

## Ćwiczenie laboratoryjne 5

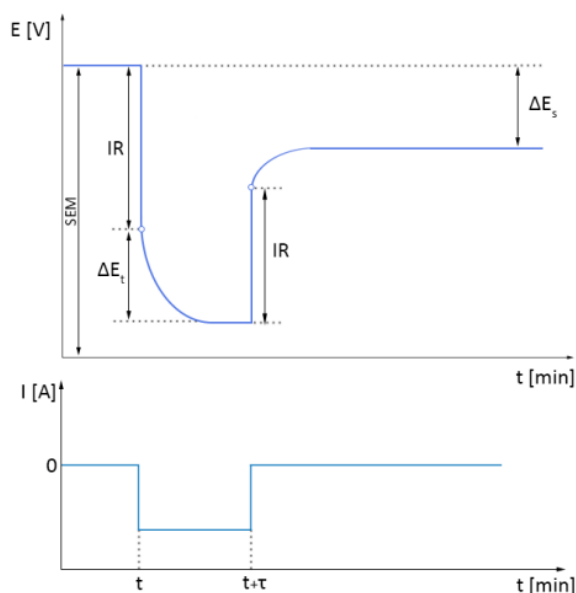
### Wyznaczenie chemicznego współczynnika dyfuzji litu metodą GITT

#### 1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów ze sposobem obliczania chemicznego współczynnika dyfuzji jonów litu. W ramach ćwiczenia studenci dokonują montażu ogniwa litowego w obudowie typu Swagelok oraz wyznaczają współczynnik dyfuzji jonów litu w materiale katodowym  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  wykorzystując metodę GITT.

#### 2. Wstęp teoretyczny

Chemiczny współczynnik dyfuzji sodu jest jednym z najważniejszych parametrów charakteryzujących kinetykę procesów materiałów elektrodowych dla ogniw Li-ion. Do jego wyznaczenia służy dynamiczna metoda relaksacyjna GITT (ang. Galvanostatic Intermittent Titration Techniques), wprowadzona przez Weppnera i Hugginsa. Pomiar współczynnika dyfuzji sodu metodą GITT polega na gwałtownym obciążeniu ogniwa, znajdującego się w stanie równowagi termodynamicznej, stałym prądem przez krótki okres czasu, w wyniku czego obserwuje się zmiany napięcia na skutek zmiany stężenia jonów sodu w materiale katodowym. Po odłączeniu obciążenia prądowego następuje relaksacja ogniwa: powrót do stanu równowagi termodynamicznej. Podczas tego procesu ma miejsce homogenizacja materiału katodowego (wyrównanie koncentracji jonów sodu), która widoczna jest jako wzrost napięcia do pewnej wartości równowagowej. Na rys. 1. przedstawiono charakterystyki zmiany napięcia oraz prądu w funkcji czasu podczas pomiaru współczynnika dyfuzji sodu metodą GITT.

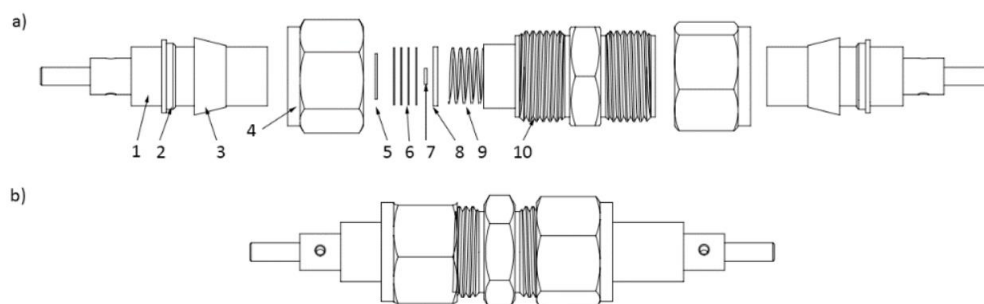


Rys. 1 Graficzne przedstawienie zmian napięcia oraz prądu w funkcji czasu podczas pomiaru współczynnika dyfuzji sodu metodą GITT (przypadek gwałtownego rozładowania ogniwa).

### 3. Wykonanie ćwiczenia:

*Konstrukcja ogniwa testowego w obudowie typu Swagelok*

- 1) Wykonać prostokątną pastylkę z otrzymanego materiału i zmierzyć jej wymiary oraz masę.
- 2) Ogniwo w obudowie typu Swagelok złożyć wg następującego schematu:



1- tłok; 2- mniejsza uszczelka; 3- większa uszczelka; 4 – nakrętka; 5 – materiał anodowy (metaliczny lit); 6 – separatory nasączone elektrolitem (LiPF<sub>6</sub> w EC/DEC); 7 – materiał katodowy; 8 – interkonektor (krążek); 9 – sprężyna; 10 – środkowa część obudowy z uszczelką teflonową

*Wyznaczenie współczynnika dyfuzji metodą GITT*

- 1) Sprawdzić napięcie spoczynkowe skonstruowanego ogniwa.
- 2) Obliczyć prąd obciążenia  $C/400$ .
- 3) Program ustawić na 12h relaksacji, 5min obciążenia, 24h relaksacji ogniwa.

### 4. Przygotowanie sprawozdania:

- 1) Opisać sposób konstrukcji ogniwa testowego w obudowie Swagelok.
- 2) Przedstawić sposób obliczenia prądu obciążenia  $C/400$ .
- 3) Narysować wykres zależności napięcia (E) od czasu (t), wzorując się na rys. 1.
- 4) Wyznaczyć wielkości IR,  $\Delta E_t$  oraz  $\Delta E_s$ .
- 5) Obliczyć wartość współczynnika dyfuzji chemicznej litu w materiale katodowym wg wzoru:

$$\check{D}_{Li} = \frac{4}{\pi\tau} \left( \frac{M \cdot V_M}{M_{mol} \cdot S} \right)^2 \cdot \left( \frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2, t \ll L^2 \cdot \check{D}_{Li}$$

$\check{D}_{Li}$  – współczynnik dyfuzji litu [cm<sup>2</sup>/s];

M – masa materiału katodowego [g];

$M_{mol}$  – masa molowa materiału katodowego [g/mol];

$V_M$  – objętość molowa materiału katodowego [cm<sup>3</sup>/mol];

$S$  – powierzchnia właściwa materiału katodowego [ $\text{cm}^2$ ];

$\Delta E_s$  – zmiana napięcia ogniwa podczas procesu relaksacji [V];

$\tau$  – czas trwania impulsu prądowego [s];

$L$  – grubość próbki [cm]

$\Delta E_t$  – zmiana napięcia ogniwa podczas obciążenia prądowego [V].

## 5. Literatura:

1. W. Weppner, R.A. Huggins, *Determination of the kinetic parameters of mixed conducting electrodes and application to the system  $\text{Li}_3\text{Sb}$* , J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 10
2. „Advances in Lithium-Ion Batteries”; Walter van Schalkwijk; Springer; ISBN: 0306473569; edition 2002
3. “Lithium Ion Batteries” Masataka Wakihara and Osamu Yamamoto, Wiley-VCH Verlag GmbH
4. "Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies”; Masaki Yoshio, Ralph J. Brodd, Akiya Kozawa, Springer; ISBN: 0387344446; edition 2009
5. "Lithium-ion Batteries" Chong Rae Park; InTech; 2010; ISBN 9789533070582