

Новые материалы для химических источников тока

Д.М.Иткис, Д.А.Семенов,
А.М.Скундин, Т.Л.Кулова,
Е.А.Гудилин, Е.А.Померанцева,
А.В.Григорьева, Ю.Д.Третьяков

Факультет наук о материалах,
химический факультет МГУ,
Научно-образовательный
центр по нанотехнологиям
МГУ им.М.В.Ломоносова

Воронеж, 2009



www.nanometer.ru
www.fnm.msu.ru

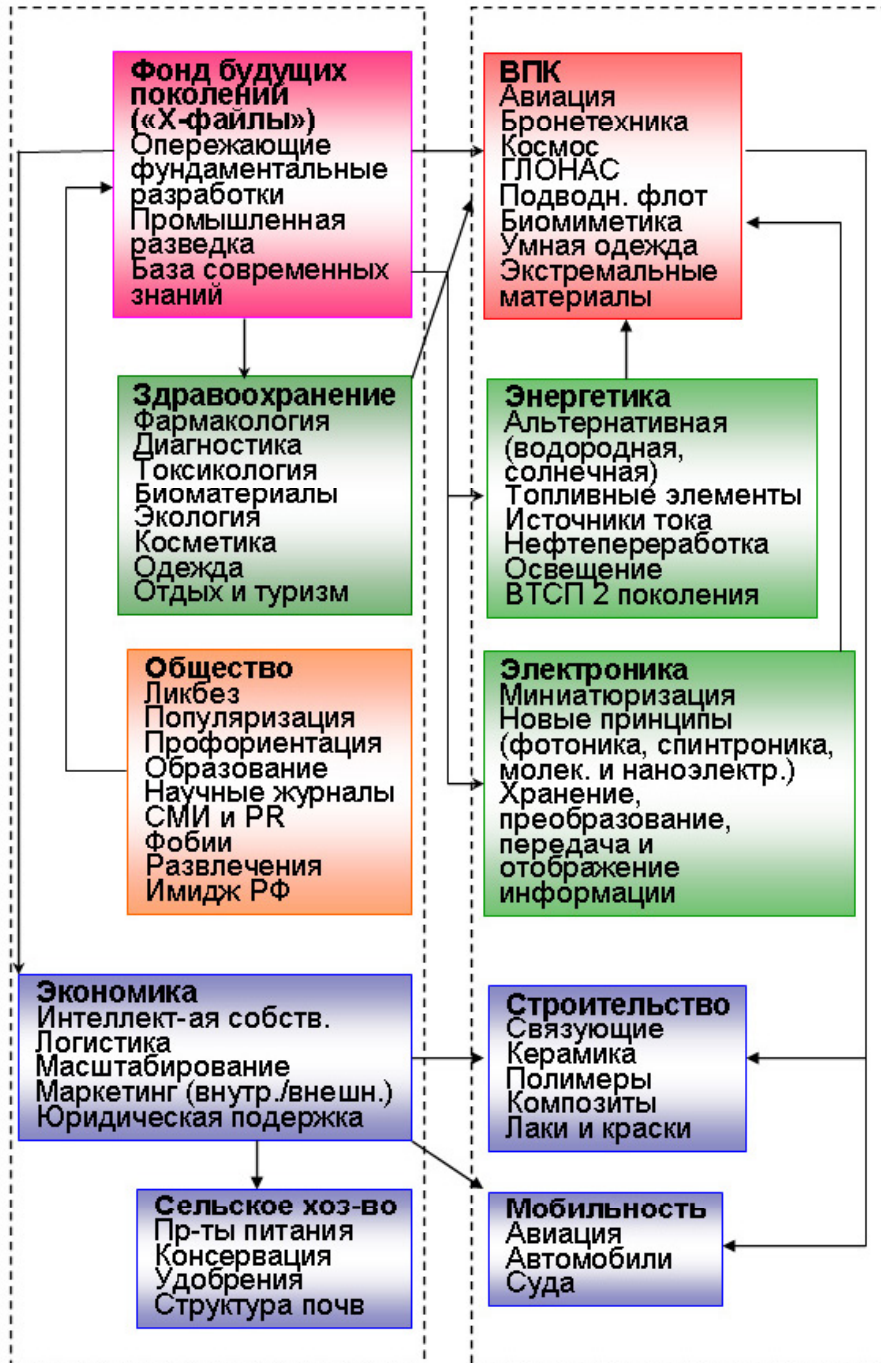
«Гномья» эпоха



Вглубь

Ключ-замок

NANNOΣ



Фундаментальные направления исследований

- **Фундаментальные химические, физико-химические и механические особенности наносостояния**, включая влияние размерного фактора, анизотропии и размерности, морфологические и структурные особенности наноструктур
- **Новые подходы к созданию наноматериалов**, включая процессы самосборки и самоорганизации
- **Исследование взаимодействий в ансамблях наночастиц**
- **Моделирование наноматериалов и процессов их формирования**

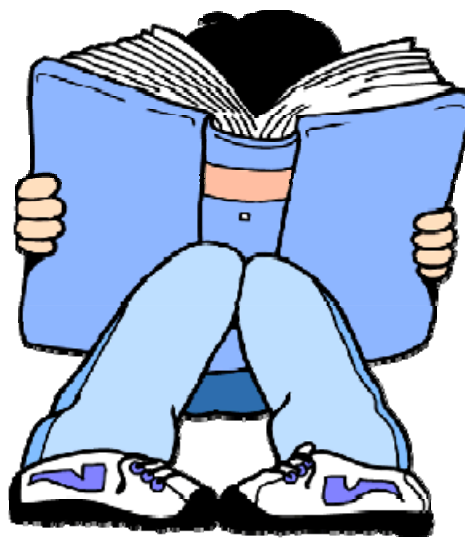
Три наностратегии



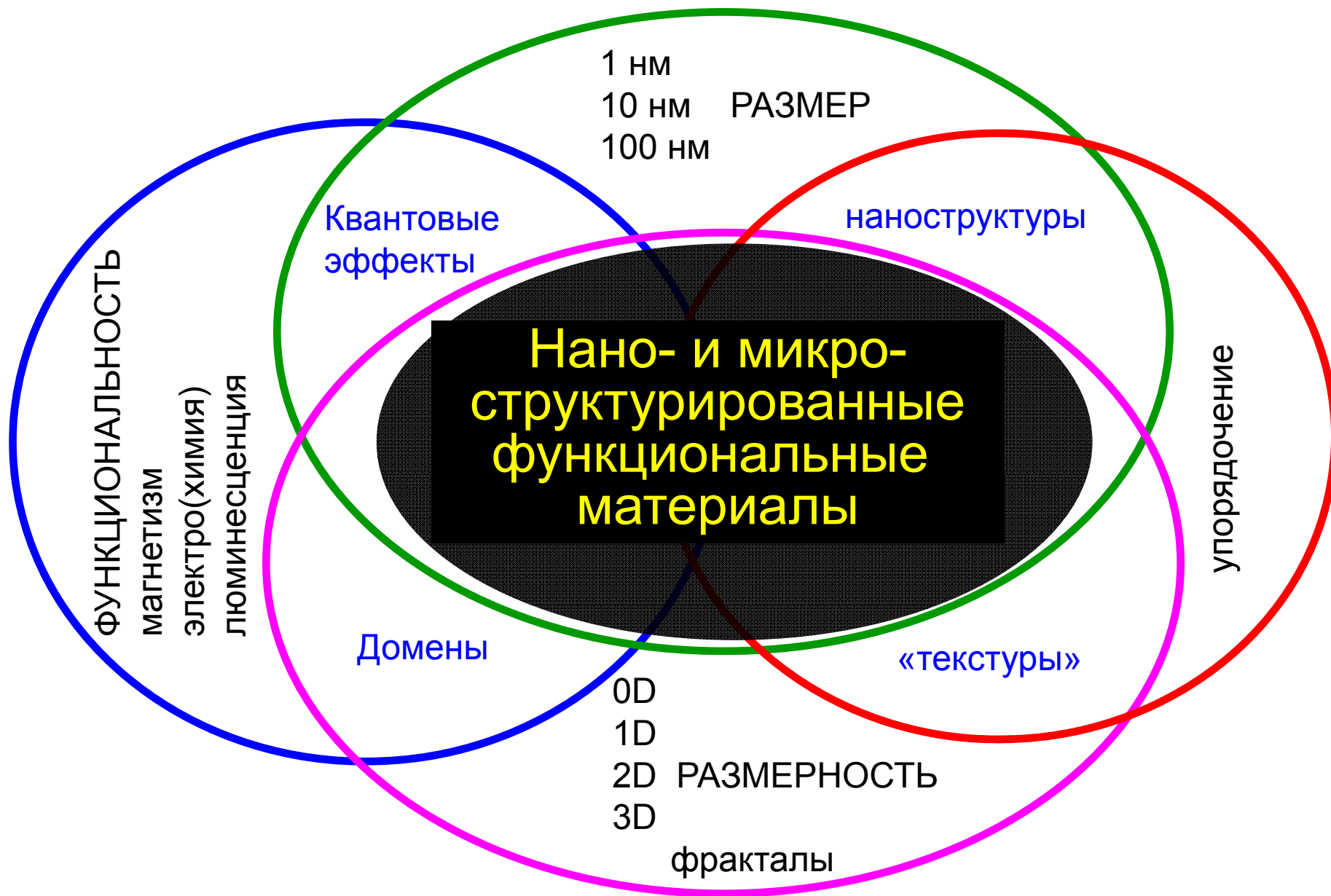
Физик: измерить и смоделировать

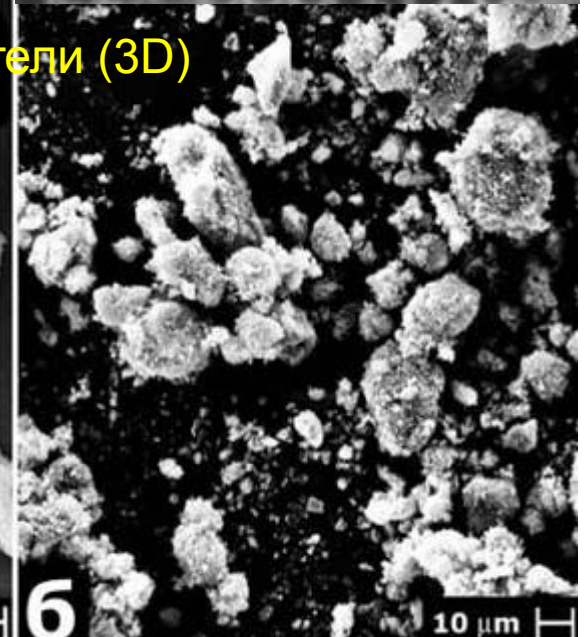
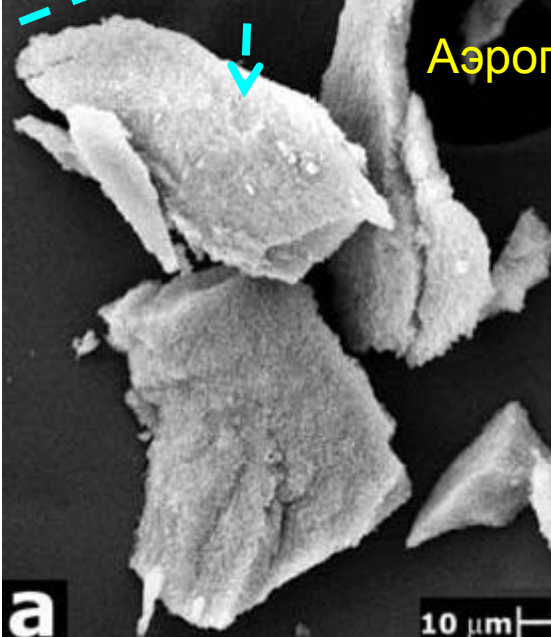
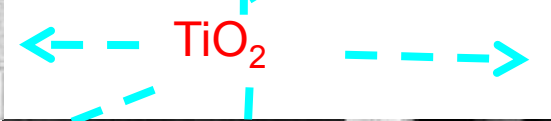
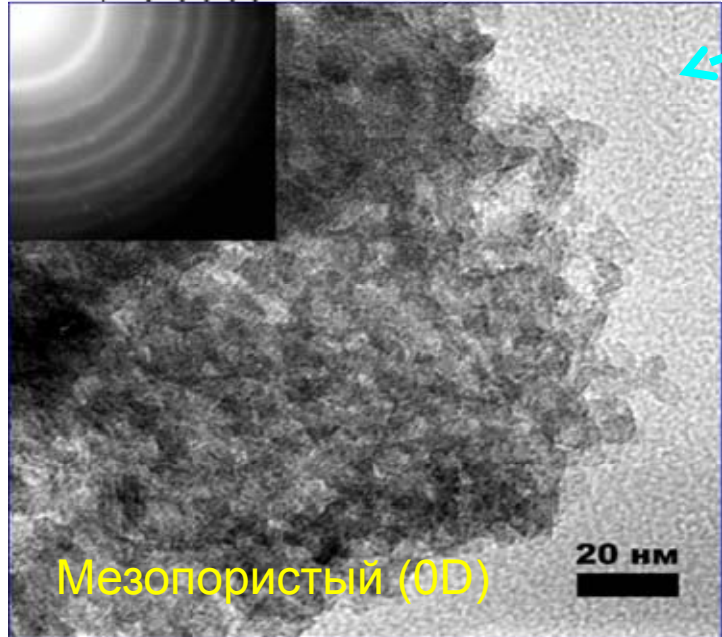
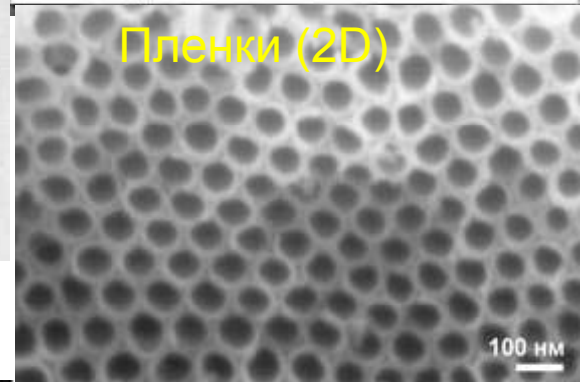
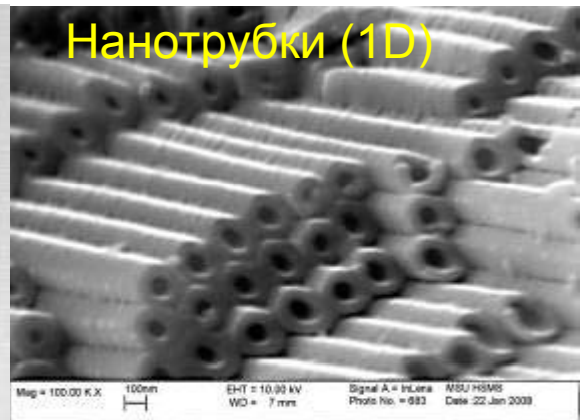
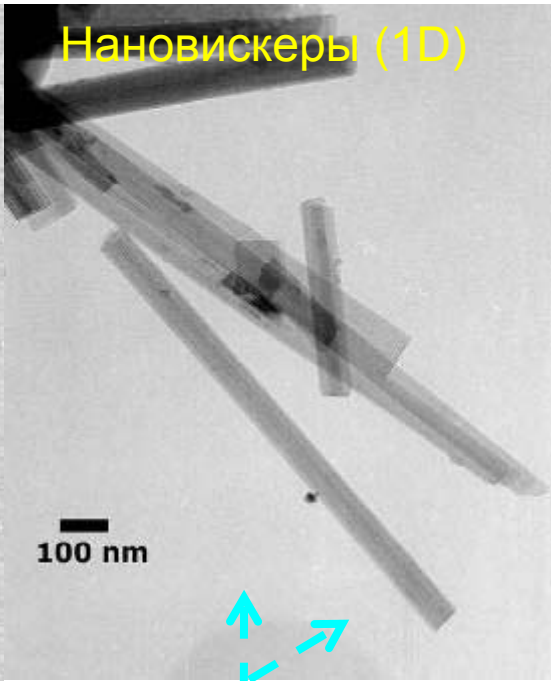
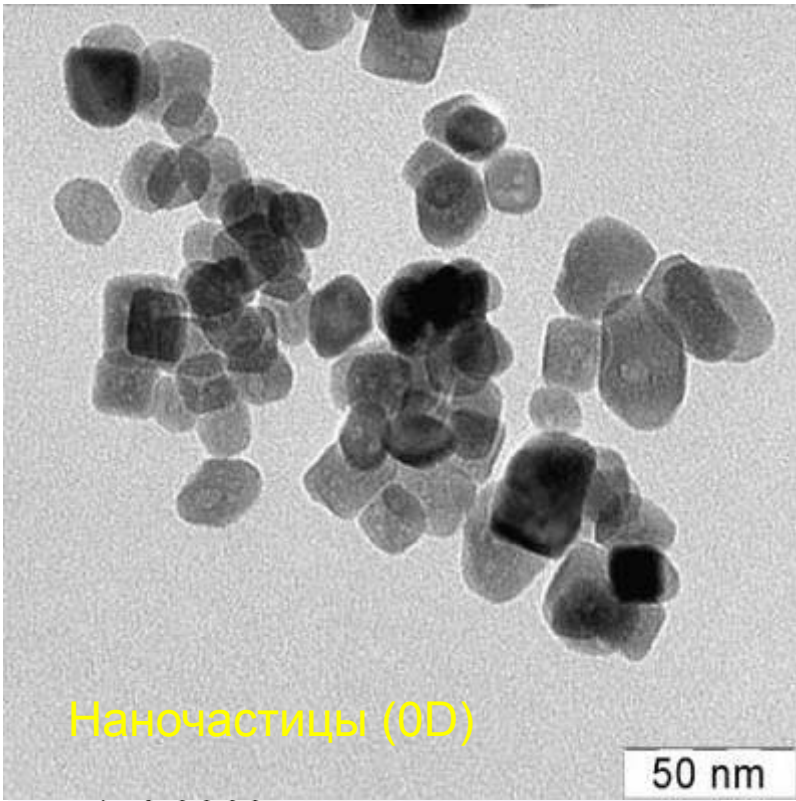


Химик: увидеть и понять

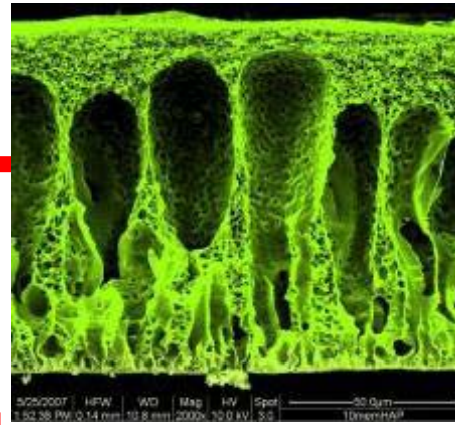


Биолог: найти в справочнике

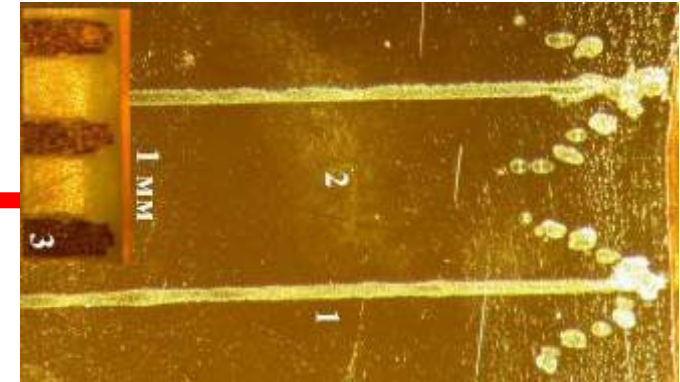




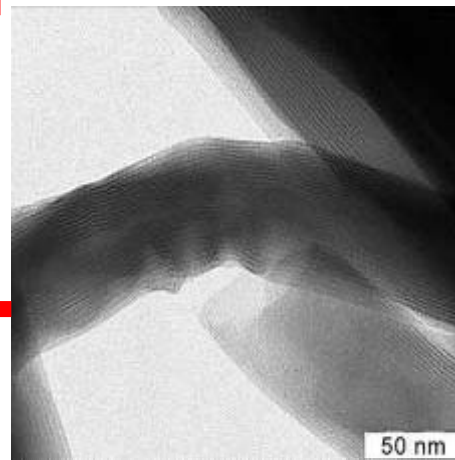
- Объемные (3D) наноструктурированные материалыЖ: металлы и сплавы с ультрамикрочернистой структурой, нанокерамика



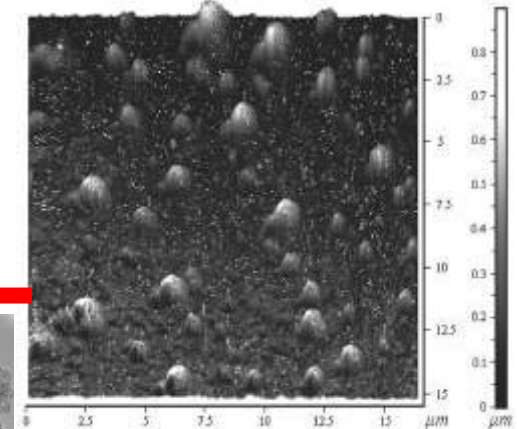
- Наноструктурированные планарные материалы 2D: пленки и покрытия, нанопечатная литография, самособирающиеся монослои



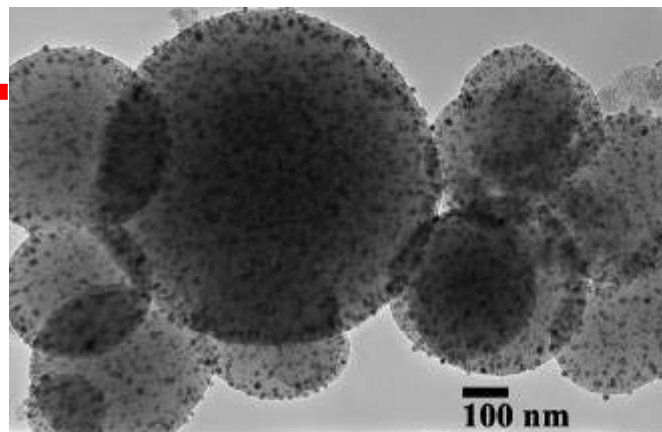
- Наноструктурированные (1D) материалы: нанотрубки, нановолокна, наноагрегаты и нанопроволоки



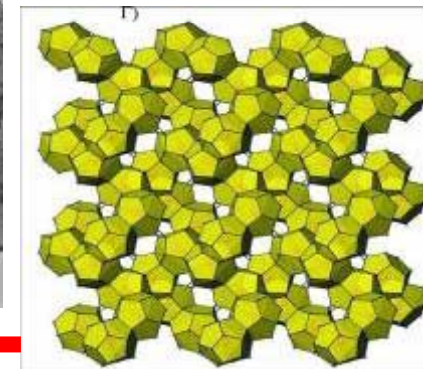
- Нанодисперсные (0D) материалы: нанопорошки, нанокристаллы, квантовые точки



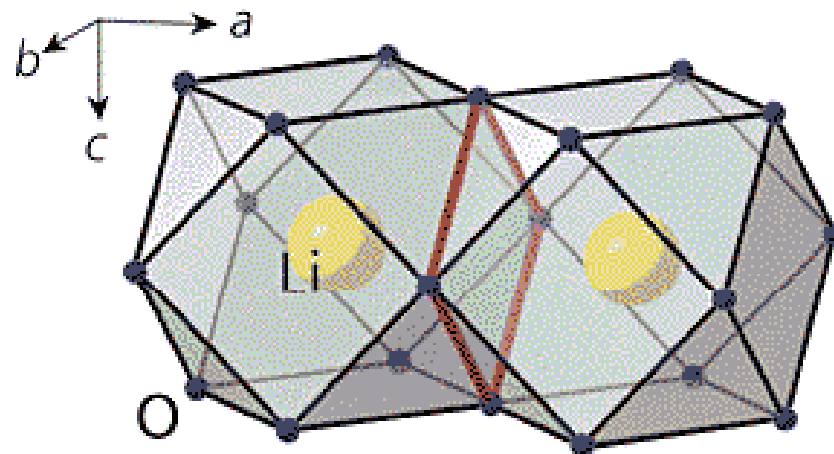
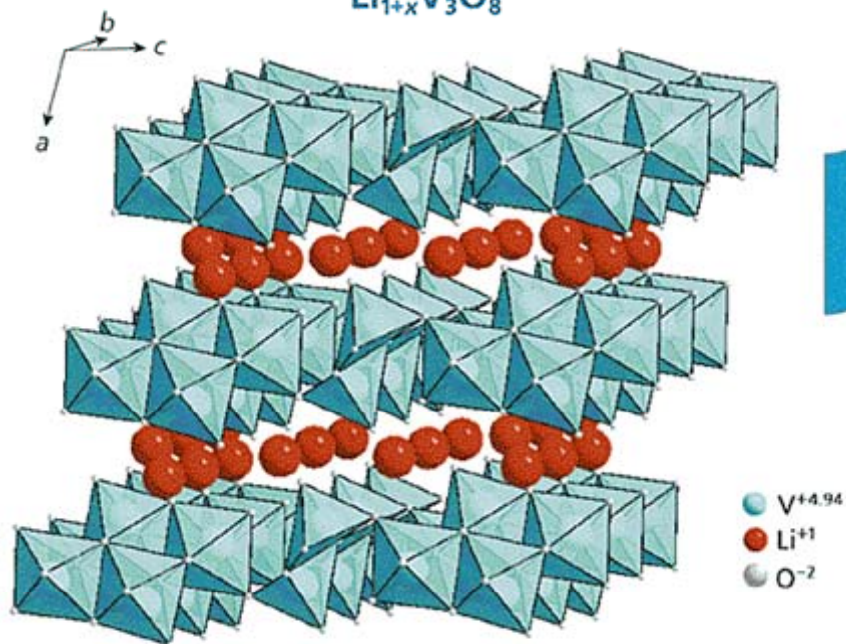
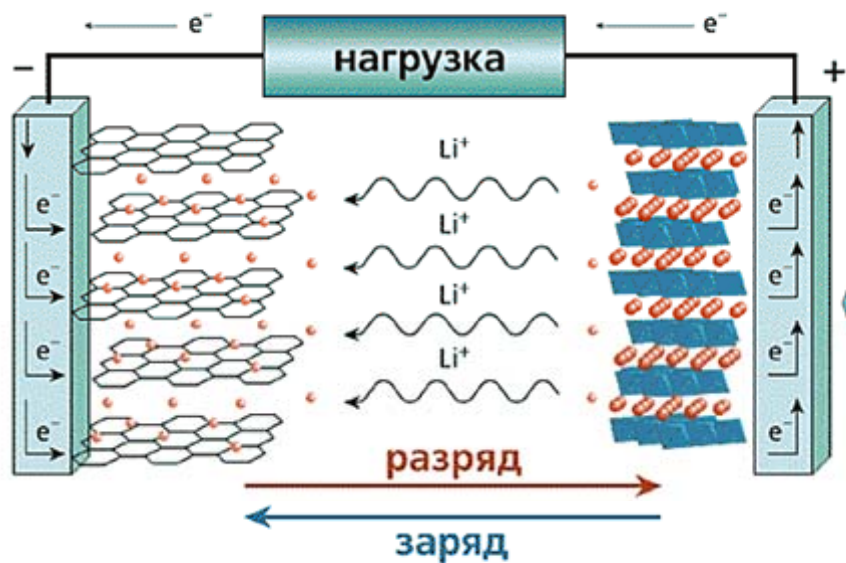
- Наноконпозиты: наноструктурированные матрицы, наночастицы в керамической, металлической или полимерной матрице



- Супрамолекулярные материалы

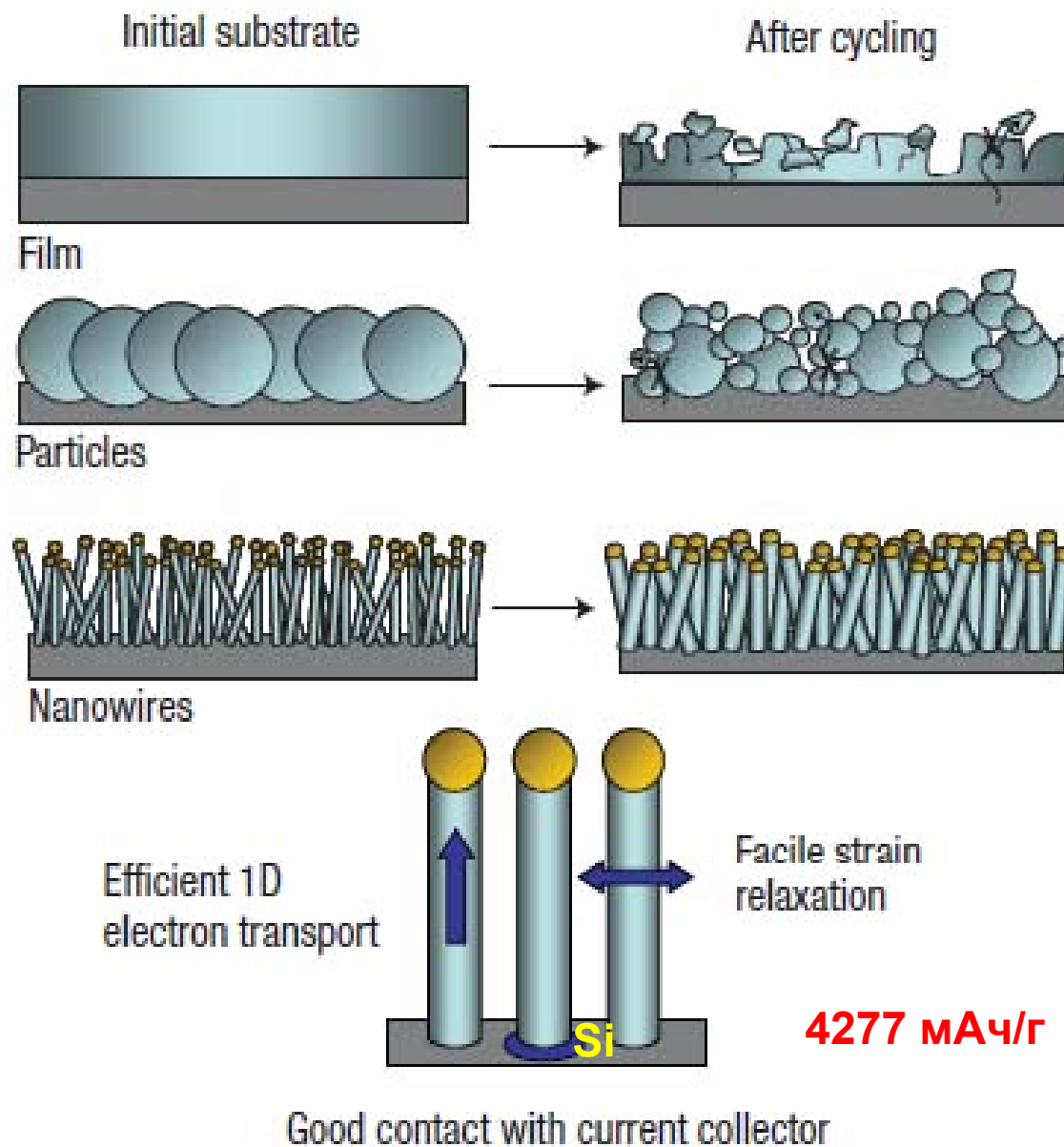
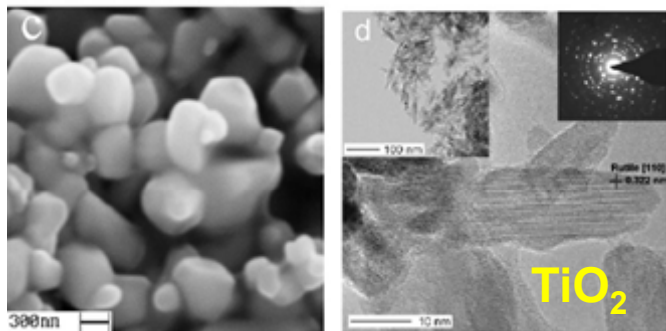
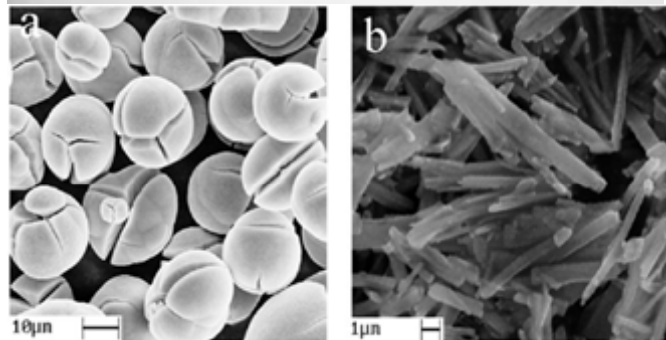
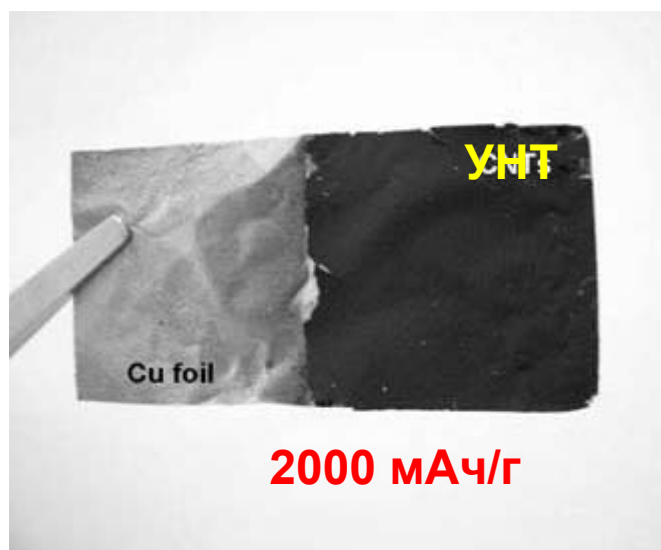


Аккумулятор

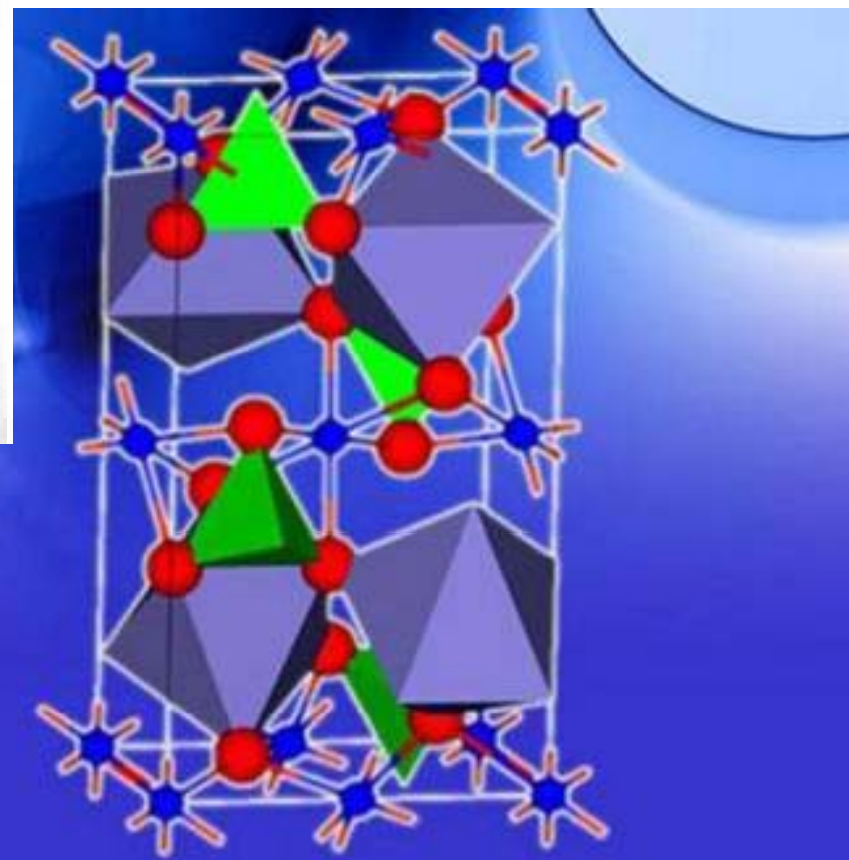
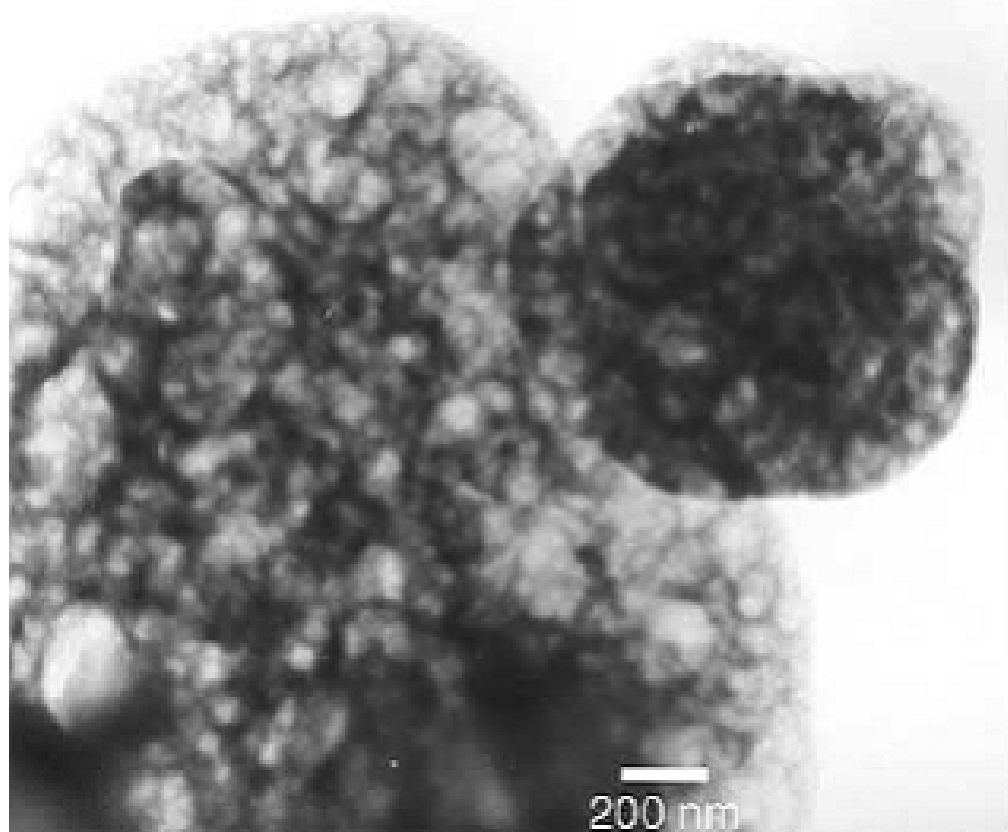


- Системы с высоким потенциалом полуреакции
- Высокая емкость
- Высокая площадь поверхности для быстрой перезарядки
- Сохранение свойств при циклировании
- Малая токсичность и невысокая стоимость
- Удобная морфология, позволяющая изготавливать электроды различной формы

Анодные материалы Li ХИТ



LiFePO₄



Прогресс ХИТ

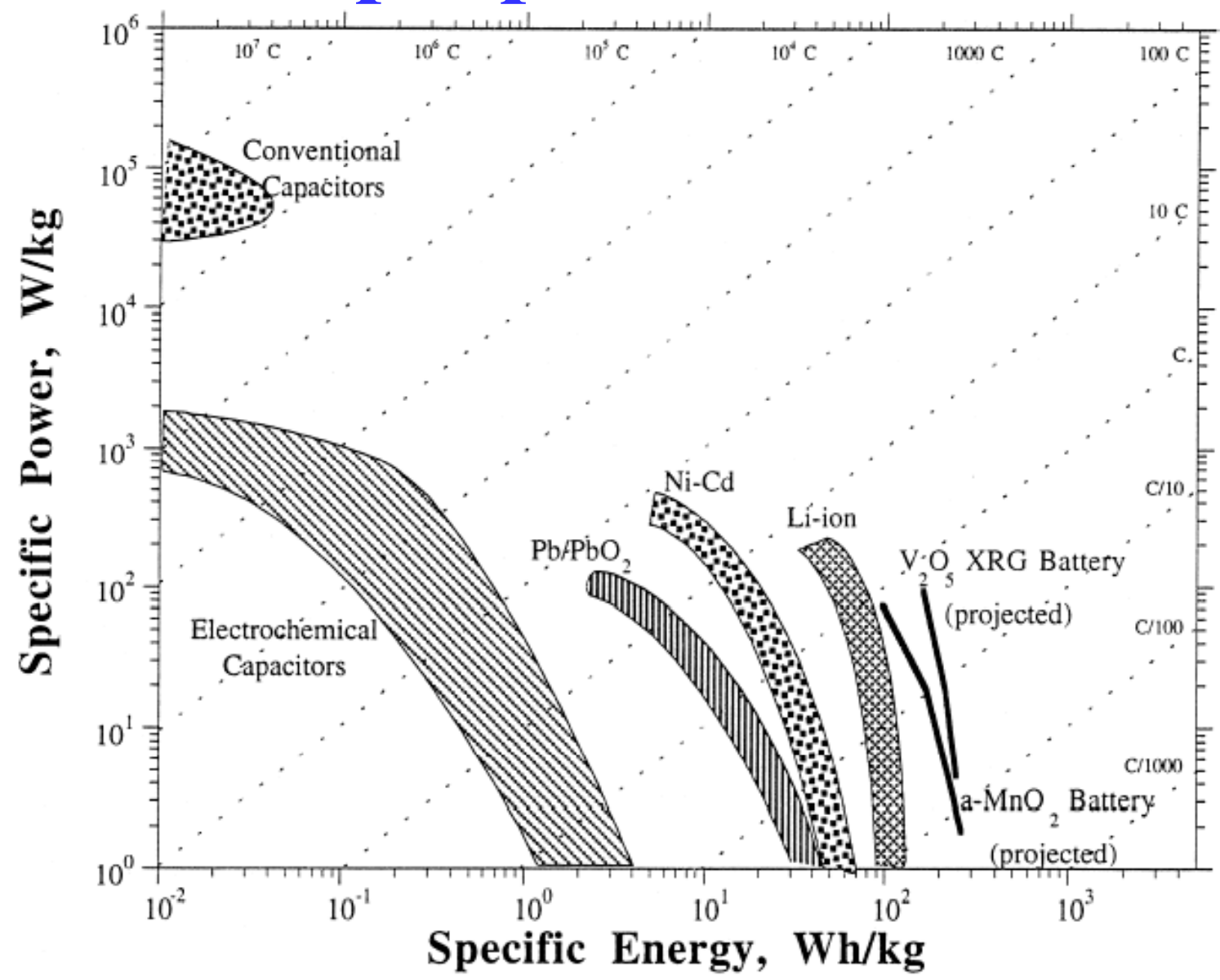


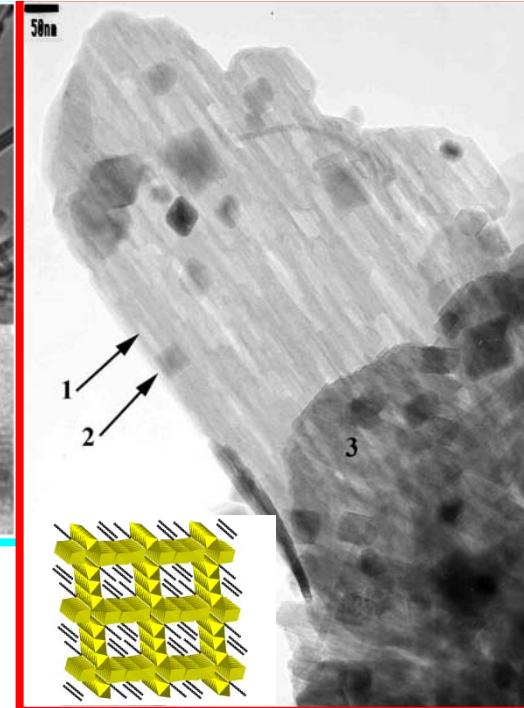
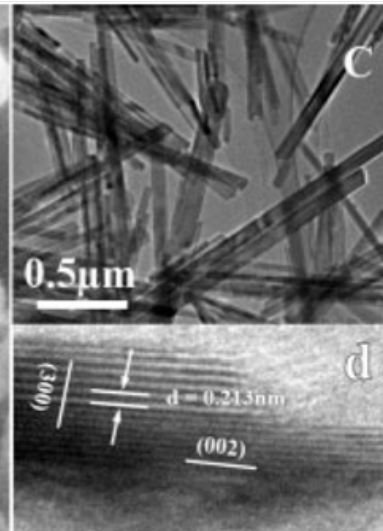
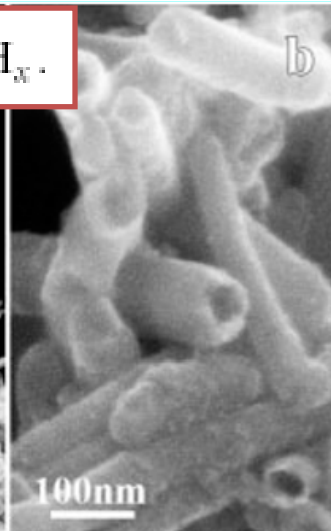
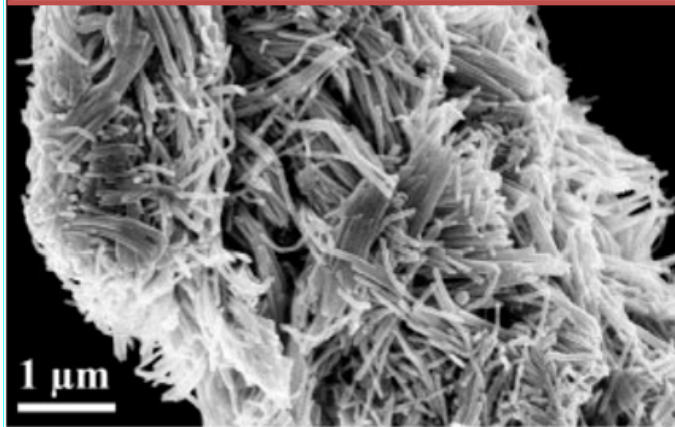
Fig. 4. Ragone plots of projected batteries based on V₂O₅ XRG and a-MnO₂, and commercial batteries and capacitors.

Преимущества Li XИТ

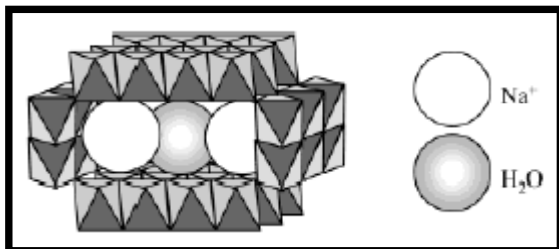
- 1. Напряжение ~ 4 В (в 3 раза выше, чем для гидридных)
 - 2. Малая степень саморазряда (2-10% в месяц)
 - 3. Хорошая циклируемость (1000 циклов)
 - 4. Температурный диапазон $-20 \dots 60^{\circ}\text{C}$
 - 5. Время работы ~ 5 лет
 - 6. Малый эффект памяти
-
- Применение: сотовые телефоны, компьютеры, военные применения (телекоммуникация, спутники), гибридные двигатели

Почему это интересно

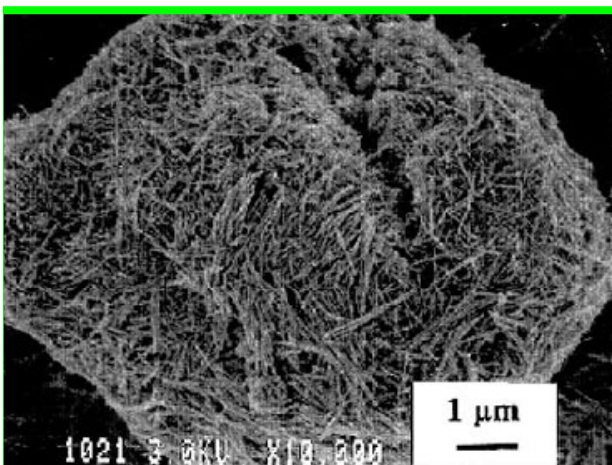
- Вопросы неорганической, органической, физической химии
- Новые типы взаимодействий (гибридные материалы)
- Новые структуры
- Новые микроструктуры
- Размерные эффекты (наноионика)
- Электрофизика и электрохимия
- **Огромный рынок, где РФ нет и в помине**



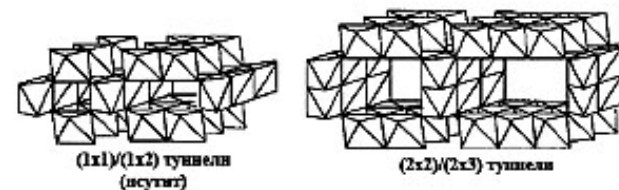
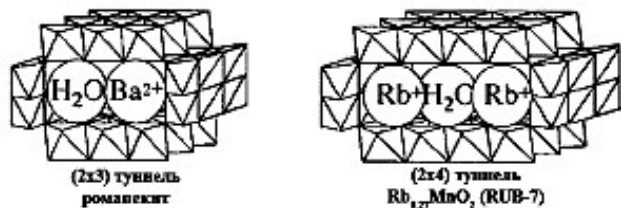
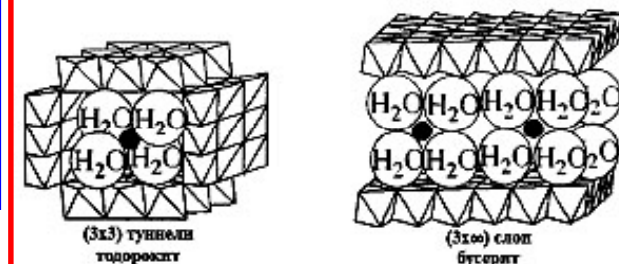
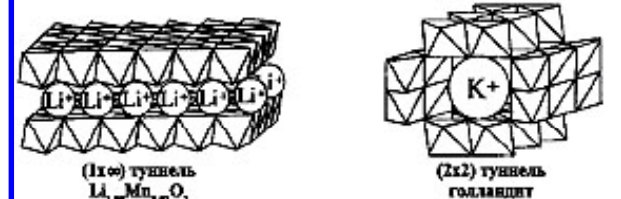
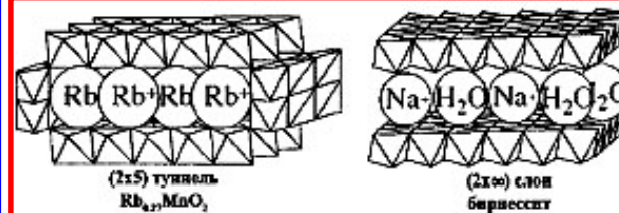
Катодные материалы



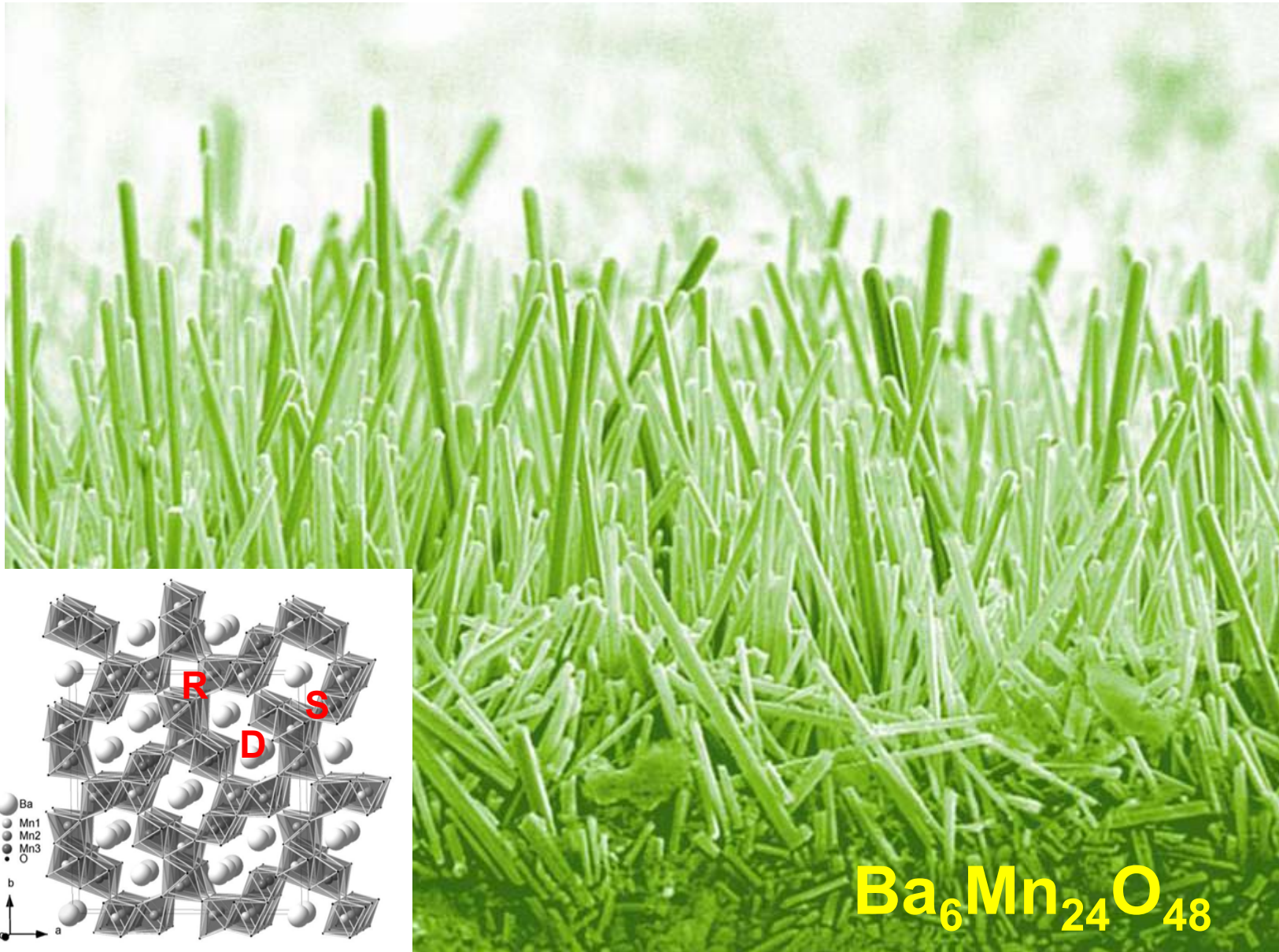
Катализ



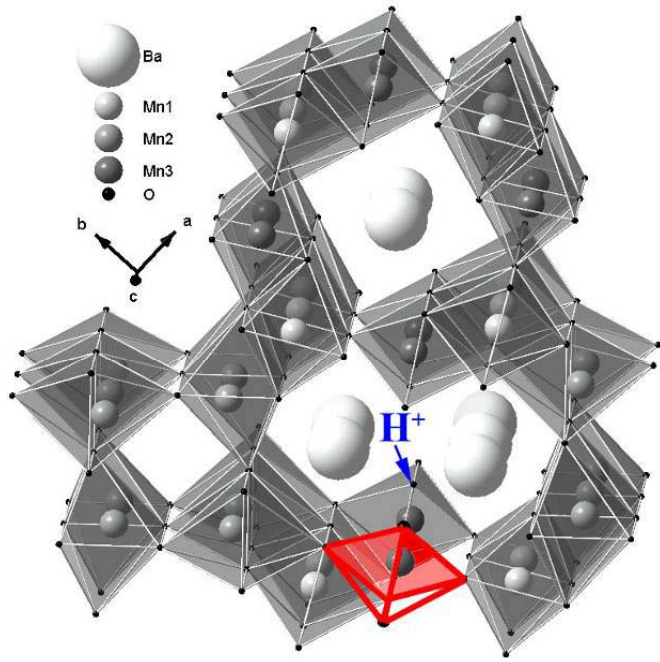
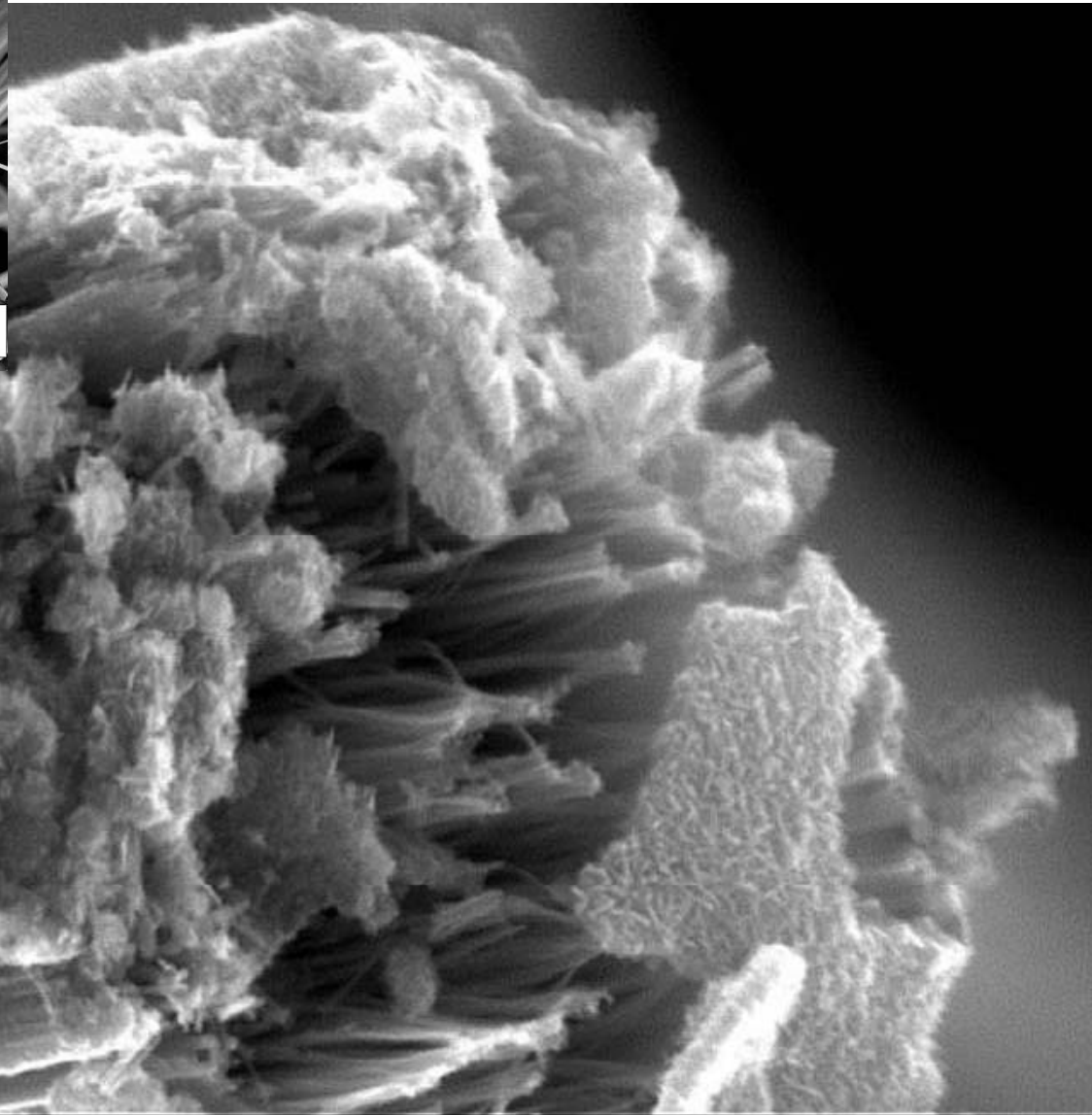
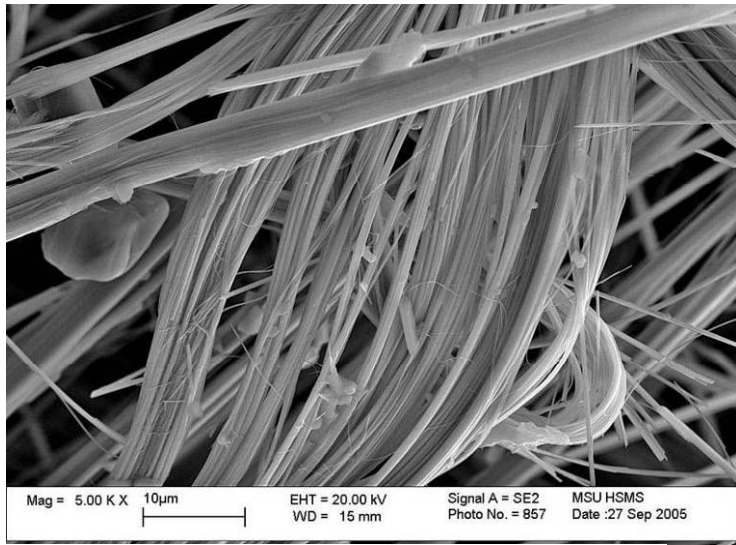
Молекулярные сита, сорбенты



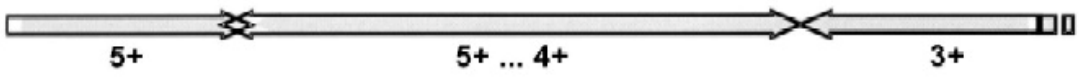
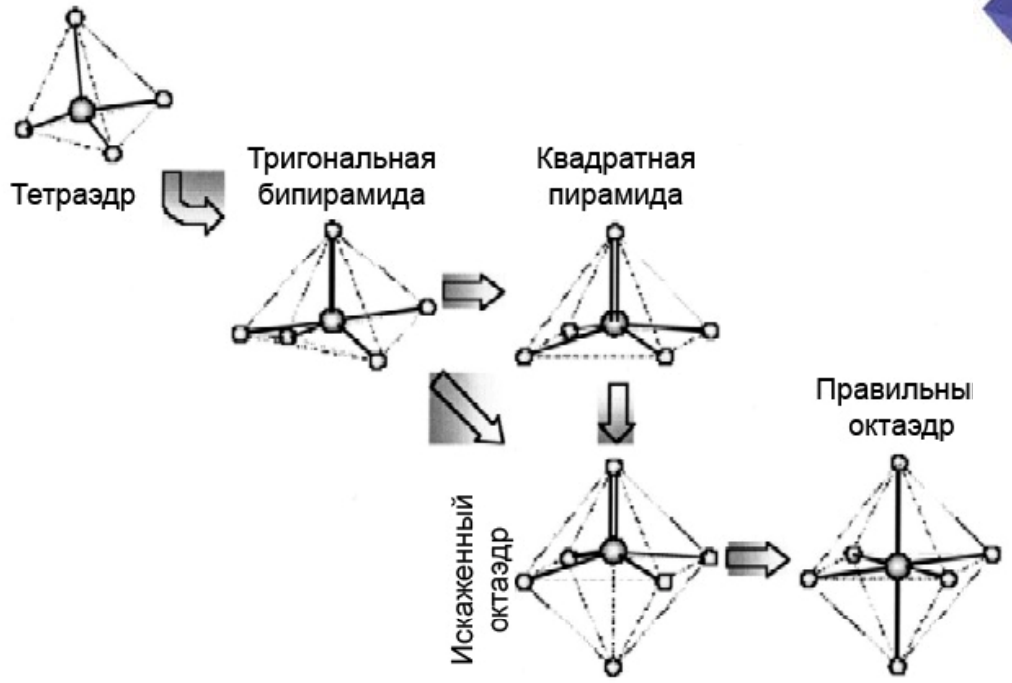
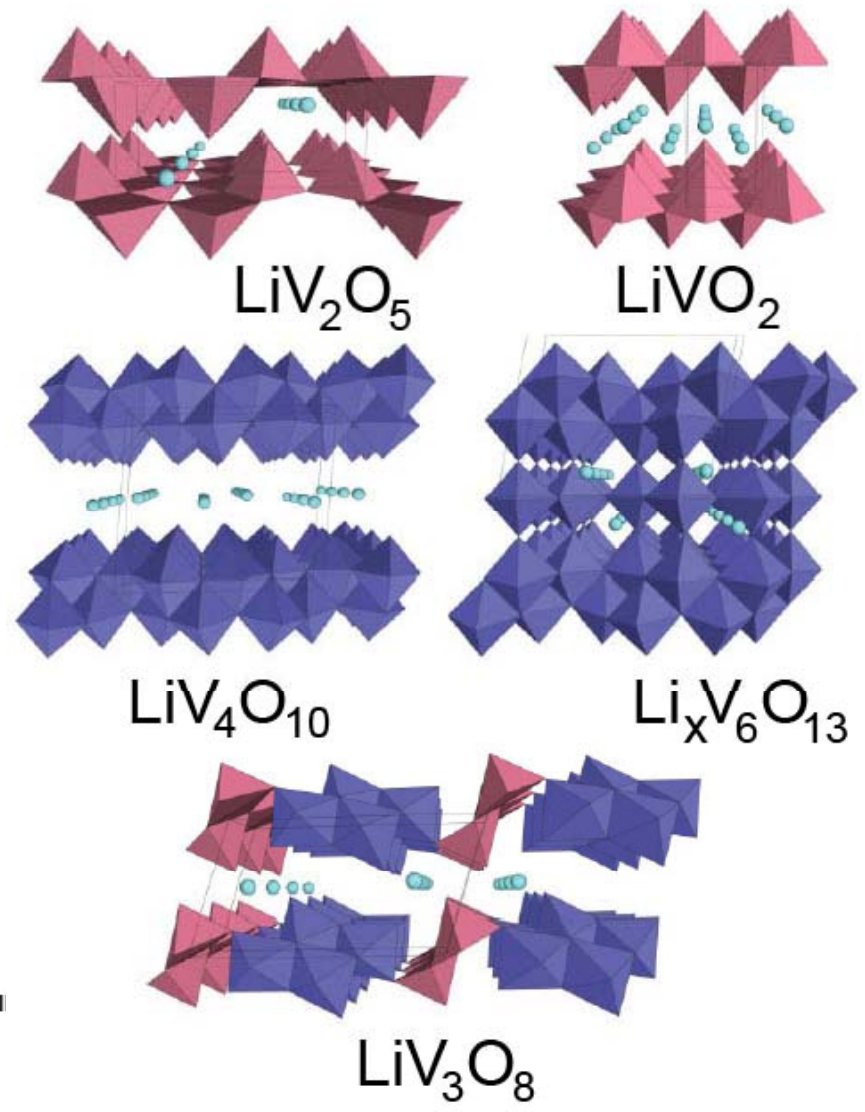
Манганитные вискеры



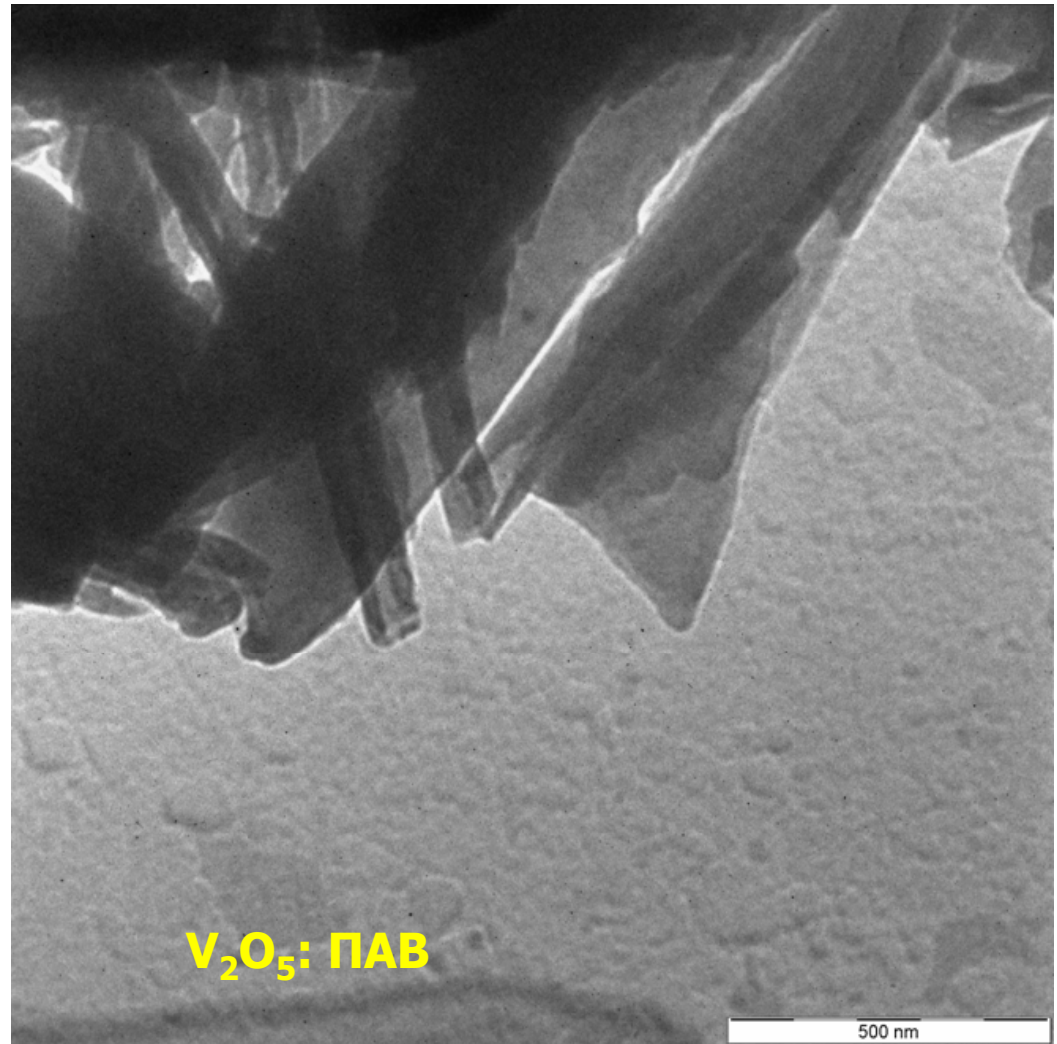
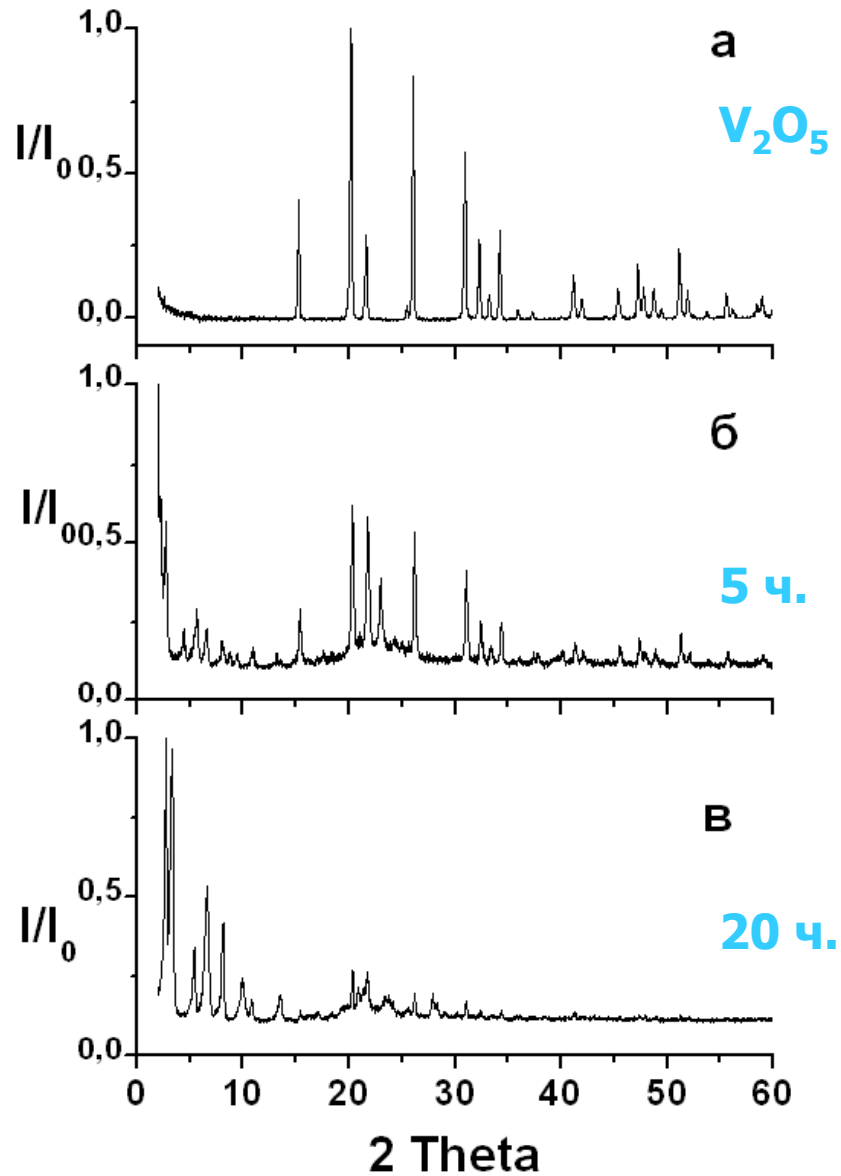
Нановискеры



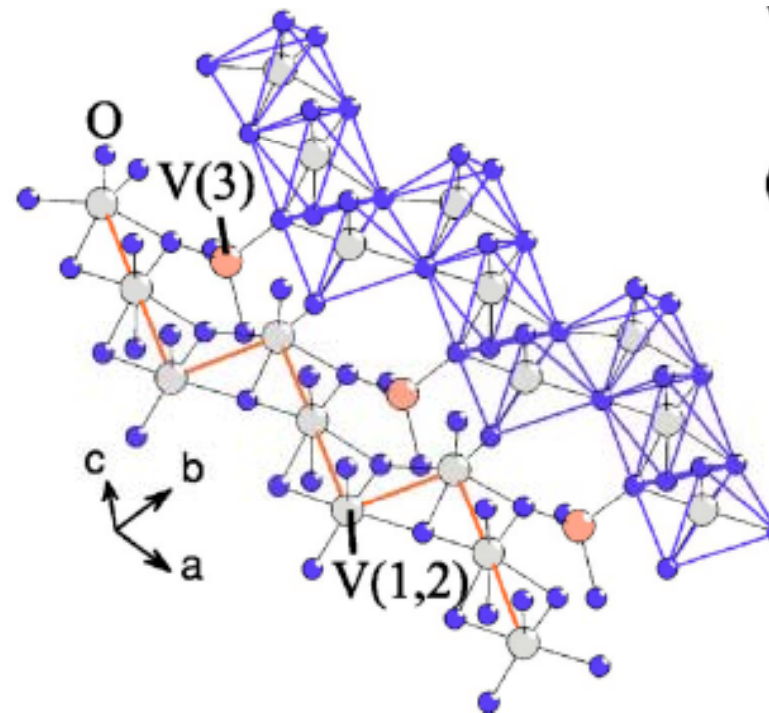
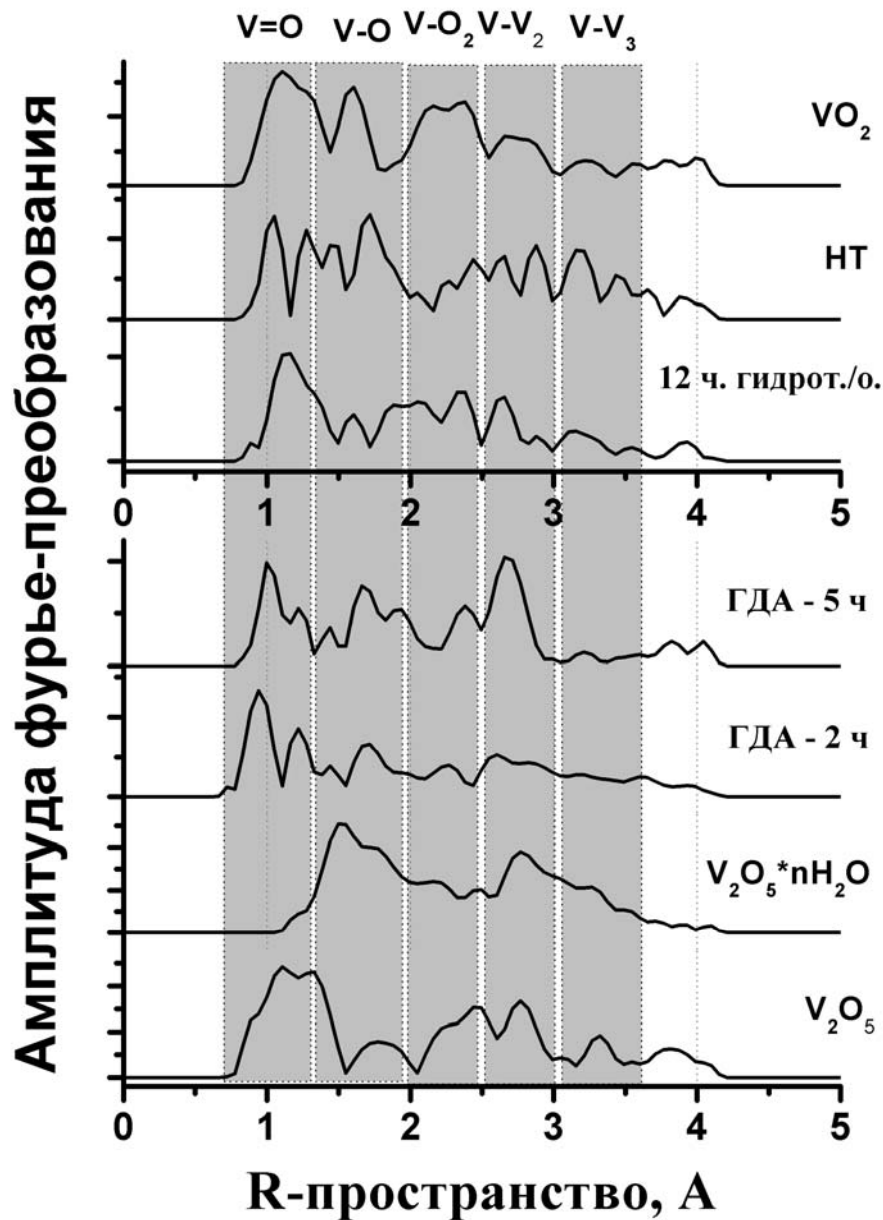
Кристаллохимия ОКСИДНЫХ соединений ванадия



Прекурсоры нанотрубуленов

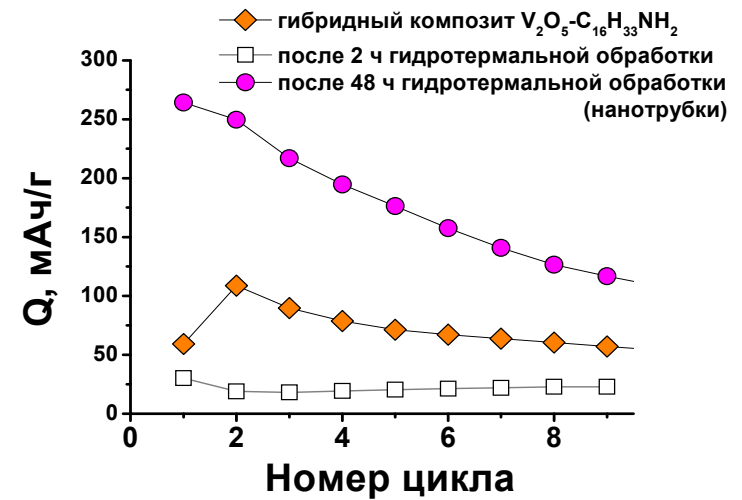
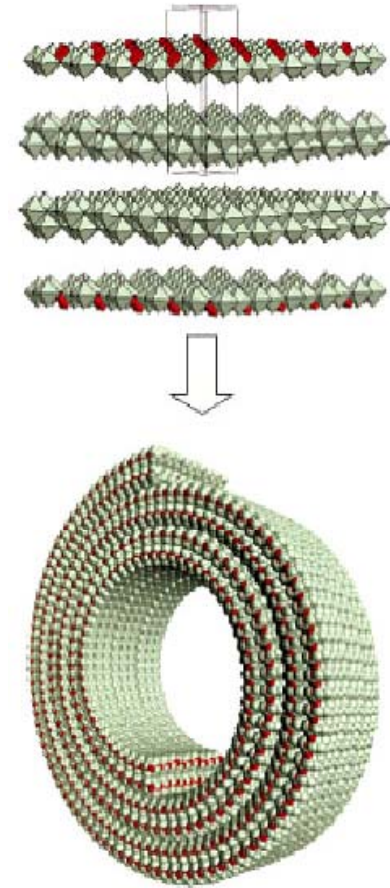
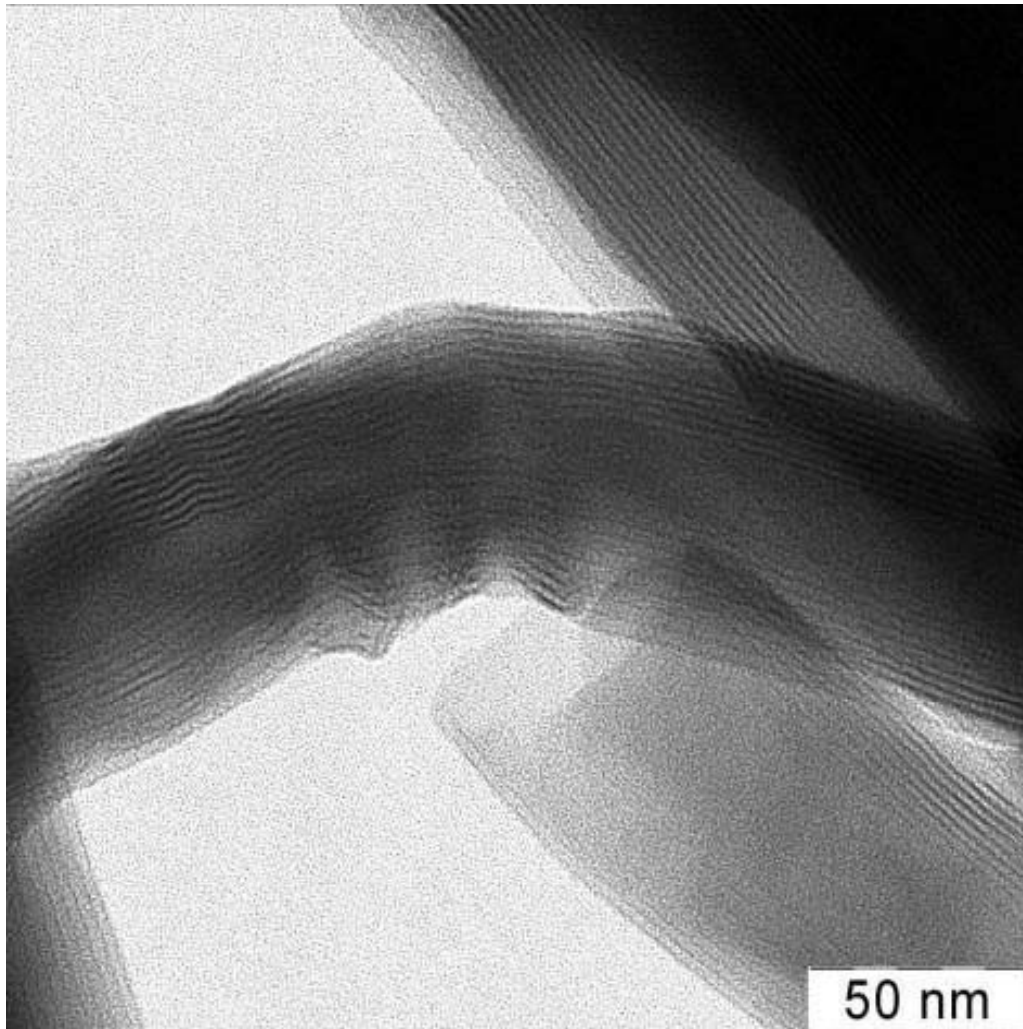


Локальная структура



№	R, Å	Интерпретация
1	1.40	V - O
2	1.77	V - O(1), V - O
3	2.05	V - O(2), V(3) - O
4	2.27	V - O(3), V(3) - O
5	2.50	V - O(4)
6	2.82	V - V(3)
7	3.12	V - V(2)

Нанотрубки



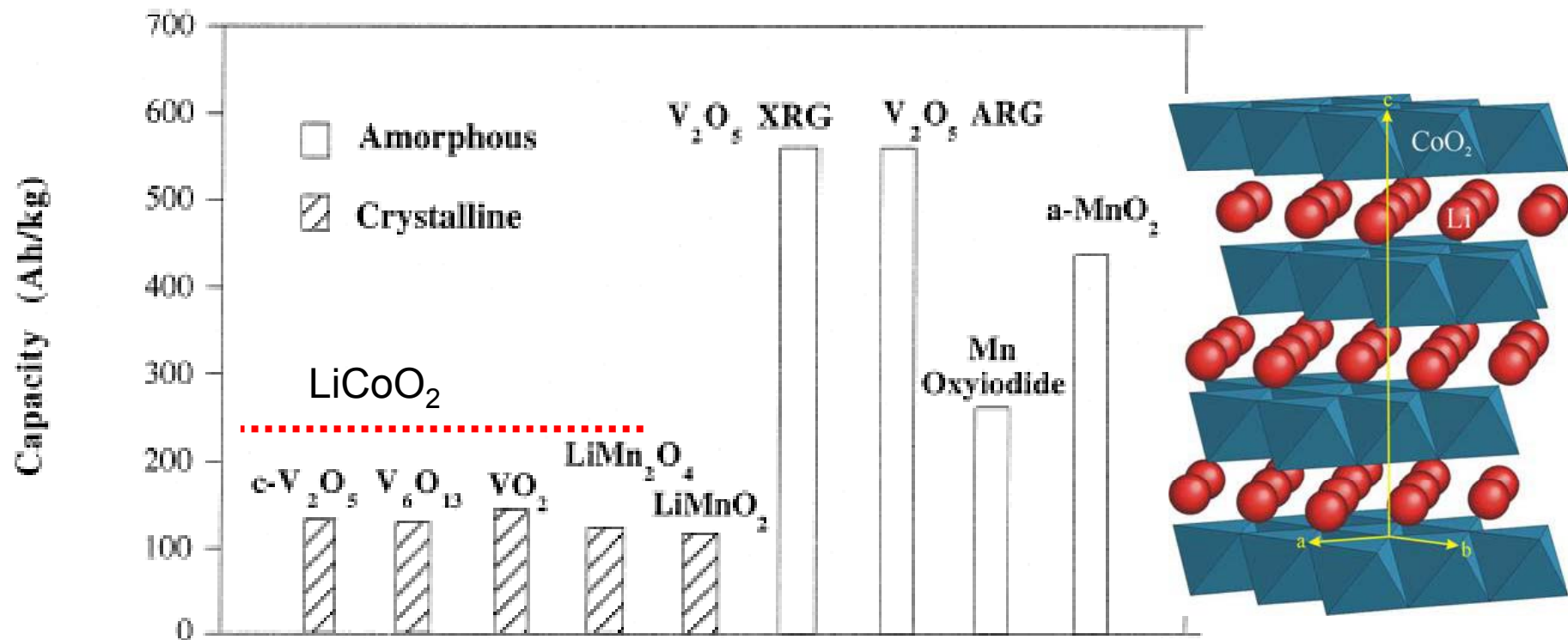
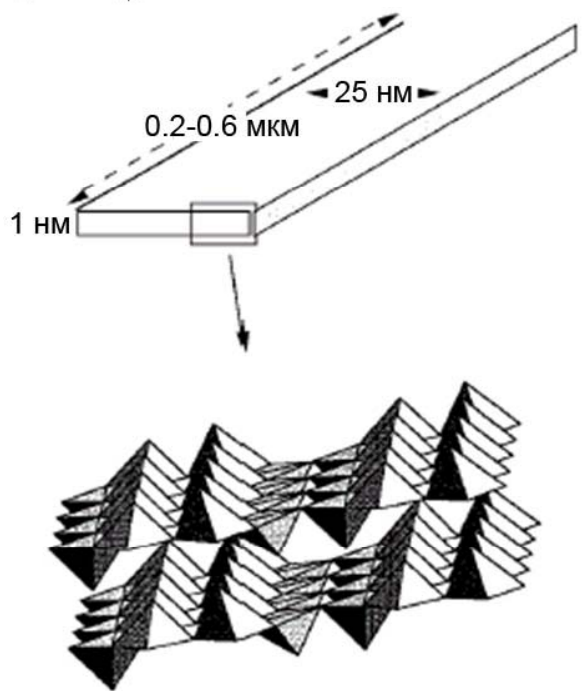
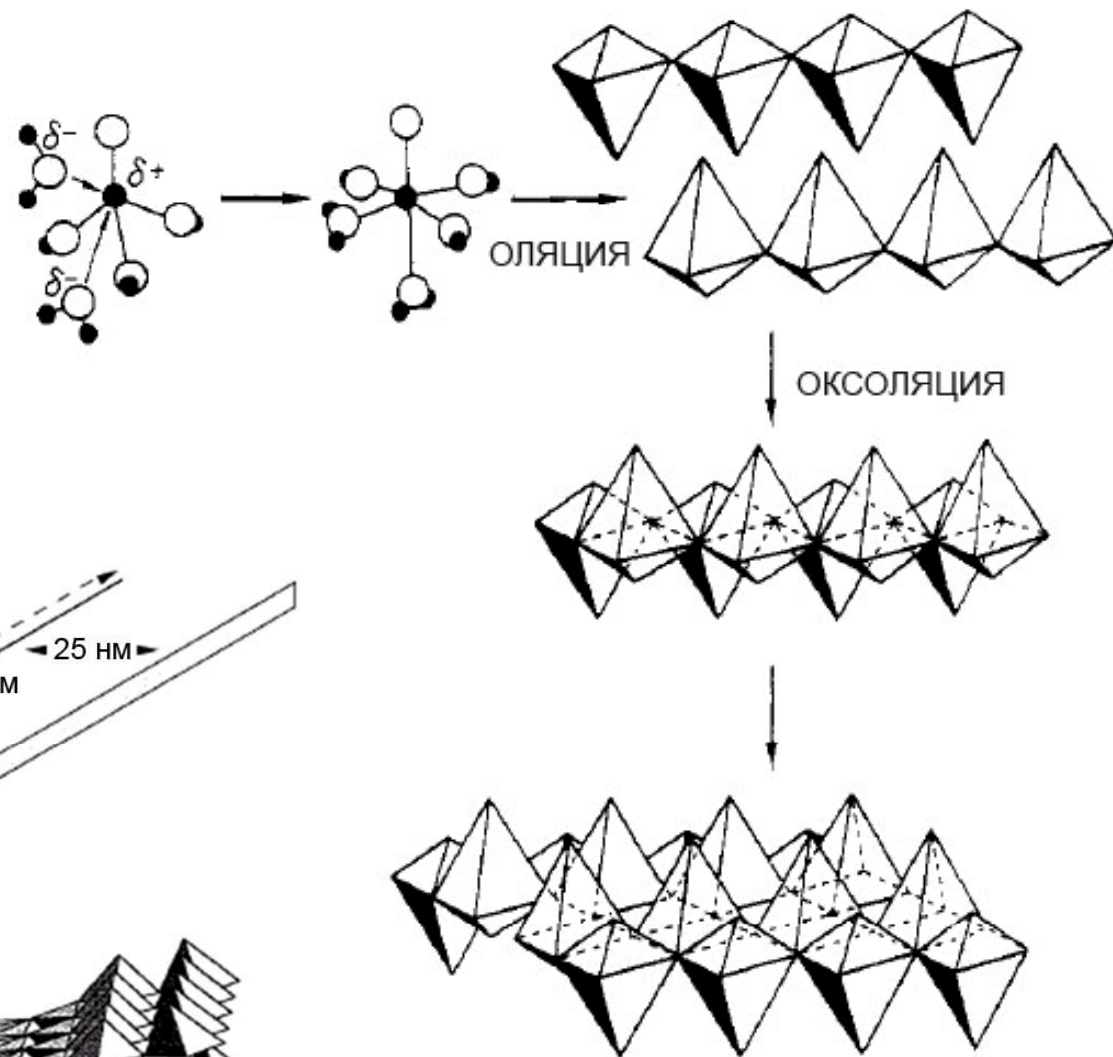
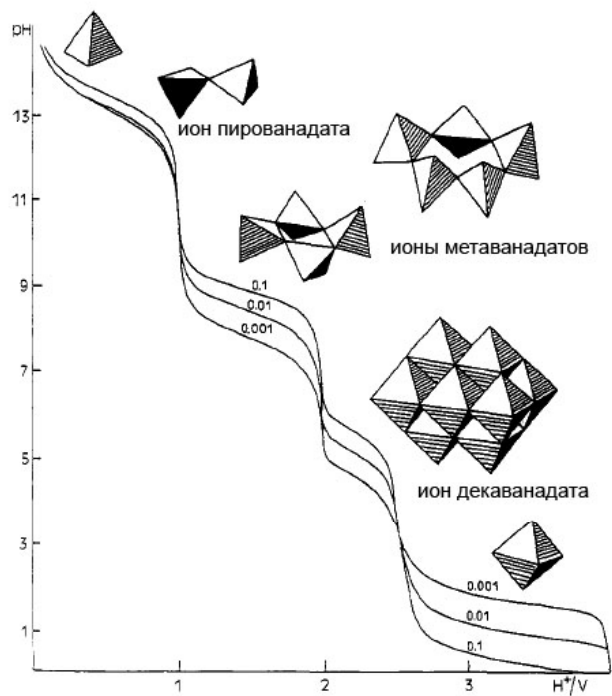


Fig. 3. Comparison of specific capacity of crystalline vs. amorphous metal oxides.

- 1. Максимально возможное содержание интеркалированного лития (высокая емкость) – **самопроизвольная интекаляция**
- 2. Обратимость интеркаляции (минимальные структурные изменения)
- 3. Смешанная литий-электронная проводимость (быстрая зарядка-разрядка)
- 4. Возможность придания катоду желаемой формы

Гели



«Полимеризация» в водном растворе. Ксерогели оксидов ванадия

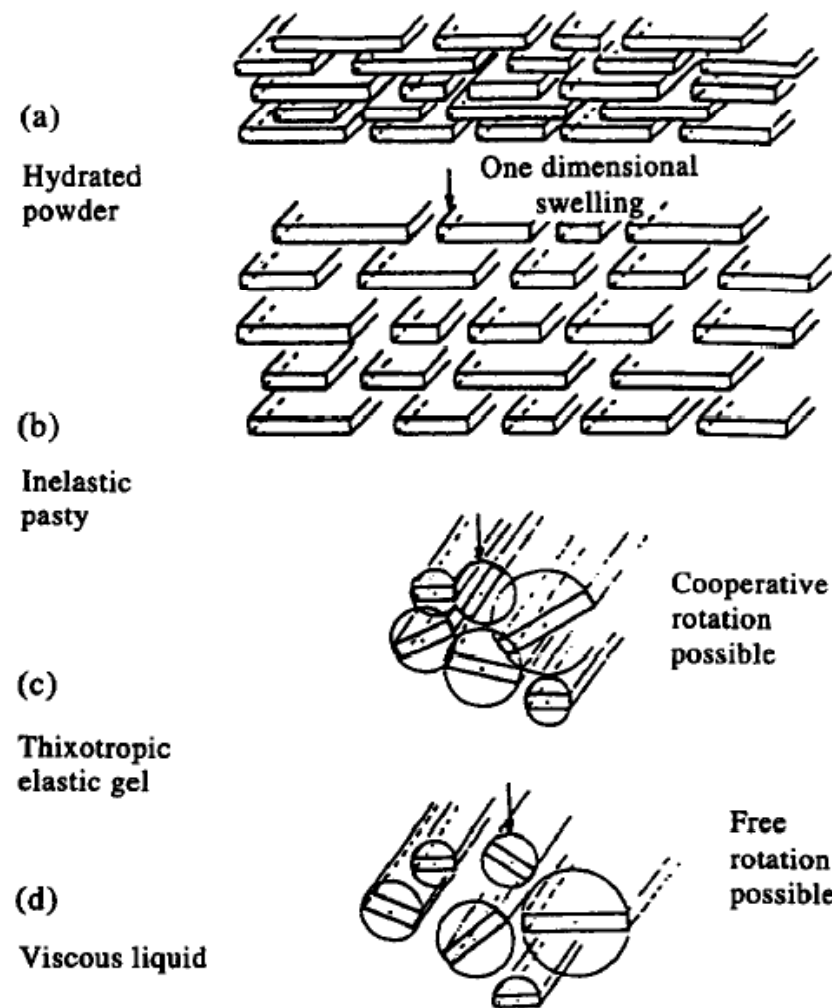
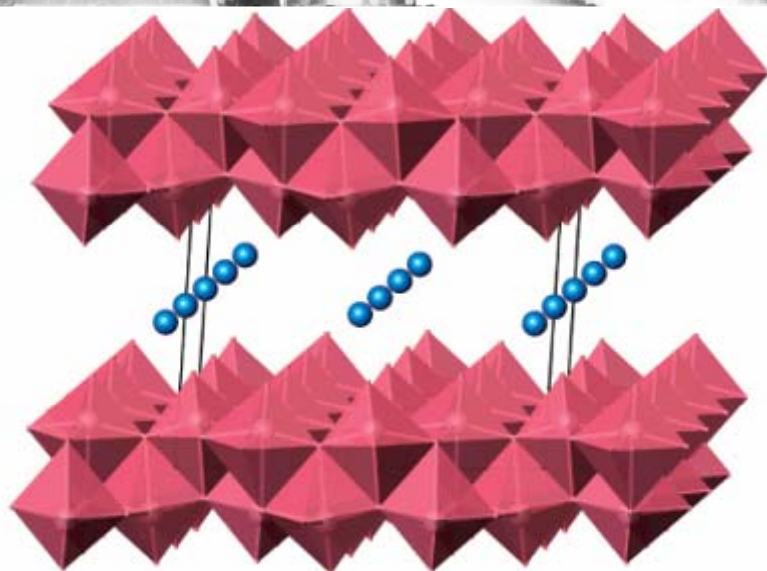
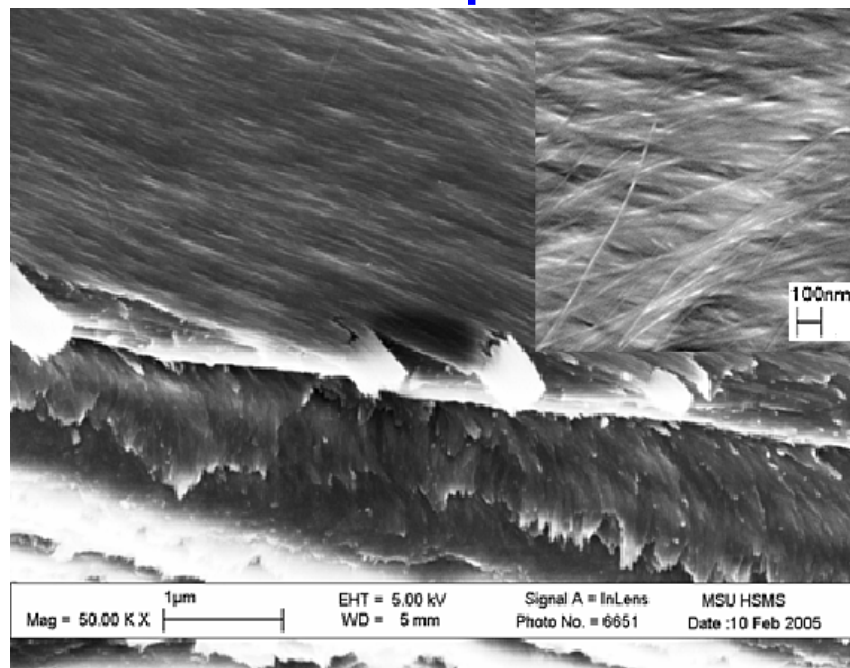
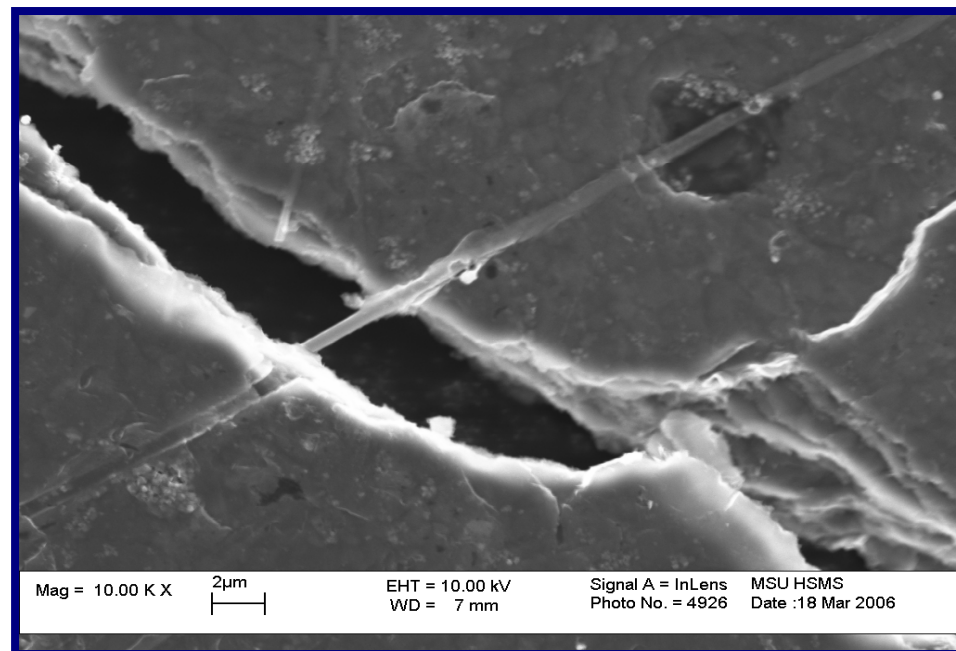
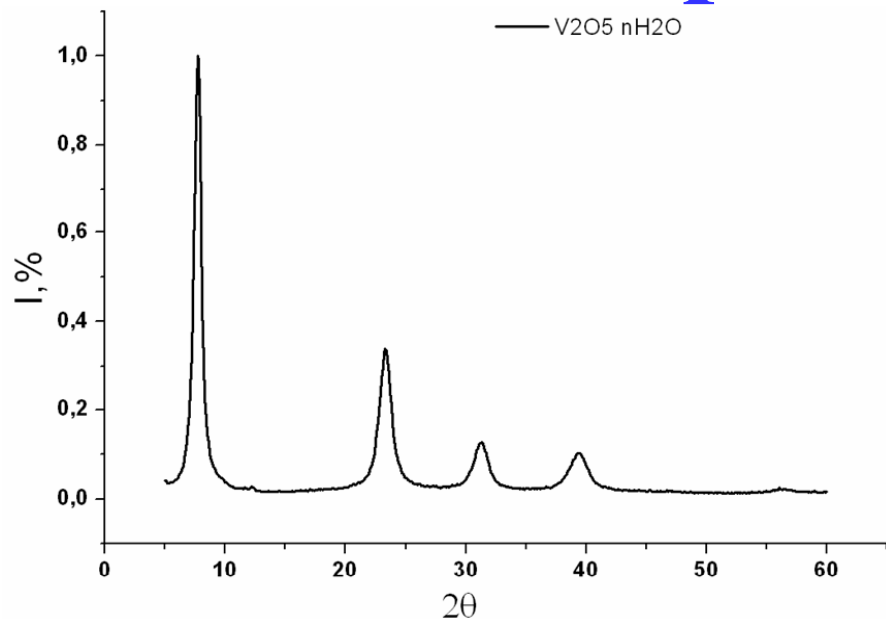
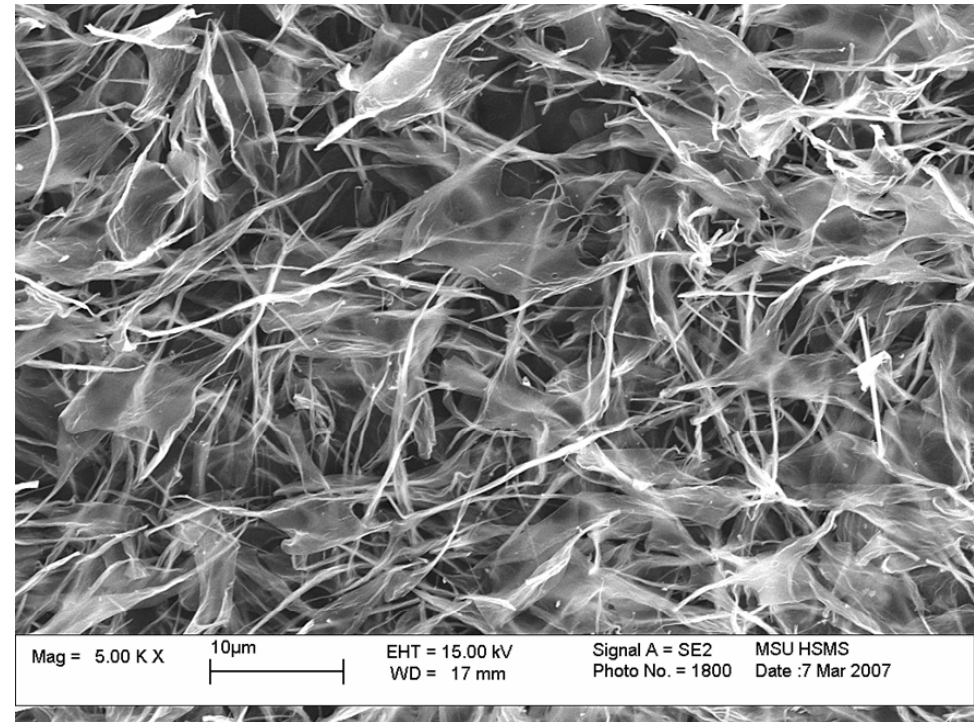
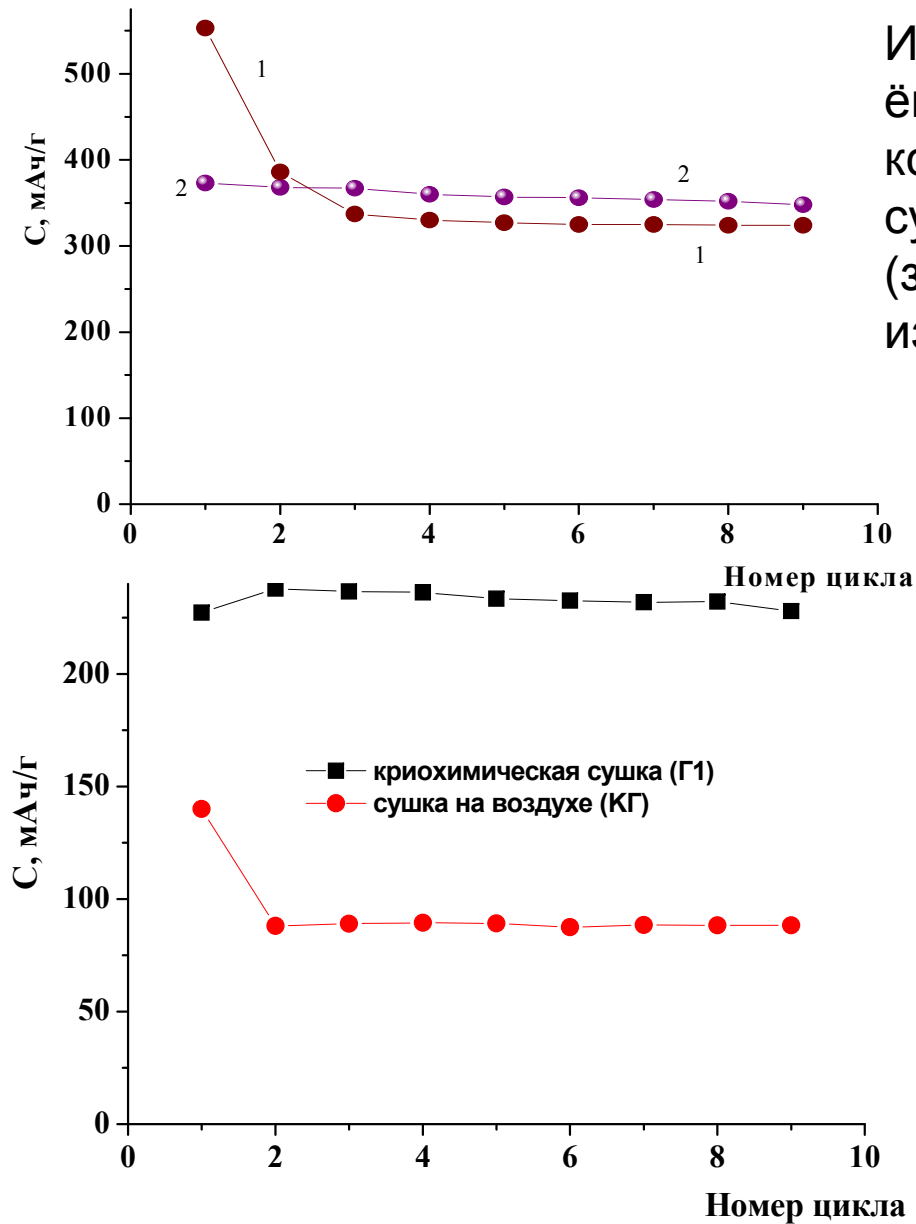


Fig. 8. Ribbon behaviour on dilution.

Ксерогели V_2O_5

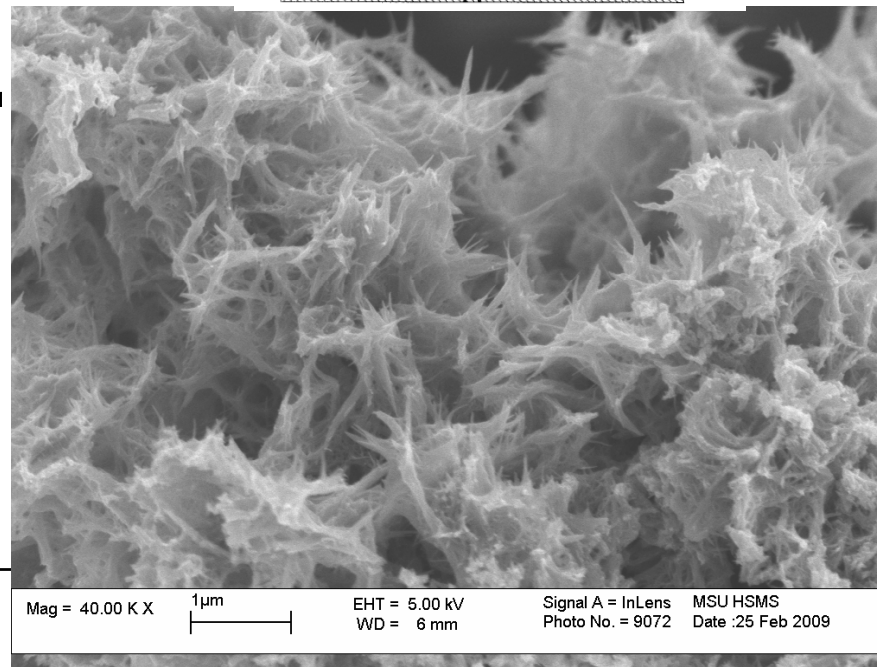
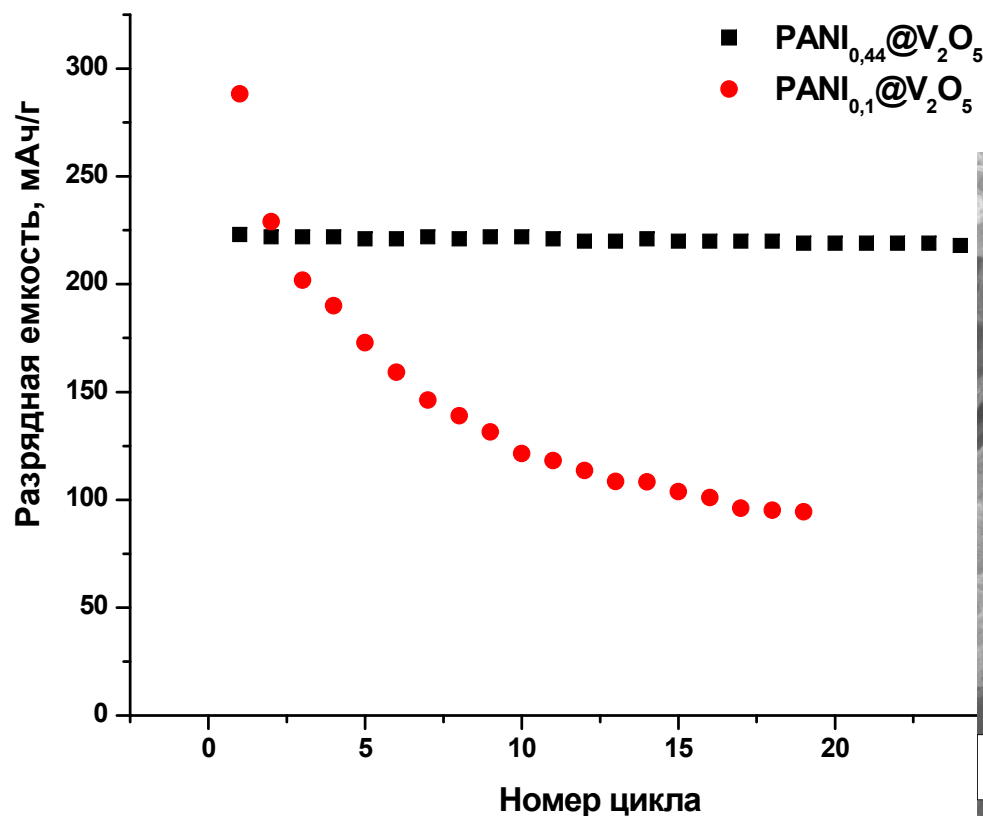
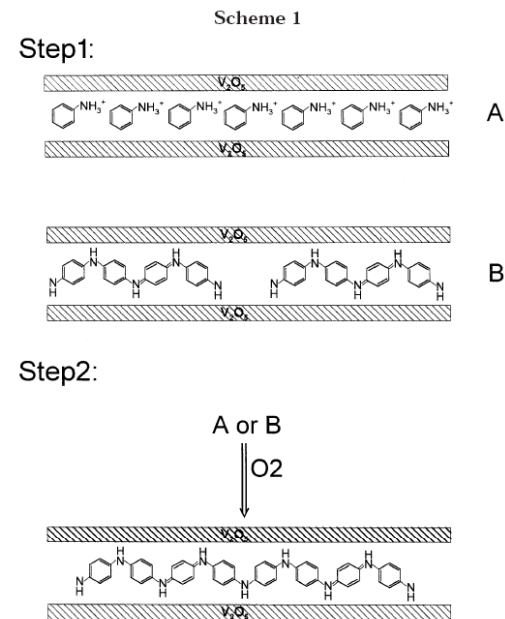


Изменение разрядной электрохимической ёмкости при циклировании электродов из ксерогелей, полученных сублимационной сушкой гидрогеля до его оксоляции (заморозка спустя 5 минут после выхода из колонки) с добавками сажи (1) и УНТ (2)



Изменение разрядной электрохимической ёмкости ксерогелей различной предыстории при циклировании

«Молекулярные бронзы»



Изменение разрядной электрохимической ёмкости при циклировании электродов из гибридных наносвитков с различным содержанием полианилина

Ванадиевая бронза

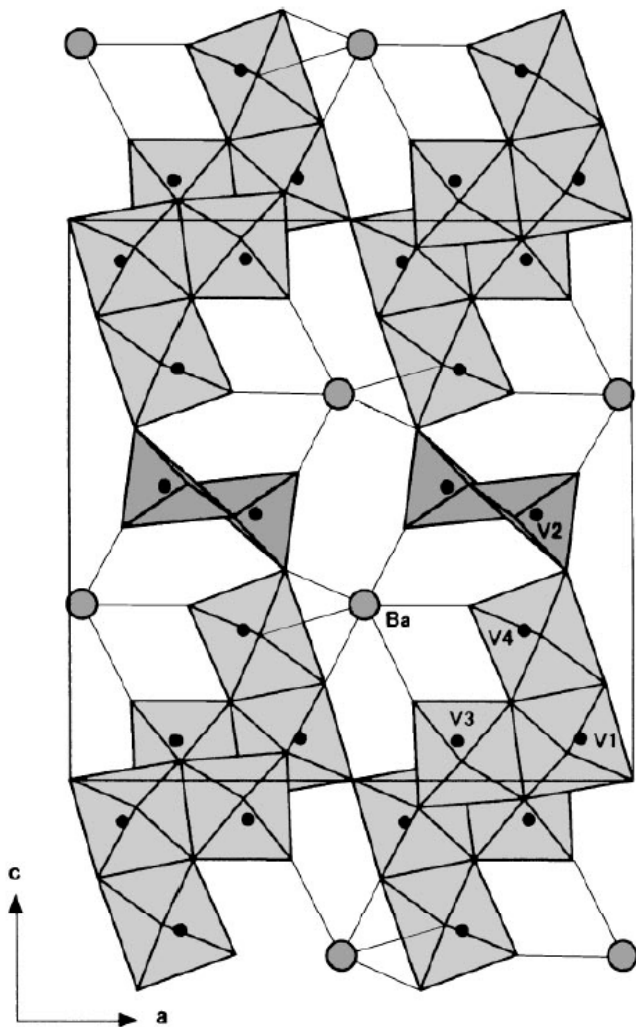
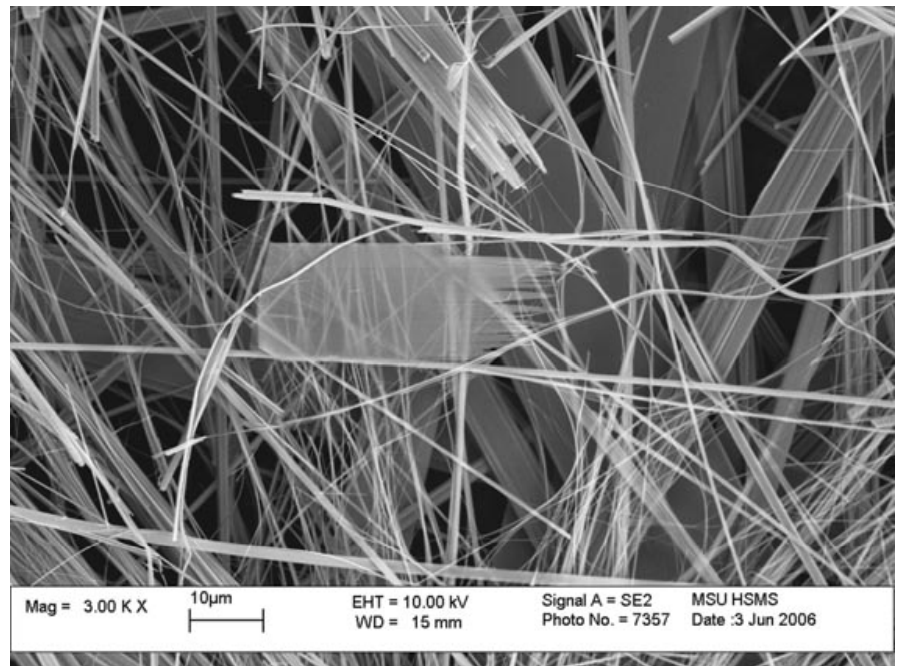
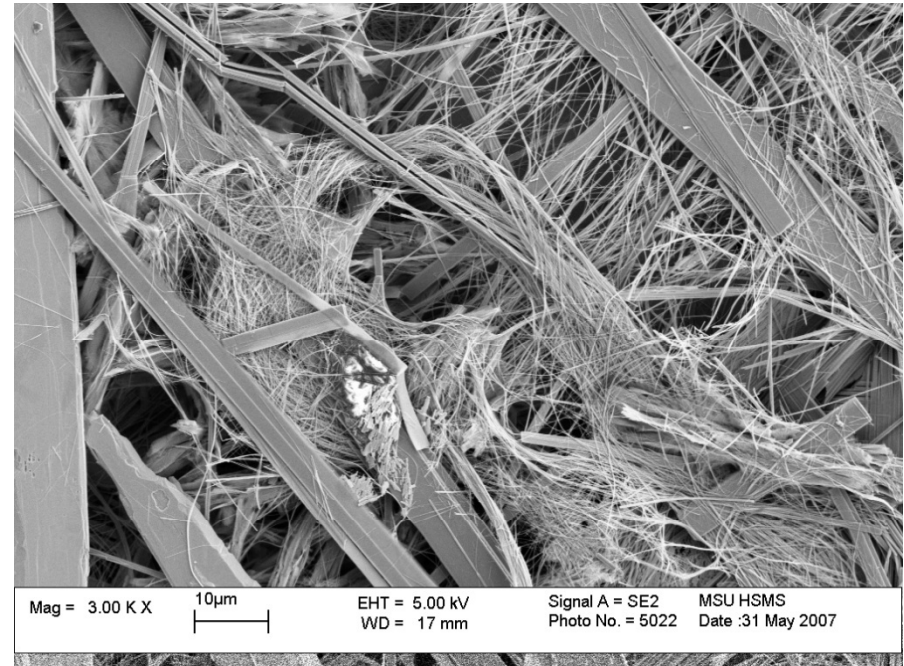


FIG. 1. Crystal structure of $Ba_{1+x}V_8O_{21}$ viewed along $[010]$.

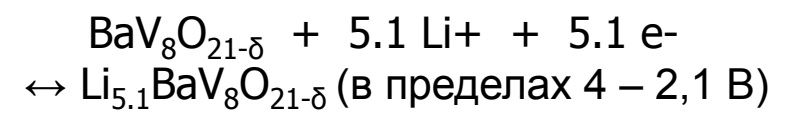
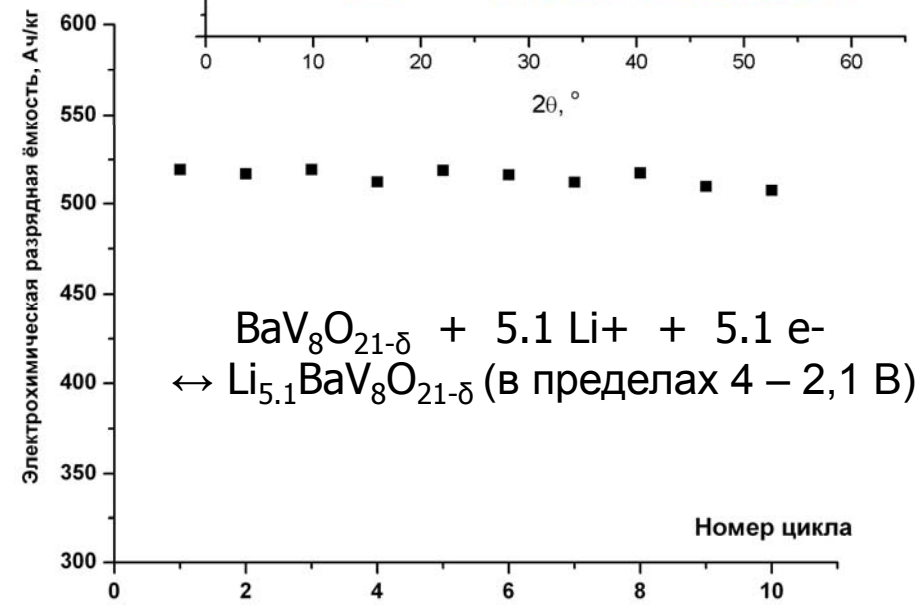
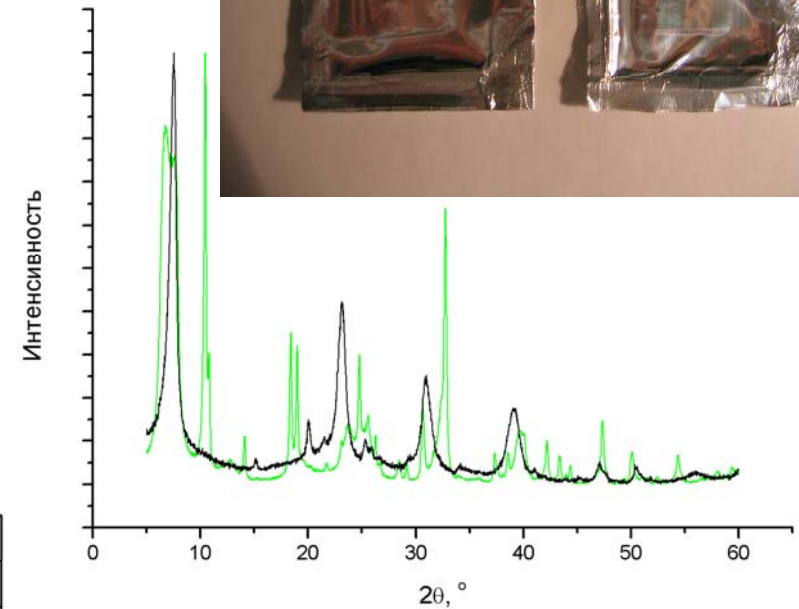
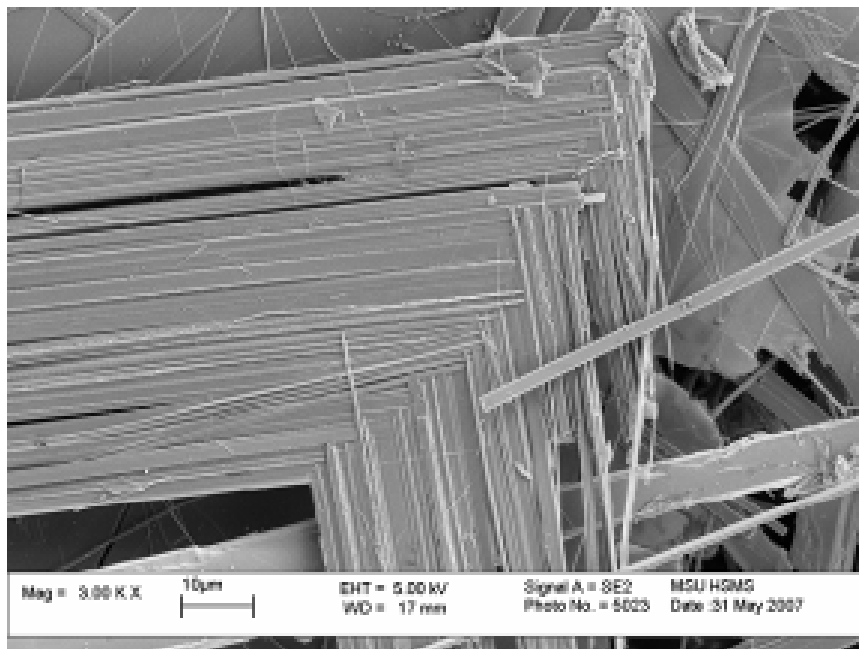
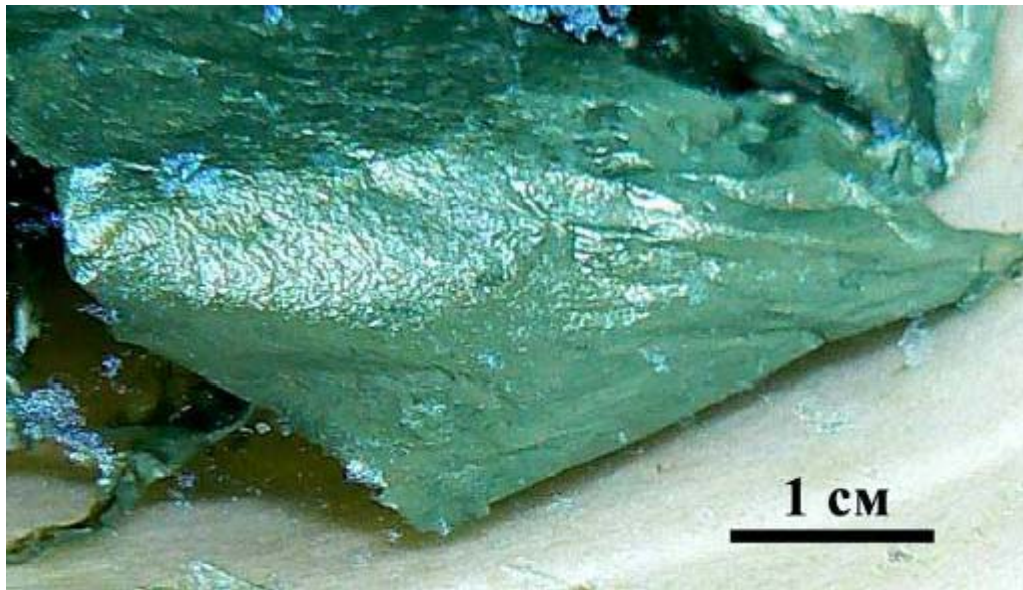
monoclinic $C2/m$

$a=15.144(6)$, $b=3.596(4)$,

$c=14.972(3)$ Å, $\beta=90.08(3)$, $Z=2$



Нитевидные кристаллы



3D XMT

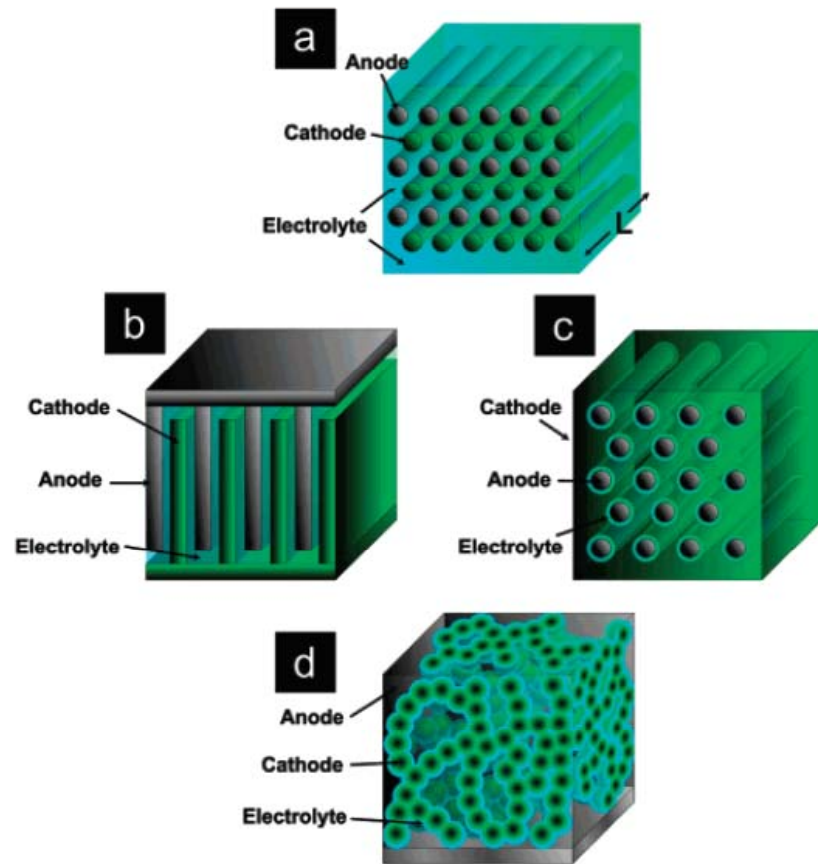


Figure 2. Examples of prospective 3-D architectures for charge-insertion batteries: (a) array of interdigitated cylindrical cathodes and anodes; (b) interdigitated plate array of cathodes and anodes; (c) rod array of cylindrical anodes coated with a thin layer of ion-conducting dielectric (electrolyte) with the remaining free volume filled with the cathode material; (d) aperiodic “sponge” architectures in which the solid network of the sponge serves as the charge-insertion cathode, which is coated with an ultrathin layer of ion-conducting dielectric (electrolyte), and the remaining free volume is filled with an interpenetrating, continuous anode.

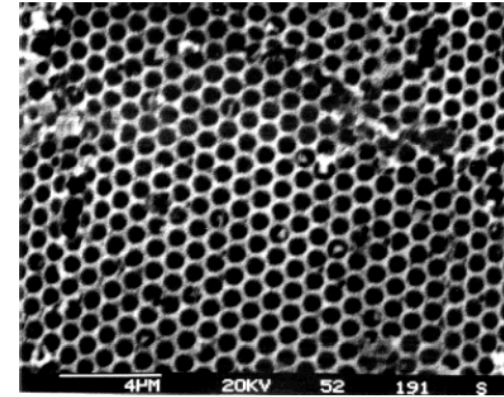


Figure 12. Inverse opal of vanadium oxide ambigel. The pores are formed by packing 1- μm styrene beads and infiltrating a vanadium sol. (Reproduced with permission from ref 100. Copyright 2002 The Royal Society of Chemistry.)

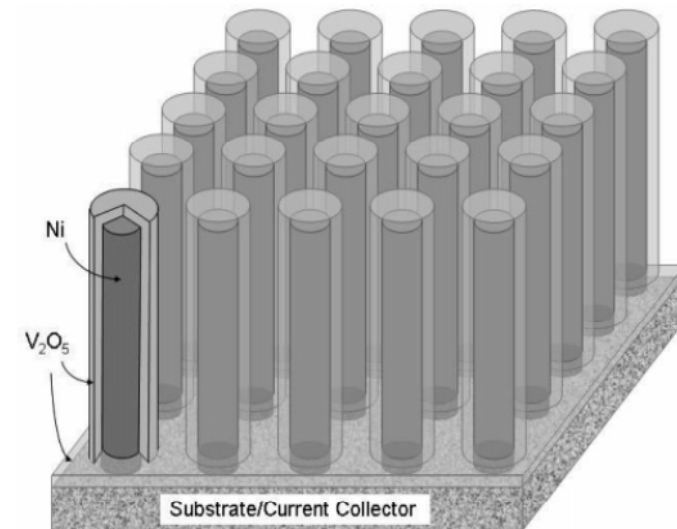
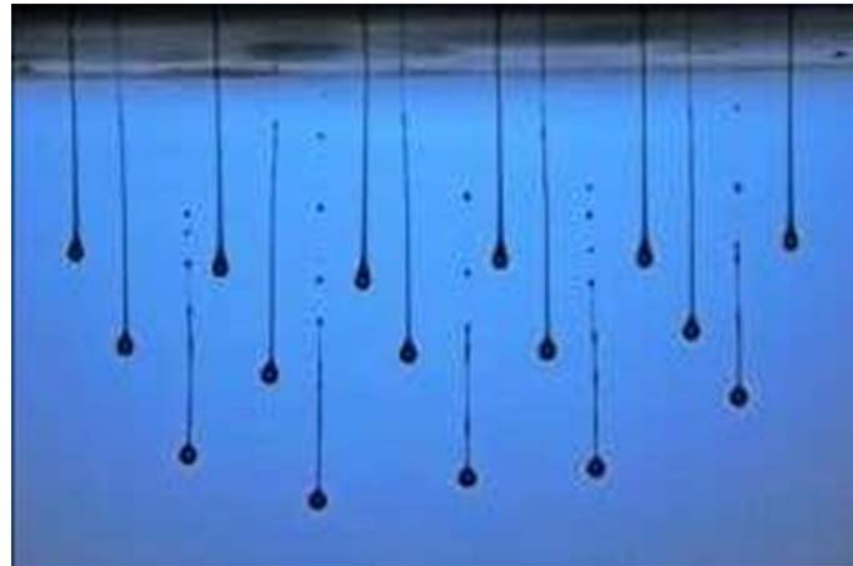
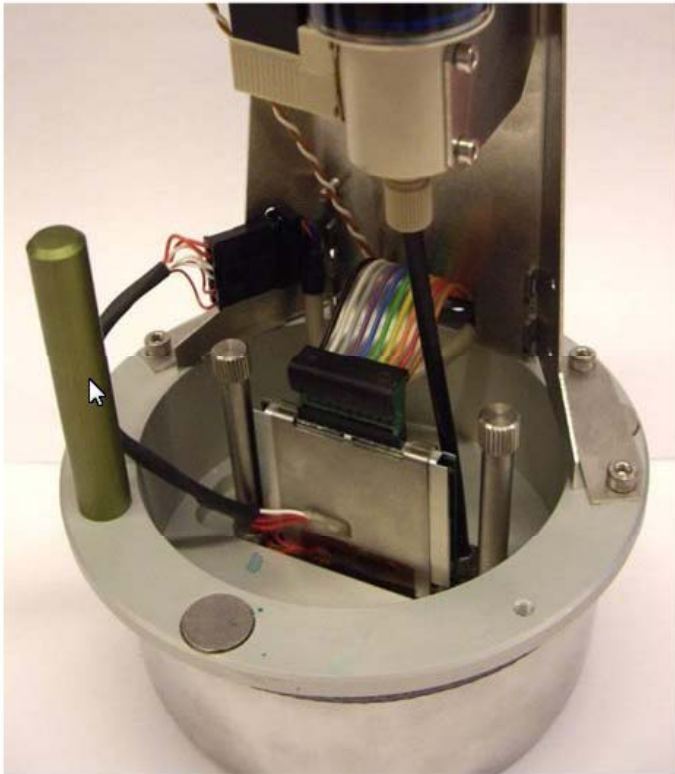


Figure 1. Schematic illustration of Ni- $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ core shell structure as a capacitor electrode studied in the present investigation for improved

The maximum capacity of Ni- $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ core shell nanocable array electrode is calculated as x in $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ equal to 3.1 based on 40 nm thickness of $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ layer. The capacity value with $x = 3.1$ (465 mAh/g) is higher than that of amorphous V_2O_5 /carbon composite (360 mAh/g).¹⁴ This high capacity might be explained by very short diffusion path in nanocomposite

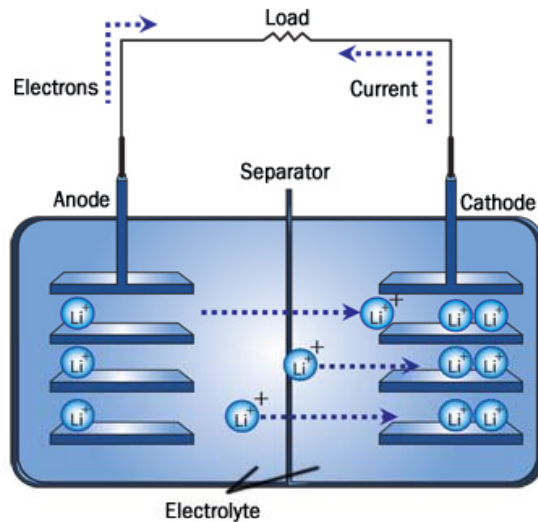
Микрочечать



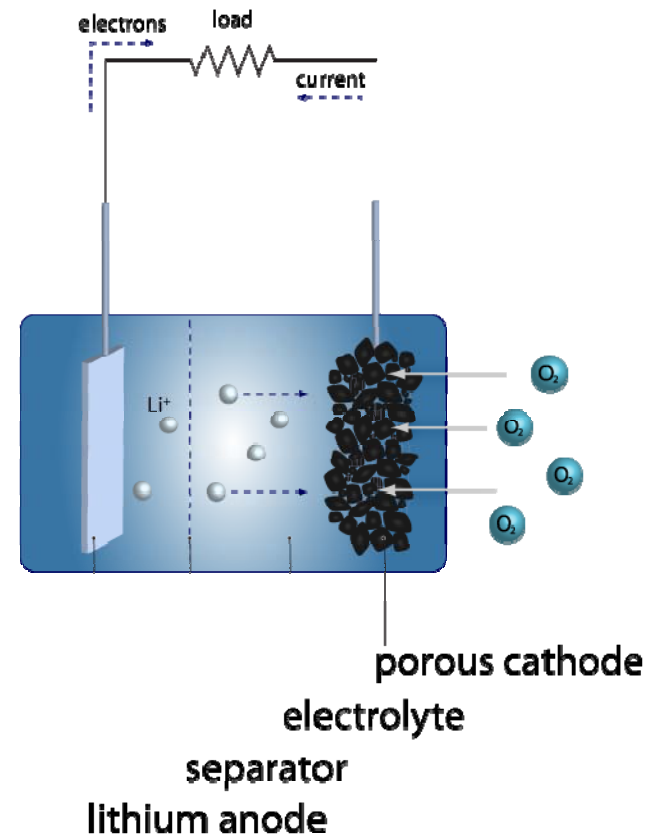
Specifications

- Technology Piezo MEMS DOD Glass & Silicon
- Droplets rate 0 – 25,000 [droplets/sec]
- Drop volume
 - PL128-L: 15-30 [pL]
 - PL128-S: 12-25 [pL]
- Number of nozzles 128 (2 row of 64 nozzles)
- Nozzle resolution 49.32 [dpi] (Spacing: 0.515 mm)
- Drop velocity (nominal) 5-10 m/s
- Ink Viscosity 1 - 10 cPs
- Chemical resistant Ph 1 to 13
- Mounting direction Vertical, Horizontal
- Independent control for each nozzle row
- Dimensions 50 x 5 x 72 mm³

Литий - Ионные Источники



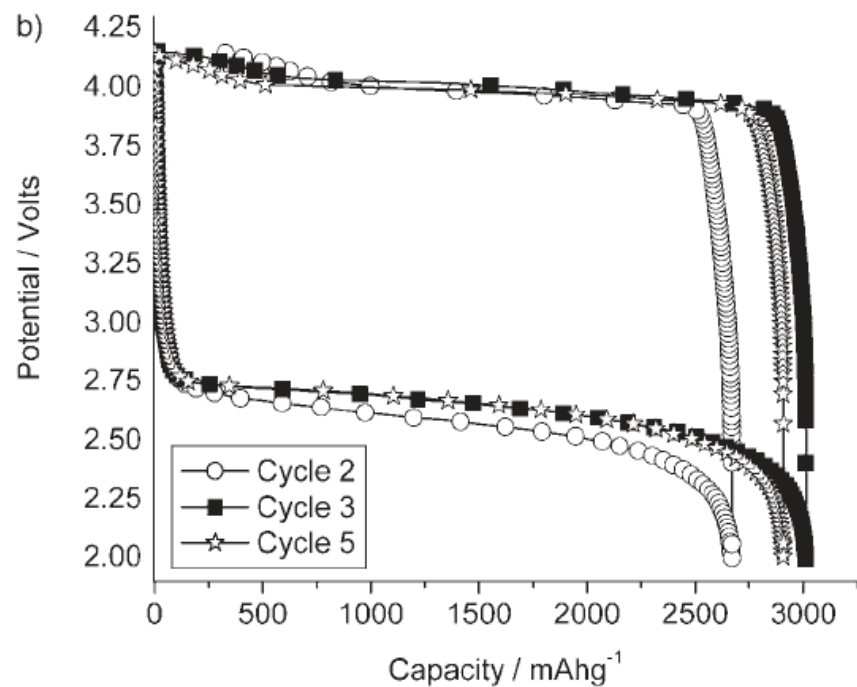
Литий - Воздушные Источники



Преимущества

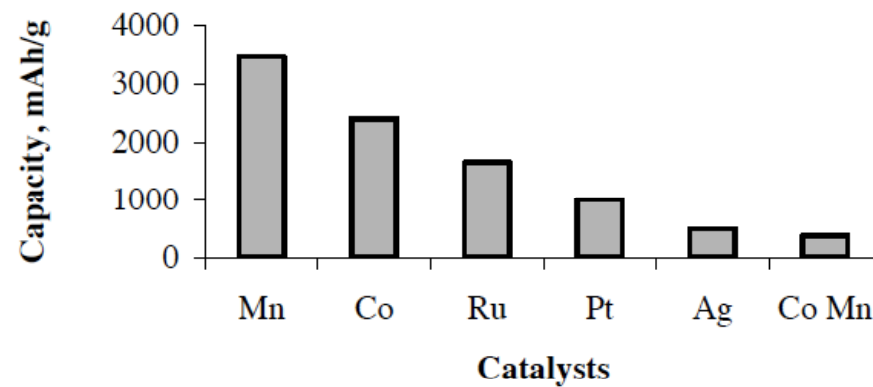
- Высокое напряжение
- Высокая удельная энергия
- Высокие удельный ток и мощность
- Широкий диапазон рабочих условий
- Стабильность при циклировании
- Удельная энергия выше в 5-20 раз
- Кислород неисчерпаемый и бесплатный
- Низкий вес источника
- Огромная ёмкость источника

Оксидные системы

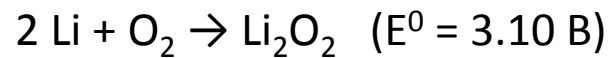
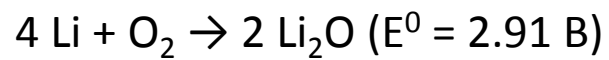


A. Debart, A.J. Paterson, J. Bao, P.G. Bruce // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47

Металлы



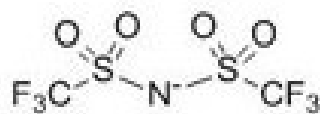
A. Doble, R. Rodriguez, K. M. Abraham // *Proceedings of the 206 meeting of ECS*



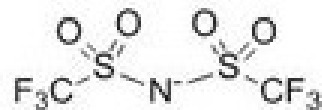
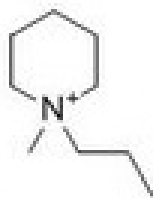
Ионная жидкость

0,12%

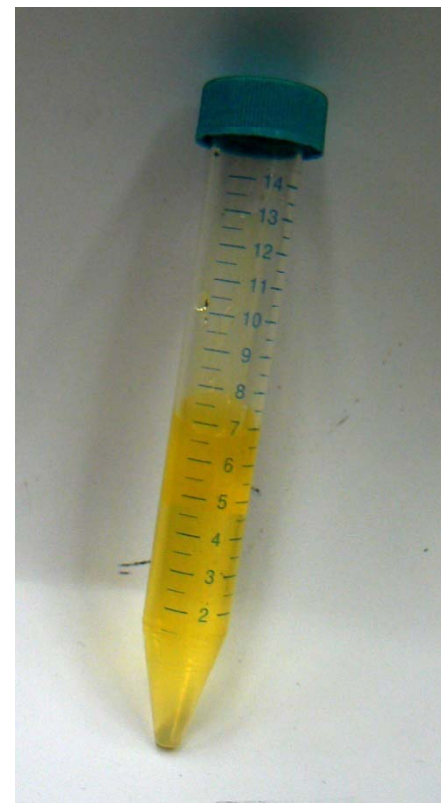
Li⁺



0,88%

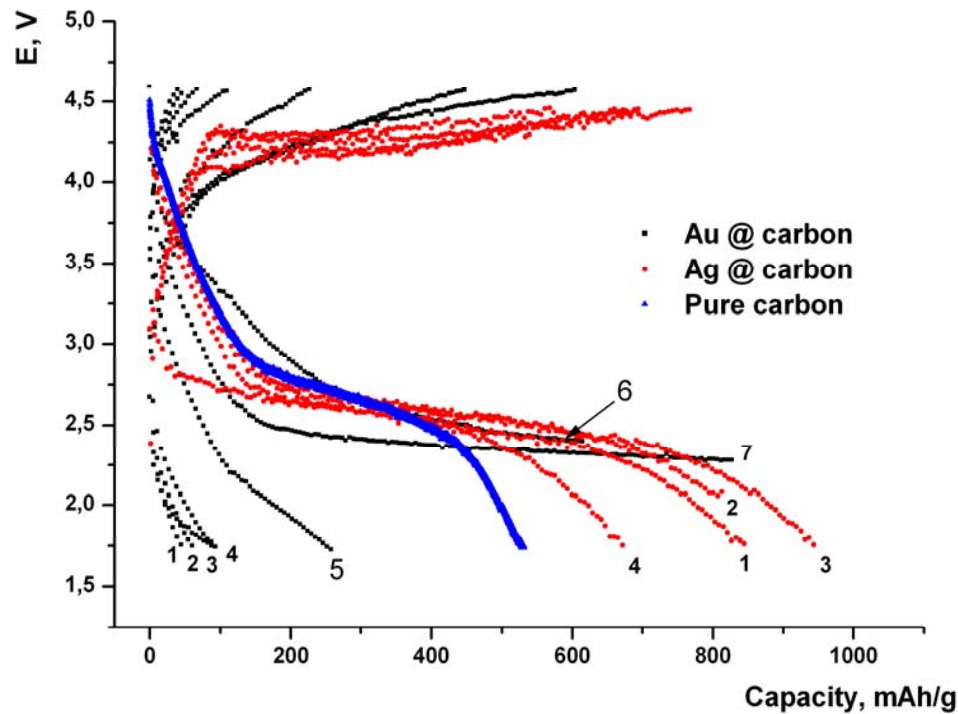


N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

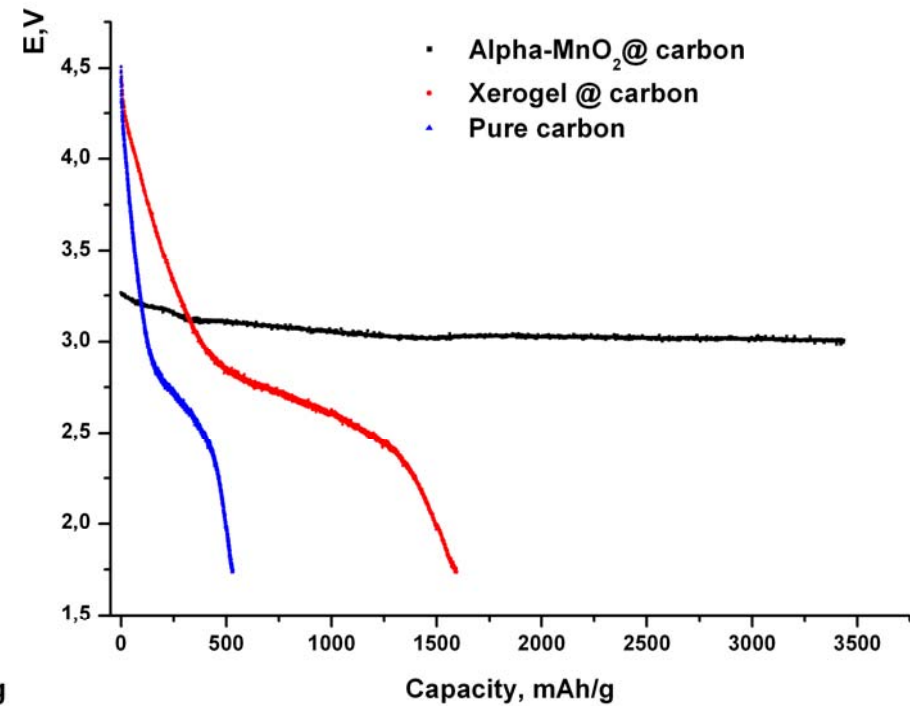


Катализаторы

Металлы



Оксиды ванадия, марганца



Направления исследований

- Поиск катодных материалов на основе анизотропных наноматериалов с улучшенными электрохимическими характеристиками
- Поиск новых ультрадисперсных материалов – электрокатализаторов для литий – воздушных аккумуляторов
- Оптимизация методов «мягкой химии» для получения анизотропных нанокристаллических материалов
- Анализ электрохимических характеристик литий – ионных и литий – воздушных химических источников тока.
- Использование в литий – воздушных химических источниках тока новых типов электролитов – ионных жидкостей.
- Анализ кристаллической структуры, морфологии и корреляций «структура – микроструктура - свойства» наноматериалов для химических источников тока.
- Создание прототипов новых химических источников тока


РОСНАНО




НОЦ МГУ

Координационный Совет



Интернет-телеканал центра СМИ МГУ 

От имени всего коллектива Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова поздравляем нашего ректора Виктора Антоновича Садовнического с юбилеем.

Наши партнеры 

Видео по запросу: В аудитории. Курс молодого бойца - микробиолога.

Видео по запросу: В аудитории. Курс молодого бойца - микробиолога.

Гости МГУ. Джеймс Дьюи Уотсон.

Гости МГУ. Карен Георгиевич Шахназаров.

Гости МГУ. Мохаммад Юнус. Лекция в Высшей школе бизнеса МГУ. 2 апреля 2009 год.

День Открытых Дверей в МГУ 22 марта 2009 года.

Добро пожаловать в МГУ.

Домовый храм святой мученицы Татианы при МГУ.

Концерт авторской песни

Качество: среднее (256 Кбит/с)

Технология Ether.TV

Интернет-телевидение МГУ



Публичный курс лекций
«Фундаментальные основы
нанотехнологий»



Общественный Совет: около 50 членов из различных организаций и регионов РФ



НОР: около 1500 членов (президиум НОР 30 ноября 2008 г., ФНМ МГУ)

«Гномья олимпиада»

Ректор МГУ академик В.А.Садовничий и декан ФНМ МГУ академик Ю.Д.Третьяков с серебряным гномом – символом олимпиады





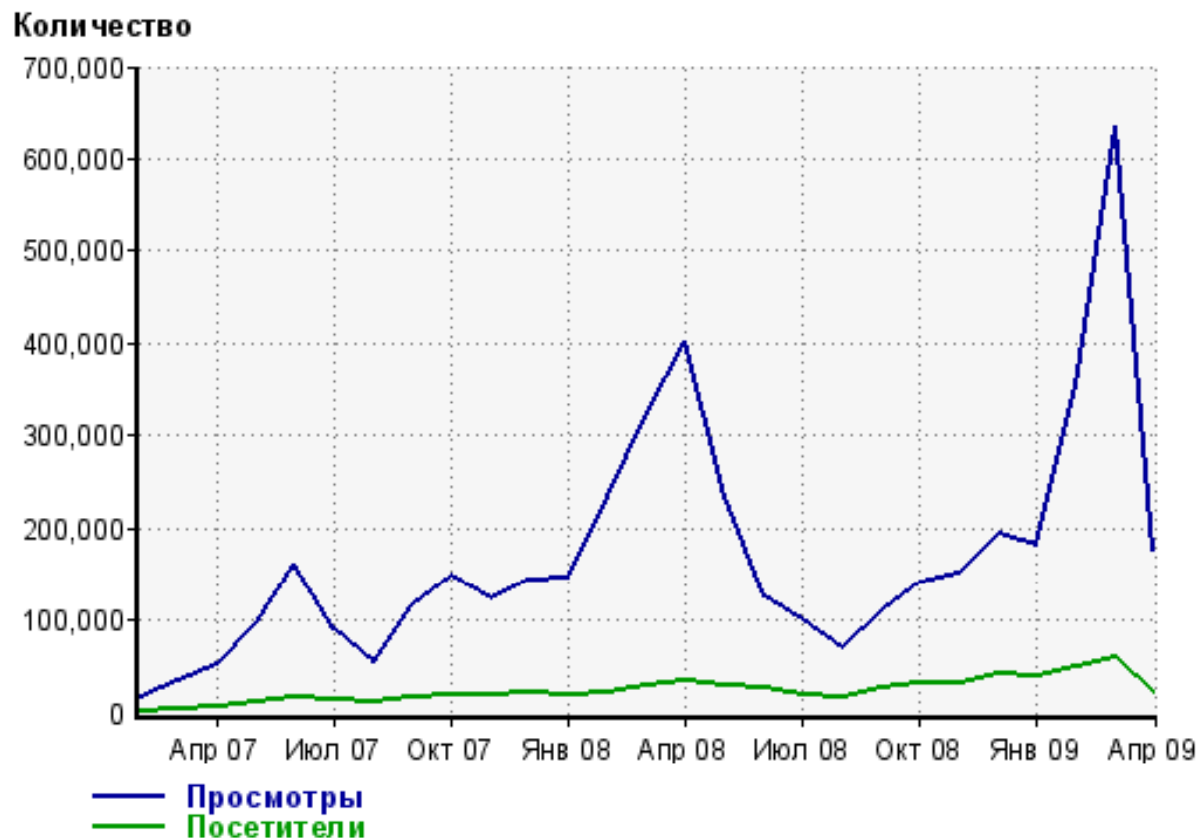
Более 1400 населенных пунктов



Победители 3 интернет олимпиады 2009
МГУ им.М.В.Ломоносова



Всего поступило заявок: 5932
Допущено к участию: 5866
Девушек: 2382, Юношей: 3484



В течение дек. 2006-марта 2009 г. сайт опубликовал:

- ▽ более 1200 новостей и 200 статей и интервью (в том числе с членами РАН)
- ▽ ~110 информационных бюллетеней и учебных материалов
- ▽ ~190 сообщений о новых научных группах
- ▽ ~200 объявлений о конференциях и предложений о работе
- ▽ ~250 научных оригинальных фотографий

Мероприятия, организованные и проведенные сайтом:

- ▽ I – III Конкурс научной фотографии в области наноматериалов
- ▽ I - III Интернет-олимпиады «Нанотехнологии-прорыв в будущее!»
- ▽ Информационная поддержка 39 Международной химической олимпиады школьников
- ▽ Конкурс студенческих НИР в области наноматериалов
- ▽ Дистанционные Интернет – курсы в области наноматериалов и нанотехнологий



«За нанотехнологиями и нанонаукой – будущее, в нашей стране и в мире, поэтому вы находитесь на самом переднем крае научных исследований!» (Ректор МГУ, академик В.А.Садовничий)