

Литий-ионные аккумуляторы (8 баллов)

№ вопроса	1	2	3	4	5	Всего
Макс. техн. балл	5	4	5	6	5	25
Техн. балл						

Первые бытовые литий-ионные аккумуляторы, выпущенные компанией Sony в 1991-м году, в качестве катодного материала использовали кобальтат лития $\text{Li}_{1/2}\text{CoO}_2$. Хотя этот материал благодаря высокой удельной емкости используется до сих пор, он имеет ряд недостатков, в частности, малое число циклов зарядки-разрядки и низкую термическую стойкость. Поэтому иногда в качестве катода используются другие материалы, такие как FePO_4 , MnPO_4 , MnO_2 и V_2O_5 .

1. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента

$\text{Li} \mid \text{Li-ионный электролит} \mid \text{FePO}_4$,

в котором протекает реакция $\text{Li} + \text{FePO}_4 \rightarrow \text{LiFePO}_4$ при 25°C , используя нижеприведенные данные.

$$K_S(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 6.3 \cdot 10^{-38}$$

$$K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7.1 \cdot 10^{-3}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ В}$$

$$K_S(\text{FePO}_4) = 1.3 \cdot 10^{-22}$$

$$K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.3 \cdot 10^{-8}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ В}$$

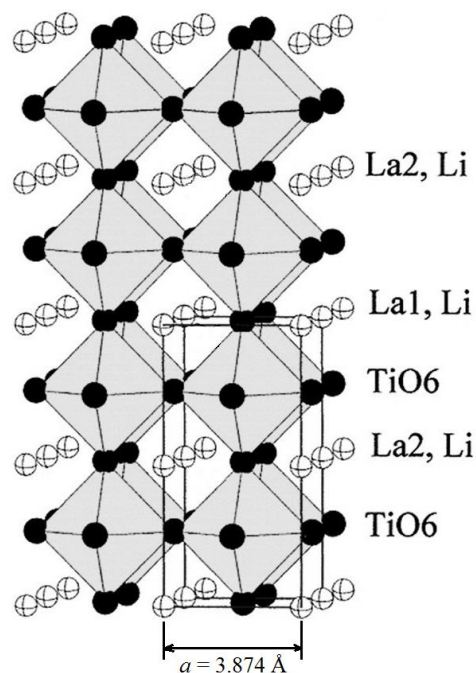
$$K_S(\text{Li}_3\text{PO}_4) = 3.2 \cdot 10^{-9}$$

$$K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4.2 \cdot 10^{-13}$$

$$E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.04 \text{ В}$$

$$K_S(\text{LiFePO}_4) = 2.5 \cdot 10^{-25}$$

Для функционирования литиевого гальванического элемента необходим твердый электролит, проводящий ионы Li^+ . Одним из наиболее перспективных таких электролитов является смешанный титанат лития-лантана (LLTO) с формулой $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, где x может варьироваться в некоторых пределах. Он имеет перовскитоподобную структуру, изображенную на рисунке справа. В ней титан и кислород образуют каркас, в пустоты которого могут помещаться ионы лития или лантана, но не более одного иона металла на пустоту. В силу ряда причин в кристалле литий и лантан образуют слои, попеременно более и менее богатые лантаном (они обозначены как La1,Li и La2,Li), поэтому элементарной ячейкой в данной структуре, в отличие от перовскита, считают два кубических фрагмента (см. рис.). В этой задаче мы будем считать титан-кислородный каркас в LLTO состоящим из идеальных кубов с длиной стороны $a = 3.874 \text{ \AA}$, не зависящей от состава.



Фамилия и имя _____

2. В каких пределах может меняться x в вышеприведенной формуле LLTO при условии сохранения им вышеописанной перовскитоподобной структуры?

3. Плотность LLTO некого состава равна $19.77 \text{ золотников/дюйм}^3$. Определите его состав. В ответе укажите x и общую формулу кристалла в виде $\text{Li}_a\text{La}_b\text{TiO}_3$. Указание: берите атомные массы точнее.

$x =$

формула кристалла Li _____ La _____ TiO_3

Li^+ -проводимость LLTO связана с наличием в структуре незанятых литием или лантаном титан-кислородных ячеек (вакансий), в которые могут «перепрыгивать» ионы лития из соседних ячеек. В соответствии с простейшей моделью, удельная электропроводность LLTO может быть выражена через концентрации вакансий и ионов лития в кристалле следующим образом:

$$\sigma = k[\text{vac}][\text{Li}^+],$$

где σ – удельная электропроводность, $[\text{vac}]$ и $[\text{Li}^+]$ – концентрации вакансий и ионов лития в кристалле, соответственно, k – коэффициент, зависящий от температуры.

Фамилия и имя _____

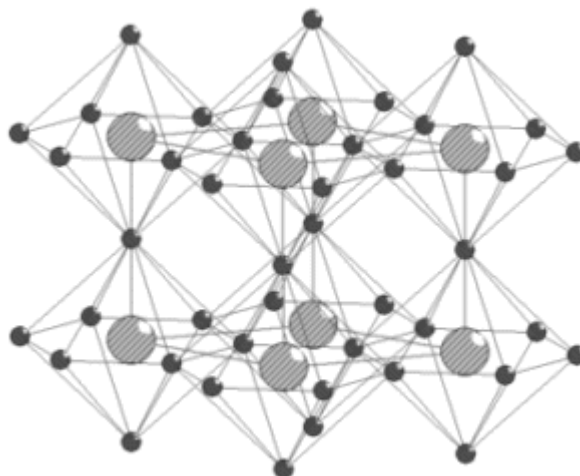
4. Найдите, при каком x достигается наибольшая электропроводность LLTO и укажите его состав в виде $\text{Li}_a\text{La}_b\text{TiO}_3$.

$x =$

формула кристалла Li _____ La _____ TiO_3

5. На рисунке справа приведена кристаллическая структура другого твердого электролита, проводящего ионы лития. Этот электролит не используется в коммерческих аккумуляторах, т.к. способен реагировать с материалом катода, выделяя газообразные продукты, а при контакте с воздухом разлагается.

Структуру этого кристалла можно представить как комбинацию шестиугольных призм, вершины и центр которых занимают черные шары, а середины оснований – серые шары. Известно, что суммарные массы черных и серых шаров в кристалле относятся как 3:2. Определите формулу данного электролита.



Справочная информация

Постоянная Авогадро

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Универсальная газовая постоянная

$$R = 8.314 \text{ Дж/моль/К}$$

Постоянная Фарадея

$$F = 96485 \text{ Кл/моль}$$

1 русский фунт равен 0.4095 кг

1 русский фунт равен 96 золотникам

1 фут равен 12 дюймам

1 метр равен 3.281 футам