

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4.2

**Изучение механизма окисления  $LiFePO_4$   
водными растворами пероксида водорода  
методом потенциометрии**

Б04-202

Троянова Маргарита  
Василега Анастасия

2024 г.

# 1 Введение

**Цель работы:** В работе изучается механизм окисления водными растворами пероксида водорода микрочастиц  $LiFePO_4$ . По полученным экспериментальным данным строятся кинетические кривые изменения концентрации  $b$  проводится анализ по различным теоретическим моделям, в ходе которого определяются константы реакций при различных значениях  $pH$ .

## 2 Теоретическое введение

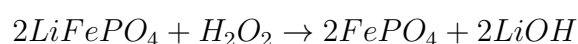
### 2.1 Современные химические источники тока

$LiFePO_4$ , один из реагентов изучаемой реакции, является одним из наиболее перспективных материалов используемых при создании литий-ионных аккумуляторов, являющихся вторичными химическими источниками тока (т.е. способные к циклированию). Основой работы ХИТ является химическая реакция взаимодействия окислителя и восстановителя. Один из основных критериев оценки ХИТ – удельная энергия – определяется стандартной свободной энергией токообразующей реакции. Наибольшей теоретической удельной энергией обладают системы с литиевым анодом.

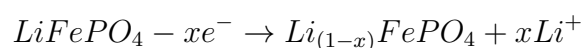
Использование металлического лития приводит к тому, что свежая поверхность лития покрывается в апротонных растворителях пассивной плёнкой, которая предотвращает электронный контакт с металлической основой. Это явление приводит к тому, что при каждом заряде часть лития выбывает из дальнейшей работы. Решение – литий-ионные аккумуляторы, в которых отсутствует металлический литий, а процессы разряда и заряда происходят за счёт переноса ионов лития с одного электрода на другой.

В работе исследуется кинетика процесса деинтеркаляции литий железа фосфата (на положительном электроде). Это актуально, так как необходимо оптимизировать состав химических добавок для улучшения его электронной проводимости.

При исследовании процесса делитирования  $LiFePO_4$  при окислении его суспензий в растворах пероксида водорода. Обнаружено возникновение периодических колебаний значений  $pH$  и окислительно-восстановительного потенциала. В слабощелочной среде с  $pH > 8$  происходит выделение ионов лития, а отрицательный заряд компенсируется за счёт восстановления ионов железа. Уравнение реакции имеет вид:



В кислой среде можно моделировать процессы, происходящие при зарядке аккумулятора:



### 2.2 Механизм реакции

Процесс окисления  $LiFePO_4$  раствором  $H_2O_2$  относится к гетерогенным гетерофазным некаталитическим реакциям. В этом случае реагенты находятся в разном фазовом состоянии, продукты реакции также могут находиться в любом фазовом состоянии.

Их особенность состоит в том, что процесс можно разделить на несколько стадий: конвективный подход реагента, адсорбция на поверхность, диффузия через пористый слой продукта реакции к ядру, химическая реакция на поверхности, диффузия по поверхности поры от ядра. Основной задачей гетерогенной кинетики является определение лимитирующей стадии процесса и скорости всего процесса.

В твердофазной реакции оценку лимитирующей стадии производят по диапазону энергии активации (области реагирования). Если лимитирующей является химическая реакция (кинетическая

область реагирования) -  $E_a > 40 \text{ кДж/моль}$ . Если диффузия (диффузионная область реагирования) -  $E_a < 10 \text{ кДж/моль}$ .

Характерной особенностью этого процесса рассматриваемой реакции является локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз твёрдого реагента -  $LiFePO_4$  и твёрдого продукта реакции -  $FePO_4$ .

Это топохимическая реакция, т.е. зона реагирования может менять локацию в процессе реакции. В топохимических реакциях ионы лишены большой подвижности, поэтому значение имеет сама структура кристалла. Также продукт реакции сохраняет форму кристаллов исходного вещества.

## 2.3 Уравнение Ерофеева

Кинетика хорошо описывается уравнением Ерофеева:

$$\alpha = 1 - e^{-\int p dt}, \quad (1)$$

где  $p$  - вероятность реагирования,  $\alpha$  - доля прореагировавшего вещества к моменту времени  $t$ .

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (2)$$

Обобщённо- кинетическое уравнение Ерофеева-Колмогорова, где  $n$  - число последовательных стадий при образовании устойчивого начального центра новой фазы, плюс постоянное число, характеризующее форму зародыша, и равное 3 при образовании сферического зародыша, 2 - цилиндрического и 1 - плоского. Если  $n > 1$ , то процесс находится в кинетической области, при  $n < 1$  - процесс в диффузионной области. Для анализа данных строят график в линеаризованных координатах  $\ln(-\ln(1 - \alpha))$  от  $\ln t$ . Тангенс угла наклона -  $n$ , пересечение -  $\ln k$ .

## 2.4 Закон Авраами

Другой закон зародышеобразования был предложен Авраами:

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-kt^n)], \quad (3)$$

где  $N_0$  - число потенциальных центров зародышеобразования, имеющих равную вероятность превратиться в растущий зародыш;  $N(t)$  - реальное число зародышей, образовавшееся к моменту времени  $t$ .

Выражение для скорости изменения степени превращения вещества ( $\alpha$ ) в продукт новой фазы имеет вид (справедливо при малых  $\alpha$ ):

$$\alpha(t) = \frac{8\pi\rho N_0\nu}{k_1^3 m_0} [e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2} + \frac{(k_1 t)^3}{6}] \quad (4)$$

## 2.5 Уравнение Ленгмюра

Эту реакцию можно рассматривать как реакцию ионного обмена между  $Li^+$  и  $Fe^{3+}$ . При этом значения сорбционной ёмкости зависят от времени сорбции. Изотермы катионного обмена описываются уравнением Ленгмюра:

$$A_t = A_m k C_p \frac{1}{1 + k C_p}, \quad (5)$$

где  $K$  - константа Ленгмюра,  $C_p$  - равновесная концентрация сорбата,  $A_t$  - текущее значение сорбционной ёмкости,  $A_m$  - величина сорбционной ёмкости в равновесных условиях. .

При предположении, что количество реагирующих центров в сорбенте зависит не только от концентрации сорбата в растворе  $C$ , а и от времени сорбции. Также десорбция принята зависимой от концентрации сорбата в растворе и относительной величины ёмкости сорбента:

$$A_t = k_1 C t \left(1 - \frac{A_t}{A_m}\right) \quad A_t = k_2 C \frac{A_t}{A_m} \quad \frac{1}{A_t} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{k_2 A_m t}, \quad (6)$$

где  $k$  - константа скорости реакции ионного обмена ( $c^{-1}$ ), определяется из угла наклона  $1/A_t(1/t)$ .

## 2.6 Потенциометрический анализ

Поскольку в эксперименте для определения концентрации протонов и ионов лития используется метод потенциометрии, рассмотрим его основные теоретические положения. Метод потенциометрии основан на измерении напряжения на электродах ячейки в отсутствие тока. При этом, один из электродов является индикаторным электродом, а другой – электродом сравнения. Измеряемое вольтметром напряжение на электродах ячейки в соответствии с уравнением Нернста в общем случае равно:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (7)$$

## 2.7 Стекланный электрод для измерения $pH$

Чувствительным элементом стекланный электрода является шарик диаметром 15-20 мм с толщиной стенок 0,06-0,1 мм, изготовленной из стекла особого состава, расположенной на конце стекланный трубки. Внутри шарика – раствор с определенным значением  $pH$ , в который погружен хлорсеребряный электрод сравнения. Перед работой стекланный электрод некоторое время выдерживают в 0,1М  $HCl$ . При этом ионы  $H^+$  из раствора обмениваются на ионы  $Na^+$  из мембраны, и в системе устанавливается равновесие. Если подготовленный таким образом электрод опустить в анализируемый раствор, содержащий ионы  $H^+$ , установится ионообменное равновесие между раствором и внешней поверхностью мембраны, приводящее к возникновению потенциала Нернста –  $E_1$ .

## 2.8 Селективные электроды

Изменяя химический состав стекла, получают ионоселективные электроды для других одновалентных ионов. Ключевым этапом подготовки электродов к работе является процедура выдерживания ионоселективного электрода в растворе соли соответствующего элемента.

## 3 Оборудование и материалы

1. Иономер И-160М
2. -метр 150М
3. Магнитная мешалка
4. Аналитические весы
5. Секундомер
6. Микрошпатель для порошков
7. Мерный цилиндр или мерная колба объемом 250 мл
8. Пластиковая емкость с крышкой объёмом 1 л.

9. Стекланный - чувствительный электрод
10. Стекланный литий - селективный электрод
11. Хлорсеребряный электрод сравнения
12. Дозатор переменного объема 100-1000 мкл (2 шт.)
13. Пластиковый наконечник с капилляром
14. Стекланный стакан объемом 250 (2 шт.)
15. Образец  $LiFePO_4$
16. Растворы хлорида лития (1 мМ и 100 мМ)
17. Раствор пероксида водорода (15 М)
18. Гидрофосфат калия (<sub>24</sub>)
19. Раствор соляной кислоты (3 М)
20. Дистиллированная вода

## 4 Результаты и обсуждения

Задачей лабораторной работы является исследование влияния растворов <sub>22</sub> на скорость окисления  $LiFePO_4$ , с целью изучения механизма данного процесса. Для этого предлагается проводить эту реакцию в буферных растворах <sub>24</sub> с концентрацией 5-10 мМ и значениями в диапазоне 7-9 в режиме -статирования, реализуемого с помощью постепенного добавления раствора соляной кислоты.

1. Сначала провели калибровку стекланный литий - селективного электрода, а с помощью буферного раствора провели калибровку рН-метра.
2. Для приготовления 1л 5мМ раствора  $K_2HPO_4$  взвесили  $m = 1,14$  г вещества.
3. Отмерили 250 мл раствора  $K_2HPO_4$  и перелили в стакан
4. Поставили стакан с раствором  $K_2HPO_4$  на магнитную мешалку, опустили рН метр и литий-селективный электрод; с помощью дозатора с капилляром с  $HCl$  довели значение рН до 9.
5. Добавили 0,4 г  $LiFePO_4$  и 1000 мкл 6,3 М раствора  $H_2O_2$ .
6. В течение 15-20 минут поддерживали рН постоянным, прибавляя  $HCl$  и через каждую минуту записывали значение концентрации ионов лития и объема добавленной кислоты.
7. Аналогичные измерения провели для растворов с рН=8,5/8,0/6,7. Результаты представлены в таблице в приложении. Концентрация  $HCl$  была рассчитана исходя из того, что добавляемый раствор  $HCl$  был 2М на 250 мл.
8. Построили кинетические кривые, зависимость концентраций ионов лития и хлорида лития при окислении.

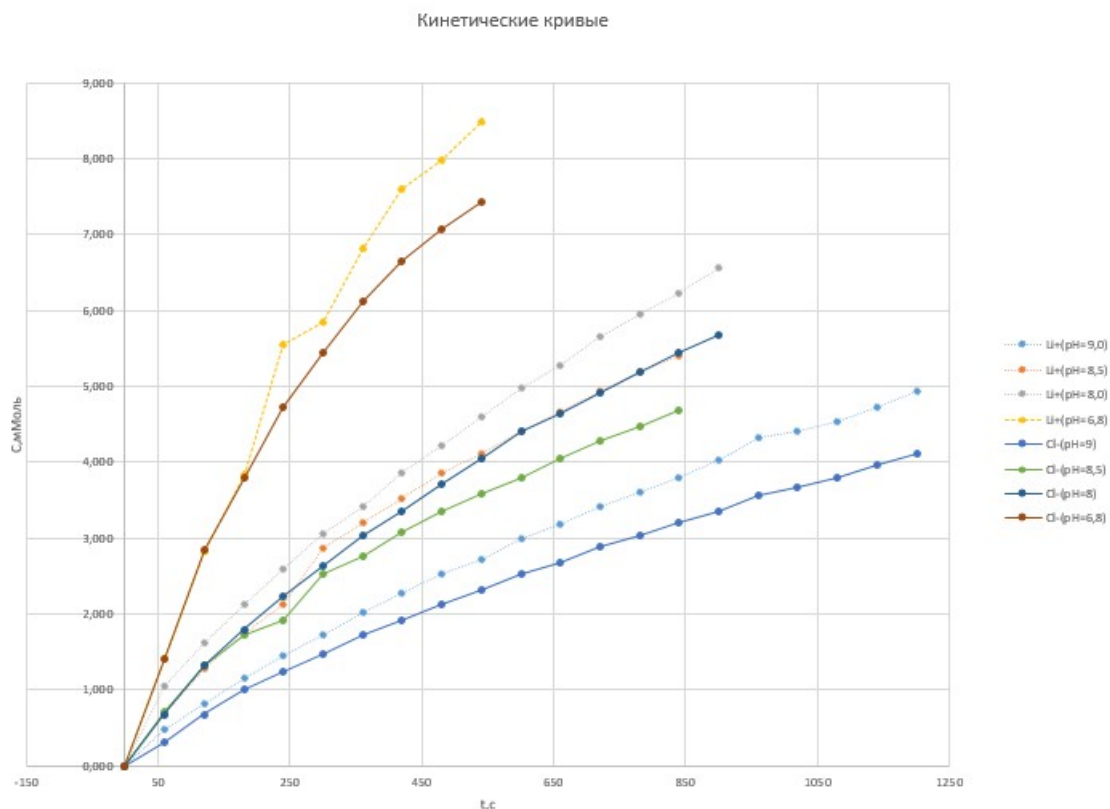


Рис. 1: Кинетические кривые

В каждом случае график кинетической кривой ионов лития был выше, чем аналогичный с хлорид ионами, но не намного. Наблюдается рост скорости реакции при увеличении pH. Это можно объяснить тем, что в более кислой среде при окислении железа до  $+3$  увеличение числа протонов способствует усилению электростатического взаимодействия между их положительным зарядом и отрицательным зарядом электрона железа (которое может находиться в глубине кристаллической решётки вещества, что изначально затрудняет доступ). Тем самым, "оторвать" электрон у железа легче, что способствует ускорению реакции. В начале реакции самый большой рост из-за высокой скорости зародышеобразования. Затем отдельные центры реакции (на границе двух твёрдых фаз продукта и реагента) создают сплошной фронт, продвигающийся вглубь твёрдой фазы. Мы не находим перегиба на кинетической кривой, что свидетельствует о постоянном замедлении процесса реакции.

9. Определим степень делитирования как  $\alpha = \frac{C}{C_0}$ , где  $C$  - концентрация  $Li^+$  (мМоль) на 9 минуте,  $C_0 = 0,01M$ . Значения представлены в таблице 1. Степень делитирования увеличивается более чем в 3 раза при возрастании кислотности.

pH	9	8,5	8	6,8
a	0,27	0,41	0,46	0,85
a, %	27	41	46	85

Таблица 1: Степень делитирования

10. Провели анализ экспериментальных данных по уравнению Ерофеева-Колмогорова, где  $\alpha = \frac{C}{C_0}$  - доля прореагировавшего вещества к моменту времени  $t$ . График в координатах  $\ln(-\ln(1 - \alpha))(lnt)$ :

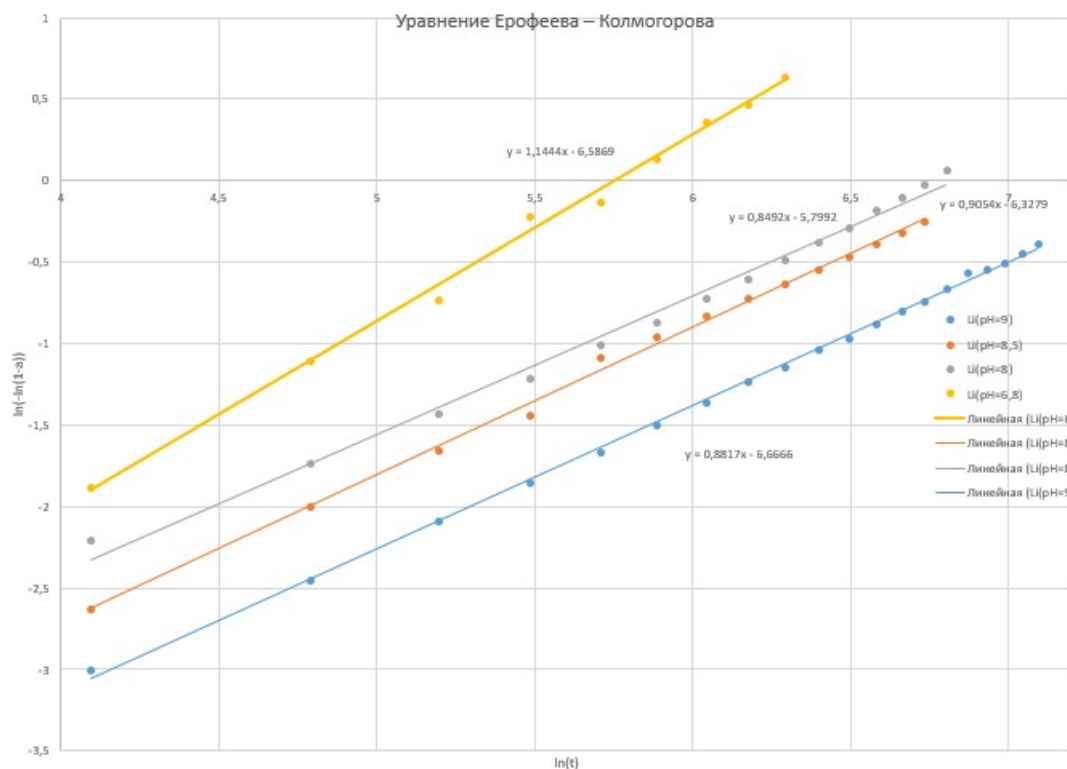


Рис. 2: Уравнение Ерофеева-Колмогорова

Видно, что графики аппроксимируются прямой (хуже всего ложится при  $pH=8$ ). Так как  $n$  – тангенс угла наклона прямой, а пересечение с осью ординат  $lnk$ . Сведём результат в таблицу:

pH	9	8,5	8	6,8
$n=tga$	0,882	0,905	0,849	1,144
$lnk$	-6,6666	-6,3279	-5,7992	-6,5869
$k$	0,00127	0,00179	0,00303	0,00138

Таблица 2: Константы скорости и коэффициент  $n$

Если принимать, что точки хорошо аппроксимируются прямыми, то т.к. коэффициент  $n < 1$  в первых 3-х случаях (т.е. в щелочной среде), то можно сказать, что лимитирующая стадия диффузионная, т.е. или подвод реагента к частице или диффузия вглубь частицы через поры. Тогда как  $n$  при большем  $pH$  превышает 1, следовательно процесс переходит в кинетическую область.

- Определим константу скорости исходя из уравнения (6). Для этого построим зависимость обратной концентрации ионов лития от обратной величины времени:

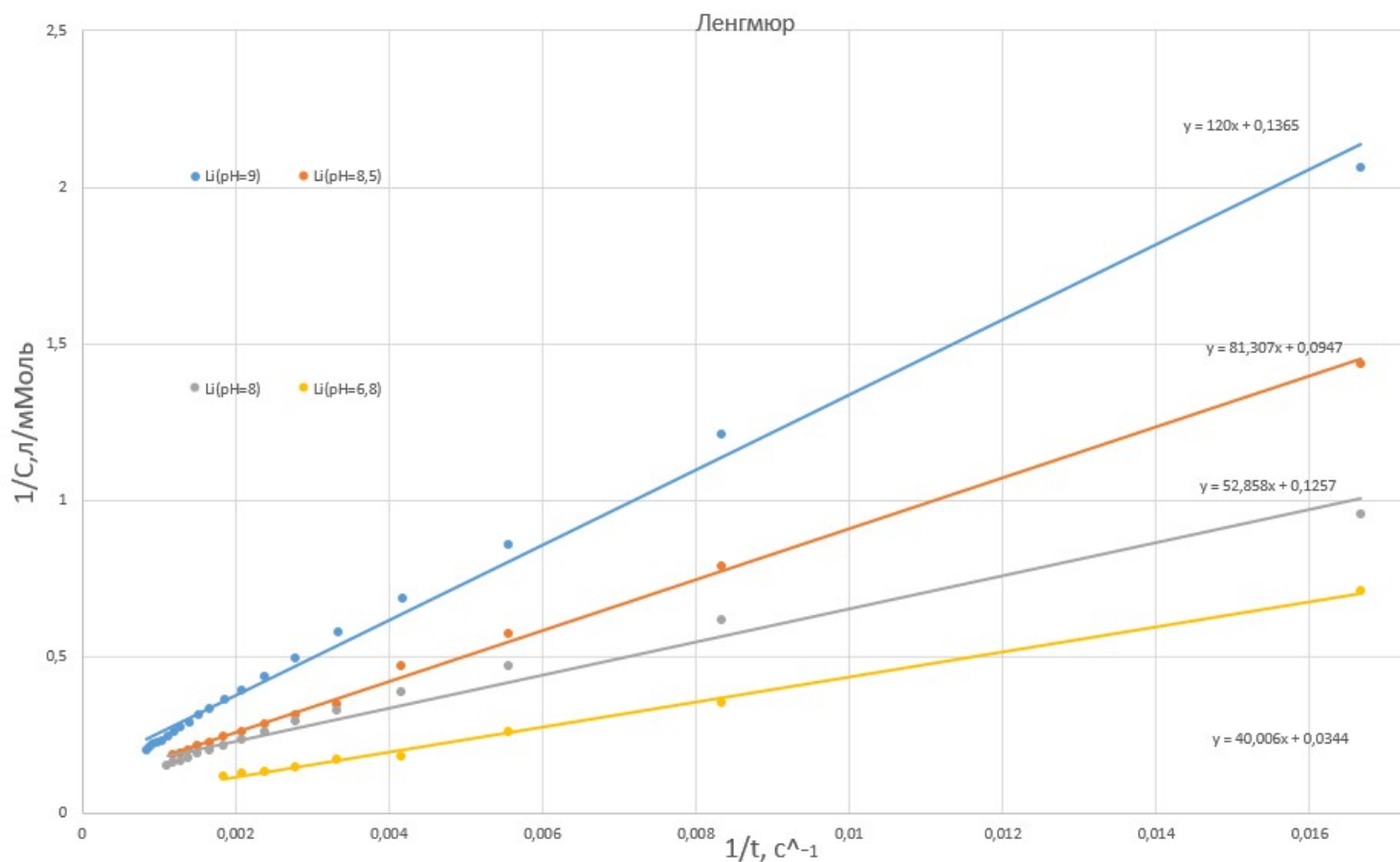


Рис. 3: Уравнение Ленгмюра

Результаты тоже хорошо аппроксимируются прямой. Получа зависимость  $y = ax + b$ , где  $a = 1/A_m$ ,  $a = b/K$ , посчитаем  $K = b/$  и сведём результат в таблицу, сравнив с прошлым:

pH	9	8,5	8	6,8
K2	0,001138	0,001165	0,002378	0,000860
K1	0,001273	0,001786	0,003030	0,001378
<K>	0,001205	0,001475	0,002704	0,001119

Таблица 3: Константы скорости и коэффициент n по уравнению Ленгмюра

Константы совпадают по порядку с посчитанными в предыдущем случае, но, кажется, что измерение при  $pH=8,0$  ошибочно и вносит существенную погрешность.

12. Построим зависимость  $LgK$  от  $LgH$ :



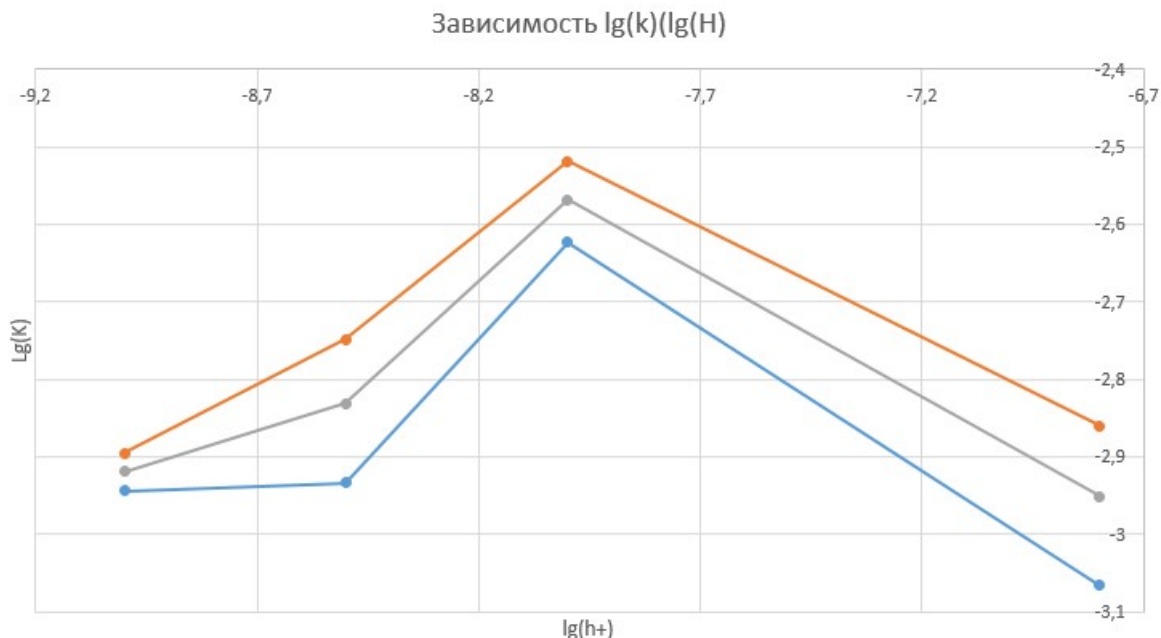


Рис. 4: Зависимость константы скорости от концентрации протонов

Сначала(в щелочной среде) константа скорости возрастала, а в кислой среде пошла на спад. Может, это из-за того, что в кислой среде реакция очень быстро завершилась. Хотя, не кажется, что можно делать какой-то вывод по этим 4-м точкам, учитывая, что в ходе обработки данных выпадала 3-ья точка(pH=8). Вполне возможно это произошло из-за неточной нормировки концентрации ионов лития.

## 5 Выводы

Изучена кинетика химического окисления  $LiFePO_4$  в водной щелочной среде с контролем ионов лития в растворе для определения кинетических характеристик процесса делитирования в зависимости от кислотности среды. В рамках представлений о топохимических и диффузионно-контролируемых реакциях проанализированы кинетические кривые делитирования  $LiFePO_4$ . Сделан вывод о переносе через слой продукта реакции как лимитирующей стадии в щелочной среде. Используя 2 модели механизма реакции, посчитаны константы скорости, совпадающие по порядку.