

Структурный дизайн новых неорганических материалов



Е.В. Антипов

лаборатория неорганической
кристаллохимии
химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова

Научные направления лаборатории:

- 1) Новые неорганические электродные материалы для литиевых аккумуляторов
ст.н.с. Хасанова Н.Р.
- 2) Перовскитоподобные оксиды для топливных элементов (твердooксидных и щелочных)
доц. Истомин С.Я. и доц. Г.Н. Мазо
- 3) Перовскитоподобные оксиды на основе Pb и Bi;
Электродные материалы для получения алюминия
доц. Розова М.Г.
- 4) Новые сверхпроводники
ст.н.с. С.М. Казаков

Физико-химические основы создания новых материалов

1. Кристаллохимическое прогнозирование

Выбор подходящего структурного типа или конструирование новой кристаллической структуры на основе знания генеалогии структур оксидных фаз, кристаллохимических характеристик катионов металлов, особенностей химической связи, специфики поведения электронной и магнитной подсистем в зависимости от параметров межатомного взаимодействия.

2. Физико-химические основы синтеза

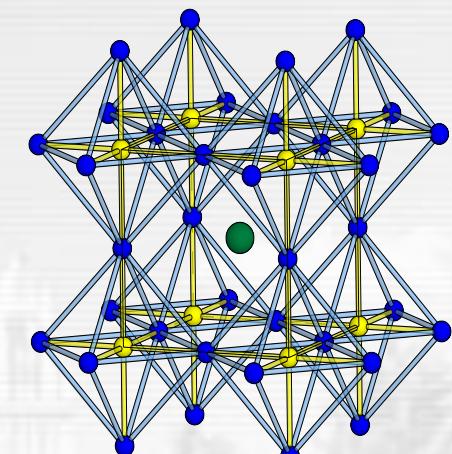
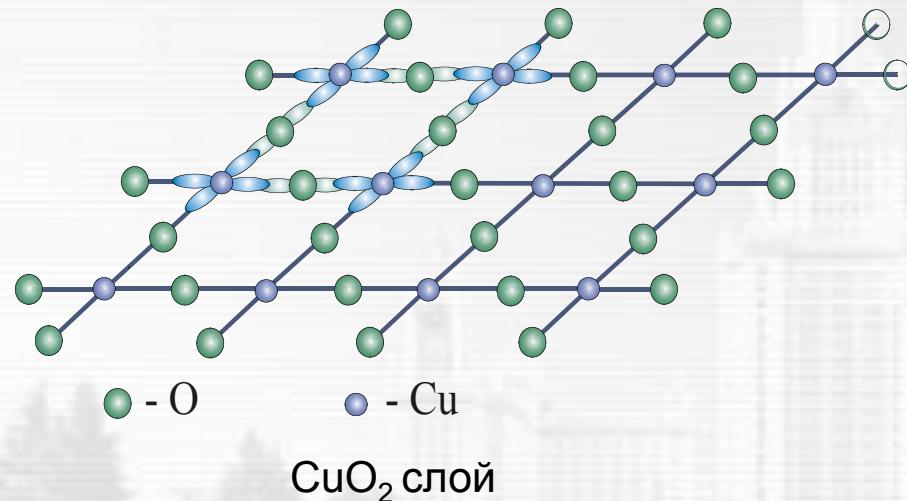
Определение диапазона термодинамических параметров, отвечающих области равновесной устойчивости требуемой структуры и проведение синтеза при контроле набора термодинамических переменных (температура, парциальные давления кислорода и летучих оксидных и металлических компонент). Получение метастабильных фаз в условиях кинетического контроля.

3. Оптимизация требуемых свойств

Достижение оптимума полезных свойств путем замещений в катионной подрешетке, изменения кислородного содержания и степени упорядочения в катионной и анионной подрешетке, образования и упорядочения катионных и анионных вакансий. Направленное изменение длин связей и валентных углов.

4. Установление корреляций “состав – условия синтеза – структура - свойства”

Структурные критерии сверхпроводимости в слоистых купратах



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

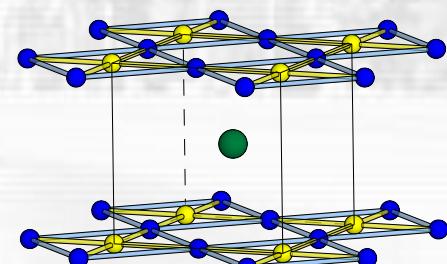
$$+2.05 \leq V_{\text{Cu}} \leq +2.25 - p\text{-тип СП}$$

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

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

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

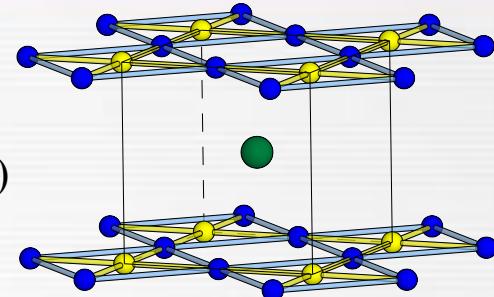
3) 2-мерная структура: $d_{\text{ap}}(\text{Cu}-\text{O}) \geq 2.2\text{\AA}$



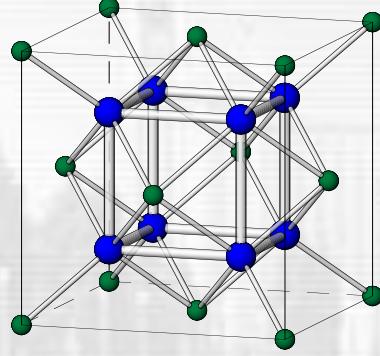
Структура
CaCuO₂

Структуры когерентного срастания

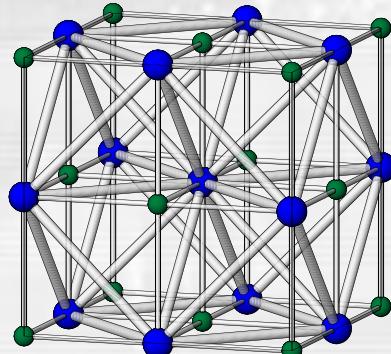
$ACuO_2$
(A = Ca, Sr)



Флюорит



NaCl



AO

OA

CuO_2

$A'\square$

CuO_2

A''

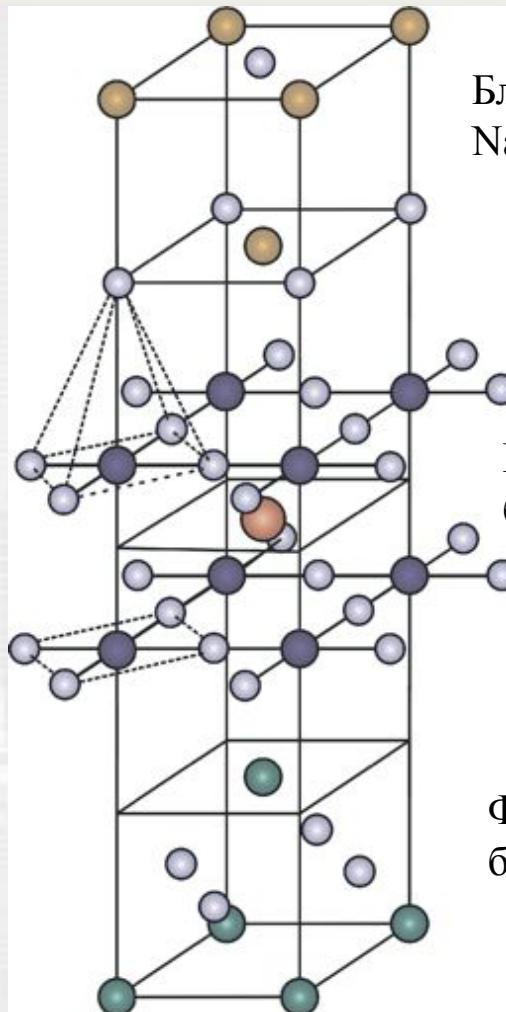
O_2

A''

Блок
NaCl

Перовскитный
блок

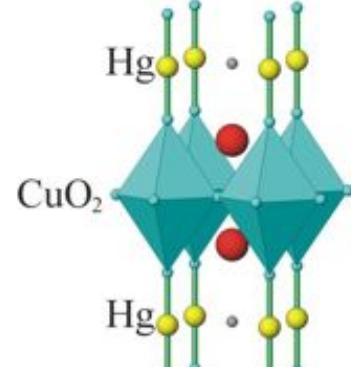
Флюоритный
блок



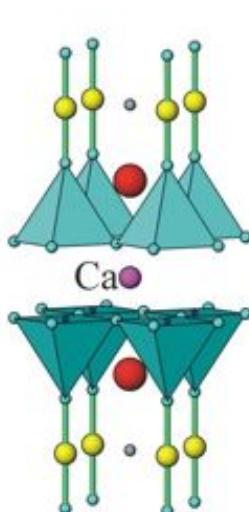
Слоистые купраты

Hg-содержащие сверхпроводящие сложные оксиды меди: $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$

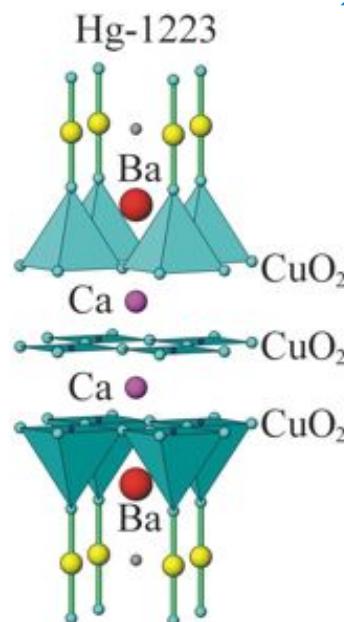
Hg-1201



Hg-1212



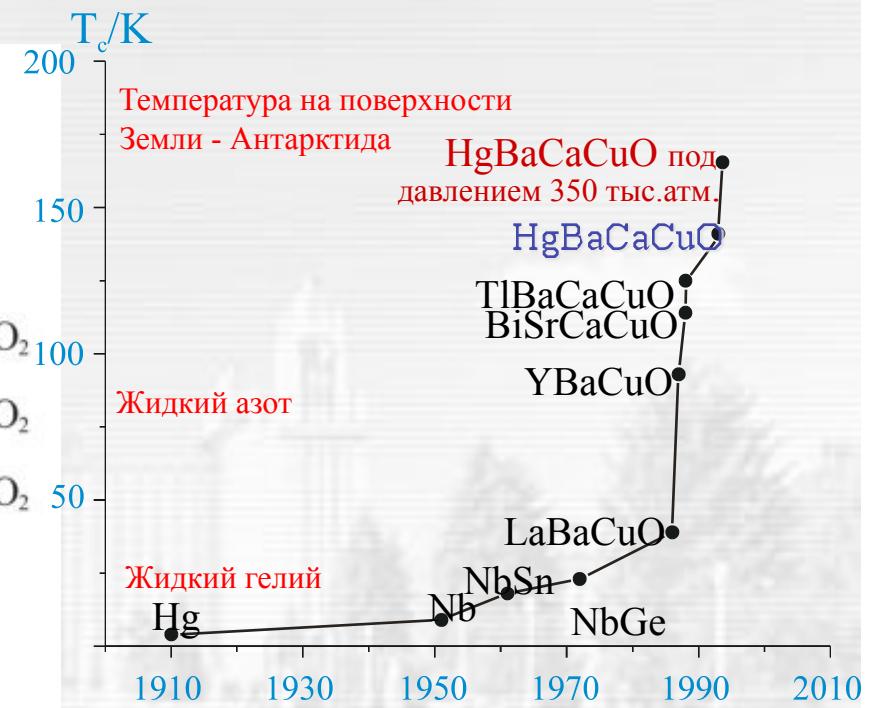
Hg-1223



$T_c = 97 \text{ K}$

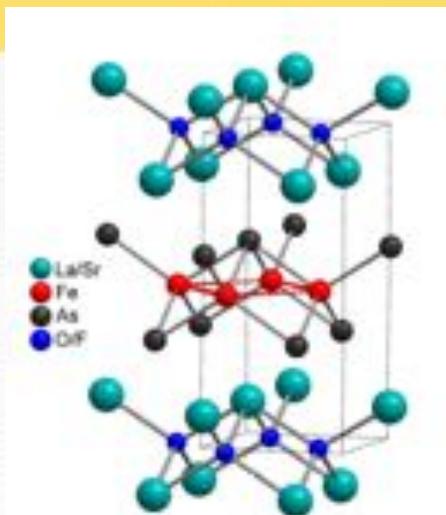
127 K

135 K



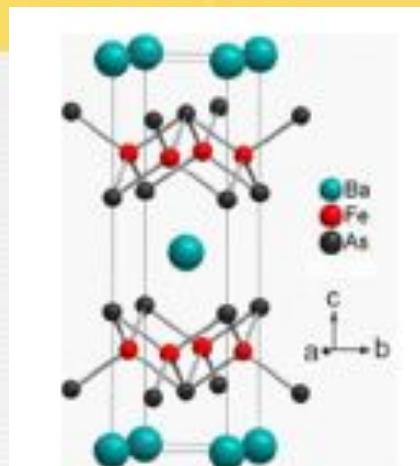
E.B. Антипов и А.М. Абакумов
УФН 178, 190 (2008)

LnFeAsO, $T_c=26\text{-}56$ K



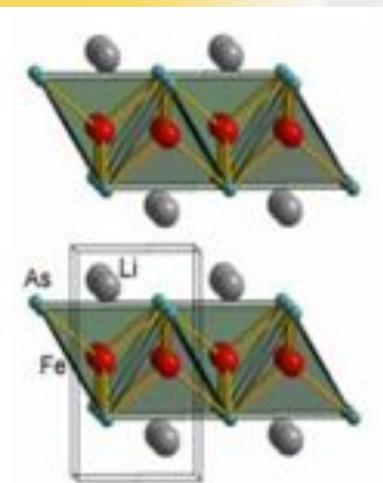
$a=4.0355$ Å, $c=8.7393$ Å

(Ba,K)Fe₂As₂, $T_c=38$ K



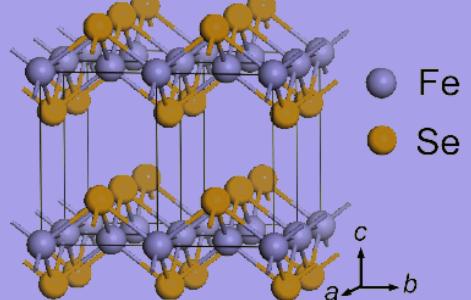
$a=3.9625$, $c=13.017$

LiFeAs, $T_c=18$ K

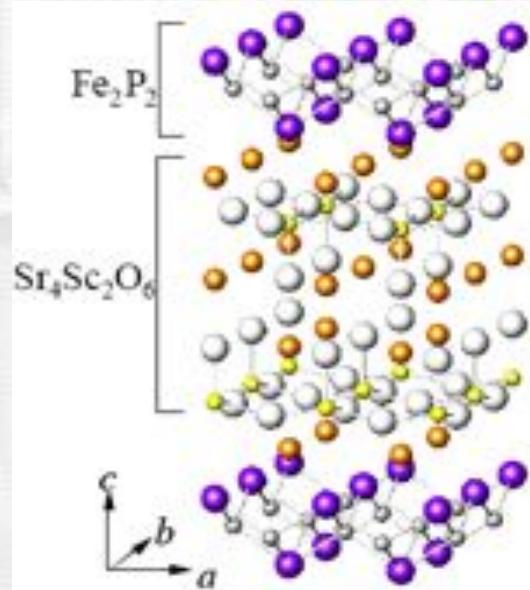


$a=3.7914$, $c=6.364$ Å

FeSe_{1-x}, $T_c=8$ K



$a=3.7693$, $c=5.4861$ Å



Sr₂ScO₃FeP, $T_c=17$ K

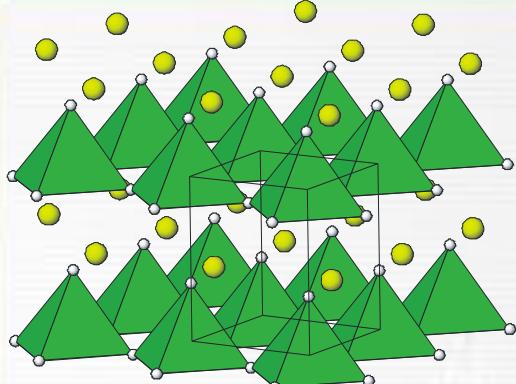
$P4/nmm$, $a=4.016$, $c=15.543$ Å

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

Sr₂VO₃FeAs, $T_c=32$ K

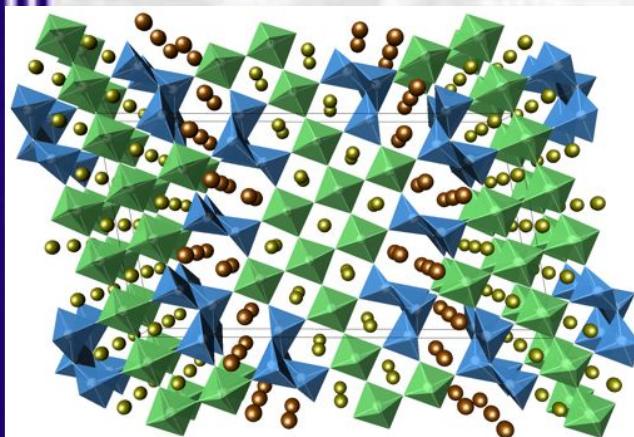
Zhu et al, [arXiv:0904.1732](https://arxiv.org/abs/0904.1732)

Многофункциональные материалы



PbVO_3

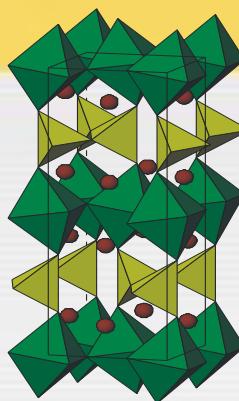
R.V. Shpanchenko et al. *Chemistry of materials* 16, 3267 (2004)



$\text{Pb}_{15}\text{Fe}_{16}\text{O}_{39}$

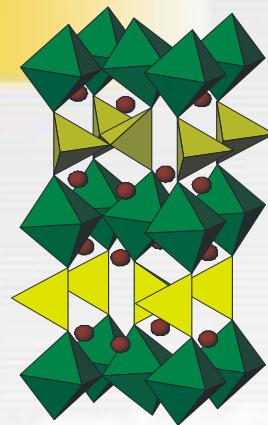
A.M. Abakumov et al. *Angewandte Chemie* 45, 6697 (2006)

Магнитные материалы



$\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$

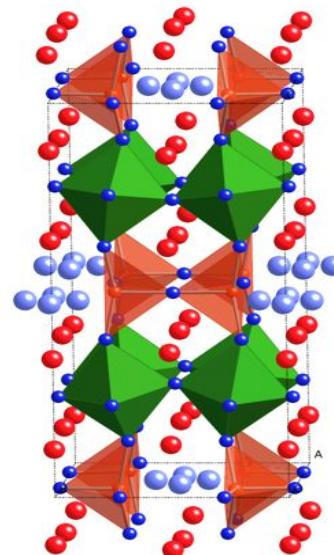
А.М. Абакумов и др.
Успехи химии 73, 1 (2004)



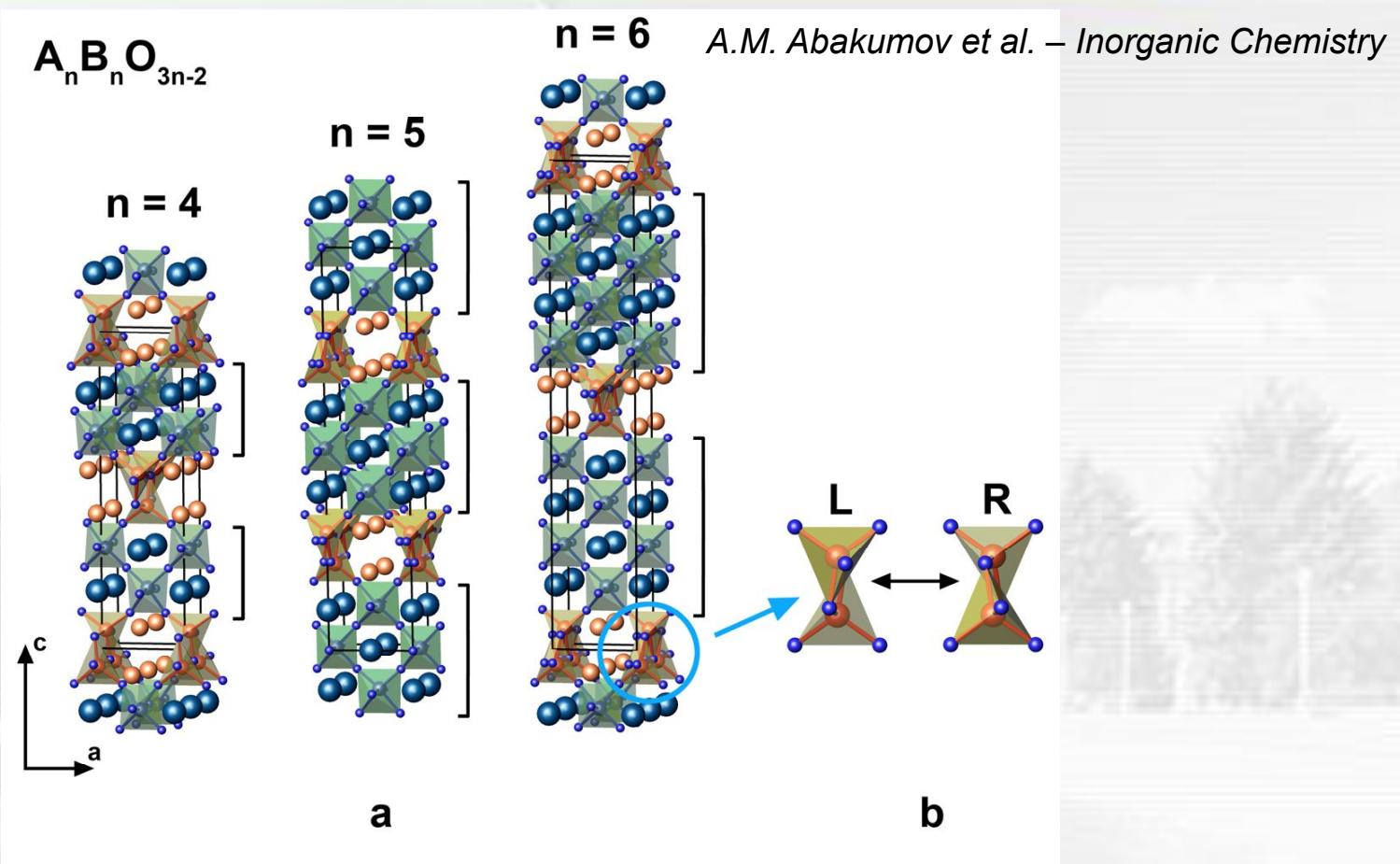
$\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$

S.Ya. Istomin et al. *Chemistry of materials* 15, 4012 (2003)

Материалы для топливных элементов



$A_nB_nO_{3n-2}$ – новый гомологический ряд оксидов



Структуры $A_nB_nO_{3n-2}$ с $n = 4 - 6$.

$Pb_2Ba_2Fe_4O_{10}$ ($n = 4$), $Pb_{2.9}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$ ($n = 5$) и $Pb_{3.8}Bi_{0.2}Ba_2Fe_{4.2}Ti_{1.8}O_{16}$ ($n = 6$).

Топливные элементы

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

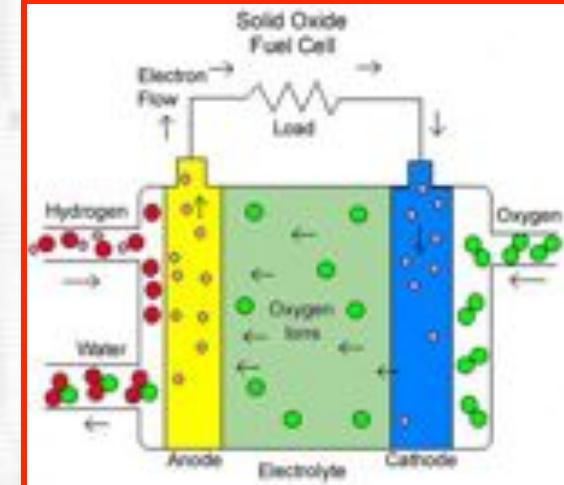
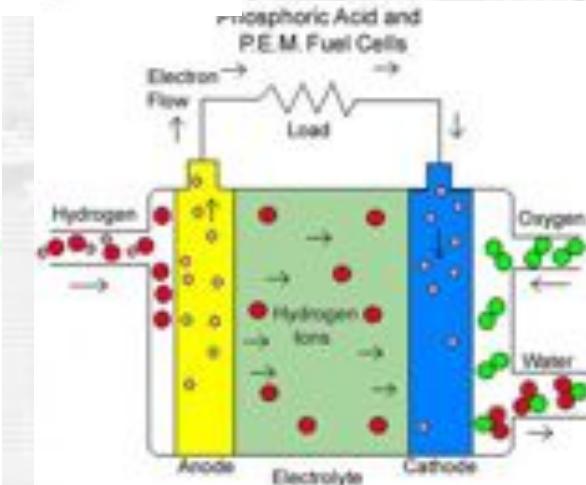
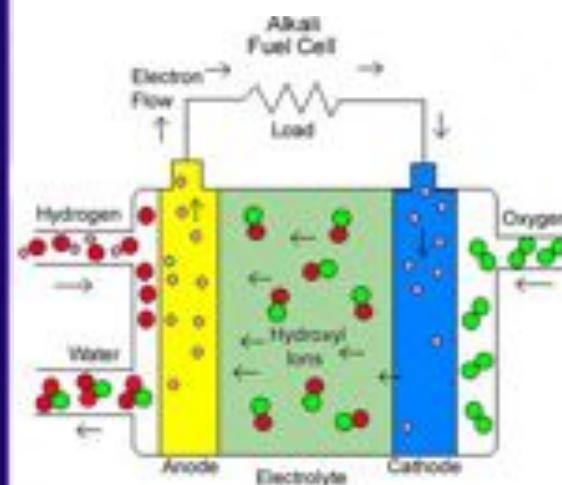
Преобразование энергии простой химической реакции:



в электрическую

$$\Delta G = \Delta G^\circ(T) + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

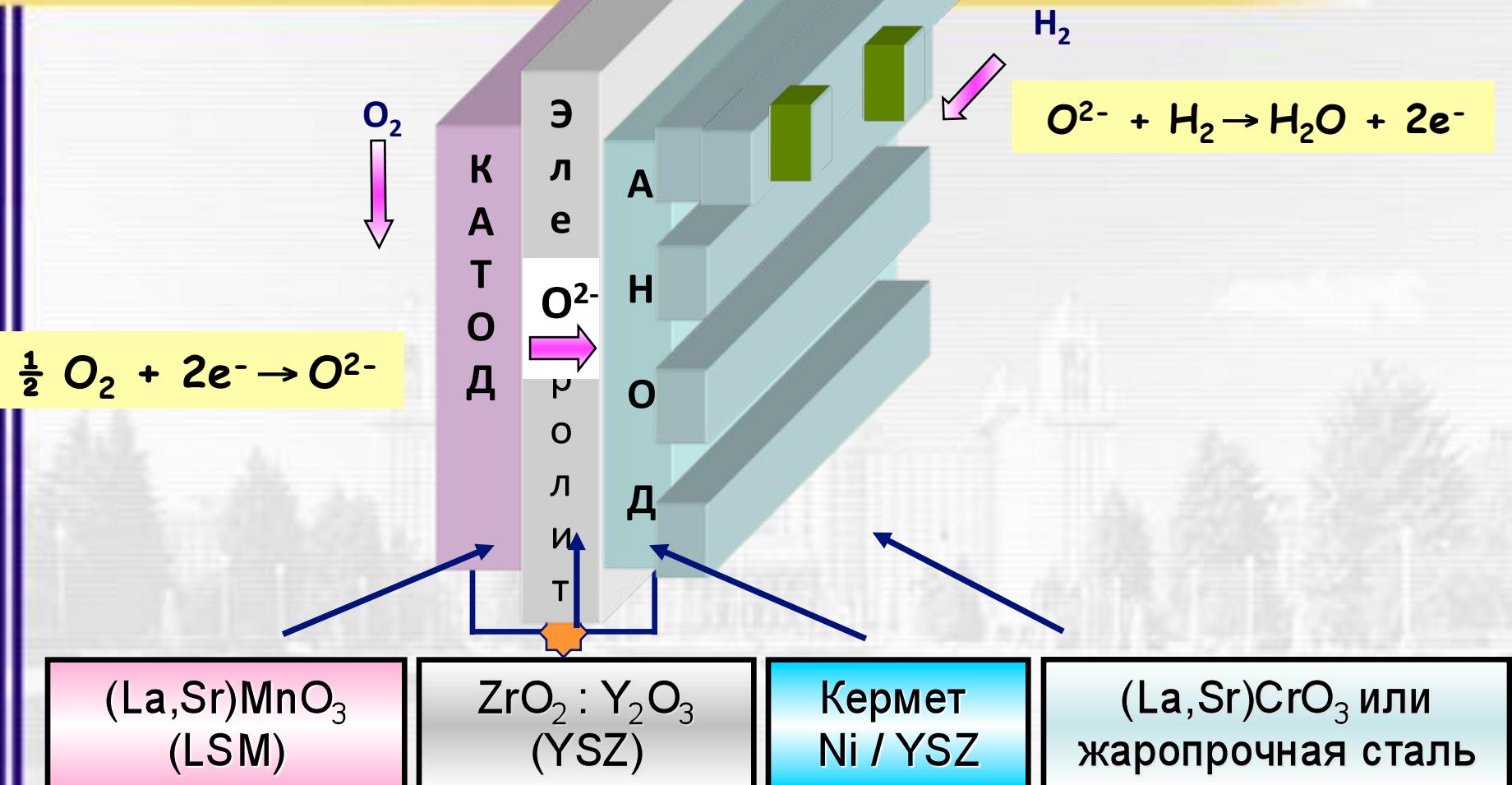
$$E^\circ(T) = -\Delta G^\circ(T)/nF$$



ТОТЭ



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

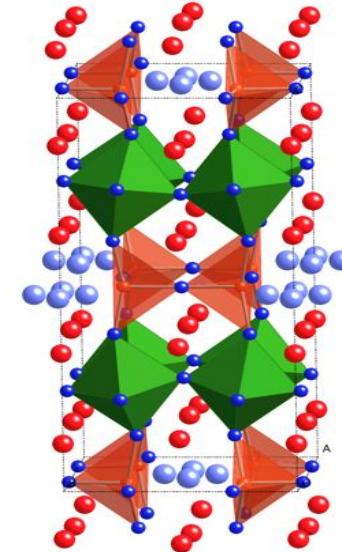
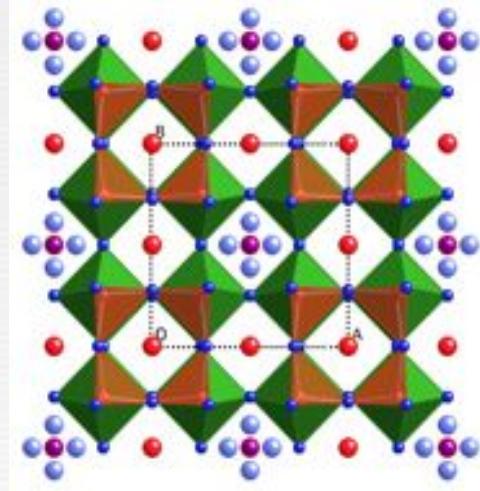
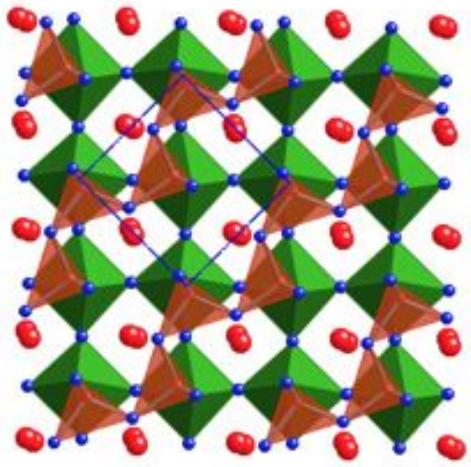


Материалы: электролит – газоплотный; только ионы O^{2-}

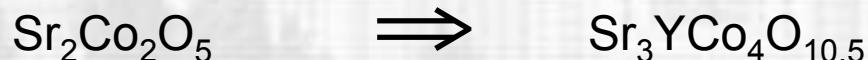
катод и анод – пористые; электроны + O^{2-}

коммутационные элементы – газоплотные; только электроны

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



25% Sr на Y

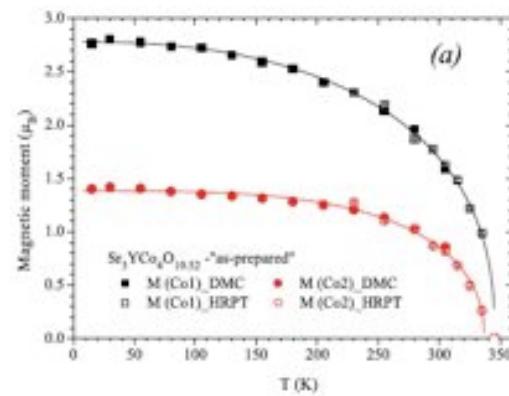


Свойства 314-фазы:

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°C ;

КТР = 20 ppm



Изменение магнитных моментов ионов Co1 и Co2

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

Сравнительная характеристика ХИТ

Энергоемкость (U·I·t)

удельная энергия (Вт·ч/кг)

объемная энергия (Вт·ч/л)

Емкость (А·ч/г)

Рабочее напряжение (В)

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

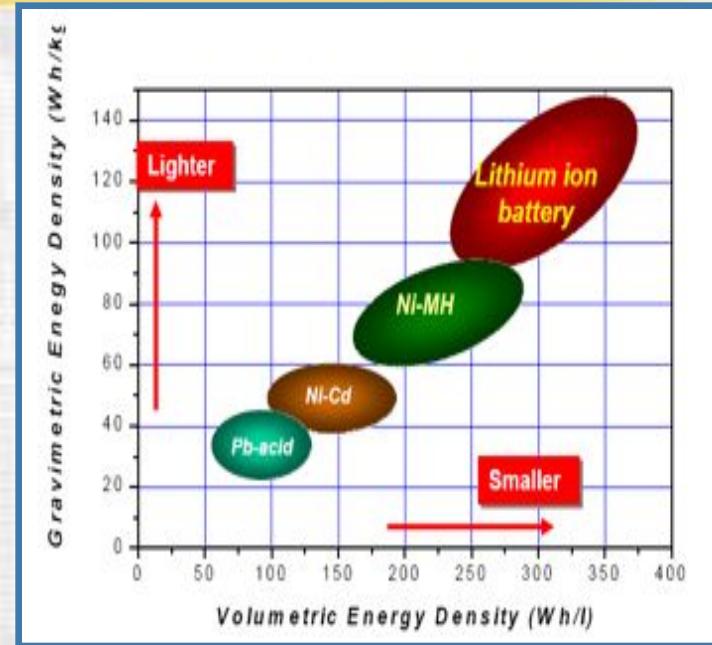
Мощность (Вт) (U·I)

Циклируемость (деградация)

Рабочий интервал температур

Безопасность

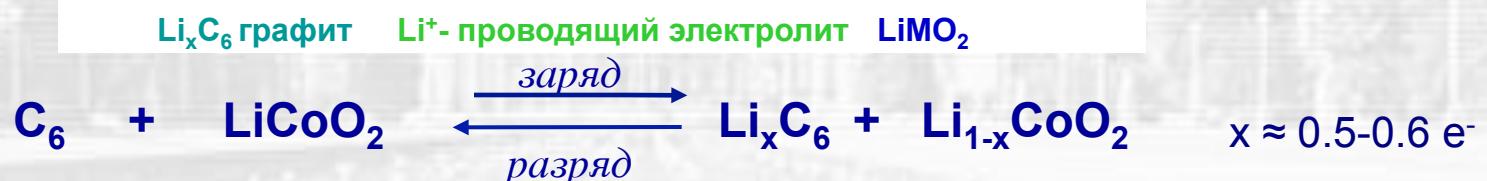
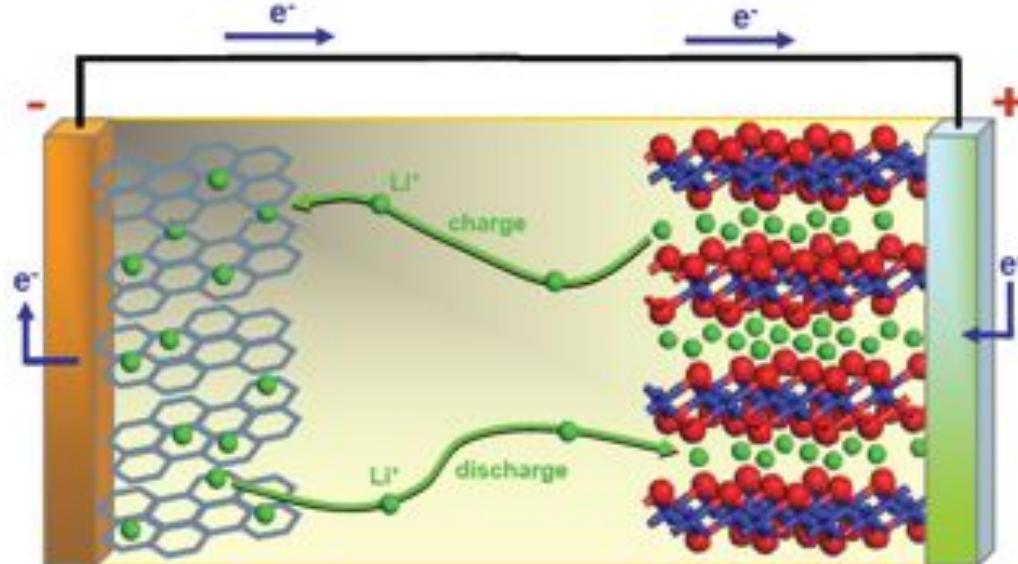
Стоимость



Литий-ионный аккумулятор

Концепция (1980)

Коммерциализация: Sony (1990)



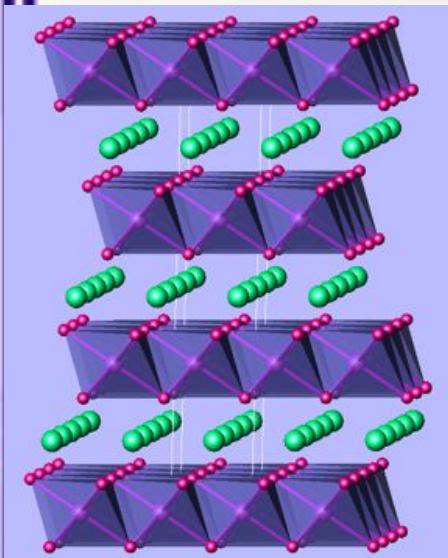
Напряжение: 3.6 в E° (cathodic) – E° (anodic) = E° (cell)

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

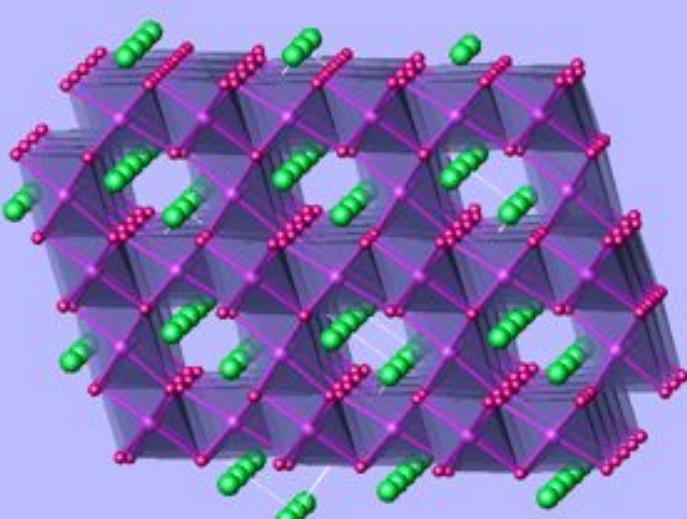
1M LiPF₆ в EC/DEC/DMC

- Основные структурные типы

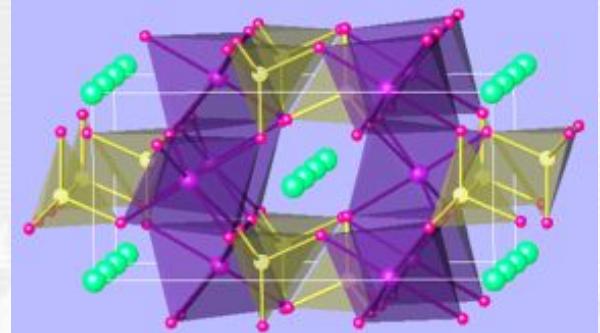
LiCoO_2



LiMn_2O_4



LiFePO_4



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

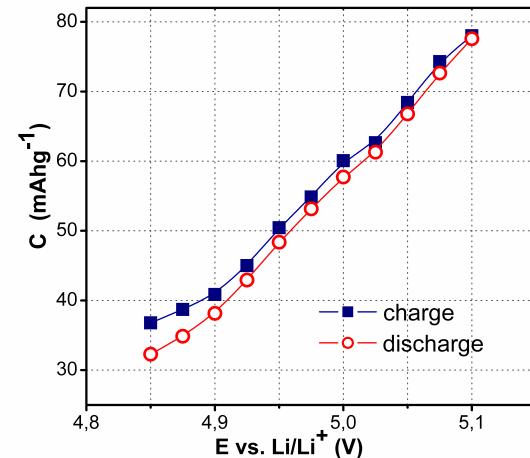
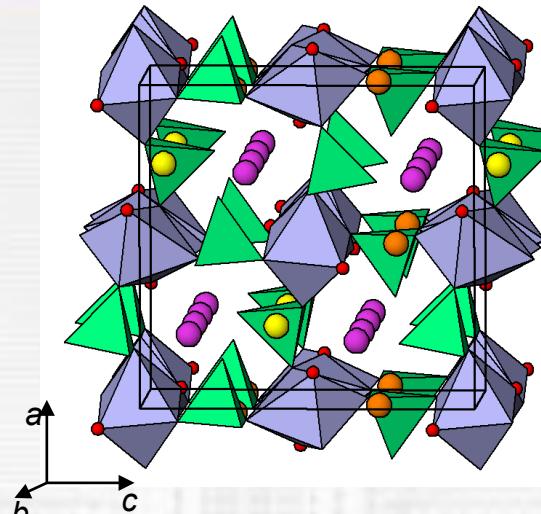
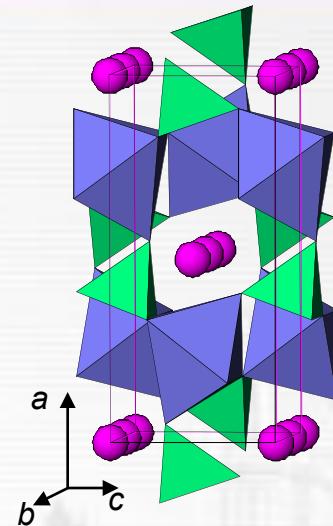
10^{-9} С/см

D 10^{-9} см 2 /с

10^{-10} см 2 /с

10^{-15} см 2 /с

LiCoPO_4 vs. $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$



One dimensional migration

2 plateaus (4.8 - 5.0 V)

7% volume contraction (complete Li removal)

N.N. Bramnik et al. Chem. Mater. 19 (2005) 908

2 possible migration pathways

“solid solution” up to 5.1 V (5.5 V)

≈ 3.5% volume expansion (0.6 Li removal)

faster Li ion-migration

High-voltage electrolyte!

Новые электродные материалы для получения алюминия



Типичный молекулярный состав электролита, % мас.:



Температура плавления ~ 960 °C, температура электролиза ~ 967 °C.

Процессы в электролизёре с углеродными электродами:

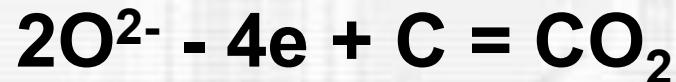


Проблемы углеродного анода

Анод расходуемый – на один завод расход порядка 450 тыс. тонн углерода в год.

около 700 кг углерода на 1 т Al.

1) Теоретический расход на основную реакцию 58-76 %:



2) Избыточный расход:



в) при коксовании анодной массы – полиароматические углеводороды (ПАУ); SO_2 , HF

Во время анодных эффектов – CF_4 , C_2F_6 .

Выбросы при работе углеродистого анода:

CO_2 , CO, CF_4 , C_2F_6 , SO_2 , ПАУ, HF

Инертный анод

Основная реакция: $2O^{2-} - 4e = O_2$

Решение экологических проблем –
отсутствие выделений CO_2 , CO , CF_4 , C_2F_6 ,
 SO_2 , ПАУ, снижение потерь фторидов при
испарении.

Экономическая выгода

Испытания анодных материалов для получения алюминия

