

УДК 544.643-621.357

Р.Д. Апостолова, І.В. Кірсанова, О.М. Шембель

Електрохімічний синтез сульфідів молібдену для тонкошарових літєвих акумуляторів

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Синтезовані електролітично тонкошарові сульфідні молібдену можна використовувати в літєвих мікроакумуляторах для мініатюрних електронних пристроїв таких, як смарт-карти, мікросенсори та ін. Сульфідні молібдену можна осаджувати на катоді з тонкого алюмінію, відомого як кращий антикорозійний конструкційний матеріал в літєвих акумуляторах. На гладкій Al-поверхні не вдається одержувати Mo-сульфідні осадки з задовільною адгезією до основи, що призводить до втрати розрядної ємності Mo-сульфідного акумулятора при циклуванні. Модифікація Al-поверхні цинкатним обробленням, яке використане в даній роботі, сприяло підсиленню адгезивної здатності основи і покращенню електрохімічної якості Mo-сульфідного акумулятора. В роботі показано позитивний вплив цинкатного оброблення на структуру та розрядні характеристики синтезованих сполук з застосуванням рентгенофазового аналізу та гальваностатичного розряд-зарядного циклування. На модифікованій Al-основі отримано сульфід Mo_2S_3 як монофазний матеріал. За даними зображень поверхні сульфиду Mo_2S_3 в Атомно-силовому мікроскопі осадок формується з частинок нанометрового рівня. Після термооброблення (180°C) в осаді присутні агломерати овальної форми розміром 200 ± 250 нм, які складаються з менших частинок. Зворотна ємність Mo_2S_3 в макетному літєвому акумуляторі досягає 225 ± 240 мА год·г⁻¹. Застосований авторами спосіб попереднього цинкатного оброблення поверхні алюмінієвої основи для електролітичного одержання тонкошарових сульфідів молібдену з метою застосування їх в літєвому мікроакумуляторі підвищує відношення маси активного компонента до маси металевої основи.

Ключові слова: електрохімічний синтез, сульфід молібдену, цинкатне оброблення, літєвий акумулятор.

Вступ

Система Li/MoS₂ відноситься до низки акумуляторних систем, що мають практичне значення [1]. Висока питома потужність акумулятору Li/MoS₂ порівняна з такою для традиційних лужних нікель-кадмієвих акумуляторів. Теоретична питома енергія Li_xMoS₂ (2160 Вт·год·г⁻¹) перевищує її значення електродних матеріалів Li_xTiS₂ (1440 Вт·год·г⁻¹) та Li_xV₆O₁₃ (1020 Вт·год·г⁻¹). Перші циліндричні акумулятори на основі MoS₂ типорозміру «AA» (R06), розроблені фірмою Moli Energy Ltd у 1980-х роках, мали параметри: номінальна ємність 0,6 А·год, середня розрядна напруга 1,8 В, напрацювання – більше 300 циклів. Проте виробництво батарей Li/MoS₂ було припинено, внаслідок окремих випадків закорочення електродів батареї дендритами, які проростають на літій. Інтерес дослідників та розробників літєвих акумуляторів до MoS₂ пропав на довгі роки. В останній час з розвитком нано-

технологій зростає інтерес до тонкошарових систем MoS₂ в композиції з нанометровими вуглецевими сполуками, перспективними для негативних електродів літій-іонних батарей [2,3]. Перспективними є також тонкошарові електролітично синтезовані молібден-сульфідні електроди для літєвих мікробатарей, призначених для мініатюрних електронних пристроїв (смарт-карт, мікросенсорів та ін.) [4].

Електролітично синтезовані Mo-сульфідні матеріали можна одержати у вигляді компактних осадів масою 1 ± 25 мг·см⁻² на основі із алюмінієвого сплаву (АМГ-6) завтовшки 50 ± 100 мкм, а також у вигляді дисперсного порошку на гладких пластинах із нержавіючої сталі 12Х18Н9Т [5]. Адгезія компактних осадів сульфідів молібдену до Al-основи послаблюється після термооброблення при температурах вище 250°C , внаслідок механічного напруження в осаді. Це призводить до розтріскування осадів і втрати роз-

рядної ємності літєвого акумулятора при тривалому циклуванні. Для підвищення адгезії гладку Al-основу протравлюють у лужному розчині з метою створення рельєфної топографії поверхні. Це сприяє одержанню оксидно-сульфідних сполук, електрохімічно активних в літєвому акумуляторі [6,7]. Спосіб лужного травлення непридатний для одержання тонкошарових Мо-сульфідних сполук на Al-основі меншої товщини (10 мкм), оскільки розчинення поверхневого оксидного шару на алюмінії триває нерівномірно. Нами запропоновано спосіб електролітичного осадження Мо-сульфідних сполук з попереднім цинкатним обробленням Al-основи для посилення адгезії та підвищення співвідношення маси активного матеріалу до маси основи.

В даному дослідженні показано як змінюються структурні характеристики, хімічний склад та морфологія поверхні електролітично синтезованих на алюмінієвій основі сульфідів молібдену під впливом цинкатного оброблення основи і вплив її на перетворення Мо-сульфідів в редокс-реакції з літєм.

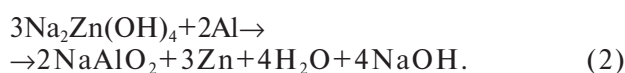
Експериментальна частина

Цинкатне оброблення алюмінієвої основи

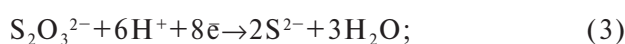
Сутність відомого способу цинкатного оброблення алюмінію складається з одержання проміжної плівки контактного металу (Zn) на алюмінії. При зануренні його в лужний розчин поверхневі оксиди на алюмінії розчинюються з утворенням алюмінатів (1):



При активації алюмінію в розчині Na-цинкату на його поверхні утворюється плівка контактного цинку (2):



В процесі електролітичного синтезу сульфідів молібдену з молібдатних електролітів у присутності тіосульфату натрію на катоді відбувається відновлення $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ з утворенням іонів S^{2-} та відновлення молібдат-іонів з утворенням Мо-оксидних сполук. Кінцевим продуктом взаємодії Мо-оксидних сполук із іонами S^{2-} стають сульфіди молібдену (3–5) [4]:



Відновлення $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ і схильність утворених

іонів S^{2-} до адсорбції на металевій основі залежать від природи матеріалу основи [8].

Технологія цинкатного оброблення алюмінію включає наступні операції: закріплення Al-основи в спеціальному рамковому пристрої з натягом; знежирення ацетоном та в розчині NaOH ($250 \div 350 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) протягом $10 \div 15 \text{ с}$; травлення в H_2SO_4 ($25 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$); освітлення в HNO_3 ($35 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$); контактне осадження цинку з розчину, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$: ZnO – ($25 \div 30$) (в перерахунку на метал); NaOH – ($120 \div 150$); K, Na виннокислий – 10; FeCl_3 – 1; промивання в проточній та дистильованій воді; сушіння. Цинкатне оброблення виконують при температурі $15 \div 30^\circ\text{C}$ протягом $0,5 \div 1,0 \text{ хв}$. Товщина і компактність цинкової плівки залежать від низки факторів. Зі збільшенням температури і часу витримування товщина плівок збільшується. При недостатньому витримуванні контактне покриття не встигає затягти основний метал, при перевитримуванні утворюється товста пухка плівка.

Електролітичний синтез Мо-сульфідів

На поверхню вкритої цинком Al-основи наносять електролітично Мо-сульфідне покриття. Осадження сульфідних сполук молібдену здійснюють з застосуванням стаціонарного електролізу в скляному циліндричному електролізері (250 см^3), по внутрішньому периметру якого розташовані два аноди з нержавіючої сталі або титану ВТ-1. Катод – плоский прямокутний або квадратний зразок із вкритої цинком Al-основи розміром $10 \times 10 \text{ мм}$. Гальваностатичний процес осадження підтримували в роботі за допомогою потенціостата ПІ-50-1,1, програматора ПР-8. Осадження сульфідів молібдену здійснювали в розчині, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 10; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 5; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 2,5; рН $5,0 \div 6,0$. Стабільні умови електролізу досягаються при температурі електроліту $85 \pm 3^\circ\text{C}$, $i_k = 3,5 \div 7,5 \text{ ма} \cdot \text{см}^{-2}$, $S_k : S_a = (1:5) \div (1:10)$, рН $5,0 \div 6,0$, молярному співвідношенні концентрацій компонентів Мо:Со = $(2:1) \div (1:3)$ (сумарна концентрація $0,08 \div 0,14 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) і концентрації тіосульфату натрію – $0,010 \div 0,012 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Сушіння осадів, промитих дистильованою водою, виконували при кімнатній температурі під вакуумом з подальшим термообробленням протягом 3–7 год при 18, 180 або 300°C в атмосфері повітря.

Дослідження продуктів синтезу

Структурні властивості синтезованих зразків та морфологію поверхні осадів досліджено рентгенофазовим аналізом, за методами профілометрії та атомно-силової мікроскопії (АСМ), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

Рентгенівські дифрактограми одержували на установці ДРОН-2,0 у Со- K_α -випромінюванні

з використанням монокристалу LiF. Режим роботи установки: 35 кВ, 20 мА. Досліджували зразки сульфідів молібдену у вигляді компактних осадів на алюмінії та алюмінії з цинковим покриттям. Інтенсивність дифракційного відображення виміряна в інтервалі $2\theta=10-80$ градусів.

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

Атомно-силовий мікроскоп Nanoscope 11a фірми Digital Instruments застосовано для відтворення топографії досліджуваних зразків. Заміри зроблено в режимі періодичного контакту з використанням кремнієвих зондів фірми NT-MDT (Росія) марки NSG01 (Ultrasharp noncontact 'Golden' Silicon cantilevers) з радіусом кривизни 10 нм і висотою піраміди зонду 10–20 нм. Застосовано також скануючий електронний мікроскоп JEOL-JEM-2011.

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

Імпеданс системи (Al) або (Al_{Zn})/електроліт вимірювали, використовуючи два симетричні електроди при накладенні електричного сигналу амплітудою 10 мВ у частотному інтервалі 100 кГц–10 мГц за допомогою аналітичного радіометра VoltaLab PGZ 301.

Розрядно-зарядні характеристики сульфідів молібдену визначали з використанням макетних призматичних ($50\times 30\times 5 \text{ мм}$) та дискових ХДС у габаритах 2325 з тонкошаровими синтезованими електродами, літєвим протиелекродом (з надлишковою масою, товщиною 0,1–0,2 мм), сепаратором із поруватого скловолокна товщиною 100 мкм. Макети заповнювали рідинним електролітом (ПК) пропіленкарбонат, (ДМЕ) діметоксидетан (1:1 об'ємних); $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiClO}_4$ («Йодобром», Саки, Україна). Розрядно-зарядні криві макетів ХДС одержували в гальваностатичному режимі на випробувальному стенді з комп'ютерним керуванням.

Обговорення результатів

Морфологія поверхні осадів

Зображення поверхні цинкатно обробленої алюмінієвої (Al/Zn) основи (рис. 1,а) характеризується наявністю окремих угруповань зерен, з деякими ділянками поверхні, не покритими цинком. Спостерігаються нашарування агломератів розміром 0,5–2,0 мкм, сформованих із менших зерен цинку (рис. 1,б).

У двомірному зображенні поверхні осаду електродного матеріалу, одержаного на Al/Zn-основі, видно окремі блоки зерен овальної форми розміром 0,5–1,0 мкм (рис. 2).

Мо-сульфідний осад після термооброблення (300°C , 3 год) стає компактним, з наявністю

глибинних тріщин (рис. 3). На мікрофотографії можна бачити як зростає синтезований осад – у вигляді формувань, спрямованих перпендикулярно до поверхні основи.

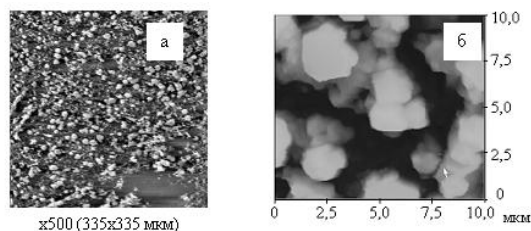


Рис. 1. Зображення поверхні (Al/Zn)-основи в SEM (а) та АСМ (б)

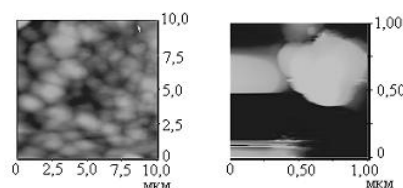


Рис. 2. Зображення поверхні Мо-сульфідного осаду на Al/Zn-основі в АСМ

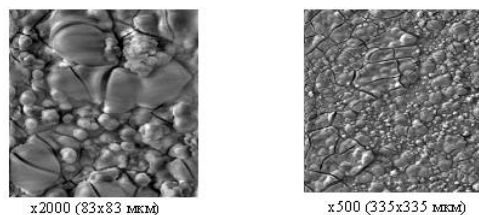


Рис. 3. Зображення у SEM поверхні Мо-сульфідного осаду на Al/Zn-основі після нагрівання при 300°C

Імпеданс (Al/Zn) в контактi з електролітом

Для аналізу обставин, визначальних для адгезивної здатності основи, виконано вимір імпедансних характеристик алюмінієвого електрода в контактi з електролітом в залежності від підготовки його поверхні. Імпедансні виміри здійснювали в системі з двох однакових електродів з алюмінієвої фольги з геометричною поверхнею $1\times 1 \text{ см}$, поділених шаром електроліту (1М LiClO₄, (ЕК) етиленкарбонат, (ДМК) діметилкарбонат). Здійснено порівняння імпедансних спектрів системи з нетравленими алюмінієвими електродами, знежиреними лише в ацетоні, та системи, де Al оброблений в розчині NaOH, а також системи з (Al/Zn) (рис. 4). Обидві складові імпедансу – активна та реактивна (Z' та $-Z''$), після травлення знижуються. Ще більш значна зміна імпедансу відбувається після цинкатного оброблення поверхні Al. Визначені профілометрично величини коефіцієнта рельєфності R_a зростають в ряду Al ($R_a=0,33-0,34 \text{ мкм}$) → →Al(NaOH) ($R_a=1,38\div 1,40 \text{ мкм}$) → Al(Zn)

($R_a=1,85\pm 2,30$ мкМ).

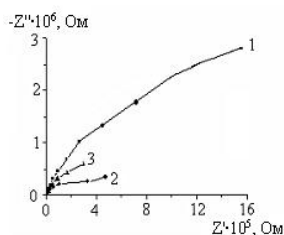


Рис. 4. Імпедансний відгук системи Al/1моль·л⁻¹ LiClO₄, ЕК, ДМК в залежності від підготовки поверхні:
1 – Al₀ вихідний; 2 – Al, оброблений у розчині NaOH;
3 – Al з цинкатною обробкою

Зниження імпедансу межі алюмінієвий електрод/розчин в результаті цинкатного оброблення можна пояснити зміною істинної поверхні електрода, а також зміною фізико-хімічних властивостей поверхневої плівки. У результаті зміни поверхневих характеристик алюмінію складові імпедансу можуть змінюватися відповідно залежностям (6–8):

$$R_{\text{real}} = \rho \cdot l / S; \quad (6)$$

$$R_{\text{image}} = 1 / C\omega; \quad (7)$$

$$C = S / l \cdot \epsilon; \quad (8)$$

де R_{real} – активний опір плівки; ρ – питомий опір плівки; l – товщина шару плівки; S – істинна поверхня плівки; R_{image} – реактивна складова імпедансу; C – ємність; ω – кругова частота ($\omega=2\pi\nu$); ϵ – діелектрична проникність плівки.

Напевно, зміна фізико-хімічних властивостей поверхневої плівки (ρ , ϵ) являється важливим фактором. При цинкатному обробленні утворюється новий поверхневий шар з цинку, який сприяє посиленню адгезії електролітичних осадів до субстрату.

Електрохімічна активність цинкатно обробленої поверхні алюмінію в редокс-реакції з літєм

Для визначення електрохімічної активності цинкатно обробленої поверхні алюмінію в літєвому акумуляторі систему Al_{Zn}/1 моль·л⁻¹ LiClO₄, ЕК, ДМК / Li циклували в інтервалі 2,8–1,1 В при $i_{\text{розр}}=i_{\text{зар}}=0,01$ мА·см⁻². Розрядно-зарядні характеристики означеної системи показано на рис. 5.

Відомо, що алюміній в апротонних літій-перхлоратних електролітах в інтервалі 2,8–1,1 В електрохімічно мало активний. При циклуванні системи Al/Li із швидкістю розгортки потенціалу $10^{-3}\div 10^{-4}$ В·с⁻¹ струм складає менш ніж 1 мкА·см⁻². З наведених вище даних випливає, що цинкатно оброблена поверхня алюмінію

відрізняється більшою електрохімічною активністю, ніж вихідна чисто алюмінієва.

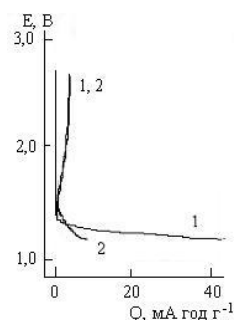


Рис. 5. Розрядно-зарядні характеристики макету ХДС Al_{Zn}/Li. Цифри біля кривих – номери циклів

Фактично при зануренні Al_{Zn} в електроліт осадження Мо-сульфідів, в якому присутні іони Мо²⁺, відбувається реакція: $Zn + Mo^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Mo$, в результаті чого поверхня покривається молібденом. В свою чергу молібден, як і цинк, може хімічно взаємодіяти із тіосульфат-іоном електроліту осадження, утворити Мо-сірчані сполуки. Це підтверджує значення НРЛ системи Al_{Zn}/1 М LiClO₄, ЕК, ДМК/Li, в якій Al_{Zn} попередньо витриманий в електроліті осадження. Величина НРЛ після витримання перевищує 3,0 В, що характерно для систем – Мо_xS_y/Li та Мо_xO_y/Li. Таким чином, ці сполуки можуть бути присутні на поверхні алюмінієвої основи.

Оскільки в кислому середовищі електроліту осадження Мо-сульфідів можлива конкурентна реакція розчинення цинку, завантаження підложки Al_{Zn} при осадженні необхідно робити під поштовхом струму.

Структура сульфідних сполук молібдену, одержаних на тонкошаровій цинкатно обробленій алюмінієвій поверхні

За даними рентгенофазового аналізу у складі осаду, одержаного на Al з цинкатним обробленням, головним компонентом є сульфід молібдену Мо₂S₃ у двох випадках – при термообробленні 180°C та без такого (рис. 6,а та 6,б). З такого самого електроліту осадження із співвідношенням компонентів Мо:Со:S=4:2:1 на алюмінії без цинкатного оброблення одержано суміш сульфідних сполук – МоS₂, Со₃S₄, Со₄S₃ (рис. 6,в) (таблиця).

Величини міжплосинних відстаней (d, Å) синтезованих сполук з $t_{\text{обр}}=180^\circ\text{C}$

Мо ₂ S ₃	МоS ₂	Со ₄ S ₃	Со ₃ S ₄
2,09	3,02	4,08	3,34
1,88	2,50	1,36	

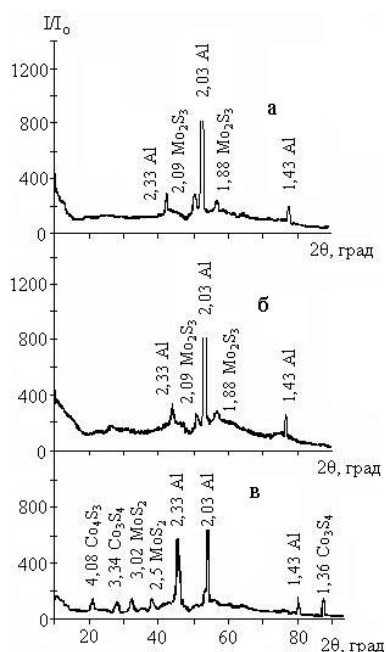


Рис. 6. Рентгенівська дифрактограма сполук, одержаних з розчину зі співвідношенням компонентів $\text{Mo}:\text{Co}:\text{S}=4:2:1$, з $t_{\text{обр}}=180^\circ\text{C}$ (а), $t_{\text{сушіння}}=20^\circ\text{C}$ (вакуум) (б); з цинкатним обробленням (а, б), без цинкатного оброблення (в). I/I_0 – відносна інтенсивність дифракційного відображення, 2θ – кут дифракційного відображення (град). CoK_α -випромінювання. Цифри на дифрактограмі – міжплощинна відстань d , Å: а, б – Mo_2S_3 ; в – MoS_2 , Co_4S_3 , Co_3S_4

Розрядно-зарядні характеристики сульфідних сполук молибдену з цинковим підшаром

Осади $\text{Mo}_2\text{S}_3(\text{Al}/\text{Zn})$ на тонкій (10 мкм) алюмінієвій фользі з цинкатним обробленням з рівномірним покриттям та задовільною адгезією до основи залишаються механічно стійкими після теплового впливу (180°C , 7 год). Синтезований на Al/Zn -основі сульфід Mo_2S_3 масою $6 \text{ мкг}/\text{см}^2$ має задовільні розрядні характеристики в літєвому акумуляторі (рис. 7). В той час, як розрядна ємність сульфідного матеріалу на

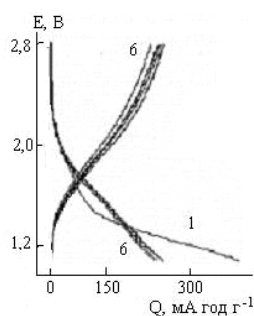


Рис. 7. Розрядно-зарядні характеристики макетного акумулятору $\text{Mo}_2\text{S}_3(\text{Al}/\text{Zn})/\text{ПК}$, ДМЕ, $1\text{M LiClO}_4/\text{Li}$ на протязі 6 циклів: $i_{\text{розр}}=0,05 \text{ мА}/\text{см}^2$; $i_{\text{заряд}}=0,03 \text{ мА}/\text{см}^2$

немодифікованій цинком Al -основі знижується на 60% на 6-му циклі з подальшим зниженням її при циклуванні, на модифікованій вона стабілізується на рівні $225+240 \text{ мА год}/\text{г}$ вже з другого циклу.

Висновки

Застосований авторами спосіб підготовки поверхні алюмінієвої основи цинкатним обробленням для електролітичного отримання тонкошарових сульфідів молибдену з метою застосування їх в літєвому мікроакумуляторі сприяє підвищенню адгезії активного електродного матеріалу до основи, підвищує співвідношення маси активного компонента до маси металевої основи, покращує електрохімічні характеристики макетного Mo -сульфідного літєвого акумулятора.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Abraham K.M. Practical rechargeable lithium batteries / 4 th Intern. Meet. Lithium Batteries: Proceed. of 4 th Intern. Meet. of Lithium Batteries. – Vancouver, BC, Canada. – 1988. – P.64-66.
2. Fabrication of MoS_2 -graphene nanocomposites by layer-by-layer manipulation for high-performance lithium ion battery anodes / Hu Yuhai, Li Xifei, Lushington Andrew, Cai Mei, Geng Dongsheng, Banis Mohammad Norouzi, Li Ruying, Sun Xueliang // ECS J. Solid State Sci. and Technol. – 2013. – Vol.2. – № 10. – P.M3034-M3039.
3. Chang Kun, Chen Weixiang. $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ composite materials as high-performance anodes for Li-ion batteries // Chem. Commun. – 2011. – Vol.47. – P.4252-4254.
4. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Синтез и электрохимические характеристики электролитических металл-оксидных и металл-сульфидных соединений для литиевых аккумуляторных систем. – Днепропетровск: УГХТУ, 2008. – 261 с.
5. Электролитическое получение сложных оксидных систем катодным осаждением оксида молибдена в присутствии ионов никеля и тиосульфат-ионов из водных растворов / Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич А.С., Шембель Е.М. // Журн. прикл. хим. – 2003. – Т.76. – № 9. – С.1477-1482.
6. Тонкослойные электролитические оксисульфиды молибдена для катодов литиевых аккумуляторов / Шембель Е.М., Апостолова Р.Д., Тысячный В.П., Кирсанова И.В. // Электрохимия. – 2005. – Т.41. – № 12. – С.1465-1475.
7. Electrolytic molybdenum sulfides for thin-layer lithium power sources / Shembel E., Apostolova R., Kirsanova I., Tusyachny V. // J. Solid State Electrochem. – 2007. – Vol. 12. – № 9. – P.1155-1157.
8. Гурьянова И.А., Омельчук А.А., Шваб Н.А. Электродные процессы при электролизе тиосульфатных растворов / Вісник харків. нац. універс. – 2005. – № 648. – Вип.12(35). – С.264-267.

Надійшла до редакції 25.11.2015

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF MOLYBDENUM SULPHIDES FOR THIN-LAYER LITHIUM-ION BATTERIES

R.D. Apostolova, I.V. Kirsanova, E.M. Shembel'

Ukrainian State University of Chemical Technology,
Dnepropetrovsk, Ukraine

Thin-layer molybdenum sulphides synthesized by electrolysis method can be used in lithium-ion micro batteries for miniature electronic devices such as smart cards, microsensors, etc. Molybdenum sulphides are deposited on the cathode from thin-layer aluminium which is known to be the best anticorrosion constructional material in lithium-ion batteries. Mo-sulphide deposits with satisfactory adhesion to the substrate cannot be produced on smooth aluminium surface that leads to the deterioration of the discharge characteristics of Mo-sulphide lithium-ion batteries at long cycling. The modification of aluminium surface by zincate treatment was used in this work, it contribute to the strengthening of adhesion ability of the Al-substrate and the improvement of the electrochemical properties of Mo-sulphide lithium-ion batteries. It was established a positive effect of zincate treatment on the structure and discharge characteristics of synthesized materials with using X-ray phase analysis and discharge-charge cycling in galvanostatic mode. Mo₂S₃ sulphide was produced as monophase material on the modified surface of Al-substrate. According to the images of deposits surface obtained by means of atomic-force microscopy the deposit consists of agglomerates of nanometer size (200 to 250 nm). The reversible capacity of Mo₂S₃ in lithium-ion batteries achieves a value of 225 to 240 mA h g⁻¹. The proposed method of preliminary zincate treatment of the aluminium substrate surface to electrochemically obtain thin-layer molybdenum sulphides for their further using in lithium-ion battery promotes allows increasing the relation of the active component mass to the metal substrate mass.

Keywords: electrochemical synthesis; molybdenum sulphides; zincate treatment; lithium-ion batteries.

REFERENCES

1. Abraham K.M., Practical rechargeable lithium batteries. *Proceedings of the 4th International Meeting of Lithium Batteries*. Canada, Vancouver, 1988, pp. 64-66.
2. Hu Y., Li X., Lushington A., Cai M., Geng D., Banis M.N., Li R., Sun X. Fabrication of MoS₂-graphene nanocomposites by layer-by-layer manipulation for high-performance lithium ion battery anodes. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, vol. 2, no. 10, pp. M3034-M3039.
3. Chang K., Chen W. MoS₂/graphene composite materials as high-performance anodes for Li-ion batteries. *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, pp. 4252-4254.
4. Nagyrnyi V.M., Apostolova R.D., Shembel E.M., *Sintez i elektrokhimicheskiye kharakteristiki elektroliticheskikh metall-oksidnykh i metall-sulfidnykh soyedineniy dl'ya litiyevykh akkumul'atornykh sistem* [Synthesis and electrochemical characteristics of electrolytic metal-oxides and metal-sulphides compounds for lithium-ion batteries]. UDHTU Publishers, Dnepropetrovsk, 2008. 261 p. (in Russian).
5. Nagirnyi V.M., Apostolova R.D., Baskevich A.S., Shembel' E.M. Electrolytic synthesis of complex oxide systems by cathodic deposition of molybdenum oxide from aqueous solutions in the presence of nickel(II) and thiosulfate ions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, vol. 76, no. 9, pp. 1438-1443.
6. Shembel E.M., Apostolova R.D., Tsyachnyi V.P., Kirsanova I.V. Thin-layer electrolytic molybdenum oxydisulfides for cathodes of lithium batteries. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2005, vol. 41, no. 12, pp. 1305-1315.
7. Shembel E., Apostolova R., Kirsanova I., Tsyachnyi V. Electrolytic molybdenum sulfides for thin-layer lithium power sources. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007, vol. 12, no. 9, pp. 1155-1157.
8. Guryanova I.V., Omelchuk A.A., Shvab N.A. Elektrodnye protsessy pri elektrolize tiosulfatnykh rastvorov [Electrode processes during the electrolysis of thiosulfate solutions]. *Visnyk Kharkivs'kogo Natsional'nogo Universytetu*, 2005, vol. 648, no. 12(35), pp. 264-267. (in Russian).