

Dr Monika Bugajska

Promotor:

dr hab. inż. Przemysław Fima, Prof. PAN

Tytuł rozprawy:

Właściwości termodynamiczne stopów Ag-Li-Sb.

Tytuł rozprawy w języku angielskim:

Thermodynamic properties of Ag-Li-Sb alloys.

Słowa kluczowe:

Ag-Li-Sb, siła elektromotoryczna, kalorymetria typu „drop”, entalpia mieszania, entalpia tworzenia, właściwości termodynamiczne, metoda CALPHAD

Keywords:

Ag-Li-Sb, electromotive force, drop calorimetry, enthalpy of mixing, enthalpy of formation, thermodynamic properties, CALPHAD method

Charakterystyka pracy w języku polskim:

Podstawą magazynowania energii w akumulatorach litowo-jonowych jest ruch jonów litu pomiędzy anodą zbudowaną z warstw grafitu w polimerze a katodą zbudowaną z warstwowego tlenku metalu, całość znajduje się w przewodzącym elektrolicie. Obecnie akumulatory litowo-jonowe charakteryzują się względnie dużą pojemnością, długim czasem pracy oraz powtarzalnością cykli „rozładowanie - ładowanie”. Wciąż jednak trwają poszukiwania materiałów anodowych, które pozwoliłyby zwiększyć pojemność akumulatorów.

Najbardziej obiecujące materiały anodowe dla baterii jonowo-litowych to związki międzymetaliczne, w których przynajmniej jeden z metali reaguje z litem. Przykładem takiego związku międzymetalicznego jest faza Ag_3Sb , która w reakcji z litem tworzy fazę Li_2AgSb .

Głównym celem pracy doktorskiej był pomiar właściwości termodynamicznych stopów trójskładnikowych z układu Ag-Li-Sb w wysokich temperaturach, a motywacją do rozpoczęcia badań był brak danych termodynamicznych tych stopów oraz kompletnego diagramu fazowego układu Ag-Li-Sb. Na początku pracy przedstawiono stan wiedzy na temat stopów Ag-Li-Sb na podstawie obszernego przeglądu literatury. Opisano sposób wytwarzania stopów z litem i metody badań ich właściwości. W trakcie badań wykorzystano dwie metody doświadczalne: metodę pomiaru siły elektromotorycznej w ogniwach oraz kalorymetrię typu drop.

Metodą kalorymetrii typu drop zmierzono cząstkowe i molową entalpię mieszania ciekłych stopów Ag-Li-Sb. Molowa entalpia mieszania silnie zmienia się ze składem stopów. Dane doświadczalne porównano z entalpią mieszania obliczoną z użyciem dwóch modeli geometrycznych i stwierdzono, że model Muggianu po uwzględnieniu oddziaływań trójskładnikowych lepiej odtwarza dane doświadczalne. Uzyskane zależności molowej i cząstkowych entalpii mieszania od stężenia pozwoliły na oszacowanie położenie likwidusu w temperaturze pomiarów. Metodą kalorymetrii drop wykorzystano do pomiaru entalpii rozpuszczania fazy Li_2AgSb w ciekłej cynie i licie, a następnie wyznaczono entalpię tworzenia tej fazy. Są to pierwsze dane termodynamiczne dla fazy Li_2AgSb . Metodę pomiaru siły elektrochemicznej w powiązaniu z techniką miareczkowania kulometrycznego, użyto w celu określenia zakresu homogeniczności istniejących faz i granic tych faz w badanym układzie. Pomiaru wykonano dla stopów o stałej proporcji Ag do Sb w funkcji stężenia Li, gdzie stosunek molowy srebra do antymonu wynosił 1:1 oraz 1:4. Tej samej metody użyto do pomiaru standardowej energii Gibbsa tworzenia fazy Li_2AgSb . Zebrane nowe dane eksperymentalne mogą w przyszłości zostać wykorzystane w krytycznym opracowaniu wykresu fazowego Ag-Li-Sb metodą CALPHAD.

The abstract of the thesis (in English):

The basis of energy storage in lithium-ion batteries is the movement of lithium ions between the anode made of graphite layers in the polymer and the cathode made of layered metal oxide, both are in the conductive electrolyte. Currently, lithium-ion batteries are characterized by a relatively large capacity, long operating time and repeatability of the "charge - discharge" cycles. However, research is ongoing for anode materials that would increase the capacity of the batteries. The most promising anode materials for lithium ion batteries are intermetallic compounds in which at least one of the metals reacts with lithium. An example of such an intermetallic compound is the Ag_3Sb phase, which in reaction with lithium forms the Li_2AgSb phase.

The main goal of the doctoral dissertation was to measure the thermodynamic properties of ternary alloys from the Ag-Li-Sb system at high temperatures, and the motivation to start the research was the lack of thermodynamic data for these alloys and a complete phase diagram of the Ag-Li-Sb system. At the beginning of the work, the state of knowledge about Ag-Li-Sb alloys was presented based on an extensive literature survey. The method of producing lithium alloys and methods of testing their properties are described. During the study, two experimental methods were used: the method of measuring the electromotive force in the cells and drop calorimetry.

Partial and molar enthalpy of mixing of Ag-Li-Sb alloys were measured by drop calorimetry. Molar enthalpy of mixing strongly changes with the composition of alloys. The experimental data were compared with the mixing enthalpy calculated using two geometric models and it was found that the Muggian model, after taking into account the ternary interactions, better reproduces the experimental data. Obtained molar and partial dependencies of the mixing enthalpy on concentration allowed estimating the location of liquidus at the measurement temperature. The drop calorimetry method was used to measure the enthalpy of dissolution of the Li_2AgSb phase in liquid tin and lithium, and then the enthalpy of formation of this phase was determined. These are the first thermodynamic data for the Li_2AgSb phase. The method of measuring electrochemical force in conjunction with the coulometric titration technique was used to determine the range of homogeneity of existing phases and the boundaries of these phases in the examined system. Measurements were made for alloys with a constant Ag to Sb ratio as a function of Li concentration, where the molar ratio of silver to antimony was 1:1 and 1:4. The same method was used to measure Gibbs energy to form the Li_2AgSb phase. The obtained, new experimental data may be used in the future in the critical assessment of the Ag-Li-Sb phase diagram with the CALPHAD method.

Publikacje z zakresu pracy:

1. Monika Bugajska, Siegfried Fürtauer, Hans Flandorfer, Przemyslaw Fima: Enthalpy of mixing of liquid Ag-Li-Sb alloys; Journal of Molecular Liquids 269 (2018) 501-510