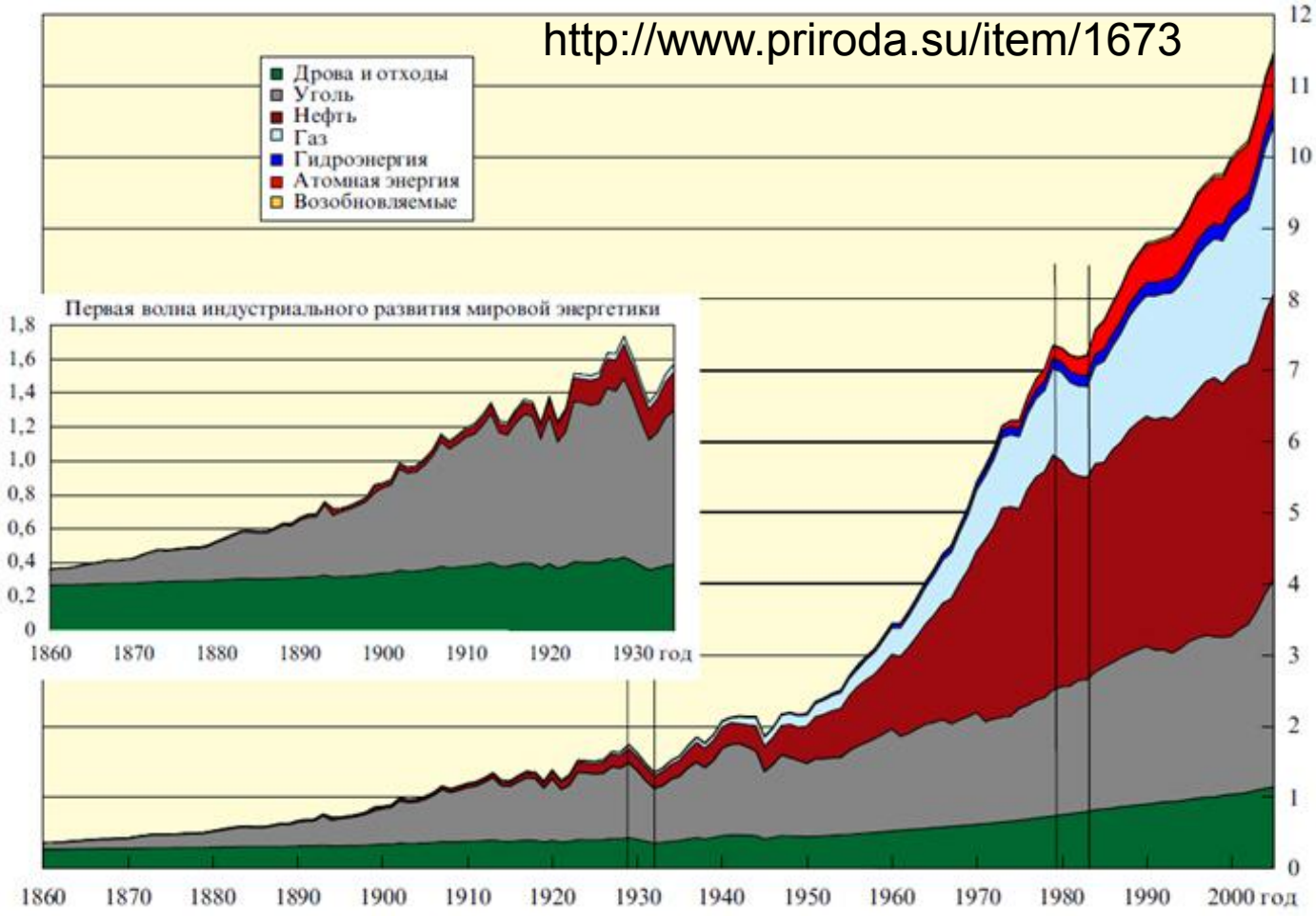
НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

КУРС ЛЕКЦИЙ
для магистрантов НГУ

Уваров Николай Фавстович

Новосибирский государственный университет
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирский государственный технический университет
uvarov@solid.nsc.ru

Введение. Энергетика – основа технологий



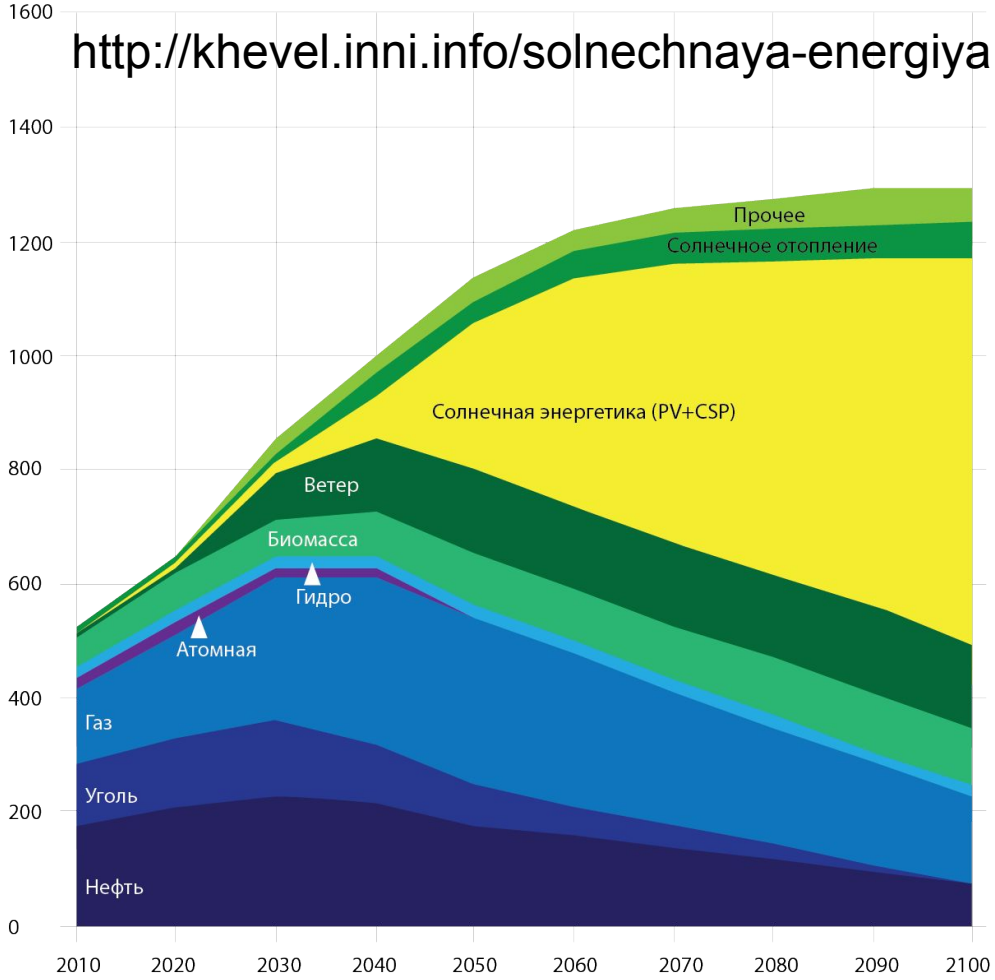
К сожалению, в настоящее время рост уровня благосостояния на Земле напрямую связан с ростом потребления невосполняемых энергоресурсов: угля, нефти, газа, урана. Вклад восполняемых ресурсов (биосырье, гидро- и атомная энергия) не более 10%.

Энергетика – что дальше?

http://oko-planet.su/first/44818-mirovaya-yenergiya-i-naselenie-perspektivy-s-2007.html

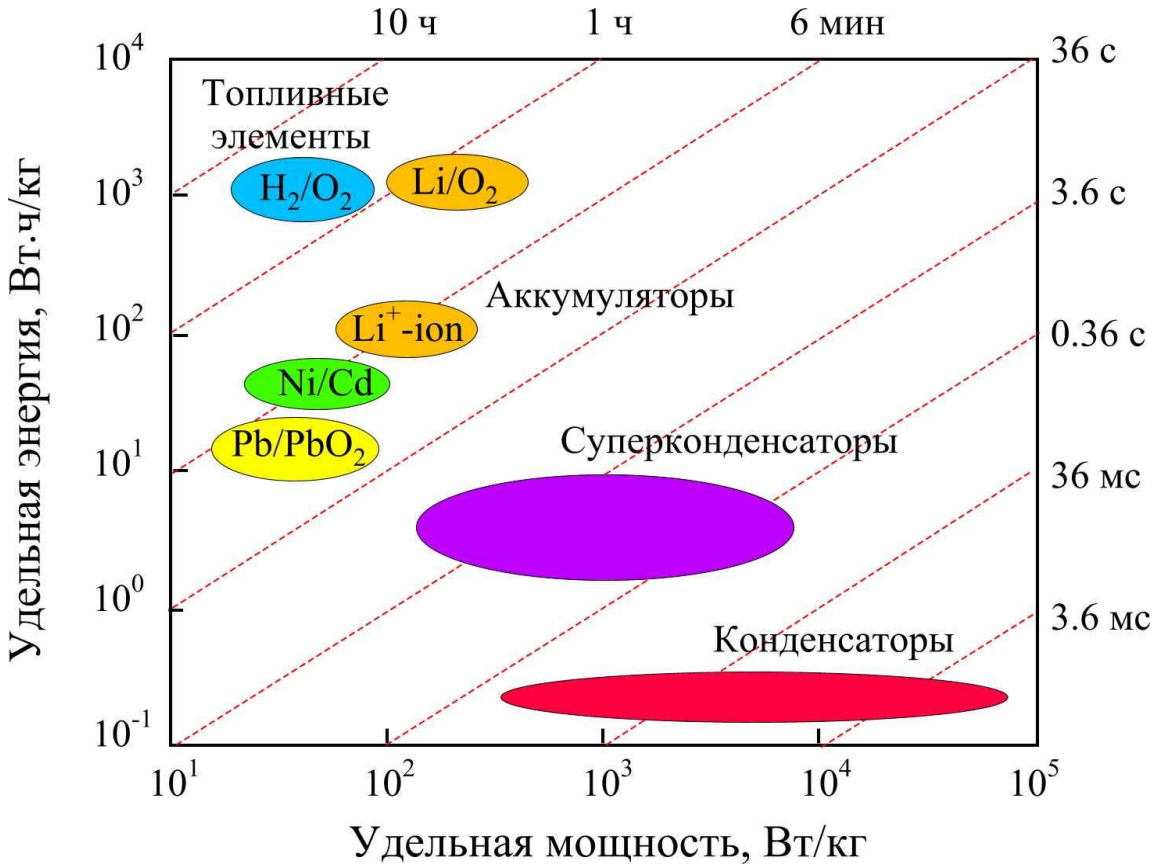
Уровень потребления энергоресурсов в связи их истощением не может оставаться прежним. Это может привести к катастрофическому падению уровня жизни.

Есть ли решение проблемы?



Единственный путь устойчивого развития человечества – переход к использованию возобновляемых источников энергии, например к солнечной, ветровой, гидро-, термо- и т.д., в том числе и к использованию возобновляемых источников электрической энергии (источников тока).

Электрохимические методы преобразования и накопления энергии. Электрохимические источники энергии



К электрохимическим источникам тока относят:

- первичные источники тока с расходуемыми электродами
- вторичные (перезаряжаемые) источники тока (аккумуляторы)
-топливные и проточные элементы
- электрохимические суперконденсаторы

Диаграмма Рагоне, позволяет провести сравнение характеристик различных электрохимических источников тока и оценить характерные времена зарядки и разрядки

Программа лекционного курса

Модуль 1. Нанокомпозиты: термодинамическое описание и размерные эффекты.

- *Термодинамическое описание композита*
- *Размерные эффекты*
- *Размерные эффекты в нанокомпозитах*

Модуль 2. Электрохимические системы.

- *Общие характеристики электрохимических систем.*
- *Кинетика электродных процессов.*
- *Электролиты для электрохимических систем*
- *Твердые электролиты*
- *Электродные материалы электрохимических систем*

Модуль 3. Нанокомпозитные материалы: электролиты и электродные материалы.

- *Транспортные свойства обычных композитов*
- *Нанокомпозитные твердые электролиты*
- *Нанокомпозитные электродные материалы*

Модуль 4. Электрохимические устройства с нанокомпозитными компонентами

- *Батареи и аккумуляторы*
- *Топливные элементы и другие химические источники тока*
- *Суперконденсаторы*

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

ЛЕКЦИЯ 1

Нанокомпозиты: термодинамическое описание и размерные эффекты.

1. Термодинамическое описание композита

- *Определение композита, отличие композита от смеси.*
- *Классификация композитов по различным критериям.*
- *Фазовые диаграммы и фазовые равновесия в бинарных системах.*
- *Области термодинамической стабильности композитов.*
- *Энергия Гиббса бинарной системы, процессы самопроизвольного образования композитов.*

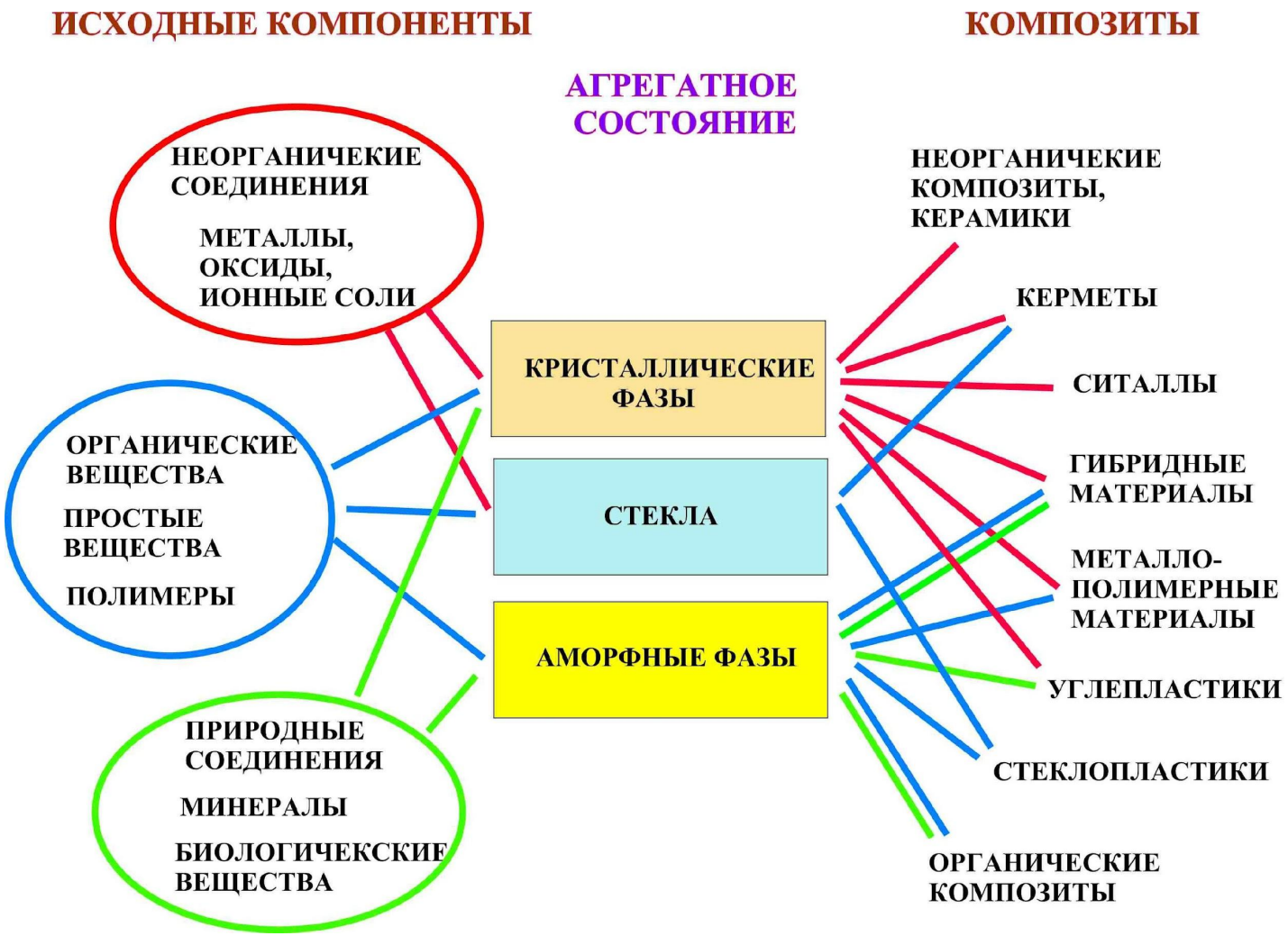
Что такое композиты и чем они отличаются от механических смесей?

- Композитом называется твердофазная гетерогенная система, свойства которой не описываются простыми правилами аддитивного смешения.
- Необычные (неаддитивные) характеристики композитов определяются двумя основными факторами:

  - морфологией композита, т.е. распределением частиц каждой фазы по размерам и взаимным пространственным расположением монофазных областей;

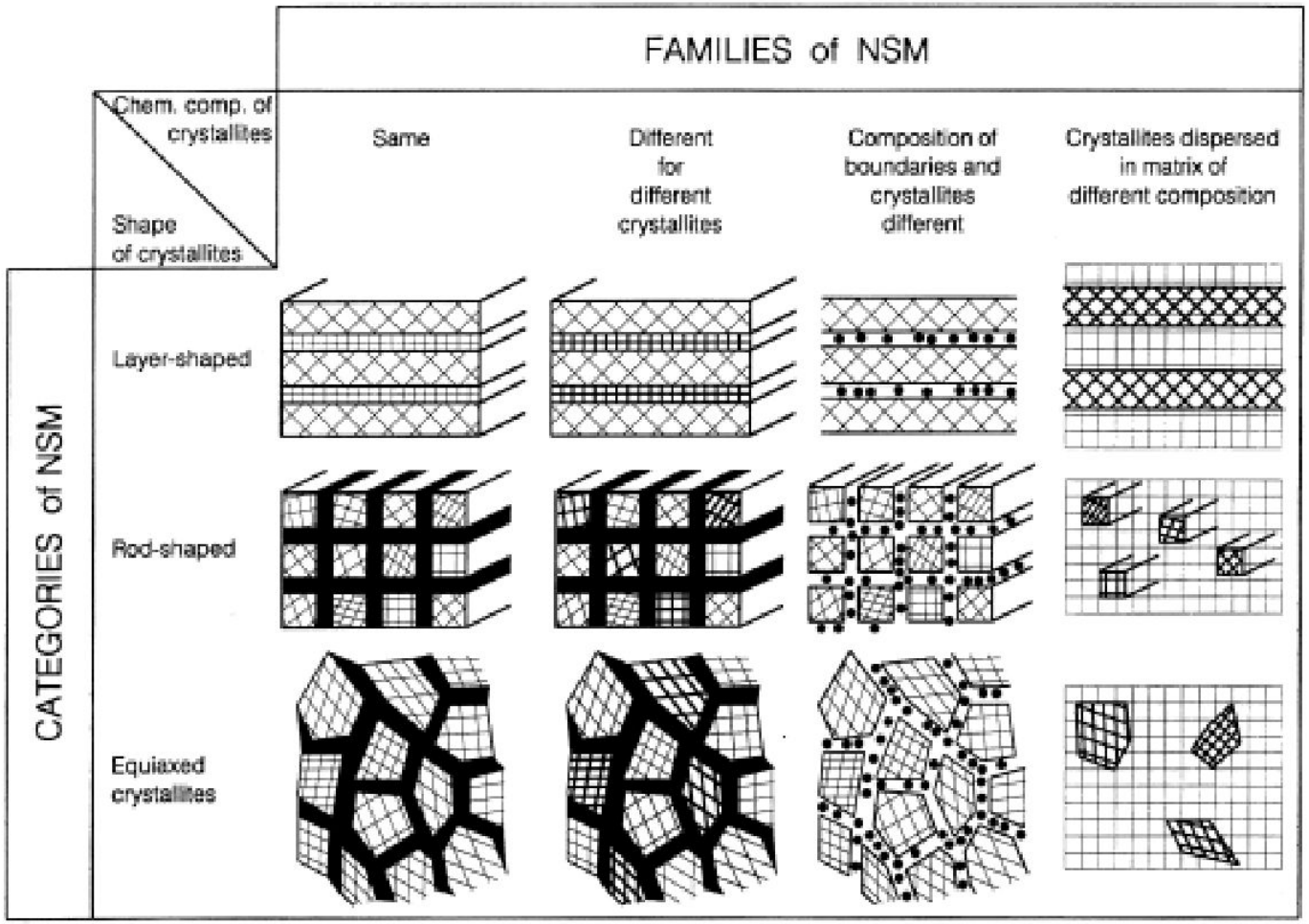
  - наличием границ раздела фаз (интерфейсов) межфазного поверхностного взаимодействия между компонентами.
- Композиты с характерным размером структурных элементов менее ~100 нм называются нанокомпозитами.

Классификация композитов



Композиты классифицируют по химическому типу, фазовому составу компонентов, морфологии, функциональности и т.д.

Классификация композитов и нанокомпозитов



H. Gleiter, 1995

Композиты можно разделить по характеру связности элементов на статистические трехмерные смеси, слоистые, столбчатые или волокнистые

Термодинамическое описание композитов и условия их стабильности

- Наиболее распространенным типом композитов являются композиты на основе двухкомпонентных систем.
- Стабильность композитов определяется общими условиями термодинамического равновесия в системе.
- Обычно концентрационную и температурную область стабильности композитов находят с помощью анализа диаграмм состояния: зависимости температур фазовых превращений от состава.

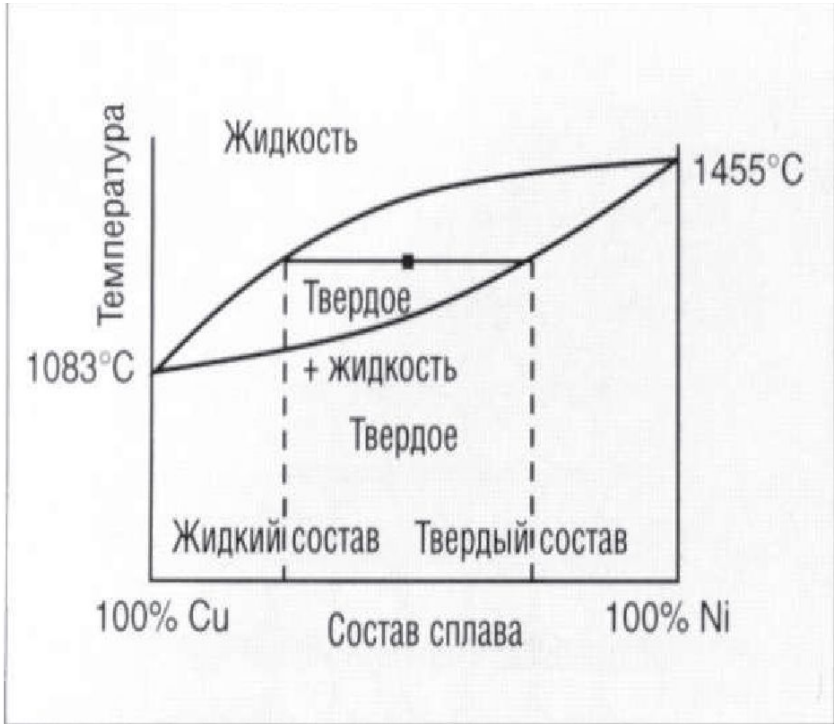
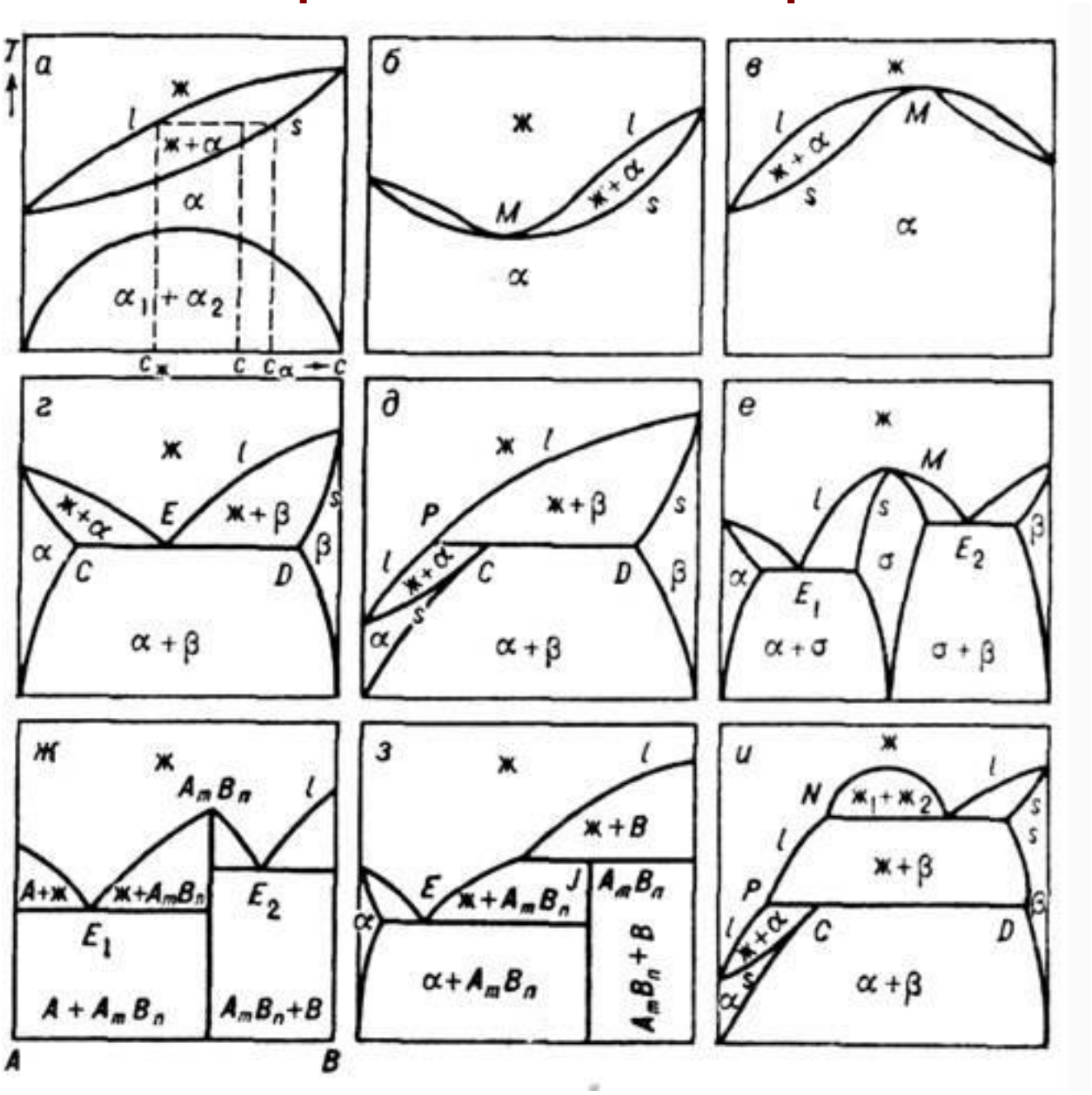


Диаграмма состояния бинарной системы с неограниченной взаимной растворимостью в жидком и твердом состояниях.

Типы фазовых диаграмм



Термодинамические условия стабильности композита.

- Значение энергии Гиббса G двухфазного композита, состоящего из фаз MX и A, при слабом межфазном взаимодействии можно приближенно считать равной сумме энергий Гиббса чистых компонентов:
  $G = G_{MX} + G_A$.
- В реальных поликристаллических образцах энергии G_{MX} и G_A будут зависеть не только от объемных параметров, но и от ряда дополнительных факторов.
- Считая, что наиболее существенный вклад в избыточную энергию Гиббса реальных чистых компонентов вносит их поверхностная энергия, выражение для G композита можно записать в виде
  $G = G_{MX} + G_A + G^S = (G_{MX}^0 + G_A^0) + (G_{MX}^S + G_A^S)$
  где G_{MX}^0 и G_A^0 – стандартные значения энергий Гиббса; G_{MX}^S и G_A^S – значения избыточной поверхностной энергии компонентов.
- При спекании такого композита произойдет укрупнение частиц и расслоение композита.

Термодинамические условия стабильности композита

- При наличии поверхностного взаимодействия между фазами в выражении для энергии Гиббса появляется дополнительный вклад член, G^S_{MX-A}, равный общему изменению энергии Гиббса гетерогенной системы при появлении в ней межфазных контактов

$$G = (G_{MX}^0 + G_{MX}^S) + (G_A^0 + G_A^S) + G^S_{MX-A} = (G_{MX}^0 + \gamma_{MX} \cdot A_{MX}) + (G_A^0 + \gamma_A \cdot A_A) + G^S_{MX-A}$$

где γ_{MX}, γ_A – значения удельной поверхностной энергии компонентов. Значение G^S_{MX-A} определяется выражением

$$G^S_{MX-A} = \gamma_{MX-A} \cdot A_{MX-A} + \Delta G_{MX}^{упр} + \Delta G_A^{упр},$$

где γ_{MX-A} – удельная поверхностная энергия межфазной границы; A_{MX-A} – площадь поверхности контакта между компонентами MX и A. При взаимодействии могут возникнуть упругие напряжения, которые дают вклад в энергию, равный $\Delta G^{упр}$. Общая энергия Гиббса композита будет равна

$$G = (G_{MX}^0 + \gamma_{MX} \cdot A_{MX} + \Delta G_{MX}^{упр}) + (G_A^0 + \gamma_A \cdot A_A + \Delta G_A^{упр}) + \gamma_{MX-A} \cdot A_{MX-A}$$

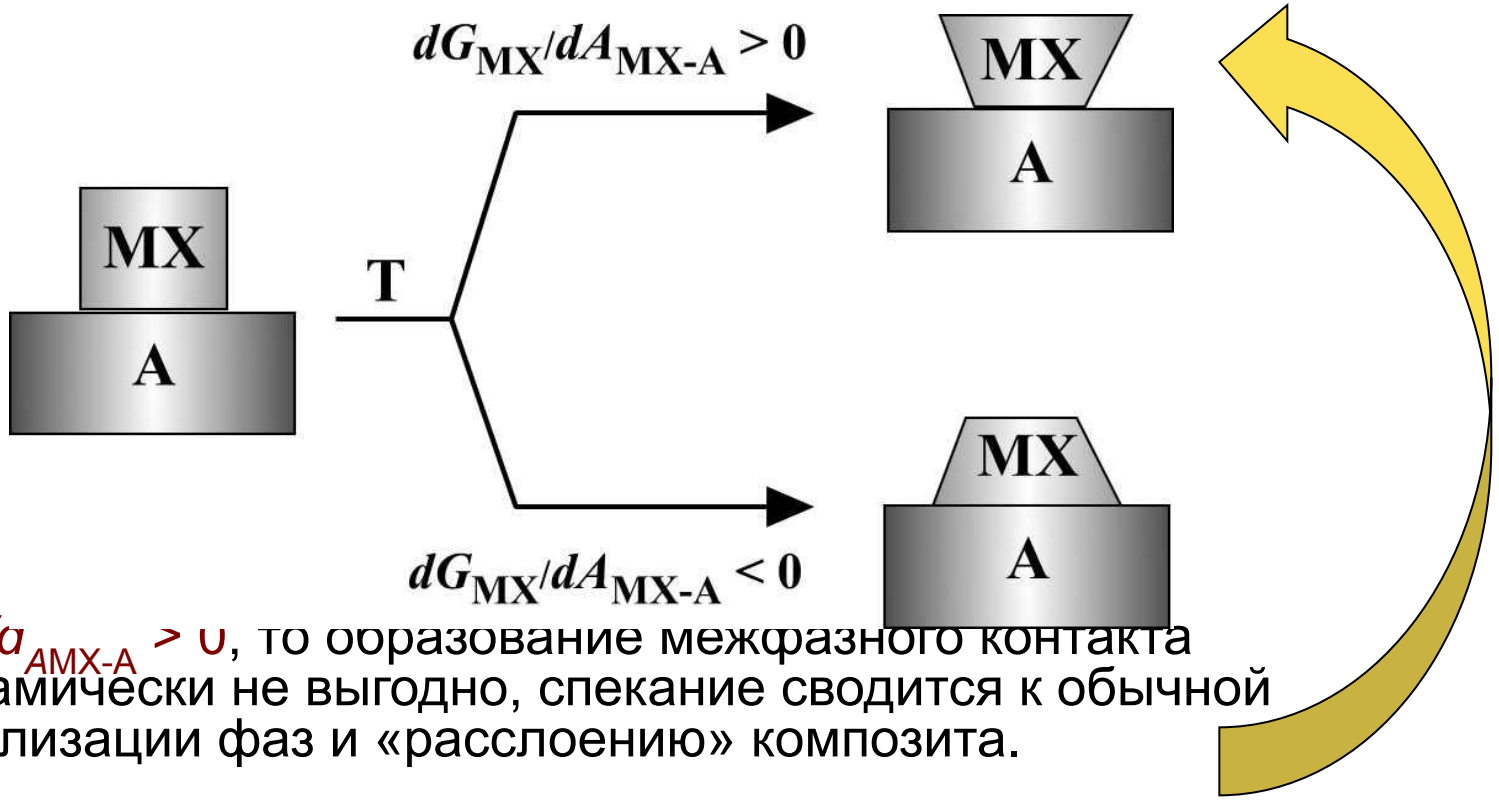
- Выражение для энергии Гиббса компонента MX в композите равно:

$$G_{MX} = G_{MX}^0 + \gamma_{MX} \cdot A_{MX} + \Delta G_{MX}^{упр} + \gamma_{MX-A} \cdot A_{MX-A}/2,$$

(принимая, что энергия межфазной границы, распределяется поровну между компонентами MX и A).

Термодинамические условия стабильности композита.

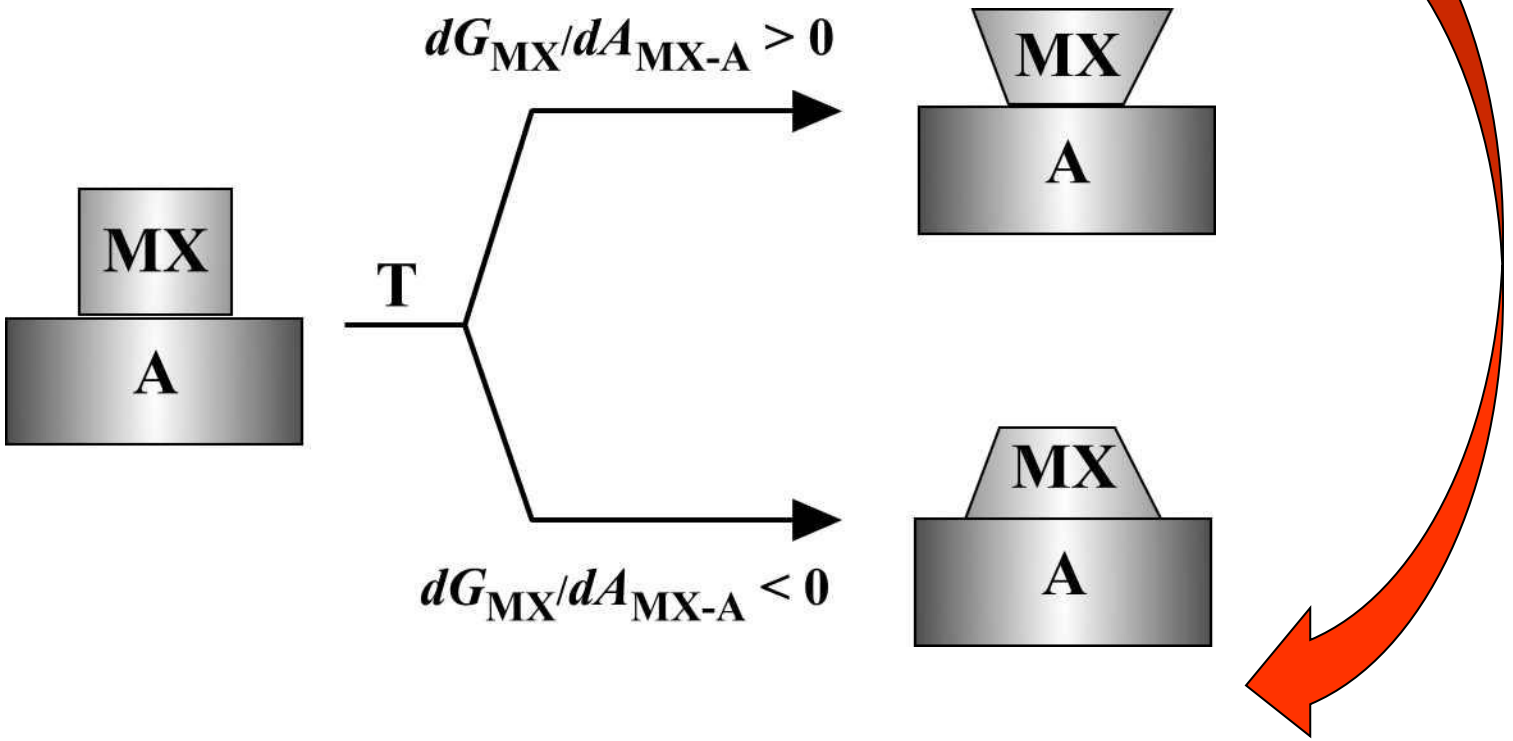
- При спекании смеси легкоплавкого компонента MX, характеризующегося более быстрыми коэффициентами самодиффузии, и частиц тугоплавкого соединения A может происходить как уменьшение, так и увеличение поверхности контакта фаз.
- Направление самопроизвольно протекающих процессов будет определяться знаком производной dG/dA_{MX-A} :



- - если $dG/a_{AMX-A} > 0$, то образование межфазного контакта термодинамически не выгодно, спекание сводится к обычной рекристаллизации фаз и «расслоению» композита.

Термодинамические условия стабильности композита.

- - При $dG/d_{AMX-A} < 0$ процесс образования межфазного контакта является термодинамически выгодным. Этот случай представляется наиболее интересным для химии твердого тела, так как спекание сопровождается увеличением площади межфазного контакта A_{MX-A}.



Термодинамические условия стабильности композита.

- Выражая величину $\gamma_{MX\text{-}A}$ через свободную энергию адгезии, γ_a:

$$\gamma_a = \gamma_{MX} + \gamma_A - \gamma_{MX\text{-}A},$$

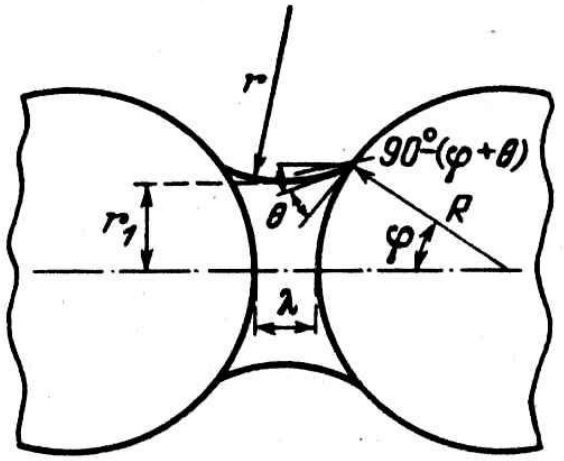
можно найти изменение энергии Гиббса композита при увеличении площади межфазного контакта на величину $dA_{MX\text{-}A}$:

$$dG/dA_{MX\text{-}A} = \gamma_{MX} \cdot (dA_{MX}/dA_{MX\text{-}A}) + \gamma_A \cdot (dA_A/dA_{MX\text{-}A}) + \gamma_{MX} + \gamma_A - \gamma_a$$

- Механизм припекания, – образования и роста поверхности раздела фаз, подробно рассмотрен в работах Пинеса и Гегузина, из которых следует, что механизм и кинетика припекания будут различны, в двух случаях, которые определяются условиями

$$\gamma_a < 2 \cdot \gamma_{MX}$$
$$\gamma_a > 2 \cdot \gamma_{MX}$$

- В первом случае между двумя крупинками устанавливается перешеек, форма и разме которого определяются начальной морфологией частиц и абсолютными величинами γ_{MX}, γ_A и γ_a (см. рисунок)



- Второй случай – условие полного растекания Гиббса-Смита (образование стабильных пленок)

Факторы, оказывающие влияние на адгезию между компонентами композита

- Для обеспечения стабильного контакта между фазами необходимо, чтобы абсолютное значение энергии адгезии было бы достаточно высоким. Энергия адгезии может быть рассчитана по теории Гамакера – де Бура:

$$\gamma_a = 2 \cdot (\gamma_{MX}^{d} \cdot \gamma_A^{d})^{1/2} + \gamma_{MX\text{-}A}'$$

где γ_{MX}^{d} и γ_A^{d} - вклад дисперсионных сил в поверхностную энергию компонентов MX и A, соответственно.

- В отсутствие двойных электрических слоев можно приближенно оценить величины γ_a с помощью модели "слабых граничных слоев", согласно которой работа адгезии равна среднему геометрическому:

$$\gamma_a \approx (W_1 \cdot W_2)^{1/2} = 2 \cdot (\gamma_{MX} \cdot \gamma_A)^{1/2}$$

- Приближенная оценка значений поверхностной энергии с помощью метода разорванных связей Гаркинса показывает, что в ряду изоструктурных соединений γ увеличивается пропорционально энергии кристаллической решетки и зависит от типа плоскости.
- Сравнение значений γ ~ 100 – 300 эрг/см^2 для галогенидов щелочных металлов со значениями удельной поверхностной энергии для оксидов Al_2O_3, FeO, MgO и SiO_2, γ ~ 600 – 1200 эрг/см^2, указывает на то, что условие смачивания должно выполняться для композитов, состоящих из ионных галогенидов и тугоплавких оксидов, включая оксид алюминия.