

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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Реакцию, протекающую в ячейке можно представить в виде последовательности



Для этой последовательности

$$\Delta G^\circ = FE^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) - RT \ln K_s(\text{FePO}_4) - FE^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + RT \ln K_s(\text{LiFePO}_4) = -383 \text{ кДж/моль}$$

Отсюда

$$\text{ЭДС} = -\Delta G^\circ/F = 3.97 \text{ В}$$

Система оценивания:

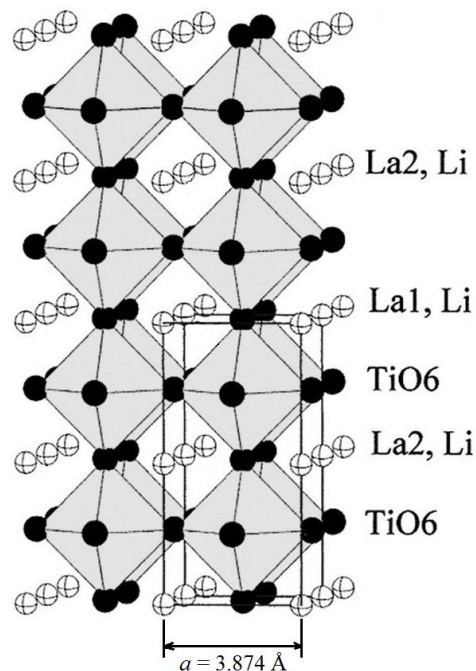
Расчет ΔG° – 4 балла, расчет ЭДС – 1 балл

При расчете ΔG° :

Неучет нужной константы/потенциала или учет ненужной – минус 2 балла

Неправильный знак слагаемого или численная ошибка в нем – минус 1.5 балла

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?

Ограничения за счет неотрицательного количества каждого металла: $0 \leq x \leq 2/3$ (1 балл)

Ограничение за счет количества пустот в титан-кислородном каркасе:

$$3x + (2/3 - x) \leq 1$$

или

$$x \leq 1/6$$

(3 балла)

Итоговый результат: $0 \leq x \leq 1/6$

3. Плотность LLTO некого состава равна 19.77 золотников/дюйм³. 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.

$$19.77 \text{ золотников/дюйм}^3 = 5147 \text{ кг/м}^3$$

$$\text{масса ячейки} = 5147 * (3.874 \cdot 10^{-10})^3 = 2.992 \cdot 10^{-25} \text{ кг} = 0.1802 \text{ кг/моль}$$

$$\text{на литий и лантан приходится } 180.2 - 3 \cdot 16 - 47.87 = 84.33 \text{ г/моль}$$

$$3x \cdot 6.94 + (2/3 - x) \cdot 138.91 = 84.33$$

$$x = 0.07$$

Система оценивания:

Перевод плотности в привычные единицы – 1 балл

Расчет массы ячейки – 1.5 балла

Расчет x – 2 балла

Расчет общей формулы кристалла – 0.5 балла

Неправильный пересчет плотности с последующими правильными действиями:

1 балл за массу ячейки и 1 балл за состав, если x попадает в допустимый интервал ($0 \leq x \leq 1/6$)

Неправильный расчет массы ячейки с последующими правильными действиями:

2.5 балла за состав, если x попадает в допустимый интервал ($0 \leq x \leq 1/6$)

$$x = 0.07$$

формула кристалла $\text{Li}_{0.21}\text{La}_{0.597}\text{TiO}_3$

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 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{TiO}_3$.

Формулу кристалла можно записать как $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{vac}_{1/3-2x}\text{TiO}_3$
(нахождение концентрации вакансий - 1.5 балла)

Тогда проводимость пропорциональна

$$\sigma \sim [\text{Li}^+][\text{vac}] \sim 3x(1/3 - 2x) = x - 6x^2 \quad (1.5 \text{ балла})$$

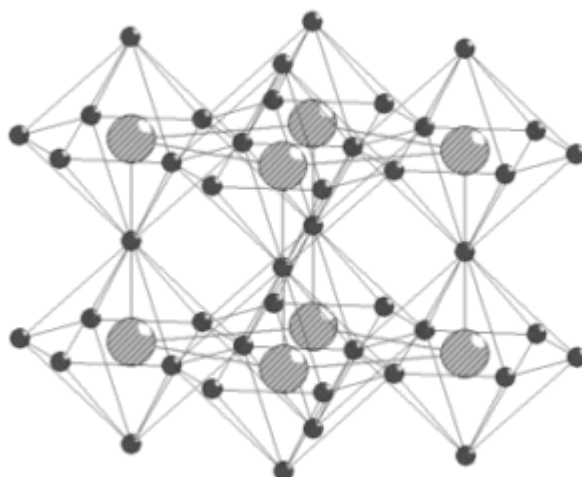
Максимум проводимости достигается при $x = 1/12$ (2 балла), так как $x - 6x^2 = -6(x - 1/12)^2 + 1/24$

$$x = 1/12 = 0.0833$$

формула кристалла $\text{Li}_{1/4}\text{La}_{7/12}\text{TiO}_3$ (1 балл)

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.



Li_3N (5 баллов за нахождение формулы любым способом)

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