

Для цитирования:

Опра Д.П., Гнеденков С.В., Лапташ Н.М., Соколов А.А., Синебрюхов С.Л. Оксифторид молибдена – материал положительного электрода Li-ионного аккумулятора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 63–70.

For citation:

Opra D.P., Gnedenkov S.V., Laptash N.M., Sokolov A.A., Sinebryukhov S.L. Molybdenum oxyfluoride as material of positive-electrode for Li-ion battery. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 63–70.

УДК 544.643.076.2; 544.6.076.324.4

Д.П. Опра, С.В. Гнеденков, Н.М. Лапташ, А.А. Соколов, С.Л. Синебрюхов

Денис Павлович Опра (✉)

Группа химических источников тока, Институт химии ДВО РАН, 159, пр. 100-летия Владивостока, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: ayacks@mail.ru (✉)

Сергей Васильевич Гнеденков

Отдел электрохимических систем и процессов модификации поверхности, Институт химии ДВО РАН, 159, пр. 100-летия Владивостока, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: svg21@hotmail.com

Наталья Михайловна Лапташ

Лаборатория оптических материалов, Институт химии ДВО РАН, 159, пр. 100-летия Владивостока, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: laptash@ich.dvo.ru

Александр Александрович Соколов

Группа химических источников тока, Институт химии ДВО РАН, 159, пр. 100-летия Владивостока, Владивосток, Российская Федерация, 690022

Кафедра судовой энергетики и автоматики, Дальневосточный федеральный университет, 8, ул. Суханова, Владивосток, Российская Федерация, 690091

E-mail: alexsokol90@mail.ru

Сергей Леонидович Синебрюхов

Лаборатория нестационарных поверхностных процессов, Институт химии ДВО РАН, 159, пр. 100-летия Владивостока, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: sls@ich.dvo.ru

ОКСИФТОРИД МОЛИБДЕНА – МАТЕРИАЛ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА Li-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Li-ионные аккумуляторы широко используются в качестве источников питания для портативной техники (планшетов, смартфонов, фотоаппаратов, ноутбуков и т.п.), медицинского оборудования и электроинструмента. В то же время, перспективы применения Li-ионных аккумуляторов в энергообеспечивающих узлах гибридного и электроавтотранспорта, модулей резервного бесперебойного питания, подводной робототехники определяются разработкой новых катодных материалов, характеризующихся высоким энергозапасом. Оксиды переходных металлов (например, MoO₃, V₂O₅ и др.), представляют собой перспективные катодные материалы для Li-ионных аккумулято-

ров. Достоинствами оксидов переходных металлов в сравнении с традиционными материалами положительного электрода (LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4) является повышенная теоретическая удельная емкость. В то же время, слабая обратимость электрохимического процесса препятствует их потенциальному применению. При этом известно, что частичное замещение кислорода фтором способствует повышению стабильности циклирования и вместе с тем надежности материалов. В настоящей работе, нестехиометрический оксифторид молибдена, $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$, ромбической структуры с параметрами ячейки, близкими к слоистому MoO_3 , синтезирован твердофазным методом. С использованием рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии изучены структурные и морфологические особенности оксифторида молибдена. Методом электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что частичное замещение O^{2-} анионами F^- в структуре MoO_3 приводит к повышению электропроводности ($1,8 \cdot 10^{-6}$ См/см для $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ против $4,4 \cdot 10^{-9}$ См/см для MoO_3), что связано с перераспределением заряда в решетке, приводящем к понижению в некоторой мере степени окисления молибдена за счет появления Mo^{5+} . В рамках данного исследования оксифторид молибдена оценен в качестве катодного материала Li-ионного аккумулятора. В частности, посредством гальваностатического разряда/заряда показано, что $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ характеризуется повышенной стабильностью циклирования по сравнению с MoO_3 , вследствие ослабления электростатического взаимодействия между ионами Li^+ и слоями искаженных октаэдров MoO_6 . 10-кратное циклирование оксифторида молибдена при плотности тока 30 мА/г в диапазоне от 3,5 до 1,5 В показало, что его обратимая емкость составляет 160 мА·ч/г, в то время как емкость MoO_3 не превышает 120 мА·ч/г. Методом циклической вольтамперометрии изучен механизм электрохимического взаимодействия оксифторида молибдена с ионами Li^+ . Полученные данные отражают перспективность разработанного способа модификации положительного электрода Li-ионного аккумулятора на основе оксида переходного металла.

Ключевые слова: Li-ионный аккумулятор; катод; MoO_3 ; оксифторид молибдена; необратимая емкость; циклируемость

D.P. Opra, S.V. Gnedenkoy, N.M. Laptash, A.A. Sokolov, S.L. Sinebryukhov

Denis P. Opra (✉)

Group of Power Sources, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: ayacks@mail.ru (✉)

Sergey V. Gnedenkoy

Department of Electrochemical Systems and Processes of Surface Modification, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: svg21@hotmail.com

Nataliya M. Laptash

Laboratory of Optic Materials, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: laptash@ich.dvo.ru

Alexander A. Sokolov

Group of Power Sources, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia

Department of Marine Energy and Automation, Far Eastern Federal University, st. Suhanova, 8, Vladivostok, Russia, 690091

E-mail: alexsokol90@mail.ru

Sergey L. Sinebryukhov

Laboratory of Nonstationary Surface Processes, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: sls@ich.dvo.ru

MOLYBDENUM OXYFLUORIDE AS MATERIAL OF POSITIVE-ELECTRODE FOR Li-ION BATTERY

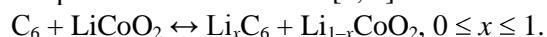
Li-ion batteries have widely used as a power sources for portable electronics (tablets, smartphones, cameras, notebooks, etc.), medical devices, and electric tools. At the same time, the application of Li-ion batteries technology for hybrid and electric vehicles, uninterruptible power supplies, unmanned underwater vehicles, etc. depends on designing of new electrode materials with high energy storage capacity. Transition metals oxides (for example, MoO_3 , V_2O_5 , etc.) are very promising cathode materials for Li-ion batteries. They have high theoretical specific capacities in comparison with conventional positive electrode materials (LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4). However, low reversibility of the electrochemical process limits their use. At the same time, it is well known that partial substitution of the O atoms on F atoms improves the cycling stability of electrode materials. Within the scopes of the present work, nonstoichiometric orthorhombic molybdenum oxyfluoride, $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$, with the lattice parameters close to the layered MoO_3 has been synthesized by solid-phase method. The structural and morphological features of $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$ were investigated by the X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. According to the electrochemical impedance spectroscopy data the the substitution of the O atoms on F atoms in MoO_3 structure leads to conductivity increasing from $4.4 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ (MoO_3) to $1.8 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ($\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$) due to charge redistribution in the crystal lattice resulting from the reduction of Mo^{6+} to Mo^{5+} . The molybdenum oxyfluoride was investigated as a cathode for the Li-ion battery. In particular, galvanostatic discharge/charge measurements showed that $\text{MoO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$ exhibits a higher cycling stability in comparison with molybdenum oxide due to shielding the electrostatic interaction between the Li^+ and MoO_6 layers. It was established that molybdenum oxyfluoride yields higher reversible capacity (160 mAh g^{-1}) after 10-fold cycling at a current density of 30 mA/g in the range from 3.5 to 1.5 V in comparison with MoO_3 (120 mAh g^{-1}). The electrochemical reaction mechanism has been investigated by the cyclic voltammetry method. Thus, the obtained results represent that the suggested method for modification of positive electrode material based on transition metal oxide is efficient in terms of the electrochemical performance of the battery systems.

Key words: Li-ion battery; cathode; MoO_3 ; molybdenum oxyfluoride; irreversible capacity; cycling stability

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день Li-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются одними из наиболее востребованных источников питания. В традиционном ЛИА роль положительного электрода выполняет литированный оксид металла (как правило LiCoO_2 , реже – LiNiO_2 , LiMn_2O_4), а отрицательно-

го – углеродный материал (обычно графит), интеркалированный ионами Li^+ [1, 2]:



Использование литированного оксида металла обеспечивает высокое рабочее напряжение ЛИА (3,3-3,9 В). Однако, несмотря на то, что максимальная теоретическая емкость литированного оксида кобальта достигает $274 \text{ mA}\cdot\text{ч/g}$, практиче-

ская – не превышает 150 мА·ч/г, что связано с необратимыми структурными изменениями при извлечении более чем 50% Li^+ из LiCoO_2). Таким образом, недостаточная емкость (120-150 мА·ч/г.) в совокупности с токсичностью и дороговизной кобальта, низкой стабильностью литированного оксида никеля при циклировании, снижением емкости литий-марганцевой шпинели при повышенных плотностях тока в значительной степени затрудняют расширение области применения литий-ионных аккумуляторов традиционной конструкции [3, 4]. В этом ключе фундаментальной задачей является разработка экологически безопасных материалов положительных электродов ЛИА, обладающих повышенными удельными характеристиками.

Оксид молибдена MoO_3 , обладающий слоистой структурой ромбической сингонии, представляет собой перспективный материал для внедрения ионов Li^+ , а, следовательно, для его использования в ЛИА. Слоистая структура α - MoO_3 (пр. гр. *Pbnm*) построена из искаженных октаэдров MoO_6 , связанных между собой ребрами в направлении (001) и вершинами в направлении (100). Взаимодействие между слоями осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса, действующих между атомами кислорода. Два типа пустот в структуре α - MoO_3 (тетраэдрические и октаэдрические) доступны для размещения ионов, таких как литий [5]. Максимальная теоретическая удельная емкость MoO_3 относительно Li^+/Li достигает $C = 1117$ мА·ч/г, а изменение объема при литировании не превышает 4% [6, 7]. Основными недостатками оксида молибдена являются низкая электропроводность и затрудненная твердотельная диффузия Li^+ [8, 9]. По мнению ряда исследователей, многообещающим способом модифицирования оксидных материалов электродов ЛИА является частичное замещение кислорода фтором. Например, в [10-12] показано, что введение незначительного количества F^- в $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ повышает стабильность при циклировании, в том числе при высокой плотности тока вплоть до 10С.

В настоящей работе, осуществлен синтез оксифторида молибдена $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$, оценена перспективность его использования в качестве катода ЛИА в сравнении с оксидом молибдена MoO_3 .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Нестехиометрический оксифторид молибдена $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ получали твердофазным взаимодействием молибденовой кислоты (H_2MoO_4) и гидродифторида аммония (NH_4HF_2) в квазиизоба-

рических условиях при исходном мольном соотношении реагентов $\text{H}_2\text{MoO}_4:\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1 : (0,3-0,5)$ и температуре 420 ± 10 °С. Полученный $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ имел вид порошкообразного вещества синечерного цвета. Анализ физико-химических и электрохимических характеристик $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ проводили в сравнении с коммерческим MoO_3 (чистота 99,9%).

С целью усреднения материалов по гранулометрическому составу и повышения развитости поверхности проводили их измельчение в мельнице планетарного типа Fritch Pulverisette 7 premium line (ФРГ) в течение 20 циклов, каждый из которых включал активную (измельчение длительностью 10 мин при скорости 450 об/мин) и пассивную стадии (пауза длительностью 25 мин). Материал размольных стаканов и мелющих шаров – ZrO_2 .

Анализ морфологической структуры осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Наличие кристаллических фаз фиксировали посредством рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (ФРГ) в CuK_α -излучении. Отнесение рефлексов проводили с привлечением программного обеспечения EVA в соответствии с базой данных PDF-2 2006 г. выпуска. Электропроводность определяли методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) по двухэлектродной схеме при комнатной температуре с помощью системы Solartron SI 1260 (Великобритания). Расчет удельной проводимости осуществляли путем моделирования экспериментальных спектров параллельной R-CPE-цепочкой в диапазоне частот 100 Гц-10 кГц, в котором, как правило, оцениваются объемные свойства материала.

Электродную массу получали путем смешивания 80 мас.% активного компонента ($\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ или MoO_3), 10 мас.% электропроводной добавки (ацетиленовой сажи) и 10 мас.% связующего вещества (поливинилиденфторид, растворенный в N-метилпирролидоне при концентрации 0,025 г/см³). Пасту на медный токосъемник (толщина 10 мкм) наносили с помощью автоматического устройства МТИ EQ-AFA-I (США). Электродную пластину подвергали сушке в вакуумной печи МТИ DZF-6020-110P (США) при 60 °С в течение 12 ч. Рабочие электроды диаметром 1,5 см вырубали из электродной пластины с привлечением устройства МТИ EQ-T06-Disc (США). Толщина положительного электрода составляла 70 мкм. Содержание активного вещества на 1 см² электрода достигало 5 мг.

Источник тока изготавливали в сухом боксе Plas-Labs 890-NB (США) в атмосфере аргона с использованием двухэлектродной ячейки МТИ STC-19 (США). Диск металлического лития толщиной 0,1 мм использовали в качестве как противоэлектрода, так и электрода сравнения. При этом разряд ячейки соответствовал интеркаляции Li^+ в $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и MoO_3 , а заряд – деинтеркаляции. Электролит представлял собой 1 М раствор тетрафторбората лития LiBF_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана в соотношении 3 : 1. Сепаратор, изготовленный из полипропиленового нетканого материала, прокладывали между электродами. Время стабилизации напряжения разомкнутой цепи системы после сборки составляло не менее 10 ч.

Электрохимические испытания относительно Li^+/Li проводили с использованием потенциостата/гальваностата Solartron 1470E (Великобритания). Работоспособность электрохимической системы оценивали посредством гальваностатического разряда/заряда при плотности тока 30 мА/г в диапазоне от 3,5 до 1,5 В в течение 10 циклов. Электрохимическое поведение исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВ) при скорости развертки потенциала 100 мкВ/с в диапазоне от 3,5 до 1,5 В в течение 5 циклов. Для получения достоверных результатов измерения проводили на 5 однотипных ячейках.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и строение нестехиометрического оксифторида молибдена $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ описаны ранее [13, 14]. Результаты исследования, проведенного методом СЭМ (рис. 1), характеризующие размер частиц $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и коммерческого MoO_3 не обнаруживают существенных морфологических отличий между материалами после их измельчения. Результаты исследования микроструктуры при повышенном увеличении показывают высокоразвитую поверхность частиц, что потенциально способствует протеканию электрохимического взаимодействия с Li^+ ионами.

Данные рентгенофазового анализа $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и MoO_3 приведены на рис. 2. Пики на дифрактограммах соответствуют рефлексам, характерным для оксида молибдена $\alpha\text{-MoO}_3$ с ромбической кристаллической решеткой (JSCD № 01-089-5108, пространственная группа $Pbnm$). В целом после частичного замещения O^{2-} анионами F^- кристаллическая структура оксида молибдена сохраняется, в то же время, некоторое изменение параметров a , b и c (рис. 2) свидетельствует о

трансформации элементарной ячейки. Частичное замещение O^{2-} анионами F^- в структуре MoO_3 вызывает перераспределение заряда в решетке, приводящее к понижению в некоторой мере степени окисления молибдена за счет появления Mo^{5+} , что согласуется с данными [13, 14].

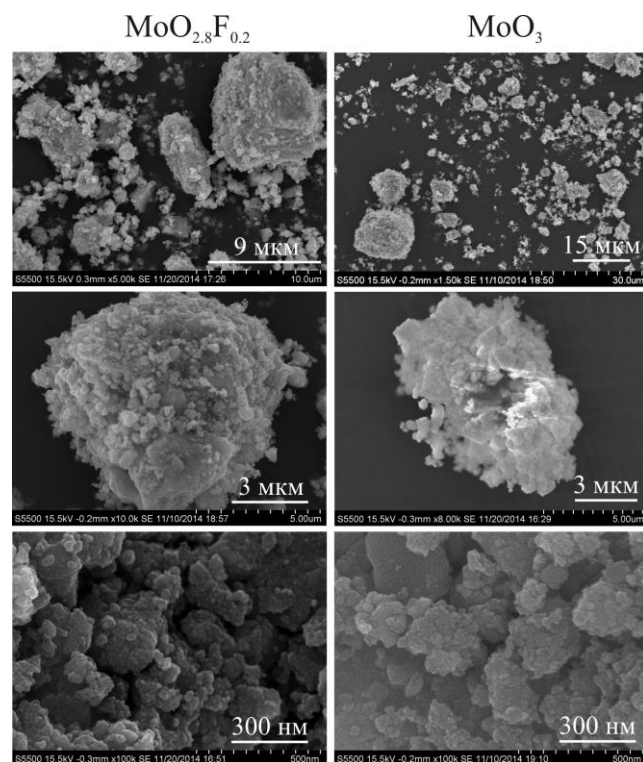


Рис. 1. СЭМ-изображения $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и MoO_3 , полученные при различном увеличении

Fig. 1. SEM-images of $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ and MoO_3 at different magnification

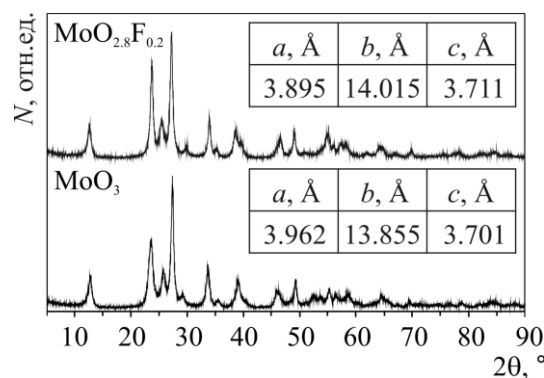


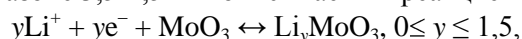
Рис. 2. Дифрактограммы $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и MoO_3 (N – интенсивность, θ – брегговский угол)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ and MoO_3 (N – intensity, θ – Bragg angle)

Согласно данным, полученным методом ЭИС, частичное замещение O^{2-} анионами F^- в структуре MoO_3 приводит к повышению электропроводности, что связано с перераспределением заряда в решетке. В частности, удельная электропро-

водность MoO_3 составила $4,4 \cdot 10^{-9}$ См/см, в то время как электропроводность оксифторида достигла величины $1,8 \cdot 10^{-6}$ См/см.

Результаты гальваностатического циклирования $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и коммерческого MoO_3 относительно Li^+/Li при плотности тока 30 мА/г в диапазоне 3,5–1,5 В представлены на рис. 3. Анализ полученных данных показывает, что начальная (интеркаляционная) емкость первого цикла $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и MoO_3 составляет 290 и 280 мА·ч/г соответственно. Согласно [15, 16] электрохимический токообразующий процесс, протекающий в диапазоне 3,5–1,5 В и описываемый реакцией



сопровождается интеркаляцией ионов Li^+ , как в тетраэдрические (между MoO_6 октаэдрами в пределах слоя) пустоты кристаллической решетки оксида молибдена, так и в октаэдрические (пространство между слоями MoO_6). На разрядных кривых данная особенность отражается изменением угла наклона в результате эволюции потенциала ячейки. В частности, внедрение Li^+ в тетраэдрические пустоты происходит при 2,7 В, в то время как интеркаляции между слоями соответствует диапазон от 2,5 до 1,5 В. При этом исследователи [15, 16] отмечают, что внедрение ионов лития в тетраэдрические пустоты кристаллической решетки оксида молибдена является слабообратимым процессом. Заряд первого цикла характеризует деинтеркаляцию катионов лития из $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и MoO_3 . Емкость оксифторида, реализованная на данном этапе, составила 245 мА·ч/г, в то время как эта величина для MoO_3 равна 230 мА·ч/г.

Внешний вид гальваностатических разрядных кривых пятого цикла соответствует результатам первоначального разряда. Емкость $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ в результате разряда пятого цикла составляет 230 мА·ч/г, в то время как для MoO_3 – 210 мА·ч/г. Соответствующие пятому циклу зарядные емкости $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и MoO_3 эквивалентны 220 и 190 мА·ч/г, соответственно.

Результаты, полученные в ходе десятикратного циклирования $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и MoO_3 относительно Li^+/Li , показывают снижение удельной емкости как для оксида, так и для оксифторида молибдена. В то же время интеркаляционная емкость $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ (170 мА·ч/г) превышает емкость MoO_3 (140 мА·ч/г). Значения зарядной емкости десятого цикла достигают 160 и 120 мА·ч/г для $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и MoO_3 , соответственно. Таким образом, эффективность использования оксифторида после десятого цикла разряда/заряда достигает 94%. Достигнутая емкость $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ не уступает результатам работ

[16–18], посвященным исследованию перспективности использования в качестве катода ЛИА оксида молибдена, состоящего из частиц микронного или даже субмикронного размера.

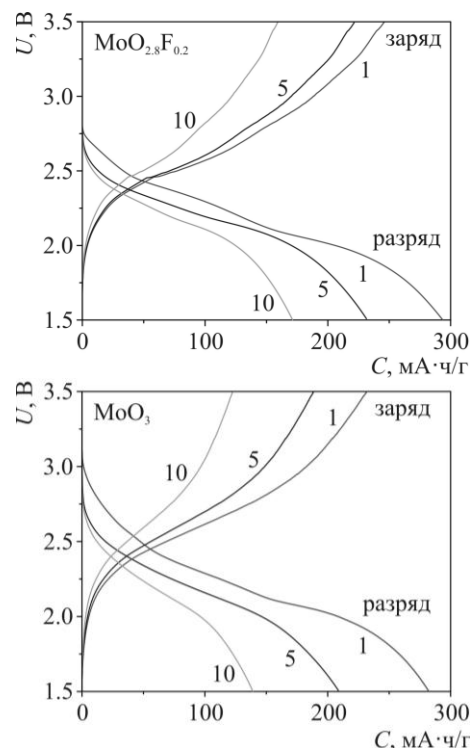


Рис. 3. Кривые разряда–заряда 1-го, 5-го и 10-го циклов $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и MoO_3 , полученные при плотности тока 30 мА/г в диапазоне от 3,5 до 1,5 В (U – потенциал электрода отн. Li^+/Li , C – удельная емкость)

Fig. 3. Discharge–charge curves for 1st, 5th and 10th cycles of $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ and MoO_3 , obtained at current density of 30 mA/g in the range from 3.5 to 1.5 V (U – electrode potential relative to Li^+/Li , C – specific capacity)

Полученные данные позволяют сделать вывод о повышенной обратимости интеркаляции – деинтеркаляции Li^+ в структуре оксифторида $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ по сравнению с MoO_3 . Согласно [13, 14] частичное замещение O^{2-} анионами F^- осуществляется по концевым позициям лиганда в полиэдре, что, по-видимому [19], приводит к ослаблению электростатического взаимодействия между ионами Li^+ и слоями MoO_3 . Перераспределение заряда в решетке способствует частичному понижению степени окисления молибдена, что приводит к повышению электропроводности на три порядка.

Циклические вольтамперограммы первого и пятого циклов разряда/заряда (рис. 4), описывающие интеркаляцию и деинтеркаляцию катионов Li^+ в структуру $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и MoO_3 , имеют вид, свойственный для процессов обратимого типа. Оксид и оксифторид молибдена характеризуются

схожим поведением ЦВ-кривых, присущим MoO_3 [19, 20], что говорит об общем реакционном механизме. Наличие пиков в катодных областях ЦВ-кривых первого цикла около 1,7-1,8 В, 2,1-2,2 В, 2,3-2,4 В и 2,7-2,8 В определяется интеркаляцией Li^+ в структуру оксида молибдена. Анодные пики вблизи 2,5 В и 2,8-2,9 В отражают деинтеркаляцию катионов лития. При этом для $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ наблюдается смещение потенциала на 80-100 мВ в сторону более низких значений, что, по-видимому, связано с ослаблением электростатического взаимодействия между ионами Li^+ и слоями MoO_3 . Присутствие пика при 3,3 В в катодной области вольтамперограммы первого цикла $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и соответствующего ему анодного пика при 3,2 В, возможно, связано с облегченным внедрением Li^+ в тетраэдрические пустоты кристаллической решетки. Несимметричность пиков, соответствующих интеркаляции и деинтеркаляции Li^+ в катодной и анодной областях, свидетельствуют о неполном извлечении внедренных ионов Li^+ . Полученные результаты соответствуют данным гальваностатического циклирования $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и MoO_3 относительно Li^+/Li . ЦВ-кривые пятого цикла по положению и интенсивности пиков несколько отличаются от ЦВ-кривых первого цикла,

что определяется протеканием необратимых процессов по мере циклирования, в том числе, неполной деинтеркаляцией Li^+ и формированием твердоелектролитного слоя на границе раздела электрод/электролит [21, 22].

ВЫВОДЫ

В настоящей работе твердофазным методом синтезирован нестехиометрический оксифторид молибдена, $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$, ромбической структуры с параметрами ячейки, близкими к слоистому MoO_3 . Методами гальваностатического разряда/заряда и циклической вольтамперометрии изучены электрохимическое поведение оксифторида и механизм протекания токообразующего процесса. По результатам 10-кратного циклирования в диапазоне от 3,5 до 1,5 В при плотности тока 30 мА/г установлено, что обратимая емкость $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ достигает 160 мА·ч/г, в то время как емкость MoO_3 составляет 120 мА·ч/г. Частичное замещение O^{2-} анионами F^- осуществляется по концевым позициям лиганда в полиэдре, что приводит к ослаблению электростатического взаимодействия между ионами Li^+ и слоями октаэдров MoO_6 , тем самым, облегчая электрохимический процесс. Перераспределение заряда в решетке, вызывающее понижение в некоторой мере степени окисления молибдена, способствует повышению электропроводности материала: $4,4 \cdot 10^{-9}$ См/см (для оксида молибдена) и $1,8 \cdot 10^{-6}$ См/см (для оксифторида). Таким образом, в настоящей работе продемонстрировано, что оксифторид молибдена представляет собой перспективный катодный материал для Li -ионного аккумулятора.

Состав, структурные, морфологические и электрохимические свойства изучены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-33-00009) и Федерального агентства научных организаций. Электрофизические исследования выполнены за счет средств гранта ВР (руководитель – А.А. Соколов, конкурс 2016–2017 гг.) молодым ученым, аспирантам и студентам.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Yaroslavtsev A.B., Kulova T.L., Skundin A.M. Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries. *Chem. Rev.* 2015. V. 84. N 8. P. 826-852. DOI: 10.1070/RCR4497.
2. Makaev S.V., Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Tret'yakov Yu.D., Kulova T.L., Skundin A.M., Brylev O.A. Electrochemical intercalation of lithium into nanocrystalline ceria. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. N 7. P. 991-994. DOI: 10.1134/S0036023610070016.
3. Tsivadze A.Yu., Kulova T.L., Skundin A.M. Fundamental problems of lithium-ion rechargeable batteries.

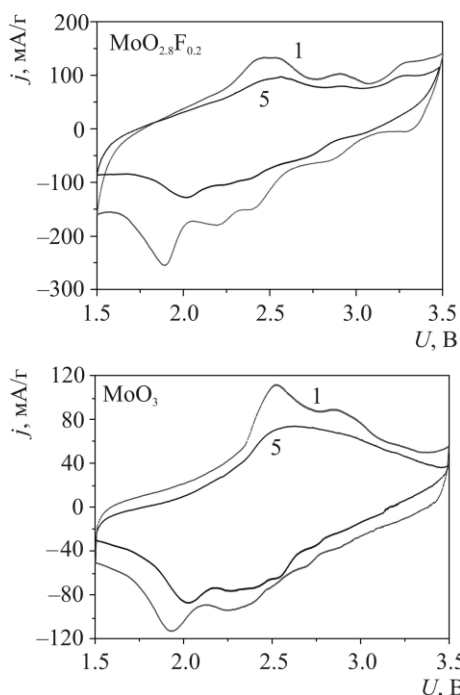


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ и MoO_3 , полученные при 100 мкВ/с в диапазоне 3,5–1,5 В (j – плотность тока, U – потенциал электрода отн. Li^+/Li)

Fig. 4. Cyclic voltammograms of $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ and MoO_3 recorded at 100 $\mu\text{V/s}$ in the range of 3.5–1.5 V (j – current density, U – electrode potential relative to Li^+/Li)

- Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2013. V. 49. P. 145–150. DOI: 10.1134/S2070205113020081.
4. **Kuryavii V.G., Ustinov A.Yu., Opra D.P., Zverev G.A., Kaidalova T.A.** Composite containing nanosized titanium oxide and oxyfluoride and carbon synthesized in plasma of pulse high-voltage discharge. *Mater Lett.* 2014. V. 137. P. 398–400. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.09.007.
 5. **Hashem A.M., Groult H., Mauger A., Zaghib K., Julien C.M.** Electrochemical properties of nanofibers α -MoO₃ as cathode materials for Li batteries. *J. Power Sources.* 2012. V. 219. P. 126–132. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.093.
 6. **Shembel E., Apostolova R., Nagirny V., Kirsanova I., Grebenkin P., Lytvyn P.** Electrolytic molybdenum oxides in lithium batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2005. V. 9. P. 96–105. DOI: 10.1007/s10008-004-0565-2.
 7. **Nadimicherla R., Chen W., Guo X.** Synthesis and characterization of α -MoO₃ nanobelt composite positive electrode materials for lithium battery application. *Mater. Res. Bull.* 2015. V. 66. P. 140–146. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.02.036.
 8. **Leroux F., Nazar L.F.** Uptake of lithium by layered molybdenum oxide and its tin exchanged derivatives: high volumetric capacity materials. *Solid State Ionics.* 2000. V. 133. P. 37–50. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00701-3.
 9. **Liu C., Wang Y., Zhang C., Li X., Dong W.** In situ synthesis of α -MoO₃/graphene composites as anode materials for lithium ion battery. *Mater. Chem. Phys.* 2014. V. 143. P. 1111–1118. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.11.011.
 10. **Sin B.C., Lee S.U., Jin B., Kim H., Kim J.S., Lee S., Noh J., Lee Y.** Experimental and theoretical investigation of fluorine substituted LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO₄ as cathode material for lithium rechargeable batteries. *Solid State Ionics.* 2014. V. 260. P. 2–7. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.03.005.
 11. **Zhong S., Liu L., Liua J., Wang J., Yang J.** High-rate characteristic of F-substitution Li₃V₂(PO₄)₃ cathode materials for Li-ion batteries. *Solid State Commun.* 2009. V. 149. P. 1679–1683. DOI: 10.1016/j.ssc.2009.06.019.
 12. **Yue P., Wang Z., Guo H., Xiong X., Li X.** A low temperature fluorine substitution on the electrochemical performance of layered LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂-zFz cathode materials. *Electrochim. Acta.* 2013. V. 92. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.01.018.
 13. **Laptash N.M., Nikolenko Yu.M., Mishchenko N.M.** Mixed-valence molybdenum in nonstoichiometric oxyfluorides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997. V. 42. P. 681–684.
 14. **Melnichenko E.I., Laptash N.M., Kaidalova T.A., Eпов D.G.** Vzaimodeistvie molibdenovoi kisloti s gidroftoridom ammoniya. *Zh. Neorg. Khim.* 1988. V. 33. P. 906–910.
 15. **Noerochim L., Wang J.-Z., Wexler D., Chao Z., Liu H.-K.** Rapid synthesis of free-standing MoO₃/graphene films by the microwave hydrothermal method as cathode for bendable lithium batteries. *J. Power Sources.* 2013. V. 228. P. 198–205. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.113.
 16. **Chen J.S., Cheah Y.L., Madhavi S., Lou X.W.** Fast synthesis of α -MoO₃ nanorods with controlled aspect ratios and their enhanced lithium storage capabilities. *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 8675–8678. DOI: 10.1021/jp1017482.
 17. **Sen U.K., Mitra S.** Electrochemical activity of α -MoO₃ nano-belts as lithium-ion battery cathode. *RSC Adv.* 2012. V. 2. P. 11123–11131. DOI: 10.1039/C2RA21373G.
 18. **Gunawardhana N., Park G.-J., Dimov N., Thapa A.K., Nakamura H., Wang H., Ishihara T., Yoshio M.** Constructing a novel and safer energy storing system using a graphite cathode and a MoO₃ anode. *J. Power Sources.* 2011. V. 196. P. 7886–7890. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.04.059.
 19. **Nadimicherla R., Liu Y., Chen K., Chen W.** Electrochemical performance of new α -MoO₃ nanobelt cathode materials for rechargeable Li-ion batteries. *Solid State Sci.* 2014. V. 34. P. 43–48. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.05.012.
 20. **Sen U.K., Mitra S.** Synthesis of molybdenum oxides and their electrochemical properties against Li. *Energ. Procedia.* 2014. V. 54. P. 740–747. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.07.315.
 21. **Kulova T.L., Nikol'skaya N.F., Skundin A.M.** Irreversible processes during the lithium intercalation into graphite: the passive film formation. *Russ. J. Electrochem.* 2008. V. 44. P. 558–563. DOI: 10.1134/S102319350805008X.
 22. **Gnednikov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Kuryavii V.G., Ustinov A.Yu., Sergienko V.I.** Structural and electrochemical investigation of nanostructured C:TiO₂-TiOF₂ composite synthesized in plasma by an original method of pulsed high-voltage discharge. *J. Alloy. Compd.* 2015. V. 621. P. 364–370. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.10.023.

Поступила в редакцию 24.06.2016

Принята к опубликованию 08.11.2016

Received 24.06.2016

Accepted 08.11.2016