

Особенности электродных материалов со структурой NASICON для металл-ионных аккумуляторов

Захаркин Максим Валерьевич

Руководитель: Антипов Евгений Викторович

Рецензент: Левин Эдуард Евгеньевич

Соединения со структурой NASICON известны уже более 50 лет, и изначально представляли интерес в качестве твёрдых электролитов для мембран, топливных ячеек и газовых датчиков благодаря высоким показателям транспорта ионов натрия (NA SuperIonic CONductor). В 80ых годах данные соединения стали рассматривать как структуры внедрения для металл-ионных аккумуляторов, и к началу XXI века были разработаны перспективные материалы на основе данного структурного типа как для литий-ионных ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$), так и для натрий-ионных аккумуляторов ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$).

Структура NASICON общей формулой $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ представляет собой трёхмерную сеть октаэдров MO_6 , всеми вершинами связанными с тетраэдрами XO_4 , способную вместить до 5 катионов щелочных металлов на формульную единицу, что регулируется степенью окисления переходного металла, а также выбором элемента X. В области потенциалов, представляющих практический интерес для литий-ионных аккумуляторов (3.4-4.6 В отн. Li^+/Li), три катиона лития могут быть извлечены из $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, что обуславливает высокую теоретическую ёмкость 197 мАч/г, а также нетривиальный вид зарядо-разрядных кривых: при заряде наблюдаются четыре последовательных двухфазных плато, соответствующим разным стадиям извлечения Li вплоть до $\text{Li}_{0.1}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, а на разряде – практически твердорастворная зависимость потенциала от степени заполнения структуры. В случае же $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ обратимо могут быть извлечены лишь 2 катиона натрия.

В докладе прежде всего будет представлен краткий обзор областей применения, кристаллической структуры и электрохимических свойств используемых сегодня катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, таких как слоистые оксиды, шпинели и оливины. Далее особое внимание будет уделено связи электрохимических свойств и структуры $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, а также экспериментально-теоретической базе, используемой в современных исследованиях для анализа и объяснения наблюдаемых эффектов. В третьей части будут рассмотрены сходства и различия соединений $\text{A}_3\text{MM}'(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON, используемых в качестве электродов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.