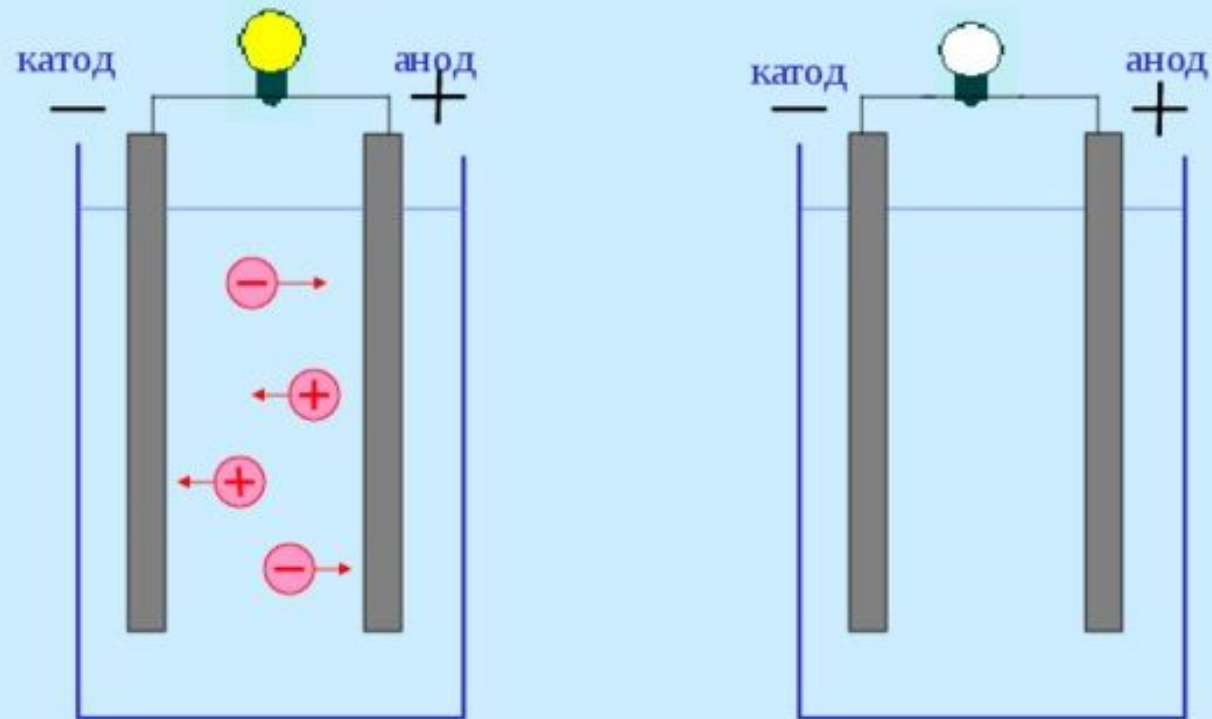




# ХИМИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

## Электролиты и неэлектролиты

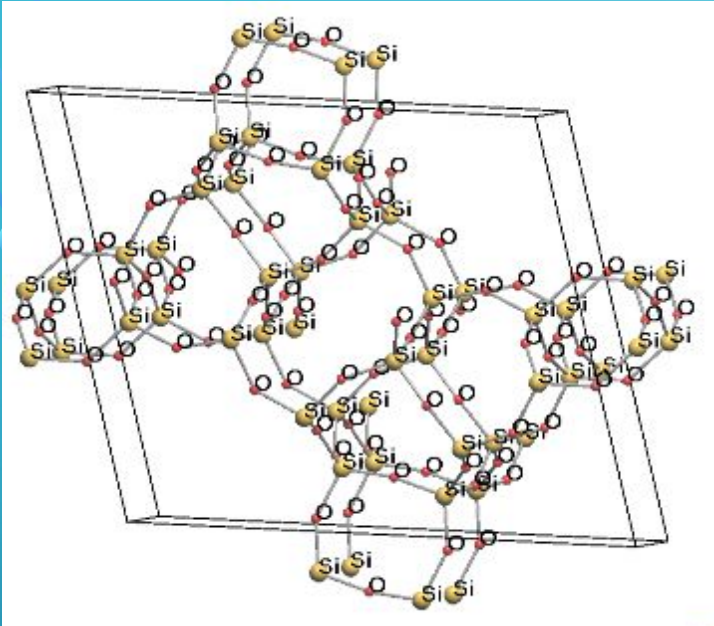


Электролиты:  
растворимые соли,  
кислоты, основания

неэлектролиты

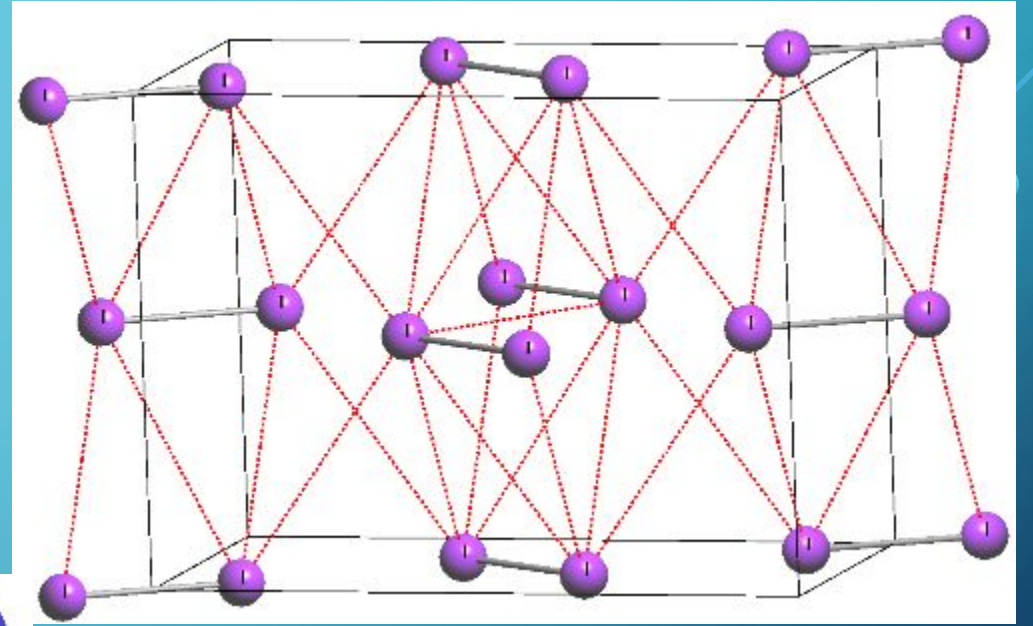
**Электролиты – вещества содержащие ионы и способные за счет движения ионов проводить ток**

# Твердые диэлектрики

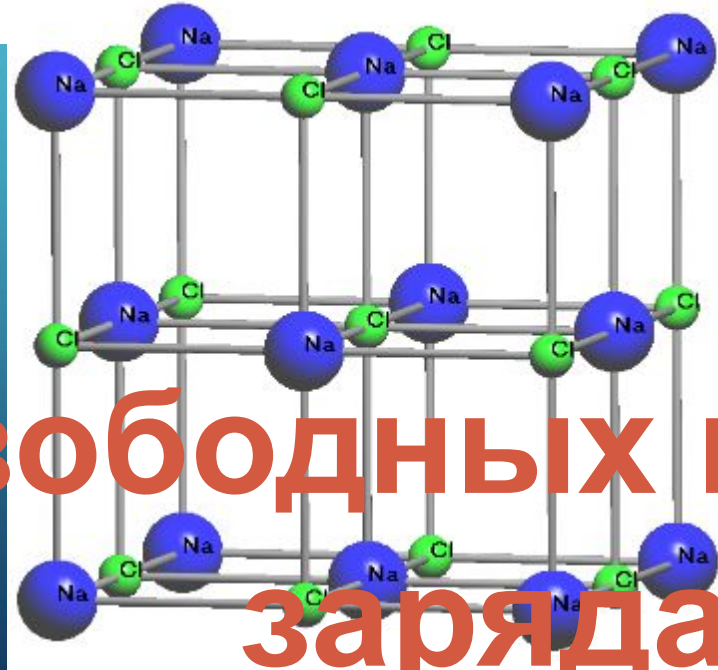


Ковалентная

Ионная



Ван-дер-Ваальсовая



**Нет свободных носителей заряда!**

Твердые электролиты (ионные проводники, суперионники) – твердофазные (кристаллические, поликристаллические или аморфные - стеклообразные) материалы, в которых ионы одной из подрешеток обладают достаточно большой подвижностью, что обуславливает величины проводимости, сравнимые с характеристиками сильных жидких электролитов ( $\sim 10^{-3}-10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ).

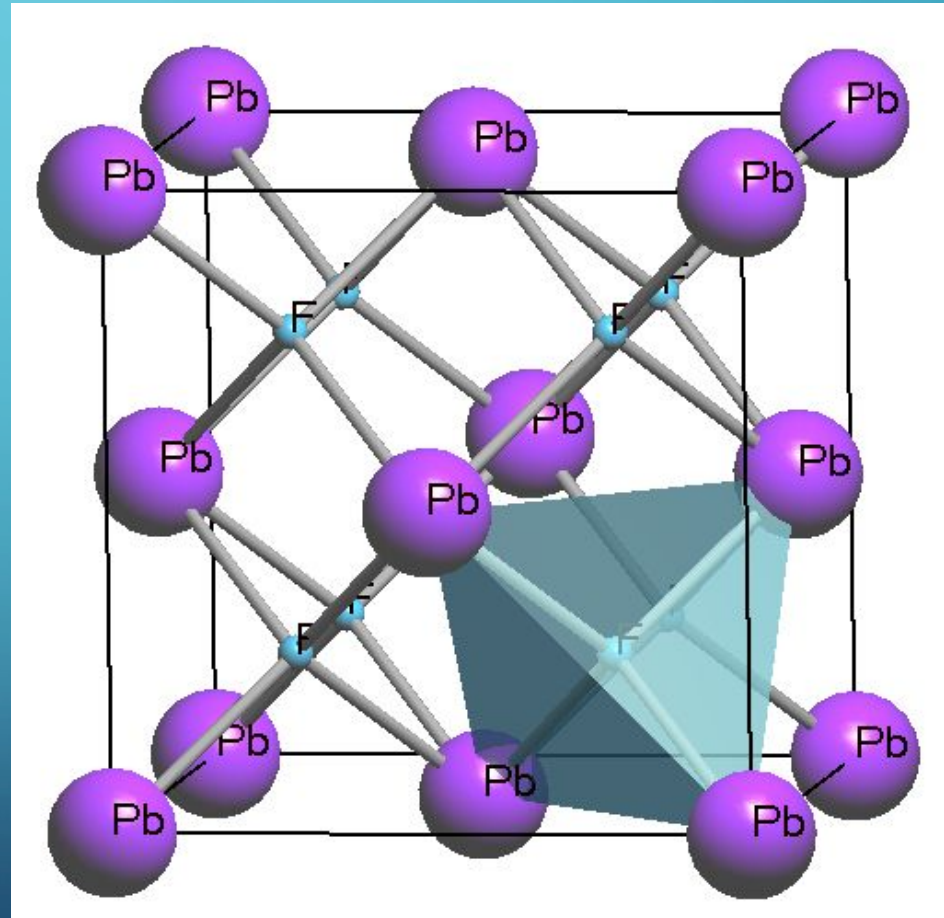
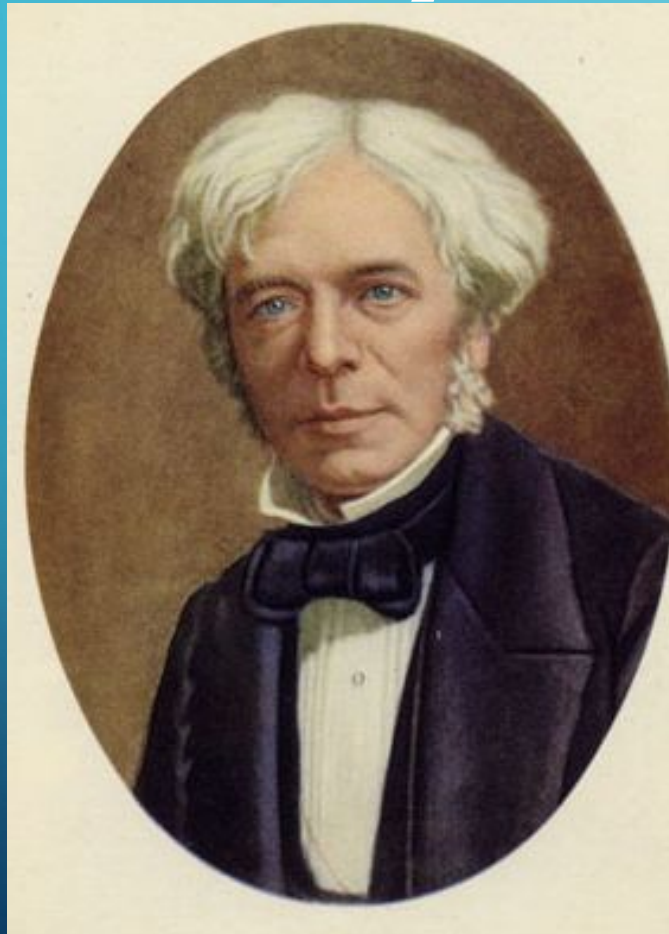




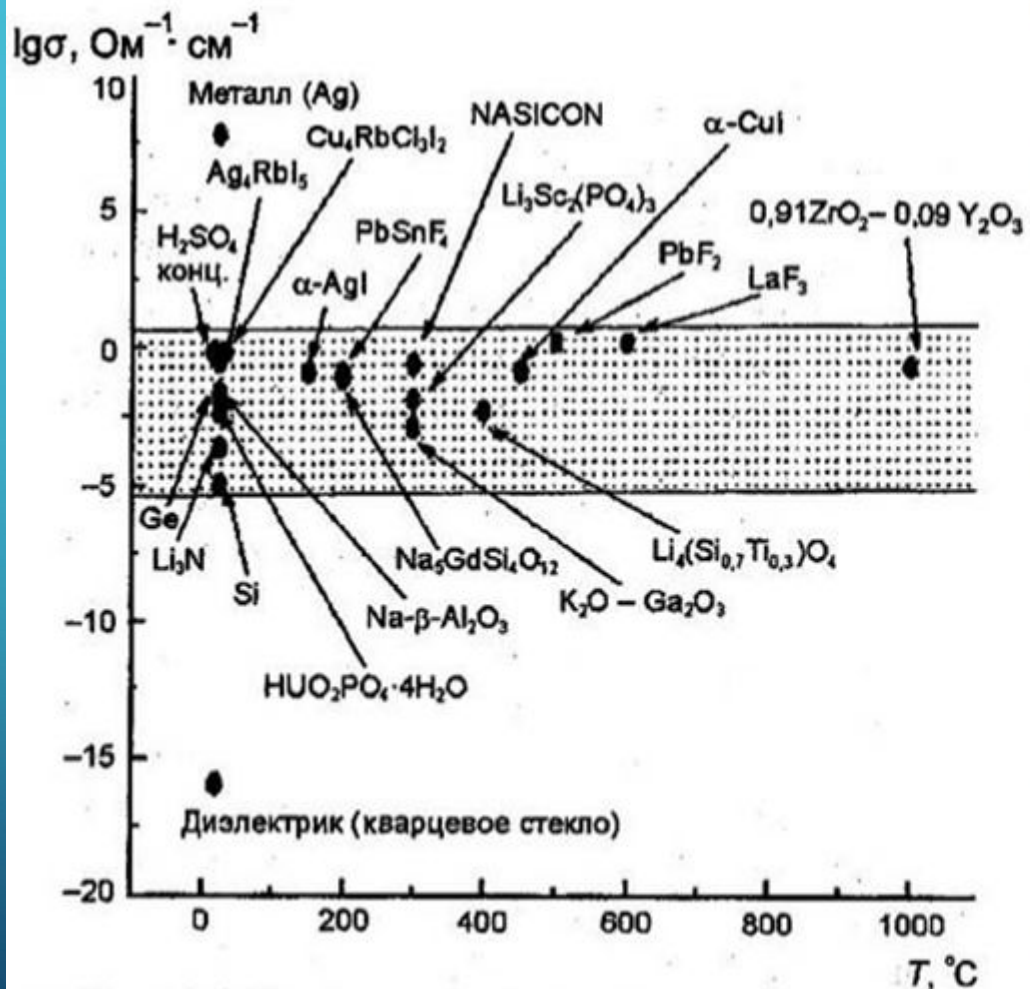
# Открытие

Фарадей (1833 г.)

–  $\text{PbF}_2$  – выше  $450^\circ\text{C}$  – скачок проводимости



# Проводимость



Выделенный сектор представляет важную с практических позиций область значений проводимости.

$$\sigma = \sum n_i \cdot e_i \cdot \mu_i$$

концентрация \* заряд \* подвижность

$$\sigma = \sum \sigma_{\text{ионн}} + \sum \sigma_{\text{электр}}$$

Важнейшие величины:

- абсолютная величина проводимости,
- кажущаяся энергия активации,
- рабочий интервал.

Электронная проводимость,  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$

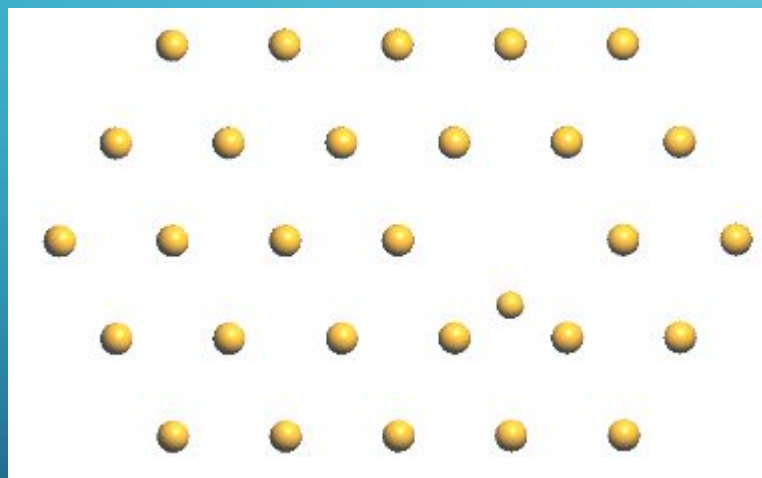
<b>Металлы:</b>	$10^{-10} - 10^5$
<b>Полупроводники:</b>	$10^{-5} - 10$
<b>Диэлектрики:</b>	$10^{-12}$

Ионная проводимость,  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$

<b>Растворы/электролиты:</b>	$10^{-3} - 10$
<b>Твердые электролиты:</b>	$10^{-3} - 10$
<b>Ионные кристаллы:</b>	$10^{-18} - 10^{-4}$

# Типы точечных дефектов

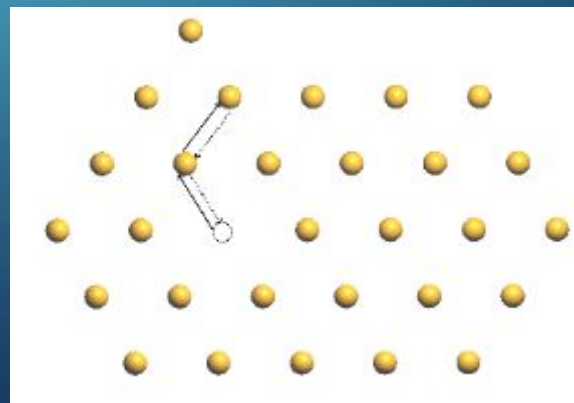
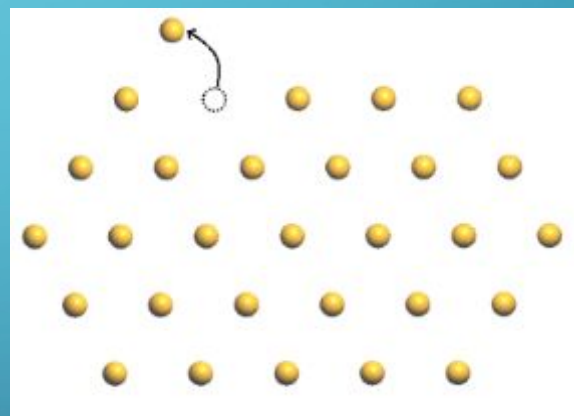
Дефекты Френкеля  
внутри кристалла  
 $E=10-20$  эВ



ГЦК, ГПУ

Октаэдрическая  $0,41R$   
Тетраэдрическая  $0,22R$

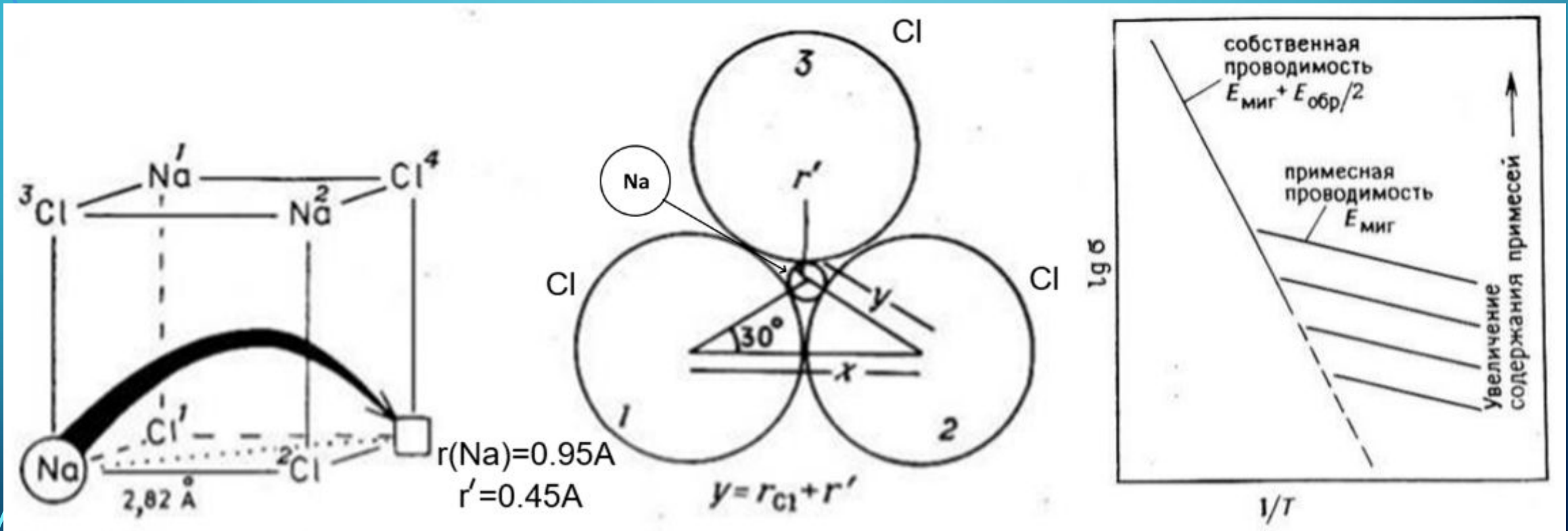
Дефекты Шоттки  
на поверхности  
 $E=0,9-1$  эВ





# Проводимость NaCl

Треугольное междуузлие,  
через которое должен пройти ион  $\text{Na}^+$

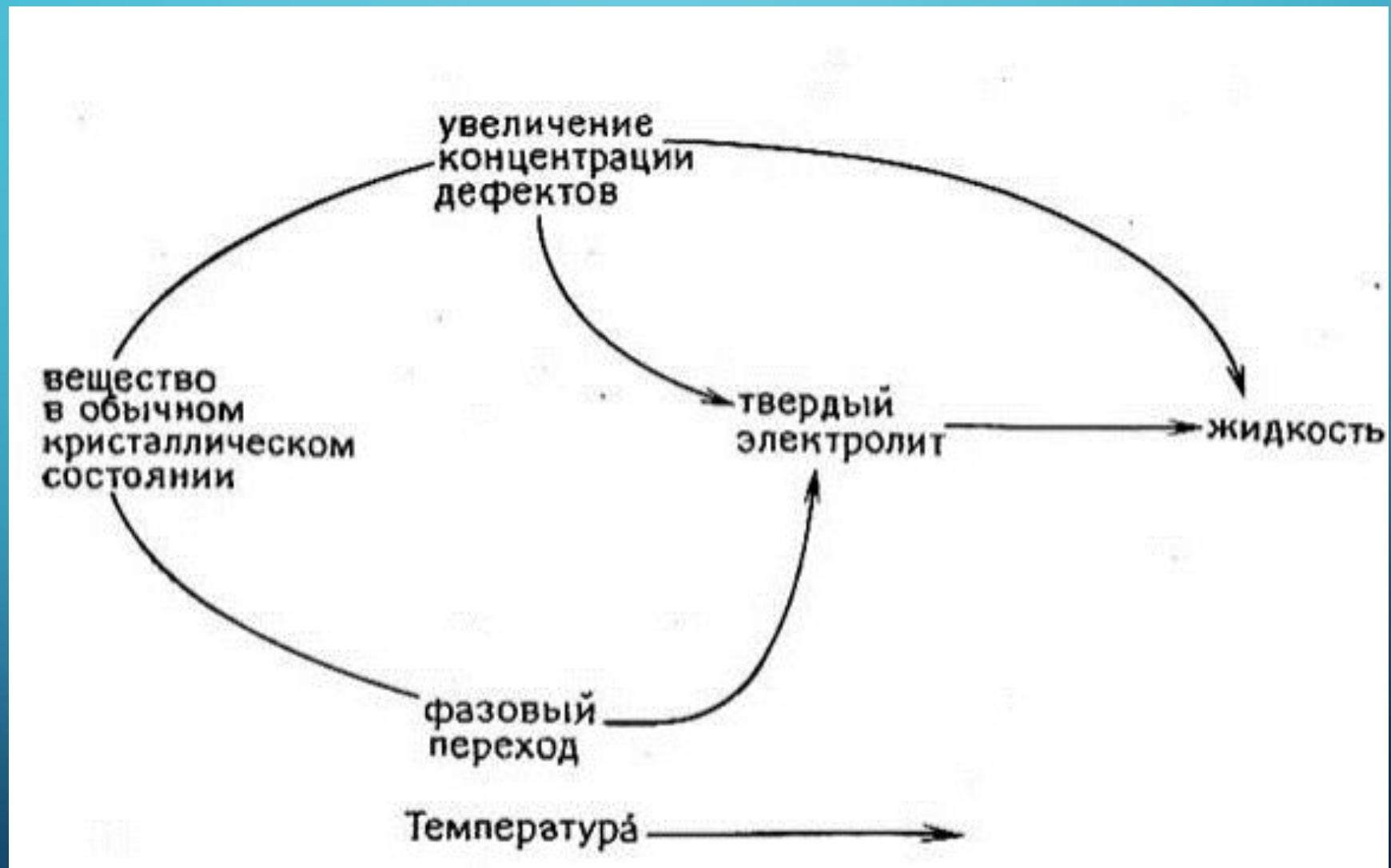


Путь миграции иона  
 $\text{Na}^+$  в NaCl

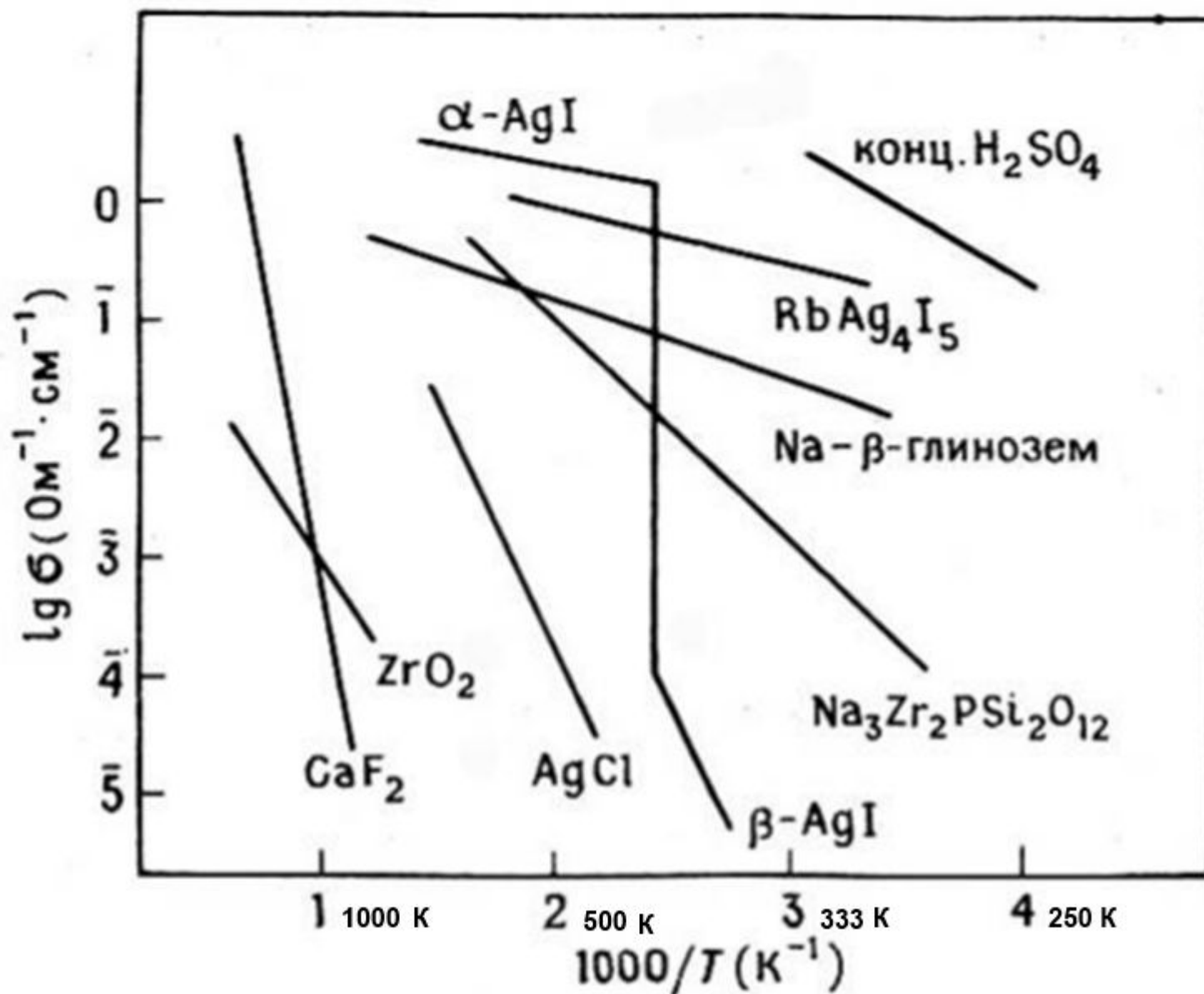
Зависимость проводимости  
NaCl от температуры



# Особенности твердых электролитов (ТЭЛ)

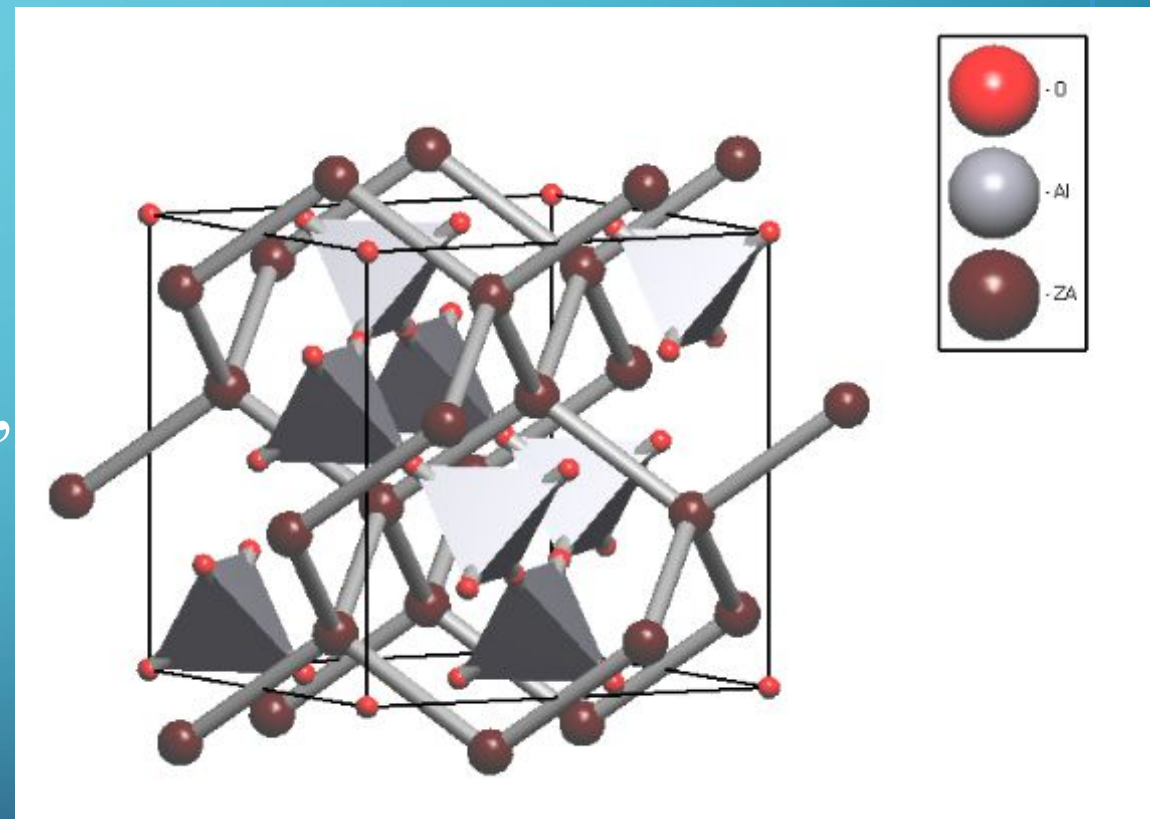


# Типичные ТЭЛ



# Условия существования суперионной проводимости

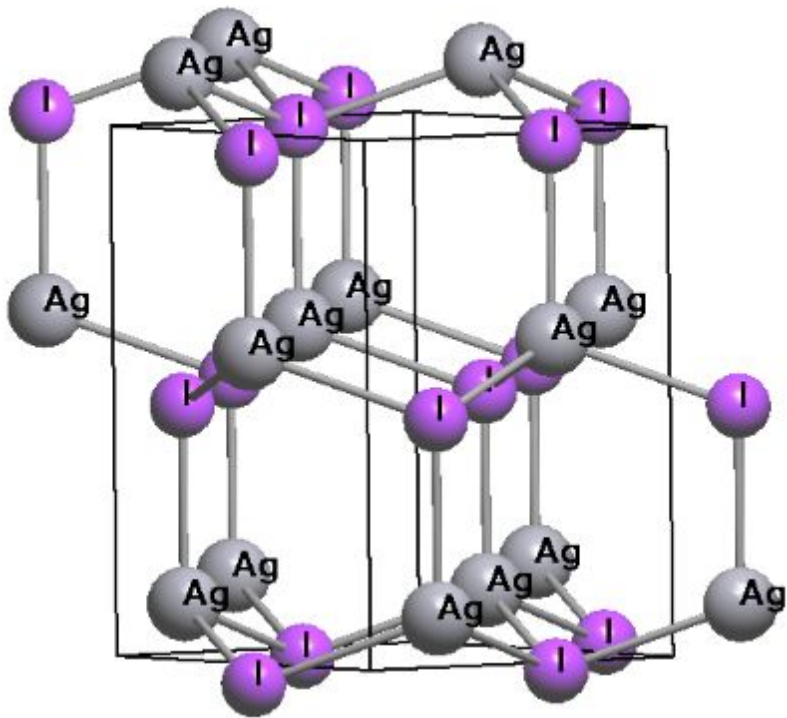
- Разупорядоченность структуры
- Нестехиометрический состав
- Наличие вакансий
- Наличие слоев или туннелей, - подвижность ионной подрешетки,
- Низкая энергия активации перескоков
- Большое число носителей заряда
- Легкая поляризуемость анионной подрешетки



$\beta$ -KAlO<sub>2</sub>



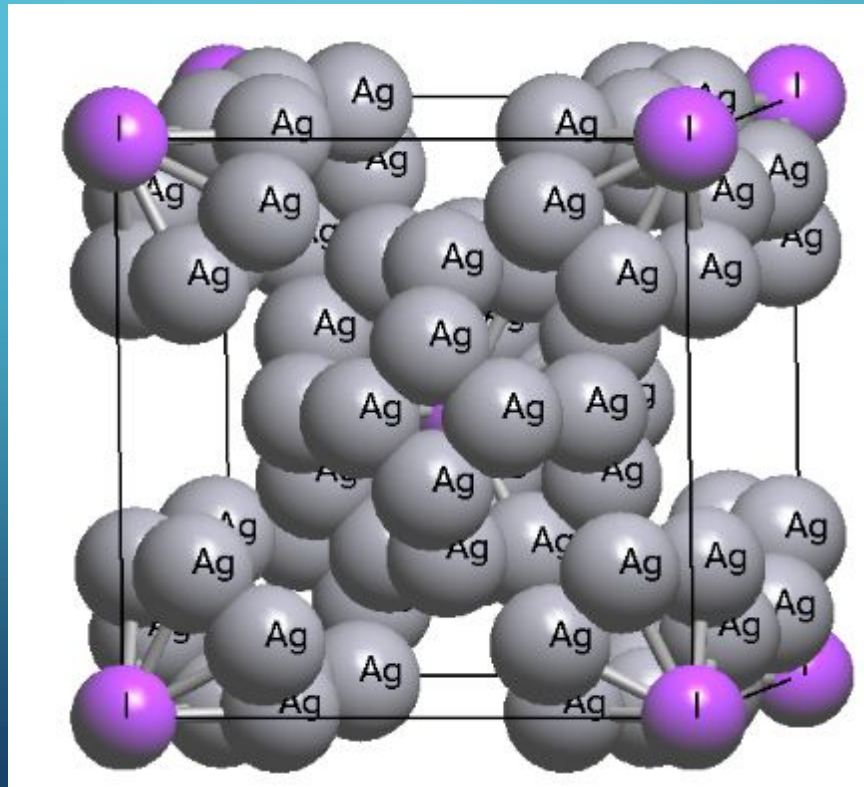
# Типы ТЭЛ по проводимости: собственная разупорядоченность



$\alpha$  - AgI

ОЦК  $\Gamma$

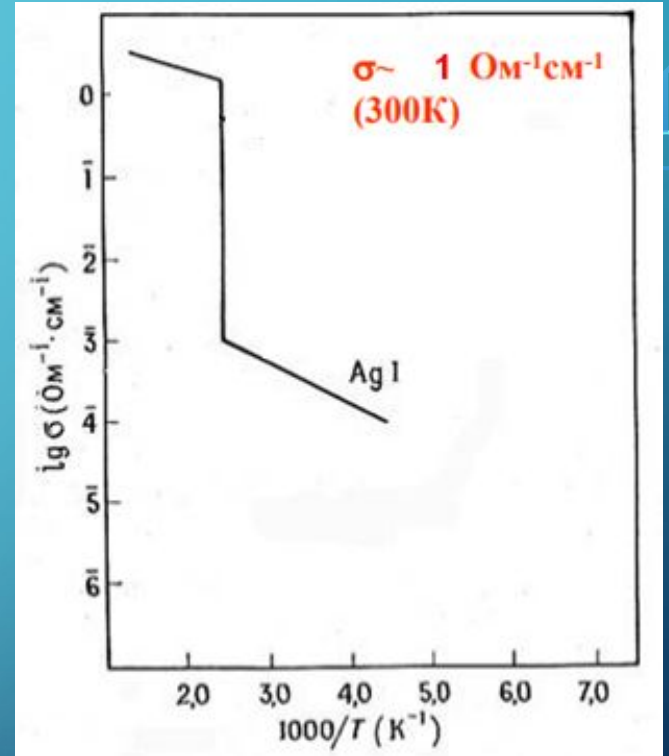
Ag<sup>+</sup> - тетраэдрические  
пустоты



$\beta$  - AgI

ГПУ  $\Gamma$

Ag<sup>+</sup> - тетраэдрические  
пустоты



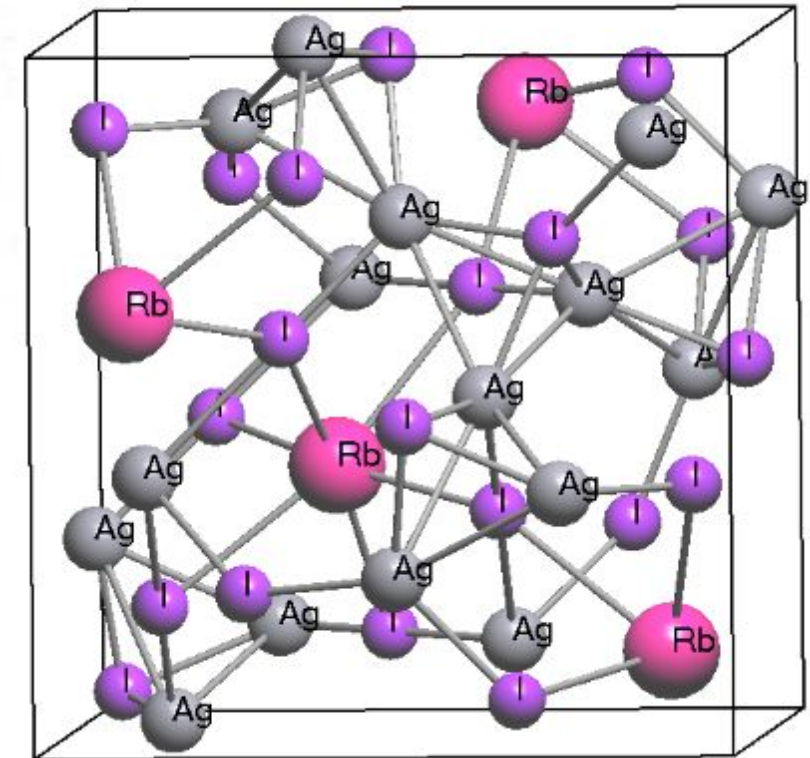
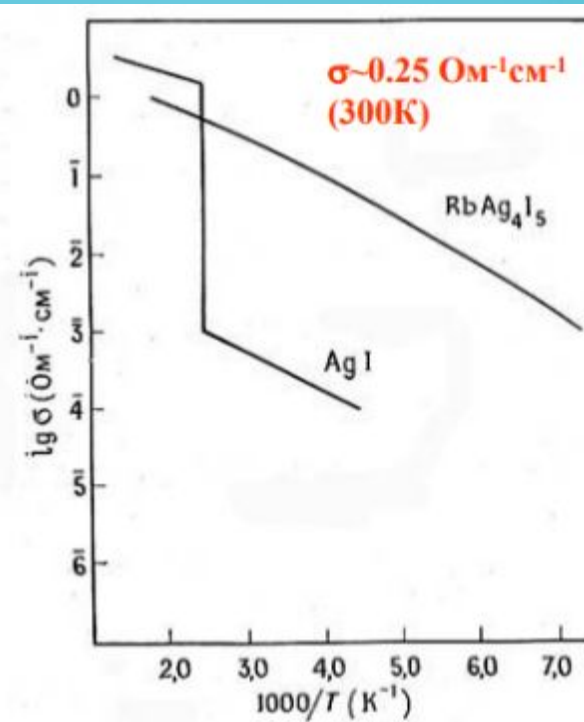
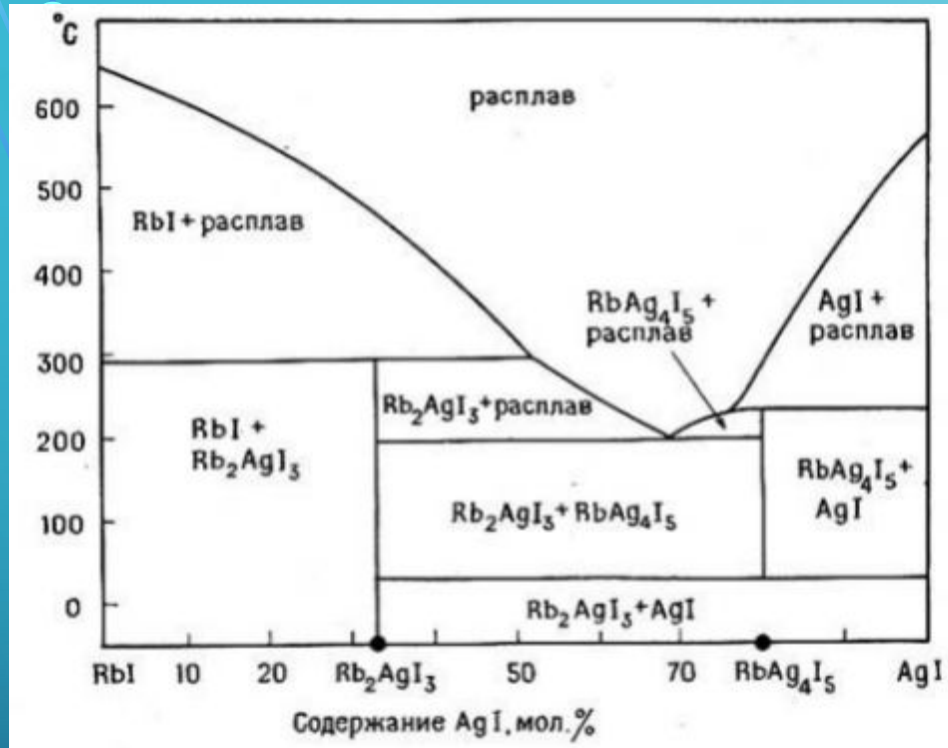
Тубанд, Лоренц (1914)

$T > 147^\circ\text{C}$

Фазовый переход

$\alpha - \text{AgI} \leftrightarrow \beta - \text{AgI}$

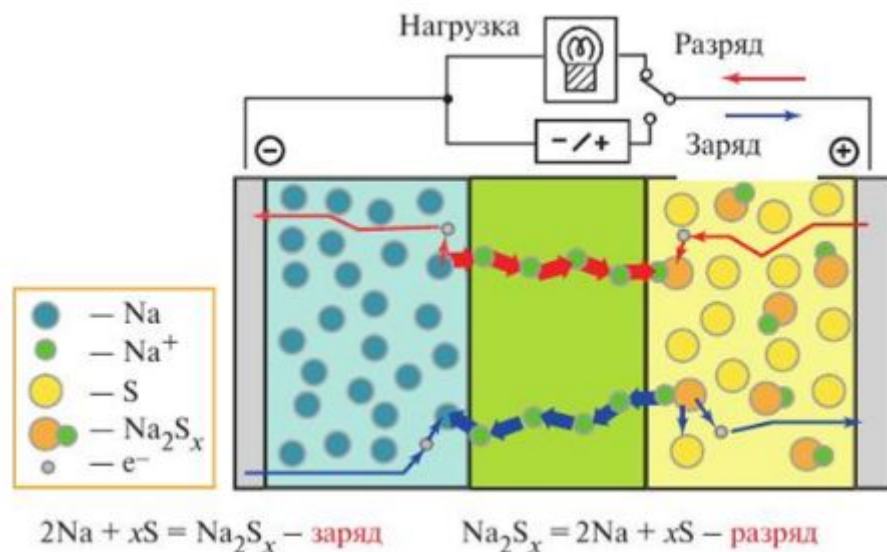
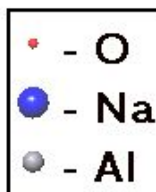
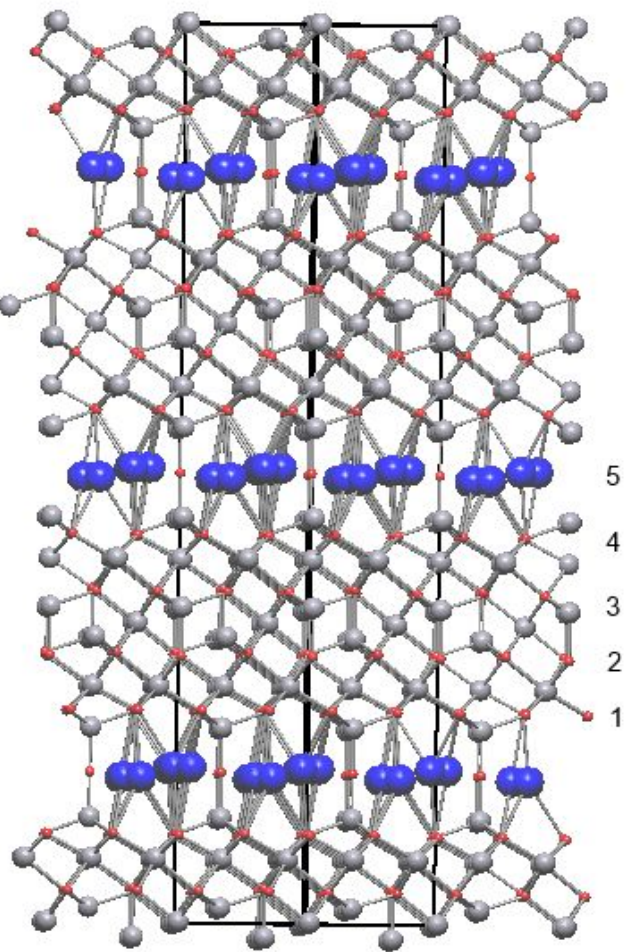
# Типы ТЭЛ по проводимости: собственная разупорядоченность



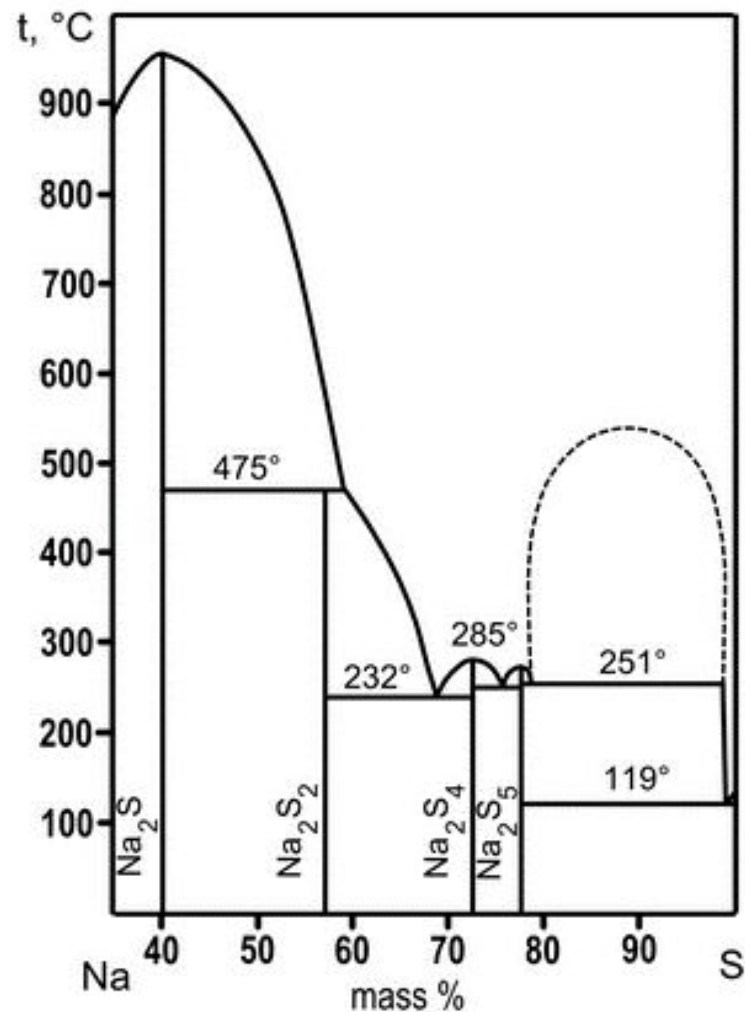


# Типы ТЭЛ по проводимости: наличие слоев

## $\beta$ -Na глинозем

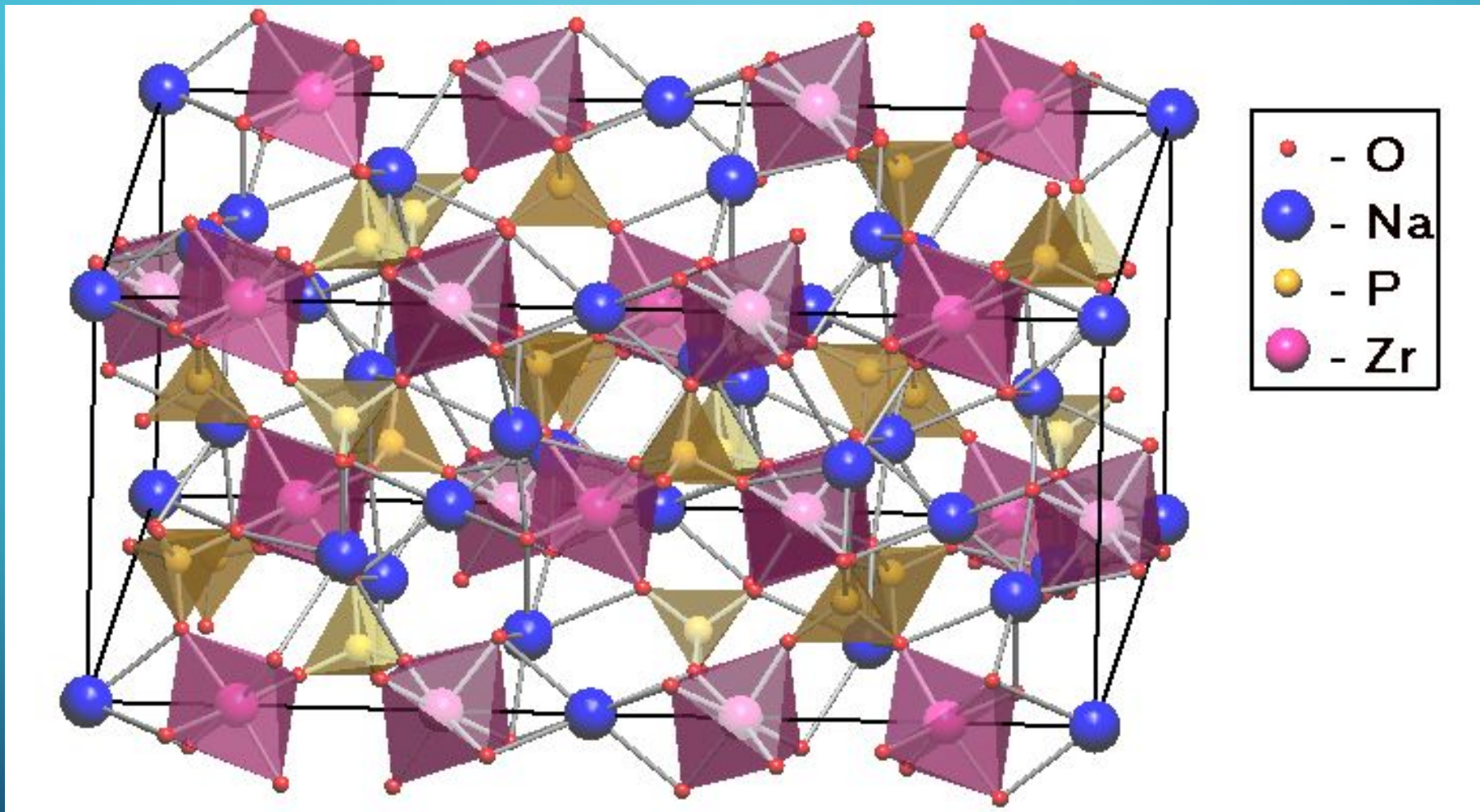


Натриево-серный  
аккумулятор



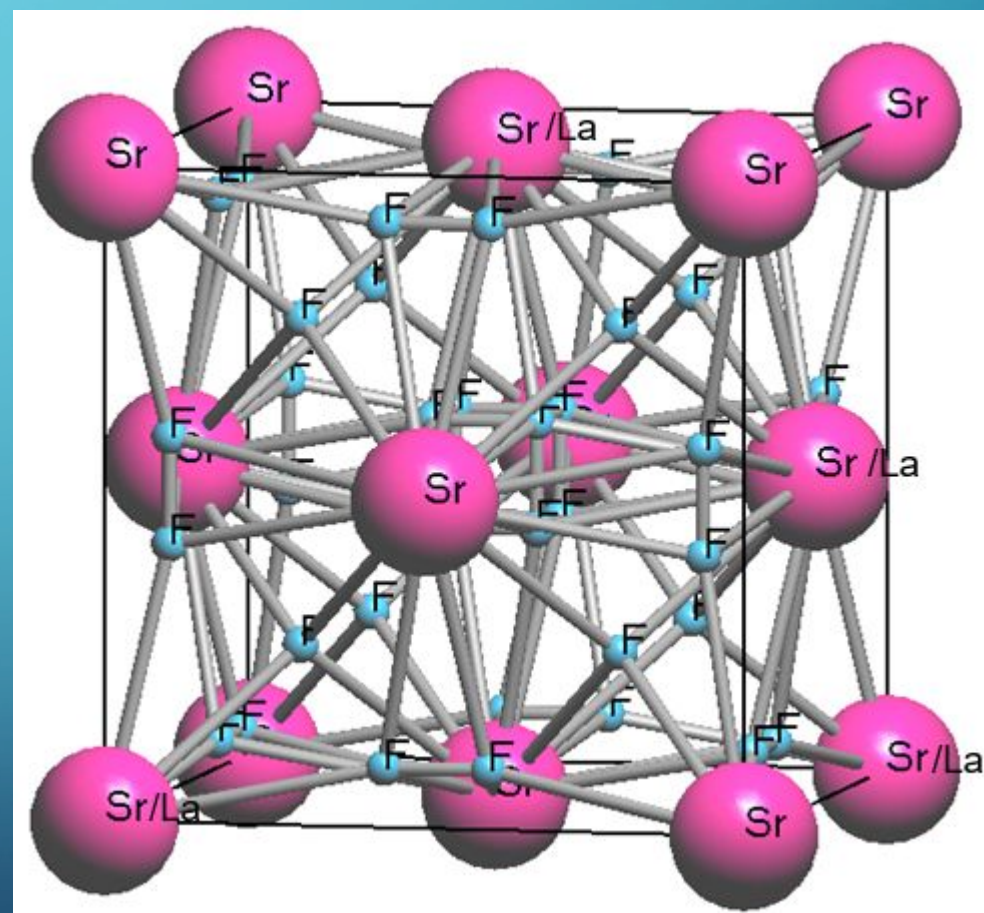
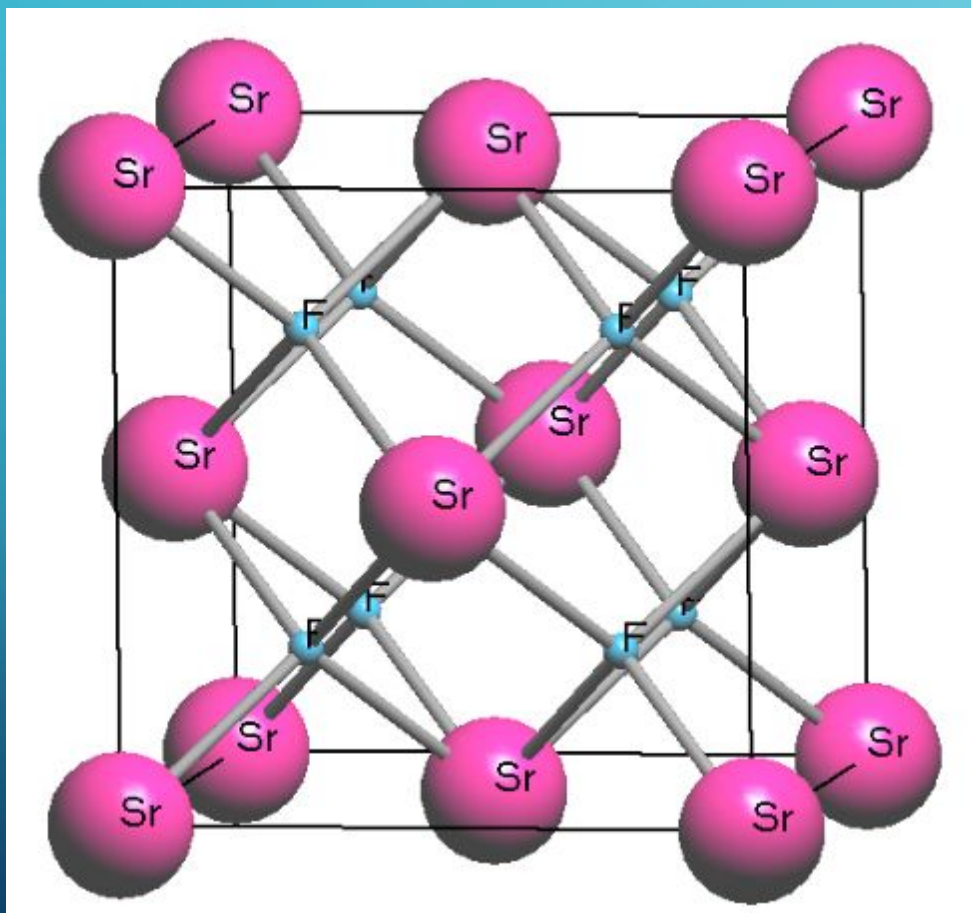


# Типы ТЭЛ по проводимости: наличие туннелей



$\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  (NASICON)  $\sigma = 1 \times 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  при  $300^\circ\text{C}$

# Типы ТЭЛ по проводимости: примесные ионы



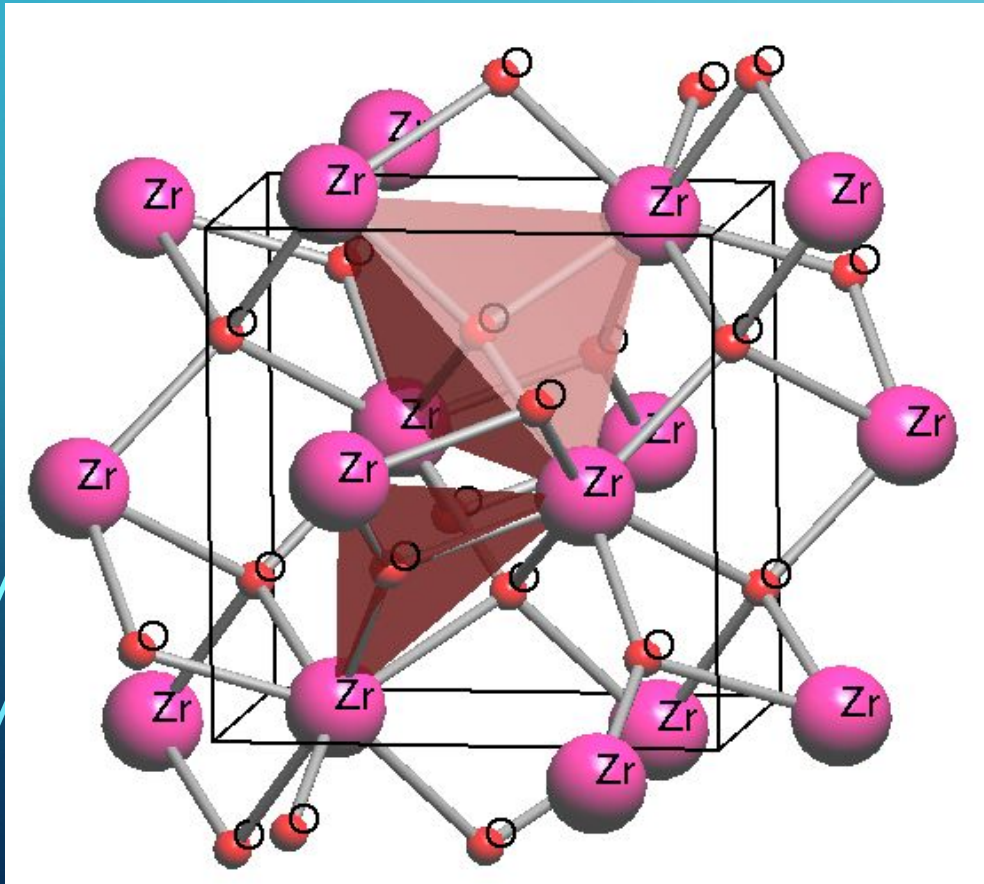
$\rho(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}) > \rho(\text{SrF}_2)$  на 6 порядков



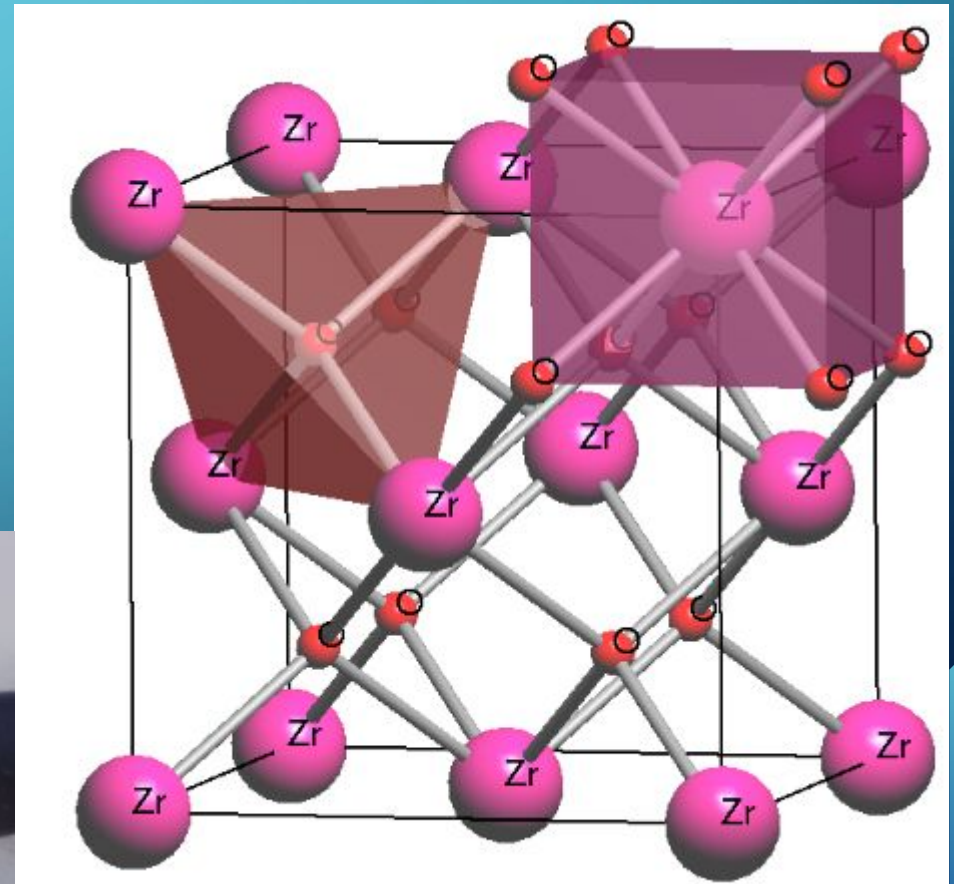
# Фазовые переходы $ZrO_2$

Низкотемпературная моноклинная  
модификация ( $P2_1/c$ ),  
КЧ(Zr) = 7, КЧ(O) = 4; 3

Высокотемпературная кубическая  
модификация ( $Fm\bar{3}m$ ), флюорит,  
КЧ(Zr) = 8, КЧ(O) = 4  
Zr - слишком маленький радиус

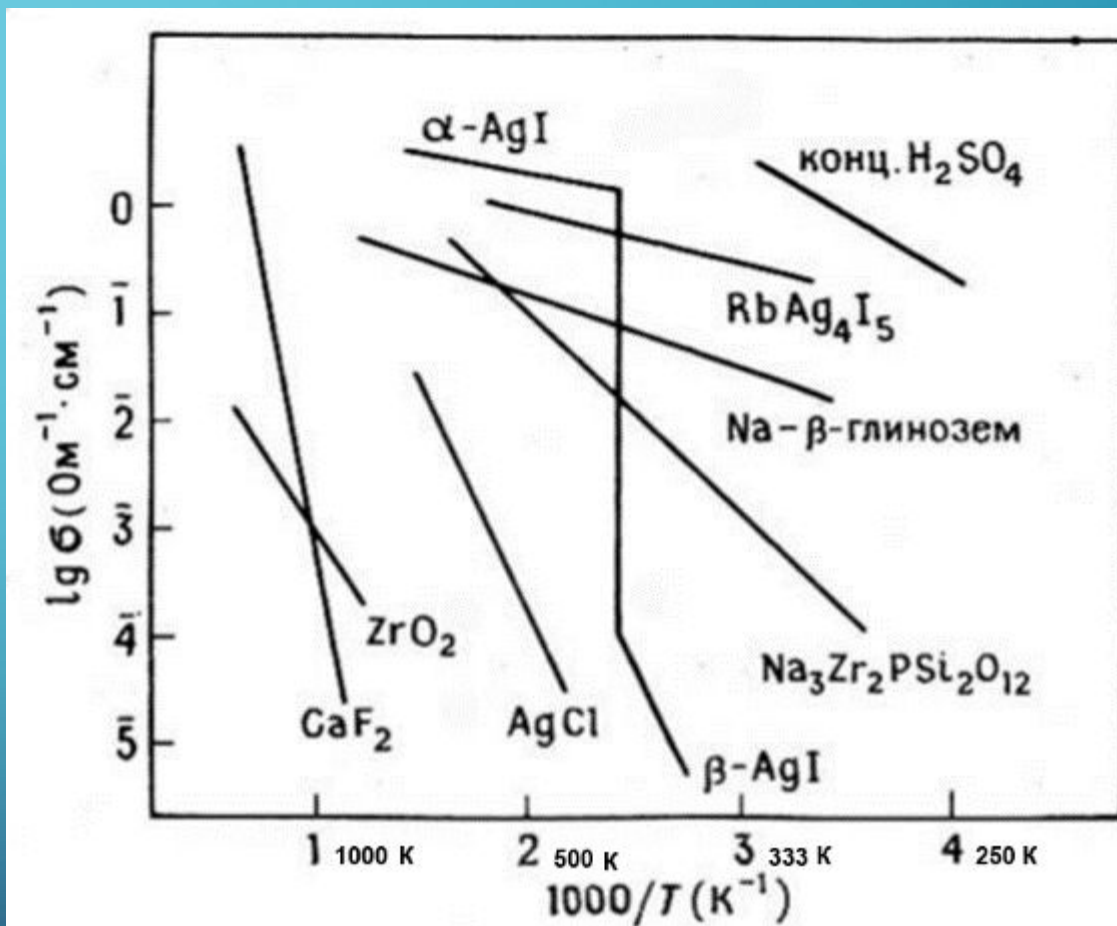
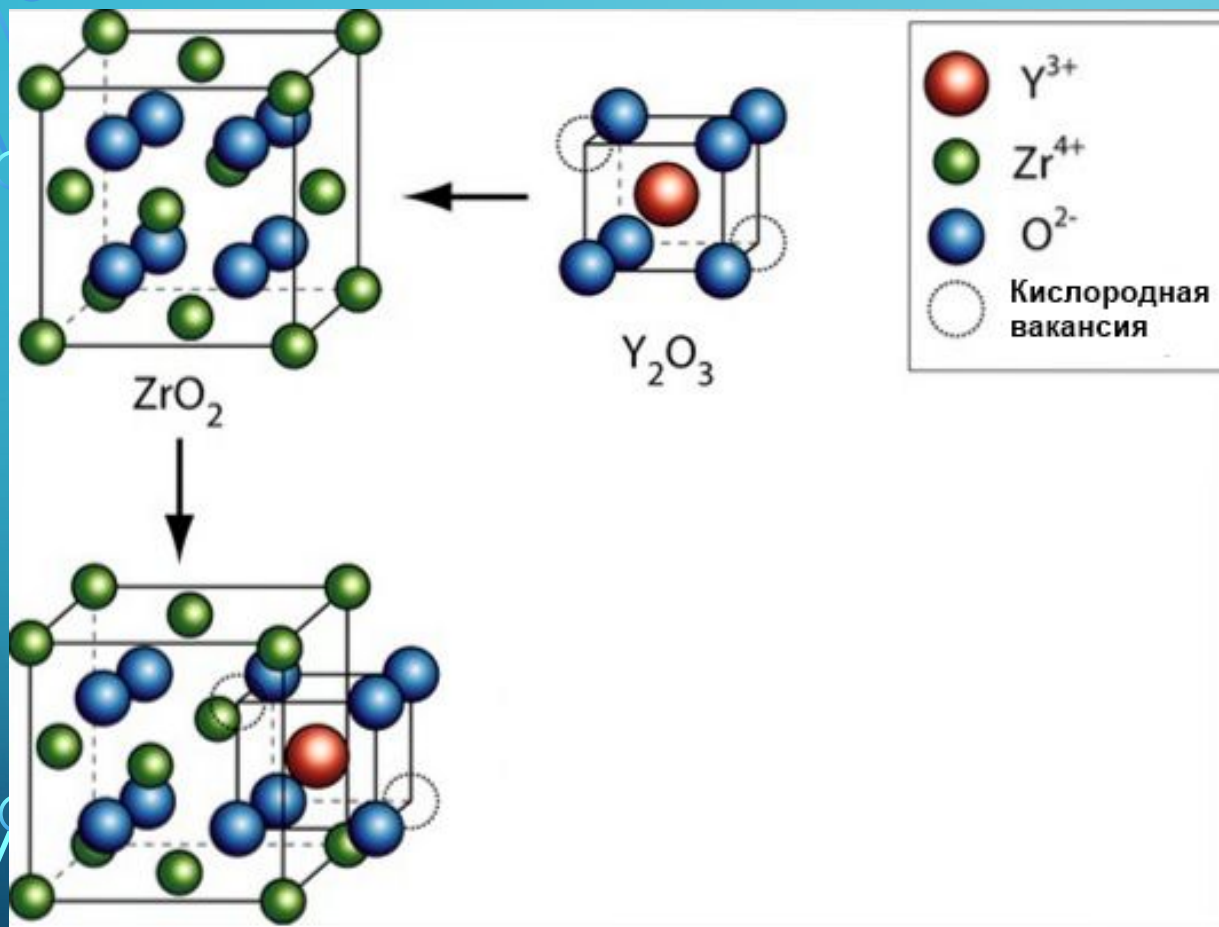


Фианит



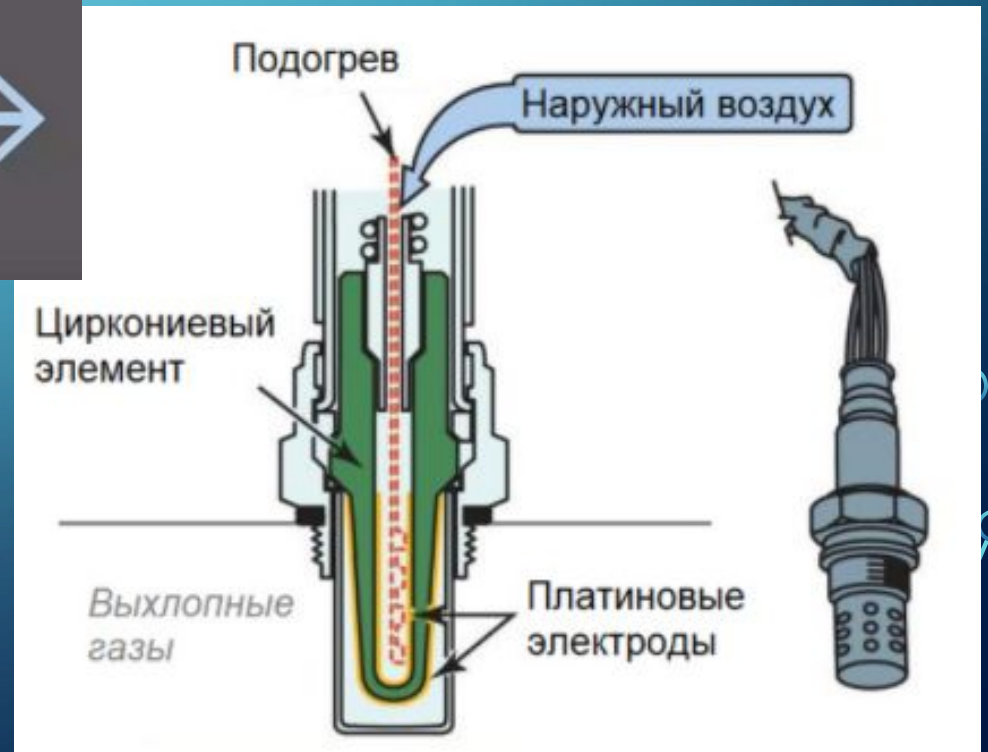
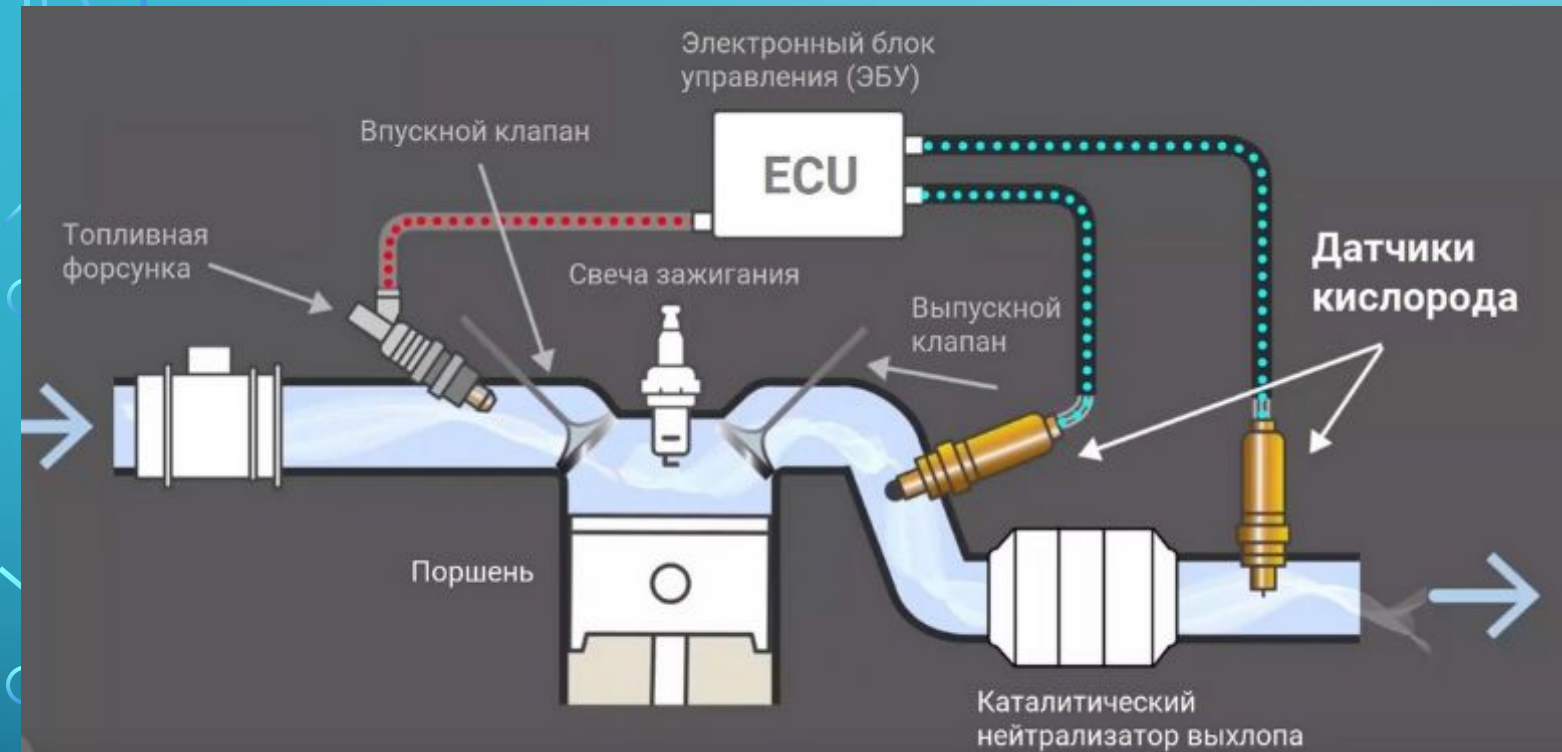


# Типы ТЭЛ по проводимости: кислородная проводимость

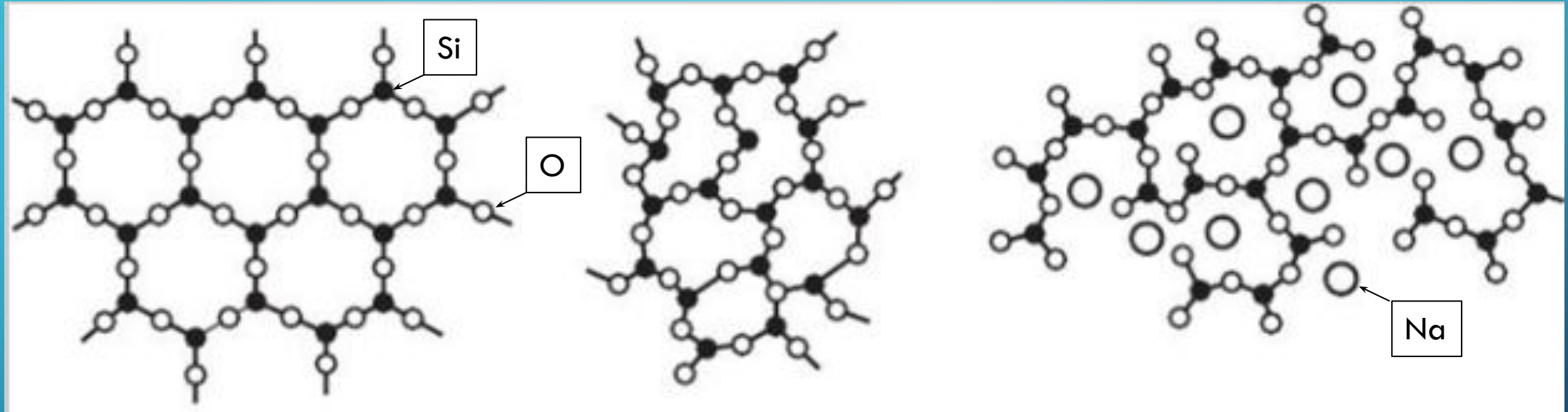


Стабилизированный иттрием оксид циркония

# Применение ТЭЛ: датчики кислорода



# Типы ТЭЛ по проводимости: ионная проводимость в стеклах



Кристаллическая

Аморфная

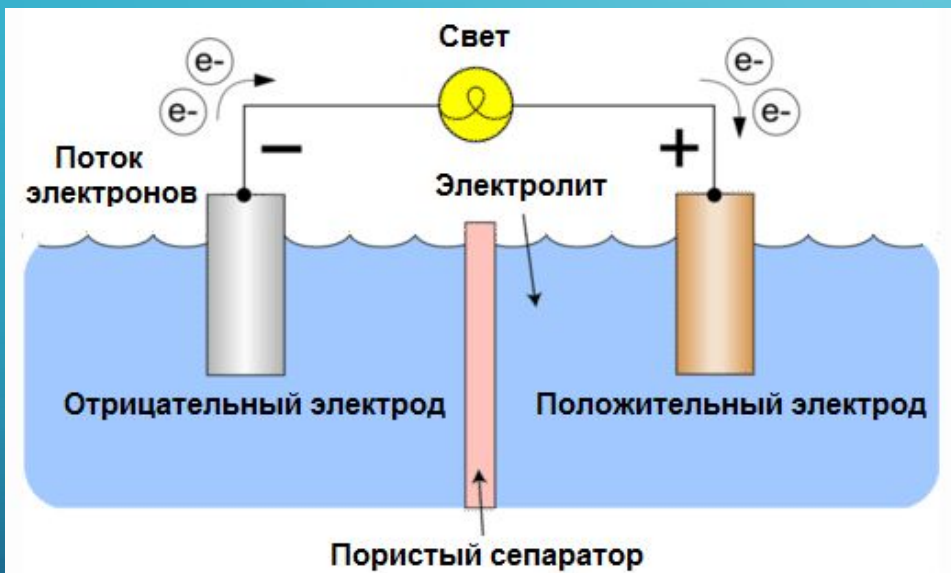
Стекло

Ионы – модификаторы способны к миграции при наложении электрического поля

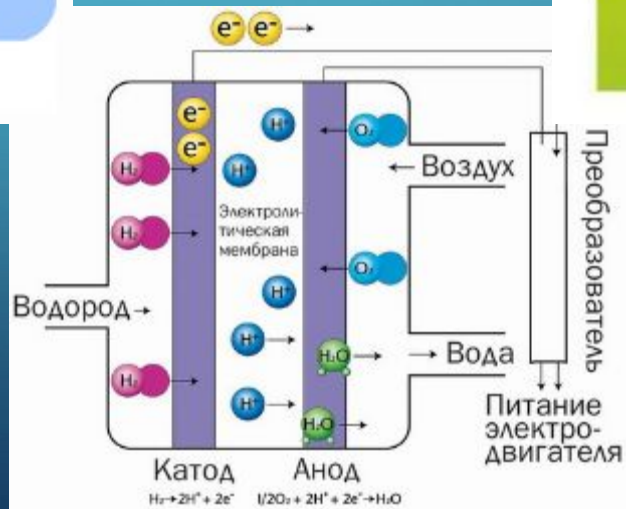


# Химические источники тока

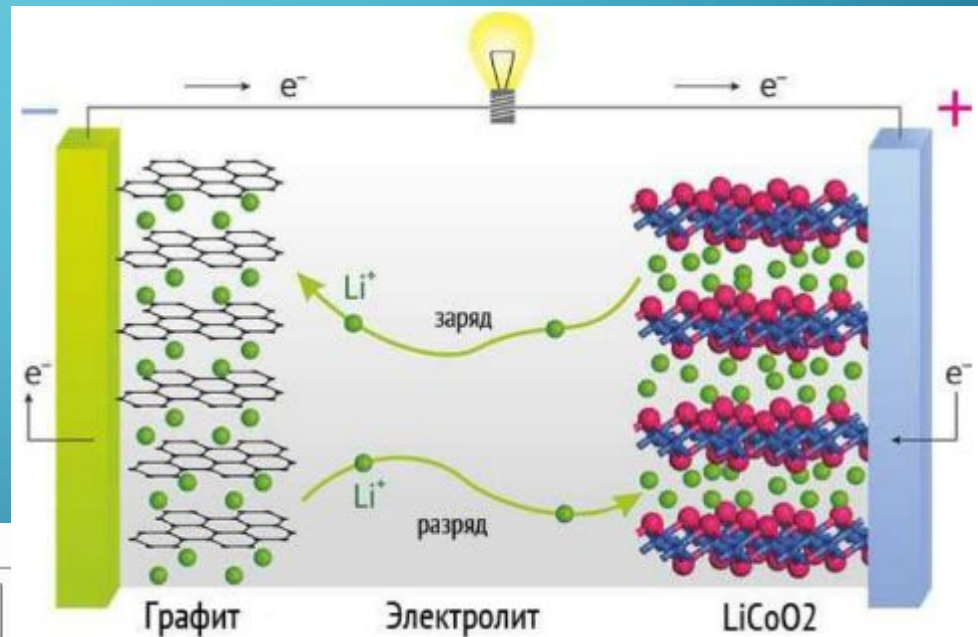
## Гальванические элементы



## Топливные элементы

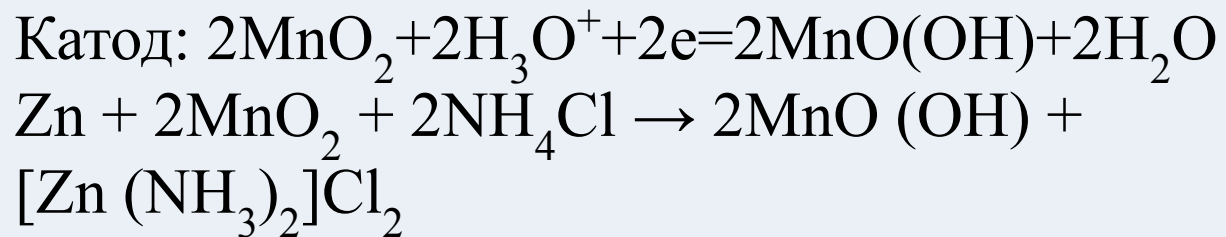
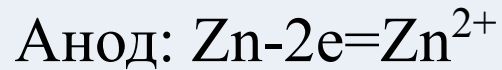


## Аккумуляторы

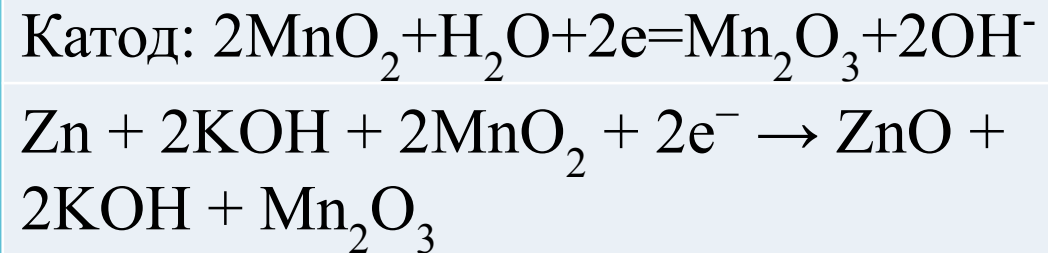


# Гальванические элементы

## Солевые батарейки



## Щелочные (Alkaline) батарейки



## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД

Li	→	3.04 V
Mg	→	2.37 V
Al	→	1.66 V
Zn	→	0.76 V
Fe	→	0.44 V
H	→	0 V
Hg	→	-0.24 V
Cu	→	-0.34 V
Ag	→	-1.69 V
F	→	-2.8 V

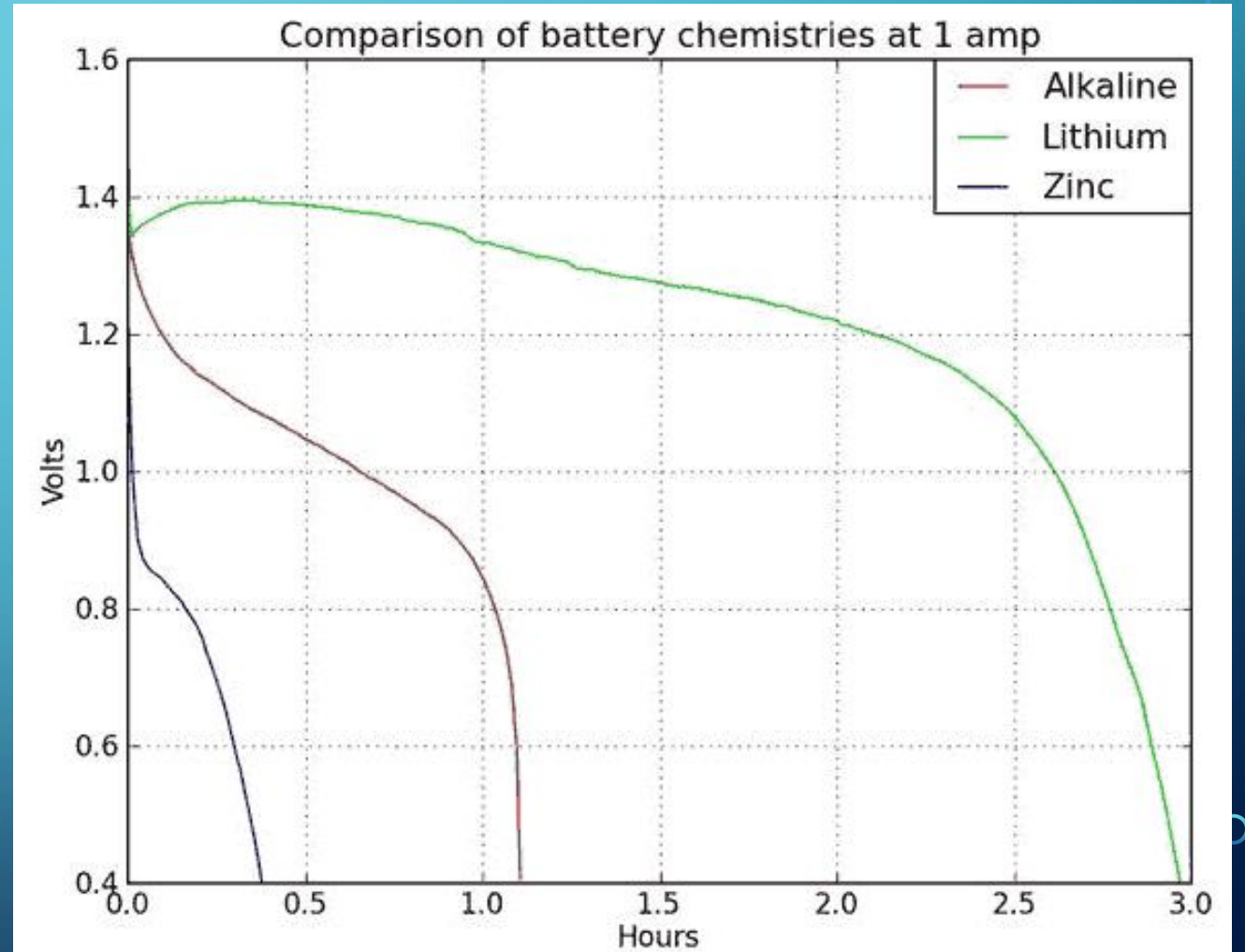


$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$$

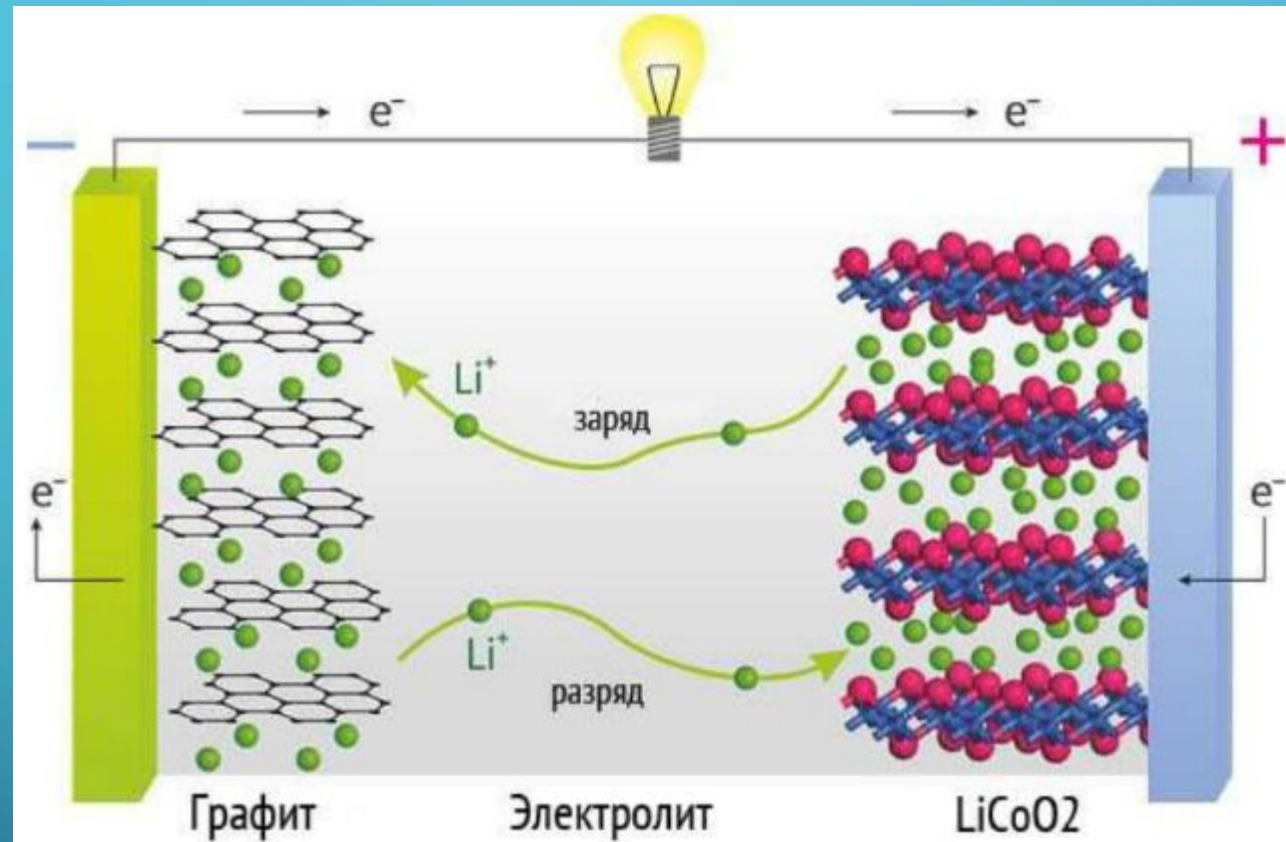


# Литиевые гальванические элементы

Тип	Напряжение	Вт*ч/кг
Li-MnO <sub>2</sub> «CR»	3 В	280
Li-FeS <sub>2</sub> «FR»	1,4-1,6 В	
Li-SOCl <sub>2</sub> «E»	3,5 В	500-700
Li-SO <sub>2</sub>	2,85 В	250
Li-I <sub>2</sub>	2,8 В	
Li-CuO «GR»	1,5 В	
Li-FeS	1,5-1,2 В	
Li-FePO <sub>4</sub>	3,0-3,2 В	90-160 <sup>[1][1][1]</sup> <sub>2]</sub>

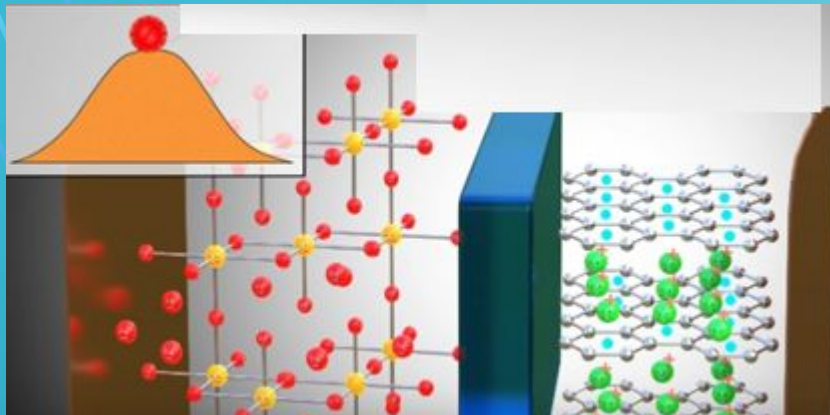


# Аккумуляторы: Литий-ионный

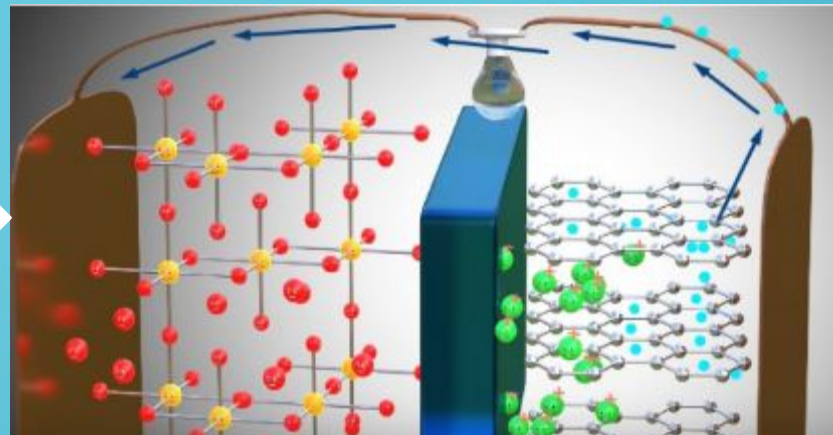


	Разряд
Катод	$\text{LiCo}^{3+}\text{O}_2 - x\text{Li}^+ - x\bar{e} \leftrightarrow \text{Li}_{1-x}\text{Co}^{(3+x)+}\text{O}_2$
Анод	$6\text{C} + x\text{Li}^+ + x\bar{e} \leftrightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$

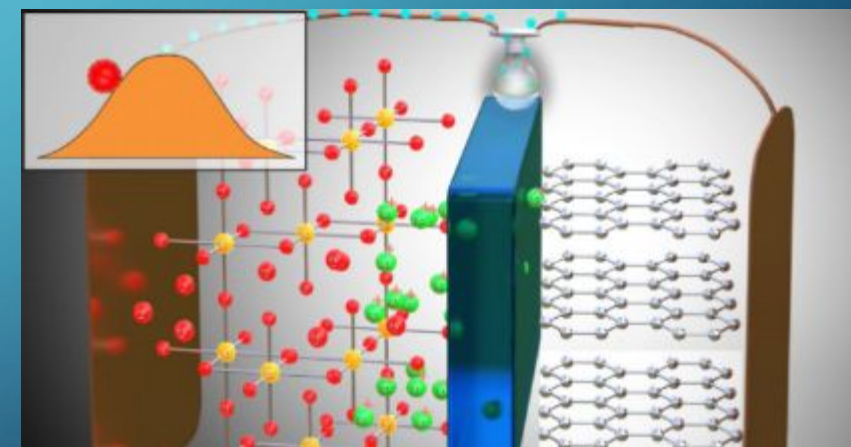
Заряженный аккумулятор



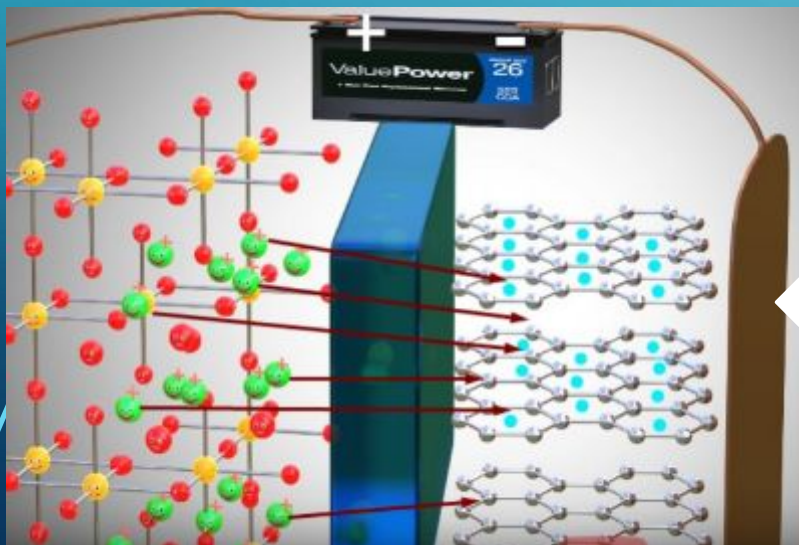
Разрядка аккумулятора



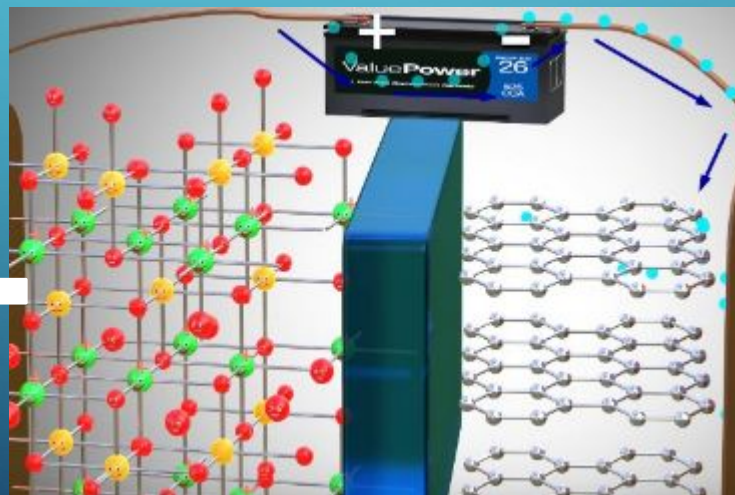
Разрядка аккумулятора



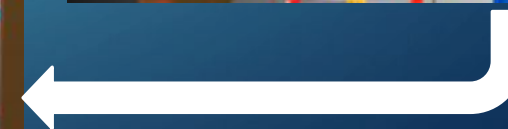
Переход ионов лития в графит



Разряженный аккумулятор

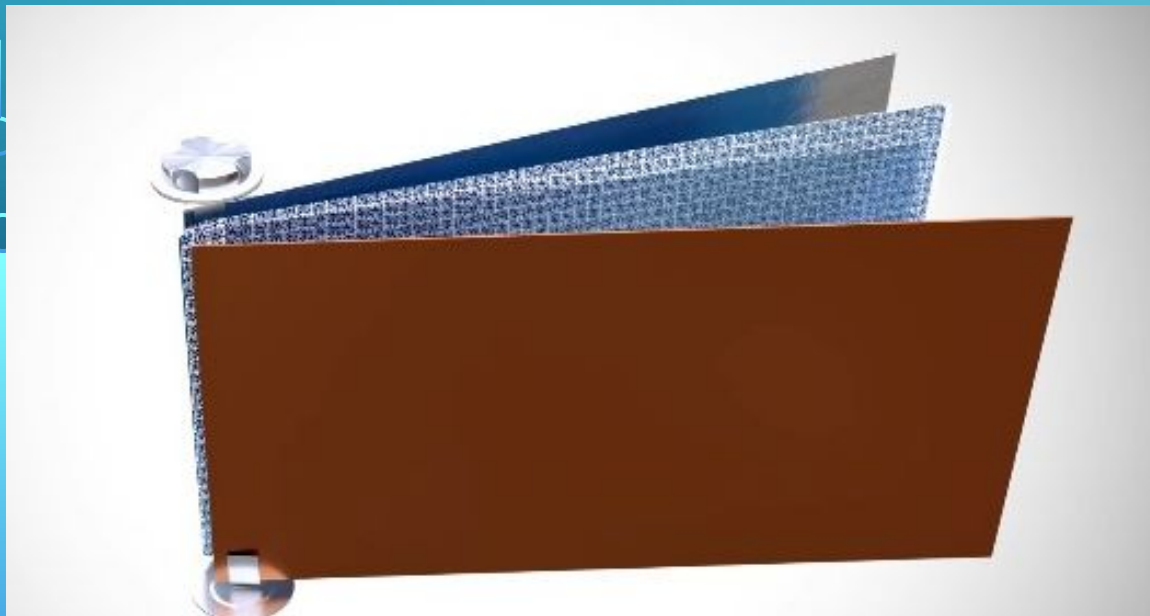
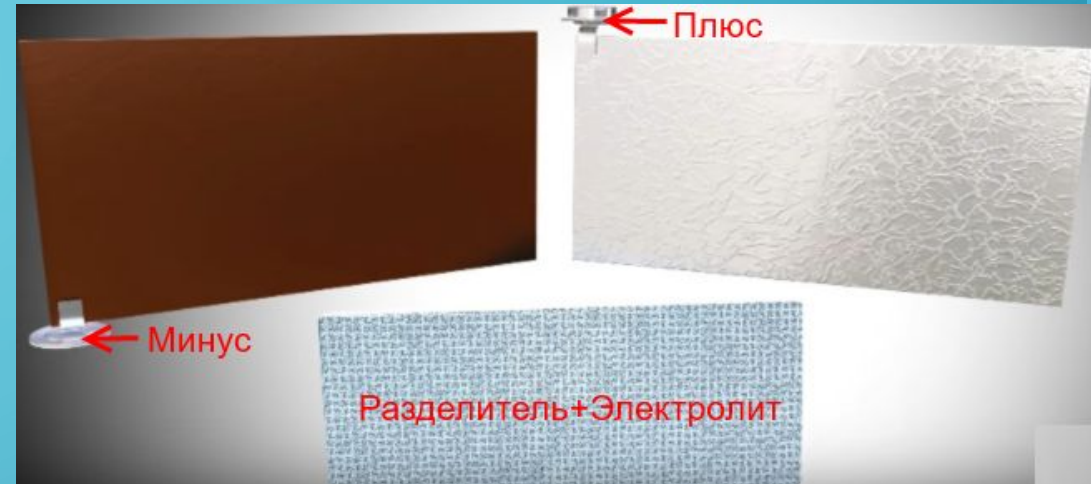
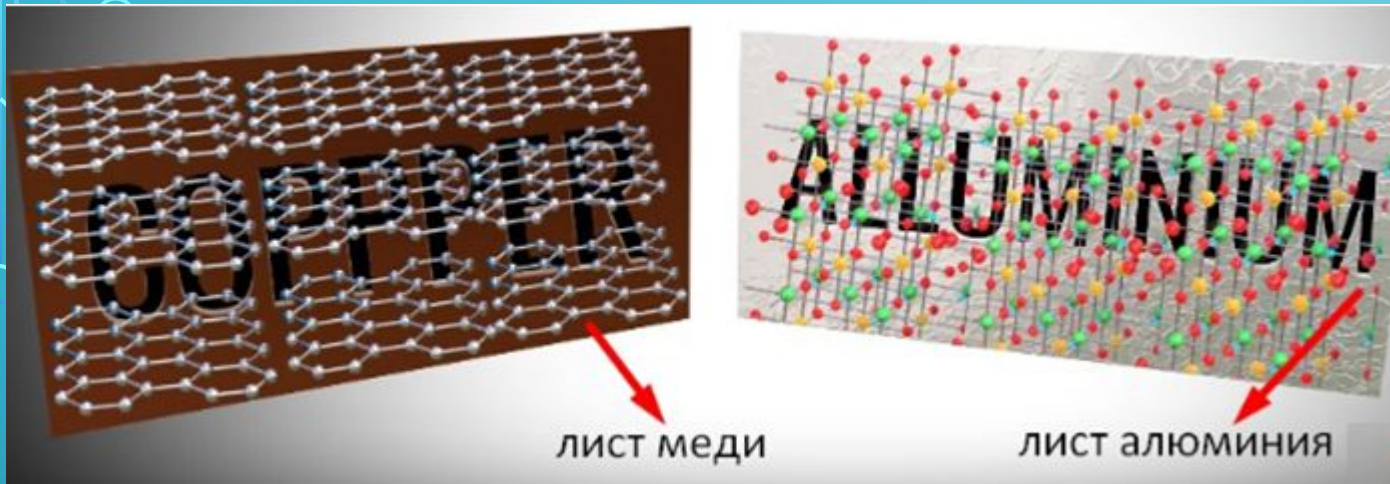


Перенос электронов внешним источником тока (↑ ст. ок. Co)





# Устройство литий-ионного аккумулятора

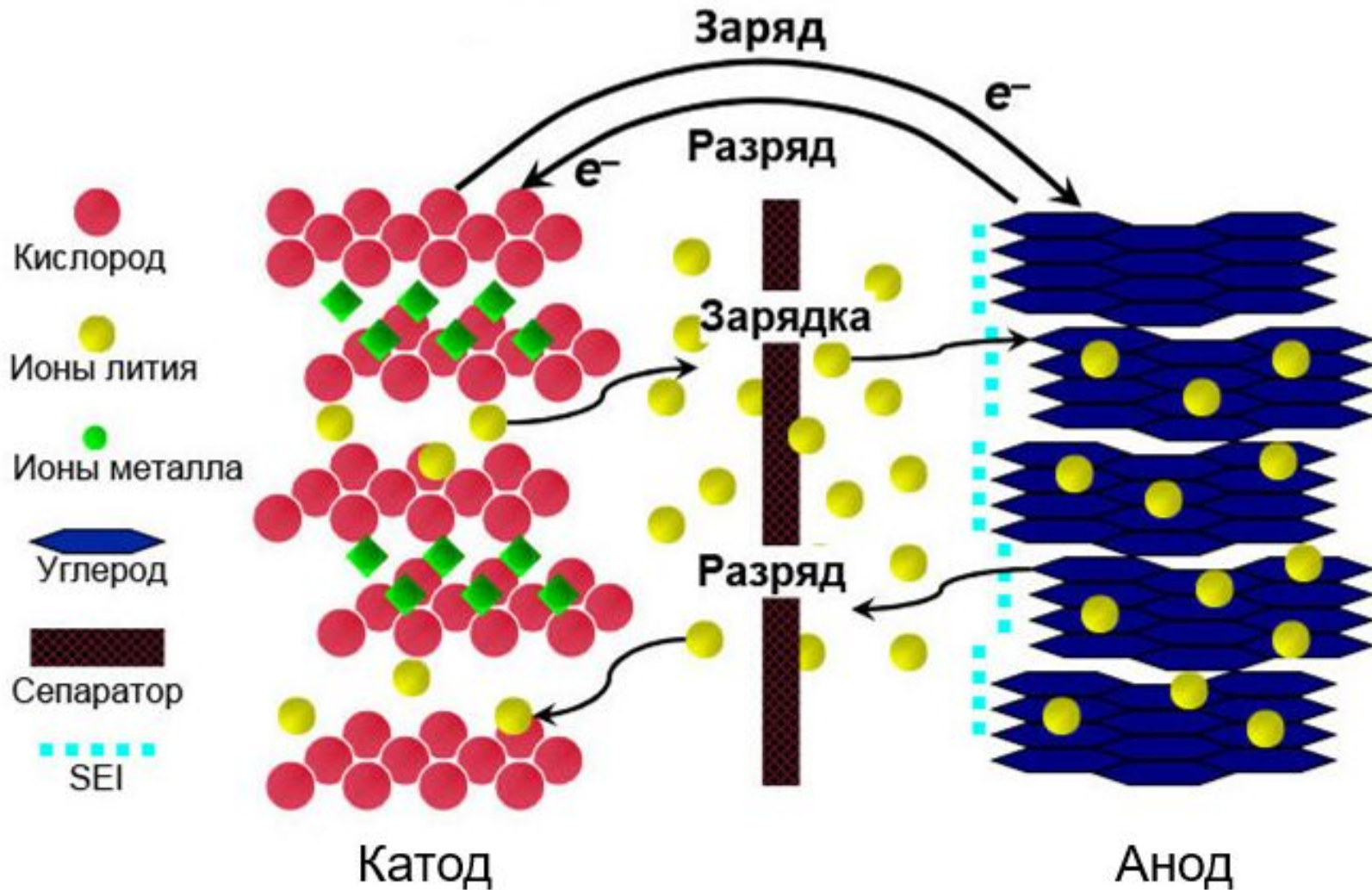


# Аккумуляторы

Тип аккумулятора	Удельная энергоемкость, Втч/кг	Напряжение единичной ячейки, В	Число рабочих циклов	Диапазон температур, °С	Эффект памяти	Саморазряд, % в месяц при 20°С	Стоимость, \$/кВтч
Pb-PbO <sub>2</sub>	25-40	2.1	500-800	-40 +50	-	4-50	50-150
Ni-Cd	30-45	1.2	500-1500	-10 +45	+	5-20	180-240
Ni-MH	50-95	1.2	300-1500	-15 +30	+/-	5-30	300
Li-ion	80-200	3.7	500-3000	-20 +45	-	< 2	300-600



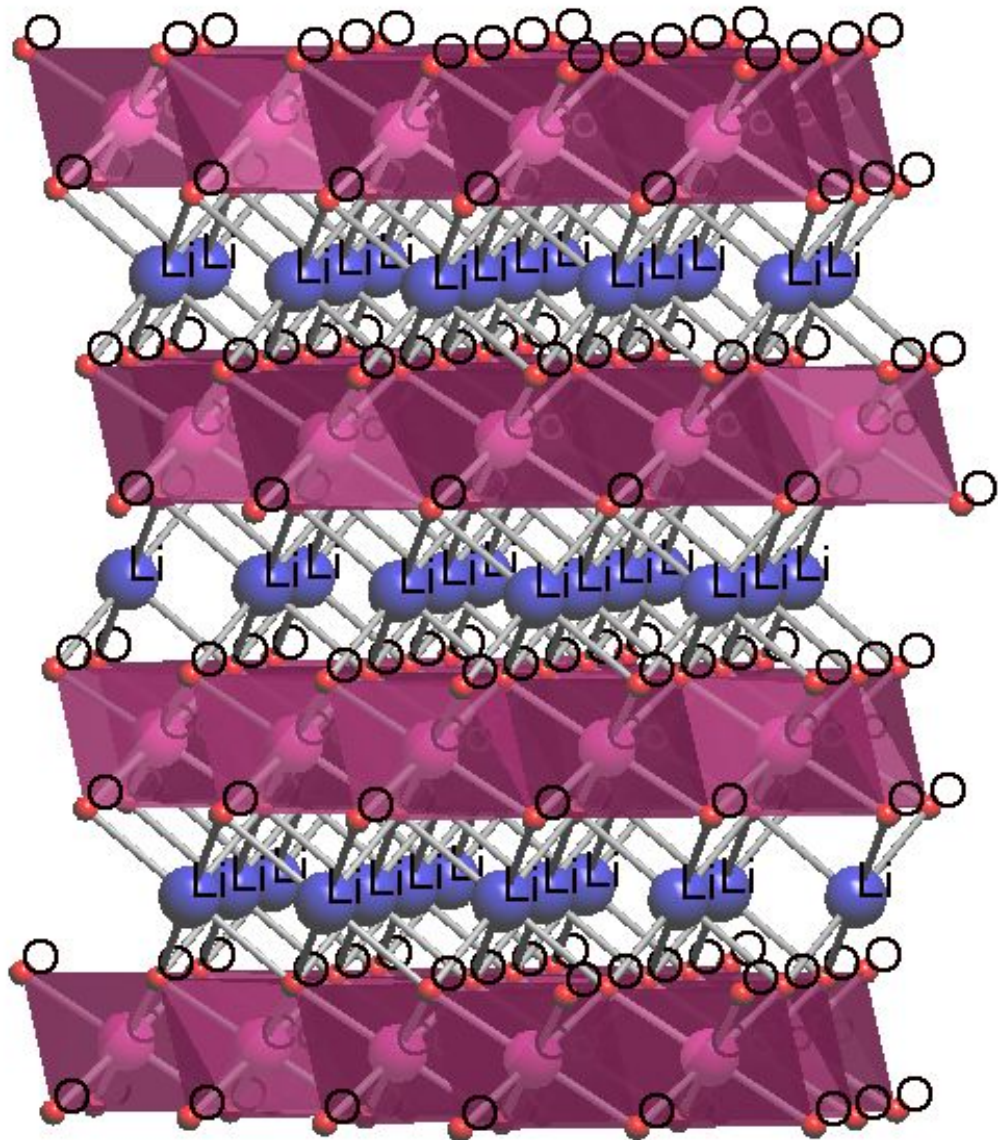
# Катодные материалы



1. Ион переходного металла должен иметь высокий окислительный потенциал для увеличения максимального напряжения ячейки.
2. Катодный материал должен позволять интеркаляцию/экстракцию большого количества лития для увеличения емкости ячейки.
3. Процесс интеркаляции лития должен быть обратим и не должен вызывать существенных структурных и микроструктурных изменений.
4. Катодный материал должен иметь высокую проводимость по электронам и  $Li^+$ .
5. Катодный материал должен быть электрохимически стабилен во всем диапазоне напряжений и не должен химически или физически взаимодействовать с электролитом.
6. Катодный материал должен быть дешев, экологически надежен и легок.



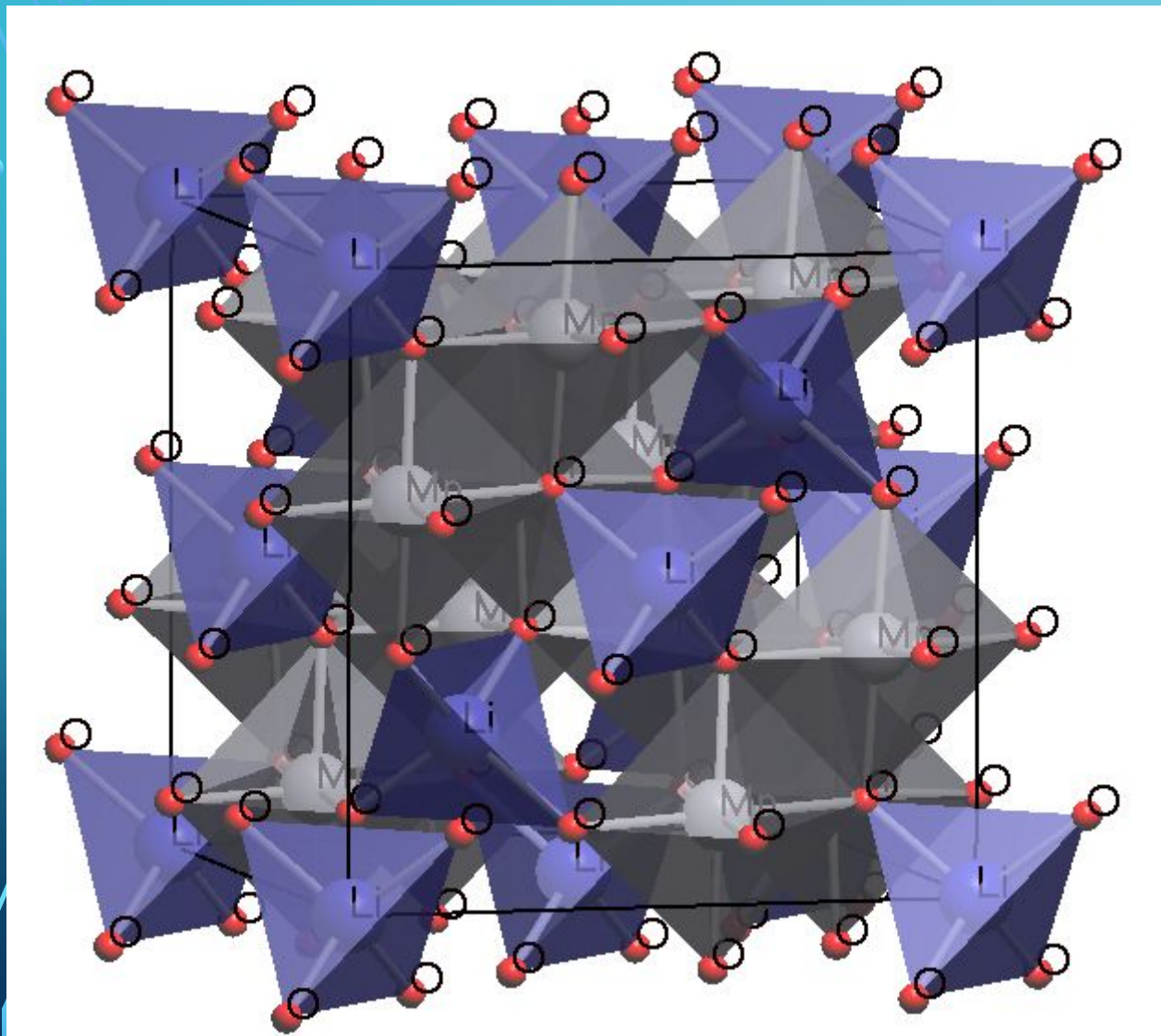
# Катодные материалы: $\text{LiCoO}_2$



Октаэдры  $\text{CoO}_6$  связаны попарно ребрами и образуют отрицательно заряженные слои  $\text{CoO}_2$ , которые стабилизированы и экранированы слоями октаэдрически координированных ионов лития, которые могут свободно перемещаться в плоскости слоя, обратимо интеркалироваться (внедрятся в слои) и деинтеркалироваться в структуру ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) с одновременным изменением формальной степени окисления кобальта  $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{4+}$ .

- Емкость  $\sim 45$  А-ч/кг
- Напряжение  $\sim 3.7$  В
- Плотность энергии  $\sim 165$  Вт-ч/кг
- Число циклов зарядки-разрядки (500-1000)
- Кобальт относительно дорог (по сравнению с  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Mn}$ ) и токсичен
- Опасность возгорания при высокой деинтеркаляции
- Применение – ноутбуки, телефоны

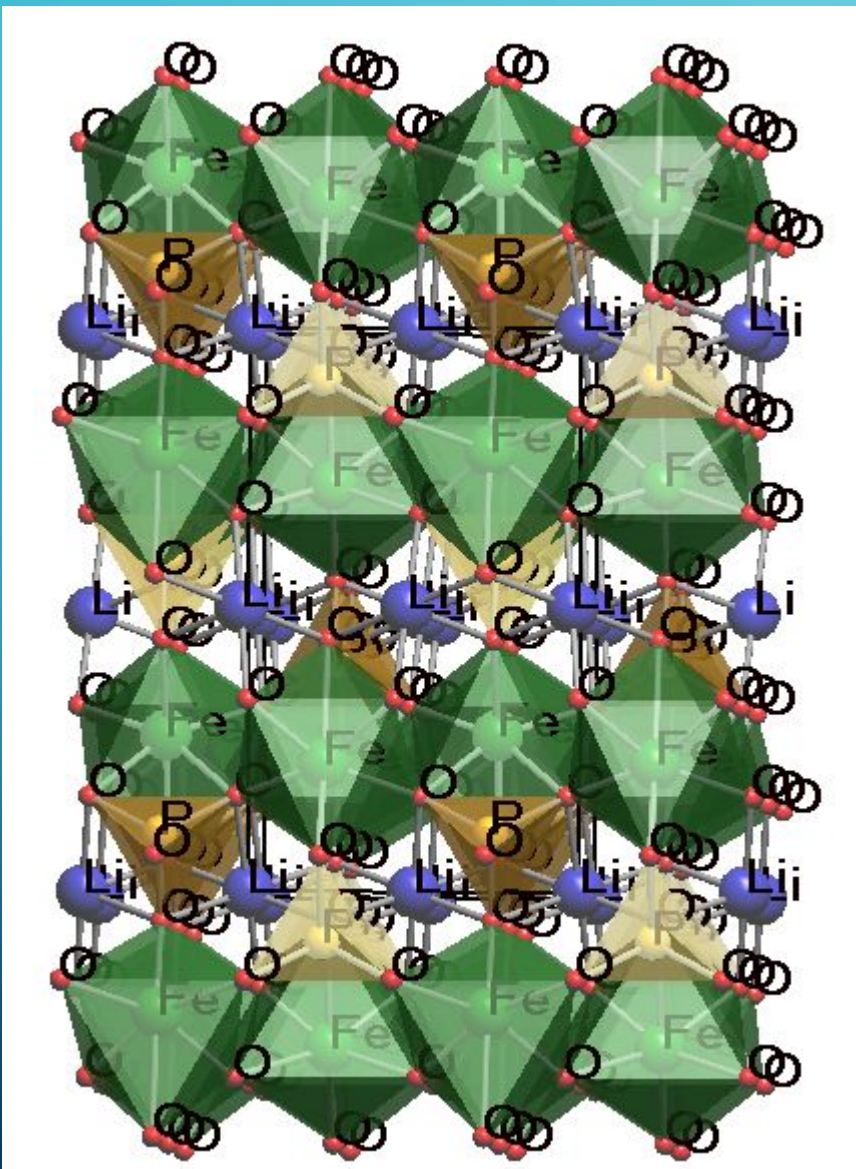
# Катодные материалы: $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$



- Структура дефектной шпинели
- Mn занимает октаэдрические позиции,  $\text{Li}^+$  - тетраэдрические.
- Деинтеграция лития – в пределах  $0 \leq x \leq 1$
- Емкость  $\sim 36$  А-ч/кг
- Напряжение  $\sim 3.8$  В
- Плотность энергии  $\sim 137$  Вт-ч/кг
- Mn дешев и нетоксичен
- **Присутствие  $\text{Mn}^{3+}$  вызывает Ян-Теллеровские искажения, что уменьшает возможности циклирования (300-700 циклов)**
- **Применение – электромобили, медтехника**



# Катодные материалы: $\text{LiFePO}_4$



- Структура оливина: ГПУ кислорода Fe занимает октаэдрические позиции, P — тетраэдрические.
- Большое количество циклов зарядки-разрядки (1000-2000)
- Емкость 50 Ач/кг
- **Напряжение ~ 3.2 В**
- **Плотность энергии ~ 90-120 Вт-ч/кг (самая низкая среди литий-ионных)**
- Дешев и нетоксичен
- Безопасен даже при полной зарядке (самый безопасный)
- **Применение – электромобили, электросамокаты и велосипеды, источники бесперебойного питания**





Джон Гуденаф (97 лет), Стэнли Уиттингем, Акира Ёсино  
Нобелевская премия 2019  
Разработка 1985

# Аккумуляторы

	<b>Li</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>
Ионный радиус, Å	0.76 (КЧ 6)	1.02 (КЧ 6)	1.34 (КЧ 8)
Атомный вес, г/моль	6.9	23	39
$E^0$ отн. $H^+/H_2$ (вода), В	-3.04	-2.71	-2.94
$E^0$ отн. $H^+/H_2$ (пропиленкарбонат), В	-2.79	-2.56	-2.88
Температура плавления, °С	180	98	64
Распространенность в земной коре, г/кг	0.02	23.6	23.2
Рыночная цена $A_2CO_3$ , €/кг	4.11-4.49	0.07-0.37	0.10-0.50

# Топливные элементы

Топливные элементы производят электрический ток и тепло путем «электрохимического» взаимодействия газообразного топлива (водород, метан, синтез-газ и пр.) и газа-окислителя через твердый электролит при повышенных температурах ~ 800-1000 °С.

Типичные реакции -



Преимущества -

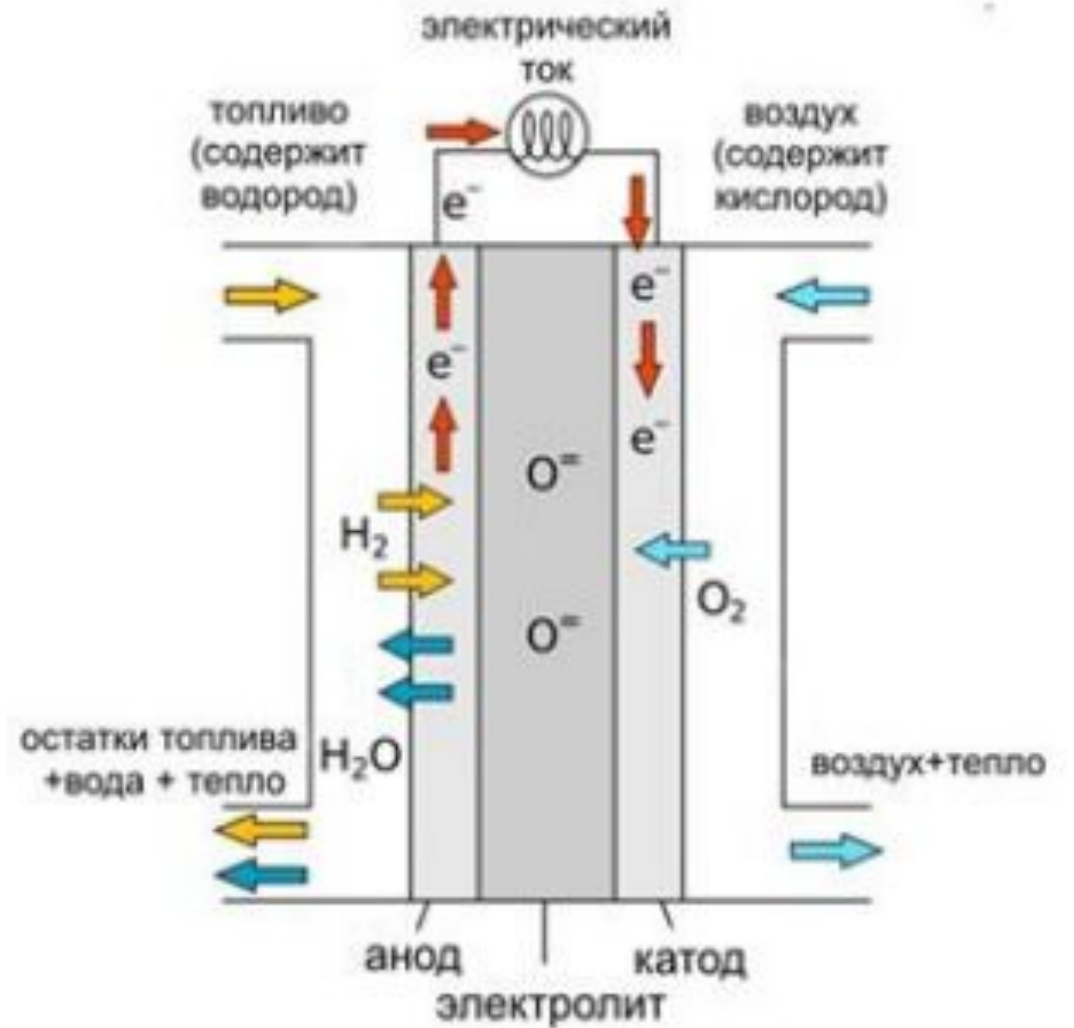
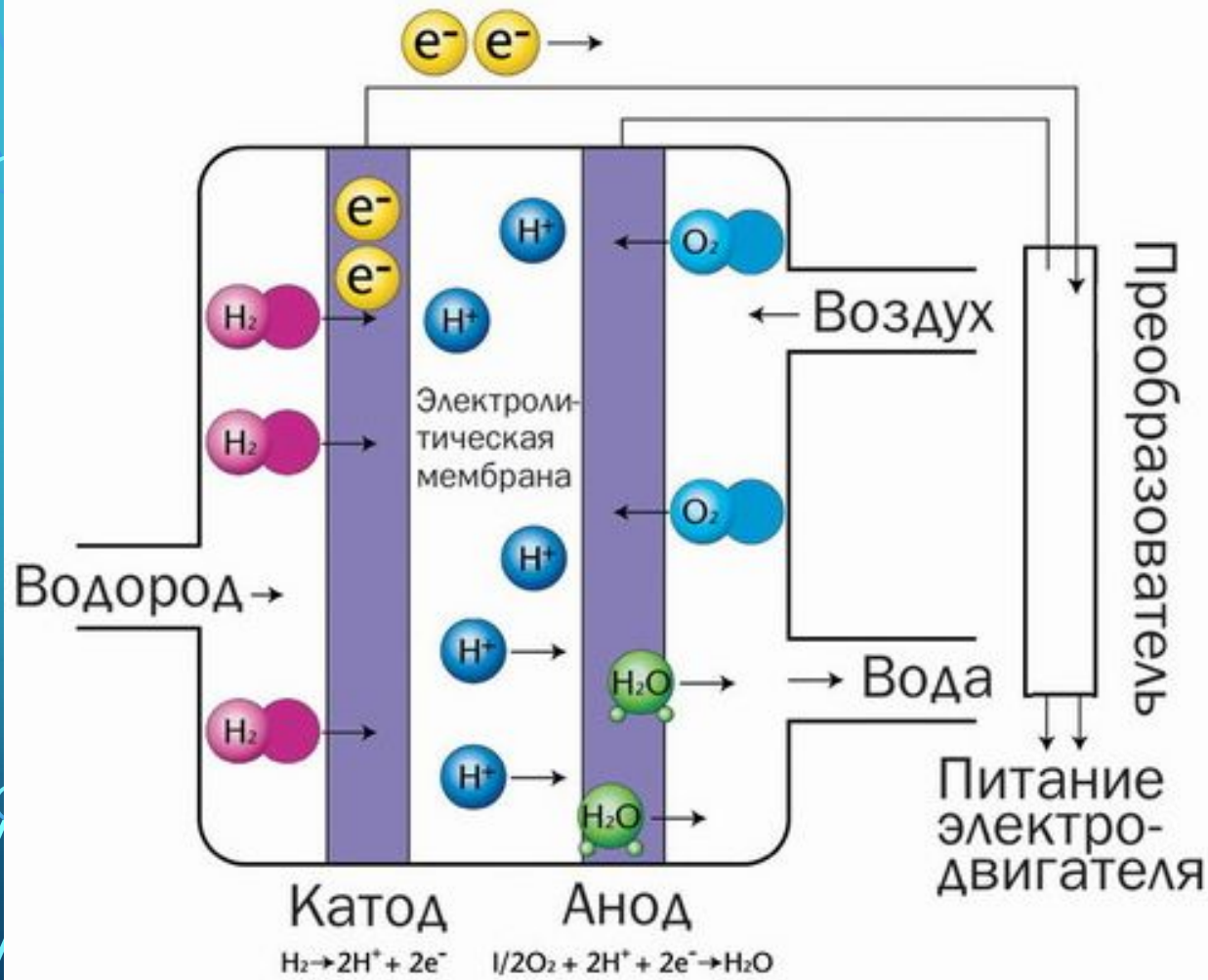
- высокий КПД
- оптимизированное выделение  $\text{CO}_2$
- прямое производство электрической энергии

## Причины высоких КПД в ТЭ





# Схема топливного элемента



	Низкотемпературные топливные элементы			Высокотемпературные топливные элементы	
	Щелочные	Водородные с H <sup>+</sup> мембраной	Метанольные H <sup>+</sup> мембраной	На расплавах карбонатов	Твердооксидные
Рабочая температура	<100 <sup>0</sup>	60-120 <sup>0</sup>	60-120 <sup>0</sup>	600-700 <sup>0</sup>	800-1000 <sup>0</sup>
Электролит	KOH	Поликислота	Поликислота	LiNaCO <sub>3</sub> , LiKCO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Реагенты	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH, O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub>
Ион-переносчик	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Электроды	Pt	Pt	Pt	Kt: NiO, An: Ni-Al, Ni-Cr	Лантанидные перовскиты
Проблемы	Дорогой катализатор Отравление катализатора, нужен чистый водород	Дорогой катализатор Отравление катализатора, нужен чистый водород	Дорогой катализатор Отравление катализатора, нужен чистый водород	Высокие температуры	Высокие температуры
КПД	До 70%	До 50%	До 50%	До 70%	До 70%

# Материалы топливных ячеек

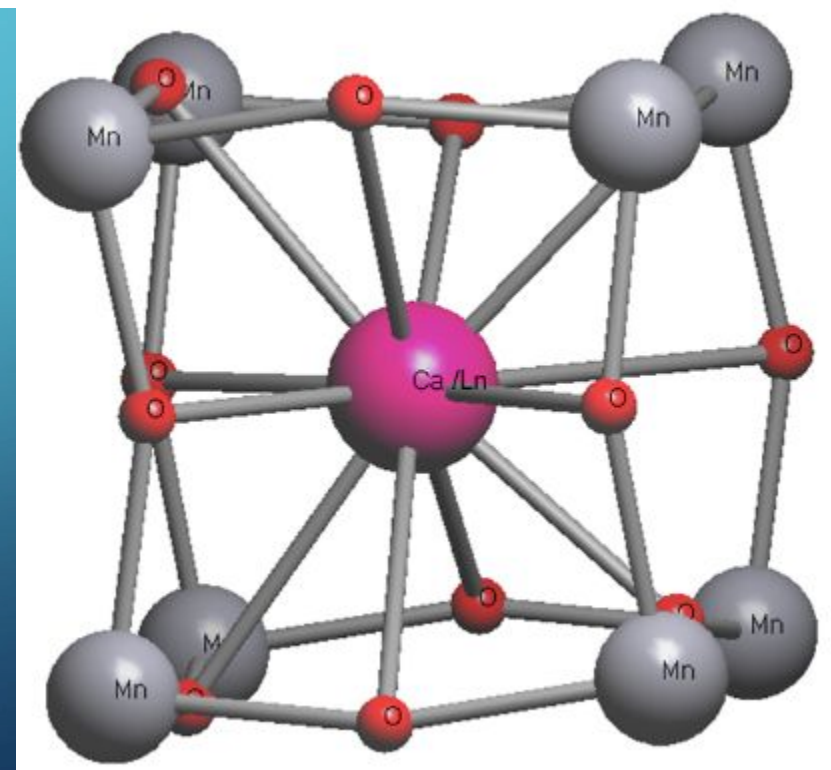
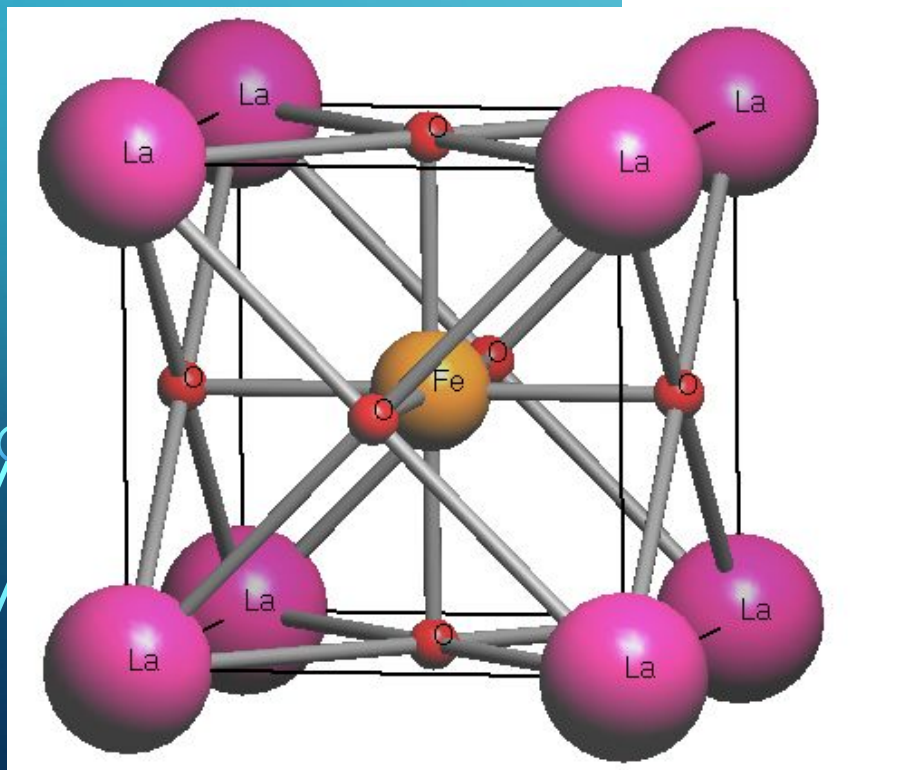
- **Катоды**

- $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$  (перовскит)

- $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$  (перовскит)

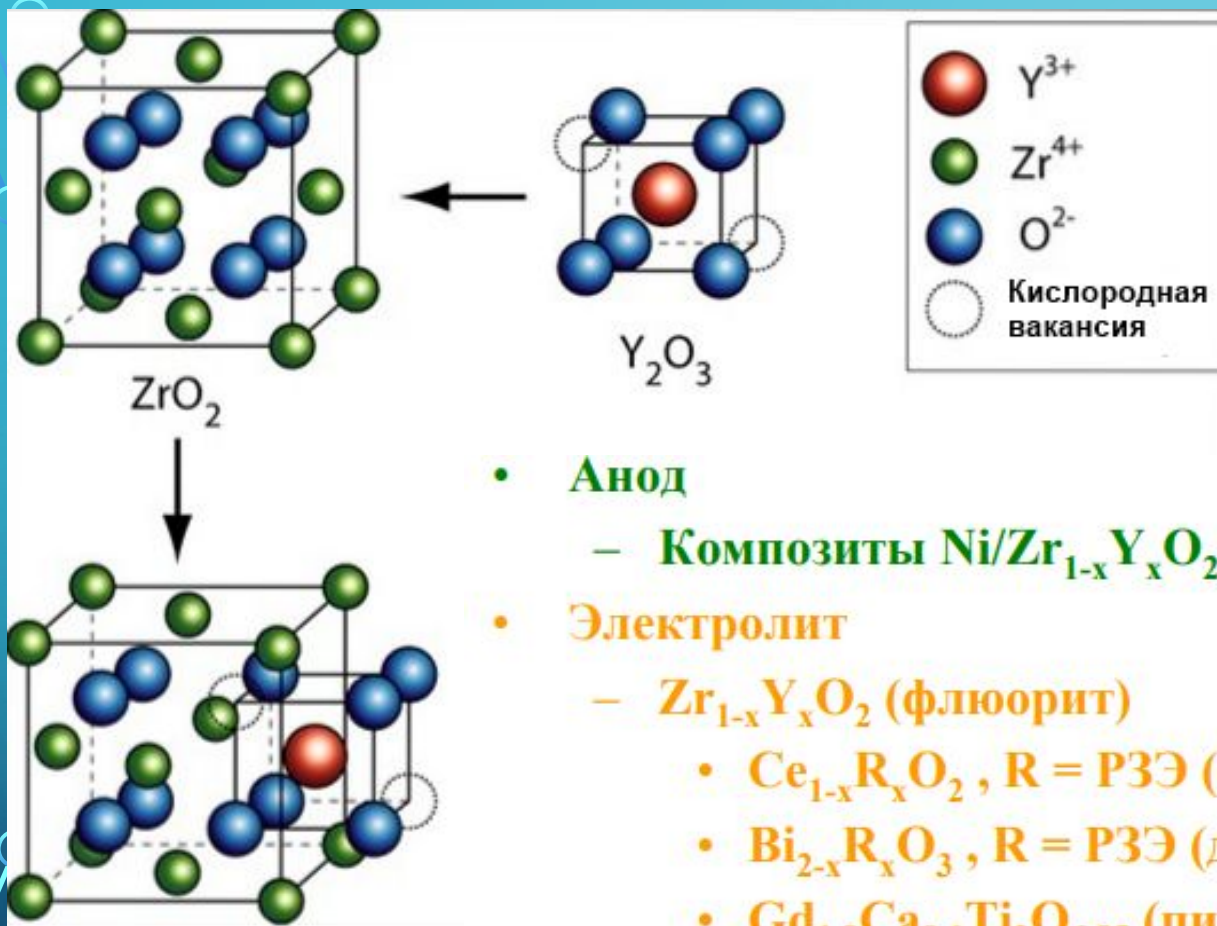
- $(\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$  (перовскит)

- $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$  (перовскит)

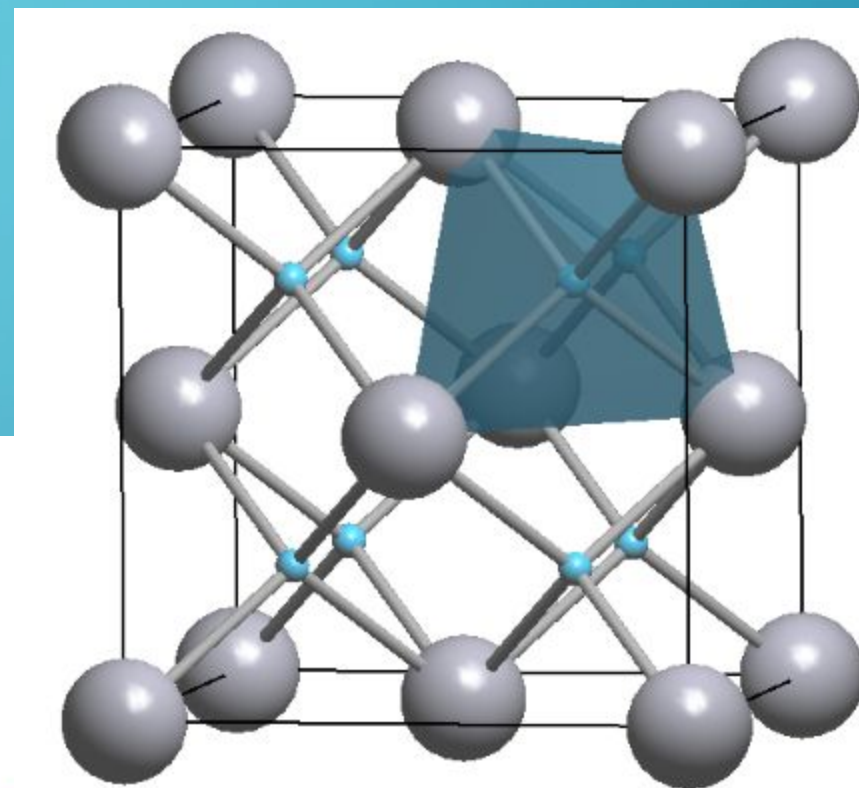


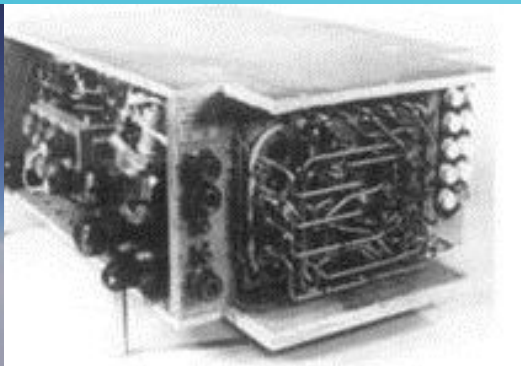


# Материалы топливных ячеек



- **Анод**
  - Композиты  $Ni/Zr_{1-x}Y_xO_2$
- **Электролит**
  - $Zr_{1-x}Y_xO_2$  (флюорит)
    - $Ce_{1-x}R_xO_2$ ,  $R = PЗЭ$  (флюорит)
    - $Bi_{2-x}R_xO_3$ ,  $R = PЗЭ$  (дефектный флюорит)
    - $Gd_{1.9}Ca_{0.1}Ti_2O_{6.95}$  (пирохлор)
    - $(La,Nd)_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$  (перовскит)
- **Промежуточный слой**
  - $La_{1-x}Sr_xCrO_3$  (перовскит)





Космическая отрасль



Автомобилестроение

## Применение топливных элементов



Источники бесперебойного питания



Обеспечение удаленных поселков



Зарядные устройства