

**CONSTRUCTION, CHARACTERIZATION AND VALIDATION
OF A LITHIUM FERRITE ELECTRODE**

Apinan Neawphanassawa

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
For the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Insitut Français du Pétrole

2006

ISBN 974-9937-58-9

Thesis Title: Construction, Characterization and Validation of Lithium Ferrite Electrode
By: Apinan Neawphanassawa
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirkksomboon
Asst. Prof. William G. Cook
Prof. Dr. Frank R. Steward

Accepted by the Petroleum and petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

..... *Nantaya Yanumet* College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

..... *Thirasak Rirkksomboon*
(Assoc. Prof. Thirasak Rirkksomboon)

..... *William G. Cook*
(Asst. Prof. William G. Cook)

..... *Pramoch Rangsunvigit*
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

..... *Frank R. Steward*
(Prof. Frank R. Steward)

..... *Anuvat Sirivat*
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

ABSTRACT

4771003063 : Petrochemical Technology Program

Apinan Neawphanassawa: Construction, Characterization and validation of a Lithium Ferrite electrode.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Asst. Prof. William G. Cook and Prof. Frank R. Steward, 62 pp. ISBN 974-9937-58-9

Keywords : Lithium Ferrite electrode, reactor coolants, cyclic voltammetry, open circuit potential

A lithium ferrite reference electrode was designed, constructed and validated to determine its suitability for use in nuclear reactor coolants. Lithium ferrite (LiFe_5O_8) was prepared by a solid state reaction method. An appropriate amount of lithium carbonate (Li_2CO_3) and hematite (Fe_2O_3) were homogeneously mixed, finely ground and then roasted in air at 900-1100°C. The lithium ferrite powder was coated onto a platinum wire and characterized for its phase and morphology by XRD, laser Raman and SEM. From the SEM images, the grain size was found to be evenly distributed with an average size of 100 micrometers. XRD peaks clearly showed the lithium ferrite was in the cubic phase. Laser Raman spectroscopy showed a phase transformation during the electrochemical potential experiment. Different potentiometric measurement techniques were applied for electrochemical analysis. Open circuit potential measurements were conducted to measure the lithium ferrite electrode potential in different lithium concentrations. Cyclic voltammetry was applied to determine and validate the proposed kinetics and thermodynamics of the lithium ferrite electrode.

บทคัดย่อ

อภิสิทธิ์ แนวพันธ์อัสว: การสร้าง วิเคราะห์คุณสมบัติ และรับรอง ความเป็นไปได้ ในการใช้งานของอิเล็กโทรดมาตรฐานอ้างอิงลิเทียมเฟอร์ไรต์ (Construction, Characterization and validation of a Lithium Ferrite electrode) อ.ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ คีอกเตอร์ ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คีอกเตอร์ วิไลเข็ม จี กุก และ ศาสตราจารย์ คีอกเตอร์ แฟรงค์ อาร์ สจีวิต 62 หน้า ISBN 974-9937-58-9

อิเล็กโทรดมาตรฐานอ้างอิงชนิดลิเทียมเฟอร์ไรต์ได้ถูกออกแบบสร้างและตรวจสอบความเหมาะสมที่จะใช้ในโรงงานนิเวศลิเธียมในบริเวณของน้ำหล่อเย็น ณ เคาปฏิกรณ์นิเวศลิเธียมเฟอร์ไรต์ถูกเตรียมด้วยวิธีปฏิบัติวิทยาศาสตร์ของแข็งปริมาณที่เหมาะสมของลิเทียมคาร์บอเนตและฮีมาไทต์ถูกนำมาผสมและบดจนเป็นเนื้อเดียวกันและนำไปเผาในเตาหลอมที่อุณหภูมิ 900-1100 องศาเซลเซียส ในเวลาต่อมาสารลิเทียมเฟอร์ไรต์ได้ถูกใช้เพื่อให้เคลือบอยู่บนผิวของลวดแพลตตินัมและได้ถูกตรวจสอบพื้นผิวและโครงสร้างผลึก ด้วยวิธี SEM, Laser raman และ XRD ตามลำดับ สำหรับภาพที่ได้จาก SEM นั้น จะเห็นได้ว่าผลึกของลิเทียมเฟอร์ไรต์ที่ได้ นั้นจะมีขนาดโดยเฉลี่ยประมาณ 100 ไมครอน และการกระจายของผลึกเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ ผลจาก XRD แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าโครงสร้างของผลึกตัวอย่างที่เตรียมมานั้นเป็นของโครงสร้างลิเทียมเฟอร์ไรต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ผลของ Laser Raman แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนรูปของโครงสร้างผลึกลิเทียมเฟอร์ไรต์ในขณะที่ทำการทดลองวัดค่าความต่างศักย์ทางวิธีเคมีไฟฟ้าในขณะเดียวกัน การวัดค่าความต่างศักย์ แบบวงจรเปิดถูกนำมาใช้ สำหรับวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า วิธีนี้ทำโดยการวัดค่าความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดมาตรฐานอ้างอิง ลิเทียมเฟอร์ไรต์ ที่ความเข้มข้นของลิเทียมที่แตกต่างกัน Cyclic voltammetry ถูกใช้ในการตรวจสอบและพิสูจน์ จลศาสตร์ของปฏิกิริยาและความสัมพันธ์ระหว่างความร้อนกับพลังงานกลของอิเล็กโทรดมาตรฐานอ้างอิงลิเทียมเฟอร์ไรต์ ที่ได้กล่าวนำมาในข้างต้น

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
Abbreviations	xi
List of Symbols	xii
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	 3
2.1 Reference Electrode	3
2.2 Nernst Equation	4
2.3 Activity (a)	5
2.4 Cyclic Voltammetry	7
2.5 Mass Transfer	9
2.6 Lithium Ferrite Preparation	14
 III EXPERIMENTAL	 16
3.1 Reagents	16
3.2 Method	16
3.2.1 Preparation of Lithium Ferrite (LiFe_5O_8) by Solid State Reaction	16
3.2.2 LiFe_5O_8 Coating Process	17
3.3 Electrochemical Measurements	18

CHAPTER	PAGE
3.3.1 Open Circuit Potential Measurement (Room Temperature)	19
3.3.2 Cyclic Voltammetry Measurement (Room Temperature)	20
3.3.3 Open Circuit Potential and Cyclic Voltammetry Measurement (High Temperature)	21
IV RESULTS AND DISCUSSION	23
4.1 Lithium Ferrite Characterization	23
4.1.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)	23
4.1.2 X-Ray Diffraction (XRD)	24
4.1.3 Laser Raman Spectroscopy	28
4.2 Determination of LiFe_5O_8 Potential	32
4.3 Reaction Hypothesis	34
4.4 Mechanism Validation by Mean of The Gibbs Free Energy Calculation.	38
4.5 Cyclic Voltammetry (CV)	41
4.6 High Temperature Measurements	44
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	47
5.1 Conclusions	47
5.2 Recommendations	48
REFERENCES	49
APPENDICES	52
Appendix A Calculations	52
Appendix B Figures	56
CURRICULUM VITAE	62

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Typical standard cell potentials at 25°C versus SHE	6
4.1	γ -Fe ₂ O ₃ Raman spectra from literature	31
4.2	Summary of LiFe ₅ O ₈ potential measurements in different lithium solutions and concentrations	36
4.3	Tabulated value of the calculated Gibbs free energy of Fe ₅ O ₇ from high ratio LiFe ₅ O ₈ experimental standard potential in lithium hydroxide solution at different concentrations	39
4.4	Tabulated value of the calculated Gibbs free energy of Fe ₅ O ₇ from equimolar ratio LiFe ₅ O ₈ experimental standard potential in lithium hydroxide solution at different concentrations	40

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Components of typical reference electrode	3
2.2 Potential is applied in both negative and positive direction alternately	8
2.3 Current characteristics change as the potential is being swept	8
2.4a Current-potential curve for nernstian reaction with only oxidant present initially	13
2.4b $\text{Log}((i_1-i)/i)$ vs E for this system	13
3.1 Schematic diagram for lithium ferrite coating process	18
3.2 Schematic diagram for open circuit potential setup	19
3.3 Experimental setup for cyclic voltammetry measurement on lithium ferrite coated onto platinum wire	21
3.4 Schematic diagram for LiFe_5O_8 potential stability testing in autoclave at high temperature and pressure	22
4.1 SEM image of LiFe_5O_8 with the 100x magnification	23
4.2 XRD pattern for LiFe_5O_8 compound prepared from LiFeO_2 and Fe_2O_3	24
4.3 XRD pattern shows LiFe_5O_8 phase after it has been through the coating process with LiBO_2 in high ratio (2:1) at 1100°C	26
4.4 XRD pattern shows LiFe_5O_8 phase after it has been through the molten process with LiBO_2 in equimolar ratio (1:1) at 1100°C	26
4.5 XRD peaks shows LiFe_5O_8 phase after it has been through the molten process with LiBO_2 in low ratio (1:2) at 1100°C	27
4.6 Raman shift pattern for a pure LiFe_5O_8	28
4.7 Raman shift pattern for unknown compound from LiFe_5O_8 after several experimentations	29
4.8 LiFe_5O_8 potential measurement against SCE in different Li concentrations	32

FIGURE	PAGE
4.9 Potential vs pH at 10^{-3} M Li_2CO_3 test solution at room temperature	33
4.10 Potential vs pH at 10^{-3} M LiOH test solution at room temperature	34
4.11 Potential versus lithium concentrations in buffer solution (LiOH) with an addition of LiCl	36
4.12 Potential stability versus time in LiOH solution with different Li concentrations	37
4.13 The standard Gibbs free energy change of lithium transition metal oxide	38
4.14 XRD pattern of the scrapped sample from LiFe_5O_8 after polarization experiments	40
4.15 Cyclic voltammetry curve in 10^{-3} M Li_2CO_3	42
4.16 Cyclic voltammetry in 10^{-3} M LiOH solution	43
4.17 Cyclic voltammetry of LiFe_5O_8 in buffer solution at 10^{-4} M lithium solution with different scan rate	44
4.18 LiFe_5O_8 potential measurement under high temperature and pressure in the autoclave up to 200°C	46
4.19 Cyclic voltammetry of LiFe_5O_8 at 200°C in the autoclave	46

ABBREVIATIONS

Ag/AgCl	Silver-silver chloride
CE	Counter electrode
CV	Cyclic voltammetry
EDX	Energy dispersive X-ray
EPBRE	External pressure balanced reference electrode
HCl	Hydrochloric acid
HNO ₃	Nitric acid
Li	Lithium
LiBO ₂	Lithium metaborate
Li ₂ CO ₃	Lithium carbonate
LiFe ₅ O ₈	Lithium ferrite
LiOH	Lithium hydroxide
OCP	Open-circuit potential
RE	Reference electrode
SCE	Saturated calomel electrode
SCC	Stress cracking corrosion
SEM	Scanning electron microscopy
SHE	Standard hydrogen electrode
WE	Working electrode
XRD	X-Ray diffraction

LIST OF SYMBOLS

A	Electrode surface area (m^2)
a_i	Activity of species i (mol/L)
C	Concentration of testing solution (mol/L)
C_i^*	Bulk concentration of species i (mol/L)
$C_i(x=0)$	Concentration at the electrode surface (mol/L)
D	Diffusion coefficient of i^{th} ion (cm^2/s)
E	Electrochemical potential (V)
E_{SCE}	Potential measured against saturated calomel electrode (V_{SCE})
E_{SHE}	Potential measured against standard hydrogen electrode (V_{SHE})
E^o	Standard electrochemical potential (V_{SHE})
ΔE	Potential difference between working electrode and reference electrode (V)
E_p^a	Anodic peak potential (V)
E_p^c	Cathodic peak potential (V)
F	Faraday constant ($colomb/mol$)
ΔG	Gibbs free energy (kJ/mol)
ΔG^o	Standard Gibbs free energy of formation (kJ/mol)
ΔG^o_{rxn}	Standard Gibbs free energy of reaction (kJ/mol)
$\sum \Delta G^o_{reactant}$	Summation of Gibbs free energy of formation of reactants (kJ/mol)
$\sum \Delta G^o_{product}$	Summation of Gibbs free energy of formation of products (kJ/mol)
i	Current (A)
i_l	Limiting current (A)

i_p^a	Anodic peak current (A)
i_p^c	Cathodic peak current (A)
i/A	Current density (A/m^2)
$J_i(x)$	Flux of species i at distance x from the surface ($mol/cm^2 \cdot s$)
m_i	Mass transfer coefficient of species i ($mol/cm^2 \cdot s$) Molarity of species i (mol/L)
n	Number of electrons transfers in equilibrium reaction
T	Temperature (K)
ν	Stoichiometric coefficients
ν_{rxn}	Net rate of electrode reaction ($mol/cm^2 \cdot s$)
ν_{mt}	Net rate of electrode reaction by mass transfer ($mol/cm^2 \cdot s$)
ν	Scan rate (V/s)
$v(x)$	Velocity which elements move along the axis (cm/s)
z_i	Charge of i^{th} ion
γ_i	Activity coefficient of species i
$\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$	Concentration gradient at distance x (mol/cm^2)
$\frac{\partial \phi_i(x)}{\partial x}$	Potential gradient (V/cm)