

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 (часть 2)

Профессор Е.В. Антипов. Химический факультет МГУ

План лекций

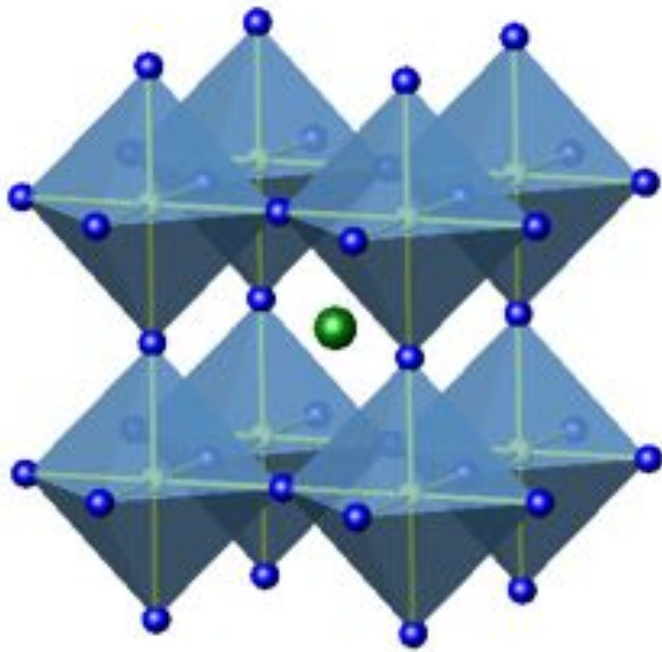
Структура перовскита – неиссякаемый источник новых материалов

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

Структура перовскита



кч A=12

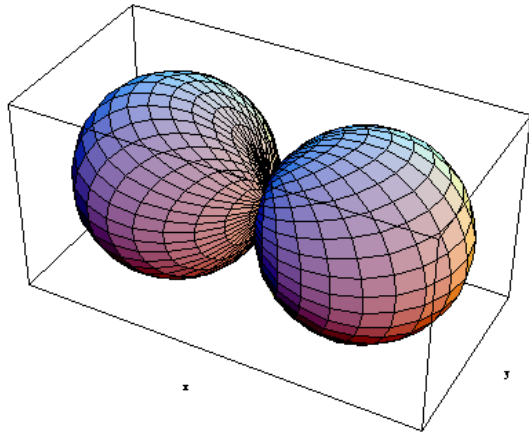
$$\frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} = 1 = t$$

кч B=6

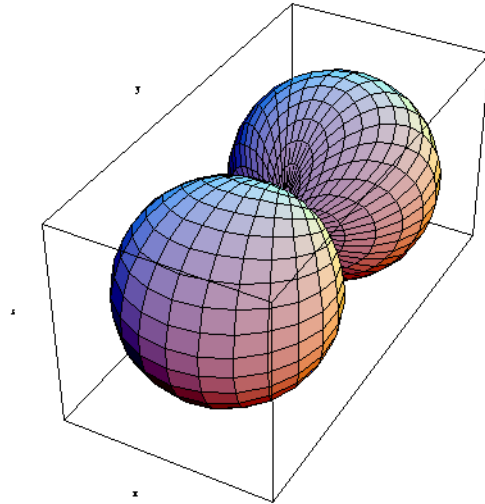


Лев Алексеевич Перовский

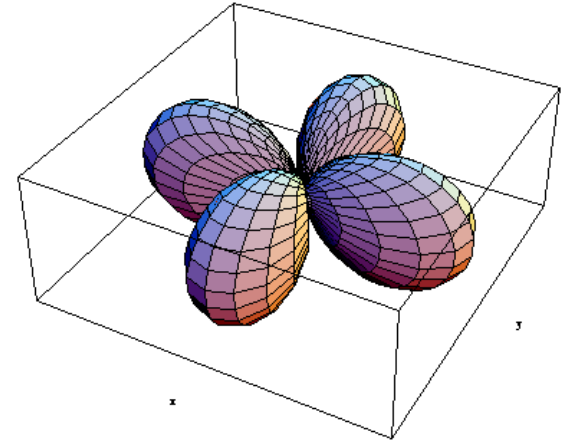
Covalent B - O bonding



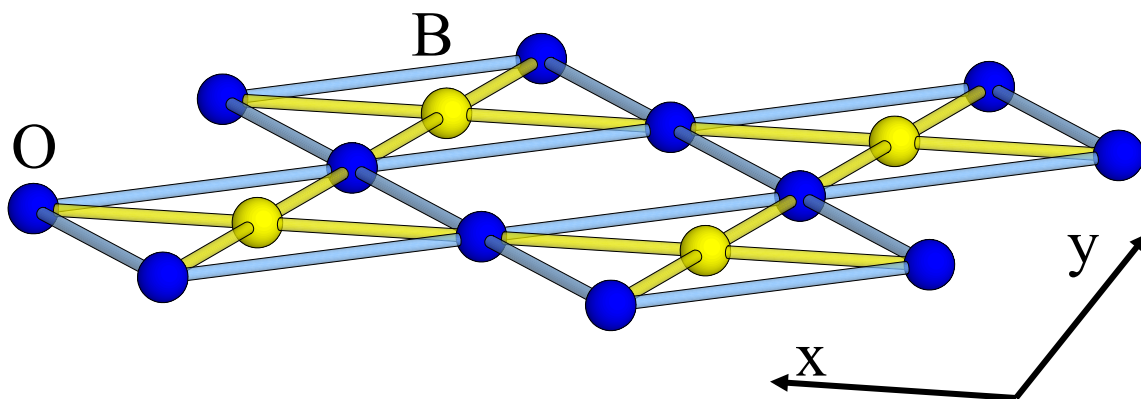
$2p_x(\text{O})$



$2p_y(\text{O})$

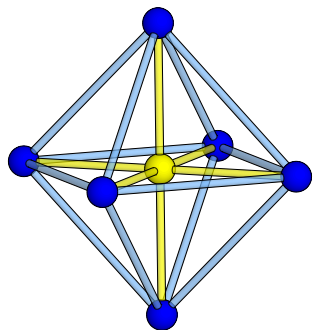
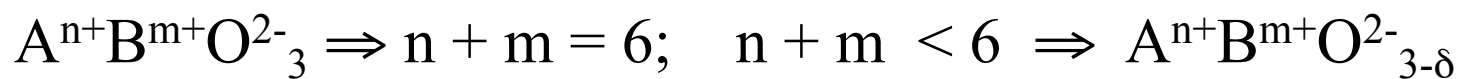


$3d_{x^2-y^2}(\text{B})$

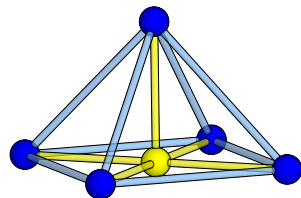


BO_2
layer

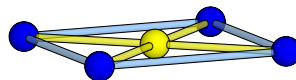
Аниондефицитные перовскиты



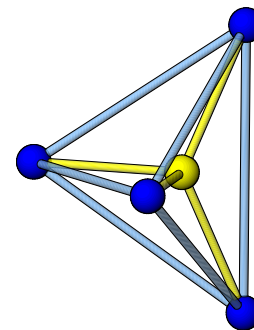
КЧ = 6
октаэдр



КЧ = 5
пирамида



КЧ = 4
квадрат



КЧ = 4
тетраэдр

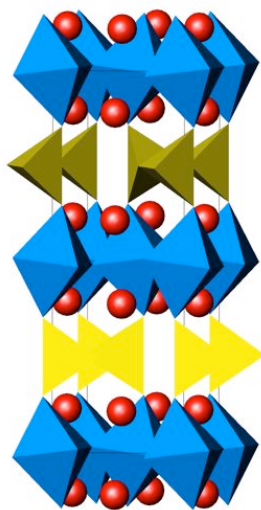
Ян-Теллеровские катионы
(Mn^{3+} , Cu^{2+})

(Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+})

Анион-дефицитные перовскиты ABO_{3-y} , $B=Fe, Co, Ni, Cu$

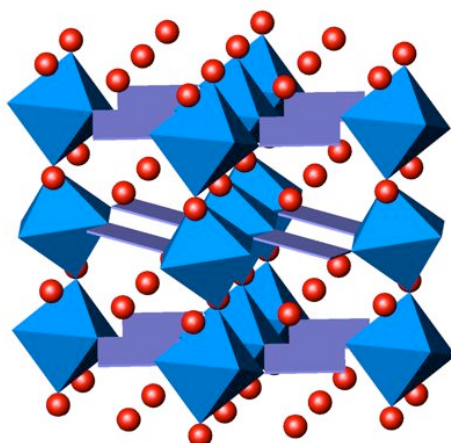
Многообразие структур!
 Пример: $ABO_{2.5}$ ($A_2B_2O_5$)

браунмиллерит



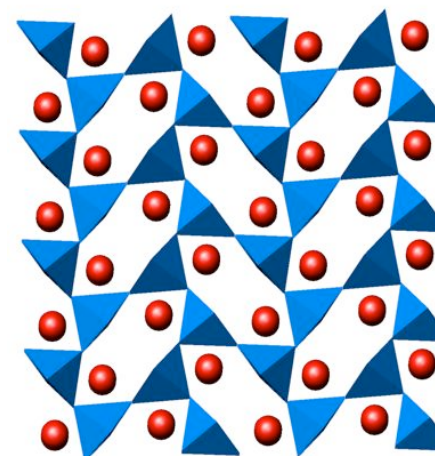
$Ca_2(Fe,Al)_2O_5$, d^5
 Sr_2MnGaO_5 , d^4

Ni^{2+} , d^8

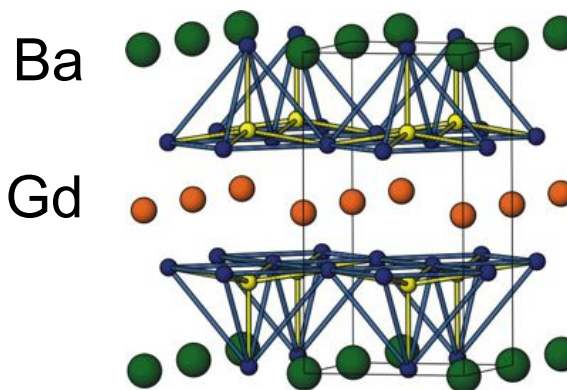


$La_2Ni_2O_5$

Mn^{3+} , d^4 ; Cu^{2+} , d^9



$A_2Mn_2O_5$, $A=Ca, Sr$;
 $La_2Cu_2O_5$



Ba

Gd

$GdBaFe_2O_5$

$RBaCo_2O_{5+y}$

упорядочение
 А-катионов!

Топливные элементы

Топливный элемент — электрохимическое устройство, преобразующее энергию химической реакции в электрическую энергию при использовании подающихся извне топлива и окислителя.

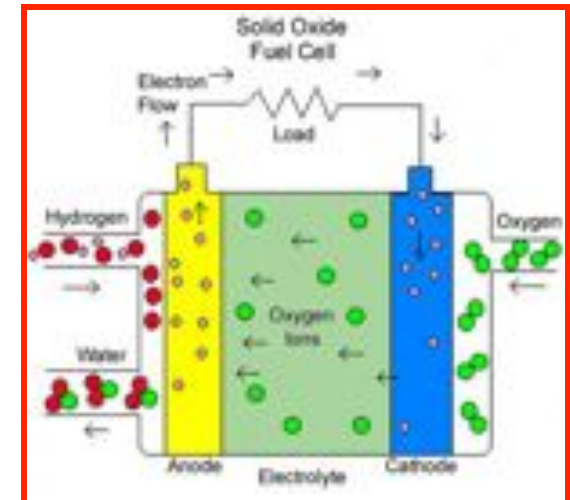
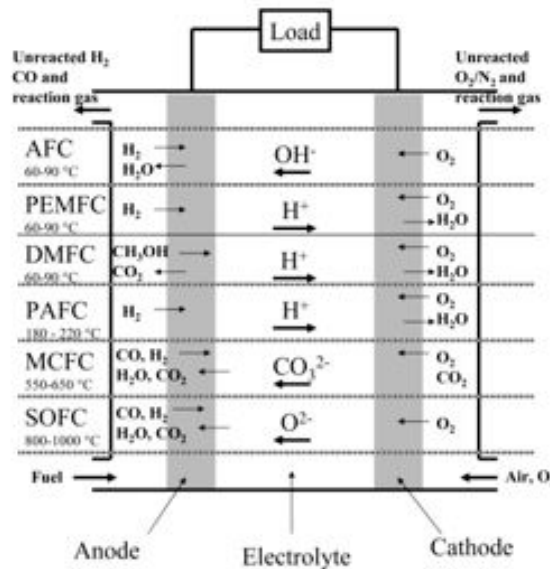
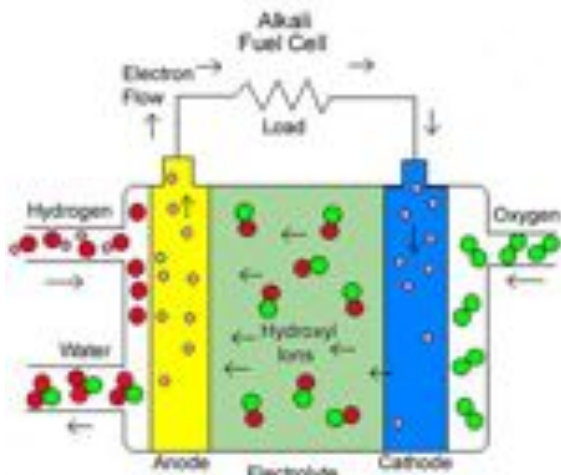
Преобразование энергии простой химической реакции:

Топливо (H_2 , CO , CH_4 и т.д.) + окислитель (O_2)

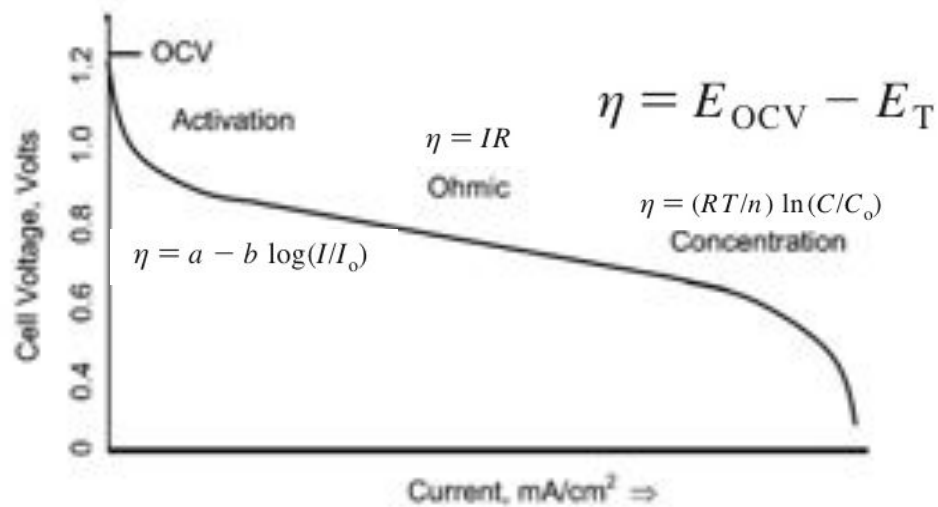
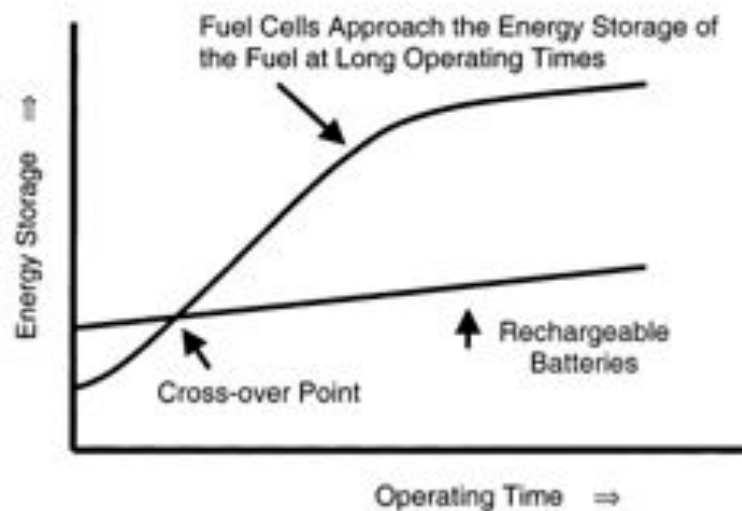
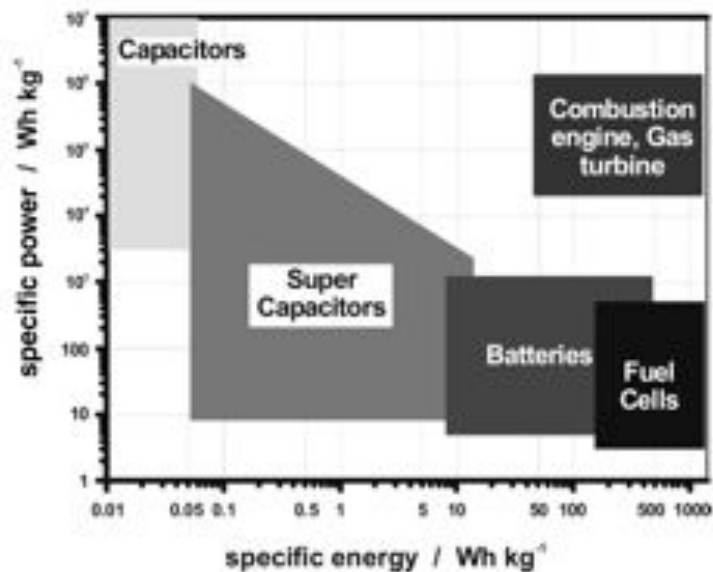
$$\Delta G = \Delta G^\circ(T) + RT \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}$$

в электрическую

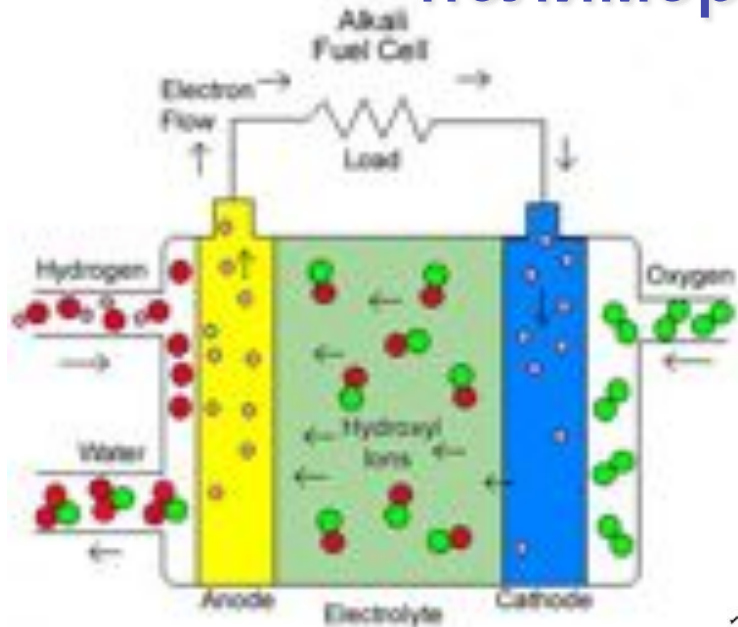
$$E^\circ(T) = -\Delta G^\circ(T)/nF$$



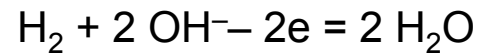
Характеристики топливных элементов



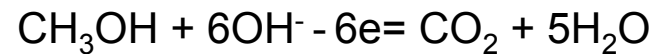
Щелочной топливный элемент с полимерной мембраной



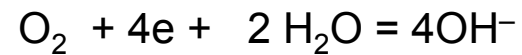
Анод:



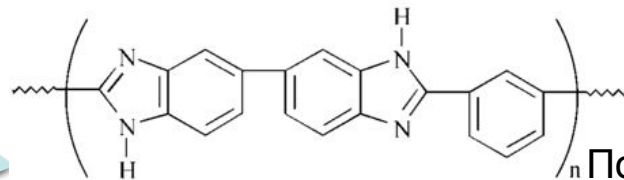
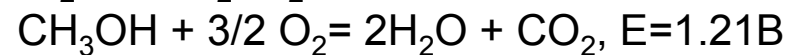
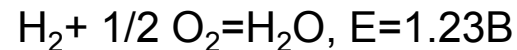
или



Катод:



Общая реакция:



Полибензоимидазол (PBI)



Преимущества ЩТЭ перед остальными ТЭ:

1. Быстрая кинетика электродных реакций
2. Возможность использования несодержащих Pt катализаторов – оксиды переходных металлов – перовскиты ABO_3 , $\text{B}=\text{Mn, Co, Fe, Ni}$

Дополнительные преимущества ЩТЭ с полимерной мембраной:

1. Нет необходимости очищать окислитель (воздух) от CO_2
2. Возможность использовать в качестве топлива метанол

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ)

Преимущества перед традиционными источниками энергии:

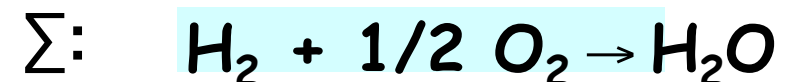
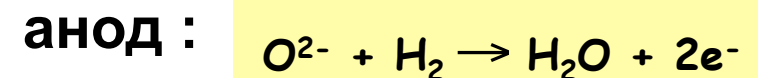
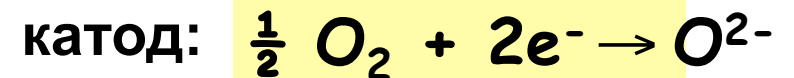
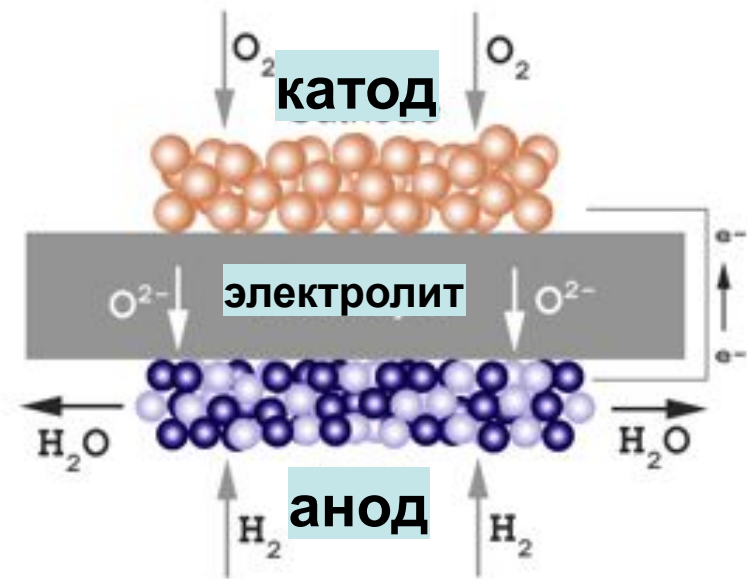
1. Высокий КПД (80-90%)
2. Экологически чистый
3. Бесшумный

Преимущество перед другими ТЭ:

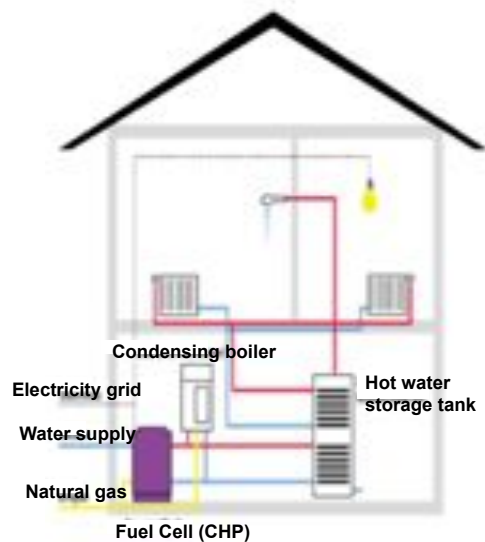
Быстрая кинетика электродных процессов - нет необходимости использования дорогостоящих катализаторов

Основные возможные области применения:

автономные источники энергии для потребителей, находящихся в удалении от централизованного электроснабжения (индивидуальные дома; коттеджные поселки т.д.)

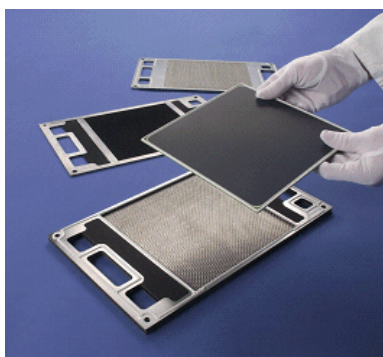


Пример использования: Комбинированная система Тепло- и Электроснабжения (СНР)

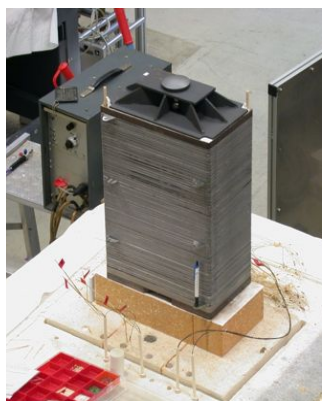


www.hexis.com

Auslegungsdaten	
Brennstoffzelle	
Elektrische Leistung:	1 kW (AC, netto)
Thermische Leistung:	1,8 kW
Elektrischer Wirkungsgrad:	30–35 % (AC, netto; bezogen auf unteren Heizwert)
Gesamtwirkungsgrad:	95 % (bezogen auf unteren Heizwert)
Betriebsweise:	modulierend
Zusatzbrenner	
Thermische Leistung:	20 kW
Betriebsweise:	modulierend, kondensierend
Brennstoffzellen-Heizgerät	
Brennstoff:	Erdgas, Bio-Erdgas
Abmessungen:	Breite × Tiefe × Höhe: 62 × 58 × 164 cm
Gewicht:	170 kg
Platzbedarf:	3 m ³
Anschlussdaten	
Brennstoff:	Erdgas, Netzdruck
Elektrischer Anschluss:	230 V AC, 50 Hz



Единичный ТОТЭ
планарного дизайна



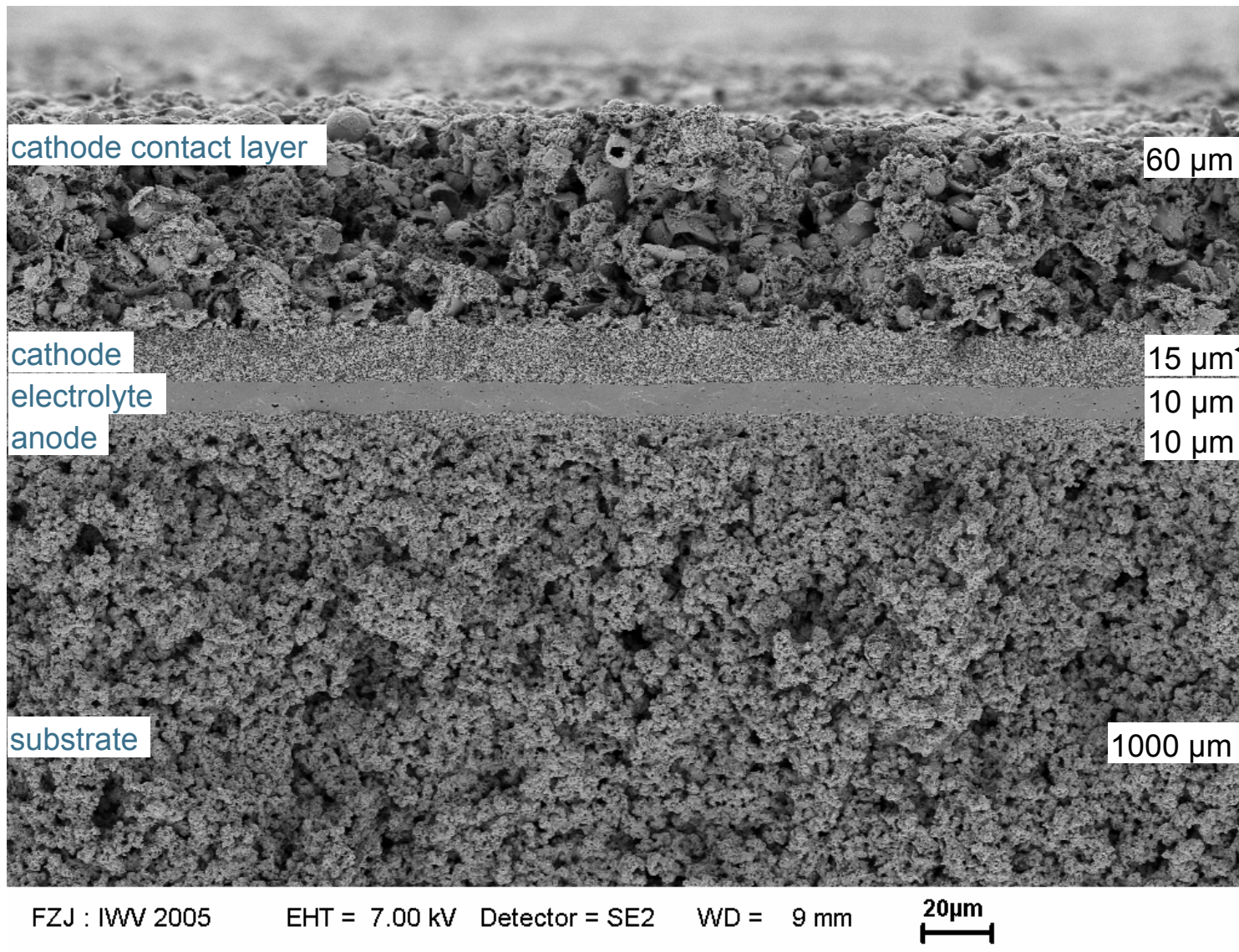
Сборка (батарея) ТОТЭ
планарного дизайна

Экономия > 50% природного газа
эмиссия CO₂ снижается на ~ 65%

Источник: Forshungszentrum Juelich

Cross-section of an SOFC with LSM cathode

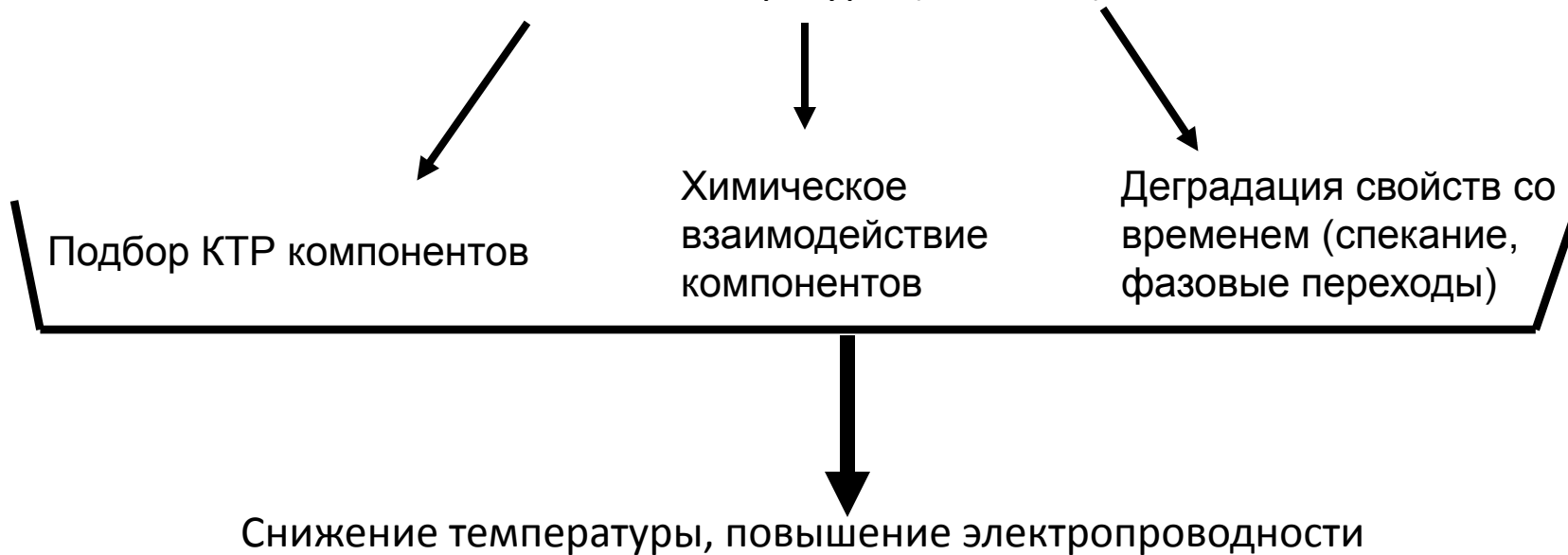
«Стандартные» материалы:



Источник: Forschungszentrum Juelich

Основные проблемы материалов ТОТЭ

Высокие температуры (до 950°C)



Роль нанотехнологий в ТОТЭ:

А. Нанокерамический электролит ТОТЭ – улучшение электропроводности за счет высокой концентрации межзеренных границ.

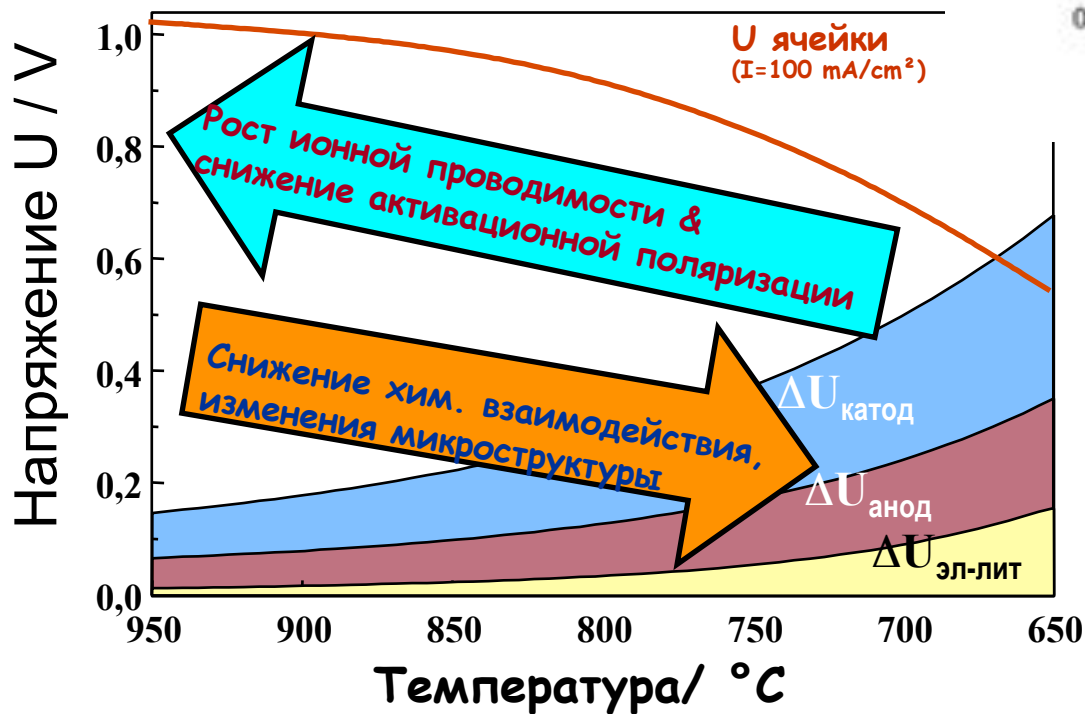
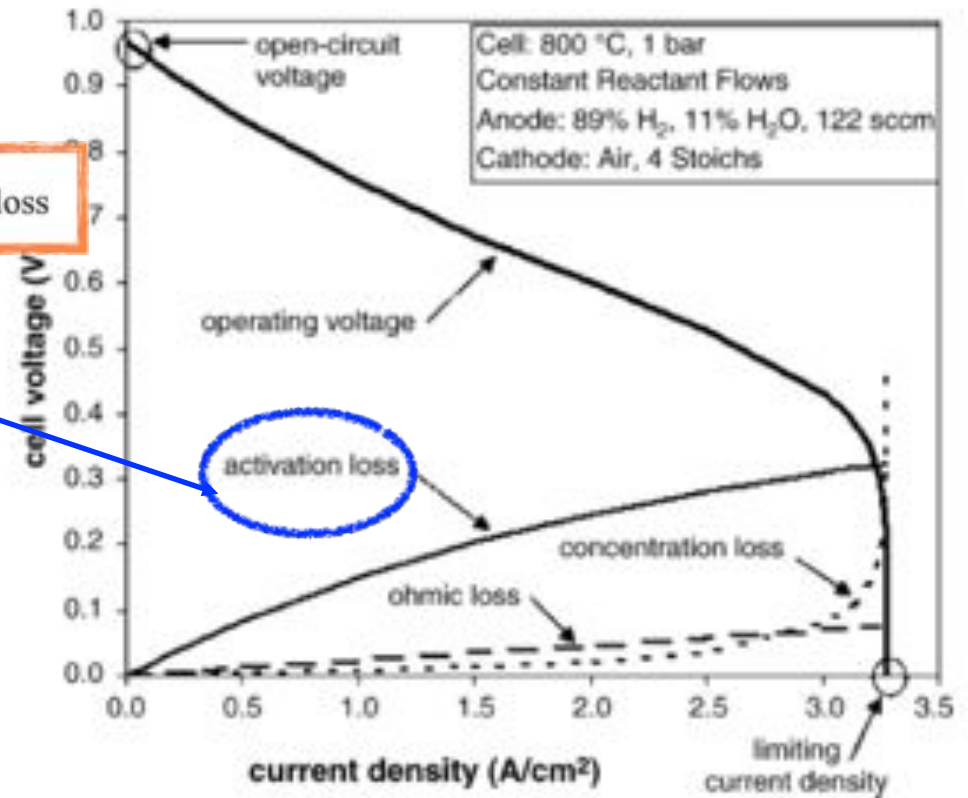
Б. создание компонентов ТОТЭ из наноразмерных порошков с целью получения:

1. более тонких слоев электролита [1];

2. электродов с оптимальной микроструктурой и развитой 3-х фазной границей

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{open}} - (V_{\text{act}} + V_{\text{conc}} + V_{\text{ohm}}) = V_{\text{Nernst}} - V_{\text{loss}}$$

$$V_{\text{Nernst}}^o = -\frac{\Delta G^o}{n_e F} - \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^o}{P_{\text{H}_2}^o \sqrt{P_{\text{O}_2}^o}} \right)$$



Снижение температуры:

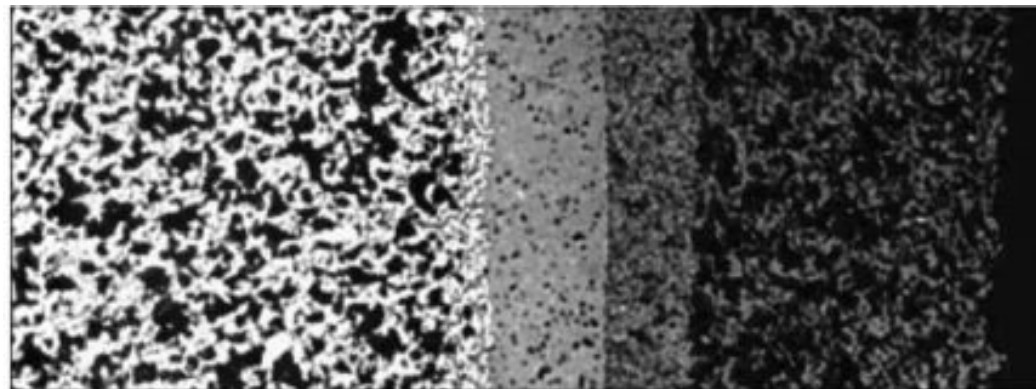
Рост активационной и омической поляризации

Требования к электролиту ТОТЭ

- А. Высокая O^{2-} электропроводность при как более низких T (влияет как микроструктура, так и состав)
- Б. Инертность по отношению к остальным компонентам
- В. Дешевый способ сделать его газоплотным
- Г. Отсутствие деградации свойств со временем (фазовые переходы)

Электролит – самая НИЗКОпроводящая часть ТОТЭ

Дизайн ТОТЭ (тонкопленочный электролит)



Anode

Electrolyte
(15 μm)

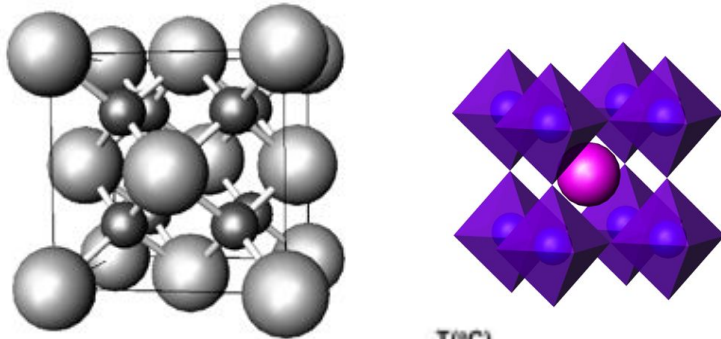
Cathode

Рабочая температура ТОТЭ и
КТР для остальных
компонентов

Электролит ТОТЭ

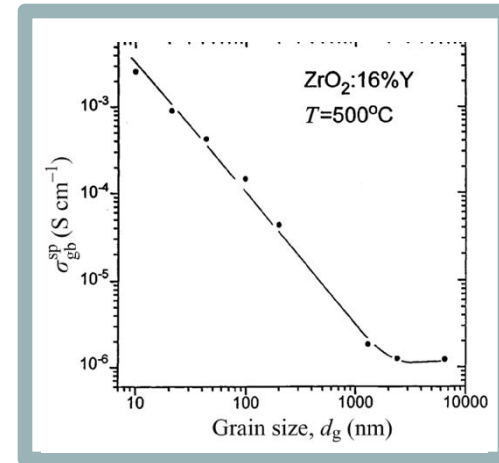
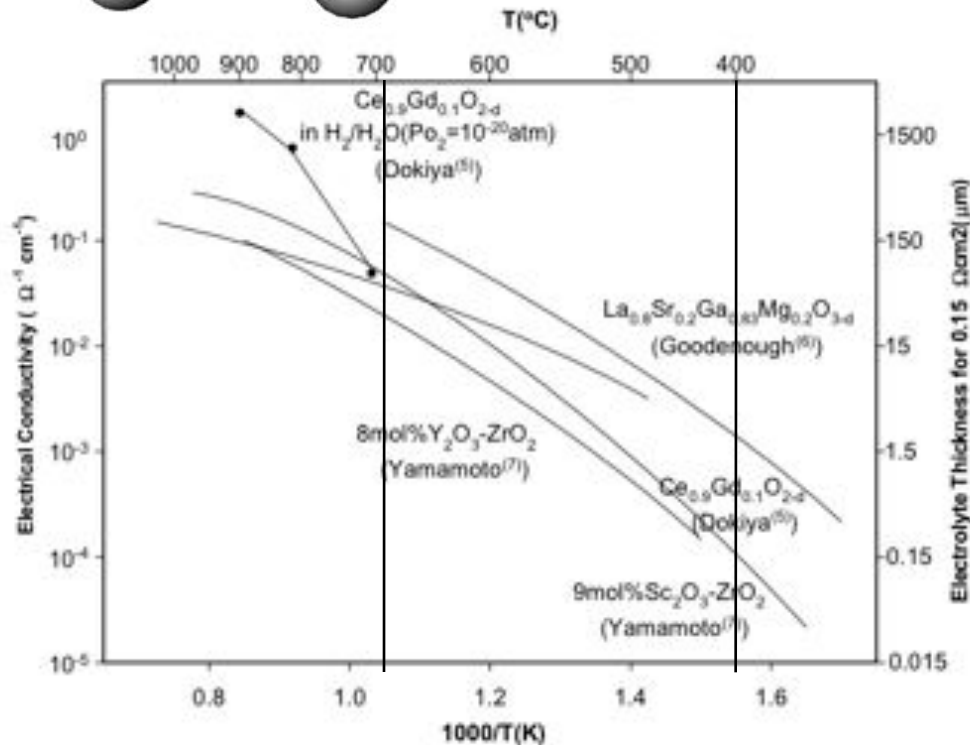
YSZ: $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$; КТП 10.5 ppm K⁻¹

GDC : $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$; КТП 12.5 ppm K⁻¹



Повышение электропроводности электролита:

1. Подбор оптимального по размеру и количеству допирующего катиона
2. Получение керамики с большой концентрацией межзеренных границ >10¹⁹ см³, т.е. с размером зерен менее 100 нм



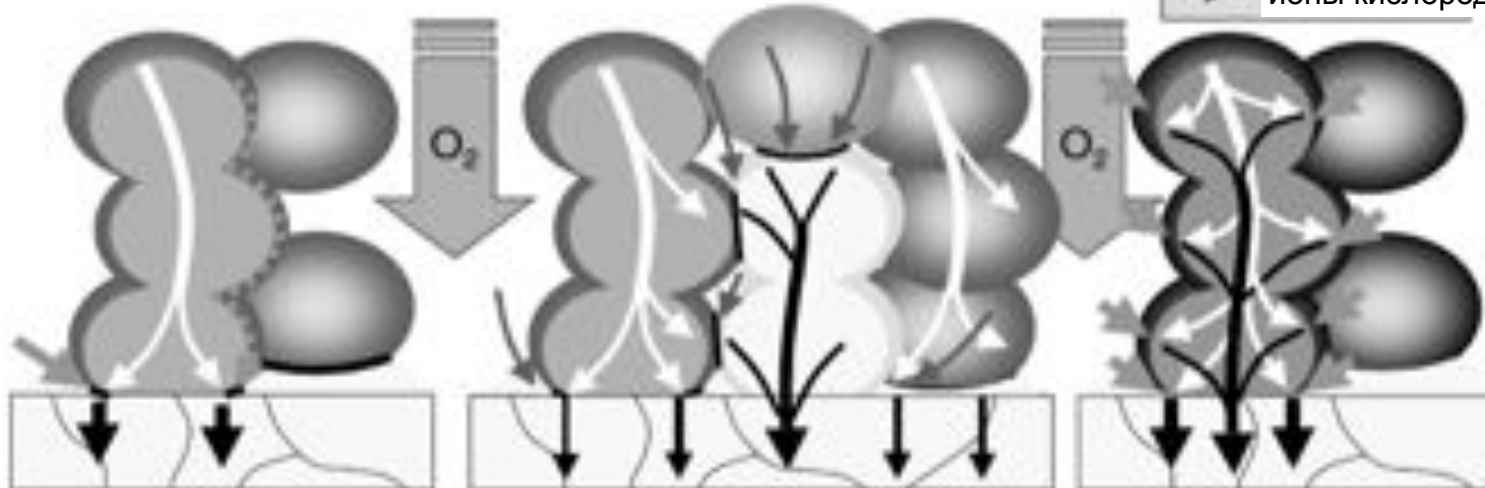
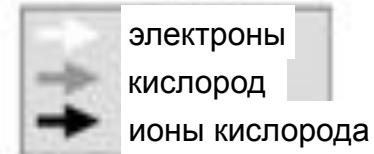
Рост в 1000 раз электропроводности с уменьшением размера зерен от 2 мкм до 10 нм

Механизм восстановления кислорода на катоде ТОТЭ

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM):

$\text{LSM} + \text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{3.92}$ (YSZ):

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF):



Материал с чисто электронной проводимостью

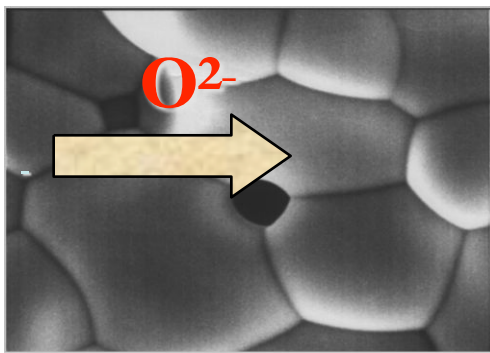
Материал с электронной и кислород-ионной проводимостью (смешанные проводники)

восстановление кислорода протекает на 3-х фазной границе электролит-газовая фаза-катод

восстановление кислорода протекает на **всей** поверхности катодного материала

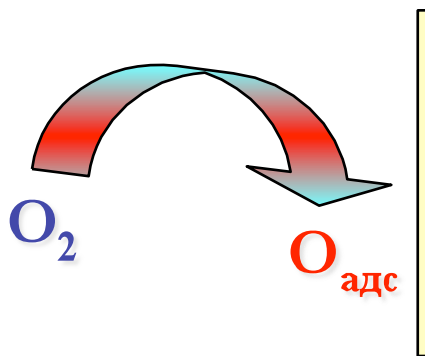
Выбор материала катода

D^* коэффициент диффузии O^{2-}



D^* (см².сек⁻¹)

k - константа поверхностного обмена



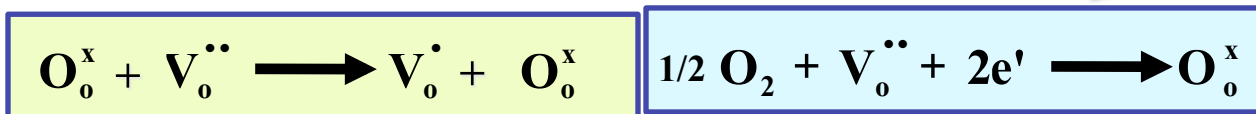
k (см.сек⁻¹)

ALS - модель

$$R_{\text{chem}} = \frac{RT}{2F^2} \sqrt{\frac{\tau}{(1-\varepsilon)\alpha C_0^2 D^* k}}$$

τ (1.5), ε (0.3), α (20000 см⁻¹) – параметры микроструктуры;
 C_0 – концентрация O^{2-} (0.09 моль/см³)

Определяется атомной структурой материала



$D^* \cdot k > 10^{-14}$ для достижения ASR < 0.2 ом•см²

$k \approx 10^{-6} - 10^{-8}$, в этом случае $D > 10^{-8}$

LSM (900 и 700°C): $k = 2 \cdot 10^{-8} - 10^{-9}$; $D = 9.4 \cdot 10^{-14} - 3.2 \cdot 10^{-16}$; ASR = 1390 - 90000
LSCF(500 и 700°C): $k = 2 \cdot 10^{-8} - 10^{-6}$; $D = 1.9 \cdot 10^{-11} - 7.2 \cdot 10^{-9}$; ASR = 63 - 0.75

Требования к катодному материалу ТОТЭ

1. КТР совместимый с электролитом ($10.5-12.5 \text{ ppm K}^{-1} +20\%$)

2. Высокая электропроводность ($>20 \text{ S/cm}$ при рабочей температуре ТОТЭ).

3. Наличие значимой кислород-ионной проводимости и высокой поверхностной активности

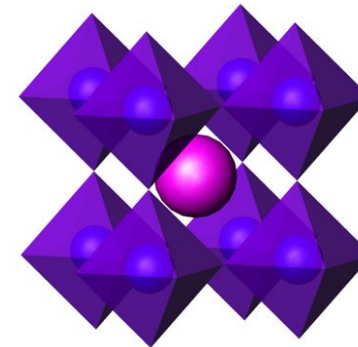
4. Низкая реакционная способность по отношению к электролиту

Определяет В-катион

Перовскитоподобные кобальтиты:

Преимущества :

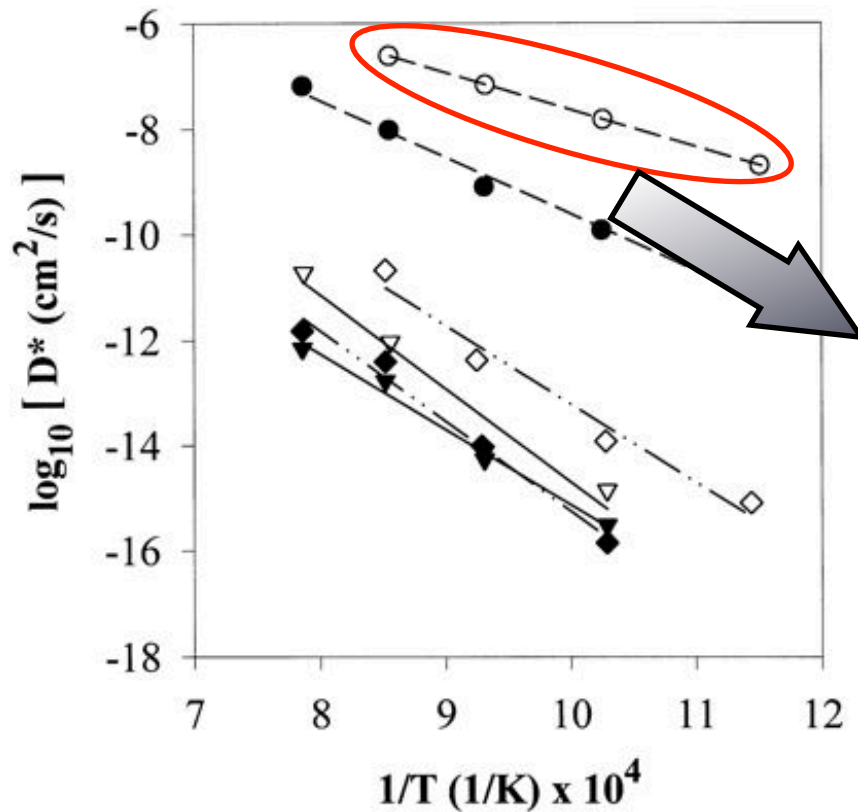
1. Высокая общая электропроводность
2. Высокая O^{2-} проводимость
3. Высокая каталитическая активность



Проблемы:

1. Высокая реакционная способность к электролиту (YSZ).
Решение – GDC-подслой.
2. **Главная проблема** - высокий КТР ($>20 \text{ ppm K}^{-1}$).

Кобальтиты $A\text{CoO}_{3-y}$ в качестве катодных материалов



- 1) Высокая общая электропроводность ($\text{La,Sr}\text{CoO}_{3-y} \sim 1000 \text{ См/см}$ при 900°C)
- 2) Высокая O^{2-} ионная проводимость
- 3) Высокая каталитическая активность

НО ВЫСОКИЙ КТР

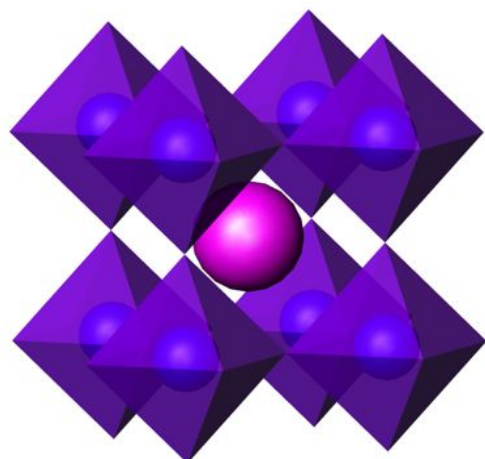
LaCoO_3 , КТР = 23 ppm K^{-1}

YSZ ($\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$), 10.5 ppm K^{-1}

GDC ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$), 12.5 K^{-1}

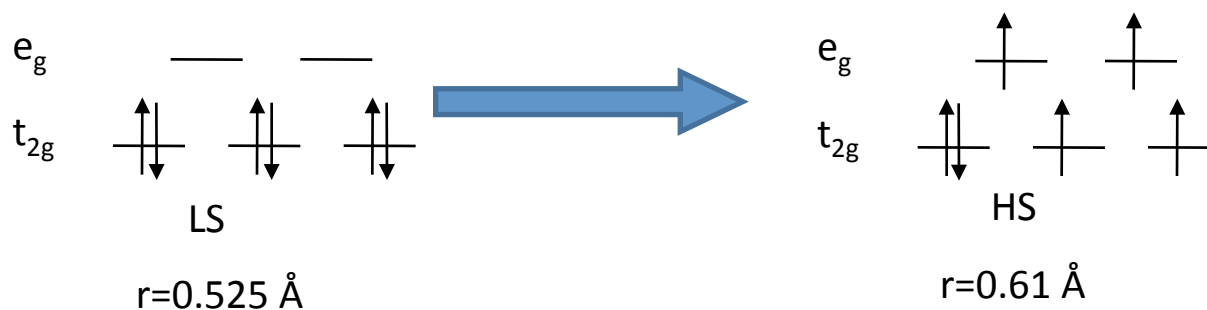
▼ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	▽ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$
◆ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	◇ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$
● $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	○ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$

Особенности КТР Co^{3+} -содержащих перовскитов



Соединение	КТР, ppmK ⁻¹
LaMnO_3	10.7
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	11.8
LaFeO_3	9.5
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$	14.6
LaCoO_3	21
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	18
LaNiO_3	13.2

Переходы между низко- (LS) и высокоспиновым состоянием (HS) Co^{3+}



Кобальтиты $Sr_{0.7}R_{0.3}CoO_{2.62}$, $R=Y, RE$

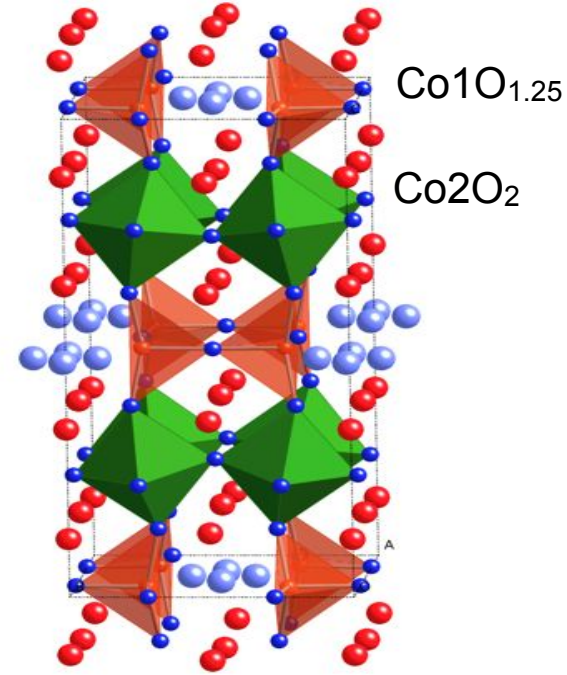


Пр. гр. $I4/mmm$

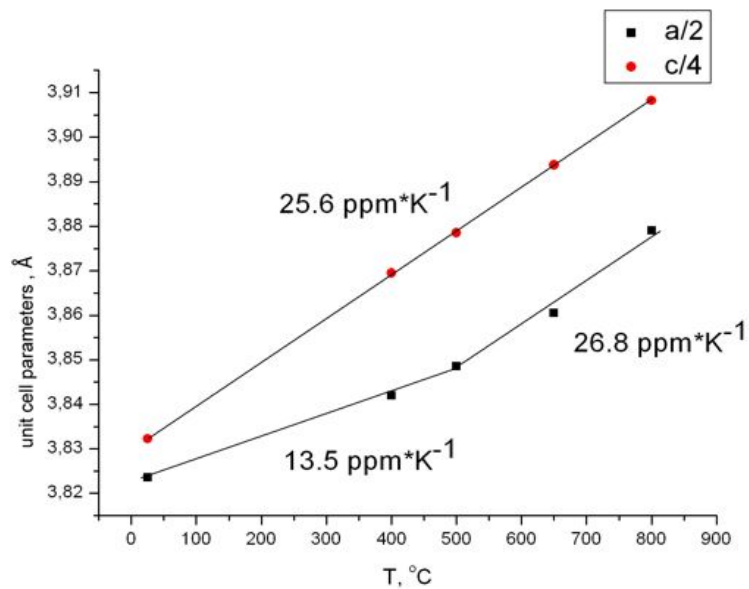
$a = 7.6237(8) \text{ \AA} \approx 2a_{\text{пер}}$

$c = 15.314(2) \text{ \AA} \approx 4a_{\text{пер}}$

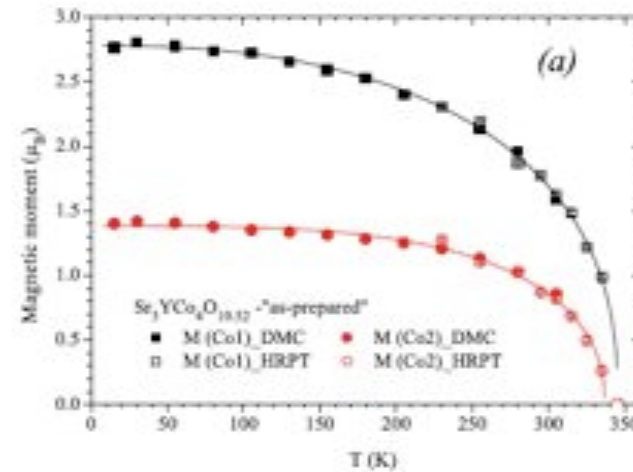
Высокая общая электропроводность (199 См/см при 900°C), НО высокий КТР:



Istomin et al. Chem. Mat. (2003); SSS (2004)



**Необходимо замещение Co^{3+} : $(Sr,R)Co_{1-x}B_xO_{3-y}$,
 $B = Fe, Ga, Ni, Mn$**



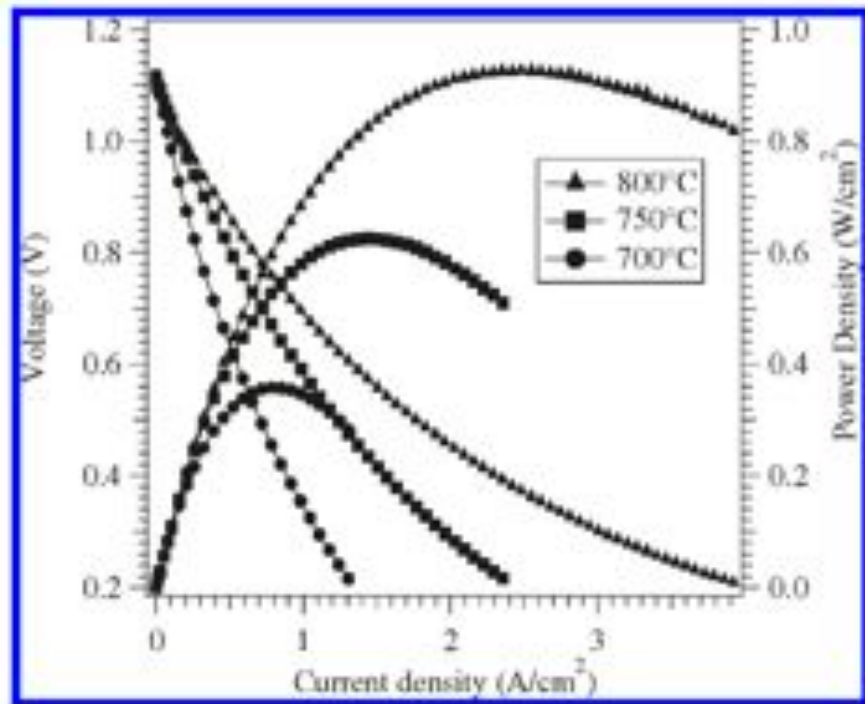
Sheptyakov, Istomin et al. PRB (2009)

Модельные ТОТЭ с $\text{Sr}_{0.7}\text{R}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ катодом

Cell: $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ | LSGM | NiO-GDC

$\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$

$\text{Sr}_{0.7}\text{Ho}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$



T. Liu et al. / J. Power Sources 199 (2012) 161– 164

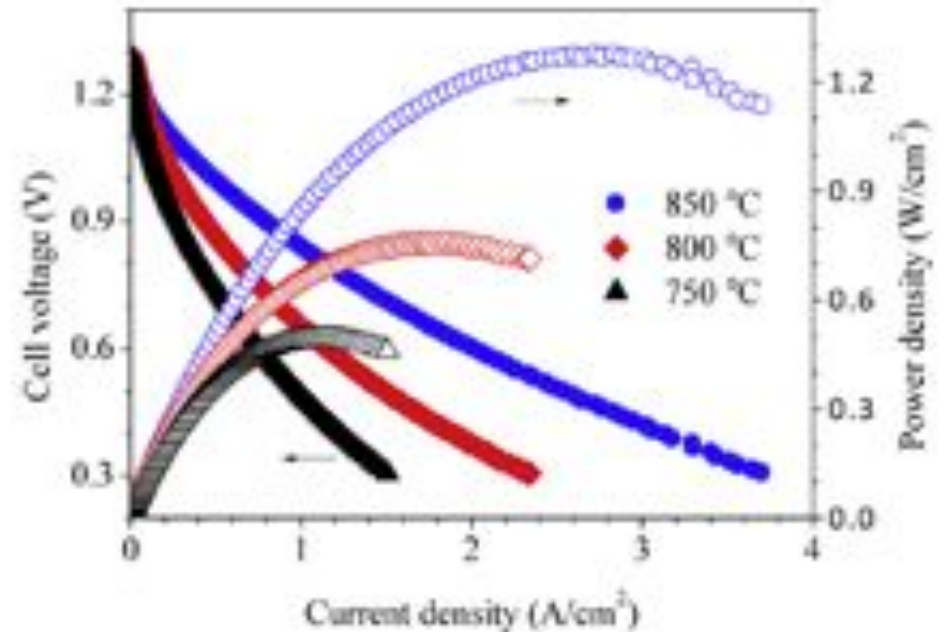


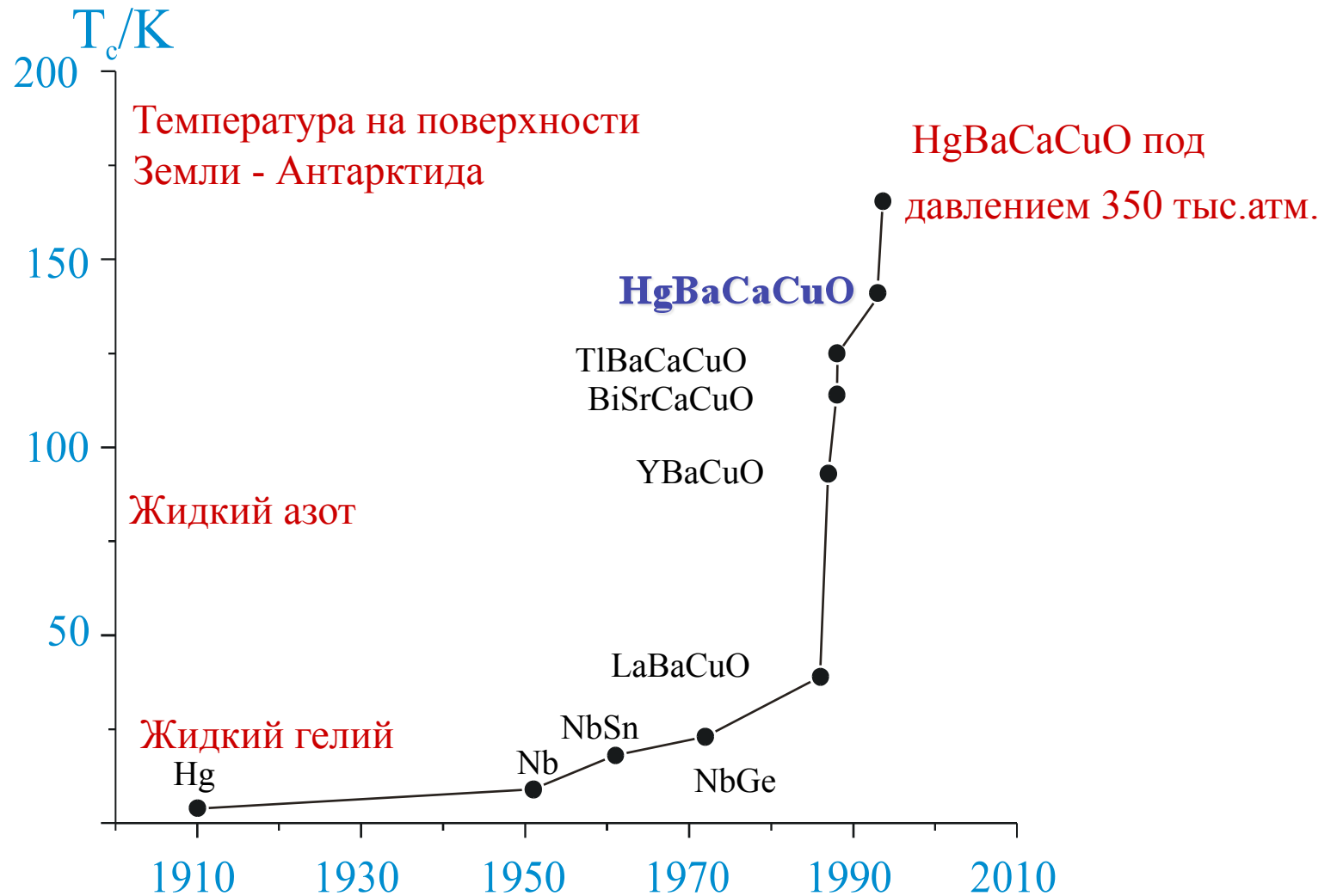
Figure 11. Cell voltage (left) and power density (right) as a function of the current density for the SYCO|LSGM|NiO-GDC test cell at different temperatures.

Из Yan Li et al. Chem. Mater. 2011, 23, 5037:

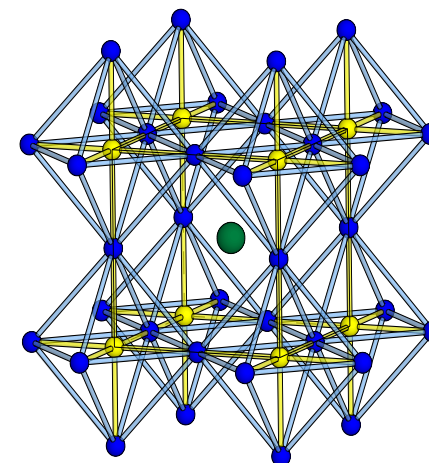
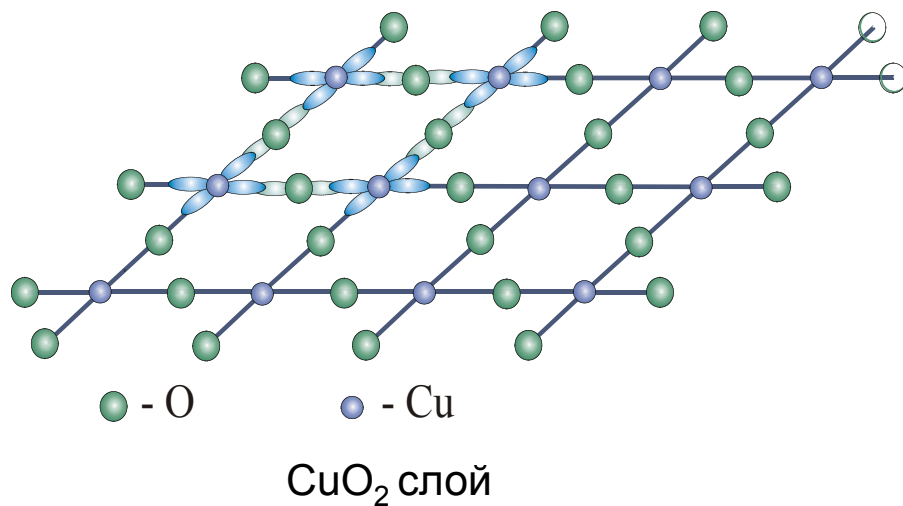
KTP?

Above 600 °C, $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.65-\delta}$ is a mixed oxide-ion/electronic conductor exhibiting good activity for the oxygen-reduction reaction, which makes it a competitive cathode material for an intermediate-temperature solid oxide fuel cell.

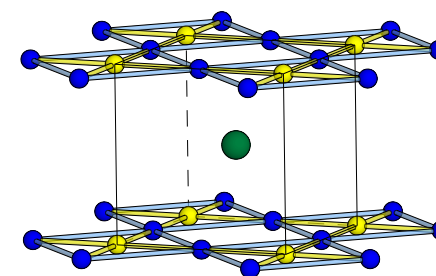
Высокотемпературные сверхпроводники 20-го века



Структурные критерии сверхпроводимости в слоистых купратах



Перовскит



Структура
CaCuO₂

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

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

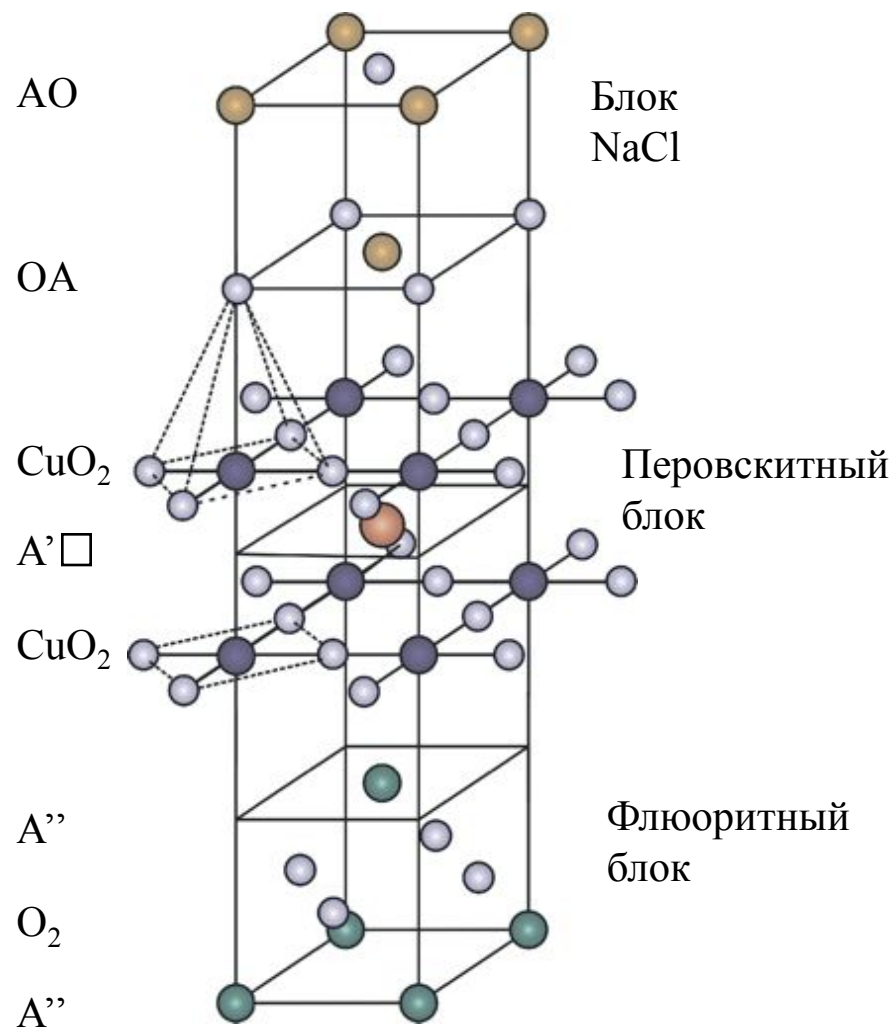
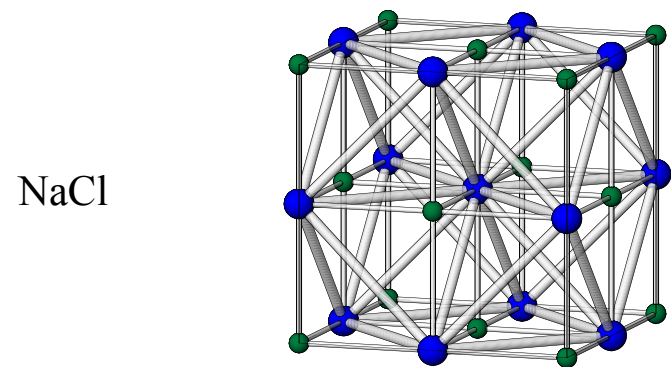
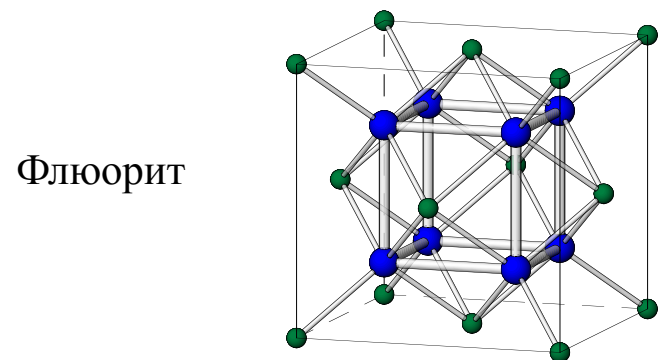
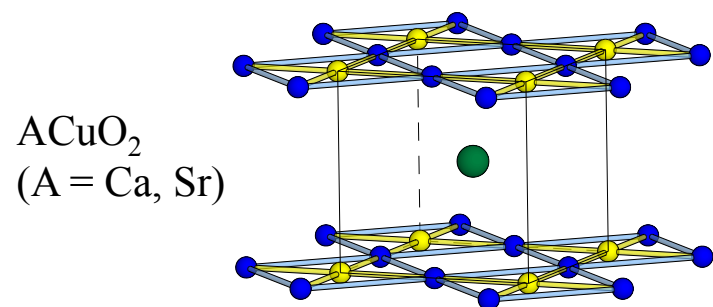
$$+1.8 \leq V_{\text{Cu}} \leq +1.9 - n\text{-тип СП}$$

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

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

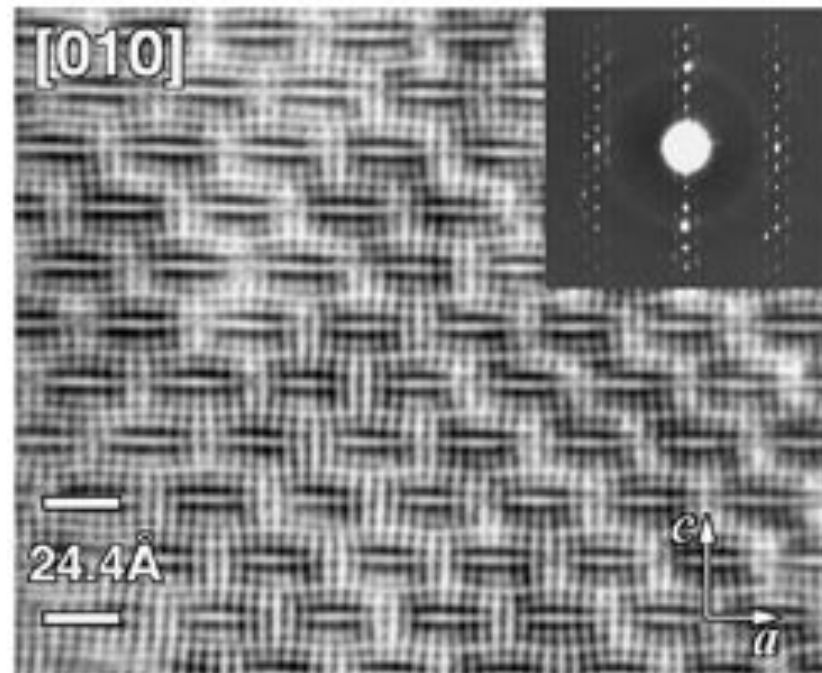
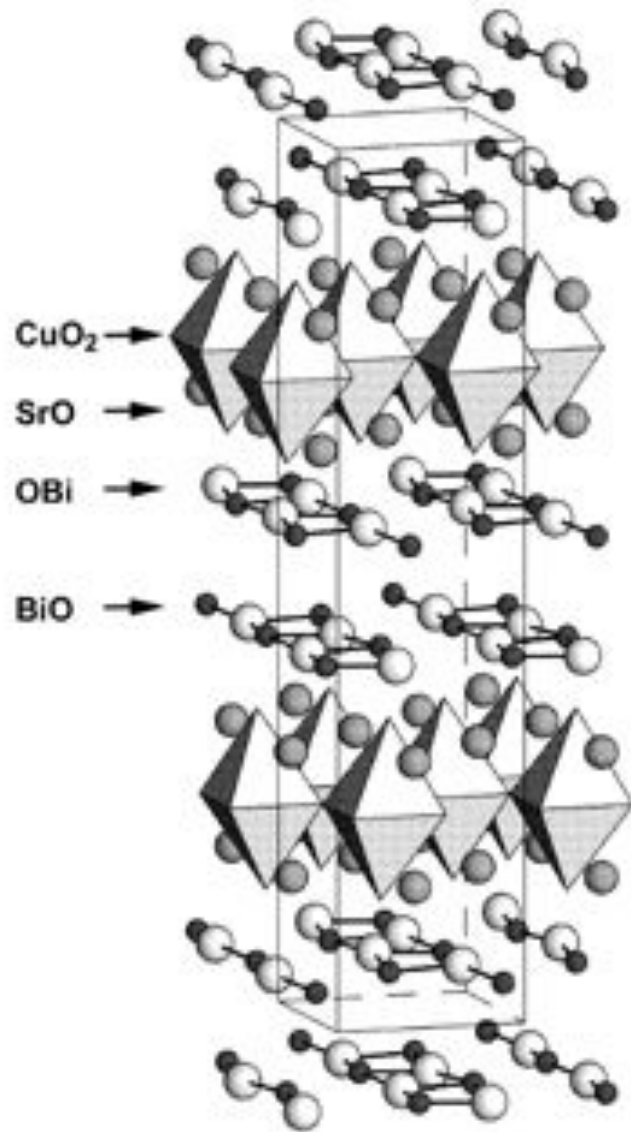
3) 2-мерная структура: $d_{\text{ap}}(\text{Cu-O}) \geq 2.2\text{\AA}$

Структуры когерентного срастания

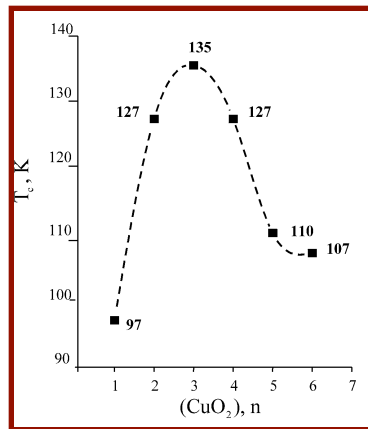
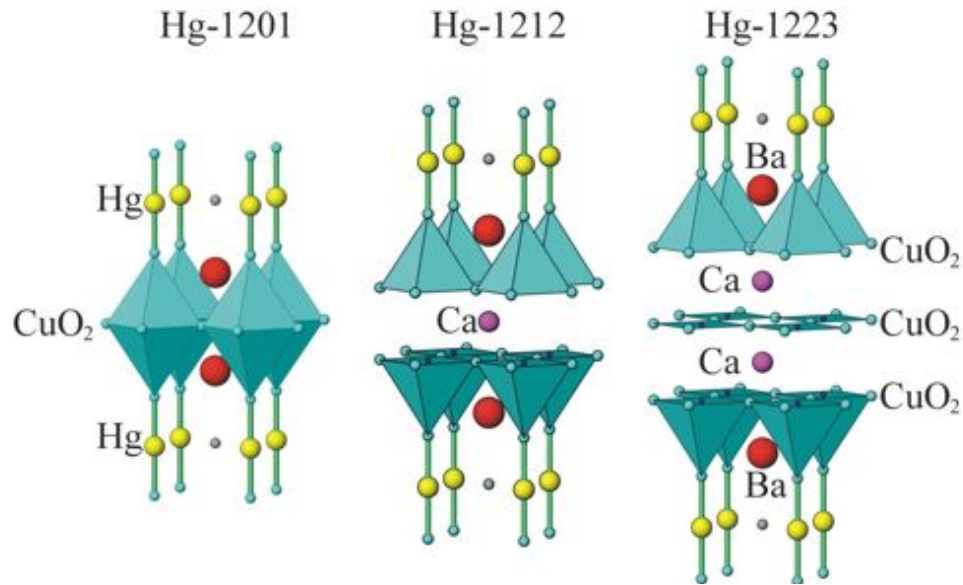


Слоистые купраты

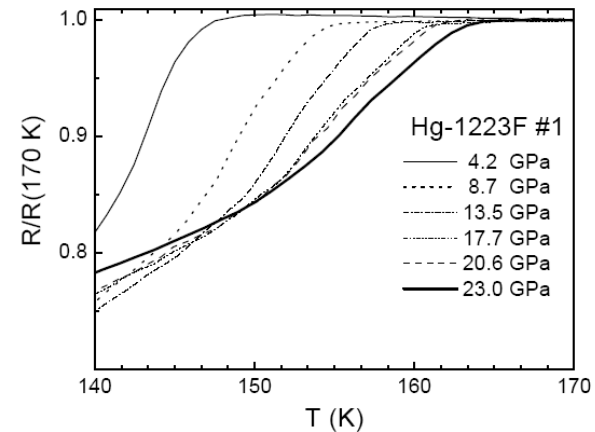
Влияние структурных блоков: $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$



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



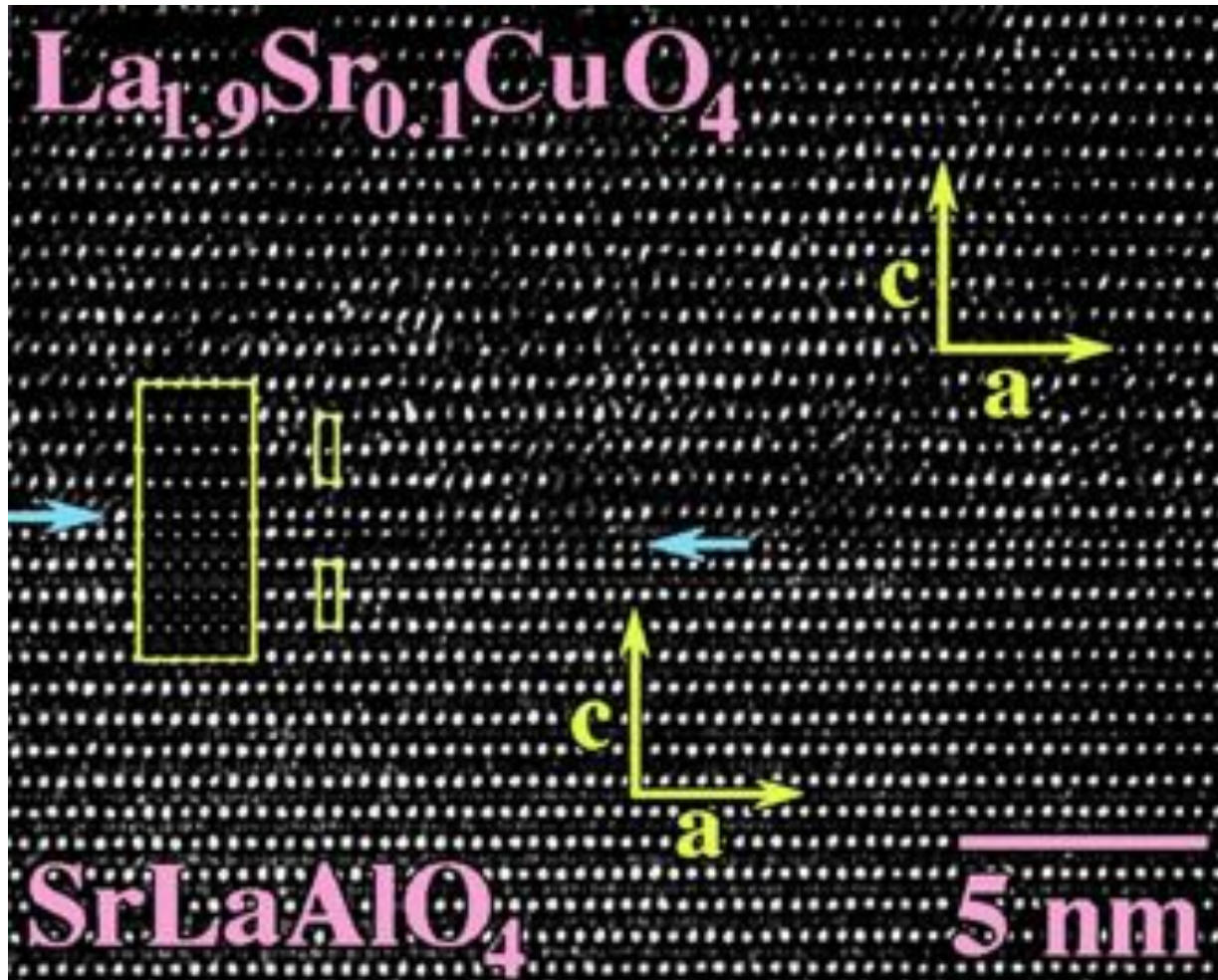
Зависимость T_c от числа слоев (CuO_2) в $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$



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

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

Наноразмерные структуры



$\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$
 $T_c = 25\text{K}$

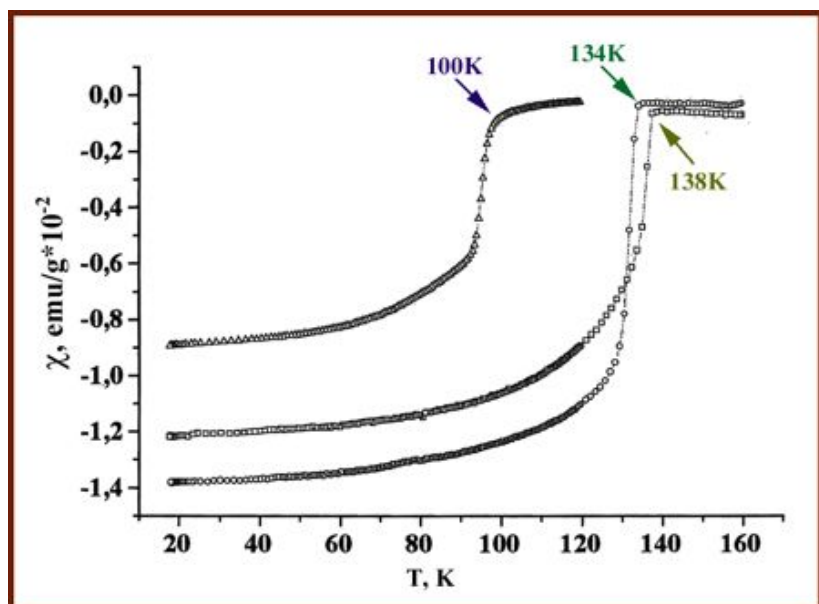
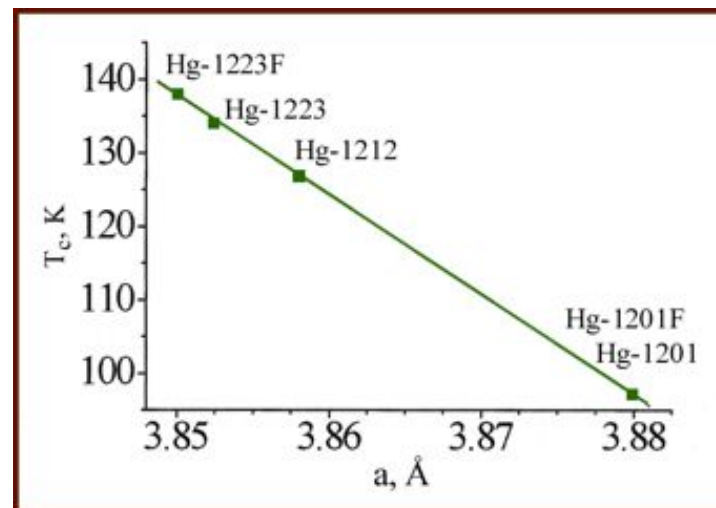
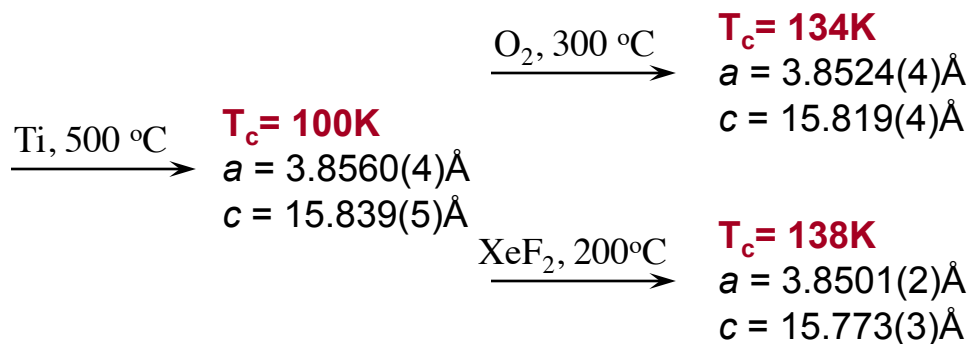
$\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4 /$
 SrLaAlO_4
 $T_c = 49\text{K}$

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

SrLaAlO_4
 $a = 3.756 \text{ \AA}$

$\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$
 $a = 3.779 \text{ \AA}$

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

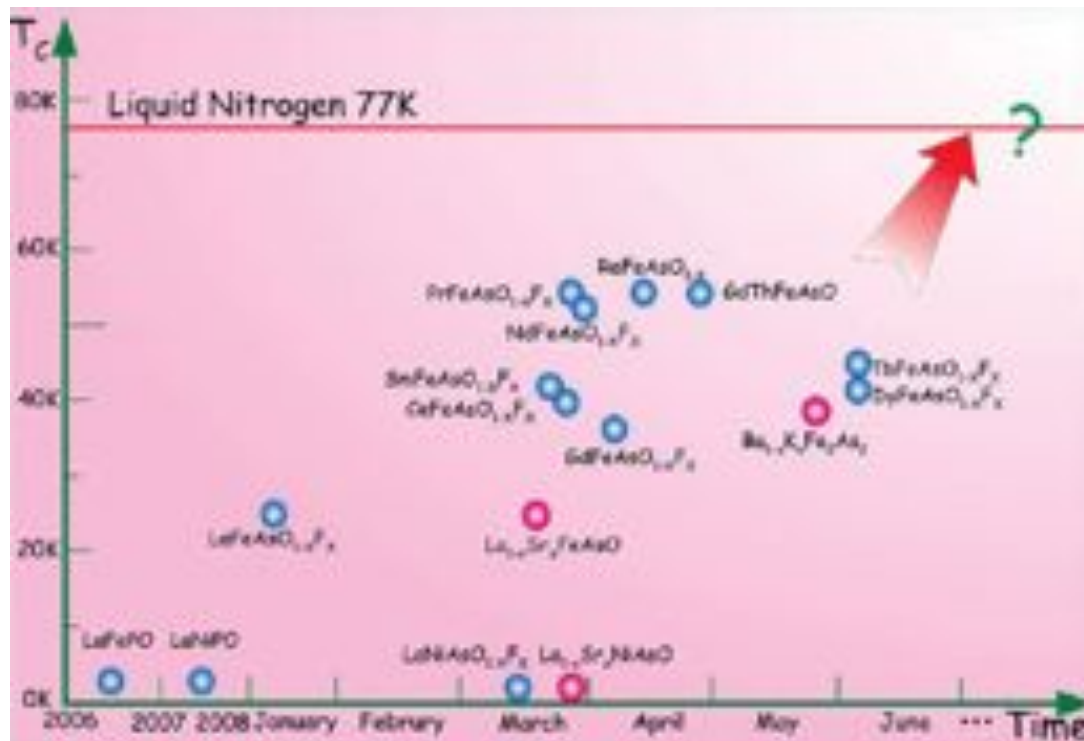
2006, Y. Kamihara *et al*, JACS 128, 10012, LaFePO, $T_c=5$ K
 2007, T. Watanabe *et al*, Inorg. Chem 46, 7719, LaNiPO, $T_c=3$ K
 2008, Y. Kamihara *et al*, JACS 130, 3297, LaFeAsO_{1-x}F_x, $T_c=26$ K

Группа проф.
 Н. Hosono, Tokio
 Institute of Technology

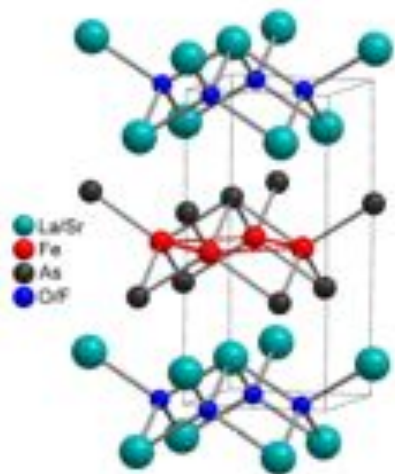
SmFeAsO_{1-x}F_x, $T_c=55$ K
 La_{1-x}Sr_xFeAsO, $T_c=25$ K
 SmFeAsO_{1-x}, $T_c=55$ K
 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂, $T_c=38$ K
 Li_xFeAs, $T_c=18$ K
 Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.82}, $T_c=14$ K

2009:

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

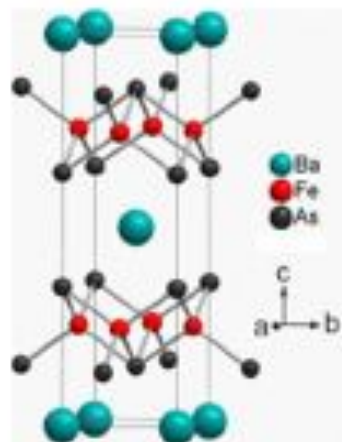


LnFeAsO, $T_c=26-56$ K



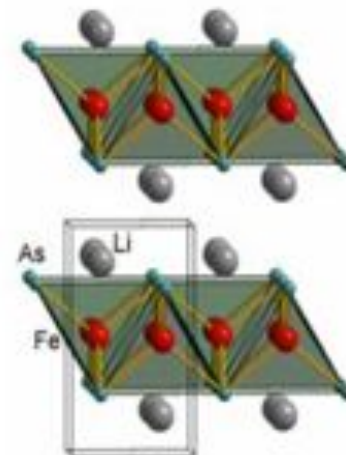
$a=4.0355 \text{ \AA}$, $c=8.7393 \text{ \AA}$

(Ba,K)Fe₂As₂, $T_c=38$ K

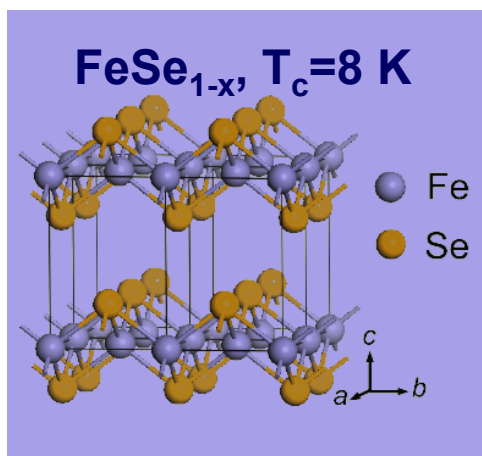


$a=3.9625$, $c=13.017$

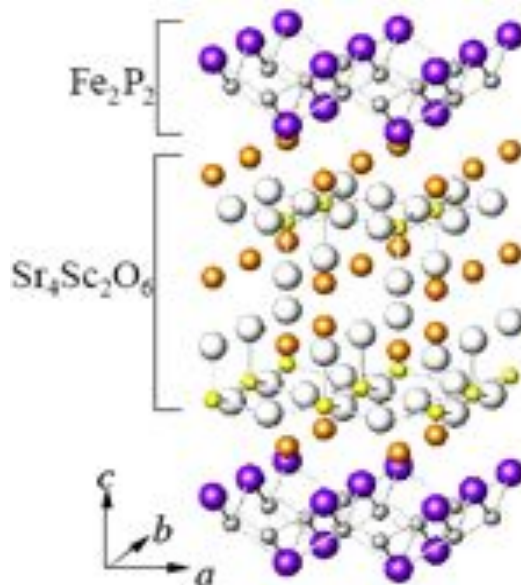
LiFeAs, $T_c=18$ K



$a=3.7914$, $c=6.364 \text{ \AA}$



$a=3.7693$, $c=5.4861 \text{ \AA}$



Sr₂ScO₃FeP, $T_c=17$ K

P4/nmm, $a=4.016$, $c=15.543 \text{ \AA}$

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)

“From the chemist’s perspective, the most interesting superconductors are those for which many chemical or structural variants can be found.”

R.J. Cava, Chem. Commun. (2005) 5373.

Конструирование наноструктур открывает
новые горизонты в создании
высокотемпературных сверхпроводников