

Кафедра в 2019 году



В длинной череде «десятих» уходящий год запомнится, прежде всего, сменой заведующего кафедрой. После моего 38-летнего пребывания в этой должности (рекорд для факультета!) наш коллектив возглавила профессор, Почетный работник высшего профессионального образования РФ Анна Васильевна Гулевская.

Зная ее как прекрасного педагога и ученого, энергичного и целеустремленного человека, владеющего всеми премудростями академической жизни, уверен, что кафедра под ее руководством в наше нелегкое время будет по-прежнему крепко стоять на ногах.

Летом на факультете прошли ставшие уже традиционными выборы преподавателей. В результате конкурса на кафедру были зачислены два молодых кандидата наук, ученики А.В. Гулевской и В.А. Озерянского – Ю.В. Нелина-Немцева и М.П. Власенко. Однако, по неясной причине, первая почти сразу после выборов уволилась, что усложнило жизнь в текущем учебном году другим преподавателям из-за дополнительной учебной нагрузки. Зато наш аспирантский коллектив пополнился двумя талантливыми выпускницами 2019 года – Дашей Тонкоглазовой и Катей Колупаевой, и теперь на кафедре стало пять аспирантов. В сентябре Даша Тонкоглазова успешно выступила на Международной конференции по химии для молодых ученых «Mendeleev-2019» в Санкт-Петербурге и получила диплом 1-й степени за лучший устный доклад на английском языке в рамках секции "New synthetic methodologies in organic and biomedical chemistry".

В уходящем году мы мало участвовали в конференциях, компенсировав это 7 весомыми публикациями в международных журналах, таких как "Journal Organic Chemistry", "Organic Letters", "New Journal of Chemistry", "European Journal of Organic Chemistry", "Organic & Biomolecular Chemistry". Средний рейтинг этих публикаций, так называемый h-индекс, слегка превысил средний мировой уровень, принятый в последние годы за $h = 3$. Увеличился в уходящем году и индивидуальный h-индекс ряда преподавателей, отражающий цитирование их публикаций в мире. Екатерина Александровна Филатова получила грант РФФИ на исследования олигомеров на основе "протонной губки". Среди главных задач кафедры в предстоящий период – получение новых грантов для финансирования нашей работы, более широкое участие в научных конференциях и расширение сотрудничества с коллегами в стране и за рубежом. И конечно, надо помнить, что все это возможно только на базе самоотверженной работы в лаборатории, оригинальных идей и новых открытий.

В канун 2020 года от имени Анны Васильевны и себя благодарю всех сотрудников кафедры за самоотверженный труд, выдержку и оптимизм. Поздравляю преподавателей, инженеров, лаборантов и аспирантов кафедры, а также специализирующихся на ней студентов с Новым годом! Желаю каждому здоровья, успехов в личной жизни и творческой работе!

Заслуженный деятель науки РФ, профессор А.Ф. Пожарский

Нобелевская премия по химии – 2019

Лауреатами Нобелевской премии по химии 2019 года стали **Джон Гуденаф** (John Goodenough, *на фото слева*), **Стэнли Уиттингем** (Stanley Whittingham, *в центре*) и **Акира Ёсино** (Akira Yoshino, *справа*) «за разработку литий-ионных аккумуляторов». В пресс-релизе Нобелевского комитета сказано, что “своей работой они создали условия для беспроводного общества, свободного от ископаемого топлива, и тем самым принесли человечеству огромную пользу”.



Ответим на три главных вопроса: Почему премию дали именно за литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) и почему ее удостоились именно эти трое ученых? Какое отношение к этому имеет органическая химия?

Чтобы ответить на первый вопрос, достаточно взглянуть на свой мобильный телефон, планшет или ноутбук – те вещи, без которых нашу жизнь сложно представить (если вы живете, скажем, в Норвегии или Калифорнии, то можно еще взглянуть на парковку, но в России электромобили приживаются гораздо медленнее по целому ряду причин). Собственно, мобильная электроника была в 1990-х годах основным драйвером развития технологии ЛИА. Сегодня ЛИА – наиболее популярные перезаряжаемые источники энергии благодаря своим уникальным характеристикам: высокой удельной энергии, т.е. способности работать долгое время без подзарядки, длительному сроку службы (до 2000 циклов заряда-разряда) и высокому напряжению, превышающему почти в два раза напряжение, например, свинцово-кислотных аккумуляторов. Литий-ионные аккумуляторы можно зарядить от солнечной или ветровой энергии. Они заложили основу беспроводного общества, свободного от ископаемого топлива, и приносят наибольшую пользу человечеству.

Обычная батарейка представляет собой два металлических токоввода, а внутри – катод, анод и электролит. Химическая энергия в ней преобразуется в электрическую. Первые аккумуляторы делали из соединений свинца и никеля, соединяя в батареи по несколько ячеек. В начале XX века ученые задумались о более емких и легких накопителях энергии. **Созданию ЛИА предшествовало изобретение литиевых аккумуляторов (ЛА) – электрохимических систем с металлическим литиевым отрицательным электродом.** Li – третий элемент в Периодической системе, самый легкий из металлов, пригодный для высокой плотности тока. Однако литий активно и необратимо реагирует с водой и, значит, водные растворы в качестве электролита не годятся, поскольку для работы аккумулятора необходимо многократное протекание реакций на электродах в прямом и обратном направлении. **Электролит в ЛА представляет собой раствор соли лития в органическом растворителе.** При контакте органического растворителя с металлическим Li на поверхности последнего образуется защитная пассивная пленка, которая обеспечивает в дальнейшем многократное протекание реакции

растворения и осаждения лития. Наиболее известные примеры таких аккумуляторов – системы “Li-TiS₂” и “Li-MoS₂”. Сульфиды металлов служат положительным электродом. Именно эти материалы синтезировал Майкл Уиттингем. Еще в 1970 году он обнаружил, что матрица TiS₂ или MoS₂ способна обратимо интеркалировать (включать в себя) ионы лития, которые встраиваются в кристаллическую решетку при разрядке аккумулятора и экстрагируются из нее при заряде. Напряжение такого аккумулятора было невелико (~2.3 В), но все же выше, чем напряжение источников тока с водными электролитами. Неводный электролит позволил работать при низких температурах. Основная проблема для такой системы заключалась в работе отрицательного электрода – металлического Li. При заряде такого аккумулятора на отрицательном электроде протекает процесс осаждения лития и последний, как правило, осаждается в виде так называемых дендритов – металлических “усов”, которые, достигая длины нескольких микрон, способны проколоть сепаратор, разделяющий электроды, и привести к короткому замыканию. Именно по этой причине ЛА не получили широкого развития.

В 1980 году Джон Гуденаф (сейчас ему 97 лет!) с сотрудниками синтезировал литированный оксид кобальта (LiCoO₂) и показал возможность обратимой электрохимической экстракции ионов лития, т.е. возможность его использования в качестве интеркаляционного катода, что было принципиально для создания ЛИА. Кристаллическая решетка этого материала содержала ионы лития, находящиеся между слоями CoO₂. Такая слоистая структура позволяла извлекать ионы лития при наложении анодного тока и внедрять обратно при катодной нагрузке. Анодом, по-прежнему, служил металлический литий. Преимущество этого аккумулятора над аккумулятором М. Уиттингема заключалось в том, обратимый процесс внедрения-экстракции лития протекал при потенциалах около 4 В, что более чем на 1.5 В выше, чем в системах “Li-TiS₂” и “Li-MoS₂”. Как известно, напряжение источника тока равно разности между потенциалами катода и анода. Поэтому очевидно, что использование LiCoO₂ в качестве катода дает увеличение напряжения источника тока. Однако в электрохимической системе с металлическим литием это еще больше повышало вероятность короткого замыкания из-за роста дендритов. Именно поэтому электрохимики пытались найти другой материал для отрицательного электрода, который был бы способен обратимо аккумулировать литий при достаточно низких потенциалах.

В 1990 году Акира Ёсино предложил использовать полиацетилен в качестве отрицательного электрода в электрохимической системе с положительным электродом из LiCoO₂. Позднее он заменил полиацетилен на графит. Было показано, что ионы лития могут быть интеркалированы в молекулярные слои графита. Межслоевое расстояние между графеновыми слоями кристаллической решетки графита было достаточно для аккумуляции лития, а потенциал внедрения-экстракции лития составлял лишь 150–200 мВ, что в паре с LiCoO₂ обеспечивало высокое напряжение аккумулятора. Но графит разрушался под действием электролита батареи. Когда же вместо графита был использован нефтяной кокс, побочный продукт нефтяной промышленности, электроны и ионы лития беспрепятственно текли в направлении оксида кобальта на катод. Нефтяной кокс состоит из смеси кристаллического (графитоподобного) и некристаллического углерода. Некристаллические домены защищают кристаллические домены от отслаивания, и ионы лития могут быть интеркалированы в материал анода. В 1991 году А. Ёсино получил патент на свою разработку и, по сути, стал изобретателем ЛИА. Дешевые углеродные материалы оказались удобной матрицей, способной обратимо аккумулировать ионы лития. Таким образом, А. Ёсино создал недостающий кусок пазла. Отличие литий-

ионного от литиевого аккумулятора заключается именно в обратимой интеркаляции/деинтеркаляции катионов лития в оба главных компонента аккумулятора – катод и анод (рис. 1).

Возвращаясь к оксиду LiCoO_2 , можно упомянуть, что Гуденаф попал в самую точку: сегодня, почти сорок лет спустя после выхода статьи в *Materials Research Bulletin* (кстати, это самая цитируемая статья в журнале), кобальтат лития до сих пор используется примерно в 30% ЛИА. Еще 40% используют оксиды, производные от LiCoO_2 , – $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ или $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$. Оставшиеся проценты делят между собой постепенно уходящий в прошлое LiMn_2O_4 и набирающий популярность LiFePO_4 .

На сегодняшний день ЛИА остаются наиболее эффективными, долговечными и удобными в эксплуатации электрохимическими источниками тока. Существует ряд концепций, превосходящих ЛИА в плотности энергии, – например, литий-воздушные или литий-серные аккумуляторы, – но, несмотря на десятилетия активных исследований, этим системам так и не удалось обеспечить достаточный уровень циклируемости и выйти на массовый рынок.

Возможно, человек, который сможет решить проблемы в этих или других альтернативных системах, станет когда-нибудь очередным нобелевским призером, но на сегодняшний день технология-лауреат не имеет конкурентов. Одна из особенностей ЛИА – потрясающая гибкость системы в плане оптимизации всех компонентов – катода, анода, электролита и т.д. Многим знакомы такие понятия, как «литий-титанатный аккумулятор» (ЛИА с анодом на основе литий-титановой шпинели), «литий-полимерный аккумулятор» (ЛИА с полимерным электролитом, хотя в последнее время чаще всего этими словами обозначают аккумуляторы с обычным жидким электролитом в мягком полимерном корпусе), «феррофосфатный аккумулятор» (ЛИА с катодом на основе LiFePO_4) и т.д. Эта практически бесконечная вариативность позволяет ЛИА успешно развиваться и занимать всё новые и новые ниши и рынки.

Подробнее см.:

<https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/popular-chemistryprize2019.pdf>

<https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/advanced-chemistryprize2019.pdf>

https://www.rfbr.ru/rffi/ru/science_news/o_2097567

<https://www.nkj.ru/archive/articles/37454/> (Аккумуляторы, изменившие жизнь. Наука и жизнь 2019, № 12)

[«Троицкий вариант — Наука» № 21\(290\), 22 октября 2019 года](#)

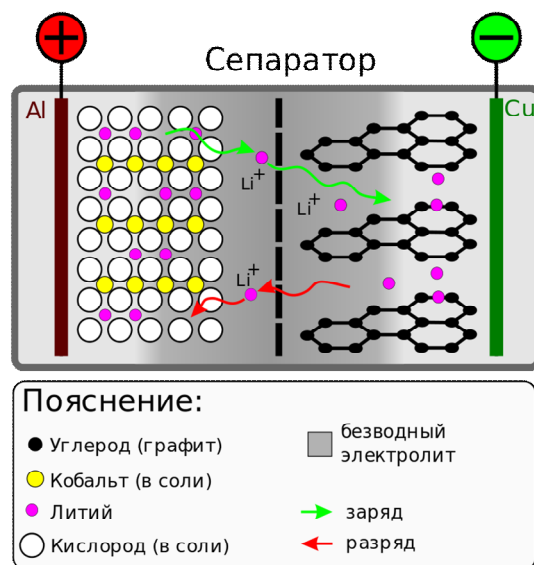


Рис. 1. Схема ЛИА

Если к аккумулятору приложить напряжение, из катода начнут выбиваться положительно заряженные ионы металла и встраиваться в материал анода. Чем больше ионов может удержать анод, тем лучше емкость устройства. Как только напряжение исчезает, ионы металла возвращаются в катод.