Задача:

Нобелевская премия по химии за 2019 год была присуждена Джону Гуденафу, Стэнли Уиттингему и Акире Йошино (John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham, Akira Yoshino) за развитие химии литий-ионных батарей (аккумуляторов). Литий-ионные батареи сыграли важную роль в развитии высоких технологий. «Эти легкие, перезаряжаемые и мощные батареи используются сейчас везде, начиная от мобильных телефонов и ноутбуков, также в электроавтомобилях. Они могут сохранять значительное количество энергии из возобновляемых источников от солнца и ветра", — заявил Нобелевский комитет.

В Нобелевской лекции среди других фигурировали три вещества, используемые в литий-ионных аккумуляторах: LiMn2O4 и еще два, которые синтезировал один из лауреатов (Джон Гуденаф). Рассмотрим синтез оксида лития-марганца и процессы, которые происходят в устройстве:

$$2Li_2CO_3 + 8MnO_2 \rightarrow 4LiMn_2O_4 + 2CO_2 + O_2$$

 $LiMn_2O_4 \rightarrow 2MnO_2 + e^- + Li^+$
 $Li^+ + e^- + 6C \rightarrow LiC_6$

В ходе первого процесса в результате окисления марганца электроны переходят в графитовый анод, генерируется электрический ток.

Два других вещества содержат кобальт и железо. Можно предложить следующие уравнения реакций их получения:

$$Li_2CO_3 + Co + O_2 o CO_2 + extbf{A}$$
 (реакция 1) $LiOH + Co(O)OH o H_2O + extbf{A}$ (реакция 2) $LiOH + FeSO_4 \cdot 7H_2O + H_3PO_4 o Li_2SO_4 + H_2O + extbf{B}$ (реакция 3)

Уравнения написаны без коэффициентов, но в них указаны все продукты и реагенты.

Элементный анализ показал, что содержание кобальта в **A** – 60,2% по массе, а кислорода в **B** – 40,5%.

- 1. Определите вещества А, В и напишите уравнения реакций их получения.
- 2. Для обозначения **В** часто используют сочетание **LFP**. С чем это связано?
- 3. Напишите уравнения реакций, описывающих процессы, происходящие в устройствах на основе **A** и **B**. Процессы аналогичны тем, что происходят и с оксидом лития-марганца.

Решение:

Если внимательно посмотреть на *реакцию 2*, можно предположить, что в состав **A** входит лишь кобальт, литий и кислород – и это смешанный оксид. Скорее всего, степени окисления не меняются, т.к. мы не видим продуктов восстановления/окисления. Да, они могут каким-то образом оказаться в соединении, но сначала нужно проверить самый простой вариант. Подставим минимальное количество атомов каждого элемента в соединение, учитывая то, что соединение нейтрально (не радикал, не ион). Получается LiCoO₂, формула подходит по массовой доле кислорода.

A - LiCoO₂

- 1. $2Li_2CO_3 + 4Co + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4LiCoO_2$
- 2. $LiOH + Co(O)OH \rightarrow H_2O + LiCoO_2$

Аналогично определяется и соединение **B**. Мы понимаем, что фосфора нет в оставшихся продуктах, и, скорее всего, он остался в виде фосфат аниона. Предположим, что в искомом соединении лишь один фосфат-анион, тогда по массовой доле кислорода можно высчитать молярную массу всего соединения. Вычитая молярную массу фосфат-аниона из общей молярной массы получаем, что в соединении так же находится один атом лития и один атом железа:

B – LiFePO₄

3.
$$3LiOH + FeSO_4 \cdot 7H_2O + H_3PO_4 \rightarrow Li_2SO_4 + 10H_2O + LiFePO_4$$
 LiFePO $_4$ по-английски — lithium ferrophosphate. LFP — аббревиатура.

Процессы, проходящие в аккумуляторах:

$$LiCoO_2 \rightarrow e^- + Li^+ + CoO_2$$

 $e^- + Li^+ + 6C \rightarrow LiC_6$

$$LiFePO_4 \rightarrow e^- + Li^+ + FePO_4$$

 $e^- + Li^+ + 6C \rightarrow LiC_6$