

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

КІРСАНОВА ІРИНА ВІКТОРІВНА

УДК 544.6.018.42-16: 621.352.3

**ТОНКОШАРОВІ ОКСИДНО- І СУЛЬФІДНО-МОЛІБДЕНОВІ
ЕЛЕКТРОДИ У ЛІТІЄВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Шембель Олена Мойсіївна,
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завідувач науково-дослідною лабораторією хімічних джерел струму

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Барсуков В'ячеслав Зіновійович,
Київський національний університет технологій та дизайну, завідувач кафедри електрохімічної енергетики та хімії

кандидат технічних наук, доцент
Гомозов Валерій Павлович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії

Захист відбудеться «20» травня 2016 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8).

Автореферат розісланий «5» квітня 2016 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

В.С. Проценко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Літієві хімічні джерела струму (ХДС) надзвичайно широко застосовуються у різноманітних галузях (наприклад, для мініатюрних електронних пристроїв). Можливим способом удосконалення їх експлуатаційних характеристик є раціональний підбір методів і режимів синтезу відповідних тонкошарових електродних матеріалів.

Привабливими електродними матеріалами для літієвих ХДС в числі інших є молібден оксиди та молібден сульфідні та їх композити з вуглецевими матеріалами. Відомі різні методи синтезу оксидно- і сульфідно-молібденових електродів, серед яких одним з найперспективніших є електрохімічний синтез через його відносну простоту і доступність практичної реалізації, можливість гнучкого і цілеспрямованого впливу на властивості одержуваних матеріалів. Однак, систематичні дані щодо взаємозв'язку між параметрами електрохімічного синтезу та комплексом властивостей цих електродних матеріалів практично відсутні, що унеможливорює цілеспрямований підхід до вдосконалення вказаних електродних матеріалів. Тому робота, присвячена встановленню взаємозв'язку між умовами синтезу тонкошарових оксидно- і сульфідно-молібденових електродів і їх фізико-хімічними, структурними характеристиками, морфологією поверхні синтезованих матеріалів та кінетичними параметрами редокс-реакції їх з літієм в неводних електролітах, а також виявленню основних чинників керованого впливу на процеси перенесення заряду на межі тонкошаровий синтезований електрод / електроліт та масоперенесення в об'ємі електрода, є актуальною і своєчасною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана згідно з планами науково-дослідних робіт ДВНЗ УДХТУ, завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Розвиток теорії взаємовпливу структурних характеристик твердофазних окиснювачів і полімерних електролітів на кінетику редокс-процесів у неводних системах і транспортне перенесення іонів літію в твердій фазі з метою оптимізації літієвих хімічних джерел струму» (2001–2003 рр., номер держреєстрації 0101U00539); «Дослідження системи лужний анод / полімерний електроліт / сірковмісний катод як перспективної системи для створення високоенергоємного джерела струму» (2005–2006 рр., номер держреєстрації 0104U000555); «Розробка резервних літієвих батарей працездатних при температурі до мінус 25°C з терміном зберігання 15 років» (2015–2016 рр., номер держреєстрації 0115U003164).

Мета і задачі дослідження. *Мета роботи* – встановлення закономірностей процесів перенесення заряду через межу електрод / електроліт, масоперенесення в об'ємі електрода та міграції / дифузії в електроліті при електрохімічній взаємодії тонкошарових молібден оксидних і молібден сульфідних сполук з літієм в неводному електроліті для підвищення ефективності енергетичного перетворення ХДС.

Для реалізації поставленої мети необхідно вирішити наступні *задачі*:

– визначити взаємозв'язок між фізико-хімічними, структурними характеристиками, морфологією поверхні синтезованих матеріалів та їх енергетичними (розрядна ємність, ефективність кулонівського перетворення) і

кінетичними (коефіцієнт масоперенесення в об'ємі електрода D_m ; густина струму обміну i_0 ; константа швидкості реакції перенесення заряду K_s ; константа швидкості масоперенесення K_g ; енергія активації окремих стадій електродного процесу E_a) параметрами в редокс-реакції з літієм в неводних електролітах;

– визначити температурну область ефективного перетворення синтезованих молібден сульфідів при взаємодії з літієм в неводному електроліті;

– вдосконалити етапи електрохімічного синтезу тонкошарових молібден сульфідів та їх суміші з молібден оксидами з водних молібдатних розчинів.

Об'єкт дослідження – електродні процеси в електрохімічно синтезованих тонкошарових молібден оксидах, молібден сульфідах та їх композиціях у літієвому акумуляторі з неводним електролітом.

Предмет дослідження – електрохімічні характеристики синтезованих із водних молібдатних розчинів тонкошарових молібден оксидів і молібден сульфідів, їх композицій у літієвому макетному акумуляторі з неводним електролітом при температурі навколишнього середовища.

Методи дослідження синтезованих зразків молібден оксидів і молібден сульфідів, та їх композицій – рентгенофазовий (фазовий склад) та термічний аналізи (термостійкість); інфрачервона (ІЧ) спектроскопія (структурні характеристики); метод профілометрії, атомно-силова мікроскопія (морфологія поверхні); електрохімічні дослідження: гальваностатичне циклування (розрядно-зарядні характеристики та ефективність циклування електродів у макетах джерел струму), циклічна вольтамперометрія, електрохімічна імпедансна спектроскопія та метод релаксації потенціалу після виключення струму (кінетичні параметри електродного процесу взаємодії синтезованого матеріалу з літієм).

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше експериментально одержано комплексні дані стосовно впливу природи катіона в електроліті осадження та наступного термооброблення продуктів синтезу на фазовий склад синтезованих матеріалів і їх електрохімічні характеристики, що дозволило встановити:

– характер впливу іонів NH_4^+ та Na^+ на ступінь гідроксилювання синтезованих сполук: молібден оксид, одержаний з Na^+ -молібдатного електроліту, має склад $\text{MoO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($y=2,75 \div 2,88$, $n=1,33 \div 1,35$), а молібден оксид з NH_4^+ -молібдатного електроліту є більш гідратованим ($\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{NH}_3$, де $n=2,0 \div 2,1$);

– після термооброблення осаду структура поверхні змінюється від дрібнозернистої до блочної, розмір кристалітів зростає від 12,5 нм (без термооброблення) до 68,4 нм (при 260°C);

– при термообробленні (понад 450°C) в одержаних осадах з Na^+ -молібдатного електроліту Na^+ включається в молібден-оксигенний каркас з утворенням складних сполук $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Na_4MoO_5 .

Вперше встановлено кінетичні параметри електрохімічної взаємодії синтезованого молібден сульфіду Mo_2S_3 з Li^+ : коефіцієнт масоперенесення в об'ємі електрода; густина струму обміну на межі електрод / електроліт; константа швидкості реакції перенесення заряду на межі електрод / електроліт; константа швидкості масоперенесення; енергія активації окремих стадій електродного процесу, що дозволило:

– визначити змішаний контроль в електродному процесі – стадій перенесення заряду на межі електрод / електроліт та масоперенесення в об'ємі електрода;

– визначити температурну область (298÷308K) ефективного перетворення Mo_2S_3 -електрода в неводному електроліті (1 моль·л⁻¹ LiClO_4 , ПК, ДМЕ).

Практичне значення одержаних результатів. На підставі одержаного у роботі комплексу наукових результатів встановлено, що тонкошарові електрохімічно синтезовані з водного молібдатного електроліту безбаластні Mo_4O_{11} - та Mo_2S_3 -електроди, електроди на основі синтезованих композицій можуть бути використані в літєвих акумуляторах з рідинним та полімерним апротонними електролітами із зворотною ємністю 220÷250 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, середньою розрядною напругою 1,4÷1,5 В.

На підставі одержаного у роботі комплексу наукових результатів встановлено, що тонкошарові електрохімічно синтезовані оксиди (Mo_4O_{11}), сульфід (Mo_2S_3) та композиції на основі (NiMo_2S_4 , Mo_8O_{23} , Mo_3S_4 та Mo_2S_3 , Co_4S_3 , Co_3S_4) можуть бути використані в первинних літєвих ХДС з розрядною ємністю 300÷320, 350÷360 та 370÷400 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ активного матеріалу, відповідно.

Одержані у роботі наукові результати дозволили підвищити стабільність електрохімічних характеристик молібден-сульфідного електрода при циклуванні в літєвому акумуляторі з використанням в електроліті осадження іонів Co^{2+} , а також збільшити співвідношення маси активного електродного матеріалу до маси алюмінієвої основи з попереднім цинкатним обробленням (отримано 2 патенти України).

Особистий внесок здобувача. Здобувачем визначено фізико-хімічні, структурні, термічні характеристики та морфологію поверхні синтезованих матеріалів; досліджено електрохімічні процеси в синтезованих молібден оксидах і молібден сульфідах у редокс-реакції з літєм. Здобувачем розроблено спосіб електрохімічного синтезу тонкошарових Мо-сульфідних електродів на алюмінієвій основі товщиною 10 мкм з попереднім цинкатним обробленням та спосіб одержання молібден-сульфідного електрода з підвищенням стабільності електрохімічних характеристик шляхом заміни Ni^{2+} -добавки на Co^{2+} -добавку в електроліті осадження. Здобувачем виконано синтез тонкошарових електродів, а також моделювання параметрів електричної схеми-аналога одержаних імпедансних спектрів. Постановка задач дослідження, обговорення результатів і формулювання висновків здійснювались спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Шембель О.М. та с.н.с. Апостоловою Р.Д.

Автор висловлює подяку Нагірному В.М. за консультацію щодо електрохімічного синтезу; Літвіну П.М. (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України) за одержання мікрофотографій поверхні електродів в атомно-силовому мікроскопі; Баскевичу О.С. (ДВНЗ УДХТУ) за здійснення рентгенофазового аналізу електродів на основі синтезованих матеріалів.

Апробація результатів роботи. Матеріали роботи доповідали та обговорювали на I Міжнародній науково-технічній конференції студентів та аспірантів (УДХТУ, Дніпропетровськ, 2003); Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективні електрохімічні системи для хімічних джерел струму» (Київ, 2003); 206th Meeting of the Electrochemical Society «2004 Joint International Meeting»

(Honolulu, Hawaii, 2004); II Всеукраїнській конференції молодих вчених з актуальних питань хімії (ДНУ, Днепропетровск, 2004); VIII International Frumkin Symposium «Kinetics of electrode processes» (Moscow, 2005); II Міжнародній конференції по хімії та новітнім технологіям студентів та аспірантів (УДХТУ, Дніпропетровськ, 2005); II Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (НТУУ «КПІ», Київ, 2007); III Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ, 2007); IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (НТУУ «КПІ», Київ, 2012); VI Міжнародній конференції по хімії та новітнім технологіям для студентів та аспірантів (ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ, 2013); XIV Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, 2013); V Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ, 2015), а також на конференціях «4th, 5th, 7th Advanced Batteries and Accumulators – АВА, Brno, Czech Republic. – 2003, 2004, 2006».

Публікації. Загальна кількість опублікованих робіт 26, з них 8 статей в наукових фахових виданнях, отримано 2 патенти України, 16 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертація викладена на 169 сторінках і складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (189 найменувань) та одного додатка (на 3 сторінках). Робота містить 75 рисунків та 14 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність проблеми, сформульовані мета та задачі роботи, показана наукова новизна та практична цінність роботи, її зв'язок з науковими програмами, планами, темами, зазначено особистий внесок здобувача.

Перший розділ присвячений аналізу наукової інформації, яка пов'язана з фізико-хімічними, структурними, електрохімічними властивостями молібден оксидів і молібден сульфідів, одержаних за різними методами. Зроблено порівняння їх характеристик з характеристиками молібден оксидів і молібден сульфідів, одержаних електролізом. Відзначено різноманітність поглядів на окремі електродні процеси та реалізацію масштабного виготовлення акумуляторів на основі молібден оксидів і молібден сульфідів. Виявлено проблеми, над якими необхідно працювати. На підставі аналізу літературних даних зроблено висновок про те, що створення оптимальних ефективних тонкошарових електродів на основі молібден оксидів і молібден сульфідів для літійового мікроакумулятора є актуальною задачею.

В другому розділі наведено опис методів синтезу, досліджень і обробки результатів, використаного інструментального обладнання.

Тонкошарові електроди на основі молібден оксидних і молібден сульфідних сполук одержано електролізом із водних розчинів. Їх властивості досліджено за допомогою рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2.0) та термічного аналізів

(дериватограф Q-1500D), інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії (спектрофотометр Specord 75 IR), за методом профілометрії (профілометр ДЕКТАК 3030) та атомно-силової мікроскопії (Nanoscope 111a).

Гальваностатичні розрядно-зарядні характеристики синтезованих матеріалів визначали на 32^x -канальному випробувальному стенді з комп'ютерним керуванням з використанням макетних призматичних та дискових (2325) ХДС, які заповнювали полімерними (ПЕ) та рідинними (РЕ) електролітами. Використовували полімери: полівініліденфторид (ПВДФ, SOLVAY), хлорований полівінілхлорид (ХПВХ) марки С 7059 М (ПО Хімпром м. Первомайськ, Україна); літієві солі: LiCF_3SO_3 , LiClO_4 («Йодобром», Саки, Україна); розчинники: етиленкарбонат (ЕК), диметилкарбонат (ДМК), пропиленкарбонат (ПК), диметоксиетан (ДМЕ) виробництва Merck, Німеччина.

Кінетичні параметри (густина струму обміну i_0 , коефіцієнт масоперенесення D_m , константа швидкості реакції переносу заряду K_s , константа швидкості масоперенесення K_g , енергія активації окремих стадій електродного процесу E_a) синтезованих сполук молібдену в редокс-реакції з літієм визначали за допомогою методів циклічної вольтамперометрії (ЦВА), електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС) та релаксації потенціалу після виключення струму.

Параметр D_m будемо вважати ефективною транспортною характеристикою, названою коефіцієнтом масоперенесення. У випадку негомогенних тонкошарових плівок у контакті з електролітом, як у даній роботі, електродна поведінка визначається складною сукупністю процесів масоперенесення (за рахунок міграції та дифузії), що відбуваються в макросистемі, складеної з мікрометрових агломератів, часток субмікронного рівня та поруватих просторів-резервуарів для електролітів.

Експериментально циклічні вольтамперограми (I–E) в залежності від швидкості розгортання потенціалу знімали в герметизованій триелектродній комірці з досліджуванним електродом, літієвим допоміжним та Li / Li^+ -електродом порівняння.

Імпеданс межі (MoO_y або MoS_y) / електроліт досліджено в функції стану розрядження електрода та температури. Дослідження здійснювали за допомогою аналітичного радіометра VoltaLab PGZ 301 при накладенні електричного сигналу амплітудою $5 \div 10$ мВ у частотному інтервалі $100 \text{ кГц} \div 1 \text{ МГц}$. Для аналізу спектрів використовували програму ZView (Version 2.1b) та плівкову модель імпедансу електрода з застосуванням еквівалентної електричної схеми.

В основу методу релаксації потенціалу після виключення струму покладена математична дифузійна модель, яка описує поведінку плоского інтеркаляційного електрода після зупинення розрядно-зарядного процесу під час релаксації потенціалу.

В третьому розділі визначали фізико-хімічні, структурні, термічні та електрохімічні властивості синтезованих молібден оксидів в залежності від умов синтезу.

З (NH_4^+) - та (Na^+) -молібдатних розчинів в залежності від наступного термооброблення одержано оксиди та їх суміші: Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , MoO_3 , $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Na_4MoO_5 . На рентгенограмах синтезованих сполук з розміром кристалітів $12,5 \div 68,4$ нм спостерігаються розмиті рефлекси малої інтенсивності. У

випадку осадження в однакових умовах синтезу без термооброблення з NH_4^+ -молібдатного електроліту одержано оксид Mo_9O_{26} (рис. 1, а), із Na^+ -молібдатного – Mo_8O_{23} (рис. 1, б). Молібден оксид вищого ступеня окиснення (MoO_3) одержано з NH_4^+ -молібдатного електроліту при температурі оброблення 550°C (70 хв). В той же час, у результаті високотемпературного оброблення осадів молібден оксиду (500°C , $3\div 7$ годин), одержаних з Na^+ -молібдатного електроліту, утворюються складні сполуки типу $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Na_4MoO_5 .

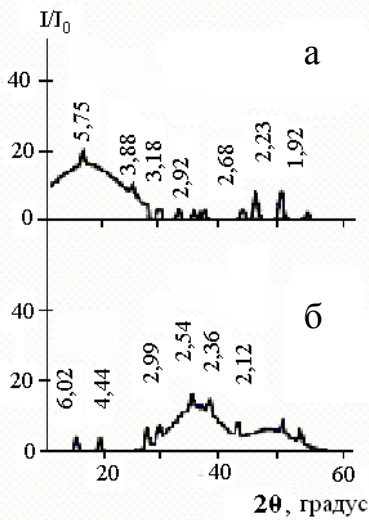


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми оксидів Mo_9O_{26} та Mo_8O_{23} , одержаних з NH_4^+ - (а) та Na^+ -молібдатного (б) електролітів, відповідно

Виявлено важливе значення іонів NH_4^+ та Na^+ у формуванні хімічного складу молібден оксидів, які включаються в осад при синтезі. Смуги поглинання в області $1000\div 500\text{ cm}^{-1}$, що характеризують коливання зв'язків молібдену з киснем, в молібден оксиді зрушуються зі зміною температури. З підвищенням $t_{\text{обр}}$ спостерігається тенденція підвищення інтенсивності смуг поглинання в області $900\div 800\text{ cm}^{-1}$ і зниження в області $700\div 500\text{ cm}^{-1}$. Це свідчить про трансформацію зв'язку $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ в $\text{Mo}=\text{O}$.

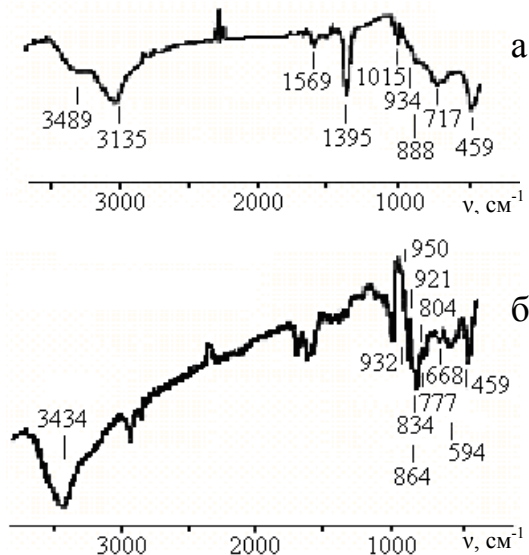


Рис. 2. Абсорбційні ІЧ-спектри Mo_9O_{26} (а) та Mo_8O_{23} (б)

Підсумком підвищення температури оброблення осадів молібден оксидів понад 300°C є розкладання NH_4^+ -іона з виділенням NH_3 і перебудова хімічної структури молібден оксидів. При високій температурі (понад 450°C) утворюються складні сполуки $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Na_4MoO_5 .

За даними термічного (рис. 3) та рентгенофазового аналізів формула оксиду з Na^+ -молібдатного електроліту відповідає

хімічному складу $\text{MoO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (область гомогенності $y=2,75\div 2,88$, $n=1,33\div 1,35$). Кількість слабо пов'язаної з оксидом води, що втрачається на 1-му етапі нагрівання, оцінюється величиною 1 моль H_2O / 1 моль оксиду. Молібден оксид з NH_4^+ -

молібдатного електроліту більш гідратований, ніж одержаний з Na^+ -молібдатного електроліту. Його склад – $\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{NH}_3$. У зв'язку з цим в області $330 \div 350^\circ\text{C}$ на ТГ-кривій спостерігаються термоэффекти, пов'язані з виділенням аміаку. Термоэффекти ($520, 535^\circ\text{C}$) на дериватограмі молібден оксидів з Na^+ -молібдатного електроліту визначаються включенням натрію в молібден-оксидний каркас.

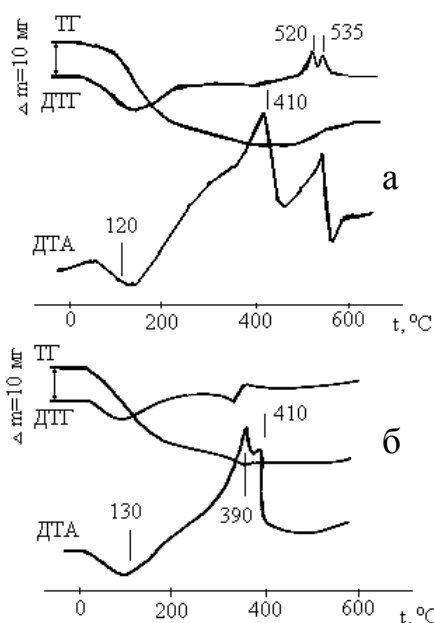


Рис. 3. ДТА-, ТГ-, ДТГ- криві нагрівання осадів, одержаних з молібдатних електролітів: а) Na^+ ; б) NH_4^+ . Наважка – 200 мг

різниці теплового лінійного розширення покриття та основи. Адгезія та механічна стійкість осадів послаблюються при збільшенні $t_{\text{обр}}$, тоді як електрохімічна активність молібден оксиду при взаємодії з літієм зростає. З урахуванням цих особливостей встановлено оптимальну температуру оброблення осадів – 180°C .

Нестехіометричні оксиди Mo_9O_{26} , Mo_4O_{11} , стехіометричний MoO_3 та їх суміші показали можливість використання в електродах літійових ХДС з рідинним апротонним і полімерним електролітами з напругою розімкнутого ланцюга (НРЛ) вище 3,0 В ($3,3 \div 3,6$ В).

Розрядні характеристики молібден оксидів при взаємодії з літієм залежать від катіона в електроліті осадження та від наступного термооброблення осадку. Первинна ємність молібден оксидів з NH_4^+ -молібдатних електролітів не набагато вища, ніж з Na^+ -молібдатних, та складає $300 \div 350 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Але зворотна ємність відрізняється суттєво: вона складає $250 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ на 30-му циклі в оксиді, одержаному з NH_4^+ -молібдатного електроліту (рис. 4, а) і $220 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ та менше на 10-му циклі в оксиді з Na^+ -молібдатного електроліту (рис. 4, б).

З підвищенням маси (товщини) розрядна ємність падає (табл. 1). Падіння ємності оксиду Mo_4O_{11} з масою $21,9 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ досягає 30% від ємності аналога з масою $1,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Це пояснюється підвищенням IR-складової в товстому шарі напівпровідникового оксиду.

Морфологія поверхні осадів Мо-оксидів також залежить від складу електроліту осадження й $t_{\text{обр}}$. Осад без термооброблення це утворення, яке складається з паралельних, компактно укладених формувань, орієнтованих перпендикулярно до поверхні основи. Окремі зерна осаду мають нанометровий розмір. Коефіцієнт шорсткості нетермообробленого осаду – 1,017. Після термооброблення осаду його структура змінюється від дрібнозернистої до блочної. На макрорельєф осаду, одержаного з Na^+ -молібдатного електроліту, впливає рельєф поверхні електроду, у той час як для осаду з NH_4^+ -молібдатного електроліту цей вплив менш істотний, і поверхня є досить гладкою.

Важливими параметрами якості осадів є адгезія та механічна стійкість осадів, які знаходяться в протилежній залежності від товщини покриття та $t_{\text{обр}}$. Порушення товщини виникає внаслідок укрупнення кристалів при термообробленні та послаблення когезії між частинками по межі зерен при одночасній дії

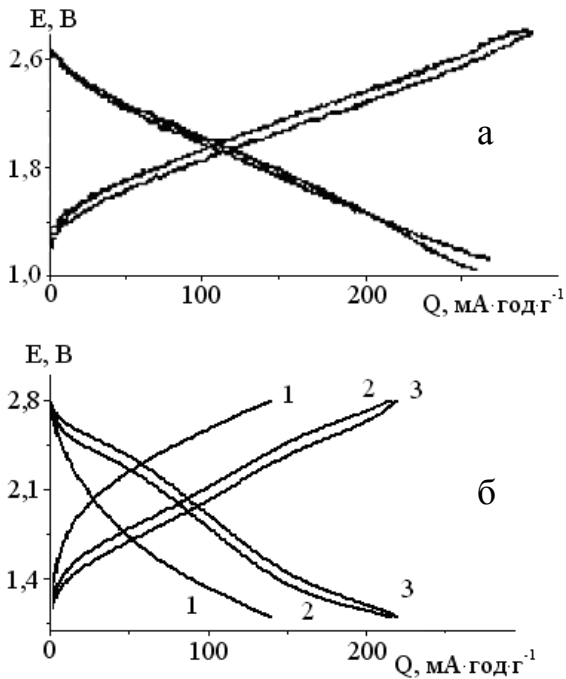


Рис. 4. Розрядно-зарядні криві молібден оксидів у макетному акумуляторі: а) 30, 31-й цикли: Mo_4O_{11} ; б) 10-й цикл: 1 – Mo_8O_{23} , 2 – Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , 3 – Mo_9O_{26}

$1,80 \div 0,01$ В при $i_{\text{розр}} = 50$ $\text{мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, $i_{\text{зар}} = 30$ $\text{мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ для визначення можливості застосування його як негативного електрода в літій-іонній системі. Первинна ємність оксиду складає 1000 $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. За мірою циклування вона знижується й стабілізується після 30-го циклу на значенні 400 $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Це перевищує теоретичну ємність графіту (372 $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$), який застосовується в негативних електродах комерційних літій-іонних батарей.

Досліджено оксид Mo_4O_{11} (9 $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$) у макеті літійового ХДС (3×5 см) з ПЕ. У 1-му циклі при $i_{\text{розр}} = 0,05$ $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ до $1,1$ В ($i_{\text{зар}} = 0,03$ $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$) розрядна ємність досягає 350 $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, ємність на 120-му циклі – $210 \div 220$ $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

У **четвертому розділі** вдосконалено електродхімічний синтез молібден-оксидних і сульфідних сполук для літійового акумулятору та визначено зв'язок між їх характеристиками та умовами синтезу.

Спочатку осадження молібден сульфідів виконували з молібдатних електролітів в присутності тіосульфат-іонів з Ni^{2+} -добавкою (склад розчину, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 10,0$; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5,0$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 2,5$; рН $5,0 \div 6,0$).

У нетермооброблених осадах ростові формування, спрямовані перпендикулярно до поверхні субстрату. Рельєфність поверхні осаду складає: $R_a = 18,369$ нм, $R_z = 43,137$ нм. Окремі зерна групуються в агломерати розміром $100 \div 200$ нм. Товщина осаду (δ) масою $1,2$ $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ дорівнює 3 мкм, що узгоджується зі значенням густини осаду $\gamma = 4,17$ $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$, встановленим за допомогою пікнометра і диметилформамиду як еталонної рідини.

Змінюючи співвідношення компонентів електроліту (Mo:Ni:S) й інтенсивність теплового впливу на осади, одержано суміш молібден-оксидних та сульфідних сполук (МОСС): Mo_3S_4 , Mo_8O_{23} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, MoS_2 , NiS , Ni_3S_{24} , а також біметалооксиди

Таблиця 1
Залежність розрядної ємності Mo_4O_{11} від маси

m, $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$	Q_1 , $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$	Q_{10} , $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$
1,5	380	250
4,5	300	225
9,9	280	210
21,9	260	180

Кращі результати з досліджених оксидів у макетах Li-акумулятора показав Mo_4O_{11} ($1,5$ $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$) з $t_{\text{обр}} = 180^\circ\text{C}$ в ПЕ (ЕК, ДМК, $0,5$ $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ LiCF_3SO_3 , PVdF-CTFE 31508): ємність в 1-му циклі – 380 $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, на $10 \div 50$ -му – $250 \div 260$ $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (Рис. 4, а). З підвищенням густини розрядного струму від 30 до 1000 $\text{мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ розрядна ємність зменшується від 250 до 110 $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

Оксид Mo_4O_{11} було апробовано в макеті літійового акумулятора в інтервалах напруги $1,80 \div 0,01$ В при $i_{\text{розр}} = 50$ $\text{мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, $i_{\text{зар}} = 30$ $\text{мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ для визначення можливості застосування його як негативного електрода в літій-іонній системі. Первинна ємність оксиду складає 1000 $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. За мірою циклування вона знижується й стабілізується після 30-го циклу на значенні 400 $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Це перевищує теоретичну ємність графіту (372 $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$), який застосовується в негативних електродах комерційних літій-іонних батарей.

Досліджено оксид Mo_4O_{11} (9 $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$) у макеті літійового ХДС (3×5 см) з ПЕ. У 1-му циклі при $i_{\text{розр}} = 0,05$ $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ до $1,1$ В ($i_{\text{зар}} = 0,03$ $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$) розрядна ємність досягає 350 $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, ємність на 120-му циклі – $210 \div 220$ $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

У **четвертому розділі** вдосконалено електродхімічний синтез молібден-оксидних і сульфідних сполук для літійового акумулятору та визначено зв'язок між їх характеристиками та умовами синтезу.

Спочатку осадження молібден сульфідів виконували з молібдатних електролітів в присутності тіосульфат-іонів з Ni^{2+} -добавкою (склад розчину, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 10,0$; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5,0$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 2,5$; рН $5,0 \div 6,0$).

У нетермооброблених осадах ростові формування, спрямовані перпендикулярно до поверхні субстрату. Рельєфність поверхні осаду складає: $R_a = 18,369$ нм, $R_z = 43,137$ нм. Окремі зерна групуються в агломерати розміром $100 \div 200$ нм. Товщина осаду (δ) масою $1,2$ $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ дорівнює 3 мкм, що узгоджується зі значенням густини осаду $\gamma = 4,17$ $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$, встановленим за допомогою пікнометра і диметилформамиду як еталонної рідини.

Змінюючи співвідношення компонентів електроліту (Mo:Ni:S) й інтенсивність теплового впливу на осади, одержано суміш молібден-оксидних та сульфідних сполук (МОСС): Mo_3S_4 , Mo_8O_{23} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, MoS_2 , NiS , Ni_3S_{24} , а також біметалооксиди

та біметалосульфідів: NiMoO_4 , NiMo_2S_4 . Переважний вміст Мо-компоненти над Ні-компонентом в електроліті осадження сприяє переважному утворенню молібден сульфідів та навпаки. При підвищеному вмісті тіосульфат-іона в електроліті можливе одержання NiMoO_4 і NiMoS_2 . З електроліту зі співвідношенням компонентів $\text{Mo:Ni:S}=4:2:1$ одержано тільки сульфідні сполуки.

Електрохімічно одержані композиції сульфідних сполук можна вважати термічно стійкими до 365°C , що нижче ніж молібден оксидні сполуки.

Розрядно-зарядні характеристики сумішей МОСС при співвідношенні компонентів в електроліті осадження $\text{Mo:Ni:S}=2:1:1$ надано на рис. 5. НРЛ системи МОСС/Лі знаходиться в інтервалі значень $3,25\div 3,60$ В. Розрядний профіль макета літійового ХДС на основі електрода масою МОСС $15\text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$, осадженого на алюмінієвій основі, в 1-му циклі забезпечує розрядну ємність $373\div 400\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 5, крива 1). В 1-му розрядному процесі спостерігається горизонтально-

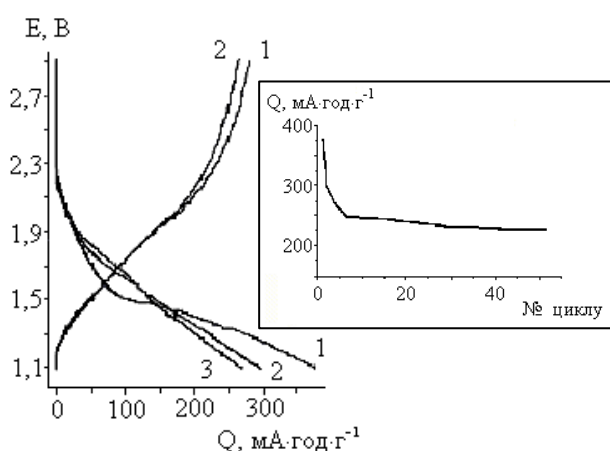


Рис. 5. Розрядно-зарядний профіль та зміна розрядної ємності (вставка) макета ХДС на основі електрода (NiMo_2S_4 , Mo_3S_4 , Mo_8O_{23}). Електроліт – ПК, ДМЕ, $1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\text{ LiClO}_4$. $i_{\text{розр}}=0,05\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$, $i_{\text{заряд}}=0,03\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$

нахилена ділянка поблизу $1,55\div 1,40$ В, яка відсутня в наступних циклах, що характерно для однофазних і аморфних матеріалів. Частково випрямлення горизонтальних ділянок напруги пояснюється зменшенням розмірів кристалітів активного матеріалу при розряді. Зворотна ємність коливається на рівні $200\div 220\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 5, вставка). Одержати подібні результати з молібден оксидом масою $15\text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ без добавки $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в електроліті осадження не вдається. Забезпечення високої ємності досягається використанням електродів на основі суміші NiMo_2S_4 , Mo_3S_4 , Mo_8O_{23} (рис. 5).

В рамках даної роботи вдосконалено синтез молібден сульфідів шляхом заміни Ni^{2+} -добавки на Co^{2+} -добавку в електроліті

осадження, виходячи з попередніх досліджень, що відновлююча здатність молібдат-іонів та пригнічення гідролізу під впливом добавок зростають у ряду Fe, Ni, Co. Запропоновано для синтезу електроліт із складом, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$: $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} - 10$; $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O} - 2,5$; рН $5,0\div 6,0$. Заміна добавки підвищує стабільність електрохімічних характеристик молібден сульфідів при циклуванні в макетному літійовому акумуляторі. Згідно з рентгенофазовим аналізом в осадах ідентифіковано суміш сульфідів – Mo_2S_3 , Co_4S_3 , Co_3S_4 (рис. 6, а), що обумовлює високу електрохімічну активність електродного матеріалу. Ємність в 1-му циклі $370\div 375\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 6, б), на 70-му – $220\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 6, вставка).

Осадження МОСС виконували на струмопровідну Al-основу завтовшки 100 мкм , яка складає вагому частку баластної маси електрода. Спосіб підготовки поверхні травленням в розчині лугу непридатний для алюмінієвої основи товщиною $\leq 10\text{ мкм}$, оскільки оксидний шар розчиняється нерівномірно вглиб. Для осадження Мо-сульфідів на тонкій алюмінієвій основі запропоновано та реалізовано спосіб

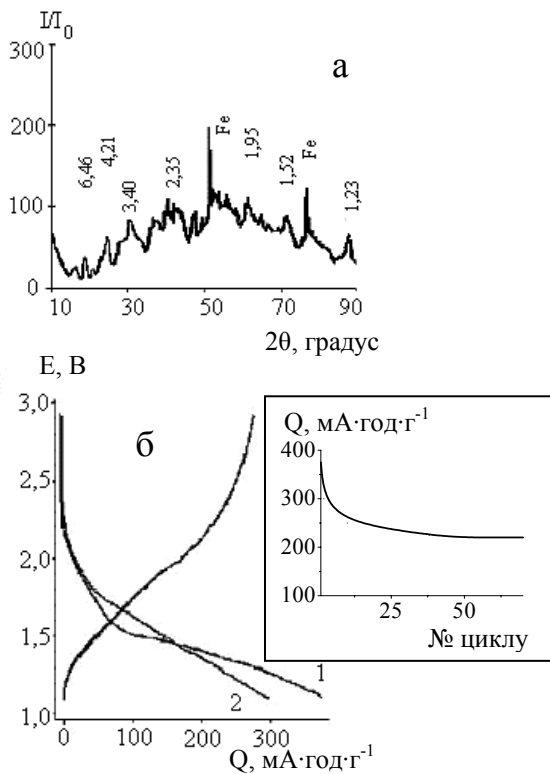


Рис. 6. а) Рентгенівська дифрактограма осаду, одержаного з електроліту зі співвідношенням компонентів $\text{Mo}:\text{Co}:\text{S}=4:2:1$; б) Розрядно-зарядний профіль і зміна розрядної ємності (вставка) макета ($\text{Mo}_2\text{S}_3, \text{Co}_4\text{S}_3, \text{Co}_3\text{S}_4$)/1 моль·л⁻¹ LiClO_4 , ПК, ДМЕ/Li. $i_{\text{розр}}=0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $i_{\text{заряд}}=0,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

попереднього цинкатного оброблення її поверхні, що дає можливість підвищити співвідношення маси покриття і струмопровідної основи.

Вимір імпедансних характеристик алюмінієвого електрода в залежності від підготовки поверхні показує, що обидві складові імпедансу – активна та реактивна, після травлення поверхні знижуються в ряду $\text{Al} > \text{Al}(\text{NaOH}) > \text{Al}(\text{Zn})$. Це пояснюється зміною дійсної поверхні електрода та фізико-хімічних властивостей поверхневої плівки, що підтверджується даними рельєфності (R_a) поверхні, одержаними профілометрично, які збільшуються в ряду: $\text{Al} < \text{Al}(\text{NaOH}) < \text{Al}(\text{Zn}) = 0,3 < 1,4 < 2,1 \text{ мкм}$.

У складі осаду з цинковим підшаром головним компонентом є Mo_2S_3 , без підшару – суміш $\text{Mo}_2\text{S}_3, \text{Co}_3\text{S}_4, \text{Co}_4\text{S}_3$.

Розрядна ємність сульфїду Mo_2S_3 з цинковим підшаром в макетному літєвому акумуляторі в РЕ досягає в 1-му циклі $350 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ і стабілізується на рівні $220 \div 240 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ після 6-го циклу (рис. 7).

Первинні розрядні криві сульфїдів (Mo_2S_3) та сумішей ($\text{NiMo}_2\text{S}_4, \text{Mo}_3\text{S}_4, \text{Mo}_8\text{O}_{23}$ та $\text{Mo}_2\text{S}_3,$

$\text{Co}_4\text{S}_3, \text{Co}_3\text{S}_4$) мають профіль з горизонтальною ділянкою напруги в області $1,6 \div 1,4 \text{ В}$ (рис. 8, криві 3, 4, 5). На відміну від них, в розрядних кривих оксиду MoO_3 спостерігаються дві горизонтальні ділянки при $2,8 \div 2,6 \text{ В}$ та $2,4 \div 2,2 \text{ В}$ (рис. 8, крива 1), що підтверджує електрохімічні характеристики оксиду MoO_3 , одержаного за іншими методами згідно літературних даних. Крива 2 має монотоний спад напруги. Відмінність профілів кривих (рис. 8) корелює з різним ступенем окиснення, кристалічності та дисперсності синтезованих електродних матеріалів, які в свою чергу залежать від температурного оброблення (180 та 500°C). Зворотна ємність молибден оксидів та молибден сульфїдів становить на 10-му циклі $175 \div 250 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ в залежності від маси та густини струму. Розрядно-зарядні характеристики молибден оксидів, молибден сульфїдів та МОСС мало відрізняються: зворотна ємність суміші на $10 \div 15\%$ перевищує таку моносульфїдів і монооксидів.

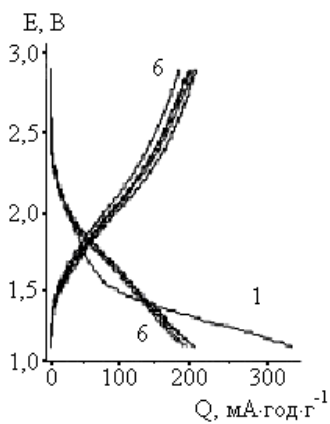


Рис. 7. Розрядно-зарядний профіль макета ХДС $\text{Mo}_2\text{S}_3 (\text{Zn}) / \text{PE} / \text{Li}$. $i_{\text{розр}}=0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $i_{\text{зар}}=0,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

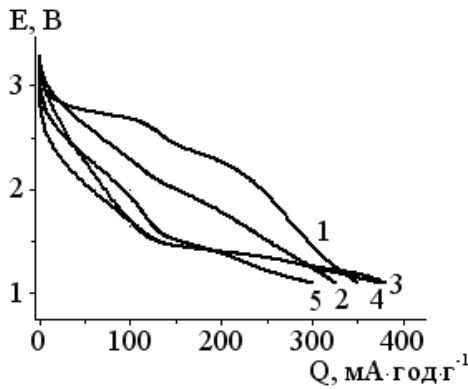


Рис. 8. Первинні розрядні криві синтезованих сполук в ЛІА: 1 – MoO_3 ; 2 – Mo_4O_{11} ; 3 – NiMo_2S_4 , Mo_8O_{23} , Mo_3S_4 ; 4 – Mo_2S_3 , Co_3S_4 , Co_3S_4 ; 5 – Mo_2S_3

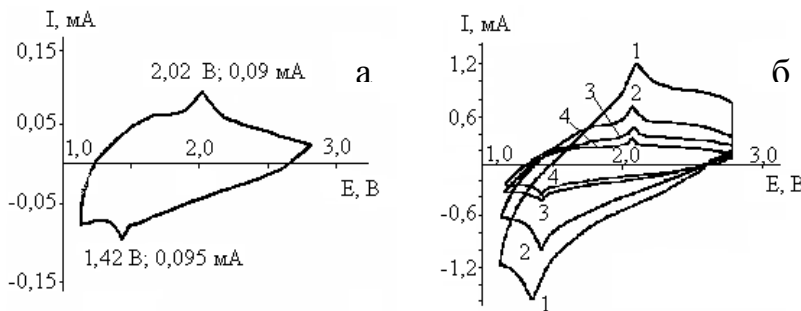


Рис. 9. Циклічні вольтамперограми MoS_2 , v , $\text{V}\cdot\text{с}^{-1}$: а – $1\cdot 10^{-5}$; б – 1) $3\cdot 10^{-4}$; 2) $1\cdot 10^{-4}$; 3) $5\cdot 10^{-5}$; 4) $3\cdot 10^{-5}$

потенціалі 1,66 В відносно Li/Li^+ -електрода за допомогою електричної схеми (рис. 10).

У годографі імпедансу системи Mo_2S_3 /електроліт налічуються стиснута півсфера в високо-, середньочастотній області та лінійний шлейф у низькочастотній області (рис. 10). Встановлено значення енергії активації процесів міграції / дифузії Li^+ в електроліті ($13,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) та перенесення заряду через межу

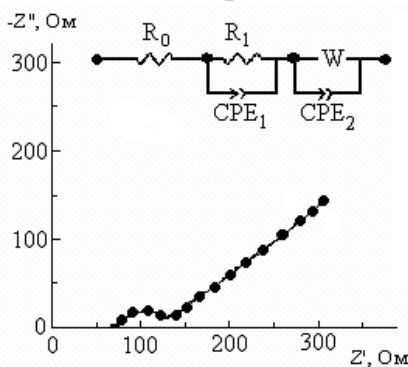


Рис. 10. Годограф імпедансу $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ / ПК, ДМЕ, 1 моль·л⁻¹ М LiClO_4 . $T=307\text{K}$. Інтервал частот 100 кГц÷6,3 МГц. Точки – експериментальні дані, суцільна лінія – аналогова крива. $S=1,0 \text{ см}^2$

Кінетичні параметри редокс-реакції молібден сульфідів з літієм визначають ефективність їх перетворення в літієвому акумуляторі. Важливіший з них коефіцієнт масоперенесення (D_m) встановлено за двома класичними методами – циклічної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії.

Циклічні вольтамперограми були зняті з використанням електрода за розмірами $2\times 1\text{см}$, масою MoS_2 9,3 мг (рис. 9). Вольтамперограми при найменшій швидкості розгортання ($v=10 \text{ мкВ}\cdot\text{с}^{-1}$) мають розмиті максимуми при потенціалах 1,42 В і 2,02 В при розряді і заряді відповідно. Знайдені середні значення D_m дорівнюють $2,63\cdot 10^{-11} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ і $1,35\cdot 10^{-11} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ відповідно для розряду та заряду.

Кінетичні параметри редокс-реакції Mo_2S_3 з літієм в РЕ за даними ІС знаходили з використанням електродів масою $13 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$. Імпедансні вимірювання при температурах 273, 293, 307, 319, 332К виконано при рівноважному

електрод / електроліт ($67,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Визначено коефіцієнт масоперенесення ($D_m=2,6\div 1,70\cdot 10^{-11} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$), а також енергію активації масоперенесення ($57,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) за встановленою у годографі імпедансу лінійною ділянкою з кутом нахилу близько 45° . За допомогою визначених кінетичних параметрів інтеркаляції Li^+ в Mo_2S_3 встановлено змішаний контроль в електродному процесі – стадій перенесення заряду на межі електрод / електроліт та масоперенесення в об'ємі електрода.

З метою порівняння константи K_s ($\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$) з константою K_g ($\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$) перейшли від коефіцієнта масоперенесення (D_m , $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$) до константи швидкості масоперенесення K_g ($\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$) для $\delta=3,3 \text{ мкм}$. Установлено, що в інтервалі (301÷335К) при підвищенні температури в процесі інтеркаляції літію в Mo_2S_3 -електрод константа

швидкості масоперенесення в об'ємі електрода (K_g) зростає більше ніж константа швидкості реакції перенесення заряду (K_s).

Значення D_m , одержані для Mo_2S_3 за методом релаксації потенціалу після виключення струму, співпадають за порядком величини з такими, встановленими за методом ЦВА – $1,44 \cdot 10^{-11} \div 4,46 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. В межах потенціалів (ПРЛ)= $1,90 \div 1,30 \text{ В}$ зміна D_m відбувається нелінійно. Найменша величина D_m співпадає з потенціалом максимуму кривої залежності диференційної інтеркаляційної ємності від потенціалу, що може свідчити про наявність фазового переходу в Mo_2S_3 (1,42 В).

Зроблено порівняння для молібден сульфїду значень D_m , одержаних різними методами (табл. 3), які показують їх задовільну схожість.

Таблиця 3

Значення D_m для молібден сульфїду

Метод	$D_m, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Релаксації потенціалу	$1,44 \cdot 10^{-11}$ ($E_{\text{ПРЦ}}=1,90 \text{ В}$)
	$4,46 \cdot 10^{-11}$ ($E_{\text{ПРЦ}}=1,30 \text{ В}$)
ЦВА	$2,63 \cdot 10^{-11}$ ($E_{\text{ПРЦ}}=1,66 \text{ В}$)
ЕІС	$1,26 \cdot 10^{-11}$ ($E_{\text{ПРЦ}}=1,66 \text{ В}$)

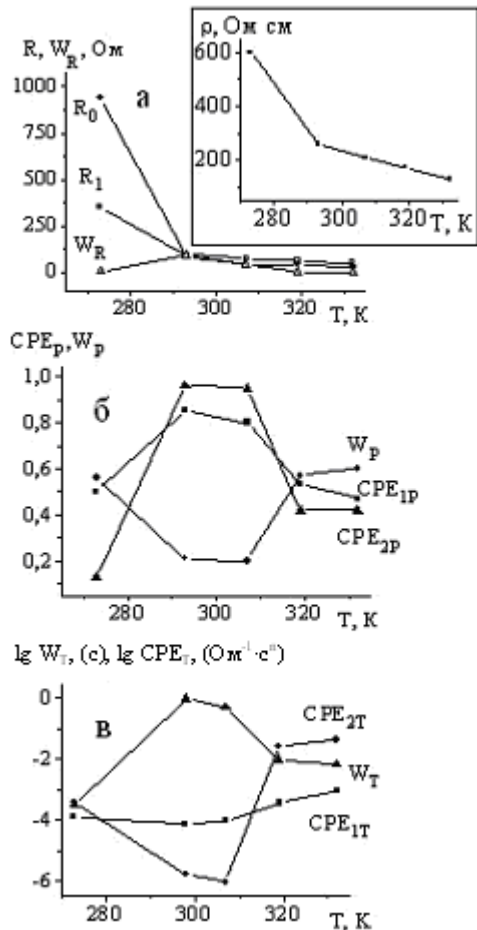


Рис. 11. Залежність параметрів еквівалентної електричної схеми від температури (Т, К) для годографів імпедансу системи $Li_xMo_2S_3 / 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} LiClO_4, PK, DME$

параметри електричної схеми практично не змінюються, тобто електродний процес стабільний. Екстремальні зміни виникають при охолодженні та нагріванні за межами $298 \div 307 \text{ К}$, тобто відбувається порушення стабільності через імовірні процеси: окиснення електроліту; хімічної нестійкості молібден сульфїду (перебудова структури молібден сульфїду та структури поверхневої плівки, тобто зниження гомогенності поверхні електрода через розчинення плівки); екстремальна зміна електропровідності електроліту, електропровідності молібден сульфїду. Визначено, що забезпечення ефективного перетворення Mo_2S_3 в літєвому акумуляторі з електролітом $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} LiClO_4, PK, DME$ може бути гарантовано при температурах $298 \div 307 \text{ К}$.

За даними імпедансної спектроскопії (рис. 10) встановлено еволюцію параметрів ($R_0, R_1, CPE_{1P}, CPE_{1T}, CPE_{2P}, CPE_{2T}, W_R, W_T, W_P$) електродного процесу (рис. 11) в залежності від температури в інтервалі $273 \div 332 \text{ К}$. Параметри відображають електродні процеси, пов'язані з подоланням енергії перенесення заряду і маси, а також з імпедансною поведінкою, викликаною фрактальністю поверхневої структури.

Установлено, що тип контролю електродного процесу даної системи змінюється неодноразово в інтервалі використаних температур (від елемента резистора до елементів псевдоємності та дифузійного контролю). В інтервалі $298 \div 307 \text{ К}$

ВИСНОВКИ

1. Визначено фізико-хімічні, структурні параметри, термічну стійкість, морфологію поверхні електрохімічно синтезованих молібден оксидних та молібден сульфідних сполук у зв'язку з їх електрохімічними характеристиками в макетному літєвому акумуляторі. Значними важелями керування хімічним складом одержаного спектра продуктів електрохімічного синтезу нанометрового рівня (Mo_4O_{11} , Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, MoO_3 , NiO , Mo_3S_4 , Mo_2S_3 , MoS_2 , Co_3S_4 , Co_4S_3 , NiS , Ni_3S_4 , Ni_2S_3 , $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Na_4MoO_5 , NiMo_2S_4 , NiMoS_2) є хімічний склад електроліту осадження, природа катіона (Na^+ - або NH_4^+ -) та режим термооброблення синтезованих матеріалів. Підвищеними електрохімічними характеристиками з синтезованого ряду сполук володіють: оксид Mo_4O_{11} , з NH_4^+ -молібданого електроліту, та суміш сульфідів (Mo_2S_3 , Co_3S_4 , Co_4S_3), з Na^+ -молібданого електроліту зі співвідношенням компонентів $\text{Mo}:\text{Co}:\text{S}=4:2:1$, які оброблені при 180°C .

2. На підставі даних імпедансної спектроскопії запропонована еквівалентна схема електродного процесу, яка моделює електрохімічну поведінку дослідженої системи, та розраховані значення її параметрів. За допомогою визначених кінетичних параметрів інтеркаляції іонів літію в Mo_2S_3 (густина струму обміну i_0 , коефіцієнта масоперенесення D_m , константи швидкості реакції переносу заряду K_s , константи швидкості масоперенесення K_g , енергії активації окремих стадій електродного процесу: міграції / дифузії в електроліті, перенесення заряду через межу електрод / електроліт, масоперенесення в об'ємі електрода) встановлено змішаний контроль стадій перенесення заряду та масоперенесення в електродному процесі. Визначено температурну область ($298\div 307\text{K}$) гарантованого ефективного перетворення $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в літєвому акумуляторі з електролітом $1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ LiClO_4 , ПК, ДМЕ.

На підставі одержаних значень коефіцієнта масоперенесення D_m за методом релаксації потенціалу після виключення струму визначено, що коефіцієнт D_m змінюється нелінійно в залежності від ступеня розрядження Mo_2S_3 зі значеннями одного порядку $10^{-11}\text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ з можливістю фазового переходу за потенціалом $1,42\text{ В}$.

3. Вперше вдосканалено спосіб електрохімічного осадження молібден сульфідів з молібдатних розчинів за допомогою попереднього цинкатного оброблення тонкої алюмінієвої основи (товщиною 10 мкм), що дозволило одержати осади молібден сульфідів з підвищеним співвідношенням маси активного електродного компонента до маси основи.

Вперше вдосканалено спосіб синтезу тонкошарових молібден сульфідів шляхом заміни Ni^{2+} -добавки на Co^{2+} -добавку в електроліті осадження, що дозволило підвищити стабільність електрохімічних характеристик молібден сульфідів в літєвому акумуляторі.

4. На підставі одержаного у роботі комплексу наукових результатів встановлено, що синтезовані тонкошарові молібден оксиди, молібден сульфідів та їх суміші масою $1,0\div 25,0\text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ з температурою оброблення 180°C можуть бути використані в літєвих первинних ХДС і мікроакумуляторах з рідинним і полімерним електролітами з забезпеченням протягом більш як 120 циклів розрядної

ємності $200 \div 250 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$; а також оксид Mo_4O_{11} – в літій-іонній системі з розрядною ємністю $400 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при густині струму до $500 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Апостолова Р.Д. Морфологія поверхні електролітичних оксидів молібдену для катодів літійових акумуляторів / Р.Д. Апостолова, В.М. Нагірний, П.М. Літвін, М. Чуйко, **І.В. Кірсанова**, О.М. Шембель // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 5. – С. 91-93. *Особистий внесок здобувача: складання макетів, участь в аналізі та інтерпретації результатів, підготовки статті до друку.*

2. Апостолова Р.Д. Імпедансна спектроскопія в дослідженні електролітичних оксидно-сульфідних сполук у літійових акумуляторах / Р.Д. Апостолова, **І.В. Кірсанова**, О.М. Шембель // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 2. – С. 176-180. *(Одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, комп'ютерне моделювання імпедансних спектрів, участь в інтерпретації результатів.)*

3. Шембель Е.М. Транспорт ионов лития в е-оксисульфиды и сульфиды молибдена / Е.М. Шембель, Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, **И.В. Кирсанова** // «Вісник Харківського Національного Університету». – 2005. – № 648, вип. 12(35). – С. 245-248. *(Одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, розрахування значення D_m за методом релаксації потенціалу, участь в аналізі та інтерпретації результатів, підготовки статті до друку.)*

4. Shembel E. Electrolytic molybdenum oxides in lithium batteries / E. Shembel, R. Apostolova, V. Nagirny, **I. Kirsanova**, Ph. Grebenkin, P. Lytvyn // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2005. – Vol. 9, № 2. – P. 96-105. *(Здійснення експериментальних досліджень, участь в аналізі та інтерпретації результатів.)*

5. Шембель Е.М. Тонкослойные электролитические оксисульфиды молибдена для катодов литиевых аккумуляторов / Е.М. Шембель, Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, **И.В. Кирсанова** // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 12. – С. 1465-1475. *(Розроблення методики, одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, участь в аналізі та інтерпретації результатів.)*

6. **Кірсанова І.В.** Визначальна стадія реакції інтеркаляції іонів літію в електролітичний оксисульфід молібдену / **І.В. Кірсанова**, Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, О.М. Шембель // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 6. – С. 167-169. *(Здійснення електрохімічних досліджень, участь в інтерпретації результатів.)*

7. Shembel E. Electrolytic molybdenum sulfides for thin-layer lithium power sources / E. Shembel, R. Apostolova, **I. Kirsanova**, V. Tysyachny // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2008. – Vol. 12, № 9. – P. 1151-1157. *(Одержання електродів, складання макетів, здійснення експериментальних досліджень, участь в інтерпретації результатів.)*

8. **Кірсанова І.В.** Температурні ефекти в системі Mo_2S_3 –електрод / електроліт Li-акумулятора за даними імпедансної спектроскопії / **І.В. Кірсанова**, Р.Д. Апостолова // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 5. – С. 17-23. *(Одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень,*

комп'ютерне моделювання імпедансних спектрів, математичне оброблення даних, участь в аналізі та інтерпретації результатів.)

9. Пат. 79038 Україна, МПК H01M 4/24, 4/28, 4/36. Спосіб одержання активного катодного матеріалу для літєвих акумуляторів / Шембель О.М., Нагірний В.М., Апостолова Р.Д., Новак П.Я., **Кірсанова І.В.** (Україна); заявник та патентовласник УДХТУ та ДПП «ЕНЕР1». – № а200508052; заявл. 15.08.2005; опубл. 10.05.2007, Бюл. № 6. – 8 с. : 3 іл. (Розроблення методики, одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, участь в інтерпретації результатів.)

10. Пат. 81846 Україна, МПК H01M 4/06. Спосіб отримання катода для літєвих акумуляторів / Апостолова Р.Д., Нагірний В.М., **Кірсанова І.В.**, Банник Н.Г., Шембель О.М. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – № а2006 04872; заявл. 03.05.06; опубл. 11.02.08, Бюл. № 3. – 8 с. : 3 іл. (Розроблення методики, одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, участь в інтерпретації результатів, підготування патенту.)

11. **Кірсанова І.В.** Электролитические оксиды молибдена в литиевых химических источниках тока с полимерным электролитом / **И.В. Кирсанова**, Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, В.М. Нагирный, Е.М. Шембель // I Міжнар. наук.-техн. конфер. : тези допов. I Міжнар. наук.-техн. конфер. студ. та аспір. (УДХТУ, Дніпропетровськ, 26-28 травня, 2003 р.). – Дніпропетровськ, 2003. – С. 35-36. (Приготування полімерних електролітів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, участь в аналізі та інтерпретації результатів, написання тез доповіді.)

12. Апостолова Р.Д. Электролитические оксиды молибдена в макетах литиевых аккумуляторов / Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, В.М. Нагирный, **И.В. Кирсанова**, Е.М. Шембель // Перспективні електрохімічні системи для хімічних джерел струму : тези допов. Міжнар. наук.-практ. конфер. (НТУУ «КПІ», Київ, 17-19 вересня, 2003 р.). – К., 2003. – С. 32-34. (Приготування полімерних електролітів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, участь в аналізі та інтерпретації результатів, написання тез доповіді.)

13. Апостолова Р.Д. Определение кинетических параметров процессов интеркаляции / деинтеркаляции ионов лития в оксидномолибденовый электродный материал литиевых источников тока / Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, В.М. Нагирный, **И.В. Кирсанова**, Е.М. Шембель // Перспективні електрохімічні системи для хімічних джерел струму : тези допов. Міжнар. наук.-практ. конфер. (НТУУ «КПІ», Київ, 17-19 вересня, 2003 р.). – К., 2003. – С. 70-72. (Приготування полімерних електролітів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, розрахування кінетичних параметрів, участь в аналізі та інтерпретації результатів, написання тез доповіді.)

14. Shembel E. Electrolytic oxides of transition metal in the anodes of lithium rechargeable batteries / E. Shembel, R. Apostolova, V. Nagirny, V. Tsyachny, **I. Kirsanova** // 4th Advanced Batteries and Accumulators – ABA-2003 : abstract International Conference (Brno, Czech Republic, 2003). – С. 24. (Одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, участь в аналізі та інтерпретації результатів.)

15. Shembel E. Electrolytic molybdenum oxides in primary and secondary lithium power sources / E. Shembel, P. Novak, V. Tsyachny, A. Markevich, R. Apostolova, **I. Kirsanova** // 2004 Joint International Meeting : abstract 206th Meeting of the Electrochem. Soc. (Honolulu, Hawaii, October 3-8, 2004). – Honolulu, Hawaii, 2004. –

Abs. 597. *(Складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, математичне оброблення даних, участь в аналізі та інтерпретації результатів.)*

16. Shembel E. Thin layer molybdenum oxysulfides for lithium secondary batteries with liquid and polymer electrolytes / E. Shembel, R. Apostolova, V. Nagirny, **I. Kirsanova**, S. Chivikov // 5th Advanced Batteries and Accumulators – ABA-2004 : abstract International Conference (Brno, Czech Republic, 2004). – Abs. 2. *(Приготування полімерних електролітів, одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, участь в аналізі та інтерпретації результатів, підготування тез доповіді.)*

17. **Кирсанова І.В.** Определение кинетических параметров интеркаляции / деинтеркаляции ионов лития в электролитических оксидах молибдена методом импедансной спектроскопии / **И.В. Кирсанова**, Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, Е.М. Шембель // II Всеукр. конфер. : тези допов. II Всеукр. конфер. молод. вчених з актуальних питань хімії (ДНУ, Днепропетровск, 2004 р.). – Днепропетровск, 2004. – С. 135. *(Одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, математичне оброблення даних, участь в аналізі та інтерпретації результатів, підготування тез доповіді.)*

18. **Кирсанова І.В.** Электролитические оксиды и оксисульфиды молибдена в литиевых химических источниках тока / **И.В. Кирсанова** // II Міжнар. конфер. по хімії та новітнім технологіям : тези допов. II Міжнар. конфер. по хімії та новітнім технологіям студ. та аспір. (УДХТУ, Дніпропетровськ, 26-28 травня, 2005 р.). – Дніпропетровськ, 2005 р. – С. 88. *(Одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, математичне оброблення даних, участь в аналізі та інтерпретації результатів, написання тез доповіді.)*

19. Shembel E.M. Impedance spectroscopy at lithium ion transport investigation in electrolytic molybdenum oxides and oxysulfides / E.M. Shembel, R. D. Apostolova, V.P. Tysyachny, **I.V. Kirsanova** // Kinetics of electrode processes : abstract VIII International Frumkin Symposium (Moscow, 18-22 October, 2005). – Moscow, 2005. – P. 156. *(Одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, математичне оброблення даних, участь в аналізі та інтерпретації результатів, підготування тез доповіді.)*

20. Apostolova R. Kinetic parameters of Li⁺ intercalation in electrolytic molybdenum oxysulfides / R. Apostolova, V. Tysyachny, **I. Kirsanova**, E. Shembel // 7th Advanced Batteries and Accumulators – ABA-2006 : abstract International Conference (Brno, Czech Republic, 2006). – File 9. *(Приготування полімерних електролітів, одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, участь в аналізі та інтерпретації результатів.)*

21. **Кирсанова І.В.** Вплив температури на кінетичні параметри процесу інтеркаляції іонів літію в електролітичний оксисульфід молибдену / **І.В. Кирсанова**, Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячный, О.М. Шембель // II Всеукр. наук.-практ. конфер. : тези допов. II Всеукр. наук.-практ. конфер. студ., аспір. та молод. вчених (НТУУ «КПІ», ХТФ, Київ, 2007 р.). – К., 2007. – С. 67. *(Одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, розрахування кінетичних параметрів, участь в аналізі та інтерпретації результатів.)*

22. **Кирсанова И.** Закономерности электрохимической интеркаляции лития в электролитические оксисульфиды молибдена / **И. Кирсанова**, Д. Стрига // Хімія та сучасні технології : тези допов. III Міжнар. наук.-техн. конфер. студ., аспір. та молод. вчених (ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ, 23 травня, 2007). –

Дніпропетровськ, 2007. – С. 55. *(Одержання електродів, складання макетів, здійснення електрохімічних досліджень, участь в аналізі та інтерпретації результатів, підготування тез доповіді.)*

23. Подельошкіна Ю.М. Аналіз деградації електролітичних графітізованих сульфідів перехідних металів в реакції з літєм за методом спектроскопії електрохімічного імпедансу / Ю.М. Подельошкіна, **І.В. Кірсанова**, Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоєць, О.М. Шембель // IV Міжнар. конфер. : тези допов. IV Міжнар. конфер. студ., аспір. та молод. вчених з хімії та хімічної технології (НТУУ «КПІ», Київ, 4-6 квітня, 2012 р.). – К., 2012. – С. 149. *(Здійснення електрохімічних досліджень, комп'ютерне моделювання імпедансних спектрів, участь в аналізі та інтерпретації результатів.)*

24. **Кірсанова І.В.** Гидрофилизированные многостенные углеродные нанотрубки в макетном литиевом аккумуляторе / **І.В. Кірсанова**, Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоєць, Е.М. Шембель // VI Міжнар. конфер. по хімії та новітнім технологіям : тези допов. VI Міжнар. конфер. по хімії та новітнім технологіям для студ. та аспір. (ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ, 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – С. 192. *(Здійснення електрохімічних досліджень, участь в аналізі та інтерпретації результатів, підготування тез доповіді.)*

25. Apostolova R.D. Composite Films of Electrolytic Fe,Ni,Co,Mo-Sulfides and MnO₂ Dioxide with Carbon Nanotubes in Redox Reaction with Lithium / R.D. Apostolova, R.P. Pescov, O.V. Kolomojets, **I.V. Kirsanova**, E.M. Shembel // Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems : abstract XIV International Conference (Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 20-25, 2013). – Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013. – P. 509. *(Здійснення електрохімічних досліджень, участь в аналізі та інтерпретації результатів.)*

26. **Кірсанова І.В.** Сравнение тонкослойных электролитически полученных оксидов и сульфидов молибдена для литиевых химических источников тока / **І.В. Кірсанова**, Р.Д. Апостолова, Е.М. Шембель // Хімія та сучасні технології : тези допов. V Міжнар. наук.-техн. конфер. студ., аспір. та молод. вчених (ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ, травень, 2015р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 104. *(Здійснення електрохімічних досліджень, участь в аналізі та інтерпретації результатів.)*

АНОТАЦІЯ

Кірсанова І.В. Тонкошарові оксидно- і сульфідно-молібденові електроди у літєвих хімічних джерелах струму. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія. – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, 2016.

В дисертації визначено взаємозв'язок між фізико-хімічними, структурними характеристиками, морфологією поверхні синтезованих матеріалів та їх енергетичними параметрами (розрядна ємність, ефективність кулонівського перетворення) і кінетичними параметрами (коефіцієнт масоперенесення в об'ємі електрода D_m ; густина струму обміну i_0 ; константа швидкості реакції перенесення заряду K_s ; константа швидкості масоперенесення K_g ; енергія активації окремих стадій електродного процесу E_a) в редокс-реакції з літєм в неводних електролітах.

За допомогою визначених кінетичних параметрів інтеркаляції іонів літію в Mo_2S_3 встановлено змішаний контроль стадій перенесення заряду та масоперенесення в електродному процесі. Визначено температурну область (298÷307K) гарантованого ефективного перетворення $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ у літійовому акумуляторі з електролітом 1 моль·л⁻¹ LiClO_4 , ПК, ДМЕ.

Підвищеними електрохімічними характеристиками з синтезованого спектру сполук нанометрового рівня володіють: оксид Mo_4O_{11} та суміш сульфідів Mo_2S_3 , Co_3S_4 , Co_4S_3 .

На підставі одержаного у роботі комплексу наукових результатів встановлено, що синтезовані тонкошарові оксидно- і сульфідно-молібденові електроди можуть бути використані в літійових первинних ХДС та мікроакумуляторах з рідинним і полімерним електролітами з забезпеченням протягом більш як 120 циклів розрядної ємності 200÷250 мА·год·г⁻¹; а також оксид Mo_4O_{11} – в літій-іонній системі з розрядною ємністю 400 мА·год·г⁻¹ при густині струму до 500 мкА·см⁻².

Вперше вдосканалено спосіб електрохімічного осадження молібден сульфідів з молібдатних розчинів за допомогою попереднього цинкатного оброблення тонкої алюмінієвої основи та шляхом заміни Ni^{2+} -добавки на Co^{2+} -добавку в електроліті осадження, що дозволило підвищити співвідношення маси активного електродного компонента в осаді до маси основи та стабільність електрохімічних характеристик молібден сульфідів в літійовому акумуляторі.

Ключові слова: молібден оксиди, молібден сульфідни, електрохімічний синтез, літійовий акумулятор, інтеркаляція / деінтеркаляція, ємність, кінетичні параметри.

АННОТАЦИЯ

Кирсанова И.В. Тонкослойные оксидно- и сульфидно-молибденовые электроды в литиевых химических источниках тока. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. – Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, 2016.

В диссертации установлена взаимосвязь между физико-химическими, структурными параметрами, морфологией поверхности электрохимически синтезированных молибден оксидных и молибден сульфидных соединений и их энергетическими параметрами (разрядная ёмкость, эффективность кулоновского преобразования) и кинетическими параметрами (коэффициент массопереноса в объёме электрода D_m ; плотность тока обмена i_0 ; константа скорости реакции переноса заряда K_s ; константа скорости массопереноса K_g ; энергия активации E_a отдельных стадий электродного процесса: миграции / диффузии в электролите, переноса заряда через границу электрод / электролит, массопереноса в объёме электрода) в редокс-реакции с литием в неводных электролитах; температурная область эффективного преобразования синтезированного молибден сульфида Mo_2S_3 при взаимодействии с литием в неводном электролите 1 моль·л⁻¹ LiClO_4 , ПК, ДМЭ; усовершенствован способ электрохимического синтеза тонкослойных молибден

сульфидов и их смесей с молибден оксидами из водных молибдатных растворов (подготовка металлической основы и процесса электролиза).

Значительными рычагами управления химическим составом полученного спектра продуктов электрохимического синтеза нанометрового уровня (Mo_4O_{11} , Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, MoO_3 , NiO , Mo_3S_4 , Mo_3S_2 , Mo_2S_3 , MoS_2 , Co_3S_4 , Co_4S_3 , NiS , Ni_3S_4 , Ni_2S_3 , $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Na_4MoO_5 , NiMo_2S_4 , NiMoS_2) являются химический состав электролита осаждения, природа катиона (Na^+ - или NH_4^+ -) и режим термообработки синтезированных материалов. Повышенными электрохимическими характеристиками из синтезированных соединений владеют: оксид Mo_4O_{11} из NH_4^+ -молибданого электролита и смесь сульфидов Mo_2S_3 , Co_3S_4 , Co_4S_3 из Na^+ -молибдатного электролита, обработанные при 180°C .

На основе данных импедансной спектроскопии предложена эквивалентная схема электродного процесса, которая моделирует электрохимическое поведение исследуемой системы, и рассчитаны ее параметры. С помощью установленных кинетических параметров интеркаляции ионов лития в Mo_2S_3 определён смешанный контроль стадий переноса заряда и массопереноса в электродном процессе. Установлена температурная область ($298\div 307\text{K}$) гарантированного эффективного преобразования $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в литиевом аккумуляторе с электролитом $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{LiClO}_4$, ПК, ДМЭ.

На основе полученных значений коэффициента массопереноса D_m , определенных по методу релаксации потенциала после выключения тока, установлено, что коэффициент D_m изменяется нелинейно в зависимости от степени литирования Mo_2S_3 со значениями одного порядка $10^{-11} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ с возможным фазовым переходом при потенциале $1,42 \text{ В}$ относительно Li / Li^+ -электрода.

Впервые усовершенствован способ электрохимического осаждения молибден сульфидов из молибдатных электролитов на тонкой (10 мкм) алюминиевой основе, что позволяет получать осадки молибден сульфидов с повышенным отношением активной массы к массе основы.

Впервые усовершенствован способ электрохимического синтеза тонкослойных молибден сульфидов заменой Ni^{2+} -добавки на Co^{2+} -добавку в электролите осаждения, что повысило стабильность электрохимических характеристик молибден сульфидов в литиевом аккумуляторе.

На основании полученного в работе комплекса научных результатов установлено, что синтезированные тонкослойные оксидно- и сульфидно-молибденовые электроды могут быть использованы в литиевых элементах и микроаккумуляторах с жидким и полимерным электролитами, обеспечивающих разрядную ёмкость $200\div 250 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на протяжении более 120 циклов; а также Mo_4O_{11} -электрод – в литий-ионной системе с разрядной ёмкостью $400 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при плотности тока до $500 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$.

Ключевые слова: молибден оксиды, молибден сульфиды, электрохимический синтез, литиевый аккумулятор, интеркаляция / деинтеркаляция, ёмкость, кинетические параметры.

SUMMARY

Kirsanova I.V. Thin-layer oxide- and sulfide-electrodes in lithium power sources. – Manuscript.

Dissertation for the degree of Candidate of Science on speciality 02.00.05 – electrochemistry. – State Higher Educational Institution «Ukrainian State University of Chemical Technology», Dnepropetrovsk, 2016.

The correlation between the physical-chemical and structural characteristics, surface morphology of synthesized products and their energetic characteristics (discharge capacity, efficiency of coulomb transformation) and kinetic parameters (coefficient of the mass transfer in the electrode volume D_m ; density of exchange current i_0 ; constancy of the reaction rate of the charge transfer K_s , constancy of the mass transfer rate K_g ; activation energy of the individual stages of the electrode process E_a) in redox reaction with lithium in nonaqueous electrolytes were determined in the dissertation.

By means the determined kinetic parameters of the intercalation Li^+ in Mo_2S_3 the mixed control of the electrode process is limited by stages such as the charge transfer and the mass transfer was determined. The temperature range (298÷307K) of the guarantee effective transformation of $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ in lithium accumulator with the electrolyte $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ LiClO_4 , PC, DME were determined.

Mo_4O_{11} oxide and the mixture of Mo_2S_3 , Co_3S_4 , Co_4S_3 have the highest electrochemical characteristics in the series of synthesized combinations.

It was established on the base of the complex of scientific data obtained in the work that synthesized thin-layer oxides and sulfides and their mixtures with mass of $1.0\div 25.0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ at temperature treatment of 180°C could be used in lithium micro-cells and accumulators with liquid and polymer electrolytes that possess the capacity of $200\div 250 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (120 cycles) and also Mo_4O_{11} oxide – in lithium-ion systems with discharge capacity of $400 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at current density of $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

First the conditions of the electrochemical deposition of molybdenum sulfides from molybdate electrolytes using the preliminary zinkate activation of Al-base and exchange of Ni^{2+} -addition on Co^{2+} -addition in electrolyte of the deposition were improved, that increases the relation of active component mass to the base mass and the stability of the electrochemical characteristics of molybdenum sulfides in lithium accumulator.

Key words: molybdenum oxide, molybdenum sulfide, intercalation / deintercalation, lithium accumulator, electrochemical synthesis, capacity, and kinetic parameters.