

Московский Государственный Университет
имени М.В. Ломоносова

Научно-Образовательный Центр по нанотехнологиям

Межфакультетский курс лекций
«Фундаментальные основы нанотехнологий»

Лекция.
Функциональные неорганические
наноматериалы

Наноматериалы для энергетики

Профессор Е.В. Антипов. Химический факультет МГУ

План лекций

Литиевые аккумуляторы - наиболее эффективные устройства для накопления энергии

Наноматериалы для топливных элементов – наиболее эффективных источников электрической энергии

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

Роль нанотехнологий в создании новых поколений материалов

Цель

Создание новых «sustainable» технологий для генерации, накопления и передачи 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 »

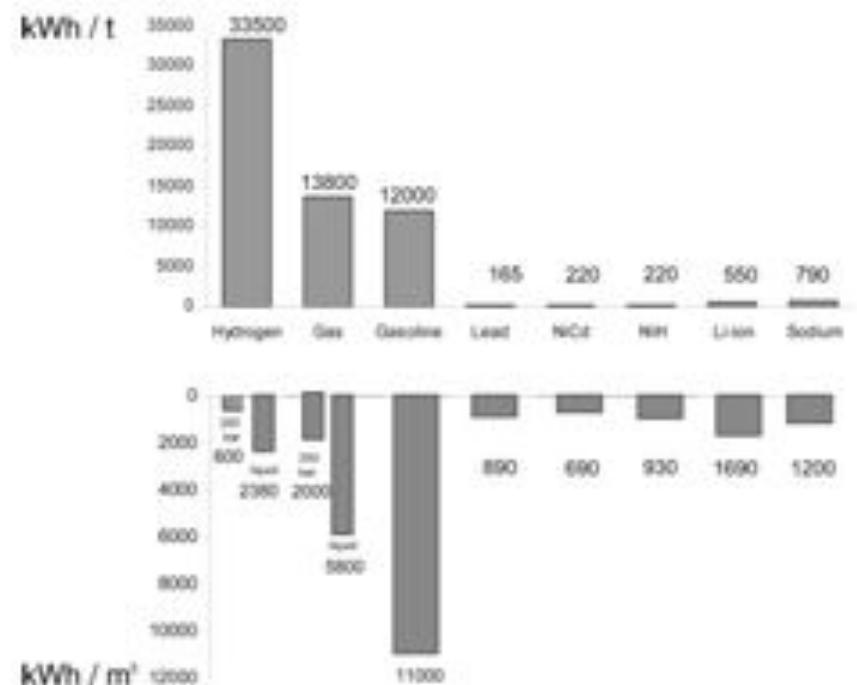
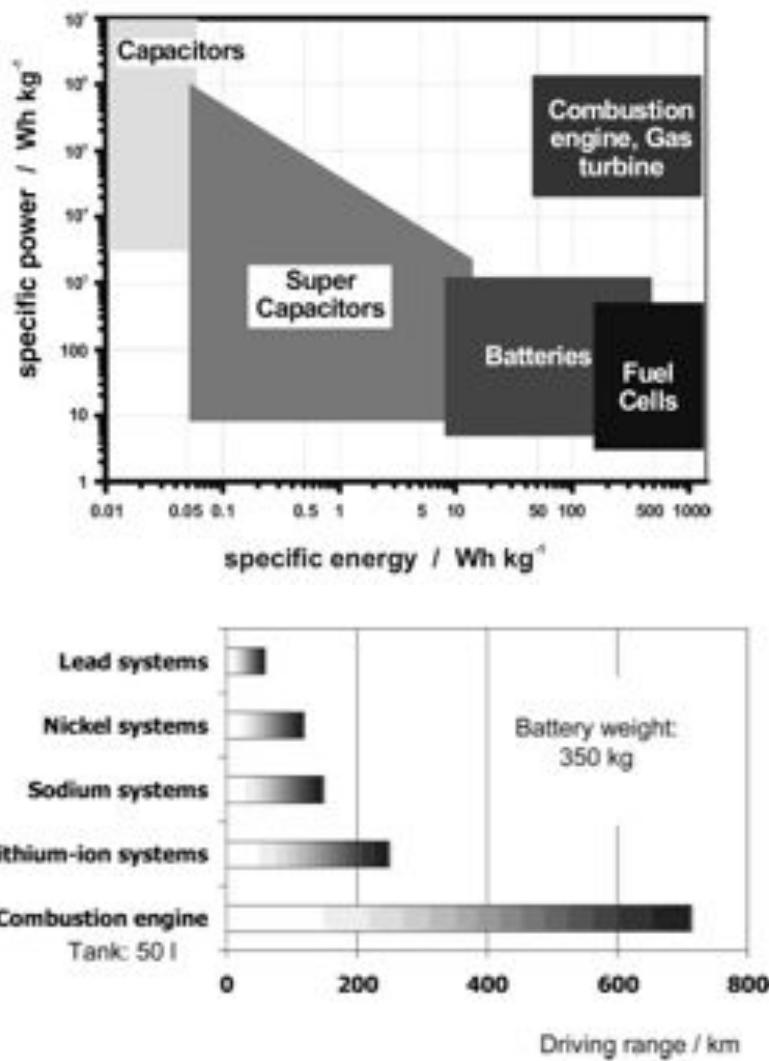
R. E. Powers (N.Y. Times)



Электрохимические источники энергии

- **Топливные элементы**
открытые системы с раздельным хранением топлива и его преобразованием
- **Батареи (первичные и вторичные)**
закрытые системы с одновременным хранением и преобразованием энергии
Электроэнергия генерируется при преобразовании химической энергии с помощью окислительно-восстановительных реакций на электродах
- Суперконденсаторы
Процессы, производящие электроэнергию, протекают на межфазных границах - интерфейсах, ионный и электронный транспорт разделены

Сравнение электрохимических источников энергии



volume specific



Turbodiesel Audi 4.2 L

Power 326 h.p.

Engine efficiency ~ 40 %

Tank-to-wheel efficiency:

< 20 %



Motor wheel

Power $80 \times 4 = 320$ h.p.

Motor efficiency > 90 %

Battery-to-wheel efficiency:

90 %

Электрический аккумулятор —

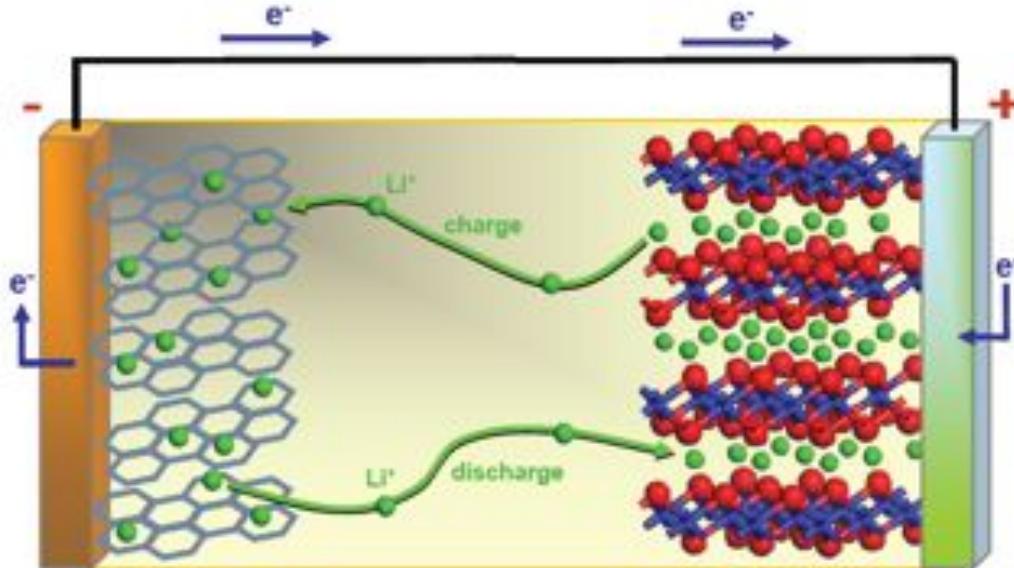
- химический источник тока многоразового действия

(в отличие от гальванического элемента, химические реакции, непосредственно превращаемые в электрическую энергию в них, многократно обратимы).

Литий-ионный аккумулятор

Концепция (1980)

Коммерциализация: Sony (1990)



Напряжение: 3.6 в E° (cathodic) – E° (anodic) = E° (cell)

Электролит - соли: LiPF₆, LiBF₄ (LiClO₄, LiAsF₆), LiCF₃SO₃
- растворители: EC, PC, DMC, DEC

Отсутствие электронной проводимости

1M LiPF₆ в EC/DEC/DMC – стандартный электролит

Термодинамика и кинетика

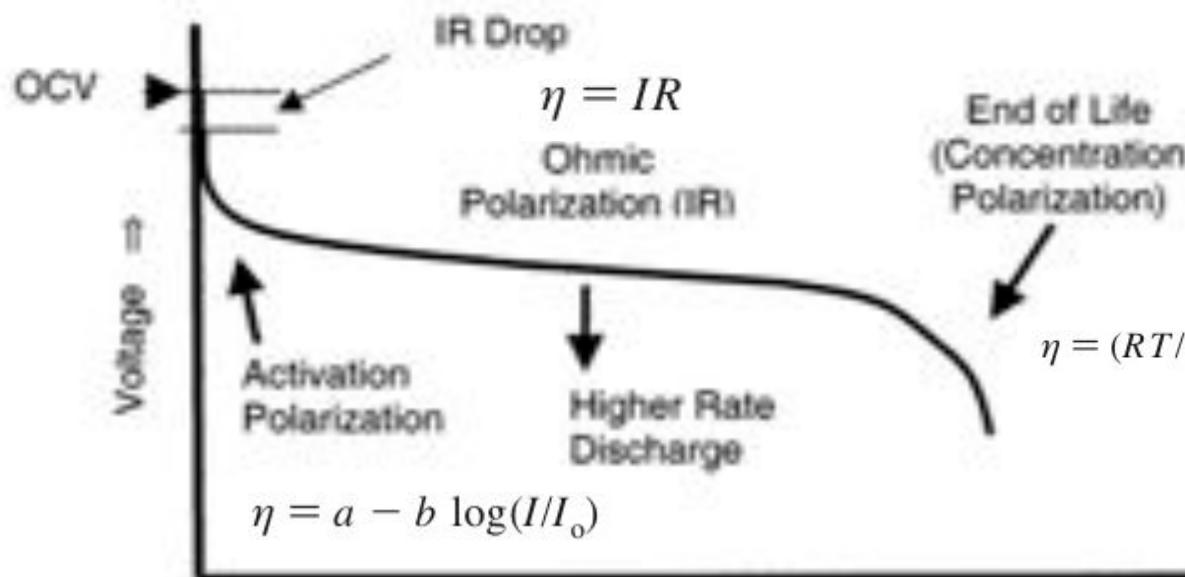
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \longrightarrow \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln(A_P/A_R)$$
 Уравнение Нернста

$$g = \frac{It(\text{MW})}{nF}$$
 Закон Фарадея $\longrightarrow C_T (\text{A ч/г}) = \frac{26,8 \text{ н}}{\text{MW}}$

$$q = T\Delta S + I(E_{\text{OCV}} - E_T)$$
 Выделяемая теплота

Разрядная кривая аккумулятора



Поляризация при
заданном токе

$$\eta = E_{\text{OCV}} - E_T$$

Сравнительная характеристика аккумуляторов

Энергоемкость (U·I·t)

удельная энергия (Вт·ч/кг)

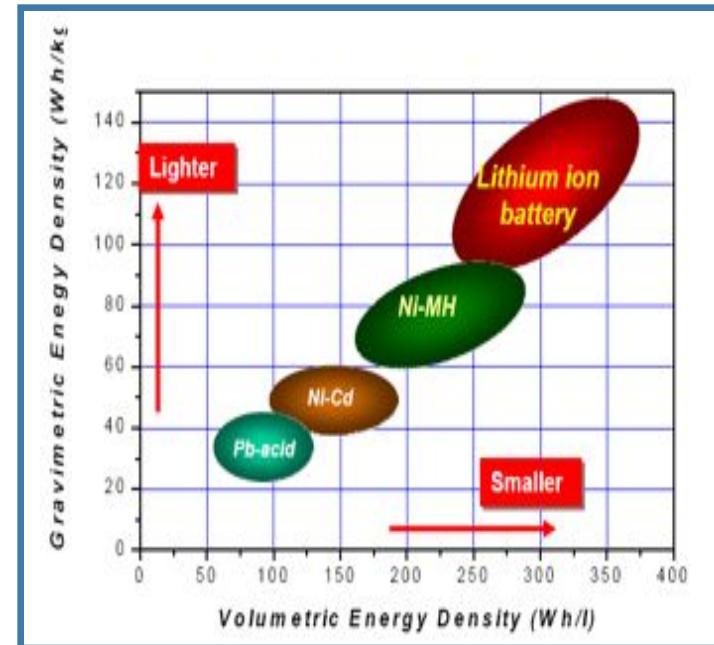
объемная энергия (Вт·ч/л)

Емкость (А·ч/г)

Рабочее напряжение (В)

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

Мощность (Вт) (U·I)



Циклируемость (деградация)

Рабочий интервал температур

Безопасность

Стоимость



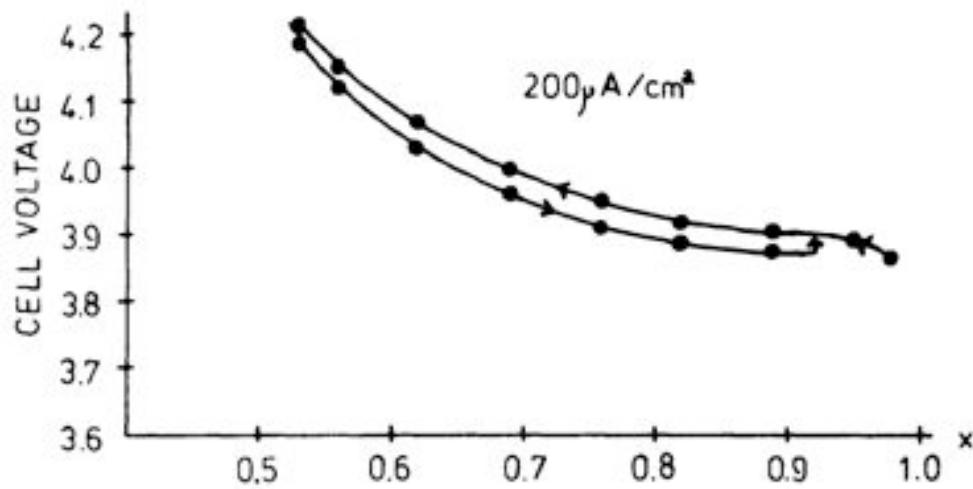
в 20-е годы и сейчас

Основное открытие

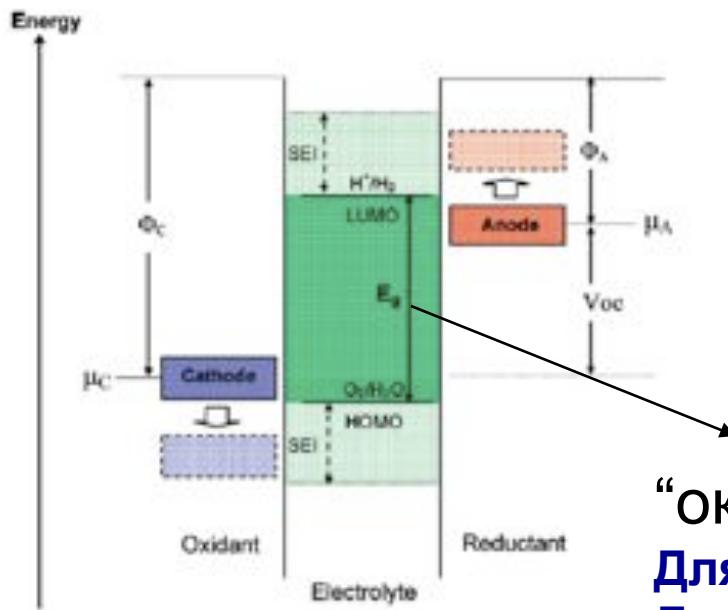
Mat. Res. Bull., Vol. 15, pp. 783-789, 1980. Printed in the USA.
0025-5408/80/060783-07\$02.00/0 Copyright (c) 1980 Pergamon Press Ltd.

Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A NEW CATHODE MATERIAL FOR BATTERIES OF HIGH ENERGY DENSITY

K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman and J.B. Goodenough
Inorganic Chemistry Laboratory, South Parks Road, Oxford, OX1 3QR



Почему литий ?



“окно электролита”
Для воды – 1.23 В,
Для Li-электролитов – до 4 В

$$eV_{oc} = \mu_A - \mu_C \leq E_g$$

- 1) Более широкое “окно электролита” →
Высокая энергоемкость : $E^\circ(\text{cell}) \times C$
- 2) Высокая электропроводность электролита ($\approx 10^{-2}$ См/см)
- 3) Небольшой размер → механическая стабильность

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

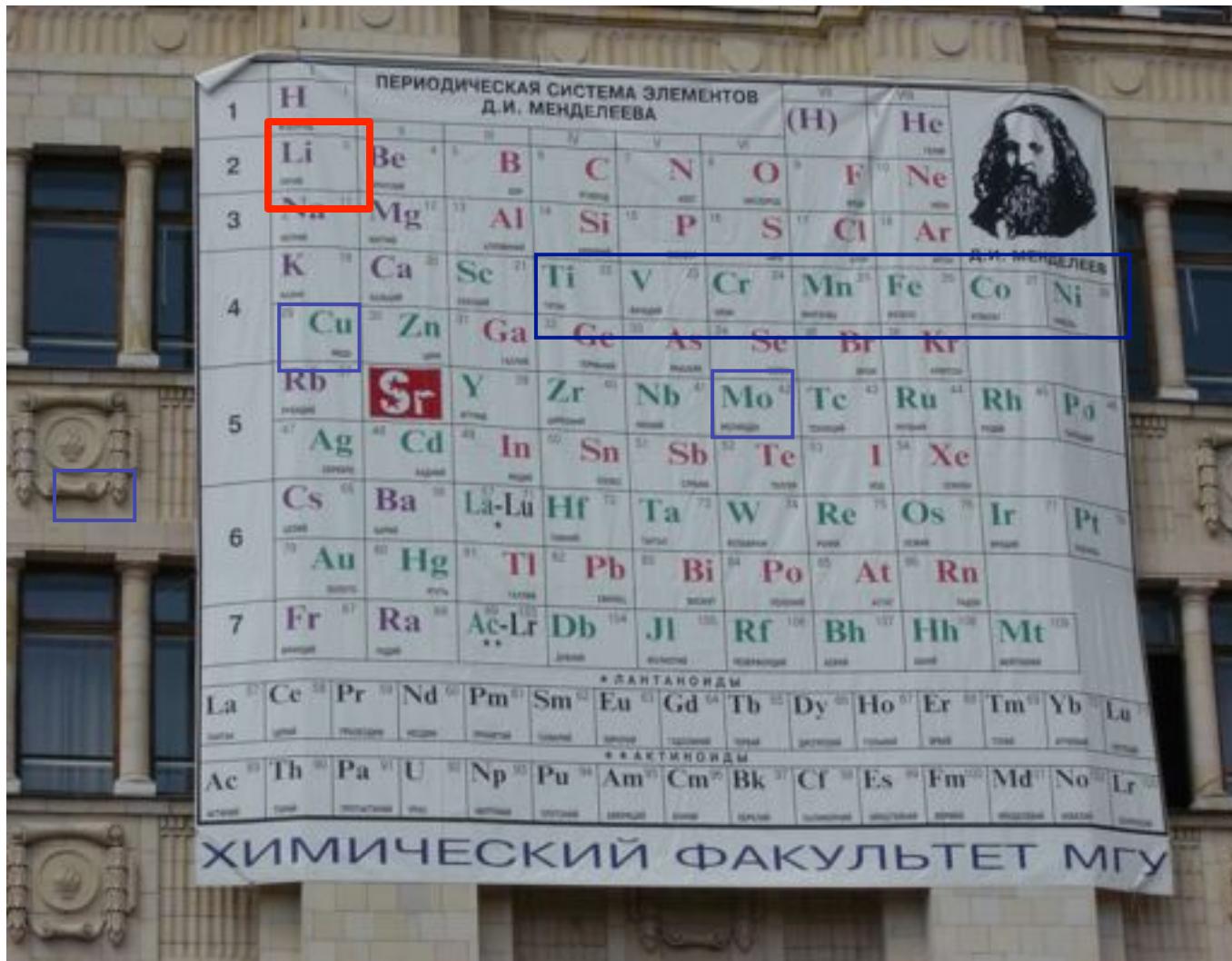
Обратимость процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития
(минимальные структурные изменения)

Электрохимическая стабильность, устойчивость к электролиту
во всем интервале циклирования

↓
Циклируемость (деградация)

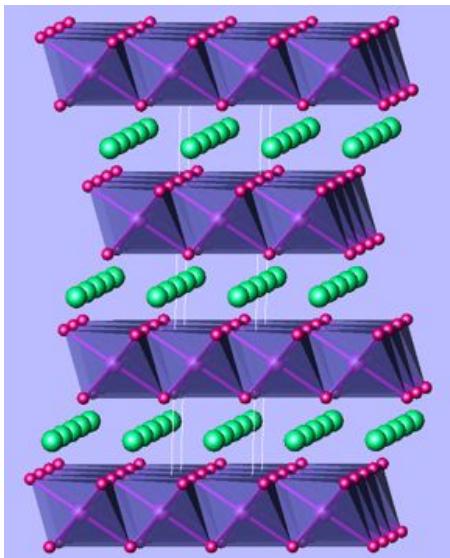
Кристаллохимические свойства катиона лития:

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

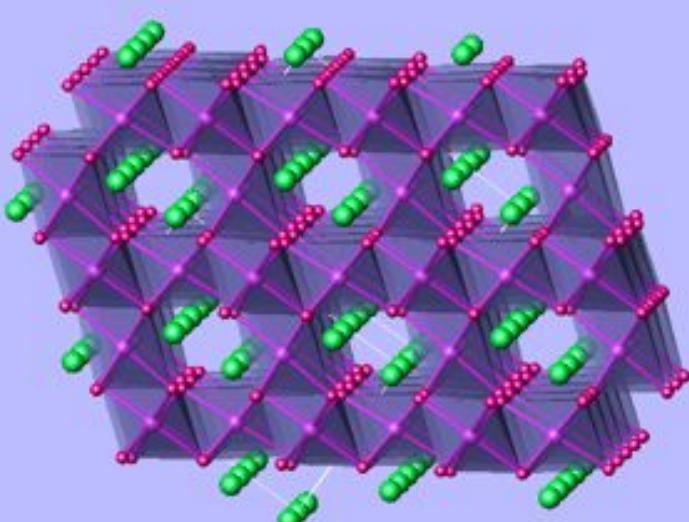


Основные структурные типы

LiCoO_2



LiMn_2O_4



LiFePO_4



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

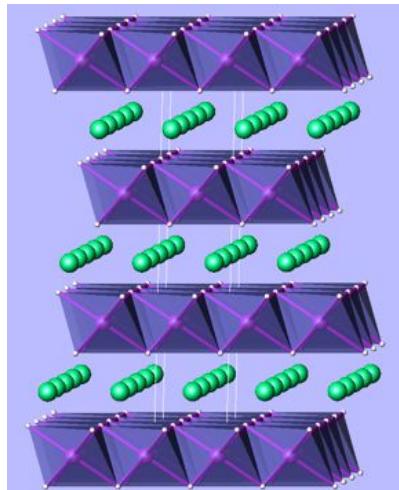
10^{-9} С/см

D 10^{-9} см 2 /с

10^{-10} см 2 /с

10^{-15} см 2 /с

Сложные оксиды со слоистой структурой



$\alpha\text{-NaFeO}_2$

LiMO_2 ($\text{M} = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$)

$\text{Li}^+ - 0.74 \text{ \AA}$

- наиболее простая структура

	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Ni^{3+}
$R^{\text{VI}}, \text{\AA}$	0.58 (нс) 0.65 (вс)	0.55(нс) 0.65(вс)	0.525(нс) 0.61(вс)	0.56(нс) 0.60(вс)



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

Проблемы:

Катионное разупорядочение

Устойчивость

Цена

Экология

LiCoO_2 ($c_T \sim 280 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$) $k_D \sim 10^{-9} \text{ см}^2/\text{s}$, $\sigma \sim 10^{-3} \text{ С/см}$

структурная неустойчивость

взаимодействие с электролитом

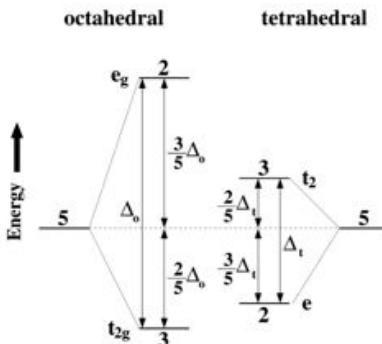
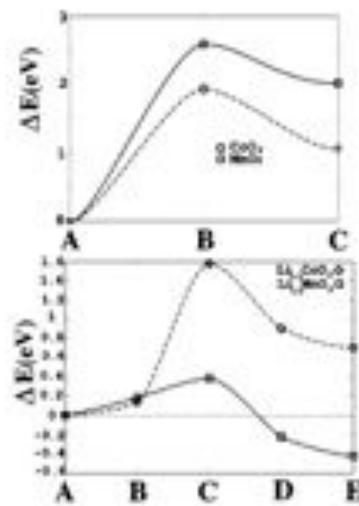
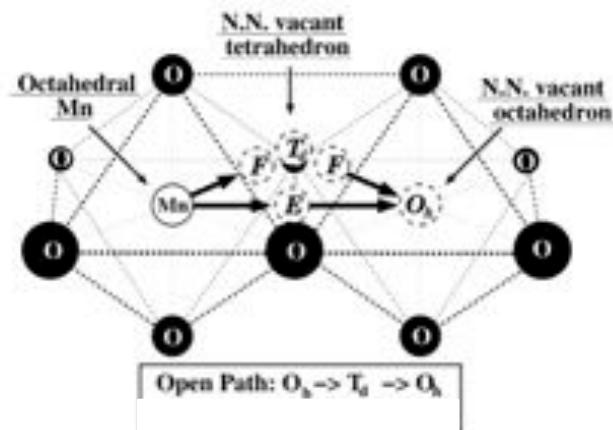
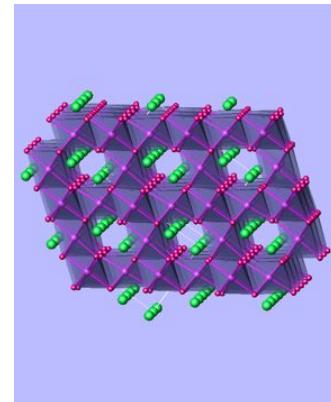
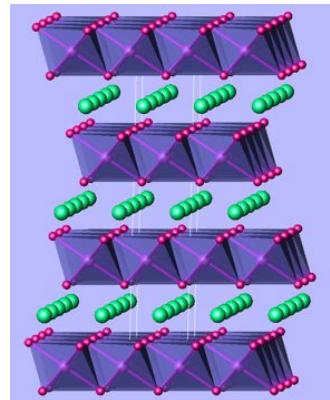
циклирование до $x \sim 0.5$ ($V \sim 4.2V$, $c \sim 145 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$)

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

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

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

Структурные превращения



Co^{3+} - LS t_{2g}^6

Mn^{3+} - HS t_{2g}^4



Mn^{2+} - HS t_{2g}^5 ЭСКП = 0

Mn^{4+} - HS t_{2g}^3 только октаэдр

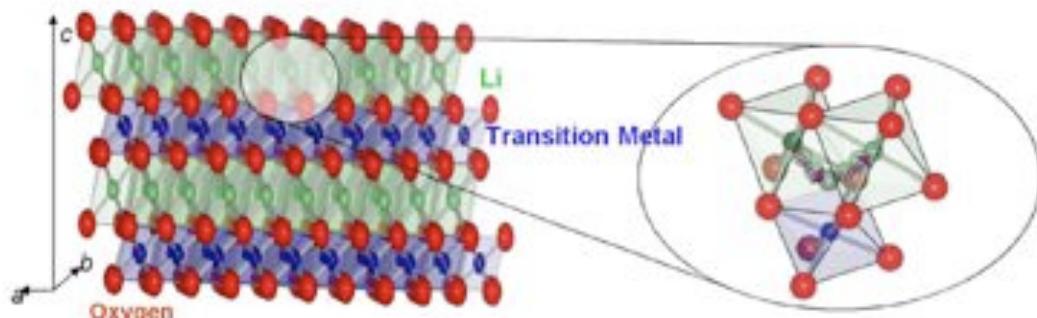
Замещения Mn на Ni

Увеличение скорости диффузии ионов лития - увеличение мощности

$$D \sim 10^{-9} \text{ см}^2/\text{s}$$

Время диффузии ионов лития в частицах 1-10 микрон ($R^2/D \sim 10 - 1000$ сек)

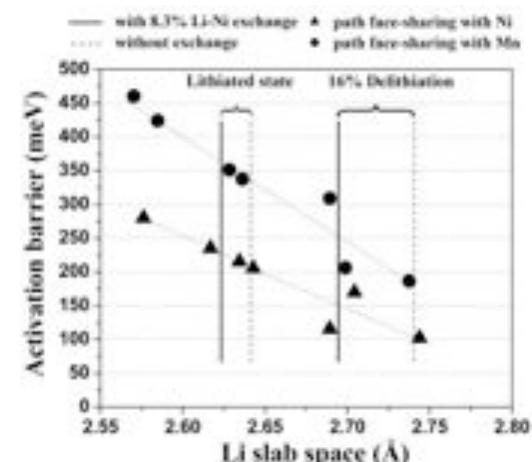
$D \sim \exp(-E_a/kT)$; E_a - энергия активации перескока лития



Уменьшение E_a на 57 meV увеличивает D в 10 раз

E_a определяется размером тетраэдрической пустоты и кулоновским отталкиванием

Transition metal	Co^{4+}	Ni^{4+}	Mn^{4+}	Ni^{3+}	Co^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
Activation barrier (meV)	490	490	340	310	310	270	210



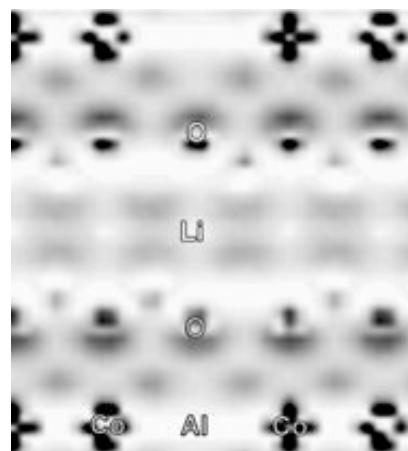
D увеличивается в 54 раза при замещении Co^{3+} на Ni^{2+}

Увеличение рабочего напряжения

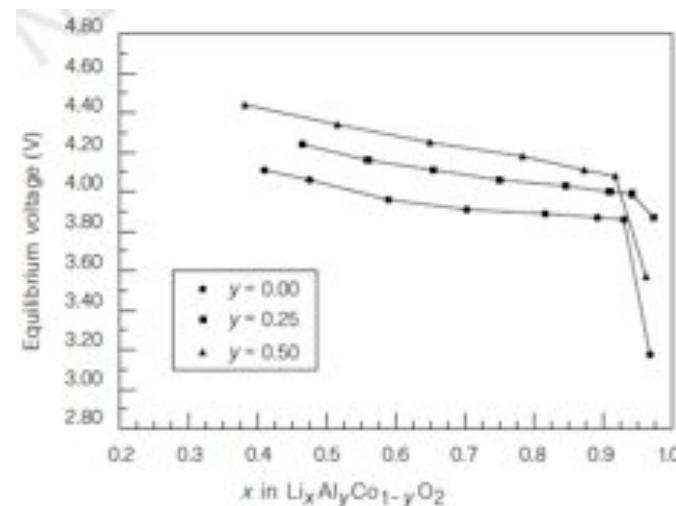
- Замещение Со на Al



Участие ионов кислорода в электронном обмене

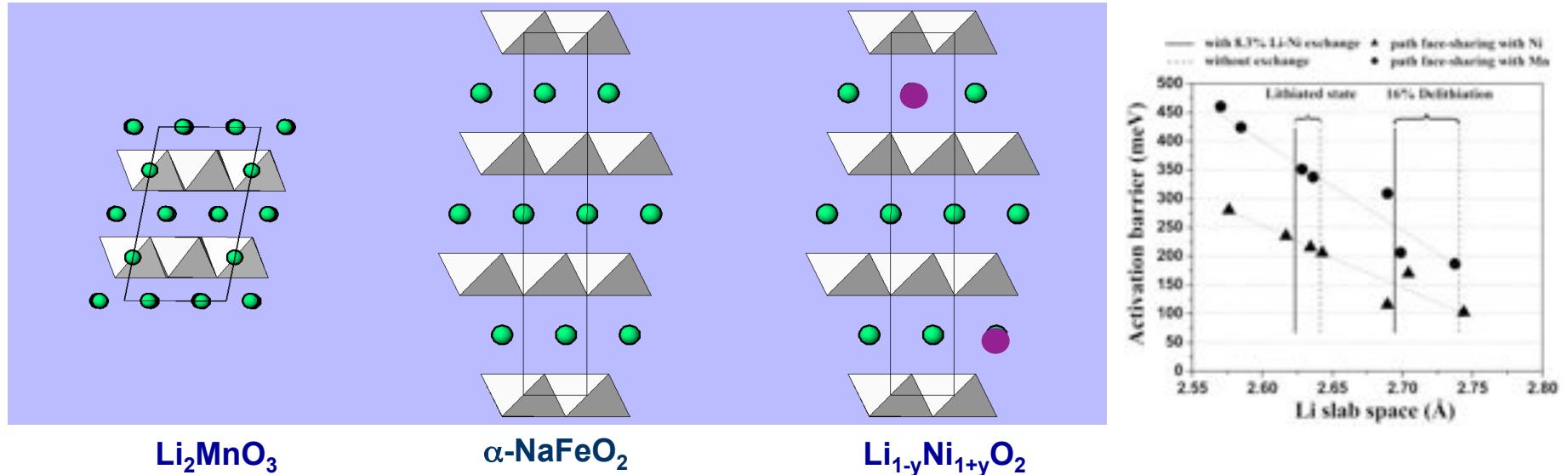


Разность электронной плотности между $\text{LiAl}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_2$ и $\text{Al}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_2$

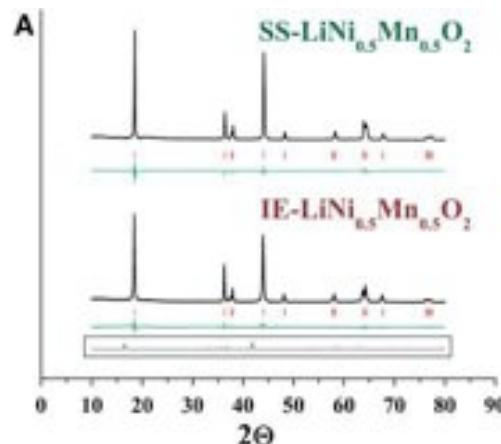


Зависимость потенциала от содержания лития

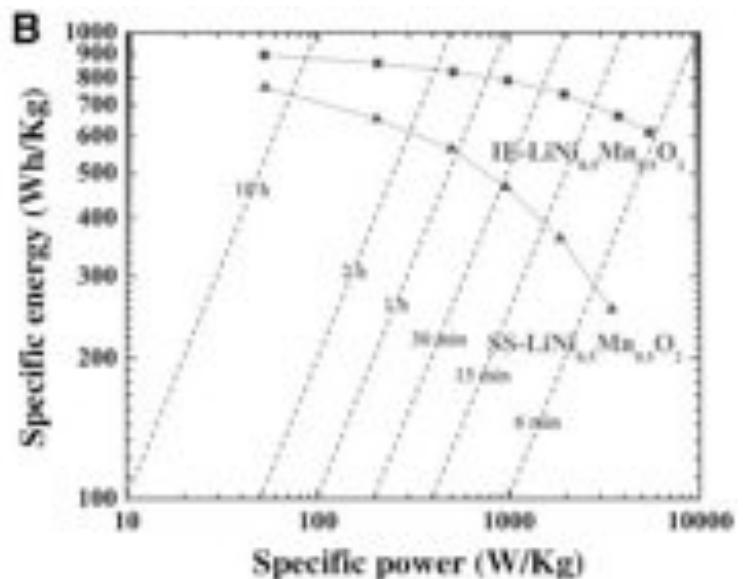
Влияние катионного разупорядочения



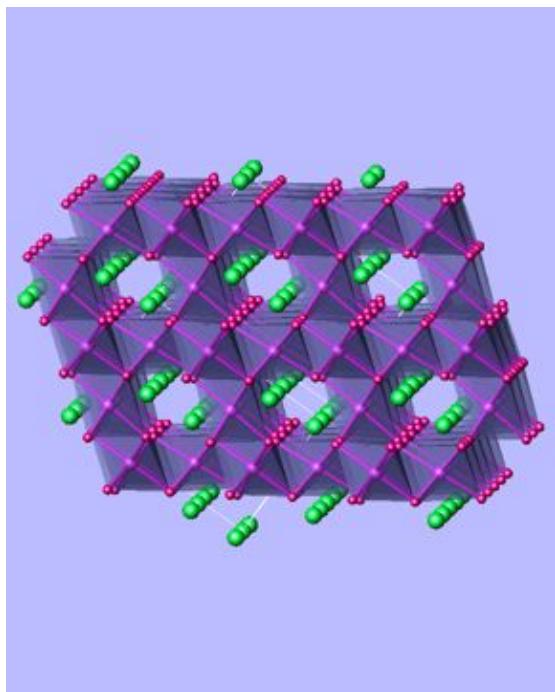
Подавление разупорядочения:
синтез - катионным обменом из $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$



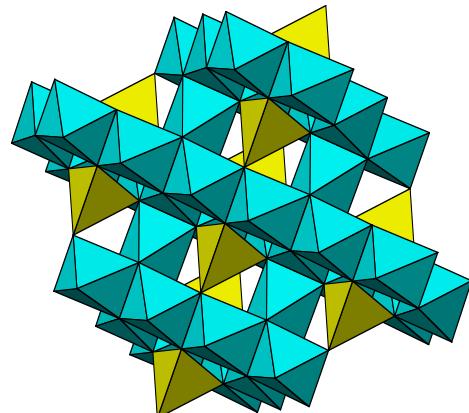
$\Delta c = 0.06 \text{ \AA}$
Li-блок 2.59 \AA (SS)
и 2.65 \AA (IE)



Шпинели LiMn_2O_4 (Mn, Mn+Ni и др.)



Fd-3m $a = 8.245(1)\text{\AA}$



$$C_T = 148 \text{ mA}\cdot\text{h/g}; E \sim 4.2 \text{ V}$$

Дешевый и экологически безопасный

Mn^{3+} ($3d^4$, вс) \rightarrow Ян-теллеровский катион

0% Mn^{3+}

50% Mn^{3+}

100% Mn^{3+}



Кубическая
фаза



Кубическая
фаза



тетрагональное
искажение

$V_M = +3.5$ \longrightarrow ограниченный выбор катионов
(легкие d-металлы)

или $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$; $E = 4.8 \text{ V}$)

Устойчив к деградации (растворение и образование
блокирующих слоев на поверхности)

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ или $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ - анодный материал; $E = 1.5 \text{ V}$

Устойчив к деградации и побочным анодным процессам

Высокая мощность и работоспособность при низких Т

LiFePO_4 со структурой оливина

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

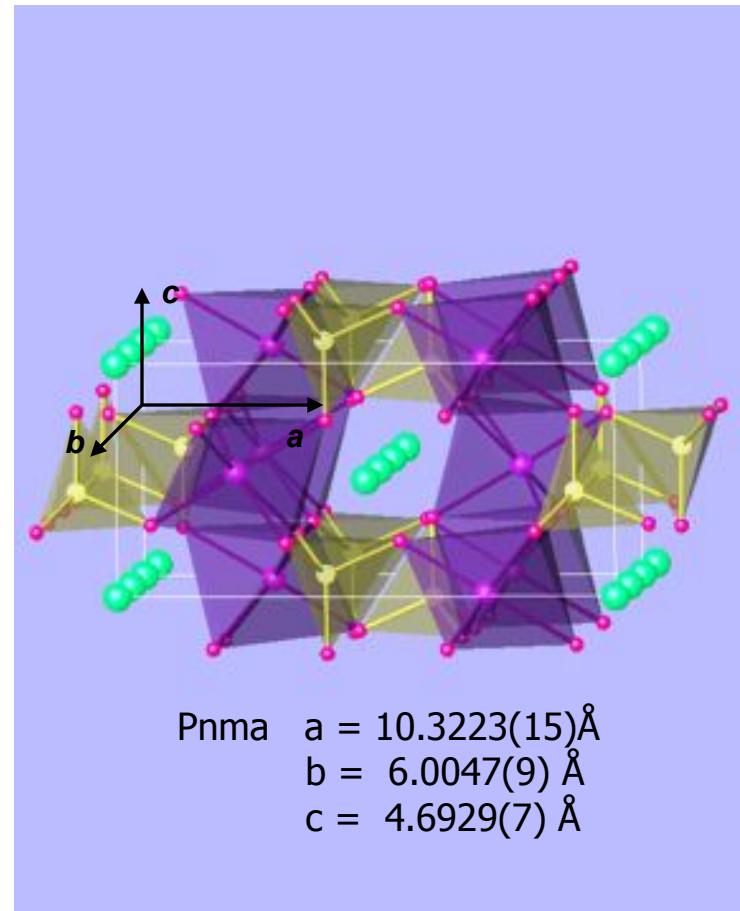
Достоинства

- термическая и циклическая устойчивость
 $\text{LiFePO}_4 \rightleftharpoons \text{FePO}_4 + \text{Li}^+ + e^-$
- экологически безопасный
- дешевый (минерал - трифиллит)



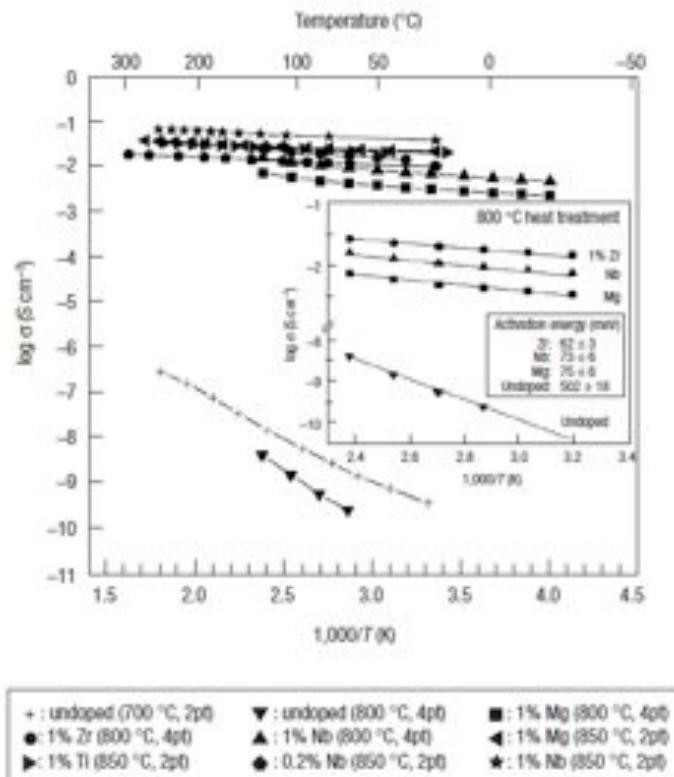
Недостатки

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

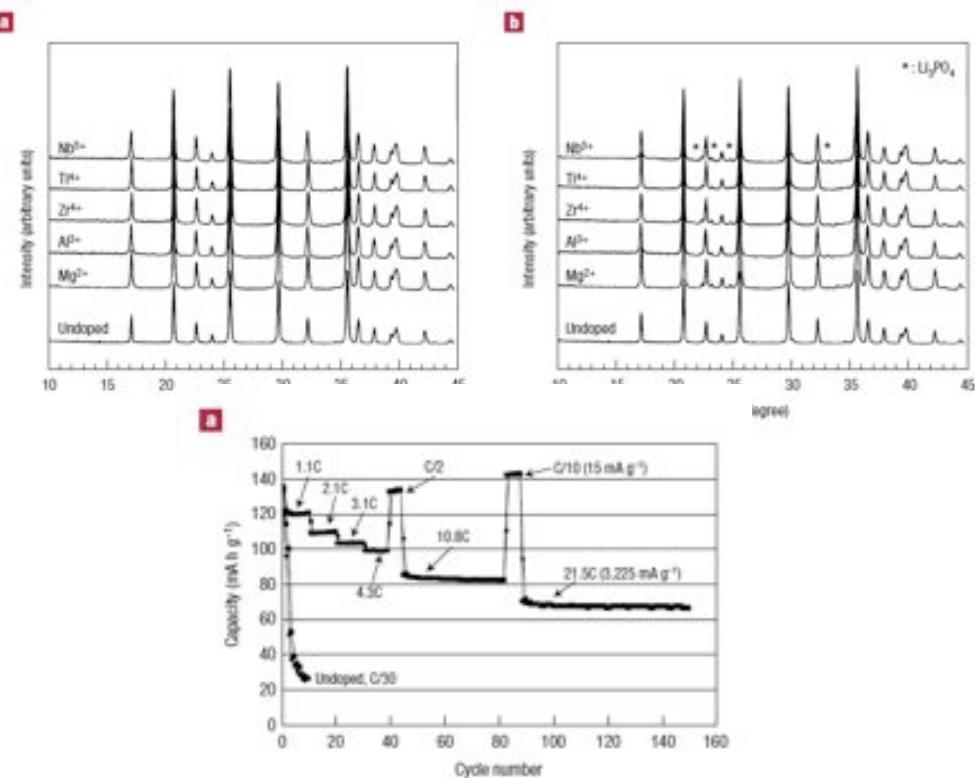


Увеличение электропроводности

- Катионные замещения: $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$



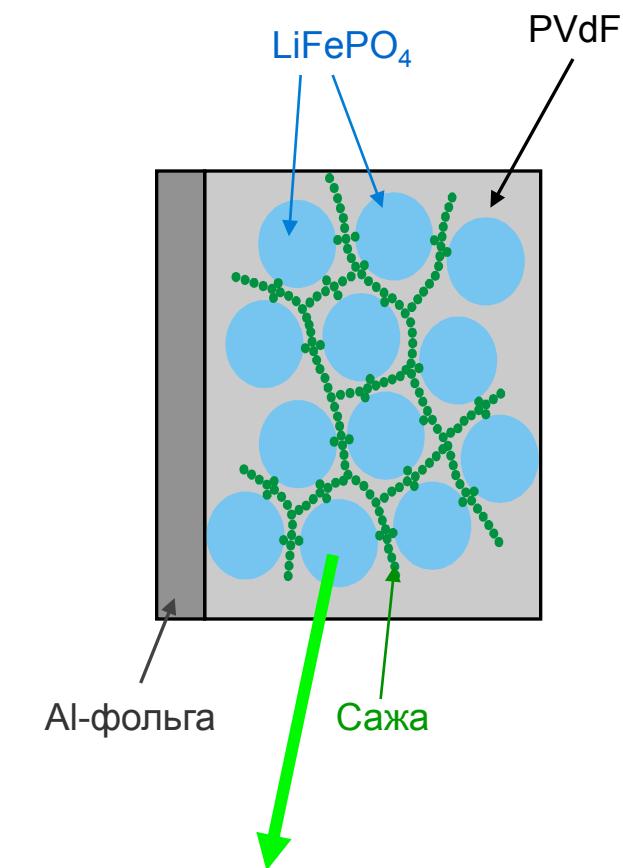
"One of the main drawbacks with using these materials is their poor electronic conductivity, and this limitation had to be overcome through various materials processing approaches..." J.M. Tarascon (2001) *Nature*



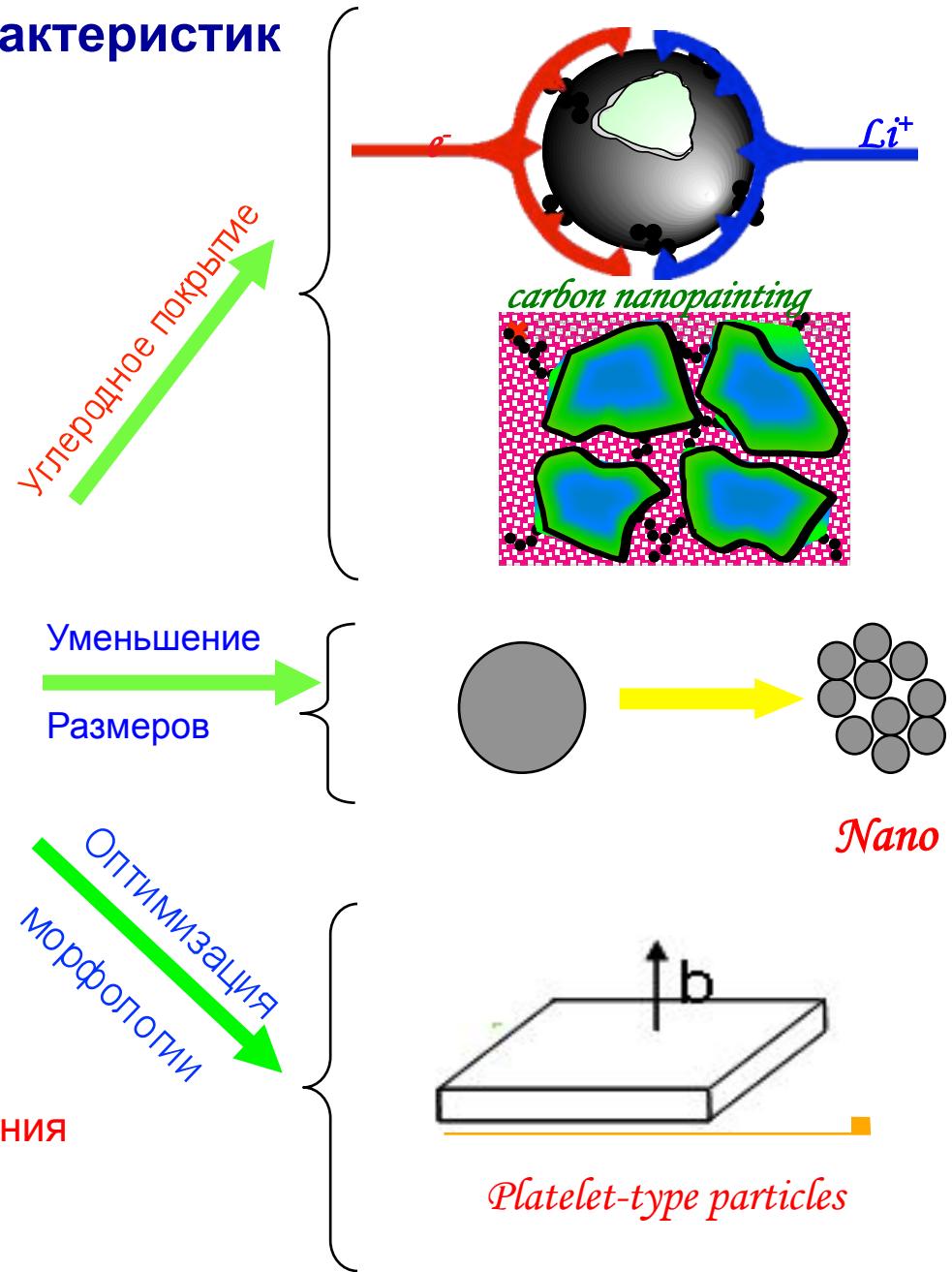
Проводимость р-типа ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$):

Катионная нестехиометрия

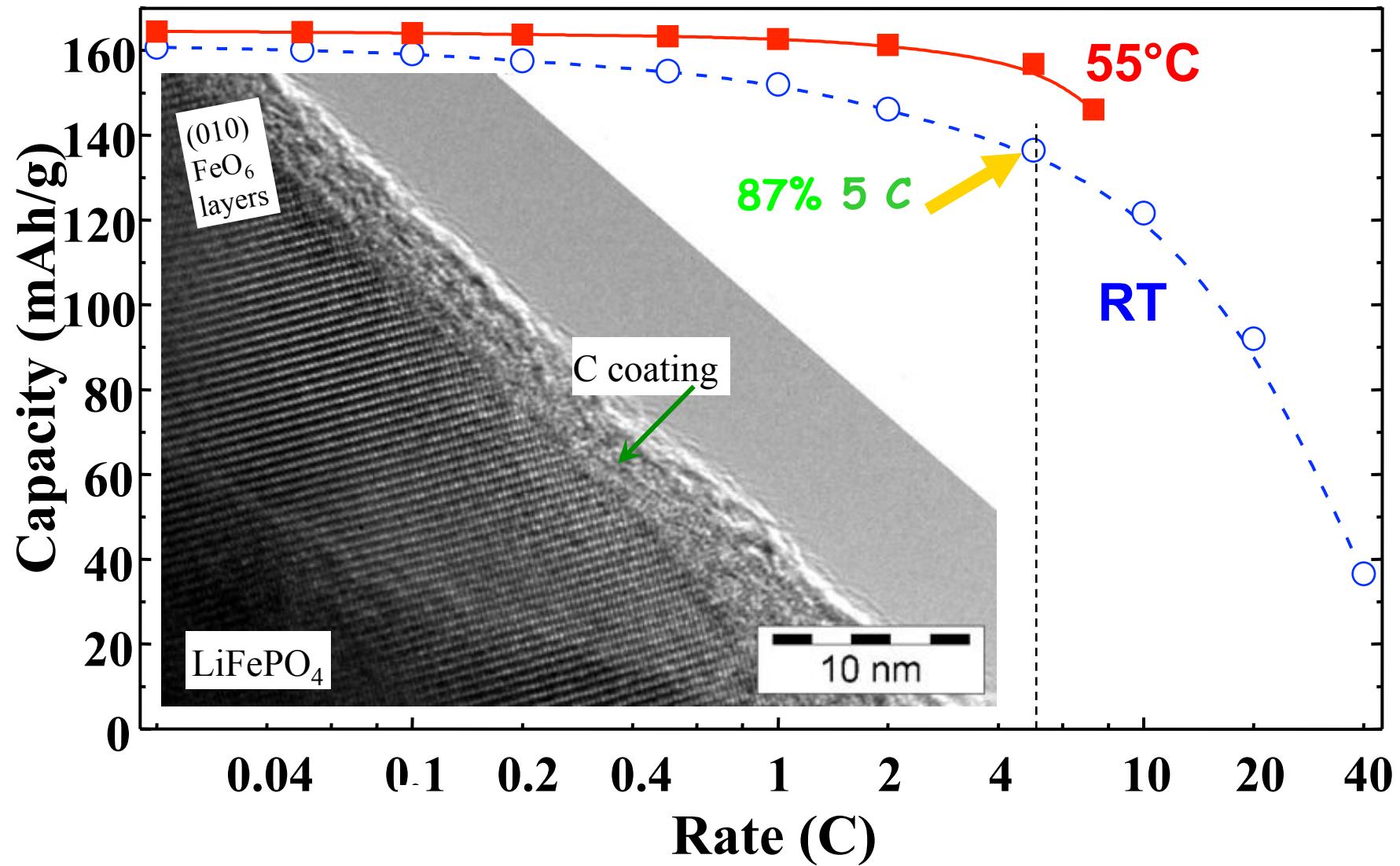
Улучшение транспортных характеристик



Увеличение электропроводности соединения



Из лекции J.M. Tarascon, CNRS, Amiens, France



Увеличение скорости диффузии Li^+

Chem. Mater. 2005, 17, 5085–5092

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

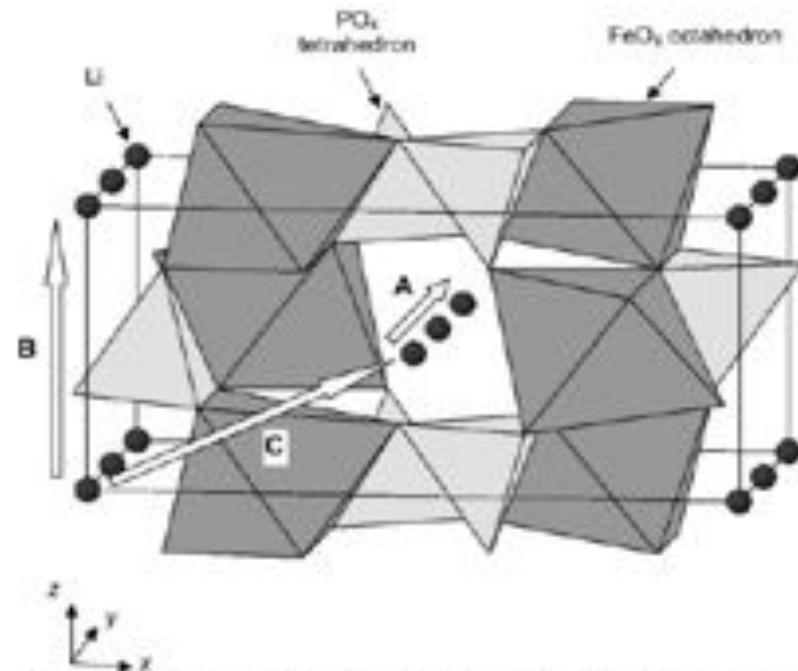
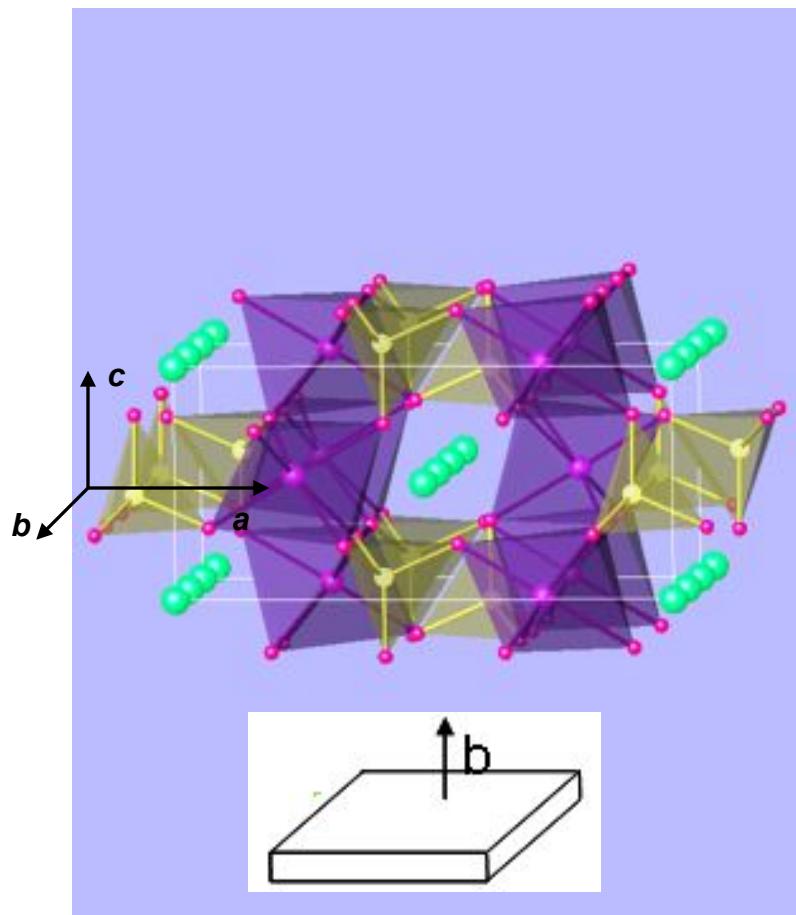


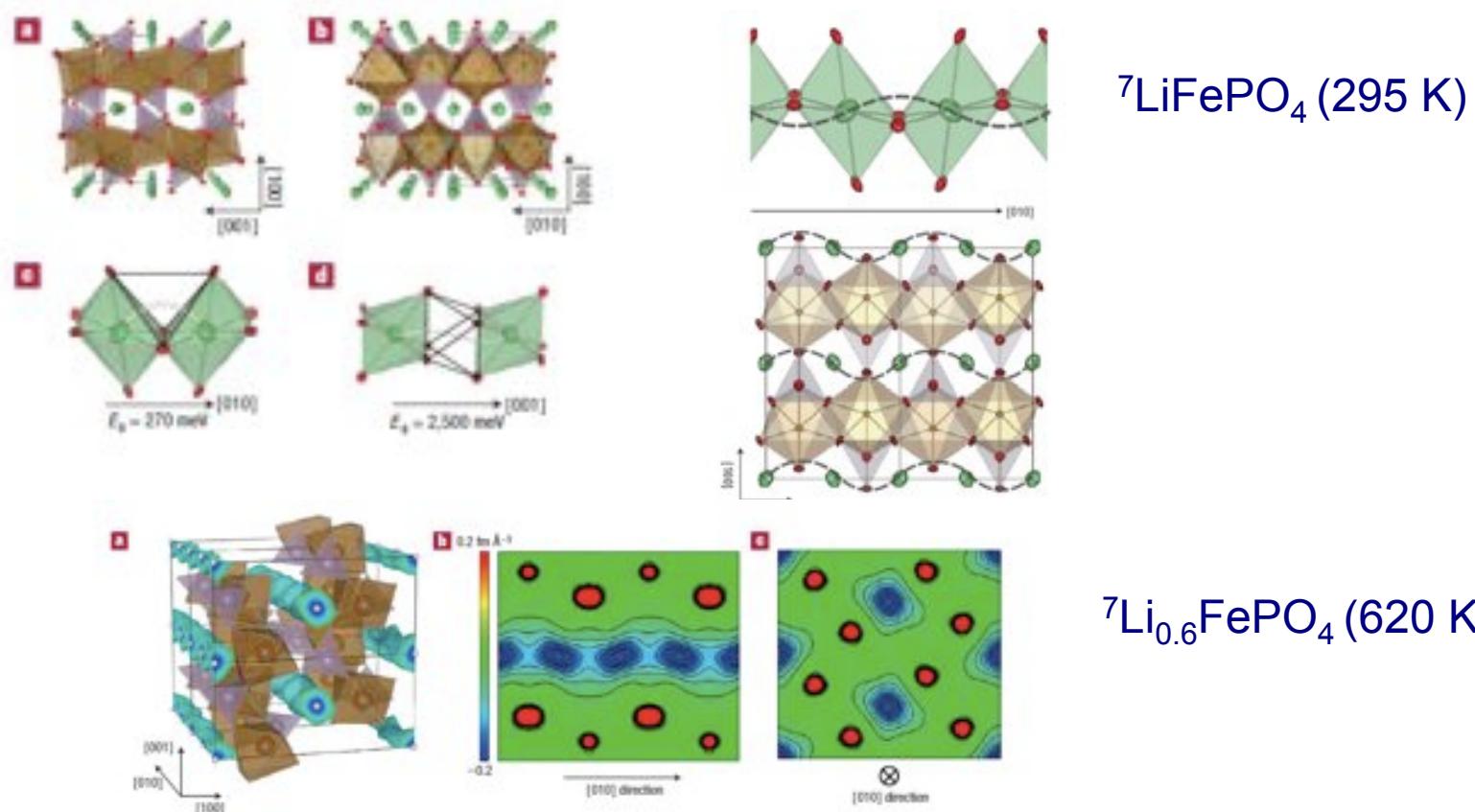
Figure 2. Li ion migration paths in a unit cell of LiFePO_4 . Mechanism A, [010] direction; mechanism B, [001] direction; mechanism C, [101] direction.

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

mechanism ^a	path	Li–Li separation (\AA)	$E_{\text{ mig}}$ (eV)
A: $\text{Li}_{\text{U}}^+ \rightarrow \text{V}_{\text{U}}^+$	[0010]	3.01	0.55
B: $\text{Li}_{\text{U}}^+ \rightarrow \text{V}_{\text{U}}^+$	[001]	4.67	2.89
C: $\text{Li}_{\text{U}}^+ \rightarrow \text{V}_{\text{U}}^+$	[101]	5.69	3.36

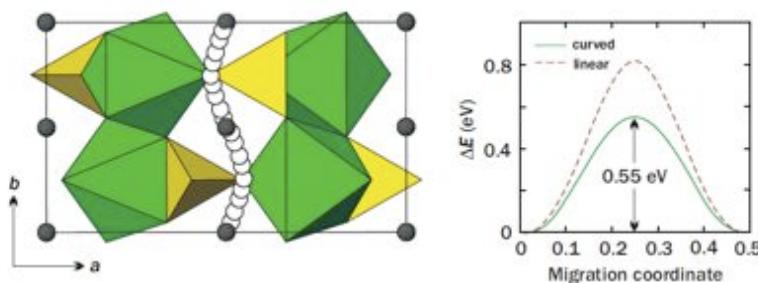
Оптимизация морфологии !

Экспериментальное обнаружение диффузии лития



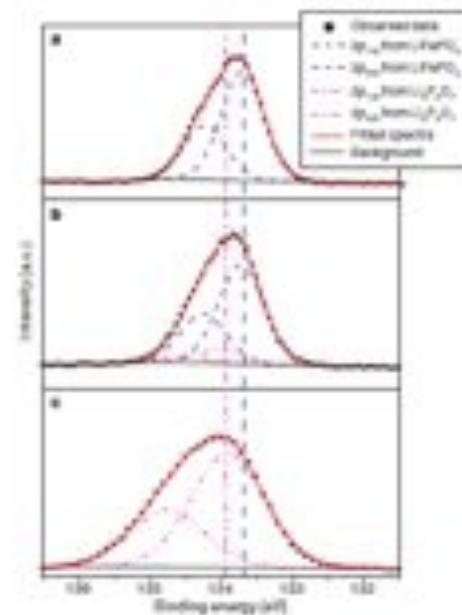
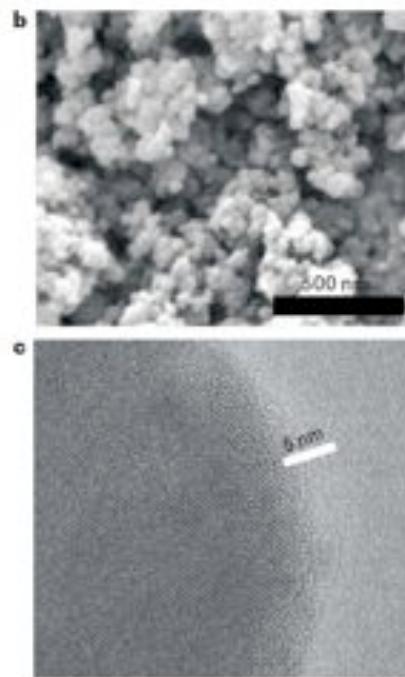
${}^7\text{Li}_{0.6}\text{FePO}_4$ (620 K)

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

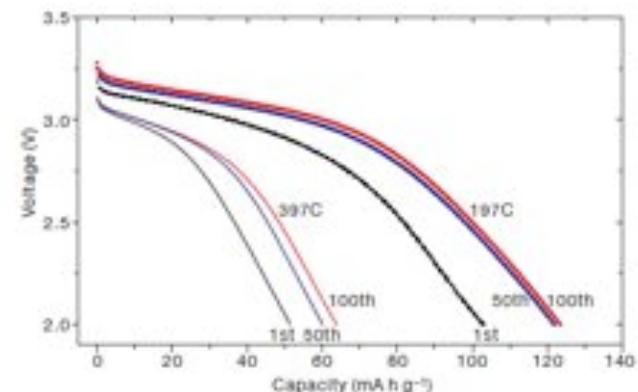
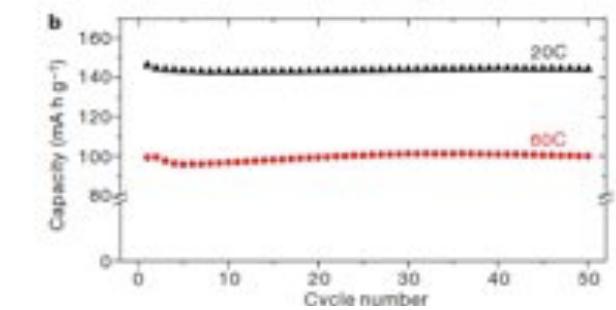
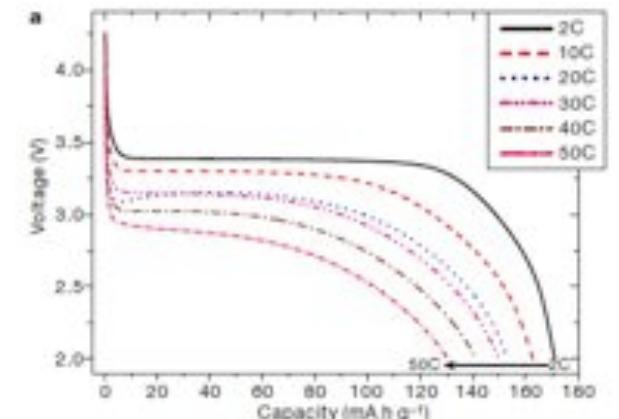


Обнаружение $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{Fe})$ на поверхности (РФС)

от Р = 2 квт/кг
до 170 квт/кг

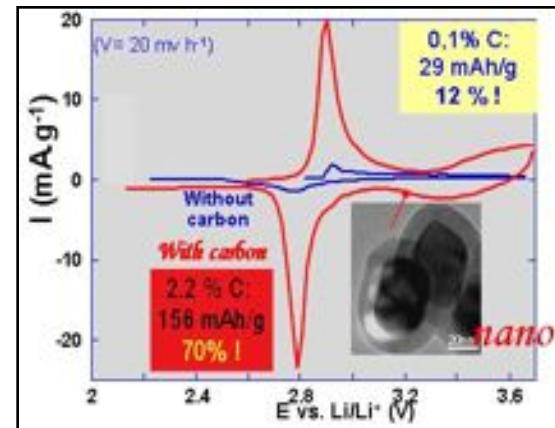
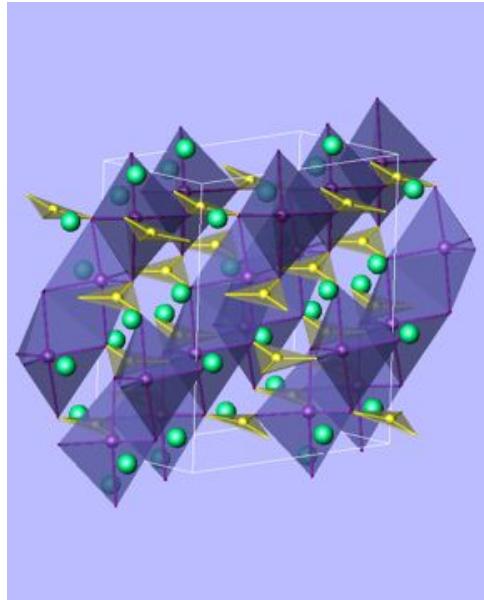
B.Kang & G.Ceder
Nature 458 (2009) 190

Транспорт лития на
поверхности -
лимитирующая стадия

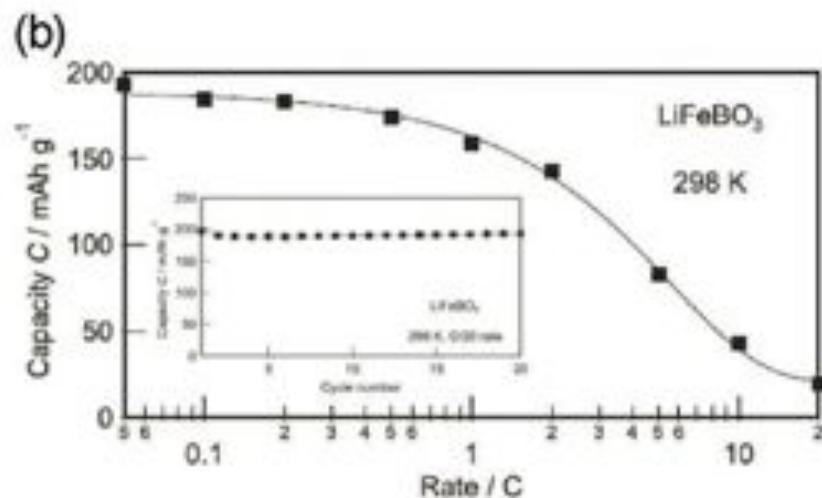


LiFeBO_3 (220 mAh $\cdot\text{g}^{-1}$, 682 Wh $\cdot\text{kg}^{-1}$)

Франция: 2008 год



N. Recham, M. Armand and J.M. Tarascon, Patent Filed N°: 0803233 (2008)



Adv. Mater. 2010, XX, 1–5

Зачем нужен фтор в катодных материалах ?

$$r(O^{2-}) = 1.21\text{\AA} \quad \gg \quad r(F^-) = 1.15\text{\AA}$$

1) Разница в заряде

двукратное количество фтора для аналогичного заряда переходного металла

- возрастание свободного объема в структуре
- ускорение транспорта лития

2) Большая ионность связи M-F (в сравнении с M-O)

увеличение потенциала «редокс» пары M^n/M^{n+1}

+

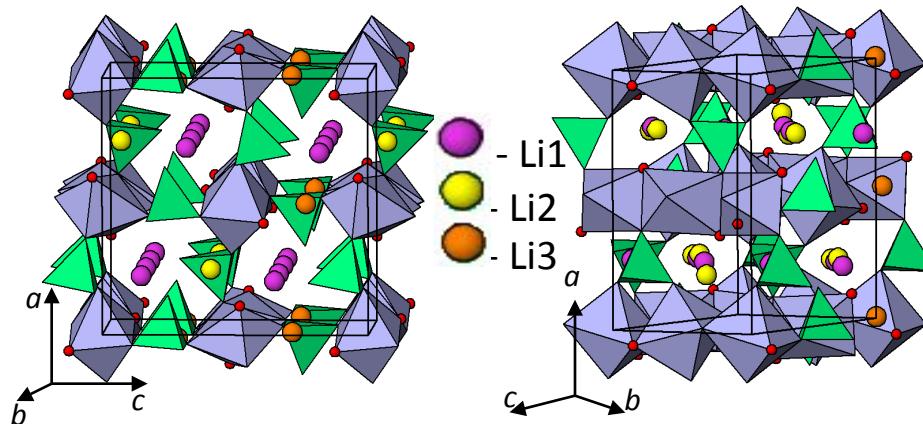
$(VO_n)^m$ полианионы с сильными ковалентными M-O связями



Фторфосфаты с двумя типами анионов :
 $(PO_4)^{3-}$ and F^-

Катодный материал для высокоэнергоемких и мощных
аккумуляторов

$\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ (143.5 mAh•g⁻¹, 725 Wh•kg⁻¹)



2 направления миграции

$\approx +3.5\%$ увеличения объема (0.6 Li)
в сравнении с 7% уменьшением объема у
оливина

“Твердый раствор” механизм

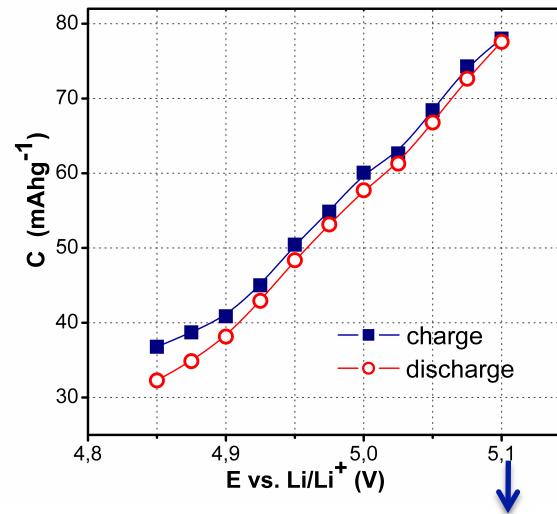
Наклон зависимости «емкость-потенциал» - 0.7 V на 1Li (аналогично LiCoO_2)



Высокие диапазон потенциалов



Катодный материал для высокоэнергетичных и мощных аккумуляторов



Предел Электролита

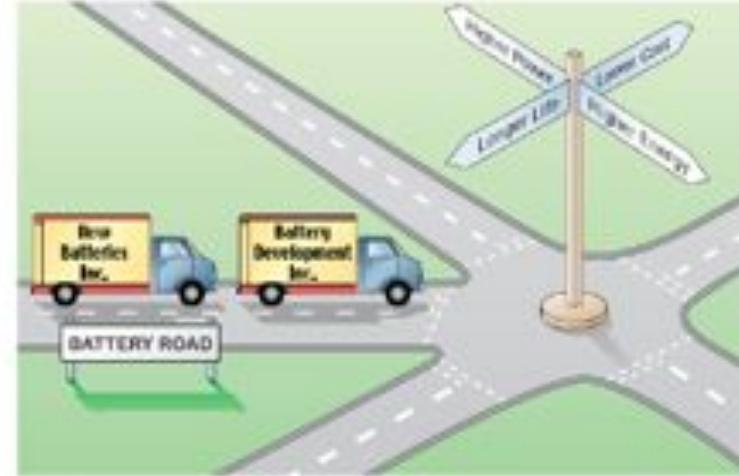
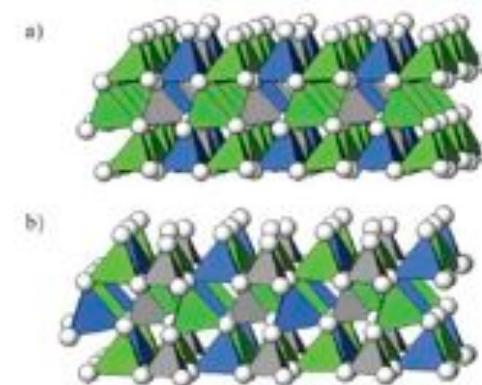
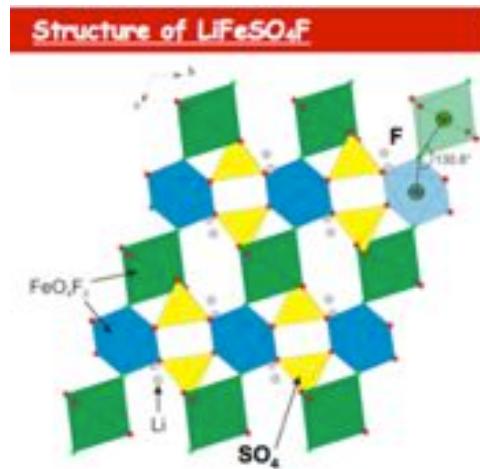
Емкость vs. потенциал:
потенциостатические измерения.

- 1) Patent: “New Alkali Transition Metal Fluorophosphate” International Publication Number WO 2010/023129 A2, 2010,
- 2) Structural transformation of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ upon Li-deintercalation / JOURNAL OF POWER SOURCES 196 (2011) 355-360

BASF contract 2007-2008

Возможные направления ?

- 1) Фторсульфаты (LiMSO_4F)
- 2) Силикаты (Li_2MSiO_4)



3)...

Выводы:

Нанокомпозиты (наноразмерные материалы с нанопокрытиями) открывают принципиально новые возможности в создании нового поколения накопителей энергии

Различные электроды – различное применение!