

# Новые катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов на основе фторидофосфатов переходных элементов

**Федотов С.С., Дрожжин О.А., Хасанова Н.Р., Антипов Е.В.**

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

[fedotov.msu@gmail.com](mailto:fedotov.msu@gmail.com)

В настоящее время ведется активный поиск новых перспективных электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Основные усилия направлены на увеличение удельной энергоемкости аккумулятора, что достигается двумя способами: повышением рабочего напряжения единичной ячейки ЛИА (в частности, путем повышения потенциала катодного элемента) и/или увеличением количества запасаемого электрического заряда (которое также преимущественно определяется катодным материалом).

Катодные материалы на основе фторидофосфатов  $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) [1, 2] обладают высокой теоретической удельной емкостью (до 290 мАч/г) за счет возможности извлечения более одного иона  $\text{Li}^+$  на формульную единицу и высоким потенциалом (выше 5В), который объясняется синергизмом индуктивного эффекта фосфатной группы и высокой электроотрицательности фторид-аниона. Однако исследование данных материалов затруднено из-за отсутствия коммерческого электролита, устойчивого при потенциалах выше 4.8В. Твердорастворный механизм интеркаляции ионов  $\text{Li}^+$ , характерный для  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  [2], может позволить линейно понизить рабочий потенциал путем замещения Co на другие переходные элементы с более низким значением редокс-потенциала  $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ , в частности, Fe.

Таким образом, актуальной задачей является определение возможности варьирования потенциала катодных материалов на основе фторидофосфатов с совместной заселенностью позиций переходного элемента Co и Fe. Поэтому цель данной работы – синтез и изучение новых катодных материалов на основе фторидофосфатов с общей формулой  $\text{A}_2\text{MPO}_4\text{F}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{Li}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ).

Соединения  $\text{A}_2\text{MPO}_4\text{F}$  получены керамическим и криохимическим методами синтеза. Для твердых растворов фторидофосфатов  $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$  установлена граница области гомогенности на уровне  $x = 0.3$ . Показано, что дальнейшее замещение Co на Fe становится возможным при одновременном замещении Li на Na. Выявлены закономерности процесса фазообразования в системе твердых растворов  $\text{Li}_{2-y}\text{Na}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$ . Показана линейная зависимость параметров элементарной ячейки от степени замещения Li на Na и Co на Fe. Впервые получены и охарактеризованы соединения состава  $\text{Li}_{1.6}\text{Na}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4\text{F}$  и  $\text{LiNaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ . В структуре  $\text{LiNaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$  установлено упорядочение катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$ . Для катодного материала на основе  $\text{LiNaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$  отмечена обратимая интеркаляция ионов  $\text{Li}^+$  в интервале потенциалов 2.5÷4.5 В. Получены и охарактеризованы образцы твердых растворов  $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$ . На примере  $\text{LiNaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$  и  $\text{Na}_2\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$  показано увеличение редокс-потенциала  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и снижение потенциала  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  на величину порядка 0.1В.

1. Okada S., Ueno M., Uebou Y., Yamaki J. // J. Power Sources 2005. V. 146. P. 565–569.
2. Khasanova N. R., Gavrillov A. N., Antipov E. V., Bramnik K. G., Hibst H. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 355–360.