

## Wprowadzenie teoretyczne

### Proces interkalacji/deinterkalacji litu

Praca baterii zbudowanych z krystalicznych materiałów kompleksów fluorków żelaza jest oparta na zjawisku interkalacji/deinterkalacji litu.

Zjawisko interkalacji to proces wbudowywania w strukturę ciała stałego atomów jonów lub cząsteczek innej substancji przebiegający bez zasadniczej zmiany struktury krystalicznej gospodarza. Uwalnianie cząstek ze struktury interkalowanego materiału, czyli proces odwrotny, nosi nazwę deinterkalacji. W przypadku baterii litowych w strukturę związków stałych wbudowywany jest lit. Aby proces interkalacji był odwracalny podstawowe komponenty komórki elementarnej interkalowanego materiału powinny pozostać niezmienione z wyjątkiem niewielkich odwracalnych dystorsji struktury. Reakcję interkalacji litu można zapisać w następujący sposób:



### Typy struktury związków zdolnych do interkalacji.

Aby związek był zdolny do interkalacji litu w jego strukturze powinny znajdować się przestrzenie mogące pomieścić atomy litu i umożliwiające im swobodną dyfuzję.

Ze względu na budowę strukturalną oraz kierunek dyfuzji litu możemy wyróżnić następujące typy związków:

#### Struktury trójwymiarowe

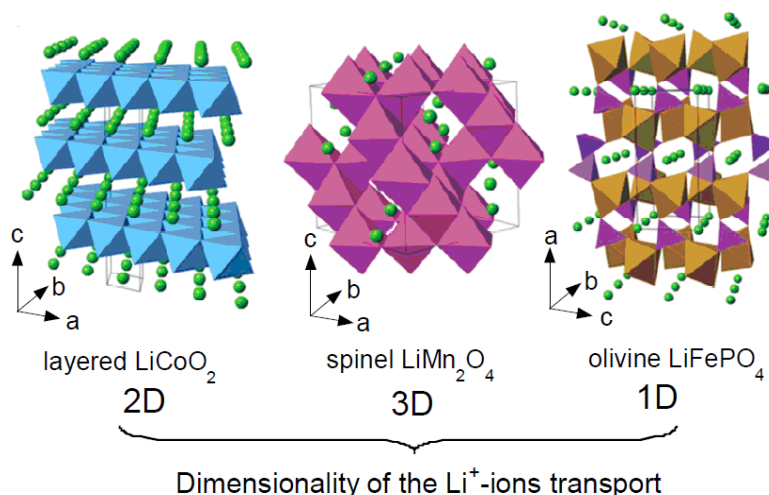
Sztywny szkielet w tych strukturach zawiera system luk krystalograficznych tworzących izolowane lub połączone ze sobą w dwu lub trzech kierunkach tunele zdolne do przewodzenia litu. Przykładem są tlenki metali przejściowych takie jak  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (rys1).

#### Struktury quazi-dwuwymiarowe

Charakteryzują się one istnieniem warstw, w których wiązania pomiędzy atomami są kowalencyjne lub jonowo-kowalencyjne. Pomiedzy warstwami istnieją wolne przestrzenie van der Waalsa, w które mogą wbudowywać się jony litu. Słabe oddziaływania pomiędzy warstwami sprzyjają znacznej ruchliwości jonów litu. Do tej grupy związków należy grafit i  $\text{LiCoO}_2$  (rys1).

#### Struktury quazi-jednowymiarowe

Utworzone są one z równoległych łańcuchów luźno powiązanych ze sobą. Przykładem są kompleksy fluorkowe metali przejściowych czy związki typu  $\text{MX}_3$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Zr}, \text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) oraz  $\text{LiFePO}_4$  (rys1).



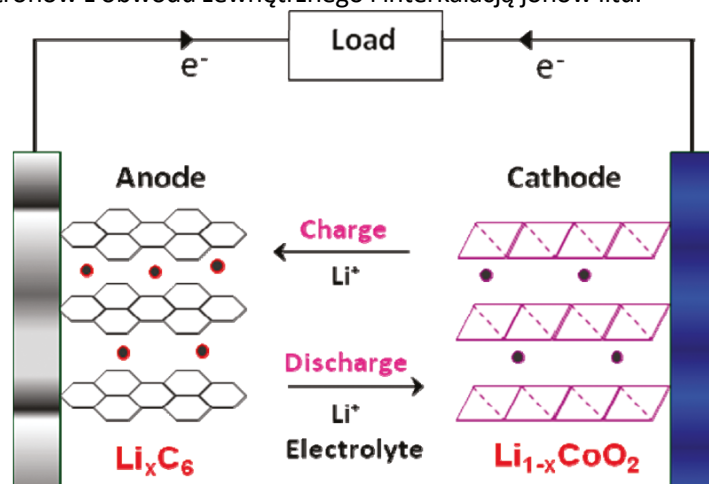
Rys.1 Struktury krystaliczne materiałów katodowych, zielonym kolorem oznaczono atomy litu [1]

## Budowa i zasada działania baterii litowych

**Bateria** (ogniwo) układ dwu elektrod anody i katody mających kontakt z elektrolitem i oddzielonych separatorem, zdolny do magazynowania i przekształcania energii chemicznej na elektryczną. Na rysunku 2 zilustrowano zasadę działania przykładowego ogniwa litowego składającego się z anody grafitowej i katody z  $\text{LiCoO}_2$ .

**Anoda** jest to elektroda posiadająca znak ujemny, na której podczas procesu rozładowania ogniwa przebiega reakcja utlenienia, prowadząca do przekazania elektronów do zewnętrznego obwodu oraz deinterkalacja jonów litu.

**Katoda** - podczas rozładowania elektroda ta ma znak dodatni i przebiegają na niej procesy redukcji, co wiąże się z przyjęciem elektronów z obwodu zewnętrznego i interkalacją jonów litu.



Rys.2 Zasada działania przykładowego ogniwa litowego składającego się z grafitowej anody i katody z  $\text{LiCoO}_2$  [2]

**Elektrolit** – ośrodek, w którym przebiega transport jonów pomiędzy anodą i katodą

**Separator** – porowaty materiał nasycony elektrolitem i umieszczony pomiędzy katodą i anodą w celu mechanicznego rozdzielania elektrod i zapobiegania zwarcia ogniwa. Pozwala na transport jonów litu.

**Baterie pierwszego rodzaju** – bateria jednorazowego użycia, po jej rozładowaniu nie jest możliwe ponowne naładowanie i wykorzystanie, gdyż proces elektrodowy przebiega całkowicie nieodwracalnie.

**Baterie drugiego rodzaju** (akumulatory) baterie wielokrotnego użytku - po rozładowaniu możliwe jest przeprowadzenie reakcji odwrotnej przywracającej stan początkowy.

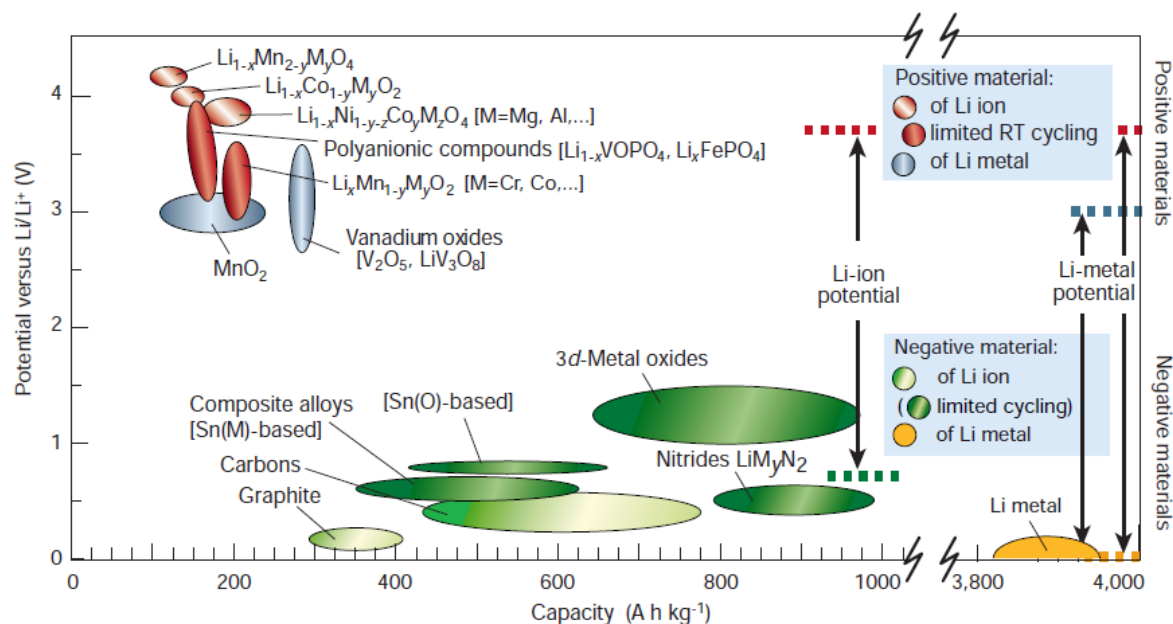
### Cechy, jakie powinny posiadać: katoda, anoda, elektrolit

Na rysunku 3 przedstawiono właściwości (potencjał i pojemność) najpopularniejszych materiałów anodowych i katodowych.

#### Materiał katodowy powinien:

- Zawierać jon łatwo ulegający reakcji redox np. jon metalu przejściowego;
- Posiadać wysoki potencjał reakcji redox interkalowanego związku względem litu. Aby osiągnąć wysokie napięcie, metal przejściowy powinien posiadać wysoki stopień utlenienia;
- Mieć zdolność do charakteryzującego się dużą szybkością i odwracalnego procesu interkalacji/deinterkalacji litu w celu zapewnienia długiej żywotności ogniwa;
- Posiadać możliwość odwracalnego wbudowania dużej ilości litu (przynajmniej jednego atomu na jeden atom metalu) w dostępne miejsca w strukturze materiału, aby zmaksymalizować pojemność ogniwa;
- Charakteryzować się wysokim przewodnictwem elektronowym i jonowym, co umożliwi osiągnięcie minimalnych strat polaryzacyjnych podczas procesów ładowania i rozładowania baterii oraz osiągnięcie dobrej sprawności ogniwa;
- Cechować się stabilnością chemiczną. Związek elektrodowy nie powinien rozkładać się w warunkach pracy ogniwa ani reagować z elektrolitem;

- Ponadto materiał katodowy nie powinien być drogi, trudny w syntezie, toksyczny i uciążliwy dla środowiska.



Rys.3 Właściwości niektórych materiałów elektrodowych [3]

Materiały katodowe komercyjnie stosowane w bateriach litowych umieszczone są w tabeli 1 [1]

**Table 1.** Electrochemical characteristics of the three classes of insertion compounds.

Framework	Compound	Specific capacity <sup>a</sup> (mAh g <sup>-1</sup> )	Average potential (V vs. Li <sup>0</sup> /Li <sup>+</sup> )
Layered	LiCoO <sub>2</sub>	272 (140)	4.2
	LiNi <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	272 (200)	4.0
Spinel	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	148 (120)	4.1
	LiMn <sub>3/2</sub> Ni <sub>1/2</sub> O <sub>4</sub>	148 (120)	4.7
Olivine	LiFePO <sub>4</sub>	170 (160)	3.45
	LiFe <sub>1/2</sub> Mn <sub>1/2</sub> PO <sub>4</sub>	170 (160)	3.4/4.1

<sup>a</sup> Value in parenthesis indicates the practical specific capacity of electrode.

Zaletą LiCoO<sub>2</sub> jest wysokie przewodnictwo jonowe i elektronowe, wadą toksyczność materiału oraz jego znaczne koszty. Ponadto w praktyce użyteczne jest tylko 50% pojemności teoretycznej tego materiału ze względu na jego chemiczną niestabilność przy głębokim ładowaniu. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> charakteryzuje się również wysokim przewodnictwem jonowym i elektronowym oraz dużą szybkością reakcji redox. Jest niedrogi, przyjazny środowisku i bezpieczny. Niestety w jego przypadku obserwuje się znaczne straty pojemności w podwyższonych temperaturach. LiFePO<sub>4</sub> jest niedrogi bezpieczny zarówno dla użytkownika jak również środowiska naturalnego. Cechuje się jednak bardzo niskim przewodnictwem elektronowym i jonowym. Poprawienie tych właściwości uzyskuje się przez zmniejszenie rozmiaru cząstek oraz pokrycie ich węglem, co podwyższa koszt produkcji.

**Materiał anodowy** powinien posiadać takie same cechy jak materiał katodowy z wyjątkiem potencjału reakcji redoks, który w tym przypadku powinien być jak najniższy, aby SEM ogniwa, a co za tym idzie, ilość zgromadzonej w nim energii były jak największa. Na początku rozwoju baterii litowych, jako anodę stosowano metaliczny lit z uwagi na bardzo wysoką pojemność. Okazał się on jednak materiałem niebezpiecznym. W czasie pracy ogniwa z powodu wzrostu na powierzchni anody dendrytów Li dochodziło do zwarcia, wzrostu temperatury i wybuchu baterii. Materiałem bezpieczniejszym obecnie stosowanym w komercyjnych bateriach jest grafit. Ma on zdolność interkalacji litu, jest tani, łatwo dostępny i nietoksyczny oraz ma mały ciężar właściwy. Niestety charakteryzuje się dużą objętością molową, przez co wolumetryczna gęstość energii zgromadzonej w baterii jest na tyle niewielka, że stanowi to przeszkodę w miniaturyzacji tego typu baterii. W typowych ciekłych elektrolitach organicznych na powierzchni elektrody grafitowej

tworzy się warstwa SEI, która utrudnia dyfuzję jonów litu. Prowadzi to do osadzania się na tej warstwie Li i tworzenia niebezpiecznych dendrytów, jednak w mniejszym stopniu niż miało to miejsce w przypadku elektrod z metalicznego litu.

W celu poprawy właściwości materiałów elektrodowych stosowanych w bateriach litowych dąży się do otrzymywania materiałów nanokrystalicznych. Zmniejszenie rozmiaru cząstek skraca drogę dyfuzji litu i ułatwia transport jonów litu i elektronów do ich wnętrza (zwiększone przewodnictwo jonowe i elektronowe). Rozdrobnienie materiału do skali nanometrycznej zwiększa jego powierzchnię właściwą a co za tym idzie powierzchnię kontaktu między materiałem elektrodowym i elektrolitem. Zwiększa się ilość miejsc aktywnych oraz transport reagentów, co powoduje zwiększenie szybkości i wydajność reakcji elektrodowej (rośnie maksymalna moc ogniwa). Zwiększa się kontakt elektryczny pomiędzy sąsiednimi ziarnami oraz z kolektorem prądu, co zmniejsza opór elektryczny ogniwa. Poprawiają się również właściwości mechaniczne materiału, który staje się bardziej odporny na zmiany objętości. W niektórych przypadkach obserwuje się wzrost potencjału reakcji redoks oraz powstanie nowych mechanizmów magazynowania litu w porach czy na granicach faz.

***Odpowiednio dobrany elektrolit powinien wykazywać:***

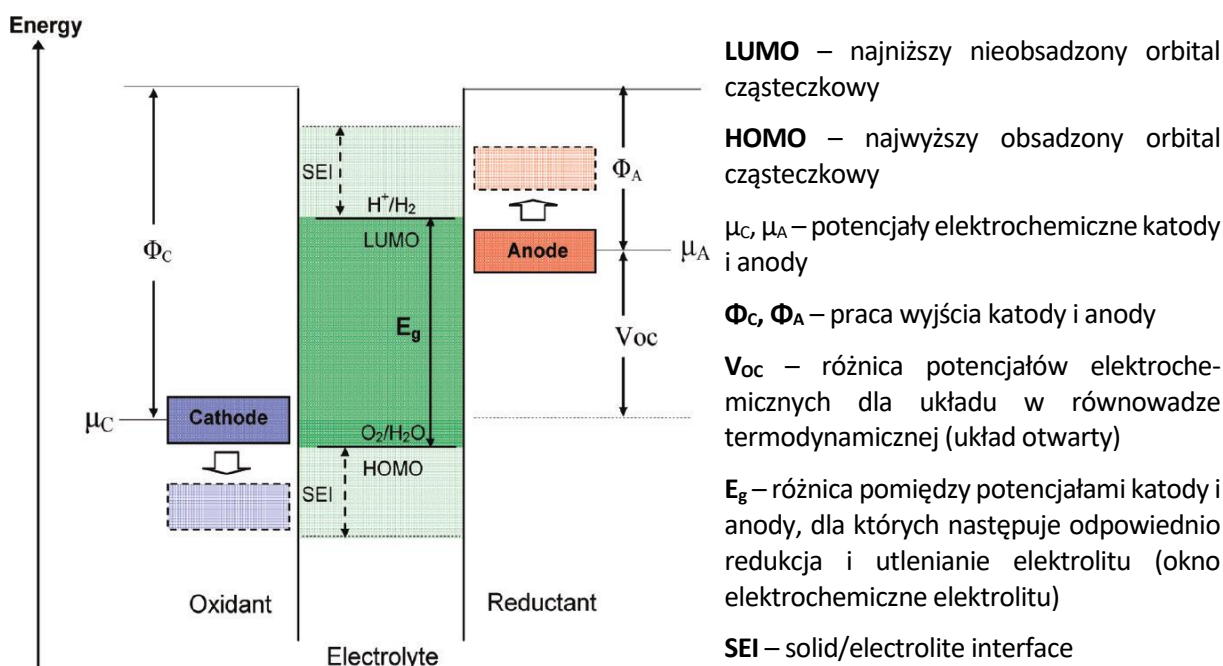
- Dobre przewodnictwo jonowe ( $\sigma_{Li} > 10^{-4}$  S/cm) w zakresie temperatur pracy ogniwa. Powinien posiadać dużą wartość przewodnictwa właściwego i mały współczynnik lepkości dynamicznej. Zapewni to odpowiednią dyfuzję litu i zmniejszy zjawisko polaryzacji przy elektrodach.
- Liczbę przenoszenia jonów litu w przybliżeniu wynoszącą 1
- Zanedbywalne małe przewodnictwo elektronowe ( $\sigma_e < 10^{-10}$  S/cm).
- Bierność chemiczną względem innych materiałów elektrodowych zastosowanych w układzie oraz odporność na warunki pracy ogniwa
- Stabilność w obszarze potencjałów równym przynajmniej różnicy potencjałów pary elektrod stosowanych w ogniwie (stabilność w oknie elektrochemicznym) W innym przypadku powinna istnieć możliwość szybkiego tworzenia pasywacyjnej warstewki na granicy faz elektroda elektrolit (SEI)
- Bezpieczną dla użytkownika pracę, czyli powinien być niewybuchowy i niepalny
- Bezpieczną dla środowiska pracę, czyli powinien być nietoksyczny
- Tanie koszty produkcji, powinien być opłacalny.

Obecnie stosują się najczęściej elektrolity ciekłe stanowiące sole nieorganiczne typu  $LiPF_6$ ,  $LiBF_6$ ,  $LiClO_4$  w rozpuszczalnikach organicznych węglanów: propylenu, etylenu, dimetylu, dietylu. Wadą tych elektrolitów jest to, że na granicy faz elektroda-elektrolit przebiegają niekorzystne procesy (szereg reakcji chemicznych) prowadzące do powstawania na powierzchni elektrody warstwy słabo przewodzącej jony. Prowadzi to do pogorszenia pracy ogniwa. Rozpuszczalniki organiczne niosą pewne zagrożenia związane z bezpieczeństwem ogniwa. Problem ten próbuje się rozwiązać przez wprowadzenie elektrolitów żelowo-polimerowych oraz elektrolitów stałych polimerowych, ceramicznych i szklisto-ceramicznych. Elektrolity stałe zwiększają bezpieczeństwo stosowania baterii litowych.

Na rysunku 4 przedstawiono zmianę poziomów energetycznych w ogniwie z ciekłym elektrolitem w stanie równowagi termodynamicznej. Jeżeli potencjał elektrochemiczny anody znajdować się będzie powyżej LUMO to elektrolit będzie redukowany do momentu utworzenia warstwy pasywacyjnej, która będzie tworzyła barierę dla przepływu elektronów z anody do LUMO elektrolitu. Analogicznie, jeżeli potencjał elektrochemiczny katody będzie niższy niż HOMO elektrolit będzie utleniany, a tworząca się warstwa pasywacyjna zablokuje przepływ elektronów z HOMO elektrolitu do katody. Stabilną pracę ogniwa, można uzyskać jedynie w przypadku odpowiedniego wzajemnego położenia poziomów energetycznych anody, katody oraz elektrolitu. Poziomy energetyczne związane z reakcjami elektrodowymi (poziomy redoks) powinny znajdować się odpowiednio blisko, ale poniżej LUMO w przypadku anody, oraz powyżej poziomu HOMO w przypadku katody tzn., że różnica potencjałów chemicznych anody i katody w układzie otwartym powinna mieścić się w oknie elektrochemicznym elektrolitu:  $eV_{OC} = \mu_A - \mu_C \leq E_g$

Jest to warunkiem termodynamicznej trwałości ogniwa.

W przypadku, gdy  $\mu_A > LUMO$  lub  $\mu_C < HOMO$  osiągnięcie kinetycznej równowagi wymaga utworzenia warstwy pasywacyjnej SEI. Proces ten powoduje poszerzenie okna elektrochemicznego dla danego elektrolitu.



Rys.4 Diagram energetyczny ogniwa z wodnym elektrolitem w równowadze termodynamicznej (układ otwarty). [4]

### Kompatybilność elektroda/elektrolit

- Termodynamiczna stabilność elektrolitu względem elektrod jest możliwa jeżeli potencjały elektrochemiczne elektrod  $\mu_C, \mu_A$  leżą w oknie elektrochemicznym (jednak reakcje chemiczne pomiędzy elektrodą i elektrolitem mogą zachodzić).
- Jeżeli potencjały  $\mu_C, \mu_A$  znajdują się poza oknem elektrolitu stabilność można osiągnąć przez formowanie warstwy pasywacyjnej SEI na powierzchni elektrody
- Warstwa SEI powinna przewodzić tylko kationy  $Li^+$
- Ponadto w czasie szybkiego ładowania, na warstwie SEI może powstawać pęknięcie. Metaliczny lit tworzy dendryty poza SEI zanim nastąpi „naprawa” pęknięć.

### Parametry charakteryzujące ogniwo.

**Siła elektromotoryczna ogniwa** jest różnicą potencjałów występującą pomiędzy elektrodami w ogniwie odwracalnym w stanie równowagi w układzie otwartym.

Siłę elektromotoryczną ogniwa SEM definiuje wzór:

$$SEM = -\frac{\Delta G}{q} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1)$$

gdzie:  $\Delta G$  - zmiana entalpii swobodnej sumarycznej reakcji zachodzącej w ogniwie,  $n$  – liczba elektronów,  $F$  – stała Faradaya

Gdy przez ogniwo zaczyna płynąć prąd różnica potencjałów występująca pomiędzy elektrodami w ogniwie maleje w czasie (rys 5), zjawisko to nazywamy polaryzacją elektrod. Miarą spolaryzowania elektrody jest **nadnapięcie** wyrażone różnicą pomiędzy równowagowym potencjałem w układzie otwartym  $V_{OC}$  a różnicą potencjałów mierzoną pomiędzy elektrodami spolaryzowanymi określoną gęstością prądu  $V_T$ .

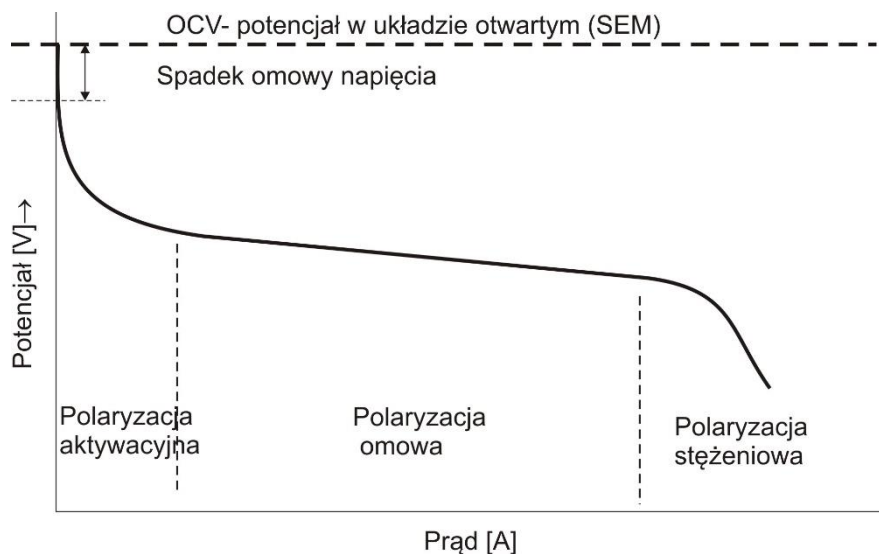
$$\eta = V_{OC} - V_T \quad (2)$$

W zależności od szybkości poszczególnych procesów przebiegających w ogniwie możemy wyróżnić:

**Polaryzację omową**  $\eta_o = IR$  związaną z istnieniem oporów elektrycznych na elementach ogniwa takich jak elektrolit, elementy konstrukcyjne itp.

**Polaryzację aktywacyjną  $\eta_A$**  wynikającą z trudności związanych z przepływem ładunku przez granicę faz elektroda/elektrolit. Gdy procesy te zbyt wolno przebiegają na anodzie jej potencjał staje się bardziej dodatni, na katodzie powodują przesunięcie potencjału w kierunku wartości bardziej ujemnych.

**Polaryzacja stężeniowa  $\eta_c$**  wynika z trudności w transporcie jonów w elektrolicie i wytworzenia gradientu stężeń przy powierzchni elektrody.



Rys.5 Charakterystyka prądowo napięciowa. Rozładowanie ogniwa.

**Potencjał termodynamiczny** interkalacji litu (procesu rozładowania) zależy od chemicznego potencjału litu wewnątrz struktury materiału katodowego. Składa się na to stosunek sumy potencjałów chemicznych litu ( $\mu_{Li^+}$ ) oraz elektronów ( $\mu_{e^-}$ ), do stałej Faradaya (F):

$$E = - \frac{(\mu_{Li^+} + \mu_{e^-})}{nF} \quad (3)$$

**Pojemność ogniwa** określa ilość ładunku elektrycznego, możliwą do uzyskania podczas, gdy ogniwo jest w stanie naładowania. Dla ogniw litowych pojemność taką można określić za pomocą wzoru:

$$Q = I \cdot t = \frac{F \cdot m \cdot \Delta x}{3600 \cdot M} \quad Q_m (mAh/g) = 26806 \cdot \frac{\Delta x}{M} \quad (4)$$

gdzie: Q - pojemność akumulatora [Ah], i – natężenie prądu [A], t – czas [s], F - stała Faradaya 96500 [C/mol],  $\Delta x$  - zakres zmienności zawartości interkalowanego litu [mol], m - masa materiału katodowego, M - masa molowa materiału katodowego, Q – przepływający przez ogniwo ładunek

**Ilość zgromadzonej energii** określa iloczyn pojemności oraz siły elektromotorycznej ogniwa (przy założeniu, że SEM jest stałe w zakresie pracy ogniwa, ponieważ w ogólności wielkość zgromadzonej energii wyraża się wzorem całkowym).

$$W_m (Wh/kg) = E(V) \cdot Q_m (Ah/kg) \quad (5)$$

$$W = \frac{Fm}{3600M} \cdot \int_{\Delta x} E dx \quad (6)$$

**Wolumetryczna gęstość zgromadzonej energii** [Wh/dm<sup>3</sup>] oraz **grawimetryczna gęstość zgromadzonej energii** [Wh/kg]

Są to wielkości energii, zgromadzone przez ogniwo, przypadające na jednostkę objętości lub masy ogniwa.

**Moc:** Jest ściśle związana z napięciem i natężeniem prądu. Moc urządzenia można określić wzorem:

$$P(W) = I(A) \cdot E(V) \quad (7)$$

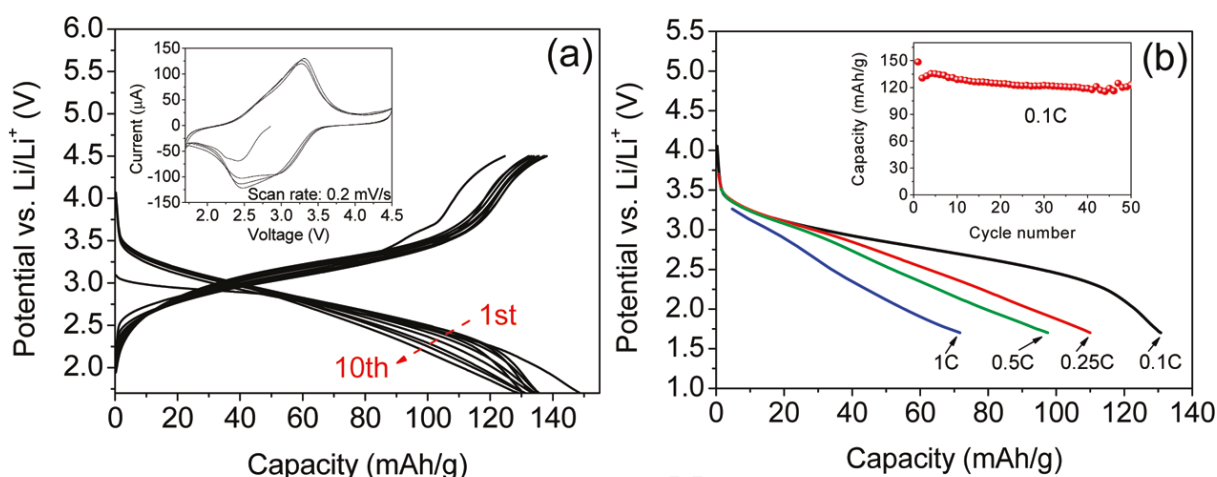
Odpowiednia moc jest niezbędna do zajęcia procesu interkalacji, a zatem do pracy baterii.

**Czas życia baterii:** Oznacza liczbę cykli, kiedy po pełnym naładowaniu bateria osiągnie wartość 80% pojemności wartości początkowej. Przez jeden cykl rozumie się proces rozładowania w pełni naładowanej baterii oraz jej naładowanie

**Parametry określające podstawowe właściwości użytkowe materiałów elektrodowych:**

- Zakres odwracalnej zmiany zawartości litu ( $0 < x < 1$ )
- Wartość współczynnika dyfuzji litu  $D_{Li} = 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ .
- Wartość przewodnictwa elektronowego.

Najpopularniejszą techniką stosowaną do badania baterii jest chronopotencjometria i jej odmiany w szczególności potencjometria z ograniczonym zakresem potencjałów GCPL. Za pomocą tej techniki rejestruje się krzywe ładowania/rozładowania przedstawiane w postaci zależności zmiany potencjału w czasie. Na ich podstawie możemy wyznaczyć wiele parametrów elektrochemicznych badanych układów m.in. ilość zmagazynowanego ładunku, pojemność baterii, ilość interkalowanego litu, energię, współczynniki dyfuzji litu w materiale badanym i elektrolicie czy też ilość cykli, możliwych do przeprowadzenia bez znacznego spadku pojemności materiału. Innym sposobem prezentacji krzywych ładowania/rozładowania jest zależność potencjału od od pojemności ogniwa (rys.6) lub ilości interkalowanego litu.



Rys.6 Przykładowe krzywe ładowania/rozładowania baterii litowej z katodą z  $\text{FeF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (a), krzywe rejestrowane przy różnych szybkościach rozładowania b) [5].

Szybkość rozładowania wpływa znacząco na czas życia baterii. Wraz ze wzrostem szybkości rozładowania zmniejsza się pojemność baterii (rys.6b) z powodu, nienadających za szybkim przepływem prądu, przemian chemicznych materiału aktywnego np. interkalacji litu. Przyczyną tego mogą być bariery tworzące się na granicy faz w postaci warstw związków gorzej przewodzących lit, lub przeszkody sferyczne w samym materiale.

Literatura:

1. Christian M. Julien, Alain Mauge, Karim Zaghib and Henri Groult, *Inorganics* 2(2014)132-154
2. Arumugam Manthiram, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(2011)176–184
3. J.-M. Tarascon and M. Armand, *NATURE*, 414 (2001)359-367
4. John B. Goodenough and Youngsik Kim, *Chem. Mater.*, 22(2010)587–603
5. Chilin Li, Lin Gu, Jianwei Tong and Joachim Maier, *ACS Nano* 5(2011)2930-2938

## ĆWICZENIE 10: ELEKTROCHEMICZNE PRZEKSZTAŁCANIE I MAGAZYNOWANIE ENERGII, BADANIE PROCESU ŁADOWANIA/ ROZŁADOWANIA BATERII JONOWO-LITOWYCH.

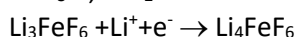
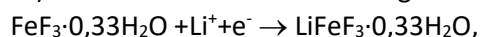
**Celem ćwiczenia** jest zapoznanie studenta z aparaturą do budowy i testowania baterii litowych. W ramach ćwiczenia studenci samodzielnie zbudują prototypowe ogniwo litowe w oparciu o badane w Zakładzie Metod Fizykochemicznych krystaliczne materiały związków fluorków żelaza. Zbudowaną baterią zostanie umieszczona w układzie pomiarowym, którego najważniejszą część stanowi wielokanałowy potencjostat firmy BioLogic VMP3. Zostanie przeprowadzony test baterii polegający na zarejestrowaniu zmian pojemności baterii litowej w czasie dla procesów rozładowania i ładowania.

W procesie rozładowania ogniwa zachodzą następujące reakcje na elektrodach:

Na elektrodzie ujemnej (anodzie):



Na elektrodzie dodatniej (katodzie) w zależności od zastosowanego materiału:



W procesie ładowania na obydwu elektrodach procesy podane powyżej przebiegają w przeciwnym kierunku.

### **Komponenty do budowy baterii:**

- Materiał katodowy:  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  lub  $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ , spoiwo w postaci teflonu (PTFE,  $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ ), węgiel aktywny
- Materiał anodowy: metaliczny lit
- Separator: sączeł z włókna szklanego
- Elektrolit: 1M  $\text{LiPF}_6$  w mieszaninie węglan etylenu i węglan dimetylenu w stosunku 1:1
- Części składowe baterii guzikowych: dolna i górna część oprawki wraz z uszczelką, sprężynka, przekładka.

### **Aparatura:**

- Prasa do przygotowania pastylek z materiału aktywnego.
- Komora rękawicowa do pracy w atmosferze gazu obojętnego.
- Prasa do zaciskania i otwierania baterii guzikowych

Potencjostat wielokanałowy do standardowych badań elektrochemicznych, badania korozji, testowania baterii i ogniw fotowoltaicznych oraz półprzewodników producent BioLogic model VMP3 z przystawką do spektroelektrochemii.

### **Wykonanie ćwiczenia:**

#### **1. Przygotowanie pastylki z materiału aktywnego.**

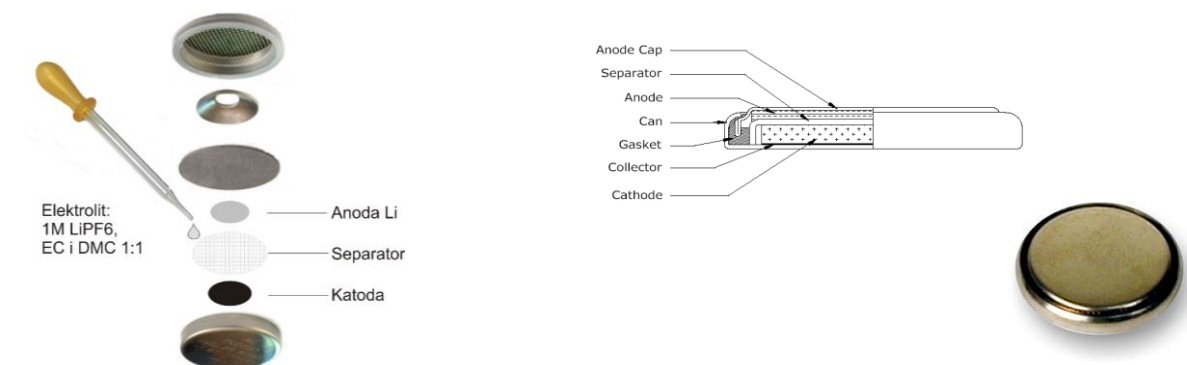
Przygotować 100 mg mieszaniny o następującym składzie procentowym 63% materiału aktywnego 30% węgla aktywnego i 7% PTFE. W tym celu odważyć odpowiednie ilości poszczególnych składników i dokładnie utrzeć je w moździerz. Odważyć 25 mg mieszaniny przenieść ją do odpowiedniej formatki i przy pomocy prasy laboratoryjnej sporządzić pastylkę. Czynność powtórzyć trzykrotnie do całkowitego zużycia materiału. Pastylkę przenieść do komory rękawicowej zgodnie z instrukcją prowadzącego.

#### **2. Budowa baterii litowej:**

Zbudować baterię litową składając wszystkie komponenty zgodnie ze schematem umieszczonym na rysunku. Baterię zacisnąć w prasie znajdującej się w komorze rękawicowej. Następnie baterię wyjąć z komory i umieścić w statywie podłączonym do potencjostatu VMP3 BioLogic.

### 3. Elektrochemiczna charakterystyka baterii litowej:

Zarejestrować po 5 cyklach rozładowania/ładowania baterii przy obciążeniu 0,2C. Wyznaczyć pojemność grawimetryczną i ilość interkalowanego litu w kolejnych cyklach. Porównać wartości obliczone z pojemnością teoretyczną dla badanego materiału. Sporządzić zależność pojemności ogniwa od liczby cykli.



Rys1 Budowa guzikowej baterii litowej

#### Sprawozdanie:

Raport powinien zawierać:

- Krzywe rozładowania/ładowania uzyskane w eksperymencie w postaci zależności potencjału elektrody badanej od czasu, ładunku, oraz ilości interkalowanego litu.
- Obliczenie grawimetrycznej pojemności teoretycznej  $C_T$  badanego materiału oraz czasu osiągnięcia tej pojemności w warunkach przepływu prądu o wartości  $I=(0,2C)$  mA

$$C_T = \Delta x \cdot \frac{26805,55}{M} \left[ \frac{mAh}{g} \right]$$

- Przykładowe wyliczenia eksperymentalnej pojemności baterii oraz ilości interkalowanego litu.

$$Q = I \cdot t$$

$$C = \frac{I \cdot t}{m_s}$$

$$C = \frac{I \cdot t}{m_s} = \Delta x \cdot \frac{26805,55}{M}$$

$$\Delta x = \frac{C \cdot M}{26805,55}$$

- Krzywą zależności pojemności od liczby cykli.
- Wnioski dotyczące porównania pojemności baterii uzyskanej w eksperymencie z wartością teoretyczną oraz konkluzje odnoszące się do rejestrowanych zależności.

#### **Wymagania:**

1. Interkalacja - definicja
2. Typy struktury związków zdolnych do interkalacji.
3. Budowa ogniw litowych
4. Jakie cechy powinny posiadać: katoda, anoda, elektrolit?
5. Jaką rolę w materiale elektrodowym pełni spoiwo i węgiel aktywny?
6. Dlaczego różnica pomiędzy potencjałem elektrochemicznym anody i katody powinna być mniejsza niż okno potencjałów elektrolitu podstawowego.
7. Dlaczego użyteczny materiał elektrodowy musi być dobrym przewodnikiem jonowym i elektronowym?
8. Parametry charakteryzujące ogniwo?

#### **LITERATURA**

Informacje zawarte we wstępie do ćwiczenia.