合成正极材料磷酸亚铁锂中铁和磷含量的测定

张 琨[1,2], 邓小川[2], 宋士涛[1,2], 王连亮[1,2], 孙志中[1,2], 诸葛芹[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 100049)

摘 要: 分光光度法具有操作简单, 干扰少, 重现性好, 准确度高等优点。在 pH= 2~9的范围内, Fe^{2+}能与邻菲啰啉生成橙红色的络合物, 可进行比色测定。采用邻菲啰啉光度法测定了合成磷酸亚铁锂中的全铁含量, 测得的铁含量为 31.53%, 相对标准偏差 (RSD)为 0.8% (n= 5), 加标回收率为 97.69%~101.4%; 在弱酸性条件下, 正磷酸根与偏钒酸铵及钼酸铵作用生成可溶性的黄色的磷钒钼黄络合物, 可进行比色测定。采用此法, 即磷钒钼黄光度法测定了合成磷酸亚铁锂中的磷含量, 测得的磷含量为 18.98%, RSD为 0.2% (n= 6), 加标回收率为 98.20%~102.1%。

关键词: 铁含量; 磷含量; 分光光度法; $LiFePO_4$
中图分类号: 0657.311 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2008)04-0037-05

$LiFePO_4$正极材料因其具有低成本、低毒性、优良的热稳定性和化学稳定性, 相对高的理论容量 (170 mAh/g)和工作电压 (3.4V vs Li/Li^+), 而成为最具潜力的锂电池正极材料之一[1,2]。合成 $LiFePO_4$的化学组成决定了它的电化学性能, 因此对合成 $LiFePO_4$的化学组成进行测定变得尤为重要。

前人已经开发出了许多种测定铁的方法, 有分光光度法[3]、原子吸收光谱法[4]、滴定容量法[5]、原子发射光谱法[6]、电感耦合等离子体质谱法[7]、电化学法[8]、化学发光法[9]、重量法[10]、荧光熄灭法[11]等, 其中使用最多的是分光光度法。正磷酸盐的分析方法主要有分光光度法[12]、重量法[13]、容量法[14]、示波极谱法[15]、间接原子吸收法[16]、电感耦合等离子体原子发射光谱法[17], 其中使用最广泛的也是分光光度法。

分光光度法具有操作简单、干扰少、重现性好、准确度高等优点。本文采用邻菲啰啉光度法测定了合成磷酸亚铁锂中的全铁含量, 采用磷钒钼黄光度法测定了合成磷酸亚铁锂中的磷含量。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

主要试剂: 高纯铁粉 (日本关东化学株式会社)、六水合硫酸亚铁铵 (分析纯, ≥ 99.5%, 西安化学试剂厂)、碳酸锂 (99.5%, 实验组自制)、一水合氢氧化锂 (新疆有色金属研究所)、二水合磷酸二氢钠 (分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司)、盐酸羟胺 (分析纯, 天津市化学试剂三厂)、邻菲啰啉 (分析纯, 中国医药公司北京采购供应站)、醋酸钠-醋酸缓冲溶液 (pH= 4.5, 自制)、硝酸 (分析纯, 中国莱阳市双双化工有限公司)、盐酸 (分析纯, 中国莱阳市双双化工有限公司)、偏钒酸铵 (分析纯, 北京化工厂)、钼酸铵 (分析纯, 莱阳化工实验厂)。

收稿日期: 2008-03-04 修回日期: 2008-10-29

作者简介: 张 琨 (1981-), 女, 硕士研究生, 主要从事锂电池正极材料的分析方法研究。E-mail: zhklzcp@163.com

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

主要仪器: 7230G可见分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司)。

1.2 实验原理

分光光度法的依据是朗伯—比尔定律, 即 $A=\varepsilon bc$ (A为吸光度, ε 为摩尔吸光系数, c为摩尔浓度)。 pH在 3~9的范围内, Fe^{2+}能与邻菲啰啉生成橙红色的络合物, 可进行比色测定[18]。在弱酸性条件下, 正磷酸根与偏钒酸铵及钼酸铵作用生成可溶性的黄色的磷钒钼黄络合物, 可进行比色测定[21]。

1.3 实验结果与讨论

1.3.1 样品中的全铁含量的测定

1. 标准曲线的绘制[19-20]。称取 0.7002 g $FeSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot6H_2O$溶解于 20 mL 1∶1盐酸, 稀释到 1 000 mL, 制成 100 μg/mL铁标准溶液储备液。取 10 mL储备液稀释到 100 mL, 得到 10 μg/mL铁标准溶液。分别取 5mL、10mL、15mL、20mL、25 mL的 10 μg/mL铁标准溶液到 100 mL的容量瓶中, 分别依次加入 1 mL的 10%盐酸羟胺溶液、5 mL pH=4.5的 NaAc—HAc缓冲溶液、2 mL的 0.15%邻菲啰啉溶液, 稀释到刻度, 显色 30 min后, 以空白试剂溶液作为参比液进行比色测定, 得到的标准曲线为 $y=-0.00105+0.20297x$, $r=0.9998$, 如图 1所示。

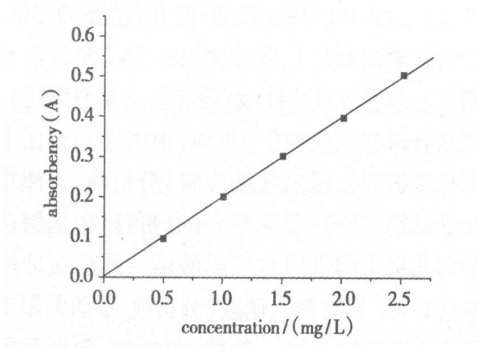

图 1 铁标准曲线

Fig. 1 standard cure of ferrous

2. Li^+干扰实验。用 $NaH_2PO_4\cdot2H_2O$配制 PO_4^{3-}含量为 10 μg/mL的磷标准溶液; 用高纯度的 $LiOH\cdot H_2O$配制 Li^+含量为 2 μg/mL的锂标准溶液。分别取 5mL、10mL、15mL、20mL、25 mL的锂标准溶液于 10 mL容量瓶中, 分别加入 15 mL的 10 μg/mL铁标准溶液、25 mL的 10 μg/mL磷标准溶液, 按照绘制标准曲线的方法以空白试剂溶液为参比进行比色测定 (当铁标溶液为 15 mL、磷标溶液为 25 mL、锂标溶液为 10 mL时, $Li^+:Fe^{2+}:PO_4^{3-}$的接近 1∶1∶1, 与 $LiFePO_4$中三种元素的理论比例相当), 测得的结果如表 1。从表中数据可以看出, $Li^+:Fe^{2+}:PO_4^{3-}$的在 0.88∶1∶1~2.7∶1∶1范围内变化时, 吸光度变化很小, 可以认为在此范围内 Li^+不影响铁含量的测定。

表 1 Li^+对测铁含量的影响实验

Table 1 Influence experiment of Li^+ on the determination of Fe^{2+} content

锂标准溶液体积/mL	吸光度 (A)
5	0.303
10	0.301
15	0.307
20	0.304
25	0.306

3. PO_4^{3-}干扰实验。分别取 PO_4^{3-}含量为 10 μg/mL的磷标准溶液 15mL、20mL、25mL、30mL、35 mL于 100 mL的容量瓶中, 分别加入 15 mL的 10 μg/mL铁标准溶液、10 mL的 2 μg/mL锂标准溶液, 按照绘制标准曲线的方法以空白试剂溶液为参比进行比色测定, 结果见表 2。从表中数据可以看出, $PO_4^{3-}:Li^+:Fe^{2+}$的在 0.6∶1∶1~1.3∶1∶1范围内变化时, 吸光度基本恒定, 在此范围内磷酸根含量不影响铁含量的测定。

表 2 PO_4^{3-}对测铁含量的影响实验

Table 2 Influence experiment of phosphorus on the determination of Fe^{2+} content

磷标准溶液体积/mL	吸光度 (A)
15	0.298
20	0.296
25	0.297
30	0.297
35	0.296

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

4. 样品中铁含量的分析。磷酸亚铁锂样品为实验室在管式炉中 N_2保护气氛中于 350 ℃灼烧 5 h，750 ℃二次灼烧 20 h得到的样品。称取干燥过的样品 0.199 3 g，用 10 mL的浓盐酸溶解，转移至 100 mL的容量瓶中定容至刻度，取 10 mL的样品溶液稀释到 500 mL的容量瓶中。平行取 3份稀释过的样品溶液 10 mL于 100 mL的容量瓶中，按照绘制标准曲线的方法进行比色测定，测得的铁含量为 31.15%、31.4%、31.65%。为了验证方法的精密度再做一次平行实验，称取干燥过的样品 0.203 1 g，方法同上，测得的结果为 31.66%、31.78%，用 5次测得结果计算得到铁含量的平均值为 31.53%，RSD为 0.8%。

5. 测铁离子含量的加标回收实验。分别取三份 5 mL稀释 50倍的样品溶液、一份 10 mL稀释 50倍的样品溶液于 100 mL的容量瓶中，分别加入 10 μg/mL的铁标准溶液 10 mL，按照绘制标准曲线的方法进行比色测定，测得的结果如表 3。

表 3　测铁离子含量的加标回收实验结果

Table 3　Experimental resnlts of Fe^{2+} recovery of standard addition

测得值 /(μg/mL)	加入量 /(μg/mL)	测得总含量 /(μg/mL)	回收率 /%
0.639 5	1.000	1.606	97.94
0.639 5	1.000	1.602	97.69
0.639 5	1.000	1.635	99.75
1.279	1.000	2.311	101.4

1.3.2　样品中磷含量的测定

1. 工作曲线的绘制[6]。称取 1.258 2 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$溶于水中，转移到 500 mL的容量瓶中得到磷含量为 500 μg/mL的磷标准溶液，分别取 2 mL、3 mL、4 mL、5 mL、6 mL、7 mL、8 mL的磷标准溶液于 100 mL的容量瓶中，依次加入 20 mL 1∶5的硝酸、10 mL 2.5 g/L的偏钒酸铵溶液，加水至 70 mL，再分别加入 20 mL 100 g/L的钼酸铵溶液显色，放置 15 min后以不加显色剂的空白溶液为参比溶液进行比色测定。得到的标准曲线为 $y = -0.003\ 04 + 0.018\ 76x$，$r = 0.999\ 8$，标准曲线见图 2。

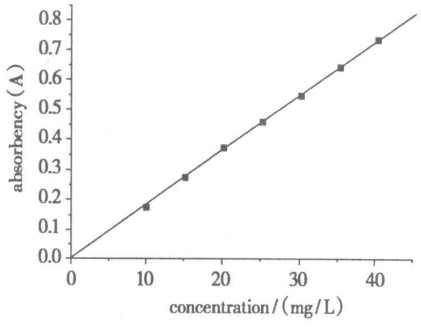

图 2　磷标准曲线

Fig. 2　standard cure of phosphorus

2. Li^+干扰实验。称取 0.140 0 g高纯铁粉溶于 40 mL 1∶1盐酸，转移至 250 mL的容量瓶中容至刻度，得到 Fe^{2+}含量为 1×10^{-5} mol/mL的铁标准溶液；称取 0.780 1 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$溶于水中，转移至 500 mL的容量瓶中定容至刻度，得到 1×10^{-5} mol/mL的磷标准溶液；吸取 7 mL 1 000 μg/mL的锂标准储备液于 100 mL的容量瓶中定容至刻度，得到 1×10^{-5} mol/mL的锂标准溶液。分别移取 1×10^{-5} mol/mL的锂标准溶液 5 mL、6 mL、7 mL、8 mL、9 mL于 100 mL的容量瓶中，分别加 1×10^{-5} mol/mL的磷标准溶液 7 mL、1×10^{-5} mol/mL的铁标准溶液 7 mL，按照绘制标准曲线的方法进行显色测定，得到的数据如表 4。从表中数据可以看出，$Li^+ : Fe^{2+} : PO_4^{3-}$的摩尔比在 0.7∶1∶1～1.3∶1∶1范围内变化时，吸光度变化很小，即锂不干扰磷的测定。

表 4　Li^+对测磷的影响实验

Table 4　Influence experiment of Li^+ on determination of phosphorus

锂标准溶液体积 /mL	吸光度 (A)
5	0.404
6	0.407
7	0.406
8	0.407
9	0.403

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

3. Fe^{2+} 干扰实验。分别移取 1×10^{-5} mol/ml的铁标准溶液 5 ml、6 ml、7 ml、8 ml、9 ml于 100 ml的容量瓶中,分别加入 1×10^{-5} mol/ml的磷标准溶液 7 ml、1×10^{-5} mol/ml的锂标准溶液 7 ml,按照绘制标准曲线的方法进行显色测定,得到的数据如表 5。从表中数据可以看出,Fe^{2+} :Li^{+} :PO_4^{3-} 的摩尔比在 0.7∶1∶1~3∶1∶1范围内变化时,吸光度变化很小,即铁元素不干扰磷的测定。

表 5 Fe^{2+}对测磷的影响实验

Table 5 Influence experiment of Fe^{2+} on determination of phosphorus

铁标准溶液体积 /mL	吸光度 (A)
5	0.404
6	0.407
7	0.403
8	0.400
9	0.407

4. 样品中磷含量的分析。磷酸亚铁锂样品为实验室在管式炉中 N_2保护气氛中于 350 ℃灼烧 5 h,750 ℃二次灼烧 20 h得到的样品。称取干燥过的样品 1.1637 g,用 20 ml的浓盐酸溶解,转移至 50 ml的容量瓶中定容至刻度,取 10 ml的样品溶液稀释到 100 ml的容量瓶中。平行取 6份稀释过的样品溶液 10 mL于 100 ml的容量瓶中,按照绘制标准曲线的方法进行比色测定,6次测得的结果分别为 18.92%、19.01%、18.97%、19.01%、18.95%、19.01%,计算得到磷的平均含量为 18.98%,RSD为 0.2%。

5.测磷的加标回收实验。分别取三份稀释 20倍的样品溶液 5 ml于 100 ml容量瓶中,分别加入 2 mL 150 μg/ml的磷标准溶液,按照绘制标准曲线的方法进行比色测定,结果见表 6。再分别取三份稀释 25倍的样品溶液 5 ml于 100 mL容量瓶中,分别加入 5 mL 1×10^{-5} mol/ml的磷标准溶液,按照上述绘制标准曲线的方法进行比色测定,结果见表 6。

表 6 测磷的加标回收实验结果

Table 6 Experimental resnlts of phosphorus recovery of standard addition

测定值 /(μg/mL)	加入量 /(μg/mL)	测得总含量 /(μg/mL)	回收率%
11.04	10	21.22	100.8
11.04	10	21.48	102.1
11.04	10	20.79	98.8
8.94	15.5	24.26	99.3
8.94	15.5	23.99	98.2
8.94	15.5	24.26	99.3

2 结 论

本文采用邻菲啰啉法测定了实验室合成的磷酸亚铁锂中的全铁含量,发现当 Li^{+} :Fe^{2+} :PO_4^{3-} 的摩尔比在 0.88∶1∶1~2.7∶1∶1范围内变化时,Li^{+}不干扰铁含量的测定;当 PO_4^{3-} :Li^{+} :Fe^{2+}的摩尔比在 0.6∶1∶1~1.3∶1∶1范围内变化时,磷酸根含量不影响铁含量的测定。采用磷钒钼黄光度法测定了实验室合成的磷酸亚铁锂中的磷含量,发现当 Li^{+} :Fe^{2+} :PO_4^{3-} 的摩尔比在 0.7∶1∶1~1.3∶1∶1范围内变化时,锂不干扰磷的测定;Fe^{2+} :Li^{+} :PO_4^{3-} 的摩尔比在 0.7∶1∶1~1.3∶1∶1范围内变化时,铁元素不干扰磷的测定。因此,合成的磷酸亚铁锂中由于实验过程中的损失造成的 Li^{+} :Fe^{2+} :PO_4^{3-} 的摩尔比在一定的范围内变化时,仍然能够得到准确的测试结果。

参考文献:

[1] Kim J K, Choi J W, Cheruvally G, et al. A modified mechanical activation synthesis for carbon-coated $LiFePO_4$ cathode in lithium batteries[J]. Materials Letters, 2007, 61(18): 3822-3825.

[2] 周明堂,李琪,乔庆东,等.锂离子电池正极材料磷酸亚铁锂的改进进展[J].无机盐工业,2006,38(12):9-12.

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

[3] Ni Y N, Huang C F, Kokot S. Simultaneous determination of iron and aluminium by differential kinetic spectrophotometric method and chemometrics[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 599(2): 209－218.

[4] Chan S L, Ferguson E L, Bailey K, et al. The concentrations of iron, calcium, zinc and phytate in cereals and legumes habitually consumed by infants living in East Lombok, Indonesia[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2007, 20(7): 609－617.

[5] 韦善良, 罗天盛. 天然锰矿中铁的测定[J]. 电池, 2004, 24(4): 193－194.

[6] 龚思维, 楚民生, 沈泽敏, 等. ICP－AES法测定铝中铁、硅、铜、镓、镁、锌、锰和钛[J]. 分析试验室, 2004, 23(1): 40－42.

[7] Wu J F, Boyle E A. Determination of iron in seawater by high-resolution isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after $Mg(OH)_2$ coprecipitation[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 367(1－3): 183－191.

[8] 焦奎, 刘澄凡, 白洁周令, 等. Fe(Ⅲ)－三乙醇胺－$NaBrO_3$极谱配合吸附催化波及人发微量铁的测定[J]. 青岛化工学院学报, 1994, 15(4): 289－294.

[9] 陆明刚, 吕小虎, 尹方. 铁(Ⅲ)催化下的鲁米诺化学发光体系的研究[J]. 中国科学技术大学学报, 1989, 19(2): 241－245.

[10] 解洪伟, 谷海军. 补铁剂中铁的测定[J]. 化学教学, 2002(3): 8－9.

[11] 刘耕耘, 放登高娃, 赛音. Fe(Ⅲ)－5－硝基水杨基荧光酮－溴化十六烷基三甲胺体系荧光特性的研究及应用——食品中微量铁的测定[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2001, 32(3): 277－279.

[12] 黄文秀, 朱绍峰. 化学镀钴磷合金中磷的测定[J], 材料保护, 2002, 35(3): 59.

[13] 胡慧芳, 禹飞, 赵立荣, 等. 有机肥料中有机态磷的测定[J]. 安徽农学通报, 2005, 11(2): 45.

[14] 欧阳喜林. 石墨中磷的测定[J]. 非金属矿, 1995(6): 17－18.

[15] 陆光汉, 朱传芳, 王瑜, 等. 植酸和植酸中无机磷的测定[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 1990, 24(3): 311－315.

[16] 李世庆. 水中微量磷及磷酸盐的测定－间接原子吸收分光光度法等[J]. 中国环境监测, 1991, 7(1): 23－25.

[17] 邱华豪, 徐凤英, 陈卫, 等. 育龄期妇女血清钙镁铁锌铜磷的测定[J]. 河南医科大学学报, 1990, 25(3): 277－279.

[18] 章江洪, 张英杰, 范云鹰, 等. 锌－铁合金镀液中锌、铁的测定[J], 电镀与精饰, 2004, 26(3): 33－35.

[19] 李培. 草酸钴、氯化钴、钴酸锂中铁的测定[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(8): 17－18.

[20] 姚军, 张力. 芦荟中微量铁的测定[J]. 内蒙古民族大学学报(自然科学版), 2004, 19(1): 34－35.

[21] 孙健. 磷钒钼黄光度法测定磷铜合金中的磷[J]. 冶金分析, 2001, 21(2): 69－70.

Determination of Ferrous and Phosphorus Content in Synthesized Cathode Material $LiFePO_4$

ZHANG Kun[1,2], DENG Xiao-chuan[1], SONG Shi-tao[1,2], WANG Lian-liang[1,2], SUN Zhi-zhong[1,2], ZHUGE Qin[1]

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science, Xining 810008, China
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Spectrophotometer is an ideal method for determinating ferrous and phosphorus content, and has many advantages, such as simple procedure, little interference, good reproducibility and improved accuracy etc. When pH is between 2～9, the salmon pink complex from the reaction of Fe^{2+} with 1, 10－phenanthroline can be used to determinate ferrous content by spectrophotometer. The authors determine Fe^{2+} content in synthesized cathode material $LiFePO_4$. The result is 31.53%, of which RSD is 0.8% ($n=5$) and the recovery of standard addition is 97.69%～101.4%. In the solution of weak acidity, the phosphorus vanadium molybdate yellow complex from the reaction of PO_4^{3-} with ammonium metavanadate and ammonium molybdate can be used to determinate phosphorus content by spectrophotometer. The authors determine phosphorus content in $LiFePO_4$ as well. The result is 18.98%, of which RSD is 0.2% ($n=6$) and the recovery is 98.20%～102.1%.

Key words: Ferrous content; Phosphorus content; Spectrophotometer; $LiFePO_4$

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