



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Renata Pankratjeva

**Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų elektrocheminis įterpimas į Mo_xO_y
dangas**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

doc. dr. Nijolė Dukštienė

Kaunas, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
FIZIKINĖS IR NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Padalinio vadovas

Prof. Ingrida Ancutienė

**Li⁺, Na⁺ ir K⁺ jonų elektrocheminis įterpimas į Mo_xO_y
dangas**

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 621F10003)

Vadovas

Doc. Dr. Nijolė Dukštienė

Recenzentas

Doc. Judita Puišo

Darbą atliko

Renata Pankratjeva

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Renata Pankratjeva

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 621F10003)

Baigiamojo darbo „Li⁺, Na⁺ ir K⁺ jonų elektrocheminis įterpimas į Mo_xO_y
dangas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20__ m. _____ mėn. __ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Renatos Pankratjevės** baigiamasis darbas tema „Li⁺, Na⁺ ir K⁺ jonų elektrocheminis įterpimas į Mo_xO_y dangas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

Turinys

1. Įvadas	7
2. Literatūros apžvalga	8
2.1. Energijos kaupimas Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų baterijose	8
2.2. Medžiagos elektrodų gamybai ir jų savybės	11
2.3. Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų įterpimas į molibdeno oksidų dangas	15
3. Medžiagos ir tyrimų metodai	19
3.1. Naudotos medžiagos	19
3.2. Naudoti tirpalai ir jų paruošimas	19
3.3. Elektrocheminis plonų dangų nusodinimas	20
3.4. Elektrocheminiai tyrimai	21
3.4. Dangų analizės metodai	24
<i>Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė</i>	24
<i>Rentgeno fotoelektroninė spektrinė analizė</i>	24
<i>Morfologijos tyrimai</i>	25
3.5. Tyrimų rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas	25
4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	26
4.1. Na_2MoO_4 redukcija amonio sulfamato tirpale ant nerūdijančio plieno paviršiaus	26
4.2. Mo_xO_y dangų elektrocheminis nusodinimas	28
4.3. Mo_xO_y dangos sudėtis ir morfologija	31
4.4. Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų įterpimas į Mo_xO_y dangas	35
5. Išvados	42
6. Literatūros sąrašas	43

Pankratjeva, R. Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų elektrocheminis įterpimas į Mo_xO_y dangas. Magistro baigiamasis darbas / vadovas doc. dr. Nijolė Dukštienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra.

Kaunas, 2015. __ psl.

Summary

Li^+ , Na^+ and K^+ ions electrochemical insertion into molybdenum oxide thin films was investigated. First, the optimum conditions for molybdenum oxide thin films electrodeposition on stainless steel substrates from 0,05 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 0,2 M $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ solutions were found.

X-ray diffraction analysis have shown that regular crystal structure MoO_2 and $\text{MoO}(\text{OH})_2$ was electrodeposited. Surface composition was studied by X-ray photoelectron spectroscopy. It have shown that the surface of the film contains MoO_2 , MoO_3 and $\text{Mo}_x(\text{OH})_y$. Morphological properties studies showed that the film is made of spherical particles ranging in size from 4 to 10 μm .

Cyclic voltammetry and chronoamperometry methods were used for electrochemical and capacitive behavior studies of molybdenum oxide thin films in 0,05 M Li_2SO_4 , Na_2SO_4 and K_2SO_4 solutions. Cyclic voltammetry results have shown that the process is quasi-reversible and in a potential range between 0 and -0,7 V metal ions were inserted. Capacitive behavior studies showed that the biggest amounts of metal ions were electrochemically inserted into molybdenum oxide thin films during the first cycle. The highest gravimetric capacity equal to 2,74 F/g was obtained by inserting Na^+ ions.

Santrumpos

LIB – ličio - jonų baterija;

NIB – natrio - jonų baterija;

KIB – kalio - jonų baterija;

$(\Delta m)_{vid}$ – vidutinis nusodinamos dangos kiekis, mg;

CV – ciklinė voltamperometrija;

CA – chronoamperometrija;

E – elektrocheminio nusodinimo potencialas, V;

$E_{st.}$ – stacionarus elektrodo potencialas, V;

Q_k – katodiniame procese suvartotos srovės kiekis, C;

Q_a – anodiniame procese suvartotos srovės kiekis, C;

RSD – rentgeno spindulių difrakcija;

RFES – rentgeno spinduliuotės fotoelektroninė spektroskopija;

τ – elektrolizės trukmė, min.;

t – elektrolizės temperatūra, °C;

d – tarplokštuminis atstumas, nm;

θ – difrakcijos kampas, laipsniais;

I – intensyvumas, sąl.vnt.

1. Įvadas

Energetinės krizės akivaizdoje pasaulyje itin didelį susidomėjimą kelia energija bei jos kaupimas ir saugojimas, dėl to energijos kaupimo/konversijos technologijos tapo itin svarbia mokslinių tyrimų tema [1]. Baterijos saugo elektros energiją uždaroje energijos sistemoje. Jos gali būti įkraunamos ir naudojamos pakartotinai. Naujų technologijų kūrimas šioje srityje galbūt padės išspręsti energijos saugojimo problemas.

Be rūgštinių švino akumuliatorių šiuo metu plačiai naudojamos ličio - jonų (*LIB*), nikelio – kadmio (*NiCd*), natrio – sieros (*NaS*) ir panašios baterijos. Daugiausia dėmesio sulaukia bene plačiausiai naudojamos *LIB*. Jos yra pigios, lengvos ir ganėtinai talpios lyginant su kitų rūšių elementais. Tačiau atkreipiant dėmesį į vis didėjančią pasaulinę perspektyvių energijos kaupimo sistemų paklausą, natrio (*NIB*) ir kalio (*KIB*) jonų baterijos pasirodo kaip perspektyvios alternatyvos *LIB* dėl gausių išteklių, mažos kainos ir mažesnio toksiškumo [1].

Elektrocheminių prietaisų, tokių kaip mikrobaterijos, gamybai dažniausiai naudojamos pereinamųjų metalų oksidų dangos [2]. Amorfinės molibdeno oksido dangos yra patrauklios dėl to, kad į tokias dangas lengviau prasiskverbia mažo oksidacijos laipsnio jonai lyginant su kristalinėmis dangomis [3]. Paprastai pereinamųjų metalų oksidų dangos ruošiamos vakuuminio išgarinimo, cheminio garų nusodinimo [4], elektrocheminio nusodinimo metodais [5]. Plonomis molibdeno oksido dangoms gauti pasirinktas elektrocheminis nusodinimas, kaip ekonomiškiausias ir puikiausiai tinkamas nusodinti plonas oksidų dangas [6]. Taip yra todėl, kad elektrocheminio nusodinimo procesas nereikalauja didelių energijos sąnaudų ir yra pasiekiamas pakankamai stiprus dangos ir dengiamojo paviršiaus sukibimas.

Darbo tikslas: Ištirti Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų elektrocheminio įterpimo į molibdeno oksido dangas dėsningumus. Šiam tikslui pasiekti buvo iškeliami **uždaviniai**:

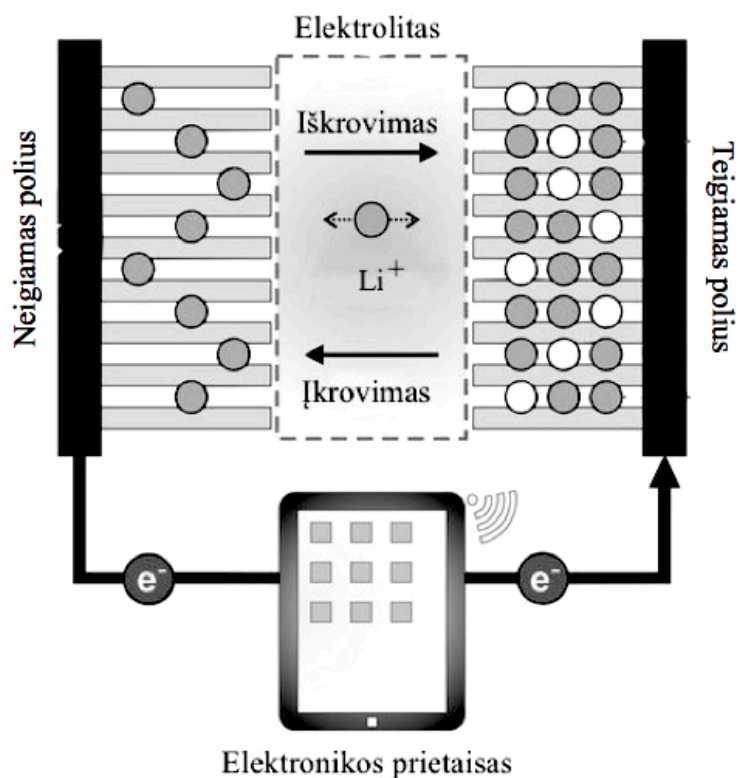
1. Nustatyti optimalias molibdeno oksido elektrocheminio nusodinimo sąlygas ant nerūdijančio plieno paviršiaus iš natrio molibdato ir amonio sulfamato tirpalų. Apibūdinti gautas dangas.
2. Ciklinės voltamperometrijos metodu ištirti Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų įterpimo į molibdeno oksido dangas dėsningumus.
3. Nustatyti gautų molibdeno oksido dangų dangų talpines savybes.

2. Literatūros apžvalga

2.1. Energijos kaupimas Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų baterijose

Energijos šaltinių šiais laikais rasti nėra sunku. Populiariausi energijos šaltiniai yra iš žemės gelmių sklindanti geoterminė energija, saulės, vėjo, vandens energija ir t.t. Tačiau didžiausias uždavinys šią energiją kažkur sutalpinti, kad būtų patogų ją naudoti tada, kuomet jos labiausiai reikia. Kasdien naudojami mobilieji telefonai, nešiojamieji kompiuteriai ir kiti belaidžiai elektros prietaisai privalo turėti energijos atsargą, kad galėtų funkcionuoti atskirti nuo maitinimo įrenginių. Energijos kaupimas baterijose – šiuo metu atrodo pats patraukliausias būdas. Geras viso ciklo efektyvumas yra bendras baterijų bruožas, o kalbant apie *LIB*, *NaS*, ir panašias baterijas, jų efektyvumas siekia daugiau nei 80-90% [7]. Per pastaruosius keletą metų baterijos buvo ypač patobulintos ir tyrimai šioje srityje sparčiai vyksta toliau. Neseniai buvo sukurtos ličio – sieros baterijos į kurias bus galima įkrauti kelis kartus daugiau energijos, nei tokio paties tūrio *LIB*, o taip pat jos pasižymi ir mažesne kaina [8].

Baterija paprastai yra sudaryta iš kelių celių, kurios tiekia elektros energiją. Kiekviena celė turi tris pagrindinius komponentus, tai – anodas, katodas ir elektrolito tirpalas. Anodas – neigiamas elektrodas, per kurį į elektros įrenginį įteka srovė. Srovė teka priešinga kryptimi nei metale esantys elektronai, nes jų krūvis neigiamas. Bendrai – anodas baterijoje yra neigiamas jos polius. Antrasis elektrodas - katodas. Kuomet anodas ir katodas tarpusavyje jungiasi elektros laidininku, elektronai juda nuo anodo katodo link, sukurdami elektros srovę. Medžiagos naudojamos kiekvienam iš šių trijų komponentų apsprendžia baterijos charakteristikas, įskaitant jos talpą ir įtampą. Anodui ir katodui medžiagos parenkamos atsižvelgiant į tai, kad anodas yra elektronų donoras, o katodas – akceptorius. Medžiagos savybė atiduoti ar priimti elektronus paprastai išreiškiama standartiniu elektrodo potencialu. Skirtumas tarp elektrodų potencialų apsprendžia visos elektrocheminės celės įtampą. Anodas ir katodas yra atskirti elektrolito tirpalo, kuris dažniausiai yra skysčio ar gelio pavidale ir perduoda elektros srovę. Kuomet anodas ir katodas yra sujungti vienas su kitu elektros laidininku, anodas reaguoja su elektrolito tirpalu ir atiduoda elektronus sudarydamas teigiamas daleles - katijonus, vyksta oksidacija. Katijonai keliauja katodo link, kur įvyksta redukcija. Baterijoje - vyksta oksidacijos - redukcijos reakcijos. Elektronai išorine grandine keliauja nuo anodo link katodo. *LIB* vykstančios oksidacijos – redukcijos reakcijos nėra amžinas procesas. Baterija sensta, aktyviosios medžiagos išsieikvoja, prarandama galimybė palaikyti reakcijų vyksmą.



2.1 pav. LIB principinė chema.

LIB – tai daugiartinio naudojimo pakraunama baterija, kuri dirba ličio jonų judėjimo nuo neigiamo elektrodo teigiamo link (baterijos išsikrovimas) ir atvirkščiai (baterijos įkrovimas) principu (2.1 pav.). *LIB* yra populiariausios mobiliųjų telefonų, nešiojamųjų kompiuterių, kamerų ir kitų prietaisų rinkoje. Šių baterijų populiarumas intensyviai auga elektromobilių, karo technikos ir aviacijos srityse. Pavyzdžiui, *LIB* tampa puikiu pakaitu rūgštiniams švino akumuliatoriams, kurie ilgą laiką buvo naudojami golfo aikštynų bei kitose mažose mašinos. Užuoat naudojus didelius, sunkius, rūgštiniu elektrolitu užpildytus akumuliatorius, daug paprasčiau ir naudingiau juos pakeisti lengvomis ir efektyviomis *LIB*. Šios baterijos gali suteikti tiek pat energijos kaip ir anksčiau minėti rūgštiniai švino akumuliatoriai ir kas svarbiausia, nereikia keisti transporto priemonės mechanizmo.

Svarbu paminėti ir tai, kad šių baterijų prieš pakartotinai įkraunant nebūtina visiškai iškrauti, taip pat, jos gali išlaikyti daugiau nei 1000 įkrovimo/iškrovimo ciklą [9] Apibendrinus, *LIB* pirmauja pakraunamų energijos kaupiklių rinkoje ir yra tikslinga gilintis bei plėtoti šią sritį.

Šiose baterijose, elektrolitas paprastai yra organiniame tirpiklyje ištirpintos ličio druskos. *LIB* anodai gali būti gaminami iš anglinių medžiagų (sunkiosios bei lengvosios anglies) [10],

pereinamosios grupės metalų oksidų [11], nanostruktūrinių medžiagų anglies pagrindu [12] ir t.t. Parenkant gamybos technologiją, keliami reikalavimai anodui yra didelė grįžtamoji talpa, ilgas tarnavimo laikas bei kuo didesnis įkrovimo/iškrovimo ciklų skaičius. Medžiaga privalo būti lengvai paruošiama, saugi, suderinama su elektrolitu bei pigi.

Daugkartinio naudojimo *LIB* pirmą kartą buvo pasiūlytos 1972 metais [13]. Saugumo sumetimais, metalinis litis, kaip anodas, buvo pakeistas oksidais, chalkogenidais bei anglinėmis medžiagomis [14]. Nuo pat 1990-ųjų, daug mokslinių tyrimų atlikta [15] tikslu sukurti didelę talpą pasižyminčias negrafitinės struktūros anglies medžiagas, įskaitant lengvąją bei sunkiąją anglį, kurios pakeistų grafito anodus.

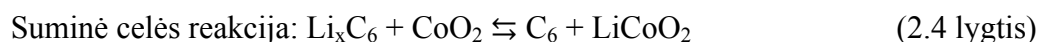
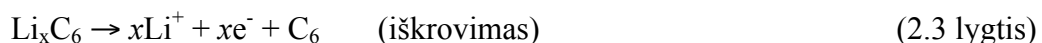
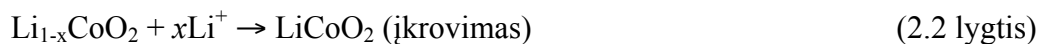
2000 metais pasirodė pirmasis pranešimas, kad litis gali būti įterpiamas į pereinamosios grupės metalų oksidus taikant heterogeninę pakaitų reakciją (2.1 lygtis) [16]:



čia: PM - Co, Ni, Fe ir Cu.

Taip pat ličio jonai gali būti įterpiami į pereinamosios grupės metalų fluoridus, sulfidus, nitridus ir fosfidus [17].

1991-aisiais metais Sony korporacija pasiūlė rinkai $\text{LiC}_6/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ elektrochemines celes [18]. Energijos kaupimo procesas šiose baterijose aprašomas reakcijomis:



Tiriant medžiagas *LIB* katodams gaminti, didžiausias dėmesys buvo skiriamas sluoksniniam, heksagonaliniam LiCoO_2 , LiMn_2O_4 ir jų dariniams. LiCoO_2 buvo pirmoji medžiaga panaudota komercinėse *LIB* [19].

Molibdeno oksidai populiarėja kaip medžiaga *LIB* anodų gamyboje dėl savybės palaikyti daug įkrovimo/iškrovimo ciklų bei stabilios grįžtamosios talpos 200 – 250 mAh/g ribose [20]. Elektrocheminiu metodu nusodintų kintamo valentingumo molibdeno oksidų talpinės savybės buvo nagrinėtos [21].

NIB ir *KIB* iš principo yra panašios į *LIB*. Krūvį jose atitinkamai perneša Na^+ arba K^+ jonai. Energijos kaupimo ir saugojimo principas *NIB* panašus į anksčiau aptartą *LIB* veikimo principą, t.y. kuomet baterija įkraunama, Na^+ jonai ištraukiami ir migruoja link anodo. Tuo tarpu, elektronai palaikantys krūvių balansą keliauja iš katodo išoriniu kontūru anodo link. Vykstant išsikrovimo procesui elektronai keliauja atgal į katodo pusę, o Na^+ jonai įterpiami atgal į katodą.

NIB pranašumas lyginant su *LIB* yra tas, kad medžiagos gamyboje yra pigesnės, natriis mažiau kenksmingas gamtai, o baterijų efektyvumas panašus. Taip pat *NIB* lyginant su natrio – sieros baterijomis, pranašumas tame, kad *NIB* gali funkcionuoti kambario temperatūroje. Verta paminėti tai, kad dėl mažų sąnaudų ir lengvai gaunamų medžiagų šias baterijas būtų galima panaudoti ypač dideliems energijos kiekiams kaupti, nors ir yra žinoma, kad natriis energiją kaupia ne taip efektyviai kaip litis. [22]

Kalio jonų baterijas, pirmą kartą pasiūlė chemikas A. Eftekhari, kuriose kaip katodo medžiaga buvo Berlyno mėlynasis ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) [23]. Tokį pasirinkimą lėmė aukštas junginio elektrocheminis stabilumas, o baterijos įkrovimo/iškrovimo ciklų skaičius buvo artimas milijonui [24]. *KIB* yra paprastos konstrukcijos, o gamybos medžiagos – pigios.

2.2. Medžiagos elektrodų gamybai ir jų savybės

Komercinių baterijų gamyboje naudojamoms medžiagoms yra taikoma keletas pagrindinių kriterijų:

- Medžiagos turi būti mechaniškai ir chemiškai stabilios. Elektrodai bėgant laikui turi išlaikyti savo savybes ir cheminę struktūrą darbo aplinkoje.
- Didelis energijos tankis. Celės įtampa privalo pasiekti maksimalią vertę.
- Medžiagos neturi keisti savo savybių baterijos veikimo temperatūroje.
- Turi būti nebrangios, saugios, nekelti pavojaus veikimo metu.
- Turi palaikyti kuo daugiau įkrovimo/iškrovimo ciklų.

Kalbant apie *LIB*, katodai privalo turėti didelę talpą, žemą ličio difuzijos barjerą, aukštą elektrinį laidumą bei struktūrinį stabilumą, kuris išliktų po įkrovimo/iškrovimo procesų [25].

Plačiausiai naudojamos ir geriausiai vertinamos medžiagos *LIB* katodams gaminti – įvairios sudėties pereinamųjų metalų oksidai (2.1 lentelė).

2.1 lentelė. Plačiausiai naudojamos medžiagos LIB gaminti. [26]

Cheminė formulė	Paskirtis	Potencialas pagal Li/Li ⁺	Specifinė talpa, mAh/g	Privalumai	Trūkumai
LiCoO ₂	Katodas	3,9	140	Didelis energijos tankis	Trumpas tarnavimo laikas, riboti resursai
LiMn ₂ O ₄	Katodas	4,1	100-120	Dideli resursai, aukšta įtampa, geros eksploatacinės savybės	Ribotas tarnavimo laikas, maža talpa
LiFePO ₄	Katodas	3,45	170	Ilgas tarnavimo laikas, maža kaina, saugus	Greitas savaiminis išsikrovimas, žema įtampa
LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ (10-20% Co)	Katodas	3,8	160-170	Pakankamai saugus, ilgas tarnavimo laikas	Sudėtingas gamybos procesas
C	Anodas	0,1	372	Ilgas tarnavimo laikas, žema kaina	Žemas energijos tankis
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Anodas	1,5	175	Saugus, veikia aukštose temperatūrose, ilgas tarnavimo laikas	Aukšta įtampa, maža talpa

Šiuo metu viena populiariausių medžiagų - sluoksninis LiCoO₂. Teoriškai LiCoO₂ talpa siekia apie 272 mAh/g. Šis junginys pirmąją katodų gamyboje, tačiau kobalto atsargos nėra didelės, o kainos ir saugumo atžvilgiu, šis junginys naudojamas tik nedidelių matmenų baterijoms gaminti.

LiMn₂O₄ katodus kartu su bendraminčiais pasiūlė M. M. Thackeray [27]. LiMn₂O₄ pasižymi

gana didelė talpa, kuri siekia 148 mAh/g. Šis junginys taip pat yra mažai toksiškas, turi didelį energijos tankį, o paruošimo procesas nesudėtingas.

1997-aisiais A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy ir J. B. Goodenough ištyrė LiFePO_4 junginį, kuris pasižymi ypač geromis elektrocheminėmis savybėmis. Šiuo metu LiFePO_4 užima nemažą dalį rinkos dėl savo elektrocheminių savybių, žemo toksiškumo, mažų gamybos kaštų, ypatingai gero terminio stabilumo, saugumo charakteristikų, bei specifinės talpos, kuri siekia 170 mAh/g [28].

Medžiagos anodų gamybai (2.1 lentelė) pasižymi panašiomis savybėmis kaip ir katodų t.y. didelė talpa ir elektriniu laidumu, struktūriniu stabilumu, žemu ličio jonų difuzijos barjeru.

Populiariausias vis dar išlieka grafitas, o LiC_6 formavimosi metu pasiekiamą talpą yra apie 372 mAh/g. Alternatyva anglies pagrindo anodams yra ličio titano oksidas $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, kuris pasižymi tuo, kad įkrovimo metu geba greitai sukurti didelę srovę pakartotinai atpalaiduodamas ličio jonus [29].

Periodinėje elementų sistemoje natrijs ir kalis yra greta ličio ir galima sakyti, kad šie elementai pasižymi panašiomis elektrocheminėmis savybėmis (2.2 lentelė).

2.2 lentelė. Standartinių metalo elektrodo potencialų ir jonų elektrocheminių savybių palyginimas. [30]

Elektrodas	Katijonas	Elektrodinė reakcija	Standartinis elektrodo potencialas φ^0 , V	Katijono molinis judris, $\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$	
$\text{Li}^+ \text{Li}$	Li^+	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,045	39	
$\text{Na}^+ \text{Na}$	Na^+	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,713	50	
$\text{K}^+ \text{K}$	K^+	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,925	74	
Standartiniai elektrodo potencialai įvairiuose tirpikliuose (SVE)					
Elektrodas	Tirpiklis				
	H_2O	HCOOC	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3CN
$\text{Li}^+ \text{Li}$	-2,96	-3,48	-3,10	-3,04	-3,23
$\text{Na}^+ \text{Na}$	-2,17	-3,42	-2,78	-2,68	-2,87
$\text{K}^+ \text{K}$	-2,92	-3,36	-2,92	-2,85	-3,16

Sluoksninės struktūros metalų oksidai Na_xMeO_2 (Me=Cr, Mn, Fe) šiuo metu bene populiariausios medžiagos katodų gamyboje. Moksliniuose šaltiniuose [31, 32] paskelbta, kad

NaCrO_2 pasižymi 120 mAh/g specifine talpa, o įdomiausia tai jog NaCrO_2 pasižymėjo geresnėmis elektrocheminėmis savybėmis dėl didesnio CrO_2 tarpplakštuminio atstumo lyginant su LiCrO_2 . $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ elektrodai pasiekė 125 mAh/g specifinę talpą ir po 50 įkrovimo/iškrovimo ciklų liko 75 % talpos [33]. $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ talpa siekia 190 mAh/g, kas parodo jog panašios medžiagos katodų gamybai gali būti pritaikytos tiek *LIB*, tiek *NIB* [34].

NIB anodų gamyboje taip pat naudojamas grafitas, tačiau jame gali būti sukauptas tik tam tikras, limituotas kiekis natrio jonų [35]. Nuo 2000-ųjų metų daugelis mokslininkų pristatė savo darbus apie didelės talpos anglies junginius skirtus *NIB* [36]. Pavyzdžiui, natrio jonų baterijose anglies mikrosferos pasižymi aukšta grįžtamąja talpa, kuri siekia 285 mAh/g [36].

Pastaruoju metu vis plačiau tyrinėjami molibdeno oksidai, kaip potenciali medžiaga baterijų elektrodams dėl didelės paviršinės talpos, pakankamai nedidelės kainos, kintamo valentingumo, didelio elektrocheminio aktyvumo (molibdeno oksidai geba transportuoti elektros srovę, pasižymi nedidele varža), yra ekologiški, mažai toksiški [37].

Didžiausias molibdeno oksido privalumas yra jo talpa, kuri gali būti net dešimt kartų didesnė nei dvigubojam sluoksnio talpininkų (oksidai/elektrolitas, metalai/elektrolitas) [38].

Nuo pirmųjų tyrimų, kurie prasidėjo dar 1970-aisiais, molibdeno oksidai imti plačiai tyrinėti kaip *LIB* elektrodams skirtos gaminti medžiagos [39].

S. H. Lee kartu su kolegomis [40] paskelbė tyrimus apie cheminio garų nusodinimo būdu gautą kristalinį MoO_3 kaip potencialią medžiagą anodams, kurio grįžtamoji talpa siekė net 630 mAh/g. Šios molibdeno oksido nanostruktūros net po 150 įkrovimo/iškrovimo ciklų neprarado talpinių savybių. Tuo tarpu L. Mai ir kt. [41] kaip katodą panaudojo hidroterminiu būdu susintetintą ir vėliau legiruotą ličiu $\alpha\text{-MoO}_3$. Pirmosios iškrovimo talpos buvo 301 ir 240 mAh/g atitinkamai prieš ir po legiravimo. Legiruotas molibdeno oksidas po 15 ciklų talpą išlaikė iki 92 %, tuo tarpu nelegiruotas – tik 60 %.

Molibdeno oksido nanostruktūrinės dangos gali būti gaunamos keliais būdais, tokiais kaip, cheminis garų nusodinimas, zolių-gelių, vakuuminis garinimas ar elektrocheminis nusodinimas [42].

Vienas paprasčiausių ir pigiausių būdų yra elektrocheminis nusodinimas. Šis metodas yra patrauklus ir dėl to, kad galima padengti didelius paviršius. Kadangi dengiamasis paviršiaus plotas priklauso nuo elektrolizės vonios matmenų, galima nesunkiai optimizuoti dengiamo paviršiaus

plotą. Todėl šiame darbe molibdeno oksido dangų nusodinimui pasirinktas elektrocheminis metodas.

Apžvelgus publikuotus darbus, galima daryti išvadą, kad įvairios sudėties molibdeno oksidai yra perspektyvi medžiaga baterijų elektrodų gamybai. Dauguma mokslinių darbų yra skirta molibdeno oksido dangų, padengtų ant silicio oksido ar anglies matricos, elektrocheminių savybių tyrimams, tačiau apie molibdeno oksido dangų ant nerūdijančio plieno tyrimams yra vos keletas publikacijų. Todėl šiame darbe buvo pasirinkta ištirti Li^+ , Na^+ , ir K^+ jonų įterpimo dėsningumus į molibdeno oksido dangas, elektrocheminiu metodu nusodintas ant nerūdijančio plieno paviršiaus.

2.3. Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų įterpimas į molibdeno oksidų dangas

Šiame skyriuje apžvelgsime metalų jonų įterpimo į molibdeno oksido dangas kinetinius dėsningumus.

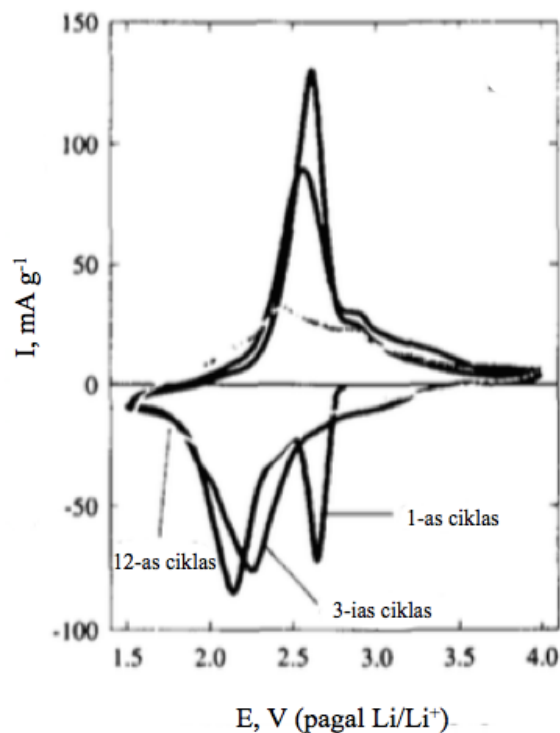
Dėl didelės elektrinės talpos, sluoksninės $\cdots\text{O}-\text{Mo}-\text{O}\cdots\text{O}-\text{Mo}-\text{O}\cdots$ struktūros, MoO_3 yra patraukli medžiaga *LIB*. Įterpamų ličio jonų kiekis priklauso nuo MoO_x stochiometrijos [43].

Ličio jonų įterpimo į MoO_3 oksidacijos - redukcijos mechanizmas yra gerai žinomas [44]. M.D. Levi kartu su bendraautorais teigia, kad pereinamųjų metalų oksidų sluoksniai elgiasi kaip dvimatės matricos įterpimo/iškrovimo ciklo metu. Elektrodinio proceso metu susidaro molibdeno bronzos:



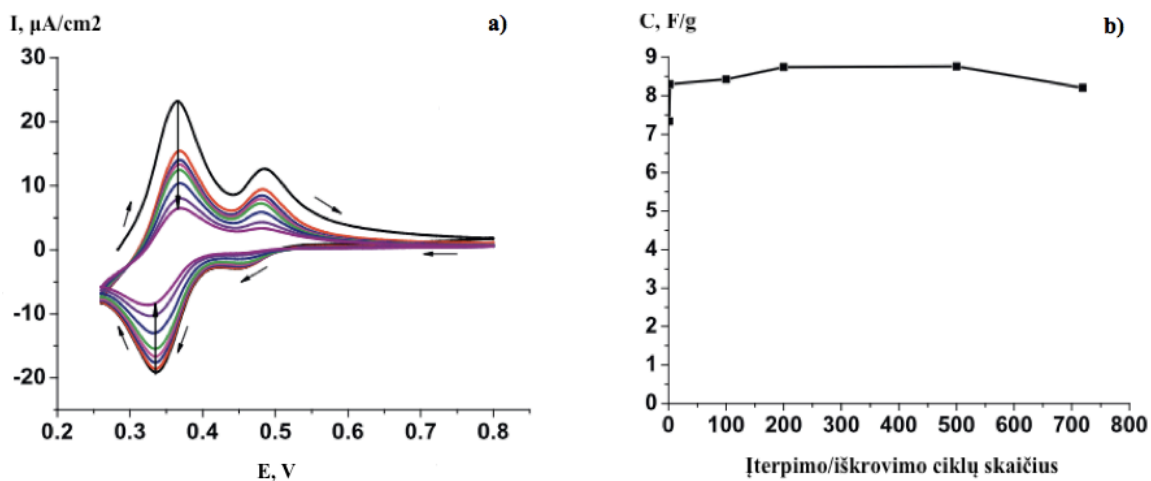
Ciklinė voltamperometrinė kreivė gauta [45] ličio jonų įterpimo metu 0,5 mol/l LiClO_4/PC tirpale rodo grįžtamą įterpimo/iškrovimo procesą potencialų ribose tarp 2,0 ir 2,3 V. Smailių forma voltamperogramoje keičiasi didėjant ciklų skaičiui ir tai rodo laipsnišką pradinės medžiagos struktūrų kitimą (2.2 pav.).

Pirminės redukcijos metu dalis įterptų ličio jonų negrįžtamai lieka okside ir susiformuoja $\text{Li}_{z+x}\text{MoO}_3$. Sekančioje oksidacijos reakcijoje tik x ličio molių yra įterpiami ir vėl dalyvauja cikle. Manoma, kad kinetiškai prieinamas stochiometrinis grįžtamas ličio jonų įterpimo/ištraukimo Li_xMoO_3 junginiuose kiekis yra $0,1 < x < 1,5$ [46].



2.2 pav. MoO₃ ciklinė voltamperometrinė kreivė 0,5 mol/l LiClO₄/PC tirpale. Potencialo skleidimo greitis 50 μV/s. [45]

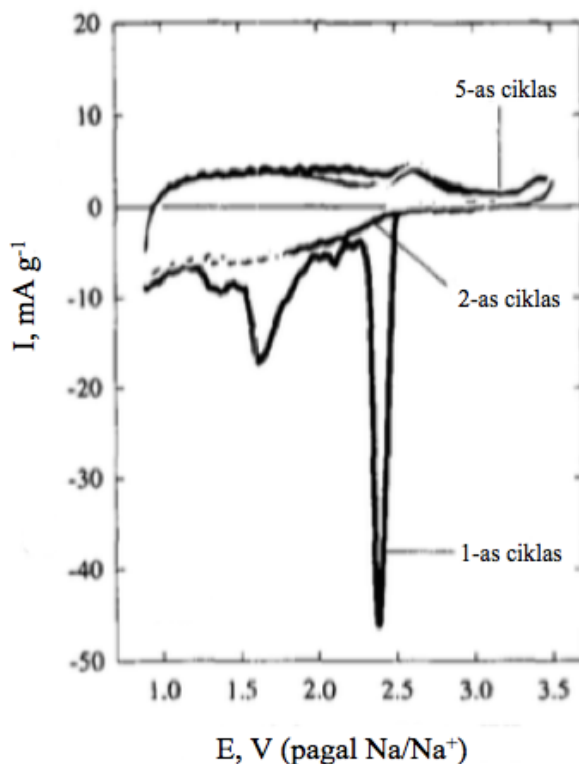
H⁺ jonų įterpimas į hidroterminiu būdu gautą α-MoO₃ and indžio – alavo oksidu padengto stiklo elektrodo nagrinėtas [2]. Tyrimų metu nustatyta, kad 1 mol/l H₂SO₄ tirpale, potencialų srityje nuo 0 iki 1 V vyksta MoO₃ redukcija į mažesnio oksidacijos laipsnio molibdeno oksidų mišinį, kurių koncentracija dangoje atitinkamai kinta: Mo(V) > Mo(IV) > Mo(VI).



2.3 pav. a) α-MoO₃ dangos CV kreivės 1 mol/l H₂SO₄ tirpale. b) Talpos priklausomybė nuo įkrovimo/iškrovimo ciklų skaičiaus. [2]

Potencialų srityje nuo 0,26 iki 0,8 V įterpiamų jonų kiekis mažėja didėjant įterpimo/iškrovimo ciklų skaičiui (2.3 pav. a). Iki 720 įterpimo/iškrovimo ciklų nustatyta stabili 8,8 F/g vidutinė talpa (2.3 pav. b) potencialų srityje nuo 0,26 iki 0,43 V.

Elektrocheminio natrio jonų įterpimo į molibdeno oksido dangas dėsningumai yra panašūs į aukščiau aptartus ličio jonų įterpimo dėsningumus.



2.4 pav. MoO₃ ciklinė voltamperograma 0,5 mol/l NaClO₄/PC tirpale. Potencialo skleidimo greitis 20 μV/s. [45]

Ypatingai ryški redukcijos smailė ciklinėje voltamperometrinėje kreivėje pastebėta esant 2,4 V potencialui pirmame cikle (2.4 pav.) rodo natrio bronzos Na₂MoO₃ formavimąsi [45]. Redukcijos smailių forma ir skaičius pasikeičia po pirmojo ciklo. Tai rodo sluoksniuotos oksido struktūros kitimą, kurį įtakoja natrio katijono įterpimas. Didesnis natrio jono spindulys, lyginant su ličio jonu, taip pat gali būti lėtesnės įterpimo kinetikos priežastis.

Darbe [47] nagrinėtas ličio ir natrio jonų įterpimo/iškrovimo į pereinamųjų metalų oksidų ir chalkogenidų dangas reakcijų mechanizmas. Šarminių metalų įterpimo/ištraukimo į pereinamųjų metalų oksidus kinetiką lemia medžiagos, į kurią įterpiami jonai, elektroninis laidumas. Ličio jonų įterpimas į hidratuotų molibdeno oksidų dangas, gautas kondensacijos metodu iš molibdeno rūgščių

vandeninių tirpalų, nagrinėtas [48] . Autoriai teigia, kad daugiau nei 2,5 Li/Mo gali būti grįžtamai įterpta į kristalinį $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Literatūroje publikuotų darbų apžvalga rodo, kad didžioji dalis darbų yra skirta Li^+ jonų įterpimo į molibdeno oksidų dangas kinetikos tyrimams, tačiau Na^+ ir K^+ jonų įterpimas bei pačių reakcijų mechanizmai nėra plačiai nagrinėti. Na^+ ir K^+ įterpimo bendrųjų dėsnų nustatymas ir toliau lieka aktualus tiek moksliniu, tiek ir praktiniu požiūriu.

3. Medžiagos ir tyrimų metodai

3.1. Naudotos medžiagos

Darbo metu naudotos cheminės medžiagos buvo grynos arba analiziškai grynos ir pateikiamos 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Naudotos medžiagos ir jų charakteristikos.

Medžiagos pavadinimas, markė	Cheminė formulė, grynumas
Kalcio karbonatas, CAS 471-34-1	Ca_2CO_3 , g., Lietuva
Natrio molibdato dihidratas, CAS 10102-40-6	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a. g., Vokietija
Amonio sulfamatas, CAS 7783-20-2	$\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$, a.g., Čekija
Druskos rūgštis, CAS 7647-01-0	HCl, 35 %, Čekija
Acetonas, CAS 67-64-1	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, a.g., Lietuva
Kalio chloridas, CAS 7440-09-7	KCl, 95 %, Baltarusija
Ličio sulfatas, CAS 10377-48-7	Li_2SO_4 , g., Čekija
Natrio sulfatas, CAS 7757-82-6	Na_2SO_4 , g., Čekija
Kalio sulfatas, CAS 7778-80-5	K_2SO_4 , g., Čekija

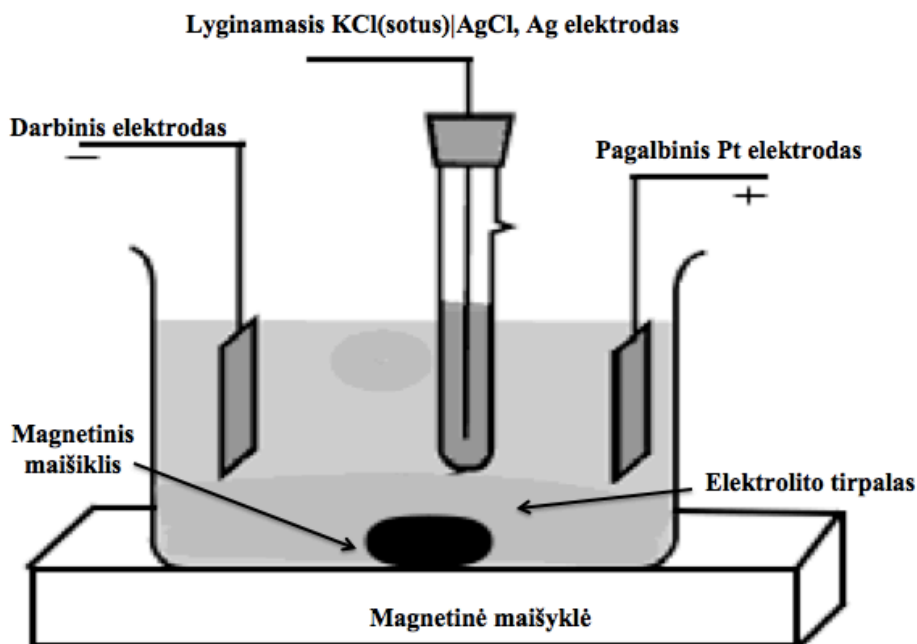
čia g.- grynas; a. g. – analiziškai grynas.

3.2. Naudoti tirpalai ir jų paruošimas

Tirpalams paruošti naudotas tik distiliuotas vanduo. Dangų elektrocheminiam nusodinimui buvo reikalingas šios sudėties elektrolitas: 0,05 mol/l $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir 0,2 mol/l $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ tirpalai. Elektrocheminiams tyrimams naudoti 0,05 mol/l ličio sulfato (Li_2SO_4), natrio sulfato (Na_2SO_4) ir kalio sulfato (K_2SO_4) tirpalai. Tam tikslui svarstyklėmis 0,0001 g tikslumu buvo pasverti reikalingi kiekiai medžiagų, suberta į 500 ml matavimo kolbutes ir praskiesta distiliuotu vandeniu iki brūkšnio.

3.3 Elektrocheminis plonų dangų nusodinimas

Kaip dengiamasis paviršius darbe naudotas nerūdijantis plienas. Dengimui naudota nerūdijančio plieno plokštelė, kurios darbinio paviršiaus matmenys 1×1 cm, o darbinis paviršiaus plotas 2 cm^2 . Nerūdijančio plieno paviršius ruošiamas keliais etapais. Pirmiausia abrazyviniu popieriumi nuo paviršiaus nuvalomos neorganinės priemaišos ir oksidinės plėvelės, organiniai nešvarumai pašalinami kreidos pastos pagalba. Plokštelė gausiai plaunama distiliuotu vandeniu, nuvaloma acetonu ir pakartotinai plaunama. Toliau vykdomas plieno plokštelės dekapiravimas (aktyvavimas) iki 60°C temperatūros pakaitintoje (1:2) druskos rūgštyje 2 minutes. Dekapiravimo metu nutirpinami ploniausi oksidų sluoksniai susidarę ankstesnių paruošimo operacijų metu. Aktyvavus, plieno plokštelė nuplaunama distiliuotu vandeniu, nusausinama filtro popieriumi, pasveriami analitinėmis svarstyklėmis (Kern 770, max – 220g, d – 0,0001g) 0,0001g tikslumu ir sumontuojama į elektrolitinę celę.



3.1 pav. Principinė elektrolizės proceso schema

Dangos ant nerūdijančio plieno paviršiaus elektrocheminiu būdu nusodintos naudojant impulsinį potenciostatą *P-5848* (Rusija) termostatuojamoje trijų elektrodų celėje *JSE - 2*. Elektrolito sudėtis: $0,05 \text{ mol/l Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir $0,2 \text{ mol/l H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ tirpalai. Elektrolizeryje elektrolitas maišytas magnetine maišykle. Dangos nusodintos pastovaus potencialo sąlygomis. Elektrolitų

temperatūra keista nuo 20 iki 60 °C. Pastovios temperatūros palaikymui naudota termostatuojamoji celė, kurios išoriniu apvalkalu cirkuliavo $U7^c$ (Vokietija) pašildytas vanduo. Elektrolitų temperatūra elektrolizeryje palaikyta ± 1 °C.

Nusodinamo molibdeno oksido kiekis apskaičiuotas iš nerūdijančio plieno plokštelės masės prieaugio po dengimo pagal formulę:

$$\Delta m = m_2 - m_1 \quad (3.1 \text{ formulė})$$

čia: Δm – nusodinamo molibdeno oksido kiekis, mg;

m_1 – nerūdijančio plieno plokštelės masė prieš dengimą, mg;

m_2 – nerūdijančio plieno plokštelės masė po dengimo, mg.

Molibdeno oksido danga ant plieno plokštelės padengta tris kartus esant toms pačioms elektrolizės sąlygoms. Vidutinis nusodinamos molibdeno oksido dangos kiekis ($(\Delta m)_{vid}$) apskaičiuotas kaip trijų matavimų vidurkis:

$$(\Delta m)_{vid} = \frac{\sum_{i=1}^3 (\Delta m)_i}{3} \quad (3.2 \text{ formulė})$$

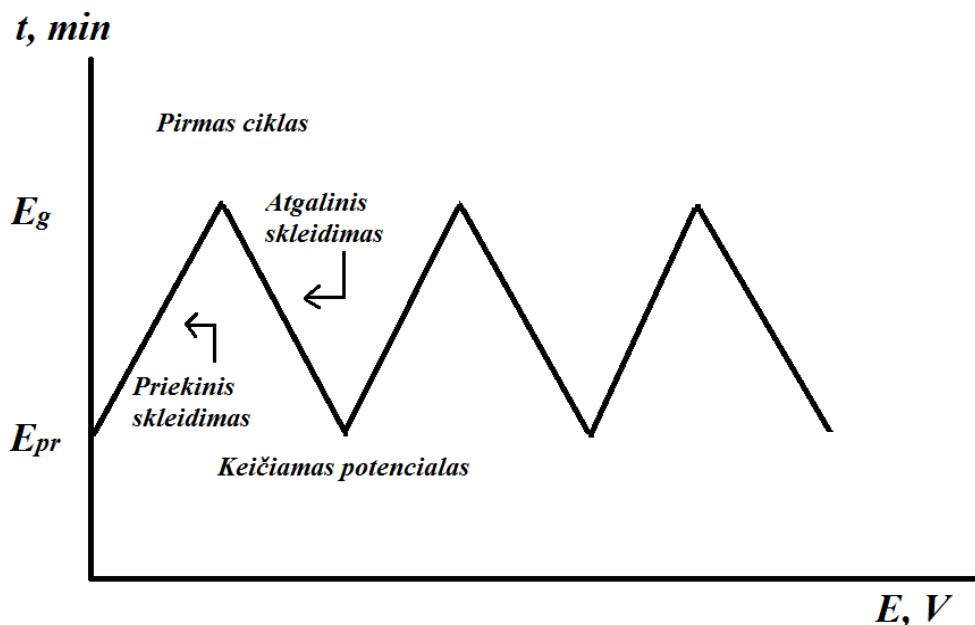
3.4. Elektrocheminiai tyrimai

Mo_xO_y dangų elektrocheminio nusodinimo ant nerūdijančio plieno paviršiaus ir jonų įterpimo į gautas dangas reakcijų dėsninumai buvo tiriami ciklinės voltamperometrijos (CV) ir chronoamperometrijos (CA) metodu. Elektrocheminiai tyrimai atlikti naudojant universalią elektrocheminių tyrimų sistemą Autolab PGSTAT (Ecochem, Nyderlandai) ir programinę įrangą GPES bei įprastinę trijų elektrodų termostatuojamą celę JSE - 2. Darbinis elektrodas – nerūdijančio plieno plokštelė. Darbinis elektrodas celėje įtvirtinamas cilindro formos atsparaus korozijai plieno laikiklyje. Lyginamasis elektrodas – $KCl_{(sotus)}|AgCl, Ag$ elektrodas. Darbo tekste ir paveiksluose potencialai pateikti šio elektrodo atžvilgiu. Pagalbinis elektrodas – į spiralę susukta platinos viela, kurios darbinio paviršiaus plotas 12,5 cm². Siekiant sumažinti ominį potencialo kritimą tirpale, buvo naudojamas apytiksliai 1 mm skersmens Lugino kapiliaras. Atstumas tarp kapiliaro ir elektrodo paviršiaus buvo apie 1 – 1,5 mm.

CV kreivės buvo užrašytos 0,2 mol/l $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ir 0,2 mol/l $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$, kuriame ištirpinta 0,05 mol/l $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ elektrolituose, potencialo skleidimą pradėdant nuo stacionaraus potencialo į katodinę pusę iki -1,3 V, vėliau potencialo skleidimo kryptis keista priešinga ir skleidimas vykdytas iki 1,4 V. Pasiekus šią potencialo vertę darytas katodinis skleidimas iki stacionaraus potencialo. Potencialo skleidimo greitis 0,05 V/s. Atliekant Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų įterpimo į Mo_xO_y dangas elektrocheminius tyrimus, *CV* kreivės buvo užrašytos 0,05 mol/l koncentracijos ličio sulfato (Li_2SO_4), natrio sulfato (Na_2SO_4) ir kalio sulfato (K_2SO_4) elektrolituose. Potencialo skleidimo greitis 0,005 V/s.

CV yra plačiausiai naudojamas analizės metodas, skirtas gauti informacijai apie elektrocheminių reakcijų kinetiką, elektrocheminių reakcijų mechanizmą, adsorbcijos procesus, oksidacijos – redukcijos procesų termodinamiką.

CV, naudojant trikampio formos potencialo skleidimą, elektrodo potencialas tiesiškai keičiamas iš pradžių katodine, po to atgaline anodine kryptimi, t.y. potencialas kinta tarp pasirinktos pradinės (E_{pr}) ir galinės (E_g) verčių (3.2 pav.).



3.2 pav. Potencialo skleidimas ciklinėje voltamperometrijoje.

Smailių skaičius *CV* kreivėje priklauso nuo eksperimento atlikimo sąlygų, elektrochemiškai aktyvių medžiagų skaičiaus elektrolite, tirpalo pH ir temperatūros.

Kai elektrodo potencialas keičiamas tiesiškai, grįžtamojo vyksmo metu, elektrocheminės reakcijos greitį lemia medžiagos difuzija prie elektrodo. Pasiekus tiriamos elektrocheminės reakcijos vyksmo pradžios potencialą, srovė pradeda didėti, didėjant elektrodo poliarizacijai. Reaguojančios medžiagos koncentracija elektrodo paviršiuje sumažėja. Jei indiferentinio elektrolito kiekis didelis ir reaguojanti medžiaga prie elektrodo patenka tik difuzijos būdu, tai srovė visą laiką negali didėti. Ilgainiui ji pasiekia maksimalią vertę ir pradeda mažėti. Redukcijos reakcijoje susidaręs produktas, dėl spartaus potencialo kitimo nespėja difunduoti iš prieelektrodinio sluoksnio ir atgalinio anodinio potencialo skleidimo metu oksiduoja.

Termodinamiškai elektrocheminė reakcija gali vykti tik griežtai apibrėžtame potencialų intervale. Oksidacija vyksta teigiamesnių potencialų srityje, o redukcija - neigiamesnių potencialų srityje. Per elektrodo paviršių tekantis srovės kiekis nusako elektrocheminės reakcijos greitį. Srovė priklauso nuo elektrochemiškai aktyvių dalelių skaičiaus, susidarančio per laiko vienetą reakcinio sluoksnio ribose. Per elektrodą tekančios srovės ir elektrocheminės reakcijos greičio ryšys išreiškiamas lygtimi:

$$I = nFv \quad (3.3 \text{ lygtis})$$

čia: I – srovės stipris, A;

n – elektronų skaičius, dalyvaujantis reakcijoje;

F – Faradėjaus konstanta, 96500C/mol;

v – elektrocheminės reakcijos greitis.

Ryšys tarp srovės ir potencialo grafiškai yra išreiškiamas voltamperometrinėmis kreivėmis.

Naudojant šį metodą, pagrindinę informaciją apie tiriamus elektrodinius procesus suteikia nerūdijančio plieno elektrodo CV kreivės, užrašytos elektrolitų tirpaluose.

Chronoamperometrija – elektrocheminis tyrimo metodas, matuojamas elektros srovės kitimas laike, esant pastoviam elektrodo potencialui arba jį keičiant pagal tam tikrą dėsnį [48].

Skiriama tiesioginė ir inversinė chronoamperometrija. Tiesioginė chronoamperometrija pagrįsta pokyčių, kurie vyksta elektrolizuojant tirpalą. Kai elektrodo potencialas palaikomas pastovus, o elektrocheminės reakcijos greitį lemia medžiagos difuzija prie elektrodo, srovės kitimas aprašomas Kotrelio (Cottrell) lygtimi:

$$I(t) = (nFD^{1/2}C_0)/(\pi^{1/2}*t^{1/2}) \quad (3.4 \text{ lygtis})$$

čia: I – srovės stipris prie tam tikro potencialo, mA;

n – elektronų skaičius, dalyvaujantis reakcijoje;

F – Faradėjaus konstanta, 96500C/mol;

D – difuzijos koeficientas, cm²/s;

C₀ – atitinkama koncentracija, mol/l;

t – laikas, s.

3.4. Dangų analizės metodai

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Molibdeno oksido dangų struktūra tirta rentgeno spinduliuotės difrakcinės (RSD) analizės metodu. Rezultatai gauti gauti rentgeno difraktometru *DRON – 5 (Rusija)*, naudojant CuK₂ spinduliuotę, 30 kW įtampą ir 20 mA srovę. Rentgenogramos užrašytos nuo $2\theta = 40$ iki $2\theta = 95$.¹

Rentgeno fotoelektroninė spektrinė analizė

MoxOy dangų cheminė sudėtis nustatyta rentgeno fotoelektroninės spektrinės analizės (RFES) metodu. Analizė atlikta Kratos Axis Ultra X-ray prietaisu. Prietaisas sukalibruotas pagal Cu 2p_{2/3} liniją, kurios ryšio energija 932,6 eV. Naudotas Al K spinduliavimas, kurio energija 1486,6 eV. Monochromatorius apvalus silicio kristalas. Analizatoriaus pastovaus pralaidumo režimo energija

¹ Padėka dr. A. Baltušnikui už dangų analizę rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metodu, kuri buvo atlikta *Kauno technologijos universitete*.

yra 20 eV, o energijų kritimo žingsnis 0,1 eV. Ryšio energijų poslinkis dėl bandinio įsielektrinimo kompensuotas pagal C 1s smailės padėtį spektre (ryšio energija 285,0 eV). Gauti fotoelektroniniai spektrai analizuoti CasaXPS programa. Užrašyti Mo 3d ir O 1s fotoelektroniniai spektrai. Mo 3d spektro kreivė išskaidoma į dvi dedamąsias santykiu 3:2, kuriose viena Mo 3d_{5/2}, nuo sekančios Mo 3d_{3/2} nutolusios 3,14 eV energija. Spręsta Gauso / Lorencio funkcija, kuriai priskirta 30 % Lorencio ir 70 % Gauso, paklaida 0,2 eV.²

Morfologijos tyrimai

Molibdeno oksido dangų morfologijai nustatyti buvo atlikti tyrimai optiniu mikroskopu Olympus CX31 (Olympus, Filipinai) didinant vaizdą 100 kartų. Dangų paviršiaus nuotraukos darytos skaitmeniniu fotoaparatu Olympus C-5050 (Olympus, Australija). Išanalizavus gautas dangų paviršiaus nuotraukas buvo nustatyta jų struktūra, dalelių forma, dydis ir jų pasiskirstymas dangos paviršiuje.³

3.5. Tyrimų rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Skaičiavimai darbe atlikti personaliniu kompiuteriu, naudojant kompiuterinę programą Microsoft Office Excel 2011.

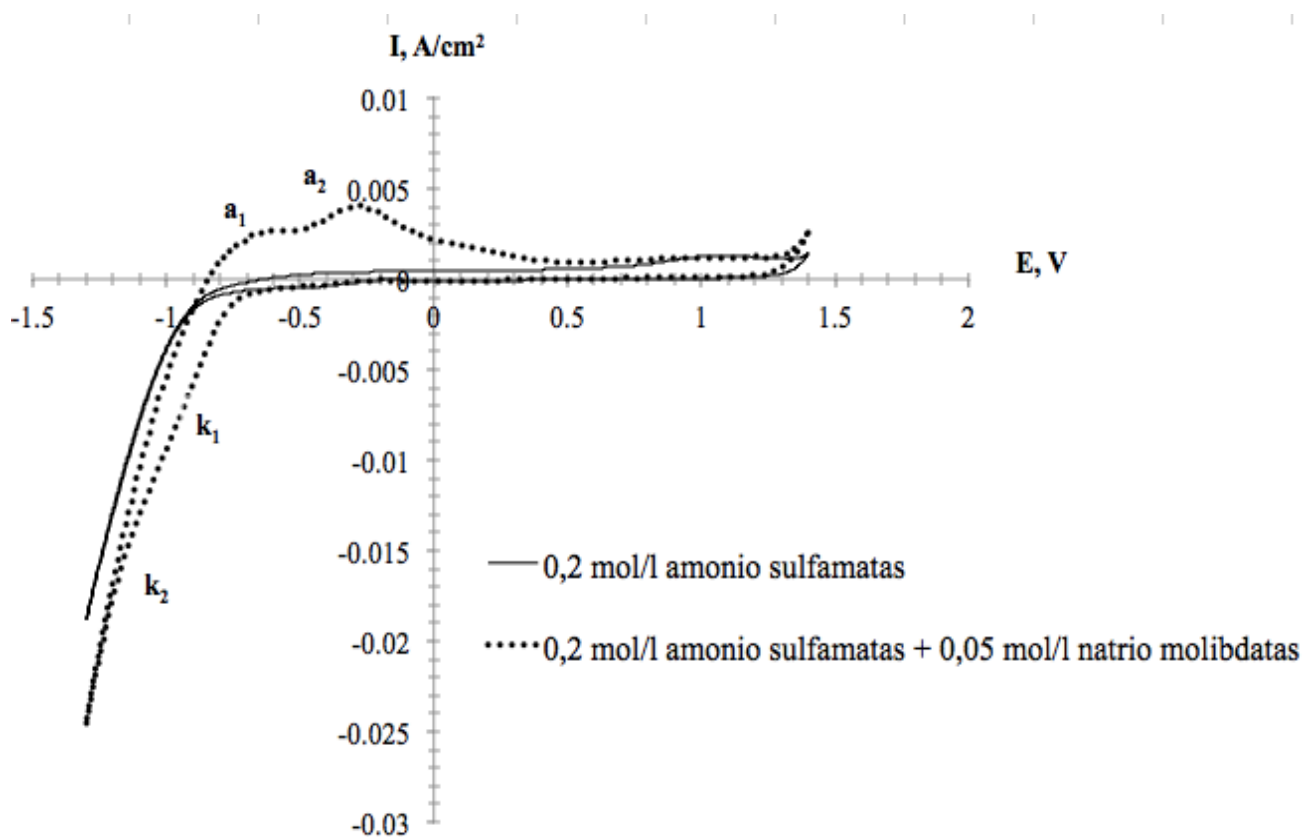
² Padėka dr. J. Baltrušaičiui už *dangų rentgeno fotoelektroninę spektrinę analizę, kuri buvo atlikta Tvento universitete, Nyderlanduose.*

³ Padėka doc. dr. J. Bendoraitienei už *dangų paviršiaus optinio mikroskopo nuotraukas, kurios buvo gautos Kauno technologijos universitete.*

4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

4.1. Na_2MoO_4 redukcija amonio sulfamato tirpale ant nerūdijančio plieno paviršiaus

Nerūdijančio plieno plokštelės CV kreivės 0,2 mol/l amonio sulfamato tirpale ir 0,2 mol/l amonio sulfamato tirpale, kuriame ištirpinta 0,05 mol/l natrio molibdato pateikiamos 4.1 paveiksle.

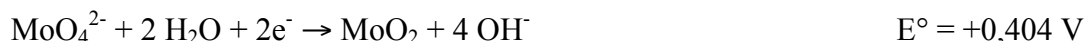


4.1 pav. Nerūdijančio plieno plokštelės CV kreivės. Potencialo skleidimo greitis 0,05 V/s. $t = -20\text{ }^\circ\text{C}$.

Kuomet potencialo skleidimo greitis yra 0,05 V/s, katodiškai poliarizuojant nerūdijančio plieno plokštelę amonio sulfamato tirpale nuo stacionaraus potencialo $E_{st} = -0,12\text{ V}$ iki $-1,3\text{ V}$ ties $-0,9\text{ V}$ potencialu stebimas staigus katodinės srovės padidėjimas, kas yra siejama su dujinio vandenilio išsiskyrimu ant elektrodo paviršiaus. Skleidžiant potencialą atgaline kryptimi nuo $-1,3\text{ V}$ į teigiamų potencialų pusę ties $1,2\text{ V}$ potencialu prasideda plieno elektrodo anodinis tirpimas.

Katodiškai poliarizuojant nerūdijančio plieno elektrodą elektrolite, kurio sudėtis 0,05 mol/l $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir 0,2 mol/l $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ tirpalai, ties $-0,7\text{ V}$ potencialu, stebimas staigus katodinės srovės padidėjimas. Poliarizacinėje kreivėje katodinė banga k_1 registruojama potencialų srityje nuo

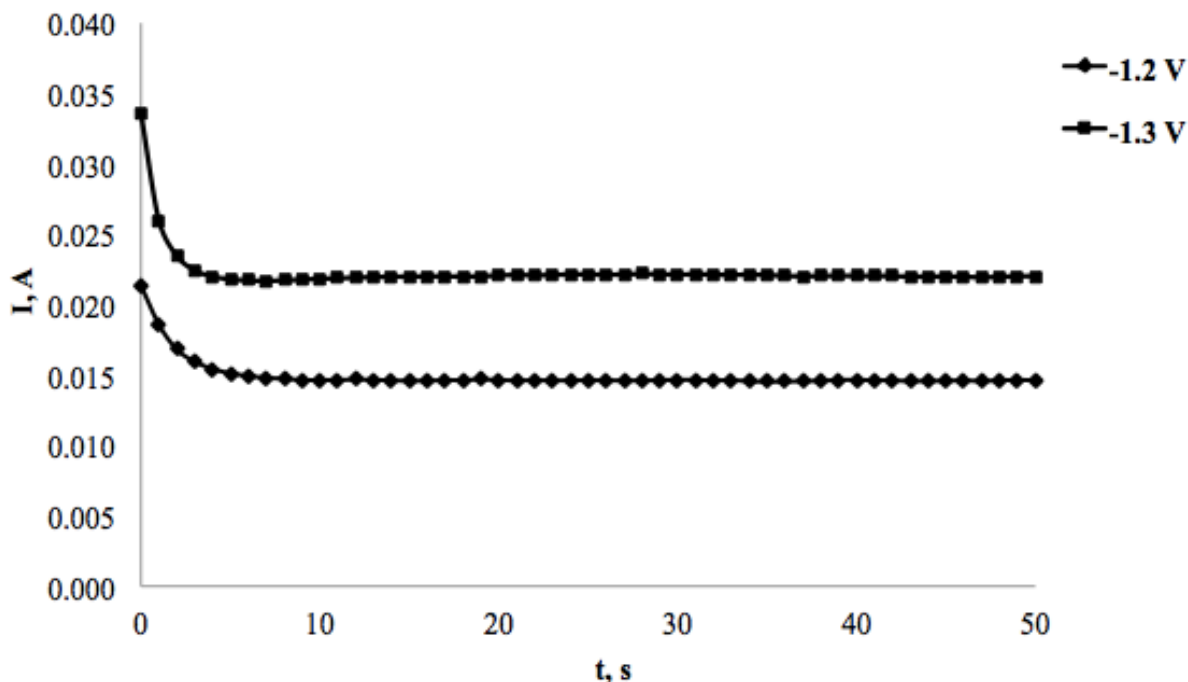
-0,7 iki -1,3 V, kurioje galima tikėtis lygiagrečiai vykstančių dviejų elektrocheminių reakcijų:



Nepaisant to, kad šių reakcijų potencialai yra teigiami, molibdeno oksido redukcija vyksta esant neigiamiems potencialams [50]. Kartu su molibdeno oksido redukcija, neigiamesnių nei -1,2 V potencialų srityje vyksta vandenilio skyrimosi reakcija (4.1 pav.). Šioje potencialų srityje vyksta hidratuotų molibdeno oksidų dangų susidarymas.

Potencialo skleidimą vykdant atgaline kryptimi nuo -1,3 V į teigiamesnių potencialų pusę, potencialų srityje nuo 0 iki -0,9 V registruojamos dvi anodinės smailės a_1 ir a_2 , priskiriamos molibdeno oksido tirpimui. Skleidžiant potencialą anodine kryptimi, potencialų srityje nuo 0 iki 0,5 V anodinė srovė iki nulio nesumažėja, kas parodo jog molibdeno oksido dangoje kaupiasi elektros krūvis.

Chronoampermetrinės kreivės užrašytos šuoliškai pakeitus potencialą nuo pradinės iki -1,2 V arba -1,3 V potencialo vertės parodytos 4.2 paveiksle.

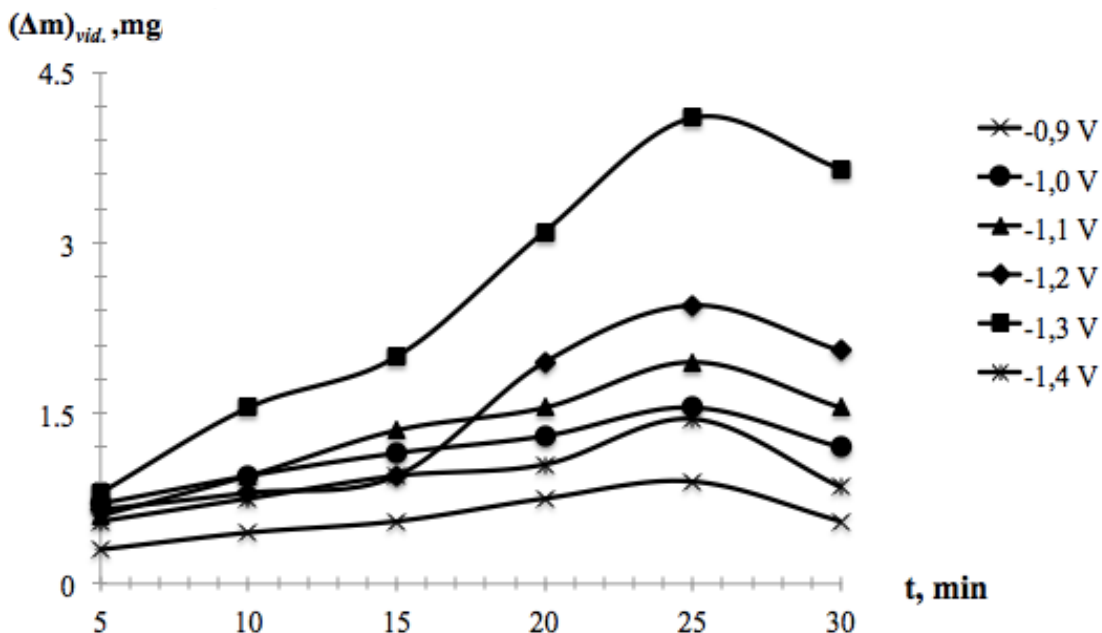


4.2 pav. Molibdeno oksido dangos nusodinimo chronoamperograma. Elektrolito temperatūra – 20 °C.

Chronoamperometrinėse kreivėse pradiniu momentu stebimas staigus katodinės srovės sumažėjimas, tačiau nuo 5 – 6 sekundės nusistovi pastovi jos vertė, kuri toliau nekinta ilgą laiką. Toks ilgą laiką nekintantis chronoamperometrinių kreivių pobūdis rodo, kad dangos susidarymas vyksta tolygiai nekintant dangos susidarymo mechanizmui.

4.2. Mo_xO_y dangų elektrocheminis nusodinimas

Nusodinant dangas, viena iš svarbiausių charakteristikų yra vidutinis nusodinamo molibdeno oksido kiekis ($(\Delta m)_{vid.}$). Darbe $(\Delta m)_{vid.}$ skaičiuotas 1 cm^2 dengiamojo paviršiaus. Todėl norint nustatyti optimalias molibdeno oksido dangų nusodinimo sąlygas, pradžioje buvo nustatyta, elektrolizės trukmės, potencialo ir temperatūros įtaka vidutiniam nusodinamo molibdeno oksido kiekiui, tuo pačiu įvertinant gautų dangų kokybę. Rezultatai pateikti 4.3, 4.4 ir 4.5 paveiksluose.



4.3 pav. Elektrolizės trukmės įtaka $(\Delta m)_{vid.}$. Nusodinimo potencialas keistas nuo $-0,9 \text{ V}$ iki $-1,4 \text{ V}$. Elektrolito temperatūra – $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Elektrochemiškai nusodinamo molibdeno oksido kiekiui bei dangos kokybei pastebimą įtaką daro elektrolizės trukmė. Esant $20 \text{ }^\circ\text{C}$ elektrolito temperatūrai ir pastoviam nusodinimo potencialui, $(\Delta m)_{vid.}$ (4.3 pav.) elektrolizę vykdant nuo 5 iki 25 min. didėja ilgėjant trukmei ir pasiekia maksimalią vertę, tačiau elektrolizę vykdant ilgiau nei 30 min., dangos kokybė prastėja, ji atsiskiria

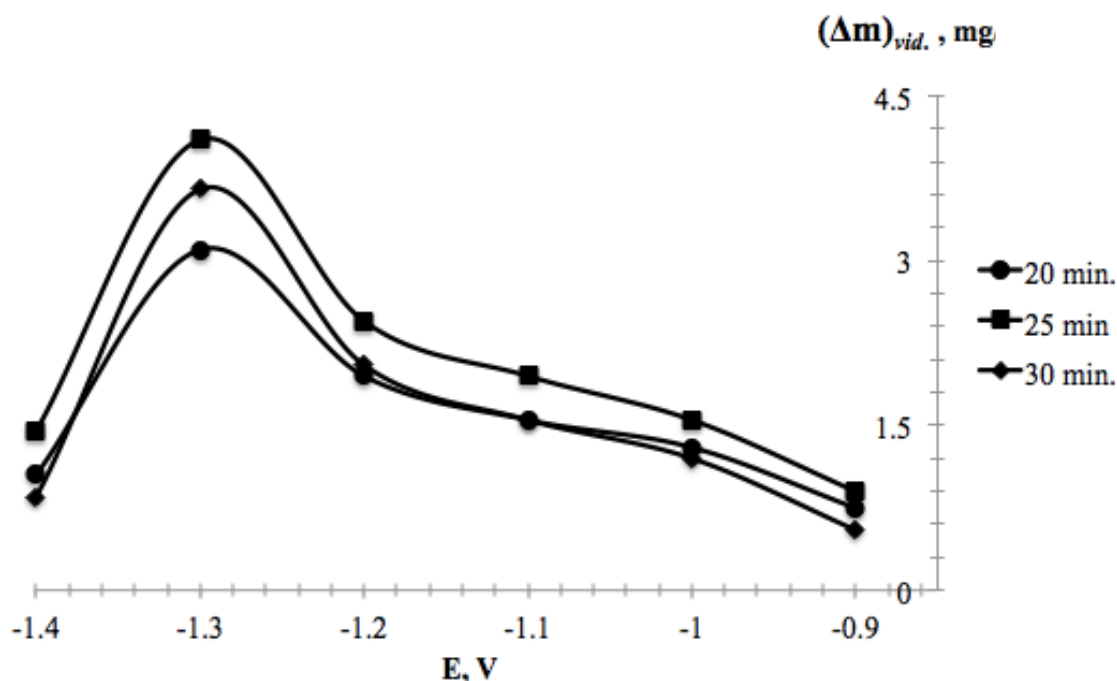
nuo dengiamą paviršiaus, kas savo ruožtu sukelia $(\Delta m)_{vid.}$ sumažėjimą. Vykstant elektrolizę ties $-1,3$ V potencialu, ir esant 25 min. elektrolizės trukmei, pasiekiamas maksimalus $(\Delta m)_{vid.}$, o ant elektrodo paviršiaus nusodinama juodos spalvos, matinė, tvirtai sukibusi su dengiamuoju paviršiumi danga.

Išanalizavus elektrolizės trukmės įtaką vidutiniam nusodinamo molibdeno oksido kiekiui galime daryti išvadą, kad molibdeno oksido $(\Delta m)_{vid.}$ bei pačios dangos kokybė ypač priklauso nuo elektrolizės trukmės. 4.3 paveiksle parodytų kreivių pobūdis rodo, kad optimali nusodinimo trukmė yra 25 min.

Potencialo įtaka vidutiniam nusodinamo molibdeno oksido kiekiui parodyta 4.4 paveiksle. Priklausomai nuo nusodinimo potencialo, ilgėjant elektrolizės trukmei dangos tampa purios blogai sukibusios su pagrindu, kas gali būti aiškinama:

- 1) blogėjančiu molibdeno oksido dangų elektriniu laidumu, t.y. nusėdusi danga yra elektrochemiškai pasyvi arba pasižyminti puslaidininkėmis savybėmis;
- 2) kartu su molibdeno oksido nusodinimu vyksta vandenilio išsiskyrimo reakcija.

Žinoma [51], kad molibdeno oksidai katalizuoja vandenilio išsiskyrimo reakciją.

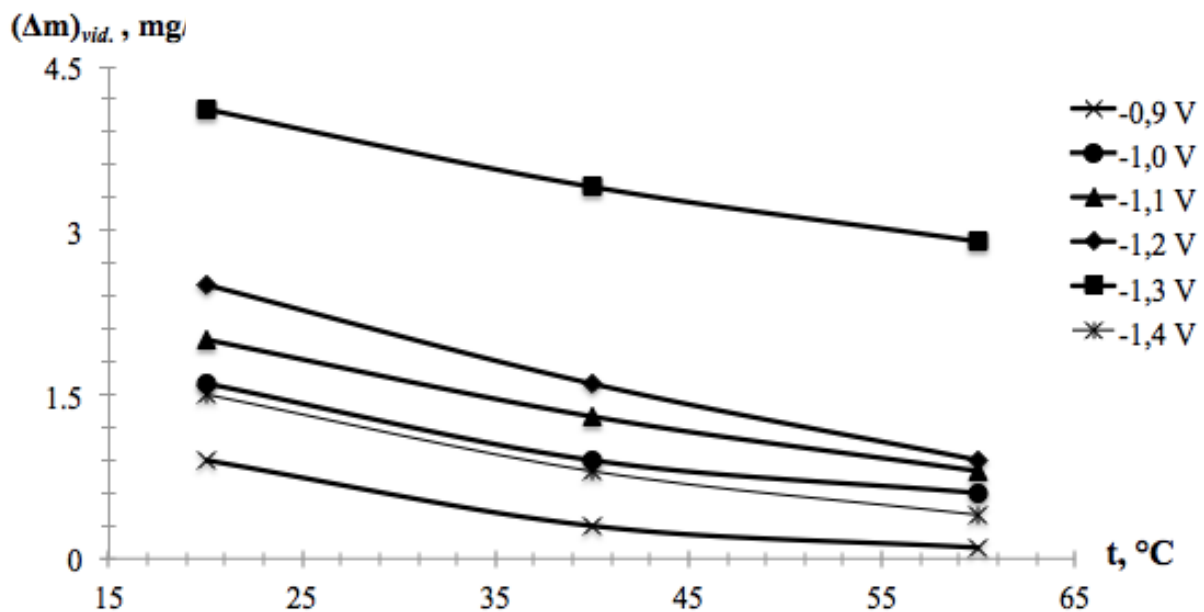


4.4 pav. Potencialo įtaka $(\Delta m)_{vid.}$. Elektrolizės trukmė 20, 25 ir 30 min. Elektrolito temperatūra – 20 °C.

4.4 paveiksle parodytos kreivės pobūdis rodo, kad vykdant elektrocheminio nusodinimo reakciją prie skirtingų potencialo verčių, stebimas $(\Delta m)_{vid.}$ padidėjimas nusodinimo potencialui neigiamėjant nuo -0,9 V iki -1,3 V. Neigiamesnių nei -1,3 V potencialų srityje, $(\Delta m)_{vid.}$ mažėja, kas gali būti siejama su šalutinės vandenilio skyrimosi reakcijos greičio didėjimu.

Toliau darbe buvo tirta elektrolito temperatūros įtaka $(\Delta m)_{vid.}$ bei dangos kokybei. Rezultatai pateikti 4.5 paveiksle.

$(\Delta m)_{vid.}$ priklausomybės nuo nusodinimo reakcijos temperatūros kreivių pobūdis rodo, kad keliant temperatūrą nuo 20 iki 60 °C $(\Delta m)_{vid.}$ mažėja. Nors 60 °C temperatūroje nusodinamos storesnės molibdeno oksido dangos, tačiau jos nėra gerai sukibusios su pagrindu, danga greitai atsiskiria nuo pagrindo, kas savo ruožtu sukelia ženklų $(\Delta m)_{vid.}$ sumažėjimą. Toks kreivių pobūdis gali būti siejamas su dengiamo paviršiaus savybių pasikeitimu.



4.5 pav. Elektrolito temperatūros įtaka $(\Delta m)_{vid.}$. Nusodinimo potencialas keistas nuo -0,9 V iki -1,4 V. Reakcijos trukmė – 25 min.

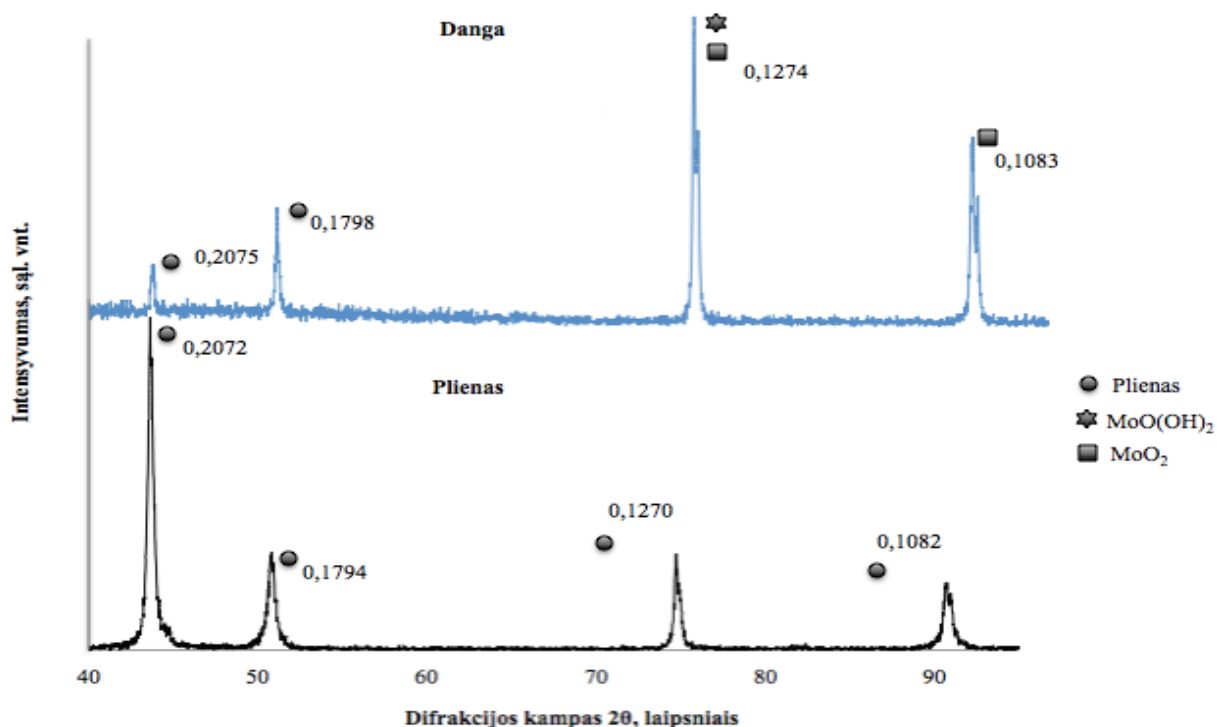
Pradiniu elektrolizės momentu nerūdijančio plieno paviršius pasidengia molibdeno oksido/hidroksido sluoksniu ir tolesnis dangos nusodinimas vyksta ant šio sluoksniu. Žinoma [51], kad molibdeno oksidai katalizuoja vandenilio išsiskyrimo reakciją ir šalutinės vandenilio skyrimosi reakcijos greitis keliant temperatūrą padidėja.

Išanalizavus elektrolito temperatūros įtaką vidutiniam nusodinamos molibdeno oksido dangos kiekiui galima daryti išvadą, kad esant 60 °C temperatūrai, ant elektrodo paviršiaus nusodinamos purios, blogai sukibusios su pagrindu molibdeno oksido dangos. Iš gautų eksperimentinių duomenų galima daryti išvadą, kad optimali elektrolito temperatūra yra 20 °C.

Apibendrinus šiame skyriuje gautus eksperimentinius rezultatus, galima teigti, kad optimalios sąlygos molibdeno oksido dangų nusodinimui ant nerūdijančio plieno paviršiaus iš 0,2 mol/l $H_6N_2O_3S$ kuriame ištirpinta 0,05 mol/l $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ tirpalų yra vykdyti elektrolizę 25 minutes prie pastovaus -1,3 V nusodinimo potencialo palaikant 20 °C temperatūrą. Tokiu būdu gautos dangos yra kokybiškos, ypač gerai sukibusios su dengiamuoju paviršiumi, pasižymi stiprumu ir gera išvaizda.

4.3. Mo_xO_y dangos sudėtis ir morfologija

Dangos, nusodintos prie -1,3 V potencialo, kai $\tau = 25$ min., o $t = 20^\circ C$, rentgenogramoje registruojamos smailės prie $2\theta = 43,62, 50,76, 74,68$ ir $90,68$. Dangos rentgenogramoje (4.6 pav.) smailės ties $2\theta = 43,64, 50,84$ priskiriamos plienui. Smailės ties $2\theta = 74,68$ ir $90,68$ priskiriamos $MoO(OH)_2$ (PDF 9 – 161) ir MoO_2 (PDF 33 – 429).



4.6 pav. Molibdeno oksido dangos rentgenograma. Elektrolizės potencialas -1,3 V. $t = 20^\circ C$, $\tau = 25$ min.

Eksperimentinių ir teorinių rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės duomenų palyginimas pateikiamas 4.1 lentelėje.

4.1 lentelė. Eksperimentinių ir teorinių rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės duomenų palyginimas.

Eksperimentiniai duomenys		Plienas		MoO(OH) ₂ (PDF 9 – 161)		MoO ₂ (PDF 33 – 429)	
2θ	d, nm	2θ	d, nm	2θ	d, nm	2θ	d, nm
43,62	0,2075	43,64	0,2072	-	-	-	-
50,76	0,1798	50,84	0,1794	50,67	0,1800	-	-
74,68	0,1274	74,40	0,1270	74,26	0,1276	73,99	0,1280
90,68	0,1083	90,72	0,1082	90,35	0,1086	90,57	0,1084

Dangos kristalų dydis (D) apskaičiuotas iš XRD analizės duomenų pagal Debajaus – Šererio formulę (4.3.1 formulė) [52]. Struktūrinių defektų koncentracija (δ) ir įtemties vertės (ε) apskaičiuotos pagal 4.3.2 ir 4.3.3 formules [52].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1 \text{ formulė})$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4.2 \text{ formulė})$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (4.3 \text{ formulė})$$

čia: λ - CuK_α spinduliuotės bangos ilgis, nm;

β – smailių puspikiai, rad.,

θ – difrakcijos kampas, laipsniais.

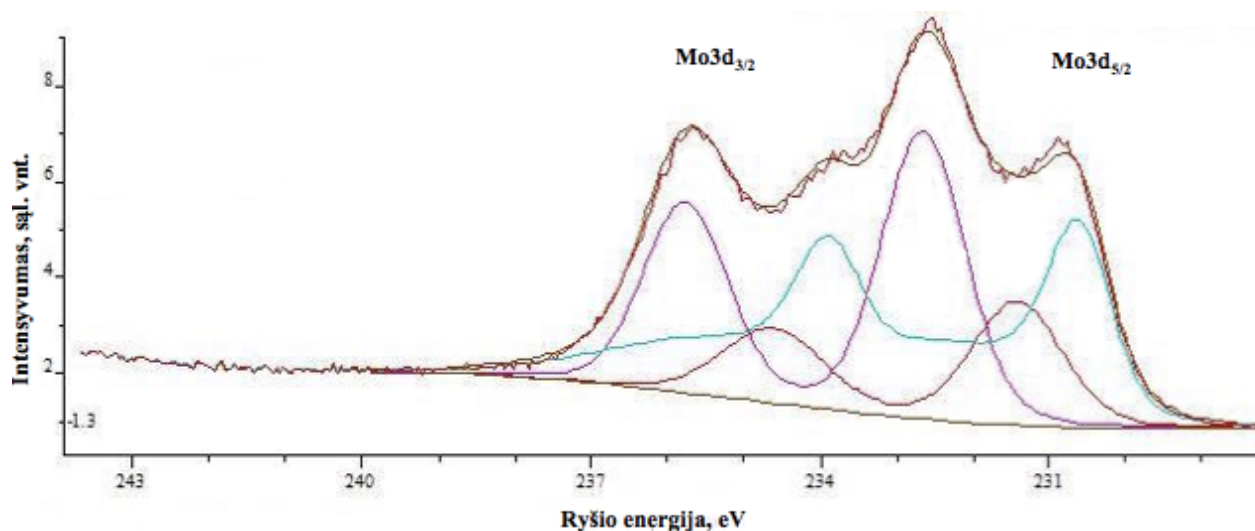
Skaičiavimų rezultatai pateikti 4.2 lentelėje.

4.2 lentelė. Dangos struktūrinių parametrų skaičiavimų rezultatai.

2θ	D, nm	δ , linija·nm	ϵ , linija ⁻² ·m ⁻⁴
74,68	9,17	$1,19 \cdot 10^{16}$	0,004
90,68	66,0	$2,2 \cdot 10^{14}$	0,0005

Iš gautų skaičiavimų rezultatų matome, kad kristalų dydis yra 9,17 ir 66,0 nm. Apskaičiuotos struktūrinių defektų koncentracijos ir įtempties vertės yra nedidelės, o tai leidžia teigti, kad optimaliomis sąlygomis nusodinta danga yra tvarkingos kristalinės struktūros.

Optimaliomis sąlygomis nusodintos molibdeno oksido dangos paviršiaus cheminė analizė atlikta *RFES* metodu. Šio eksperimento metu analizuotos molibdeno oksido dangos, Mo 3d *RFES* spektras pateiktas 4.7 paveiksle.



4.7 pav. Molibdeno oksido dangos Mo 3d spektras. $E = -1,3V$, $t = 20^{\circ}C$, $\tau = 25$ min.

(~~~~) – eksperimentinis Mo 3d spektras, (—) – spektras, apskaičiuotas, sprendžiant Gauso Lorencio funkciją.

Mo 3d spektro kreivė yra asimetriška ir tai rodo, kad molibdeno oksido dangos paviršiuje susidaro įvairaus oksidacijos laipsnio molibdeno junginiai. Norint nustatyti molibdeno junginius ir jų kiekius, Mo 3d kreivė išskaidoma į Mo 3d_{5/2} ir Mo 3d_{3/2} dedamąsias, kuriose viena Mo 3d_{5/2} smailė nuo sekančios Mo 3d_{3/2} smailės nutolusi 3,15 eV. Gautų Mo 3d_{5/2} smailių energijų vertės palygintos su literatūros [53] ir NIST [54] duomenų bazėje pateikiamomis vertėmis.

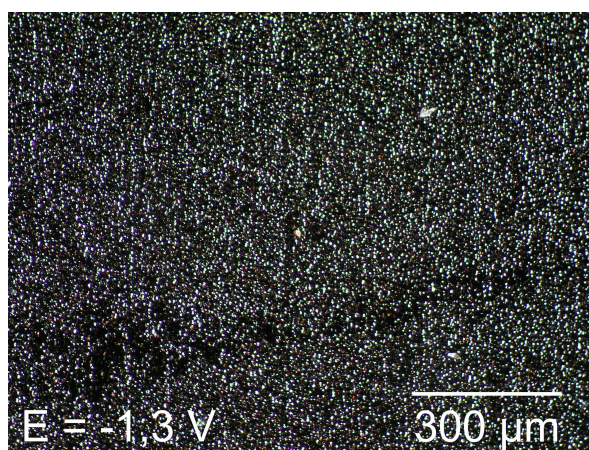
Nusodintos molibdeno oksido dangos paviršiaus analizės rezultatai pateikiami 4.3 lentelėje.

4.3 lentelė. Molibdeno oksido Mo 3d_{5/2} spektro rezultatai.

E, V	Valentingumas	Kiekis, %	Ryšio energija, eV	Priskyrimas	Duomenys pagal literatūrą	Literatūros šaltinis
-1,3	(VI)	39,26	232,7	MoO ₃	232,7	[54]
	(V)	18,32	230,5	Mo _x (OH) _y	230,6	[53]
	(IV)	42,41	230,8	MoO ₂	230,9	[54]

RFES metodu nustatyta, kad nusodintos dangos paviršiuje yra: MoO₂, MoO₃, Mo_x(OH)_y.

Nusodintos molibdeno oksido dangos morfologija analizuota optiniu mikroskopu. Dangos paviršiaus nuotrauka pateikta 4.8 paveiksle. Matomas netolygus sferinių dalelių išsidėstymas dangos paviršiuje gali būti siejamas su vandenilio dujų išsiskyrimu nusodinimo reakcijos metu. Dalelių dydis kinta nuo 4 iki 10 μm.



4.8 pav. Molibdeno oksido dangos nusodintos ant nerūdijančio plieno paviršiaus optinio mikroskopo nuotrauka.

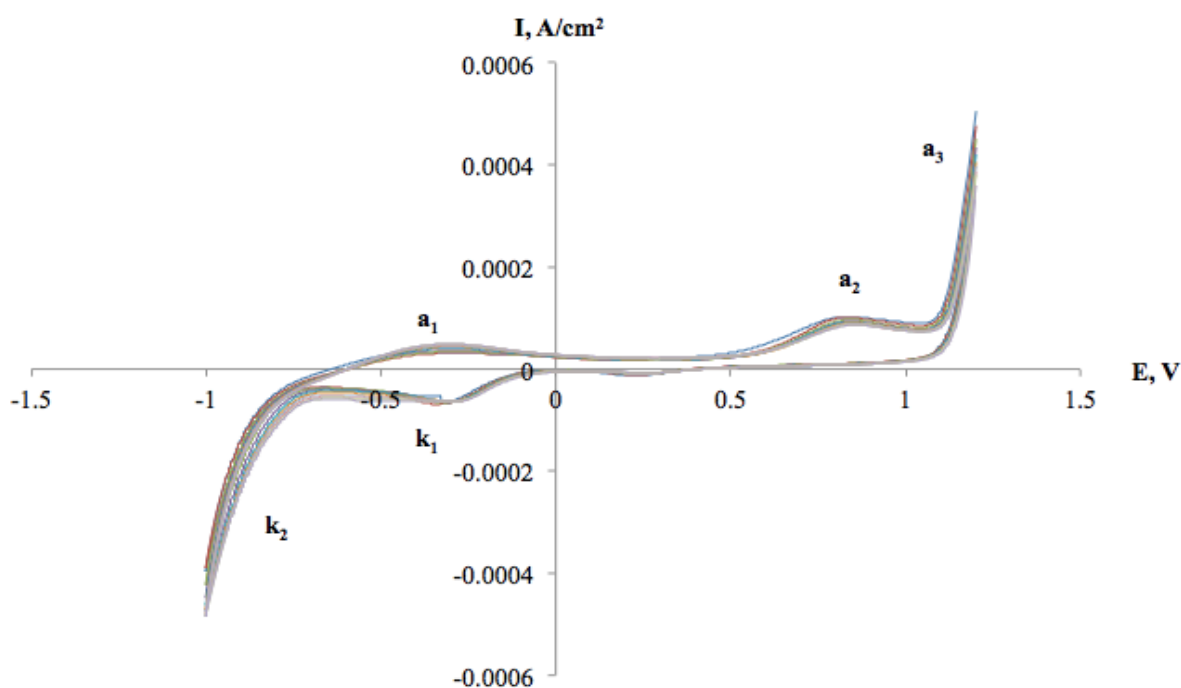
E = -1,3V, t = 20°C, τ = 25 min.

Apibendrinant šiame skyriuje gautus rezultatus galime teigti, kad iš sulfamatinių elektrolitų, kurių sudėtyje yra 0,05 mol/l natrio molibdato optimaliomis elektrolizės sąlygomis ant nerūdijančio plieno paviršiaus nusodinama sferinių dalelių morfologijos danga sudaryta iš MoO₂, MoO(OH)₂

4.4. Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų įterpimas į Mo_xO_y dangas

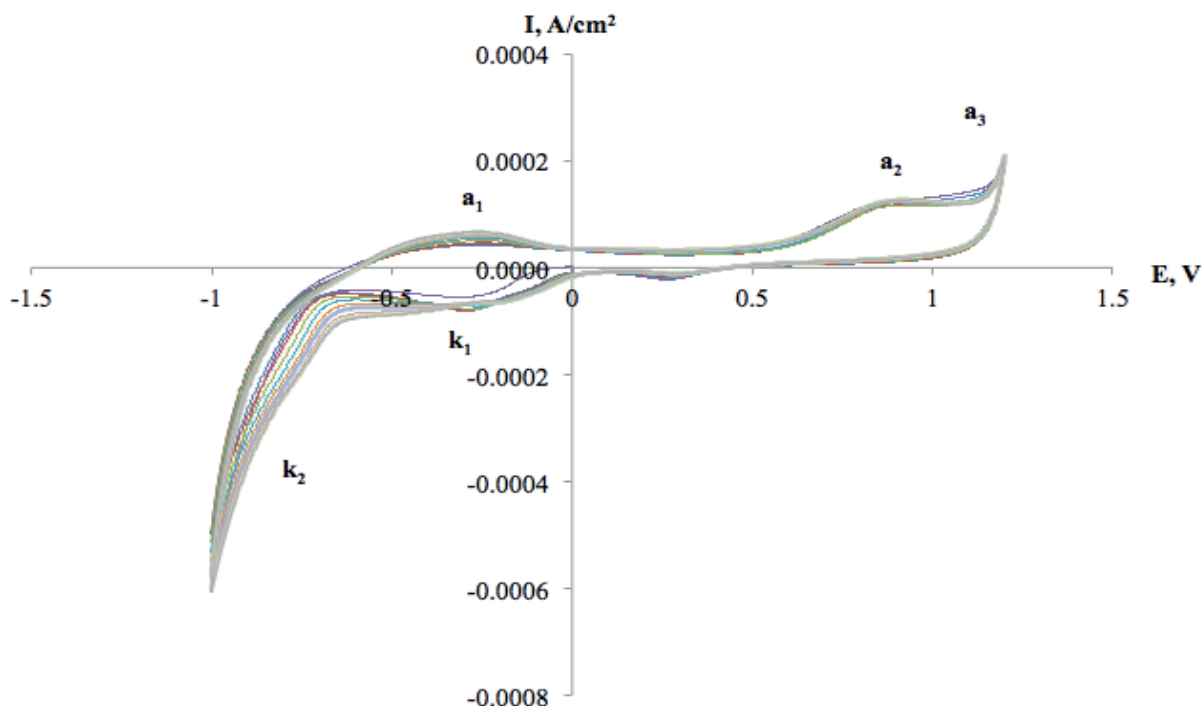
Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų įterpimo į molibdeno oksido dangas mechanizmui tirti, buvo sudarytos nerūdijančio plieno plokštelės padengtos molibdeno oksido danga CV kreivės Li_2SO_4 , Na_2SO_4 ir K_2SO_4 tirpaluose, potencialų ribose nuo -1,0 iki 1,2 V. Tikslu palyginti, buvo pasirinktos vienodos tirpalų koncentracijos, t.y. 0,05 mol/l. Dangų CV kreivės pateiktos 4.9, 4.10 ir 4.11 paveiksluose.

Kuomet potencialo skleidimo greitis 0,005 V/s, katodiškai polarizuojant nerūdijančio plieno plokštelę padengtą molibdeno oksido danga vienodų koncentracijų Li_2SO_4 , Na_2SO_4 ir K_2SO_4 tirpaluose, vandenilio skyrimasis stebimas neigiamesnių nei -0,7 V potencialų ribose (k_2). Potencialą skleidžiant anodine kryptimi, anodinė srovė potencialų srityje nuo 0 iki 0,5 V nesumažėja iki nulio, kas rodo jog dangoje vyksta elektros krūvio kaupimas. Teigiamesnių nei 1,2 V potencialų srityje vyksta deguonies skyrimasis (a_3). Smailė, potencialų srityje nuo 0,7 iki 1,1 V, rodo molibdeno oksido dangos tirpimą (a_2). Metalų jonų įterpimo/iškrovimo procesas vyksta potencialų srityje nuo 0 iki -0,7 V (k_1 , a_1).



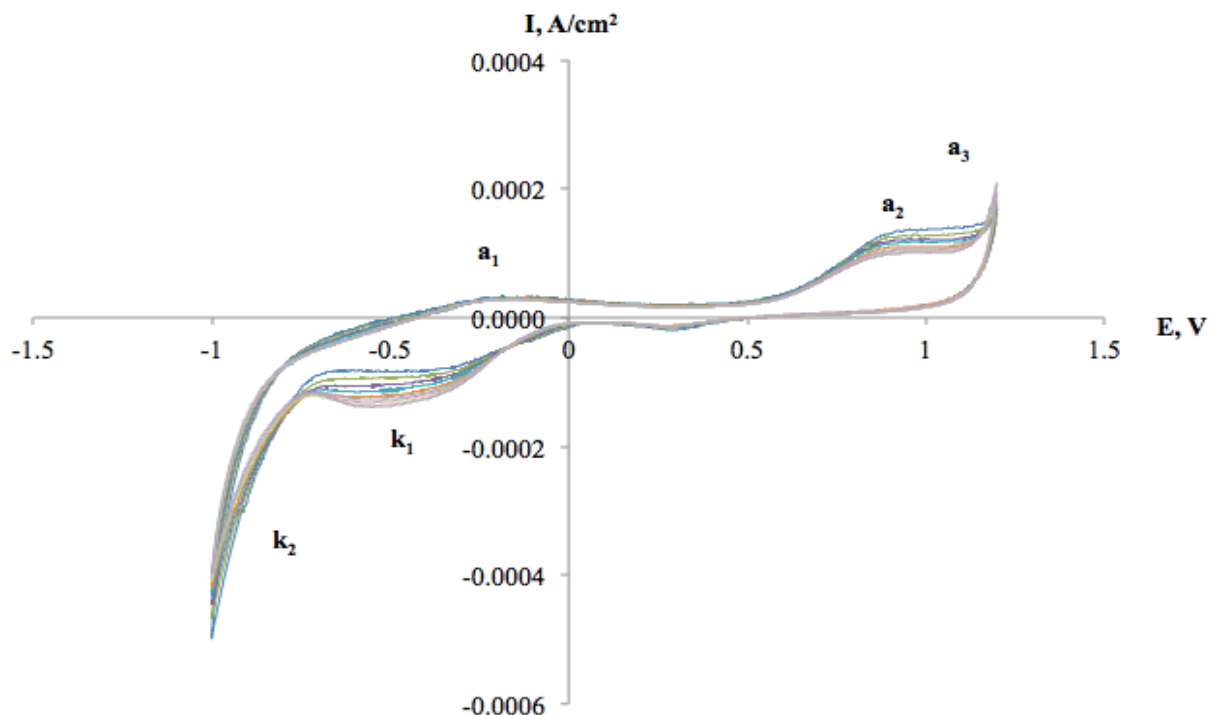
4.9 pav. Molibdeno oksido dangos CV kreivės 0,05 mol/l Li_2SO_4 tirpale. Potencialo skleidimo greitis 0,005 V/s. 10 ciklų.

Poliarizacinėse kreivėse (4.9 pav.) registruojama katodinė smailė k_1 potencialų srityje nuo 0 iki -0,7 V rodo, kad šioje potencialų srityje vyksta Li^+ jonų įterpimas. Potencialo skleidimą vykdant atgaline kryptimi nuo -1,0 V į teigiamesnių potencialų pusę, potencialų srityje nuo 0 iki -0,6 V, registruojama anodinė smailė a_1 priskiriama Li^+ jonų iškrovimo procesui. Keičiant potencialo skleidimo ciklų skaičių, CV kreivių pobūdis išlieka pastovus, o tai rodo, kad Li_2SO_4 tirpale molibdeno oksido/hidroksido danga išlieka stabili.



4.10 pav. Molibdeno oksido dangos CV kreivė 0,05 mol/l Na_2SO_4 tirpale. Potencialo skleidimo greitis 0,005 V/s. 10 ciklų.

Molibdeno oksido dangos CV kreivėse (4.10 pav.) Na_2SO_4 tirpale užregistruotos smailės k_1 ir a_1 atitinkamai priskiriamos įterpimo ir iškrovimo procesams. Na^+ jonų įterpimas vyksta potencialų srityje nuo 0 iki -0,65 V, o potencialų srityje nuo 0 iki -0,6 V Na^+ jonai iškraunami. Keičiant įterpimo/iškrovimo ciklų skaičių, CV kreivių pobūdis neigiamų potencialų srityje neišlaiko pastovios formos, kas gali būti siejama su molibdeno oksido/hidroksido dangos stabilumo sumažėjimu jonų įterpimo/iškrovimo metu Na_2SO_4 tirpale.



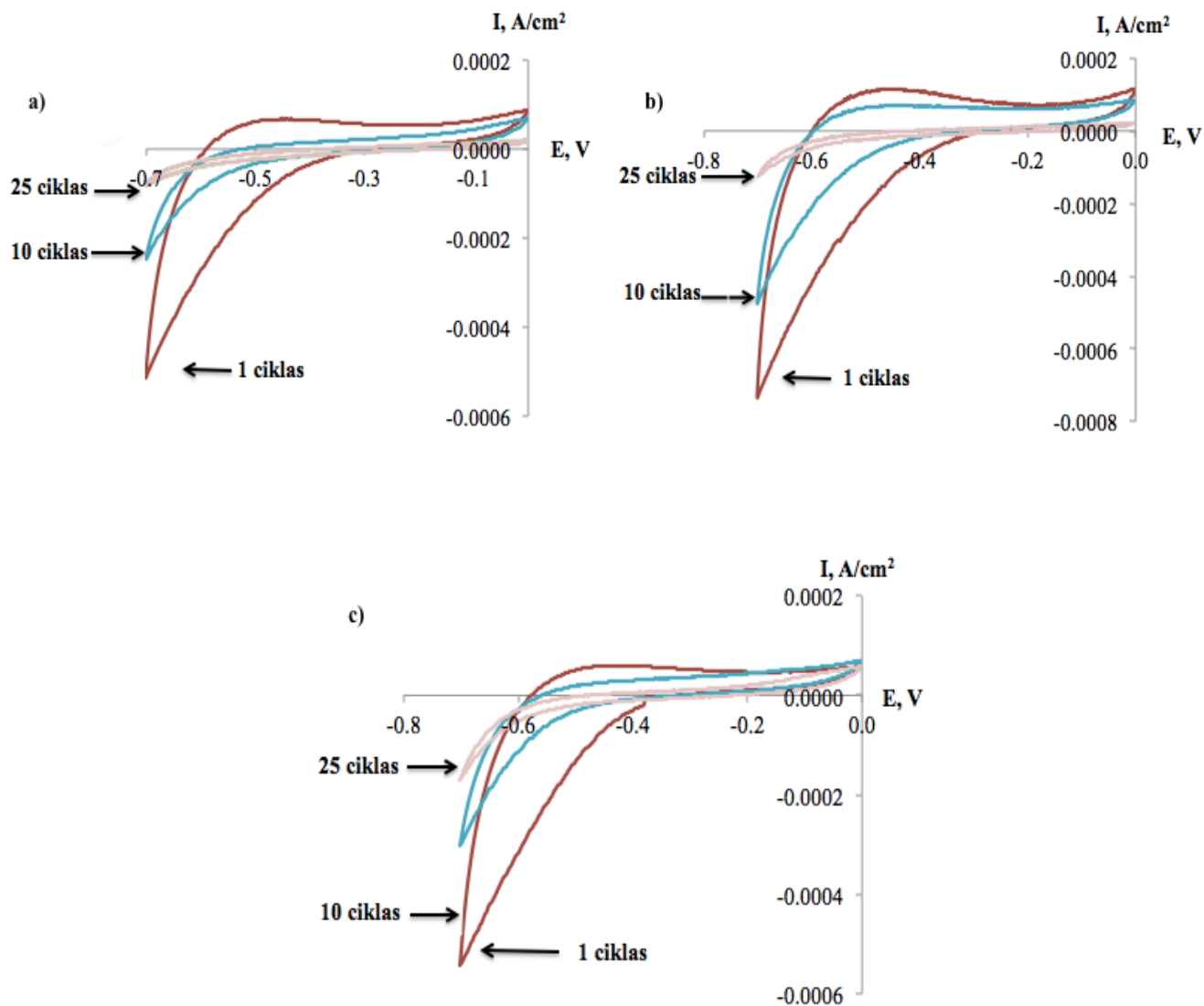
4.11 pav. Molibdeno oksido dangos *CV* kreivė 0,05 mol/l K_2SO_4 tirpale. Potencialo skleidimo greitis 0,005 V/s. 10 ciklų.

Molibdeno oksido dangos *CV* kreivėse K_2SO_4 tirpale (4.11 pav.), potencialų srityje nuo 0 iki -0,7 V, registruojama katodinė smailė k_1 priskiriama K^+ jonų įterpimo procesui. Potencialų srityje nuo 0 iki 0,4 V anodinė smailė a_1 priskiriama K^+ jonų iškrovimui. *CV* kreivių pobūdis didėjant ciklų skaičiui pakinta, o tai rodo, kad molibdeno oksido/hidroksido danga K_2SO_4 tirpale neišlieka visiškai stabili.

Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų įterpimas į molibdeno oksido dangas bendrai aprašomas reakcijomis [44, 45]:



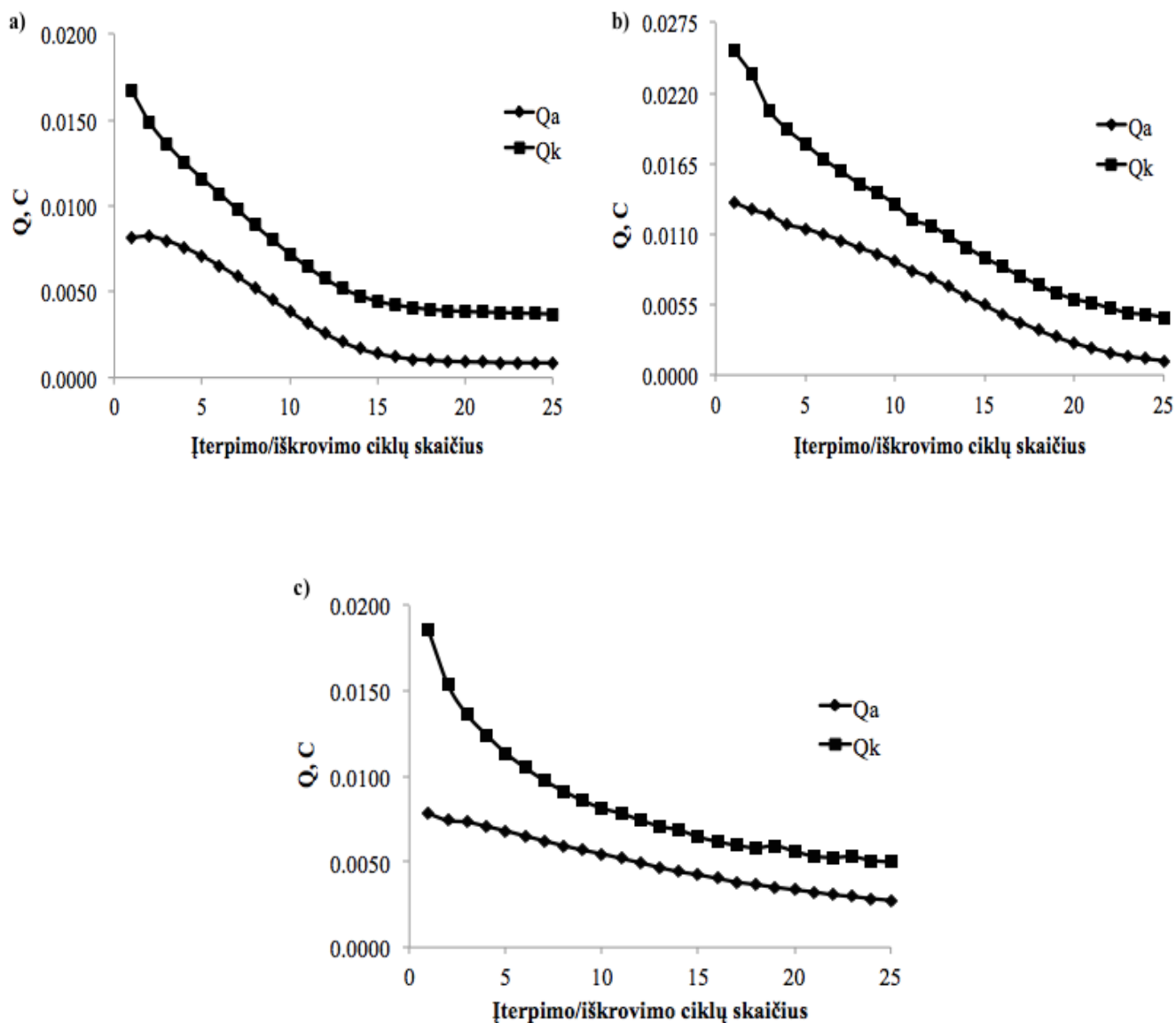
Toliau pateikiamos molibdeno oksido dangos CV kreivės (4.12 pav.) metalo jonų įterpimo/iškrovimo proceso potencialų srityje nuo 0 iki $-0,7$ V $0,05$ mol/l a) Li_2SO_4 , b) Na_2SO_4 ir c) K_2SO_4 tirpaluose. Potencialo skleidimo greitis $0,005$ V/s. Užrašyti 25 įterpimo/iškrovimo ciklai.



4.12 pav. Molibdeno oksido dangos CV kreivės $0,05$ mol/l Li_2SO_4 , Na_2SO_4 ir K_2SO_4 tirpaluose. Potencialo skleidimo greitis $0,005$ V/s. 25 ciklai.

CV kreivių, užrašytų Li^+ , Na^+ ir K^+ jonų įterpimo/iškrovimo potencialų srityje, pobūdis rodo, kad didėjant ciklų skaičiui, į optimaliomis sąlygomis nusodinto molibdeno oksido dangas įterpiamų metalo jonų kiekis mažėja, kol nusistovi pastovi vertė. Didžiausias metalo jonų kiekis įterpiamas pirmojo ciklo metu.

Tai patvirtina kreivių, sudarytų katodiniame ir anodiniame procesuose suvartotos srovės kiekio priklausomybės nuo įterpimo ciklų skaičiaus koordinatėse, pobūdį (4.13 pav.).



4.13 pav. Katodiniame (Q_k) ir anodiniame (Q_a) procesuose suvartotos srovės kiekio priklausomybė nuo įterpimo/iškrovimo ciklų skaičiaus 0,05 mol/l a) Li_2SO_4 , b) Na_2SO_4 ir c) K_2SO_4 tirpaluose.

Didėjant įterpimo/iškrovimo ciklų skaičiui, katodiniame ir anodiniame procesuose suvartotos srovės kiekis mažėja. Suvartotos srovės kiekio vertė Li^+ jonų įterpimo/iškrovimo proceso metu nusistovi po 20 ciklų, tuo tarpu Na^+ ir K^+ jonų – po 24 įterpimo/iškrovimo ciklų.

Anodiniame procese suvartotos srovės kiekis yra mažesnis nei katodiniame, o tai rodo, kad procesas yra tariamai grįžtamas.

Optimaliomis sąlygomis nusodintų molibdeno oksido dangų gravimetrinė talpa apskaičiuota pagal formulę [55]:

$$C = \frac{Q}{\Delta E \cdot m} \quad (4.4 \text{ formulė})$$

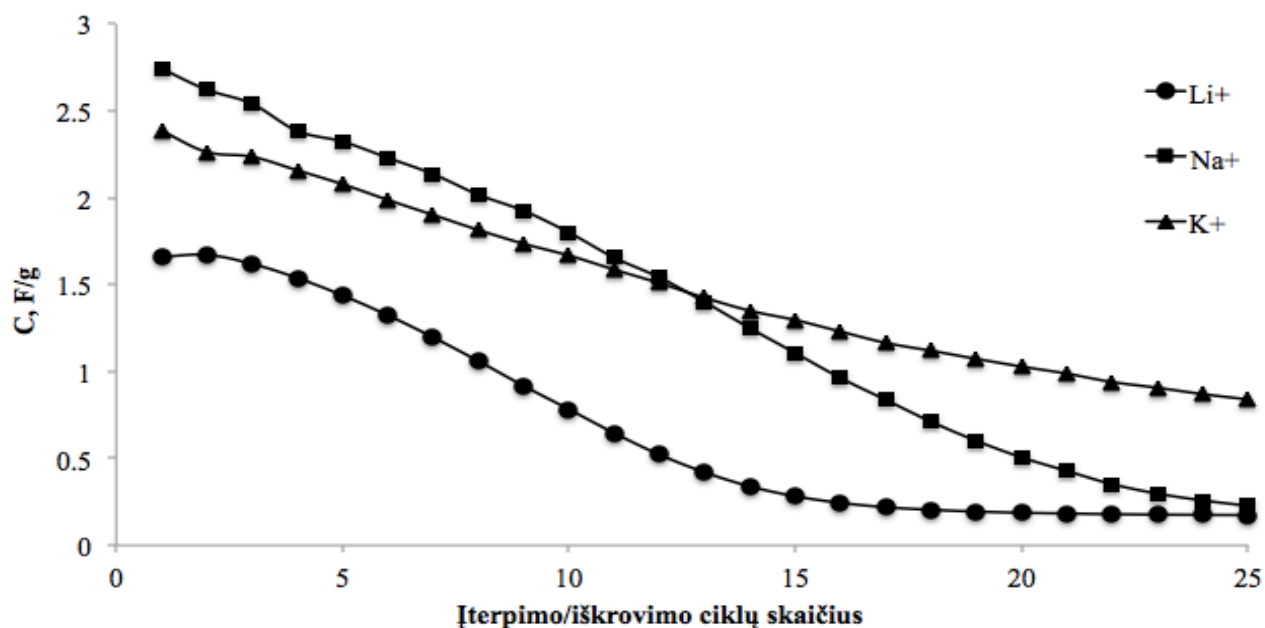
čia: Q – anodiniame procese suvartotos srovės kiekis, C;

ΔE – potencialo sritis, V;

m – optimaliomis sąlygomis nusodintos molibdeno oksido dangos masė, g.

Šioje formulėje potencialo sritis lygi anodinio proceso pradžios ir pabaigos potencialų vertėms.

Gravimetrinės talpos priklausomybė nuo įterpimo/iškrovimo ciklų skaičiaus, 0,05 mol/l Li_2SO_4 , Na_2SO_4 ir K_2SO_4 tirpaluose, pateikiama 4.15 paveiksle.



4.15 pav. Gravimetrinės talpos priklausomybė nuo įkrovimo/iškrovimo ciklų skaičiaus.

Po pirmojo metalo jono įterpimo/iškrovimo į molibdeno oksido dangas ciklo, didžiausia gravimetrinė talpa 2,74 F/g gaunama įterpiant Na^+ jonus. Mažiausia gravimetrinė talpa 1,66 F/g gaunama įterpiant Li^+ jonus. K^+ jonų įterpimo į molibdeno oksido/hidroksido dangas metu gravimetrinė talpa po pirmojo ciklo yra 2,38 F/g.

Li^+ jonų įterpimo/iškrovimo proceso metu didėjant ciklų skaičiui, dangos gravimetrinė talpa mažėja iki 20 ciklo kol pasiekia beveik pastovią vertę. Na^+ ir K^+ jonų įterpimo/iškrovimo į molibdeno oksido dangas metu, talpa iki 25 ciklo tiesiškai mažėja didėjant ciklų skaičiui.

Apibendrinus gautus rezultatus, galima daryti išvadą, kad didžiausias metalo jonų kiekis į molibdeno oksido dangas yra įterpiamas pirmojo ciklo metu.

5. Išvados

1. Optimalios sąlygos molibdeno oksido dangų elektrocheminiam nusodinimui iš 0,2 mol/l amonio sulfamato, kuriame ištirpinta 0,05 mol/l natrio molibdato elektrolito ant nerūdijančio plieno paviršiaus yra vykdyti elektrolizę 25 minutes prie pastovaus -1,3V potencialo ir esant 20°C temperatūrai.
2. Optimaliomis elektrolizės sąlygomis nusodinama danga sudaryta iš MoO₂ ir MoO(OH)₂. Morfologijos tyrimai parodė, kad danga sudaryta iš sferinių dalelių, kurių dydis svyruoja nuo 4 iki 10 μm.
3. Li⁺, Na⁺ ir K⁺ jonų įterpimo į molibdeno oksido dangas procesas yra tariamai grįžtamas, o metalo jonų įterpimas vyksta potencialų ribose nuo 0 iki -0,7 V. Didinant įterpimo/iškrovimo ciklų skaičių molibdeno oksido danga 0,05 mol/l Li₂SO₄ tirpale išlieka stabili. Dangos stabilumas didėjant ciklų skaičiui 0,05 mol/l Na₂SO₄ ir K₂SO₄ tirpaluose mažėja.
4. Molibdeno oksido dangų talpinių savybių tyrimai parodė, kad didžiausia gravimetrinė talpa gaunama įterpiant Na⁺ jonus ir yra lygi 2,74 F/g.

6. Literatūros sąrašas

Nuoroda tekste	Šaltinis	Bibliografinė nuoroda
[1]	Straipsnis	Vinod M. <i>et al.</i> Amorphous iron phosphate: potential host for various charge carrier ions. <i>NPG Asia Materials</i> , 2015, Vol. 7, p. 118.
[2]	Straipsnis	Sanchez B. M. <i>et al.</i> An investigation of nanostructured thin film α -MoO ₃ based supercapacitor electrodes in aqueous electrolyte. <i>Electrochimica Acta</i> , 2013, Vol. 91, p. 253 – 260.
[3]	Straipsnis	McEvoy T. M. Electrochemical preparation of molybdenum trioxide thin films: Effect of sintering on electrochromic and electroinsertion properties. <i>Langmuir</i> , 2003, Vol. 19, p. 4316 – 4326.
[4]	Straipsnis	Ivanova T., Gesheva K., Szekers A. Structure and optical properties of CVD molybdenum oxide films for electrochromic application. <i>Journal of Solid State Electrochemistry</i> , 2002, Vol. 7, p. 21 – 24.
[5]	Straipsnis	Guerfi A., Painter R.W., Ado L.H. Characterization and stability of electrochromic MoO ₃ thin films prepared by electrodeposition. <i>Journal of Electrochemical Society</i> , 1995, Vol. 142, p. 3457.
[6]	Straipsnis	Dong S., Wang B.. Electrochemical preparation of microelectrodes modified with non-stoichiometric mixed-valent molybdenum oxides. <i>Journal of Electroanalytical Chemistry</i> , 1994, Vol. 370, p. 141.
[7]	Straipsnis	Adomavičius V. Šiuolaikiniai elektros energijos kaupikliai. Kauno technologijos universitetas. 2011. p. 4.
[8]	Straipsnis	Tudron F. B., Akridge J. R., Puglisi V. J. Lithium-Sulfur rechargeable batteries: Characteristics, state of development and applicability to powering portable electronics. <i>Power Sources</i> , 2004.
[9]	Straipsnis	Zhang D. <i>et al.</i> Studies on capacity fade of lithium-ion batteries. <i>Journal of Power Sources</i> , 2000, Vol. 91, p. 122-129.
[10]	Straipsnis	Frackowiak E., Béguin F. Carbon Materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. <i>Carbon</i> , 2001, Vol. 39, p. 937-950.

[11]	Straipsnis	Dupin J. C. <i>et. al.</i> Lithium intercalation/deintercalation in transition metal oxides investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. <i>Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena</i> , 2001, Vol. 120. p. 55-65.
[12]	Straipsnis	Goriparti S. <i>et. al.</i> Review on recent progress on nanostructured anode materials for Li-ion batteries. <i>Journal of Power Sources</i> , 2014, Vol. 257, p. 21- 443.
[13]	Knyga	Armand M., <i>eds.</i> Murphy D.W., Broadhead J. and Steele B.C.H. Materials for Advanced Batteries. <i>Plenum Press, NY</i> , 1980, p. 145.
[14]	Straipsnis	Hong L. <i>et. al.</i> Research on advanced materials for Li-ion batteries. <i>Advanced Materials</i> , 2009, Vol. 21, p. 4593 – 4607.
[15]	Straipsnis	DAHN, J.R. <i>et. al.</i> Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials. <i>Science</i> , 1995, Vol. 270, p. 590-593.
[16]	Straipsnis	Poizot P., <i>et. al.</i> Nano-sized transition metal oxides as negative electrode materials for Li-ion batteries. <i>Nature</i> , 2000, Vol. 407, p. 496 – 499.
[17]	Straipsnis	Klein F. Conversion reactions for sodium-ion batteries. <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> , 2013, Vol. 15, p. 158 – 176.
[18]	Straipsnis	Tarascon J.M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. <i>Nature</i> , 2001, Vol. 414, p. 359-367.
[19]	Straipsnis	Whittingham M. S. Lithium batteries and cathode materials. <i>Chemical Reviews</i> , 2004, Vol. 104, p. 4271 – 4302.
[20]	Straipsnis	Shembel E. <i>et. al.</i> Electrolytic molybdenum oxides in lithium batteries. <i>Solid State Electrochemistry</i> , 2005, Vol. 9, p. 96–105.
[21]	Straipsnis	Nagirny V. <i>et. al.</i> Electrolytic molybdenum oxides in lithium batteries. <i>Journal of Solid State Electrochemistry</i> , 2000, Vol. 9, p. 96-105.
[22]	Straipsnis	Hongli Z. <i>et. al.</i> Tin anode for sodium-ion batteries using natural wood fiber as a mechanical buffer and electrolyte reservoir. <i>Nano-letters</i> , 2013, Vol. 13, p. 3093 – 3100.
[23]	Straipsnis	Eftekhari A. Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode. <i>Journal of Power Sources</i> , 2004, Vol. 126, p. 221.

[24]	Straipsnis	Itaya K., Ataka T., Toshima S. Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian Blue modified electrodes. <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 1982, Vol. 104, p. 4767.
[25]	Straipsnis	Yang M. Strategies to improve the electrochemical performance of electrodes for Li-Ion batteries. <i>University of Florida</i> . 2012. 26-27 p.
[26]	Straipsnis	Thackeray M.M. <i>et. al.</i> Lithium insertion into manganese spinels. <i>Materials Research Bulletin</i> , 1983, Vol. 18, p. 461-472.
[27]	Straipsnis	Thackeray M. M. <i>et. al.</i> Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 . <i>Materials Research Bulletin</i> , 1984, Vol. 19, p. 179 - 187.
[28]	Straipsnis	Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium ion batteries. <i>Journal of Electrochemical Society</i> , 1997, Vol. 144, p. 1188 – 1194.
[29]	Straipsnis	Yi T.F. <i>et. al.</i> Recent development and application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material of lithium ion battery. <i>Journal of Physics and Chemistry of Solids</i> , 2010, Vol. 71, p. 1236–1242.
[30]	Knyga	Grevys S., Valeika V. Cheminiai elektros srovės šaltiniai. Mokomoji knyga. <i>Kauno Technologijos Universitetas</i> . 2008, p. 17, 20.
[31]	Straipsnis	Komaba S. <i>et. al.</i> Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO_2 vs. LiCrO_2 . <i>Electrochemistry Communications</i> , 2010, Vol. 12, p. 355 – 358.
[32]	Straipsnis	Komaba S. <i>et. al.</i> Electrochemically Reversible Sodium Intercalation of Layered $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ and NaCrO_2 . <i>ECS Transactions</i> , 2009, Vol. 16, p. 43 – 55.
[33]	Straipsnis	Komaba S. <i>et. al.</i> Study on the Reversible Electrode Reaction of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for a Rechargeable Sodium-Ion Battery. <i>Inorganic Chemistry</i> , 2012, Vol. 51, p. 6211 – 6220.
[34]	Straipsnis	Yabuuchi N. <i>et. al.</i> P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. <i>Nature Materials</i> , 2012, Vol. 11, p. 512 – 517.
[35]	Straipsnis	Sangster J. C-Na (Carbon-Sodium) systems. <i>Journal of Phase Equilibria and Diffusion</i> , 2007, Vol. 28, p. 571 - 579.

[36]	Straipsnis	Alcantara R. <i>et. al.</i> Carbon microspheres obtained from resorcinol-formaldehyde as high capacity electrodes for sodium-ion batteries. <i>Electrochemical Solid State Letters</i> , 2005, Vol. 8, p. 222 - 225.
[37]	Straipsnis	Shi Y. <i>et. al.</i> Ordered mesoporous metallic MoO ₂ materials with highly reversible lithium storage capacity. <i>Nano letters</i> , 2009, Vol. 9, p. 4215 – 4220.
[38]	Straipsnis	Viswanthan S., Lee C. W. Molybdenum, molybdenum oxides, and their electrochemistry. <i>ChemSusChem</i> , 2012, Vol. 5, p. 1146 – 1161.
[39]	Straipsnis	Chernova N. A. <i>et. al.</i> Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. <i>Journal of Materials Chemistry</i> , 2009, Vol. 19, p. 2526 – 2552.
[40]	Straipsnis	Lee S. H. <i>et. al.</i> Reversible lithium-ion insertion in molybdenum oxide nanoparticles. <i>Advanced Materials</i> , 2008, Vol. 20, p. 3627 – 3632.
[41]	Straipsnis	Mai L. <i>et. al.</i> Lithiated MoO ₃ nanobelts with greatly improved performance for lithium-ion batteries. <i>Advanced Materials</i> , 2007, Vol. 19, p. 3712 – 3716.
[42]	Straipsnis	Guerfi A., Dao L. H. Electrochromic molybdenum oxides thin films prepared by electrodeposition. <i>Journal of Electrochemical Society</i> , 1989, Vol. 136, p. 2435 – 2436.
[43]	Straipsnis	Pasquali M., Pistoia G. and Rodante F. Non-stoichiometric molybdenum oxides as cathodes for lithium cells. <i>Solid State Ionics</i> , 1982, Vol. 6, p. 319 – 325.
[44]	Straipsnis	Levi M.D. <i>et. al.</i> Kinetics and dynamics of ion insertion into host electrodes for rechargeable Li and Mg batteries. <i>Department of Chemistry, Bar-Ilan University, Ramat-Gan, Israel.</i>
[45]	Straipsnis	Spahr M.E. <i>et. al.</i> Electrochemical insertion of lithium, sodium, and magnesium in molybdenum(VI) oxide. <i>Journal of Power Sources</i> , 1995, Vol. 54, p. 346 – 351.
[46]	Straipsnis	Besenhard J.O., Heydecke J., Fritz H.P. Characteristic of molybdenum oxide and chromium oxide cathodes in primary and secondary organic electrolyte lithium batteries. <i>Solid State Ionics</i> , 1982, Vol. 6, p. 215 – 224.

[47]	Straipsnis	Gopalakrishnan J. Insertion/extraction of lithium and sodium in transition metal oxides and chalcogenides. <i>Bulletin Materials Science</i> , 1985, Vol. 7, p 201-214.
[48]	Straipsnis	Kumagai N., Tanno K. Electrochemical characteristics and structural changes of molybdenum trioxide hydrates as cathode materials for lithium batteries. <i>Journal of Applied Electrochemistry</i> , 1988, Vol. 18, p. 857 – 862.
[49]	Žinynas	Skučas V. Elektrochemija. Enciklopedinis žinynas. Vilniaus universiteto leidykla. 2004, p. 14 – 15.
[50]	Straipsnis	Sinkevičiūtė D., Baltrušaitis J., Dukštienė N. Layered molybdenum oxide thin films electrodeposited from sodium citrate electrolyte solution. <i>Journal of solid state electrochemistry</i> , 2012, p. 711-723.
[51]	Straipsnis	Hashimoto K., Asami K., Teramoto K. An X-ray photo – electron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steels in HCl. <i>Corrosion Science</i> , 1979, Vol. 19, p. 3 – 14.
[52]	Straipsnis	Krylova V. <i>et. al.</i> Modification of polyamide-CdS-CdSe composite material films with Ag using a cation-cation exchange reaction. <i>Applied Surface Science</i> , 2015.
[53]	Duomenų bazė	NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.
[54]	Straipsnis	Dukštienė N., Tatariškinaitė L., Andrulevičius M. Characterization of electrochemically deposited thin Mo-O-C-Se film layers. <i>Materials Science</i> , 2010, p. 93-103.
[55]	Straipsnis	Lichušina S. <i>et. al.</i> Sulfide enhanced electrochemical capacitance of cobalt hydroxide on nanofibred parent substrate. <i>Journal of Solid State Electrochemistry</i> , 2010, Vol. 14, p. 1577 – 1584.