

磷酸亚铁锂碳复合物中碳、铁、磷含量的测定

张 琨^{1,2}, 邓小川¹, 王连亮^{1,2}, 孙志中^{1,2}, 宋士涛^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:采用重量法测定了自制磷酸亚铁锂碳复合物中的碳含量, 且将碳过滤分离后, 制得了样品溶液, 用来测定其中的元素含量。采用 EDTA 络合滴定法和邻菲罗啉分光光度法测得铁离子质量分数分别为 33.88%、33.77%, 测定的 RSD 分别为 0.1%、0.6%。两种方法的测定结果很接近, 但是通过 F 检验法得到 EDTA 络合滴定法的精密度显著高于邻菲罗啉分光光度法的精密度。采用磷钼酸喹啉重量法和磷钒钼黄光度法测得磷的质量分数分别为 19.22%、19.36%, 测定的 RSD 为 1.81%、1.89%。两种方法的测定结果很接近, 通过 F 检验法发现两种方法的精密度不存在显著性差异, 通过 t 检验法发现两种方法在置信度为 90% 时, 不存在显著性差异。

关键词: LiFePO_4/C 复合物; 重量法; 容量法; 分光光度法

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2009)03-0048-04

磷酸亚铁锂因具有较高的理论容量和良好的循环性能而成为新一代锂离子二次电池的理想正极材料。磷酸亚铁锂的化学组成决定了它的电化学性能, 因此, 有必要对其化学成分进行测定。目前对磷酸亚铁锂中主体成分的系统研究较少, 对磷酸亚铁锂中锂含量的分析主要采用原子吸收法^[1]; 对铁含量的分析有原子吸收法^[2]、氧化还原滴定容量法^[3]; 对磷酸根含量的分析主要采用磷钼蓝分光光度法^[4]和间接滴定法^[3]。

本文自制了磷酸亚铁锂碳复合物样品, 用重量法测定了其中的碳含量; 用络合滴定法测定了其中的铁含量, 此种方法比氧化还原滴定法更快捷, 方便, 并同时采用邻菲罗啉分光光度法测定了铁含量, 与络合滴定的结果进行比较; 用磷钼酸喹啉重量法测定磷含量, 并与磷钒钼黄光度法的测定结果进行比较。

1 实验部分

1.1 仪器

7230G 可见分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司制); 电热恒温鼓风干燥箱 DHG-9053A 型 (上海一恒科技有限公司), 酸式滴定管, 4 号砂芯玻璃坩埚。

1.2 主要试剂

均为分析纯, 水均为二次蒸馏水。a EDTA 溶液。称取 9.3060 g EDTA 于 400 mL 的烧杯中, 加热水溶解, 完全转移至 250 mL 的容量瓶中, 稀释至刻度; b Zn^{2+} 标准溶液。称取 0.6948 g 高纯锌粒于 400 mL 的烧杯中, 慢慢滴加 7 mL (1+1) 盐酸溶解, 完全转移到 250 mL 的容量瓶中, 稀释至刻度; c 10% 的磺基水杨酸溶

收稿日期: 2008-10-09 修回日期: 2009-06-05

基金项目: 青海省重点科技攻关项目 (2006-G-168)

作者简介: 张琨 (1981-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为锂电池正极材料的制备和分析。E-mail: zhkzkq@163.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

液; d 用 60% 的乙醇水溶液制得的 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基红溶液; e 铬黑 T 指示剂。称取 0.2 g 铬黑 T 加入 10 mL ($\text{pH}=10$) 的 $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液, 用无水乙醇稀释至 100 mL; f 喹钼柠酮试剂。溶液 I。称取 51.0791 g 钼酸铵 (AR) 溶解于 150 mL 的温水中; 溶液 II。称取 60 g 柠檬酸 (AR) 溶解于 85 mL 硝酸 (AR) 和 150 mL 水的混合溶液中, 冷却; 溶液 III。在不断搅拌下, 缓慢地将溶液 I 加到溶液 II 中; 溶液 IV。量取 50 mL 喹啉 (AR), 加入到 35 mL 硝酸 (AR) 和 100 mL 水的混合溶液中, 冷却后在不断搅拌下, 缓慢地加至溶液 III 中, 混匀, 放置 24 h 过滤; 滤液中加入 280 mL 丙酮, 用水稀释至 1 000 mL, 混匀, 贮存在聚乙烯瓶中, 避光、避热保存。

1.3 样品的制备

用 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 以 SPAN-80 为碳源, 分别取适量, 混和后湿法研磨 2 h 等干燥后放入磁舟中, 在管式炉中氮气保护下于 400°C 灼烧 5 h 冷却后取出研磨 1 h 再在 700°C 灼烧 15 h 待冷却后取出样品, 研磨混匀, 待用。

1.4 样品溶液的制备和碳含量的测定

平行称取两份制备好的磷酸亚铁锂碳复合物 0.3793 g 于 100 mL 烧杯中, 分别用 30 mL 浓盐酸溶解, 用预先在 80°C 恒重好的砂芯玻璃坩埚过滤, 用 20 mL (1+1) 盐酸洗涤滤渣及烧杯, 再用二次蒸馏水洗涤 7~8 次烧杯及滤渣; 将滤渣放入 80°C 恒温干燥箱中 6 h 至恒重, 取出放入干燥器中冷却 40 min, 称量, 计算碳含量, 测定结果见表 1。

为了验证浓盐酸对 LiFePO_4/C 复合物的溶解性, 我们自制了无碳的纯相 LiFePO_4 样品, 考察了浓盐酸对 LiFePO_4 的溶解性。实验过程及结果如下: 称取 0.3795 g 自制的纯相 LiFePO_4 样品, 加入 30 mL 的浓盐酸搅拌溶解, 发现搅拌一段时间后纯相的 LiFePO_4 样品完全溶解, 溶液完全透明。可以推测用浓盐酸溶解 LiFePO_4/C 复合物时的少量不溶物是未溶解的碳, 由此, 在

后面的实验中都选择适量的浓盐酸溶解 LiFePO_4/C 复合物样品。

表 1 碳含量的测定结果

Table 1 Result of determination of carbon content

测定次数	测得碳质量 / g	碳含量 / %
1	0.0163	4.30
2	0.0171	4.51
3	0.0172	4.53
平均值	0.0169	4.45
相对标准偏差 / %	2.93	2.86

1.5 铁离子含量的测定

1) 测定原理 用过量的双氧水将样品溶液中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 在 pH 为 2.0~3.0 的微酸性溶液中, Fe^{3+} 能与磺基水杨酸生成紫红色络合物 FeSaI 。由于 Fe^{3+} 与 EDTA 生成的络合物 FeY^- 比 FeSaI 更稳定, 所以当滴入 EDTA 后, FeSaI 中的 Fe^{3+} 被 EDTA 夺取, FeY^- 为亮黄色, 即终点显示亮黄色^[5]。

2) EDTA 溶液的标定^[6] 吸取 Zn 标准溶液 25 mL 于 100 mL 的容量瓶中, 稀释至刻度, 待用; 吸取 EDTA 标准溶液 10 mL 于 100 mL 的容量瓶中, 稀释至刻度, 待用。取稀释后的 Zn 标准溶液 20 mL 于 250 mL 的锥形瓶中, 加 1 滴甲基红, 溶液变紫色, 用 (1+1) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中和至黄色, 加 16 mL pH 为 10 的 $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液, 加 3 滴铬黑 T 溶液显红色, 用稀释后的 EDTA 溶液滴至蓝色为终点, 平行测定 3 份, 测定结果见表 2。

表 2 EDTA 溶液浓度的标定结果

Table 2 Result of determination of EDTA solution concentration

测定次数	滴定体积 / mL	EDTA 原溶液的浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	21.15	0.1000
2	21.20	0.1000
3	21.16	0.1000
平均值	21.17	0.1000
相对标准偏差 / %	0.12	0

3) 样品中铁离子含量的测定^[5] 吸取样品溶液 20 mL 于 250 mL 的锥形瓶中, 加水至

60 mL, 加 (1+40) 双氧水 10 mL, 用 (1+1) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调至 pH 为 2~3, 加 3 滴 10% 的磺基水杨酸, 溶液显紫红色; 在常温下, 采用 25 mL 的酸式滴定管, 用稀释 25 倍的 ED-

TA 标液进行滴定, 滴至亮黄色为终点, 平行测定 3 份。滴定时要一滴一滴慢滴, 并充分摇匀, 否则终点会提前, 测定结果见表 3。

表 3 铁含量的测定结果

Table 3 Result of determination of iron content

测定次数	滴定体积 / mL	滴定容量法测得铁含量 / % (碳除外)	邻菲罗啉光度法测得铁含量 / % (碳除外)
1	21.91	33.86	33.59
2	21.95	33.92	33.72
3	21.92	33.87	33.99
平均值	21.93	33.88	33.77
理论值	—	35.46	35.46
RSD / %	0.10	0.10	0.6

1.6 磷含量的测定

1) 测定原理^[7] 在酸性介质中, 正磷酸根离子能与喹钼柠酮试剂生成橙黄色的磷钼酸喹啉沉淀, 过滤、洗涤、干燥后称重所得沉淀后, 计算磷含量。

2) 测定^[7] 取 25 mL 样品溶液于 250 mL 的烧杯中, 加入 10 mL (1+1) 硝酸, 用水稀释至 75 mL, 在电炉上加热至沸, 取下, 加入 50 mL 的喹钼柠酮试剂, 搅拌均匀, 盖上表面皿, 在电炉

上微沸 1 min, 取下烧杯, 搅拌片刻, 将烧杯置于盛有少量冷水的盆子内, 静置, 冷却至近室温 (冷却过程中转动烧杯 3~4 次)。用预先在 180 °C 恒温干燥箱内干燥至恒重的 4 号砂芯玻璃坩埚抽滤, 现将上层清液滤完, 然后以倾泻法洗涤沉淀 1~2 次, 将沉淀全部转移到坩埚中, 再用水洗涤 5~6 次, 将沉淀连同砂芯玻璃坩埚置于 180 °C 恒温干燥箱内干燥 45 min, 取出移入干燥器中, 冷却约 30 min 称量。平行测定 4 份, 测定结果见表 4。

表 4 磷含量的测定结果

Table 4 Result of determination of phosphorus content

测定次数	测得沉淀质量 / g	重量法测得磷含量 / % (碳除外)	磷钼钒黄光度法测得磷含量 / % (碳除外)
1	0.2548	19.70	19.38
2	0.2448	18.93	18.87
3	0.2457	19.00	19.45
4	0.2491	19.26	19.75
平均值	0.2486	19.22	19.36
理论值	—	19.63	19.63
RSD / %	1.82	1.81	1.89

2 结果与讨论

2.1 两种方法测得铁离子含量的比较^[8]

F 检验法: $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ 。式中, s —标

准偏差, \bar{x} —平均值, n —测定次数。 $\bar{s}_1 = 0.204$ (%), $\bar{s}_2 = 0.0324$ (%),

$$F = \frac{\bar{s}_1^2}{\bar{s}_2^2} = \frac{(0.204)^2}{(0.0324)^2} = 39.64 > F_{表} = 19.00$$

两种方法的精密度存在显著性差异。

本实验采用 EDTA 络合滴定法和邻菲罗啉分光光度法测定铁离子含量, 将结果进行比较,

可以验证方法的准确度。EDTA络合滴定法测得的铁离子质量分数为 33.88%, 邻菲罗啉分光光度法测得的铁离子质量分数为 33.77%, 两者相比 $33.89\% / 33.77\% \approx 1.00$, 两种方法测得的结果很接近, 但 F 检验法得知用 EDTA 络合滴定法测定铁离子含量的精密度显著高于用邻菲罗啉分光光度法测定铁离子含量的精密度。

2.2 两种方法测得磷含量的比较^[8]

F 检验法: $\bar{x}_1 = 0.37(\%)$, $\bar{x}_2 = 0.35(\%)$,

$$F = \frac{\frac{s_1^2}{n_1} - \frac{s_2^2}{n_2}}{\frac{s_2^2}{n_2} - \frac{s_1^2}{n_1}} = \frac{(0.37)^2}{(0.35)^2} = 1.12 < F_{\alpha} = 9.28 \text{ 即两种方法}$$

的精度不存在显著差异。

检验法^[8]:

$$s = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}} \\ = \sqrt{\frac{(4 - 1) \times 0.37^2 + (4 - 1) \times 0.35^2}{(4 - 1) + (4 - 1)}} \\ = 0.36(\%)$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \\ = \frac{|19.36\% - 19.22\%|}{0.36\%} \sqrt{\frac{4 \times 4}{4 + 4}} \\ = 0.55$$

式中 s —标准偏差, n —测定次数。总自由度 $f = n_1 + n_2 - 2 = 4 + 4 - 2 = 6$, $t_{\alpha} = t_{0.05} = 1.94$ $< t_{\alpha}$ 表, 说明两种方法在置信度为 90% 时, 不存在显著性差异。

本实验采用磷钼酸喹啉重量法和喹钼钼黄分光光度法测定磷含量, 将结果进行比较, 可以验证方法的准确度。磷钼酸喹啉重量法测得的磷的质量分数为 19.22%, 喹钼钼黄分光光度法测定磷的质量分数为 19.36%, 两者相比 $19.22\% / 19.36\% \approx 0.99$, 即两种方法测得的结果很接近。通过 F 检验法和 t 检验法得知, 两者不存在显著性差异。

2.3 测定平均值和理论值之间存在差别的原因分析

从表 3、4 可以看出, 用两种方法测得的铁离子含量和磷含量都低于理论含量, 铁含量的测定值比理论值低的程度更大一些。其原因主

要有以下几点: 1) 称量 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 时, 由于细粉末容易粘到称量纸上, 造成了一些损失; 2) 混合研磨原料时, 不可避免地会造成一些原料不成比例的损失; 3) 灼烧和再次取出研磨过程中都会造成原料不呈比例损失; 4) 分析过程中存在误差。

3 结 论

本文自制了磷酸亚铁锂碳复合物样品, 用重量法测得其中的碳质量分数为 4.45%。用 EDTA 络合滴定法测得其中的铁离子质量分数为 33.88%, RSD 为 0.1%, 该方法比氧化还原滴定法更快捷、方便, 且不受空气氧化的影响。为了验证该方法的准确性, 同时采用邻菲罗啉分光光度法测得铁离子质量分数 33.77%, RSD 为 0.6%, 与 EDTA 络合滴定法的结果很接近, 但是通过 F 检验法得到 EDTA 络合滴定法的精密度显著高于邻菲罗啉分光光度法的精密度。用磷钼酸喹啉重量法测得磷的质量分数为 19.22%, RSD 为 1.81%, 为了验证该方法的准确性, 同时采用磷钼钼黄光度法测得磷的质量分数为 19.36%, RSD 为 1.89%, 两种方法的测定结果很接近。通过 F 检验法发现两种方法的精密度不存在显著性差异, 通过 t 检验法发现两种方法在置信度为 90% 时, 不存在显著性差异。

参考文献:

- [1] 张玲, 付大勇, 李永坤. 锂离子电池正极材料中高含量锂的测定 [J]. 电池, 2004, 34(1): 73-74.
- [2] 苗郁, 陈改荣. 磷酸亚铁锂复合碳正极材料中锂、铁的测定 [J]. 平原大学学报, 2006, 23(6): 128-129.
- [3] 王晓艳, 王星, 王玉锋. LiFePO_4 化学成分测定 [J]. 电源技术, 2006, 30(9): 764-767.
- [4] 陈改荣, 苗郁. 磷酸亚铁锂复合碳正极材料中磷含量的测定 [J]. 平原大学学报, 2005, 22(6): 120-121.
- [5] 李金辉. 荷电式极板浸渍液中铁的测定分析 [J]. 蓄电池, 2007, 44(2): 95-96.
- [6] 华侨大学材料. 学院分析化学实验 [M/CD]. http://cxy.hqu.edu.cn/shixyan
- [7] 韦厚朵, 玉青祥. 磷酸二铵中有效五氧化二磷的测定 [J]. 化肥工业, 2003, 30(2): 44-45.
- [8] 李龙泉, 林长山, 朱玉瑞, 等. 定量化学分析 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2002, 23-45.

(下转第 55 页)

Determination of Li ion Diffusion Coefficient via Coulometric Titration and Electrochemical Impedance Method

WANG Lian-liang², MA Pei-hua¹, ZHANG Kun², GAO Cheng-hua², YAN Chun-yar²

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. The Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Li ion diffusion coefficient can be effectively obtained from coulometric titration and electrochemical impedance method. The paper takes self-made LiFePO_4 as an example to calculate the Li ion diffusion coefficient by using coulometric titration and electrochemical impedance method. The results of coulometric titration shows that it varies from $9.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ to $1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ as a function of x in $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ when x equals 0 to 0.7. Based on two different models of electrochemical impedance spectroscopy, the paper calculates the Li ion diffusion coefficient of $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ ($x=0.65$) and the results are $8.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $3.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectively. Three results are in good agreement.

Key words: Coulometric titration; Electrochemical impedance; Li ion diffusion coefficient; Cathode material; Lithium ion battery

(上接第 51 页)

Determination of Carbon, Iron and Phosphorus Content of LiFePO_4/C Composite

ZHANG Kun², DENG Xiao-chuan¹, WANG Lian-liang², SUN Zhi-zhong², SONG Shi-tao²

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: The authors determined carbon content of LiFePO_4/C composite by gravimetric method and got sample solution for determination element content of LiFePO_4/C composite after removing carbon. The iron content is 33.88% and 33.77% respectively by EDTA titrimetric and spectrophotometry method of which RSD is 0.1% and 0.6% respectively. The distinction of the two result is small, but the experiment precision of EDTA titrimetric method is remarkable higher than spectrophotometry method by F-test method. Additionally, the phosphorus content is 19.22% and 19.36% respectively by gravimetric method and spectrophotometry method of which RSD is 1.81% and 1.89% respectively. The distinction of the two result is small, the experiment precision of gravimetric method and spectrophotometry method is not distinct by F-test and is not distinct by t test ($\alpha=0.10$) as well.

Key words: LiFePO_4/C composite; Gravimetric method; Titrimetric method; Spectrophotometry method