

ĆWICZENIE 3

„Ogniwa litowe”

Instrukcja zawiera:

1. Cel ćwiczenia
2. Wprowadzenie teoretyczne; definicje i wzory
3. Opis wykonania ćwiczenia
4. Sposób przygotowania sprawozdania
5. Lista pytań do kolokwium pisemnego
6. Literatura

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studenta ze zjawiskiem interkalacji i jego aplikacją w odwracalnych ogniwach litowych i sodowych. W ramach ćwiczenia wyznaczony jest współczynnik dyfuzji chemicznej litu w materiale katodowym w baterii litowej.

2. Wprowadzenie teoretyczne; definicje i wzory

Zjawisko interkalacji

Interkalacja to proces odwracalnego wbudowywania w strukturę ciała stałego jonów, atomów lub cząsteczek innej substancji, przebiegający bez zasadniczych zmian w strukturze krystalicznej interkalowanego materiału. Proces odwrotny nosi nazwę deinterkalacji.

Proces interkalacji możliwy jest dla stosunkowo wąskiej grupy materiałów – najczęściej udaje się interkalować materiały o strukturze warstwowej a wprowadzane substancje to zwykle jony metali alkalicznych lub wodór. Zjawisko interkalacji znalazło powszechne zastosowanie jako mikroskopowy mechanizm działania odwracalnych ogniw litowych i sodowych typu *Li-ion batteries* i *Na-ion batteries*.

Wykorzystywany w ogniwach litowych/sodowych mechanizm interkalacji polega na odwracalnym wbudowywaniu jonów litu/sodu (jeden lub więcej moli litu na mol związku) do struktury związków metali przejściowych (stanowiących materiał katodowy) i grafitu (będącego zwykle materiałem anodowym). W przypadku materiałów katodowych do ogniw litowych podczas (de)interkalacji z reguły nie obserwuje się zasadniczej zmiany parametrów struktury krystalicznej. Podstawowe elementy komórki elementarnej pozostają niezmienione za wyjątkiem niewielkich, odwracalnych dystorsji struktury. W przypadku sodowych materiałów katodowych w toku (de)interkalacji najczęściej obserwuje się wielokrotne przemiany fazowe.

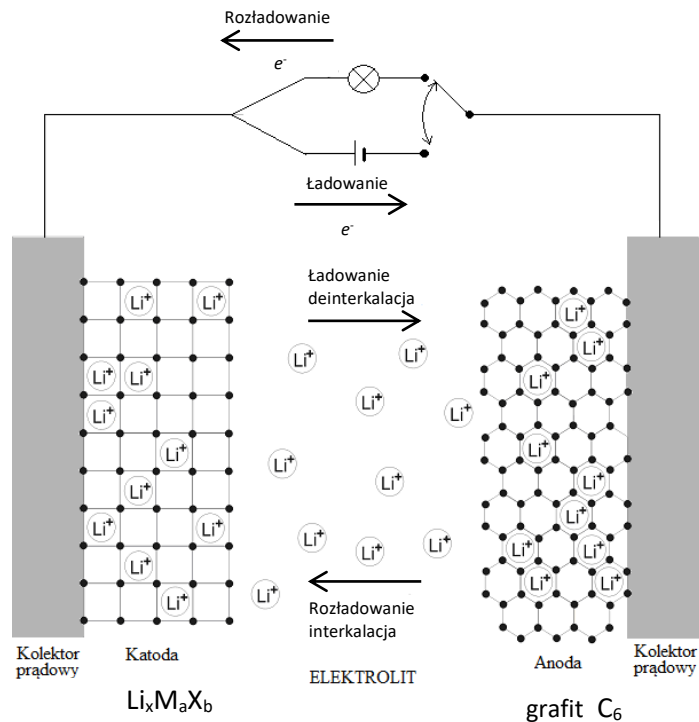
Ogniwa litowe/sodowe

Ogniwa litowe typu *Li-ion* i sodowe typu *Na-ion* to rodzaj odwracalnych ogniw elektrochemicznych zwanych popularnie akumulatorami. Generalnie odwracalnym ogniwem elektrochemicznym nazywamy układ dwóch elektrod oddzielonych separatorem elektronowym (elektrolitem), który w bezpośrednim, odwracalnym procesie zmienia energię chemiczną na energię elektryczną.

Istnieje kilka fundamentalnych parametrów charakteryzujących ogniwa elektrochemiczne:

- **Siła elektromotoryczna** [V] – to różnica potencjałów pomiędzy elektrodami ogniwa odwracalnego, gdy stan równowagi obu elektrod zostaje zachowany. Sytuacja taka ma miejsce gdy ogniwo pozbawione jest obciążenia. Siłę elektromotoryczną ogniwa *SEM* definiuje się jako: $SEM = -\frac{\Delta G}{q}$, gdzie ΔG to zmiana entalpii swobodnej sumarycznej reakcji zachodzącej w ogniwie, zaś q to przepływający ładunek.
- **Pojemność ogniwa** [Ah] – jest to ilość ładunku elektrycznego, którą możemy uzyskać z naładowanego ogniwa. Dla ogniw litowych można ją zdefiniować za pomocą wzoru: $Q = \frac{F \cdot m \cdot \Delta x}{3600 \cdot M}$, gdzie F – stała Faradaya; Δx - zakres zmienności zawartości interkalowanego litu/sodu, zaś m i M to odpowiednio masa i masa molowa materiału katodowego.
- **Zgromadzona energia** [Wh] – to iloczyn pojemności i siły elektromotorycznej ogniwa (przy założeniu, że *SEM* jest stałe w zakresie pracy ogniwa, ponieważ w ogólności wielkość zgromadzonej energii wyraża się wzorem całkowym, o czym dalej)
- **Wolumetryczna gęstość zgromadzonej energii** [Wh/dm³] oraz **grawimetryczna gęstość zgromadzonej energii** [Wh/kg] – jest to wielkość energii zgromadzona przez ogniwo odniesiona odpowiednio do jednostki objętości lub masy ogniwa.

Zasada działania odwracalnego ogniwa litowego (rys.1.) opiera się na zjawisku interkalacji/ deinterkalacji litu, czyli wprowadzania lub wyprowadzania jonów litu do lub ze struktury, stanowiącego materiał katodowy, związku metalu przejściowego typu LiM_aX_b (M – metal, X – tlen, siarka,...), podczas gdy komplementarny proces, odpowiednio deinterkalacji lub interkalacji, zachodzi na anodzie (zwykle jest to grafit). Podczas rozładowania, gdy jony litu samorzutnie wędrują poprzez elektrolit z interkalowanej litem grafitowej anody do materiału katodowego, po dotarciu do materiału katodowego sytuują się w dostępnych lukach w jego strukturze a równocześnie obwodem zewnętrznym płynie prąd elektronowy, kompensujący prąd jonowy w elektrolicie. Ten prąd elektronowy jest wykorzystywany do wykonywania pracy zewnętrznej. W trakcie tego procesu zarówno jony litu jak i elektrony muszą być przyjęte i rozproszony w strukturze materiału katodowego z odpowiednio dużą szybkością, tak by możliwe stało się czerpanie prądów o natężeniach potrzebnych do zasilania urządzeń. Dlatego też gęstość prądu czerpanego z ogniwa zależna jest przede wszystkim od współczynnika dyfuzji chemicznej litu \tilde{D}_{Li} w materiale katodowym, który ilościowo opisuje sprzężoną dyfuzję elektronów i jonów litu w materiale katodowym (tzw. dyfuzja ambipolarna). Proces odwrotny, czyli deinterkalację materiału katodowego i powtórny interkalację grafitowej anody trzeba wymusić przykładając zewnętrzne źródło napięcia (ładowanie). Również i w tym przypadku wartość współczynnika dyfuzji chemicznej litu \tilde{D}_{Li} w materiale katodowym w największym stopniu określi maksymalną prędkość tego procesu.



Rys.1. Schemat działania odwracalnego ogniwa litowego z anodą grafitową. Interkalacja i deinterkalacja materiału katodowego i anodowego w trakcie pracy ogniwa.

Zasada działania ogniwa sodowego jest analogiczna do zasady działania ogniwa litowego.

Odkąd w 1991 r. Sony Corp. skomercjalizowało ogniwa *Li-ion batteries* zdominowały one rynek ogniw odwracalnych. W zastosowaniach takich jak przenośne urządzenia elektroniczne i elektryczne, to jest telefony komórkowe, laptopy czy bezprzewodowe elektronarzędzia, ogniwa litowe typu *Li-ion* systematycznie wypierają akumulatory energii elektrycznej innych technologii (NiCd oraz NiMH). Ogniwa *Li-ion* są także stosowane w samochodach elektrycznych i hybrydowych, ale również w sieciach smart grid. Wysoki popyt na ogniwa litowe i kurczące się zasoby złóż bogatych w lit powodują szybki wzrost cen tego pierwiastka. Alternatywą mogą być tańsze ogniwa sodowe Na-ion batteries. Najnowsze badania pokazują, że możliwe jest opracowanie komponentów do ogniw sodowych, chodzi tu głównie o materiały katodowe, których parametry (wolumetryczna i grawimetryczna gęstość energii) dorównują parametrom ogniw litowych. Ogniwa sodowe z powodzeniem mogą znaleźć zastosowanie do magazynowania energii w zastosowaniach wielkoskalowych gdzie ważna jest cena i żywotność ogniw.

W tabelce zestawiono wartości maksymalnej gęstości energii dla różnych konkurencyjnych akumulatorów w porównaniu z akumulatorami tradycyjnymi (dla $T = 20^{\circ}\text{C}$).

Akumulator	Właściwa gęstość energii w przeliczeniu na masę materiału katodowego [Wh/kg]	Średni potencjał vs. Li/Li^+ [V]
Li/LiCoO_2	546	3.9
$\text{Li}/\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	680-760	3.8
$\text{Li}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_2$	610-650	3.8

Li/LiMn ₂ O ₄ i jego warianty	410-492	4.1
Li/LiFePO ₄	518-587	3.45
Li/TiS ₂	480	2.15
Li/FeS ₂	540	2
Li/V ₆ O ₁₃	630	2.35
Li/NiPS ₃	375	1.6
Cd/Ni	267	1.3
PbO ₂ /Pb	175	2.0

Podstawowym czynnikiem determinującym parametry pracy ogniwa są zastosowane do jego konstrukcji materiały. Materiał katodowy, anodowy oraz elektrolit muszą spełnić szereg warunków.

Materiał anodowy

Pierwotnie, niejako naturalnym materiałem anodowym w ogniwach litowych był lit metaliczny. Baterie takie zostały nawet wprowadzone na rynek, jednak w czasie cyklu ładowania narastały na litowej anodzie dendryty litu, co prowadziło do zwarcia wewnętrznego ogniwa, wzrostu temperatury i wybuchu. Obecnie stosowanym materiałem anodowym jest grafit, który również ma zdolność interkalowania jonów litu. Takie rozwiązanie zostało wprowadzone przez firmę Sony w roku 1991 pod nazwą „*Li-ion battery*”. Grafit jako materiał anodowy zapewnia bezpieczeństwo użytkowania baterii przy niewielkim spadku napięcia w porównaniu do zastosowania litu metalicznego (zbliżony potencjał). Grafit jest materiałem tanim, łatwo dostępnym, nietoksycznym, a ponadto ma mały ciężar właściwy. Podstawową wadą zastosowania grafitu jest jego duża objętość molowa, przez co znacznie spada wolumetryczna gęstość energii zgromadzonej w baterii. Stanowi to przeszkodę minimalizacji rozmiarów ogniw. Chociaż wciąż trwają prace nad wykorzystaniem innego typu materiału anodowego zdolnego do wbudowywania jonów litu w swoją strukturę (nanorurki węglowe, związki międzymetaliczne) to jednak ze względu na szereg zalet uważa się, że grafit pozostanie materiałem anodowym dla przyszłych generacji odwracalnych ogniw litowych.

Sód jest bardziej reaktywnym pierwiastkiem w porównaniu do litu, a także tworzy niestabilną warstwę pasywacyjną w kontakcie z większością elektrolitów organicznych w temperaturze pokojowej. Ze względu na niedopasowanie pomiędzy wielkością jonów sodu a strukturą grafitu jony sodu nie mogą być interkalowane między warstwami grafenu. Oprócz grafitu zbadane zostały inne materiały anodowe na bazie węgla. Proces efektywnej interkalacji sodu zaobserwowano między innymi w koksach naftowych, a także w węglowych strukturach z niewielkimi obszarami uporządkowanego grafenu (węgle miękkie) oraz strukturach nieuporządkowanych (węgle twarde). Kolejnym kandydatem na materiał anodowy do ogniw sodowych są amorficzne nanorurki TiO₂. Z powodu dużych zmian objętości podczas pracy w ogniwach z mniejszym powodzeniem badane są związki międzymetaliczne.

Materiał anodowy powinien wykazywać te same cechy co materiał katody z tą różnicą, że powinien charakteryzować się możliwie niskim potencjałem chemicznym względem litu/sodu (do 2V).

Elektrolit

Elektrolit powinien wykazywać możliwie wysokie przewodnictwo jonowe przy jak najmniejszym przewodnictwie elektronowym. Ponadto musi wykazywać bierność chemiczną tak w stosunku do materiału katody, jak i anody (stabilność w tzw. oknie elektrochemicznym). Obecnie stosuje się niewodne roztwory soli litu/sodu w rozpuszczalniku organicznym. Konieczność stosowania rozpuszczalników niewodnych (lub częściej ich mieszanin) wynika głównie z dużej reaktywności litu/sodu. Najpowszechniej stosowanymi rozpuszczalnikami są: węgiel etylenu, węgiel dimetylu i węgiel dietylu, węgiel propylenu, dimetoksyetan i ich mieszaniny. Jako soli używa się związków o słabo kompleksujących anionach. Najczęściej stosuje się LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiClO}_4/\text{NaPF}_6$, NaTFSI , NaClO_4 . Istotnym problemem związanym z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych są procesy zachodzące na granicy faz elektrolit – materiał katodowy, począwszy od reakcji chemicznych (reakcje kwas-zasada, polimeryzacja) na przemianach fazowych skończywszy. Procesy te prowadzą do wytworzenia cienkiego filmu na granicy, który pogarsza transport jonów litu, a przez to niekorzystnie wpływa na pracę baterii. Aby uniknąć pracy z rozpuszczalnikami organicznymi i stosowania ciekłych elektrolitów trwają prace nad stosowaniem elektrolitów polimerowych (komercyjne ogniwa *Li-polymer*) oraz elektrolitów stałych.

Materiał katodowy

Parametry użytkowe ogniwa litowego/sodowego w największym stopniu określa charakterystyka materiału katodowego. Pomimo, że sama koncepcja działania ogniwa litowego/sodowego jest prosta, to jednak by związek metalu przejściowego mógł być stosowany na materiał katodowy powinien spełniać szereg kryteriów:

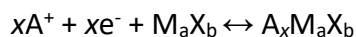
- Związek interkalowany $\text{A}_x\text{M}_a\text{X}_b$ ($\text{A} - \text{Li}^+, \text{Na}^+$) powinien charakteryzować się wysokim potencjałem chemicznym względem litu/sodu ($\mu_{\text{Li}(c)}$) zapewniającym wysokie napięcie ogniwa. W związku z tym metal przejściowy M w tym związku powinien posiadać wysoki stopień utlenienia.
- Związek $\text{A}_x\text{M}_a\text{X}_b$ powinien stwarzać możliwość odwracalnego wbudowania dużej ilości litu/sodu (x), by zmaksymalizować pojemność ogniwa. Cecha ta zależy od ilości dostępnych miejsc dla jonów A^+ w strukturze materiału oraz od ilości stopni walencyjnych metalu M jakie może przyjąć. Kombinacja wysokiej pojemności ładunkowej oraz napięcia ogniwa określają wysoką praktyczną gęstość energii, która generalnie jest iloczynem tych wielkości.
- Proces interkalacji/deinterkalacji jonów A^+ musi być odwracalny, co związane jest z niewielkimi zmianami w strukturze związku metalu przejściowego w całym zakresie zawartości litu/sodu (x) w celu zapewnienia dobrej żywotności ogniwa. Oznacza to stabilność struktury związku $\text{A}_x\text{M}_a\text{X}_b$ bez rozrywania wiązań M-X.
- Materiał elektrodowy musi charakteryzować się dobrym mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym. Wysokie przewodnictwo elektronowe σ_e i jonowe σ_{Li} minimalizuje straty polaryzacyjne podczas procesów ładowania i rozładowania, co umożliwi osiągnięcie wysokiej sprawności ogniwa. Cecha ta zależy od struktury krystalograficznej, konfiguracji miejsc dostępnych dla jonów litu/sodu oraz natury i konfiguracji jonów M^{n+} .
- Konieczna jest stabilność chemiczna związków elektrodowych. Nie mogą one reagować z elektrolitem w całym zakresie zawartości litu. W szczególności energia

reakcji redox katody musi znaleźć się w obszarze tzw. okna elektrochemicznego elektrolitu zarówno podczas ładowania jak i rozładowywania ogniwa

- Z praktycznego punktu widzenia materiał katodowy, anodowy i elektrolit nie mogą być drogie, trudne w syntezie, toksyczne lub uciążliwe dla środowiska.

Interkalacja jonów metalu alkalicznego A do związków metali przejściowych typu M_aX_b

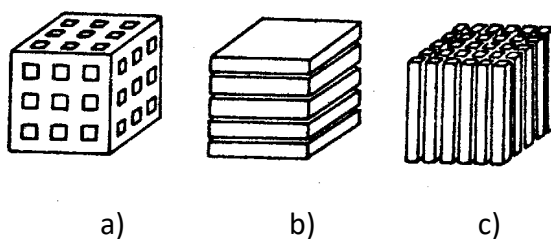
Proces interkalacji metalu alkalicznego do związków metali przejściowych M_aX_b , wykazujących własności metaliczne lub półprzewodnikowe to odwracalna reakcja topotakyczna typu redox, w której metal przejściowy zmienia swoją wartościowość. Interkalacja metalu alkalicznego A do przewodzącej sieci M_aX_b zachodzi poprzez wprowadzenie jonów alkalicznych A^+ wraz z taką samą ilością elektronów e^- . Schematycznie reakcję tę można zapisać w następujący sposób:



Jony alkaliczne wprowadzane w procesie interkalacji zajmują dostępne w strukturze luki krystalograficzne, natomiast elektrony zajmują dostępne stany elektronowe w strukturze elektronowej $A_xM_aX_b$. Struktura elektronowa związków $A_xM_aX_b$ w pobliżu poziomu Fermiego utworzona jest głównie z orbitali d metalu przejściowego, a tylko dla niektórych tlenków należy uwzględnić wpływ orbitali p atomów tlenu. Metal alkaliczny pełni tu jedynie rolę donora, dostarczając elektrony do już ukształtowanej struktury elektronowej.

Dokonująca się w procesie interkalacji jonów alkalicznych zmiana stanu wartościowości metalu przejściowego oraz zmiana składu powoduje systematyczną modyfikację szeregu właściwości fizycznych związków $A_xM_aX_b$ przy niezmienionej strukturze krystalograficznej.

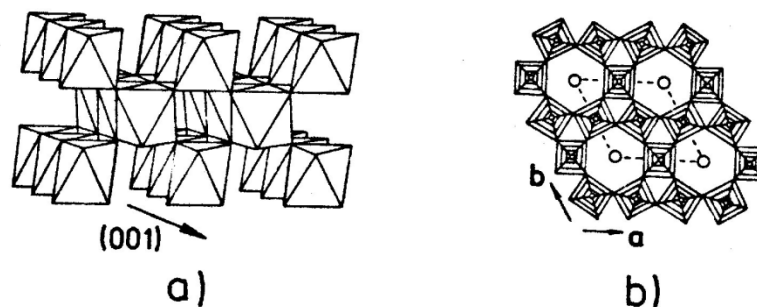
Związki metali przejściowych M_aX_b tworzą struktury trójwymiarowe lub quasi-dwu-, oraz quasi-jednowymiarowe. Wszystkie te typy struktur są zdolne do interkalacji jonów alkalicznych. Na rysunku 1 przedstawiono możliwe typy struktur.



Rys. 2. Typy struktur związków M_aX_b : a) trójwymiarowa, b) dwuwymiarowa, c) jednowymiarowa

Struktury trójwymiarowe

Struktury trójwymiarowe (rys.2a) stanowią sztywny szkielet zawierający system luk krystalograficznych tworzący tunele izolowane lub połączone ze sobą w dwóch lub trzech kierunkach. Ze względu na dużą sztywność sieci rozmiar interkalowanych jonów powinien być porównywalny z rozmiarem luk krystalograficznych. W grupie tej istnieje kilka przykładów związków wykazujących znaczną zdolność do interkalacji jonów alkalicznych jak np. WO_3 czy V_6O_{13} a także Mo_6X_8 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). Rys. 3 przedstawia przykładowo trójwymiarowe struktury TiO_2 i WO_3 .



Rys. 3. Trójwymiarowa struktura TiO_2 (a) oraz WO_3 (b)

Struktury quasi-dwuwymiarowe (warstwowe)

Struktury dwuwymiarowe (rys.2b) charakteryzują się istnieniem warstw zbudowanych z oktaedrow MX_6 . Wiązania pomiędzy atomami M i X w warstwie oktaedrow są jonowo-kowalencyjne. Pomiedzy warstwami istnieją wolne przestrzenie, tzw. przestrzenie van der Waalsa, w które mogą się wbudowywać jony alkaliczne. Słabe oddziaływania pomiedzy warstwami sprawiają, iż ruchliwość jonów alkalicznych w płaszczyźnie warstwy jest znaczna. Duża liczba wolnych pozycji w przestrzeniach van der Waalsa pozwala wprowadzić do 1 mola jonów A^+ na mol związku. Związki warstwowe są bardzo podatne na modyfikację strukturalną. W procesie interkalacji zmieniają się parametry sieciowe, przy czym parametr c (w kierunku prostopadłym do warstw) ulega silniejszej zmianie niż parametr a (w płaszczyźnie warstw).

Do tej grupy należą związki A_xMX_2 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$; M – metal przejściowy 3d, 4d i 5d; $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), które wykazują największe predyspozycje do odwracalnej interkalacji jonów alkalicznych i znalazły zastosowanie jako odwracalne elektrody jonowo-elektronowe w akumulatorach typu $\text{A}/\text{A}^+/\text{A}_x\text{MX}_2$.

Struktury quasi-jednowymiarowe

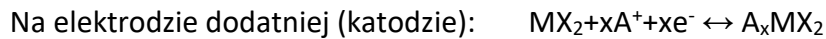
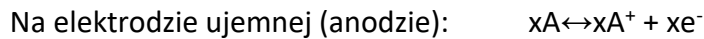
Struktury jednowymiarowe (rys. 2c) utworzone są z równoległych łańcuchów, luźno powiązanych ze sobą. Przykładem są związki MX_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). Podobnie jak układy dwuwymiarowe wykazują dużą podatność struktury na modyfikację. Zainteresowanie tymi związkami jest jednak znacznie mniejsze z uwagi na ich niestabilność oraz praktyczną nieodwracalność reakcji interkalacji z metalami alkalicznymi.

Mechanizm procesu interkalacji elektrochemicznej

Ogniwo elektrochemiczne $A/A^+/A_xMX_2$ ($A = Li, Na$; M - metal przejściowy; $X = O, S, Se$) wykorzystuje energię odwracalnej reakcji interkalacji:



W procesie rozładowania ogniwa zachodzą następujące reakcje na elektrodach:



Interkalowany związek A_xMX_2 stanowi elektrodę dodatnią (katodę) natomiast elektrodę ujemną (anodę) stanowi w tym przypadku metal alkaliczny. Elektrolitem jest roztwór soli metalu alkalicznego w rozpuszczalniku niewodnym.

Siła elektromotoryczna E rozważanego ogniwa związana jest ze zmianą potencjału termodynamicznego reakcji interkalacji:

$$E = -\Delta G / (nF)$$

gdzie: ΔG jest zmianą potencjału termodynamicznego reakcji interkalacji, F stałą Faradaya zaś n jest ilością elektronów biorących udział w reakcji (w rozważanym przypadku $n=1$).

Parametry użytkowe akumulatora $A/A^+/A_xMX_2$

Pojemność akumulatora $A/A^+/A_xMX_2$ określić można na podstawie prawa Faradaya:

$$Q = it = Fm\Delta x / (3600M)$$

gdzie Q oznacza pojemność akumulatora [Ah]; i – natężenie prądu [A]; t – czas [s]; M – masę molową materiału katodowego; m – masę materiału katodowego, zaś Δx zakres zmienności zawartości metalu alkalicznego [mol]; F – to stała Faradaya.

Maksymalna gęstość zgromadzonej energii W [Wh/kg] definiowana jest w następujący sposób:

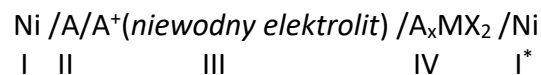
$$W = F / (3600M) \int_{\Delta x} E dx$$

Podstawowe właściwości użytkowe materiału katodowego określają następujące parametry:

- zakres odwracalnej zmiany zawartości składnika alkalicznego, np. (w strukturach warstwowych $0 < x_A \leq 1$)
- wartość współczynnika dyfuzji chemicznej składnika alkalicznego np. ($\tilde{D}_{Li} = 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$, współczynniki dyfuzji chemicznej sodu w materiale katodowym są kilka rzędów niższe)
- wartość przewodnictwa elektronowego

Model klasyczny procesu interkalacji elektrochemicznej

Ogniwo z interkalowaną katodą można przedstawić przy pomocy następującego schematu:



Gdzie elektrody niklowe (elementy oznaczone jako I oraz I*) pełnią rolę obudowy i kontaktów elektronowych. Traktując powyższe ogniwo w sposób klasyczny można jego katodę A_xMX_2 porównać do elektrody amalgamatowej, w której rozpuszcza się metal alkaliczny. Siła elektromotoryczna E takiego ogniwa jest wynikiem różnicy potencjałów chemicznych metalu alkalicznego w elektrodach IV i II:

$$E = - (\mu_{\text{A}}^{\text{IV}} - \mu_{\text{A}}^{\text{II}}) / F$$

gdzie $\mu_{\text{A}}^{\text{IV}}$ i $\mu_{\text{A}}^{\text{II}}$ oznaczają potencjał chemiczny składnika alkalicznego odpowiednio w fazie IV i II.

Ponieważ w rozważanym ogniwie potencjał anody A/A^+ nie zmienia się (koncentracja jonów A^+ w elektrolicie jest stała), zmiana siły elektromotorycznej ogniwa z postępowaniem reakcji jest zmianą potencjału katody $\text{A}^+/\text{A}_x\text{MX}_2$ związaną ze zmianą zawartości składnika alkalicznego w A_xMX_2 , i można ją zapisać w postaci:

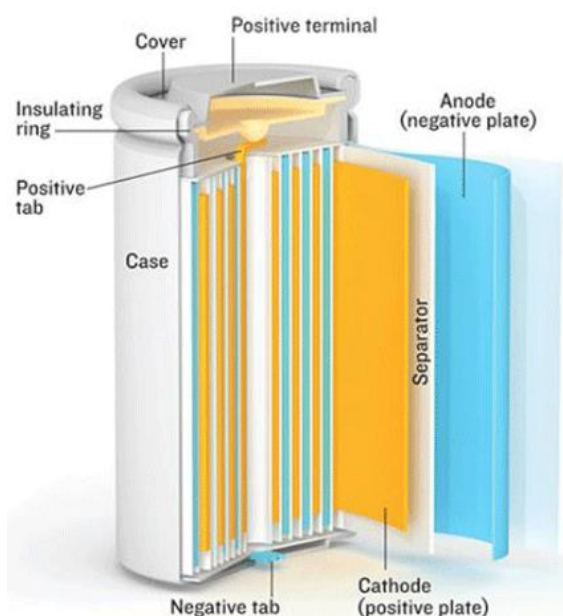
$$\begin{aligned} \Delta E &= -\Delta\mu_{\text{A}}^{\text{IV}} / F = -(RT/F) \ln(a_{\text{A}}^{\text{IV}} / a_{\text{A}}^{\text{IVs}}) = \\ &= -(RT/F) \ln(f_{\text{A}}^{\text{IV}} x_{\text{A}}^{\text{IV}} / f_{\text{A}}^{\text{IVs}} x_{\text{A}}^{\text{IVs}}) = \\ &= -(RT/F) \ln(f_{\text{w}}^{\text{IV}} x_{\text{A}}^{\text{IV}} / x_{\text{A}}^{\text{IVs}}), \end{aligned}$$

gdzie a_{A}^{IV} , f_{A}^{IV} , x_{A}^{IV} oznaczają aktywność, współczynnik aktywności i koncentrację składnika alkalicznego (wyrażoną w ułamku molowym) w badanej fazie IV, natomiast $a_{\text{A}}^{\text{IVs}}$, $f_{\text{A}}^{\text{IVs}}$, $x_{\text{A}}^{\text{IVs}}$ oznaczają aktywność, współczynnik aktywności i koncentrację składnika alkalicznego w wybranym stanie standardowym, f_{w} – względny współczynnik aktywności, R – stała gazowa.

Równanie powyższe pozwala na podstawie doświadczalnej mierzonej zależności $E = f(x_{\text{A}})$ wyznaczyć zmianę aktywności składnika alkalicznego w fazie IV względem określonego (standardowego) stanu odniesienia, lub określić zmianę względnego współczynnika aktywności składnika alkalicznego. Jednak zakładamy niezmienność współczynnika aktywności składnika alkalicznego f_{w}^{IV} w funkcji jego koncentracji, ponieważ zmiany f_{w}^{IV} wskazywałyby na zmianę oddziaływań w strukturze A_xMX_2 , a to jest sprzeczne z założeniem niezmienności struktury i oddziaływań w materiale interkalowanym.

Wyznaczenie współczynnika dyfuzji chemicznej litu w materiale katodowym

W baterii testowej materiał katodowy stanowił tlenek warstwowy $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ odpowiednio przygotowany w formie cienkiej warstwy na podłożu z folii aluminiowej. Anodą jest grafit.



Rys.4. Schemat budowy komercyjnej baterii testowej [<https://hobbyhouse.pl/Jak-zbudowany-jest-akumulator-typu-18650-Zasady-konstrukcji-ogniwo-litowo-jonowych-blog-pol-1536824324.html>].

Ogniwo w formacie 18650 (rys.4) złożone w hermetycznej komorze manipulacyjnej w atmosferze oczyszczonego argonu o niskiej prężności tlenu i pary wodnej podłącza się do urządzenia pozwalającego przepuszczać przez ogniwo prąd o zadanym natężeniu, kierunku i czasie przepływu celem pełnej kontroli procesu interkalacji. Aby wprowadzić określoną liczbę moli litu x_{Li} do materiału katodowego należy rozładować ogniwo prądem o natężeniu i w czasie t wyznaczonych z prawa Faraday'a:

$$x_{\text{Li}} = i t M/mF$$

gdzie m i M to odpowiednio masa i masa molowa materiału katodowego zaś F jest stałą Faraday'a.

W procesie rozładowywania ogniwa w materiale katodowym powstaje gradient stężenia metalu alkalicznego - jest go dużo na powierzchni a mniej wewnątrz ziaren. Po przełączeniu ogniwa w stan bezprądowy (etap relaksacji ogniwa) następuje wyrównanie koncentracji litu i tym samym homogenizacja materiału katodowego, czemu towarzyszy wzrost napięcia do określonej wartości równowagowej. Zrelaksowane w ten sposób ogniwo jest gotowe do kolejnego cyklu rozładowania. Wynikiem tak przeprowadzonego eksperymentu jest krzywa

rozładowania czyli wykres zależności napięcia ogniwa w funkcji zawartości składnika alkalicznego w materiale katodowym. Współczynnik dyfuzji chemicznej litu wyznaczyć można tzw. dynamiczną metodą relaksacyjną (GITT – z ang. galvanostatic intermittent titration technique) opracowaną przez Weppera i Hugginsa. W metodzie tej zrelaksowane ogniwo $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ poddaje się krótkiemu gwałtownemu rozładowaniu. Po odłączeniu obciążenia mierzy się zmiany napięcia ogniwa aż do ustalenia się równowagowej SEM. Zaistnienie równowagowej SEM związane jest z homogenizacją materiału katodowego czyli wyrównaniem się stężenia litu w całej jego masie, co następuje wskutek dyfuzji jonów litu. Stąd też można wyznaczyć wartość współczynnika dyfuzji chemicznej \tilde{D}_{Li} jonów litu w oparciu o wyznaczone parametry opisanego powyżej procesu:

$$\tilde{D}_{\text{Li}} = (4/\pi t)\{MV_m/M_w S\}^2\{\Delta E_s/\Delta E_t\}^2 \quad [\text{cm}^2/\text{s}]$$

gdzie: t – czas rozładowania,

M – masa materiału katodowego,

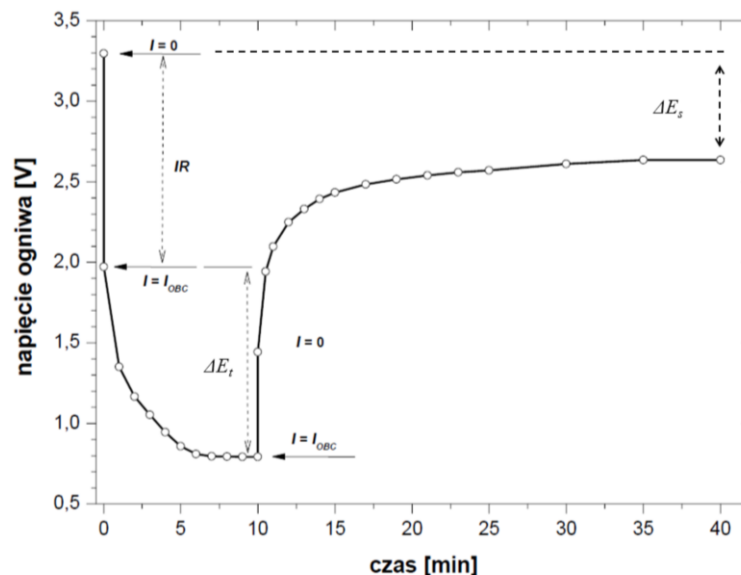
M_w – masa molowa materiału katodowego,

V_m – objętość molowa materiału katodowego,

S – powierzchnia właściwa materiału katodowego,

ΔE_t – zmiana napięcia ogniwa podczas impulsowego rozładowania skorygowana o spadek napięcia na oporze wewnętrznym ogniwa (rys. 5)

ΔE_s – zmiana napięcia ogniwa (OCV) w procesie relaksacji (rys. 5)



Rys.5. Graficzna ilustracja zmian napięcia ogniwa $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ w badaniach współczynnika dyfuzji chemicznej litu w $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ dynamiczną metodą relaksacyjną GITT

3. Opis wykonania ćwiczenia

1. Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia wyliczyć i przedstawić na rysunku teoretyczną zmianę SEM ogniwa $A/A^+/A_xMX_2$ w funkcji zawartości metalu alkalicznego w A_xMX_2 (wyrażoną w ułamku molowym) obliczoną na podstawie równania:

$$\Delta E = RT/F \{ \ln[x_A^0/(3+x_A^0)] - \ln[x_A/(3+x_A)] \}$$

Dla dwóch stanów odniesienia : $x_A^0 = 0.001$ oraz 0.01 w zakresie składu $0 < x_A < 1$.

2. Przy pomocy amperostatu przeprowadzić w ciągu 30 min proces ładowania ogniwa prądem 100 mA rejestrując napięcie w funkcji czasu (częstość odczytów poda prowadzący ćwiczenie).
3. Zrelaksować ogniwo (stan bezprądowy) w ciągu 30 min rejestrując napięcie.
4. Przeprowadzić proces gwałtownego rozładowania ogniwa za pomocą obciążenia omowego (10 min) rejestrując napięcie
5. Powtórnie zrelaksować ogniwo w ciągu 30 min rejestrując napięcie
6. Wykonać wykres $U(t)$ dla procesów 2-5 i wyznaczyć potrzebne wielkości IR , ΔE_t oraz ΔE_s
7. Obliczyć współczynnik dyfuzji chemicznej litu w materiale katody (dane potrzebne do obliczeń podaje prowadzący zajęcia) oraz obliczyć stopień deinterkalacji w procesie z pkt.2.

4. Sposób przygotowania sprawozdania

1. Część wstępna (teoretyczna) powinna zawierać dokładne omówienie wzorów i procesów bezpośrednio związanych z wykonaniem ćwiczenia i wykonywanymi obliczeniami.
2. Zamieścić rysunek teoretyczną zmianę SEM ogniwa $A/A^+/A_xMX_2$ w funkcji zawartości metalu alkalicznego.
3. Narysować wykres $U(t)$ dla procesów 2 – 5.
4. Na rysunku w procesach 4 i 5 zaznaczyć wielkości IR , ΔE_t oraz ΔE_s .
5. Obliczyć stopień deinterkalacji x w procesie 1 (ładowania).
6. Obliczyć wartość współczynnika dyfuzji chemicznej \tilde{D}_{Li} jonów litu w materiale katodowym. Oszacować dokładność wyznaczenia współczynnika dyfuzji za pomocą rachunku błędów.

5. Lista pytań do kolokwium pisemnego

1. Jaki jest cel ćwiczenia i na czym polega jego wykonanie?
2. Co to jest proces interkalacji?
3. Co to są odwracalne ogniwa elektrochemiczne i jakie podstawowe parametry je charakteryzują?
4. Podstawowe właściwości użytkowe materiału katodowego.
5. Zasada działania odwracalnego ogniwa litowego.
6. Jakie cechy powinny charakteryzować materiały służące do konstrukcji ogniwa?
7. Typy struktur ulegających interkalacji. Co to znaczy, że reakcja interkalacji jest reakcją typu redoks?

8. Wyprowadzić zależność potencjału katody A^+/A_xMX_2 związaną ze zmianą zawartości składnika alkalicznego w klasycznym modelu procesu interkalacji elektrochemicznej.
9. Budowa baterii testowej.
10. Metoda wyznaczania współczynnika dyfuzji chemicznej litu - GITT (*konieczny rysunek*).

6. Literatura

- „*Advances in Lithium-Ion Batteries*”; Walter van Schalkwijk; Springer; ISBN: 0306473569; edition 2002
- “*Lithium Ion Batteries*” Masataka Wakihara and Osamu Yamamoto, Wiley-VCH Verlag GmbH
- “*Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*”; Masaki Yoshio, Ralph J. Brodd, Akiya Kozawa, Springer; ISBN: 0387344446; edition 2009
- “*Lithium-ion Batteries*” Chong Rae Park; InTech; 2010; ISBN 9789533070582