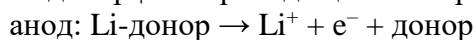
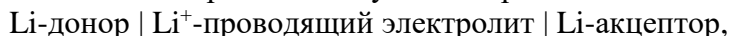


Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

### Литий-ионные аккумуляторы: катодные и анодные материалы (X баллов)

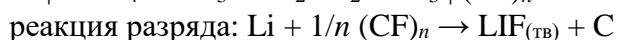
Вопрос	1а	1б	1в	1г	2а	2б	2в	всего
Макс. балл	1	1	3	3	3	2	3	16
Балл								

Устройство любого литий-ионного гальванического элемента и происходящие в нем реакции на первый взгляд весьма просты и могут быть представлены следующей схемой:



Однако выбор конкретного катодного и анодного материалов и электролита – это, что определяет такие параметры элемента как емкость, э.д.с., максимальный ток, число циклов разрядки-зарядки, температурный интервал использования, безопасность, цену, и в конечном итоге, пригодность элемента для тех или иных приложений. В данной задаче речь пойдет о некоторых катодных и анодных материалах, используемых в этих элементах.

Одним из интересных катодных материалов является монофторид углерода  $(\text{CF})_n$  – бесцветное кристаллическое вещество, получаемое прямым фторированием графита. Как и графит, оно имеет слоистую структуру (ни одна ковалентная связь C-C не рвется в процессе его образования из графита), однако не проводит электрический ток – из-за этого к нему добавляют химически инертные электропроводящие добавки. Примером гальванического элемента с таким катодом может быть такой элемент:



Э.д.с., развиваемая таким элементом, равна 3.2 В при 25°C.

1а. Определите тип гибридизации орбиталей в графите и монофториде углерода

Sp2	Sp3
C	$(\text{CF})_n$

0.5 балла за каждый правильный ответ

1б. Одним из важных параметров гальванического элемента является его внутреннее электрическое сопротивление, которое возникает из-за ограниченной проводимости электролита (ионной) и электродов (электронной). Как будет меняться внутреннее сопротивление вышеприведенного Li- $(\text{CF})_n$  элемента по мере разряда? Кратко поясните свой ответ.

Поскольку на катоде образуется графит, сопротивление будет падать

1 балл

Известно, что при 25°C:

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

- а) Стандартная э.д.с. элемента  $\text{Li} | \text{Li}^+$  - твердый электролит  $| \text{F}_2$  равна 6.10 В;  
б) Стандартные электродные потенциалы пар  $\text{Li}^+_{(\text{aq})}/\text{Li}$  и  $\text{F}_2/\text{F}^-_{(\text{aq})}$  равны -3.04 и +2.87 В, соответственно;  
в) Стандартные энтальпия и энтропия образования газообразного  $\text{CF}_4$  равны -930 кДж/моль и -148 Дж/моль/К, соответственно.

1в. Рассчитайте равновесное давление пара  $\text{CF}_4$  над монофторидом углерода при 25°C.



$$p(\text{CF}_4)^{1/4} = \exp(-59000/8.314/298) = 4.5 \cdot 10^{-11}$$

$$p(\text{CF}_4) = 4.3 \cdot 10^{-42} \text{ бар (1 балл)}$$

Всего 3 балла

1г. Рассчитайте произведение растворимости  $\text{LiF}$  в воде при 25°C.

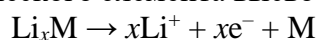


$$K_s = 4.7 \cdot 10^{-4} \quad (1 \text{ балл})$$

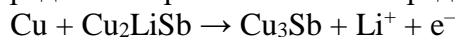
Всего 3 балла

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

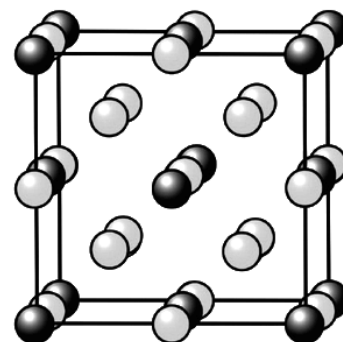
Любопытным типом анодных материалов являются Li-содержащие интерметаллиды, которые в ходе разряда гальванического элемента высвобождают ионы лития по схеме



Недостатком таких материалов является то, что в результате заряда/разряда происходит значительное изменение объема анодного материала, что негативно сказывается на механических свойствах батареи. По этой причине большое число работ посвящено исследованию пар металл/интерметаллид, в которых другой металл способен вытеснять литий из интерметаллида. Примером такой пары является система Cu/Cu<sub>2</sub>LiSb, электродная полуреакция разряда в которой может быть представлена следующей схемой:



Элементарная ячейка Cu<sub>3</sub>Sb представлена на рисунке справа и может быть описана так: атомы сурьмы занимают узлы ГЦК-решетки, а атомы меди занимают центры всех ребер, центр ячейки и центры всех октантов (малых кубов). Замещение меди на литий в этом интерметаллиде не приводит к изменению кристаллической структуры во всем диапазоне составов вплоть до Li<sub>3</sub>Sb, хотя, конечно, при этом изменяется параметр кристаллической решетки.



2а. Как известно, ГЦК-решетка появляется в результате трехслойной плотнейшей упаковки шаров, и в этой упаковке имеются пустоты. Определите, какая доля атомов меди в интерметаллиде Cu<sub>3</sub>Sb приходится на пустоты каждого типа в ПШУ, образованной атомами сурьмы.

октаэдрические пустоты:	1/3
тетраэдрические пустоты:	2/3
пустоты иного типа:	0

1 балл за каждый правильный ответ, -1 балл за каждый неправильный ответ, но не меньше 0

2б. Известно, что кристаллическая медь имеет ГЦК-решетку, а кристаллический литий – ОЦК-решетку. Плотности меди и лития равны соответственно 8.96 и 0.534 г/см<sup>3</sup>. Рассчитайте отношение металлических радиусов меди и лития.

Параметры ячейки: Cu – 361 пм, Li - 351 пм (0.5 балла за каждый)

Радиус меди = 361\*1.41/4 = 127 пм (0.4 балла)

Радиус лития = 351\*1.73/4 = 152 пм (0.4 балла)

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

$$R(\text{Cu})/R(\text{Li}) = 127/152 = 0.836 \text{ (0.2 балла)}$$

Всего 2 балла

2в. Радиус атома сурьмы в 1.09 раз больше радиуса атома меди. Рассчитайте плотность интерметаллида  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ .

$$\text{Параметр ячейки: } a = 4(r(\text{Cu}) + r(\text{Sb}))^{1/2} = 613 \text{ пм (2 балла)}$$

Плотность: 9.00 г/см<sup>3</sup> (1 балл если параметр ячейки посчитан правильно)

Всего 3 балла