрядно-зарядні характеристики синтезованих сполук молібдену в редокс-реакції з літієм в залежності від співвідношення компонентів Mo:Ni:S в електроліті осадження	103
4.1.3	Характеристики молібден-оксидних і сульфідних сполук, одержаних з електроліту в присутності Co^{2+} -добавки	105
4.2	Синтез молібден-оксидних і сульфідних сполук на тонкій алюмінієвій основі з цинкатним обробленням та особливості їх перетворення у макеті літієвого акумулятору	107
4.2.1	Морфологія поверхні осадів молібден-оксидних і сульфідних	

сполук з цинковим підшаром	107
4.2.2 Структура молібден-оксидних і сульфідних сполук з цинковим підшаром	111
4.2.3 Розрядно-зарядні характеристики молібден-оксидних і сульфідних сполук з цинковим підшаром	113
4.3 Кінетичні параметри редокс-реакції молібден сульфідних сполук з літієм	113
4.3.1 Кінетичні параметри за даними циклічної вольтамперометрії	113
4.3.2 Кінетичні параметри за даними імпедансної спектроскопії	117
4.3.3 Коефіцієнт масоперенесення в Mo_2S_3 в залежності від ступеню розрядження за методом релаксації потенціалу після виключення струму	134
4.3.4 Порівняння розрядних характеристик синтезованих сполук	135
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ	138
ВИСНОВКИ	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	144
ДОДАТОК	167

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

АСМ – атомно-силовий мікроскоп;

ВНТ – вуглецеві нанотрубки;

ВС_{ум} – умовний вихід за струмом, % мас;

ДМЕ – диметоксиетан;

ДМК – диметилкарбонат;

ЕІС – електрохімічна імпедансна спектроскопія;

ЕК – етиленкарбонат;

ІС – імпедансний спектр;

ІЧ-спектроскопія – інфрачервона спектроскопія;

ЛІА – літій-іонний акумулятор;

МОСС – молібден-оксидні та сульфідні сполуки;

НРЛ – напруга розімкнутого ланцюгу;

ПЕ – полімерний електроліт;

ПЕО – поліетиленоксид;

ПК – пропиленкарбонат;

СЕМ – скануючий електронний мікроскоп;

ТГФ – тетрагідрофуран;

ХВПХ – хлорований полівінілхлорид;

ХДС – хімічне джерело струму;

ЦВА – циклічна вольтамперометрія;

A_w – постійна Варбурга, Ом·см²·с^{-1/2};

В – уширення лінії (товщина напівпіку);

c_R – об'ємна концентрація, моль·см⁻³;

СРЕ_T – параметр аналогової електричної схеми годографу імпедансу, Ом⁻¹·сⁿ·см⁻²;

C_{дин} – диференційна динамічна ємність, Ф;

D – коефіцієнт дифузії, см²·с⁻¹;

D_m – коефіцієнт масоперенесення, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

E, E_0 – реальний, стандартний електродні потенціали в рівноважному стані, В;

E_e – енергія активації міграції / дифузії іонів в електроліті, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

E_{ct} – енергія активації перенесення заряду через межу електрод / електроліт, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

E_d – енергія активації масоперенесення в об'ємі електрода, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

F – стала Фарадея, $\text{А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$;

f – частота, Гц;

g – атракційна постійна, емпіричний параметр взаємодії між інтеркальованими частинками;

I – струм, А;

i_0 – густина струму обміну, $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$;

K_0 – стандартна константа швидкості гетерогенної реакції, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$;

K_s – константа швидкості перенесення заряду, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$;

K_g – константа швидкості масоперенесення, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$;

m – маса, мг;

PVdF – полівініліденфторид (ПВДФ);

PVdF-HFP – полівініліденфторид-гексафторпропилен (ПВДФ-ГФП);

$Q_{\text{розр}}$ – розрядна ємність, $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$;

R – опір, Ом;

S – площа поверхні, см^2 ;

T – абсолютна температура, К;

$t_{\text{обр}}$ – температура оброблення, $^{\circ}\text{C}$;

v – швидкість розгортання потенціалу, $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$;

$v_{\text{ос}}$ – швидкість осадження, $\text{мг} \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$;

V – об'єм, см^3 ;

W – елемент Варбурга;

x – ступінь інтеркаляції;

α – коефіцієнт перенесення заряду;

λ – довжина хвилі рентгенівських промінів, Å ;

θ – брегівський кут, град;

ν – хвильове число, см^{-1} ;

γ – густина, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$;

δ – товщина, см;

τ – тривалість часу, с;

ρ – питомий опір, $\text{Ом}\cdot\text{см}^{-1}$;

ω – кругова частота ($\omega=2\pi\nu$), радіан;

σ – провідність електроліту, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$;

ε – діелектрична проникність, $\text{Ф}\cdot\text{см}^{-1}$.

ВСТУП

Актуальність теми. Літієві хімічні джерела струму (ХДС) надзвичайно широко застосовуються у різноманітних галузях (наприклад, для мініатюрних електронних пристроїв). Можливим способом удосконалення їх експлуатаційних характеристик є раціональний підбір методів і режимів синтезу відповідних тонкошарових електродних матеріалів.

Привабливими електродними матеріалами для літієвих ХДС в числі інших є молібден оксиди і молібден сульфідни та їх композити з вуглецевими матеріалами. Відомі різні методи синтезу оксидно- і сульфідно-молібденових електродів, серед яких одним з найперспективніших є електрохімічний синтез через його відносну простоту і доступність практичної реалізації, можливість гнучного і цілеспрямованого впливу на властивості одержуваних матеріалів. Однак, систематичні дані щодо взаємозв'язку між параметрами електрохімічного синтезу та комплексом властивостей цих електродних матеріалів практично відсутні, що унеможливорює цілеспрямований підхід до вдосконалення вказаних електродних матеріалів. Тому робота, присвячена встановленню взаємозв'язку між умовами синтезу тонкошарових оксидно- і сульфідно-молібденових електродів і їх фізико-хімічними, структурними характеристиками, морфологією поверхні синтезованих матеріалів та кінетичними параметрами редокс-реакції їх з літієм в неводних електролітах, а також виявленню основних чинників керованого впливу на процеси перенесення заряду на межі тонкошаровий синтезований електрод / електроліт та масоперенесення в об'ємі електрода, є актуальною і своєчасною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана згідно з планами науково-дослідних робіт ДВНЗ УДХТУ, завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Розвиток теорії взаємовпливу структурних характеристик твердофазних окиснювачів і полімерних електролітів на кінетику редокс-процесів у неводних системах і транспортне перенесення іонів літію в твердій фазі з метою оптимізації

літєвих хїмічних джерел струму» (2001–2003 рр., номер держреєстрації 0101U00539); «Дослідження системи лужний анод / полімерний електроліт / сірковмісний катод як перспективної системи для створення високоенергоємного джерела струму» (2005–2006 рр., номер держреєстрації 0104U000555); «Розробка резервних літєвих батарей працездатних при температурі до мінус 25°C з терміном зберігання 15 років» (2015–2016 рр., номер держреєстрації 0115U003164).

Мета і задачі дослідження. *Мета роботи* – встановлення закономірностей процесів перенесення заряду через межу електрод/електроліт, масоперенесення в об'ємі електрода та міграції / дифузії в електроліті при електрохімічній взаємодії тонкошарових молібден оксидних і молібден сульфідних сполук з літєм в неводному електроліті для підвищення ефективності енергетичного перетворення ХДС.

Для реалізації поставленої мети необхідно вирішити наступні *задачі*:

– визначити взаємозв'язок між фізико-хімічними, структурними характеристиками, морфологією поверхні синтезованих матеріалів та їх енергетичними (розрядна ємність, ефективність кулонівського перетворення) і кінетичними (коефіцієнт масоперенесення в об'ємі електрода D_m ; густина струму обміну i_0 ; константа швидкості реакції перенесення заряду K_s ; константа швидкості масоперенесення K_g ; енергія активації окремих стадій електродного процесу E_a) параметрами в редокс-реакції з літєм в неводних електролітах;

– визначити температурну область ефективного перетворення синтезованих молібден сульфідів при взаємодії з літєм в неводному електроліті;

– вдосконалити етапи електрохімічного синтезу тонкошарових молібден сульфідів та їх суміші з молібден оксидами з водних молібдатних розчинів.

Об'єкт дослідження – електродні процеси в електрохімічно синтезованих тонкошарових молібден оксидах, молібден сульфїдах та їх композиціях у літєвому акумуляторі з неводним електролітом.

Предмет дослідження – електрохімічні характеристики синтезованих із водних молібдатних розчинів тонкошарових молібден оксидів і молібден сульфїдів, їх

композицій в літєвому макетному акумуляторі з неводним електролітом при температурі навколишнього середовища.

Методи дослідження синтезованих зразків молібден оксидів і молібден сульфідів, та їх композицій – рентгенофазовий (фазовий склад) та термічний аналізи (термостійкість); інфрачервона (ІЧ) спектроскопія (структурні характеристики); метод профілометрії, атомно-силової мікроскопії (морфологія поверхні); електрохімічні дослідження: гальваностатичне циклування (розрядно-зарядні характеристики та ефективність циклування електродів у макетах джерел струму), циклічна вольтамперометрія, електрохімічна імпедансна спектроскопія та метод релаксації потенціалу після виключення струму (кінетичні параметри електродного процесу взаємодії синтезованого матеріалу з літєм).

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше експериментально одержано комплексні дані стосовно впливу природи катіона в електроліті осадження та наступного термооброблення продуктів синтезу на фазовий склад синтезованих матеріалів і їх електрохімічні характеристики, що дозволило визначити:

– характер впливу іонів NH_4^+ та Na^+ на ступінь гідроксилування синтезованих сполук: молібден оксид, одержаний з Na^+ -молібдатного електроліту, має склад $\text{MoO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($y=2,75 \div 2,88$, $n=1,33 \div 1,35$); молібден оксид з NH_4^+ -молібдатного електроліту є більш гідратованим ($\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{NH}_3$, де $n=2,0 \div 2,1$);

– після термооброблення осаду структура поверхні змінюється від дрібнозернистої до блочної, розмір кристалітів зростає від 12,5 нм (без термооброблення) до 68,4 нм (при 260°C);

– при термообробленні (понад 450°C) в одержаних осадах з Na^+ -молібдатного електроліту Na^+ включається в молібден-оксигенний каркас з утворенням складних сполук $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Na_4MoO_5 .

Вперше встановлено кінетичні параметри електрохімічної взаємодії синтезованого молібден сульфїду Mo_2S_3 з Li^+ : коефіцієнт масоперенесення в об'ємі електрода; густина струму обміну на межі електрод / електроліт; константа швидкості реакції перенесення заряду на межі електрод / електроліт; константа

швидкості масоперенесення; енергія активації окремих стадій електродного процесу, що дозволило:

– визначити змішаний контроль в електродному процесі – стадій перенесення заряду на межі електрод / електроліт та масоперенесення в об'ємі електрода;

– визначити температурну область (298÷308K) ефективного перетворення Mo_2S_3 -електрода в неводному електроліті (1 моль·л⁻¹ LiClO_4 , ПК, ДМЕ).

Практичне значення одержаних результатів. На підставі одержаного у роботі комплексу наукових результатів встановлено, що тонкошарові електрохімічно синтезовані з водного молібдатного електроліту безбаластні Mo_4O_{11} - та Mo_2S_3 -електроди, електроди на основі синтезованих композицій можуть бути використані в літєвих акумуляторах з рідинним та полімерним апротонними електролітами із зворотною ємністю 220÷250 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, середньою розрядною напругою 1,4÷1,5 В.

На підставі одержаного у роботі комплексу наукових результатів встановлено, що тонкошарові електрохімічно синтезовані оксиди (Mo_4O_{11}), сульфідні (Mo_2S_3) та композиції на основі (NiMo_2S_4 , Mo_8O_{23} , Mo_3S_4 та Mo_2S_3 , Co_4S_3 , Co_3S_4) можуть бути використані в первинних літєвих ХДС з розрядною ємністю 300÷320, 350÷360 та 370÷400 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ активного матеріалу, відповідно.

Одержані у роботі наукові результати дозволили підвищити стабільність електрохімічних характеристик молібден-сульфідного електрода при циклуванні в літєвому акумуляторі з використанням в електроліті осадження іонів Co^{2+} , а також збільшити співвідношення маси активного електродного матеріалу до маси алюмінієвої основи з попереднім цинкатним обробленням (отримано 2 патенти України).

Особистий внесок здобувача. Здобувачем визначено фізико-хімічні, структурні, термічні характеристики та морфологію поверхні синтезованих матеріалів; досліджено електрохімічні процеси в синтезованих молібден оксидах і молібден сульфідах у редокс-реакції з літєм. Здобувачем розроблено спосіб електрохімічного синтезу тонкошарових Мо-сульфідних електродів на алюмінієвій основі товщиною 10 мкм з попереднім цинкатним обробленням та спосіб одержання молібден-сульфідного електрода з підвищенням стабільності електрохімічних

характеристик шляхом заміни Ni^{2+} -добавки на Co^{2+} -добавку в електроліті осадження. Здобувачем виконано синтез тонкошарових електродів, а також моделювання параметрів електричної схеми-аналога одержаних імпедансних спектрів. Постановка задач дослідження, обговорення результатів і формулювання висновків здійснювались спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Шембель О.М. та с.н.с. Апостоловою Р.Д.

Автор висловлює подяку Нагірному В.М. за консультацію щодо електрохімічного синтезу; Літвіну П.М. (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України) за одержання мікрофотографій поверхні електродів в атомно-силовому мікроскопі; Баскевичу О.С. (ДВНЗ УДХТУ) за здійснення рентгенофазового аналізу електродів на основі синтезованих матеріалів.

Апробація результатів роботи. Матеріали роботи доповідали та обговорювали на I Міжнародній науково-технічній конференції студентів та аспірантів (УДХТУ, Дніпропетровськ, 2003); Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективні електрохімічні системи для хімічних джерел струму» (Київ, 2003); 206th Meeting of the Electrochemical Society «2004 Joint International Meeting» (Honolulu, Hawaii, 2004); II Всеукраїнській конференції молодих вчених з актуальних питань хімії (ДНУ, Днепропетровск, 2004); VIII International Frumkin Symposium «Kinetics of electrode processes» (Moscow, 2005); II Міжнародній конференції по хімії та новітнім технологіям студентів та аспірантів (УДХТУ, Дніпропетровськ, 2005); II Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (НТУУ «КПІ», Київ, 2007); III Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ, 2007); IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (НТУУ «КПІ», Київ, 2012); VI Міжнародній конференції по хімії та новітнім технологіям для студентів та аспірантів (ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ, 2013); XIV Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, 2013); V Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»

(ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ, 2015), а також на конференціях «4th, 5th, 7th Advanced Batteries and Accumulators – АВА, Brno, Czech Republic. – 2003, 2004, 2006».

Публікації. Загальна кількість опублікованих робіт 26, з них 8 статей в наукових фахових виданнях, отримано 2 патенти України, 16 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертація викладена на 169 сторінках і складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (189 найменувань) та одного додатка (на 3 сторінках). Робота містить 75 рисунків та 14 таблиць.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД: МОЛІБДЕН ОКСИДИ ТА МОЛІБДЕН СУЛЬФІДИ У ЛІТІЄВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ

1.1 Літієві хімічні джерела струму

Літій, завдяки його електрохімічному потенціалу та невеликій густині, забезпечує найбільшу питому енергію ($11757 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$) в порівнянні з іншими металами. Така теоретична характеристика літію й електродів на його основі пояснює оптимістичні прогнози збільшення ринку як великогабаритних, так і малогабаритних первинних і вторинних літієвих ХДС.

До достоїнств літієвих ХДС можна віднести: високу питому енергію; високу напругу; стабільність розрядної напруги; більш високу екологічну безпеку літієвих ХДС в порівнянні із ХДС, які містять меркурій, кадмій, плюмбум та інші отруйні сполуки; широкий інтервал робочих температур (від -60°C до $+60^\circ\text{C}$); низький саморозряд; стабільність електричних характеристик та хімічну стійкість при тривалому часі зберігання (10÷12 років і більше).

Вперше літієві акумулятори були створені Льюїсом Г.Н. (G.N. Lewis) в 1912 році. В 1970 році з'явилися перші комерційні екземпляри первинних літієвих ХДС. У них як позитивні електроди найширше використовується MnO_2 і FeS_2 . Перспективи у виробництві первинних літієвих ХДС пов'язують з розробкою електродів на основі флуоркарбонів матеріалів.

В ході циклування джерела струму з металевим літієвим електродом на поверхні літію формуються дендрити. Проростання дендриту до позитивного електроду і виникнення закорочення у середині джерела струму є причиною виходу його з ладу. При цьому температура у середині джерела може досягати температури плавлення літію. В результаті взаємодії розплаву літію з електролітом відбувається вибух. У спробі створити безпечне джерело струму на основі літію дослідження привели до заміни в акумуляторі нестійкого при циклуванні металевого літію на

сполуку впровадження літію у карбон, а також оксиди перехідних металів та сплави літію з металами.

В результаті інтенсивних досліджень, спрямованих на створення нових електродних матеріалів і електролітів, підвищення ємнісних і енергетичних характеристик літій-іонного акумулятору (ЛІА) склало більш, ніж у 2 рази за останнє десятиліття. У 1991 році фірма Sony почала комерційне виробництво ЛІА і на даний час є їх найкрупнішим постачальником.

Якщо в перших ЛІА у негативному електроді використовувався графіт, то подальше поліпшення експлуатаційних характеристик ЛІА припускало використання карбонових матеріалів різної будови (природний графіт і штучні графітізовані матеріали, отримані з коксу, антрацитів, карбонових волокон, мезофазних пеків, що мають різну будову – сфери, пластини, волокна). Їх застосування складає 50% матеріалів, що використовують у виробництві ЛІА і мають зворотну ємність $300 \div 350 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ і вузький інтервал потенціалів деінтеркаляції літію ($0,0 \div 0,2 \text{ V}$).

Решту частину промислових карбонових матеріалів складають карбони з розупорядкованою структурою (графітізовані і неграфітізовані); їх питома ємність складає $300 \div 900 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, інтервал деінтеркаляції іона літію до 3,0 В. Проте низька межа інтеркаляції іона Li^+ , обумовлена вузьким інтервалом циклування в порівнянні з літєвим ХДС, визначила пошук нових електродних матеріалів на основі оксидів металів (SnO , TiO_2 і т. ін.) та сплавів літію з металами.

Як активні матеріали в позитивних електродах найінтенсивніше досліджувалися літувані кобальт, нікель, манган оксиди. Широке використання в комерційних ЛІА отримали позитивні електроди на основі LiCoO_2 , що мають високу номінальну напругу, високу ефективність зарядно-розрядного процесу, ємність, циклічність і т. ін. Проте висока вартість і токсичність цього електродного матеріалу визначили підвищений інтерес до матеріалів на основі нікель оксидів та манган оксидів, з особливою увагою до манган оксидів. LiMn_2O_4 -шпінель доведено до комерційного використання в акумуляторах. Останніми роками увагу дослідників і виробників привертають каркасні з'єднання літію і перехідних металів з фосфат-,

сульфат-, арсенат-поліаніонами. Найбільший інтерес представляє LiFePO_4 зі структурою олівіну, завдяки безпеці, високій щільності енергії і дешевизні, з робочою напругою 3,5 В, який широко застосовано у виробництві ЛІА.

Стосовно перспектив створення літєвих ХДС, відзначимо тенденцію, що намітилася останніми роками, – повернення до розробки негативних електродів на основі металевого літію. Одним з таких напрямів став Li/S-акумулятор.

Електрохімічна система літій-сульфур має високі значення теоретичної питомої енергії ($2600 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$) і ємності ($1675 \text{ А}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$) і тому розглядається як одна з найбільш перспективних для створення акумуляторів з високою питомою енергією різного призначення. Її основні переваги – енергоємність, доступність електродних матеріалів, безпека й оцінна вартість. Проте існують проблеми для використання сульфуру в комерційних ЛІА, однією з яких є високий саморозряд.

В електродах літєвих ХДС використовують оксиди та сульфідні перехідних металів. Для реалізації плівкових ХДС необхідно одержувати тонкошарові метало-оксидні та метало-сульфідні електроди. Існує декілька способів їх одержання: хімічне випаровування; вакуумне, лазерне, радіочастотне та магнетронне напилення, окиснення поверхні металу і т. ін.

В лабораторії НДЛ ХДС (ДВНЗ УДХТУ) під керівництвом д.х.н., проф. Шембель О.М. розроблено цілий напрямок одержання оксидів та сульфідів перехідних металів за допомогою електролізу водних розчинів з метою використання в літєвих акумуляторах [1, 2].

Запропоновано спосіб синтезу та детально розглянуто механізм процесу електроосадження Co, Ni, Mo, V оксидів. Суттєвий інтерес представляє вплив іонів Na^+ на характер осадів ванадію оксиду з розчинів оксованаділ сульфату, що виявляється в одержанні якісно нового продукту електролізу – оксидно-ванадієвої бронзи [3–6]. Анодні процеси розглядаються в аспектах фазоутворення, зародження елементної кристалічної решітки та її росту за участю утворення кисню через порушення молекул води. Поширено уявлення про Co та Ni оксиди, одержані електролізом, як матеріалів для негативних, а також позитивних електродів [7].

Відомо, що особливий інтерес для літєвих акумуляторів представляють багатокомпонентні оксидні системи такі, як $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_y$, $\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{V}_y\text{O}_5$, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$ і т. ін. [8–10]. Їх питомі розрядні характеристики вище, ніж базисних аналогів. Електроліз дає можливість синтезувати складні бінарні системи, характеристиками яких можна тонко керувати. Перспективними електродними матеріалами виявилися складні біметало-оксиди та сульфідні перехідних металів, одержані електролізним методом, перелік деяких досліджень яких наведено нижче.

(Ni, Co) оксиди одержували з водних розчинів солей відповідних металів на катоді [11, 12], (V, Mn) оксиди – на аноді [13]. До групи синтезованих складних оксидів входять оксидні композиції Mn з Ni, Co, V [14]. В бінарній композиції морфологія, структура та електрохімічні характеристики змінюються в порівнянні з такими однокомпонентних оксидів. Так, дисперсність осаду композиції Mn оксидів та Ni оксидів ($\beta\text{-MnO}_2$, NiO) значно знижується в порівнянні з дисперсністю Mn оксиду.

В залежності від складу електроліту та технологічних параметрів електролізу у складі Mn оксидів та V оксидів можна одержувати ванадій оксиди з різною структурою та модифікацією (V_2O_5 ; V_6O_{13}) [15]. Ванадій оксиди в електродах включення літєвих акумуляторів мають тенденцію конденсувати іони літію в декількох фазах в процесі розряду. Фазові зсуви приводять до перебудови кристалічної ванадій-оксидної решітки і втрати розрядної ємності при циклуванні. Під впливом Mn підвищується стабільність параметрів решітки ванадій оксиду.

Важливим параметром синтезу, поряд із такими параметрами, як склад та pH електроліту, густина струму, температура електроліту, природа матеріалу основи, є температурне оброблення продукту синтезу.

Електролізом синтезовано та досліджено в макетах літєвого акумулятору ферум сульфід, нікель сульфід та кобальт сульфід [16].

Оптимізовано спосіб осадження однофазових сполук: NiS, Ni_3S_2 та Ni_3S_4 [17, 18]. Термоаналітичне дослідження нікель сульфід NiS показало його високу термостійкість в межах $t_{\text{кімн}} \div 400^\circ\text{C}$. Ni_3S_2 в електрохімічній реакції з літєм показав

низькі питомі розрядні характеристики, але NiS в ряду $2,80 \div 0,01$ В відносно літію на 25-му циклі віддає $400 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

За допомогою електрохімічного синтезу кобальт сульфідів одержано однофазові сполуки Co_9S_8 та Co_4S_3 [19, 20]. Параметри кристалічної решітки Co_9S_8 мають структуру пентландиду. В макеті літієвого ХДС з електролітом складу $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$, ЕК, ДМК його зворотна ємність становить $230 \div 360 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ в залежності від маси основи. В макетах із надтонкими осадами Co_9S_8 ($0,2 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$) розрядна ємність на 20-му циклі – більше як $800 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, що перевищує теоретичну ємність Co_9S_8 . Причина – надмірна хімічна активність нанометрової структурної морфології сульфідної сполуки, що взаємодіє з електролітом.

В електролітах на основі FeSO_4 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ утворюються на катоді ферум сульфідні (FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 , Fe_2S_3) з добавками оксидів ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) та сульфуру [1, 2, 21]. Співвідношення компонентів в осаді залежить від концентрації FeSO_4 та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в електроліті осадження. Більшість з Fe-сульфідних композицій проявляє високу електрохімічну активність в реакції з літієм в макетах ХДС з рідинними електролітами при кімнатній температурі (зворотна ємність в електроліті ПК, ДМЕ, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$ – $200 \div 320 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ на протязі 50 циклів [22] та з желевими полімерними електролітами – $200 \div 280 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ до 180 циклів [23–25]). За допомогою моделювання реальних циклічних вольтамперограм ферум сульфідів одержано значення константи швидкості реакції перенесення зарядів; значення параметру взаємодії між іонами літію та інтеркаляційними місцями, а також енергії відштовхування іонів літію та інтеркаляційних місць [26]. Порівняно дві моделі інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію в матеріали літієвих акумуляторів з врахуванням фазових перетворень та пересувної фазової межі. Проведено математичне моделювання пересування фазової межі [27]. За допомогою імпедансної спектроскопії та методу потенціостатичного імпульсного титрування визначено ряд кінетичних параметрів [28, 29]. Розроблено та досліджено макети акумулятору $\text{Fe}_x\text{S}_y/\text{Li}$. Для підвищення ємності ферум сульфідів з метою використання його як негативного електроду ЛІА запропонован спосіб синтезу композиту (Fe_xS_y , графіт) у вигляді тонкошарових компактних осадів [30].

Стабільність електролізу зростає в ряду сульфідних сполук перехідних металів Fe, Ni, Co. Спосіб синтезу нікель сульфідів можна вважати найбільш простим й привабливим. Нікель сульфідів дешевше кобальт сульфідів. З ними за ціною можуть бути конкурентами ферум сульфідів.

Позитивний ефект електролізного співосадження сульфідів перехідних металів на їх електрохімічні характеристики в реакції з літієм виявлено в дослідженнях біметало-сульфідів Co,Ni [31, 32] та Fe,Co [33]. Синтезовані біметало-Co, Ni-сульфідів володіють підвищеними питомими розрядними характеристиками в макетах ЛА з електролітами 1 моль·л⁻¹ LiClO₄, ПК, ДМЕ та 1 моль·л⁻¹ LiClO₄, ЕК, ДМК в порівнянні з отриманими характеристиками однокомпонентних Ni та Co сульфідів. Підвищення їх досягається модифікацією морфології та структурних характеристик матеріалів і підвищенням адгезії активної речовини до металевої основи. Біметало-(Co, Ni)-сульфідів можна рекомендувати для літій-іонних систем як матеріал для негативного електроду в парі з матеріалами для позитивних електродів LiMn₂O₄, LiCoO₂ і т. ін. Таку систему можна віднести до номінації 2-вольтових з розрядною ємністю більш як 400 мА·год·г⁻¹ Co, Ni-сульфідів. Розрядна ємність Co,Fe-сульфідів більше 600 мА·год·г⁻¹, що перевищує розрядні характеристики графіту (372 мА·год·г⁻¹), матеріалу негативних електродів в комерційних ЛА. Для підвищення ємності біметало-сульфідів запропоновано спосіб електрохімічного синтезу композиту Co,Ni-біметало-сульфідів з гідрофілізованими вуглецевими нанотрубками [34].

Окрім практичного аспекту, тонкошарові подвійні сульфідів представляють суттєвий інтерес як науковий об'єкт дослідження, оскільки подвійні та більш складні системи розглядаються на даний час як найбільш перспективні електродні матеріали.

1.2 Молибден оксиди та молибден сульфідів як електродний матеріал у хімічних джерелах струму

Молибден відноситься до перехідних металів. В періодичній системі він знаходиться між лужними (Ca, Sn, Re) та благородними металами (Cu, Ag, Au) у

трьох рядах. Кожний ряд містить по 8 елементів. У структурі елемента d-електронні оболонки, на відміну від пустих у лужних металах та заповнених у благородних металах, лише частково заповнені [35]. Перехідні метали створюють велику кількість сполук – карбіди, нітриди, сульфіди, оксиди.

Молібден оксиди та молібден сульфіди були апробовані або застосовані в макетах та реальних літєвих ХДС.

1.2.1 Молібден оксиди

Структурні та фізико-хімічні властивості Мо оксидів. Молібден оксиди існують у вигляді кількох фаз, склад яких змінюється в деякій вузькій області. Найбільш стійкі – MoO_3 (α -фаза) і MoO_2 (δ -фаза). За літературними даними, існують такі молібден оксиди: Mo_3O , MoO_2 , Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , $\text{Mo}_{10}\text{O}_{29}$, $\text{Mo}_{11}\text{O}_{32}$, $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$, Mo_6O_{17} , Mo_5O_{14} , а також MoO_3 . Значна частина цих оксидів належить до гомологічної серії, загальною формулою якої є $\text{Mo}_x\text{O}_{3x-1}$.

Молібден триоксид MoO_3 є продуктом процесу окиснення молібдену і являє собою стійкий білий порошок із блакитним чи зеленим відтінком через присутність незначних кількостей металевих іонів нижчої валентності. MoO_3 має орторомбічну кристалічну решітку шаруватого типу ($a=3,9 \text{ \AA}$; $b=13,8 \text{ \AA}$; $c=3,7 \text{ \AA}$). При температурі червоного розжарювання MoO_3 стає жовтим, але при охолодженні відновлює свій первісний колір. MoO_3 випаровується з помітною швидкістю при 700°C , диспропорціонує – вище 1800°C . Температура плавлення MoO_3 дорівнює 795°C ; густина при кімнатній температурі – $4,692 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; температура кипіння – 1155°C . Сублімований MoO_3 утворює ромбічні пластини або голки; рентгенівське дослідження показало, що елементарний осередок містить чотири молекули MoO_3 . У газоподібній фазі [36] стехіометрична формула для цього оксиду має вигляд Mo_yO_{3y} ($y=3\div 5$). При $900\div 1000^\circ\text{C}$ це $(\text{MoO}_3)_3$. MoO_3 слабо парамагнітний, у твердому стані є діелектриком, у розплавленому – добре проводить електричний струм. MoO_3 розчиняється у водяних розчинах лугів і амоніаку з утворенням

молібдатів, а також у розчинах мінеральних кислот, причому поведінка MoO_3 при розчиненні аналогічна молібденовій кислоті. MoO_3 відновлюється гідрогеном і карбоном до Mo при $700\div 1000^\circ\text{C}$. MoO_3 одержують прожарюванням молібденової кислоти або амоній парамолібдату при $450\div 500^\circ\text{C}$ чи нагріванням металевого Mo або MoO_2 на повітрі вище 400°C .

Проміжний оксид Mo_4O_{11} (область гомогенності від $\text{MoO}_{2,75}$, що відповідає Mo_4O_{11} , до $\text{MoO}_{2,70}$) – ромбічні кристали синьо-фіолетового кольору. Густина Mo_4O_{11} – $4,15 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; володіє напівпровідниковими властивостями. Mo_4O_{11} практично не розчинний у воді, мало розчинний у H_2SO_4 чи HCl , а також у розведених розчинах лугів. HNO_3 окиснює Mo_4O_{11} до MoO_3 . Одержують Mo_4O_{11} обережним окисненням MoO_2 чи відновленням MoO_3 гідрогеном, що містить пари H_2O , а також тривалим прожарюванням в інертному середовищі при $500\div 600^\circ\text{C}$ суміші 1 моля MoO_2 з 3 молями MoO_3 .

При термообробці Mo_4O_{11} може відбуватися розкладання гомогенної фази на фази Магнеллі з електронною провідністю та значною хімічною стійкістю [37]. В структурі Mo_4O_{11} можна виділити тетрагонально-пірамідальний комплекс MoO_5 . Його можна розглядати як здвоєний Mo_2O_5 . В структурі Mo_4O_{11} є порожні канали, в які здатні проникати не тільки іони, а також оксиди NiO , CoO , FeO .

Нестехіометричні молібден оксиди одержано спіканням суміші молібдену та молібден триоксиду у при $650\div 700^\circ\text{C}$ [38, 39]. Дані рентгенофазового аналізу свідчать, що отримано структури Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} зі складом $\text{MoO}_{2,72\div 2,85}$ (γ -молібден оксид), $\text{MoO}_{2,875\div 2,9}$ (β -молібден оксид) та $\text{MoO}_{2,88\div 2,92}$ (β' -молібден оксид) відповідно. Параметри кристалічної решітки, Å (табл.1.1): Mo_4O_{11} ($a=24,40$; $b=5,45$; $c=6,70$), Mo_8O_{23} ($a=16,80$; $b=4,04$; $c=13,40$), Mo_9O_{26} ($a=16,75$; $b=4,03$; $c=14,45$).

Структура Mo_4O_{11} дуже простора в порівнянні зі структурами інших молібден оксидів (табл.1.1). Відношення між об'ємом одиничної комірки та об'ємом, який займає атом оксигену, дозволяє змінювати властивості оксидів. Кристалічна решітка Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , а особливо Mo_4O_{11} , більш вільно упакована, ніж у MoO_2 та MoO_3 .

Структура Mo_8O_{23} схожа зі структурою Mo_9O_{26} та складається тільки з октаедрів MoO_6 (8 октаедрів для Mo_8O_{23} та 9 октаедрів для Mo_9O_{26}), які з'єднані між собою ребрами та по кутах. Тоді як кристалічна решітка Mo_4O_{11} складається з октаедрів MoO_6 та тетраедрів MoO_4 , пов'язаних між собою по кутах. Решітка Mo_4O_{11} має неупорядковані пустоти з великими розмірами. Тобто оксид Mo_4O_{11} має більш високу хімічну активність.

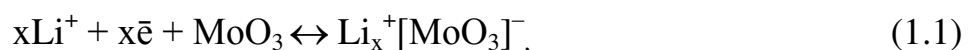
Таблиця 1.1 – Параметри кристалічної решітки молибден оксидів

Оксид	Число формульних одиниць в комірці	Об'єм одиничної комірки, Å	Об'єм, що займає атом оксигену, Å
MoO_2	4	131	16,4
Mo_4O_{11}	4	890	20,2
Mo_8O_{23}	2	870	18,9
Mo_9O_{26}	2	970	18,7
MoO_3	4	203	16,9

Електрохімічне включення іонів літію в молибден оксиди. В позитивних електродах літєвих батарей досліджено чисельні молибден оксиди: MoO_3 , $\text{Mo}_{18}\text{O}_{51}$, $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, MoO_2 і т. ін. [40, 41].

MoO_3 має низьку ціну, порівняно високу розрядну ємність, але не настільки високу розрядну напругу, як такі електродні матеріали, як MnO_2 , V_2O_5 і т. ін. Проте, джерела струму Li / MoO_3 є конкурентноздатними серед літєвих ХДС із твердофазним позитивним електродом, і мініатюрні ХДС Li / MoO_3 впроваджено у промислове виробництво [42].

В розрядно-зарядному процесі MoO_3 в редокс-реакції з літєм реалізується топотактична реакція:



в якій не порушується структура «хазяїна» (MoO_3) при впровадженні «гостя» (Li^+).

MoO_3 має орторомбічну решітку за типом рутілу. При його відновленні в апротонному середовищі відбувається впровадження іонів літію в кубооктаедричні порожнечі решітки з утворенням літій-молибден оксидних бронз. Коли кількість

впроваджених іонів літію перевищує значення $x=1,5$, відбувається незворотна деградація кристалічної решітки MoO_3 і пов'язана з цим втрата розрядної ємності при циклуванні. Коефіцієнт використання MoO_3 залежить від складу електроліту. В електроліті $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$, ТГФ, ДМЕ (7:3 об'ємн.) розрядна ємність може досягати 70% від теоретичної, тоді як в електроліті $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4 / \text{ПК}$ – лише 30% [40]. Різниця пояснюється різною швидкістю дифузії Li^+ в електроліті поруватого простору, пов'язаною з в'язкістю розчинника.

MoO_3 – напівпровідник n-типу. Його відновлені форми володіють псевдометалевою провідністю.

Відомо що, оксид MoO_3 в тонких плівкових електродах ЛІА при високій температурі (150°C) з полімерним літій фосфор-оксинітридним електролітом (LiPON) здатен до багаторазового (більш 1000 циклів) циклування в інтервалі напруги $3,5 \div 1,0 \text{ В}$ [43]. При цьому реальна питома ємність MoO_3 досягає $298 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ ($140 \text{ }\mu\text{A} \cdot \text{год} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \mu\text{м}^{-1}$). Орторомбічний $\alpha\text{-MoO}_3$ може зворотно включати $1,5 \text{ Li} / \text{MoO}_3$ з питомою ємністю $279 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при розряді до $1,5 \text{ В}$ відносно Li / Li^+ -електроду ($131 \text{ }\mu\text{A} \cdot \text{год} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \mu\text{м}^{-1}$) [44]. β -поліморф оксиду MoO_3 може включати $2 \text{ Li} / \text{MoO}_3$ [45].

У прагненні поліпшити питомі розрядні характеристики джерела струму Li / MoO_3 молібден триоксид піддавали модифікації, а також синтезували оксиди нестехіометричного складу.

Так, ефект модифікації дав позитивні результати, де використовували порошки MoO_3 чи Mo , оброблені концентрованим розчином H_2O_2 . У цих випадках одержували кінцевий продукт модифікації у кристалічному чи аморфному стані в залежності від умов термообробки. Аморфний оксид має первинну розрядну ємність $500 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при розряді до $1,5 \text{ В}$ в літійовому ХДС, що перевищує розрядну ємність кристалічного оксиду MoO_3 . Розрядна крива аморфного MoO_3 характеризується монотонним спадом напруги від $2,8 \text{ В}$ до $1,5 \text{ В}$, на відміну від кристалічного MoO_3 , що має дві площадки напруги поблизу $2,8 \div 2,6 \text{ В}$ і $2,4 \div 2,3 \text{ В}$.

Синтезу й дослідженню нестехіометричних молібден оксидів приділено багато уваги. Нестехіометричні молібден оксиди можна одержати термічним способом при

змішуванні в необхідному співвідношенні MoO_3 і Mo та спіканні отриманої порошкової суміші під вакуумом. Низька розчинність цих оксидів в апротонному середовищі (менш $10^{-5} \div 10^{-6}$ моль·л⁻¹) дозволяє довгостроково зберігати літєві джерела на їх основі без втрати розрядної ємності. Нестехіометричний аморфний оксид $\text{MoO}_{2+\delta}$ ($\delta=0,5$), отриманий відновленням водяного розчину KMoO_4 калій-боргідридом, показує гарну кулонівську ефективність циклування в інтервалі напруги $1,0 \div 2,0$ В, що дозволило вважати авторам [46] цей оксид кандидатом на роль негативного електроду для літій-іонних батарей.

Нестехіометричні молібден оксиди мають тривимірну чи шарувату структуру, що дозволяє зворотно впроваджувати іони Li^+ . Ці оксиди досліджували в позитивних електродах літєвих первинних і вторинних джерел струму в залежності від розрядного струму, складу і температури електроліту, поруватості електроду та інших параметрів. При включенні Li^+ в нестехіометричні Mo оксиди утворюються тернарні фази за типом $\text{Li}_{my}\text{Mo}_m\text{O}_{3m-1}$. Питома розрядна ємність нестехіометричних Mo оксидів перевищує $0,4$ $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при малій швидкості розряду.

Редокс-реакція нестехіометричних оксидів Mo_8O_{23} , Mo_4O_{11} , Mo_9O_{26} з літєм, яка досліджена у вторинних джерелах струму, є дифузійно-контрольована. При співвідношенні включеного літію до молібдену в кількості менш $0,8$ структура решітки змінюється в розмірах не більше 4% . При досягненні величини $\text{Li}/\text{Mo}=0,7 \div 0,8$ утворюється нова фаза. Кращі результати в ряді оксидів MoO_3 , Mo_8O_{23} , $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ одержано з оксидом Mo_8O_{23} . Розрядна ємність Mo_8O_{23} у реальному джерелі струму досягає 80 $\text{A} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$ при розряді до $2,0$ В, $i=1,0$ $\text{mA} \cdot \text{см}^{-2}$. Оксид $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ може зворотно включати $1,2$ Li/Mo . Коефіцієнт дифузії іонів літію має порядок 10^{-9} $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Безбаластні MoO_3 -електроди, які одержані за методом вакуумного напилення, можуть бути використані для первинних і вторинних літєвих ХДС [47]. Підвищення ступеню кристалічності електродного шару безбаластного MoO_3 -електрода підвищує його питомі електрохімічні характеристики. Показано можливість розряду безбаластних MoO_3 -електродів струмом до 10 $\text{mA} \cdot \text{см}^{-2}$, зворотна питома ємність – 140 $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{см}^{-2}$. Висока електрохімічна активність таких електродів пов'язана з

високим коефіцієнтом дифузії іонів Li^+ в матриці оксиду, який при зменшенні товщини електродного шару з 11,0 до 7,0 мкм в структурі оксиду збільшується з $4,3 \cdot 10^{-10} \div 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ до $2,0 \cdot 10^{-9} \div 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Запропонована дифузійна модель є діючою на 1-му розрядному циклі MoO_3 -електроду в інтервалі 2,50÷2,19 В. Процес електровідновлення MoO_3 -електроду на 1-му розрядному циклі відбувається в 3 стадії. Зменшення розрядної ємності MoO_3 -електроду на перших розрядно-зарядних циклах пов'язане з утворенням Mo_4O_{11} . Розроблені, виготовлені та випробувані прототипи хімічних джерел струму в дисковому (габарит 2325) та призматичному (15x15x4 мм) форматах. Величина питомої енергії на одиницю ваги дискових ХДС на 30% перевищує цей показник для аналогів, які виготовляються промисловістю. При цьому характеристики потужності таких ХДС перевищують характеристики промислових ХДС приблизно в 4 рази.

Теоретична питома енергія синтезованої сполуки $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{O}_4$ шаруватої структури оцінюється величиною $530 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$ [48].

З нестехіометричних оксидів Mo_4O_{11} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, $(\text{Mo}_{0,92}\text{V}_{0,08})_5\text{O}_{14}$, Mo_8O_{23} найвищу зворотність включення іонів Li^+ в електроліті 1 моль·л⁻¹ LiClO_4 / ПК має оксид $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ з тривимірною структурою. Середня розрядна напруга – 1,85 В, зворотна розрядна ємність – 1,5 Li/Mo, теоретична питома розрядна енергія – $490 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$. Межові значення зворотного включення іонів Li^+ в оксиди: Mo_4O_{11} – 1,62; Mo_8O_{23} – 1,26; Mo_9O_{26} – 1,08. Нестехіометричні Mo оксиди циклували в інтервалі 2,6÷1,5 В.

Виміри питомого опору зразків спресованого порошку Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} , Mo_4O_{11} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ показали, що при кімнатній температурі оксид $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ має металеву провідність (менш $0,05 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$), тоді як питомий опір інших оксидів складає близько $1,00 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ і більше.

У підсумку ряду досліджень [41] зроблено висновок про те, що кращий з нестехіометричних молібден оксидів $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ за значенням кулонівської ефективності циклування гірший за електродні матеріали TiS_2 , $\text{V}_6\text{O}_{13,2}$ і не може претендувати на роль активного компоненту літієвих батарей.

Оксид MoO_2 досліджували в електродах літієвої батареї [49]. На розрядній кривій MoO_2 є дві площадки напруги 1,40 і 1,90 В. Точка інфлексії кривої відповідає фазовому переходу в оксиді при $x=0,5$. Зворотне включення іонів Li^+ здійснюється до точки інфлексії. Середня зворотна розрядна напруга – 1,3 В. MoO_2 досліджували у негативному електроді літій-іонної батареї з позитивним електродом на основі LiCoO_2 . Середня напруга цієї батареї – 2,5 В. На 10-му циклі розрядна ємність ЛІА відповідала включенню $0,4 \text{ e}^- / \text{Mo}$. На підставі одержаних результатів MoO_2 запропоновано для негативних електродів ЛІА.

Молибденова оксикислота, отримана підкисненням амоній молибдату, досліджена в електродах включення ЛІА [50]. Продукт хімічного синтезу з термообробленням 350°C відповідає хімічному складу: $x\{(\text{NH}_4)_2\} \cdot \text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x=0,075 \div 0,042$, $y=0,004 \div 0,043$). Його розрядна ємність в електроліті $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$, ЕК, ПК досягає $390 \div 460 \text{ А} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$ при струмі розряду $0,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ і кінцевій розрядній напрузі 2,0 В, що перевищує отриману для безводного оксиду MoO_3 . Продукт розряду – сполука складу $\text{Li}_n\{(\text{NH}_4)_2\text{O}\}_x \cdot \text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, де $n=3$. Показано, що молибденова оксикислота $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у ході реакції включення втрачає воду, в результаті чого в її структурі утворюються вакансії, у які зворотно включаються іони Li^+ . Іони амонію в складі оксикислоти стабілізують її структуру. Розрядна ємність оксикислоти відповідає включенню $2,4 \div 2,6 \text{ e}^- / \text{моль}$ кислоти. Вона підвищується при зниженні x та y в складі оксикислоти, що пов'язано з утворенням вакансій у структурі при нагріванні. У процесі збереження в апротонному літій-утримуючому середовищі іони амонію в складі оксикислоти замінюються іонами Li^+ . При циклуванні молибденової оксикислоти $(0,073\{(\text{NH}_4)_2\text{O}\} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 0,092\text{H}_2\text{O})$ розрядна ємність знижується і на 10-му циклі складає $60 \text{ А} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$ в інтервалі $3,5 \div 1,5 \text{ В}$, її кристалічна структура переходить в аморфну.

Загально визнано, що при інтеркаляції Li^+ у тверді оксиди металів відбуваються зміни заряду метала, зокрема, в оксиді MoO_3 молибден із VI-валентного змінюється до V-, IV-валентного. При цьому вважають, що заряд аніона не змінюється, тобто аніон не бере участь у процесі інтеркаляції. Дослідження [51] рентгенівської фотоелектронної спектроскопії оксидів MoO_3 виявили зміну заряду аніона –

оксигену, при інтеркаляції Li^+ у MoO_3 , тобто змінюється електронна густина заряду біля атома оксигену, заряд аніона оксигену істотно відрізняється від -2 .

Вивчали електрохімічну інтеркаляцію Li^+ у MoO_3 -гідратований [52]. Ємність системи $\text{Li} | 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4, \text{ ПК} | \text{MoO}_3$ протягом 50 циклів у ряду потенціалів $3,0 \div 1,5 \text{ В}$ складає $240 \div 215 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при густині струму $100 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. Визначено швидкість інтеркаляції Li^+ у Li_xMoO_3 у ряду $0 < x < 1,5$. Максимальний коефіцієнт дифузії $\text{MoO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ складає $4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; коефіцієнт дифузії безводного MoO_3 вище та залишається практично постійною величиною для значень $0 < x < 1,2$.

Багатошарову сполуку Li_2MoO_3 синтезовано з Li_2MoO_4 в присутності водню (газ) при різних умовах (923К, 1023К, 1073К) [53]. Усі зразки Li_2MoO_3 показують ромбоєдричну структурну симетрію $\alpha\text{-NaFeO}_2$ та парамагнітну поведінку вище 83К. Деінтеркаляція літію для зразків, одержаних при високих температурах (1023К, 1073К), відбувається при $x=1,2$ в $\text{Li}_{2-x}\text{MoO}_3$. Система $\text{Li}/\text{Li}_2\text{MoO}_3$ (1023К, 1073К) показує зворотну ємність $150 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ в інтервалі $1,5 \div 4,3 \text{ В}$ на протязі 10 циклів. Зразки, одержані при більш високих температурах, показують вищу зворотну ємність ніж зразки, одержані при низьких температурах, що пояснено структурними властивостями сполук.

Електрохімічно синтезовані молібден оксиди для макетних літійових акумуляторів. Молібден оксиди електрохімічно одержували з молібдатних розчинів. У водному розчині молібдатів існує складна іонна рівновага, що залежить від концентрації молібденових сполук, рН середовища, температури, фонові солі, іонної сили електроліту [54]. Приведено схему протонування молібдат-іонів в водневих розчинах при великих розведеннях (рис. 1.1).

Аніони MoO_4^{2-} в межах рН $3,5 \div 6,5$ легко окиснюються до більш стабільного стану [55–57].

Окрім солей молібденової кислоти, в розчині присутні аніони ізополікислот: $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ та надкислот H_2MoO_y ($y=5 \div 8$). Іони Мо схильні до гідролізу, гідролітичної полімерізації або формування комплексних сполук [58].

Аніони MoO_4^{2-} та $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ існують в ряду рН $3,5 \div 6,0$. Процес формування їх триває за схемою на рис. 1.1 [59].

Нестехіометричність та оводненість молібден оксидів свідчить про неупорядкованість структури $\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{OH})_3$ [60]. В сильноокислих молібдатних розчинах Мо (VI) відновлюється до Мо (V), а потім до Мо (III), в слабоокислих розчинах – до полуторного молібден оксиду [61].

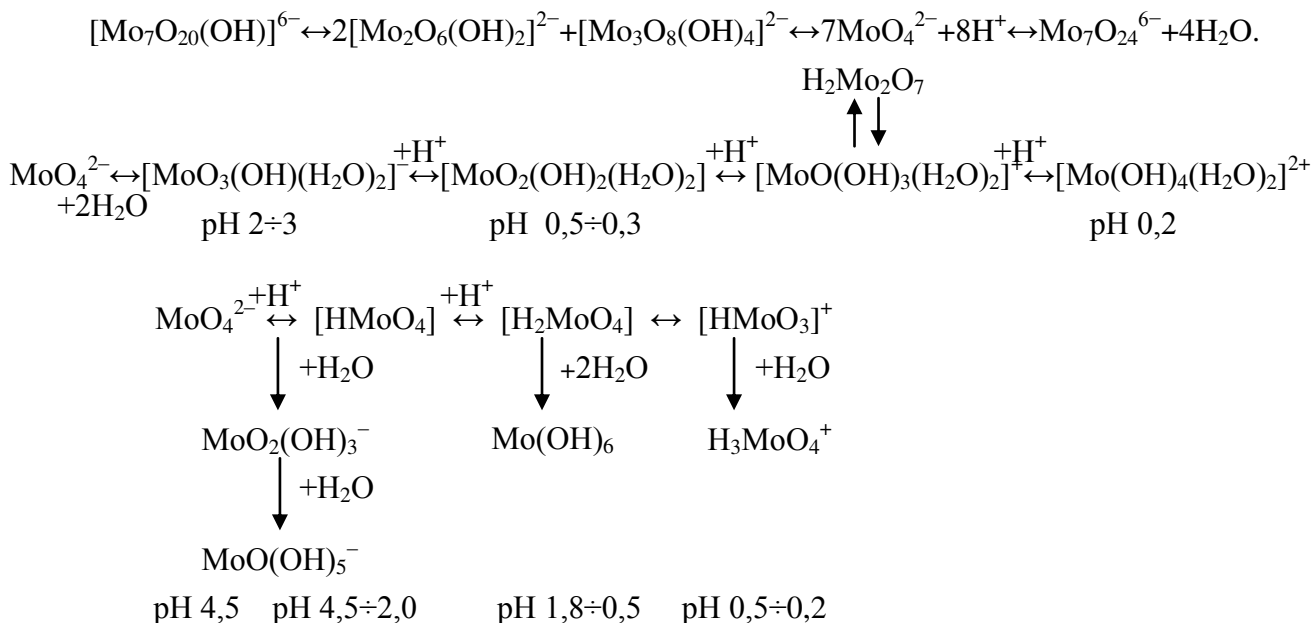


Рис. 1.1. Схема протонування молібдат-іонів

При низьких концентраціях молібдат-іонів первинним процесом при формуванні покриттів з розчинів перехідних металів є осадження металів з групи феруму. Молібден виділяється за рахунок адсорбції його іонів гідроксоформами Ni , Co , Fe ($\text{CoOH}_{\text{адс}}^{+}$, $\text{NiOH}_{\text{адс}}^{+}$), якими вкритий катод. При підвищенні концентрації MoO_4^{2-} утворюються продукти неповного відновлення молібдат-іонів – прості та складні молібден оксиди, що є каталізаторами розряду протона [58].

З розчину при $\text{pH } 4\div 6$ одержано молібден оксиди коричневого окрасу зі ступенем окиснення 4, 5, 6, що характеризуються задовільною адгезією до металевої основи [62].

При неповному відновленні Mo(VI) утворюються оксиди MoO_2 [63], Mo_2O_3 , Mo_3O_8 [64], Mo_2O_5 , змішані оксиди (Mo(V)-Mo(IV)) [65].

При відновленні Mo(VI) до Mo(III) конкуруючим процесом вважають виділення гідрогену, що залежить від стану поверхні та природи металевої основи,

гідродинамічного режиму, рН середовища, густини струму та інших параметрів. Існує думка, що первинним катодним процесом є виділення водню, проміжні оксиди відновлюються за участю адсорбованих атомів водню [66].

На титановій основі з розчинів Mo(VI) одержані рентгеноаморфні оксиди: MoO_3 , $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_x(\text{OH})_y$ [67].

Складні оксидні композиційні покриття одержували за методом нестационарного електролізу з метою використання як каталізаторів ряду технологічних процесів [68]. Продуктами синтезу стали в основному оксиди MoO_3 , MoO_2 та $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$, а також молібдати CoMoO_4 , NiMoO_4 , FeMoO_4 .

Метод електроосадження використовували для одержання тонких (0,3–0,8 мм) молібден оксидних плівок [69]. Плівки осаджали на склі, покритому In-Sn-оксидом, з водного метал-пероксидного розчину. Вони були досліджені для електрохромних пристроїв в розчині 1 моль·л⁻¹ LiClO_4 /ПК. Нетермооброблений молібден оксид відповідає метастабільній тетрагональній фазі $\text{MoO}_{2,8}$. При нагріванні 260°C вона переходить у термодинамічно стабільний орторомбічний MoO_3 .

Нестехіометричний молібден оксид (змішаної валентності – Mo^{5+} , Mo^{6+}) одержано електрохімічно на карбоновому субстраті з водного розчину складу $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ H_2SO_4 за методом циклування в межах потенціалів 0,2–0,7 В з метою використання в каталізі [70]. За допомогою АСМ досліджена морфологія поверхні оксиду в залежності від параметрів електролізу (рН). За методами абсорбційної ІЧ-спектроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, рентгенофазового та термічного аналізів показано зміну структури, електрохімічної активності у водному розчині, провідності тонких молібден оксидних плівок у залежності від умов термооброблення. У складі нетермообробленого молібден оксиду є 24,8% Mo^{5+} , у витриманому при 260°C – лише Mo^{6+} . Одержані плівки молібден оксиду нестехіометричного складу мають високу електрохімічну активність.

Електрохімічно синтезовані тонкі плівки молібден(IV) оксиду рекомендовано використовувати в електрохромних та інших електронних пристроях [71]. Синтез вели у водному лужному розчині амоній молібдату при кімнатній температурі в

гальваностатичному режимі при $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Допований флуором оксид SnO_2 на поверхні скла ($10 \div 20 \text{ } \Omega/\text{cm}$) застосовано як субстрат. Після термооброблення (450°C) на повітрі отримано $\alpha\text{-MoO}_3$ фазу з ярко виявленими електрохромними характеристиками, про що свідчить морфологічний, структурний та оптичний аналізи електроосаджених тонких плівок молібден(IV) оксиду.

Можливість кількісного одержання молібден оксидів ($1,5 \div 25,0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) встановлена за участю автора даної дисертаційної роботи в дослідженнях [72, 73], результати яких знайшли відображення також в монографіях [1, 2]. Були визначені закономірності та характер процесів при виділенні молібден оксиду на катоді в залежності від умов електролізу при дослідженні нейтральних насичених ($0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) і розведених ($0,005 \div 0,08 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) розчинів солі $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Для оцінювання ефективності катодного процесу поряд з величиною швидкості осадження ($\nu_{\text{ос}}, \text{ mg} \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) визначали умовний вихід за струмом ($\text{BC}_{\text{ум}}, \% \text{ мас}$). Розрахунок останнього базувався на припущенні про однофазність матеріалу, що відповідає формулі Mo_4O_{11} , і відповідності основній катодній реакції:



На підставі цих даних були побудовані парціальні криві в координатах $E\text{-}I_{\text{к}}$ та $E\text{-}\lg I_{\text{к}}$, враховуючи, що відповідна величина електрохімічного еквівалента дорівнює $5,07 \text{ г} \cdot (\text{A} \cdot \text{год})^{-1}$. З аналізу розглянутих закономірностей залежності $\nu_{\text{ос}}, \text{BC}_{\text{ум}}$ молібден оксидів від густини струму при різних значеннях температури та концентрації розчину та з вольт-амперних характеристик катодного процесу випливає, що характер катодного процесу в значному ступеню визначається природою та станом основи. При звичайній температурі виділення молібден оксиду на катоді знаходиться переважно під дифузійним контролем. У той же час можливо підвищення швидкості виділення гідрогену зі збільшенням густини струму до 100%-го виходу за струмом. Аномально високий нахил кривих $E\text{-}\lg I_{\text{к}}$, обумовлений багатостадійністю катодного процесу, а також заповненням поверхні катода адсорбованим гідрогеном, молекулами оксиду та проміжних радикалів.

Специфічність утворення та виділення на катоді молібден оксиду з водних розчинів полягає в можливості його розпаду на окремі самостійні фрагменти (MoO_2 , MoO_2^{1+} , Mo_2O_5 , MoO_3 та ін.), які в свою чергу можуть виступати як будівельний матеріал для формування укрупненої «структурної молекули» (Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} та ін.) й елементарного зародка нової фази [1, 2].

Синтезовані молібден оксиди масою $1\div 2 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ здатні забезпечити зворотну розрядну ємність в електродах літєвих тонкошарових макетних акумуляторів біля $200\div 220 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ протягом більше 100 циклів і є зручними об'єктами для дослідження електродної кінетики [74]. Із збільшенням маси молібден оксиду виникає проблема зниження його адгезії до струмопровідної основи, і як наслідок – зниження питомих розрядних характеристик літєвого ХДС. Електрохімічна активність молібден оксиду із збільшенням теплової дії зростає, в той же час як адгезія його до основи падає.

В зв'язку з цим зроблена спроба зберегти електрохімічну активність синтезованих молібден оксидних сполук з порівняно невисоким температурним обробленням при підтриманні задовільної адгезії до електропровідної основи за допомогою допування молібден оксидів сульфуром з одержанням в кінці молібден сульфідних сполук.

1.2.2 Молібден сульфіди

Плівки сульфідів перехідних металів знаходять застосування в електрохромних електронних пристроях. При цьому плівки молібден сульфідів і молібден оксидів [75] були ефективні тільки в нанометрових шарах.

Враховуючи здатність молібден сульфідних сполук до ефективного циклування, їх низьку токсичність, можливість реалізації в тонких шарах доступним електролізним способом, тонкошарові молібден сульфідні сполуки можна вважати придатними об'єктами для дослідження в цій роботі. Вони дозволяють проводити як

фундаментальні дослідження електродної кінетики, так і роботи по реалізації тонкошарових літієвих акумуляторів.

Структурні та фізико-хімічні властивості Мо сульфідів. Достовірно встановлено існування таких молібден сульфідів – MoS_3 , MoS_2 , Mo_2S_5 і Mo_2S_3 .

MoS_2 можна отримати дією сульфура на молібден або при сплавленні MoO_3 із Na_2CO_3 та сульфуру. Він окиснюється концентрованим розчином HNO_3 до молібден ангідриду; практично не розчиняється у воді, розчині HCl , розбавленому розчині H_2SO_4 . MoS_2 розкладається вище 1200°C з утворенням Mo_2S_3 . При пропусненні H_2S при нагріванні кислих розчинів молібдатів осаджується MoS_3 .

MoS_2 представляє собою чорні дуже м'які (твердість всього 1,0÷1,5 за шкалою Мооса) і жирні на дотик кристали з металевим блиском, схожі на графіт. MoS_2 можна отримати також розкладанням $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ в інертній атмосфері або нагріванням MoO_3 в атмосфері H_2S .

MoS_2 – напівпровідник, тому може застосовуватися у виготовленні високочастотних детекторів, випрямлячів або транзисторів. Завдяки дивовижній м'якості кристалів MoS_2 і їх здатності легко розшаровуватися на найтонші пелюсточки чиста речовина застосовується як компонент твердих і рідких мастильних матеріалів, у тому числі призначених для експлуатації при високих температурах (до 400°C). MoS_2 застосовується у виробництві виробів із кераміки, тому що при додаванні до глини здатний офарблювати її в синій або червоний колір (залежно від доданої кількості) при термообробленні.

MoS_2 застосовують при виготовленні нагрівачів для високотемпературних печей; Na_2MoO_4 – у виробництві фарб і лаків; молібден оксиди – каталізатори в хімічній і нафтовій промисловостях.

Приготування неорганічних/органічних гібридних матеріалів продовжує приваблювати вчених, завдяки підвищенню таких властивостей: електронної та іонної провідності, механічної та термічної стабільності. Ці матеріали відносяться до нанокompatитів або наноматеріалів з двома компонентами, які змішані на молекулярному рівні. Неорганічні компоненти можуть включати 3D-шарувату сітку таку як цеоліт [76] та інші неорганічні конструкції [77], 2D-шарові структури такі як

MoO₃, FeOCl, TiS₂ [78–80], 1D-полімерні ланцюги [81] та гладкі нульмірні матеріали такі як фулерени [82]. Органічними компонентами можуть бути маленькі аліфатичні та ароматичні молекули [83], електронно- та іонпровідні полімери [84, 85].

MoS₂ з шаруватою структурою приваблює вчених в останні роки. MoS₂ – це відносно дешевий матеріал, який в природі знаходиться у вигляді мінералу молібденіту [86]. Це дуже слизький матеріал, який використовують як тверде мастило [87]. MoS₂ є придатним електродним матеріалом для літієвих ХДС [88].

Електрохімічне включення іонів літію в молібден сульфід. Сульфідні сполуки як електрохімічно активні матеріали для літієвих ХДС привернули увагу дослідників ще в середині ХХ століття. Це пов'язано з тим, що подібні сполуки дешеві, легкодоступні, і мають високі значення питомої енергії. Найбільш привабливим в якості активного матеріалу позитивного електроду був і залишається елементарний сульфур. Однак, складний багатосходинковий механізм електровідновлення S-електроду не дає в повній мірі реалізувати енергетичні можливості сульфур. При цьому практична величина питомої електрохімічної ємності S-електроду залишається достатньо високою на 1-му і наступних зарядно-розрядних циклах. Однак, у сульфурі як електродному матеріалі є суттєвий недолік – здатність розчинятися в тій чи іншій мірі в більшості апротонних диполярних розчинників, що негативно впливає на збереження заряду ХДС на її основі. Високі значення саморозряду джерела струму з S-електродом не прийнятні з точки зору практичного використання і дослідження електрохімічного механізму електродних процесів. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є заміна кристалічного сульфур в позитивному електроді на S-вмісний полімерний матеріал, нерозчинний в жодному з відомих органічних розчинників. Сульфур в полімері міститься у вигляді дисульфідних ланок, що сполучають органічну частину в полімерний ланцюг: –S–CH₂–S–S–CH₂–S–. В такій сполуці електрохімічно активною є дисульфідна ланка. Теоретична питома ємність такого матеріалу 680 мА·год·г⁻¹. Недоліки – низька (в порівнянні з S-електродом) питома розрядна ємність, низьке значення питомої ваги (2,2 г·см⁻³), а головне – складність технології приготування електродної маси. А також – електроокиснення S-полімеру в процесі заряду може

бути реалізовано при потенціалах, близьких до потенціалів розкладання електроліту, що з практичної точки зору абсолютно не прийнятно.

Другим шляхом вирішення проблеми сульфуру в літієвих джерелах струму може бути застосування сульфідів перехідних металів. Проведено порівняння електрохімічних характеристик декількох традиційних електродних матеріалів із ряду: TiS_2 , MoS_2 , FeS_2 .

В макеті літієвого ХДС з композитними катодами на основі TiS_2 в 1-му циклі розрядна ємність ($Q_{\text{розр}}$) досягає $470 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ при кінцевій напрузі розряду $0,9 \text{ V}$, на 18-му циклі $Q_{\text{розр}}=140 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$.

В композитних MoS_2 -електродах літієвого ХДС, обмежуючи розрядну напругу величиною $0,9 \text{ V}$, можна в 1-му циклі одержати $570 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, тоді як зворотна ємність MoS_2 складає біля $200 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$.

Система Li / FeS_2 має відносно високу питому енергію $1304 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$ і $2500 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{дм}^{-3}$. Ця величина майже в 2,5 рази вища, ніж у Zn / Ag -акумулятору ($520 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$), який є одним із самих ефективних джерел струму. Незважаючи на відносно низьку розрядну напругу $1,5 \text{ V}$, система літій / ферум(II) сульфід має переваги перед ХДС з більш високою напругою літій / манган(II) сульфід. Об'ємні характеристики майже в 2 рази вищі. Суттєвий недолік системи Li / FeS_2 – погана зворотна робота ферум(II) сульфідів при кімнатній температурі (обмежена 120°C). В якості електроліту використовували полімерні матеріали на основі поліетиленоксиду (ПЕО) [89]. Система Li / FeS_2 з ПЕ на основі хлорованого полівінілхлориду (ХПВХ) працює як акумулятор при кімнатній температурі з електродами, вміст активної речовини в яких 10 % [90, 91]. Однак зменшення вмісту електропровідних домішок в електроді (сажі і графіту) суттєво знижує як першу розрядну ємність, так і стабільність в процесі циклування.

Сульфідні сполуки і сульфур мають низьку електронну провідність, а значить, в електроді вони можуть використовуватися тільки в композиції з електропровідною добавкою – високопоруватою ацетиленовою сажею. Молібден сульфідні сполуки перспективний електродний матеріал для літієвих акумуляторів [92, 93].

Система Li / MoS_2 відноситься до ряду акумуляторних систем, що мають практичне значення [94]. Перші циліндричні акумулятори на основі MoS_2 типорозміру «AA» (R06), розроблені фірмою Moli Energy Ltd, мали параметри: номінальна ємність 0,6 А·год, середня розрядна напруга 1,8 В, напрацювання – більше 300 циклів. Потенціал шаруватої речовини $\beta\text{-Li}_x\text{MoS}_2$ з октаедричним розміщенням атомів молібдену, що використовується в акумуляторі, змінюється лінійно в межах $x=0,2$ (2,3 В)÷1,0 (1,0 В). Густина струму в акумуляторі в кінці розряду досягала 0,4 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Коефіцієнт хімічної дифузії іонів літію дорівнює $2\cdot 10^{-8}\div 2\cdot 10^{-9}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Теоретична питома енергія Li_xMoS_2 ($2160\text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$) перевищує її значення таких традиційних електродних матеріалів, як Li_xTiS_2 ($1440\text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$) та $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ ($1020\text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$). Висока питома потужність акумулятору Li / MoS_2 порівняна з такою для традиційних лужних нікель-кадмієвих акумуляторів. Перевага MoS_2 – достатня електронна провідність, що не потребує введення електропровідної баластної добавки в композитні електроди.

Тонкі плівки молібден сульфідру 2H-MoS_2 , в кристалічній решітці яких с-вісь орієнтована перпендикулярно до субстрату, отримано за методом парофазового осадження в ході реакції MoCl_5 з H_2S при швидкості $1,2\text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{год}$. [95]. Густина матеріалу плівки, визначена з даних її маси і товщини, становить $3,9\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, на відміну від теоретичної густини молібден сульфідру $4,8\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Розрядні криві для плівки MoS_2 при густині струмі $10\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{см}^{-2}$ подібні розрядному профілю порошкового MoS_2 . Для опису дифузії іонів літію прийнята модель одномірної дифузії на основі другого закону Фіка. В межах потенціалів $3,6\div 1,5\text{ В}$ одержані експериментальні значення $D_{\text{Li}}=5\cdot 10^{-13}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$, що узгоджуються з теоретичними кривими. В межах $1,5\div 1,2\text{ В}$ експериментальні значення відхиляються від модельних, оскільки як вважають, дифузійну поведінку не можна пояснити одномірною дифузією. В межах $1,2\div 0,9\text{ В}$, де дифузія відповідає одномірній моделі, коефіцієнт $D_{\text{Li}}=5\cdot 10^{-12}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. В структурі Li_xMoS_2 відбувається фазовий перехід від 2H до 2T в інтервалі $0,2 < x < 1,0$. Плато на розрядній кривій MoS_2 може відповідати структурним змінам. Дійсно, після 1-го розряду на рентгенівській дифрактограмі порошкового MoS_2 з'являються нові рефлекси. Зміна D_{Li} може пояснюватися також

структурними змінами. Після 1-го розряду нові піки не спостерігаються на дифрактограмах плівки MoS_2 , структура плівки стає рентгеноаморфною. Збільшення D_{Li} пов'язано зі зниженням кристалічності та дисперсності.

Одержання молибден сульфїду засновано переважно на методах хїмічного та термохїмічного синтезу. Молибден сульфїд, одержаний у вигляді аморфного порошку хїмічним осадженням з парової фази на субстрат, температура якого нижче температури розкладання (275°C) [96], має задовільну схильність до циклування. Найбільш задовільне зчеплення плівки з основою досягається на нікелевій та алюмінієвій основі. Ємність одержаних плівок знижується при циклуванні. В розчині $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4 / \text{ПК}$ при циклуванні в межах $1,0 \div 3,0 \text{ В}$ та $i_{\text{розр}} = 0,2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ємність після 5-го циклу знижується до 67%. Високотемпературний складний $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_{75}$ демонструє достатньо високі електрохїмічні характеристики: питома енергія при розрядній густині струма $0,01 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ в межах $1,5 \div 3,0 \text{ В}$ складає $330 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$ та зберігається стабільно при циклуванні.

Оригінальний спосіб вироблення електроду для літїєвого акумулятору на основі складної сполуки AgMo_6S_8 запропоновано у роботі [97]. Його суть полягає в напиленні на нержавіючу сталь молибден сульфїду та аргентум сульфїду з подальшим термообробленням (1050°C , 24 год) у кварцевих ампулах. Теоретична енергія відповідного електроду дорівнює $280 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$. Електрод з товщиною плівки $0,5 \div 1,0 \text{ мкм}$ циклували в діапазоні $2,0 \div 3,0 \text{ В}$ при $i = 0,3 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$.

Літїєве ХДС на основі Li_xMoS_2 ($0 < x < 3$) та неводного електроліту розроблено для ступінчастого реверсивного розряду [98].

Тонкі плівки (MoO_xS_y) можна одержати радіочастотним напиленням [99].

Аморфний MoS_2 для літїєвого акумулятору синтезовано термічним розкладанням $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ в потоці гїдрогену при $150 \div 200^\circ\text{C}$ [100]. Найбільш висока ємність та значення коефіцієнту дифузії іонів літїю одержано для MoS_2 , синтезованого при 150°C , що має $100 \text{ А} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$ на 100-му циклі.

Циклічна стабільність сульфїдних електродів залежить від розміру наночастин синтезованого двома способами аморфного MoS_3 [101]: мікроемульсійним методом та термічним розкладанням. MoS_3 , синтезований за мікроемульсійним методом, має

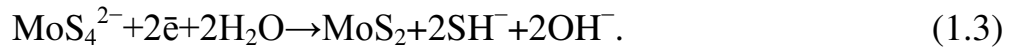
однорідні нанометрові агломерати з лапатою структурою; синтезований термічним розкладанням – гладку однорідну структуру. Первинна $Q_{\text{розр}}$ складає 372 та 306 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ для батареї з електродом, отриманим мікроемульсійним методом та термічним розкладанням відповідно. Зворотна $Q_{\text{розр}}$ – 263 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ після 50 циклів.

Спростерігається в останній час тенденція зростання наукових досліджень акумуляторів з літєвим анодом. З'явилися цікаві результати в дослідженнях сульфуру, в яких сульфур відновлюється в два етапи в редокс-реакції з літєм. На 1-му етапі при напрузі 2,4 В створюються розчинні літій полісульфіди, які відновлюються на літєвому електроді. Відновлені форми повторно оксидуються на позитивному електроді. Подібний електрохімічний зворотнопоступовий рух запобігає повному розряду літій-сульфурного акумулятору. Створення захисту літєвого аноду від полісульфідів веде до обмеженого саморозряду. Якщо одночасно застосовувати покращуваний електроліт, то можна одержати коефіцієнт корисної дії заряду 100% [102]. В результаті сумарне використання сульфуру може досягати 75% або 1256 $\text{A}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$. Додавання каталізатора з метою посилення кінетики другого етапу, на якому утворюються нерозчинні і непровідні полісульфіди з коротким ланцюжком, може привести до 90% використання сульфуру (наприклад, більше 1450 $\text{A}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$). Американською компанією Sion Power була розроблена батарея спеціально для електронних пристроїв. Батареї Li / S з напругою 2,5 В мають питому вагову енергією до 350 $\text{Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$ та здатні працювати при швидкості розряду 3С в температурному ряді $-60^{\circ}\text{C}\div+60^{\circ}\text{C}$. Саморозряд системи становить 15% / місяць за даними сайту www.sionpower.com.

Електрохімічно синтезовані молібден сульфідів в макетних ЛІА. Плівки MoS_2 масою $0,24 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ субмікронної товщини осаджали з водного розчину натрій молібдату та натрій сульфідів (рН 7,0÷7,5) електрохімічно при густині струму $10 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$ на нікелевій або силіцієвій основі, покритій нікелем, з графітовим протиелектродом [103]. Субстрат попередньо обробляли в розчині, що містить NiSO_4 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$ і $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в якості буферного агента та комплексоутворювача. Електрохімічно синтезовані плівки сушили при 100°C в вакуумі. Їх випробували в акумуляторі з гібридним залізним – полівініліденфторид-гексофторпропіленовим

(PVdF-HPE, 2801, Kynar) або полімерним композитним твердим електролітом (на основі ПЕО) та протиелектродом, виготовленим електрохімічним літуванням графіту.

Згідно з [103] при синтезі MoS_2 проходить реакція:



При циклуванні в желевому електроліті при кімнатній температурі втрата розрядної ємності складає 0,05 % на цикл для 1000 циклів. В полімерному твердому електроліті при 125°C втрата вище – 0,5 % на цикл. Склад осаду змінюється з глибиною – на поверхні переважає MoO_2 , в об'ємі осаду – молибден сульфід MoS_2 .

За допомогою електролізу плівки MoS_2 з розміром частинок менш 10 нм можна одержати на провідному склі, покритому флуорованим станум оксидом, з розчину $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ в етиленгліколі [104]. Плівки з термообробленням 150°C являють собою аморфні утворення з гексагональною структурою частинок 2H- MoS_2 . Вони орієнтовані перпендикулярно до субстрату. MoS_2 відносять до халькогенідів з шаруватим типом структури, в яких монослої Мо утворені подібно сендвичу, між двома монослоями халькогена, з'єднаних слабкими Ван-дер-Ваальсовими силами. Вони характеризуються значною анізотропією хімічних зв'язків, механічних, хімічних та електричних властивостей. Це робить тонкі плівки притягуючими для багатьох застосувань – каталізу, в абсорберах сонячних елементів, для твердих змазок. До плівок пред'являють вимоги в залежності від сфери їх використання. Для сонячних елементів плівки складаються з великих кристалів, Ван-дер-Ваальсові площини орієнтовані паралельно субстрату, для каталізу – перпендикулярно субстрату. Електролізом можна одержати плівки з різними властивостями

Оригінальна робота з електросинтезу MoS_2 при кімнатній температурі в гальваностатичному режимі з розчину MoO_2 та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ здійснена Патілом [105]. В якості субстрату застосовано нержавіючу сталь та флуорований станум оксид на поверхні скла. Результати морфологічного, структурного та оптичного аналізів електроосаджених тонких плівок MoS_2 дають можливість рекомендувати їх для використання в електрохромних та інших електронних пристроях.

Порівняно кінетичні та термодинамічні властивості при інтеркаляції іонів літію в молібден оксидах та молібден сульфідах [106]. Електричний потенціал та енергія активації дифузії іонів літію вище в MoO_3 , ніж в MoS_2 .

В лабораторії НДЛ ХДС під керівництвом д.х.н., проф. Шембель О.М. за методом електролізу одержано та досліджено тонкошарові безбаластові електроди на основі молібден оксидів та молібден сульфідів [1, 2].

Для цього було відпрацьовано спосіб кількісного ($1,0 \div 25,0 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$) одержання сумішей молібден-оксидних і сульфідних сполук (МОСС) катодним відновленням молібдатних S-вмісних водних електролітів [1, 2, 107], в подальшому удосконалений за участю автора даної роботи. Катодні осади у визначених умовах електролізу з розчинів натрій молібдату в присутності NiSO_4 являють собою однорідні суміші молібден і нікель оксидів та однофазної сполуки типу $\text{NiO} \cdot \text{Mo}_4\text{O}_{11}$, $\text{Ni}_x\text{Mo}_4\text{O}_{11}$. Наявність електрохімічно одержаних молібден і нікель оксидів створює визначені передумови для утворення сульфідної фази (NiMoS_2 та ін.) при спільному осадженні на катоді в присутності $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ і S^{2-} -іонів. Цьому сприяє каталітична активність сполук нікелю [108].

Спочатку для синтезу використовували двокомпонентні розчини на основі Na_2MoO_4 і NiSO_4 при сумарній їх концентрації $0,12 \div 0,14 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ та $0,17 \div 0,19 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ у співвідношенні 7:1÷1:12. Температура дослідів $85 \pm 3^\circ\text{C}$. При підвищених значеннях рН $5,5 \div 6,0$ і співвідношеннях концентрацій $\text{Mo}:\text{Ni}=1$ максимальне значення $\text{VC}_{\text{ум}}$ не перевищує 25%. При цьому кількісне виділення на катоді осаду обмежене в інтервалі $i_{\text{к}}=1,5 \div 5,0 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, який зростає при збільшенні відносної концентрації іонів Ni^{2+} . Коли ($\text{Mo}:\text{Ni}=1:12$), стабільність процесу порушується, і на катоді починає виділятися переважно нікель гідроксид і металевий нікель. При співвідношенні $\text{Mo}:\text{Ni}=7:1$ на катоді виділяються осади з молібден оксидом чорного кольору і синюватим відтінком, що вказує на переважний його вміст у катодному осаді.

Додавання до молібдатних розчинів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в межах $0,004 \div 0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ різко підвищує ефективність катодного процесу в слабко кислих розчинах (рН 5,5) при всіх співвідношеннях концентрацій $\text{Mo}:\text{Ni}$.

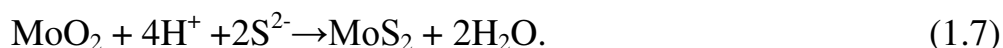
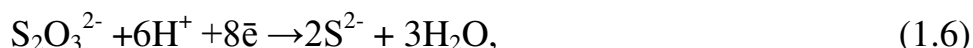
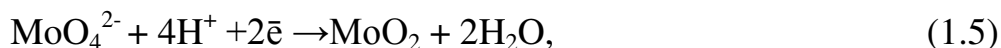
У розчині NiSO_4 ($0,05 \div 0,06$ моль·л⁻¹) присутність тіосульфат-іонів незалежно від їх концентрацій і параметрів електролізу цілком приглушує утворення на катоді Ni(OH)_2 . При відносно високій концентрації Ni^{2+} в розчині, виділення нікель оксиду майже цілком приглушено, і на катоді виділяється переважно молибден оксид і його сульфідні форми, що сприяє підвищенню $\text{VC}_{\text{ум}}$. При низькій концентрації Ni^{2+} – співосадження нікель оксиду призводить до зниження швидкості утворення катодного осаду. Природу процесів визначає кількісне співвідношення молибден і нікель оксидів, що одночасно виділяються на катоді, а також водню, як в присутності тіосульфат-іонів, так і без них. Виділення нікель гідроксиду випереджає утворення нікель оксиду внаслідок підлюговування прикатодного шару.

Узагальнення даних дозволяє вважати, що найбільш сприятливі умови досягаються при співвідношенні концентрацій молибдену і нікелю (сумарна концентрація $0,08 \div 0,14$ моль·л⁻¹) $2:1 \div 1:3$ і концентрації $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в межах $0,01 \div 0,012$ моль·л⁻¹. Параметри електролізу: $t=80 \div 85^\circ\text{C}$, $i_k=3,5 \div 7,5$ мА·см⁻², рН $5,5 \div 6,0$. Аноди – титан ВТ-1 або сталь 12Х18Н9Т (у вигляді пластин), катоди – сталь 12Х18Н9Т, алюміній (АМГ-6) при $S_k:S_a=1:5 \div 1:10$.

Катодне утворення МОСС може відбуватися за різними механізмами [1, 2], тоді як кожний з них являє собою складний багатостадійний процес. Сумарний процес створення молибден сульфиду може бути описано рівнянням:



Цей процес є сумою ряду самостійних реакцій, які тривають одночасно або послідовно одна за другою:



Супроводжуючою при цьому може бути також реакція:



Реакції (1.5), (1.6), (1.8) є стандартними окиснювально-відновлюючими реакціями з близькими нормальними потенціалами (0,2÷0,4 В). Аналіз цих реакцій з врахуванням експериментальних досліджень дає змогу вважати найбільш загальмованою реакцією розряду іонів MoO_4^{2-} (1.5), яка розкладається на ряд стадій: $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(IV)}$ [2].

Висока хімічна активність сульфуру, створеного на поверхні електроду, згідно з рівняннями (1.6), (1.8), сприяє інтенсивній взаємодії з іонами MoO_4^{2-} , що полегшує їх розряд. Сульфур в даному випадку виступає в ролі перехідних електронних мостків. Параметри кристалічної решітки сульфуру (S_2 , ромбічна) майже в два рази перебільшують відповідні параметри решітки MoO_2 . Слід відмітити значну різницю теплоти створення MoO_2 и MoS_2 ($\Delta H_{\text{MoO}_2} = -588,5$ кДж·моль⁻¹ та $\Delta H_{\text{MoS}_2} = -56,27$ ккал·моль⁻¹), що припускає виділення значної кількості енергії фазового перетворення.

Перспективними для застосування, в якості електродного матеріалу в ЛІА, вважаються вуглецеві нанотрубки [109–111], завдяки їх високій електропровідності, міцності, що в 100 разів перевищує міцність сталі, та іншим властивостям.

В роботі [112] автори синтезували біомолекулярним способом шаруватий склад MoS_2 / графен (MoS_2 / G), придатний для літій-іонних акумуляторів. Склад MoS_2 / G з молярним відношенням $\text{Mo}:\text{G}=1:2$ має первинну ємність 1000 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ при густині струму 100 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$, кращу циклуємість та високу зворотність. Електрохімічна активність складу MoS_2 / G досягається завдяки міцності структури та синергетичним ефектам між шаруватим MoS_2 та графеном. Графіт, який має лімітовану низьку теоретичну ємність (372 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$), використовують у комерційних ЛІА. Графен має специфічну плоску поверхню одноатомної товщини, показує високу електронну провідність та механічну стійкість, чим викликає інтерес для багатьох областей дослідження. Електрохімічні властивості графенових нанотрубок (600÷1000 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$) та метал-, металоксидні та металсульфідні сполуки, в склад яких входить графен, дають можливість використання їх як електродного матеріалу для ЛІА. MoS_2 – типовий шаруватий сульфід перехідного металу має східну структуру з графеном: три шари атомів (S-Mo-S) утримуються

разом завдяки Ван-дер-Ваальсовським силам. Це дозволяє іонам Li^+ вільно інтеркалювати / деінтеркалювати в цю / із цієї шарувату / тої структуру / ри.

Акумулятори компанії Moli Energy Ltd показали можливість отримання характеристик: Li / MoS_2 (С-розмір 3,7 А·год): $U=2,3 \div 1,3$ В, $W=60 \div 65$ Вт·год·кг⁻¹, 150 циклів; $\text{Li} / \text{LiMo}_6\text{S}_8$ (AA-розмір): $W=100$ Вт·год·кг⁻¹, 200 циклів.

Молібденово-літієві гнучкі елементи спецпризначення випускає фірма «Источник» (Санкт-Петербург, Росія).

Комерціалізація батарей Li / MoS_2 виробництва фірми «Moly Energy» в 1980-х роках не набрала успіху внаслідок окремих випадків закорочення електродів у батареї літієвими дендритами. Інтерес дослідників та розробників після цього до системи Li / MoS_2 знизився. Пізніше було визначено, що дендритоутворення на літію можна загальмувати в іонному рідинному електроліті [113]. Прогрес, досягнутий в останні роки в наноструктурній технології, зокрема в нанокompозитах, іонних рідинних електролітах, сприяє інтенсивному відродженню дослідження молібден сульфідів у редокс-реакції з літієм, особливо з метою застосування в негативних електродах ЛІА [112, 114–116]. Показано, що нанометровий MoS_2 в композиції з нанодисперсною вуглецевою фазою володіє високою зворотною ємністю (1209 мА·год·г⁻¹) та підвищеною швидкістю розряду. При розряді до 0,01 В струмом 50 С після 60 циклів ємність дорівнює 700 мА·год·г⁻¹ [117].

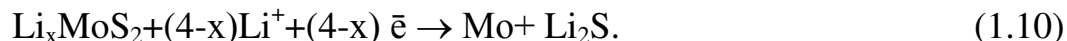
За літературними даними редокс-реакцію сульфиду MoS_2 з літієм в межах 3,00÷0,01 В описують як два послідовних процеси.

Перший процес: при потенціалах 3,0÷1,1 В відбувається топотактична іон / \bar{e} -реакція (1.9) [118–120]:



Теоретична ємність MoS_2 за реакцією (1.9) відповідає інтеркаляції 1 Li^+ / Mo і дорівнює 167 мА·год·г⁻¹ [121]. На гальваностатичній розрядній кривій спостерігається площадка при 1,1 В (відносно Li / Li^+). При 1,1 В відбувається фазовий перехід в MoS_2 : 2Н фаза \rightarrow 1Т фаза.

Другий процес: потенціалу 0,6 В (відносно Li / Li^+) відповідає друга площадка, яка характеризується реакцією (1.10):



Загальна теоретична ємність реакцій (1.9) та (1.10) – $669 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$.

В [112, 122–127] інакше інтерпретують механізм: відбувається спочатку незворотне розкладання MoS_2 з такими самими кінцевими продуктами реакції (Mo , Li_2S). Подальше циклування триває за протоколом реакції (1.11) з площадкою при 2,2 В (відносно Li/Li^+):



Теоретична ємність реакції (1.11) – $1675 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$.

На основі літературних даних [124, 128] досконало дослідженої реакції сульфуру з літієм та експериментальних результатів по взаємодії MoS_2 з Li зроблено висновок, що в 1-му розрядному процесі літій та сульфур можна вважати електроактивними учасниками реакції (1.11). Природу підвищення ємності в MoS_2 -C-композитах цілком не визначено.

Високу розрядну ємність MoS_2 -C-композитів, яка перевищує питому теоретичну ємність реакцій (1.9) та (1.10) пояснюють: 1) участю молібдену (припускається, що на поверхні молібдену утворюються Mo -позиції для зв'язування полісульфідів); 2) участю SEI-плівки; 3) участю позицій карбонових сполук. Карбоновий матеріал виступає як провідник \bar{e} , як зв'язуюче між Li_2S та Mo , а також запобігає агломерації частинок MoS_2 . Кристалічний карбоновий матеріал служить каркасом для \bar{e} , аморфний – як покриття частинок активного матеріалу. Поки що ці пояснення – гіпотези, які чекають експериментальних підтверджень.

Останні літературні дані свідчать про перспективність використання молібден оксидів і молібден сульфідів як електродних матеріалів для літієвих акумуляторів. Ці дані приведені в розділі результатів при порівнянні їх з одержаними.

В останні роки особливо підвищився інтерес до молібден оксидів та молібден сульфідів, які в композиції з графеном володіють значно високими ємнісними характеристиками і являють нову серію матеріалів негативних електродів для ЛІА. В літєвих ХДС використовують молібден оксиди та молібден сульфідиди, одержані різними методами, тоді як синтезовані електроосадженням апробовано в макетах літєвих акумуляторів в дослідженнях, які можна вважати піонерськими [1, 2]. Ці дослідження не були системними, спроможними вирішити проблеми адгезії синтезованого матеріалу до металевої основи та співвідношення маси покриття і струмопровідної основи, а також стабільність електрохімічних характеристик у літєвому акумуляторі й ін.

На підставі критичного аналізу існуючих літературних даних необхідно вирішити наступні задачі для досягнення поставленої мети:

Для реалізації поставленої мети необхідно вирішити наступні *задачі*:

– визначити взаємозв'язок між фізико-хімічними, структурними характеристиками, морфологією поверхні синтезованих матеріалів та їх енергетичними (розрядна ємність, ефективність кулонівського перетворення) і кінетичними (коефіцієнт масоперенесення в об'ємі електрода D_m ; густина струму обміну i_0 ; константа швидкості реакції перенесення заряду K_s ; константа швидкості масоперенесення K_g ; енергія активації окремих стадій електродного процесу E_a) параметрами в редокс-реакції з літєм в неводних електролітах;

– визначити температурну область ефективного перетворення синтезованих молібден сульфідів при взаємодії з літєм в неводному електроліті;

– вдосконалити етапи електрохімічного синтезу тонкошарових молібден сульфідів та їх суміші з молібден оксидами з водних молібдатних розчинів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Методи синтезу та дослідження обрано, виходячи з того, що робота розподіляється на два напрямки, спрямовані на 1) визначення взаємозв'язку між фізико-хімічними, структурними характеристиками, морфологією поверхні синтезованих матеріалів та їх енергетичними (розрядна ємність, ефективність кулонівського перетворення) і кінетичними (коефіцієнт масоперенесення в об'ємі електроду D ; густина струму обміну i_0 ; константа швидкості реакції перенесення заряду K_s ; константа швидкості масоперенесення K_g ; енергія активації E_a окремих стадій електродного процесу) параметрами в редокс-реакції з літієм в неводних електролітах; 2) вдосконалення етапів електрохімічного синтезу тонкошарових молібден сульфідів та їх суміші з молібден оксидами з водних молібдатних розчинів (підготовки металевої основи та процесу електролізу).

2.1 Технологічні основи синтезу молібден оксидів та молібден сульфідів

Технологія синтезу складається з трьох етапів: 1 – підготовка поверхні металевої основи; 2 – осадження на катоді; 3 – термооброблення осадів.

2.1.1 Підготовка поверхні металевої основи

Синтезовані матеріали одержували у вигляді дисперсного порошку на гладких пластинах із нержавіючої сталі 12Х18Н9Т, а також у вигляді компактних осадів масою $1 \div 25 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ на основі (товщиною $50 \div 100 \text{ мкм}$) з алюмінієвого сплаву (АМГ-6) та з нержавіючій сталі (товщиною $50 \div 100 \text{ мкм}$).

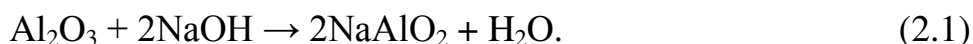
Оброблення основи з нержавіючої сталі перед електролізом: а) зачищення наждаковим папером; б) знежирювання віденським вапном ($\text{CaO} + \text{MgO}$); в)

травлення в 3 % розчині HF – 10 с; г) багаторазове промивання в проточній водопровідній, а потім в дистильованій воді.

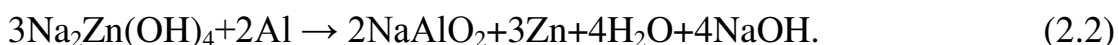
Оброблення поверхні основи з алюмінієвого сплава: а) травлення у розчині NaOH (5÷6 моль·л⁻¹); б) промивання у проточній та дистильованій воді; в) травлення у розведеному розчині HCl (1:4); г) багаторазове промивання в дистильованій воді.

Цинкатне оброблення поверхні алюмінієвої основи. Для одержання тонкошарових сульфідних сполук на тонких плівках алюмінієвого сплаву (товщина 10÷15 мкм) було запропоновано спосіб електрохімічного осадження з попереднім цинкатним обробленням плівки.

Сутність цинкатного оброблення алюмінію складається з одержання проміжної плівки контактного металу (Zn) на алюмінії. Для формування контактної плівки використовують лужні і кислотні розчини. При зануренні в лужний розчин алюміній оксиди розчиняються з утворенням алюмінатів (2.1):



При активації алюмінію в розчині натрій цинкату на його поверхні утворюється плівка контактного цинку (2.2):



Спосіб цинкатного оброблення алюмінію складається з ряду підготовчих та основних операцій. Тонкоплівкову алюмінієву основу закріплюють з натягом в спеціальному рамковому пристрої. Спочатку алюміній обробляють ацетоном або етиловим спиртом з метою зняття жирових відкладень. Потім проводять хімічне знежирення в розчині NaOH (250÷350 г·л⁻¹) протягом 10÷15 с, операції травлення в H₂SO₄ (25 г·л⁻¹) та освітлення в HNO₃ (35 г·л⁻¹). Після цих операцій – контактне осадження цинку з розчину, г·л⁻¹: ZnO – (25÷30) (в перерахунку на метал); NaOH – (120÷150); KNaC₄H₄O₆·4H₂O – 10; FeCl₃ – 1.

Після цинкатного оброблення проводять промивання в проточній та дистильованій воді, а потім сушку.

Цинкатне оброблення ведуть при температурі $15\div 30^{\circ}\text{C}$ протягом $0,5\div 1,0$ хвилини. Якість покриття висока. Це пояснюється рядом факторів. Цинк в лужному розчині знаходиться у вигляді комплексних іонів, потенціал його виділення достатньо негативний і наближається до потенціалу алюмінію. Унаслідок високої перенапруги виділення гідрогену на цинку, його осадження не супроводжується помітним виділенням гідрогену. Плівки виходять щільними, тонкими. Товщина і компактність цинкової плівки залежать від різних факторів. Зі збільшенням температури і часу витримки товщина плівок збільшується. При недостатній витримці контактне покриття не встигає затягти основний метал, при перетримуванні утворюється товста пухка плівка.

Перед катодним осадженням обробляють основу в розчині Na_2S ($7\div 10 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) при температурі $15\div 30^{\circ}\text{C}$ протягом $15\div 40$ с. Ця операція призначена для утворення на поверхні основи плівки адсорбованих сульфід-іонів, що сприяє підвищенню швидкості виділення молібден сульфідів на початкових стадіях процесу і однорідного розподілення відповідної фази на поверхні основи. Алюмінієву заготовку загрузають в електролітичну комірку без промивки в воді.

2.1.2 Електрохімічне осадження активного матеріалу

Осадження молібден оксидних і молібден сульфідних сполук проводили з застосуванням стаціонарного електролізу [1, 2]. Схема електричної установки зображена на рис. 2.1. Електроліз проводили в скляному циліндричному електролізері (1) (250 см^3), по внутрішньому периметру якого були розташовані два аноди з нержавіючої сталі або титану ВТ-1 (2). Катод (3) – плоский прямокутний або квадратний розміром 10×10 мм зразок із нержавіючої сталі або алюмінієвого сплаву. Температуру в електролізері підтримували за допомогою водяної бані (7), нагрівання якої здійснювали електроплиткою. Гальваностатичний процес осадження підтримували за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1 (5), програматору ПР-8 (4), міліамперметру (6).

Синтез молибден оксидів. Мо оксиди одержували з водних розчинів амоній молибдата $\{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ або натрій молибдата $\{\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$, що готували з реактивів марки «чистий», ч.д.а. і дистильованої води. Базовим був насичений при 20°C нейтральний розчин відповідної солі (концентрація розчину над нерозчиненим залишком $320 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$), із якого готували розчини, що містять 160 та $80 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ солі, рН $6,5\div 9,0$. Активний електродний матеріал одержували у вигляді компактних тонкошарових осадів масою $1,0\div 25,0 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ на катоді з алюмінієвого сплаву (АМГ-6) або нержавіючої сталі розміром $10\times 10 \text{ мм}$.

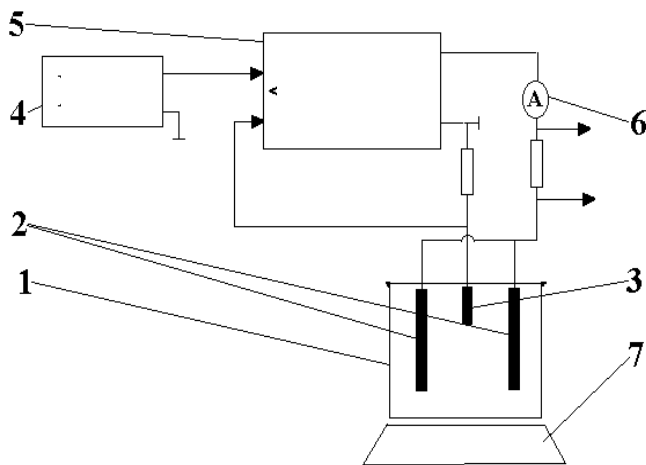


Рис. 2.1. Електрична схема одержання молибден оксидних та молибден сульфідних сполук: 1 – електролізер; 2 – аноди; 3 – катод; 4 – програматор ПР-8; 5 – потеціостат ПІ-50-1.1; 6 – міліамперметр; 7 – електрична плитка з водяною або піщаною банею з терморегуляцією

Параметри електролізу: $i_k=1,5\div 7,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $S_k:S_a=(1:5)\div(1:10)$, $t=20\div 25^\circ\text{C}$. Тривалість електролізу визначалася заданою масою осаду і фактичною швидкістю осадження, що дорівнює $2,5\div 3,2 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$.

Синтез молибден сульфідів. Стабільні умови електролізу досягаються при температурі електроліту $85\pm 3^\circ\text{C}$, $i_k=3,5\div 7,5 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$, $S_k:S_a=(1:5)\div(1:10)$, рН $5,0\div 6,0$, молярному співвідношенні концентрацій компонентів $\text{Mo:Ni (Co)}=(2:1)\div(1:3)$ (сумарна концентрація $0,08\div 0,14 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) і концентрації натрій тіосульфату – $0,010\div 0,012 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

Осадження молібден сульфідів здійснювали в розчині з нікелевою добавкою, г·л⁻¹: Na₂MoO₄·2H₂O – 10,0; NiSO₄·7H₂O – 5,0; Na₂S₂O₃·5H₂O – 2,5; pH 5,0÷6,0.

В даній роботі запропоновано осадження молібден сульфідів в розчині з добавкою (CoSO₄·7H₂O), г·л⁻¹: Na₂MoO₄·2H₂O – 10,0; CoSO₄·7H₂O – 5,0; Na₂S₂O₃·5H₂O – 2,5; pH 5,0÷6,0 [129].

Сушіння осадів, промитих дистильованою водою, проводили при кімнатній температурі під вакуумом. Подальше термооброблення різної інтенсивності.

2.2 Фізико-хімічні та структурні дослідження продуктів синтезу

Фізико-хімічні, структурні властивості синтезованих зразків молібден оксидних та молібден сульфідних сполук та морфологію поверхні осадів досліджено за методами рентгенофазового та термічного аналізів, абсорбційної ІЧ-спектроскопії, профілометрії та атомно-силової мікроскопії.

Рентгенофазовий аналіз. Рентгенівські дифрактограми одержували на установці ДРОН-2,0 у монохромному CoK_α- або CuK_α-випроміюванні з використанням монокристалу LiF. Режим роботи установки: 35 кВ, 20 мА. Досліджували зразки молібден оксидів та молібден сульфідів у вигляді порошку і компактних осадів на нержавіючій сталі і алюмінії. Інтенсивність дифракційного відображення виміряна в інтервалі 2θ=10÷80 градусів.

Для визначення середнього розміру кристалітів використовували формулу Дебая-Шеррера:

$$L = 0,9 \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta, \quad (2.3)$$

де L – товщина кристалітів, Å;

λ – довжина хвилі рентгенівських промінів, Å;

θ – брегівський кут, град;

B – уширення лінії (товщина напівпіку).

ІЧ-спектроскопія. Дослідження порошків молібден оксидів та молібден сульфідів здійснювали на спектрофотометрі Specord 75 IR в умовах реєстрації оглядового спектра в інтервалі хвильових чисел (ν) від 4000 до 500 см^{-1} . Як матрицю використовували KBr кваліфікації «ос.ч.».

Термічний аналіз. Дериватограми порошків осадів знімали на дериватографі Q-1500D при швидкості нагрівання 10 $\text{град}\cdot\text{хв}^{-1}$. Наважка зразка 200 мг. Як еталон використовували Al_2O_3 . Дериватограма включає такі криві: ТГ – крива зміни маси зразка при нагріванні; ДТГ – диференційна крива зміни маси зразка при нагріванні; ДТА – диференційна крива різниці температур еталона і досліджуваного зразка. Втрату вологи зразків молібден оксидів та молібден сульфідів при нагріванні встановлювали за результатами термічного аналізу.

Метод профілометрії. Для визначення рельєфу і товщини осадів прописували профіль поверхні осадів молібден оксидів та молібден сульфідів масою $1\div 2 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ на профілометрі ДЕКТАК 3030 (Німеччина).

Метод атомно-силової мікроскопії. Дослідження морфології поверхні молібден оксидів та молібден сульфідів проводили за допомогою атомно-силового мікроскопу (АСМ) Nanoscope 111a фірми Digital Instruments. Заміри зроблені в режимі періодичного контакту з використанням силіцієвих зондів фірми NT-MDT (Росія) марки NSG01 (Ultrasharp noncontact 'Golden' Silicon cantilevers) з радіусом кривизни 10 нм і висотою піраміди зонду $10\div 20 \text{ нм}$.

Визначення густини синтезованого матеріалу. Порошок синтезованого матеріалу переносили у попередньо зважений сухий пікнометр та зважували. Визначали вагу порошку. Після цього заповнювали пікнометр на 1/2 рідиною (диметилформаїд), розташовували пікнометр в ексікаторі, вакуумним насосом створювали вакуум. В пікнометр до позначки додавали рідину та зважували.

Значення густини (γ) розраховано за формулою:

$$\gamma_d = N \cdot \gamma_1 / (G + N - Y), \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}, \quad (2.4)$$

де N – вага оксиду, внесеного у пікнометр, г ($N = P - J$);

γ_1 – густина застосованої рідини, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$;

G – вага пікнометру з рідиною, залитою до позначки, г;

Y – вага пікнометру зі зразком та рідиною, залитою до позначки, г.

Визначення адгезії та механічної стійкості синтезованих осадів. Адгезію та механічну стійкість синтезованих осадів визначали за станом покриття після перегину зразка на 180° .

2.3 Електрохімічні характеристики продуктів електролізу

Розрядно-зарядні характеристики молібден оксидів та молібден сульфідів визначали з використанням макетних призматичних ($50 \times 30 \times 5$ мм) та дискових ХДС у габаритах 2325 з тонкошаровими синтезованими електродами, літійвим протиелектродом (з надлишковою масою, товщиною $0,1 \div 0,2$ мм), сепаратором зі скловолокна товщиною 100 мкм. Макети заповнювали полімерним або рідинним електролітами.

2.3.1 Приготування електролітів

Приготування рідинного апротонного електроліту. В макетах використовували апротонні рідинні електроліти (РЕ) складу: 1) 1 моль·л⁻¹ розчин LiClO₄, суміш ЕК та ПК (1:1 об'ємних); 2) 1 моль·л⁻¹ розчин LiPF₆, суміш ЕК та ДМК (1:1 об'ємних); 3) 1 моль·л⁻¹ розчин LiClO₄, суміш ДМЕ та ПК (1:1 об'ємних); 4) 0,5 моль·л⁻¹ розчин LiCF₃SO₃, суміш ЕК та ДМК (1:1 об'ємних).

Приготування полімерного електроліту. Плівки полімерного електроліту (ПЕ) готували за методом [90, 91]. Готують розчин полімеру, висококиплячого та низькокиплячого розчинників. Перемішують його до розчинення полімеру, при необхідності підігрівають до 80°C . Потім розчин поливають на субстрат, де відбувається виділення розчинника з низькою температурою кипіння та желеутворення електроліту у вигляді плівок, товщиною $30 \div 60$ мкм. Всі операції проводили в рукавичному боксі в атмосфері сухого аргону. Тривалість

полімеризації 5÷6 годин. Плівку сушили під вакуумом при 60°C на протязі 20 годин, потім активували рідинним електролітом.

Використовували полімер хлорованого полівінілхлориду (ХПВХ) (марки С 7059 М; ПО хімпром, м. Первомайськ, Україна) та сополімери полівініліденфториду (ПВДФ) фірми SOLVAY: PVdF-CTFE SOLEF 32008/1001, PVdF-CTFE 31508/1001, PVdF-HFP SOLEF 21508/1001, PVdF-HFP 20508/1001, PVdF-HFP 20508, PVdF 21508, PVdF-МКВ 212А, літієву сіль LiClO₄ («Йодобром», Саки, Україна), етиленкарбонат (ЕК, Merck), диметилкарбонат (ДМК, Merck), тетрагідрофуран (ТГФ, Лабскан, Ірландія), ацетон (Merck).

2.3.2 Приготування макетів хімічних джерел струму

Макети ХДС виготовляли двох типів: дискові ХДС габариту 2325 та призматичні (50×30×5 мм) в корпусі з ламінованої алюмінієвої фольги.

Макети ХДС 2325. Технологія виготовлення макетів включає декілька стадій. Спочатку на донній внутрішній поверхні корпусу ХДС 2325 (1) (рис. 2.2) осаджували молібден оксид або молібден сульфід (3), згідно розробленого способу. Промивали дистильованою водою та обробляли при необхідній температурі. У випадку використання в макеті ХДС габариту 2325 рідкого електроліту, між електродами прокладають сепаратор (4) із поруватого скловолокна, зволоженого РЕ.

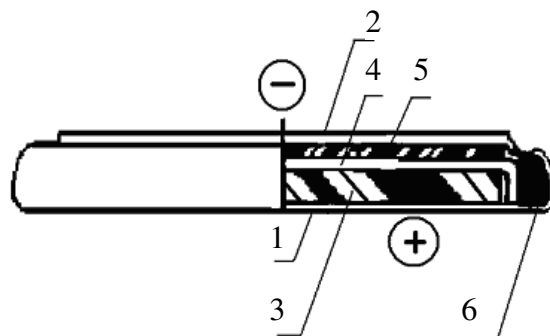


Рис. 2.2. Макет дискового елемента в габаритах 2325: 1 – корпус (струмопровідник позитивного електроду); 2 – кришка (струмопровідник негативного електроду); 3 – позитивний електрод; 4 – сепаратор; 5 – негативний (літієвий) електрод; 6 – кільце-прокладка

У випадку використання полімерного електроліту, його виготовлення проводили безпосередньо у корпусі ХДС 2325, поливаючи полімерний розчин поверх шару молібден оксиду або молібден сульфїду. Желеутворення здійснювалось у сухому боксі в атмосфері аргону. Потім на кришку (2) ХДС 2325 запресовували літїєву пластину (5) необхідної товщини – такої, щоб після збірки був добрий контакт між ПЕ та електродом. Кришку з літїєм клали поверх ансамблю молібден оксиду або молібден сульфїду з ПЕ та герметизували за допомогою прес-форми та пресу. Полімерна плівка виконувала роль електроліту та сепаратору.

Призматичні макети ХДС. Для цих макетів молібден оксиди та молібден сульфїди одержували з двох сторїн на алюмінієвій основі геометричного розміру $1 \div 4 \text{ см}^2$ вагою $1 \div 25 \text{ мг}$. Літїєвий протиелектрод – пластина товщиною $0,1 \div 0,2 \text{ мм}$ такого ж геометричного розміру, розташована з кожної зі сторїн Мо-оксидного або Мо-сульфїдного електрода. У випадку макету з ПЕ, попередньо приготована полімерна плівка розділяла протиелектроди.

Електродний ансамбль з ПЕ вкладали в пакет з алюмінієвої фолїї, ізолюваної поліетиленом (рис. 2.3). Пакет розташовували в спеціально виготовленому поліетиленовому пристосуванні для створення вакууму. Алюмінієвий пакет гарячим пресуванням герметизували під вакуумом, залишаючи зовні струмоколектори. У випадку використання в макеті рідкого електроліту між електродами прокладають сепаратор із поруватого скловолкна, зволоженого електролітом.

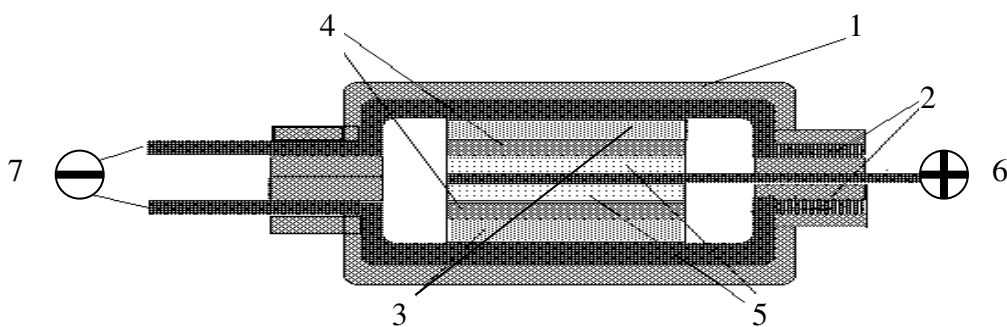


Рис. 2.3. Конструкція призматичного ХДС Li / MoS_y або Li / MoO_y : 1 – полімерний матеріал; 2 – алюмінієва фолія; 3 – Li; 4 – ПЕ; 5 – синтезований електрод; 6 – струмознімач синтезованого матеріалу (Al); 7 – струмознімач для літїю (Cu)

2.3.3 Методи визначення електрохімічних характеристик синтезованих матеріалів

Електрохімічні характеристики молібден оксидів та молібден сульфідів визначали в гальваностатичному розрядно-зарядному процесі, а також за методами циклічної вольтамперометрії, імпедансної спектроскопії та релаксації потенціалу після виключення струму.

Гальваностатичне розрядно-зарядне циклування. Для визначення електрохімічних параметрів (розрядно-зарядних характеристик та ефективності циклування електродів у макетах джерел струму) у процесах електрохімічної інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію в синтезованих матеріалах проводили гальваностатичні дослідження на 32^x-каналному іспитовому стенді з комп'ютерним керуванням.

Метод циклічної вольтамперометрії. Дослідження механізму електрохімічної реакції, визначення факторів, що обмежують її ефективне проходження на окремих стадіях, допомагають оптимізувати процес на технологічному рівні, шукати шляхи поліпшення працездатності об'єкту. В твердофазному електрохімічному генераторі енергії часто стадією, що обмежує сумарну реакцію, є дифузійна складова. В літійовому ХДС це стадія, що визначає масоперенесення в об'ємі електроду.

Інтеркаляцію літію в молібден оксидні та молібден сульфідні сполуки можна розглядати як сорбцію Li в окремі частинки матеріалу, ускладнену повільними процесами міграції / дифузії іонів в електроліті, перенесення заряду через межу активний матеріал / електроліт та твердофазної дифузії. Подібність сорбції та інтеркаляції визначена в аспектах фундаментальної термодинаміки [130] та показана в дослідженнях [131–135]. Інтеркаляційний процес, представлений ізотермою сорбції Фрумкіна з урахуванням взаємодії між інтеркальованими частинками, виглядає в класичній формі як (2.5) [136]:

$$x/(1-x) = \exp[d(E - E_0)] \exp(-gx), \quad (2.5)$$

де E , E_0 – реальний та стандартний потенціали в рівноважному стані, V ;

x – ступінь інтеркаляції;

g – атракційний коефіцієнт взаємодії між інтеркальованими частинками: (+) – для відштовхування, (–) – для притягування;

$d = RT/F$ (R – газова стала, F – стала Фарадея, T – абсолютна температура).

Ізотерма сорбції, скомбінована з рівнянням Butler-Volmer з урахуванням повільного перенесення заряду має форму (2.6) [136]:

$$I = (K_0/\delta v) \left\{ (1-x) \exp[-(1-\alpha)gx] \exp[(1-\alpha)d(E - E_0)] - x \cdot \exp(\alpha \exp[agp[-ad(E - E_0)]) \right\}, \quad (2.6)$$

де I – струм, А;

$k=(K_0/\delta v)$ – безрозмірна константа швидкості;

K_0 – стандартна константа швидкості гетерогенної реакції, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$;

v – швидкість розгортання потенціалу, $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$;

δ – товщина, см ;

α – коефіцієнт перенесення заряду.

Рівняння (2.6) справедливе для повільної швидкості розгортання потенціалу в циклічній вольтамперометрії. При великій швидкості розгортання потенціалу поведінка вольтамперограми може визначатися твердофазною дифузією [136] (2.7):

$$I_{\text{pic}} = 0,446nFS \frac{D}{\delta} c_R \beta^{0,5} \tanh(0,056 \beta^{0,5} + 0,05 \beta), \quad (2.7)$$

де I_{pic} – пік струму, А;

S – площа поверхні, см^2 ;

D – коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

c_R – об'ємна концентрація, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$;

$\beta = n\delta v(\delta^2/D)$ – безрозмірний характеристичний параметр часу.

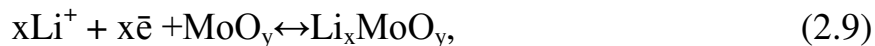
При відносно високій швидкості розгортання за умовами $\delta^2/D \gg 1/v$, $\beta \gg 1$ рівняння (2.7) перетворюється в класичне рівняння Рендлса-Шевчика для півнескінченної дифузії (2.8) [136]:

$$I_{pic} = 0,446n^{1/2}FSd^{1/2}D^{1/2}v^{1/2}c_R. \quad (2.8)$$

В рівнянні Рендлса-Шевчика (2.8) для розчинів величина c_R незалежна від потенціалу. Проте у випадку кінцевої просторової дифузії в інтеркаляційному процесі c_R відповідає концентрації літію в активній масі і залежить від потенціалу згідно з ізотермою сорбції (2.5).

Експериментально циклічні вольтамперограми знімали в герметизованій триелектродній комірці з досліджуваним безбаластовим молібден оксидним або молібден сульфідним електродом, літійовим допоміжним електродом та Li/Li^+ -електродом порівняння з застосуванням аналітичного радіометру VoltaLab PGZ 301.

Метод електрохімічної імпедансної спектроскопії. В електродах включення, зокрема в молібден оксидних та молібден сульфідних сполуках за літературними даними, відбувається топохімічна реакція, в якій Li^+ з електроліту включається зворотно в структуру MoO_y (або MoS_y) без її перебудови з утворенням інтеркалятів Li_xMoO_y (або Li_xMoS_y):



В системі електрод / електроліт відбувається перенесення іонів та електронів з різними сталими часу, які можна визначити за методом спектроскопії імпедансу. Для аналізу імпедансних спектрів (IC) застосовано кінетичну модель Thomas [137], розвинуту в подальшому групою Aurbach D. [138–141]. Модель відображає стадії включення (інтеркаляції) / екстракції (деінтеркаляції) літію: транспорт Li^+ в електроліті, міграцію Li^+ в поверхневій плівці, перенесення заряду через межу активний матеріал / електроліт, акумуляцію Li^+ в електроді, перенесення електронів в активному матеріалі та через межу електрод / струмоколектор.

Імпедансні дослідження проводили з метою встановлення кінетичних параметрів процесу інтеркаляції іонів літію в молібден оксид і молібден сульфід у залежності від ступеня інтеркаляції літію та температури: густина струму обміну, константи швидкості масоперенесення, константи швидкості реакції та

коефіцієнту масоперенесення. Також встановлено енергію активації окремих стадій інтеркаляційного процесу (перенесення заряду через подвійний шар, масоперенесення в об'ємі електрода та міграції / дифузії іонів в електроліті). Обчислення параметрів зроблено, аналізуючи результати імпедансного відгуку дослідженої системи на імпульси струму різної частоти за формулами, які наведено у розділі результатів експериментальних досліджень.

Аналіз ІС проведено з використанням еквівалентної електричної схеми. Важливим фактором в отриманні ІС, які адекватно представляють досліджувану систему в залежності від потенціалів, являється вибір експериментальної комірки. Імпедансі дослідження проведено в 4-х-електродному макеті літієвого акумулятору [142] з полімерним та рідинним апротонним електролітами та безбаластовими симетричними електродами на основі молібден оксиду та молібден сульфіду.

4-х-електродний макет $\text{Li}-\text{MoO}_y-\text{MoO}_y-\text{Li}$ зображено у розрізі на (рис. 2.4). Електроди (1,2,3,4) розташовані у пакеті з ламінованої алюмінієвої фольги (Al). Два однакових робочих електроди MoO_y або MoS_y (1,2), геометрична площа кожного – $1,0 \text{ см}^2$ ($1,0 \times 1,0$) см, масою $1,5 \div 3,0 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$, одержані на сітці з нержавіючої сталі. По обидва боки від робочих електродів (1,2) знаходяться допоміжні Li-електроди (3,4) розміром ($1,00 \times 1,00 \times 0,03$) см.

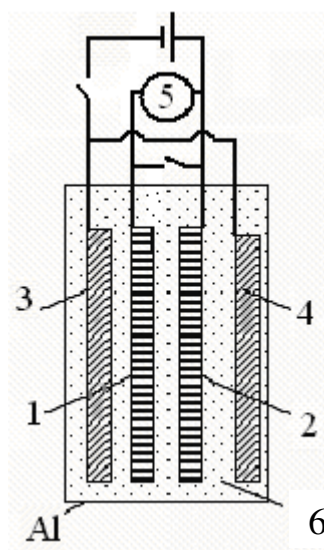


Рис. 2.4. Комірка для імпедансної спектроскопії: 1,2 – MoO_y або MoS_y -електроди, 3,4 – Li-електроди, 5 – VoltaLab PGZ 301, 6 – електроліт, Al – корпус

Імпеданс системи MoO_y (1) / електроліт / MoO_y (2) вимірювали за 2-х електродною схемою, використовуючи аналітичний радіометр VoltaLab PGZ 301 (5) при накладенні електричного сигналу амплітудою 10 мВ у частотному інтервалі 100 кГц÷1 мГц в автоматичному режимі. Для поляризації електродів (1, 2) використовували літієві електроди (3, 4). Для реєстрації та аналізу спектрів використовували програму ZView (Version 2.1b). Розрядно-зарядні криві макетів ХДС одержували в гальваностатичному режимі на випробувальному стенді з комп'ютерним керуванням. Застосування сітчастих тонкошарових робочих електродів давало змогу однорідно поляризувати їх. Після виключення струму перед вимірюванням імпедансу тривала пауза, на протязі якої досліджувана система врівноважувалася без струму. Електроди (1) та (2) під час паузи були коротко замкнені для досягнення еквіпотенціальності.

Метод релаксації потенціалу після виключення струму. Величини коефіцієнтів D в одному і тому ж матеріалі за літературними даними часто значно відрізняються. Це зумовлено невизначеністю параметрів, необхідних для розрахунків коефіцієнтів D , таких як реальна поверхня електроду, молярний об'єм літуваного матеріалу, дифузійна довжини, а також залежністю характеристик досліджуваного матеріалу від методу синтезу.

Запропонований у роботі [143] метод релаксації потенціалу після виключення струму не потребує знання вище вказаних параметрів. Оскільки виміри у цьому методі проводять за відсутністю струму, вплив хімічної поляризації та побічних реакцій в електроліті під дією струму відсутній.

В основу методу покладена математична дифузійна модель, яка описує поведінку плоского інтеркаляційного електроду під час релаксації після зупинення зарядно-розрядного процесу: $\tau \gg \delta^2/\pi^2 \cdot D$ (2.11):

$$\ln \left[\exp \left(\frac{F}{RT} (E_{\infty} - E) \right) - 1 \right] = -\ln N - \frac{\pi^2}{\delta^2} Dt. \quad (2.11)$$

Величину D можна розрахувати з тангенсу кута нахилу прямої, яку представлено у координатах $\ln \left[\exp \left(\frac{E_{\infty} - E_{(\delta, \tau)} \cdot F}{RT} \right) - 1 \right]$ відносно часу " τ ":

$$D = -\frac{\delta^2 \cdot \operatorname{tg} \alpha}{\pi^2}, \quad (2.12)$$

де $E_{(\delta, \tau)}$ – значення потенціалу електроду після виключення струму, В;

E_{∞} – електродний потенціал, коли $\tau \rightarrow \infty$, В.

Треба зробити деякі пояснення стосовно назви коефіцієнту D .

Молекулярно-кінетична теорія вкладає в поняття коефіцієнта дифузії D глибокий зміст як в узагальнюючу транспортну характеристику, що зв'язує мікроскопічну й макроскопічну картини перенесення речовини. Залежно від конкретних умов і мікроскопічного механізму розрізняють дійсні й ефективні (уявні) коефіцієнти, у тому числі: коефіцієнт хаотичної дифузії, коефіцієнт самодифузії, коефіцієнт гетеродифузії, коефіцієнт хімічної дифузії, коефіцієнт взаємної дифузії, коефіцієнт сполученої дифузії та ін. [144].

Виникає питання: який D виміряється, як його називати. У випадку до літєвих електрохімічних систем це коефіцієнт дифузії літію D_{Li} , якщо літєві частки є єдиними рухливими. На практиці більш розповсюджений випадок, коли електродний матеріал ЛПА являє собою іонно-електронний провідник з декількома сортами рухливих заряджених часток. Сполучена дифузія заряджених часток має свої особливості, оскільки вона невіддільна від їхньої міграції, так що фактично реалізується дифузійно-міграційне перенесення (частки перебувають у полі дії декількох рушійних сил). Внутрішнє електричне поле в зразку створюється поділом зарядів при мінливій концентрації іонів за рахунок дифузії [145].

Циклічна вольтамперометрія, електрохімічна імпеданса спектроскопія засновані на спільному рішенні дифузійних рівнянь (законів Фіка), термодинамічного рівняння Нернста й рівняння Батлера-Фольмера для електрохімічної кінетики [146].

Для твердих інтеркальованих фаз є характерною сильна міжчастинкова взаємодія. Якщо в модель решітчатого газу вводиться облік взаємодії між частинками згідно з ізотермою сорбції Фрумкіна [146], то залежність потенціалу (E) від ступеня інтеркаляції (x) буде визначатися рівнянням, записуваним у різних формах, найбільш часто як (2.13) [146]:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{x}{1-x} - \frac{RT}{nF} gx, \quad (2.13)$$

де g – атракційний коефіцієнт взаємодії між інтеркальованими частинками.

У випадку негетерогенних тонкошарових плівок у контакті з електролітом, як у даній роботі, електродна поведінка визначається складною сукупністю процесів, що відбуваються в макросистемі з мікрометрових агломератів, утворених із часток субмікронного рівня, поруваті простори між якими представляють резервуари, заповнені електролітом. Транспортні параметри, установлені в такій системі, можна назвати умовними, які відрізняються від дійсних значень. Умовні параметри можуть бути корисними для порівняльної оцінки досліджуваних об'єктів у різних експлуатаційних обставинах і для оптимізації конкретної системи. Параметр D будемо вважати ефективною транспортною характеристикою, названою коефіцієнтом масоперенесення D_m .

РОЗДІЛ 3

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ ФІЗИКО-ХІМІЧНИМИ, СТРУКТУРНИМИ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СИНТЕЗОВАНИХ МОЛІБДЕН ОКСИДІВ У МАКЕТНИХ ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРНИХ СИСТЕМАХ

При електролізі з водних молібдатних розчинів відбувається відновлення Mo(VI) з фазоутворенням з'єднань нижчого ступеня окиснення Mo(V) , Mo(IV) . Синтез молібден оксидів має такі особливості, що одержані продукти складаються з нестехіометричних сполук. Це змішана система безперервного ряду MoO_y ($y=2,75\div 2,88$). Параметр « y » визначає фізико-хімічні, структурні властивості, термічну стійкість, морфологію поверхні кінцевої оксидної сполуки. Означені характеристики в свою чергу визначають її електрохімічну активність у літєвому ХДС. Дуже важливо визначити в певній мірі характеристики синтезованих електродних матеріалів, які впливають на характер взаємодії їх із літєм. Це необхідно для встановлення найбільш активного електродного матеріала з синтезованих монофазних оксидів та їх сумішей. Також важливо для одержання гарантії відтворення процесу електрохімічного перетворення продуктів електрохімічного синтезу в літєвому ХДС. Раніше ці дослідження були безсистемними та випадковими, тому в даному розділі наведено результати системного дослідження характеристик синтезованих молібден оксидних сполук (морфологія поверхні, термічна стійкість, фізико-хімічні, структурні та електрохімічні властивості) [147].

3.1 Фізико-хімічні та структурні характеристики синтезованих молібден оксидів

3.1.1 Склад та структура молібден оксидів, одержаних з NH_4^+ - та Na^+ -молібдатних електролітів

Рентгенограми, зняті для осадів молібден оксиду в залежності від складу електроліту і наступного термооброблення, представлені на (рис. 3.1–рис. 3.3). Для

порівняння наведена рентгенограма хімічного реактиву молибден(VI) оксиду виробництва заводу «Красный химик», Росія (рис. 3.3, б).

Нетермооброблені осади молибден оксиду являють собою речовини чорного кольору. Осади, одержані з NH_4^+ -молибдатних електролітів, відрізняються від одержаних із Na^+ -молибдатних. В обох випадках осади – це дрібнодисперсні порошки, на рентгенограмах яких видно розмиті рефлекси малої інтенсивності (рис. 3.1). Склад електроліту впливає на хімічний склад та структуру кристалічної решітки синтезованих сполук. В осадах в однакових умовах синтезу без термооброблення з NH_4^+ -молибдатного електроліту одержано – Mo_9O_{26} , із Na^+ -молибдатного – Mo_8O_{23} .

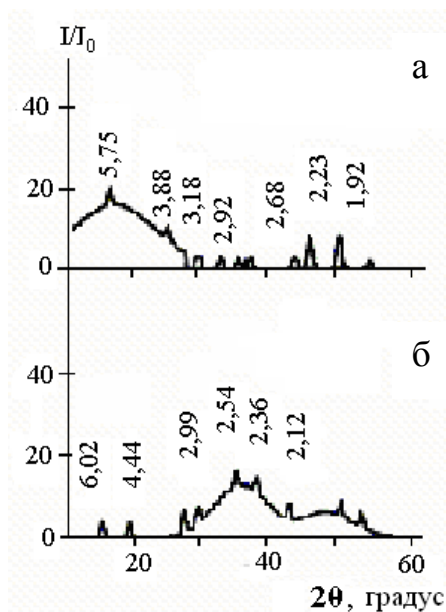


Рис. 3.1. Рентгенівські дифрактограми молибден оксидів з $t_{\text{обр}}=20^\circ\text{C}$. Електроліт: а – NH_4^+ -молибдатний; б – Na^+ -молибдатний. CuK_α -випромінювання. I/I_0 – відносна інтенсивність дифракційного відображення, θ – кут дифракційного відображення, градус. Цифри на дифрактограмі – міжплощинна відстань d , Å. Також для рис. 3.2 – рис. 3.3

Розмір кристалітів в осадах з температурою оброблення ($t_{\text{обр}}$) 180°C зростає в порівнянні з таким нетермооброблених осадів (табл. 3.1). На дифрактограмах інтенсивність рентгенівських ліній зростає, звужується ширина піків. Кристаліти, синтезовані з NH_4^+ -молибдатного електроліту, за розміром більші, ніж отримані з Na^+ -молибдатного (рис. 3.2, табл.3.1). Виявлено також відмінності у складі цих

оксидів після оброблення їх при 180°C (7 годин). На фоні широкого гало в оксидах, одержаних з NH_4^+ -молібдатного електроліту, ідентифіковано рефлекси Mo_4O_{11} , з Na^+ -молібдатного – ряд оксидів від Mo_4O_{11} до Mo_9O_{26} . Ефективність термодії впливає як на визначення модифікації сполуки (кристалічності, аморфності), так і на ступень окиснення молібдену.

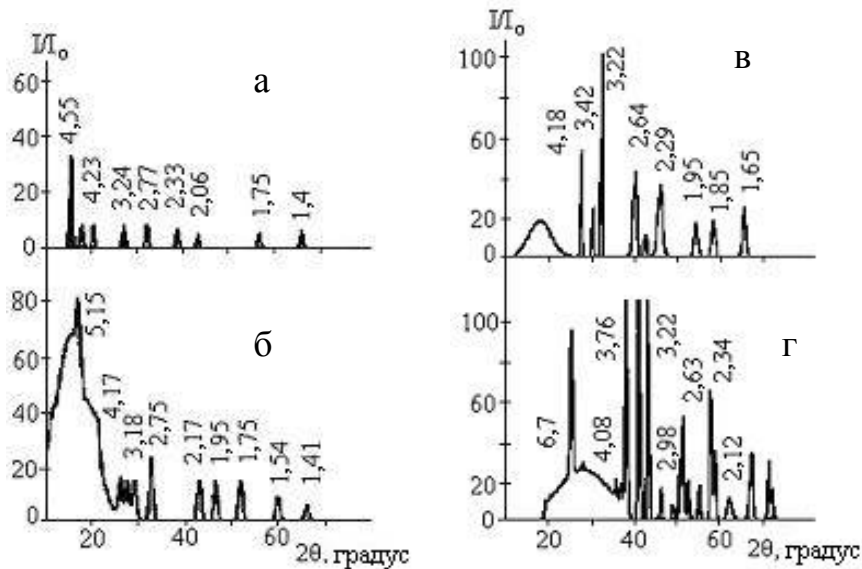


Рис. 3.2. Рентгенівські дифрактограми молібден оксидів з $t_{\text{обр}}=180^\circ\text{C}$ (а, б) та з $t_{\text{обр}}=260^\circ\text{C}$ (в, г). Електроліт: а, в – NH_4^+ -молібдатний; б, г – Na^+ -молібдатний

При $t_{\text{обр}}=260^\circ\text{C}$ протягом 7 годин (рис. 3.2) одержано такий же за складом оксид, як при високотемпературному короткочасному впливі (550°C , 5 хвилин). Збільшення $t_{\text{обр}}$ сприяє росту кристалітів оксиду, що наочно представлено при порівнянні інтенсивності рефлексів дифрактограм – рис. 3.2 та рис. 3.3.

Молібден оксид вищого ступеня окиснення (MoO_3) одержано з NH_4^+ -молібдатного електроліту з $t_{\text{обр}}=550^\circ\text{C}$ (70 хв). Його дифрактограма (рис. 3.3, а) відповідає такій MoO_3 хімічного реактиву промислового виробництва (рис. 3.3, б) і дифрактограмі MoO_3 з картотеки [33 (5–508)].

У результаті високотемпературного оброблення осадів (500°C , 3 і 7 год), одержаних з Na^+ -молібдатного електроліту (рис. 3.3, в, г), молібден(VI) оксид не утворюється. Продукт оброблення являє собою суміш нестехіометричних молібден оксидів і натрій-молібден оксидної сполуки. При термообробленні протягом 3 годин

утворюється суміш Mo_8O_{23} , Na_4MoO_5 , протягом 7 годин – суміш $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} .

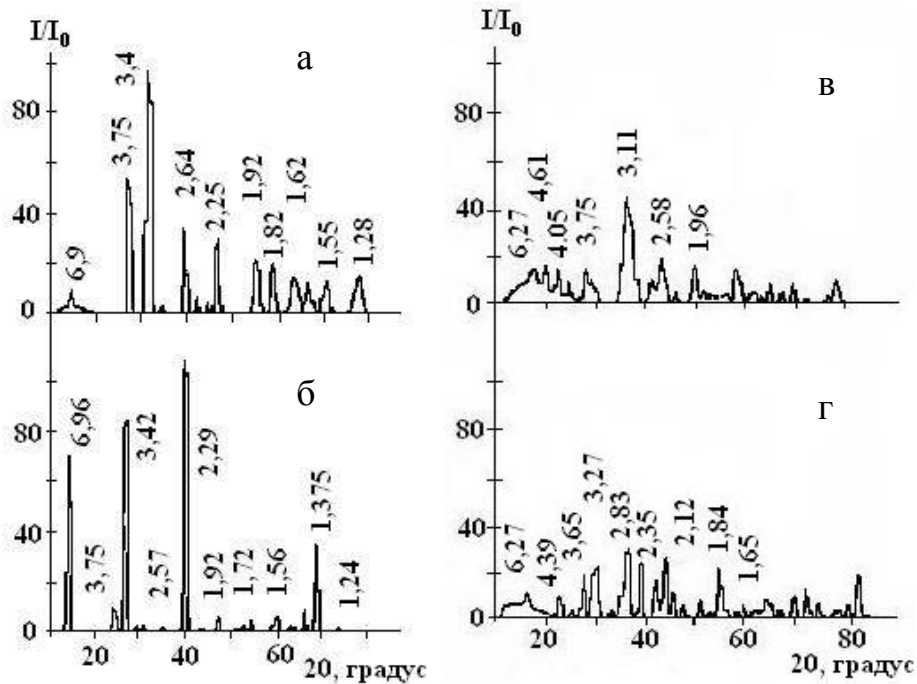


Рис. 3.3. Рентгенівські дифрактограми осадів, одержаних з електроліту: а – NH_4^+ -молібдатного з $t_{\text{обр}}=550^\circ\text{C}$ (70 хв); б – MoO_3 («Красный химик»); в – Na^+ -молібдатного з $t_{\text{обр}}=500^\circ\text{C}$ (3 год); г – Na^+ -молібдатного з $t_{\text{обр}}=500^\circ\text{C}$ (7 год)

Результати рентгенофазового аналізу синтезованих молібден оксидів підсумовані в таблицях 3.1 та 3.2.

Таблиця 3.1 – Результати рентгенофазового аналізу синтезованих молібден оксидів у залежності від умов синтезу

Молібдатний електроліт	$t_{\text{обр}}$, °C (τ , год)	Хімічний склад оксиду	Розмір кристалітів, нм	Посилання ASTM
NH_4^+ -	18 (5 год, вакуум)	Mo_9O_{26}	18,1	33(12-753)
Na^+ -	18 (5 год, вакуум)	Mo_8O_{23}	12,5	33(5-339)
NH_4^+ -	180 (10 год)	Mo_4O_{11}	21,5	33(5-337)
Na^+ -	180 (10 год)	Mo_4O_{11} - Mo_9O_{26}	21,1	33(12-755)
NH_4^+ -	260 (7 год)	Mo_9O_{26}	68,4	33(12-753)
NH_4^+ -	550 (1 год)	MoO_3	43,8	33(5-508)
«Красный химик»		MoO_3	55,2	33(5-508)
Na^+ -	500 (7 год)	$\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23}		
Na^+ -	500 (3 год)	Mo_8O_{23} , Na_4MoO_5		

Таблиця 3.2 – Величини міжплощинних відстаней (d, Å) синтезованих молібден оксидів

MoO ₃ «Красный химик»	MoO ₃	Mo ₈ O ₂₃	Mo ₉ O ₂₆	Mo ₄ O ₁₁	Na ₄ MoO ₅	Na ₂ MoO ₄
6,96	6,9	6,27	6,7	5,15	4,61	2,35
3,75	3,75	6,02	5,75	4,55	3,75	2,12
3,42	3,4	4,44(4,39)	4,18(4,08)	4,23(4,17)	2,58	1,65
2,57	2,64	4,05	3,88(3,76)	3,24	1,96	
2,29	2,25	3,65	3,42	2,85		
1,92	1,92	3,27	3,18(3,22)	2,77(2,75)		
1,72	1,82	3,11	2,92(2,98)	2,33		
1,56	1,62	2,99	2,68(2,63)	2,06		
1,375	1,55	2,54	2,34	1,84		
1,24	1,28	2,36	2,23(2,12-2,29)	1,75		
		2,12	1,92(1,95)	1,4(1,41)		
			1,85			
			1,65			
			1,54			

Наведені результати наочно демонструють широкі можливості електрохімічного способу для одержання Мо оксидів, завдяки підбору параметрів електролізу та режиму термооброблення. Можливо одержати не тільки різні нестехіометричні молібден оксиди, а також полімолібдати з каркасною структурою. Склад електроліту і наступне термооброблення осадів впливають на стехіометрію молібден оксиду, структуру кристалічної решітки та розмір кристалітів.

Визначення густини. Визначення густини молібден оксидів проводили, згідно методиці (Розділ 2). Результати наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Визначення густини Mo₄O₁₁

t _{обр} , °C	Параметри					
	J, г	P, г	N, г	G, г	Y, г	γ _д , г·см ⁻³
20	4,5575	5,3605	0,8030	7,7271	8,2741	2,96
180	4,5575	5,4875	0,9300	7,7271	8,4375	4,00
450	4,5575	5,5375	0,9800	7,7271	8,4982	4,43

J – вага порожнього пікнометру; P – вага пікнометру з оксидом; N – вага оксиду; G – вага пікнометру з розчинником; Y – вага пікнометру з оксидом та розчинником; γ – густина

Як розчинник використовували диметилформаїд із густиною $\gamma_1=0,9445 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Густина молибден оксиду росте з підвищенням $t_{\text{обр}}$.

3.1.2 Хімічні зв'язки та склад молибден оксидів

Хімічні зв'язки та склад молибден оксидів в залежності від умов синтезу визначали за допомогою термічного та ІЧ-спектрального аналізу.

ІЧ-спектри поглинання оксидів молибдену. ІЧ-спектр поглинання кристалічного оксиду MoO_3 виробництва заводу «Красный химик» (Росія) (рис. 3.4) наведено для порівняння зі спектрами синтезованих молибден оксидів. В спектрі спостерігаються смуги поглинання з максимумами, см^{-1} : 992, 868, 816, 682, 553, 506. Смуги поглинання з піковими значеннями, см^{-1} : 992, 868, 816 відповідають коливанням зв'язку $\text{Mo}=\text{O}$ за даними [69] для частот, см^{-1} : 990, 916, 867, 818. Велика кількість піків пояснюється ефектом спарювання. Широку смугу поглинання 580 см^{-1} відносять до коливань зв'язку $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$. На спектрі (рис. 3.4) ця смуга поділена додатково на ряд смуг.

ІЧ-спектри поглинання синтезованих молибден оксидів є функцією складу електроліту осадження й $t_{\text{обр}}$ осадів. Так, абсорбційні спектри осадів молибден оксидів, одержаних з натрій-молибдатного електроліту, суттєво відрізняються від одержаних для осадів з амоній-молибдатного.

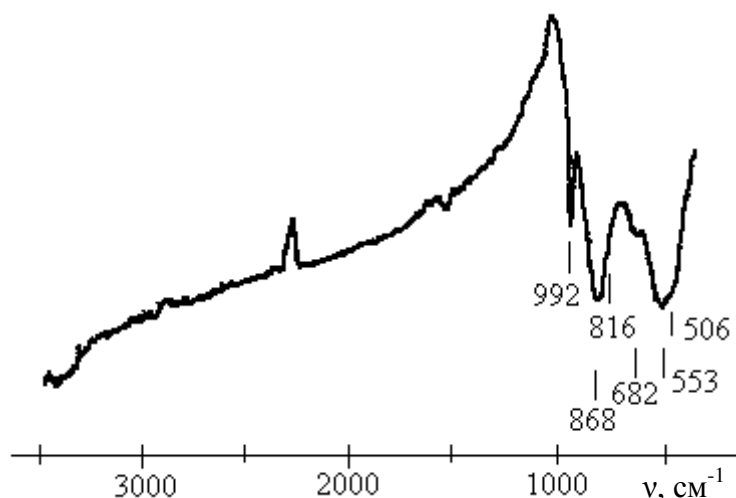


Рис. 3.4. ІЧ-спектр поглинання кристалічного оксиду MoO_3 виробництва заводу «Красный химик». ν – хвильове число (см^{-1}), також для рис. 3.5 – рис. 3.9

ІЧ-спектри поглинання молибден оксидів, одержаних із Na^+ -молибдатного електроліту. Спектри молибден оксидів наведено на рис. 3.5. Величини максимумів смуг поглинання цих спектрів відбито в таблиці 3.4. Зразки оксидів із $t_{\text{обр}}=18^\circ\text{C}$, а також 260°C містять гідратаційну та координаційну воду. Смуга поглинання 3430 см^{-1} відповідає коливанням зв'язку OH , а смугу з максимумом 1639 см^{-1} відносять до деформаційних коливань ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$), у яких вода координована у вигляді молекул [50]. Смуги поглинання в області $1000\div 500\text{ см}^{-1}$ відбивають коливання зв'язків молибдену з киснем. Спостерігаються відмінності в спектрах молибден оксидів у зазначеній області в залежності від термооброблення осадів: положення максимумів, їх інтенсивності, кількості смуг поглинання.

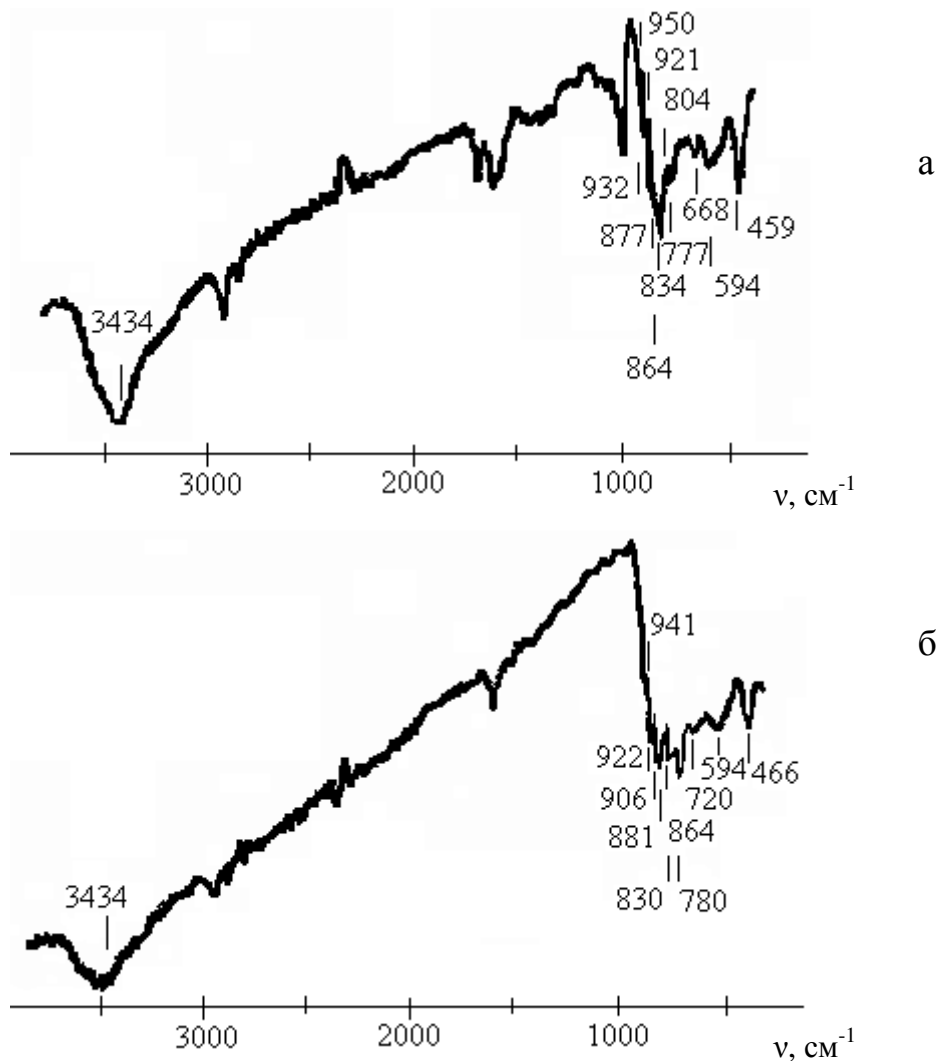


Рис. 3.5. Абсорбційні ІЧ-спектри Mo_8O_{23} , $t_{\text{обр}}=18^\circ\text{C}$ (а) та суміш Mo_4O_{11} з Mo_9O_{26} ($t_{\text{обр}}=260^\circ\text{C}$) (б), осаджених з натрій-молибдатного електроліту

Таблиця 3.4 – Максимуми смуг поглинання (см^{-1}) на ІЧ-спектрах молібден оксидів, одержаних із Na^+ -молібдатного електроліту в залежності від $t_{\text{обр}}$

Оксид	$t_{\text{обр}},$ $^{\circ}\text{C}$	Максимуми смуг поглинання, см^{-1}										
		3434	1630	1015	940	919	879	866	834	784	594	459
Mo_8O_{23}	18	3434	1630	1015	940	919	879	866	834	784	594	459
Mo_4O_{11} – Mo_9O_{26}	260	3434	1630	–	941	922, 908	881	864	834	780, 720	594	466
$\text{Mo}_8\text{O}_{23},$ Na_4MoO_5	500, 3 год	3434	1630	1015	968, 942	922, 909, 900	874	860	826	800, 773, 740	673, 600	453
$\text{Mo}_8\text{O}_{23},$ $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5},$ Mo_4O_{11}	500, 7 год	3434	1630	1015	966, 932	919, 906	893	867	825	800, 740, 713	653, 513, 500	466
MoO_3 «Красный химик»		–	–	–	–	–	992	868	816	682	553	506

Порівняння даних ІЧ-спектроскопії молібден оксидів з $t_{\text{обр}}$ 18 і 260°C (рис. 3.5) показує, що трансформація спектрів зі зміною $t_{\text{обр}}$ в області $18\div 260^{\circ}\text{C}$ незначна. На спектрах поглинання спостерігається деяке підвищення інтенсивності смуг поблизу 900 см^{-1} , що свідчить про упорядкування структури без її перебудови. При збільшенні $t_{\text{обр}}$ (рис. 3.6) підвищується інтенсивність смуг поглинання, їх кількість.

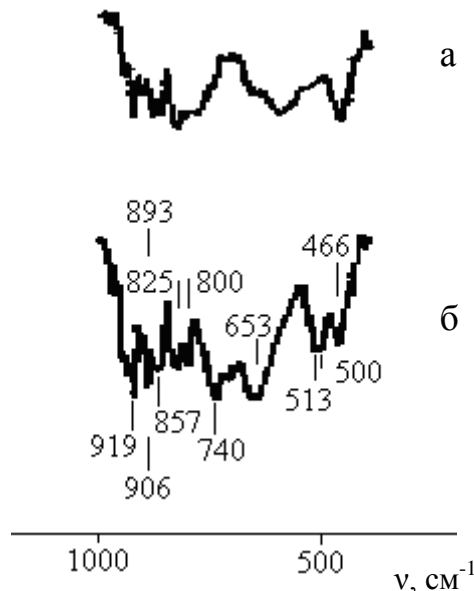


Рис. 3.6. Абсорбційні ІЧ-спектри Mo_8O_{23} , осадженого з натрій-молібдатного електроліту, $t_{\text{обр}}=500^{\circ}\text{C}$. Тривалість термооброблення (τ), год: а – 3; б – 7

Найбільш суттєва різниця спостерігається на спектрах нетермооброблених і термооброблених оксидів в області $800\div 500\text{ см}^{-1}$. Зміни пояснюються включенням абсорбованого Na^+ в Мо-оксидний каркас. Мо оксиди гігроскопічні – оброблений при 500°C (7 год) оксид (рис. 3.6), експонований на повітрі, містить воду – смуги поглинання 3430 і 1630 см^{-1} .

ІЧ-спектри поглинання молібден оксидів, одержаних із NH_4^+ -молібдатного електроліту. Спектри поглинання осадів, одержаних із NH_4^+ -молібдатного електроліту, оброблених при різних температурах, показані на рис. 3.7–3.8.

Спостерігається суттєва різниця в спектрах молібден оксидів, одержаних із NH_4^+ -молібдатного електроліту (рис. 3.7, а), і оксидів, одержаних з Na^+ -молібдатного електроліту (рис. 3.5,а). На спектрі (рис. 3.7, а) виявлено смуги поглинання 3139 і 1400 см^{-1} , відсутні на спектрі оксидів з Na^+ -молібдатного електроліту (рис. 3.5, а). Їх віднесено до коливань зв'язків, обумовлених іоном NH_4^+ [148].

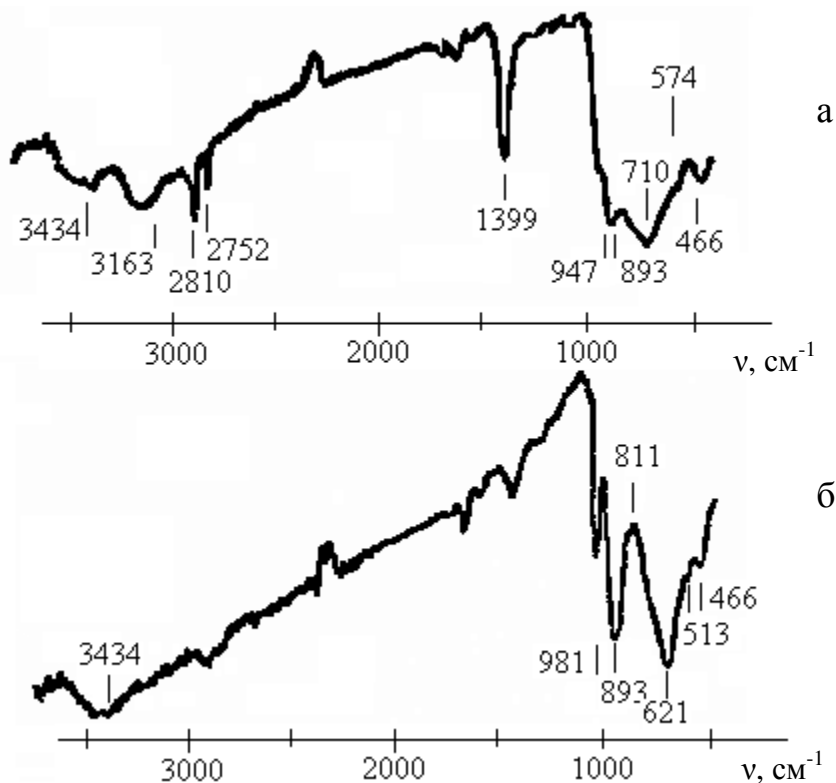


Рис. 3.7. Абсорбційні ІЧ-спектри молібден оксидів, осаджених з амоній-молібдатного електроліту в залежності від $t_{\text{обр}}$, $^\circ\text{C}$: а – Mo_4O_{11} (180°C); б – Mo_9O_{26} (260°C)

При $t_{\text{обр}}$ осаду 180°C виявлено смуги поглинання поблизу 3139 і 1400 см^{-1} (рис. 3.7, а). Але при $t_{\text{обр}}=260^{\circ}\text{C}$ на спектрі зникає смуга 3139 см^{-1} і помітно знижується інтенсивність смуги поглинання 1400 см^{-1} (рис. 3.7, б). При більш високій $t_{\text{обр}}$ осаду 550 і 680°C (рис. 3.8) смуги поглинання 3139 і 1400 см^{-1} на спектрах відсутні в результаті повного розкладання іона амонію з виділенням NH_3 .

Смуги поглинання в області $1000\div 500\text{ см}^{-1}$, що характеризують коливання зв'язків молибдену з киснем, в молибден оксиді з NH_4^+ -молибдатного електроліту також змінюються зі зміною температури оброблення (табл. 3.5).

Встановлено, що з підвищенням температури оброблення спостерігається тенденція підвищення інтенсивності смуг поглинання в області $900\div 800\text{ см}^{-1}$ і зниження в області $700\div 500\text{ см}^{-1}$. Це свідчить про трансформацію зв'язку $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ в $\text{Mo}=\text{O}$ при підвищенні $t_{\text{обр}}$.

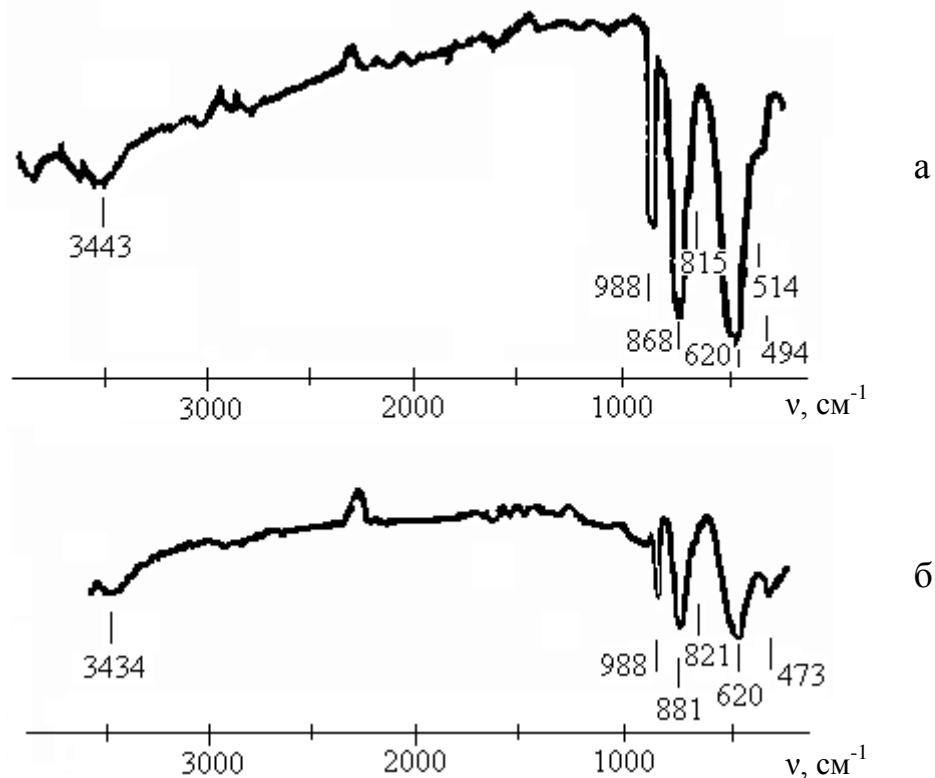


Рис. 3.8. Абсорбційні ІЧ-спектри MoO_3 , осажденного з амоній-молибдатного електроліту, в залежності від $t_{\text{обр}}$, $^{\circ}\text{C}$ (τ , хв): а – 550 (15); б – 680 (1,5)

Таблиця 3.5 – Максимуми смуг поглинання (см^{-1}) на ІЧ-спектрах осадів молібден оксидів, одержаних із NH_4^+ -молібдатного електроліту, в залежності від $t_{\text{обр}}$

Оксид	$t_{\text{обр}}, ^\circ\text{C}$	Максимуми смуг поглинання, см^{-1}									
		3434	3163	1630	1399	947	893	710	574	466	–
Mo_4O_{11}	180	3434	3163	1630	1399	947	893	710	574	466	–
Mo_9O_{26}	260	3434	–	–	1399	981	893	811	621, 513	466	–
Mo_9O_{26}	550 (15 хв)	3430	–	–	–	988	868	815	620, 519	494	–
MoO_3	680 (1,5 хв)	–	–	–	–	988	881	821	620	473	–
MoO_3	Крас.хим.	–	–	–	–	992	868	816	682	553	506

З підвищенням $t_{\text{обр}}$ відбувається велика градація спектра. Так, при $t_{\text{обр}}=18^\circ\text{C}$ на спектрі – 4 смуги поглинання, у той час як при $t_{\text{обр}}=550^\circ\text{C}$ їх кількість досягає 6.

Підсумком підвищення $t_{\text{обр}}$ осадів молібден оксидів понад 300°C є розкладання NH_4^+ -іону з виділенням NH_3 і перебудова хімічної структури молібден оксидів.

Порівняння спектрів поглинання молібден оксидів, одержаних з електролітів, що містять іони NH_4^+ чи Na^+ , виявляє значну роль цих іонів у формуванні хімічного складу молібден оксидів. Одержані дані свідчать про включення іонів NH_4^+ і Na^+ в осад. Можливо припустити механізм включення, виходячи з попередніх досліджень ванадій оксидів [4, 149]. Подібно останім, електролітично синтезовані молібден оксиди виявляють властивості іонообмінника. Можливе включення іонів NH_4^+ , Na^+ в молібден оксиди за іонообмінним механізмом.

Експериментальні роботи, пов'язані з ефектом термооброблення на осад, відкривають додатковий інструмент чи засіб тонкого керування стехіометричним складом молібден оксиду, вмістом у ньому води, абсорбованих іонів NH_4^+ , Na^+ , ступенем окиснення. Представлені результати є переконливим свідченням великих можливостей електрохімічного синтезу в одержанні широкого спектру нестехіометричних складів молібден оксидів.

ТГ-, ДТГ-, ДТА- криві нагрівання молібден оксидів. ТГ-, ДТГ-, ДТА- криві нагріву молібден оксидів, одержаних з NH_4^+ - і Na^+ -молібдатного електролітів, наведено на рис. 3.9. Спостерігається істотна різниця в дериватограмах цих оксидів. Вони проаналізовані в порівнянні один з одним.

Дериватограма осаду молибден оксиду, одержаного з натрій-молибдатного електроліту. Зразок оксиду масою 200 мг при нагріванні втрачав масу до $t=460^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.9, а). Втрата відбувається у два етапи. На 1-му етапі (до 210°C) втрата максимальна і здійснюється з витратою енергії – ендотермічний ефект (120°C) на кривій ДТА. Приблизно визначено число n (кількість гідратної води) у складі оксиду. За даними термічного та рентгенофазового аналізів формула оксиду відповідає хімічному складу $\text{MoO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (область гомогенності $y=2,75 \div 2,88$, $n=1,33 \div 1,35$). Кількість слабо пов'язаної з оксидом води, що втрачається на 1-му етапі нагрівання, оцінюється величиною 1 моль H_2O / 1 моль оксиду. На ДТА-кривій відбито ряд термоэффектів. Екзотермічний ефект (410°C) відповідає кристалізації молибден оксиду.

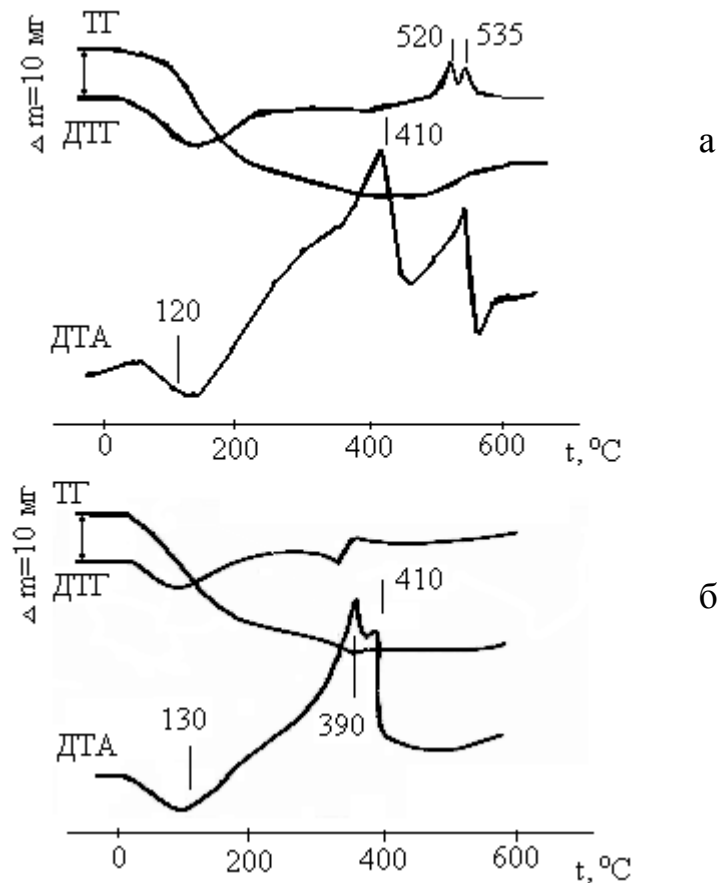


Рис. 3.9. ТГ-, ДТГ-, ДТА- криві нагрівання молибден оксиду. Електроліт: а – натрій-молибдатний; б – амоній-молибдатний

При температурі вище 460°C маса зразка додається, і свідчить про процеси окиснення. На кривій ДТА спостерігається дублетний максимум ($520, 535^{\circ}\text{C}$).

Відбувається термохімічна реакція включення в структуру молібден оксиду іонів натрію з утворенням складних натрій-молібден оксидних сполук.

Дериватограма осаду молібден оксиду, одержаного з амоній-молібдатного електроліту. Дериватограма (рис. 3.9, б) збігається з наведеною вище для осадів з Na^+ -молібдатного електроліту лише в початковій стадії нагрівання – втрата слабо пов'язаної води до 200°C . З підвищенням температури ($200\div 410^\circ\text{C}$) спостерігається істотна різниця в дериватограмах оксидів, одержаних із різних електролітів. На відміну від рис. 3.9, а (крива ТГ), що має дві ділянки з різним нахилом втрати маси, на рис. 3.9, б криві ТГ мають три ділянки з різним нахилом. Це пояснюється втратою маси, що пов'язана з розкладанням іона амонію, який входить до складу осаду. Розкладання відбувається з витратою енергії – ендотермічний ефект (390°C). На ендотермічний ефект поблизу цієї температури накладається екзотермічний ефект, пов'язаний із кристалізацією оксиду ($400\div 410^\circ\text{C}$). В області $520\div 530^\circ\text{C}$ на дериватограмі рис. 3.9, б немає термoeфектів, характерних для оксидів (рис. 3.9, а). Подібно іншим оксидам металів, молібден оксиди виявляють властивості іонообмінника. Склад оксиду відповідає формулі – $\text{Mo}_4\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot z\text{NH}_3$. Поява третьої ділянки в області $330\div 350^\circ\text{C}$ на кривій ТГ пояснюється наявністю в складі оксиду іонів NH_4^+ , що розкладаються при нагріванні з виділенням аміаку. За термогравіметричним і рентгенофазовим аналізами визначено невідомі (n, z) у формулі оксиду: $\text{Mo}_4\text{O}_{11}\cdot 2,13 \text{H}_2\text{O}\cdot 0,13 \text{NH}_3$. Молібден оксид, одержаний з NH_4^+ -молібдатного електроліту, більш гідратований, ніж одержаний з Na^+ -молібдатного.

3.1.3 Морфологія поверхні молібден оксидів

Морфологію поверхні Мо оксидів у залежності від умов синтезу визначали за допомогою аналізу профілю та зображення поверхні осаду в АСМ [131].

Аналіз профілю поверхні осаду молібден оксидів. Профілограми поверхні Мо оксидів відображені на рис. 3.10 для зразків масою 1,17 мг та 1,20 мг з $t_{\text{обр}}=180^\circ\text{C}$ (10 год) та нетермообробленого відповідно. Для термообробленого зразка

значення шорсткості на мікрорівні становлять: а) по всьому скану 1x1 мкм: $Ra=2,26$ нм; $Rd=3,34$ нм; б) по прямокутнику 0,5x0,5 мкм: $Ra=1,60$ нм; $Rd=1,23$ нм.

Для нетермообробленого зразка визначено шорсткість поверхні: при площі проєкції 10000 мкм² площа поверхні дорівнює 10175,61 мкм², тобто коефіцієнт шорсткості становить 1,0175. На профілограмі визначені рівні осаду, а також металевої основи. Рельєф основи дуже розвинутий, тому рельєф осаду, повторюючи рельєф основи, також розвинутий у випадках двох зразків.

На макрорівні для термообробленого зразка (180°C) ефективна площа поверхні в області 100x100 мкм, встановлена у АСМ, дорівнює 117%, встановлена у профілометрі – 111,9%.

Для визначення товщини (δ) осаду оксиду обрано середні рівні основи та осаду. Одержані значення: $\delta=2,56$ мкм – для нетермообробленого зразку, $\delta=2,50$ мкм – $t_{обр}=180^\circ\text{C}$. Товщина зразка оксидного осаду з $t_{обр}=180^\circ\text{C}$ та масою 0,75 мг, виходячи з представлених профілограм, обчислюється значенням 1,6 мкм.

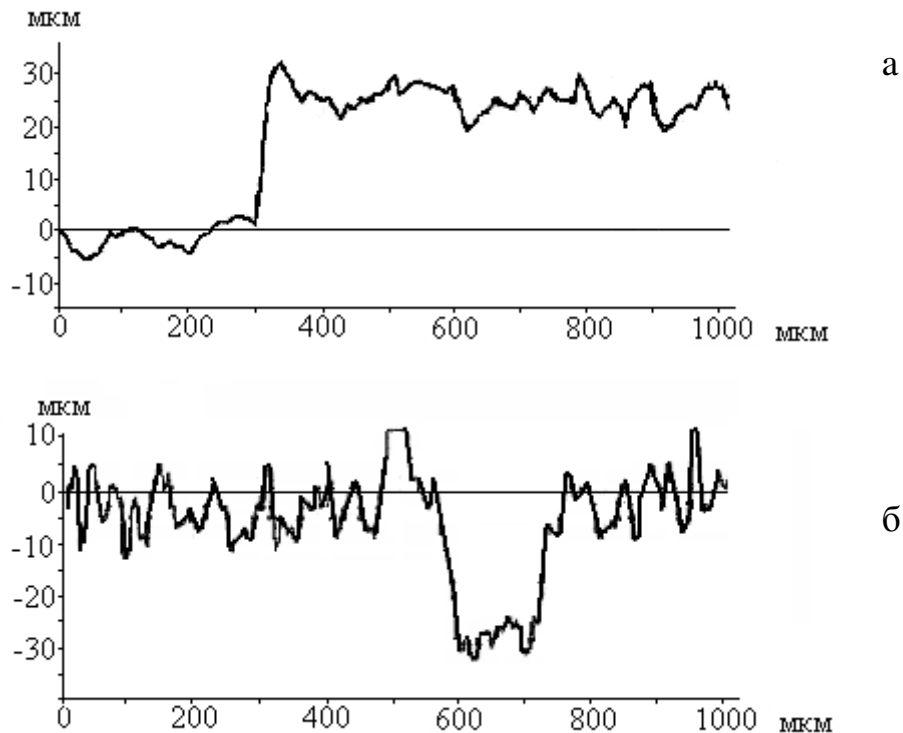


Рис. 3.10. Профілограма поверхні осаду Mo_4O_{11} : а – $m=1,17$ мг, $t_{обр}=180^\circ\text{C}$ (10 год); б – $m=1,2$ мг, $t=18^\circ\text{C}$

Значення товщини досліджуваного термообробленого зразка, одержане за допомогою профілограми, співпадає з обчисленим на підставі (3.1):

$$\gamma_d = \frac{m}{V} = \frac{m}{\delta \cdot S}, \quad (3.1)$$

де S – площа поверхні, ($1,0 \text{ см}^2$);

γ_d – значення густини (табл.3.3) для нетермообробленого (20°C) та термообробленого (180°C) зразка відповідно $2,96 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ та $4,0 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Для маси зразка $m=0,75 \text{ мг}$ товщина дорівнює $2,53 \text{ мкм}$ та $1,85 \text{ мкм}$ відповідно

Аналіз зображення поверхні осаду молібден оксидів у АСМ. Морфологія поверхні осадів молібден оксидів є функцією складу електроліту і температури оброблення. Зображення поверхні осаду молібден оксидів, одержаних з натрій- та амоній-молібдатних електролітів і термооброблених при 180 і 260°C , здійснені в АСМ, наведено на рис. 3.11 та рис. 3.12. Осад являє утворення, яке складається з паралельних, компактно укладених пластин, орієнтованих перпендикулярно до поверхні основи.

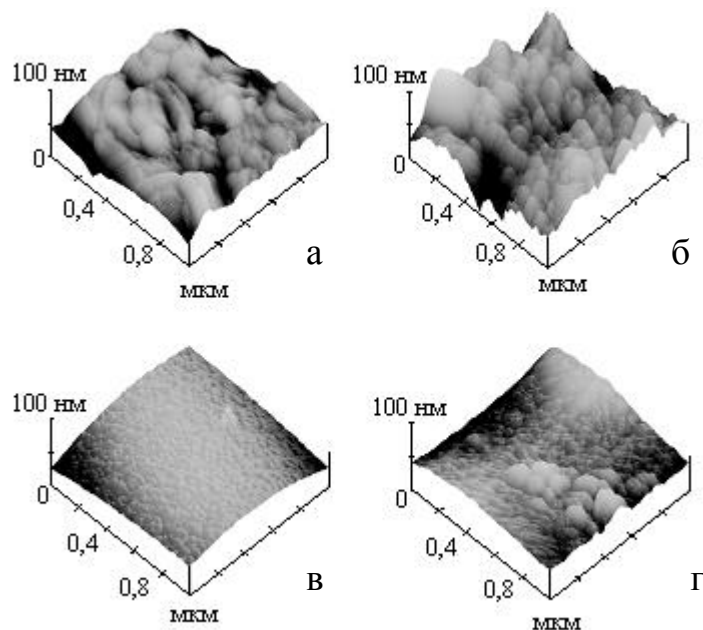


Рис. 3.11. Зображення поверхні осадів молібден оксидів у АСМ. Електроліти: а, б – Na^+ -молібдатний; в, г – NH_4^+ -молібдатний. $t_{\text{обр}}$, $^\circ\text{C}$: а, в – 260 ; б, г – 180

При термообробленні протікають інтенсивні процеси релаксації механічних напруг внаслідок різниці значень лінійного коефіцієнту термічного розширення основи та оксидів. Це призводить до розтріскування та відшаровування осаду.

Рельєф осаду, одержаного з натрій-молібдатного електроліту, залежить від рельєфу поверхні електрода, у той час як для осаду з амоній-молібдатного електроліту цей вплив менш істотний, і поверхня представляється досить гладкою.

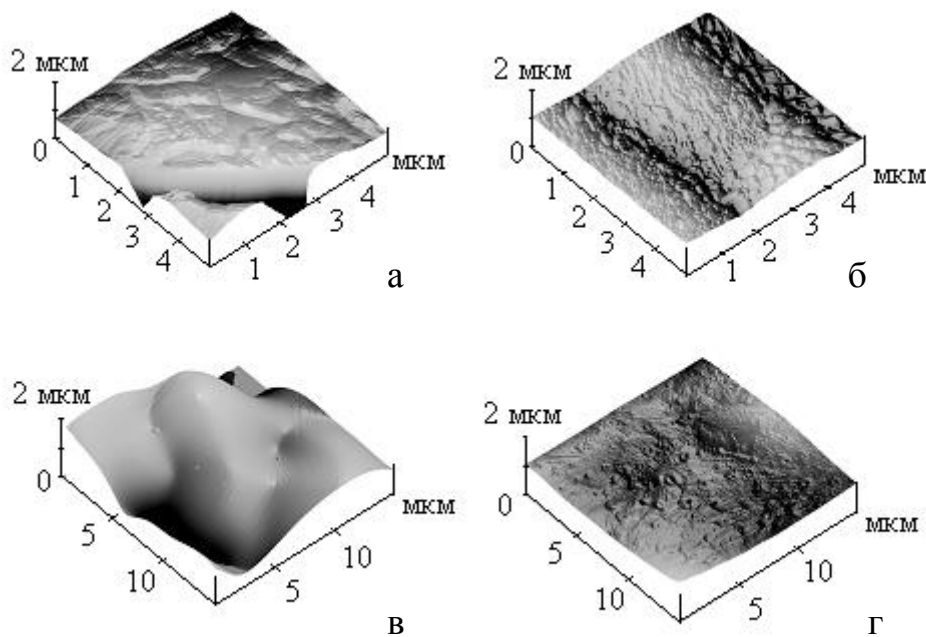


Рис. 3.12. Зображення поверхні осадів молібден оксидів у АСМ. Електроліти: а, б – Na^+ -молібдатний; в, г – NH_4^+ -молібдатний. $t_{\text{обр}}$, °C: а, в – 260; б, г – 180

На характер макрорельєфу зразків, одержаних з NH_4^+ -молібдатного електроліту, впливає температура оброблення осаду. В міру підвищення температури змінюється морфологія поверхні від зернистої для нетермооброблених оксидів до грубозернистої ($t_{\text{обр}}=450^\circ\text{C}$) і блокової ($t_{\text{обр}}=600^\circ\text{C}$) – рис. 3.13 та рис. 3.14.

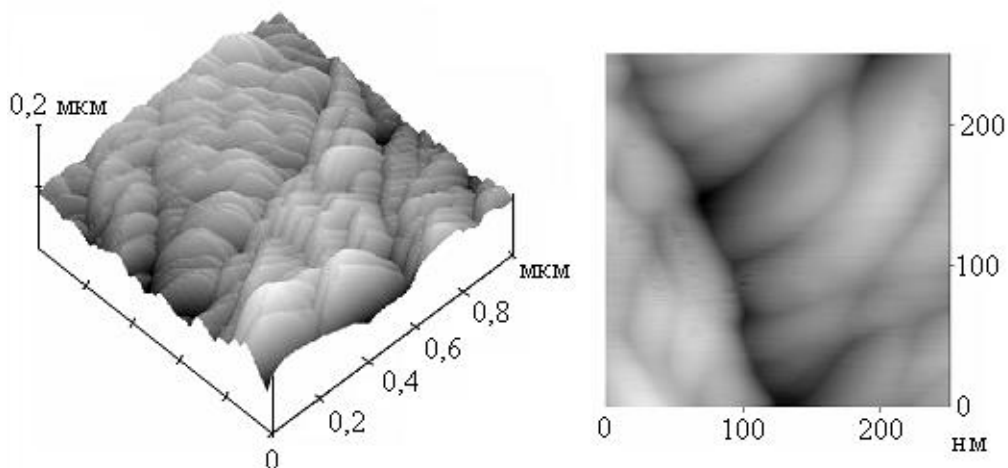


Рис. 3.13. Зображення поверхні MoO_3 в АСМ. $t_{\text{обр}}=450^\circ\text{C}$ (15 хв)

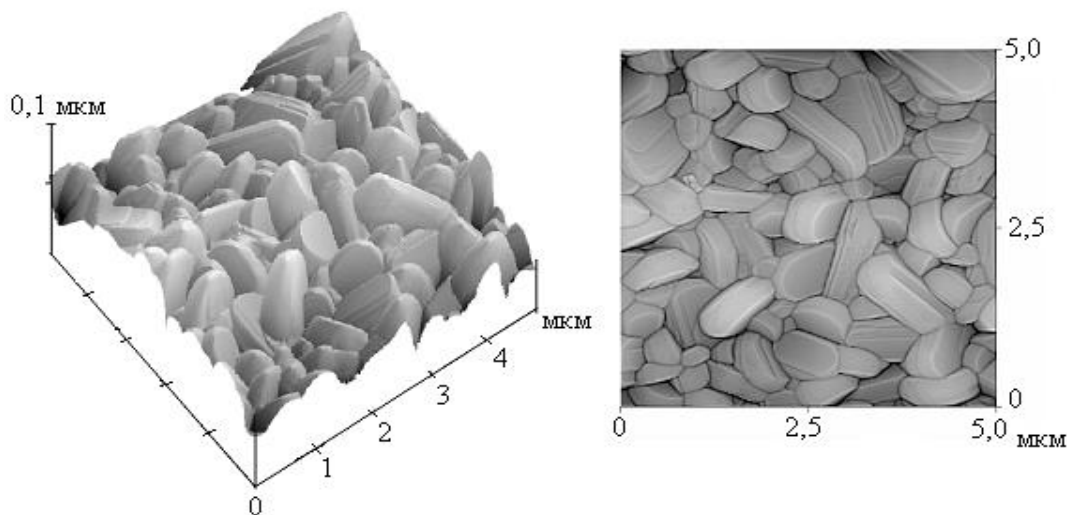


Рис. 3.14. Зображення поверхні MoO_3 в АСМ. $t_{\text{обр}}=600^\circ\text{C}$ (5 хв)

Тенденція зростання розмірів зерна простежується в зразках з високотемпературним обробленням. При $t_{\text{обр}}=450^\circ\text{C}$ (15 хв) зерна мають подовжену форму з розмірами: довжина – $(60\div 350)$ нм, ширина – $(2\div 85)$ нм, висота – $(5\div 25)$ нм. Шорсткість поверхні по полю 5×5 мкм – 9 нм. Блоки при $t_{\text{обр}}=600^\circ\text{C}$ (1,5 хв) є результатом коагуляції зерен. Лінійний розмір блоків висотою 1000 нм дорівнює $250\div 1500$ нм. Шорсткість поверхні 140 нм.

Для нетермооброблених оксидів еліпс найкраще апроксимує форму зерна. Розміри зерен у нетермообробленому оксиді: довжина $(7\div 25)$ нм (рис. 3.15) та $(12\div 35)$ нм (рис. 3.16), висота зерна – $0,5\div 5,0$ нм. Шорсткість поверхні нетермооброблених зразків – близько $(1,0\div 1,2)$ нм.

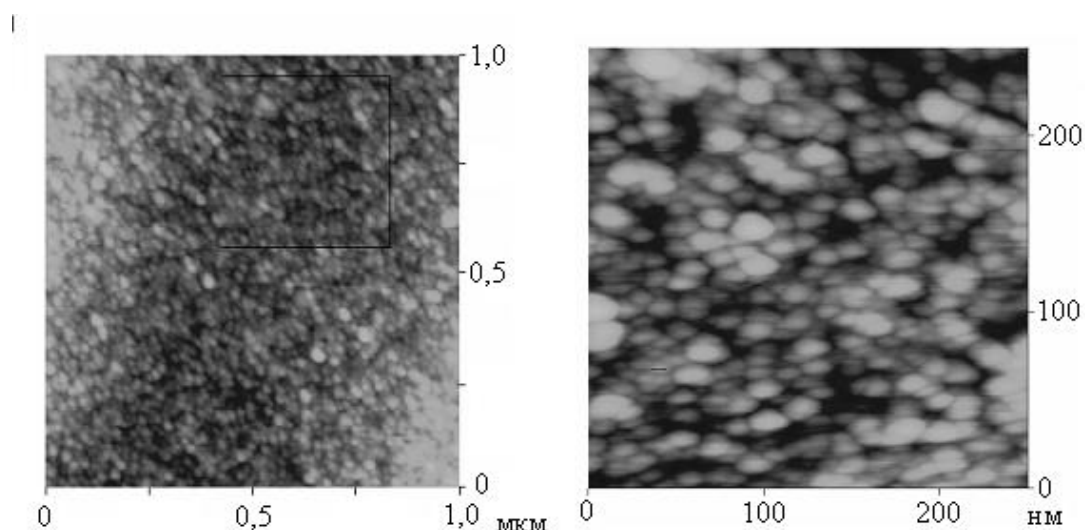


Рис. 3.15. Зображення поверхні Mo_9O_{26} в АСМ. $t_{\text{обр}}=18^\circ\text{C}$

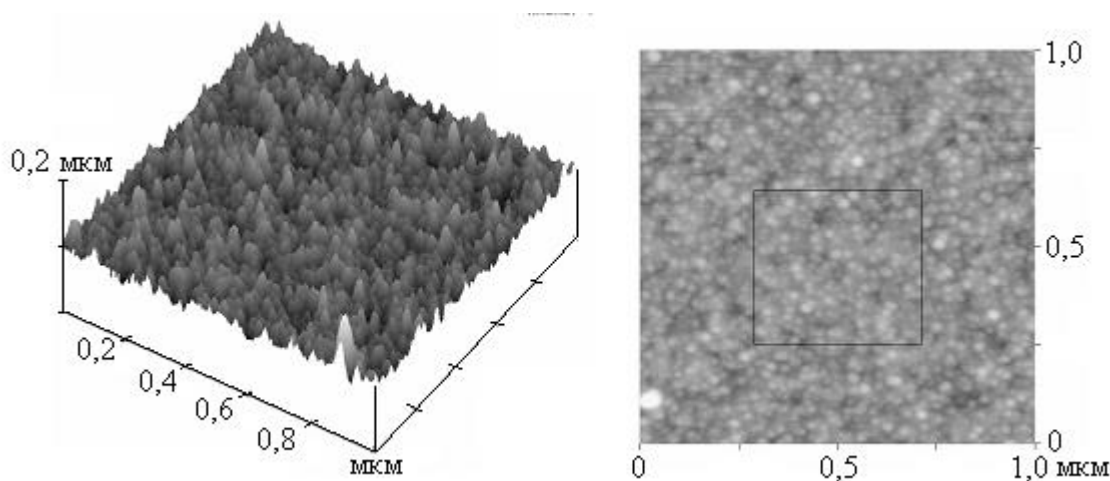


Рис. 3.16. Зображення поверхні Mo_8O_{23} в АСМ. $t_{\text{обр}}=18^\circ\text{C}$

Аналіз гістограм розподілу зерен за розмірами в осадах і висот точок поверхні осадів молібден оксидів, одержаних з Na^+ - та NH_4^+ -молібдатних електролітів, дозволяють судити про характер формування їх у процесі осадження на катоді (рис. 3.17).

Порівняння гістограм розподілу за розмірами зерен свідчить про те, що з амоній-молібдатних електролітів виділяються осадки з більш однорідною кристалічною структурою з визначеною кристалографічною орієнтацією зерен. Для осадів, одержаних з Na^+ -молібдатних електролітів, характерний широкий розкид розмірів зерен, чітко виражений після термооброблення при 260°C , що обумовлено укрупненням зерен під впливом високої температури.

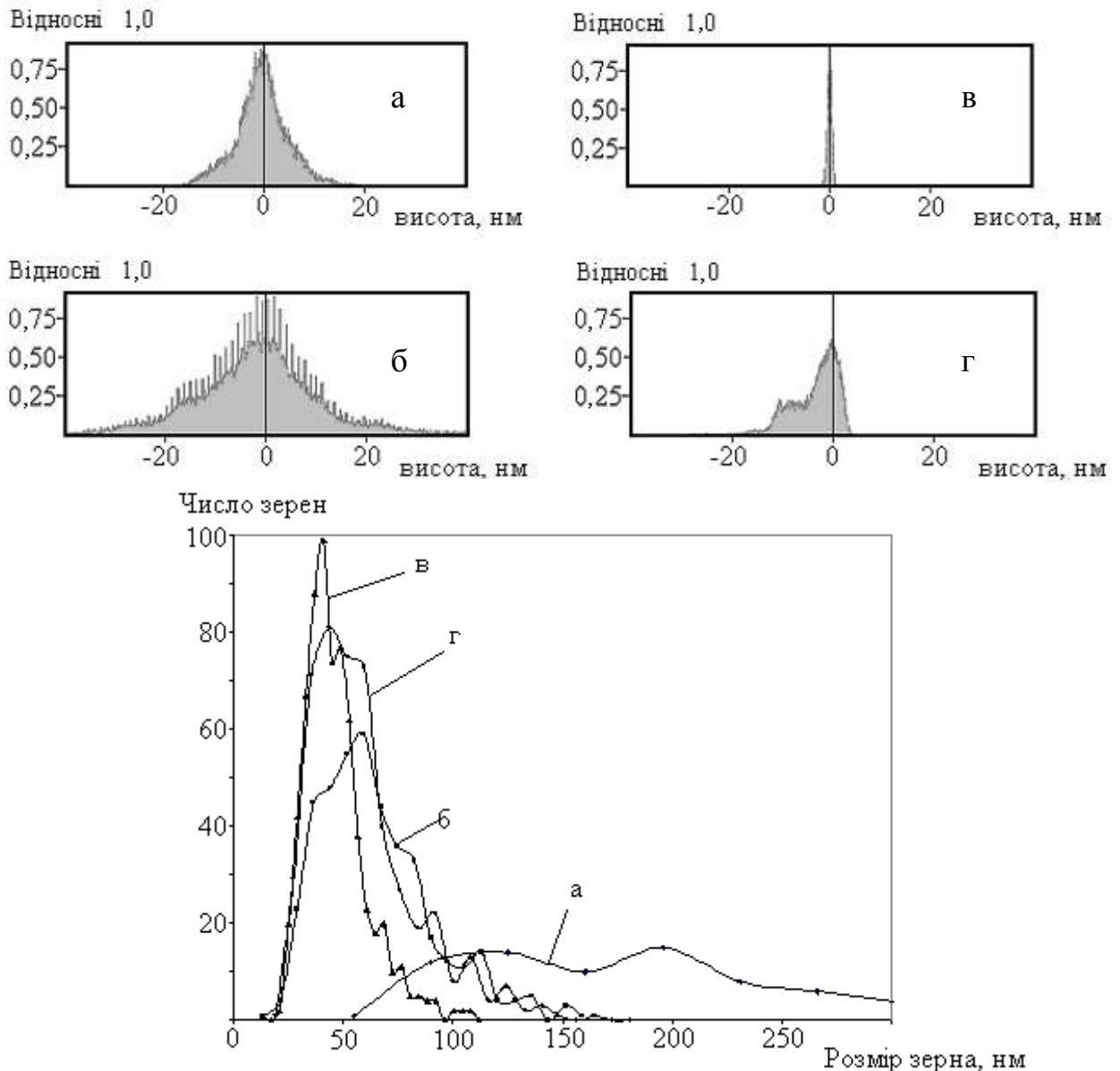


Рис. 3.17. Гістограми розподілу. а, б, в, г – розподіл висот точок поверхні. Електроліти: а, б – Na^+ ; в, г – NH_4^+ . д – розподіл зерен за розмірами в осадах, $t_{\text{обр}}, ^\circ\text{C}$: а, в – 260; б, г – 180

Гістограма розділу піків на поверхні осадів, одержаних з Na^+ -молібдатного електроліту, свідчить про більш високу однорідність поверхні однієї мікроструктури з рівномірним чередуванням піків і западин. Очевидним наслідком у цьому випадку може бути знижена поверхнева активність матеріалу при нанесенні його у виді компактного покриття.

Визначення адгезії та механічної стійкості синтезованих осадів. В табл. 3.6 наведені одержані в результаті багаторазових випробувань орієнтовні значення

товщини покриття молібден оксидів на основі зі сталі 12X18H9T, вище якого відбувається їх повне руйнування за лінією вигину зразка.

На алюмінієвій основі вказані значення у 2-3 рази вище, однак відрізняються незадовільним відтворенням. Наведені результати визначають граничну товщину покриття молібден оксидів, вище якої адгезія та механічна стійкість дорівнює нулю. Чим вище температура оброблення, тим менше товщина покриття, нижче якої зберігаються достатня адгезія та механічна стійкість.

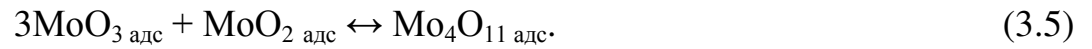
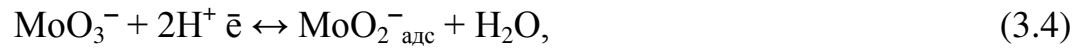
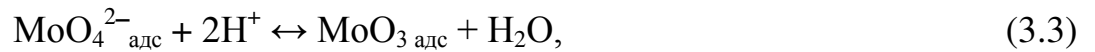
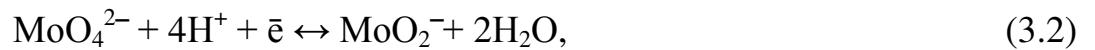
Порушення товщини виникає внаслідок укрупнення кристалів при термообробленні та послаблення зв'язків між частинками по межі зерен при одночасній дії різниці теплового лінійного розширення покриття та основи. Для нетермооброблених осадів погіршення указаних характеристик також може бути наслідком впливу внутрішньої напруги, яка зростає по мірі збільшення товщини покриття з появою тенденції до ламкого руйнування.

Таблиця 3.6 – Орієнтовні граничні значення товщини покриття молібден оксидів, за яких відбувається їх відрив і повне руйнування за лінією згину зразка (основа – сталь 12X18H9T, алюміній)

Матеріал, мкм	Гранична товщина покриття (мкм) при температурі оброблення, °С			
	18	180	250	350
12X18H9T	10÷15	3÷5	1,5÷3,0	0,5÷1,0
Al	35÷50	25÷30	7,0÷12,0	2,0÷5,0

Розглядаючи деякі фізичні та фізико-хімічні характеристики, які визначають експлуатаційні властивості синтезованих осадів на основі зі сталі 12X18H9T та алюмінію, показано, що адгезія та механічна стійкість осадів знаходяться в протилежній залежності від товщини покриття та температури оброблення.

Синтезований електрохімічно нестехіометричний оксид Mo_4O_{11} є достатньо стійкою хімічною сполукою. Вона утворена з окремих фрагментів, які виділяються в результаті протікаючих на катоді електродних реакцій в відповідних умовах електролізу [150, 151]. Схему сумарного електродного процесу можна представити наступним рядом реакцій [2]:



Стандартні потенціали наведених реакцій близькі за величиною (+0,2 В)÷(+0,35 В) [152].

На підставі одержаних даних можна рекомендувати для випробування у тонкошарових електродах літієвого ХДС молібден оксиди з $t_{\text{обр}}=180^\circ\text{C}$.

3.2 Електрохімічні характеристики молібден оксидів у редокс-реакції з літієм

3.2.1 Розрядно-зарядні характеристики

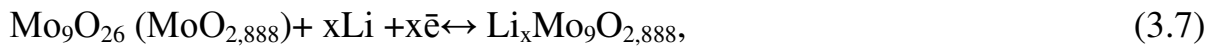
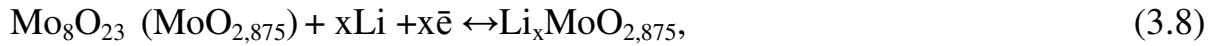
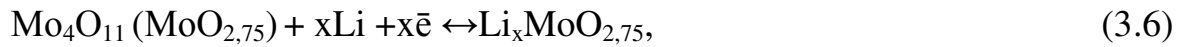
Для визначення електрохімічних параметрів молібден оксидів у редокс-реакції із іонами літію в рідинних апротонних [153] та полімерних електролітах (первинної та зворотної розрядно-зарядної ємності, а також кулонівської ефективності циклування) [154, 155] проводили гальваностатичне розрядно-зарядне циклування.

Досліджено закономірності впливу маси (m , $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$) та температури оброблення ($t_{\text{обр}}$, $^\circ\text{C}$) осадів при синтезі, густини розрядного струму (i , $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$) та числа циклів на значення питомої розрядної ємності ($Q_{\text{розр}}$, $\text{мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$) молібден оксидів.

Молібден оксиди, одержані з амоній-молібдатного електроліту, в макеті літієвого акумулятору з рідинним апротонним електролітом. Дослідження цієї серії проведено в макеті літієвого ХДС з Мо-оксидними електродами в електроліті складу $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$ у суміші ЕК з ПК (1:1 об'ємних). Молібден оксиди були осаджені з амонійного електроліту на сітці з нержавіючої сталі.

Вихідна величина напруги розімкненого ланцюга (НРЛ) джерела струму Мо-оксид / Лі становить $3,30\div 3,65 \text{ В}$.

З літературних джерел [40, 41] можливі наступні реакції нестехіометричних молібден оксидів у літєвому акумуляторі:



Характер розрядних кривих молібден оксидів залежить від $t_{\text{обр}}$ (рис. 3.18). При розряді ХДС на основі суміші молібден оксидів з $t_{\text{обр}}=18^\circ\text{C}$ розрядна напруга плавно знижується від 3,5 до 1,1 В без різких перегинів (рис. 3.18, а, крива 1). З підвищенням температури оброблення ($180\div 260^\circ\text{C}$) на первинних розрядних кривих оксидів Mo_4O_{11} та Mo_9O_{26} спостерігаються горизонтально-похилі ділянки напруги (рис. 3.18, а, криві 2 та 3).

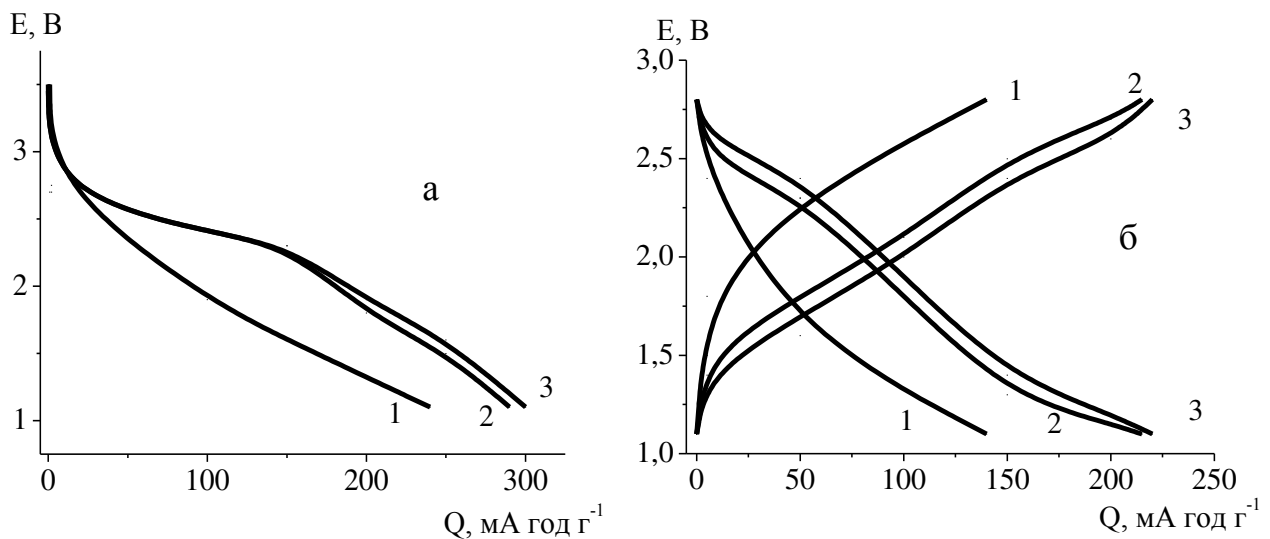


Рис. 3.18. Первинні розрядні криві (а) та розрядно-зарядні криві 10-го циклу (б) Мо-оксидів в залежності від температури оброблення ($t_{\text{обр}}$, $^\circ\text{C}$): 1 – Mo_4O_{11} , Mo_9O_{26} (18); 2 – Mo_4O_{11} (180); 3 – Mo_9O_{26} (260). $i_{\text{розр}}=i_{\text{зар}}=0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Значення $Q_{\text{розр}}$ молібден оксидів залежать також від температури оброблення осадів. Первинна $Q_{\text{розр}}$ тонкошарових нетермооброблених електродів з активною

масою $4 \div 6 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ складає $240 \div 300 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при $E_{\text{розр}}^{\text{кінц}} = 1,1 \text{ В}$ (рис. 3.19,а). При циклуванні спостерігається зниження $Q_{\text{розр}}$. На 10-му циклі (рис. 3.19,б) вона знижується до $140 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Для термооброблених (180 та 260°C) у 10-му циклі $Q_{\text{розр}}$ досягає $200 \div 220 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

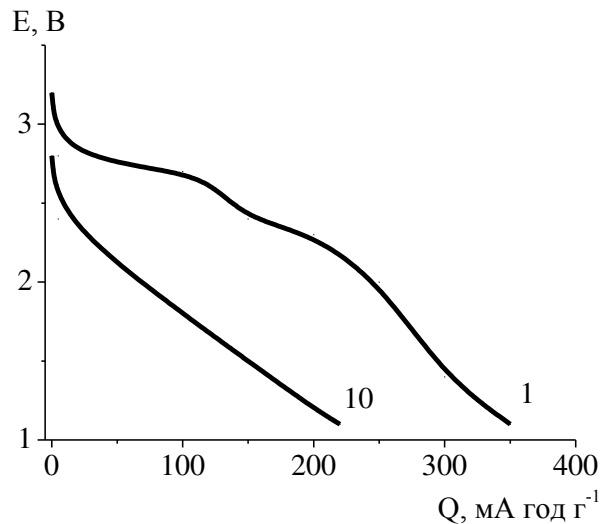


Рис. 3.19. Первинна розрядна крива та розрядна крива 10-го циклу системи MoO_3 / Li . Цифри біля кривих – номери циклів. $i_{\text{розр}} = i_{\text{зар}} = 0,05 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$

Характер первинної розрядної кривої оксиду MoO_3 з $t_{\text{обр}} = 550^\circ\text{C}$ (70 хв) визначається двома горизонтальними ділянками – 2,8 та 2,4 В (рис. 3.19), що узгоджується з літературними даними [43], але при циклуванні вони зникають. З циклуванням активний матеріал становиться дрібнодисперсним, та профіль розрядної кривої подібен профілю аморфного матеріалу, тобто без горизонтальних ділянок. В електроді MoO_3 ($4,6 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$) первинна $Q_{\text{розр}}$ складає $350 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при $E_{\text{розр}}^{\text{кінц}} = 1,1 \text{ В}$, та $220 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ на 10-му циклі.

При порівнянні залежності розрядної первинної та зворотної (10-й цикл) ємності оксиду Mo_4O_{11} ($t_{\text{обр}} = 180^\circ\text{C}$) від його маси спостерігається така закономірність: при збільшенні маси оксиду первинна та зворотна (10-й цикл) $Q_{\text{розр}}$ падають (рис. 3.20). Це пояснюється тим, що синтезований матеріал має властивості напівпровідника електричного струму (з масою зростає IR-складова).

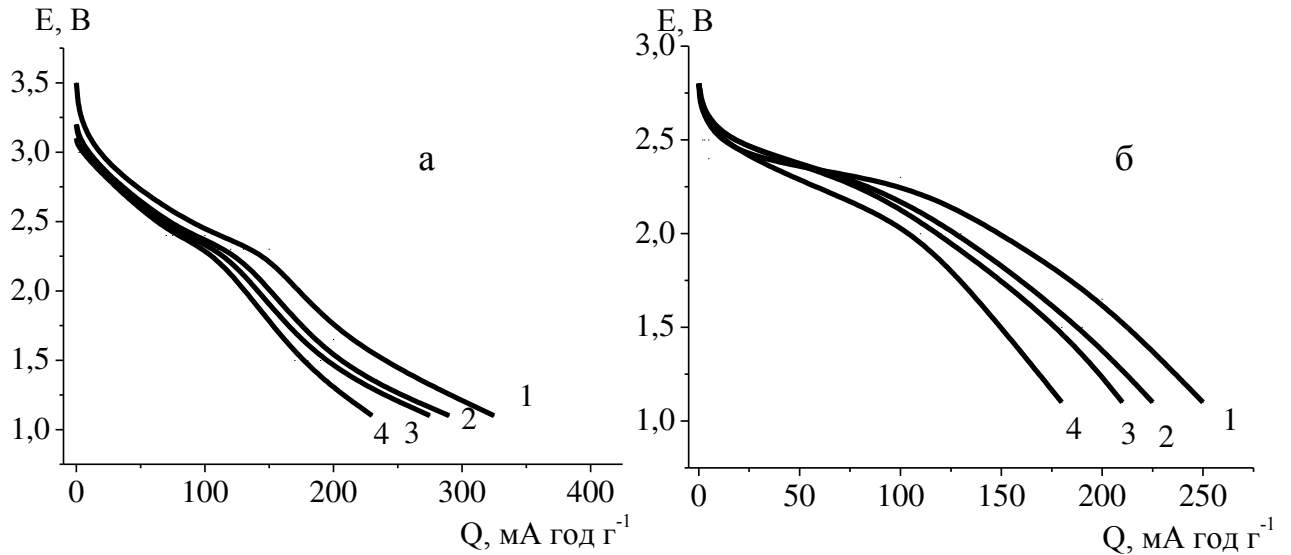


Рис. 3.20. Розрядні криві оксиду Mo_4O_{11} в залежності від його маси для 1-го (а) та 10-го циклів (б). $i_{\text{розр}}=0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $i_{\text{зар}}=0,035 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Цифри біля кривих – $m, \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$: 1 – 1,5; 2 – 4,5; 3 – 9,9; 4 – 21,9

Зворотна ємність $Q_{\text{розр}}$ оксиду Mo_4O_{11} масою $1,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ також змінюється при циклуванні (рис. 3.21): на 1-му циклі складає – $340 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, на 27-му – $250 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$.

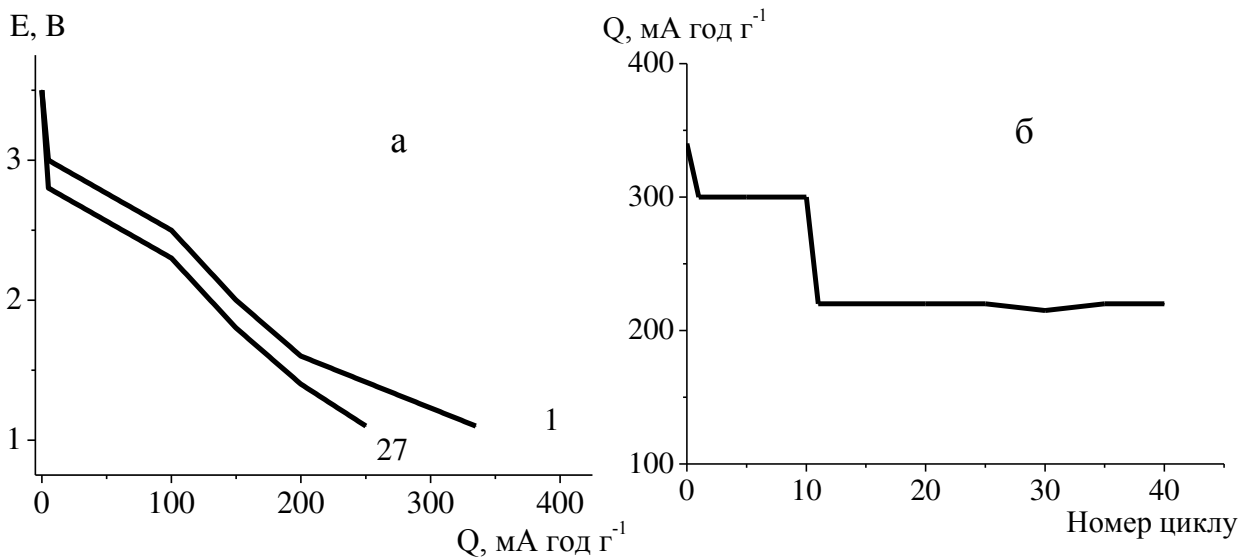


Рис. 3.21. Розрядні криві 1-го та 27-го циклів (а) та зміна розрядної ємності (б) оксиду Mo_4O_{11} в залежності від номеру циклу (цифри біля кривих). $i_{\text{розр}}=0,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1÷10 цикли), $i_{\text{розр}}=0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (11÷40 цикли), $i_{\text{зар}}=0,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Залежність розрядної ємності від густини розрядного струму макету ХДС $\text{Mo}_4\text{O}_{11}/\text{Li}$ представлено на рис. 3.22. З підвищенням густини струму від $0,03 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ до $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ $Q_{\text{розр}}$ змінюється майже лінійно ($280 \div 210 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$).

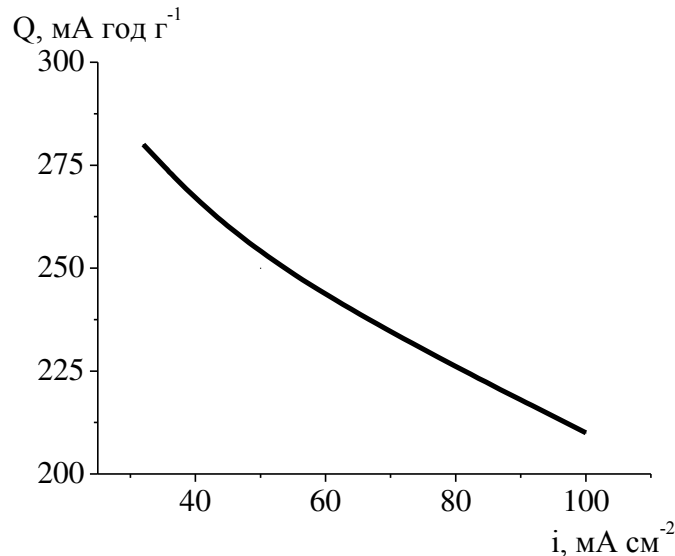


Рис. 3.22. Залежність розрядної ємності від густини розрядного струму макету ХДС $\text{Mo}_4\text{O}_{11}/\text{Li}$

Молібден оксиди, одержані з натрій-молібдатного електроліту, в макеті літієвого акумулятору з рідинним апротонним електролітом. Дослідження цієї серії проведено в макеті літієвого джерела струму 2325 з Мо-оксидними електродами в електроліті складу $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$ у суміші ЕК:ПК (1:1 об'ємних). На рис. 3.23 показано розрядні криві в 1-му (а) та 10-му циклах (б) для Мо-оксидів масою $10 \div 20 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ в залежності від температури оброблення ($t_{\text{обр}}=18, 180^\circ\text{C}$).

Характер розрядних кривих молібден оксиду, одержаного з натрій-молібдатного електроліту, не залежить від $t_{\text{обр}}$ осадів в інтервалі $18 \div 180^\circ\text{C}$. При розряді ХДС на основі молібден оксиду з $t_{\text{обр}}=18, 180^\circ\text{C}$ розрядна напруга плавно знижується від 3,5 до 1,1 В без різких перегинів. Значення $Q_{\text{розр}}$ молібден оксидів, одержаних з натрій-молібдатного електроліту, залежать від $t_{\text{обр}}$ осадів. Первинна $Q_{\text{розр}}$ складає $150 \div 200 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при $E_{\text{розр}}^{\text{кінц}}=1,1 \text{ В}$. Спостерігається значне зниження $Q_{\text{розр}}$ при циклуванні: в 10-му циклі – до $60 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при $t_{\text{обр}}=18^\circ\text{C}$ та до $120 \div 130 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при $t_{\text{обр}}=180^\circ\text{C}$.

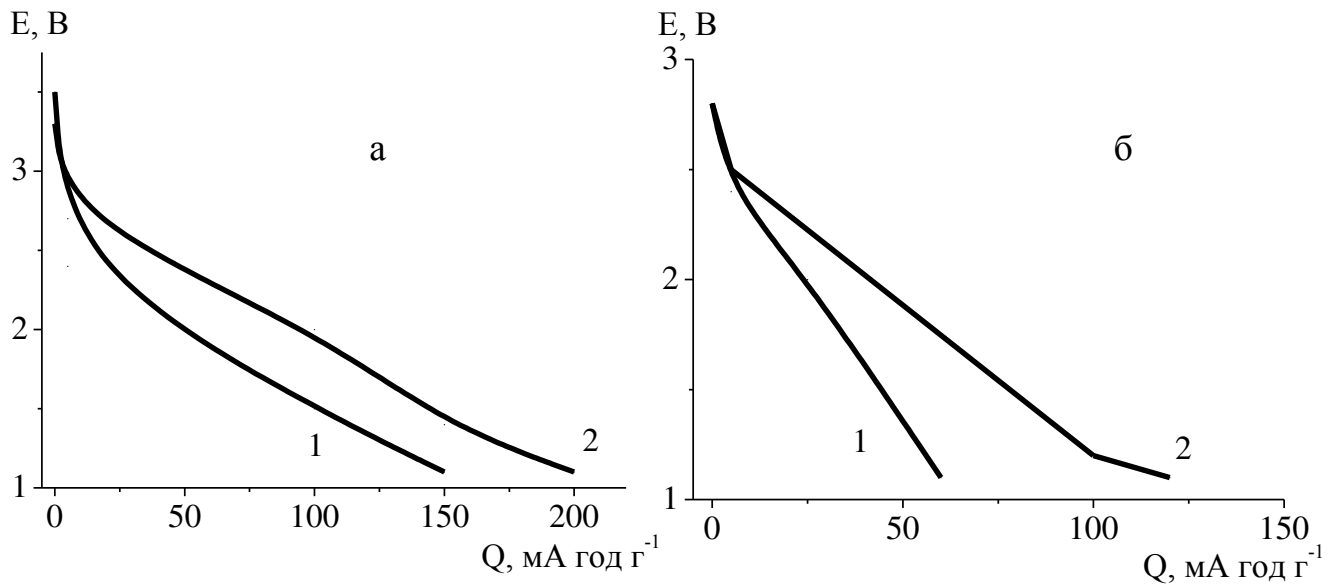


Рис. 3.23. Розрядні криві: (а) первинні та (б) 10-го циклу Мо-оксидів в залежності від температури оброблення та маси молібден оксиду ($t_{\text{обр}}$, °С; m , мг·см⁻²): 1 – Мо₈О₂₃ (18; 15,2); 2 – Мо₄О₁₁ – Мо₉О₂₆ (180; 17,4). $i_{\text{розр}}=i_{\text{зар}}=0,2$ мА·см⁻²

Молібден оксиди у позитивних електродах ХДС з полімерним електролітом. Дослідження безбаластного тонкошарового електроду в макеті ХДС 2325 на основі синтезованого оксиду Мо₄О₁₁ з $t_{\text{обр}}=180^{\circ}\text{C}$ з ПЕ проводили при різних швидкостях розряду ($i_{\text{розр}}=15\div 1000$ мкА·см⁻²) при постійній швидкості заряду $i_{\text{зар}}=30$ мкА·см⁻² (рис. 3.24). НРЛ системи Li / PVdF-CTFE 31508/1001, ДМК, ЕК, 1 моль·л⁻¹ LiClO₄ / Мо₄О₁₁ становить 2,9÷3,3 В. Перша розрядна крива була одержана при $i_{\text{розр}}=100$ мкА·см⁻². Вона має монотонний вигляд, що може свідчити про відсутність фазових перетворень.

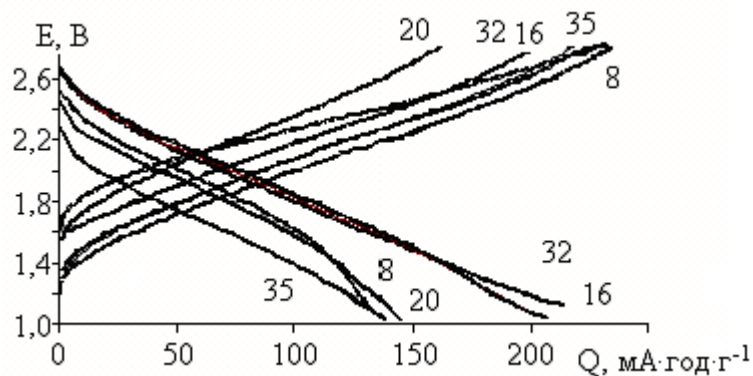


Рис. 3.24. Розрядно-зарядні криві макету Li / ПЕ / Мо₄О₁₁ в залежності від номеру циклу (цифри біля кривих) та густини струму: $i_{\text{розр}}$, мкА·см⁻²: 32 – 50, 20 – 500; 35 – 1000

Побудовано залежність зворотної розрядної ємності від швидкості розряду (рис. 3.25). В межах густини струму $15 \div 200 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ одержана стабільна ємність – $230 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, а вище значення $200 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ – змінюється нелінійно та після $300 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ значно лінійно падає.

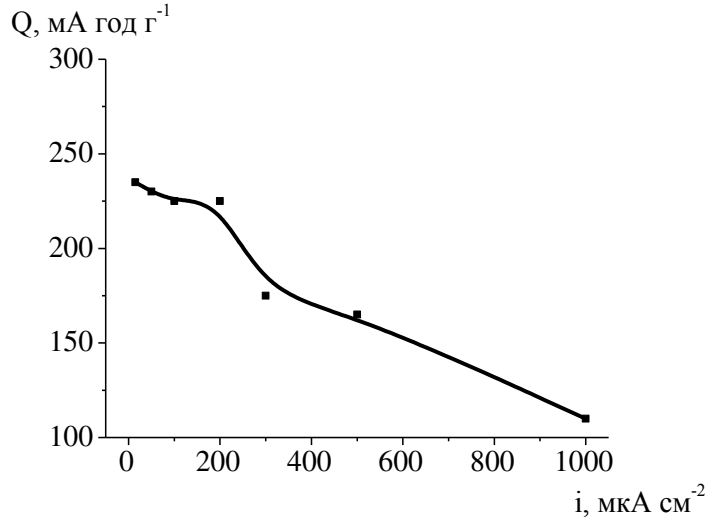


Рис. 3.25. Залежність розрядної ємності від густини струму макету ХДС $\text{Mo}_4\text{O}_{11} / \text{PE} / \text{Li}$. $m=1 \text{ мг}$, $S=2 \text{ см}^2$

Молибден оксиди як матеріал для негативного електроду літій-іонної системи.

Систему $\text{Mo}_4\text{O}_{11} / \text{PVdF-CTFE} 31508/1001$, ДМК, ЕК, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ LiPF}_6 / \text{Li}$ у макеті ХДС 2325 циклували в інтервалі напруги $1,8 \div 0,1 \text{ В}$ при $i_{\text{розр}}=50 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, $i_{\text{зар}}=30 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. На 1-му циклі $Q_{\text{розр}}$ оксиду Mo_4O_{11} складає $1000 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (рис. 3.26).

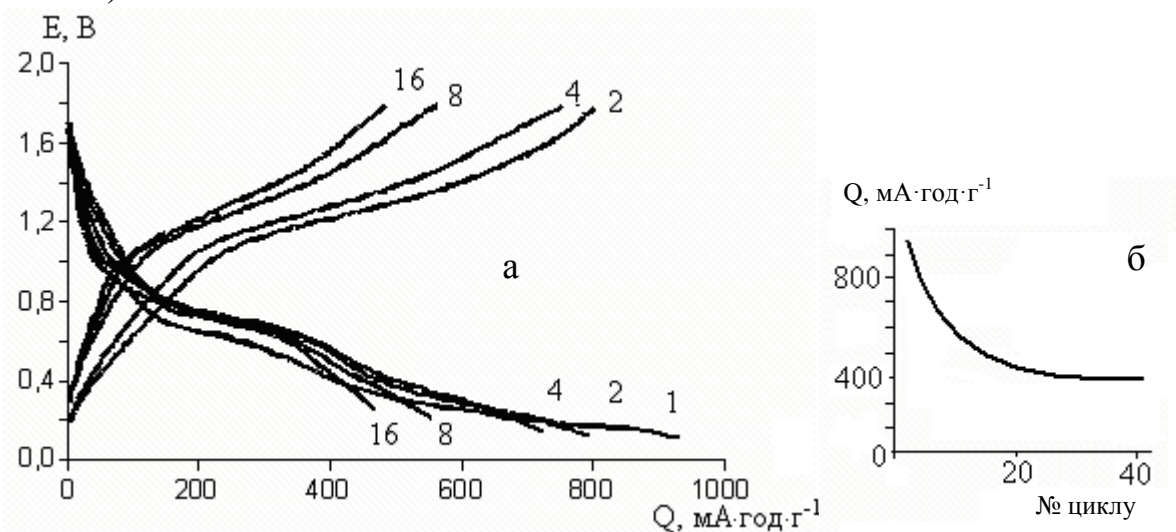


Рис. 3.26. Зміна розрядно-зарядних характеристик Mo_4O_{11} ($m=5,2 \text{ мг}$) при циклуванні (а) та залежність розрядної ємності від номеру циклу (б). Цифри біля кривих – номери циклів

По мірі циклування ємність падає: на 4-му циклі – до $700 \div 800 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, після 30-го стабілізується – на рівні $400 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [156].

Були одержані залежності $Q_{\text{розр}}$ оксиду Mo_4O_{11} від густини струму (рис. 3.27). При підвищенні значення густини струму до $500 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$ $Q_{\text{розр}}$ починає падати лінійно до значення $450 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, а потім нахил змінюється, можливо в результаті зміни лімітуючої стадії електродного процесу. Тобто оксид Mo_4O_{11} можна рекомендувати як електродний матеріал для літій-іонної системи з розрядною ємністю $400 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при густині струму до $500 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$.

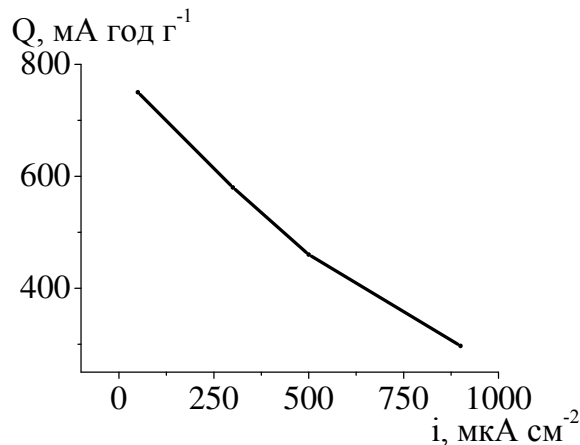


Рис. 3.27. Залежність розрядної ємності Mo_4O_{11} від густини струму

Характеристики молибден оксиду у призматичному макеті ХДС. Макет призматичного ХДС виготовлено за методикою п. 2.3.2 на основі молибден оксиду, одержаного з амоній-молибдатного електроліту при 80°C на алюмінієвій фольї, $t_{\text{обр}}=230^\circ\text{C}$ на протязі 5,5 годин. Активний компонент було осаджено масою 9 мг на площі 8 см^2 з двох сторін основи. Літєвий протиелектрод примикав до оксиду з двох сторін через шар ПЕ (ХПВХ, ПК, $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ M LiSO}_3\text{CF}_3$) товщиною 130 мкм.

НРЛ макету дорівнює 2,91 В. У 1-му циклі при розряді струмом $0,05 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$ ($i_{\text{зар}}=0,03 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$) до 1,5 В $Q_{\text{розр}}$ досягає $260 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, в подальших циклах знижена до $200 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Розрядно-зарядні характеристики 2÷4 циклів наведено на рис.3.28,а. $Q_{\text{розр}}$ в залежності від кінцевої напруги змінюється значно (рис. 3.28, б).

На рис. 3.28, б на протязі перших 7 циклів розряд тривав до 1,1 В. $Q_{\text{розр}}$ дорівнює близько $200 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при густині струму $0,05 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$. При циклуванні в межах $2,8 \div 1,5 \text{ В}$ та при $i_{\text{розр}}=0,1 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$ $Q_{\text{розр}}$ була стабільною – на рівні

135÷140 мАгод·г⁻¹ на протязі 8÷78 циклів. В подальшому при зміні кінцевої напруги до 1,1 В (2,8÷1,1 В) вона була 180÷200 мАгод·г⁻¹ на протязі 79÷118 циклів.

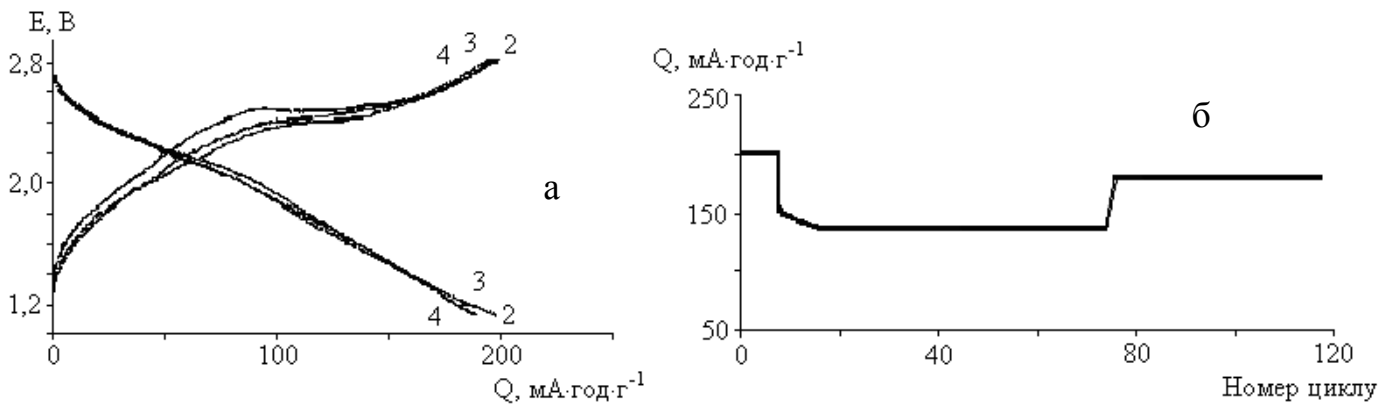


Рис. 3.28. Розрядно-зарядні характеристики (а) та розрядна ємність в залежності від числа циклів (б) призматичного макету ХДС Mo₄O₁₁ / Li. Кінцева напруга, В: цикли (1÷7) – 1,1; цикли (8÷78) – 1,5

3.2.2 Визначення коефіцієнту масоперенесення D_m у молібден оксиді за методом циклічної вольтамперометрії

Згідно з [157], якщо процес інтеркаляції / деінтеркаляції проходить в умовах зворотної кінетики і практично рівномірного розподілення інтеркаляційних частинок по товщині матеріалу, величина піку струму вольтамперних кривих лінійно залежить від швидкості розгортання потенціалу (3.11):

$$I_{pic} = \frac{FQ_{max} v}{RT(g + 4)}, \quad (3.11)$$

де I_{pic} – струм піка циклічної вольтамперограми, А;

Q_{max} – максимальний кулонівський заряд, що приймає чи віддає електродний матеріал, Кл;

v – швидкість розгортання потенціалу, В·с⁻¹;

g – атракційна постійна, емпіричний параметр взаємодії між інтеркальованими частинками.

Отже, відношення I_{pic}/v не повинно залежати від швидкості розгортання потенціалу. Якщо навпаки, то це означає, що вони не є рівноважні і рівняння (3.11) не додержується. В той же час практична незалежність потенціалів піку від швидкості розгортання в інтервалі $10 \div 300 \text{ мкВ} \cdot \text{с}^{-1}$ вказує на переважно дифузійні труднощі в твердій фазі. В цьому разі струм піку описується рівнянням Рендлса-Шевчика (Розділ 2, формула 2.8) [136]. Мета хронопотенціометричних досліджень – перевірка дифузійної моделі для опису розряду тонкошарових електродів з молібден оксидів та молібден сульфідів у літій-вмісному апротонному розчиннику. Головні положення запропонованої моделі викладено в [158].

Хроновольтамперометрія при свехнизьких швидкостях розгортання потенціалу (нижче $10 \div 50 \text{ мкВ} \cdot \text{с}^{-1}$) дає можливість познання тонких структурних перетворень у твердій фазі при інтеркаляції / деінтеркаляції літію [159]. При цьому вольтамперні криві I–E краще подати у вигляді залежності диференційної динамічної ємності $C_{дин}$ від швидкості розгортання потенціалу згідно з рівнянням:

$$C_{дин} = \frac{I}{v}. \quad (3.12)$$

$C_{дин}$ залежить від v . При дуже низьких v градієнт концентрації частинок у твердій фазі стає зникаюче малим. Коли зневажити омічним падінням напруги у активній масі та уповільненням перенесення заряду через межу електрод / електроліт, то динамічна ємність стає незалежною від швидкості розгортання потенціалу та її можна прийняти за рівноважну.

З рівняння (2.8) оцінювали середнє значення D_m у робочому інтервалі потенціалів. Експериментально одержано вольтамперні криві в залежності від швидкості розгортання потенціалу в інтервалі $50 \div 500 \text{ мкВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 3.29), з яких побудовано криві динамічної інтеркаляційної диференційної ємності $\text{Li}_x\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ від потенціалу (отримані за формулою (3.12)) (рис. 3.30) [160–162].

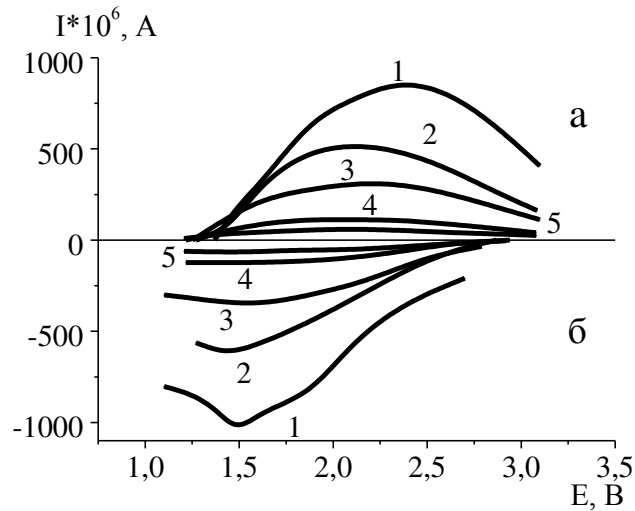


Рис. 3.29. Циклічні вольтамперограми Mo_4O_{11} в залежності від швидкості розгортання потенціалу, $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$: 1 – $3\cdot 10^{-3}$; 2 – $1\cdot 10^{-3}$; 3 – $5\cdot 10^{-4}$; 4 – $1\cdot 10^{-4}$; 5 – $5\cdot 10^{-5}$. (а) – заряд; (б) – розряд

З рис. 3.30 видно, що в інтервалі використаних швидкостей максимуми динамічної інтеркаляційної диференційної ємності зменшуються з ростом швидкості розгортання (ν).

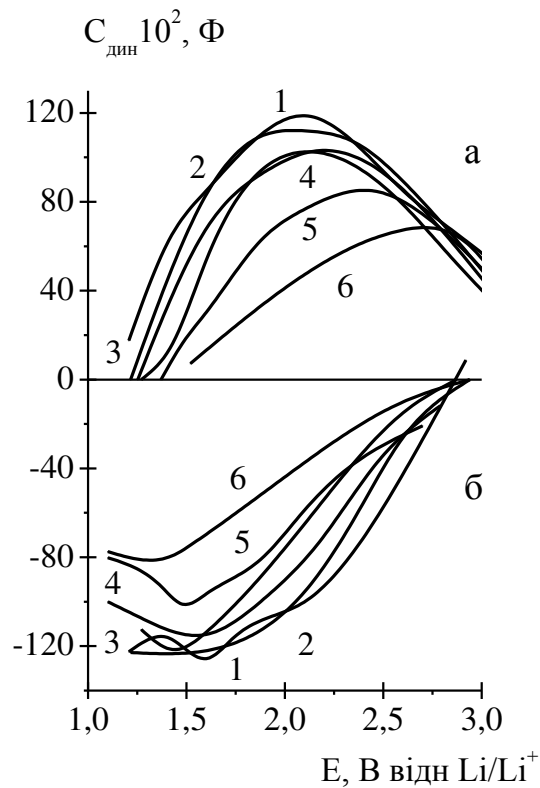


Рис. 3.30. Зміна динамічної інтеркаляційної диференційної ємності $\text{Li}_x\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ від потенціалу в залежності від швидкості розгортання потенціалу, $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$: 1 – $5\cdot 10^{-5}$; 2 – $1\cdot 10^{-4}$; 3 – $3\cdot 10^{-4}$; 4 – $5\cdot 10^{-4}$; 5 – $1\cdot 10^{-3}$; 6 – $3\cdot 10^{-3}$. (а) – заряд; (б) – розряд

Практично незалежність потенціалів максимумів від швидкості розгортання потенціалу в інтервалі $50 \div 500 \text{ мкВ} \cdot \text{с}^{-1}$ указує на переважність дифузійних затруднень у твердій фазі (рис. 3.31). В цьому випадку струм в максимумах повинен лінійно залежати від $v^{1/2}$.

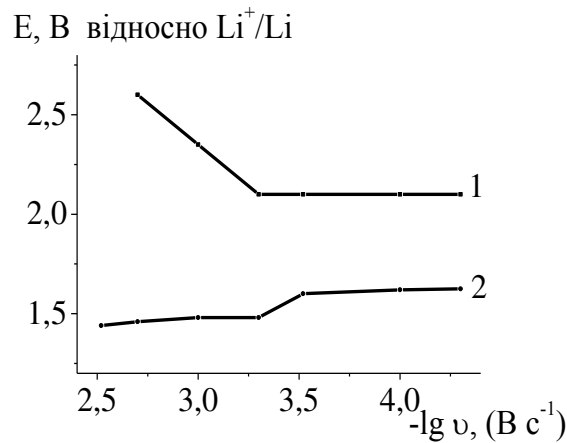


Рис. 3.31. Вплив швидкості розгортання потенціалу на потенціали максимумів вольтамперних кривих при заряді (1) та розряді (2) $\text{Li}_x\text{Mo}_4\text{O}_{11}$

Дійсно, як видно з рис. 3.32, у визначеній області швидкостей анодні та катодні максимуми струму лінійно залежать від $v^{1/2}$. За похилом наведеної прямої одержано середнє значення коефіцієнту D_m в об'ємі електроду за формулою (2.10) (див. п. 2.3.3). При цьому об'ємну концентрацію c_0 приймали рівною $0,049 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$, враховуючи, що максимальна ступінь інтеркаляції, дорівнює 1,5. Одержане таким чином значення коефіцієнту масоперенесення дорівнює $1,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

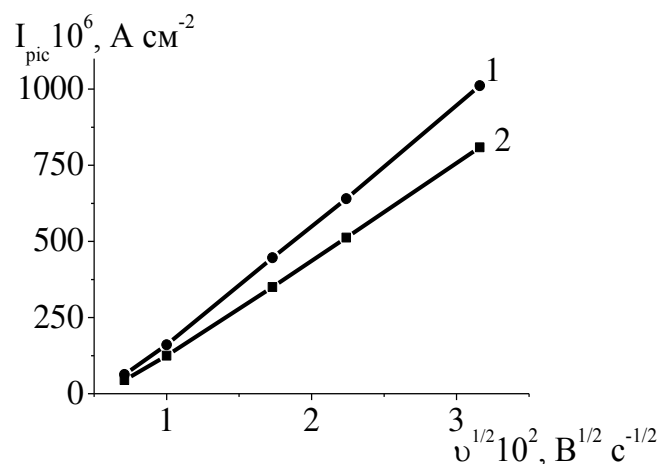


Рис. 3.32. Залежність максимумів розрядного (1) та зарядного (2) струмів $\text{Li}_x\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ від швидкості розгортання потенціалу ($v^{1/2}$)

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Визначено фізико-хімічні, структурні характеристики та морфологію поверхні синтезованих матеріалів, а також зв'язок їх з електрохімічними характеристиками в редокс-реакції з літієм в неводних електролітах.

1. Електролізом водних молібдатних розчинів одержано ряд молібден оксидних нанометрових сполук: Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , MoO_3 , $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Na_4MoO_5 . Іони натрію або амонію в процесі електролізу можуть включатися в осад молібден оксиду. При термообробленні осадів іони натрію включаються у структуру молібден-оксигенного каркасу.

Визначено густину оксиду Mo_4O_{11} , $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$: 2,96 ($t_{\text{обр}}=20\text{ }^\circ\text{C}$); 4,00 ($t_{\text{обр}}=180\text{ }^\circ\text{C}$); 4,43 ($t_{\text{обр}}=450\text{ }^\circ\text{C}$).

2. Доведено, що значну роль у формуванні хімічного складу молібден оксидів грають включені в осад іони Na^+ або NH_4^+ . Визначено, що формула оксиду, одержаного з Na^+ -молібдатного електроліту, відповідає хімічному складу $\text{MoO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (область гомогенності $y=2,75\div 2,88$, $n=1,33\div 1,35$); з NH_4^+ -молібдатного – $\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot 2,13\text{H}_2\text{O} \cdot 0,13\text{NH}_3$. Молібден оксид, одержаний з NH_4^+ -молібдатного електроліту, більш гідратований, ніж одержаний з Na^+ -молібдатного.

Для осадів, одержаних з натрій-молібдатного електроліту, є характерний широкий розкид розмірів зерен після термооброблення при 260°C , що обумовлено укрупненням зерен під впливом високої температури. З амоній-молібдатного електроліту утворюються осад з більш однорідною кристалічною структурою і постійною кристалографічною орієнтацією зерен.

Показано, чим вище температура оброблення, тим менше товщина покриття, нижче якої зберігаються достатня адгезія та механічна стійкість.

3. Показано можливість використання Мо-оксидів в електродах літієвих ХДС з напругою розімкненого ланцюга вище 3,0 В ($3,3\div 3,6$ В) з рідинним апротонним та полімерним електролітами.

Найбільшу розрядну зворотну ємність має оксид Mo_4O_{11} масою $1,5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$, одержаний з NH_4^+ -молібдатного електроліту ($t_{\text{обр}}=180^\circ\text{C}$), в макеті літієвого акумулятору з рідинним апротонним електролітом $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$ у суміші ЕК з ПК (1:1 об'ємн.): на 1-му циклі – $340\div 360 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, зворотна – $225\div 250 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$.

Оксид Mo_4O_{11} , одержаний при тих же умовах – з амоній-молібдатного електроліту ($t_{\text{обр}}=180^\circ\text{C}$), масою $1,0\div 15,0 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$, здатен до тривалого циклування в літієвому акумуляторі з полімерним електролітом (PVdF–CTFE 32508/1001, ПК, ЕК, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$) з ємністю більш, як $200 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ при високих швидкостях розряду (до $200 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$).

Виготовлено та досліджено призматичний плівковий макет ХДС ($50\times 30\times 5$) мм з полімерним електролітом складу ХПВХ, ПК, $0,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiSO}_3\text{CF}_3$. Зворотна ємність синтезованого оксиду Mo_4O_{11} складає не менше $225 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ при розряді струмом $50 \text{ мА}\cdot\text{г}^{-1}$ та циклуванні в інтервалі $2,8\div 1,1 \text{ В}$. Розрядна ємність на 180-му циклі перебільшує $200 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$. Оксид може бути застосованим у електродах призматичних плівкових літієвих акумуляторів.

4. Оксид Mo_4O_{11} в макетах літієвого ХДС 2325 з полімерним електролітом на основі ХПВХ ефективно циклується в межах напруги негативних електродних матеріалів для літій-іонних батарей – $1,80\div 0,01 \text{ В}$. Первинна розрядна ємність у цьому разі становить більше $1000 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, а зворотна – близько $400 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ – після 70-го циклу. Тобто оксид Mo_4O_{11} можна рекомендувати як електродний матеріал для негативного електроду в літій-іонній системі з розрядною ємністю $400 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ при густині струму до $500 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$.

5. Визначено:

1) зв'язок між розрядною ємністю та природою катіона електроліту: з Na^+ -молібдатного електроліту зворотна ємність Мо-оксидів менша, ніж з NH_4^+ -молібдатного;

2) зворотна ємність Мо-оксидів зростає з підвищенням температури від 18°C ($140\div 145 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$) до 180°C ($200\div 220 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$); знижується зі зростанням маси від $1,5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ до $25 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$; зростає зі зниженням розміру кристалітів від $55\div 68 \text{ нм}$ до $12\div 20 \text{ нм}$.

6. Визначено коефіцієнт масоперенесення D_m в об'ємі електроду Mo_4O_{11} , який дорівнює в середньому $1,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Основні наукові результати, викладені в данному розділі, опубліковані в [147, 150, 153–156, 160–162].

РОЗДІЛ 4

УДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ СУМІШЕЙ МОЛІБДЕН-ОКСИДНИХ І СУЛЬФІДНИХ СПОЛУК ДЛЯ ЛІТІЄВОГО АКУМУЛЯТОРУ ТА ЗВ'ЯЗОК МІЖ ЇХ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ТА УМОВАМИ СИНТЕЗУ

Плівки молибден сульфідів і молибден оксидів, які синтезовані елетрохімічно для електрохромних, сенсорних та інших електронних пристроїв, вдавалося одержувати тільки нанометрової товщини. Плівки більшої товщини були механічно нестійкі.

Мета цього розділу – елетрохімічне одержання молибден-оксидних і сульфідних сполук (МОСС), які мають високу розрядну ємність та ефективність циклування, задовільну адгезію до електропровідної тонкої основи при масі $1,0 \div 20,0 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ та з порівняно невисоким температурним обробленням (до 180°C) для реалізації в літєвих ХДС.

В попередньому розділі активний електродний матеріал – молибден оксид одержували безпосередньо осадженням на струмопровідну основу – звичайну товарну алюмінієву фольгу завтовшки 0,1 мм і більше. Недолік цього способу – вагому баластну частину маси електроду складає струмопровідна металева основа. Також суттєвим недоліком є необхідність глибокого травлення алюмінієвої основи в розчині луку та розчині HCl для зняття поверхневого оксидного шару і придання рівномірної шорсткості поверхні струмопровідної основи. Ці операції проводяться для забезпечення задовільної адгезії осадженого на поверхні алюмінієвої основи активного катодного покриття і рівномірного його розподілу. Однак при цьому знімається поверхневий шар струмопровідної основи на глибину до $5 \div 10 \text{ мкм}$ і більше, що виключає можливість використання тонкої фольги алюмінію (10 мкм), як основи.

Ця проблема була вирішена тим, що замість травлення використано попередню активацію поверхні основи шляхом контактного осадження цинку на алюмінієву основу. В подальшому при синтезі цинкатно оброблена алюмінієва основа

занурюється в розчин Na_2S для утворення на її поверхні плівки адсорбованих сульфід-іонів, що сприяє підвищенню швидкості виділення молібден сульфідів на початкових стадіях процесу і однорідного розподілення відповідної фази. Запропонований спосіб дає можливість підвищити співвідношення мас покриття і струмопровідної основи [163]. Послідовність операцій цинкатного оброблення алюмінієвої поверхні описано в Розділі 2 (див. п. 2.1.1).

4.1 Характеристики сумішей молібден-оксидних і сульфідних сполук

4.1.1 Фізико-хімічні та структурні властивості, морфологія поверхні осадів синтезованих сумішей молібден-оксидних і сульфідних сполук

Синтезовані осади сумішей МОСС в залежності від умов електролізу й інтенсивності термовпливу можуть бути забарвлені в різний колір – від коричневого з різними відтінками сірого, аж до чорного з синюватим відтінком [164]. Морфологія поверхні компактних електрохімічно одержаних осадів без термооброблення представлена на зображеннях в АСМ (рис. 4.1). В трьохмірному зображенні (рис. 4.1, а, б) спостерігаються ростові формування, спрямовані перпендикулярно до поверхні субстрату. В двомірному зображенні спостерігаються частинки товщиною 10 нм, шириною 100 нм. За даними секційного аналізу (рис. 4.1, в) рельєфність поверхні осаду складає: $R_a=18,369$ нм, $R_z=43,137$ нм.

На профілограмі (рис. 4.2) зображено рельєфний профіль осаду, означено рівень осаду та основи. Рельєф основи дуже розвинений. Осад повторює рельєф основи і також розвинений. Товщина осаду (δ) масою $1,2 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ за профілограмою складає 3 мкм. Це близько співпадає з товщиною (2,9 мкм) (Розділ 3, п. 3.1.3, формула (3.1)), встановленою з щільності осаду $d=4,17 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, визначеною за допомогою пікнометру і диметилформаиду як еталонної рідини.

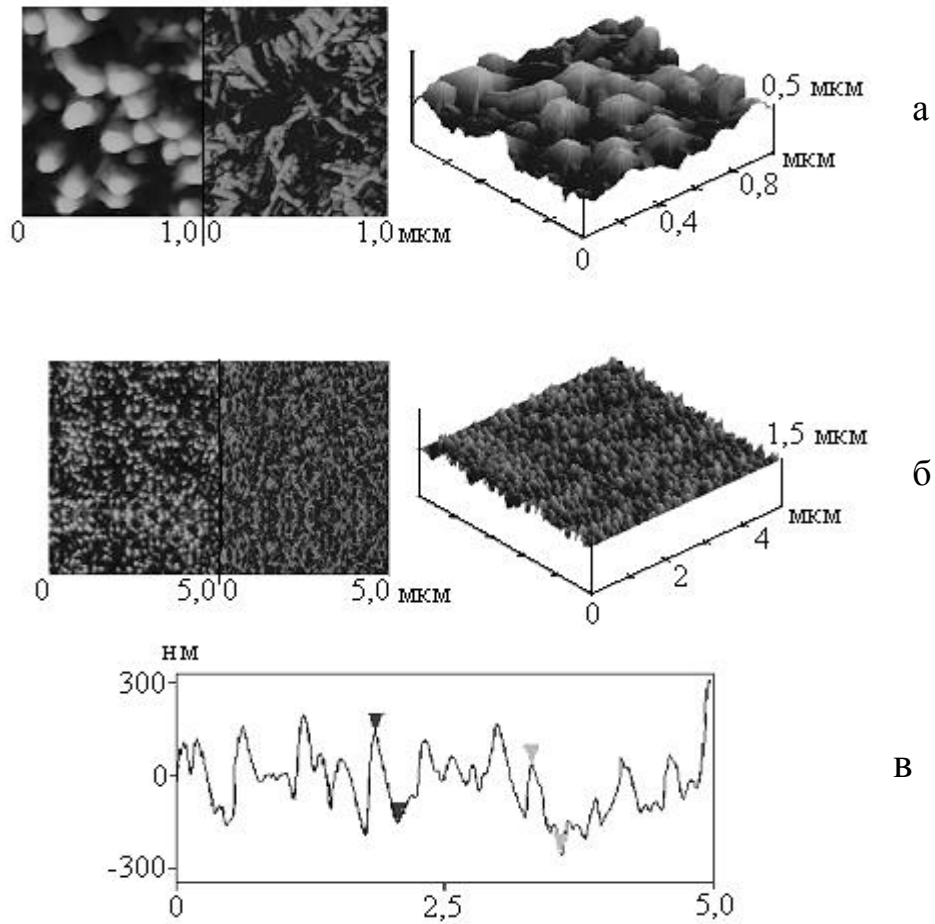


Рис. 4.1. Зображення в АСМ поверхні осаду, одержаного з електроліту із співвідношенням компонентів $\text{Mo:Ni:S}=2:1:1$, $m=1,25 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$: а – шкала 1 мкм; б – шкала 5 мкм; в – секційний аналіз

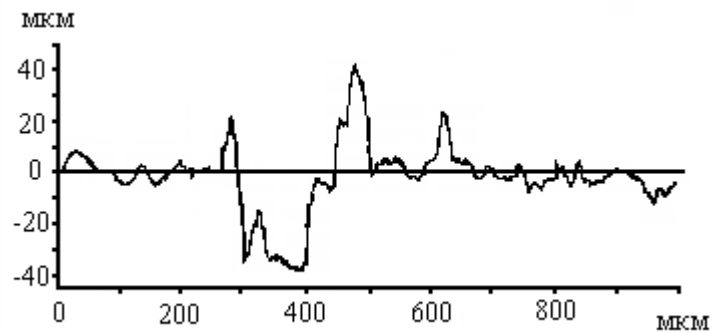


Рис. 4.2. Профіль поверхні осаду, одержаного з електроліту із співвідношенням компонентів $\text{Mo:Ni:S}=2:1:1$

Змінюючи співвідношення компонентів електроліту (Mo:Ni:S) й інтенсивність теплового впливу на осади, одержано молібден монооксиди та молібден

моносольфіди (Mo_3S_4 , Mo_8O_{23} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, MoS_2 , NiS , Ni_3S_{24}), а також біметалооксиди та біметалосольфіди (NiMoO_4 , NiMo_2S_4). За даними рентгенофазового аналізу визначено наступні закономірності. Переважна кількість Mo над Ni в електроліті осадження сприяє переважному утворенню молибден сульфідів (рис. 4.3, а).

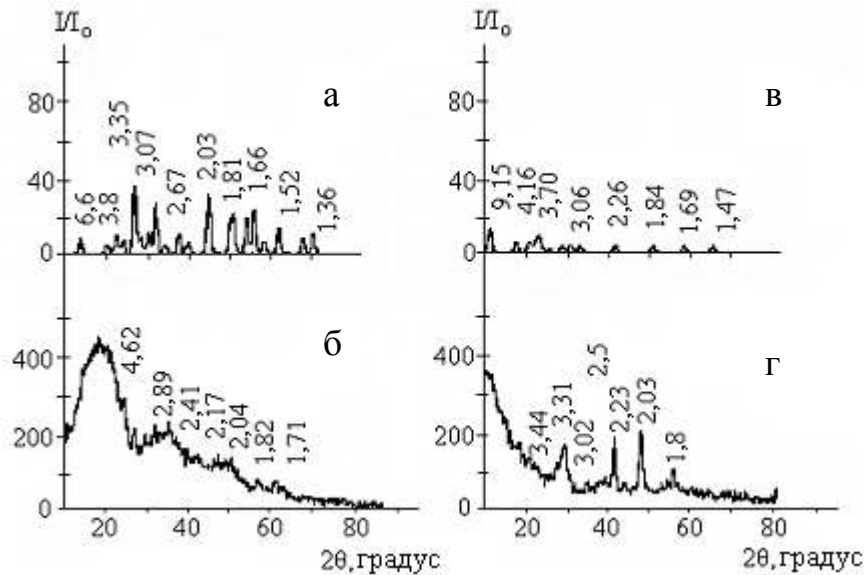


Рис. 4.3. Рентгенівські дифрактограми продуктів синтезу, одержаних в залежності від співвідношення компонентів в електроліті Mo:Ni:S: а – 2:1:1; б – 1:2:1; в – 1:1:2; г – 4:2:1. $t_{\text{обр}}=180^\circ\text{C}$. I/I_0 – відносна інтенсивність дифракційного відображення, θ – кут дифракційного відображення, градус. CuK_α -випромінювання. Цифри на дифрактограмі – міжплощинна відстань d , Å

Коли у співвідношенні Ni:Mo більшу долю складає Ni, в осадах ідентифіковано помітну кількість нікель сульфідів (рис. 4.3, б). При підвищеній кількості тіосульфат-іону в електроліті можливе осадження біметало-оксидних NiMoO_4 і сульфідних сполук NiMoS_2 (рис. 4.3, в). Одержано осади на нержавіючій сталі, а також на алюмінієвих сплавах, в складі яких присутні сульфідні і не виявлені оксидні сполуки. З електроліту із співвідношенням компонентів Mo:Ni:S=4:2:1 одержано тільки сульфідні сполуки (рис. 4.3, г).

Результати рентгенофазового аналізу синтезованих МОСС підсумовані в таблицях 4.1 та 4.2.

Таблиця 4.1 – Результати рентгенофазового аналізу синтезованих МОСС в залежності від умов синтезу за $t_{\text{обр}} = 180^{\circ}\text{C}$

Співвідношення компонентів в електроліті Mo:Ni:S	Хімічний склад осаду	Посилання ASTM
2:1:1 (рис.4.3, а)	NiMo ₂ S ₄ , Mo ₃ S ₄ , Mo ₈ O ₂₃	33(5–339), 78–1047
1:2:1 (рис.4.3, б)	Mo ₃ S ₄ , Ni ₃ S ₂ , NiS	76–1624, 76–1813, 75–613
1:1:2 (рис.4.3, в)	NiMo ₂ S ₄ , Mo ₁₇ O ₄₇ , Ni ₃ S ₂ , Mo ₃ S ₂ , NiMoO ₄	78–1047, 39–481, 76–1870
4:2:1 (рис.4.3, г)	MoS ₂	77–1716, 75–341, 75–1539

Таблиця 4.2 – Величини міжплощинних відстаней (d, Å) синтезованих МОСС в залежності від умов синтезу за $t_{\text{обр}} = 180^{\circ}\text{C}$

NiMo ₂ S ₄	Mo ₃ S ₄	Mo ₈ O ₂₃	Ni ₃ S ₂	Ni ₃ S ₂	Mo ₁₇ O ₄₇	MoS ₂	NiMoO ₄	Mo ₃ S ₂
6,60	6,60	4,04	2,89	2,17	9,15	3,02	4,61	3,70
3,07	4,62	3,35	1,82(1,84)	1,71	5,51	2,50	4,16	
2,28(2,26)	4,04	3,07			4,16		3,06	
2,03	3,80	2,85			3,32		2,85	
1,84	3,41	2,67						
1,71(1,69)	3,07							
1,66	2,85(2,89)							
1,59	2,67							
1,52	2,41							
1,47	2,28							
1,39	2,17							
1,36	2,03(2,04)							
	1,87(1,82)							
	1,71							

Таким чином, представлені результати наочно демонструють, що завдяки підбору співвідношення компонентів електроліту та режиму термооброблення можливо одержати не тільки різні нестехіометричні молібден і нікель сульфідів та оксидів, а також полімолібдати та полісульфіди. Склад електроліту і наступне термооброблення осадів впливають на структуру кристалічної решітки та розмір кристалітів.

Ми вважаємо, що утворені сполуки не є простими механічними сумішами сульфідів і оксидів. В результаті взаємодії співосаджених на катоді фаз на молекулярному рівні одержані матеріали можуть становити однорідні суміші з тенденцією до упорядкування хімічно взаємопов'язаної структури. Можливість

взаємодії показують дані табл.4.1, в якій наведено наявність в осаді біметалосполук NiMo_2S_4 , NiMoO_4 . Їх можна розглядати як продукти синтезу за температурою оброблення 180°C електрохімічно одержаних сумішей $(\text{NiS}+\text{Mo}_2\text{S}_3)$ та $(\text{NiO}+\text{MoO}_3)$. За керамічною технологією для одержання біметалосполук необхідна більш значна температура (понад 600°C).

Термічна стійкість молібден сульфідних сполук відрізняється від такої для молібден оксидів, синтезованих в аналогічних умовах без тіосульфат-іона. Криві нагрівання зразків, синтезованих із $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -вмісного електроліту з різним співвідношенням компонентів, наведено на рис. 4.4. Оскільки склад осаду в цих умовах багатоконпонентний, без додаткових аналізів трудно визначити кількість води, яка була поглинена. Криві $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -вмісних і чистих оксидних зразків відрізняються в деталях. Максимуму втрати маси відповідає ендотермічний ефект ($110\div 120^\circ\text{C}$) на кривій ДТА, що пов'язано з втратою води.

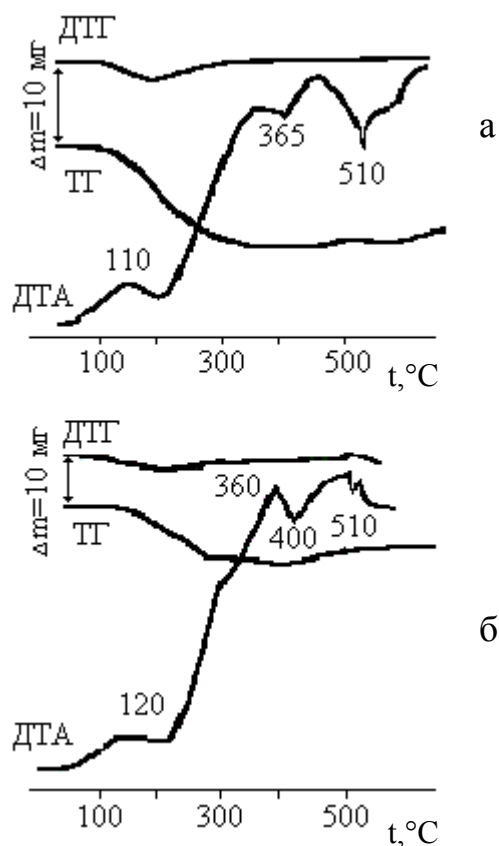


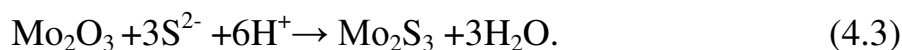
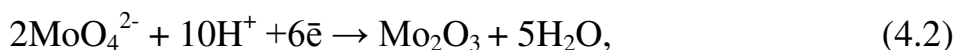
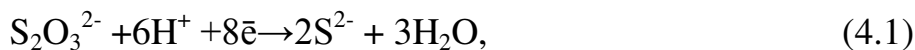
Рис. 4.4. ТГ-, ДТГ-, ДТА- криві нагріву осадів, одержаних з електроліту із співвідношенням компонентів: а) $\text{Mo:Ni:S}=2:1:1$; б) $\text{Mo:Ni:S}=2,0:1,0:0,1$

На ДТА-кривій температура ендотермічного ефекту (400°C) знижується в присутності $S_2O_3^{2-}$ в електроліті осадження до значення 365°C. Електрохімічно синтезовані композиції сульфідних сполук можна вважати термічно стійкими до 365°C, що незначно менше ніж молібден оксидні сполуки.

В залежності від співвідношення компонентів електроліту (Mo:Ni:S) й інтенсивності термооброблення на осадки можна отримувати оксидно-сульфідні композиції переважно з молібденовими або нікелевими сполуками.

З метою вдосконалення синтезу та для покращення розрядних характеристик була спроба одержати молібден сульфід. Молібден оксид має більш високу напругу, в порівнянні з молібден сульфідом. Але ємність літієвих ХДС на основі сульфіду вище, ніж батареї з оксидним електродним матеріалом, що може давати вигреш в питомій енергії сульфідів в порівнянні з оксидом. В зв'язку з цим подальша робота спрямована на вдосконалення синтезу молібден сульфідів і зіставлення їх характеристик з молібден оксидом.

Молібден сульфідна сполука у може утворюватись у процесі реакцій [1, 2]



Літієвий акумулятор на основі Mo_2S_3 являє систему, в якій літієва пластина виконує роль негативного електроду, Mo_2S_3 – позитивного електроду та літієва сіль в апротонному органічному розчиннику – електроліт. У процесі розряду літієві іони дифундирують в решітку Mo_2S_3 , утворюючи $Li_xMo_2S_3$, а літій окиснюється до іонів літію:



У процесі циклування системи Mo_2S_3 / електроліт / Li тривають незворотні зміни, пов'язані з процесами деградації системи: морфологічними змінами на електродах, створенням блокуючих поверхневих шарів, втратою контакту частинок активного матеріалу, формуванням дендритних літієвих осадів, які ведуть до

закорочування електродів. Також деградація акумуляторної системи відбувається в результаті фізико-хімічних процесів в об'ємі електродів, в електроліті та на межі електрод / електроліт.

4.1.2 Розрядно-зарядні характеристики синтезованих сполук молібдену в редокс-реакції з літієм в залежності від співвідношення компонентів Mo:Ni:S в електроліті осадження

НРЛ системи МОСС / Li знаходиться в інтервалі значень 3,25÷3,60 В. Розрядна крива макету літієвого ХДС на основі безбаластного електроду масою МОСС (NiMo_2S_4 , Mo_3S_4 , Mo_8O_{23}) $15 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$, осаджений на алюмінієвій фользі (товщиною 100 мкм) із електроліту із співвідношенням Mo:Ni:S=2:1:1, в 1-му циклі (рис. 4.5, а, крива 1) відрізняється від розрядної кривої другого і наступних циклів (рис. 4.5, а, криві 2, 3). Первинна ємність досягає $373\div 400 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, в 2-му циклі вона знижується до $297 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ при циклуванні від 2,9 до 1,1 В. В 1-му розрядному процесі напруга змінюється монотонно від 2,2 до 1,6 В, після чого нахил розрядної кривої змінюється, утворюючи горизонтально-нахилену ділянку 1,55÷1,40 В, після завершення якої напруга знов монотонно знижується до 1,1 В. В 2-му циклі на розрядній кривій горизонтально-нахилена ділянка відсутня, спад напруги в межах 1,8÷1,1 В відбувається рівномірно, що характерно для однофазних і аморфних матеріалів.

Подібно до цього, зміна розрядної характеристики після 1-го розрядно-зарядного циклу спостерігається в разі з електрохімічно синтезованим молібден оксидом. Частково випрямлення горизонтальних ділянок напруги пояснюється значним зменшенням розмірів кристалітів молібден оксидів при розряді, що призводить до розрядної кривої квазіаморфного, тобто монотонного типу. Зміну розрядної ємності досліджуваного макету МОСС / Li при циклуванні наведено на рис. 4.5, б. Зворотна ємність коливається на рівні $200\div 220 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$. Отримати

подібні результати з тонкошаровим молібден оксидом масою $15 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$, не допованого сульфуром, раніше не вдавалося [165].

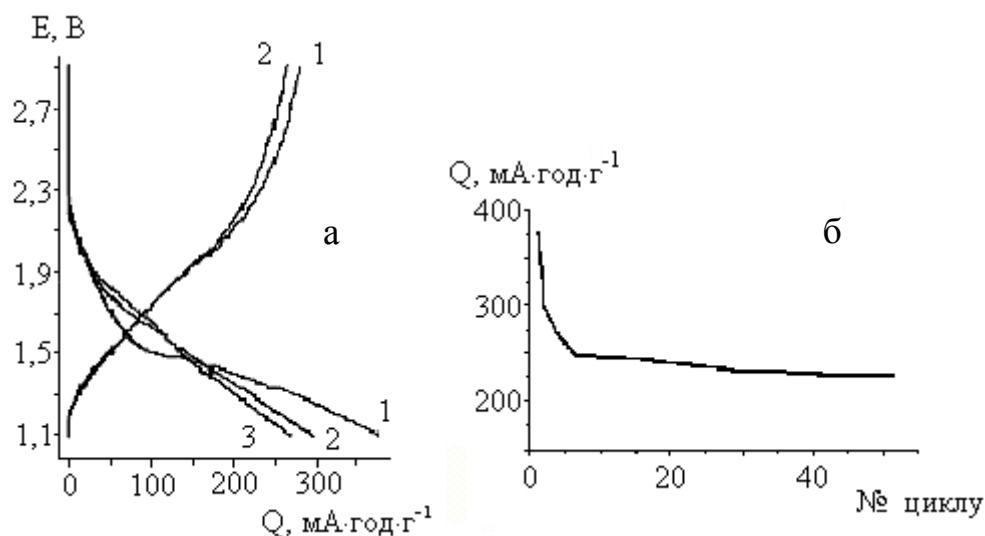


Рис. 4.5. Розрядно-зарядні характеристики (а) та зміна розрядної ємності (б) макету ХДС на основі електроду МОСС (NiMo_2S_4 , Mo_3S_4 , Mo_8O_{23}). Електроліт – ПК, ДМЕ, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$. $i_{\text{розр}}=0,05 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$, $i_{\text{заряд}}=0,03 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$

Розрядно-зарядні характеристики синтезованих МОСС в композитних електродах макетів літєвих ХДС (рис. 4.6) подібні наведеним для безбаластних МОСС – електродів.

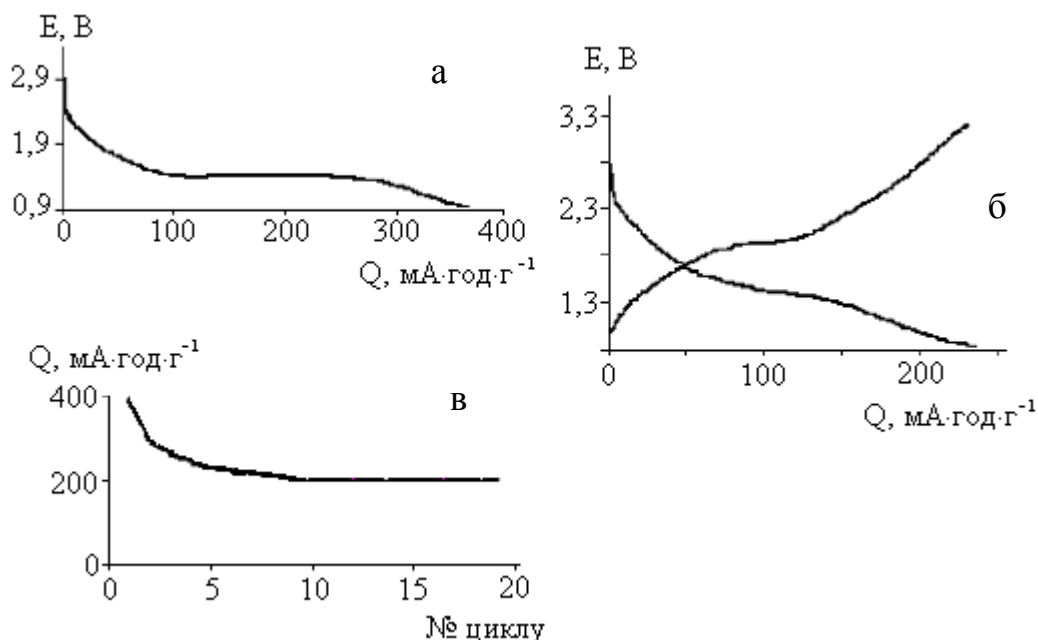


Рис. 4.6. Розрядна крива 1-го циклу (а), 3-го циклу (б) та зміна розрядно-зарядної ємності (в) при циклуванні макету ХДС на основі МОСС (Mo_3S_4 , Mo_3S_2) у композитному електроді. Маса ОССМ – $19,3 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$. Електроліт – ПК, ДМЕ, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$. $i_{\text{розр}}=0,2 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$, $i_{\text{зар}}=0,1 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$

На рис. 4.6, а наведено первинну розрядну криву макету з МОСС (Mo_3S_4 , Mo_3S_2) ($19,3 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$), синтезованим електролізом розчину із співвідношенням $\text{Mo}:\text{Ni}:\text{S}=2:1:2$.

Згладжування розрядної площадки біля $1,4 \text{ В}$ проходить при циклуванні (рис. 4.6, б), подібно тому, що відбувається в безбаластних електродах. Рівень зворотної ємності МОСС в композитних електродах (рис. 4.6, в) не відрізняється від такого в безбаластних електродах (рис. 4.5).

Аналіз розрядної характеристики ОССМ в залежності від співвідношення компонентів $\text{Mo}:\text{Ni}:\text{S}$ в електроліті осадження показує, що при підвищеному вмісті тіосульфат-іону в електроліті (рис. 4.6, а) спостерігається наявність горизонтальної ділянки низької напруги, що характерно для сульфідних електродних матеріалів. При зниженні концентрації тіосульфат-іона розрядна напруга МОСС підвищується, і горизонтальна ділянка стає більш похилою.

4.1.3 Характеристики молібден-оксидних і сульфідних сполук, одержаних з електроліту в присутності Co^{2+} -добавки

Відновлююча здатність молібдат-іонів та приглушення гідролітичних процесів в молібдатному розчині під впливом добавки зростають в ряду добавок Fe , Ni , Co [58]. В роботі удосконалено синтез молібден сульфідів шляхом заміни Ni^{2+} -добавки на Co^{2+} -добавку в електроліті осадження, що дозволило підвищити стабільність електрохімічних характеристик молібден сульфідів у літійовому акумуляторі [129].

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 4.7) осадок з електроліту з Co -добавкою представляє суміш молібден і кобальт сульфідних сполук.

Це обумовлює високу електрохімічну активність електродного матеріалу (рис. 4.8). Первинна ємність такого ЛІА – $375 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 4.8 а), зворотна – $230 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ на 70-му циклі (рис. 4.8, б).

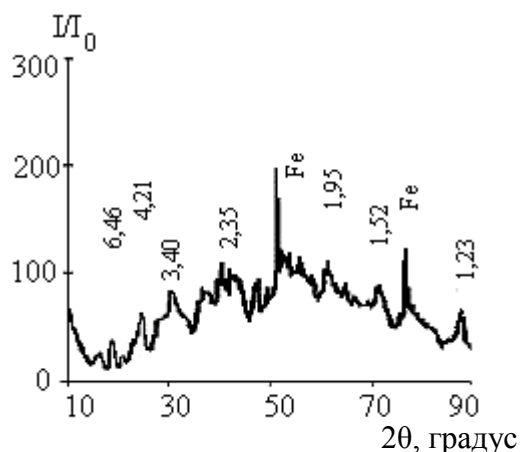


Рис. 4.7. Рентгенівська дифрактограма осаду, одержаного з розчину з співвідношенням компонентів $\text{Mo}:\text{Co}:\text{S}=4:2:1$, $t_{\text{обр}}=180^\circ\text{C}$. I/I_0 – відносна інтенсивність дифракційного відображення, θ – кут дифракційного відображення, градус. CoK_α -випромінювання. Цифри на дифрактограмі – міжплощинна відстань d , Å

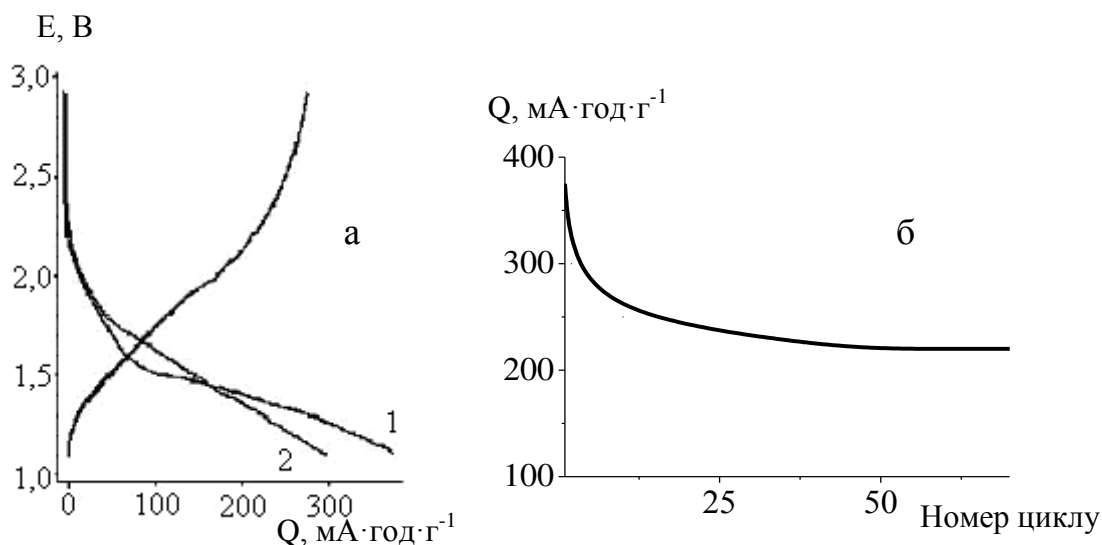


Рис. 4.8. Розрядно-зарядні характеристики (а) та зміна розрядної ємності (б) макету ХДС на основі $(\text{Co}_4\text{S}_3, \text{Mo}_2\text{S}_3, \text{Co}_3\text{S}_4)$ -електроду масою $4,65 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$. Електроліт – ПК, ДМЕ, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$. $i_{\text{розр}}=0,05 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$, $i_{\text{заряд}}=0,03 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$

4.2 Синтез молібден-оксидних і сульфідних сполук на тонкій алюмінієвій основі з цинкатним обробленням та особливості їх перетворення у макеті літійового акумулятору

Технологічні аспекти цинкатного оброблення алюмінію описано в Розділі 2 (п. 2.1.1). Результати, що характеризують алюмінієву основу з цинковим підшаром та осади МОСС, одержані на такій основі, наведено в наступному розділі.

4.2.1 Морфологія поверхні осадів молібден-оксидних і сульфідних сполук з цинковим підшаром

Морфологія поверхні цинкатно обробленої алюмінієвої основи (рис. 4.9, а) впливає на подальше осадження МОСС. Покриття цинком є не рівномірним: спостерігаються окремі угруповування зерен, деякі ділянки поверхні цинком не покриті.

Цинкатно-оброблену поверхню алюмінієвої основи в АСМ наведено на рис. 4.9, б: спостерігаються нашарування зерен цинку розміром $25\div 40$ нм.

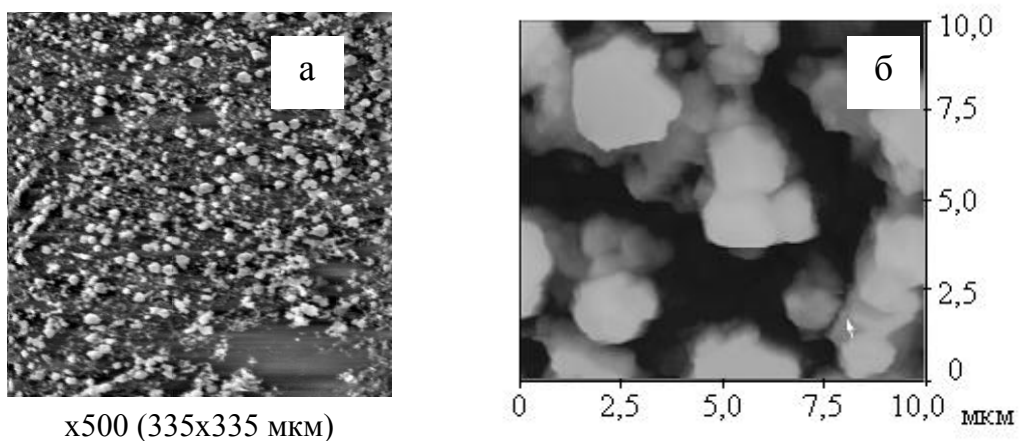


Рис. 4.9. Зображення поверхні цинкатно обробленої алюмінієвої основи в СЕМ (а) та АСМ (б)

Зображення поверхні осадів МОСС на алюмінієвій основі в скануючому електронному мікроскопі (СЕМ) наведено на рис. 4.10 з різним збільшенням. Осад характеризується значною напругою, результатом якої стає створення мікротріщин, пронизуючих всю поверхню. На мікрофотографії можна бачити як зростає осад – у вигляді формувань, спрямованих перпендикулярно до поверхні основи. Осад після термооброблення (300°C) є компактним, з наявністю глибинних тріщин.

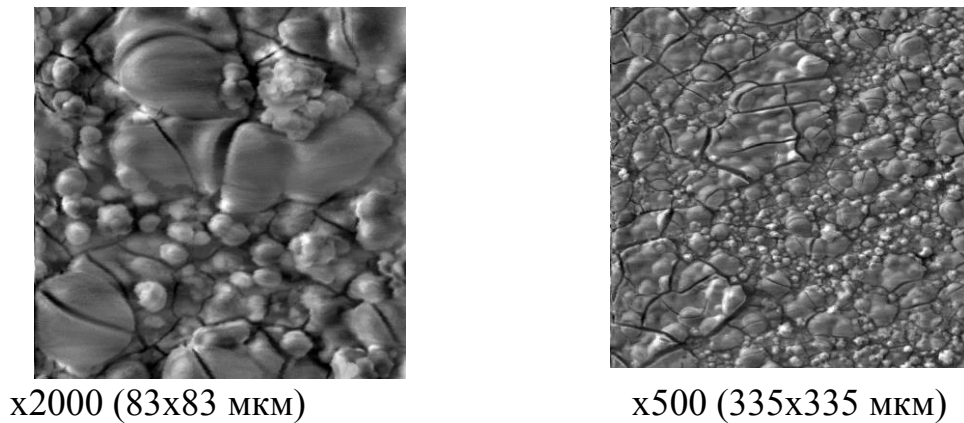


Рис. 4.10. Зображення поверхні осаду МОСС у СЕМ

Морфологію поверхні осаду МОСС на алюмінієвій основі з цинкатним обробленням наведено на рис. 4.11 з різним масштабом збільшення. У двомірному зображенні осаду видно окремі блоки зерен овальної форми розміром $0,25 \div 0,50$ мкм.

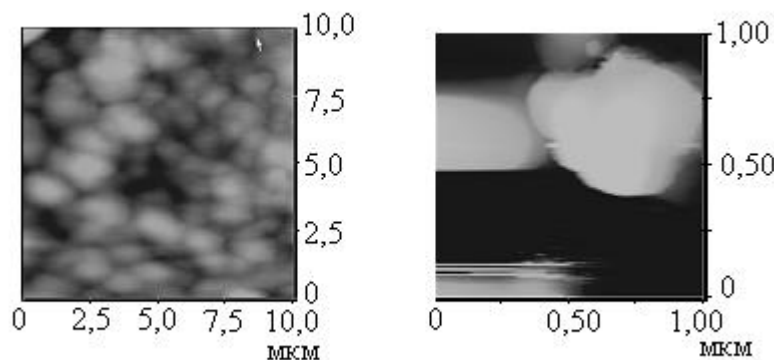


Рис. 4.11. Зображення морфології поверхні осаду МОСС на алюмінієвій основі з цинкатним обробленням в АСМ з різним масштабом збільшення

Імпеданс алюмінієвого електроду при різних варіантах підготовки його поверхні в контакті з електролітом. Адгезія МОСС до алюмінієвої основи

залежить від підготовки її поверхні. На гладкій поверхні осаді рівномірні. Після нагрівання при температурі вище 180°C осад цілком обсипається. В той же час на алюмінієвій основі з попереднім травленням у лужному розчині осаді після аналогічного термооброблення характеризуються задовільною адгезією до основи. Після травлення поверхня основи стає матовою, шорсткуватою.

Для аналізу обставин, визначальних для адгезивної здатності основи, проведено вимір імпедансних характеристик алюмінієвого електроду в залежності від підготовки його поверхні. Імпедансні виміри здійснювали в системі з двох однакових електродів з алюмінієвої фольги з геометричною поверхнею 1×1 см, поділених шаром електроліту ($1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{LiClO}_4$, ЕК, ДМК). Проведено порівняння імпедансного відгуку системи з нетравленими алюмінієвими електродами, знежиреними лише в ацетоні, з такими в системі, де Al оброблений в NaOH та HCl, а також з Al-цинкатно обробленим (рис. 4.12). Обидві складові імпедансу – активна та реактивна, після травлення поверхні знижуються.

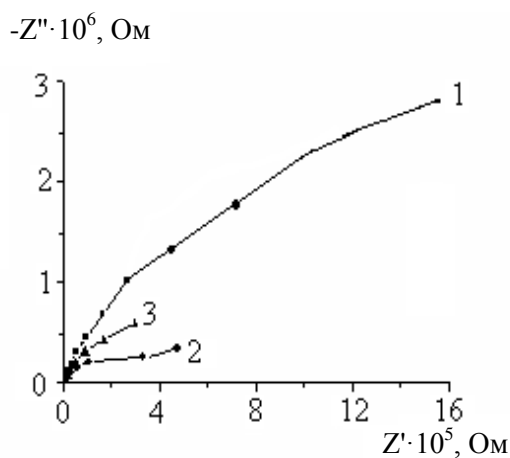


Рис. 4.12. Імпедансний відгук системи Al / $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{LiClO}_4$, ЕК, ДМК: 1) Al вихідний; 2) Al, оброблений у розчинах NaOH та HCl; 3) Al з цинкатним обробленням. Інтервал частот $100 \text{ кГц} \div 25 \text{ мГц}$. $S=1 \text{ см}^2$

Ще більш значна зміна імпедансу відбувається після цинкатного оброблення поверхні. Зниження імпедансу межі алюмінієвий електрод / розчин в результаті цинкатного оброблення чи оброблення травленням можна пояснити зміною дійсної поверхні електроду, а також зміною фізико-хімічних властивостей поверхневої

плівки. У результаті зміни поверхневих характеристик алюмінію складові імпедансу можуть змінюватися відповідно зміні залежностей:

$$R_{\text{real}} = \rho \cdot \delta / S, \quad (4.5)$$

$$R_{\text{image}} = 1 / C \omega, \quad (4.6)$$

$$C = S / \delta \cdot \varepsilon, \quad (4.7)$$

де R_{real} – активна складова імпедансу, Ом;

ρ – питомий опір плівки, Ом·см⁻¹;

R_{image} – реактивна складова імпедансу, Ом;

C – ємність, Ф;

ω – кругова частота ($\omega = 2\pi\gamma$), радіан;

ε – діелектрична проникність плівки, Ф·см⁻¹.

Напевно, зміна фізико-хімічних властивостей поверхневої плівки (ρ , ε) являється важливим фактором. При цинкатному обробленні утворюється новий поверхневий шар з цинку, а при травленні – шар з алюмінатів при взаємодії алюмінію з лугом, які сприяють посиленню адгезії осадів до субстрату осадження.

Електрохімічна активність цинкатно обробленої поверхні алюмінію в літійовому акумуляторі. Для визначення електрохімічної активності цинкатно обробленої поверхні алюмінію в літійовому акумуляторі систему Al_{Zn} / 1 моль·л⁻¹ LiClO₄, ЕК, ДМК / Li циклували в інтервалі 2,8÷1,1 В при $i_{\text{розр}} = i_{\text{зар}} = 0,01$ мА·см⁻² (рис. 4.13).

Відомо, що Al в апротонних літій-перхлоратних електролітах в інтервалі 2,8÷1,1 В електрохімічно мало активний. При циклуванні системи Al / Li при швидкості розгортання потенціалу 10⁻³÷10⁻⁴ В·с⁻¹ струм складає менш 1 мкА·см⁻². Як впливає з представлених вище даних, цинкатно оброблена поверхня Al відрізняється більшою електрохімічною активністю, ніж вихідна чисто алюмінієва. Фактично при зануренні Al_{Zn} в електроліт осадження МОСС, в якому знаходяться іони Мо²⁺, відбувається реакція: $\text{Zn} + \text{Mo}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Mo}$, в результаті чого поверхня покривається молібденом. В свою чергу молібден, як і цинк, може хімічно взаємодіяти із тіосульфат-іоном електроліту осадження МОСС, утворюючи Мо

сульфіди. Це підтверджує значення НРЛ системи $\text{Al}_{\text{Zn}} / 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{LiClO}_4$, ЕК, ДМК / Li, в якій Al_{Zn} попередньо витриманий в електроліті осадження. Величина НРЛ після витримки перевищує 3,0 В, що характерно для систем – МОСС / Li та MoO_y / Li . Тобто, ці сполуки можуть бути присутні на поверхні алюмінієвої основи.

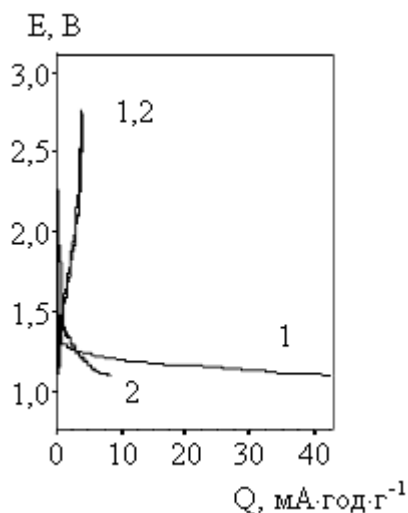


Рис. 4.13. Розрядно-зарядні характеристики макету ХДС $\text{Al}_{\text{Zn}} / \text{Li}$. Цифри біля кривих – номери циклів

Оскільки в кислому середовищі (рН 4,0÷4,5) електроліту осадження МОСС можлива конкурентна реакція розчинення цинку, завантаження підложки Al_{Zn} при осадженні необхідно робити під поштовхом струму.

4.2.2 Структура молібден-оксидних і сульфідних сполук з цинковим підшаром

Рентгенівські дифрактограми осаду МОСС, одержаного з електроліту з співвідношенням компонентів $\text{Mo}:\text{Co}:\text{S} = 4:2:1$ на тонкошаровій цинкатно обробленій алюмінієвій поверхні, наведено на рис. 4.14 (а, б), без цинкатного оброблення – на рис. 4.14, в. У складі МОСС, одержаного на основі з цинкатним обробленням, головним компонентом є сульфід Mo_2S_3 у двох випадках – при термообробленні (180°C) та без такої (20°C). З електроліту із співвідношенням компонентів $\text{Mo}:\text{Co}:\text{S} = 4:2:1$ на алюмінії без цинкатного оброблення одержано сульфідні сполуки – MoS_2 , Co_3S_4 , Co_4S_3 (рис. 4.14, в; табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Величини міжплощинних відстаней (d , Å) синтезованих МОСС

Mo_2S_3	MoS_2	Co_4S_3	Co_3S_4
2,09	3,02	4,08	3,34
1,88	2,50		1,36

Осади $\text{Mo}_2\text{S}_3(\text{Zn})$ на тонкій (10 мкм) алюмінієвій основі з цинкатним обробленням одержали з рівномірним покриттям та задовільною адгезією до основи. Вони залишаються механічно стійкими після термооброблення (180°C , 7 годин).

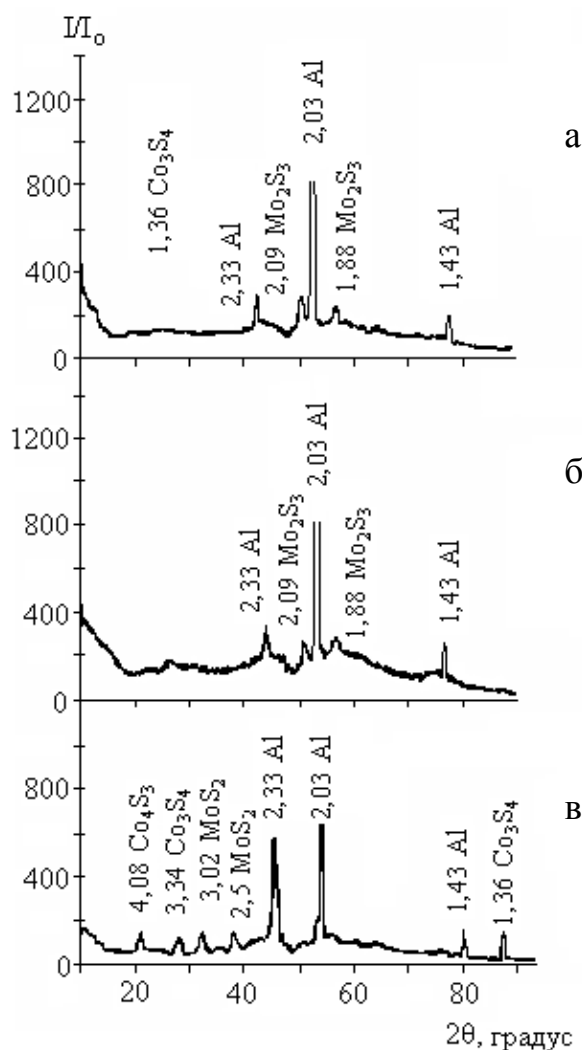


Рис. 4.14. Рентгенівські дифрактограми МОСС: а – Mo_2S_3 з $t_{\text{обр}}=180^\circ\text{C}$; б – Mo_2S_3 з $t_{\text{сушки}}=20^\circ\text{C}$ (вакуум); в – Mo_2S_3 , Co_4S_3 , Co_3S_4 без цинкатного оброблення. I/I_0 – відносна інтенсивність дифракційного відображення, θ – кут дифракційного відображення, градус. CoK_α -випромінювання. Цифри на дифрактограмі – міжплощинна відстань d , Å

4.2.3 Розрядно-зарядні характеристики молібден-оксидних і сульфідних сполук з цинковим підшаром

Можливість осадження Mo_2S_3 масою $6 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ з цинковим підшаром ($m_{\text{Zn}}=0,03 \text{ мг}$) з задовільними розрядними характеристиками в літєвому акумуляторі показують дані рис. 4.15.

В 1-му розрядному циклі Mo_2S_3 в макетному літєвому акумуляторі віддає $325 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ при розряді до $1,1 \text{ В}$ (рис. 4.15). Його зворотна ємність складає $180\div 220 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$.

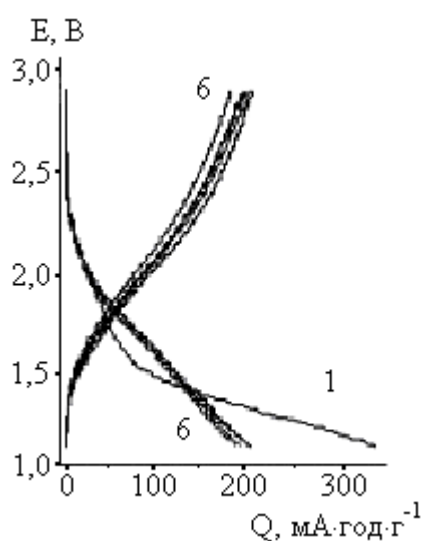


Рис. 4.15. Розрядно-зарядні характеристики макету ХДС $\text{Mo}_2\text{S}_3(\text{Zn}) / \text{ПК}, \text{ДМЕ}$, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{LiClO}_4/\text{Li}$ при циклуванні. $i_{\text{розр}}=0,05 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$, $i_{\text{заряд}}=0,03 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$

4.3 Кінетичні параметри редокс-реакції молібден сульфідних сполук з літєм

4.3.1 Кінетичні параметри за даними циклічної вольтамперометрії

Циклічні вольтамперограми [166] були зняті з використанням безбаластного електроду розміром $2\times 1 \text{ см}$, з масою MoS_2 $9,3 \text{ мг}$, осадженого на алюмінієву основу з електроліту з співвідношенням компонентів $\text{Mo}:\text{Co}:\text{S}=4:2:1$, з подальшим його термообробленням (180°C , 7 годин). Циклограми одержані при малих швидкостях розгортання потенціалу (v , $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$) – рис. 4.16. Розрядно-зарядна ємність зразка

залежить від швидкості розгортання потенціалу: при збільшенні її – ємність знижується. Зворотність анодного процесу по відношенню до катодного в указаному інтервалі швидкостей неповна. На циклограмах в катодній і анодній областях спостерігається чіткий максимум струму.

Вольтамперограми при найменшій швидкості, що використовується, – $10 \text{ мкВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 4.16, а), мають розмиті максимуми при потенціалах 1,42 і 2,02 В при розряді і заряді відповідно. Про незворотність процесу свідчить наявність значного гістерезису між кривими НРЛ–х при заряді і розряді (рис. 4.17) [167].

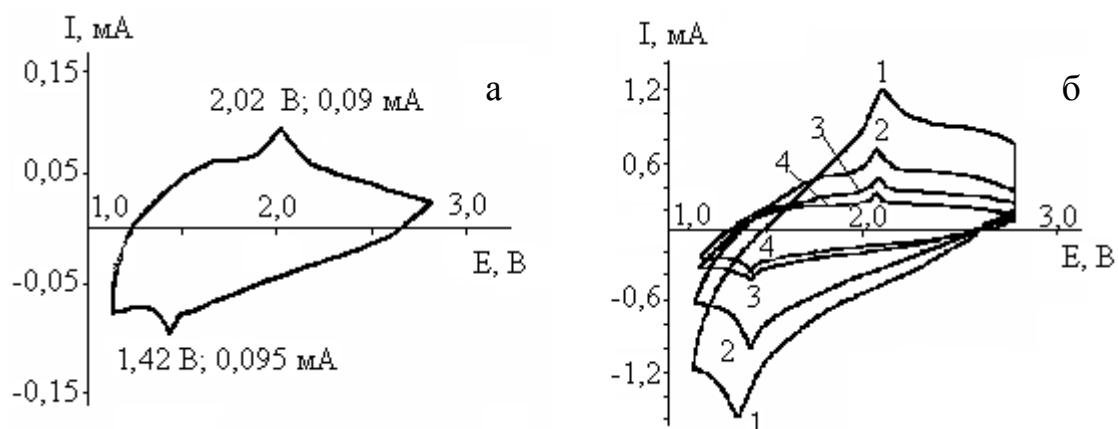


Рис. 4.16. Циклічні вольтамперограми MoS_2 : а – $v = 1 \cdot 10^{-5} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$; б – $v, \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$:
1) $3 \cdot 10^{-4}$; 2) $1 \cdot 10^{-4}$; 3) $5 \cdot 10^{-5}$; 4) $3 \cdot 10^{-5}$

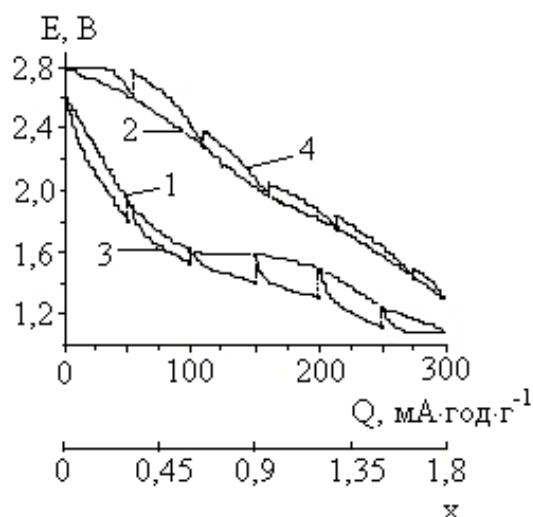


Рис. 4.17. Криві НРЛ–х (1, 2), побудовані на основі розрядної і зарядної кривих (3, 4). x – кількість молей літію, інтеркальованого/деінтеркальованого в/із MoS_2

Відношення I_{pic}/v , що дорівнює в цьому разі максимальній інтеркаляційній ємності електродного матеріалу, не повинно залежати від швидкості розгортання потенціалу. Із рис. 4.18 видно, що при швидкостях вище $30 \text{ мкВ}\cdot\text{с}^{-1}$, значення електричної ємності чисельно рівної I_{pic}/v , зменшуються зі зростанням швидкості розгортання потенціалу.

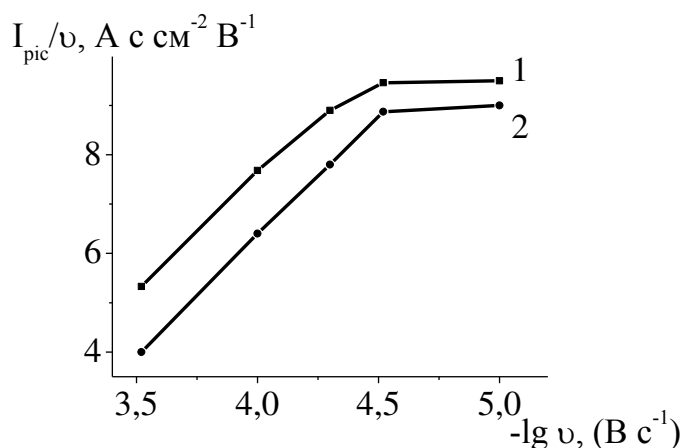


Рис. 4.18. Залежність відношення I_{pic}/v від швидкості розгортання потенціалу при інтеркаляції (1) / деінтеркаляції (2) літію в MoS_2

Це означає, що вони не є рівноважні, і рівняння (2.5) не додержується. В той же час, практична незалежність максимумів потенціалів від швидкості потенціалу в інтервалі $10 \div 300 \text{ мкВ}\cdot\text{с}^{-1}$ вказує на переважно дифузійні труднощі в твердій фазі (рис.4.19). В цьому разі максимумами струму описуються рівнянням Рендлса-Шевчика [136] (2.8).

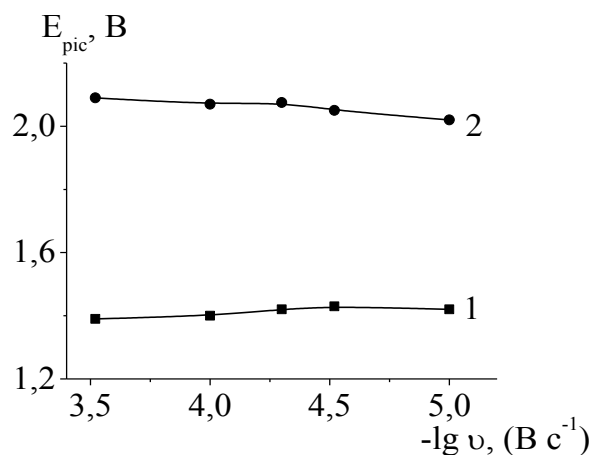


Рис. 4.19. Залежність потенціалів максимумів струму від швидкості розгортання потенціалу ($\lg v$) при інтеркаляції (1) / деінтеркаляції (2) літію в MoS_2

Дійсно, як видно із рис. 4.20, у означеному інтервалі швидкостей катодні і анодні максимуми струму лінійно залежать від $v^{1/2}$. По нахилу наведених прямих і рівнянню (2.8) розраховано величини коефіцієнта масоперенесення при інтеркаляції / деінтеркаляції в межах, що відповідають потенціалам катодного і анодного максимумів. Об'ємну концентрацію c_0 розраховували, виходячи із щільності матеріалу, який визначається рівним ($4,03 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$), і максимального ступеню інтеркаляції, що спостерігається в дослідженнях і дорівнює 1,6. Величина c_0 дорівнює $0,04 \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$. Знайдені таким чином коефіцієнти масоперенесення D_m дорівнюють $2,63\cdot 10^{-11} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ і $1,35\cdot 10^{-11} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ відповідно для розряду і заряду.

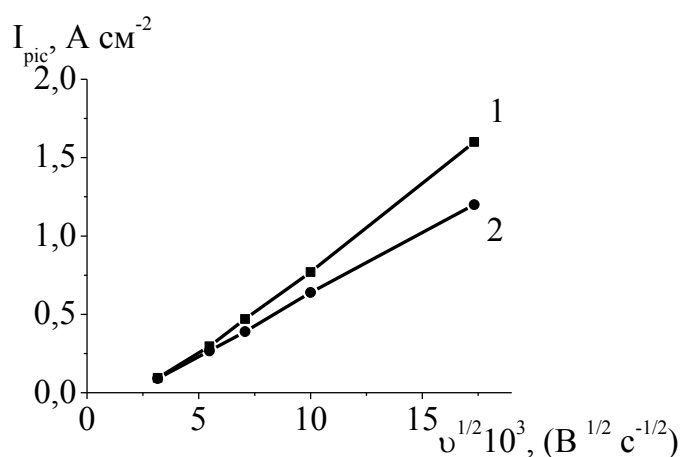


Рис. 4.20. Залежність максимумів струму від $v^{1/2}$ при інтеркаляції (1) / деінтеркаляції (2) літію в MoS_2

Слід відзначити, що прямі на рис. 4.20 не улучають в початок координат при швидкості, що прямує до нуля. Розбіжність можна пояснити тим, що з одного боку в межах наднизьких швидкостей максимуми струму лінійно залежать від швидкості розгортання потенціалу, відповідно до рівняння (2.7). З другого боку, рівняння (2.10) отримано при умовах нернстовської залежності рівноважного потенціалу від ступеню інтеркаляції і сталості c_0 . Обидві ці умови в інтеркаляційних процесах не дотримуються. При швидкості нижче $30 \text{ мкВ}\cdot\text{с}^{-1}$ відношення I_{pic}/v практично не залежить від швидкості зміни потенціалу.

4.3.2 Кінетичні параметри за даними імпедансної спектроскопії

Для одержання імпедансних спектрів Mo_2S_3 в апротонному рідинному електроліті в залежності від температури [168–172] використовували Mo_2S_3 -електроди масою $13 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$. Розрядна крива (рис. 4.21) є електрохімічною характеристикою досліджуваного електродного матеріалу. Розрядна ємність перевищує $300 \text{ мАгод}\cdot\text{г}^{-1}$.

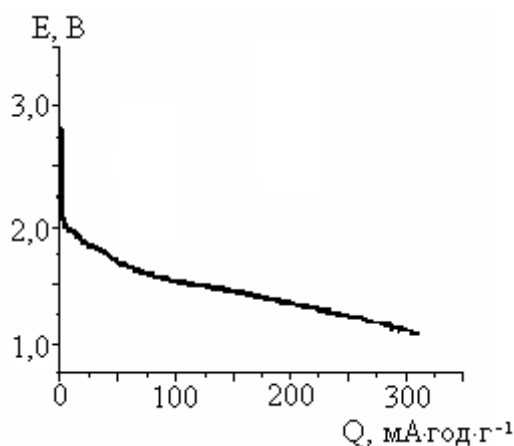


Рис. 4.21. Розрядна крива макетного акумулятору $\text{Mo}_2\text{S}_3 / \text{ПК}$, ДМЕ, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{LiClO}_4 / \text{Li}$. Mo_2S_3 : $m=20 \text{ мг}$, $S=1,56 \text{ см}^2$

Імпедансні спектри знімали в 4-електродній комірці, в якій два електроди Mo_2S_3 масою $13 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ кожний розподілено шаром електроліту складу – ПК, ДМЕ, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ LiClO_4 . По обидві боки від досліджуваних електродів розміщено літєві електроди, які використовували для досягнення необхідного ступеню інтеркаляції досліджуваних електродів. Імпеданс системи $\text{Mo}_2\text{S}_3 / \text{ПК}$, ДМЕ, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ LiClO_4 вимірювали в залежності від температури для Mo_2S_3 -електродів, розряджених до $1,1 \text{ В}$ через 15 годин після виключення струму. Потенціал (E_0) стабілізувався на значенні $1,32 \text{ В}$. Одержані дані для температурних значень 273К , 298К , 307К , 319К , 332К показано на рис. 4.22 – рис. 4.23.

Для імпедансного відгуку досліджуваної системи за допомогою програми Zview (Version 2.1b) підібрано аналогові електричні схеми та встановлено параметри елементів схеми; їх значення представлено в таблиці 4.4.

У годографі імпедансу системи Mo_2S_3 / електроліт налічуються дві складові: стиснута півсфера в високо-, середньочастотній області та лінійний шлейф у низькочастотній області.

Таблиця 4.4 – Значення параметрів елементів аналогової електричної схеми для імпедансного відгуку системи Mo_2S_3 / ПК, ДМЕ, 1 моль·л⁻¹ LiClO_4 в залежності від температури

T, K	R_0 , Ом	R_1 , Ом	CPE_{1T} , Ом ⁻¹ ·с ⁿ	CPE_{1P}	W_R , Ом	W_T , с	W_P	CPE_{2T} , Ом ⁻¹ ·с ⁿ	CPE_{2P}
273	350,31	940,60	$1,22 \cdot 10^{-4}$	0,55	5,98	$3,18 \cdot 10^{-4}$	0,56	$3,88 \cdot 10^{-4}$	0,13
298	95,79	83,61	$7,37 \cdot 10^{-5}$	0,85	94,64	0,91	0,21	$1,60 \cdot 10^{-6}$	0,96
307	70,57	38,24	$9,15 \cdot 10^{-5}$	0,80	44,75	0,49	0,20	$8,68 \cdot 10^{-7}$	0,95
319	61,71	41,66	$0,36 \cdot 10^{-3}$	0,57	1,41	$0,93 \cdot 10^{-2}$	0,57	$2,50 \cdot 10^{-2}$	0,42
332	50,43	25,99	$0,93 \cdot 10^{-3}$	0,47	0,53	$0,65 \cdot 10^{-2}$	0,60	$4,20 \cdot 10^{-2}$	0,42

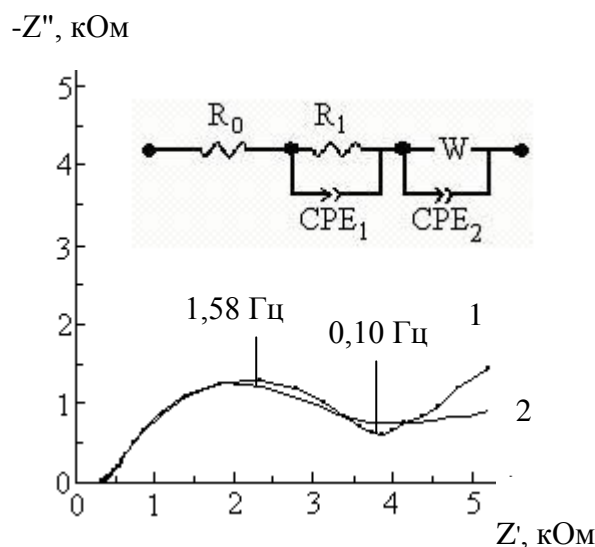


Рис. 4.22. Імпедансний відгук системи Mo_2S_3 / ПК, ДМЕ, 1 моль·л⁻¹ LiClO_4 (1 – експериментальна та 2 – аналогова криві) та еквівалентна схема. Інтервал частот 100 кГц÷6,3 мГц. $S=1,56 \text{ см}^2$. Також для рис. 4.23 – рис. 4.24. $T=273\text{K}$

Еволюція імпедансних спектрів з температурною зміною наведена на рис. 4.24.

Годограф імпедансу електроду в контакті з електролітом змінюється за температурою. Імпеданс системи зростає з пониженням температури як в високочастотній ділянці півсфери, так і в низькочастотній лінійній області.

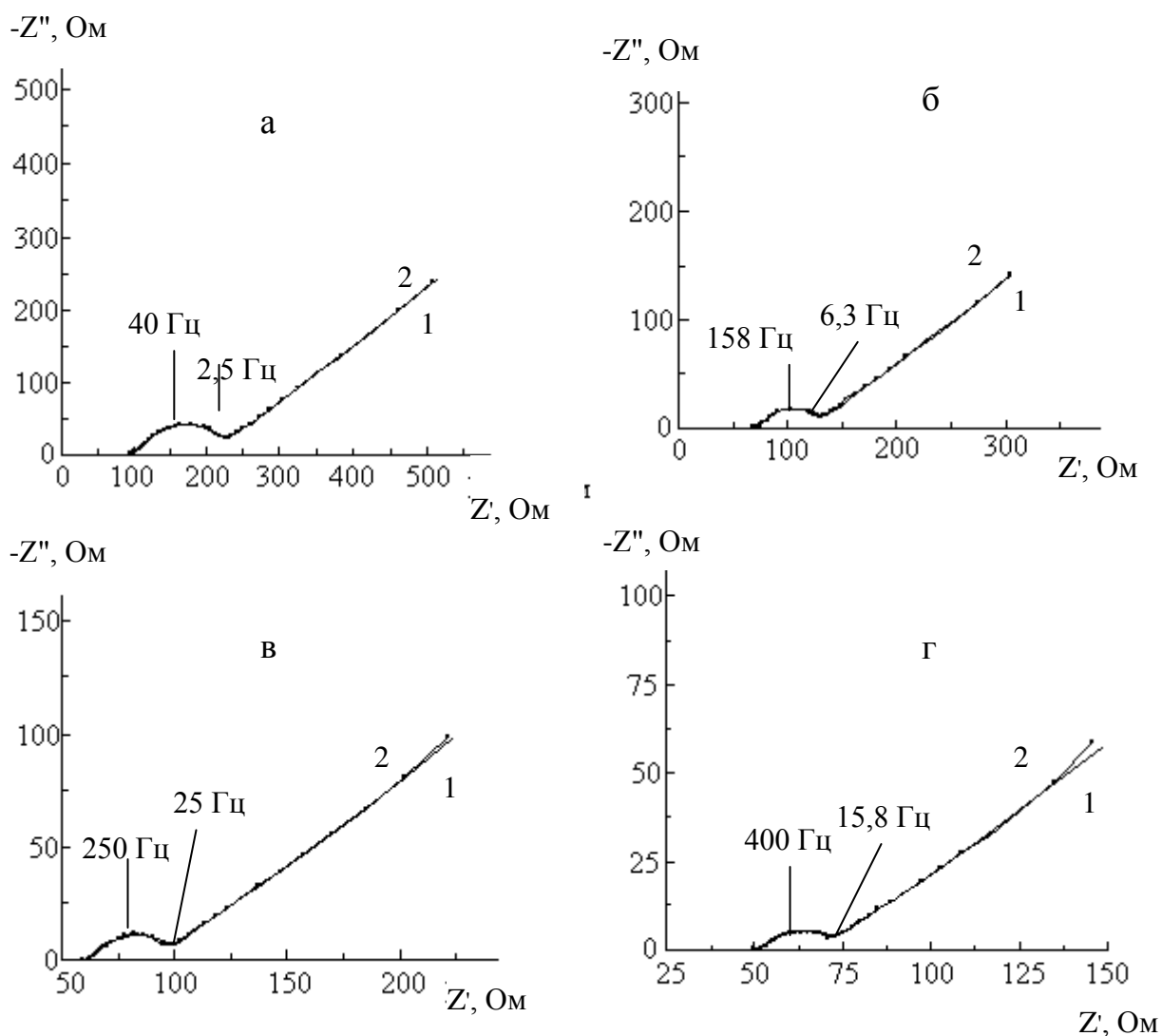


Рис. 4.23. Імпедансний відгук системи Mo_2S_3 / ПК, ДМЕ, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{LiClO}_4$ в залежності від температури, ТК: а) 298; б) 307; в) 319; г) 332

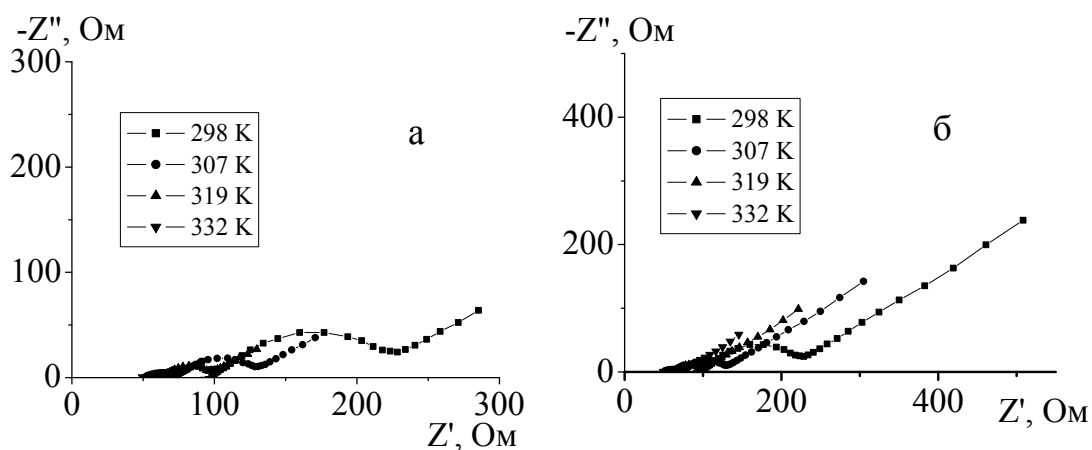


Рис. 4.24. Імпедансний відгук системи Mo_2S_3 / ПК, ДМЕ, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{LiClO}_4$ в залежності від ТК: а – високо- та середньочастотний спектр, б – область спектру з частотою: $100 \text{ кГц} \pm 6,3 \text{ мГц}$

Встановлено значення енергії активації процесів провідності в електроліті через значення R_0 та перенесення заряду через межу електрод / електроліт – значення R_1 .

Енергія активації міграції / дифузії іонів в електроліті (E_e) визначена за рівнянням [173]:

$$E_e = -2,3R \frac{d \lg \sigma}{d(1/T)}. \quad (4.8)$$

Для визначення енергії активації міграції / дифузії іонів в електроліті застосовано залежність Ареніуса (рис. 4.25) в температурному ряду 293÷332К. Провідність (σ , Ом⁻¹·см⁻²) визначено за значенням R_0 [$R_0=(\rho \cdot \delta)/S$, $\sigma = 1 / \rho$].

Визначено

$$\frac{d \lg \sigma}{d(1/T)} = \frac{-1,69 - (-20)}{(3,0 - 3,43) \cdot 10^{-3}} = -0,72 \cdot 10^3, \text{См} \cdot \text{К}$$

$$E_e = -2,3R \frac{d \lg \sigma}{d(1/T)} = -2,3 \cdot 8,31 \cdot (-0,72 \cdot 10^3) = 13,76 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

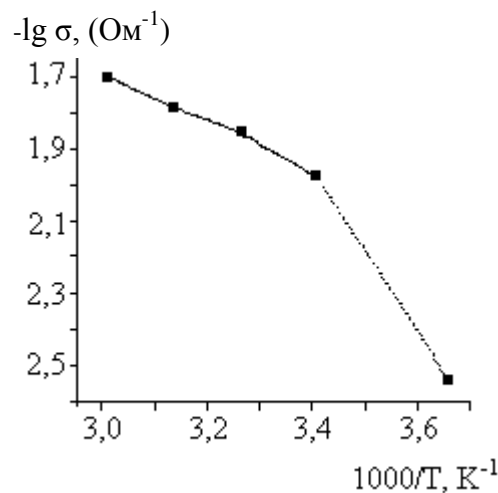


Рис. 4.25. Ареніусовська залежність провідності електроліту (σ)

Значення енергії активації перенесення заряду E_{ct} через межу електрод / електроліт одержано, згідно з рівнянням [173]:

$$E_{ct} = -2,3R \frac{d \lg i_0}{d(1/T)}, \quad (4.9)$$

де i_0 – густина струму обміну, визначено за формулою (4.10), А·см⁻².

Значення густини струму обміну в залежності від температури розраховано за даними імпедансної спектроскопії для опору перенесення заряду R_1 , згідно з класичним рівнянням загальмованого розряду [173]:

$$i_0 = \frac{RT}{nFR_{ct}S}, \quad (4.10)$$

де R – газова постійна ($8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$);

n – число молей, які приймають участь в електрохімічній реакції.

По нахилу $d \lg i_0 / (d(1/T))$, знайденому з рис. 4.26, обчислено енергію активації для НРЛ = 1,32 В:

$$\frac{d \lg i_0}{d(1/T)} = \text{tg} \alpha = -2,03 \cdot 10^3, \quad (4.11)$$

$$E_{ct} = 2,3 \cdot 8,31 \cdot 2,03 \cdot 10^3 = 38,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

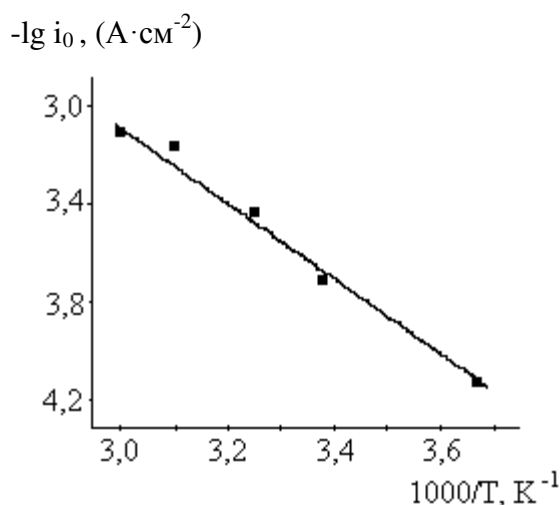


Рис. 4.26. Залежність густини струму обміну процесу перенесення заряду через межу електрод / електроліт від температури. НРЛ=1,32 В

За допомогою імпедансних спектрів системи $\text{Mo}_2\text{S}_3 / \text{ПК}$, ДМЕ, 1М LiClO_4 для $E_0=1,68 \text{ В}$ (рис. 4.27 визначено нахил $d \lg i_0 / d(1/T)$, знайдений з рис. 4.28, обчислено енергію активації перенесення заряду для $E_0=1,68 \text{ В}$:

$$E_{ct} = 2,3 \cdot 8,31 \cdot 3,52 \cdot 10^3 = 67,19 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

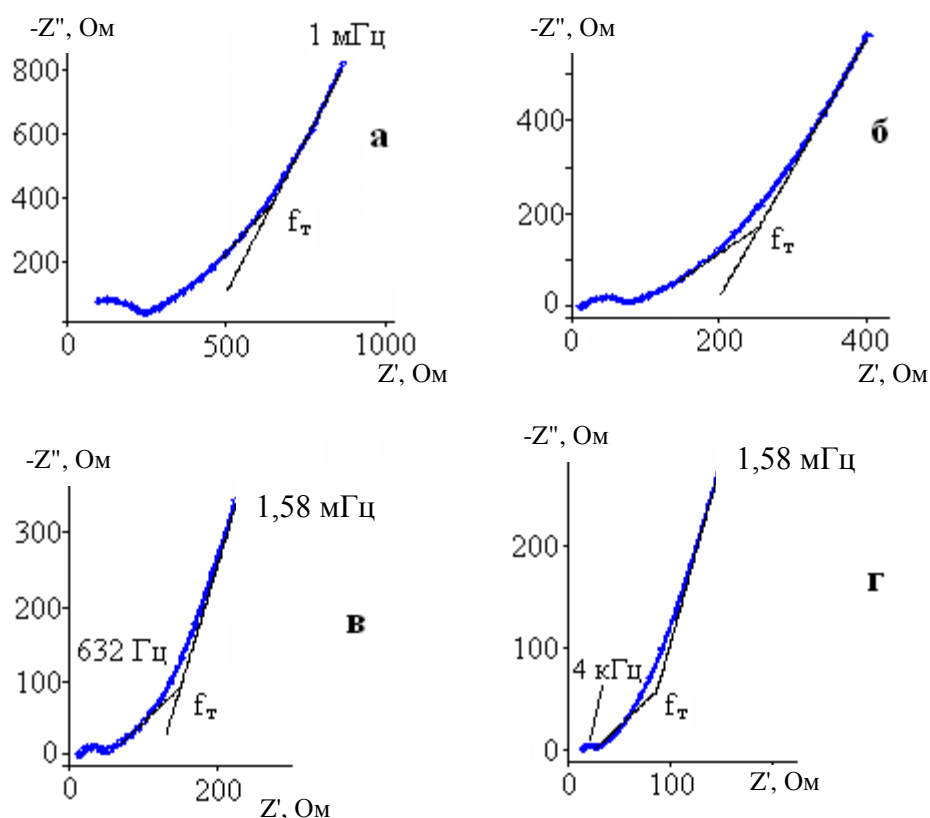


Рис. 4.27. Імпедансні спектри $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3 / \text{ПК}$, ДМЕ, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{LiClO}_4$ в залежності від температури, ТК: а) 301; б) 315; в) 325; г) 335. $E=1,68 \text{ В}$

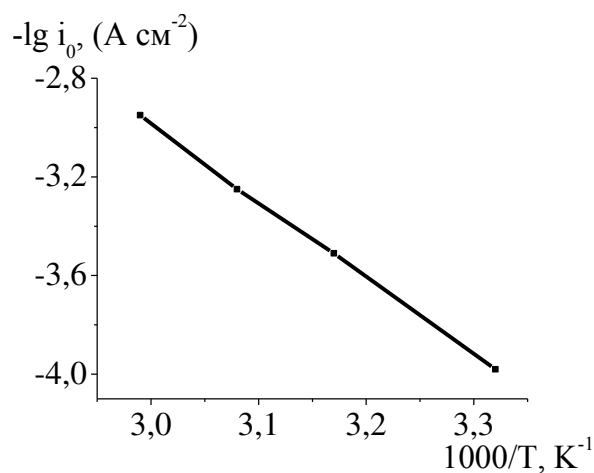


Рис. 4.28. Залежність густини струму обміну процесу перенесення заряду через межу електрод / електроліт від температури для $E_0=1,68 \text{ В}$

Одержані результати свідчать, що енергія активації перенесення заряду E_{ct} залежна від ступеню розрядження (потенціалу) електроду.

Визначення коефіцієнту масоперенесення в об'ємі електроду Mo_2S_3 . Коефіцієнт масоперенесення в Mo_2S_3 визначали при заданому потенціалі розімкненого ланцюга при різних температурах – для встановлення енергії активації масоперенесення в об'ємі електроду. Імпедансний спектр в інтервалі частот 100 кГц÷1МГц являє собою, як це частіше буває, півсферу з лінійною ділянкою. Низькочастотна лінійна ділянка імпедансного спектру пов'язана з масоперенесенням в об'ємі електроду.

Енергію активації масоперенесення в об'ємі електроду знаходили за формулою 4.12 [173]:

$$E_m = -2,3R \frac{d \lg D_m}{d(1/T)}. \quad (4.12)$$

В даному дослідженні використано Mo_2S_3 масою $1,8 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$, товщиною $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ на алюмінієвій основі з поверхнею 1 см^2 . Імпедансні спектри одержано для зразка, НРЛ якого дорівнює $1,68 \text{ В}$ (розрядженого до $1,1 \text{ В}$) відносно Li^+/Li -електроду в інтервалі температур $301 \div 332 \text{ К}$. На рис. 4.23, г наведено імпедансний спектр системи Mo_2S_3 / електроліт, одержаний при температурі 332 К . Він має один сплюснутий півкруг, максимум якого відповідає частоті $63,3 \text{ Гц}$, та лінійну ділянку в інтервалі частот $2,5 \text{ Гц} \div 2,5 \text{ МГц}$. Лінійна ділянка характеризує масоперенесення в об'ємі електроду, на якій виділено Варбургівська складова з кутом нахилу 45° в діапазоні $100 \div 4 \text{ МГц}$. Це дає можливість визначити імпеданс Варбурга [173]:

$$Z_w = A_w \omega^{-1/2} - jA_w \omega^{-1/2}, \quad (4.13)$$

де A_w - постійна Варбурга, $\text{Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$;

ω – кругова частота, радіан.

Уявна складова імпедансу Варбурга Z_{Im} [173]:

$$Z_{Im} = jA_w \omega^{-1/2}, \quad (4.14)$$

пропорційна $\omega^{-1/2}$ і в координатах $Z_{Im} - \omega^{-1/2}$ показує пряму лінію, нахил якої дозволяє визначити постійну Варбурга A_w з експериментальних даних для зазначеного вище інтервала температур.

Величина dE/dx знайдена з експериментальної залежності $E_{\text{НРЛ}}$ від $Q_{\text{розр}}$, одержаної у процесі розряду (рис. 4.29). За умовою $Q_{\text{max}}=150 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ для цього електроду, $dE_{\text{НРЛ}}/dx=0,87 \text{ В}$ в інтервалі потенціалів $1,36\div 1,86 \text{ В}$. Товщина електроактивного матеріалу дорівнює $\delta=3,3 \text{ мкм}$. Коефіцієнт масоперенесення D_m обчислювали для зазначеного вище інтервала температур за формулою (4.15) [173]:

$$D_m = \left(\frac{\delta \left(\frac{dE_p}{dx} \right)}{\sqrt{2} \cdot Q_m A_w} \right)^2, \quad (4.15)$$

Q_m – максимальний заряд, що віддає електрод, ($21,6 \text{ Кл}\cdot\text{см}^{-2}$);

dE_p/dx – похідна рівноважного потенціалу від ступеня інтеркаляції (x), знайдена з рис. 4.29, В.

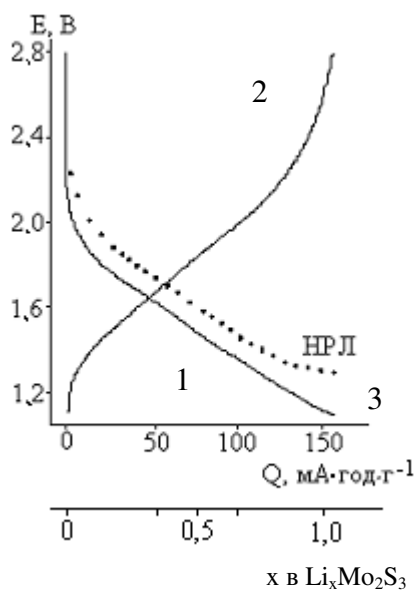


Рис. 4.29. Розрядно-зарядні криві (1, 2) та зміна напруги розімкненого ланцюга (3) Mo_2S_3 в макеті ЛІА з електролітом ЕК, ДМК, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$. 25-й цикл: $dx/dE=0,6/0,52=1,15 \text{ В}$. $i_{\text{розр}}=0,05 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$

З залежності D_m від температури в координатах Ареніуса в досліджуваному матеріалі (рис. 4.30) визначено енергію активації масоперенесення в об'ємі електроду (E_d), яка дорівнює $57,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

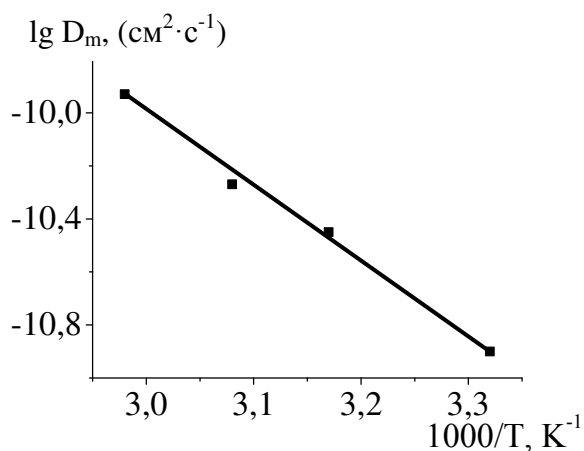


Рис. 4.30. Залежність D_m від температури (T) в координатах Ареніуса в Mo_2S_3 -електроді при $E_0=1,68 \text{ В}$

Розрядна крива макету $\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{Li}$ (E - x) визначається головним чином поляризацією Mo_2S_3 -електроду, оскільки поляризація літію при $i_{\text{розр}}=0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ не перевищує 10 мВ [174]. Таким чином, визначена енергія активації масоперенесення в об'ємі електроду (E_d), яка дорівнює $57,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, енергія активації перенесення зарядів через межу електрод / електроліт $E_{ct}=67,19 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при $E_0=1,68 \text{ В}$ та $E_{ct}=38,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при $E_0=1,32 \text{ В}$. В той же час значення енергії активації міграції / дифузії іонів в електроліті $E_e=13,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. За допомогою визначених кінетичних параметрів інтеркаляції іонів літію в Mo_2S_3 встановлено змішаний контроль стадій перенесення зарядів та масоперенесення в електродному процесі.

Зміна констант швидкостей перенесення зарядів та масоперенесення в електродному процесі взаємодії Mo_2S_3 з літієм при підвищенні температури. Проведена оцінка впливу температури на швидкісні характеристики масоперенесення в об'ємі електроду та перенесення зарядів через межу електрод / електроліт, виходячи із зіставлення констант швидкостей цих процесів (K_s та K_g).

Для цього в подальшому визначено константу швидкості реакції K_s в Mo_2S_3 літійового акумулятору, згідно з рівнянням (4.16) [173]:

$$K_s = \frac{i_0 V}{Q_m [x(1-x)]^\alpha} \quad (4.16)$$

Від коефіцієнта масоперенесення ($D_m, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) перейшли до константи швидкості масоперенесення ($K_g, \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$) (4.17) для порівняння з константою швидкості реакції, що має розмірність $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ [173]:

$$K_g = \frac{D_m}{\delta} \quad (4.17)$$

За обчисленими даними для товщини електроактивного матеріалу $\delta=3,3$ мкм визначено Ареніусовську залежність K_s та K_g від температури (рис.4.31).

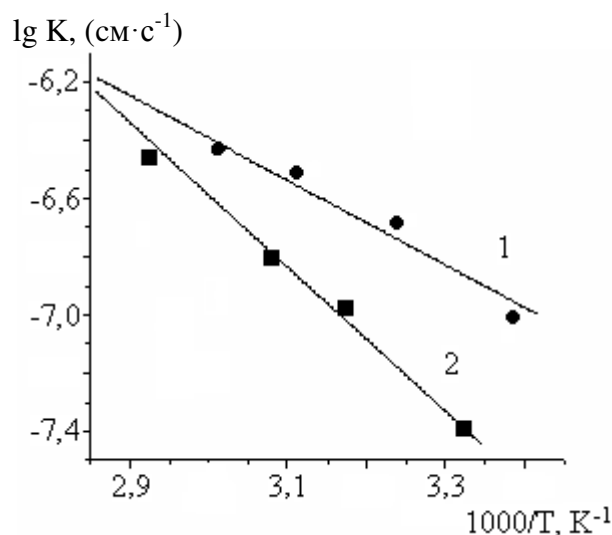


Рис. 4.31. Залежність константи швидкості реакції K_s (1) та константи швидкості масоперенесення K_g (2) від температури в координатах Ареніуса для процесу інтеркаляції літію в Mo_2S_3 -електрод

З Ареніусовської залежності (рис. 4.31) витікає, що з підвищенням температури в інтервалі (301÷332 К) швидкість масоперенесення зростає більше, ніж швидкість процесу перенесення зарядів.

Порівняння кінетичних параметрів редокс-реакції Mo_2S_3 з літієм в рідинному та полімерному електролітах. В макетному акумуляторі $\text{Mo}_2\text{S}_3 / \text{Li}$ з полімерним електролітом, коли розрядна ємність стабілізувалася поблизу 150 $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (рис. 4.32), одержано годограф імпедансу $\text{Mo}_2\text{S}_3 / \text{ПЕ}$ при потенціалі $E_0=1,62$ В

(рис. 4.33). Значення імпедансу знижується по мірі розрядження активного матеріалу.

За значенням діаметру півсфери годографу (рис. 4.33, б) обчислено опір перенесення зарядів R_{ct} , визначено густину струму обміну i_0 ($2,65 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) в ПЕ, який майже співпадає з одержаним значенням $i_0 = 1,94 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ за потенціалом $E_0 = 1,68 \text{ В}$ для Mo_2S_3 в рідинному апротонному електроліті при $T = 296 \text{ К}$ (табл. 4.5).

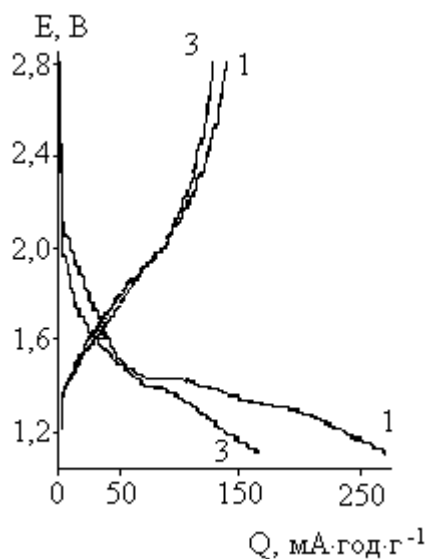


Рис. 4.32. Розрядно-зарядні криві системи Mo_2S_3 ($S = 1,2 \text{ cm}^2$, $m = 1,5 \text{ мг}$) / ПЕ (PVdF-CTFE 31508/1001, ДМК, ЕК, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$) / Li. $i_{\text{розр}} = 0,10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $i_{\text{зар}} = 0,05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Таблиця 4.5 – Значення кінетичних параметрів i_0 , K_s в рідинному апротонному та полімерному електролітах Mo_2S_3 в редокс-реакції з Li

Кінетичні параметри	РЕ, $x = 0,25$ ($E_0 = 1,68 \text{ В}$)	ПЕ, $x = 0,27$ ($E_0 = 1,62 \text{ В}$)
$i_0, \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$2,65 \cdot 10^{-4}$
$K_s, \text{ cm} \cdot \text{c}^{-1}$	$0,87 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^{-7}$

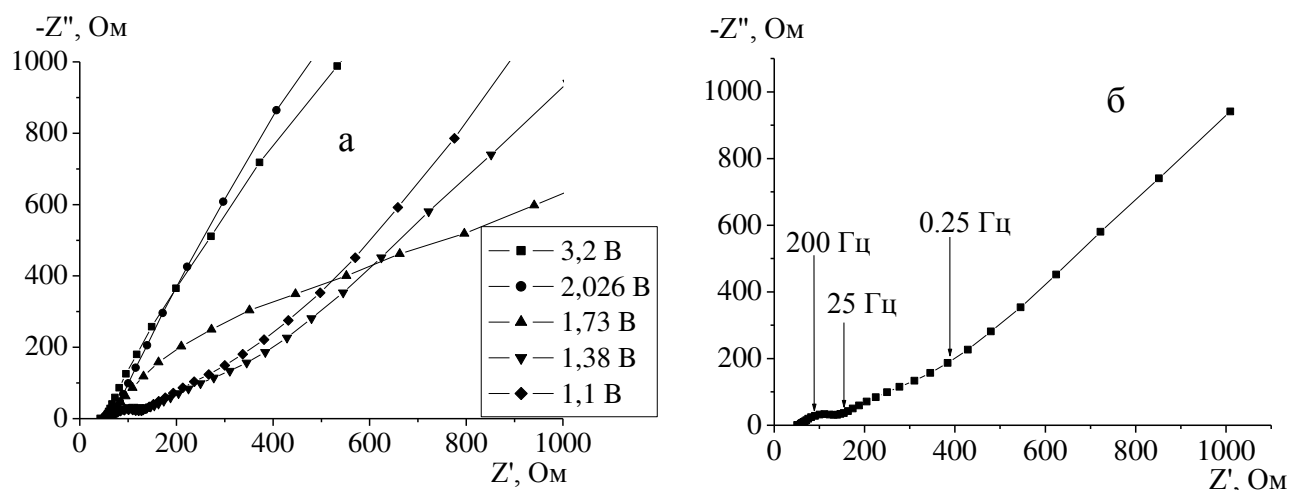


Рис. 4.33. Годографи імпедансу системи $\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{ПЕ}$ в залежності від розрядного потенціалу електроду (а) та за потенціалом $E_0=1,62\text{ В}$ ($x=0,27$) (б), $S=1,0$

Порівняно кінетичні параметри i_0 та K_s на початку циклування за значенням $E_0=1,62\div 1,68\text{ В}$ та розрядною ємністю $150\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$. Їх значення в обох електролітах не мають суттєвих відмінностей.

Електродні процеси в системі Mo_2S_3 –електрод / електроліт Li -акумулятору при зміні температури. Ефективність перетворення енергії в електродах включення визначається кінетикою процесу перенесення заряду, характеристикою поверхні межі фаз, об'ємною дифузією, електропровідністю електроліту та активного матеріалу, ідентифікація яких необхідна для оптимізації електроду в літійовому акумуляторі в широкому температурному діапазоні. Проведено аналіз залежності складових параметрів імпедансу від температури для електроду $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в контакті з електролітом ПК, ДМЕ, $1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\text{ LiClO}_4$ [175]: (R) – омичного опору, (CPE) – елементу здвигу постійної фази, (W) – дифузійного імпедансу, виходячи з (рис. 4.22, рис. 4.23) та основ теорії імпедансної спектроскопії [176].

Елемент здвигу постійної фази CPE може відображати експоненційний розподіл параметрів електрохімічної реакції, пов'язаної з подоланням енергетичного бар'єру при перенесенні заряду та маси, а також імпедансну поведінку, викликану фрактальністю поверхневої структури. Імпеданс CPE визначається параметрами CPE_T та CPE_P (4.18) [173]:

$$Z_{\text{CPE}} = \text{CPE}_T \cdot (\gamma \cdot \omega)^{-\text{CPE}_P}. \quad (4.18)$$

Параметр $CPE_p=n$ – коефіцієнт фрактальності поверхні, який встановлює тип частотного розподілу параметрів C , W , R і моделює ідеальний або деформований дифузійний імпеданс при $n=0,5\pm\varepsilon$; чистий або спотворений резистор при $n=0\pm\varepsilon$; псевдоємність при $n=0,5\div 1,0$. Параметр CPE_T – псевдоємність.

Елемент імпедансу Варбурга визначається як (4.19) [173]:

$$Z_w = W_R \frac{(\text{ctg} \cdot \gamma \cdot \omega)^{W_p}}{(\gamma \cdot W_T \cdot \omega)^{W_p}}, \quad (4.19)$$

де $\gamma = \sqrt{-1}$;

W_R – омичний опір, Ом·см²;

$W_T = \delta^2/D$, с;

$W_p=n$ – коефіцієнт фрактальності поверхні.

При аналізі виявлено, що зміна визначених 9 параметрів годографів імпедансу при підвищенні температури від 298К до 323К відбувається відмінно від закономірності, яка виявлена при зниженні температури в температурному перебігу від 298К до 273К (рис. 4.34).

Простережується така закономірність за даними рис.4.34. Параметри CPE_{1T} , CPE_{2T} , W_T , CPE_{1p} , CPE_{2p} , W_p мало змінюються з температурою в межах температури від 298К до 307К. Екстремальні зміни параметрів спостерігаються при охолодженні (273К) та при нагріванні, починаючи з температури 319К (рис. 4.34, б; рис. 4.34, в). В значеннях параметрів омичного опору (рис. 4.34, а) спостерігається різкий перебіг при охолодженні від 298К до 273К.

Розглянуто більш детально характер зміни за температурою окремих параметрів. При підвищенні температури від 298К до 323К параметр R_0 (омичний опір електроліту) знижується з нахилом ($\Delta R_0/\Delta T=1,3$ Ом·см²·К⁻¹), тоді як при охолодженні від 298К до 273К він підвищується більш стримково з нахилом ($\Delta R_0/\Delta T=10,2$ Ом·см²·К⁻¹) (рис. 4.34, а). Залежність R_0 від температури корелює з отриманою нами температурною залежністю питомого опору електроліту (ρ) ПК, ДМЕ, 1 моль·л⁻¹ LiClO₄ в свободному просторі (рис. 4.34, а–вставка). Ареніусівська залежність провідності R_0 від температури спостерігається в межах температури

298÷332K і порушується при температурі 273K. Це свідчить про зміну механізмів процесу подолання опору R_0 в означених температурних інтервалах. Результати показують помітну роль провідності електроліту в визначенні омичної складової годографу імпедансу при низькій температурі, що погоджується з літературними даними імпедансних досліджень електродів включення при низьких температурах.

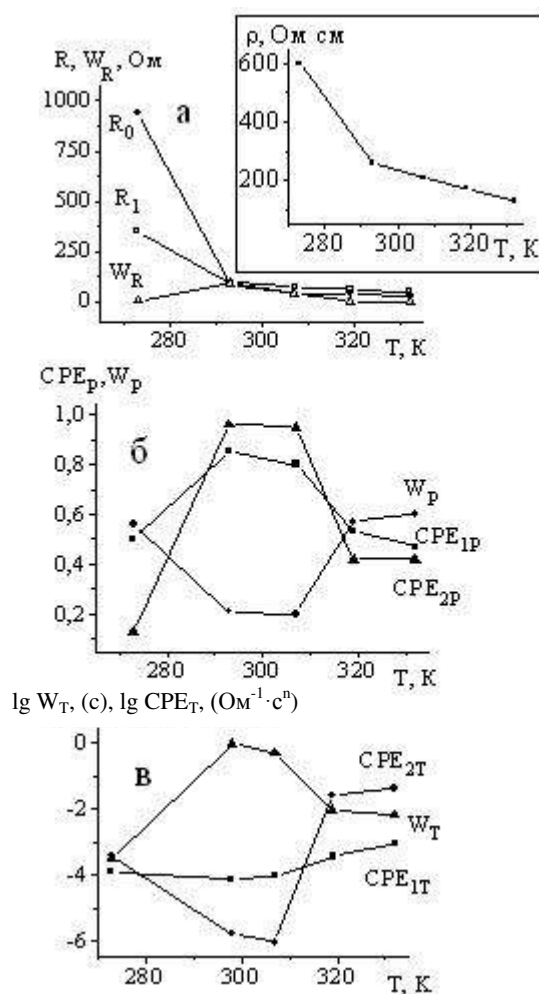


Рис. 4.34. Залежність параметрів еквівалентної електричної схеми від температури (Т, К) для годографів імпедансу системи $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3 / \text{ПК}$, ДМЕ, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{LiClO}_4 / \text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$, $S=1,0 \text{ см}^2$

Відомо, що в апротонному розчині літєвої солі електродні та металеві конструкційні матеріали (струмознімач) літєвого акумулятору вкриваються поверхневою плівкою в результаті взаємодії їх з електролітом [89]. Про наявність плівки може свідчити дуга або півколо в високочастотній ділянці годографу

імпедансу. Проте вони виявляються не завжди, зокрема, не визначаються візуально, якщо маскуються середньочастотною ділянкою годографу імпедансу. Саме такий випадок спостерігається в годографі імпедансу $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ / електроліт (ПК, ДМЕ, 1 моль·л⁻¹ LiClO_4) / $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$, де налічується одне спотворене півколо в високо-, середньочастотній ділянці. Тому елемент еквівалентної електричної схеми R_1 / CPE_1 можна представити як опір перенесення заряду R_1 (електроліт / поверхнева плівка / Mo_2S_3), зашунтований елементом постійної фази CPE_1 , що враховує неоднорідність ємності, обумовлену фарадеївським процесом та геометричною поверхнею.

Характер температурної залежності опору R_1 є аналогічним характеру залежності $R_0 - T$ та $\rho - T$ (рис. 4.34, а). Проте зростання R_0 при охолодженні від 298К до 273К виявляється більш значним, ніж зростання R_1 .

Синтезований електрохімічно тонкошаровий сульфід Mo_2S_3 не є суцільним шаром. Він характеризується структурою, яка складається з агломератів мікрометрового рівня, утворених з нанометрових частинок. Поруватий простір між частинками заповнено електролітом. Тому опір перенесення заряду R_1 в даному випадку можна вважати ефективною величиною, яка є в певній мірі функцією міграції зарядів в електроліті поруватого простору $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$, електропровідності $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ та контактного омичного опору між частинками $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в числі інших факторів.

В такому разі підвищення опору перенесення заряду R_1 при охолодженні досліджуваної системи (273К) пов'язане з рядом факторів. В певній мірі значення R_1 залежить від міграції / дифузії зарядів в поруватому просторі електроліту. Про температурний ефект електропровідності $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ на значення R_1 можуть свідчити літературні дані, згідно з якими електропровідність сульфиду Mo_2S_3 є температурозалежною. Вона знижується від 10^{-3} до 10^{-5} С·см⁻¹ при охолодженні від 373К до 273К [177]. Контактний опір між частинками активного матеріалу електродної матриці, а також частинками і струмовим колектором також зростає зі зниженням електропровідності матеріалу при охолодженні.

Варто паралельно простежити зміну коефіцієнту фрактальної розмірності з температурою. Спостерігається однотипність профілей залежності CPE_{1P} та CPE_{2P} від температури (рис. 4.34, б). Згідно з кривими залежності CPE_{1P} та CPE_{2P} від температури тип контролю електродного процесу взаємодії $Li_xMo_2S_3$ з літієм при нагріві в межах температури $273\div 332$ К змінюється неодноразово. Стабільність параметрів спостерігається лиш при температурах 298К, 307К. На рис. 4.34, в параметри псевдоємності CPE_{1T} та CPE_{2T} змінюються зі зміною температури за однаковою закономірністю. CPE_{2T} – псевдоємність області просторового заряду в шарі $Li_xMo_2S_3$ та геометричної ємності цього шару.

Визначену розбіжність в типах контролю можна пояснити стабільністю електродного процесу в температурному перебігу (298К, 307К) та пошкодженням його за межами цих температур. При нагріві посилюється активність $Li_xMo_2S_3$ в окисненні електроліту, в підтримку чого свідчить поява газових бульбашок в електроліті при температурі 332К та вище. Хімічна нестійкість сульфиду Mo_2S_3 підвищується із температурою. Означена нестабільність електродного процесу супроводжується перебудовою поверхневої морфології та можливими змінами в структурі Mo_2S_3 та поверхневій плівці. Про це свідчить зростання псевдоємності CPE_{1T} майже на порядок та більш значне зростання CPE_{2T} при перебігу температури від 307К до 332К (рис.4.34, в). Визначене зростання можна пов'язати зі зниженням гомогенності морфології поверхні за рахунок розчинення плівки, зниженням товщини поверхневої плівки на $Li_xMo_2S_3$.

Про зміну товщини плівки можуть свідчити дані залежності W_T від температури (рис. 4.34, в). Коли CPE_{1T} зменшується, а CPE_{1P} підвищується в температурному інтервалі $319\div 332$ К, припускається перебудова поруватої структури плівки на компактну. Коли опір плівки зростає, а CPE_{1T} майже не змінюється ($273\div 298$ К), можливе зростання товщини плівки.

При зниженні температури від 298К до 273К визначальними параметрами перетворення в досліджуваній системі стає омичний опір – опір перенесення заряду через межу електроліт / електрод, пов'язаний з опором перенесення заряду через межу поверхні фаз електроліт / поверхнева плівка та поверхнева

плівка / $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ / струмовий колектор, з опором міграції / дифузії заряду в електроліті поруваного простору сульфідної матриці, опором перенесення заряду в твердотільній матриці, з контактним опором між частинками твердотільної матриці.

Зміна типу контролю електродного процесу $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в контакті з електролітом за температурою простежується явно за трансформацією годографу імпедансу системи при перебігу температури від 332К до 273К. Дугоподібна ділянка годографу імпедансу зростає, та змінюється інтервал частот (f), при яких спостерігається лінійна ділянка з кутом нахилу 45° , яка характеризує імпеданс Варбурга (табл. 4.6).

Таблиця 4.6 – Температурний здвиг частотних характеристик в годографах імпедансу досліджуваної системи

T K	Частота (f, Гц) max півкола	Частота (f, Гц) точки перетину півкола з лінійною ділянкою	Інтервал частот (f, Гц) області імпедансу Варбурга
273	1,6	0,1	–
298	63,0	2,5	0,16-0,06
307	158,0	6,3	1,60-0,60
319	250,0	15,8	–
332	400,0	25,0	–

Низько- та високо-температурна нестійкість одержаного сульфідного $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в контакті з даним електролітом викликана граничними якостями перенесення заряду в електроліті, в твердій матриці, зниженням кінетики перенесення заряду через межу поверхні фаз.

Температурні ефекти визначено в Mo_2S_3 -електроді в контакті з електролітом. Представляє інтерес визначити їх також в акумуляторі $\text{Mo}_2\text{S}_3 / \text{Li}$. Відзначено схожі закономірності при температурних змінах в поведінці окремого електроду в даній роботі та в літій-іонній системі в роботі [178]. Ключовою температурою в літій-іонній системі, коли деградація системи мінімальна, є 298К. При охолодженні та нагріванні деградаційні процеси підсилюються та нарощуються відносно таких при ключовій температурі.

На підставі одержаних результатів можна розраховувати на ефективне перетворення Mo_2S_3 в ЛІА з електролітом ПК, ДМЕ, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$ лише в інтервалі температур $298 \div 307 \text{ K}$. Визначений температурний інтервал може звужитися в літєвому акумуляторі, як в літій-іонній системі [178].

4.3.3 Коефіцієнт масоперенесення в Mo_2S_3 в залежності від ступеню розрядження за методом релаксації потенціалу після виключення струму

За релаксаційною кривою (рис. 4.35, а), яка перебудована в координатах $\ln[\exp(F/RT(E_\infty - E)) - 1]$ відносно t (рис. 4.35, б), встановлено тангенс кута нахилу прямолинійної ділянки та коефіцієнт масоперенесення.

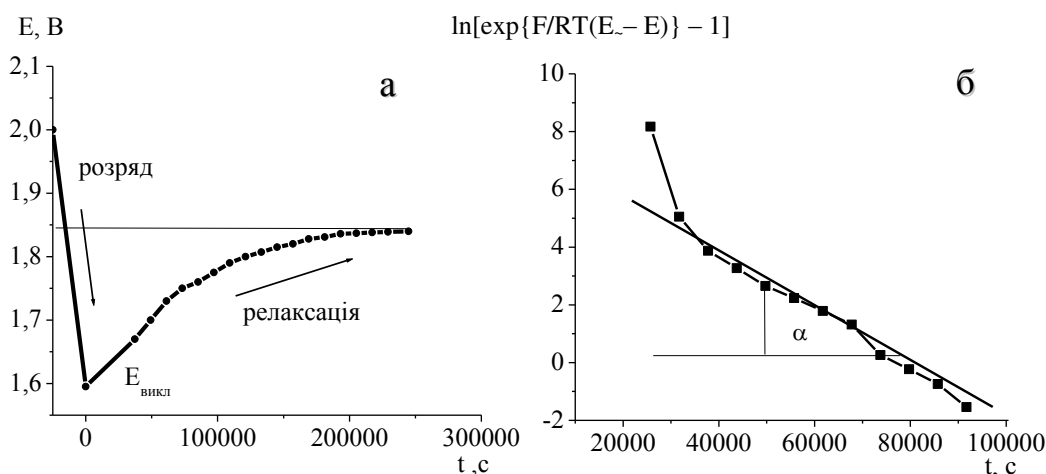


Рис. 4.35. Релаксаційна крива, в координатах: а) $E-t$; б) логарифмічних

Одержані значення коефіцієнта масоперенесення в об'ємі Mo_2S_3 ($1,44 \cdot 10^{-11} \div 4,46 \cdot 10^{-1}$) $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в інтервалі потенціалів розрядної кривої $1,70 \div 1,10 \text{ V}$ змінюються нелінійно (рис. 4.36). Мінімум D_m співпадає з максимумом кривих залежності диференційної інтеркаляційної ємності dQ/dE від потенціалу. Це вказує на наявність фазового переходу в Mo_2S_3 поблизу $1,4 \text{ V}$.

Значення D_m , одержані для інтеркаляції Li^+ в Mo_2S_3 за методом релаксації потенціалу розімкненого ланцюга, співпадають за порядком величин з такими,

встановленими за методом циклічної вольтамперометрії ($2,63 \cdot 10^{-11}$ та $1,35 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для інтеркаляції та деінтеркаляції відповідно) та за методом імпедансної спектроскопії.

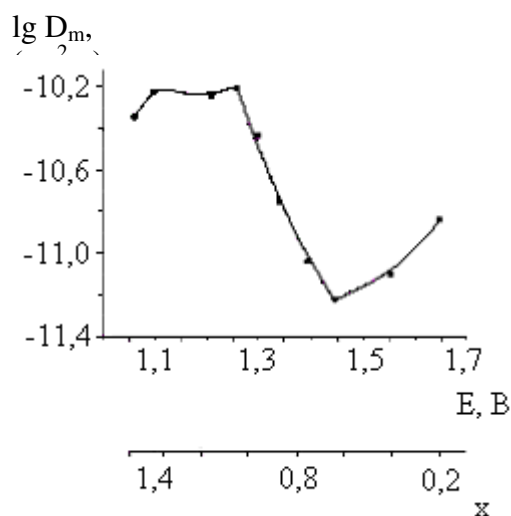


Рис. 4.36. Залежність коефіцієнта масоперенесення ($\lg D_m$) від потенціалу виключення струму (E, V) та ступеню інтеркаляції (x)

4.3.4 Порівняння розрядних характеристик синтезованих сполук

Розрядно-зарядні характеристики молібден оксидів, молібден сульфідів та МОСС відрізняються несуттєво (табл. 4.7) [179–181].

Таблиця 4.7 – Розрядно-зарядні характеристики молібден сульфідів, молібден оксидів та МОСС в позитивних електродах макетного літієвого ХДС

Система	Ел-т	$Q_{1\text{розр}}$	Q_{10}	Q_n	n
MoO_3 / Li	РЕ	300÷350	200÷220	–	10
$\text{Mo}_4\text{O}_{11} / \text{Li}$	ПЕ	320÷325	200÷225	175÷180	120
$(\text{NiMo}_2\text{S}_4, \text{Mo}_3\text{S}_4, \text{Mo}_8\text{O}_{23}) / \text{Li}$	ПЕ	350÷400	240÷250	200÷220	50
$(\text{Mo}_2\text{S}_3, \text{Co}_3\text{S}_4, \text{Co}_4\text{S}_3) / \text{Li}$	РЕ	350÷375	250÷260	250÷260	90
$\text{Mo}_2\text{S}_3 (\text{Zn}) / \text{Li}$	РЕ	300÷325	180÷200	–	10

n – кількість циклів; $Q_{1\text{розр}}$ – первинна розрядна ємність, $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$; Q_{10} – зворотна розрядна ємність на 10-му циклі, $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$

Розрядні криві сульфідів (MoS_2 , Mo_3S_4) та сумішей (NiMo_2S_4 , Mo_3S_4 , Mo_8O_{26} та Co_3S_4 , Mo_2S_3 , Co_4S_3) мають профіль з горизонтальною ділянкою напруги в області $1,6 \div 1,4$ В, як показано на рис. 4.37 (криві 3, 4, 5). На відміну від них, в розрядних кривих оксиду MoO_3 спостерігаються дві горизонтальні ділянки – $2,8 \div 2,6$ В та $2,4 \div 2,2$ В (рис. 4.37, крива 1). Про це свідчать літературні дані про електрохімічні характеристики MoO_3 , одержані іншими методами. Крива 2 має монотонний спад напруги.

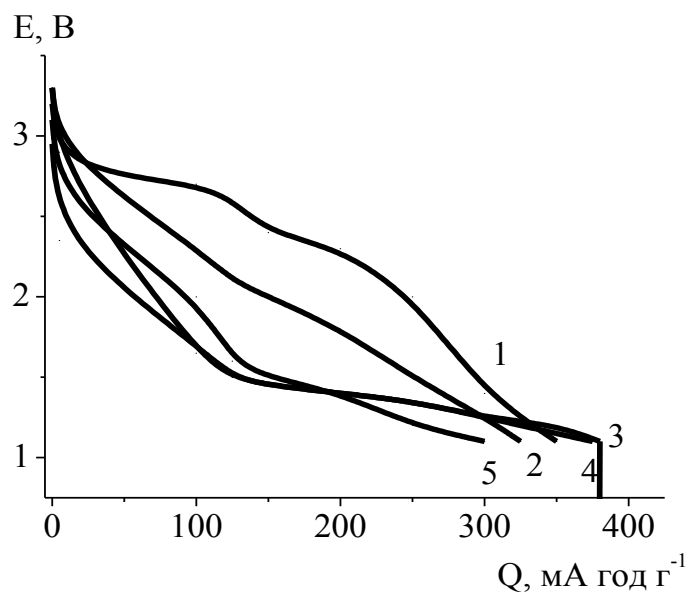


Рис. 4.37. Первинні розрядні криві ряду синтезованих сполук в ЛІА: 1 – MoO_3 ; 2 – Mo_4O_{11} ; 3 – NiMo_2S_4 , Mo_8O_{23} , Mo_3S_4 ; 4 – Co_4S_3 , Mo_2S_3 , Co_3S_4 ; 5 – Mo_2S_3

Різниця профілей кривих на рис. 4.37 корелює з різницею температурного оброблення (180 та 500°C), яка визначає ступінь окиснення, кристалічності та дисперсності одержаних електродних матеріалів. Зворотна ємність синтезованих зразків оксидів та сульфідів становить $180 \div 250$ $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ в залежності від маси та густини струму на 10-му циклі. Таку саму ємність забезпечує оксид MoO_3 в полімерному електроліті в 11-му циклі. Зворотна ємність суміші на $10 \div 15\%$ перевищує таку для моносульфідів та монооксидів. Можливо, перевага визначається наявністю в суміші біметалосульфїду NiMo_2S_4 . За літературними даними біметалосульфїд NiMo_2S_4 має високі енергетичні характеристики [96].

Необхідно підкреслити, що в публікаціях за останні роки проявляється підвищений інтерес до нанометрових сполук молібдену для літєвих ХДС. Їх розрядні характеристики значно залежать від методу синтезу.

1D-розмірний матеріал розглядається як більш перспективний для літєвих акумуляторних систем ніж традиційний об'ємний. Проте 1D MoO_3 -полоски шириною 200 нм, довжиною $5\div 8$ мкм, синтезовані за гідротермальним методом [182] ($266 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ в 1-му циклі, $133 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ – в 39-му циклі), програють в ємності в літєвому акумуляторі електрохімічно синтезованим Мо-оксидам.

MoO_{3-x} -сполуки з діаметром 90 нм у вигляді дротів, які вирощено на нержавіючій сталі та інших матеріалах, в літєвому акумуляторі в інтервалі $3,0\div 1,5$ В характеризуються зворотною розрядною ємністю приблизно $200 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ [183]. В той же час при циклуванні у вікні $0,7\div 0,1$ В їх зворотна ємність досягає $500 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, яка вважається придатною для негативних електродів в літій-іонних батареях. Вона зростає до $780 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ ($i_{\text{розр}}=100 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$), $580 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ ($i_{\text{розр}}=200 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$) у випадку MoO_{3-x} з покриттям Si (10 нм). Гібрид MoO_3 -Si автори відносять до нової генерації матеріалів для літій-іонних батарей.

Покращення електрохімічного перетворення нанометрових MoO_3 -полосок в композитах з вуглецевими нанотрубками (ВНТ), одержаних за гідротермальним методом, досягнуто в порівнянні з таким самим оксидним матеріалом без ВНТ в літєвому акумуляторі в інтервалі напруги $3,5\div 1,5$ В [184]. $Q_{\text{розр}}$ композитів дорівнює $329 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ при розряді 0,1С; $237 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ – 1С; $166 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ – 5С (на протязі 500 циклів); $120 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ – 10С.

Зворотна ємність поруватих плівок наноструктурного MoO_3 , синтезованих електрофорезом, в макеті літєвого акумулятору, одержана в інтервалі $3,0\div 0,05$ В з метою застосування в літій-іонній системі, досягає $600 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ (150 циклів) при С/5; $550 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ – при 2С, тоді як ємність мікрометрового MoO_3 (5 мкм) становить лише $250 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ (25 циклів) [185].

В товстих шарах нанометрового MoO_3 , синтезованих за методом хімічного випаровування з метою застосування в літій-іонній системі, розрядна ємність в інтервалі $3,0\div 0,05$ В перевищує таку графіту, який використовують в комерційних

літій-іонних батареях, втричі. Покриття триоксиду Мо шаром Al_2O_3 сприяє підвищенню його швидкісної здатності [186].

Запропоновано спосіб масового виробництва матеріалу для негативних електродів енергоємних літій-іонних батарей на основі паралельно упакованих нанометрових полос MoS_2 та графену, стабільна розрядна ємність яких 650, 550, 500 $mA \cdot год \cdot g^{-1}$ при розряді 500, 1000, 2000 $mA \cdot g^{-1}$ відповідно [187].

З порівняння результатів дисертаційної роботи та літературних даних витікають наступні висновки.

Мо-оксидні та Мо-сульфідні сполуки нанометрової шкали можуть знайти широке застосування в електродах перезаряджаємих ХДС. В їх числі електрохімічно синтезовані тонкошарові Мо-сполуки.

Електрохімічно синтезовані Мо-сполуки в позитивних електродах літійового акумулятору показують кращі розрядні характеристики ніж їх нанометрові аналоги, одержані за іншими методами [182, 183]. Перспективним напрямком подальшого вдосконалення електрохімічно синтезованих Мо-сполук представляється покриття їх шаром Si та синтез композитів із графеном.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Вдосконалено етапи електрохімічного синтезу (підготовка металевої основи та процес електролізу) тонкошарових молібден сульфідів та їх суміші з молібден оксидами в водних електролітах; визначено фізико-хімічні, структурні характеристики та морфологію поверхні синтезованих матеріалів, а також зв'язок означених характеристик з енергетичними та кінетичними параметрами редокс-реакції з літієм в неводних електролітах.

1. Широкий спектр молібден сульфідів, сумішей молібден сульфідів та їх сумішей з молібден оксидами одержано електрохімічно: Mo_4O_{11} , Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} , $Mo_{17}O_{47}$, MoO_3 , NiO , Mo_3S_4 , Mo_2S_3 , MoS_2 , Co_3S_4 , Co_4S_3 , NiS , Ni_3S_4 , Ni_2S_3 .

У сумішах оксидів та сульфідів ідентифіковано біметало-оксиди ($\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Na_4MoO_5) та біметало-сульфіди (NiMo_2S_4 , NiMoS_2).

2. З циклічних вольтамперограм визначено коефіцієнт масоперенесення D_m в процесі інтеркаляції / деінтеркаляції літію в / із сульфід / у Mo_2S_3 , що за потенціалами піків струму на вольтамперограмах дорівнює $2,63 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ та $1,35 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ відповідно. Значення D_m , одержані в інтеркаляції літію Mo_2S_3 за методом релаксації потенціалу розімкненого ланцюга при виключенні струму, збігаються за порядком величини з такими, встановленими за методом циклічної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії. В межах потенціалів (E_0)= $1,90 \div 1,30$ В зміна D_m відбувається нелінійно від ступеня розрядження Mo_2S_3 зі значеннями одного порядку $10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ з можливістю фазового переходу за потенціалом 1,42 В.

3. Визначено кінетичні параметри процесу інтеркаляції / деінтеркаляції іонів літію в / із сульфід / у Mo_2S_3 : густина струму обміну i_0 , константа швидкості перенесення заряду через межу електрод / електроліт K_s , константа швидкості масоперенесення K_g та значення енергії активації окремих стадій електродного процесу E_a . Енергія активації в системі електрод Mo_2S_3 / ПК, ДМЕ, 1 моль \cdot л $^{-1}$ LiClO_4 має значення, кДж \cdot моль $^{-1}$: міграції / дифузії іонів в електроліті – (13,7), перенесення заряду через межу електрод / електроліт – (67,19) та масоперенесення в об'ємі електрода (57,3) за потенціалом $E_0=1,68$ В. При зміні температури (273 \div 332К) i_0 змінюється від $7,38 \cdot 10^{-5}$ до $7,74 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Значення i_0 та K_s для Mo_2S_3 в полімерному та рідинному електролітах не мають суттєвої відмінності за однакових умов ($E_0=1,68$ В, $Q_{\text{розр}}=150 \text{ мА год г}^{-1}$). Згідно з результатами аналізу Ареніусовської залежності констант K_s та K_g витікає, що з підвищенням температури (301 \div 332К) швидкість процесу масоперенесення зростає більше в порівнянні зі швидкістю процесу перенесення зарядів.

За допомогою визначених кінетичних параметрів інтеркаляції іонів літію в Mo_2S_3 встановлено змішаний контроль стадій перенесення заряду та масоперенесення в електродному процесі.

Значення струму обміну i_0 та константи швидкості реакції K_s в полімерному та рідинному електролітах не мають суттєвої відмінності за однакових умов $\{E_0=1,68 \text{ В} (x=0,7), Q_{\text{розр}} = 150 \text{ мА год} \cdot \text{г}^{-1}\}$.

4. Визначено 9 параметрів еквівалентної електричної схеми годографів імпедансу електрохімічно синтезованого та розрядженого в літієвому акумуляторі сульфиду Mo_2S_3 в контактi з електролітом ПК, ДМЕ, 1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ LiClO_4 в температурному інтервалі 273÷332К. Проведено аналіз визначених параметрів, які відображають характеристики окремих стадій електродного процесу, пов'язаних з подоланням енергії перенесення заряду та маси, а також з імпедансною поведінкою, викликану фрактальністю поверхневої структури, в залежності від температури. Визначено, що забезпечення ефективного перетворення $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в літієвому акумуляторі з електролітом 1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ LiClO_4 , ПК, ДМЕ може бути гарантовано при температурах 298÷307К. Низькотемпературний ефект імпедансу електроду $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в контактi з електролітом ПК, ДМЕ, 1М LiClO_4 визначається в найбільшій мірі підвищенням опору перенесення заряду. Певну роль при зниженні температури до 273К відіграють зниження провідності електроліту в поруватому просторі $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ та електропровідності активної речовини. При температурах 319К та вище порушується стійкість електроліту ПК, ДМЕ, 1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ LiClO_4 в контактi з $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$. Для підвищення кулонівської ефективності перетворення мікроаккумулятору $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3 / \text{Li}$ в широкому температурному інтервалі необхідно оптимізувати склад електроліту додаванням домішок в електроліт або підбиранням годящих апротонних розчинників та літієвої солі. Для зменшення опору перенесення зарядів при зниженні температури можна рекомендувати модифікування поверхні сульфиду Mo_2S_3 за методом електрохімічного співосадження сульфідів перехідних металів із графітом [188, 189].

5. Підвищено стабільність електрохімічних характеристик молібден-сульфідного електроду в літієвому акумуляторі вдосконаленням способу одержання активного електродного матеріалу шляхом заміни Ni^{2+} на Co^{2+} в електроліті осаження (отримано патент України).

Досягнуто підвищення маси молибден сульфідів на алюмінієвій основі в порівнянні з одержаною масою молибден оксидів.

Підвищено адгезію активного матеріалу (Mo_2S_3) до алюмінієвої основи та співвідношення його маси до маси основи вдосконаленням способу одержання електродів для літєвих мікроакумуляторів шляхом попереднього цинкатного оброблення алюмінієвої основи (отримано патент України).

Продукти синтезу з електролітів з домішкою Ni^{2+} володіють більшою первинною розрядною ємністю, ніж такі з електролітів з домішкою Co^{2+} . Проте стабільність ємності при циклуванні вище у сполук з електролітів з домішкою Co^{2+} .

Підвищеними електрохімічними характеристиками з синтезованого ряду сполук володіє суміш сульфідів (Mo_2S_3 , Co_3S_4 , Co_4S_3), з Na^+ -молибданого електроліту зі співвідношенням компонентів $\text{Mo}:\text{Co}:\text{S}=4:2:1$, які оброблені при 180°C .

Показано, що тонкошарові МОСС масою активного матеріалу $10\div 25 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ на металевій основі без домішок композитних електродів здатні протягом $50\div 120$ циклів забезпечувати розрядну ємність $200\div 250 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ і являють собою готові електроди для тонкошарових літєвих акумуляторів.

Одержані за методом електроосадження Мо-сполуки можуть бути рекомендовані для реалізації тонкошарових літєвих мікроакумуляторів. Літєва мікробатарей на основі електрохімічно синтезованих Мо-сполук може забезпечити в рідинному та полімерному електролітах при кімнатній температурі ємність Q , $\text{мкА год см}^{-2} \text{ мкм}^{-1}$: первинну – $130\div 140$, зворотну – $100\div 110$.

Основні наукові результати, викладені в данному розділі, опубліковані в [129, 163–166, 168–172, 175, 179–181].

ВИСНОВКИ

1. Визначено фізико-хімічні, структурні параметри, термічну стійкість, морфологію поверхні електрохімічно синтезованих молібден оксидних та молібден сульфідних сполук у зв'язку з їх електрохімічними характеристиками в макетному літійовому акумуляторі. Значними важелями керування хімічним складом одержаного спектра продуктів електрохімічного синтезу нанометрового рівня (Mo_4O_{11} , Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, MoO_3 , NiO , Mo_3S_4 , Mo_2S_3 , MoS_2 , Co_3S_4 , Co_4S_3 , NiS , Ni_3S_4 , Ni_2S_3 , $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Na_4MoO_5 , NiMo_2S_4 , NiMoS_2) є хімічний склад електроліту осадження, природа катіона (Na^+ - або NH_4^+ -) та режим термооброблення синтезованих матеріалів. Підвищеними електрохімічними характеристиками з синтезованого ряду сполук володіють: оксид Mo_4O_{11} , з NH_4^+ -молібданого електроліту, та суміш сульфідів (Mo_2S_3 , Co_3S_4 , Co_4S_3), з Na^+ -молібданого електроліту зі співвідношенням компонентів $\text{Mo}:\text{Co}:\text{S}=4:2:1$, які оброблені при 180°C .

2. На підставі даних імпедансної спектроскопії запропонована еквівалентна схема електродного процесу, яка моделює електрохімічну поведінку дослідженої системи, та розраховані значення її параметрів. За допомогою визначених кінетичних параметрів інтеркаляції іонів літію в Mo_2S_3 (густина струму обміну i_0 , коефіцієнта масоперенесення D_m , константи швидкості реакції переносу заряду K_s , константи швидкості масоперенесення K_g , енергії активації окремих стадій електродного процесу: міграції / дифузії в електроліті, перенесення заряду через межу електрод / електроліт, масоперенесення в об'ємі електрода) встановлено змішаний контроль стадій перенесення заряду та масоперенесення в електродному процесі. Визначено температурну область ($298\div 307\text{K}$) гарантованого ефективного перетворення $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в літійовому акумуляторі з електролітом $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$, ПК, ДМЕ.

На підставі одержаних значень коефіцієнта масоперенесення D_m за методом релаксації потенціалу після виключення струму визначено, що коефіцієнт D_m

змінюється нелінійно в залежності від ступеня розрядження Mo_2S_3 зі значеннями одного порядку $10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ з можливістю фазового переходу за потенціалом 1,42 В.

3. Вперше вдосканалено спосіб електрохімічного осадження молібден сульфідів з молібдатних розчинів за допомогою попереднього цинкатного оброблення тонкої алюмінієвої основи (товщиною 10 мкм), що дозволило одержати осади молібден сульфідів з підвищеним співвідношенням маси активного електродного компонента до маси основи.

Вперше вдосканалено спосіб синтезу тонкошарових молібден сульфідів шляхом заміни Ni^{2+} -добавки на Co^{2+} -добавку в електроліті осадження, що дозволило підвищити стабільність електрохімічних характеристик молібден сульфідів в літійовому акумуляторі.

4. На підставі одержаного у роботі комплексу наукових результатів встановлено, що синтезовані тонкошарові молібден оксиди, молібден сульфід та їх суміші масою $1,0 \div 25,0 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ з температурою оброблення 180°C можуть бути використані в літійових первинних ХДС і мікроакумуляторах з рідинним і полімерним електролітами з забезпеченням протягом більш як 120 циклів розрядної ємності $200 \div 250 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$; а також оксид Mo_4O_{11} – в літій-іонній системі з розрядною ємністю $400 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при густині струму до $500 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шембель Е.М. Электролитический синтез оксидных соединений как основа получения высокоэффективных материалов для литиевых аккумуляторов: монография / Е.М. Шембель, В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, А.С. Баскевич, П. Новак. – Днепропетровск: УГХТУ, 2006. – 207 с.
2. Нагирный В.М. Синтез и электрохимические характеристики электролитических металл-оксидных и металл-сульфидных соединений для литиевых аккумуляторных систем : монография / В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, Е.М. Шембель. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ, 2008. – 261 с.
3. Shembel E. Synthesis, investigation and practical application in lithium batteries of some compounds based on vanadium oxides / E. Shembel, R. Apostolova, V. Nagirny, D. Aurbach, B. Markovsky // Journal of Power Sources. – 1999. – Vol. 80. – P. 90-97.
4. Apostolova R. Synthesis and examination of electrolytic sodium-vanadium oxide compounds intended for cathodes of lithium batteries: the mechanism of formation of electrolytic bronze $[\beta]\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ / R. Apostolova, E. Shembel, V. Nagirny, D. Aurbach, B. Markovsky, Ya. Langzam // Russian Journal of Electrochemistry. – 2001. – Vol. 37. – P. 1041-1049.
5. Aurbach D. Study of lithium insertion into electrochemically synthesized sodium-vanadium oxide / D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Cohen, E. Shembel, R. Apostolova, V. Nagirny // Journal of Power Sources. – 2001. – Vol. 97-98. – P. 486-490.
6. Markovsky B. Vanadium pentoxide and sodium-vanadium oxide thin films: the study of their electroanalytical and Li transport characteristics as cathodes in lithium batteries / B. Markovsky, R. Apostolova, V. Nagirny, D. Aurbach, E. Shembel // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 5. – С. 138-142.
7. Апостолова Р.Д. Электролитический Co_3O_4 для тонкослойных электродов литий-ионных аккумуляторов / Р.Д. Апостолова, И.В. Кирсанова, Е.М. Шембель // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 2. – С. 203-212.

8. Baochen W. Studies of spinel $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ for secondary lithium battery /W. Baochen, X. Yougyao, F. Li, Z. Dongjang // Journal of Power Sources. – 1993. – Vol. 44, №1-3. – P. 539-546.
9. Guohua Li. The spinel phases $\text{LiMn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the cathode for rechargeable lithium batteries / Li Guohua, H. Ikuta, T. Uchida, M. Wakihara // Journal of Electrochemical Society. – 1996. – Vol. 143, №1. – P. 178-182.
10. Kovacheva D. Electrochemical behavior of electrodes comprising micro-sized and nano-sized particles of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: a comparative study / D. Kovacheva, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Talyosef, M. Gorova, E. Levi, M. Riboch, H.-J. Kim, D. Aurbach // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50, № 28. – P. 5553-5560.
11. Шембель Е.М. Электролитические оксиды никеля в электродах литиевых аккумуляторов / Е.М. Шембель, Р.Д. Апостолова, В.М. Нагирний // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 45-53.
12. Зяблицкий А. Синтез электролитических оксидов кобальта и их реакционная способность в литиевом аккумуляторе / А. Зяблицкий, И. Кирсанова, Р. Апостолова, Е. Шембель // «Trans-Mech-art-Chem» : тези допов. II Міжнар. наук. студ. конфер. (УДХТУ, Днепропетровск, 2004). – Дніпропетровськ, 2004. – Т. 81, № 7. – С. 97-98.
13. Нагирний В.М. Влияние легирующего компонента MnO_2 на характер электрокристаллизации V_2O_5 / В.М. Нагирний, Р.Д. Апостолова, Е.М. Шембель // Журнал прикладной электрохимии. – 2008. – Т. 81, № 7. – С. 1115-1119.
14. Shembel E.M. Electrochemical synthesis of the cathode materials based on metal oxides for lithium secondary batteries / E.M. Shembel, R.D. Apostolova, V.M. Nagirny, D. Aurbach, B. Markovsky // The 197th Meeting of the Electrochem. Soc. : abstract The 197th Meeting of the Electrochem. Soc. (Toronto, May 14-18 2000). – Toronto, 2000. – P.105.
15. Нагирний В.М. Совместное электролитическое осаждение оксидов ванадия и марганца / В.М. Нагирний, Р.Д. Апостолова, А.С. Баскевич, П.М. Литвин, Е.М. Шембель // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, № 4. – С. 566-571.
16. Апостолова Р.Д. Анализ деградации электролитических сульфидов Fe, Co, Ni и их графитизированных аналогов в литиевом аккумуляторе с помощью импедансной

спектроскопии / Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоец, Е.М. Шембель // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, № 7. – С. 665-675.

17. Apostolova R. Electrolytic nickel sulfides as an electrode material for lithium-ion batteries / R. Apostolova, E. Shembel, I. Maksjuta, B. Markovsky, D. Aurbach // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – №5. – С. 182.

18. Апостолова Р.Д. Электролитический сульфид никеля NiS в модельном электрохимическом конденсаторе / Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоец, Ю. Ткаченко, Е.М. Шембель // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 9. – С. 1071-1075.

19. Apostolova R. Electrolytic nanosized cobalt sulfides for lithium batteries / R. Apostolova, E. Shembel, Y. Talyosef, J. Grinblat, I. Genish, B. Markovsky, D. Aurbach // 8th Advanced Batteries and Accumulators. – ABA 2007 : abstract International Conference (Brno, Czech Republic, 2007). – P. 23-26.

20. Апостолова Р.Д. Исследование электролитического сульфида кобальта Co₉S₈ как электродного материала в макетах литиевого аккумулятора / Р.Д. Апостолова, Е.М. Шембель, И. Талиосиф, Ю. Гринблат, Б. Марковский, Д. Орбах // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 330-339.

21. Шембель Е.М. Железо-сульфидные продукты электролиза в литиевых аккумуляторах / Е.М. Шембель, Р.Д. Апостолова, В.М. Нагирний, А.С. Баскевич, П.М. Литвин // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 7. – С. 843-852.

22. Апостолова Р.Д. Разрядная емкость макетов литиевого аккумулятора и импеданс электродов на основе электролитического сульфида железа в зависимости от размера его частиц / Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоец, В.П. Тысячный, Е.М. Шембель // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 2. – С. 137-143.

23. Апостолова Р.Д. Электролитические сульфиды железа в макетах литиевых аккумуляторов с гелевыми электролитами на основе поливинилиденфторида и его производных / Р.Д. Апостолова, Л.И. Недужко, Е.М. Шембель // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 6. – С. 939-944.

24. Апостолова Р.Д. Электролитические сульфиды железа в системе литиевого аккумулятора с электролитом на основе поливинилхлорида / Р.Д. Апостолова,

О.В. Коломоец, Е.М. Шембель // Электрохимическая энергетика. – 2008. –Т. 9, № 4. – С. 237-240.

25. Apostolova R. Electrolytic iron sulfides in lithium power source model with PVdF electrolytes / R. Apostolova, L. Neduzhko, S. Samoylov, E. Shembel // 9th Advanced Batteries and Accumulators. – ABA 2008 : abstract International Conference (Brno, Czech Republic, 2008). – P. 125.

26. Тисячний В. Моделювання циклічних вольтамперних кривих електролітичних сульфідів заліза в електродах включення літєвих джерел струму / В. Тисячний, Р. Апостолова, Д. Деменков, О. Капітонов, О. Шембель // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 4. – С. 126-129.

27. Самойлов С.П. Математическое моделирование процесса роста новой фазы при электрохимической интеркаляции лития в электрод / С.П. Самойлов, Р.Д. Апостолова, В.П. Тисячный, Е.М. Шембель, О.Н. Карпов // Питання прикладної математики та математичного моделювання. – 2008. – С. 240-259.

28. Тисячний В.П. Интеркаляция Li^+ в материалах с фазовыми переходами литиевых источников тока в модельных системах / В.П. Тисячный, Р.Д. Апостолова, Е.М. Шембель // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 590-593.

29. Tusyachny V. Modeling the processes of Li^+ intercalation with the phase transitions in the materials of lithium power source / V. Tusyachny, R. Apostolova, E. Shembel // 9th Advanced Batteries and Accumulators. – ABA 2008 : abstract International Conference (Brno, Czech Republic, 2008). – P. 129.

30. Апостолова Р.Д. Электролитические композиты сульфидов железа с графитом в макетном литиевом аккумуляторе / Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоец, Е.М. Шембель // Электрохимия. – 2011. – Т. 84, № 4. – С. 571-577.

31. Пат. 90585 Україна, МПК Н 01 М 4/28. Спосіб отримання електродів на основі бінарного кобальт, нікель-сульфіду для літєвих та літій-іонних джерел струму / Апостолова Р.Д., Нагірний В.М., Задерей Н.Д., Шембель О.М. (Україна) ; заявник та патентовласник . – № а200811303; заявл. 18.09.08; опубл. 11.05.10, Бюл. № 9. – с. 10: 4 ил.

32. Апостолова Р.Д. Электролитические бинарные сульфиды кобальта и никеля в электродах макетов литиевых и литий-ионных низкотемпературных аккумуляторов / Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, Е.М. Шембель // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 1. – С. 105-111.
33. Апостолова Р.Д. Аспекти гальваностатичного синтезу сульфідів Fe, Co / Р.Д. Апостолова, В.М. Нагірний, О.В. Коломоєць, О.М. Шембель / Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 1. – С. 147-150.
34. Апостолова Р.Д. Электролитические композиты Co,Ni-биметалло-сульфидов с гидрофилизированными многостенными углеродными нанотрубками в макетном литиевом аккумуляторе / Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоєць, М.О. Данилов, Е.М. Шембель // Электронная обработка материалов. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 17-24.
35. Ashcroft N.W. Solid State Physics / N.W. Ashcroft, N.D. Mermin – New York : Saunders College Publishing, 1976. – 234 p.
36. Маурха М.А. Молибден / М.А. Маурха, А.К. Натасанов – М. и Л., 1959. – 304 с.
37. Krstajic Nedeljko V. Advances in interactive supported electrocatalysts for hydrogen and oxygen electrode reactions / Nedeljko V. Krstajic, Ljiljana M. Vracar, Velimir R. Radmilovic, Stelios G. Neophytides, Miranda Labou, Jelena M. Jaksic, Reidar Tunold, Polycarpos Falaras, Milan M. Jaksic // Journal of Surface Science. – 2007. – Vol. 601, № 9. – P. 1949-1966.
38. Magnéli A. The crystal structures of Mo_9O_{26} (β' -molybdenum oxide) and Mo_8O_{23} (β -molybdenum oxide) / A. Magnéli // Acta Chemica Scandinavica. – 1948. – V. 2. – P. 501-517.
39. Magnéli A. The crystal structure of Mo_4O_{11} (γ -molybdenum oxide) / A. Magnéli // Acta Chemica Scandinavica. – 1948. – V. 2. – P. 861-871.
40. Dampier F.W. The cathodic behavior of CuS , MoO_3 , in lithium cells / F.W. Dampier // Journal of The Electrochemical Society. – 1974. – Vol. 121, №5. – P.121-126.
41. Margalit N. Discharge behavior of Li / MoO_3 cells / N. Margalit // Journal of Electrochemical Society. – 1974. – Vol. 121, №11. – P. 1460-1461.

42. Нижниковский Е.А. Миниатюрные химические источники тока системы Li-MoO₃ и неразрушающие методы контроля их качества / Е.А. Нижниковский // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, №7. – С. 722-726.
43. West W.C. Long cycle life elevated temperature thin-film batteries incorporating MoO₃ cathodes / W.C. West, J.F. Whitacre // Journal of Electrochemical Society. – 2005. – Vol. 152, № 5. – P. A966-A969.
44. Tsumura T. Lithium insertion/extraction reaction on crystalline MoO₃ / Т. Tsumura, М. Inagaki // Solid State Ionics. – 1997. – № 104. – P. 183-189.
45. Ramirez I.R. Synthesis of β-MoO₃ by vacuum drying and its structural and electrochemical characterization / I.R. Ramirez, A.M-de la Cruz // Materials Letters. – 2003. – V. 57. – P. 1034-1039.
46. Mathiram A. Synthesis of amorphous MoO_{2+δ} and its electrode performance in lithium batteries / A. Mathiram, C. Tsang // Journal of Electrochemical Society. – 1996. – Vol. 143, №7. – P. L143-L145.
47. Пат. 72728 Україна, МКИ Н 01 М 4/08. Спосіб одержання літєвої батареї / Шембель О.М., Калінушкін Є.П., Новак П.Я., Маркевич О.В., Балакін О.А. (Україна); заявник та патентовласник ДПІ «ЕНЕР1». – № 20031213443; заявл. 31.12.03; опубл. 15.03.05, Бюл. №4. – 27с.
48. Tarascon J.M. Li_xMo₂O₄ – a new promising cathode material for secondary lithium cells / J.M. Tarascon // Journal of Electrochemical Society. – 1987. – Vol. 134. – P. 1345-1351.
49. Auborn J. Lithium intercalation cells without metallic lithium (MoO₂/LiCoO₂ and WO₂/LiCoO₂) / J. Auborn, Y.L. Barberio // Journal of Electrochemical Society. – 1987. – Vol. 134. – P. 638-643.
50. Kumagai N. Electrochemical and structural characteristics of molybdic acid as a new cathode materials for nonaqueous lithium batteries / N. Kumagai, N. Kumagai, K. Tanno // Electrochim Acta. – 1987. – Vol. 32. – P. 1521-1526.
51. Dupin J.-C. Lithium intercalation/deintercalation in transition metal oxides investigated by X-ray photoelectron spectroscopy / J.-C. Dupin, D. Gonbeau, I. Martin-

- Litas, A. Levasseur // Electrode materials: abstract Proceedings of the 1st Lithium Batteries Discussion. (Arcachon (France) 27-30 May, 2001). – 2001. – Abst. 26.
52. Yebka B. Lithium intercalation in oxide-hydrated of Molybdenum / B. Yebka, C. Julien // The 192 Meeting. of the Electrochem. Soc. : abstract The 192 Meeting. of the Electrochem. Soc. (Paris (France), 1997). – Paris (France), 1997. – P.2159.
53. Kobayashi H. Synthesis and electrochemical properties of lithium molybdenum oxides / H. Kobayashi, M. Tabuchi, M. Shikano, Y. Nishimura, H. Kageyama, T. Ishida, H. Nakamura, Y. Kurioka, R. Kanno // Journal of Power Sources. – 1999. – Vol. 81-82. – P. 524-529.
54. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / М.С. Поп. – Новосибирск, 1990. – 223 с.
55. Силлен Л.Г. О полианионах в растворах / Л.Г. Силлен // Вестн. ЛГУ. – 1964. – № 4, вып. 1 – С. 82-94.
56. Текуцкая Е.Е. Исследование реакции полимеризации молибдат – ионов в водных растворах / Е.Е. Текуцкая, И.Я. Турьян, В.И. Кравцов, В.В. Кондратов // 6 Всес. совещ. по химии технол. молибдена и вольфрама : тез. докл. 6 Всес. совещ. по химии технол. молибдена и вольфрама. – Нальчик, 1988. – С. 49.
57. Sykes A.G. Molybdenum: the element and aqueous solution chemistry / A.G. Sykes // In «Comprehensive coordination chemistry: The synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds». – Oxford (UK) : Pergamon Press., 1987. – Vol. 3. – P. 1229-1264.
58. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама / А.Т. Васько. – Киев : Наукова Думка, 1974. – 256 с.
59. Шапиро К.Я. К вопросу о ступенчатой полимеризации и деполимеризации молибдат - ионов / К.Я. Шапиро, Л.А. Ненашева, В.В. Кулакова, Э.Д. Евстигнеева, В.Н. Зуев // Журнал неорганической химии. – 1970. –Т. 15, вып. 8. – С. 2238-2242.
60. Зломанов В.П. Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений / В.П. Зломанов // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – № 5. – С. 29-35.

61. Самарцев А.Г. Катодное выделение полупрозрачной окиси молибдена / А.Г. Самарцев, Э.И. Левитина // Журнал физической химии. – 1958. – № 5. – С. 1023-1029.
62. Gomez E. Intermediate molybdenum oxides involved in binary and ternary induced electrodeposition / E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2005. – Vol. 580, № 2. – P. 238-244.
63. Gomez E. An approach to the first stages of cobalt – nickel – molybdenum electrodeposition in sulphate – citrate medium / E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2005. – Vol. 580. – P. 222-230.
64. Obradovic M.D. Electrochemical deposition of Ni – W alloys from ammonia-citrate electrolyte / M.D. Obradovic, R.M. Stevanovic, A.R. Despic // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2003. – Vol. 552. – P. 185-196.
65. McEvoy T.M. Electrochemical quartz crystal microbalance study of the electrodeposition mechanism of molybdenum oxide thin films from peroxy-polymolybdate solution / T.M. McEvoy, K.J. Stevenson // Analytica Chimica Acta. – 2003. – Vol. 496, № 1-2. – P. 39-51.
66. Ibrahim M.A. M. Electrodeposition of noncrystalline cobalt – tungsten alloys from citrate electrolytes / M.A.M. Ibrahim, S.S. Abd El Rehim, S.O. Moussa // Journal of Applied Electrochemistry. – 2003. – Vol. 33, № 7. – P. 627-633.
67. Ивановская М.И. О структуре пленок, полученных электрохимическим методом / М.И. Ивановская, Д.А. Котиков // Вестник БГУ. Сер. 2. – 2007. – № 1. – С. 3-9.
68. Храменкова А.В. Получение композиционных и полимер-иммобилизованных каталитически активных покрытий методом нестационарного электролиза : дисс. канд. техн.наук.: 05.17.03 / Храменкова Анна Владимировна – Россия, г. Новочеркасск, 2014. – 245с.
69. Guerfi A. Characterization and stability of electrochromic MoO₃ thin films prepared by electrodeposition / A. Guerfi, R.W. Paynter, Le H. Dao // Journal of Electrochemical Society. – 1995. – Vol. 142, № 10. – P. 3457-3464.

70. Shaogin Liu. Atomic force microscopy imaging of molybdenum oxide film electrodeposited on a carbon electrode / Shaoqin Liu, Qibin Zhang, Erkang Wang, Shaojun Dong // *Electrochemical Communication*. – 1999. – Vol. 1. – P. 365-369.
71. Patil R.S. Electrosynthesis of electrochromic molybdenum oxide thin films with rod-like features / R.S. Patil, M.D. Uplane, P.S. Patil // *Journal of Electrochemical Society*. – 2008. – Vol. 3. – P. 259-265.
72. Нагирный В.М. Электролитическое получение оксидов молибдена / В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, А.С. Баскевич, Е.М. Шембель // *Журнал прикладной химии*. – 2000. – Т.73. – №3. – С.406-409.
73. Нагирный В. М. Электролитическое осаждение оксида молибдена из водных растворов при комнатной температуре / В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, А.С. Баскевич, Е.М. Шембель // *Журнал прикладной химии*. – 2004. – Т.77, №1. – С. 75-77.
74. Tsyachny V.P. Studies of the lithium ion transport properties in electrolytic molybdenum oxides / V.P. Tsyachny, E.M. Shembel, R.D. Apostolova, V.M. Nagirny, K.E. Kylyvnyk, N.I. Eskova // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 169, №1-4. – P. 135-137.
75. Yufit V. Thin-film lithium-ion batteries with electrochemically deposited molybdenum oxysulfide cathodes / V. Yufit, M. Nathan, D. Golodnitsky, E. Peled // *Journal of Power Sources*. – 2003. – Vol. 122, №1. – P. 169-173.
76. Enzel P. Inclusion of polyaniline filaments in zeolite molecular sieves / P. Enzel, T. Bein // *Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – Vol. 93. – P. 6270.
77. Wu C.-G. Oxidative polymerization of pyrrole and aniline in hofmann-type inclusion compounds / C.-G. Wu, H.O. Marcy, D.C. Degroot, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis // *Synthetic Metals*. – 1991. – Vol. 41/43. – P. 693-698.
78. Bissessur R. Inclusion of polyaniline into MoO_3 / R. Bissessur, D.C. Degroot, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1993. – Vol. 8. – P. 687-689.
79. Kanatzidis Mercuri G. In situ intercalative polymerization chemistry of FeOCl . Generation and properties of novel, highly conductive inorganic/organic polymer microlaminates / Mercuri G. Kanatzidis, Henry O. Marcy, William J. McCarthy, Carl R.

- Kannewurf, Tobin J. Marks // *Journal of Solid State Ionics*. – 1989. – Vol. 32/33. – P. 594-608.
80. Lemmon J.P. Preparation of nanocomposites of poly(ethylene oxide) with TiS_2 . / J.P. Lemmon, Michael M. Lerner // *Solid State Communication*. – 1995. – V. 94. – P. 533-537.
81. Vassiliou J.K. Preparation of a novel polymer blend of poly(ethylene oxide) and the inorganic polymer molybdenum selenide ($\text{Mo}_3\text{Se}^{3-}$): infrared absorption of thin films / J.K. Vassiliou, R.P. Ziebarth, F.J. DiSalvo // *Chemical Materials*. – 1990. – Vol. 2, № 6. – P. 738-741.
82. Holczer K. Critical magnetic fields in the superconducting state of K_3C_{60} / K. Holczer, O. Klein, G. Gruner, J.D. Thompson, F. Diederich, R.L. Whetten // *Physical Review Letters*. – 1991. – V. 67. – P. 271.
83. Whittingham M.S. Intercalation chemistry / M.S. Whittingham, A.J. Jacobson – *Materials Science Series* : Academic Press, 1982. – 340 p.
84. Wong H.P. Synthesis and characterization of polypyrrole/vanadium pentoxide nanocomposite aerogels / H.P. Wong, B.C. Dave, F. Leroux, J. Harreld, B. Dunn, L.F. Nazar // *Journal of Material Chemistry*. – 1998. – Vol. 8. – P. 1019-1027.
85. Ruiz-Hitzky E. New polyoxyethylene intercalation materials in vanadium oxide xerogel / E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, B. Casal // *Journal of Material Chemistry*. – 1992. – Vol. 2. – P. 581-582.
86. Greenwood N.N. Chemistry of the elements / N.N. Greenwood, A. Earnshaw. – Pergamon Press, 1984. – 1168 p.
87. Fleischauer P.D. Fundamental aspects of the electronic structure, materials properties and lubrication performance of sputtered MoS_2 films / P.D. Fleischauer // *Thin Solid Films*. – 1987. – Vol. 154. – P. 309-322.
88. Julien C. Electrochemical studies of disordered MoS_2 as cathode material in lithium batteries/ C. Julien, S.I. Saikh, G.A. Nazry // *Material Science Engineering*. – 1992. – B. 15 – 73.

89. Peled E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in Nonaqueous battery systems – the solid electrolyte interphase model / E. Peled // *Journal of Electrochemical Society*. – 1979. – Vol. 126, № 12. – P. 2047-2051.
90. Шембель Е.М. Исследование обратимой работы литиевой вторичной батареи с катодом на основе дисульфида железа / Е.М. Шембель, Л.И. Недужко, Ю.В. Полищук, И.М. Максютя, О.В. Черваков, А.Г. Рыбалка, Д.Е. Рейзнер // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2000. – № 1. – С. 350-351.
91. Shembel E.M. Investigation of the stability of chlorinated PVC-based polymer electrolyte for lithium power sources / E.M. Shembel, O.V. Chervakov, L.I. Neduzhko, I.M. Maksyuta, Yu.V. Polischuk, D.E. Reisner, P. Novak, D. Meshri // *Journal of Power Sources*. – 2001. – Vol. 96, № 1. – P. 20-28.
92. Stiles J.A. The development of a practical secondary lithium cells / J.A. Stiles // *3th IMLB*. – Kyoto, 1986. – P. 189-194.
93. Кедринский И.А. Литиевые источники тока / И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, И.И. Грудянов – М.: Энергоатомиздат, 1992. – 240 с.
94. Abraham K.M. Practical rechargeable lithium batteries / K.M. Abraham // *4th IMLB*. – 1988. – P. 64-66.
95. Imanishi N. Synthesis of MoS₂ thin film by chemical vapor deposition method and discharge characteristics as a cathode of the lithium secondary battery / N. Imanishi, K. Kanamura, Z. Takehara // *Journal of Electrochemical Society*. – 1992. – Vol. 139, № 8. – P. 2082-2087.
96. Schleich D.V. Molybdenum trisulfide thin film cathodes prepared by chemical vapor deposition / D.V. Schleich, H.S. Chang, J.L. Barberio // *Journal of Power Sources*. – 1989. – Vol. 26, № 1-2. – P. 103-106.
97. Пат. 4751159 США, МКИ H01M 4/34, H01M 4/88 Secondary lithium battery including a silver molybdenum cathode / Tarascon J.-M., Millington, N.J.; Bell Communications Research Inc. – № 79357; заявл. 30.07.87; опубл. 14.06.88, Бюл. № 12. – 7 с.

98. Пат. 4224390 США, МКИ Н 01 М 6/14, НКИ 429/231.1. Lithium molybdenum disulphide battery cathode / Haering R.R., Stiles J.A.R., Brandt K.; Vancouver, CA. – № 071395; заявл. 30.08.79; опубли. 29.09.80. – 13 с.
99. Levasseur A. New amorphous molybdenum oxysulfide thin films. Their characterization and their electrochemical properties / A. Levasseur, E. Schmidt, G. Meunier, D. Gonbeau, L. Benoist, G. Pfister-Guillouzo // Journal of Power Sources. – 1995. – Vol. 54, № 1-2. – P. 352-355.
100. Ikuta H. Amorphous MoS₂ as the cathode of lithium secondary batteries / H. Ikuta, Y. Miki, D. Nakazato, T. Uchida, M. Wakihara // Journal of Power Sources. – 1995. – Vol. 54, № 2. – P. 508-510.
101. Wang J. Microemulsion-mediated synthesis of nanosize MoS₃ particles as a cathode material for lithium secondary batteries / J. Wang, S.H. Ng, L. Zhao, D. Wexler, G.X. Wang, K. Konstantinov, H.K. Liu / IMLB – 2006. – Abs. 217.
102. Mikhaylik Y.V. Safety protection of Li/S batteries / Y.V. Mikhaylik, J.R. Akridge // 12th IMLB (Nara, Japan, June 2004.). – Abs. 190.
103. Ponomarev E.A. Electrochemical deposition of MoS₂ thin films by reduction of tetrathiomolybdate / E.A. Ponomarev, M. Neumann-Spallart, G. Hodes, C. Levy-Clement // Thin Solid Films. – 1996. – Vol. 280. – P. 86.
104. Ponomarev E.A. Electrochemical deposition of quantized particle MoS₂ thin films / E.A. Ponomarev, A. Albu-Yaron, R. Tenne, C. Lévy-Clément // Journal of Electrochemical Society. – 1997. – Vol. 144, № 10. – P. L277-L279.
105. Patil R.S. Electrosynthesis of the molybdenum disulphide thin films and characterization / R.S. Patil // Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 340. – P. 11-12.
106. Santa Ana M.A. Intercalation of lithium and donor species in layered transition metal oxides and sulfides. Environment effects on lithium diffusivity / M.A. Santa Ana, E. Benavente, J.P. Páeza, G. González // Boletín de la Sociedad Chilena de Química. – 2000. – Vol. 45, № 3. – P. 1-10.
107. Нагирный В.М. Электролитическое получение сложных оксидных систем катодным осаждением оксида молибдена в присутствии ионов никеля и тиосульфат-

ионов из водных растворов / В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, А.С. Баскевич, Е.М. Шембель // Журнал прикладной химии – 2003. – Т. 76, № 9. – С. 1477-1782.

108. Краткая химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: «Советская энциклопедия», 1964. – Т. 3 (с. 471). – 1112 с.

109. Подельошкіна Ю.М. Аналіз деградації електролітичних графітізованих сульфідів перехідних металів в реакції з літієм за методом спектроскопії електрохімічного імпедансу / Ю.М. Подельошкіна, І.В. Кірсанова, Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоєць, О.М. Шембель // IV Міжнар. конфер. : тези допов. IV Міжнар. конфер. студ., аспір. та молод. вчених з хімії та хімічної технології (НТУУ «КПІ», Київ, 4-6 квітня 2012 р.). – К., 2012. – С. 149.

110. Кирсанова И.В. Гидрофилизированные многостенные углеродные нанотрубки в макетном литиевом аккумуляторе / И.В. Кирсанова, Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоєць, Е.М. Шембель // VI Міжнар. конфер. по хімії та новітнім технологіям : тези допов. VI Міжнар. конфер. по хімії та новітнім технологіям для студ. та аспір. (Дніпропетровськ, ДВНЗ УДХТУ, 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – С. 192.

111. Apostolova R.D. Composite films of electrolytic Fe,Ni,Co,Mo-sulfides and MnO₂ dioxide with carbon nanotubes in redox reaction with lithium / R.D. Apostolova, R.P. Pescov, O.V. Kolomoyets, I.V. Kirsanova, E.M. Shembel // Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems : abstract XIV International Conference (Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 20-25, 2013). – Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013. – P. 509.

112. Chang Kun MoS₂/Graphene composite materials as high-performance anodes for Li-ion batteries / Kun Chang, Weixiang Chen // Chemical Communication. – 2011. – V. 47. – P. 4252-4254.

113. Lu Y. Ionic liquid-nanoparticle hybrid electrolytes and their application in secondary lithium metal batteries / Y. Lu, S.K. Das, S.S. Moganty, L.A. Archer // Advanced Materials. – 2012. – Vol. 24. – P. 4430-4435.

114. Huang X. Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications / X. Huang, Z. Zeng, H. Zhang // Chemical Society Reviews. – 2013. – № 42. – P. 1934-1946.

115. Balendhran S. Two dimensional molybdenum trioxide and dichalcogenides / S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, J.Z. Ou, S. Zhuiykov, R.B. Kaner, S. Sriram, M. Bhaskaran, K. Kalantarzadeh // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – Vol. 23, № 32. – P. 3952-3970.
116. Ji X. Advances in Li–S batteries / X. Ji, L.F. Nazar // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – Vol. 20, № 44. – P. 9821-9826.
117. Hwang H. MoS₂ nanoplates consisting of disordered graphene-like layers for high rate lithium battery anode materials / H. Hwang, H. Kim, J. Cho // *Nano Letters*. – 2011. – Vol. 11. – P. 4826-4830.
118. Whittingham M.S. Lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides / M.S. Whittingham, F.R. Gamble // *Materials Research Bulletin*. – 1975. – Vol. 10. – P. 363-371.
119. Whittingham M.S. The role of ternary phases in cathode reactions / M.S. Whittingham // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1976. – Vol. 123, № 3. – P. 315-320.
120. Tonti D. Origin of the electrochemical potential in intercalation electrodes: Experimental estimation of the electronic and ionic contributions for Na intercalated into TiS₂ / D. Tonti, C. Pettenkofer, W. Jaegermann // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108, № 41. – P. 16093-16099.
121. Py M.A. Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS₂ and related compounds / M.A. Py, R.R. Haering // *Canadian Journal of Physics*. – 1983. – Vol. 61, № 1. – P. 76-84.
122. Du G. Superior stability and high capacity of restacked molybdenum disulfide as anode material for lithium ion batteries / G. Du, Z. Guo, S. Wang, R. Zeng, Z. Chen, H. Liu // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46, № 7. – P. 1106-1108.
123. Chang K. Graphene-like MoS₂/amorphous carbon composites with high capacity and excellent stability as anode materials for lithium ion batteries / K. Chang, W. Chen, L. Ma, H. Li, H. Li, F. Huang, Z. Xu, Q. Zhang, J.-Y. Lee // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21. – P. 6251-6257.

124. Chang K. L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS₂/graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries / K. Chang, W. Chen // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5, № 6. – P. 4720-4728.
125. Das S.K. Self-assembled MoS₂-carbon nanostructures: influence of nanostructuring and carbon on lithium battery performance / S.K. Das, R. Mallavajula, N. Jayaprakash, L.A. Archer, // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22, № 26. – P. 12988-12992.
126. Ding S. Facile synthesis of hierarchical MoS₂ microspheres composed of few-layered nanosheets and their lithium storage properties / S. Ding, D. Zhang, J.S. Chen, X.W. Lou. // Nanoscale. – 2012. – Vol. 4, № 1. – P. 95-98.
127. Ding S. Glucose assisted growth of MoS₂ nanosheets on CNT backbone for improved lithium storage properties / S. Ding, J.S. Chen, X.W. Lou // Chemistry-A European Journal – 2011. – Vol. 17, № 47. – P. 13142-13145.
128. Fang X. Mechanism of lithium storage in MoS₂ and the feasibility of using Li₂S/Mo nanocomposites as cathode materials for lithium-sulfur batteries / X. Fang, X. Guo, Y. Mao, C. Hua, L. Shen, Y. Hu, Z. Wang, F. Wu, L. Chen // Chemistry an Asian Journal. – 2012. – Vol.7. – P. 1013-1017.
129. Пат. 79038 Україна, МПК Н01М 4/24, 4/28, 4/36. Спосіб одержання активного катодного матеріалу для літієвих акумуляторів / Шембель О.М., Нагірний В.М., Апостолова Р.Д., Новак П.Я., Кірсанова І.В. (Україна); заявник та патентовласник УДХТУ та ДПІ «ЕНЕР1». – № а200508052; заявл. 15.08.2005; опубл. 10.05.2007, Бюл. № 6. – 8 с. : 3 іл.
130. Conway B.E. Two-dimensional and quasi-two-dimensional isotherms for Li intercalation and *upd* processes at surfaces / B.E. Conway // Electrochimica Acta. – 1993. – Vol. 38, № 9. – P. 1249-1258.
131. Levi M.D. Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium / M.D. Levi, D. Aurbach // Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – Vol. 101, № 23. – P. 4630-4640.

132. Levi M.D. Diffusion coefficients of lithium ions during intercalation into graphite derived from the simultaneous measurements and modeling of electrochemical impedance and potentiostatic intermittent titration characteristics of thin graphite electrodes / M.D. Levi, D. Aurbach // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – Vol. 101, № 23. – P. 4641-4647.
133. Levi M.D. The mechanism of lithium intercalation in graphite-film electrodes in aprotic solvents. Part 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling / M.D. Levi, D. Aurbach // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1997. – Vol. 421. – P. 79.
134. Ozhuku T. Phenomenological expression of solid state redox potentials of LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, and LiNiO_2 insertion electrodes / T. Ozhuku, A. Ueda // *Journal of Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144, № 8. – P. 2780-2785.
135. Aoki K. Theory of linear sweep voltammetry with finite diffusion space / K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1983. – Vol. 146, № 2. – P. 417-424.
136. Levi M.D. Solid-state electrochemical kinetics of Li-ion intercalation into $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$: simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS / M.D. Levi, G. Salitra, B. Markovsky, H. Teller, D. Aurbach, U. Heider, L. Heider // *Journal of Electrochemical Society*. – 1999. – Vol. 146, № 4. – P. 1279-1289.
137. Aurbach D. The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries: II. Graphite electrodes / D. Aurbach, Y. Ein-Eli, B. Markovsky // *Journal of Electrochemical Society*. – 1995. – Vol. 142, № 9. – P. 2882-2890.
138. Aurbach D. The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into Li_xMO_y host materials (M = Ni, Mn) / D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten, M. Schmidt // *Journal of Electrochemical Society*. – 2000. – Vol. 147, № 4. – P. 1322-1331.
139. Aurbach D. Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides / D. Aurbach, M.D. Levi, E.J. Levi // *Journal of Electrochemical Society*. – 1998. – Vol. 145, № 9. – P. 3024-3034.

140. Aurbach D. The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries: I. Li metal anodes / D. Aurbach, A. Zaban, A. Schechter // *Journal of Electrochemical Society*. – 1995. – Vol. 142, № 9. – P. 2873-2882.
141. Ely Y.E. Identification of surface films formed on active metals and nonactive metal electrodes at low potentials in methyl formate solutions / Y.E. Ely, D. Aurbach // *Langmuir*. – 1992. – Vol. 8, № 7. – P. 1845-1850.
142. Апостолова Р.Д. Імпедансна спектроскопія в дослідженні електролітичних оксидно-сульфідних сполук у літійових акумуляторах / Р.Д. Апостолова, І.В. Кірсанова, О.М. Шембель // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2005. – № 2. – С. 176-180.
143. Wang Q. Determination of chemical diffusion coefficient of lithium ion in graphitized mesocarbon microbeads with potential relaxation technique / Q. Wang, H. Li, X. Huang, L. Chen // *Journal of Electrochemical Society*. – 2001. – Vol. 148, № 7. – P. A737-A741.
144. Чуриков А.В. Математическая диффузия в приложении к литиевым электрохимическим системам / А.В. Чуриков. – М: Наука, 2015. – 120 с.
145. Чеботин В.Н. Электрохимия твердых электролитов / В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
146. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, Колос, 2008. – 672 с.
147. Shembel E. Electrolytic molybdenum oxides in lithium batteries / E. Shembel, R. Apostolova, V. Nagirny, I. Kirsanova, Ph. Grebenkin, P. Lytvyn // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2005. – Vol. 9, № 2. – P. 96-105.
148. Апостолова Р. Синтез и исследование электролитических натрий-ванадиевых оксидных соединений (Na-ВОС) для катодов литиевых аккумуляторов. Получение соединений со стабильными исходными характеристиками / Р. Апостолова, Е. Шембель, В. Нагирный // *Электрохимия*. – 2000. – Т. 36. – С. 41-48.
149. Апостолова Р.Д. Сравнение электролитического, аморфного и кристаллического V_2O_5 в катодах литиевых аккумуляторов / Р.Д. Апостолова,

Е.М. Шембель, В.М. Нагирный, С.А. Олешко, А.С. Баскевич, Д. Орбах, Б. Марковский // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики : тезисы допов. Междунар. конф. (Саратов, Россия). – 1999. – С. 5.

150. Апостолова Р.Д. Морфологія поверхні електролітичних оксидів молибдену для катодів літієвих акумуляторів / Р.Д. Апостолова, В.М. Нагирный, П.М. Литвин, М. Чуйко, І.В. Кирсанова, О.М. Шембель // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 5. – С. 91-93.

151. Нагирный В.М. Электролитический оксид молибдена. Механизм образования / В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, О.В. Колomoец // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 235-238.

152. Справочник по аналитической химии: справочник / под ред. Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия, 1979. – 480 с.

153. Shembel E. Electrolytic molybdenum oxides in primary and secondary lithium power sources / E. Shembel, P. Novak, V. Tysyachny, A. Markevich, R. Apostolova, I. Kirsanova // 2004 Joint International Meeting : abstract 206th Meeting of the Electrochem. Soc. (Honolulu, Hawaii, October 3-8, 2004). – Honolulu, Hawaii, 2004. – Abs. 597.

154. Кирсанова И.В. Электролитические оксиды молибдена в литиевых химических источниках тока с полимерным электролитом / И.В. Кирсанова, Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, В.М. Нагирный, Е.М. Шембель // I Міжнар. наук.-техн. конфер. : тезисы допов. I Міжнар. наук.-техн. конфер. студ. та аспір. / УДХТУ (Дніпропетровськ, 26-28 травня 2003 р.). – Дніпропетровськ, 2003. – С. 35-36.

155. Апостолова Р.Д. Электролитические оксиды молибдена в макетах литиевых аккумуляторов / Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, В.М. Нагирный, И.В. Кирсанова, Е.М. Шембель // Перспективні електрохімічні системи для хімічних джерел струму : тезисы допов. Міжнар. наук.-практ. конфер. (НТУУ «КПІ», Київ, вересень 2003 р.). – К., 2003. – С. 32-34.

156. Shembel E. Electrolytic oxides of transition metals in the anodes of lithium rechargeable batteries / E. Shembel, R. Apostolova, V. Nagirny, V. Tysyachny,

I. Kirsanova // 4th Advanced Batteries and Accumulators – ABA-2003 : abstract International Conference (Brno, Czech Republic, 2003). – С. 24.

157. Diard, J.P. Logistic differential equation. A general equation for electrointercalation processes / J.P. Diard, B.Le Gorrec, C. Montella // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1999. – Vol. 75. – P. 190-192.

158. Тысячный В.П. Заряджение окисно-никелевых пленок в гальваностатическом режиме / В.П. Тысячный, О.С. Ксенжек, Л.И. Потоцкая // Электрохимия. – 1972. – Т. 8, № 11. – С. 1692-1698.

159. Levi M. D. Determination of the Li ion chemical diffusion coefficient for the topotactic solid–state reaction occurring via a two–phase/or single–phase solid solution pathway / M. D. Levi, K. Gamolsky, D. Aurbach, V. Heider, R. Osten // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1999. – Vol. 77. – P. 32-41.

160. Апостолова Р.Д. Определение кинетических параметров процессов интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в оксидно-молибденовый электродный материал литиевых источников тока / Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, В.М. Нагирный, И.В. Кирсанова, Е.М.Шембель // Перспективні електрохімічні системи для хімічних джерел струму : тези допов. Міжнар. наук.-практ. конфер. (НТУУ «КПІ», Київ, 17-19 вересня 2003 р.). – К., 2003. – С. 70-72.

161. Shembel E.M. Thin layer electrolytic molybdenum oxides are the active materials in lithium power sources / E.M. Shembel, V.P. Tsyachny, R.D. Apostolova, I.V. Kirsanova // International Battery Association (IBA) – 2004 : abstract Battery and Fuel Cell Materials Symposium (Austria, Graz, April, 2004). – Abstract 55. – P. 111.

162. Кирсанова И.В. Определение кинетических параметров интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в электролитических оксидах молибдена методом импедансной спектроскопии / И.В. Кирсанова, Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, Е.М. Шембель // II Всеукр. конфер. : тези допов. II Всеукр. конфер. молод. вчених з актуальних питань хімії (ДНУ, Днепропетровск, 2004 р.). – Днепропетровск, 2004. – С. 135.

163. Пат. 81846 Україна, МПК Н 01 М 4/06. Спосіб отримання катода для літєвих акумуляторів / Апостолова Р.Д., Нагирний В.М., Кирсанова І.В., Банник Н.Г.,

Шембель Е.М. (Україна) ; заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – № а2006 04872; заявл. 03.05.06; опубл. 11.02.08, Бюл. № 3. – 8 с. : іл.

164. Шембель Е.М. Тонкослойные электролитические оксисульфиды молибдена для катодов литиевых аккумуляторов / Е.М. Шембель, Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, И.В. Кирсанова // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 12. – С. 1465-

165. Shembel E. Thin layer molybdenum oxysulfides for lithium secondary batteries with liquid and polymer electrolytes / E. Shembel, R. Apostolova, V. Nagirny, I. Kirsanova, S. Chivikov // 5th Advanced Batteries and Accumulators – ABA-2004 : abstract International Conference (Brno, Czech Republic, 2004). – Abstract 2.

166. Шембель Е.М. Транспорт ионов лития в электролитические оксисульфиды и сульфиды молибдена / Е.М. Шембель, Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, И.В. Кирсанова // «Вісник Харківського Національного Університету». – 2005. – № 648, вип. 12(35). – С. 245-248.

167. Тысячный В.П. Определение параметра взаимодействия интеркалированных ионов лития в некоторых электродных материалах литиевых источников тока / В.П. Тысячный, Е.М. Шембель, Р.Д. Апостолова, Н.И. Глоба, И.М. Максюта, В.М. Нагирный, Н.И. Задерей // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 5. – С. 180-184.

168. Shembel E. Electrolytic molybdenum sulfides for thin-layer lithium power sources / E. Shembel, R. Apostolova, I. Kirsanova, V. Tysyachny // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2008. – Vol. 12, № 9. – P. 1151-1157.

169. Кирсанова І.В. Визначальна стадія реакції інтеркаляції іонів літію в електролітичний оксисульфід молибдену / І.В. Кирсанова, Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, О.М. Шембель // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 6. – С. 167-169.

170. Кирсанова І.В. Вплив температури на кінетичні параметри процесу інтеркаляції іонів літію в електролітичний оксисульфід молибдену / І.В. Кирсанова, Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, О.М. Шембель // II Всеукр. наук.-практ. конфер. : тези допов. II Всеукр. наук.-практ. конфер. студ., аспір. та молод. вчених НТУУ «КПІ», ХТФ / Нац. техн. унів. Укр. «Київ. політехн. унів.». – К., 2007. – С. 67.

171. Кирсанова И. Закономерности электрохимической интеркаляции лития в электролитические оксисульфиды молибдена / И. Кирсанова, Д. Стрига // Хімія та сучасні технології : тези допов. III Міжнар. наук.-техн. конфер. студ., аспір. та молод. вчених (ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ, 23 травня 2007). – Дніпропетровськ, 2007. – С. 55.
172. Apostolova R. Kinetic parameters of Li^+ intercalation in electrolytic molybdenum oxysulfides / R. Apostolova, V. Tsyachny, I. Kirsanova, E. Shembel // 7th Advanced Batteries and Accumulators – ABA-2006 : abstract International Conference (Brno, Czech Republic, 2006). – File 9.
173. Bard A.J. Electrochemical methods. Fundamentals and applications / A.J. Bard, L.R. Faulkner. – Department of Chemistry and Biochemistry University of Texas at Austin (New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto) : John Wiley & Sons, inc., 2001. – 850 p.
174. Апостолова Р.Д. Исследование причин деградации литиевого аккумулятора на основе электролитических оксисульфидов молибдена / Р.Д. Апостолова, Е.М. Шембель // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : тезисы доклада IX Международной конференции (Уфа, 14-18 августа, 2006 г.). – С. 301-304.
175. Кірсанова І.В. Температурні ефекти в системі Mo_2S_3 -електрод / електроліт Li -аккумулятора за даними імпедансної спектроскопії / І.В. Кірсанова, Р.Д. Апостолова // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 5. – С. 17-23.
176. Стойнов З.Б. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. – М.: Наука, 1991. – 331 С.
177. Перов Э.П. Термоокислительные и электрофизические свойства нестехиометрических халькогенидов молибдена и вольфрама / Э.П. Перов, Н.В. Мощенская // Известия Алтайского государственного университета. – 2002. – №25(3). – С. 33-36.
178. Waldmann Thomas. Temperature dependence ageing mechanisms in lithium-ion battery – A Post Mortem study / Waldmann Thomas, Wilka Marcel, Kasper Michael,

Fleischhammer Meike, Wohlfahrt-Mehrens Marget // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 262. – P. 129-135.

179. Кирсанова И. В. Электролитические оксиды и окисульфиды молибдена в литиевых химических источниках тока / И. В. Кирсанова // II Міжнар. конфер. по хімії та новітнім технологіям : тези допов. II Міжнар. конфер. по хімії та новітнім технологіям студ. та аспір. (Дніпропетровськ, УДХТУ, 26-28 травня 2005 р.). – Дніпропетровськ, 2005 р. – С. 88.

180. Shembel E.M. Impedance spectroscopy at lithium ion transport investigation in electrolytic molybdenum oxides and oxysulfides / E.M. Shembel, R.D. Apostolova, V.P. Tsyachny, I.V. Kirsanova // *Kinetics of electrode processes : abstract VIII International Frumkin Symposium (Moscow, 18-22 October 2005)*. – Moscow, 2005. – P. 156.

181. Кирсанова И.В. Сравнение тонкослойных электролитически полученных оксидов и сульфидов молибдена для литиевых химических источников тока / И.В. Кирсанова, Р.Д. Апостолова, Е.М. Шембель // *Хімія та сучасні технології : тези допов. V Міжнар. наук.-техн. конфер. студ., аспір. та молод. вчених (ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ, травень, 2015р.)*. – Днепропетровск, 2015. – С. 104.

182. Mai Ligiang. Improved cycling performance of directly lithiated MoO₃ nanobelts / Ligiang Mai, Bin Hu, Yanyuan Qi, Ying Dai, Wen Chen // *Journal of Electrochemical Society*. – 2008. – Vol.3. – P. 216-222.

183. Meduri Praveen. MoO₃-nanowire arrays as stable and high-capacity anodes for lithium ion batteries / Praveen Meduri, Ezra Clark, Jeon H. Rim, Ethirajulu Dayalan, Jamini U. Sumanasekera, Mahendra K. Sunkara // *Nano Letter*. – 2012. – Vol. 12. – P. 17840-1788.

184. Wang Guibin. High performance CNT-wired MoO₃ nanobelts for Li-storage application / Guibin Wang, Jiangfeld Ni, Haibo Wang, Lijin Gao // *Journal of Material Chemistry*. – 2013.– Vol. 1. – P. 4112-4118.

185. Dilon A.C. Metal oxide nano-particles for improved electrochromic and lithium-ion battery technologies / A.C. Dilon, A.H. Mahan, R. Deshpande, P.A. Parilla, K.M. Jones, S.H. Lee // *Thin solid films*. – 2008. – Vol. 516. – P. 794-797.

186. Dillon A.C. HWCd MoO₃ nanoparticles and a-Si for next generation Li-ion anodes / A.C. Dillon, L.A. Riley, Y.S. Jung, C. Ban, D. Molina, A.H. Mahan, K.M. Jones, S.H. Lee // *Thin solid films*. – 2011. – Vol. 519. – P. 4495-4497.

187. Hu Yuhai. Fabrication of MoS₂-Graphene nanocomposites by layer-by-layer manipulation for high-performance lithium ion battery anodes / Yuhai Hu, Xifei Li, Andrew Lushington, Mei Cai, Dongsheng Geng, Mohammad Norouzi Banis, Ruying Li, Xueliang Sun // *Journal of Solid State Science and Technology*. – 2013. – Vol. 2, №10. – P. M3034-M3039.

188. Апостолова Р.Д. Электролитические композиты сульфидов железа с графитом в макетном литиевом аккумуляторе / Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоец, Е.М. Шембель // *Журнал Прикладной Химии*. – 2011. – Т. 84, вып. 4. – С. 571-577.

189. Apostolova R.D. Optimization of iron silfides usage in electrolytic composites with graphites for lithium-ion batteries / R.D. Apostolova, O.V. Kolomoets, E.M. Shembel // *Surface Engineering and Appl. Electrochem.* – 2011. – Vol. 47, № 5. – P. 465-470.

ДОДАТОК

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор СКБ Інституту технічної
механіки НАН України

д-р техн. наук/проф. А. П. Алпатов

2016 р.

АКТ

випробування літєвих акумуляторів з тонкошаровими електродами на основі електрохімічно отриманих оксидів та сульфідів молібдену

Цим актом підтверджується, що з 16.03.2015 р. по 20.11.2015 р. спеціалістами відділу системного аналізу та проблем управління ІТМ НАНУ СКБ Інституту технічної механіки НАН України і НКА України була випробувана партія лабораторних зразків (8 зразків) акумуляторів $\text{Li}/\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ та $\text{Li}/\text{Mo}_2\text{S}_3$ з рідинним електролітом складу ЕК, ДМК, 1 М LiClO_4 (відповідальний за проведення випробувань Хорольський П.П.; виконавець Сюткіна С.В.).

Електрохімічно синтезовані тонкошарові оксиди та сульфід молібдену як позитивні електроди для літєвих хімічних джерел струму розроблені Кірсановою Іриною Вікторівною у ході виконання дисертаційної роботи «Тонкошарові оксидно-і сульфідно-молібденові електроди у літєвих хімічних джерелах струму».

Експериментальна партія лабораторних зразків макетних літєвих ХДС була виготовлена у Науково-дослідній лабораторії хімічних джерел струму ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету» дисертантом.

Макетні джерела струму випробовувались при кімнатній температурі в діапазоні напруги $2,8 \div 1,1$ В при струмі $i_{\text{розряд}} = 50$ мкА/см² та $i_{\text{заряд}} = 30$ мкА/см². Експериментальні дані були отримані у вигляді розрядно-зарядних кривих в залежності напруги від питомої ємності (мА·год/г активного матеріалу), а також залежності розрядної та зарядної питомої ємності макетів від номеру циклу.

Напруга макетів без струму складає $3,2 \div 3,3$ В. Джерела струму $\text{Li}/\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ та $\text{Li}/\text{Mo}_2\text{S}_3$ мають середню розрядну напругу 1,5 В.

Визначені дані по випробуванню макетів $\text{Mo}_4\text{O}_{11}/\text{Li}$ та $\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{Li}$ представлено в таблиці 1 для 1-го та 25-го циклів.

Таблиця 1

Дані випробовування макетів літєвих джерел струму

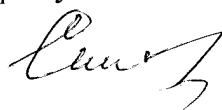
Конструкція (габарит макету)	Система	Маса активного матеріалу, $\text{мг}/\text{см}^2$	Первинна розрядна питома ємність, $\text{мА}\cdot\text{год}/\text{г}$	Розрядна питома ємність, $\text{мА}\cdot\text{год}/\text{г}$ (цикл 25-й)
Дискова (2325)	$\text{Li}/\text{Mo}_4\text{O}_{11}$	9,2	300	210
	$\text{Li}/\text{Mo}_4\text{O}_{11}$	16,1	270	180
	$\text{Li}/^*\text{Mo}_2\text{S}_3$	5,3	340	224
	$\text{Li}/^*\text{Mo}_2\text{S}_3$	6,5	330	217
Призматична (50×30×5) мм	$\text{Li}/\text{Mo}_4\text{O}_{11}$	2,0	380	240
	$\text{Li}/\text{Mo}_4\text{O}_{11}$	2,7	350	230
	$\text{Li}/^*\text{Mo}_2\text{S}_3$	8,5	320	181
	$\text{Li}/^*\text{Mo}_2\text{S}_3$	7,4	330	201

* Mo_2S_3 – сульфід молібдену на алюмінієвій основі з цинкатною обробкою.

Отримані характеристики свідчать про перспективність використання запропонованих електродів Mo_4O_{11} та Mo_2S_3 для виробництва тонкошарових літєвих акумуляторів. Науково-технічний ефект полягає у можливості створення за методом електролізу тонкошарових електродів з масою активного матеріалу $2\div 16 \text{ мг}/\text{см}^2$ з задовільною ефективністю кулонівського перетворення при кімнатній температурі, що значно спрощує технологію виготовлення тонкошарового літєвого акумулятору.

Відповідальний за випробування

Виконавець




Хорльський П.П.

Сюткіна С.В.