

锂离子电池正极材料中锰、钴含量测定

冉广芬¹, 周 园^{1,2}, 马培华¹, 梁 窕³, 王亚红³

(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;
3. 青海省岩矿测试应用研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要: 为准确、快速测定锂离子电池正极材料 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中锰、钴的含量, 给出了一个快速、简便的测定方法。提出了用络合滴定法测定锰含量, 返络合滴定法测定锰、钴总量, 再利用差减法计算出钴含量。相关的进行了酸溶解选择试验、锰含量测定条件选择试验、总量测定指示剂选择试验。最后, 对锂离子电池正极材料 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 中的锰、钴含量进行了测定, 结果表明, 具有较高的精密度和准确度。
关键词: $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$; 测定; 锰含量; 钴含量
中图分类号: O653 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2005)02—0011—05

0 前 言

尖晶石结构的 LiMn_2O_4 由于比容量高、低价格、低污染、安全性高等优点成为最有希望取代已商业化的 LiCoO_2 的二次锂离子电池正极材料。但它在实际应用中存在着 LiMn_2O_4 电化学循环稳定性不好问题^[1], 为此, 许多研究者采用掺杂、表面包覆制备工艺的改进, 制得循环稳定性较好的锂离子电池正极材料^[2-5]。本文是在 LiMn_2O_4 中掺入钴进行改性, 制得循环稳定性较好的正极材料 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, 并对正极材料 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 进行了系统的锰、钴测定方法的探索。

锂离子电池正极材料 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中锰、钴含量直接影响着正极材料的性质, 因此测定其锰、钴含量具有重要意义。目前微量的锰、钴测定方法较多, 常量分析中, 具有共存稳定价态的金属离子 (Cu、Mg、Ca、Zn、Al、Pb 等) 时, 锰含量的测定通常采用氧化还原

法^[6-10], 利用氧化还原法, 其氧化过程一般比较复杂, 反应速度也较慢, 具有一定的滴定要求; 钴含量通常采用 EDTA 络合滴定法测定^[11-13], 锰、钴共存时, 尚未见到采用容量法直接测定锰、钴含量的报道, 因此, 为了准确、快速测定正极材料 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中锰、钴的含量, 作者在前人工作的基础上, 建立了一个简便、灵敏、选择性较高的测定正极材料 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中锰、钴含量的方法。

1 测定原理

试样用酸分解, 加入 H_2O_2 使锰以稳定的二价存在于溶液中, 并可加快试样的溶解速度, 加热除去过剩的 H_2O_2 , 移取适量的溶解液于三角瓶中, 测定锰, 加入抗坏血酸 (或盐酸羟胺); 酒石酸 (或柠檬酸), 用氨水 (1+1) 调至溶液 $\text{pH}=7$, 如果有钴存在时需加入氰化钠 (或氰化钾), 然后加入氨缓冲溶液 ($\text{pH}=10$), 以铬黑 T 作为指示剂, 用 EDTA 标准溶液进行络合

滴定; 锰的存在能使铬黑 T 指示剂很快褪色, 加入盐酸羟胺(或抗坏血酸)可避免这一现象的发生; 为了防止金属离子的水解, 可先在酸性试液中加入适量的辅助络合剂酒石酸(或柠檬酸); 测定有钴共存的锰时, 需在碱性介质中加入具有较强掩蔽能力的 KCN (或 NaCN) 掩蔽 Co^{2+} [14-17]。

测定钴, 因为铬黑 T 与 Co^{2+} 得不到可逆的色变, 所以不能用直接滴定法测定钴, 故而采用返滴定法先测定出锰、钴总量, 然后利用差减法计算出钴含量。移取适量的溶解液于三角瓶中, 加入过量的 EDTA 标准滴定溶液, 与钴、锰离子络合, 用氨水(1+1)调至 pH 约为 7 左右, 加入氨缓冲溶液(pH=10), 以铬黑 T 为指示剂, 用硝酸铅标准溶液回滴过量的 EDTA, 从而可得出试样中锰、钴总量, 另取一份试液, 测定锰含量, 将锰、钴总量减去锰量, 从而可以计算出试样中钴的含量。

实验所用试剂与溶液为: 过氧化氢溶液, 分析纯; 硝酸溶液, 1+1; 氨水, 1+1; 抗坏血酸溶液, $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 酒石酸溶液, $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 氰化钠溶液, $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 氨缓冲溶液, pH=10; 铬黑 T 指示剂, 0.2%; 硝酸铅标准溶液, $0.009919 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; EDTA 标准溶液, $0.009834 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 试验方法

2.1 锰含量的测定方法

称取约 0.5 g 试样(准确至 0.0001 g), 置于烧杯中, 加 2 mL 硝酸(1+1), 2 mL 过氧化氢, 使试样完全溶解后, 加热除去过剩的过氧化氢, 然后移入 250 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀备用。移取 15 mL 待测试样溶液, 加入 2 mL 抗坏血酸、5 mL 酒石酸, 用氨水(1+1)调节 pH 在 7 左右, 加入 1 mL 氰化钠, 摇振, 然后加入 10 mL 氨缓冲溶液, 滴加 10 滴铬黑 T 指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒石红色变为纯蓝色为终点, 记录所消耗的 EDTA 标准溶液的体积量, 计为 V_1 。

2.2 钴、锰总量的测定方法

移取 15 mL 待测试样溶液, 加入过量的

EDTA 标准滴定溶液, 体积计为 V_0 , 加入 2 mL 抗坏血酸、5 mL 酒石酸, 用氨水(1+1)调 pH 在 7 左右, 加入 10 mL 氨缓冲溶液(pH=10), 滴加 10 滴铬黑 T 指示剂, 用硝酸铅标准溶液滴定至溶液变为纯蓝色即为终点, 记录所消耗的硝酸铅标准溶液的体积量, 计为 V_2 。

2.3 锰的分析结果计算

$$\text{Mn}^{2+} \% = \frac{C V_1 \times 0.05494}{m \times 1000} \times 100$$

式中 C 为 EDTA 标准溶液浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_1 为测锰所消耗 EDTA 标准溶液浓度的体积, mL; m 为试样质量, g; 0.05494 为锰的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 。

2.4 钴的分析结果计算

$$\text{Co}^{2+} \% = \frac{\{C_1(V_0 - V_1) - C_2 \times V_2\} \times 0.05893}{m \times 1000} \times 100$$

式中 C_1 为 EDTA 标准溶液浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_0 为加入 EDTA 标准溶液的体积, mL; V_1 为测锰时所消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL; C_2 为硝酸铅标准溶液浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_2 为测钴时所消耗硝酸铅标准溶液的体积, mL; m 为试样质量, g; 0.05893 为钴的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 。

3 条件试验讨论

3.1 酸溶剂选择试验

分别用盐酸、硝酸、硫酸溶解试样, 为了加快试样溶解速度并且使锰完全转化为二价锰加入适量过氧化氢, 然后采用本文锰的测定方法测定锰含量。试验表明, 选择以硝酸溶解试样, 测定结果稳定、重现性好。

3.2 锰的测定条件选择试验

称取适量试样, 用硝酸(1+1)和 H_2O_2 溶解试样, 条件选择试验结果见表 1。

通过试验选择出了较佳的条件测定锰含量。方法为试样溶解后必须加热除去过剩的 H_2O_2 , 加入 2 mL 抗坏血酸; 5 mL 酒石酸, 用氨水(1+1)调 pH 在 7 左右, 然后加入 10 mL 氨缓

冲溶液, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒石 红色变为纯蓝色为终点。

表 1 条件选择试验结果

Table 1 The result of the condition-selection experiments

样 品	加热情况	抗坏血酸/mL	酒石酸/mL	用氨水调 pH 为 7 左右	加缓冲溶液
1	—	2	—	溶液呈褐色放置颜色变深	—
2	—	2	5	溶液呈浅黄色	—
3	加热	2	—	溶液清	褐色沉淀
4	加热	2	5	溶液清	清亮

3.3 不同抗坏血酸加入量对测定锰含量的影响

吸取适量的电解 MnO_2 溶解的试样溶液, 加入不同抗坏血酸量, 其它条件同本文锰的测定方法相同, 测定电解 MnO_2 中锰含量。抗坏

血酸不同加入量对测定锰含量的影响见表 2。

试验结果表明, 抗坏血酸的加入量对测定锰含量的结果影响不大。由于锰的回收率较高, 测定结果较满意。抗坏血酸选用 2mL 为宜。

表 2 不同抗坏血酸加入量对测定锰含量的影响

Table 2 Influence of the dosages of ascorbic acid on the measured manganese content

抗坏血酸量							
/mL	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
$\text{Mn}^{2+}/\%$	58.48	58.65	58.65	58.68	58.82	58.69	58.69
回收率/%	99.68	99.97	99.97	100.02	100.26	100.04	100.04

3.4 不同氰化钠加入量对测定锰含量的影响

钴存在时, 测定锰含量必须在碱性条件下用氰化钾或氰化钠来掩蔽钴, 试验根据锂离子电池正极材料 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中锰、钴含量比, 吸取一定量已知浓度的锰溶液和钴溶液, 加入

不同量的氰化钠 ($20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液, 然后按上述锰的测定方法测定锰含量。因为钴的存在, 终点时滴定剂置换缓慢, 使终点拖长。可加入 5 mL 95% 的酒精, 增大其溶解度, 使颜色变化敏感。不同氰化钠加入量测定锰含量的影响见表 3。

表 3 不同氰化钠加入量对测定锰含量的影响

Table 3 Influence of the dosages of sodium cyanide on the measured manganese content

编号	氰化钠加入量/mL	实测值 Mn^{2+} 浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%	备 注
1	0			无终点
2	0.5	0.01009	99.90	终点明显
3	1.0	0.01006	99.60	终点明显
4	2.5	0.01006	99.60	终点明显
5	5.0	0.01006	99.60	加热终点明显
6	5.0	0.009904	98.06	终点不明显返红

试验中锰溶液浓度 $C(\text{Mn}^{2+})=0.01010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 钴溶液浓度 $C(\text{Co}^{2+})=0.01040\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由表 3 可知, 掩蔽剂的加入量不能过量太多,

通过试验, 掩蔽剂 CN^- 的加入量应是 Co^{2+} 量的 1 至 10 倍, 测定结果较满意, 同时回收率较高。

3.5 测定锰、钴总量指示剂的选择

锂离子电池正极材料 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中有锰、钴。因为锰、钴都能与 EDTA 生成稳定的络合物, 铬黑 T 指示剂由于钴的存在受到封闭, 所以测定钴时, 先加入过量的 EDTA 标准溶液, 采用返滴定法测定出锰、钴总量, 然后利用差减法计算出钴含量。本试验采用了不同指示剂二甲苯酚橙、麝香草酚兰、铬黑 T 进行了锰、钴总量

的测定, 其中铬黑 T 指示剂测定锰、钴总量, 结果较满意。

4 结果与讨论

4.1 精密度试验

称取电解二氧化锰约 0.03g, 按上述锰的测定方法测定锰含量, 结果见表 4。

表 4 精密度试验结果
Table 4 The result of sophistication experiments

次 数	1	2	3	4	5	6	均值 X	标准差 s
试样量/g	0.0325	0.0357	0.0363	0.0366	0.0374	0.0363		
实测值/%	59.51	59.30	59.33	59.26	59.32	59.34	59.33	0.06768
误差/d	+0.18	-0.03	0.00	-0.07	-0.01	-0.01		
d^2	0.0324	0.0009	0.0000	0.0049	0.0001	0.0001		

由表 4 可知, 平均偏差 $d=0.05\%$; 相对平均偏差 8.4% ; 标准偏差 $S=0.068\%$; 相对标准偏差 1.15% 。表明采用此方法测定锰含量结果较稳定, 精密度较好。

4.2 样品测定结果

称取适量的锂离子电池正极材料

$\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 按所述锰、钴的测定方法测定锰、钴含量 (理论值: $\text{Co}^{2+}\% = 3.24$, $\text{Mn}^{2+}\% = 57.43$), 结果见表 5。

结果表明, 锂离子电池正极材料 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 锰、钴含量, 按所述锰、钴的测定方法测定具有较高的精确度和准确度, 该方法简便、准确、快速。

表 5 样品中锰、钴含量的测定结果
Table 5 The contents of the manganese and cobalt in the samples

样品号	测定值 $\text{Co}^{2+}/\%$	$\text{Co}^{2+}\text{RSD}/\%$	测定值 $\text{Mn}^{2+}/\%$	$\text{Co}^{2+}\text{RSD}/\%$
1	3.27	0.93	57.36	0.12
2	3.37	4.01	57.37	0.10
3	3.31	2.16	57.84	0.71
4	3.33	2.78	57.35	0.14

参考文献:

[1] 蔡砚, 王要武, 何向明, 等. 尖晶石 LiMn_2O_4 容量衰减原因及对策[J]. 功能材料, 2004, 35(1): 21—24.

[2] G. Li, H. Ikuta, T. Uchida, et al. The Spinel Phases $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 178—182.

[3] 周燕芳, 钟辉. 锂离子电池正极材料的研究进展[J]. 材料开发与应用, 2003, 18(2): 34—42.

[4] 唐致远, 冯季军, 徐国祥. 尖晶石 LiMn_2O_4 的多元掺杂改性研究[J]. 化学学报, 2003, 61(8): 1316—1318.

[5] 佟健, 胡国荣. 掺钴复合材料 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的制备[J]. 电源技术, 2003, 27(1): 20—23.

[6] GB 223.4—81, 钢铁及合金中锰量的测定, 硝酸铵氧化容

量法[S].

[7] 杨雁泽, 王荔, 何涌. 电极材料中锰的分析方法[J]. 电源技术, 2002, 26(增刊): 255—257.

[8] 吕正中, 周震涛. LiMn_2O_4 正极材料中锰的价态分析[J]. 中国锰业, 2003, 21(2): 21—23.

[9] 黄典文, 李敬文. 硫酸容量法测定锰[J]. 冶金分析, 1992, 12(2): 43—44.

[10] 陈泉, 龚宁, 伍盈盈. 四氧化锰中锰含量测定[J]. 贵州化工, 2002, 27(5): 28—30.

[11] 钱端芬, 谢建国, 李光富, 等. 电瓷材料的物理实验与化学分析[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991.

[12] 钟起志, 胡素明, 朱志松. 南非钴量的测定[J]. 江西冶金, 2004, 24(1): 36—37.

[13] 李祖光, 高云芳. 氧化钴中钴快速测[J]. 中国陶瓷, 1999, 035(001): 22—23.

[14] 中南矿冶学院分析化学教研室. 化学分析手册[M]. 北京: 科学出版社, 1982.

[15] 王才良. 中国化工产品分析手册—无机分册[M]. 北京: 农业出版社, 1992.

[16] 董维宪, 刘珍. 化学分析法基础[M]. 北京: 人民教育出版社, 1982.

[17] 武汉大学主编. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984.

Measurement of Manganese and Cobalt Content in Cathode Materials for Li—ion Batteries

RAN Guang-fen, ZHOU Yuan MA Pei-hua, LIANG Tiao, WANG ya-hong
(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China*)

Abstract: In order to measure the content of the manganese and cobalt in the cathode material $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ for Li—ion Battery accurately and quickly, we conducted the experiments for the choice of the acidic dissolving agent. Complexometry was adopted to measure the content of manganese by the condition-selection experiment. The measurement of the total content of manganese and cobalt was by returns complexometry. Finally, we made use of subtraction to compute the content of cobalt. According to the accurate result in this paper, we conclude that it is a simple, prompt method of precision.

Key words: Cathode material; Measurement; Content of manganese; Content of cobalt