



# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 543.242.5

[http://dx.doi.org/10.15328/chemb\\_2014\\_325-32](http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_325-32)

Мальчик Ф.И.\*, Курбатов А.П.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,  
Центр физико-химических методов исследования и анализа,  
г. Алматы, Республика Казахстан  
\*E-mail: TEP-309@mail.ru

## Химическое окисление в водных растворах как метод исследования катодного материала $\text{LiFePO}_4$

Представлены два метода окисления  $\text{LiFePO}_4$  в водной среде с растворением кристаллов  $\text{LiFePO}_4$  и без. Первый метод используется для определения степени окисленности данного материала и основан на гомогенной реакции окисления в кислом растворе бихроматом калия, приведено сравнение результатов анализа с данными «мессбауэровской» спектроскопии. Второй метод позволяет определить кинетические характеристики процесса делитирования катодного материала, и основан на гетерогенной реакции окисления в щелочной среде пероксидом водорода, с использованием литий селективного электрода для контроля концентрации  $\text{Li}^+$  в растворе. Определена энергия активации для химической реакции делитирования в водном растворе.

**Ключевые слова:** катод; литий; анализ; кинетика; водный раствор; окисление; растворение; Oх-Red потенциал; энергия активации.

Мальчик Ф.И., Курбатов А.П.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,  
Физико-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы,  
Алматы қ., Қазақстан Республикасы

### $\text{LiFePO}_4$ катод материалдарын зерттеу ретінде сулы ерітінділердегі химиялық тотығу

$\text{LiFePO}_4$  сулы ортада тотығуының  $\text{LiFePO}_4$  кристалдарын ерітумен және ерітусіз екі әдісі көрсетілген. Берілген материалдың тотығу дәрежесін анықтау үшін бұл қышқылдық ортада калий бихроматымен гомогендік реакцияға негізделген бірінші әдіс қолданылады, талдаудың нәтижелері «мессбауэрлық» спектроскопияның нәтижелерімен салыстырылады. Сілтілік ортада литий селективті электродының көмегімен  $\text{Li}^+$  концентрациясын анықтау үшін сутек пероксидімен гетерогендік реакцияға негізделген екінші әдіс катодтық материалдың делитийлену процесінің кинетикалық сипаттамаларын анықтауға мүмкіндік береді. Сулы ортада делитийлену химиялық реакциясының активтену энергиясы анықталған.

**Түйіндік сөздер:** катод; литий; талдау; кинетика; сулы ерітінді; тотығу; еру; Oх-Red потенциал; активтену энергиясы.

Malchik F.I., Kurbatov A. P

Al-Farabi Kazakh national university,  
Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty,  
Republic of Kazakhstan

### Chemical oxidation in aqueous solutions as a method for study of cathode material based on $\text{LiFePO}_4$

The paper represents two methods for the oxidation of  $\text{LiFePO}_4$  in water medium with and without dissolving of  $\text{LiFePO}_4$ . The first method was used to determine oxidation degree of the material based on the homogeneous reaction of oxidation with  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in an acid solution. It has been compared with Mossbauer spectroscopy. The second method allows to determine the kinetic characteristics of deintercalation process of the cathode material and is based on a heterogeneous oxidation reaction with hydrogen peroxide in alkaline solution using a lithium ion electrode for controlling the concentration of  $\text{Li}^+$  in aqueous solution.

**Keywords:** cathode; lithium; analysis; kinetics; aqueous solution; oxidation; dissolution; Ox-Red potential; energy of activation.

#### Введение

Химические источники тока (ХИТ) в последнее десятилетие развиваются очень быстрыми темпами. Это обусловлено, прежде всего, потребностями авиационной промышленности, космической техники, гибридного машиностроения, портативной электротехники и т. д. Существует большое количество разновидностей ХИТ, на данный момент детальное внимание уделяется литий-ионным аккумуляторам, которые имеют неоспоримые преимущества, обусловленные высокой активностью Li, наименьшим значением саморазряда и достаточно высокой безопасностью. Одними из таких являются источники тока с катодным материалом на основе  $\text{LiFePO}_4$ .

Литий железо-фосфат  $\text{LiFePO}_4$  со структурой оливина является весьма перспективным катодным материалом для аккумуляторов нового поколения в связи с тем, что теоретическая

емкость этого материала достаточно высока (170  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ ). Кроме того, этот материал является довольно экологически безопасным, термически устойчивым в полностью разряженном состоянии. Одной из основных проблем, связанных с массовым применением данного катодного материала, является преодоление ограничений мощности, обусловленное медленной скоростью транспорта ионов лития внутри твердотельных структур и относительно малой электронной проводимостью.

Детальное изучение закономерностей и механизма процессов в данном катодном материале, а также кинетических параметров процесса, позволит улучшить его характеристики.

В общем виде процесс превращения катодного материала в источнике тока описывается следующей реакцией:



Этот процесс в прямом направлении можно осуществить химически в водном растворе, используя Red-Ox реакцию при воздействии окислителя.

Химическая реакция окисления  $\text{LiFePO}_4$  может протекать с разрушением структуры кристаллов порошка  $\text{LiFePO}_4$  и без. Изучение кинетических параметров, естественно, должно происходить без разрушения структуры кристалла. Растворение (разрушение) сирукиуры

$\text{LiFePO}_4$  может происходить в кислых растворах, предположительно, из-за замены ионов лития в  $\text{LiFePO}_4$  на ионы водорода. Образующийся продукт  $\text{HFePO}_4$  является малорастворимым соединением в отличие от  $\text{LiFePO}_4$ , который практически нерастворим. Из этого следует, что для осуществления реакции окисления порошка  $\text{LiFePO}_4$  без разрушения структуры кристалла необходимо вести реакцию в нейтральных или

щелочных средах. Для полного нивелирования влияния  $H^+$  на процесс растворения  $LiFePO_4$ , по нашим предположениям, необходимо придерживаться  $pH \geq 8$ .

Применение контролируемого химического окисления  $LiFePO_4$  в водном растворе без разрушения структуры кристаллов позволит выявить кинетические характеристики данного процесса. Проецирование полученных результатов на электрохимический процесс позволит усовершенствовать существующие методы исследования или сделать их более интенсивными.

### Эксперимент

Так как предполагаемая реакция окисления  $LiFePO_4$  является гетерогенной, то к

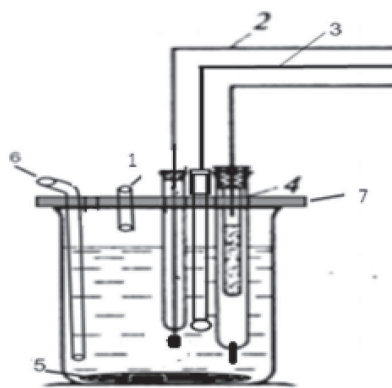
окислителю предъявляется ряд требований: 1) окислитель не должен образовывать нерастворимых соединений в результате реакции, которые могут адсорбироваться на поверхности раздела фаз; 2) должна существовать возможность титриметрического определения непрореагировавшего окислителя или его продукта восстановления в щелочной среде; 3) окислитель должен быть стабилен в щелочной среде во времени. Из ряда экспериментов поиска наиболее подходящего окислителя в щелочной среде было выявлено, что наиболее оптимальным окислителем для данной реакции является пероксид водорода. Данную реакцию окисления можно выразить следующим уравнением:



Из уравнения 2 видно, что происходит образование  $Li^+$  с подщелачиванием среды. Концентрацию лития в растворе контролировали с помощью литий-селективного электрода относительно хлор-серебряного электрода сравнения, также измеряли pH и потенциал раствора в ходе реакции с помо-

щью стеклянного и платинового электродов, соответственно.

Для выявления кинетических характеристик гетерогенной реакции окисления  $LiFePO_4$  пероксидом водорода в щелочной среде, была изготовлена ячейка, в которой и проводили дальнейший анализ (рисунок 1).



1 – Отвод инертного газа, 2 – литий селективный электрод, 3 – стеклянный электрод, 4 – электрод сравнения (хлорсеребряный), 5 – мешалка, 6 – трубка для ввода инертного газа, 7 – крышка ячейки

**Рисунок 1** – схематический вид ячейки для процесса окисления порошка  $LiFePO_4$  в щелочной среде

Во время проведения анализа через ячейку постоянно продували инертный газ для предотвращения окисления  $LiFePO_4$  растворенным кислородом. Окисление  $LiFePO_4$  проводили при постоянном помешивании для более равно-

мерного распределения порошка во всем объеме раствора.

Разрушение структуры кристалла  $LiFePO_4$  с распадом на  $Li^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  происходит в кислых растворах. Для определения степени окисленно-

сти данного порошка это очень удобно, так как происходит гомогенная реакция окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе. Окислителем в данном случае может служить бихромат калия или перманганат калия.

#### *Методика эксперимента определения кинетических характеристик*

Раствор для окисления представляет собой подщелоченный раствор пероксида водорода известной концентрации, в который засыпали исследуемый  $\text{LiFePO}_4$  известной массы. Концентрация пероксида водорода значительно превосходила эквивалентное соотношение по отношению к  $\text{LiFePO}_4$ , чтобы избежать ограничения, связанного с недостатком окислителя. Увеличение концентрации в несколько раз не приводило к видимым изменениям в скорости реакции.

Потенциал литий селективного, стеклянного и платинового электрода измерялся с помощью иономера И-160МИ с автоматической записью на компьютер с интервалом 3 с. Все электроды подвергались калибровке с помощью стандартных растворов [3]. По данным калибровочного графика для литий селективного электрода рассчитывали концентрацию лития в растворе, а, следовательно, и степень делитирования  $\text{LiFePO}_4$ .

#### *Методика определения степени окисленности порошка $\text{LiFePO}_4$*

Степень окисленности порошка  $\text{LiFePO}_4$  определяли Red-Ох-титрованием растворенного образца в кислой среде бихроматом калия.

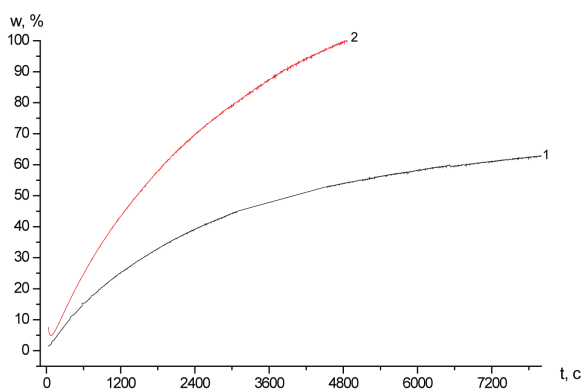
В ячейку, содержащую измерительный Pt электрод и хлорсеребряный электрод сравнения, наливали фиксированный объем  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем в раствор добавляли порошок  $\text{LiFePO}_4$  известной массы. До введения порошка в раствор включали иономер, при помощи которого измеряли потенциал раствора.

Во время проведения анализа через ячейку постоянно продували инертный газ, так как  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе может окисляться растворенным кислородом.

#### **Результаты и обсуждение**

Для выявления кинетических характеристик окисления катодного материала  $\text{LiFePO}_4$  в водной среде без разрушения структуры кристалла на анализ был взят  $\text{LiFePO}_4$ , синтезированный на основе комбинирования механохимической активации и обжига (трехкомпонентная система –  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) и  $\text{LiFePO}_4$ , синтезированный из фосфатных прекурсоров [1-2]. Оба образца предварительно были проверены с помощью РФА и «мессбауэровской» спектроскопии, результаты которой показали 98-100% наличие фазы  $\text{LiFePO}_4$ . Содержание углерода в образцах достигало 5 и 15%, соответственно. Синтезированные образцы были просеяны через сито 50 мкм с отбором меньшей фракции.

По данным, рассчитанным с помощью литий селективного электрода, рассчитывали степень и скорость делитирования  $\text{LiFePO}_4$  (рисунок 2).



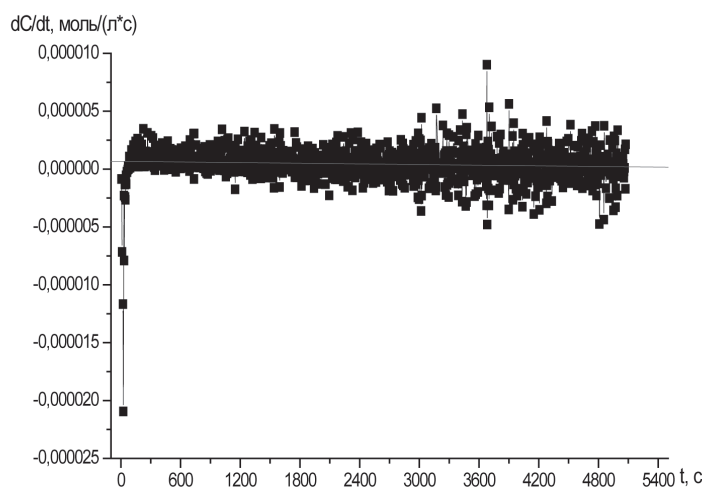
1 –  $\text{LiFePO}_4$ , синтезированный из трехкомпонентной системы, 2 –  $\text{LiFePO}_4$ , синтезированный из фосфатных прекурсоров

**Рисунок 2** – Изменение степени делитирования  $\text{LiFePO}_4$  в процессе химического окисления в щелочной среде

Как видно из рисунка 2, полное извлечение лития достигается примерно за 1,5 ч для  $\text{LiFePO}_4$ , синтезированного через фосфатные прекурсоры, и только около 60% – за время более 2-х часов для  $\text{LiFePO}_4$ , синтезированного по первому методу. Скорее всего, это связано с различной дисперсностью полученных порошков и с различием в структуре. Соответственно, данный метод пригоден для сравнения порошков  $\text{LiFePO}_4$ , синтезированных при разных условиях, с используемым критерием – скорость из-

влечения лития. Необходимо учитывать размер частиц  $\text{LiFePO}_4$  для более объективного сравнения, так как он влияет на скорость химической реакции.

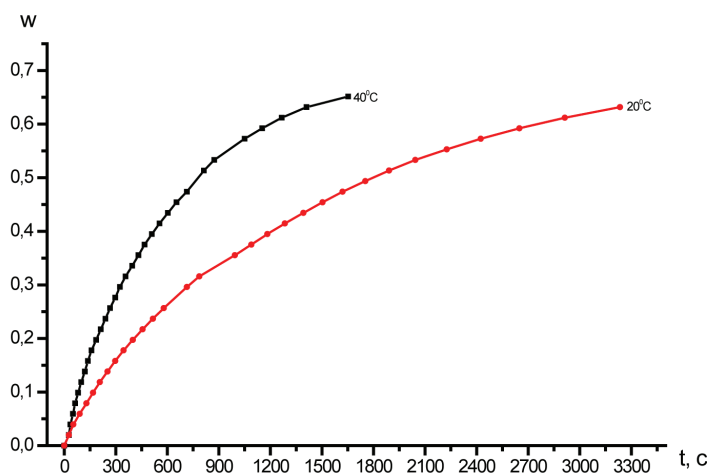
Для  $\text{LiFePO}_4$ , синтезированного из фосфатных прекурсоров, скорость химического окисления практически не изменяется. Об этом свидетельствует кривая зависимости скорости реакции от времени (рисунок 3). Для порошка, синтезированного из трехкомпонентной системы, скорость реакции изменяется во времени.



**Рисунок 3** – Изменение скорости реакции химического окисления  $\text{LiFePO}_4$  в щелочной среде

В последующем все измерения проводились только с материалом  $\text{LiFePO}_4$ , синтезированным из фосфатных прекурсоров. Для расчета энергии

активации данного процесса проводили опыты при 25 и 40 °С (рисунок 4).



**Рисунок 4** – Изменение степени делитирования  $\text{LiFePO}_4$  в процессе химического окисления в щелочной среде при различной температуре

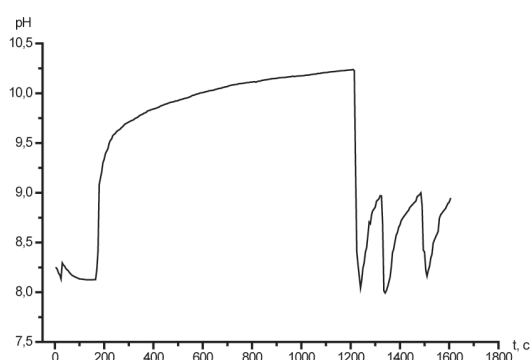
Используя уравнение Вант-Гоффа-Арениуса:

$$E_a = \frac{2.303 \cdot R \cdot T \cdot T}{(T - T)} * L \cdot g_K^{-2} \quad (3)$$

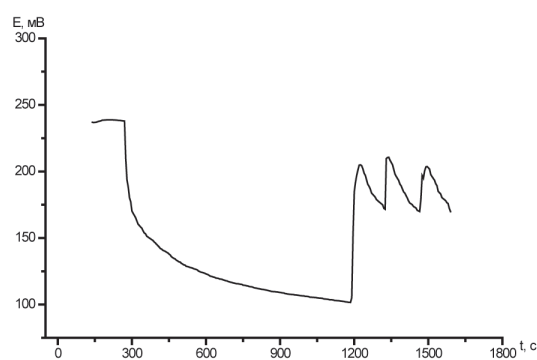
и заменяя константы скоростей на время в формуле 3, при учете, что реакция прошла на одну и ту же глубину, т. е. изменение концентрации исходных веществ одинаково, определили, что  $E_a = 40$  КДж/моль. Это вполне согласуется с энергией активации при химическом окислении  $\text{LiFePO}_4$  в растворе ацетонитрила рассчитанной Yu. и соавторами (39 КДж/моль) [4]. Рассчитанная энергия активации является достоверной при условии, что скорость реакции

является константой.

При сопоставлении изменения Red-Ox потенциала с изменением pH раствора в процессе химического окисления  $\text{LiFePO}_4$  в щелочной среде (рисунки 5 и 6), видно, что они повторяют друг друга, но в обратной последовательности. Т. е. реакция происходит с накоплением  $\text{OH}^-$  и уменьшением Red-Ox потенциала раствора из-за изменения соотношения компонентов в паре  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ .



**Рисунок 5** – Изменение pH раствора реакции химического окисления  $\text{LiFePO}_4$  в щелочной среде



**Рисунок 6** – Изменение Oх/Red потенциала раствора реакции химического окисления  $\text{LiFePO}_4$  в щелочной среде

В опыте, данные которого представлены на графиках, 5 и 6, было проведено специальное подкисление раствора до  $\text{pH} = 8$  разбавленной серной кислотой в ходе реакции (1200 с, 1350 с, 1750 с) в процессе химического окисления

$\text{LiFePO}_4$  в щелочной среде для того, чтобы проследить четкую зависимость Red-Ox потенциала от pH раствора. Если реакция протекает по уравнению 2, то изменение потенциала раствора изменяется по закону Нернста:

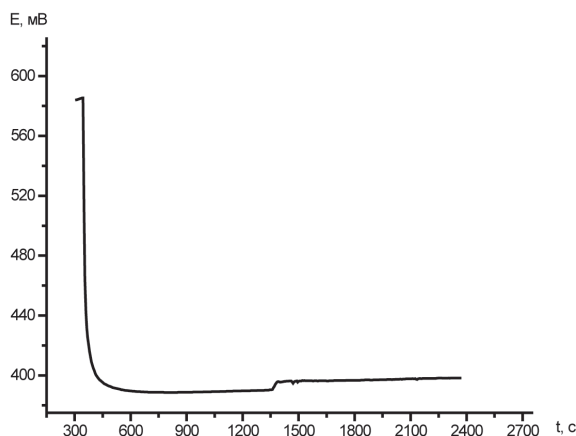
$$E_{\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2\text{OH}^-}} = E^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{2F} \cdot Lg \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{OH}^-]^2} \quad (4)$$

Для определения степени окисленности  $\text{LiFePO}_4$  использовали Red-Ox титрование растворенной пробы образца в кислой среде. Доказательством растворения  $\text{LiFePO}_4$  в кислой среде служит изменение Red-Ox потенциала подкисленного раствора при введении порошка  $\text{LiFePO}_4$  в раствор (рисунок 7). Изменение потенциала раствора, по-видимому, связано с образованием новой Red-Ox пары ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ). Наличие ионов  $\text{Fe}^{3+}$  можно объяснить частичной окисленностью порошка или же следовы-

ми количествами, оставшимися после синтеза  $\text{LiFePO}_4$  разными методами. Визуально трудно судить о полном растворении порошка  $\text{LiFePO}_4$ , так как при его синтезе применяется мелкодисперсный углерод от 5 до 15% по массе конечного продукта, не растворяющийся в кислой среде. Образовавшаяся темная взвесь не дает достаточной информации о полном растворении  $\text{LiFePO}_4$  в кислой среде, однако выход на плато Red-Ox потенциала подкисленного раствора, в котором находится  $\text{LiFePO}_4$ , предположитель-

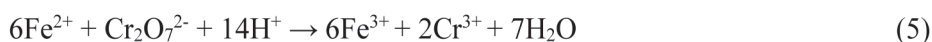
но свидетельствует о завершении растворения. Образующаяся муть также мешает визуальному определению точки эквивалентности при титро-

вании растворенного образца  $\text{LiFePO}_4$ , поэтому фиксирование точки эквивалентности проводилось потенциометрически.



**Рисунок 7** – Зависимость потенциала раствора от времени при разложении порошка  $\text{LiFePO}_4$  в кислой среде

Реакция окисления растворенного железа протекает по следующей формуле:



При достижении точки эквивалентности фиксировался четкий скачок потенциала, обусловленный новой Red-Ox парой ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ). Установившийся Red-Ox потенциал раствора после скачка не изменялся во времени, что свидетельствует о количественном протекании реакции.

В таблице приведены результаты титрования бихроматом калия образцов  $\text{LiFePO}_4$  в кис-

лом растворе. На анализ взят порошок  $\text{LiFePO}_4$ , синтезированный через фосфатные прекурсоры. Образцы № 1-7 были проанализированы непосредственно после синтеза. Образцы № 8-10 выдерживались на воздухе для окисления кислородом. Все образцы предварительно подвергались анализу с помощью «мессбауэровской» спектроскопии.

**Таблица** – Расчетные и экспериментальные данные, полученные в результате определения  $\text{Fe}^{2+}$

$m(\text{LiFePO}_4)$ , г	W, (%)	$W_m$ , (%)	№	$m(\text{LiFePO}_4)$ , г	W, (%)	$W_m$ , (%)
0,16	95	98	6	0,2005	98	98
0,1624	93	98	7	0,2015	95	98
1,013	99	98	8	0,156	59	60
0,161	95	98	9	0,2247	65	66
0,19505	98	98	10	0,165	65	66

Примечание: W – Процентное содержание фазы  $\text{LiFePO}_4$  в порошке, определенное потенциометрическим методом;  
 $W_m$  – процентное содержание фазы  $\text{LiFePO}_4$  в порошке, определенное с помощью «мессбауэровской» спектроскопией.

При расчете степени окисленности учитывали вклад углерода в общую массу порошка  $\text{LiFePO}_4$ . Процентное содержание углерода анализировали гравиметрически.

Как видно из таблицы, процентное содержание фазы  $\text{LiFePO}_4$  в исследуемом порошке, найденное Red-Ox титрованием и методом «мессбауэровской» спектроскопии, достаточно близки.

### Заключение

Отработан метод окисления  $\text{LiFePO}_4$  в кислой среде, который позволяет определить степень окисленности данного материала. Метод является более простым в исполнении и более интенсивным, поэтому в некоторых случаях от-

падает необходимость использования сложных инструментальных методов для определения наличия количества двухвалентного железа в составе. Однако нельзя утверждать, что весь обнаруженный  $\text{Fe}^{2+}$  должен входить в структуру  $\text{LiFePO}_4$ .

Химическое окисление катодного материала  $\text{LiFePO}_4$  в щелочной среде является вполне пригодным для определения кинетических характеристик делитирования, наряду с электрохимическими исследованиями, и позволяет устранить влияния, связанные с конструкцией электрода. Метод позволяет провести предварительный анализ  $\text{LiFePO}_4$  на его работоспособность с использованием в качестве критерия скорости делитирования.

### Литература

- 1 VEDIAPPAN K.A., GUERFI A., GARIÉPY V., DEMOPOULOS G. P., HOVINGTON P., ZAGHIB K. Stirring effect in hydrothermal synthesis of nano C-LiFePO<sub>4</sub> // Journal of Power Sources – 2014. – Vol.266. – P.99–106.
- 2 TAKAHIRO K., NORIAKI K., AKIRA K., ERI N., HIROYA A., MAKIO N. One-step mechanical synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C composite granule under ambient atmosphere // Ceramics International. – Vol.40. – P.16127-16131.
- 3 ГОСТ 61-2003 Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М.: Изд-во стандартов, 2003.
- 4 YU X., WANG Q., ZHOU Y., NAM K.W., EHRLICH S.N., KHALID S., MENG Y.S. High rate delithiation behaviour of LiFePO<sub>4</sub> studied by quick X-ray absorption spectroscopy // Chemical Communications. – 2012. – Vol.48. – P.11537–11539.

### References

- 1 VEDIAPPAN KA, GUERFI A, GARIÉPY V, DEMOPOULOS GP, HOVINGTON P, ZAGHIB K (2014) Journal of Power Sources 266:99–106.
- 2 TAKAHIRO K, NORIAKI K, AKIRA K, ERI N, HIROYA A, MAKIO N (2014). Ceram Int 40:16127-16131.
- 3 RMG 61-2003. Indexes of accuracy, precision, validity of the methods of quantitative chemical analysis, methods of evaluation [GSI. Pokazateli tochnosti, pravilnosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo himicheskogo analiza. Metody otsenki]. Moscow, Russia, 2003. (In Russian)
- 4 Yu X, Wang Q, Zhou Y, Nam KW, Ehrlich SN, Khalid S, Meng YS (2012) Chem Commun 48:11537–11539.