

Винахід відноситься до хімічних джерел струму, зокрема, до хімічних джерел струму з анодом на основі літію, неводним електролітом, і катодом, у якому в якості активної катодної речовини використовуються оксиди або сульфід металів.

Від властивостей катоду у значній мірі залежать питомі розрядні характеристики літєвих джерел струму з твердофазним катодом, зокрема, його питомої розрядної ємності на одиницю ваги і одиницю об'єму. Як правило, до складу катодної маси літєвих джерел струму входять: активна речовина, електропровідна добавка, наприклад, графіт і/чи сажа, та сполучне. Катодну масу готують з вихідних порошків цих компонентів [1].

Електрохімічне активною з перерахованих компонентів катодної маси є тільки активна речовина. Достатню електронну провідність в об'ємі катодної маси забезпечує електропровідна добавка. Механічну міцність катодної маси забезпечує сполучне. Слід зазначити, що механічна міцність необхідна не тільки при складанні джерела струму, але і в процесі його роботи. Це пов'язано з тим, що при розряді об'єм катодної маси збільшується, а при заряді зменшується. В результаті можуть виникати механічні напруги, що приводять до руйнування електрода. Забезпечити механічну міцність катода на всіх стадіях його роботи повинно сполучне.

До недоліків даного способу варто віднести те, що при механічному змішуванні дисперсних часток і компонентів катодного матеріалу дуже складно одержати однорідну за розподілом суміш. Крім того, у значній мірі знижує питомі електричні характеристики джерела струму наявність баластового електрохімічного пасивного матеріалу в складі активної маси позитивного електрода (електропровідна і сполучна добавки).

Відомий спосіб виготовлення безбаластового катоду на основі оксидів молибдену нестехіометричної сполуки, призначеного для роботи в низькотемпературних літєвих акумуляторах. Спосіб полягає в тому, що катодне висадження оксидів молибдену на струмознімач здійснюється з розчинів молибдату амонію [2].

До недоліків даного способу варто віднести необхідність жорсткого контролю параметрів режиму електролізу, складу електроліту, низьку швидкість одержання електрохімічне активної катодної речовини необхідного шару та неможливість отримання товстих шарів (біля 1 мм) оксидів молибдену. Крім того, перед складанням джерела струму з катодом, виготовленим за цим способом, виникає необхідність його тривалої термічної обробки з метою видалення з електродної структури залишків води.

Відомий спосіб виготовлення безбаластового катоду на основі дисульфїда титана. У цьому способі формування катодного шару здійснюється з газової фази. У свою чергу, у газовій фазі протікає хімічна реакція між хлоридом титана і сірководнем. Продукт взаємодії (дисульфїд титана) осаджується на струмознімач у вигляді тонкої плівки, товщиною від 1 до 10 мкм [3].

До недоліків даного способу варто віднести високу токсичність сірководню, що служить одним з реагентів для синтезу катодного матеріалу. Крім того, даний технологічний процес не дозволяє одержувати плівки катодного матеріалу товщиною до 1 мм, що значно звужує область застосування і можливості конструкційного виконання хімічного джерела струму.

Найбільш близьким до запропонованого авторами технічного рішення є спосіб одержання безбаластного активного катодного матеріалу на основі MoO_3 шляхом анодування листового молибдену високої чистоти (99,98 %) в електроліті, що містить 1 М розчин виннокислого натрію, 0,13 М винної кислоти і 0,01 М розчин вуглекислого натрію при щільності струму $2,4 \text{ mA/cm}^2$ і кімнатній температурі [4].

До недоліків прототипу варто віднести високу вартість молибдену високої чистоти, низьку швидкість одержання і невизначеність основних фізичних параметрів електрохімічне активного катодного шару (товщина, питома вага, і т.д.) та неможливість отримання товстих шарів (біля 1 мм) MoO_3 . Крім того, перед складанням джерела струму з катодом, виготовленим за цим способом, виникає необхідність його тривалої термічної обробки з метою видалення з електродної структури залишків води.

Задачею даного винаходу є створення такого джерела струму, у якому досягається підвищення питомих енергетичних характеристик за рахунок додаткової кількості електрохімічне активної маси, що заміняє сполучне і електропровідну добавку.

Вирішення поставленої задачі досягається за рахунок того, що в способі одержання літєвої батареї, що складається з активної катодної маси, нанесеної на струмознімач, анода, сепаратора і неводного електроліту, відповідно до винаходу, катодна маса містить 100 % електрохімічного активного матеріалу, в якості якого використовують оксиди або сульфїди металів у вигляді компактного осаду, при цьому щільність катодної маси становить $2,6 - 4,9 \text{ g/cm}^3$, а товщину активного шару катоду обирають в межах 0,5 мкм до 3 мм. У якості анодного матеріалу використовують літій, літєві сплави, вуглець або будь-які інші сполуки, оборотні по катіонах літію.

Активний матеріал катода отримують у вигляді компактного осаду, що складається, в одному випадку, з оксидів, наприклад, з триоксиду молибдену (MoO_3), а в другому випадку, з сульфїдів, наприклад, FeS_2 -піриту. При цьому катод забезпечує вигин без порушення контакту між активною масою і струмознімачем в діапазоні радіуса вигину від 0,4 мм до 3,9 мм при товщині шару активного катодного матеріалу від 0,5 мкм до 440 мкм.

Крім того, нові корисні властивості додаються до винаходу, коли питому вагу шару активного матеріалу катоду і його структуру змінюють у напрямі від межі розділу струмознімач/активний матеріал катоду до межі розділу активний матеріал катоду/неводний електроліт таким чином, що на межі розділу струмознімач/активний матеріал катоду щільність активного матеріалу вище, ніж на межі розділу активний матеріал/рідкий електроліт, при цьому щільність може змінюватися на величину 2 g/cm^3 по товщині електрохімічного активного шару оксиду металу до 1,4 мм. Зменшення питомої ваги активного матеріалу в напрямку до межі розподілу електрод/електроліт сприяє збільшенню пористості і питомої поверхні матеріалу на межі електрод/електроліт. Цей факт додає об'єкту новий корисний ефект, який полягає у тому, що при одній і тій же геометричній щільності струму реальна щільність струму на межі розподілу електрод/електроліт зменшується, тобто електрохімічний процес протікає в об'ємі катоду. Це означає, що електрод може ефективно працювати при підвищених геометричних щільностях розрядного струму.

Збільшення пористості катодного матеріалу на межі з електролітом сприяє також оптимізації структури електрод/твердий електроліт. Твердий неорганічний електроліт наносять на електрод з використанням методу, який включає стадії переходу матеріалу з газової фази в рідку і потім у тверду. На стадії переходу матеріалу твердого електроліту з газової фази в рідку електроліт проникає в пори катодного матеріалу і рівномірно розподіляється по об'єму електрода. При цьому додатковою позитивною властивістю структури, що утворюється, є також висока механічна міцність межі розподілу електрод/електроліт.

В якості катодного струмоznімача використовують метал з розвиненою поверхнею. Матеріал струмоznімача - нержавіюча сталь, алюміній або титан.

В процесі нанесення MoO_3 температура катодного струмоznімача складає від 210 до 250°C при швидкості охолодження шару від 18 до 22°C/сек. В процесі нанесення FeS_2 у присутності пари сірки температура катодного струмоznімача складає від 20 до 60°C. Виготовлений таким чином оксидний або сульфідний катод використовується в первинних та вторинних джерелах струму.

В процесі нанесення товстих (більше 80 мкм) шарів MoO_3 для первинних джерел струму температура катодного струмоznімача складає від 230 до 270 °C при швидкості охолодження шару 2-4°C/сек. При цьому в якості катодного струмоznімача використовують метал з розвиненою поверхнею. Наприклад, це може бути металева фольга, на поверхню якої нанесений порошок того ж самого металу різного ступеня дисперсності.

Перелік фігур: Фіг. 1. Зміна питомої ємності катоду на основі FeS_2 від кількості заряд-розрядних циклів. Крива з трикутними крапками відповідає розряду. Крива з круглими крапками відповідає заряду. Фіг. 2. Залежність питомої розрядної ємності від товщини катодного матеріалу. Лінія з прозорими крапками відповідає щільності розрядного струму до 0,8 мА/см². Лінія з чорними крапками відповідає щільності розрядного струму 5 мА/см². Фіг. 3. Схема зразка мікробатареї дискової конструкції з катодом на основі MoO_3 , отриманим методом термовакuumної конденсації-солідифікації. Фіг. 4. Схема зразка мікробатареї призматичної конструкції з катодом на основі MoO_3 , отриманим методом термовакuumної конденсації-солідифікації. Фіг. 5. Дослідження механічної міцності, адгезії і когезії електродів на основі оксидів молібдену. Фіг. 6. Залежність аморфизованості структури MoO_3 від товщини електрода. Фіг. 7. Зміна питомої ваги MoO_3 по товщині катоду, отриманого методом термовакuumної конденсації-солідифікації. Фіг. 8. Зміна питомої електронної провідності шару MoO_3 від ступеня розряду електрода.

В літєвій батареї в якості неводного електроліту використовують:

1. Рідкий електроліт.
2. Полімерний електроліт.
3. Твердий неорганічний електроліт.

Усі електроліти мають провідність по катіонах літію.

В другому випадку, між шаром полімерного електроліту, що покриває поверхню катоду, і літєвим анодом знаходиться сепаратор, що просочений рідким неводним електролітом.

У третьому випадку, поверхня катоду, покрита шаром твердого електроліту, товщина якого становить 2-10 мкм. Це поєднання забезпечує об'єкту нові корисні властивості, такі, як підвищення питомої ємності в процесі електрохімічного циклування. Нанесення твердого електроліту реалізують шляхом складного східчастого випару матеріалу з наступним східчастим охолодженням осаду.

Між шаром твердого електроліту, що покриває поверхню катоду, і анодом знаходиться сепаратор, просочений рідким неводним електролітом, або полімерний електроліт.

Модифікацію поверхні позитивного електрода шаром твердого електроліту використовують для виготовлення вторинних хімічних джерел струму. При модифікації поверхні позитивного електрода шаром твердого електроліту підвищуються оборотні електрохімічні характеристики електродів, у яких товщина активної маси знаходиться в межах від 0,5 до 80 мкм.

Зазначені характеристики досягаються тим, що для виготовлення електрода застосовують метод термовакuumної конденсації-солідифікації з оптимальним режимом нанесення активної маси позитивного електрода і твердого електроліту.

Вибір MoO_3 , як катодного матеріалу в хімічних джерелах струму, у даній заявці обумовлений тим, що цей оксид при нагріванні вище 600 °C має властивість переходити в пароподібний стан без зміни свого хімічного складу [5]. Цією властивістю не володіють більшість інших оксидів, що широко використовуються в літєвих джерелах струму, що перезаряджаються, та первинних елементах. Так, наприклад, марганцю діоксид (MnO_2) при нагріванні вище 535°C, до переходу у газоподібний стан, розкладається до Mn_2O_3 . Пентаоксид ванадію (V_2O_5) розкладається при нагріванні вище 1750°C, також до переходу у газоподібний стан [6]. Схильність до хімічної деструкції при нагріванні до високих температур виявляють і більшість сульфідів металів. Одержання у вигляді тонкої плівки феррум дисульфід (FeS_2), так само представленого в даній заявці як катодного матеріалу для літєвих хімічних джерел струму, стало можливим завдяки проведенню процесу термовакuumного напилування в присутності в робочій камері парів сірки. При термічному випарі FeS_2 у газоподібний стан переходять продукти розкладання феррум дисульфід. При цьому сполуки заліза, що випаровуються і переходять в об'єм камери, збіднюються по сірці. Проведення процесу напилування FeS_2 у присутності пари сірки, що вводяться додатково в об'єм робочої камери, зміщує хімічну рівновагу убік утворення феррум дисульфід. FeS_2 , який утворився внаслідок цього процесу, осаджується на підкладку, формуючи плівку електродного матеріалу. Заявлені граничні характеристики обумовлені наступним:

1. При питомій вазі активної маси позитивного електрода менш ніж 2,7 г/см³ зменшуються об'ємні питомі розрядні характеристики катода і джерела струму в цілому.

2. Товщина шару активної маси позитивного електрода менш ніж 0,5 мкм не дозволяє одержати рівномірний шар MoO_3 по всій поверхні струмоznімача. При цьому також погіршується матеріальний баланс батареї, оскільки виникає необхідність значного зменшення ваги та товщини струмоznімача.

3. Для вторинного джерела струму товщина активної маси позитивного електрода не повинна перевищувати 80 мкм, оскільки більша товщина шару не дозволяє одержувати високі оборотні питомі електрохімічні характеристики в рідкому і полімерному електролітах.

4. У випадку вторинного джерела струму позитивний електрод, поверхня якого не модифікована шаром твердого електроліту, характеризується зниженими оборотними питомими електрохімічними характеристиками, що негативно чиним позначається на заряд-розрядних характеристиках джерела струму в цілому.

5. У випадку первинного джерела струму товщина електродів, що не містять сполучного та електропровідної добавки, досягає 3 мм. Використання товстих електродів дозволяє значно підвищити питомі характеристики джерела струму. Це обумовлено тим, що значно покращується матеріальний баланс елемента, який характеризується співвідношенням активних матеріалів джерела струму і конструкційних матеріалів.

В якості прикладу в даному винаході запропоновані катоди на основі MoO_3 і FeS_2 з високою питомою вагою, які одержують методом термовакuumної конденсації-солідифікації. Висока питома вага катодної маси забезпечує

високі питомі електричні характеристики літійового джерела струму. Корисні переваги цього методу і катоду, отриманого на його основі наступні:

- після отримання катоду і збереження його в сухій атмосфері, він не потребує термічної обробки з метою видалення з електродної структури залишків води.
- швидкість отримання катодів на основі MoO_3 методом термовакуумної конденсації-солідифікації (1-30 мкм/с) значно перевищує швидкість отримання катодів, описаних в аналогах і прототипі.
- отримані катоди володіють високою механічною міцністю, незважаючи на те, що до складу катодної маси не входить сполучне. Це обумовлено тим, що між катодним матеріалом і струмознімачем висока адгезія, а між частками катодного матеріалу висока когезія.

Отримані катоди на основі оксидів молібдену мають таку корисну властивість, як низький опір, незважаючи на те, що до складу катодної маси не входить електропровідна добавка. Це пояснюється тим, що отримана структура оксиду молібдену має високу електронну провідність. Високу електронну провідність електродним шаром MoO_3 , отриманим методом термовакуумної конденсації-солідифікації, забезпечують іони металів, що присутні в структурі осаду у вигляді незначних домішок [7]. У даному випадку висока електронна провідність забезпечується іонами молібдену більш низьких ступенів окислювання [8]. Впровадження таких іонів у катодну структуру забезпечують в момент випару MoO_3 . У якості матеріалу випарника був використаний металевий молібден. У момент випару невелика частина MoO_3 за реакцією диспропорціонування взаємодіє з металевим молібденом з утворенням нижчих оксидів, молекули яких містять іони молібдену більш низьких ступенів окислювання. Частково відновлені іони молібдену з газової фази осаджуються на підкладку-струмознімач і вбудовуються в кристалічну структуру основної речовини (MoO_3) у вигляді домішки, забезпечуючи високу електронну провідність катодного осаду.

Основними факторами, що впливають на якість шару електродного матеріалу, є кількість матеріалу, що випаровується, температура випару, час випару, температура субстрату, швидкість охолодження субстрату, об'єм робочої камери.

Наступні приклади характеризують новизну та промислову придатність винаходу, який заявляється.

Приклад 1

У вакуумній установці для осадження матеріалів в умові конденсації-кристалізації розміщують підкладку з нержавіючої сталі діаметром 20 мм. Поверхню підкладки піддають піскоструминній обробці з глибиною рельєфу 3-4 мкм і наступному іонному очищенню при напрузі на аноді 1,5 кв. Після відкачки робочої камери до залишкового тиску 10^{-5} TORR порошок MoO_3 у кількості 10 мг переводять в пароподібний стан і осаджують на підкладці. Аналіз отриманого покриття показав його низьку адгезію до підкладки, про що свідчили численні ділянки відшарування і розтріскування (табл. 1 п. 1).

Приклад 2

В установці, описаній в Прикладі 1, кількість речовини, що випаровується, було збільшено до 15 мг, а об'єм робочої камери зменшений у 2 рази. Випар вихідної речовини проводився при температурі 620°C. Температура підкладки була збільшена до 200°C. Час напилювання -3 секунди. Таким чином, були створені умови для конденсації речовини на підкладці у вигляді рідкої фази. Рідкий шар MoO_3 кристалізувався за допомогою примусового охолодження струменем аргону. Швидкість охолодження складала 10°C/сек. Аналіз отриманого покриття показав, що при товщині 8-10 мкм воно має гарну адгезію до підкладки. Адгезивна міцність визначалася за мінімальним радіусом вигину зразка, при якому на його поверхні виявилися мікротріщини, що доходять до підкладки. Аналіз розтріскування зразка проводився за допомогою растрового електронного мікроскопа. Значення радіуса вигину складало 1,2 мм. Рентгено-структурний аналіз (XRD) отриманого зразка виявив у ньому наявність фаз MoO_2 , MoO_3 , Mo_4O_{11} (табл. 1 п. 2).

Приклад 3

В установці, описаній в Прикладі 2, температура випару речовини була збільшена до 700°C. Температура підкладки складала 100°C. Швидкість охолодження після конденсації рідкого шару була збільшена до 20°C/сек. Аналіз отриманого покриття показав, що за товщиною і адгезивною міцністю воно відповідає аналогічному, описаному в прикладі 2, однак за результатами XRD аналізу має аморфну структуру (табл. 1 п. 3).

Приклад 4

В установці, описаній в Прикладі 3, було отримане покриття з вихідного MoO_3 при температурі підкладки 130°C. Аналіз отриманого покриття показав, що воно представлено сполукою Mo_4O_{11} (табл. 1 п. 4).

Приклад 5

В установці, описаній в Прикладі 3, було отримане покриття з вихідного MoO_3 при температурі підкладки 160°C. XRD аналіз показав, що склад шару відповідає стехіометрії MoO_2 (табл. 1 п. 5).

Приклад 6

В установці, описаній в Прикладі 3, було отримане покриття з вихідної речовини MoO_3 при температурі підкладки 230°C. Товщина шару покриття становить від 0,5 до 430 мкм. Аналіз отриманого покриття показав, що воно має тонкодиференційовану пластинчасту структуру і відповідає стехіометрії MoO_3 (табл. 1 п. 6).

Приклад 7

В установці, описаній в Прикладі 3, було отримане покриття з вихідної речовини MoO_3 при температурі підкладки 300°C. Час осадження - 20 секунд. При цьому зразок охолоджувався з боку підкладки зі швидкістю 3°C/сек. Таким чином, був отриманий зразок з товщиною покриття 1,32 мм із пластинчастою структурою MoO_3 . Середня питома вага отриманого шару MoO_3 становила 2,3 г/см³ (табл. 1 п. 7).

Приклад 8

В установці, описаній в Прикладі 7, було отримане покриття з вихідної речовини MoO_3 при температурі підкладки 250°C. Таким чином, був отриманий зразок з товщиною покриття 1,3 мм із пластинчастою структурою MoO_3 . Середня питома вага отриманого шару MoO_3 становила 2,73 г/см³ (табл. 1 п. 8).

Приклад 9

В установці, описаній в Прикладі 3, було отримане покриття з вихідної речовини FeS_2 при температурі підкладки 40°C. Робочий простір розігрівають до температури 500°C. Вихідну речовину випаровують при 750°C і осаджують на підкладку за 50 секунд. Маса шару складала 1 мг при задовільній адгезії до підкладки. Фазова сполука покриття: Fe_9S_8 + S monoclinic (табл. 1 п. 9).

Приклад 10

В установці, описаній в Прикладі 9, було отримане покриття з вихідної речовини FeS_2 при температурі підкладки 40°C . Однак з використанням додаткового випарника в робочий простір подавали пару сірки при температурі 240°C . Випарювання FeS_2 проводилося при 800°C . Загальний час напилювання - 51 сек. Маса напиленого шару складала 1,4 мг. Фазовий аналіз дозволяє виявити в напиленому шарі наступні складові: Рез84 - основа, Fe_7S_8 - до 5 % (табл.1 п. 10).

Приклад 11

В установці, описаній в Прикладі 10, було отримане покриття з вихідної речовини FeS_2 при температурі підкладки 40°C . Пару сірки вводять при температурі 150°C . Загальний час напилювання - 110 секунд. Маса напиленого шару - 4 мг. Фазовий аналіз покриття показав наступне: Сірка (моноклінна) - 50 %, FeS_2 - 5%, Fe_3S_4 - 7%, FeS - 30%, S орторомбічна - 8 % (табл.1 п. 11).

Приклад 12

В установці, описаній в Прикладі 11, було отримане покриття з вихідної речовини FeS_2 при температурі підкладки 40°C . Пару сірки вводять при температурі 190°C . Загальний час напилювання - 50 секунд. Маса покриття - 1,8 мг. Фазова сполука покриття - FeS_2 (пірит) -95%, FeS_2 (марказит) 5% (табл. 1 п. 12).

Приклад 13

На тонку плівку MoO_3 , отриману за режимом Прикладу 6 за допомогою вакуумної установки, що припускає конденсацію пароподібної фази з утворенням тонкого шару рідини і її наступну кристалізацію, аналогічно, описаному в прикладі 3, проводили осадження твердого неорганічного електроліту, до складу якого входять оксиди літію, вольфраму та бора. Осадження вели за наступним режимом: вихідний матеріал нагрівають до 900°C за 21 сек і витримують при цій температурі протягом 4-х сек. Надалі температуру піднімають до 1500°C за 4сек. і проводять ізотермічну витримку протягом 2-х сек. При цьому спостерігають повне випарювання вихідної речовини масою 5 мг. Після конденсації речовини у вигляді рідкої плівки на поверхні оксиду молібдену, за допомогою примусового обдування інертним газом протягом 30сек., рідина кристалізується. У процесі охолодження температуру електрода знижують з 200°C до 100°C . Аналіз отриманого на оксиді молібдену покриття товщиною 3 мкм, показав наявність кристалічних фаз Li_2WO_4 , $\text{Li}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}$. Структура плівки грубозерниста і характеризується різною товщиною, розкид якої сягає більш ніж 30 %. (табл. 1 п. 13).

Приклад 14

На тонку плівку MoO_3 , отриману за режимом Прикладу 6 за допомогою вакуумної установки, що припускає конденсацію пароподібної фази з утворенням тонкого шару рідини і її наступну кристалізацію, аналогічно, описаному в прикладі 3, проводилось осадження твердого неорганічного електроліту, до складу якого входять оксиди літію, вольфраму та бора. Осадження проводилось за режимом прикладу 13 з наступними змінами. Вихідну речовину нагрівають до 800°C за 15 сек. і витримують при цій температурі протягом 10 сек. Надалі температура випарника підвищувалася до 1000°C зі швидкістю $45^\circ\text{C}/\text{сек}$. Ізотермічна витримка при цій температурі складала 20 сек. Температура поверхні MoO_3 підтримувалася на рівні 40°C . Аналіз отриманої плівки твердого електроліту, проведений методом рентгеноструктурного і металографічного аналізів, показав його оптичну прозорість і рентгеноаморфну структуру (табл.1 п. 14).

Приклад 15

На тонку плівку FeS_2 , отриману за режимом Прикладу 12 за допомогою вакуумної установки, що припускає конденсацію пароподібної фази з утворенням тонкого шару рідини і її наступну кристалізацію, аналогічно, описаному в прикладі 3, проводилось осадження твердого неорганічного електроліту, до складу якого входять оксиди літію, вольфраму та бора. Осадження проводилось за наступним режимом. Вихідну речовину нагрівають до 1000°C за 10 сек. і витримують при цій температурі протягом 5 сек. Далі температуру випарника підвищують до 1200°C за 2 сек. з наступною ізотермічною витримкою протягом 13 сек. Після її закінчення речовину нагрівають до 1500°C за 10 сек. і витримують при цій температурі 3 сек. Таким чином, загальний час напилення складав 43 сек. За цей час температура поверхні FeS_2 лінійно збільшувалася від 20°C до 300°C . Охолодження утвореної на поверхні FeS_2 плівки проводилось аналогічно Прикладу 13. Аналіз отриманого покриття показав, що воно має крупнокристалічну структуру з фазовою складом і різнотовщинністю, аналогічно Прикладу 13 (табл.1 п. 15).

Приклад 16

На тонку плівку FeS_2 , отриману за режимом Прикладу 12 за допомогою вакуумної установки, що припускає конденсацію пароподібної фази з утворенням тонкого шару рідини і її наступну кристалізацію, аналогічно, описаній в прикладі 3, проводили осадження твердого неорганічного електроліту, до складу якого входять оксиди літію, вольфраму та бора. Осадження проводили за режимом Прикладу 15 з наступними змінами. Нагрівання вихідної речовини у випарнику проводили в такий спосіб: температуру підвищували до 1000°C за 10 секунд і надалі, після 5-ти секундної ізотермічної витримки, до 1200°C - за 5 секунд. Ізотермічна витримка при цій температурі складала 15 секунд, після чого температуру стрибкоподібно піднімали до 1500°C , при якій матеріал витримали протягом 3-х секунд. Таким чином, загальний час напилювання складав 38 секунд. За цей час температура поверхні FeS_2 лінійно зростала з 20 до 300°C . Охолодження утвореної на поверхні FeS_2 плівки проводили аналогічно Прикладу 15. Аналіз отриманої плівки твердого електроліту, проведений методом рентгеноструктурного і металографічного аналізів, показав його оптичну прозорість і рентгеноаморфну структуру. Товщина покриття складала 4 мкм (табл. 1 п. 16).

Приклад 17

Отриманий у прикладі 8 електрод поміщують у корпус джерела струму дискової конструкції, що містить літєвий негативний електрод і рідкий апротонний електроліт. При цьому поверхня струмозмінача, на яку нанесений катодний матеріал, розвинена. Герметизують джерело струму і проводять його випробування - вимірюють його розрядну ємність. При розряді елемента питома розрядна ємність на одиницю ваги катода досягає $300 \text{ mA}\cdot\text{г}/\text{г}$. Це становить $819 \text{ mA}\cdot\text{г}/\text{см}^3$ катода. Товщина шару такого електрода становить 1,3 мм (табл. 2 п. 3).

Приклад 18

Два електрода, які отримані по режиму прикладу 8, розміщують у корпусі джерела струму призматичної конструкції з ламінованої алюмінієвої фольги, що містить літєвий негативний електрод і рідкий апротонний електроліт. Товщина шару одного такого електрода становить 1,4 мм. Питома вага MoO_3 зменшується в напрямку від струмозмінача, на який наноситься шар оксиду, до зовнішньої поверхні оксиду молібдену. У реальному джерелі струму зовнішня межа MoO_3 граничить з електролітом. Питома вага оксиду молібдену зменшується від

3,9 г/см³ на межі зі струмознімачем до 2,1 г/см³ на зовнішній поверхні MoO₃. Герметизують джерело струму і проводять його випробування - вимірюють його розрядну ємність. При розряді питома об'ємна ємність елемента складає 466 мАг/см³. При цьому розрядна ємність катоду на одиницю ваги MoO₃ досягає 300 мАг/г. Це становить 800 мАг/см³ катода, (табл. 2 п. 5).

Приклад 19

Отриманий у прикладі 6 електрод розміщують у корпусі дискового чи призматичного джерела струму з ламінованої алюмінієвої фольги, що містить літєвий негативний електрод і неводний електроліт. Герметизують джерело струму і проводять його випробування - вимірюють його розрядну ємність. При розряді елемента розрядна ємність електрода на першому циклі складає 260 - 300 мАг/г катода. При розряді на другому і наступному циклах (до 95 заряд-розрядних циклів) питома ємність складає від 230 до 90 мАг/г. катода. Товщина шару катода при цьому становить від 0,5 до 80 мкм (табл. 2 п. 6, 7).

Приклад 20

На поверхню отриманого в прикладі 6 електрода виливають розчин полімерного електроліту. Видаленням легкокипучого розчинника формують на поверхні електрода плівку полімерного електроліту. Змочивши поверхню негативного електрода і полімерного електроліту рідким апротонним електролітом, складають електродну структуру. Електродну структуру розміщують у корпусі елемента і герметизують. Проводять випробування виготовленого елемента - вимірюють його розрядну ємність. При розряді елемента розрядна ємність електрода на першому циклі складає 280 - 300 мАг/г катода. При розряді на другому і наступному циклах (до 120 заряд-розрядних циклів) питома ємність складає від 230 до 100 мАг/г. Товщина шару катода при цьому становить від 0,5 до 80 мкм (табл. 2 п. 8, 9).

Приклад 21

Електрод, виготовлений за прикладом 14, розміщують у корпусі елемента. На поверхню плівки твердого електроліту накладають сепаратор просочений рідким електролітом. Збирання електродної структури завершують негативним літєвим електродом, після чого елемент герметизують. Проводять випробування виготовленого елемента - вимірюють його розрядну ємність. При розряді елемента розрядна ємність електрода на першому циклі складає 390 мАг/г катода. При розряді на другому і наступному циклах (до 500 заряд-розрядних циклів) питома ємність складає від 300 до 140 мАг/г катода. Товщина шару катода при цьому становить 2 мкм (табл. 2 п. 10).

Приклад 22

Отриманий у прикладі 12 електрод розміщують у корпусі дискового чи призматичного джерела струму з ламінованої алюмінієвої фольги, що містить літєвий негативний електрод і неводний електроліт. Герметизують джерело струму і проводять його випробування - вимірюють його розрядну ємність. При розряді елемента розрядна ємність електрода на першому циклі складає 850 мАг/г катоду. При розряді на другому і наступному циклах електрод електрохімічної активності не виявляв (табл. 2 п. 11).

Приклад 23

На поверхню отриманого в прикладі 12 електрода виливають розчин полімерного електроліту. Видаленням легкокипучого розчинника формують на поверхні електрода плівку полімерного електроліту. Змочивши поверхню негативного електрода і полімерного електроліту рідким апротонним електролітом, складають електродну структуру. Електродну структуру розміщують у корпусі елемента і герметизують. Проводять випробування виготовленого елемента - вимірюють його розрядну ємність. При розряді елемента розрядна ємність електрода на першому циклі складає 850 мАг/г катоду. При розряді на другому і наступному циклах електрод електрохімічної активності не виявляв (табл. 2 п. 12).

Приклад 24

Електрод, виготовлений за прикладом 16, розміщують у корпусі елемента. На поверхню плівки твердого електроліту накладають сепаратор, просочений рідким електролітом. Складання електродної структури завершують негативним літєвим електродом, після чого елемент герметизують. Проводять випробування виготовленого елемента - вимірюють його розрядну ємність. При розряді елемента розрядна ємність електрода на першому циклі складає 850 мАг/г катода. При розряді на другому і наступному циклах (до 60 заряд-розрядних циклів) питома ємність складає від 450 до 300 мАг/г. Зміна питомої ємності від кількості заряд-розрядних циклів, де представлена система FeS₂ (2 мкм) - твердий електроліт (4 мкм) - рідкий електроліт - Li, наведена на фіг. 1. (табл. 2 п. 13).

Приклад 25

Для катода на основі оксиду молибдену, отриманого за описаним вище методом, розрядна ємність не залежить від товщини катодного матеріалу в діапазоні товщин MoO₃ від 2 до 1330 мкм. Питома розрядна ємність зменшується тільки на 20% при збільшенні щільності струму в шість разів від 0,8 мА/см² до 5,0 мА/см², як це наведено на фіг. 2.

Приклад 26

На декілька струмознімачів наносять шари MoO₃ різної товщини. Потім досліджують адгезивну міцність катодного шару до поверхні струмознімача. Адгезивна міцність визначалася за мінімальним радіусом вигину зразка, при якому на його поверхні виявилися мікротріщини, що доходять до підкладки. Аналіз розтріскування зразка проводився за допомогою растрового електронного мікроскопа. Видно, що при товщині, катодного покриття більше 430 мкм радіус вигину електрода при збереженні його механічних властивостей складає усього 3,9 мм. Ці результати отримані для електродів, що не містять сполучного в складі катодного матеріалу. Результати дослідження механічної міцності, адгезії і когезії електродів на основі оксиду молибдена, отриманих за прикладом 6 показано на фіг. 5.

Приклад 27

На декілька струмознімачів наносять шари MoO₃ різної товщини. Методом морфологічного аналізу за результатами досліджень на скануючому електронному мікроскопі виявили залежність аморфізованості структури оксиду при збільшенні товщини електрода. Збільшення товщини електрода супроводжується зменшенням аморфізованості структури MoO₃. Це видно з фіг. 6.

Приклад 28

При збільшенні товщини MoO₃, щільність шару активного матеріалу катоду і його структура змінюються у напрямі від межі розділу струмознімач/активний матеріал катоду до межі розділу активний матеріал

катоду/неводний електроліт таким чином, що на межі розділу струмознімач/активний матеріал катоду щільність активного матеріалу вище, ніж на межі розділу активний матеріал/рідкий електроліт. При цьому щільність може змінюватися на величину 2 г/см^3 по товщині електрохімічне активного шару MoO_3 до 1,4 мм. Зміна питомої ваги MoO_3 по товщині катоду, отриманого методом термовакuumної конденсації-солідифікації представлена на фіг. 7.

Приклад 29

Два електрода, які отримані за режимом прикладу 8, розміщують у корпусі джерела струму призматичної конструкції з ламінованої алюмінієвої фольги, що містить літєвий негативний електрод і рідкий апротонний електроліт. Товщина шару одного такого електрода становить 1,3 мм. Питома вага MoO_3 зменшується в напрямку від струмознімача, на який наноситься шар оксиду, до зовнішньої поверхні оксиду молибдену. У реальному джерелі струму зовнішня межа MoO_3 граничить з електролітом. Питома вага оксиду молибдену зменшується від $3,9 \text{ г/см}^3$ на межі зі струмознімачем до $2,1 \text{ г/см}^3$ на зовнішній поверхні MoO_3 . Герметизують джерело струму і проводять його випробування - розряджають на 10 % від номінальної розрядної ємності током, при якому катодна щільність струму складає $0,45 \text{ мА/см}^2$, витримують у вимкненому стані протягом 1 доби, після чого досліджують його імпедансні характеристики за допомогою метода електродного імпеданса. Зі спектру, представленого в координатах $R - 1/\omega C$, вираховують електронну компоненту, опір якої майже повністю відноситься до катодного шару MoO_3 . Було встановлено, що питома електронна провідність (Ge) електродного шару на основі MoO_3 , лінійно зростає в першій третині розрядної ємності з $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ до $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, після чого мало залежить від ступеню розряду. Зміна питомої електронної провідності шару MoO_3 від ступеня розряду електрода проставлена на фіг. 8.

Приклад 30

Зразок джерела струму виготовлений у такий спосіб. Катод на основі оксиду молибдену отримав методом термовакuumної конденсації-солідифікації, описаним у прикладі 6. Товщина шару MoO_3 від 30 до 170 мкм. Питома вага шару MoO_3 від $3,0$ до $3,6 \text{ г/см}^3$. Оксид молибдену нанесен на струмознімач з алюмінієвої фольги товщиною 20 мкм. Катод покритий шаром твердого неорганічного електроліту, отриманого за прикладом 13. Товщина твердого електроліту 4 мкм. Літєвий анод також виготовлений методом термовакuumної конденсації-солідифікації. Товщина літєвого анода до 55 мкм. Струмознімачем для літєвого анода служить мідна фольга товщиною 10 мкм. Розрядна ємність катода до 360 мАт/г . Робочий діапазон щільності струму до 5 мА/см^2 (табл. 2 п. 14).

Приклад 31

Зразок призматичного первинного літєвого джерела струму з рідким електролітом виготовлений на основі MoO_3 , отриманого за прикладом 8. Елемент містить наступні компоненти: два катоди на основі MoO_3 , отримані методом конденсації-солідифікації. Середня питома вага катодного матеріалу - $2,66 \text{ г/см}^3$. Товщина катодного матеріалу на одному MoO_3 -електроді складає 1,25 мм. Геометричні розміри електродів - $2 \times (1,5 \times 1,5) \text{ см}$. Катодний струмознімач - алюмінієва фольга з розвиненою поверхнею і товщиною 20 мкм. Товщина сепаратора - 25 мкм. Струм розряду - 2 мА. Перед тестуванням джерело струму зберігалось протягом 4 місяців. Розрядна ємність елемента - 475 мАт. Питома розрядна ємність катода - 317 мАт/г . Це становить 843 мАт/см^3 . Питома енергія на об'єм електродної структури 1307 Вт/л (табл. 2 п. 15).

Приклад 32

Зразок призматичного вторинного джерела струму на основі MoO_3 , отриманого за прикладом 8. Джерело струму містить наступні компоненти: два катоди на основі оксиду молибдену, отриманого методом конденсації-солідифікації. Середня питома вага катодного матеріалу становить $3,66 \text{ г/см}^3$. Товщина шару MoO_3 на катоді - 85 мкм. Геометричні розміри електрода: $2 \times (1,2 \times 1,2) \text{ см}$. Катодний струмознімач - алюмінієва фольга товщиною 20 мкм. Катод покритий шаром твердого неорганічного електроліту товщиною 5 мкм. Твердий неорганічний електроліт має питому електропровідність по катіонах літію 10^{-5} См/см при кімнатній температурі. Твердий неорганічний електроліт був нанесений методом термовакuumної конденсації-солідифікації за прикладом 14. Сепаратор, товщиною 25 мкм, просочений рідким неводним електролітом. Металевий літій як анод. Елемент був випробуваний у наступному режимі: струм розряду - 0,3 мА; струм заряду - 0,15 мА. Перед тестуванням елемент зберігався два місяці. Результати тестування елемента: розрядна ємність - 27 мАт; питома ємність катода - 305 мАт/г . Питома об'ємна ємність катода становить 1116 мАт/дм^3 . Питома об'ємна енергія на електродну структуру 870 Вт/см^3 . (табл. 2 п. 16).

Приклад 33

Отриманий у прикладі 7 електрод поміщають у корпус джерела струму дискової конструкції, що містить літєвий негативний електрод і рідкий апротонний електроліт. При цьому поверхня струмознімача, на яку нанесений катодний матеріал, розвинена. Герметизують джерело струму і проводять його випробування - вимірюють його розрядну ємність. При розряді елемента розрядна ємність катода досягає 300 мАт/г . Це становить 690 мАт/см^3 катода. Товщина шару такого MoO_3 -електрода становить 1,32 мм (табл. 2 п. 1).

Приклад 34

Отриманий у прикладі 8 електрод поміщають у корпус джерела струму дискової конструкції, що містить літєвий негативний електрод і рідкий апротонний електроліт. При цьому поверхня струмознімача, на яку нанесен катодний матеріал, гладка. Товщина шару такого електрода становить 1,3 мм. MoO_3 відшаровувався від гладкої поверхні струмознімача навіть після незначного струсу (табл. 2 п. 2).

Приклад 35

Два електрода, які отримані за режимом прикладу 7, розміщують у корпусі джерела струму призматичної конструкції з ламінованої алюмінієвої фольги, що містить літєвий негативний електрод і рідкий апротонний електроліт. Товщина шару одного електрода становить 0,9 мм, другого електрода становить 1,0 мм. Середня питома вага MoO_3 -катода складає $1,5 \text{ г/см}^3$. Герметизують джерело струму і проводять його випробування - вимірюють його розрядну ємність. При розряді елемента питома розрядна ємність катода складає 300 мАт/г . При цьому питома об'ємна ємність катода складає 450 мАт/см^3 (табл. 2 п. 4).

Як доказ корисності та промислової придатності запропонованого винаходу є наведені на фіг. 3 та 4 конструкції батарей. Батарея дискової конструкції (фіг. 3), складається з 1 - Корпус елемента. 2 - Струмовивід катоду. 3 - Катод. 4 - Струмовивід аноду. 5 - Анод (металевий літій). 6 - Сепаратор. 7 - Кришка. 8 - Поліпропіленова прокладка. Батарея призматичної конструкції, яка приведена на фіг. 4, складається з 1 - Корпус елемента. 2 - Струмовивід катоду. 3 - Катод. 4 - Струмовивід аноду. 5 - Анод (металевий літій). 6 - Сепаратор. 7 - Зварювальні шви.

Приклади № 1-35 ілюструються результатами, представленими в таблицях 1,2.

Література:

1. И. А. Кедринский, В. Е. Дмитренко, Ю. М. Поваров, И. И. Грудянов. Хімічні джерела струму з літєвим електродом. - Красноярськ.: Красноярський університет., 1983 р, С. 95.
2. В. М. Нагірний, Р. Д. Апостолова, А. С. Баскевич, Е. М. Шембель. Електролітичне отримання оксидів молібдену // Журнал прикладної хімії, 2000, № 3, С. 406 - 409.
3. U.S. 4,572,873 / February 25, 1986 / Kanehori et al.
4. Верещагина И. С., Тихонов К. И., Ротинян А. Л. Електрохімічна поведінка плівок окислу молібдену у пропіленкарбонаті // Електрохімія. - 1981 г. - Т. 17. - № 5. - С. 783 - 787.
5. Молибден. Сборник. Издательство иностранной литературы. Под. ред. А. К. Натансона. Москва, 1959 г. С. 304.
6. Краткий справочник химика. Изд. 6, М, 1963.
7. В. А. Дубок, Е. С. Котенко. Хімія і фізика напівпровідників. Київ, «Вища школа», 1973, С. 287.
8. Самсонов Г. В., Буланкова Т. Г., Бурыкина А. Л. и др. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Изд-во «Металлургия», 1969, С. 273.

Таблица 1

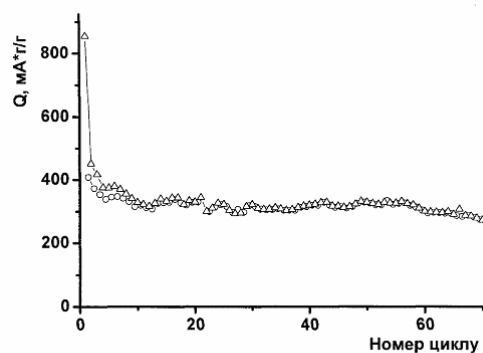
№ прикладу	Вага випареної речовини, г	Температура випаровування, °С	Час випаровування, сек.	Температура підкладки (субстрату) °С	Швидкість охолодження субстрату, °С/сек	Об'єм робочої камери,	Інші умови	Адгезія матеріалу до субстрату	XRD-аналіз	Примітка
1	10·10 ⁻³	650	3	20	2	х		Погана	аморфно-кристалічна (Mo ₄ O ₁₁)	Низька адгезія до субстрату
2	15·10 ⁻³	620	3	200	10	х/2	-	Добра	MoO ₂ , MoO ₃ , Mo ₄ O ₁₁	Низький вміст MoO ₃ у складі активної маси.
3	15·10 ⁻³	700	3	100	20	х/2	-	Добра	Аморфна структура	Низькі електрохімічні характеристики
4	15·10 ⁻³	700	3	130	20	х/2	-	Погана	Mo ₄ O ₁₁	Низькі електрохімічні характеристики
5	15·10 ⁻³	700	3	160	20	х/2	-	Погана	MoO ₂	Відсутній MoO ₃
6	15·10 ⁻³	700	3	230	20	х/2	-	Добра	MoO ₃	Заявлені умови
7	0,9	700	20	300	3	х/2	-	Добра	MoO ₃	Низька питома вага MoO ₃
8	0.91	700	20	250	3	х/2	-	Добра	MoO ₃	Заявлені умови
9	15·10 ⁻³	750	50	40		х/2	Температура робочого простору 500°С	Добра	Fe ₉ S ₈ +S monoclinic	Відсутній FeS ₂ -пірит
10	15·10 ⁻³	800	51	40		х/2	Температура робочого простору 240 °С, присутність парів сірки	Добра	Fe ₃ S ₄ +Fe ₇ S ₈	Відсутній FeS ₂ - пірит
11	15·10 ⁻³	800	110	40		х/2	Температура робочого простору у 150 °С, присутність парів сірки	Добра	Smonoclinic+orthoromb., FeS ₂ , Fe ₃ S ₄ , FeS	Низький вміст FeS ₂ -піриту
12	15·10 ⁻³	800	50	40	-	х/2	Температура робочого простору 190 °С, присутність парів сірки	Добра	FeS ₂ -пірит (95 %)+FeS ₂ -марказит	Заявлені умови
13	5·10 ⁻³	900/1500	31	200	3,3	х/2	Стадійне агрування при випаровуванні речовини	Добра	Включення кристалічних фаз Li ₂ WO ₄ , Li ₄ B ₁₀ O ₁₇ , плівка грубозерниста, різної товщини	Низька якість плівки твердого електроліту

14	$5 \cdot 10^{-3}$	800/1000	50	40	-	x/2	Стадійне нагрівання при випаровуванні речовини	Добра	Рентгено-аморфна, оптичнопрозора плівка	Заявлені умови
15	$5 \cdot 10^{-3}$	1000/1200/1500	43	20/300	3,3	x/2	Стадійне нагрівання при випаровуванні речовини	Добра	Крупнокристалічна плівка різної товщини	Низька якість плівки твердого електроліту
16	$5 \cdot 10^{-3}$	1000/1200/1500	38	20/300	-	x/2	Стадійне нагрівання при випаровуванні речовини	Добра	Рентгено-аморфна, оптичнопрозора плівка	Заявлені умови

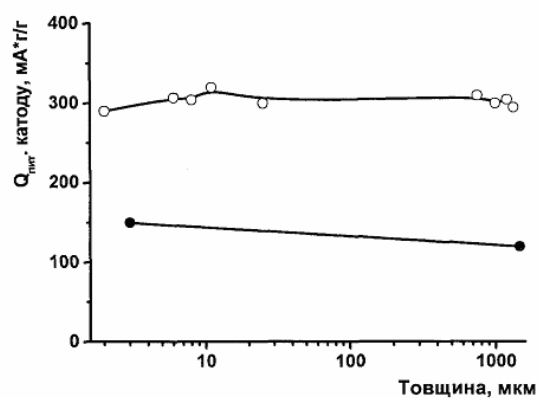
Таблиця 2

№	№ прикладу	Випаровувальний матеріал	Товщина катода, мкм	Питома вага шару катода, г/см ²	Конструкція корпусу елемента	Поверхня струмознімача	Електроліт	Розрядна ємність катода, мАг/г / мАг/см ³				Примітка
								1-й цикл	10-й цикл	30-й цикл	100-й цикл	
1	33	MoO ₃	1320	2,3	Дискова	Розвинена	Рідкий	300/690	-	-	-	Низька розрядна ємність. Питома вага катода нижче заявленої межі.
2	34	MoO ₃	1300	2,8	Дискова	Гладка	Рідкий	-	-	-	-	Відшарування катода від струмознімача. Невиконання заявленої межі.
3	17	MoO ₃	1300	2,73	Дискова	Розвинена	Рідкий	300/819	-	-	-	Заявлені властивості елемента.
4	35	MoO ₃	1900	1.5	Призматична	Розвинена	Рідкий	300/450	-	-	-	Низька розрядна ємність. Питома вага катода нижче заявленої межі.
5	18	MoO ₃	1400/1400	2,1-3,9	Призматична	Розвинена	Рідкий	300/800	-	-	-	Заявлені властивості елемента.
6	19	MoO ₃	2,5	3,2	Дискова	Гладка	Рідкий	260	182	151	121	Заявлені властивості елемента.
7	19	MoO ₃	25	3,28	Дискова	Гладка	Рідкий	300	113	90	-	Заявлені властивості елемента.
8	20	MoO ₃	2	3,2	Дискова	Гладка	Полімерний	284	166	126	100	Заявлені властивості елемента.
9	20	MoO ₃	11	3,2	Дискова	Гладка	Полімерний	313	134	100	-	Заявлені властивості елемента.
10	21	MoO ₃	2	3,2	Дискова	Гладка	Твердий/Рідкий	390	240	200	140	Заявлені властивості елемента.
11	22	FeS ₂	2	4,5	Дискова	Гладка	Рідкий	850				Низькі оборотні електрохімічні характеристики

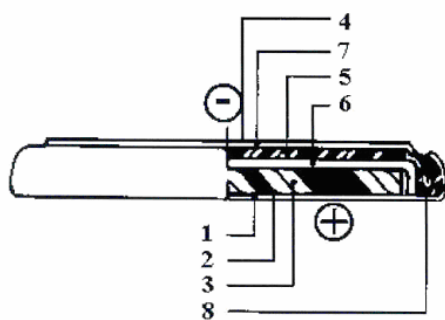
12	23	FeS ₂	2	4,5	Дискова	Гладка	Полімерний	850				Низькі оборотні електрохімічні характеристики
13	24	FeS ₂	2	4,5	Дискова	Гладка	Твердий/Рідкий	850	328	322	175	Заявлені властивості елементу.
14	30	MoO ₃	30-170	3,0-3,6	Призматична	Гладка	Твердий/Рідкий	360	-	-	-	Заявлені властивості елементу.
15	31	MoO ₃	1250	2,66	Призматична	Розвинена	Рідкий	317/843	-	-	-	Заявлені властивості елементу.
16	32	MoO ₃	85	3,66	Призматична	Гладка	Твердий/Рідкий	305/1116	-	-	-	Заявлені властивості елементу.



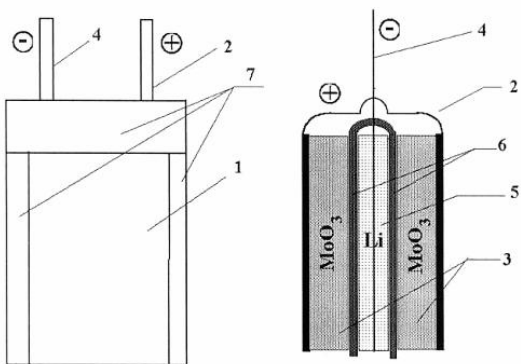
Фіг. 1



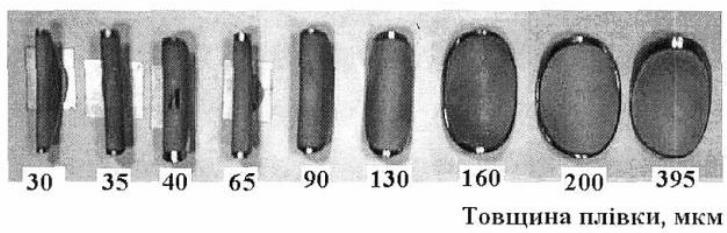
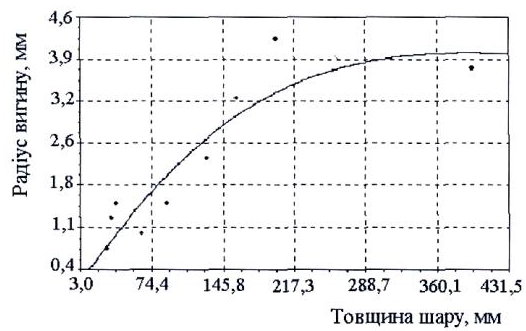
Фіг. 2



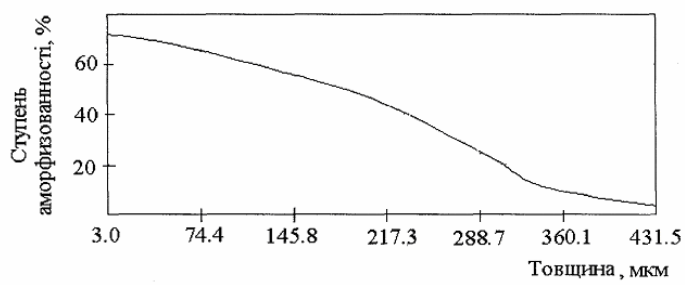
Фіг. 3



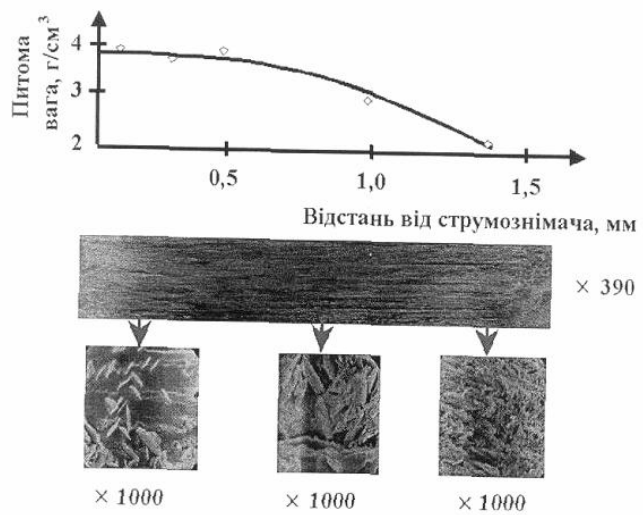
Фіг. 4



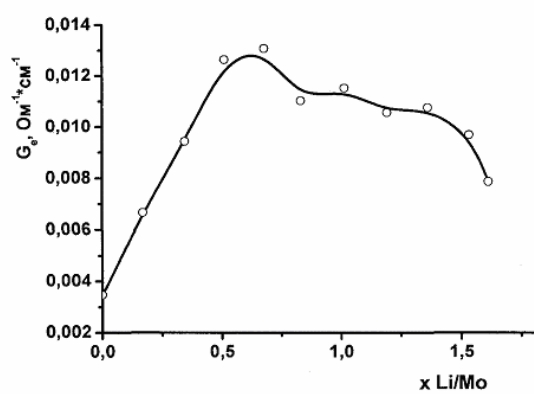
Фіг. 5



Фіг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8