

УДК 544.6

## ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛІБДАТУ ЗАЛІЗА (III) ТА МОЛІБДАТУ ЗАЛІЗА (II) ЯК КАТОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ ХДС

Я. Ковалишин\*, О. Перевізник, Б. Остапович, Т. Гречух

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com*

Синтезовано молібдат заліза (III) та молібдат заліза (II) та приготовлено електроактивні матеріали на основі синтезованих сполук та терморозширеного графіту. Сконструйовано літєві джерела струму з катодами на основі цих матеріалів, визначено їх заряд-розрядні характеристики. Виявлено, що розрядні характеристики досліджуваного елемента на основі молібдату заліза (III) є високими. Елемент на основі молібдату заліза (II) виявляє децю гірші властивості. В обох джерел струму залишається проблема ефективності їх перезаряду.

*Ключові слова:* молібдат заліза, літєві джерела струму, заряд-розрядні характеристики.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.470>

### 1. Вступ

Удосконалення хімічних джерел струму (ХДС), особливо електрохімічних акумуляторів, останніми роками зумовило гігантський технологічний стрибок від виробництва батарей на основі водних розчинів електролітів аж до сучасних елементів з апротонними літій-провідними електролітами та літєвим анодом. Як електроактивні матеріали катоду літєвих ХДС широко досліджують оксиди ванадію, марганцю, молібдену, міді, хрому, нікелю та ін. [1].  $\text{MoO}_3$  має низьку ціну, порівняно високу розрядну ємність, але не настільки високу розрядну напругу, як такі електродні матеріали, як  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  та ін. [2]. Літєві ХДС з катодом на основі  $\text{MoO}_3$  мають розрядну напругу  $\sim 3,0$  В. Питома енергетична ємність може становити 130–200 мА·год/г. [3]. Як електроактивний матеріал досліджено молібденову оксикислоту, отриману підкисненням амоній молібдату, з наступним термообробленням при 350 °С. Формула продукту відповідає хімічному складу:  $x\{(\text{NH}_4)_2\} \cdot \text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [4]. Його розрядна ємність в електроліті 1 моль/л  $\text{LiClO}_4$ , ЕК, ПК сягає 390–460 А·год/кг за струму розряду 0,2 мА/см<sup>2</sup> і кінцевої розрядної напруги 2,0 В. Молібденова оксикислота під час реакції включення втрачає воду, унаслідок чого в її структурі утворюються вакансії, у які зворотно включаються іони  $\text{Li}^+$ .

Сполуки Феруму також широко використовують як компонент катодних матеріалів літєвих ХДС. Найбільш дослідженим останніми роками є літійвмісний фосфат заліза  $\text{LiFePO}_4$ . Великий питомий електричний опір літійвмісного фосфату заліза ( $10^9$  Ом·см) та низький коефіцієнт дифузії літію ( $\sim 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с) обмежують безпосереднє його використання як електродного матеріалу. Суттєвого покращення функціональних можливостей матеріалу вдалося досягнути під час застосування

порошкового  $\text{LiFePO}_4$  з частинками нанометричного розміру (~50 нм). Питома енергетична ємність катода, виготовленого на основі цього матеріалу, становить ~170 мА·год/г, а розрядна напруга джерела  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_x\text{C}_6$  дорівнює 3,4 В [5].

Мета нашої праці – синтез та дослідження молібдату заліза (III) та молібдату заліза (II) як електроактивних матеріалів позитивного електрода літієвого джерела струму.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Як електроактивні речовини позитивного електрода у вторинних літієвих батареях використовували електроактивні матеріали на основі молібдату заліза (III) та молібдату заліза (II).

### *Синтез молібдату заліза (III) ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ )*

У наших експериментах використовували розчини  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , отримані шляхом розчинення реагентів у 0,1 М розчині азотної кислоти і дистильованої води, відповідно. Для осадження молібдату заліза (III) розчин молібдату амонію додавали частинами до 100 мл розчину солі заліза, енергійно перемішуючи. Суспензію перемішували мішалкою. Отриманий осад висушували у сушильній шафі при 120 °С, а потім прожарювали в муфельній печі за температури 150 °С [6]. Після завершення синтезу (через добу) суміш відфільтрували, багаторазово промивали етиловим спиртом. Висушували за температури 80 °С і тиску 0,01 атм. у вакуумній печі з отриманням жовто-зеленого порошку (вихід = 46,8 %).

До одержаного композита  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  додавали за перемішування графіт. Масове співвідношення в отриманій суміші становить: 90 %  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  та 10 % графіту.

### *Синтез молібдату заліза (II) ( $\text{FeMoO}_4$ )*

Для проведення синтезу змішували практично безбарвні водні розчини сульфату заліза (II) та тетрагідрату гептамолібдату амонію, отримали темно-коричневий розчин, що містить комплекси Fe-Mo.

У системі Fe(II)–Mo(VI) відбуваються три типи хімічних реакцій: утворення комплексів між іонами Fe(II) та молібдату (VI); окиснення внутрішньої сфери скоординованим Fe(II) за Mo(VI) і розкладання Fe-Mo комплексів з утворенням рідкого розчинного молібдату заліза (III), водного триоксиду молібдену (VI) та синього молібдену [7, 8].

Розчин  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  додавали частинами до розчину  $\text{FeSO}_4$  за інтенсивного перемішування. Суспензію перемішували мішалкою. Отриманий осад висушували у сушильній шафі при 120 °С. Твердий продукт фільтрували, промивали етиловим спиртом і сушили у вакуумній печі при 80 °С і тиску 0,01 атм. (вихід = 51,7 %).

До одержаного  $\text{FeMoO}_4$  додавали за перемішування графіт. Масове співвідношення в отриманій суміші становить: 90 %  $\text{FeMoO}_4$  та 10 % графіту.

Позитивні електроди виготовляли шляхом напресовування електроактивного матеріалу на нікелеву сітку за тиску 250 кг/см<sup>2</sup>. Площа електрода становила 8 см<sup>2</sup>.

Літій для негативного електрода попередньо механічно очищали та промивали спиртом від залишків масла, в якому зберігався метал, далі висушували його фільтрувальним папером. Літій наносили пресуванням на латунну сітку. Площа електрода становила 8 см<sup>2</sup>.

Елементи виготовляли за триелектродною схемою: використовували один катод та два аноди, які розділялись пористим поліпропіленовим сепаратором, електроліт – 2 М розчин  $\text{LiClO}_4$  в суміші етиленкарбонату та пропіленкарбонату (1:1). Вивчали електричні характеристики елементів, розряджаючи їх за постійного опору зовнішнього кола 300 Ом.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Зміну розрядного струму та напруги елемента 1 з часом зображено на рис. 1, 2. Проведено перезаряд джерела струму та аналіз його розрядних характеристик після заряду. Заряд-розрядні характеристики досліджуваного елемента наведено в табл. 1.

Вихідні дані для синтезу електроактивних речовин

Таблиця 1

Baseline for the synthesis of electroactive substances

Table 1

№ елемента	Маса амоній гептамолібдату тетрагідрату, г	Маса ферум(II) сульфату, г	Маса ферум (III) нітрату наногідрату, г	Маса синтезованої речовини, г	Маса графіту, г
1	1,775	–	2,041	1,787	0,165
2	1,774	1,521	–	1,702	0,189

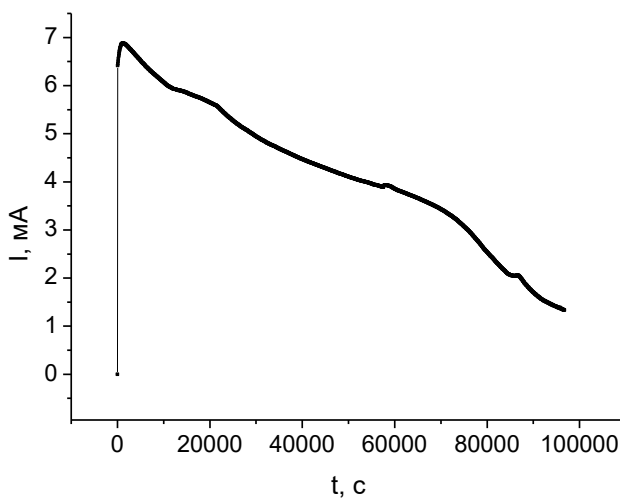


Рис. 1. Залежність сили струму від часу розряду елемента 1  
Fig. 1. Current dependence of the discharging time of element 1

Напруга розімкненого кола елемента 1 є близькою до 3 В. Під час розряду напруга різко зменшується до 2 В для першого циклу розряд-заряду (2,35 В – для другого циклу розряд-заряду) і під час розряду зменшується від 2 до 1 В. За подальшого розряду простежується швидше зменшення розрядних струму та напруги.

Різде зменшення напруги від 3 до 2 В на початку розряду зумовлене доволі високим внутрішнім опором елемента. На розрядних кривих немає чітко виражених плато напруги та струму. Лише в області напруг від 2 до 1 В зменшення напруги відбувається відносно повільно. Відносно стабільний розряд елемента відбувається до вмісту літію  $x \leq 1,44$ .

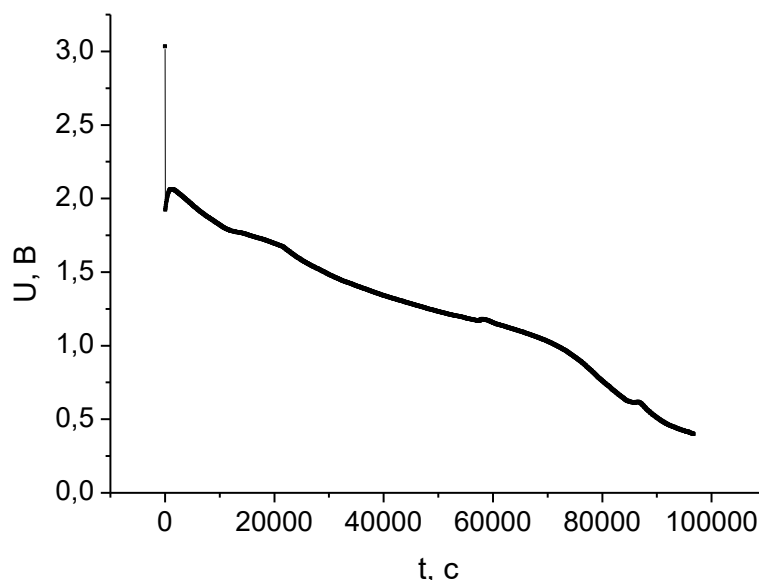


Рис. 2. Залежність напруги від часу розряду елемента 1  
Fig. 2. Voltage dependence of the discharging time of element 1

Кількісні параметри розряд-зарядних характеристик елемента 1 наведено в табл. 2. Отримані результати свідчать про те, що розрядні характеристики елемента після виготовлення є сумірними з більшістю літєвих ХДС. На наступних циклах розряд-заряду простежується погіршення розрядних характеристик за зменшенням коефіцієнтів віддачі за енергією та струмом. Зважаючи на кількість енергії, отриманої на 0 циклі розряду та енергій, які витратились на заряд елемента, можна стверджувати, що частина іонів літію інтеркальована у катодний матеріал необоротно.

Таблиця 2

Заряд-розрядні характеристики елемента 1

Table 2

Charge-discharge characteristics of element 1

Цикл	Q, мА·год	Q <sub>пит.</sub> , мА·год/г	W, мВт·год	W <sub>пит.</sub> , мВт·год/г	η <sub>Q</sub> , %	η <sub>W</sub> , %	Г <sub>в</sub> , Ом	U <sub>р.к.</sub> , В
Розряд 0	156,8	105,2	220,6	148,1	—	—	78	2,98
Заряд 1	93,7	62,9	412,3	276,7	119,7	38,3	—	—
Розряд 1	112,2	75,3	157,9	106,0	64,6	21,9	173	3,03
Заряд 2	90,6	60,8	386,5	259,4	—	—	—	—
Розряд 2	58,5	39,3	84,7	56,8	—	—	89	3,12

Q<sub>пит.</sub>, W<sub>пит.</sub> – розрядні ємність та енергія, віднесені до 1 (г) електроактивної суміші позитивного електрода.

Після завершення 0 циклу розряду склад утвореного продукту відновлення на основі кількості отриманої електрики можна зобразити формулою Li<sub>2,48</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. На 1-му та 2-му циклі кількість іонів літію, які інтеркалювали у катодний матеріал, становить x = 1,68 та x = 0,88, відповідно.

Тобто на наступних циклах перезаряду елемента зменшується кількість іонів літію, які можуть інтеркалювати в катодний матеріал, що найбільш імовірно пов'язано зі збільшенням кількості іонів літію, які необоротно поглинуті молібдатом заліза (III).

Також погіршення розрядних характеристик може бути пов'язане з утворенням побічних продуктів під час синтезу молібдату заліза (III), які можуть розчинятися в електроліті і реагувати з літєвим електродом.

Зміну розрядного струму та напруги з часом для елемента 2 зображено на рис. 3 та 4. На розрядній кривій можна виділити ділянку, на якій напруга змінюється відносно повільно, від 3,5 до 2,5 В, що відповідає кількості інтеркальованих іонів літію  $x = 0,15$ , а також другу ділянку для якої простежується доволі стабільне значення напруги 1,5 В та незначний дрейф донизу. Доволі стабільний розряд елемента відбувається до вмісту літію  $x \leq 0,56$ . Після завершення 0 циклу розряду склад утвореного продукту відновлення на основі кількості отриманої електрики можна зобразити формулою  $\text{Li}_{0,71}\text{Fe}_2\text{MoO}_4$ . Після перезаряду відповідні плато стали значно вужчими і значення напруги суттєво зменшилось.

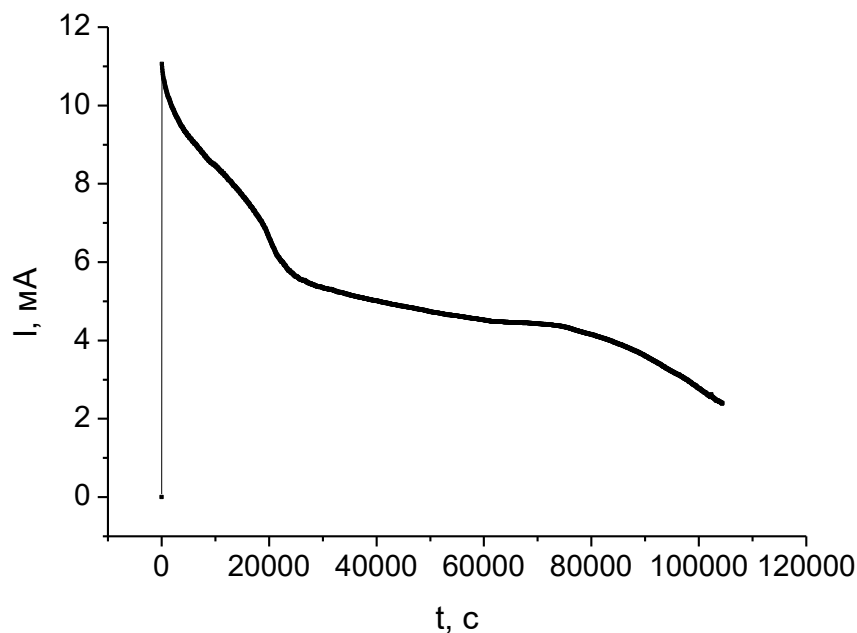


Рис. 3. Залежність сили струму від часу розряду елемента 2  
Fig. 3. Current dependence of the discharging time of element 2

Кількісні параметри розряд-зарядних характеристик елемента 2 наведено в табл. 3. Отримані результати свідчать про добрі розрядні характеристики елемента після виготовлення та про погану оборотність процесів на наступних циклах розряд-заряду, на що вказують малі значення коефіцієнтів віддачі. На 1-му та 2-му циклі кількість іонів літію, які інтеркалювали у катодний матеріал, становить  $x = 0,32$  та  $x = 0,11$ , відповідно. Ці дані свідчать про те, що велика кількість іонів літію безповоротно включається в структуру молібдату заліза (II) і для наступних розряд-зарядних циклів ця кількість зростає.

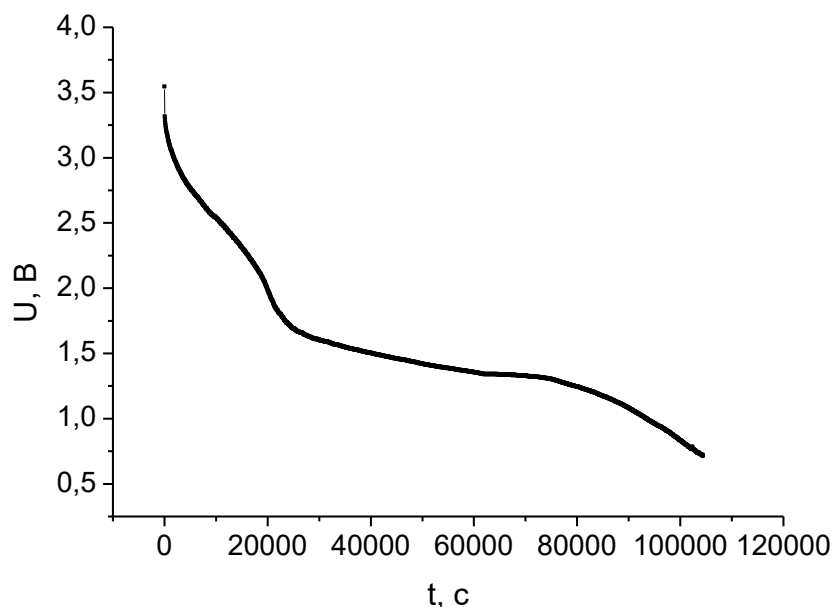


Рис. 4. Залежність напруги від часу розряду елемента 2

Fig. 4. Voltage dependence of the discharging time of element 2

Таблиця 3

Заряд-розрядні характеристики елемента 2

Table 3

Charge-discharge characteristics of element 2

Цикл	Q, мА·год	Q <sub>пит</sub> , мА·год/г	W, мВт·год	W <sub>пит</sub> , мВт·год/г	η <sub>Q</sub> , %	η <sub>w</sub> , %	г <sub>в</sub> , Ом	U <sub>р.к.</sub> , В
Розряд 0	151,2	91,4	265,6	160,5	–	–	20,7	3,5
Заряд 1	315,3	190,5	630,5	381,0	21,3	12,9	–	–
Розряд 1	67,2	40,6	81,3	49,1	–	–	70,2	2,9
Заряд 2	165,1	99,8	660,2	398,9	16,6	7,3	–	–
Розряд 2	24,7	49,9	48,4	32,5	–	–	82,1	3,1

Q<sub>пит</sub>, W<sub>пит</sub> – розрядні ємність та енергія, віднесені до 1 (г) електроактивної суміші позитивного електрода.

Після перезаряду кількість електрики, яку отримують під час розряду, значно зменшується. Коефіцієнт віддачі по ємності є доволі низьким (на рівні 20 %). Також після перезаряду зростає внутрішній опір, унаслідок чого простежується неухильне падіння напруги ХДС у часі по мірі розряду. Заряд-розрядні характеристики досліджуваного елемента наведено в табл. 2. Відповідні характеристики елемента 2 є значно нижчі порівняно з характеристиками елемента 1.

#### 4. Висновки

Синтезовано молібдат заліза (III) та молібдат заліза (II) та приготовлено електроактивні матеріали на основі синтезованих сполук та терморозширеного графіту. Сконструйовано літєві джерела струму з катодами на основі цих матеріалів, визначено їх заряд-розрядні характеристики. Літєвий гальванічний елемент Li | 1n LiClO<sub>4</sub> в ЕК : ПК

(1:1) | Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + графіт має U<sub>р.к.</sub> ~3,0 В і за розрядного опору 300 Ом характеризується досить тривалим часом розрядження – 27 год, при цьому сила розрядного струму є в межах 6,41–1,33 мА. Літійовий елемент Li | 1н LiClO<sub>4</sub> в ЕК : ПК (1:1) | FeMoO<sub>4</sub> + графіт має U<sub>р.к.</sub> ~3,2 В і за розрядного опору 300 Ом характеризується досить тривалим часом розрядження – 29 год, при цьому сила розрядного струму є в межах 11,06–2,40 мА. На більшості розрядних кривих немає чітко виражених плато зі стабільними значеннями напруги та струму протягом тривалого часу.

### 5. Подяка

Наведені у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ56-Ф “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями”, № держреєстрації: 0117U001235).

1. *Christian Glaize, Sylvie Geniès.* Lithium Batteries and Other Electrochemical Storage Systems // Wiley Online Library. 2013. 354 p. DOI: <https://doi/10.1002/9781118761120>
2. *West W. C.* Long cycle life elevated temperature thin-film batteries incorporating MoO<sub>3</sub> cathodes // J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152, No. 5. P. A966–A969. DOI: <https://doi/10.1149/1.1887147>
3. *Whittingham M. S.* Lithium batteries and cathode materials // Chem. Rev. 2004. Vol. 104, No. 10. P. 4273–4275, 4278. DOI: <https://doi/10.1021/cr020731c>
4. *Kumagai N., Tanno K.* Electrochemical and structural characteristics of molybdenic acid as a new cathode materials for nonaqueous lithium batteries / N. Kumagai, K. Tanno // Electrochim Acta. 1987. Vol. 32. P. 1521–1526. DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)85096-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)85096-X)
5. *Jinqiu Xu, Thomas H. R., Rob W. Francis, Ken R. Lum, Jingwei Wang, Bo Liang.* A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries // Journal of Power Sources. 2008. Vol. 177, No. 2. P. 512–527. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.074>
6. *Nikolenko M. V., Kostynyuk A. O., Goutenoire F. and Kalashnikov Yu. V.* Chemical Precipitation of Iron(III) Molybdate + Molybdenum Trioxide Mixtures through Continuous Crystallization // ResearchGate. 2014. Vol. 50, No. 11. P. 1231–1237. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168514110120>
7. *Yi Ding, Shu-Hong Yu, Chen Liu and Zheng-An Zang.* 3D Architectures of Iron Molybdate: Phase Selective Synthesis, Growth Mechanism, and Magnetic Properties // Chemistry A European J. 2007. No. 13. P. 746–753. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.200601426>
8. *Raun K., Lundegaard L., Chevallier J., Beato P., Appel C., Nielsen K., Thorhaug M., Jensen A. and Høj M.* Deactivation behavior of an iron-molybdate catalyst during selective oxidation of methanol to formaldehyde // Catalysis Science & Technology. 2018. No. 8. P. 4626–4637. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CY01109E>

## RESEARCH OF IRON (III) MOLYBDATE AND IRON (II) MOLYBDATE AS CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM POWER SOURCES

Ya. Kovalyshyn\*, O. Perviznyk, B. Ostapovych, T. Grechukh

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com*

The synthesis of finely divided iron (III) and (II) molybdates from aqueous solutions was carried out. Electroactive materials based on synthesized compounds and thermally expanded graphite have been prepared. Lithium current sources with cathodes were constructed based on these materials and their charge-discharge characteristics were determined. The open circuit voltage of element 1 is close to 3 V. During discharge, the voltage sharply decreases to 2 V for the first discharge-charge cycle (2.35 V for the second discharge-charge cycle) and decreases from 2 to 1 V. during discharge. further discharge results in a faster decrease of the discharge current and voltage.

The results obtained indicate that the discharge characteristics of the element after manufacture are relatively good. The following discharge-charge cycles show a deterioration of the discharge characteristics by reducing the energy and current efficiency. Judging by the amount of energy received in 0 discharge cycles and the energy expended on the charge of the element, it can be stated that part of the lithium ions is intercalated into the cathode material irreversibly.

After completion of the 0 discharge cycle, the composition of the generated recovery product based on the amount of electricity obtained can be represented by the formula  $\text{Li}_{2,48}\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . In the 1st and 2nd cycles, the number of lithium ions intercalated into the cathode material is  $x = 1.68$  and  $x = 0.88$ , respectively.

On the discharge curve of element 2, you can select the area where the voltage varies relatively slowly from 3.5 to 2.5 V, which corresponds to the number of intercalated lithium ions  $x = 0.15$ , as well as the second area for which a fairly stable value of voltage 1 is observed. 5 V and a slight downward drift. A fairly stable element discharge occurs up to a lithium content of  $x \leq 0.56$ . After completion of the 0 discharge cycle, the composition of the generated recovery product based on the amount of electricity obtained can be represented by the formula  $\text{Li}_{0,71}\text{FeMoO}_4$ . After the recharge, the corresponding plateaus became much narrower and the voltage value decreased significantly.

The results obtained indicate that the discharge characteristics of the element after manufacture are relatively good, and for subsequent cycles of discharge-charge about the poor turnover of the processes, which is indicated by the small values of the coefficients of return. In the 1st and 2nd cycles, the number of lithium ions intercalated into the cathode material is  $x = 0.32$  and  $x = 0.11$ , respectively. These data indicate that a large number of lithium ions are irreversibly incorporated into the structure of molybdate iron (II) and as the discharge-charge cycles increase, this amount increases.

*Keywords:* iron molybdate, lithium power sources, charge-discharge properties.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2019  
Прийнята до друку 14.01.2020