

FAAS 测定锂离子电池正极材料^o LiMn₂O₄ 中的杂质钠

张莉莉¹ 穆远庆^a

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号 214122)

a (山东化工技术学院 山东省滕州市学院路东首 277500)

摘 要 采用火焰原子吸收光谱法测定锂离子电池正极材料 LiMn₂O₄ 中杂质 Na 的含量。综合考虑了消电离剂氯化铯、盐酸浓度、基体对测 Na 产生的影响, 通过控制酸的浓度和在标准溶液中加入定量基体和消电离剂氯化铯来消除测定误差。由实验结果可知本方法简便易行, 灵敏度和准确度高, 精密度好, 回收率在 96.2%—103.8% 之间, 相对标准偏差(RSD) 小于 2% (n= 10), 能够满足锂离子电池正极材料分析的要求。

关键词 锂离子电池, 正极材料, 锰酸锂, 火焰原子吸收光谱法, 钠。

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2008)06-1108-04

1 前言

LiMn₂O₄ 被认为是最有前途的锂离子电池正极材料, 其电容量大、价格低廉、无毒环保、安全性高等优点使之在电池业有广泛地应用。所以制造出性能稳定且成本低廉的 LiMn₂O₄ 是电池材料生产企业所追求的目标。近年来, 对此材料的研究大多为合成制备和改性^[1], 但其质量的好坏直接关系到电池的使用性能和寿命, 所以严格把握材料的质量是生产企业必不可少的一道程序, 而杂质元素的含量直接影响电池的性能, 所以建立能够准确测定其杂质含量的分析方法势在必行, 可以给企业和相关检测机构以参考, 来控制材料的杂质的最大含量。

本文研究测定 LiMn₂O₄ 中的杂质 Na, 国内分析领域测定 Na 元素一般用 ICP-AES^[2]、离子色谱法、原子发射光谱法^[3] 等, 本文使用最常用的 FAAS 法测定 LiMn₂O₄ 中杂质成分 Na, 方法简单, 取得了良好的效果。

2 实验部分

2.1 实验仪器

AA800 型原子吸收分光光度计(美国 PE 公司), 附钠空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。

2.2 主要试剂

Li、Na 标准贮存溶液: 1.0g/L(上海市计量测试技术研究院);

盐酸: 优级纯;

¹ 联系人, 手机: (0)13013816355; E-mail: hailanyiren@163.com

作者简介: 张莉莉(1980—), 女, 山东省枣庄市人, 硕士研究生, 主要从事电池材料分析检测工作。

穆远庆(1982—), 男, 山东省淄博市人, 工程硕士, 助理讲师, 主要从事教学工作。

收稿日期: 2008-04-02; 接受日期: 2008-04-21

^o 按英文, 似应为阴极材料, 下同——编者按。

Na 标准使用溶液: 移取钠标准贮存溶液 10mL, 置于 100mL 容量瓶中, 加入 1mL 盐酸, 以去离子水稀释至刻度, 摇匀。此溶液的 Na 含量为 0.1g/L;

Mn 金属标准物质: 99.95%;

Mn 标准贮存溶液 100g/L: 称取 10.0000g Mn 金属标准物质, 加入少量水润湿, 逐滴加盐酸(优级纯)溶解完全后转移至 100mL 容量瓶中, 以去离子水定容;

CsCl 溶液 10.0g/L: 准确称取分析纯 CsCl 10.00g 于干净烧杯, 溶解后转移至 1L 的容量瓶中, 以去离子水定容;

H_2O_2 : 30%, 优级纯;

实验用水为去离子水;

塑料王烧杯若干。

2.3 仪器工作条件

见表 1。

表 1 仪器工作条件

元素	波长 (nm)	光谱通带 (nm)	灯电流 (mA)	乙炔流速 ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	空气流速 ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)
Na	589.0	0.2	5	2.0	17.0

2.4 实验方法

2.4.1 校准曲线绘制

经初步实验和仪器推荐条件, Na 在 0—2Lg/mL 的测定浓度范围内符合比耳定律。在 5 个 100mL 容量瓶中用 Na 标准使用溶液配制浓度分别为 0.25 Lg/mL、0.5 Lg/mL、1 Lg/mL、1.5 Lg/mL、2 Lg/mL 的标准溶液系列, 同时分别添加 Mn 标准贮存溶液 0.6mL、盐酸 1mL、配制的 CsCl 溶液 10mL, 使其基体匹配, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀; 在仪器的最佳工作条件下上机测定 Na 元素的系列工作溶液, 由计算机得到 Na 的线性回归方程为 $A = 0.50435C + 0.02573$ (A ——吸光度, C ——Na 标准溶液的浓度), 相关系数为 0.9981。

2.4.2 样品待测液的制备

用电子天平准确称量 LiMn_2O_4 样品 0.1000g 于 100mL 洁净塑料王烧杯中, 加入少量水, 逐滴加入盐酸并用玻璃棒搅拌, 同时逐滴加入 30% H_2O_2 并放在低温加热板上加热。待样品溶解完全, 再继续加热至溶液近干, 取下冷却后加入 1mL 盐酸溶解盐类, 滤液连同洗液一起移入 100mL 容量瓶中, 再加入 10mL 所配制 10.0g/L CsCl 溶液, 用去离子水定容至刻度, 摇匀待用。($C_{\text{样品}} = 1\text{g/L}$)

2.4.3 上机测试

按 2.4.1 配制的元素标准溶液系列上机测定, 以校准空白校零, 绘制校准曲线。再测定待测液, 同时做空白实验, 由计算机根据校准曲线得出待测液中 Na 元素含量。

3 结果与讨论

3.1 消电离剂 CsCl 的影响

火焰原子吸收法测定 Na 既灵敏选择性也好, 但空气-乙炔火焰温度相对较高, 电离效应成为测定 Na 的最主要干扰来源, 故本实验考虑在各测定溶液中加入更易电离的 Cs 作为测定 Na 的消电离剂, 由图 1 可以看出, Cs

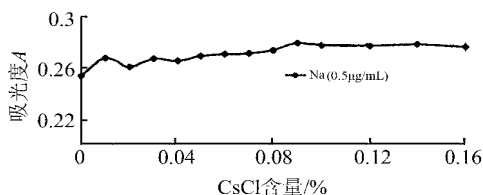


图 1 CsCl 含量的影响

明显提高测 Na 的灵敏度, CsCl 含量达到 0.1% 以后, 吸收信号达到最大值且趋于平稳, 故本实验系列工作溶液和待测溶液中添加 CsCl 的含量为 0.1%。

3.2 盐酸浓度的影响

火焰原子吸收法测定碱金属也必然受到无机酸浓度的影响, 配制浓度为 0.5Lg/mL 的 Na 标准溶液 16 份(各含 0.1% 的 CsCl), 分别加入一定量盐酸, 使盐酸浓度依次为 0%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、12%、14%、16%、18%、20%, 在实验的工作条件下进行测试。盐酸介质的浓度对 Na 的吸光度的影响如图 2。

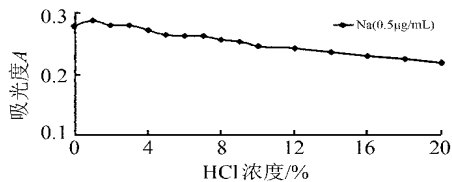


图 2 盐酸浓度的影响

由图 2 可以看出盐酸浓度对 Na 的测定有影响, 盐酸浓度 1% 时 Na 的吸收信号达到最大值, 以后随盐酸浓度的变大信号逐渐降低, 考虑到灵敏度和仪器保护, 本实验 Na 标准系列工作溶液和待测液的盐酸浓度选用 1%。

3.3 基体的影响

本实验测定 LiMn_2O_4 溶液中的 Na, 其待测液中含有大量的基体 Mn 和 Li, 试验了加入和待测液相当量的基体 Mn 和 Li 的 Na 标准溶液(0.5Lg/mL), 与未加基体的 Na 标准溶液进行对比, 前者的吸光度 0.315 明显大于后者的吸光度 0.299。故配制 Na 的标准系列工作溶液要加入与待测液中相当量的基体 Mn 和 Li。

3.4 检出限

以仪器最佳条件进行钠标准系列工作溶液测定, 拟合校准曲线, 得到曲线的斜率 $K = 0.50435$; 以去离子水调零, 连续测定试剂空白溶液 10 次, 得到其标准偏差 R , 由公式 $DL(\text{Lg/mL}) = 3 \cdot R/K$ 计算此仪器条件下钠的检出限为 0.05223Lg/mL。

3.5 样品回收率实验

对江苏和山东的 2 个 LiMn_2O_4 样品按本实验方法分别进行两个水平 Na 标准溶液的添加, Na 的回收率在 96.2%—103.8% 之间, 分析结果见表 2。

表 2 回收率实验结果

样品	原含量 (Lg/mL)	加标量 (Lg/mL)	加标后总量 (Lg/mL)	回收率 (%)
江苏	2.957	1.000	3.985	102.8
	2.957	2.000	5.033	103.8
山东	1.572	1.000	2.534	96.2
	1.572	2.000	3.635	103.2

3.6 精密度实验

分别就江苏和山东 2 个 LiMn_2O_4 样品进行精密度实验, 按本实验方法在仪器最佳条件下对 Na 进行平行测定。结果进行统计分析列于表 3, 实验结果表明方法的重现性较好。

表 3 实际样品分析结果及方法精密度

(n=10)

样品	待测液中 Na 元素含量(Lg/mL)										平均结果(Lg/mL)	RSD (%)
江苏	3.065	2.965	2.950	2.955	2.979	2.947	3.033	2.943	2.958	2.875	2.960	1.77
山东	1.554	1.566	1.556	1.578	1.575	1.577	1.608	1.577	1.555	1.572	1.578	1.33

4 结论

综上所述, 采用火焰原子吸收光谱法测定锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 中的杂质 Na, 通过向校准系列溶液中添加等量待测液中的基体和 CsCl, 可达到基体匹配和消除电离干扰, 并控制工作溶液和待测液的盐酸浓度, 使测定有高的灵敏度。本实验方法简单、准确度高和重现性好, 能够满足生

产企业对锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的分析要求。

参考文献

- [1] 何向明, 王莉, 张国均等. 溶胶凝胶法合成锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 [J]. 电化学, 2006, 12(1): 104—106.
 [2] 丁冬梅. 原子吸收光谱法和 ICP-AES 测定水中钠的比较 [J]. 光谱实验室, 2007, 24(2): 119—121.
 [3] 张桂芹, 孙建之, 马培华等. 火焰原子吸收和发射光谱法测定盐湖卤水的锂钠钙镁离子 [J]. 盐业与化工, 2007, 36(1): 10—11.

Determination of Impurity of Na in Cathode Materials of Li-Ion Battery by FAAS

ZHANG Li-Li MU Yuan-Qing^a

(School of Chemical & Material Engineering, Jiangnan University, No. 1800 Lihudadao Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)
^a(Shandong College of Chemical Technology, Xueyuanlu Tengzhou, Shandong 277500, P. R. China)

Abstract The impurity of Na in cathode materials of Li-ion battery was determined by flame atomic absorption spectrometry. The influences of ionization buffer (cesium chloride), acid concentration and basal body were studied and eliminated by controlling acid concentration and adding basal body and ionization buffer (cesium chloride) in standard solutions. The recovery is between 96.2%—103.8%, the RSD is below 2% (n=10). The method is sensitive and accurate and can satisfy the need of analysis of cathode materials of Li-ion battery.

Key words Li-ion Battery, Cathode Material, LiMn_2O_4 , Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), Na.

穷酸的西南联大与 3 位诺贝尔奖得主

西南联大的历史,前后不过 8 年半(1937 年 9 月至 1946 年 5 月)。当年的物质条件可够穷酸的:学生宿舍无一砖一瓦,全是夯黄土为墙,堆茅草为顶,窗户没有一块玻璃,仅有几根树枝聊以象征。绝大多数师生经常是食不果腹,衣不蔽体,不时还要在敌机轰炸下逃生。在校学生不超过 2000。可是当年的西南联大,在三不管的地方,坚守大学理想,主张“教授是大学的灵魂”,实行“不妄用一钱,不妄用一人”,教师为爱国而教,学生为救国而学,吃红薯干,点桐油灯,以苦为乐,励精图治,弦歌不辍:特别是,培养出 3 位诺贝尔奖得主——杨振宁和李政道,另一位则是朱棣文(其父朱汝瑾是联大助教,其姑朱汝华是教授——曾昭抡的得意门生)。西南联大堪称真正意义上的世界一流大学。

西南联大身后的三校(北大、清华和南开),当今在校学生总数当在 60000—70000 之间,相当于当年的 30 多倍,三校校园内高楼大厦林立,与当年西南联大的茅屋草舍相比,真是天壤之别。所耗费的资金当在西南联大的数百倍以上。三校的年寿,从 1950 年算起,已有 59 年,若从改革开放算起,亦有 30 年,为当年西南联大寿命的 4 倍至 5 倍。以人力、财力和时间来看,都是当年西南联大无法望其项背的。以如此优越的条件和实力,却又无 1 人获得诺贝尔奖,其故安在!?

清华大学 1 位教授在美国访问时发现,世界一流的哈佛大学大门,却是十分古旧简朴的:拱型的门洞是用红砖砌的,中间是铁制的大门,门框上面是三角形的尖顶。两边的围墙也是红砖砌的,中间是陈旧的铁制护栏。但是而今中国学校的大门,甭说大学,就是一所重点中学的校门,也比哈佛大学的壮观。在一些国人看来,似乎要成为世界一流大学、一流中学就在于校门以及办公大楼的气派和壮观!?

我国是世界最大的发展中国家(最大的穷国),美国是世界最大的发达国家(最大的富国)。这位清华大学教授还看到在这世界最大的富国中,名牌大学的办公大楼和办公家俱仍是简朴的:楼房大多是 3 层的,上个世纪的转盘电话和用过多的木制家俱还在使用。而在我们这个世界最大的穷国中的某些名牌大学,转盘电话和古朴的木制家俱早已(淘汰)不见踪影!仿佛这些“过时”的东西,与名牌大学的“身份”太不相称了吧!。

清华大学前校长梅贻琦说过:“大学者,非谓有大楼之谓也,有大师之谓也”。靠浮华的“形象工程”能建成世界一流名牌大学吗?