

УДК 544.2

*A. V. Vasilyeva*¹, *S. V. Pershina*², *S. G. Vlasova*¹

¹ Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

г. Екатеринбург

allavasilyeva1995@gmail.com

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНОВОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

В данной работе получена и исследована система стёкол $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Изучено влияние концентрации оксида молибдена на характеристические температуры стёкол, структуру и электропроводность. Установлено, что при увеличении концентрации P_2O_5 до 85 мол. % происходит постепенное увеличение электропроводности. Максимальное значение проводимости при комнатной температуре составляет $1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-5}$ См/см для состава $80\text{MoO}_3\text{-}20\text{P}_2\text{O}_5$.

Ключевые слова: молибденовые стёкла; электронная проводимость; катодные материалы.

ELECTROCHEMICAL SYSTEMS BASED ON MOLYBDENUM PHOSPHATE GLASSES

*A. V. Vasilyeva*¹, *S. V. Pershina*², *S. G. Vlasova*¹

¹ Ural Federal University, Yekaterinburg

² Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg

In this paper $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses system is obtained and investigated. The influence of molybdenum oxide concentration on glasses characteristic temperatures, structure and electrical conductivity has been investigated. It was found that at the P_2O_5 concentration of 85 mol. % the electrical conductivity increases. The maximum value of conductivity is $1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-5}$ S/cm at room temperature for the composition $80\text{MoO}_3\text{-}20\text{P}_2\text{O}_5$.

Key words: molybdenum glasses; electronic conductivity; cathode materials.

Стекло является одним из самых распространенных и перспективных материалов, обладает уникальными свойствами. Электрические свойства стекла в течение многих лет представляют интерес для науки и промышленности. Стеклообразные электродные материалы обладают рядом преимуществ перед кристаллическими. К ним относятся: технологичность, высокая удельная емкость, собственная электронная проводимость, малая чувствительность к примесям.

Замена катодных материалов на молибденовофосфатные стёкла ведёт к улучшению экологической ситуации и сокращению числа отходов, что экономит ресурсы и энергию на их переработку, а также увеличивает срок работы аккумуляторов благодаря новым источникам тока.

В данной работе представлены результаты исследования физико-химических свойств и структуры стёкол системы $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 65\dots 90$ мол. %) с целью выбора оптимального состава для использования в химических источниках тока.

Стеклообразные материалы получены по стандартной технологии. В качестве исходных реактивов для получения стёкол составов $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ при $x = 65, 70, 75, 80, 85, 90$ мол. % использовали $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ч.д.а.) и MoO_3 (ч.д.а.). Их тщательно смешивали в соответствующих пропорциях, нагревали и выдерживали в Pt тигле при температуре $800-1100$ °С в течение 1 ч на воздухе [2]. Отжиг стекол осуществлялся при температурах вблизи температуры стеклования, определенной по кривым ДСК. Все аморфные материалы были черного цвета и имели стеклянный блеск.

Электропроводность подобных стекол зависит от температуры плавления шихты. Стёкла составов $70\text{MoO}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$ и $85\text{MoO}_3-15\text{P}_2\text{O}_5$ получены при разных температурах синтеза – 850 и 1100 °С. Вязкость второго расплава вязкость значительно ниже. Процесс плавления стеклообразующей шихты сопровождается испарением, что может быть связано с возгонкой MoO_3 при температурах до $T_{\text{пл}}$ (801 °С) [3]. Так, в работе [4] сделан вывод о

присутствии явлений полимеризации при испарении MoO_3 с выделением молекул Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} и Mo_5O_{15} .

Аморфное состояние полученных стекол контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), проводимого на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение в интервале углов рассеяния 2θ от 15 до 60° . Было установлено, что стекла в системе $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ образуются в широком диапазоне составов – до 85 мол. % MoO_3 (рис. 1). Полученные данные по стеклообразующей способности систем согласуются с литературными [5–6].

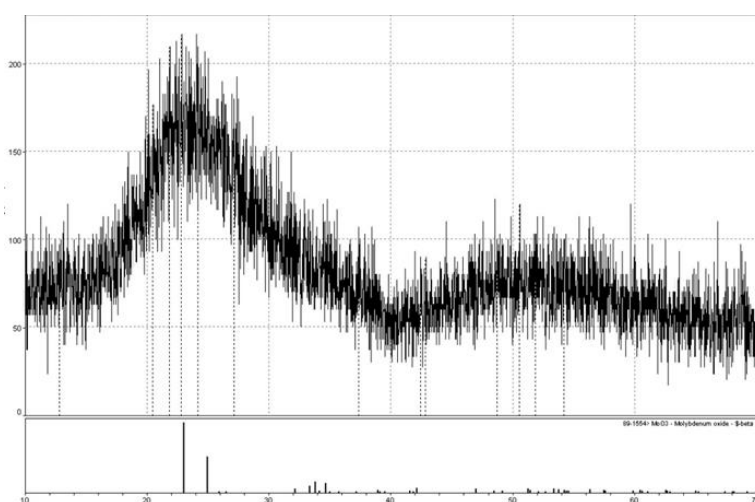


Рис. 1. Рентгенограмма стекла состава $85\text{MoO}_3\text{-}15\text{P}_2\text{O}_5$

Определение характеристических температур стеклования и кристаллизации проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSK 204 F1 Phoenix Netzsch. Транспортные свойства образцов изучены на постоянном токе на потенциостате-гальваностате-импедансметре P-5X (Элинс). В качестве необратимых электродов на торцевые стороны образцов напыляли платину.

Исследуемые стекла являются электронными проводниками. Носителями тока в них являются электроны, которые совершают перескок от иона с более низким валентным состоянием к иону с более высоким валентным состоянием, тем самым обеспечивая процесс проводимости [7]. Исследования данной системы фосфатных стекол показали, что наиболее подходящим по всем параметрам в качестве катодного материала является состав $85\text{MoO}_3\text{-}15\text{P}_2\text{O}_5$.

Из рис. 2 видно, что с увеличением содержания оксида молибдена в образцах, полученных при одинаковых условиях, проводимость в координатах Аррениуса увеличивается, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов при исследуемой температуре.

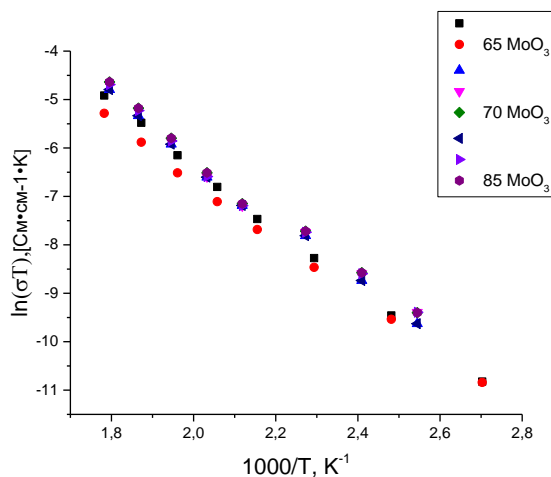


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости стекол в координатах Аррениуса, $T_{\text{син}}=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Необходимо подчеркнуть, что благодаря разработке молибденовофосфатных катодных материалов имеет место ресурсо- и энергосбережение:

- значительно снижается стоимость производства аккумуляторов за счёт простоты получения и более низких температур синтеза, увеличивается срок их эксплуатации;

- достигается экономия дорогостоящих сырьевых материалов благодаря использованию более дешёвого оксида молибдена вместо оксидов вольфрама, ванадия.

Список использованных источников

- Owen A. E. *Semiconducting Glasses* // *Contemp. Phys.* 1970. Vol. 11, № 3. P. 227–255.
- Pershina S. V., Antonov B. D. *Synthesis of Tungsten Phosphate Glasses and Study of Their Thermal Properties* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. Vol. 91, № 1. P. 167–170.
- Физико-химические свойства окислов : справочник / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Л. Жидкова [и др.]. М. : *Металлургия*, 1978. 472 с.
- Казенас Е. К. *Давление и состав пара над окислами химических элементов* / Е. К. Казенас, Д. М. Чижиков. М. : *Наука*, 1976. 342 с.
- Selvaraj U., Rao K. J. // *Philosophical Magazine B.* 1988. V. 58, № 2. P. 203–216.
- Caley R. H., Murthy M. K. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1970. V. 53. P. 254–257.
- Sayer M., Mansingh A. // *Physical Review.* 1972. V. 6. P. 4629–4643.