

Московский Государственный Университет  
имени М.В. Ломоносова

Научно-Образовательный Центр по нанотехнологиям

Межфакультетский курс лекций  
«Фундаментальные основы нанотехнологий»

Лекция.  
Структурный дизайн неорганических  
наноматериалов

Наноматериалы для энергетики

Профессор Е.В. Антипов. Химический факультет МГУ

# План лекции

**Литиевые аккумуляторы - наиболее эффективные устройства для накопления энергии**

**Твердооксидные топливные элементы - перспективные распределенные источники 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)

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

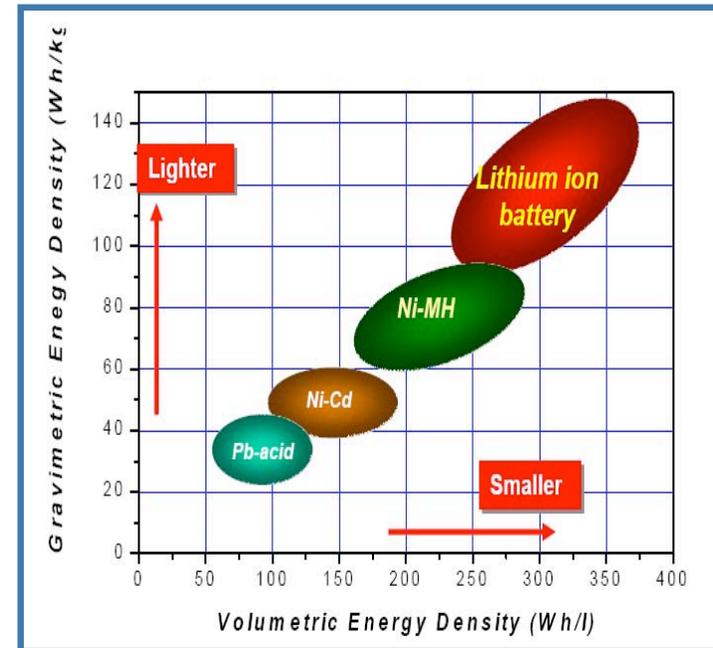
## Мощность (Вт) (U·I)

Циклируемость (деградация)

Рабочий интервал температур

Безопасность

Стоимость



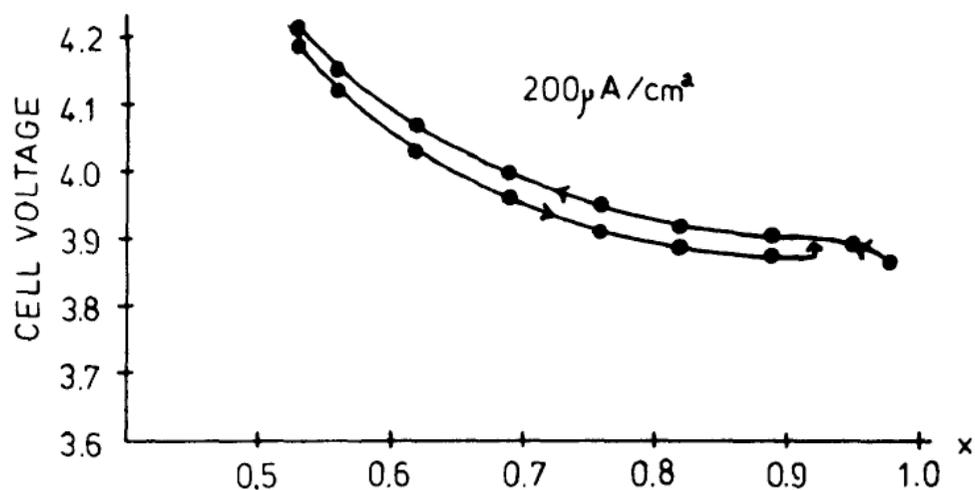
в 20-е годы и сейчас

# 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.

$\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ): A NEW CATHODE MATERIAL FOR BATTERIES OF HIGH ENERGY DENSITY

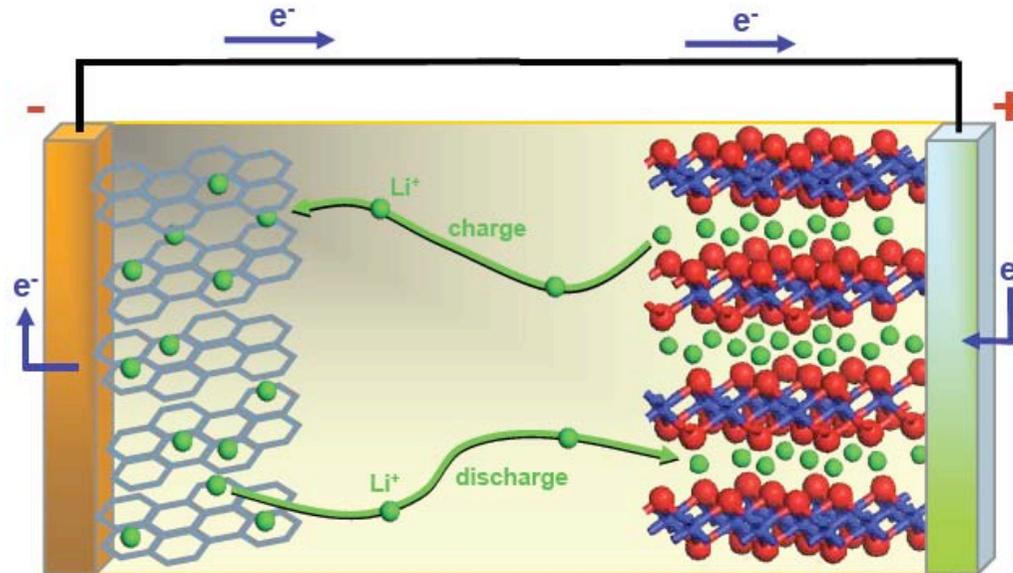
K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman and J.B. Goodenough  
Inorganic Chemistry Laboratory, South Parks Road, Oxford, OX1 3QR



# Литий-ионный аккумулятор

Концепция (1980)

Коммерциализация: Sony (1990)



$\text{Li}_x\text{C}_6$  графит  $\text{Li}^+$ -проводящий электролит  $\text{LiMO}_2$



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

Электролит - соли:  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ),  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$   
 - растворители: EC, PC, DMC, DEC

1M  $\text{LiPF}_6$  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<sup>-</sup> or Li<sup>+</sup>

Молекулярный вес (г)

Высокая электронная проводимость  
Быстрая диффузия ионов лития

⇒

Мощность

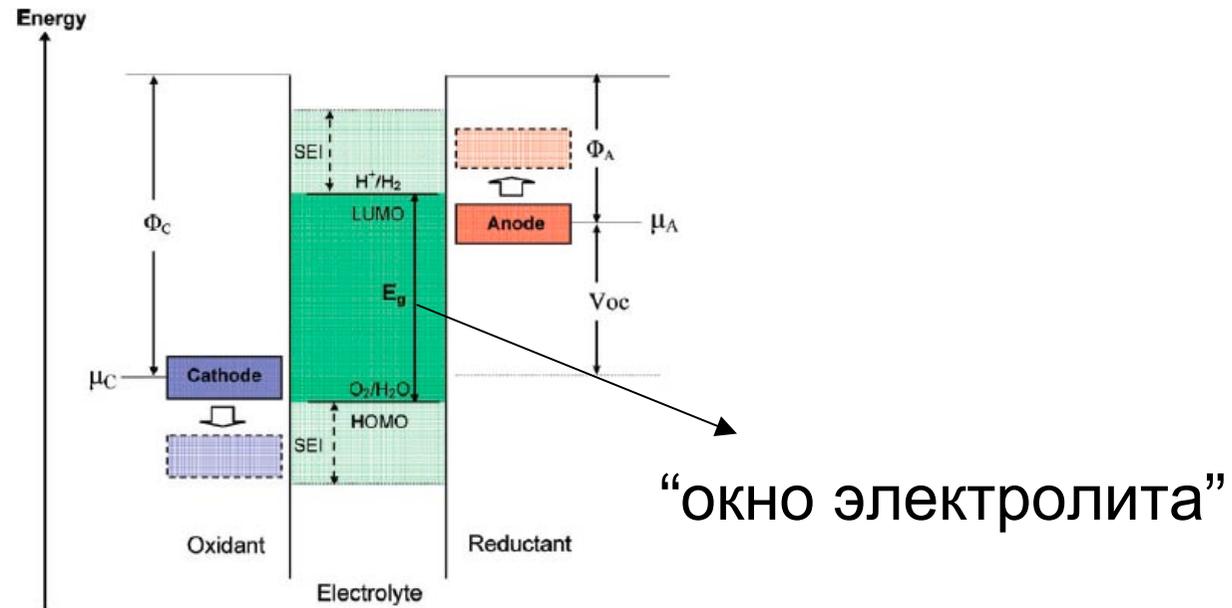
Обратимость процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития  
(минимальные структурные изменения)

Электрохимическая стабильность, устойчивость к электролиту  
во всем интервале циклирования

↓

Циклируемость (деградация)

# Почему литий ?



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

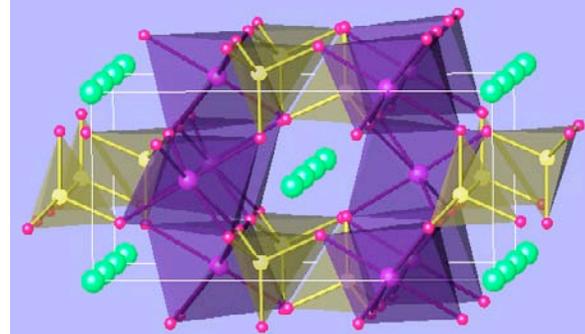
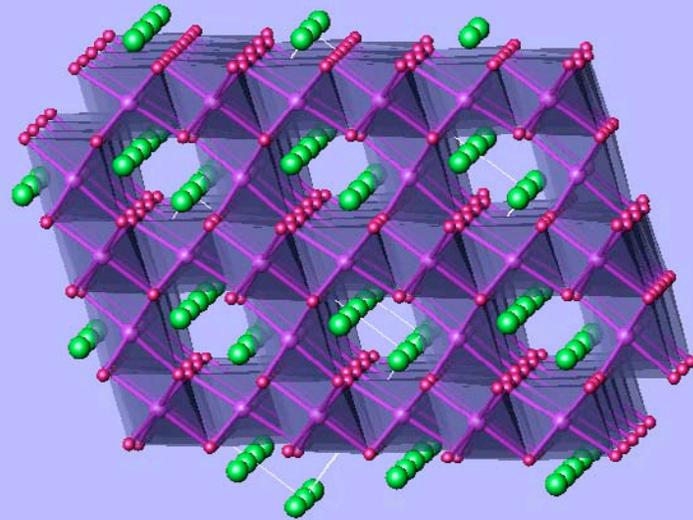
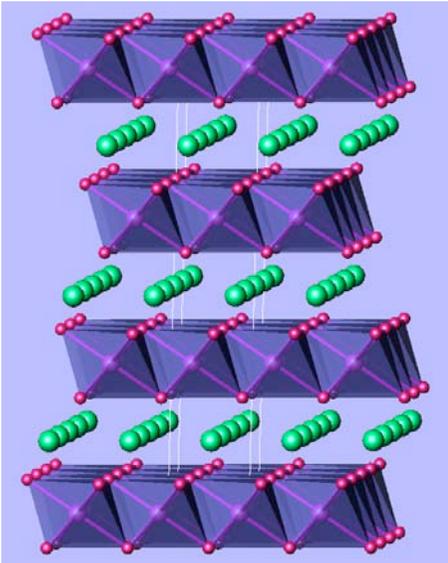
- 1) Более широкое "окно электролита"  $\longrightarrow$   
Высокая энергоемкость :  $E^\circ(\text{cell}) \times C$
- 2) Высокая электропроводность электролита
- 3) Небольшой размер  $\longrightarrow$  механическая стабильность

# 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

$\sigma$   $10^{-3}$  С/см

$10^{-5}$  С/см

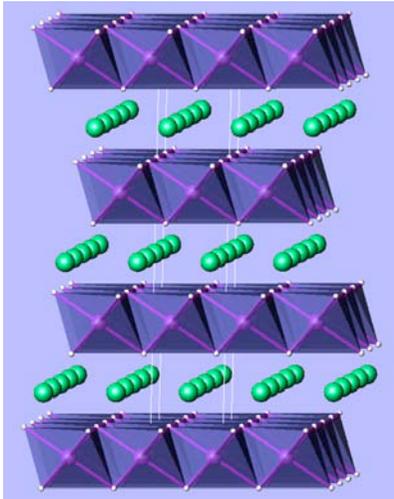
$10^{-9}$  С/см

$D$   $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с

$10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с

$10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с

# Сложные оксиды со слоистой структурой



## $\alpha\text{-NaFeO}_2$

**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 <sup>3</sup> ]	10	5	1	0.1
Permissible amount in water [mg/L]	300	200	13.4	0.7



- наиболее простая структура

	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{3+}$	$\text{Ni}^{3+}$
$R^{\text{VI}}, \text{Å}$	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



структурная неустойчивость

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

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

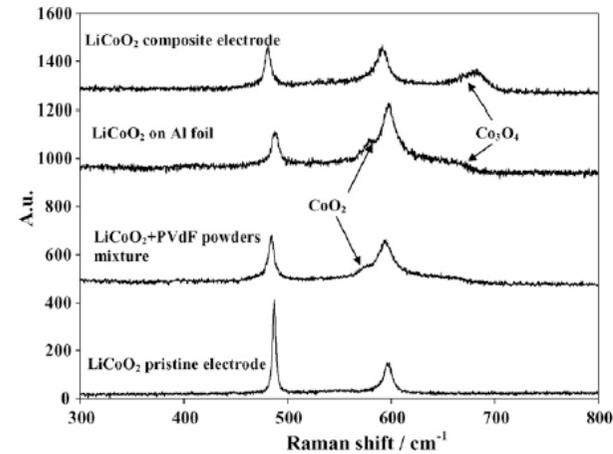
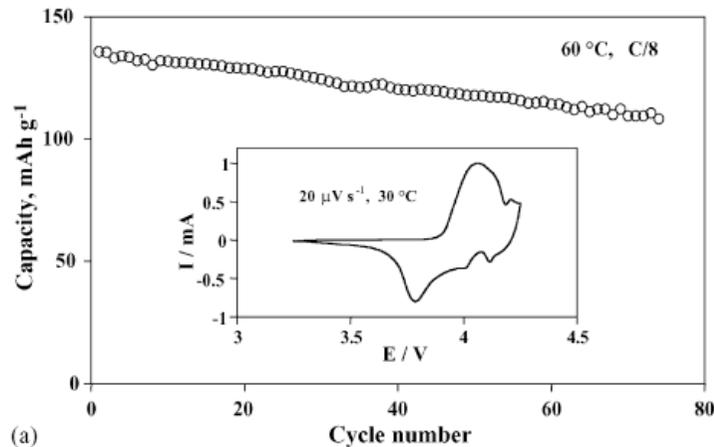
взаимодействие с электролитом

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

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

# Проблема деградации из-за взаимодействия электрод - электролит

- $\text{LiCoO}_2$ :
  - стабилен в отсутствии следов воды
  - растворяется ( $\text{Co}^{2+}$ ) и пассивируется ( $\text{LiF}$ ,  $\text{CoF}_2$ ) в присутствии следов воды
  - деградация ускоряется в контакте с PVdF



Деградационные процессы:



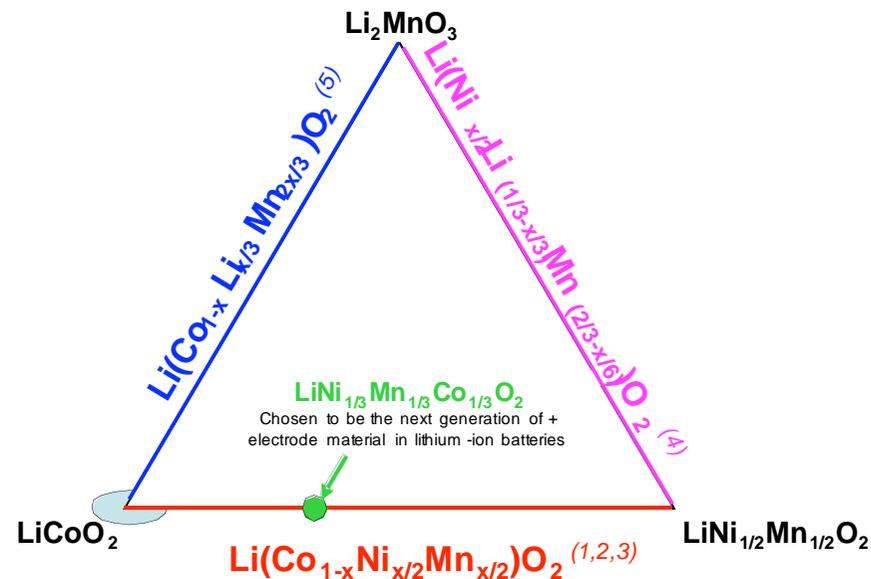
# Смешанные слоистые оксиды: $\text{LiMO}_2$ ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}$ и др.)

Цель:

Увеличить емкость и рабочее напряжение

Увеличить скорость диффузии

Увеличить деградационную стойкость

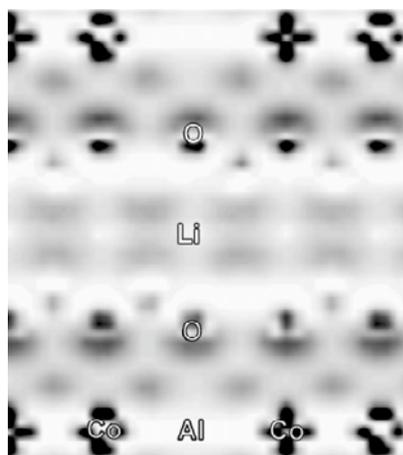


# Увеличение рабочего напряжения

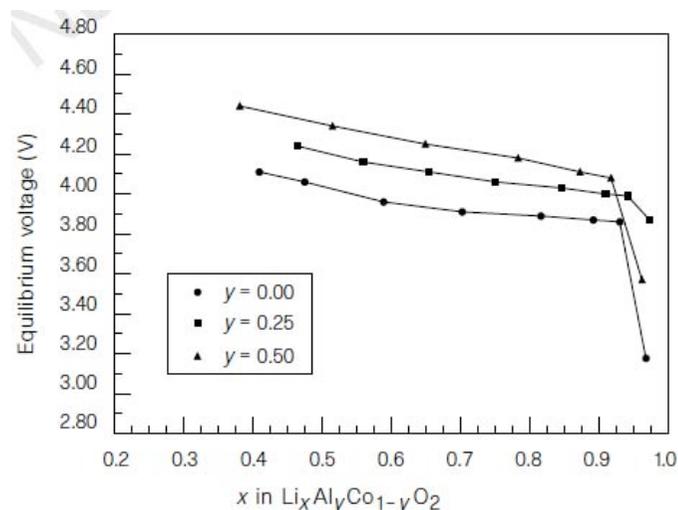
- Замещение Co на Al



Участие ионов кислорода в электронном обмене



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



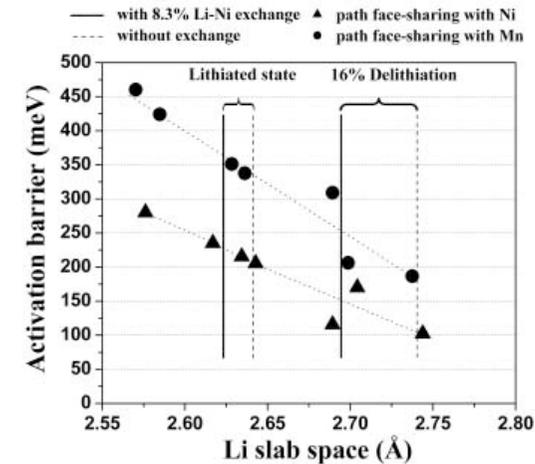
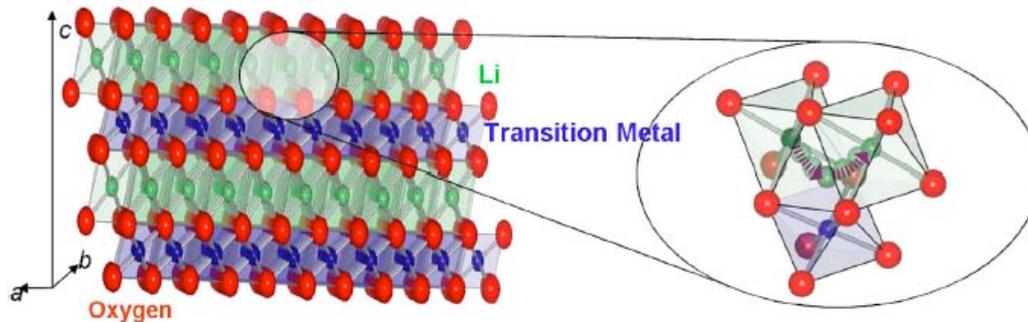
Зависимость потенциала от содержания лития

# Увеличение скорости диффузии ионов лития - увеличение мощности

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

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

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



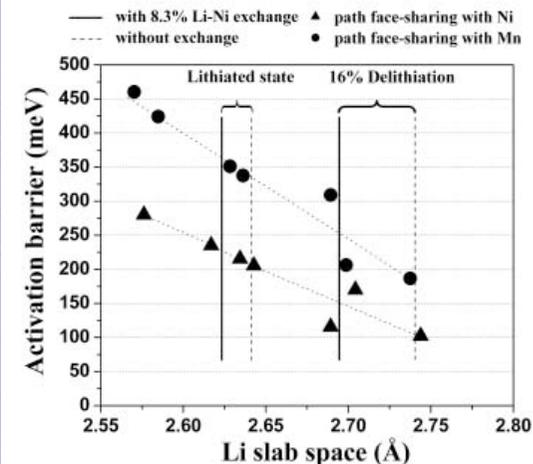
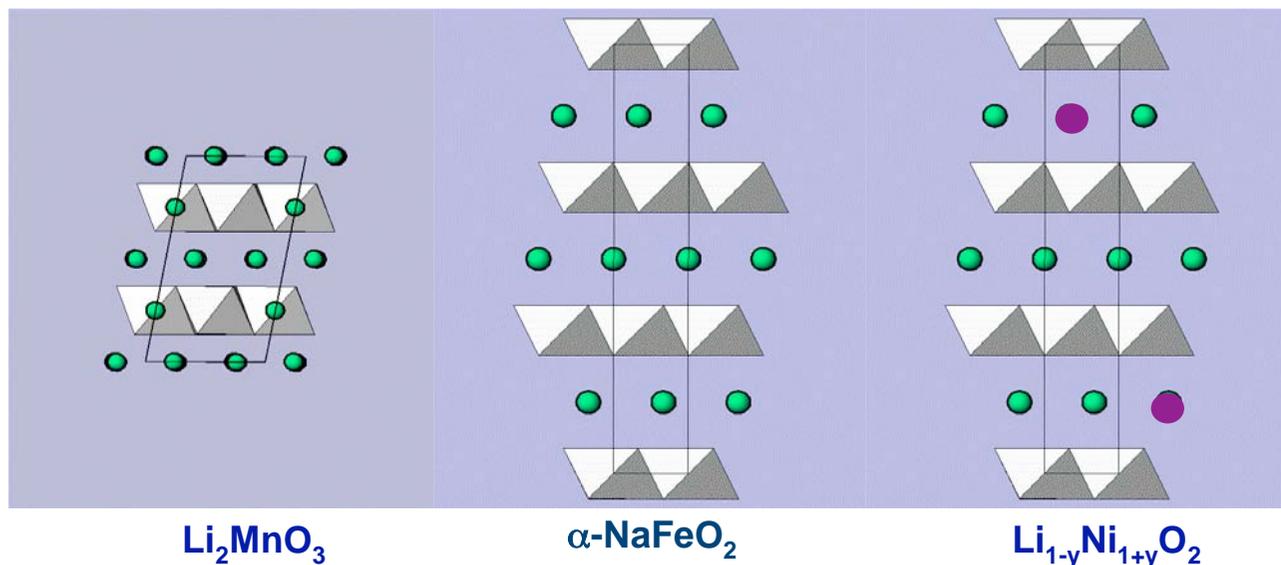
Уменьшение  $E_a$  на 57 meV увеличивает  $D$  в 10 раз

$E_a$  определяется размером тетраэдрической пустоты и кулоновским отталкиванием

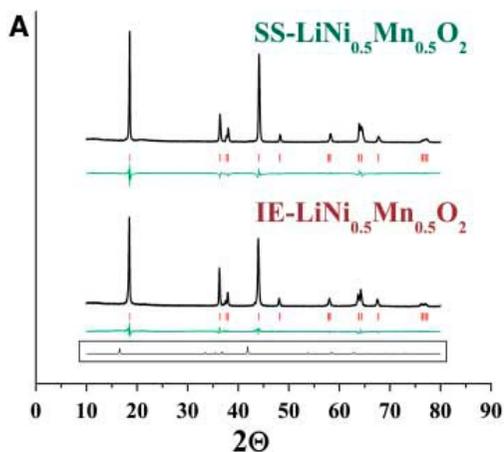
Transition metal	Co <sup>4+</sup>	Ni <sup>4+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	Ni <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Activation barrier (meV)	490	490	340	310	310	270	210

$D$  увеличивается в 54 раза при замещении Co<sup>3+</sup> на Ni<sup>2+</sup>

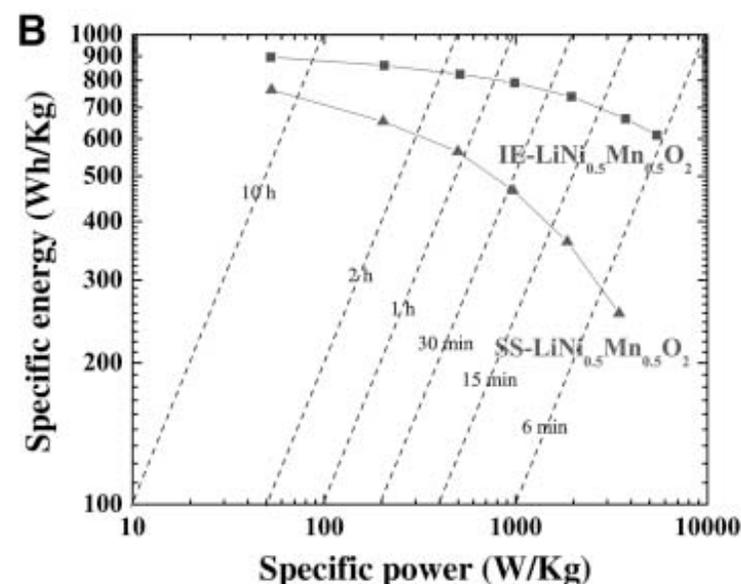
# Влияние катионного разупорядочения



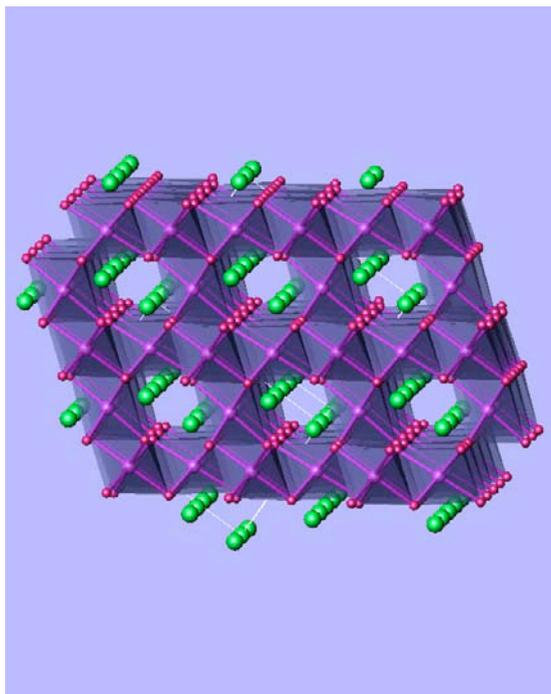
Подавление разупорядочения:  
 синтез - катионным обменом из  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$



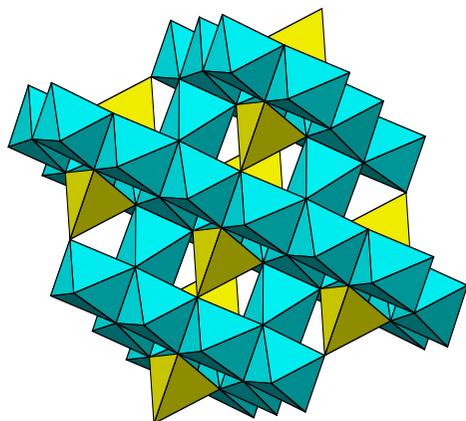
$\Delta c = 0.06 \text{ \AA}$   
 Li-блок 2.59 Å (SS)  
 и 2.65 Å (IE)



# Перспективы шпинелей $\text{LiM}_2\text{O}_4$ (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

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

0%  $\text{Mn}^{3+}$

50%  $\text{Mn}^{3+}$

100%  $\text{Mn}^{3+}$



Кубическая  
фаза

Кубическая  
фаза

тетрагональное  
искажение

$V_M = +3.5$   $\rightarrow$  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 T

# LiFePO<sub>4</sub> со структурой оливина

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

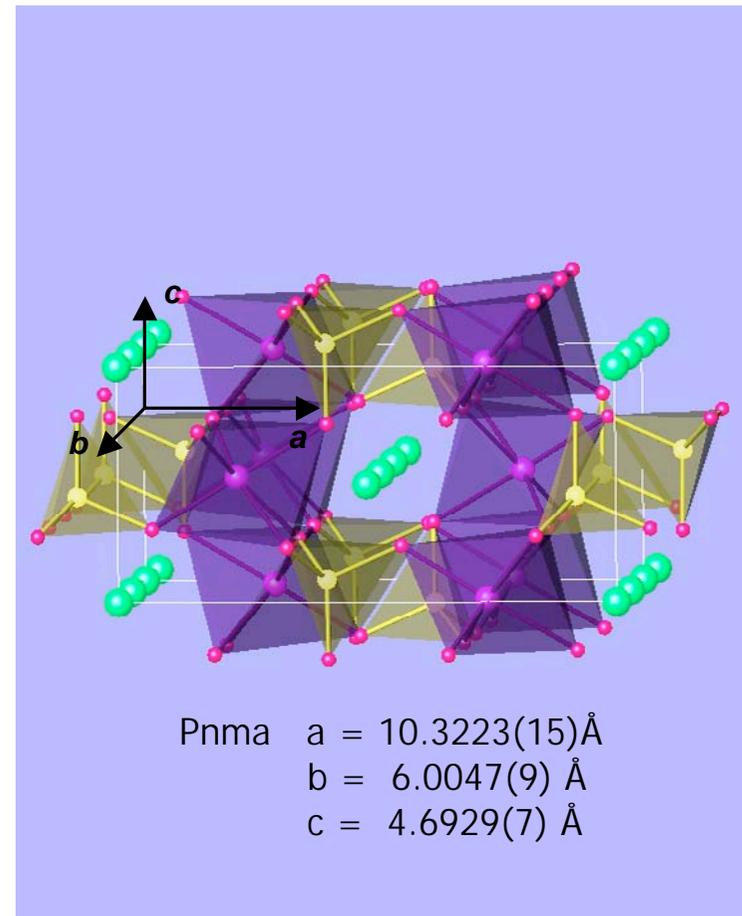
## Достоинства

- термическая и циклическая устойчивость
- LiFePO<sub>4</sub> «FePO<sub>4</sub> + Li<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>»
- экологически безопасный
- дешевый (минерал - трифилит)

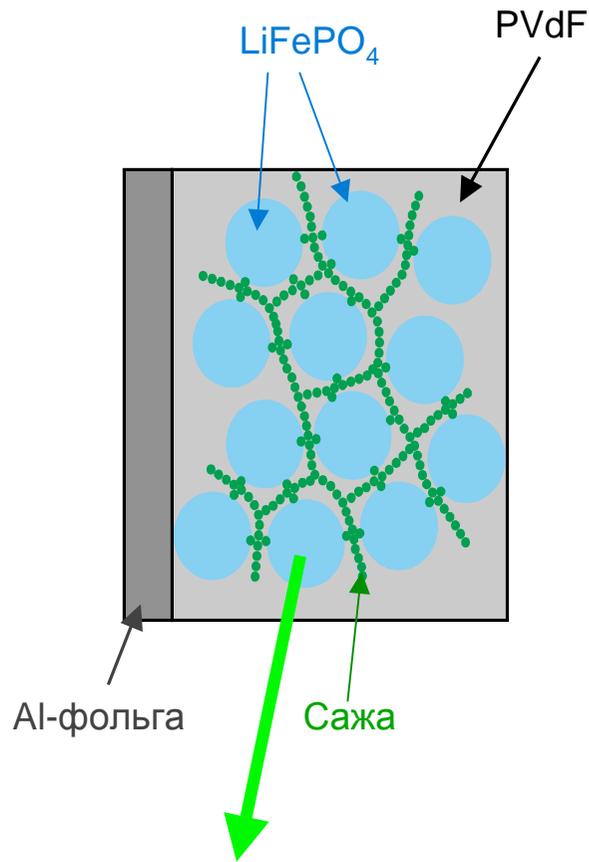


## Недостатки

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



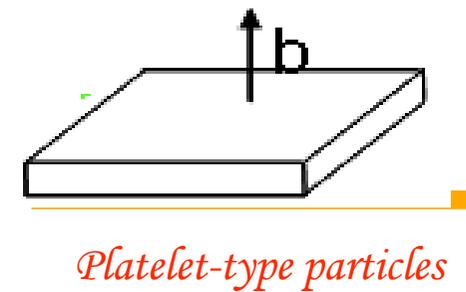
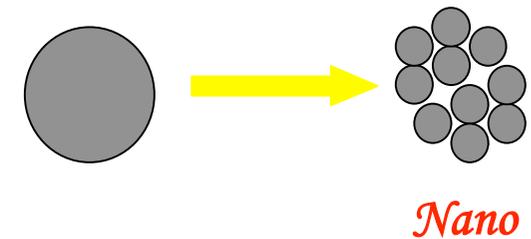
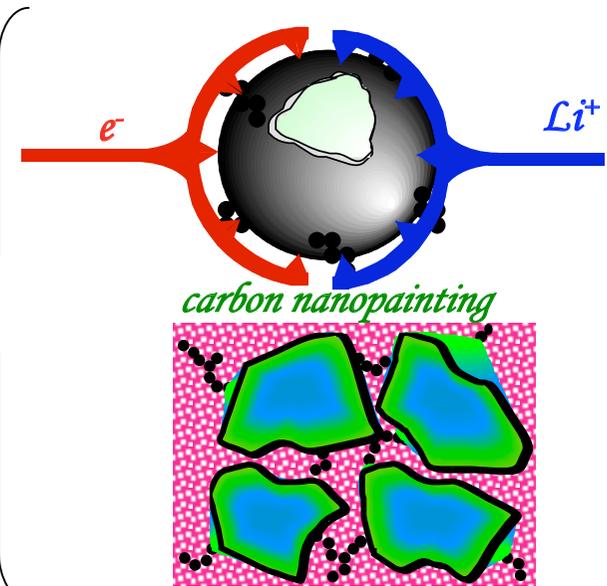
# Улучшение транспортных характеристик



Углеродное покрытие

Уменьшение  
Размеров

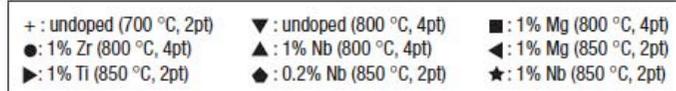
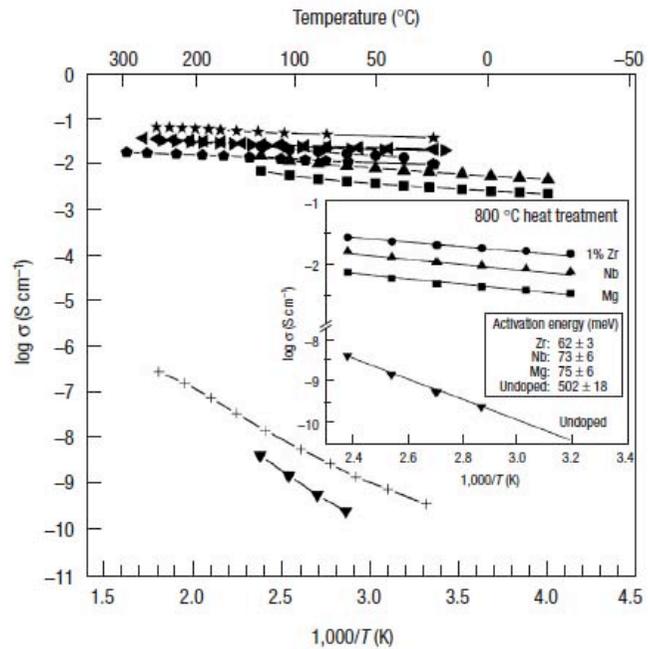
Оптимизация  
морфологии



Увеличение электропроводности соединения

# Увеличение электропроводности

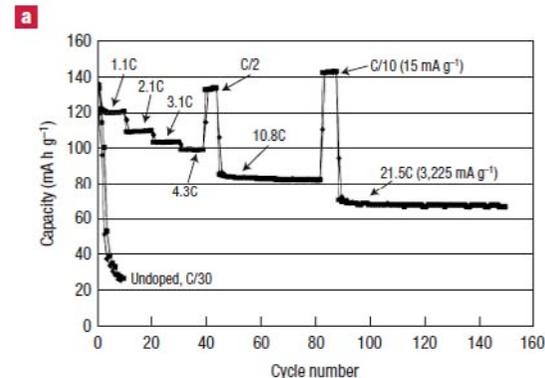
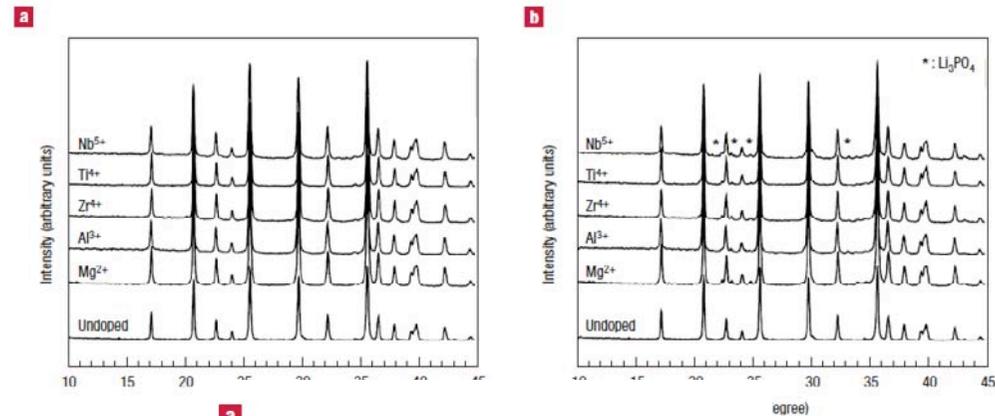
- Катионные замещения:  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$



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

Катионная нестехиометрия

“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*



# Увеличение скорости диффузии Li<sup>+</sup>

*Chem. Mater.* 2005, 17, 5085–5092

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

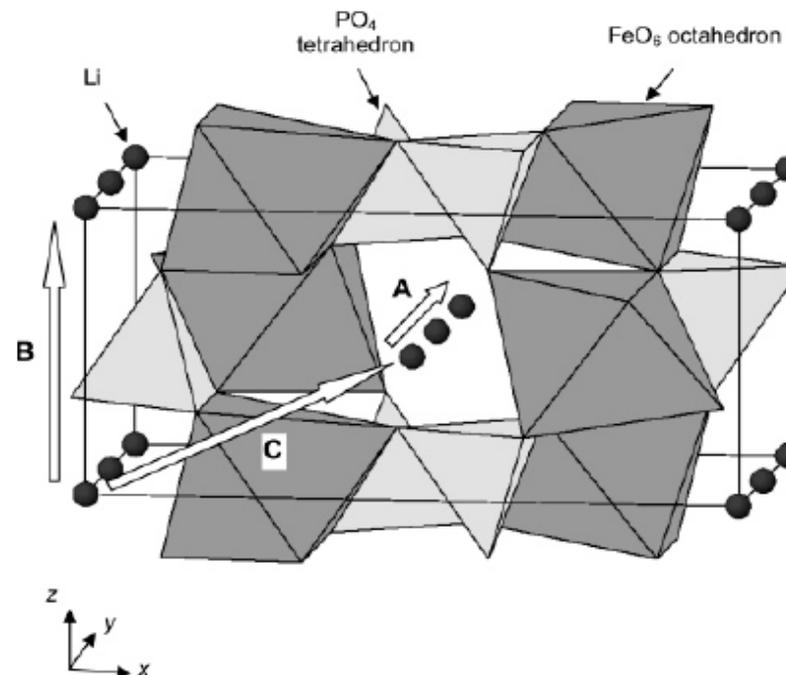
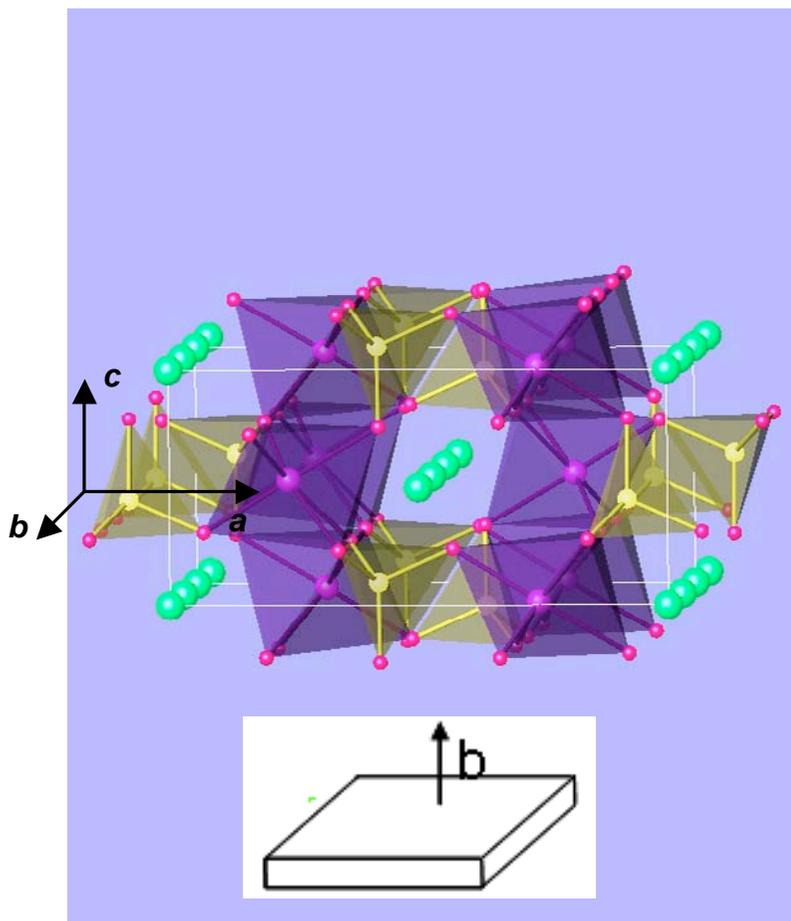


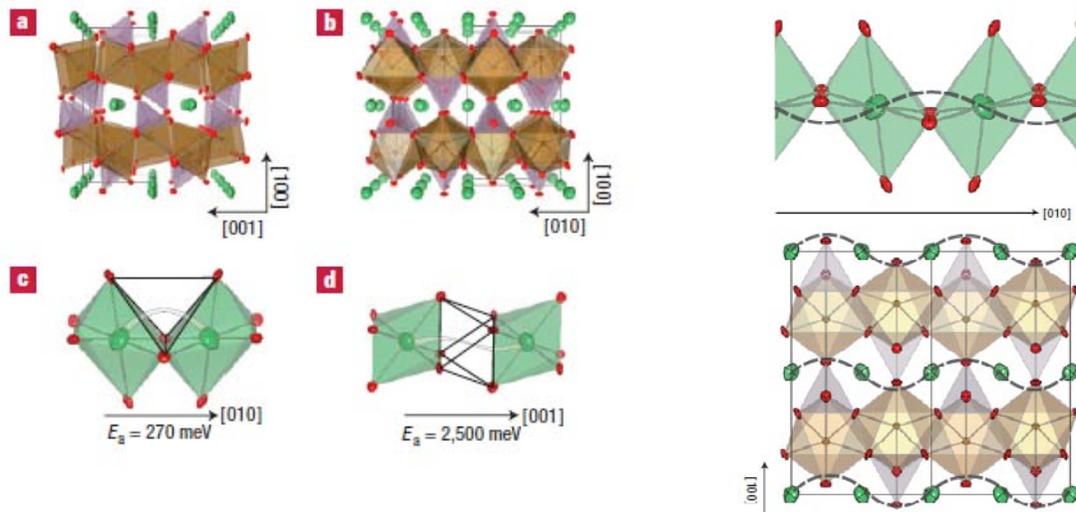
Figure 2. Li ion migration paths in a unit cell of LiFePO<sub>4</sub>. Mechanism A, [010] direction; mechanism B, [001] direction; mechanism C, [101] direction.

Table 4. Mechanisms and Energies of Li Ion Migration in LiFePO<sub>4</sub>

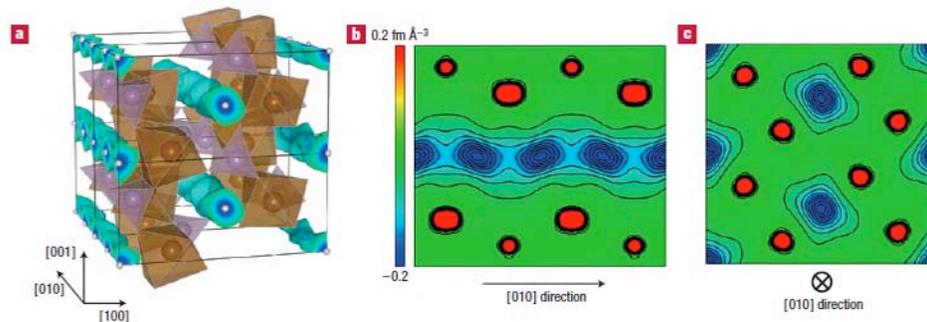
mechanism <sup>a</sup>	path	Li–Li separation (Å)	$E_{\text{mig}}$ (eV)
A: Li <sub>Li}^x → V<sub>Li}^x</sub></sub>	[010]	3.01	0.55
B: Li <sub>Li}^x → V<sub>Li}^x</sub></sub>	[001]	4.67	2.89
C: Li <sub>Li}^x → V<sub>Li}^x</sub></sub>	[101]	5.69	3.36

Оптимизация морфологии !

# Экспериментальное обнаружение диффузии лития

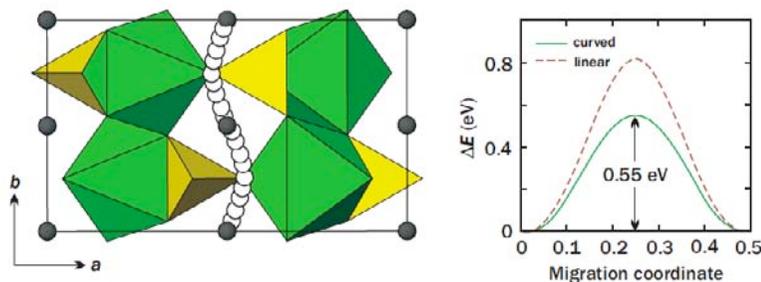


${}^7\text{LiFePO}_4$  (295 K)



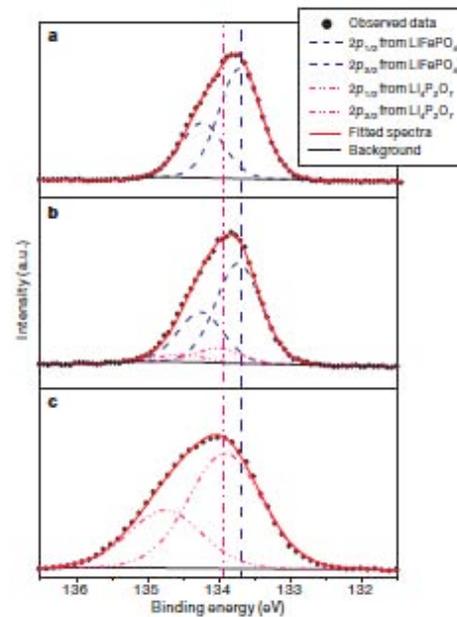
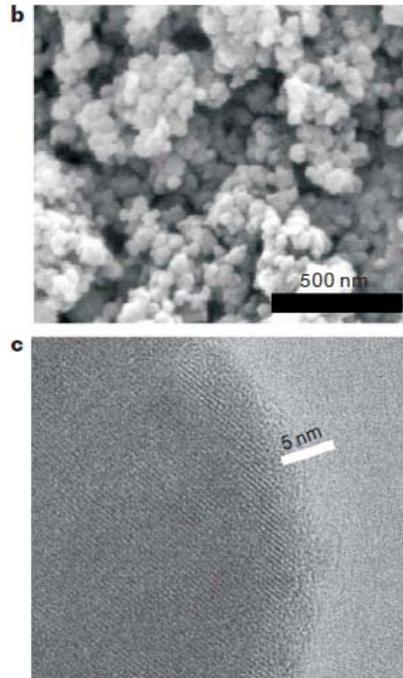
${}^7\text{Li}_{0.6}\text{FePO}_4$  (620 K)

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



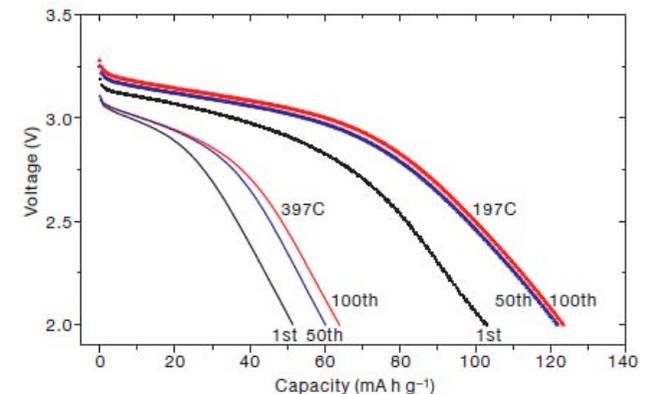
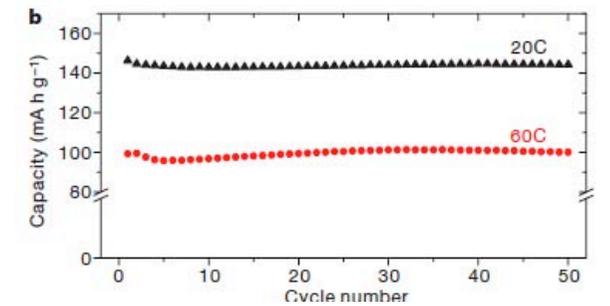
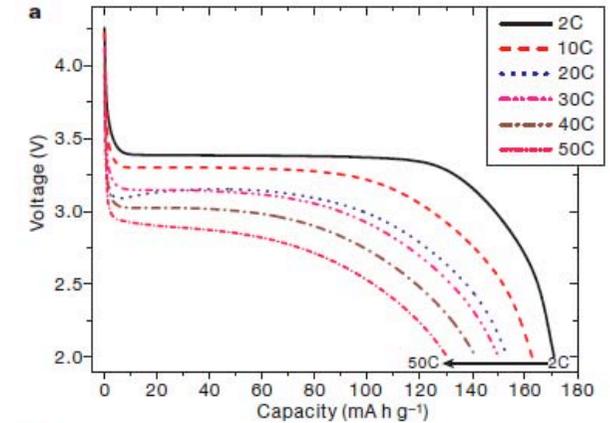
Обнаружение  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (Fe)  
на поверхности (РФС)

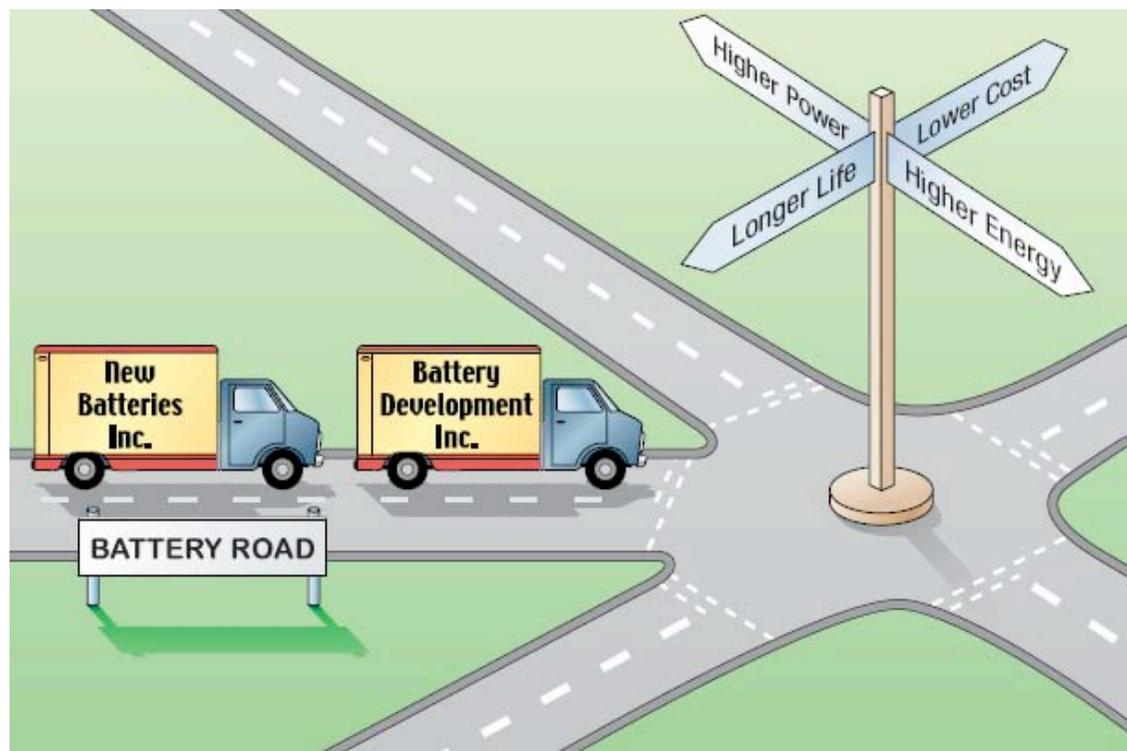


Транспорт лития на  
поверхности -  
лимитирующая стадия

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

# Топливные элементы

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

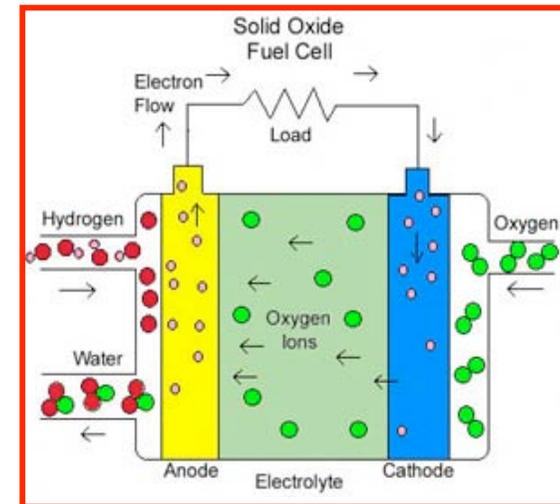
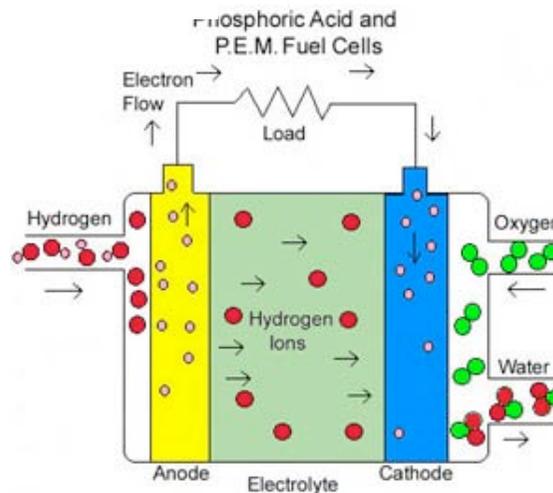
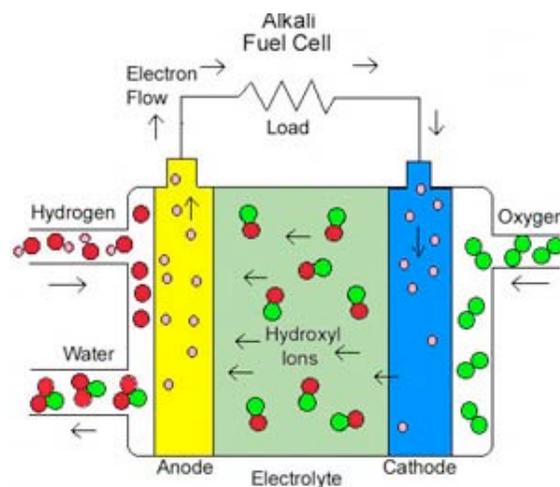
Преобразование энергии простой химической реакции:

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

в электрическую

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

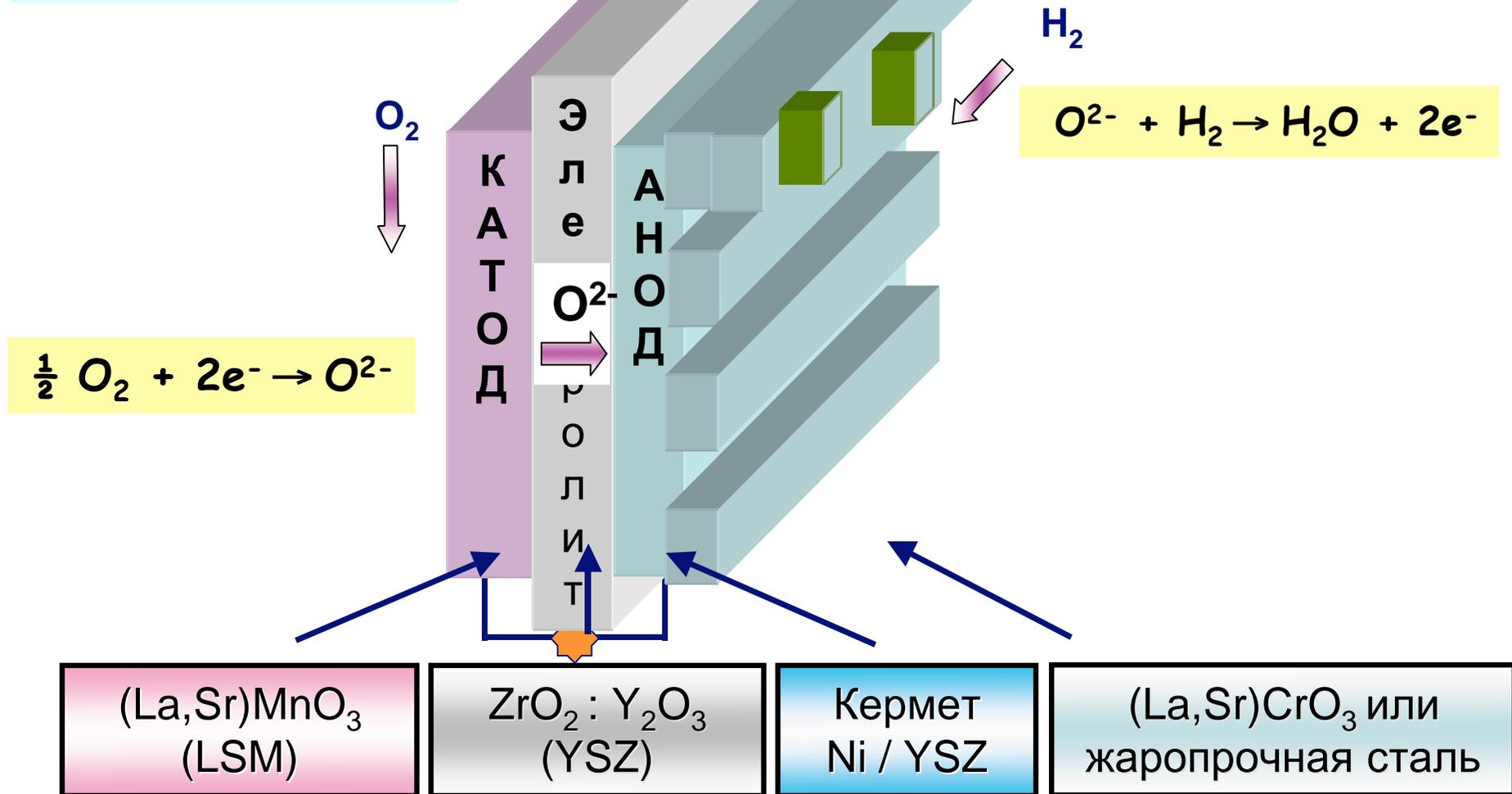
$$E^\circ(T) = -\Delta G^\circ(T) / nF$$



ТОТЭ



$T \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$



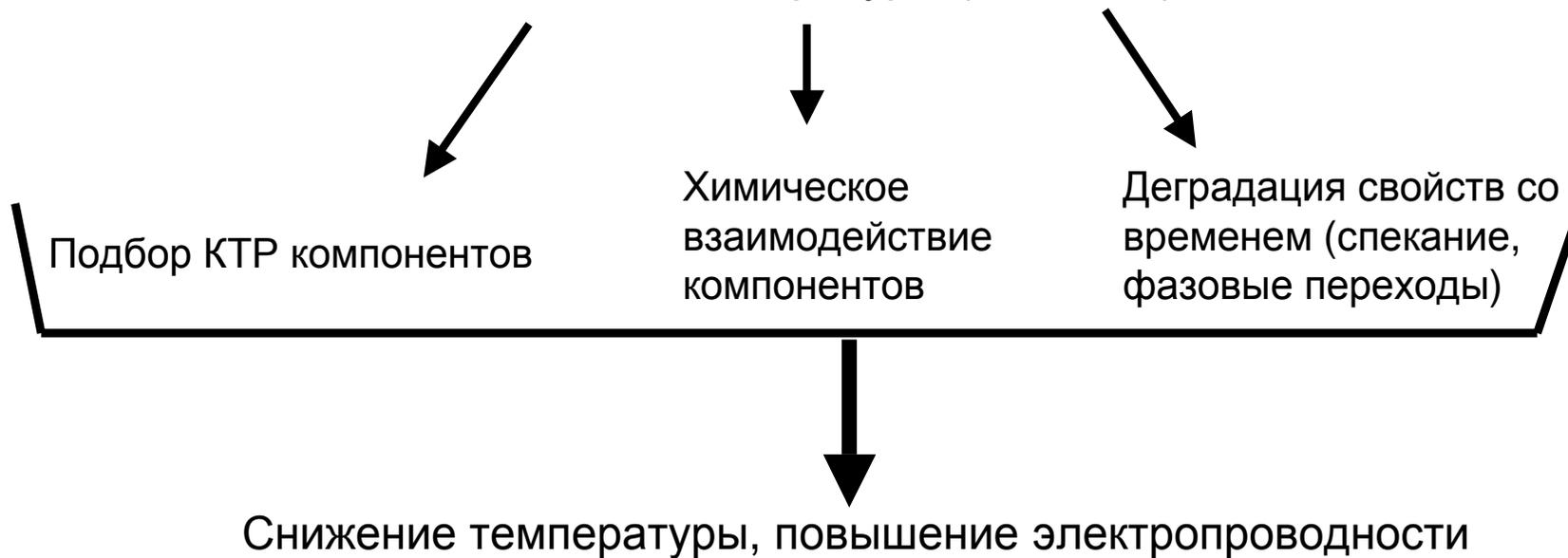
**Материалы:** **электролит** – газоплотный; только ионы O<sup>2-</sup>

**катод и анод** – пористые; электроны + O<sup>2-</sup>

**коммутационные элементы** – газоплотные; только электроны

## 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];**

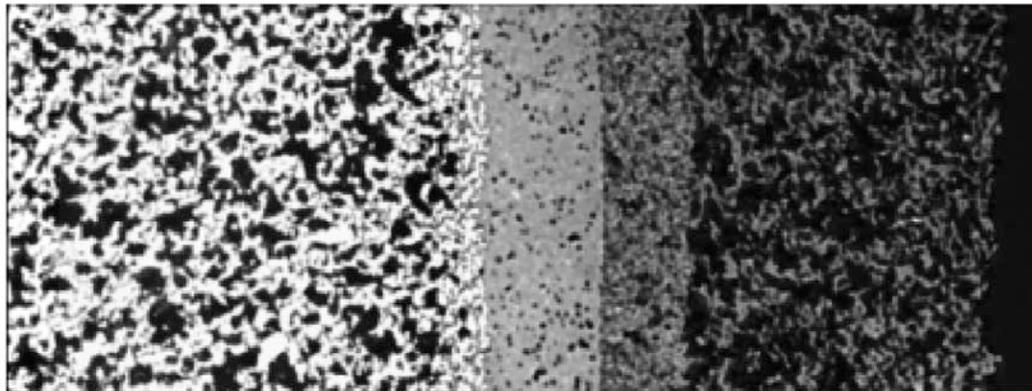
**2. электродов с оптимальной микроструктурой и развитой 3-х фазной границей**

## Электролит 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)



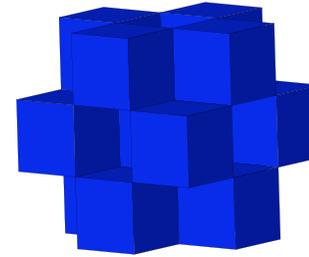
Anode

Electrolyte  
(15  $\mu\text{m}$ )

Cathode

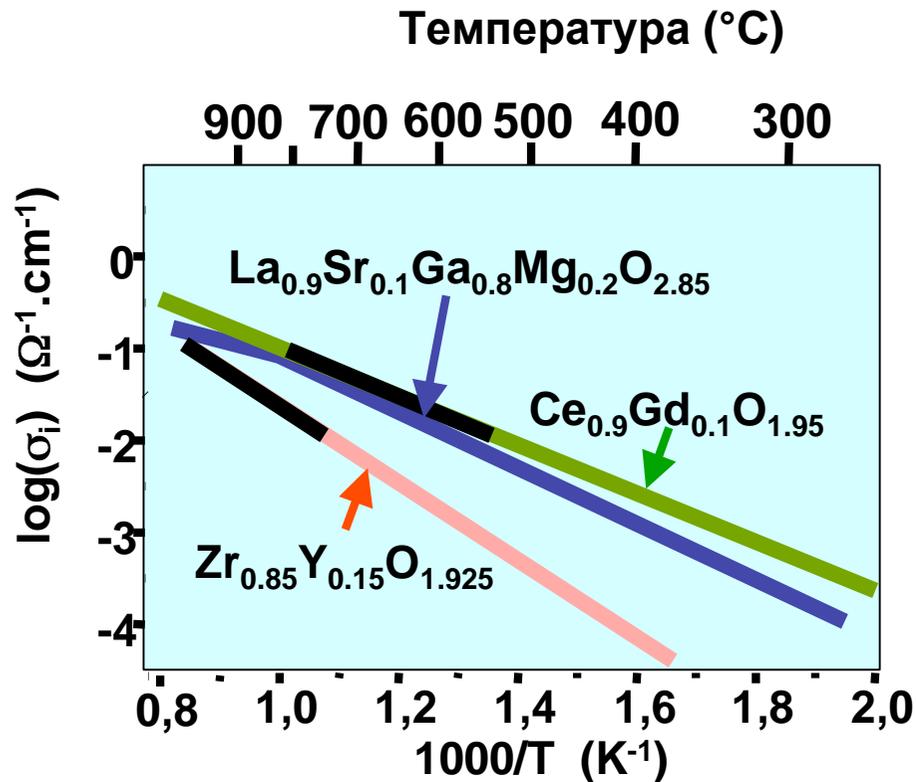
Рабочая температура  
ТОТЭ и КТР для  
остальных компонентов

# Флюорит



YSZ:  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ ; KTP 10.5 ppm K<sup>-1</sup>

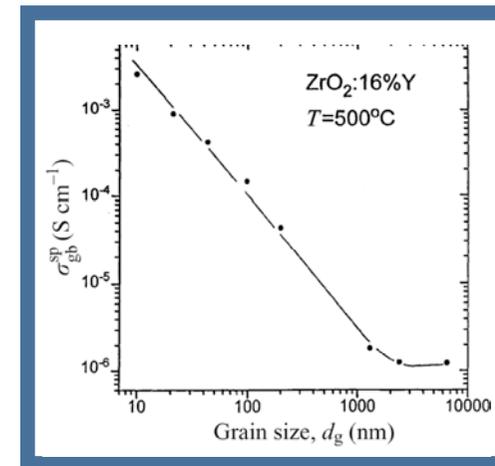
GDC:  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ; KTP 12.5 ppm K<sup>-1</sup>



Повышение электропроводности электролита:

1. Подбор оптимального по размеру и количеству допирующего катиона

2. Получение керамики с большой концентрацией межзеренных границ  $>10^{19}$  см<sup>3</sup>, т.е. с размером зерен менее 100 нм



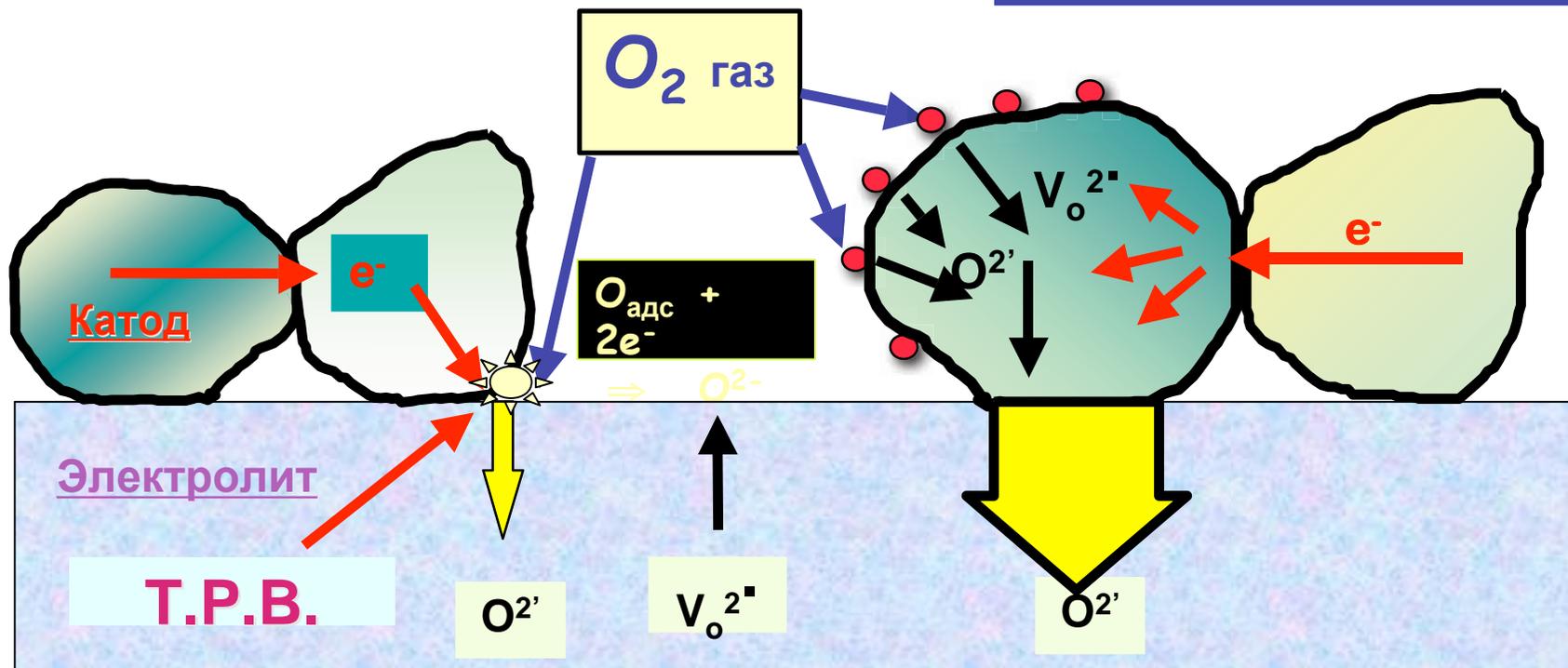
Рост в 1000 раз электропроводности с уменьшением размера зерен от 2 мм до 10 нм

# Электродная реакция на катоде ТОТЭ

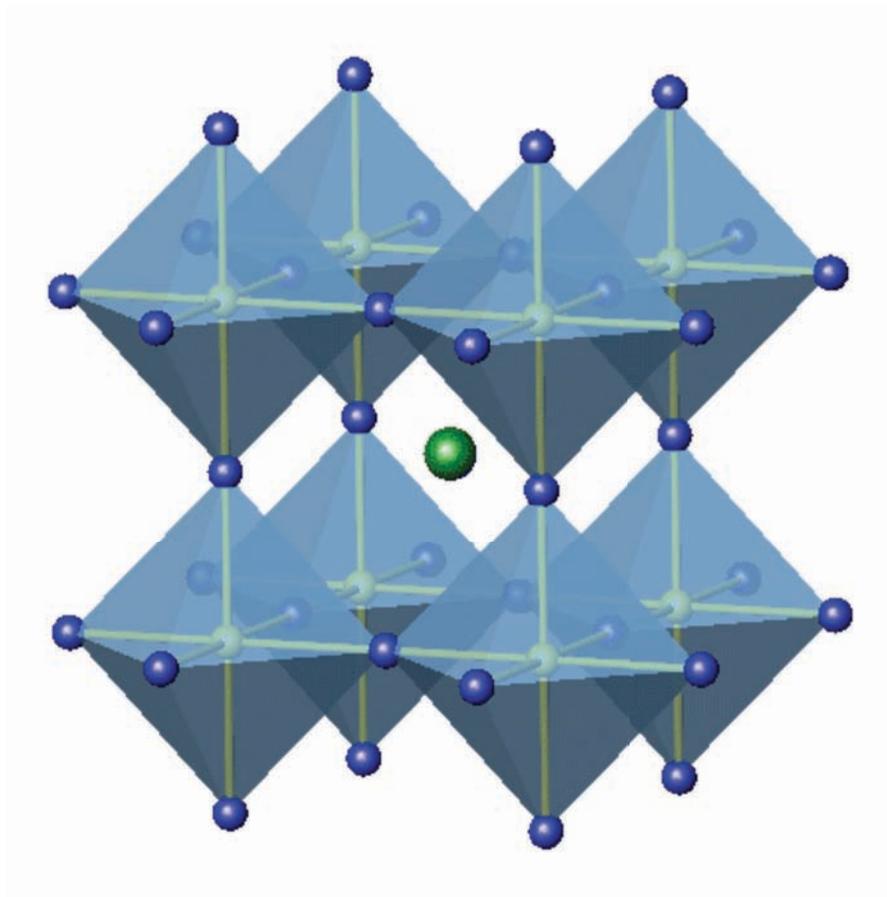


Проблема трехфазной  
границы (Т.Р.В.)  
(LSM)

Двухфазная граница  
Оксиды со смешанной  
проводимостью

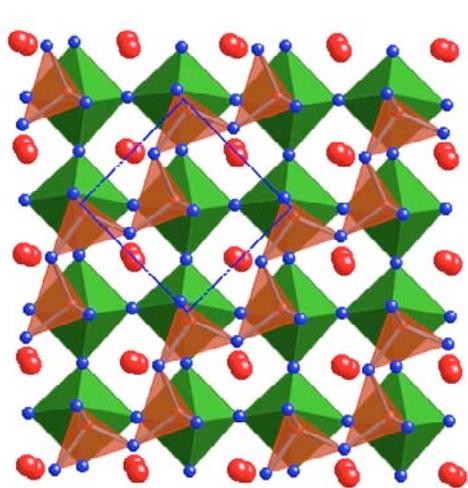


# Структура перовскита

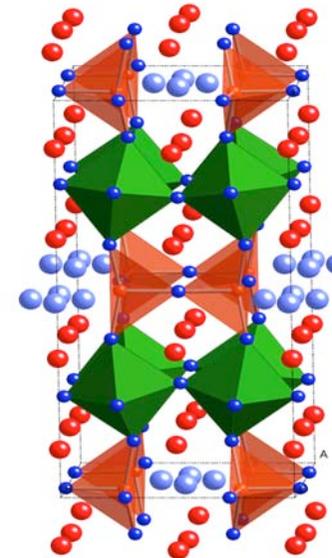
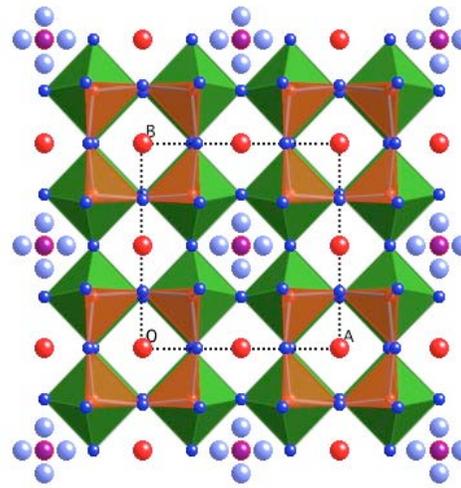


Лев Алексеевич Перовский

# Новые кобальтиты $\text{Sr}_3\text{RCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$



25% Sr на Y

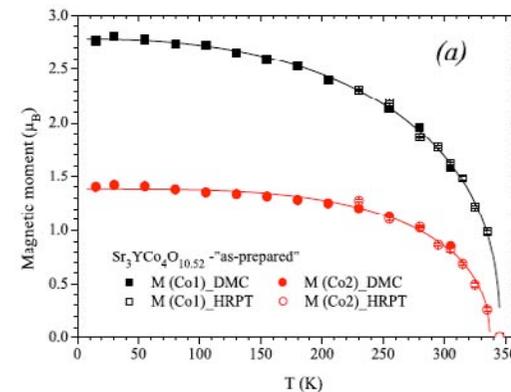


Свойства 314-фазы:

высокая электронная ( $\sim 200 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ ) и приемлемая ионная ( $\sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ ) проводимости при  $850\text{-}1000^\circ\text{C}$ ;

Отсутствие фазовых превращений до  $1000^\circ\text{C}$ ;

КТР = 20 ppm

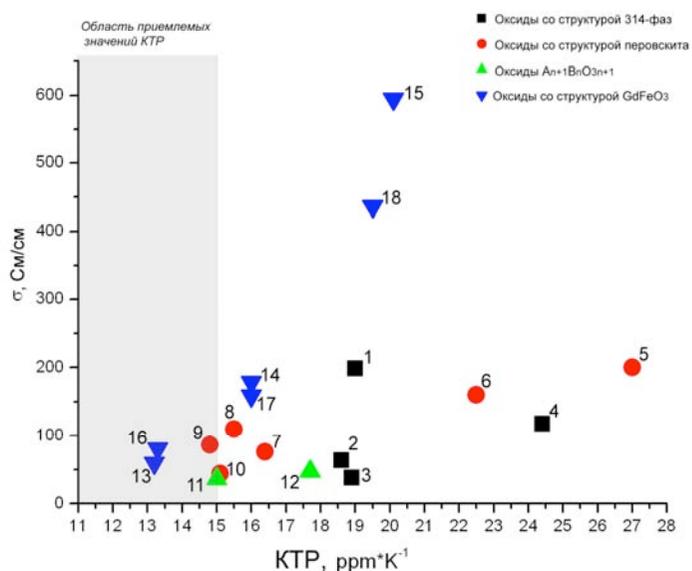


Изменение магнитных моментов ионов Co1 и Co2

*S.Ya.Istomin et al. Chem. Mat. 15 (2003) 4012*

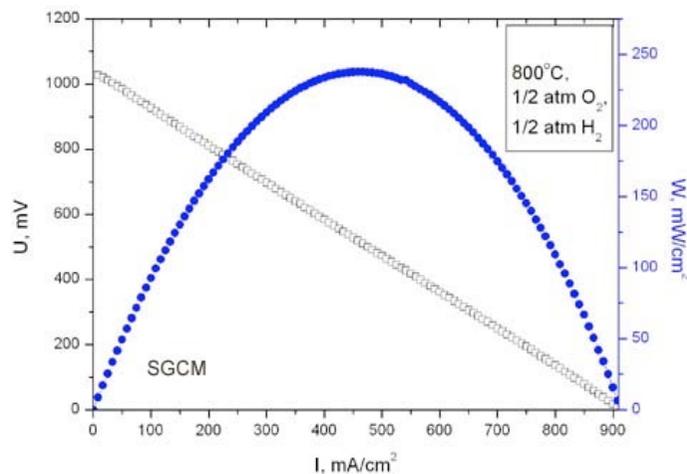
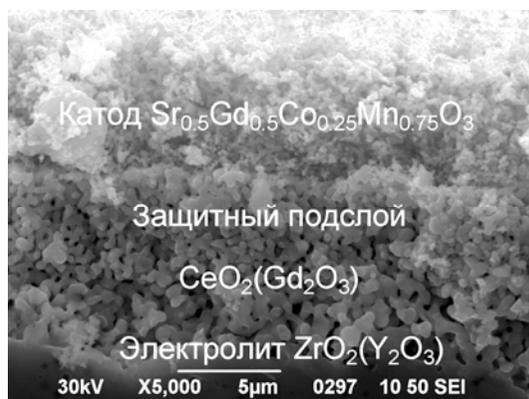
# Поиск новых катодных материалов ТОТЭ

Дрожжин О.А., Истомин С.Я. и др., МГУ

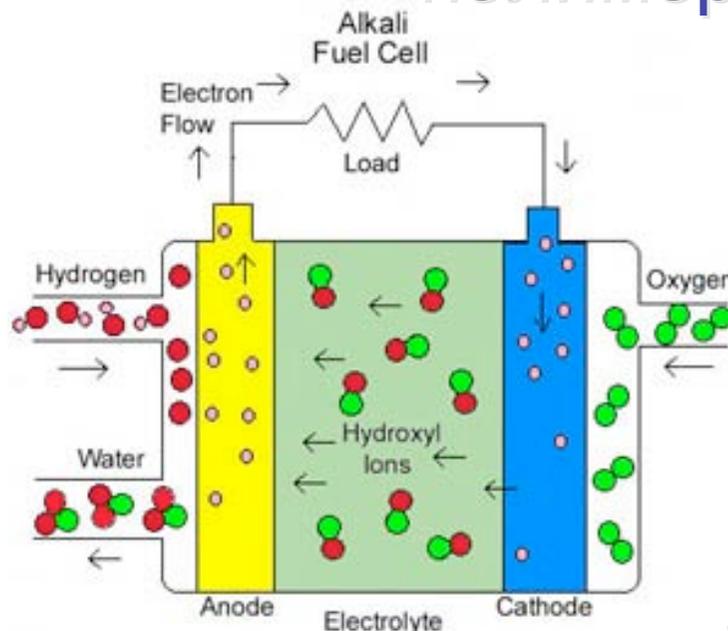


- 1 -  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$
- 2 -  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{2.7}$
- 3 -  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-y}$
- 4 -  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_{3-y}$
- 5 -  $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-y}$
- 6 -  $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{3-y}$
- 7 -  $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$
- 8 -  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.71}$
- 9 -  $\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.2}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$
- 10 -  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$
- 11 -  $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{7-y}$
- 12 -  $\text{Sr}_{2.25}\text{Y}_{0.75}\text{Co}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_{6.84}$
- 13 -  $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$
- 14 -  $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$
- 15 -  $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{3-y}$
- 16 -  $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$
- 17 -  $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$
- 18 -  $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{3-y}$

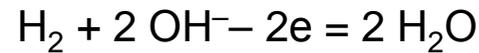
Результаты измерения электропроводности и КТР для полученных образцов. Серым цветом выделена область приемлемых, с точки зрения катодных материалов ТОТЭ, значений КТР.



# Щелочной топливный элемент с полимерной мембраной



**Анод:**



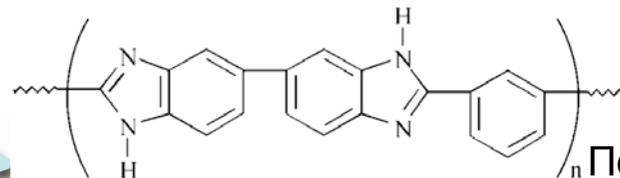
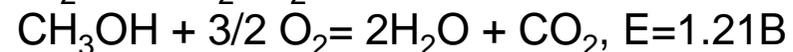
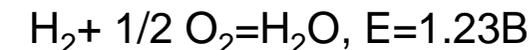
или



**Катод:**



**Общая реакция:**



$\text{PBI}$  Полибензоимидазол (PBI)



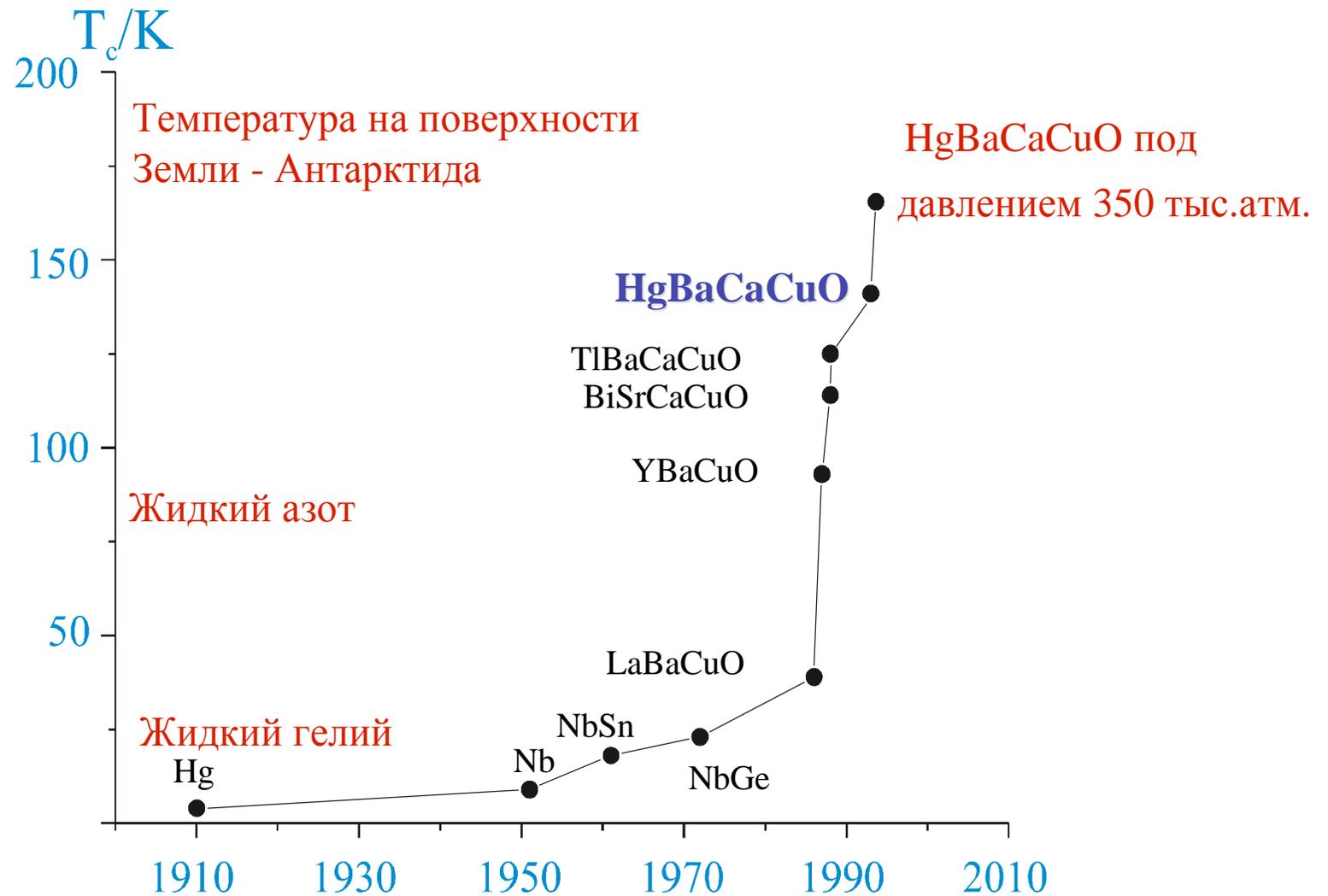
**Преимущества ЩТЭ перед остальными ТЭ:**

1. Быстрая кинетика электродных реакций
2. Возможность использования несодержащих Pt катализаторов – оксиды переходных металлов – перовскиты  $\text{ABO}_3$ ,  $\text{B}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$

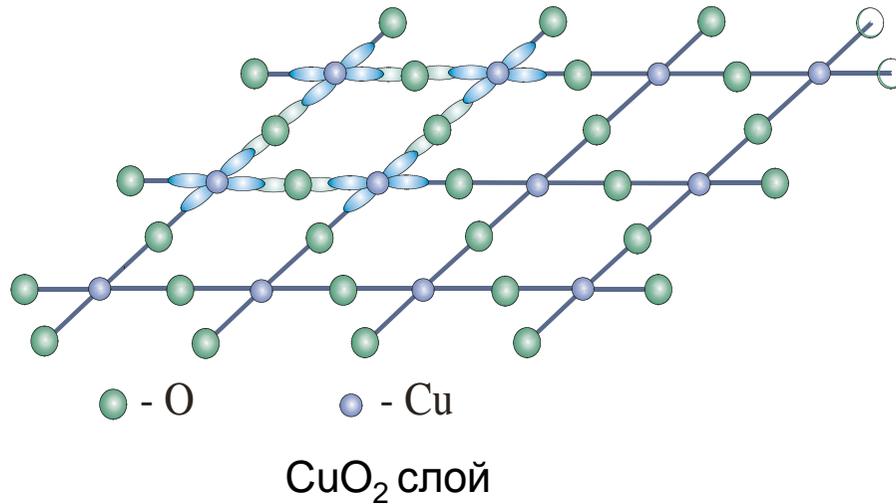
**Дополнительные преимущества ЩТЭ с полимерной мембраной:**

1. Нет необходимости очищать окислитель (воздух) от  $\text{CO}_2$
2. Возможность использовать в качестве топлива метанол

# Высокотемпературные сверхпроводники 20-го века



# Структурные критерии сверхпроводимости в слоистых купратах



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

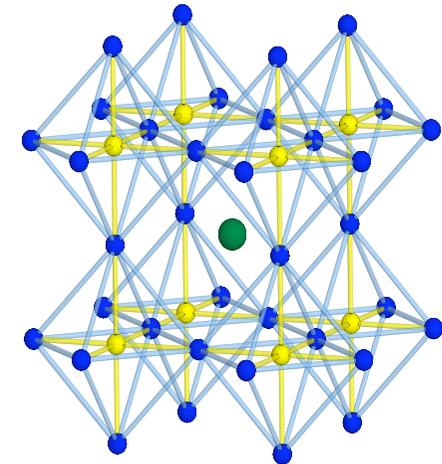
$$+2.05 \leq V_{\text{Cu}} \leq +2.25 - p\text{-тип СП}$$

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

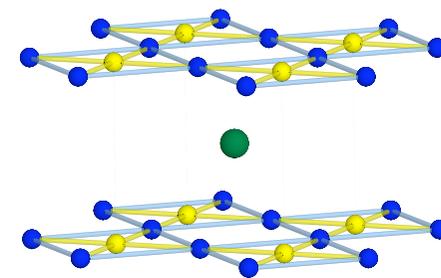
2) Оптимальное перекрытие  $3d_{x^2-y^2}(\text{Cu})$  and  $2p_{x,y}(\text{O})$  орбиталей:

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

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



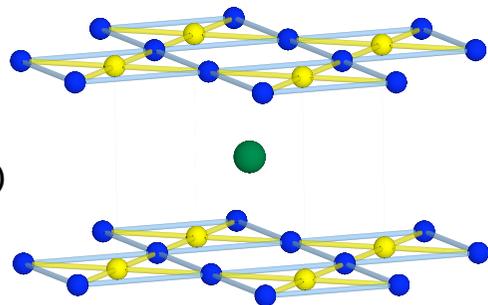
Перовскит



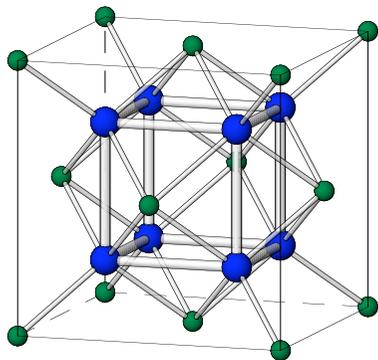
Структура  
CaCuO<sub>2</sub>

# Структуры когерентного срастания

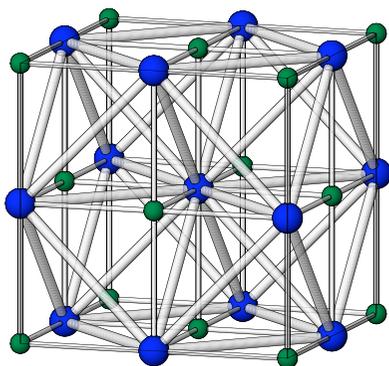
$ACuO_2$   
(A = Ca, Sr)



Флюорит



NaCl



AO

OA

$CuO_2$

$A'\square$

$CuO_2$

$A''$

$O_2$

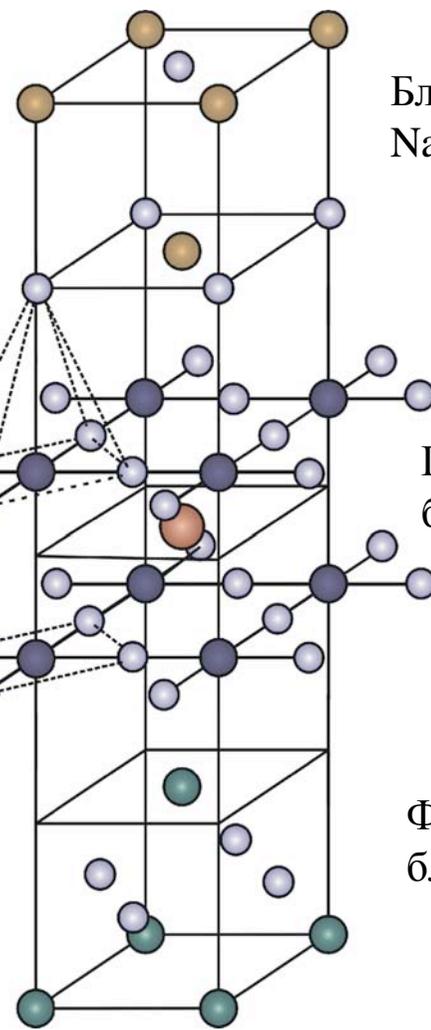
$A''$

Блок  
NaCl

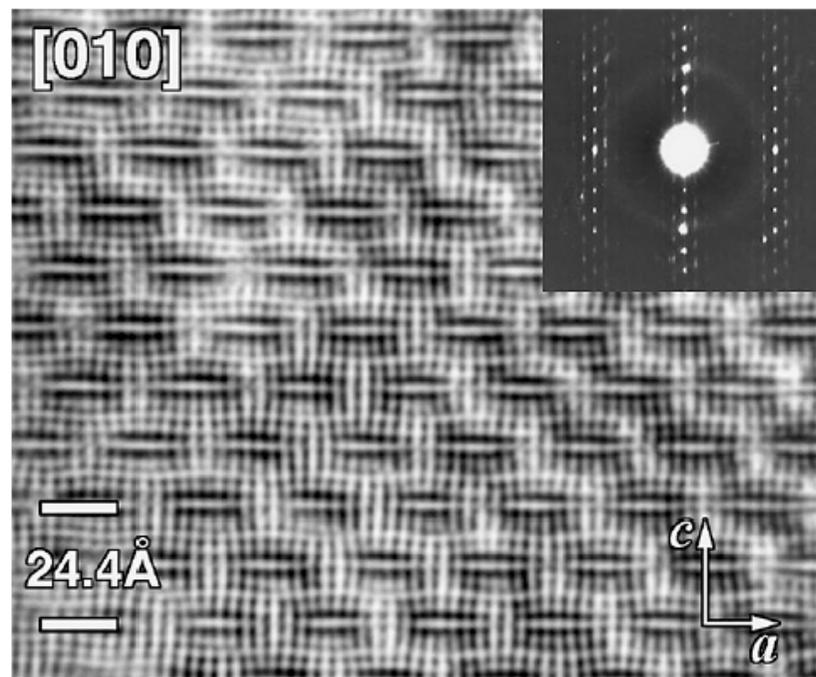
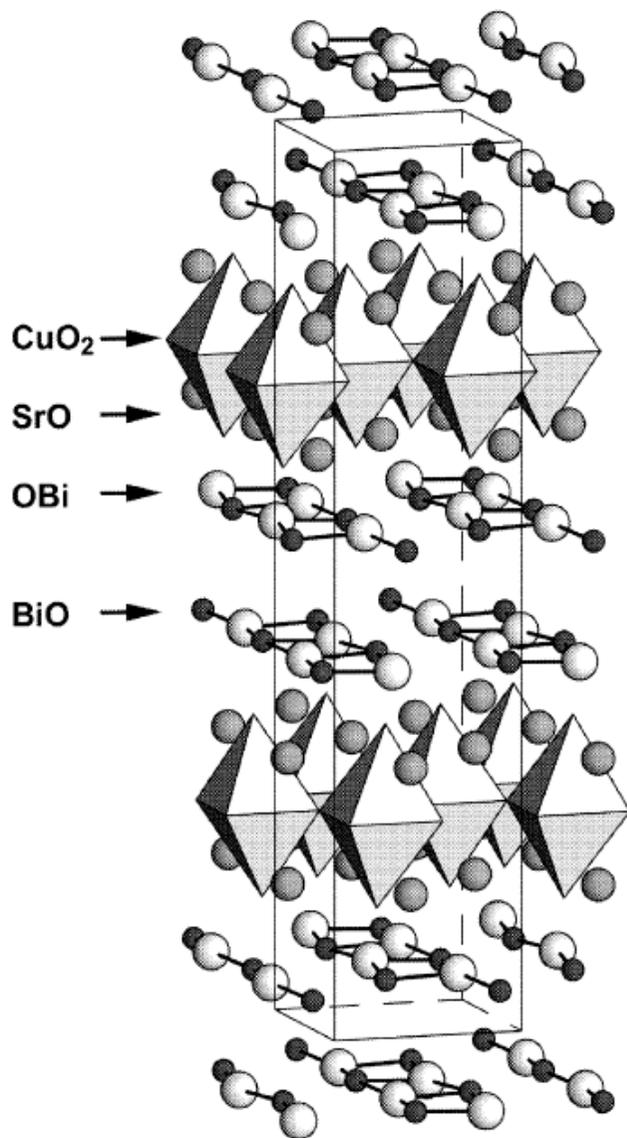
Перовскитный  
блок

Флюоритный  
блок

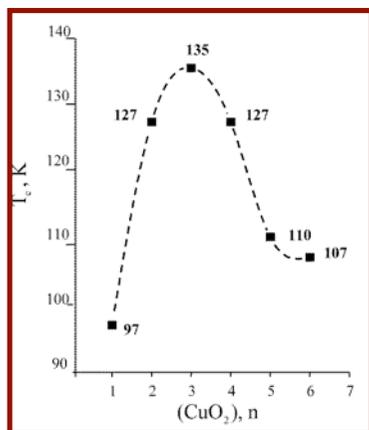
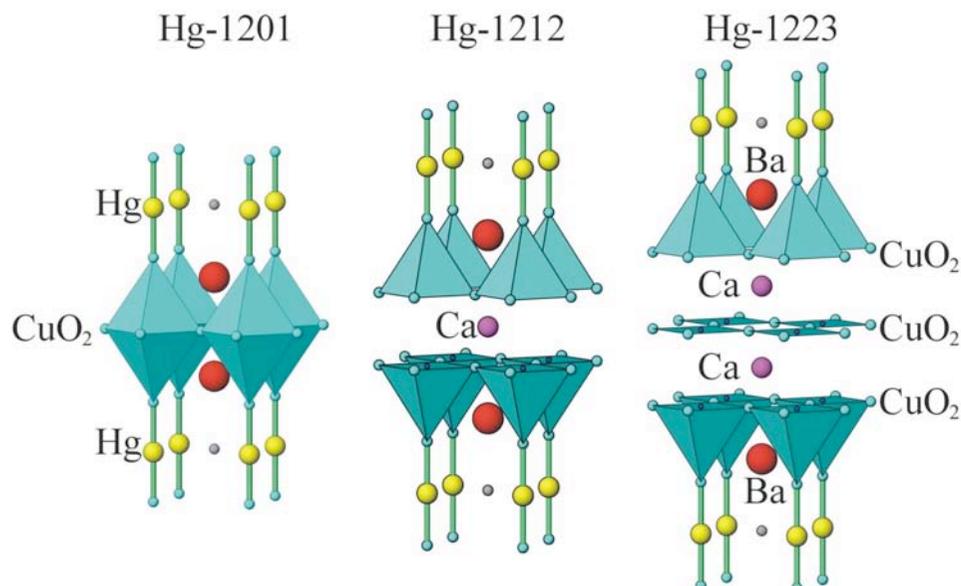
**Слоистые купраты**



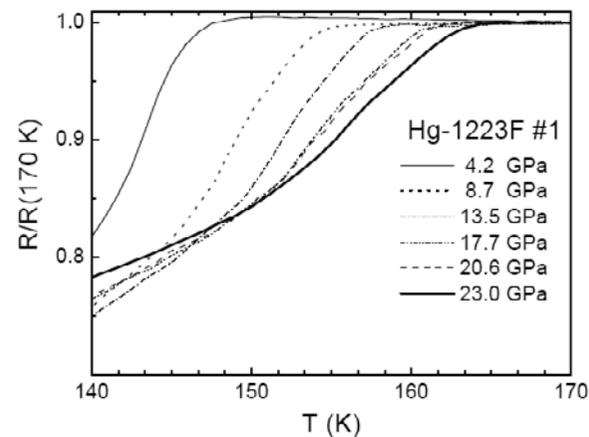
# Влияние структурных блоков: $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$



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



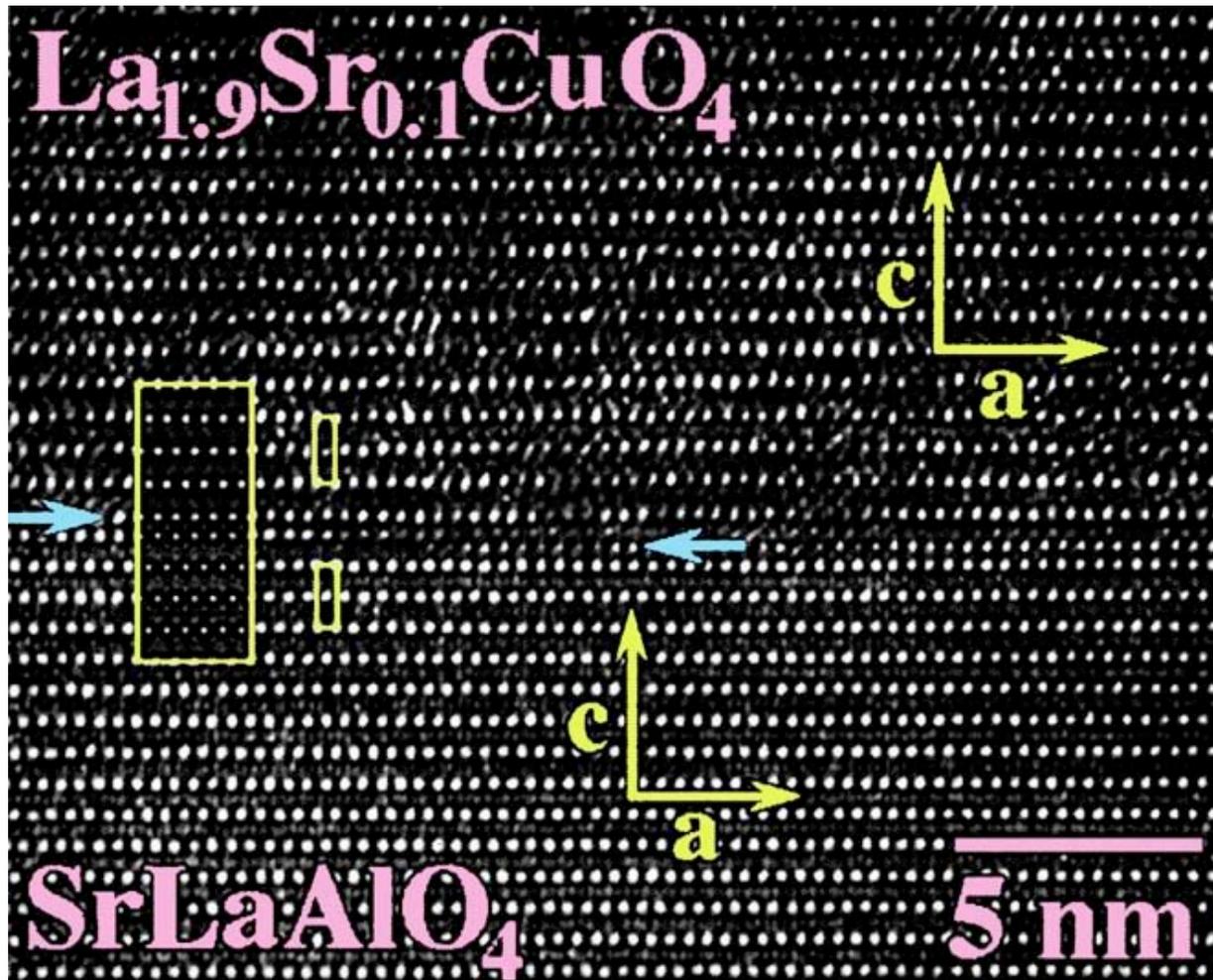
Зависимость  $T_c$  от числа слоев  $(\text{CuO}_2)_n$  в  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$



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



La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub>  
 $T_c = 25\text{K}$

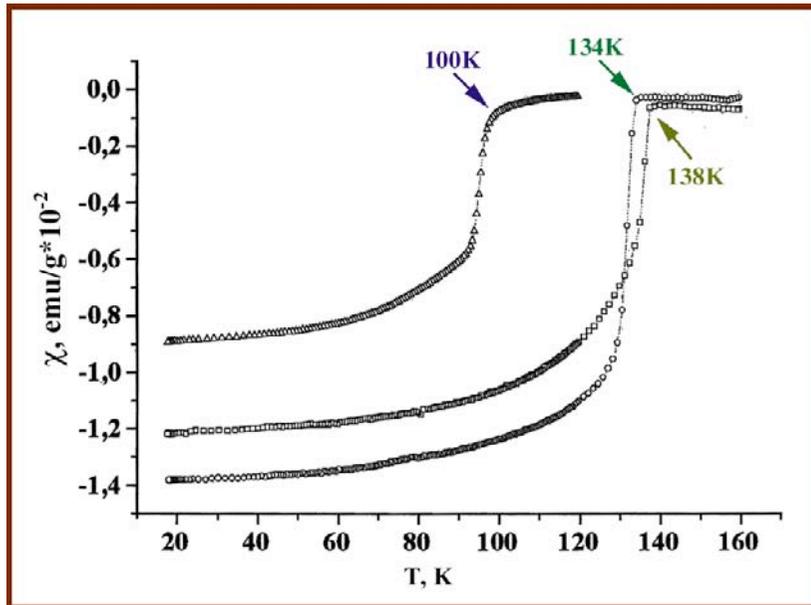
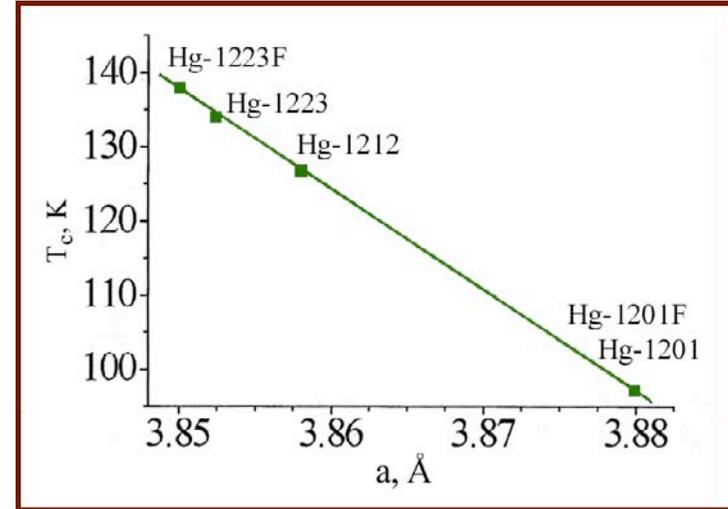
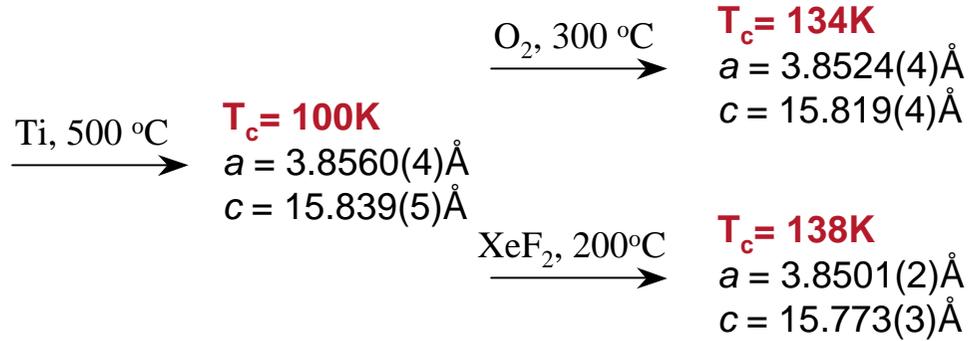
La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub>/  
SrLaAlO<sub>4</sub>  
 $T_c = 49\text{K}$

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

SrLaAlO<sub>4</sub>  
 $a = 3.756 \text{ \AA}$

La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub>  
 $a = 3.779 \text{ \AA}$

# 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<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>,  $T_c=26$  K

Группа проф.  
H. Hosono, Tokio  
Institute of Technology

SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>,  $T_c=55$  K

La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeAsO,  $T_c=25$ K

SmFeAsO<sub>1-x</sub>,  $T_c=55$  K

Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>,  $T_c=38$  K

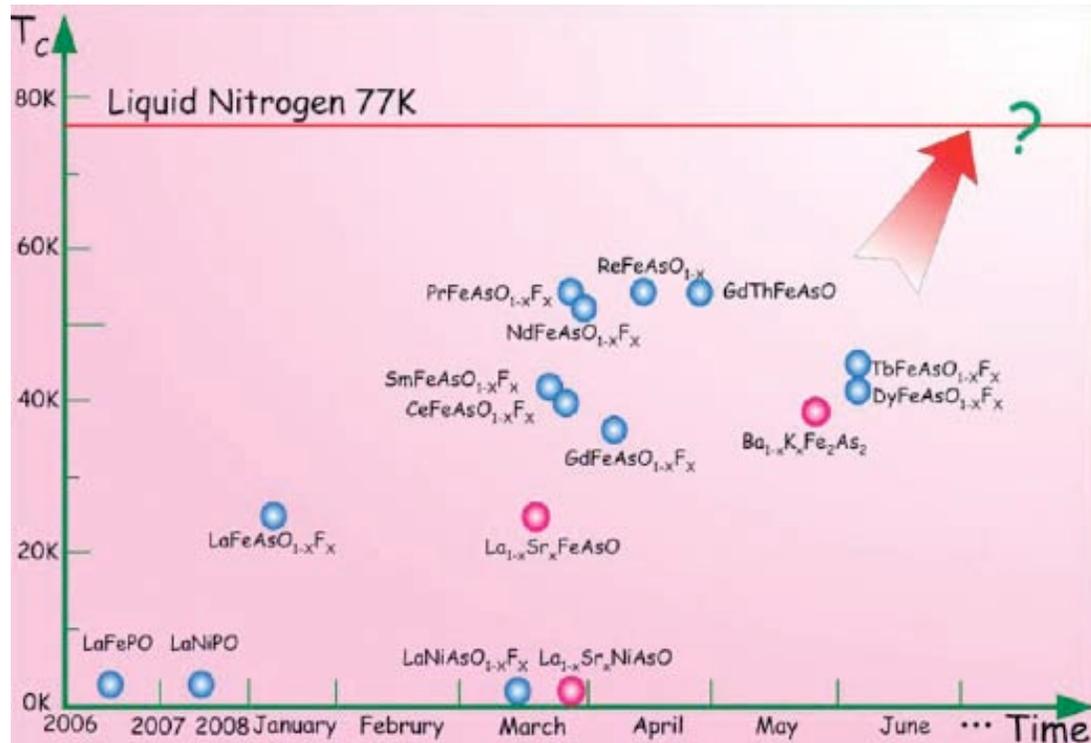
Li<sub>x</sub>FeAs,  $T_c=18$  K

Fe(Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>0.82</sub>,  $T_c=14$  K

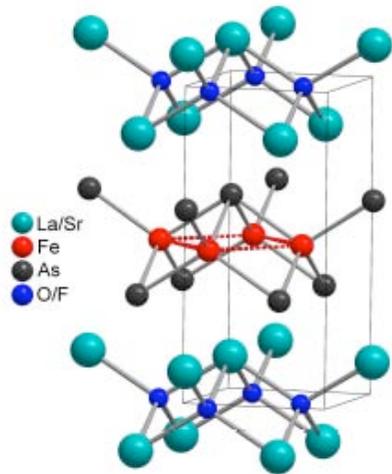
**2009:**

**Sr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>FeP,  $T_c=17$  K**

**Sr<sub>2</sub>VO<sub>3</sub>FeAs,  $T_c=32$  K**

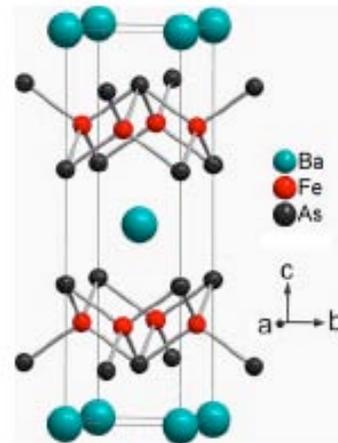


**LnFeAsO,  $T_c=26-56$  K**



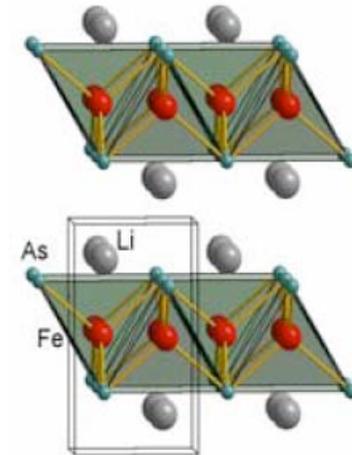
$a=4.0355$  Å,  $c=8.7393$  Å

**(Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>,  $T_c=38$  K**

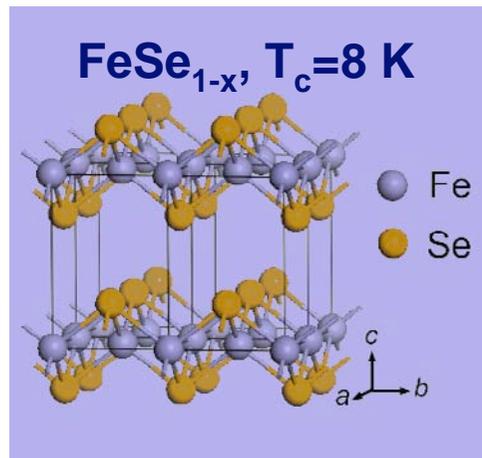


$a=3.9625$ ,  $c=13.017$

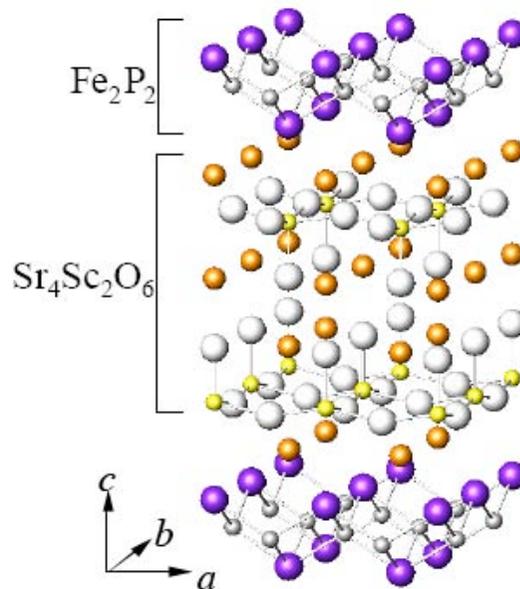
**LiFeAs,  $T_c=18$  K**



$a=3.7914$ ,  $c=6.364$  Å



$a=3.7693$ ,  $c=5.4861$  Å



**Sr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>FeP,  $T_c=17$  K**

*P4/nmm*,  $a=4.016$ ,  $c=15.543$  Å

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

**Sr<sub>2</sub>VO<sub>3</sub>FeAs,  $T_c=32$  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