

Московский Государственный Университет
имени М.В. Ломоносова



Новые материалы для энергетики.

Профессор Е.В. Антипов. Химический факультет МГУ

План лекции

Литиевые аккумуляторы - наиболее эффективные устройства для накопления энергии

Высокотемпературные сверхпроводники - материалы 21-го века для эффективного использования энергии

Роль нанотехнологий в создании новых поколений материалов

Мотивация/Цель

Создание новых «sustainable» технологий для накопления энергии

Использование возобновляемых источников энергии

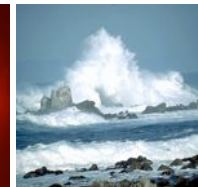
Природное топливо



Ветер

Солнце

Море



Развитие гибридных и электромобилей - улучшение экологии



Бензиновые



Электромобили

Накопление и использование электроэнергии с помощью энергии химических реакций

1995: «Advances in battery research are always restricted by chemistry»

R. E. Powers (N.Y. Times)



Сравнительная характеристика ХИТ

Энергоемкость (U·I·t)

удельная энергия (Вт·ч/кг)

объемная энергия (Вт·ч/л)

Емкость (А·ч/г)

Рабочее напряжение (В)

$$E_{\text{cell}} = - \Delta G / nF$$

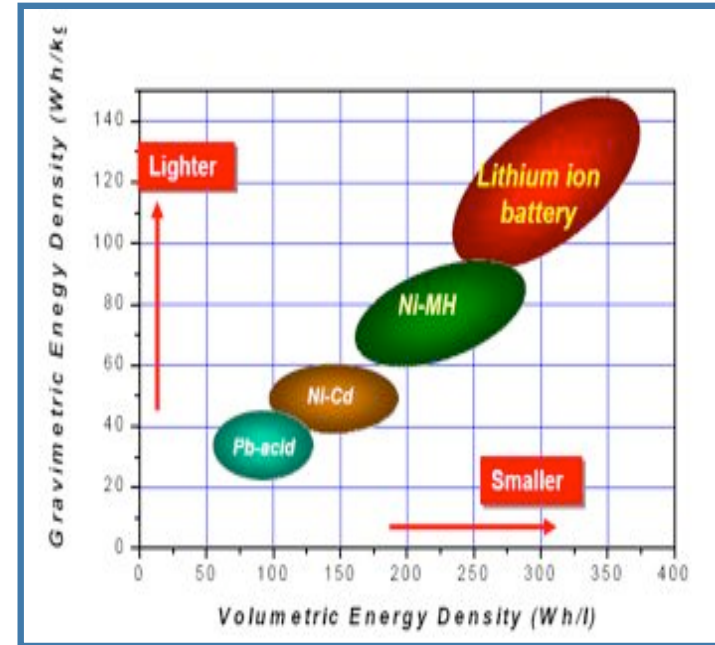
Мощность (Вт) (U·I)

Циклируемость (деградация)

Рабочий интервал температур

Безопасность

Стоимость

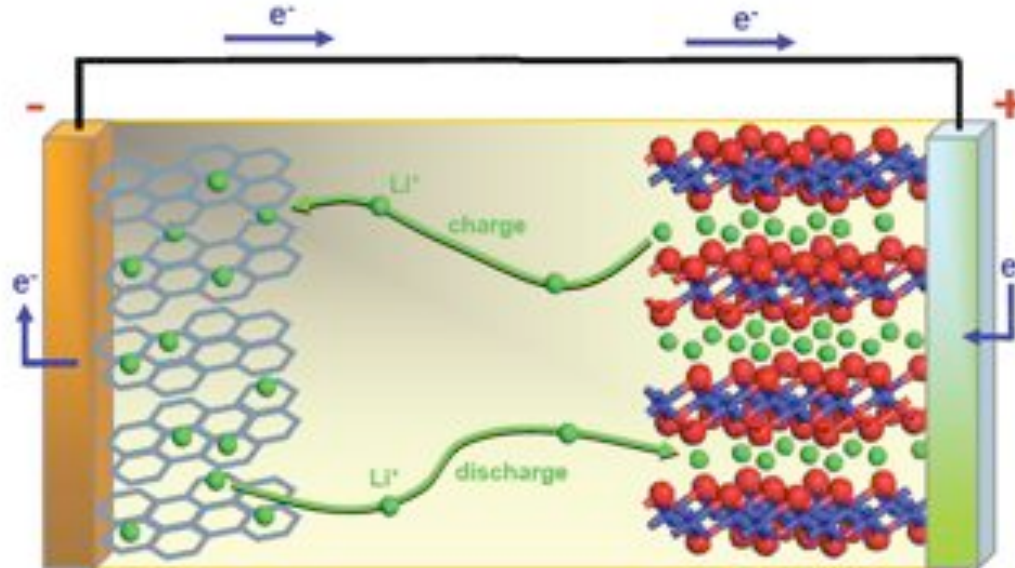


в 20-е годы и сейчас

Литий-ионный аккумулятор

Концепция (1980)

Коммерциализация: Sony (1990)



Li_xC_6 графит Li^+ -проводящий электролит LiMO_2



Напряжение: 3.6 в $E^\circ(\text{cathodic}) - E^\circ(\text{anodic}) = E^\circ(\text{cell})$

Электролит - соли: LiPF_6 , LiBF_4 (LiClO_4 , LiAsF_6), LiCF_3SO_3
 - растворители: EC, PC, DMC, DEC

1M LiPF_6 в EC/DEC/DMC

Требования к катодному материалу

Наличие иона переходного металла с высоким redox потенциалом
→ рабочее напряжение ячейки

Интеркаляция/деинтеркаляция большого количества лития (n)
→ емкость

↓
Энергоемкость

$$C_T \text{ (А ч/г)} = \frac{26,8 n}{M}$$

число e⁻ or Li⁺

Молекулярный вес (г)

Высокая электронная проводимость
Быстрая диффузия ионов лития

⇒

Мощность

Обратимость процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития
(минимальные структурные изменения)

Электрохимическая стабильность, устойчивость к электролиту
во всем интервале циклирования

↓

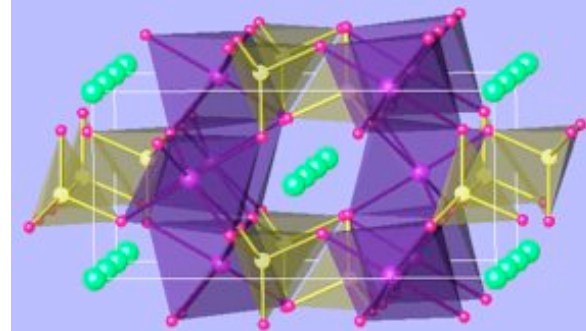
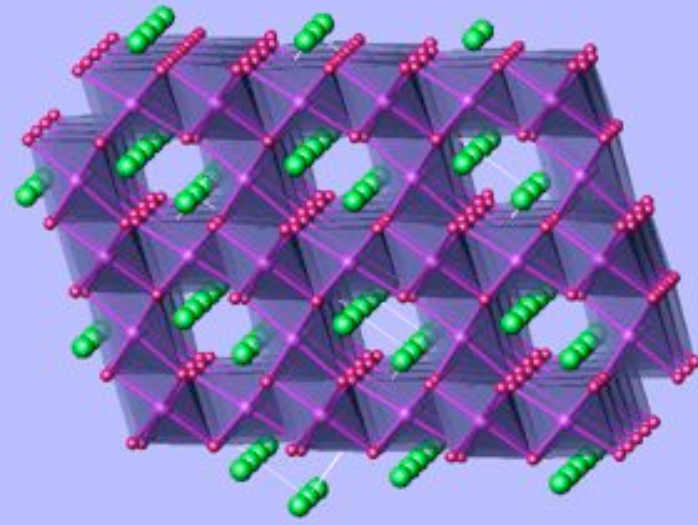
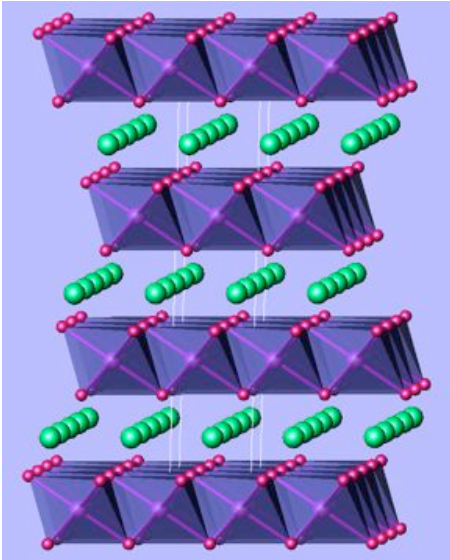
Циклируемость (деградация)

Кристаллохимические свойства катиона лития:

Ионный радиус и координационное окружение: 0.74 Å (октаэдр) - 0.59 Å (тетраэдр)



Основные структурные типы



гексагональная
плотнейшая
упаковка

кубическая плотнейшая упаковка

C_T 278 мА·ч/г

148 мА·ч/г

170 мА·ч/г

σ 10^{-3} С/см

10^{-5} С/см

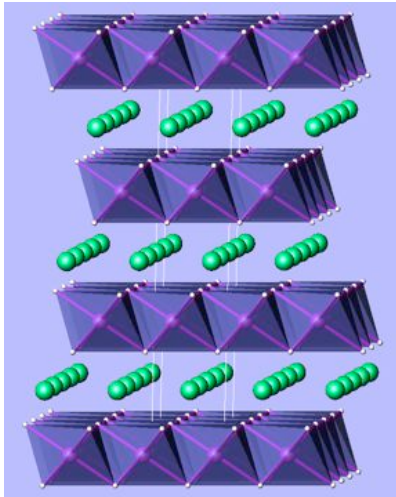
10^{-9} С/см

D 10^{-9} см²/с

10^{-10} см²/с

10^{-15} см²/с

Сложные оксиды со слоистой структурой



$\alpha\text{-NaFeO}_2$



- наиболее простая структура

	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Ni ³⁺
R ^{VI} , Å	0.58 (hc) 0.65 (bc)	0.55(hc) 0.65(bc)	0.525(hc) 0.61(bc)	0.56(hc) 0.60(bc)

Проблемы:

Катионное разупорядочение

Устойчивость

Цена

Экология

Table 1. Cost, Deposits [4], and Environmental Regulation Value [5] of Transition Metals

	Fe	Mn	Ni	Co
Market price of metal [\$/kg]	0.23	0.5	13	25
Atomic contents in crust [ppm]	50000	950	75	25
Permissible amount in air [mg/m ³]	10	5	1	0.1
Permissible amount in water [mg/L]	300	200	13.4	0.7



структурная неустойчивость

циклирование до $x \sim 0.5$ ($V \sim 4.2\text{В}$, $c \sim 145 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$)

замещения $\text{LiCo}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.1 < y < 0.3$, $c \sim 160 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$)

взаимодействие с электролитом

поверхностное покрытие: $\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3$

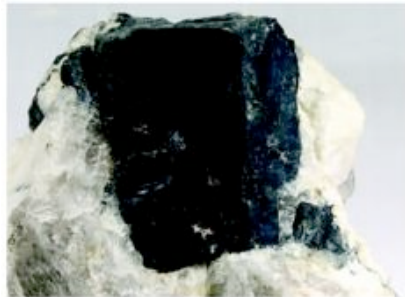
($V \sim 4.4\text{В}$, $c \sim 170 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$)

LiFePO₄ со структурой оливина

$c_T = 170 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$; $E \sim 3.5 \text{ V}$

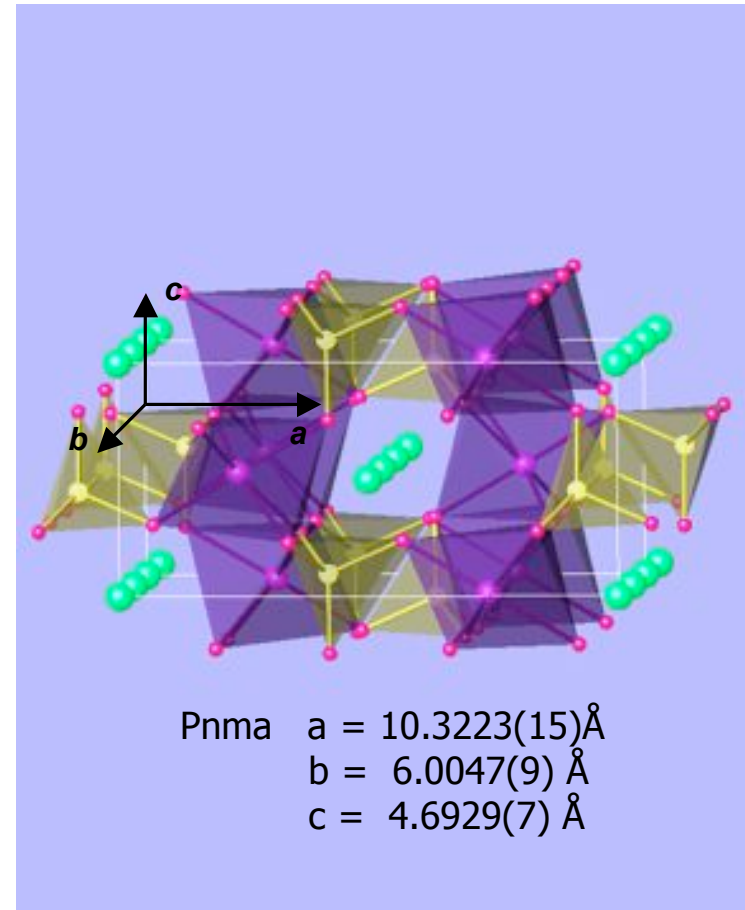
Достоинства

- термическая и циклическая устойчивость
- LiFePO₄ «FePO₄ + Li⁺ + e⁻»
- экологически безопасный
- дешевый (минерал - трифилит)

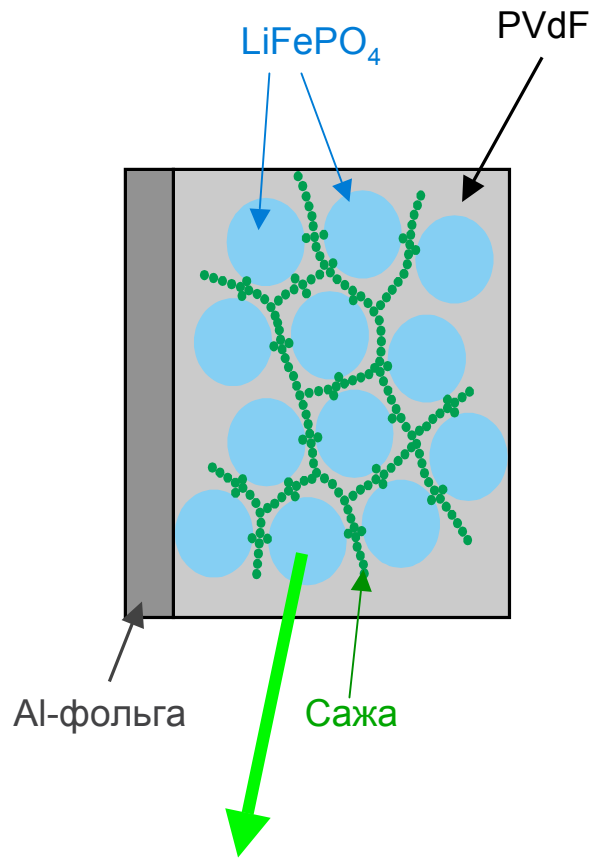


Недостатки

- электронная проводимость $\sim 10^{-9} \text{ C/см}$
- $D \sim 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$
- низкая плотность
- среднее значение рабочего напряжения



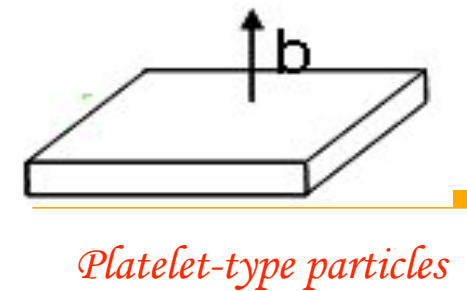
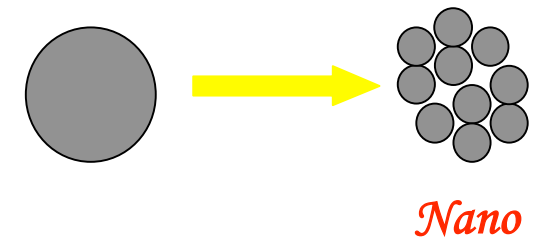
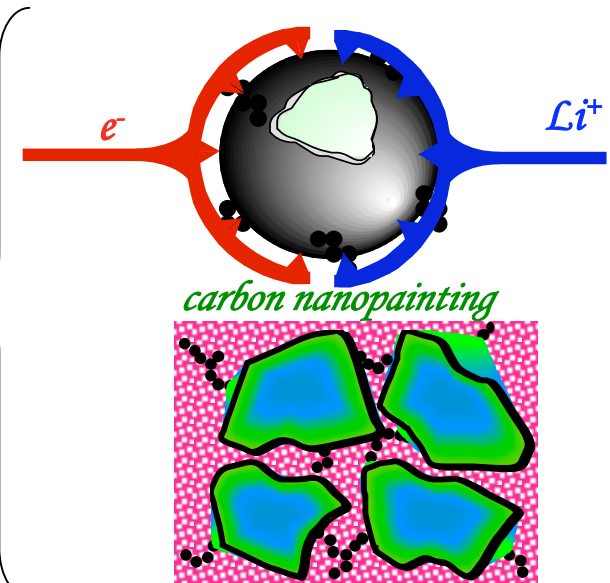
Улучшение транспортных характеристик



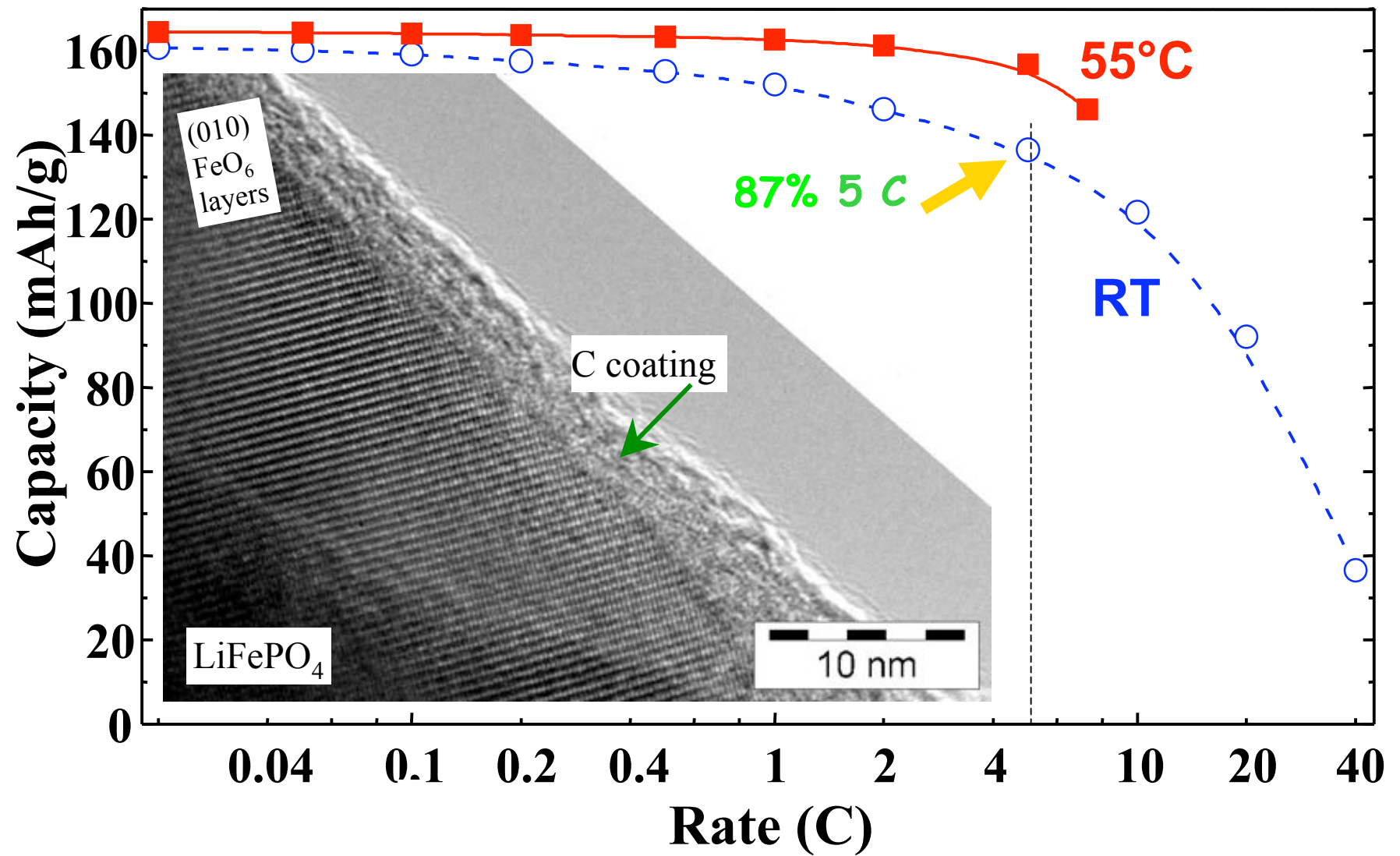
Углеродное покрытие

Уменьшение
Размеров

Оптимизация
морфологии



Увеличение электропроводности соединения



Увеличение скорости диффузии Li^+

Chem. Mater. 2005, 17, 5085–5092

M. Saiful Islam,* Daniel J. Driscoll, Craig A. J. Fisher, and Peter R. Slater

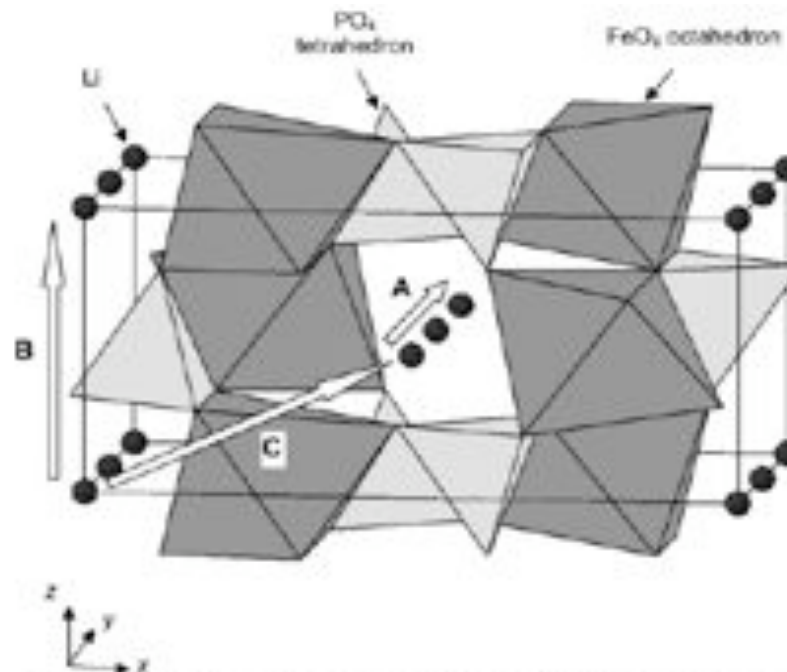
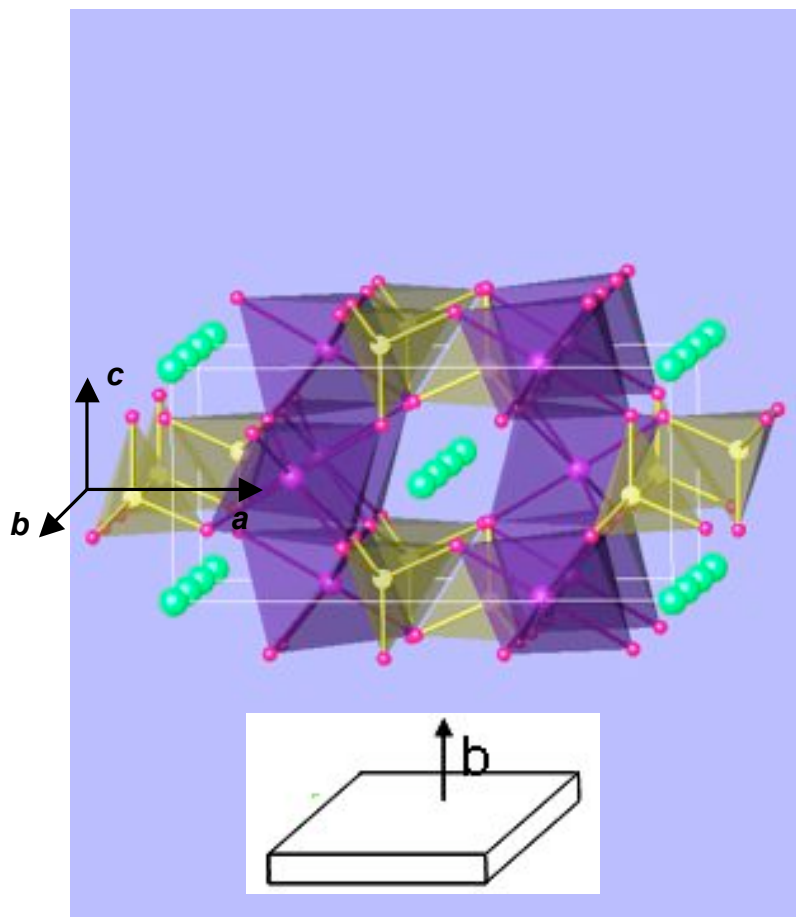


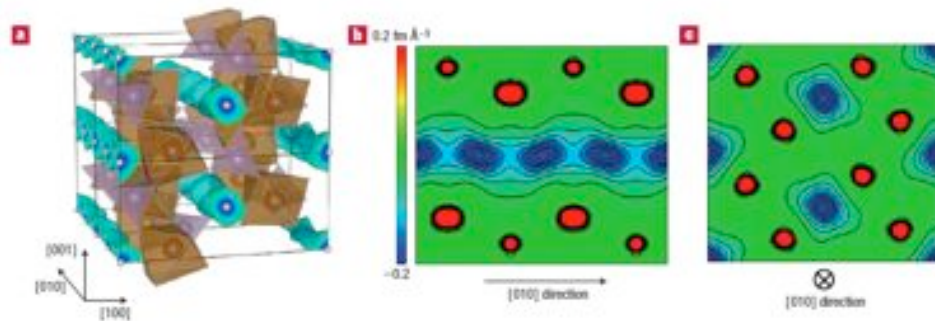
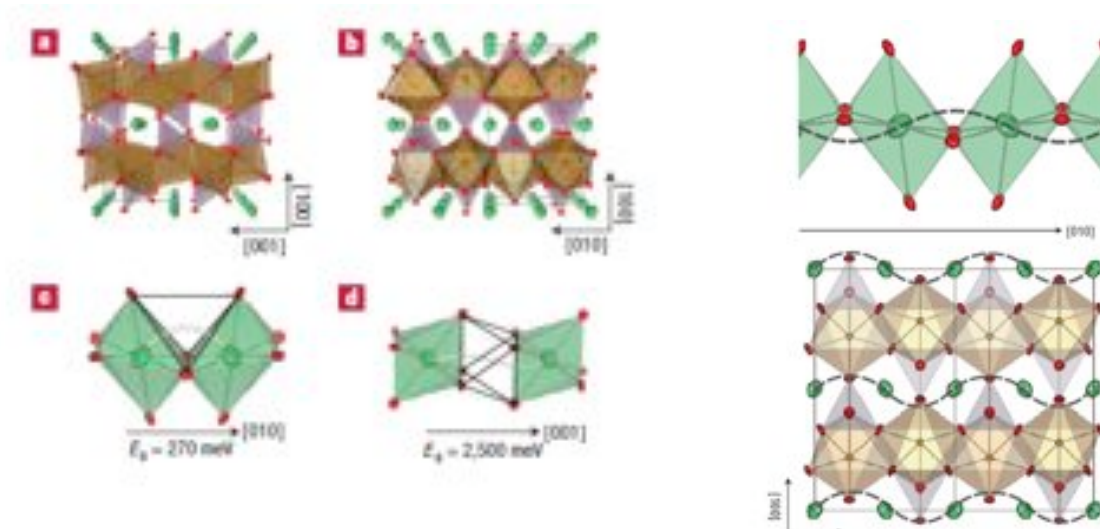
Figure 2. Li ion migration paths in a unit cell of LiFePO_4 . Mechanism A, [010] direction; mechanism B, [001] direction; mechanism C, [101] direction.

Table 4. Mechanisms and Energies of Li Ion Migration in LiFePO_4

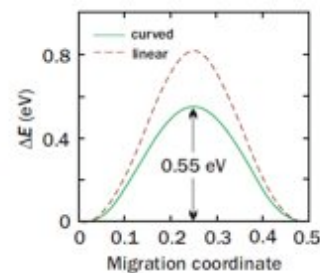
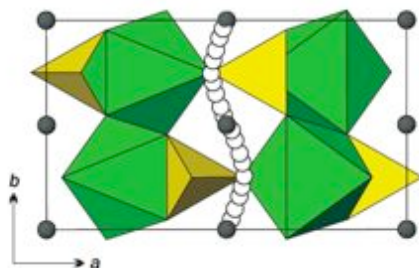
mechanism ^a	path	Li–Li separation (Å)	E_{mig} (eV)
A: $\text{Li}_{\text{Li}}^+ \rightarrow \text{V}_{\text{Li}}^+$	[010]	3.01	0.55
B: $\text{Li}_{\text{Li}}^+ \rightarrow \text{V}_{\text{Li}}^+$	[001]	4.67	2.89
C: $\text{Li}_{\text{Li}}^+ \rightarrow \text{V}_{\text{Li}}^+$	[101]	5.69	3.36

Оптимизация морфологии !

Экспериментальное обнаружение диффузии лития

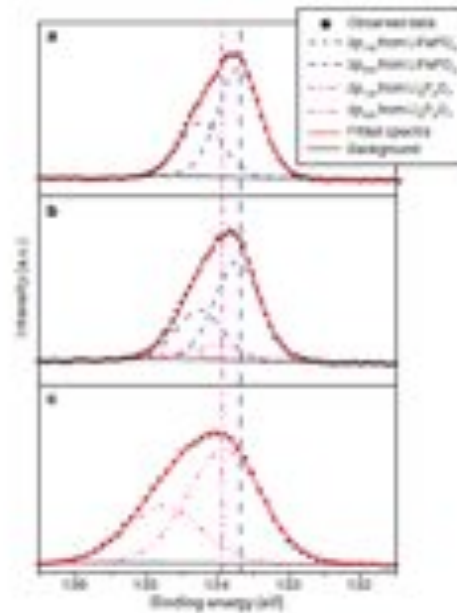
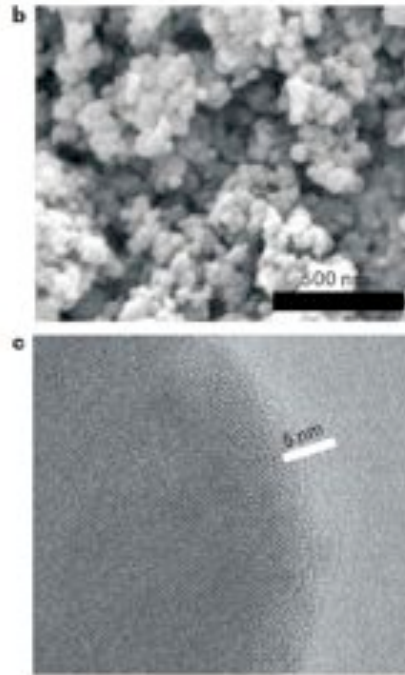
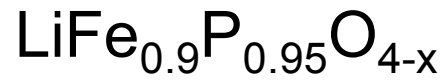


S.I. Nishimura et al. Nature Materials 7 (2008) 707



Моделирование (M.S. Islam et al. Chem. Mater. 17 (2005) 5085)

Наноразмерные покрытия для быстрого транспорта лития



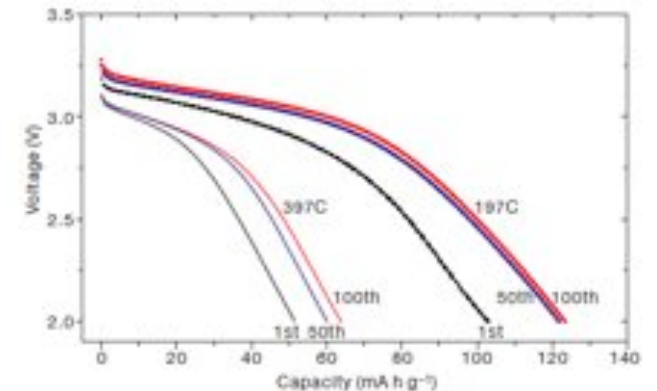
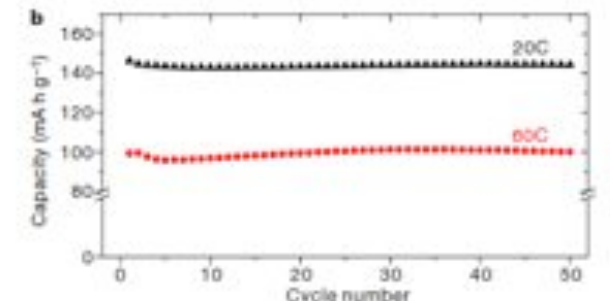
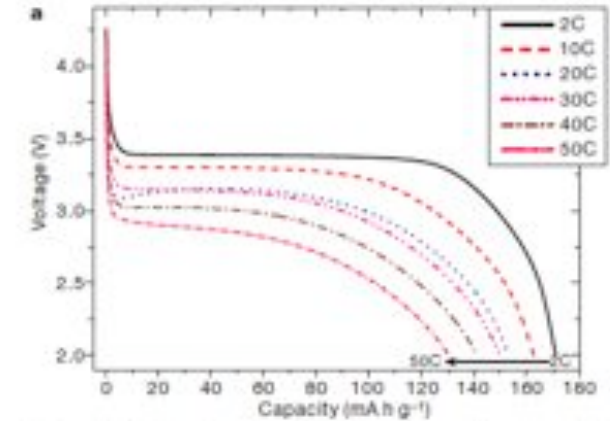
Обнаружение $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Fe)
на поверхности (РФС)



Транспорт лития на
поверхности -
лимитирующая стадия

от $P = 2$ кВт/кг
до 170 кВт/кг

B.Kang & G.Ceder
Nature 458 (2009) 190



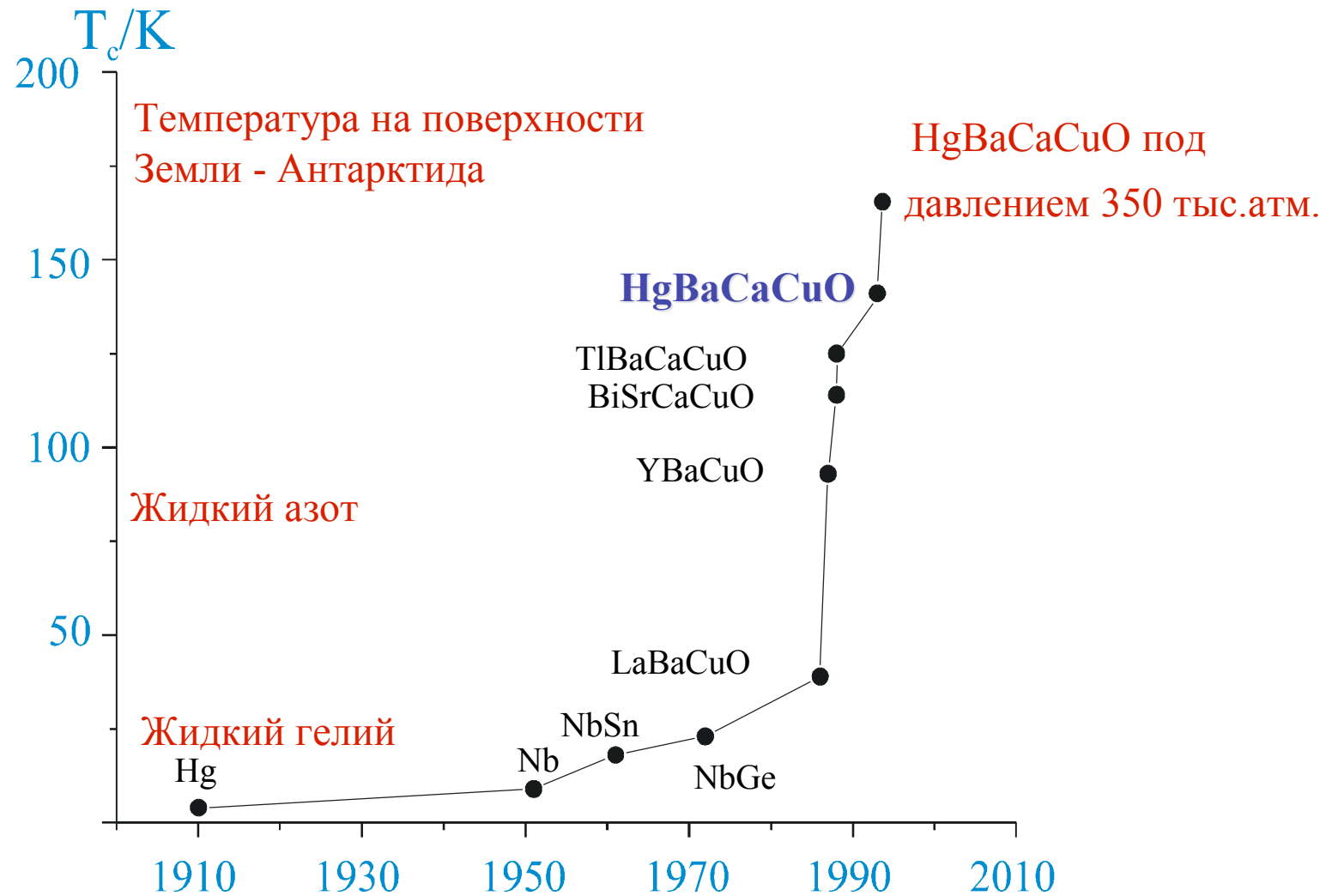


Различные электроды – различное применение!

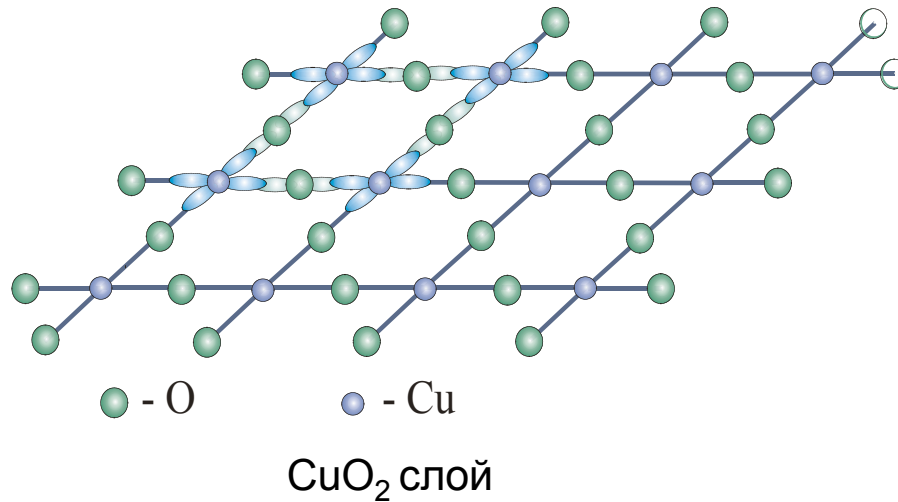
Выводы:

Нанокompозиты (наноразмерные материалы с нанопокpытиями) открывают принципиально новые возможности в создании нового поколения накопителей энергии

Высокотемпературные сверхпроводники 20-го века



Структурные критерии сверхпроводимости в слоистых купратах



1) Оптимальная электронная концентрация в σ^* -зоне проводимости (формальная степень окисления меди):

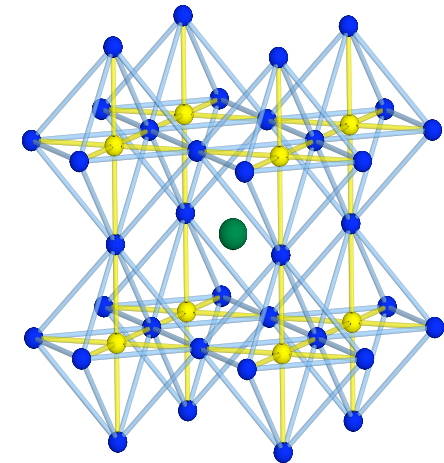
$$+2.05 \leq V_{\text{Cu}} \leq +2.25 - p\text{-тип СП}$$

$$+1.8 \leq V_{\text{Cu}} \leq +1.9 - n\text{-тип СП}$$

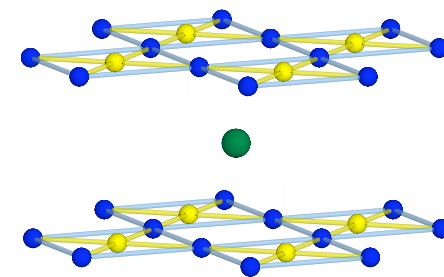
2) Оптимальное перекрытие $3d_{x^2-y^2}(\text{Cu})$ and $2p_{x,y}(\text{O})$ орбиталей:

$$1.9 \text{ \AA} \leq d_{\text{eq}}(\text{Cu-O}) \leq 1.97 \text{ \AA}, \angle \text{Cu-O-Cu} \approx 180^\circ$$

3) 2-мерная структура: $d_{\text{ap}}(\text{Cu-O}) \geq 2.2 \text{ \AA}$



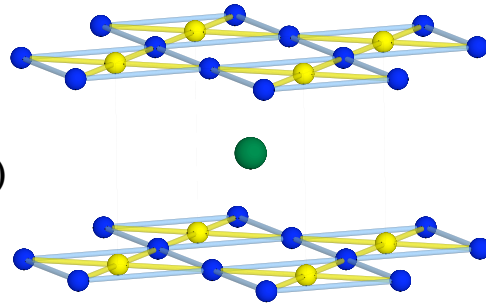
Перовскит



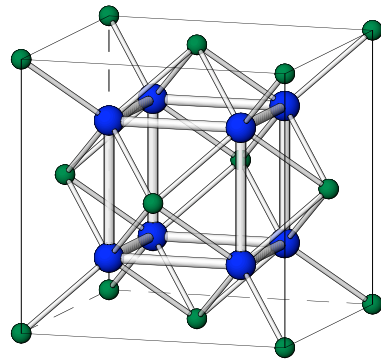
Структура
CaCuO₂

Структуры когерентного срастания

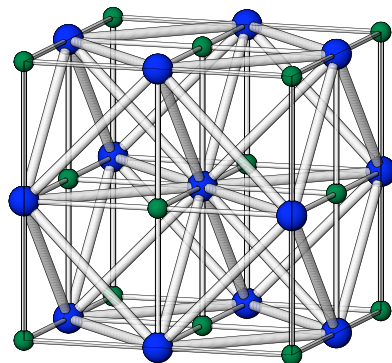
$ACuO_2$
(A = Ca, Sr)



Флюорит



NaCl



AO

OA

CuO_2

$A'\square$

CuO_2

A''

O_2

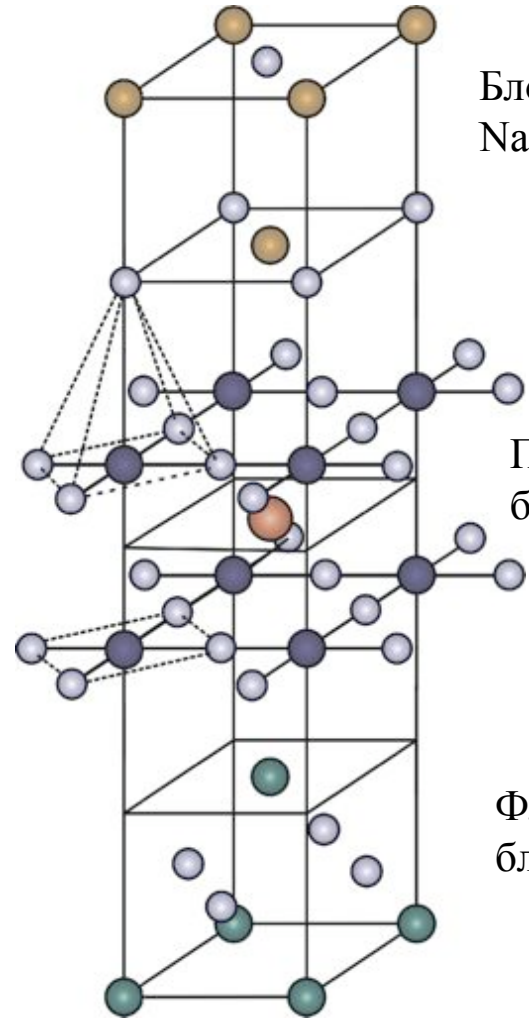
A''

Блок
NaCl

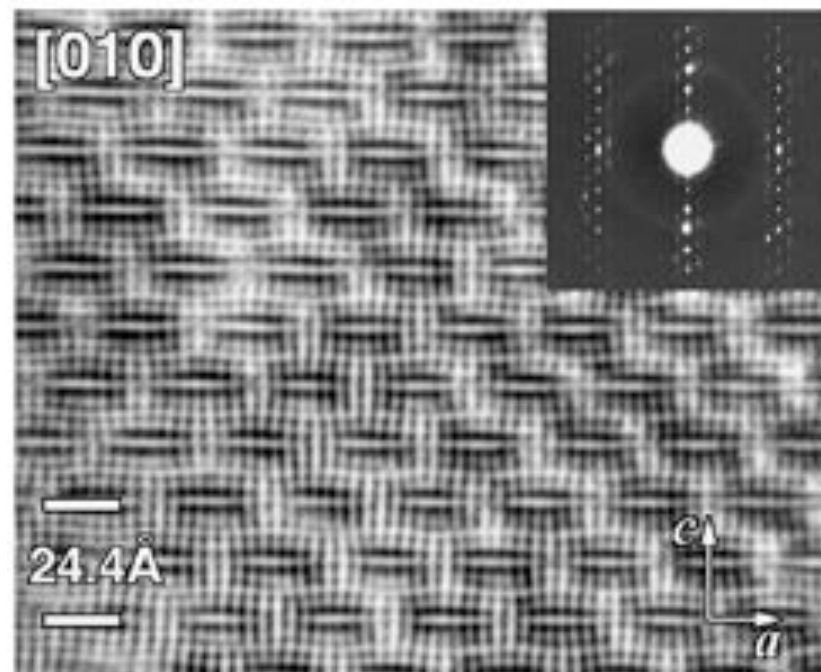
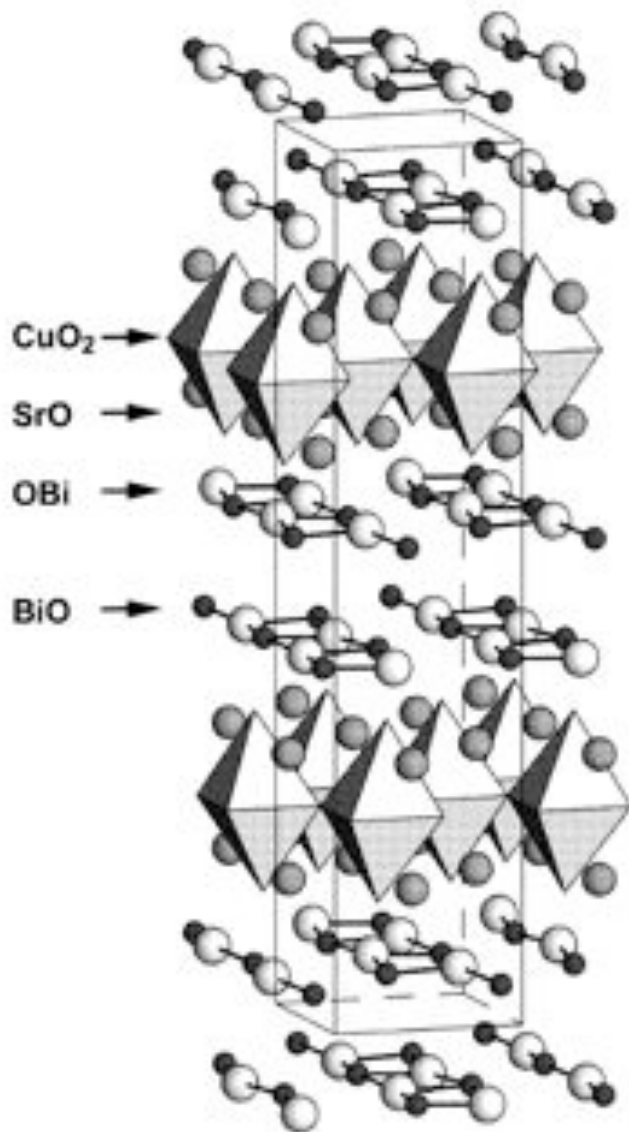
Перовскитный
блок

Флюоритный
блок

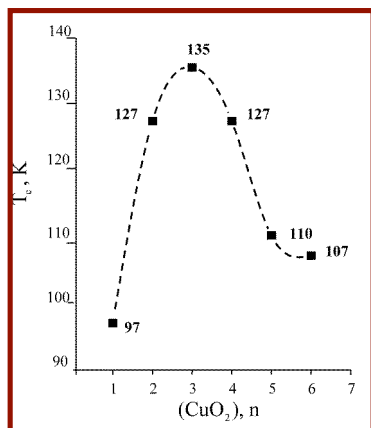
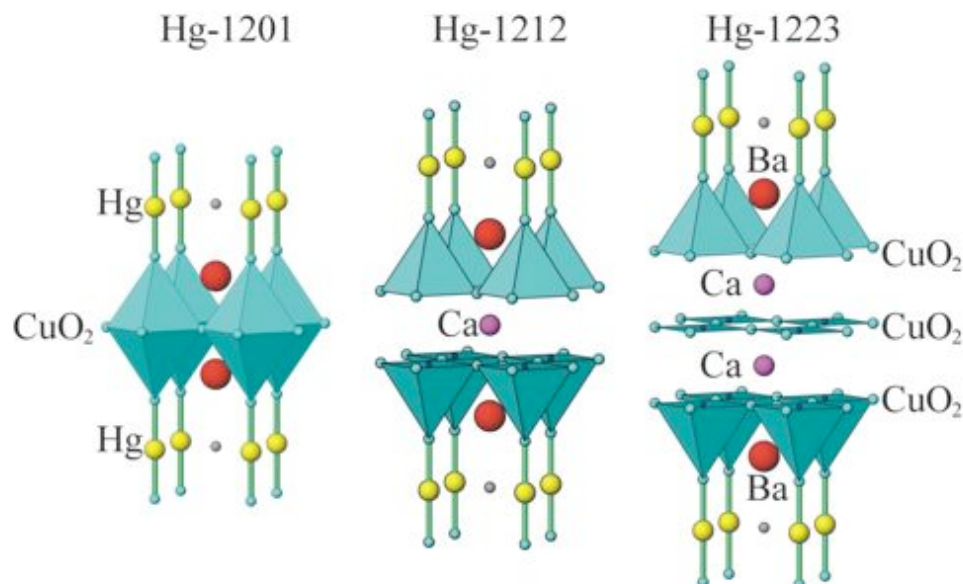
Слоистые купраты



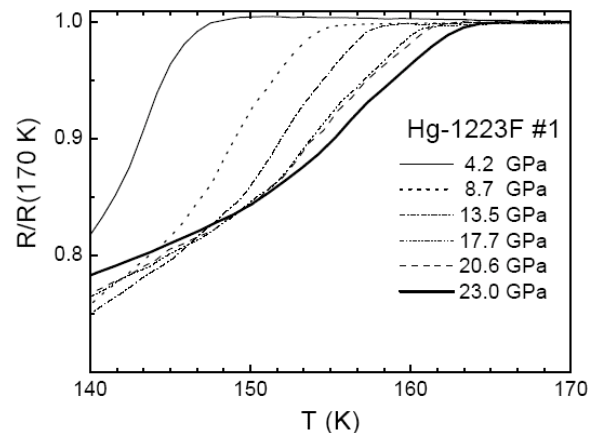
Влияние структурных блоков: $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$



Нг-содержащие ВТСП: $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$



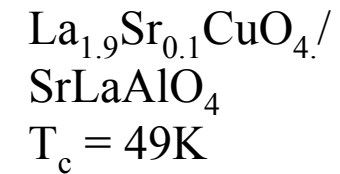
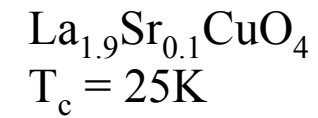
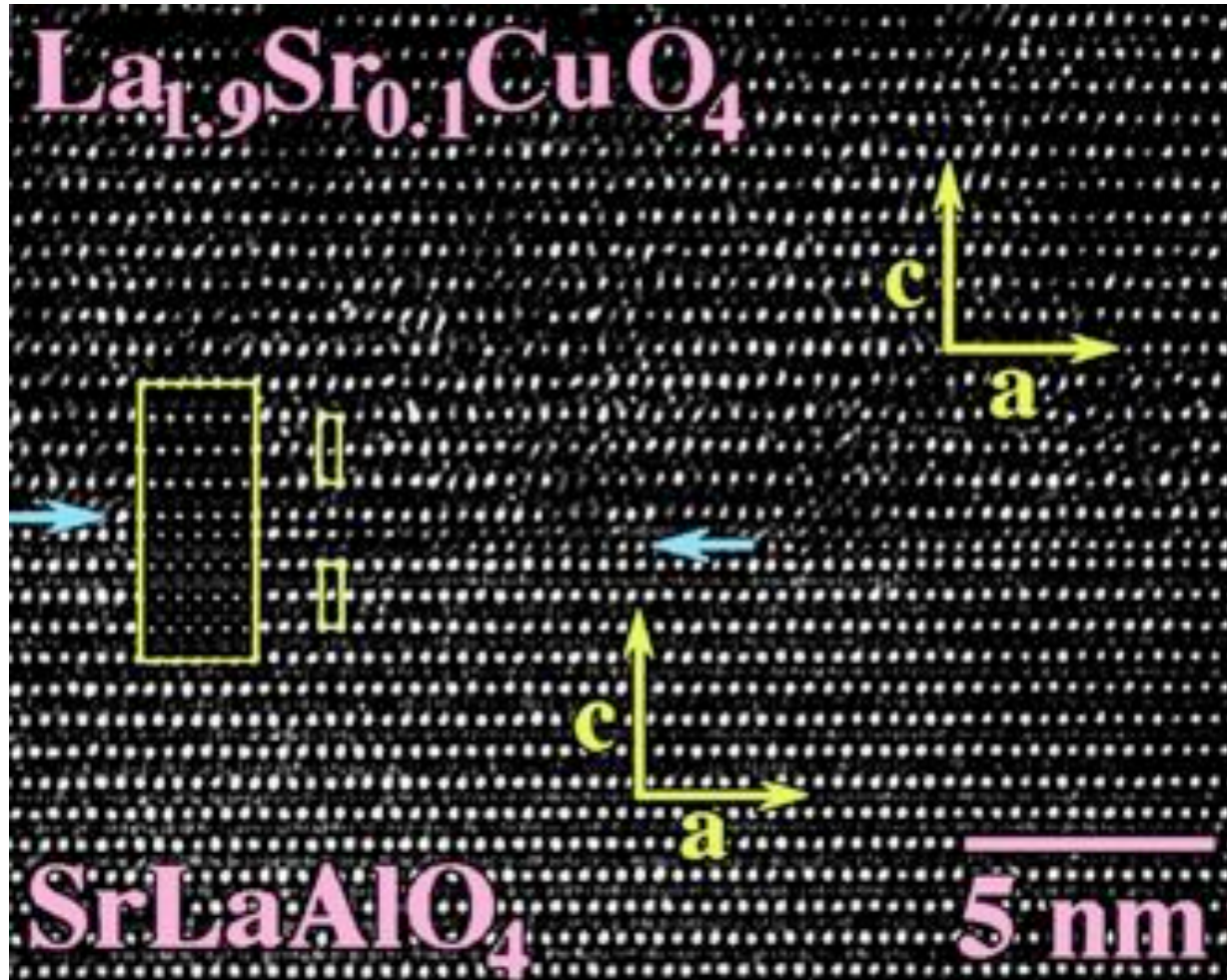
Зависимость T_c от числа слоев $(\text{CuO}_2)_n$ в $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$



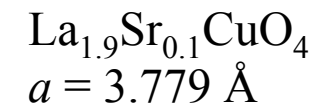
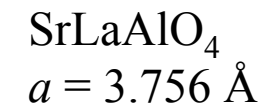
Рост T_c $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_\delta$ под давлением

Putilin S.N. et al., Nature 362 (1993) 226
Антипов Е.В. И Абакумов А.М., УФН (2008) 190

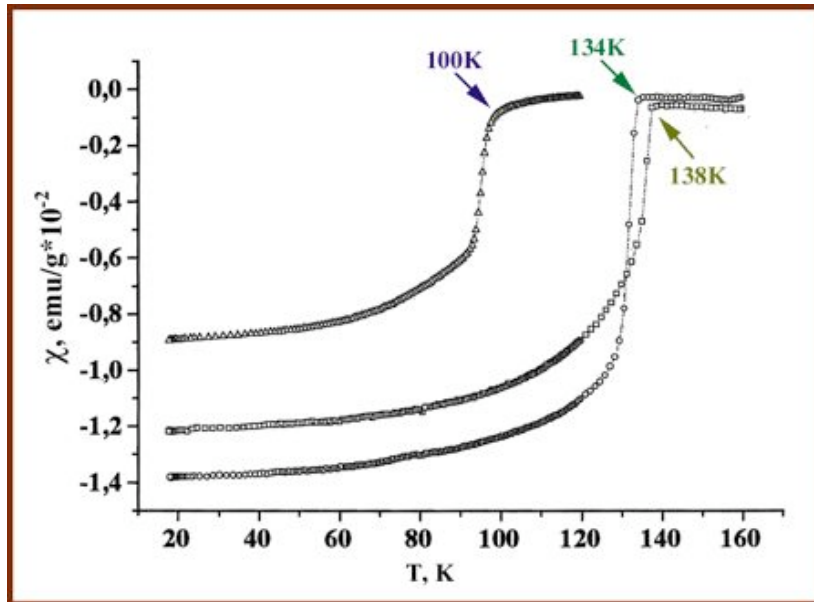
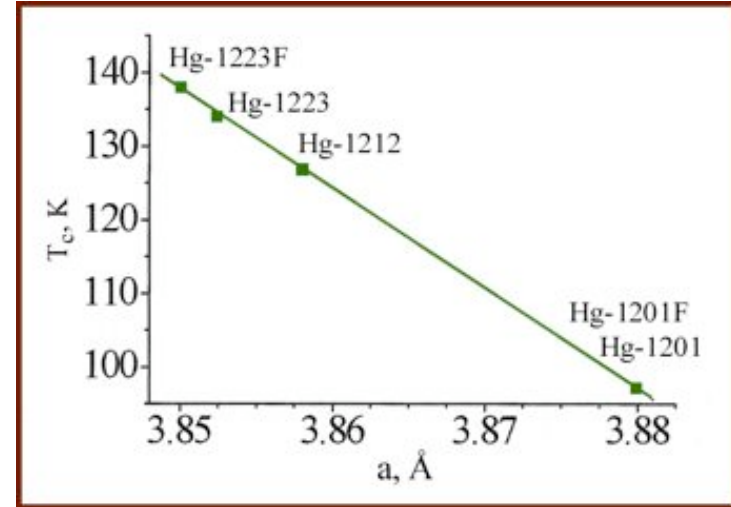
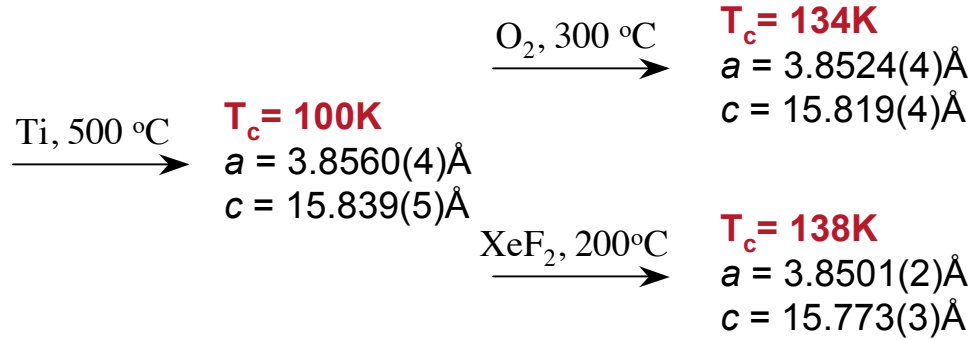
Наноразмерные структуры



$dT_c/da \approx -1000 \text{ K}/\text{\AA}$



Фторирование $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$



Зависимость T_c от параметра a для $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$

$dT_c/da \approx -1.35 \times 10^3 \text{ K/\AA}$ for Hg ВТСП
 $\angle \text{Cu2-O2-Cu2} = 177.3 - 178.4^\circ$ for Hg-1223

$dT_c/da \approx -1.0 \times 10^3 \text{ K/\AA}$ для “сжатых” тонких пленок
 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$

$dT_c/da \approx -1.6 \times 10^2 \text{ K/\AA}$ под давлением
 $\angle \text{Cu2-O2-Cu2} = 175.0^\circ$

Высокотемпературные сверхпроводники 21-го века

- 2006, Y. Kamihara *et al*, JACS 128, 10012, LaFePO, $T_c=5$ K
- 2007, T. Watanabe *et al*, Inorg. Chem 46, 7719, LaNiPO, $T_c=3$ K
- 2008, Y. Kamihara *et al*, JACS 130, 3297, LaFeAsO_{1-x}F_x, $T_c=26$ K

Группа проф.
H. Hosono, Tokio
Institute of Technology

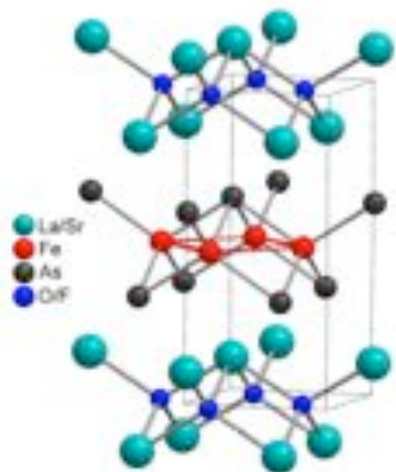
- SmFeAsO_{1-x}F_x, $T_c=55$ K
- La_{1-x}Sr_xFeAsO, $T_c=25$ K
- SmFeAsO_{1-x}, $T_c=55$ K
- Ba_{1-x}K_xFe₂As₂, $T_c=38$ K
- Li_xFeAs, $T_c=18$ K
- Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.82}, $T_c=14$ K

2009:

- Sr₂ScO₃FeP, $T_c=17$ K**
- Sr₂VO₃FeAs, $T_c=32$ K**

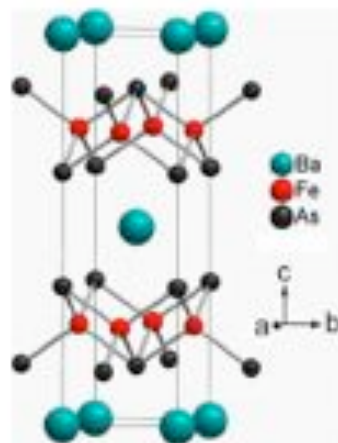


LnFeAsO, $T_c=26-56$ K



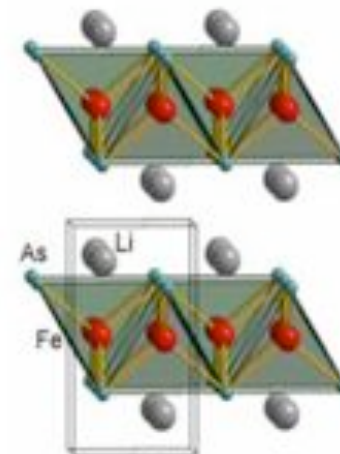
$a=4.0355$ Å, $c=8.7393$ Å

(Ba,K)Fe₂As₂, $T_c=38$ K

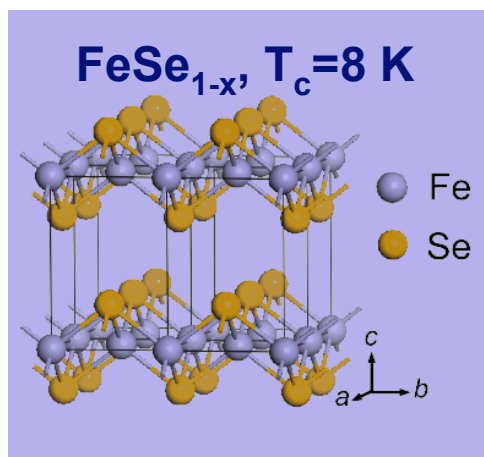


$a=3.9625$, $c=13.017$

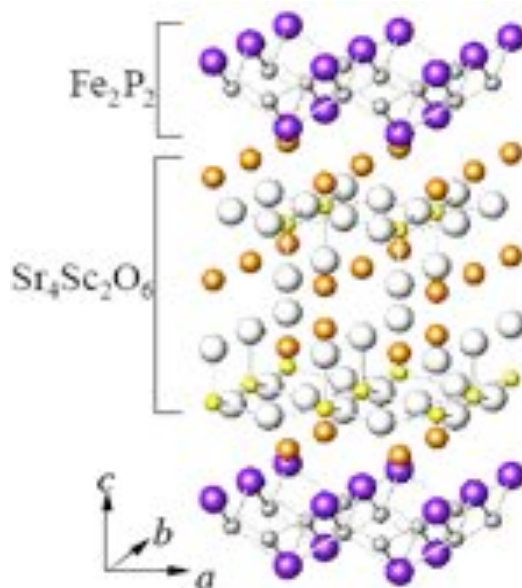
LiFeAs, $T_c=18$ K



$a=3.7914$, $c=6.364$ Å



$a=3.7693$, $c=5.4861$ Å



Sr₂ScO₃FeP, $T_c=17$ K

P4/nmm, $a=4.016$, $c=15.543$ Å

Ogino et al, [arXiv:0903.3314](https://arxiv.org/abs/0903.3314)

Sr₂VO₃FeAs, $T_c=32$ K

Zhu et al, [arXiv:0904.1732](https://arxiv.org/abs/0904.1732)