

掺钴锂锰氧化物组成成份测定方法

童庆松^{1,2}, 朱群平¹, 庄阳彬¹, 杨勇²

(1. 福建师范大学 化学与材料学院, 福建 福州 350007;

2. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以盐酸羟胺为还原剂, 用乙二胺四乙酸(EDTA)滴定法测定掺钴锂锰氧化物中锰和钴的总量, 同时用硝酸铵-硫酸亚铁铵氧化还原法测定掺钴锂锰氧化物中总锰量。两者结合可以计算掺钴锂锰氧化物中锰和钴的组成。测出的锰和钴的含量与理论值接近, 其中锰的含量准确率达 99% 以上。因此, 与其它仪器分析方法相比, 如与原子吸收光谱法(AAS)相比, 该方法简便、可靠, 准确度高, 是一种较好的测定方法。

关键词: 掺钴锂锰氧化物; 乙二胺四乙酸(EDTA)滴定法; 硝酸铵-硫酸亚铁铵氧化-还原滴定法

中图分类号: TM 912.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-087X(2005)10-0676-03

Determination method of cobalt doped lithium manganese oxide composition

TONG Qing-song^{1,2}, ZHU Qun-ping¹, ZHUANG Yang-bin¹, YANG Yong²

(1. College of Chemistry and Materials, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian 350007, China;

2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: This paper studied the determination method of cobalt doped lithium manganese oxides composition. The total content of manganese and cobalt was determined by using $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ as a reducing agent in EDTA coordinating titration method, and the manganese content was determined by a oxidation-reduction titration method with $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-FeSO}_4\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Then, the contents of manganese and cobalt were measured more accurately than some instrumental analyses. The ratio content measured of manganese and cobalt are similar to the value we set before experiments. The method is more simple, practical and accurate than other techniques such as AAS. Therefore, this is a useful and efficient method for determination of manganese content in cathode materials of Li-ion batteries.

Key words: cobalt doped lithium manganese oxide; EDTA titration method; $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-FeSO}_4\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oxidation-reduction titration

近年来, 锂锰氧化物以其资源丰富, 成本低廉, 对环境无害等优点, 被认为是下一代锂离子蓄电池理想的正极材料。但是, 经过应用我们发现锂锰氧化物在充放电过程中容量衰减快。掺钴是改善锂锰氧化物循环性能的一种重要方法, 已引起国内外的关注^[1-3]。

锂锰氧化物中锰的化合价对其性能有重要的影响。研究掺钴锂锰氧化物的性能, 需要准确测定化合物中钴和锰的含量, 进而了解样品中锰的平均化合价。在测定锂锰氧化物中锰的化合价中, 目前大多采用等离子体发射光谱法(ICP-AES)、原子吸收光谱法(AAS)等方法测定锂锰氧化物的组成。从查阅的文献来看, 由于 ICP-AES 和 AAS 的测定对象主要是微量成份^[2], 在测定样品主要成份锰和钴时, 需要将样品稀释至 10^{-6} 级至 10^{-9} 级, 稀释过程将引起较大的实验误差。络合滴定法具有准确度高、灵敏度高、操作简便、价格低

廉等优点。但是, 用络合滴定法测定锰和钴存在以下困难。由于钴和锰的性质相近, 要分别测定样品中钴和锰的含量十分困难, 加上钴对络合滴定常用的铬黑 T 等指示剂有封闭作用。滴定剂 EDTA(乙二胺四乙酸)与锰的络合稳定常数只有 $10^{13.67}$ 大小, 而 pH 值为 4.0、5.5 和 9.0 时, EDTA 的酸效应系数分别为 $10^{8.44}$ 、 $10^{6.51}$ 和 $10^{1.28}$ ^[4]。因此溶液酸度过大时将引起滴定 Mn 的不完全反应或滴定突跃不明显等问题。本文通过控制溶液 pH 值, 以二甲酚橙作指示剂, 用 EDTA 测定样品中钴、锰的总量, 再用氧化-还原滴定法分析掺钴锂锰氧化物中锰的总量, 从而准确测定试样中锰、钴的组成和锰的平均化合价。

1 实验

1.1 标准锰和钴混合液中锰和钴总量的测定

1.1.1 主要试剂

0.015 mol·L⁻¹ 的 EDTA 标准溶液; 固体盐酸羟胺, pH 值为 5.4 的六次甲基四胺-HCl 缓冲溶液; Co 标准溶液, $\rho_{\text{Co}}=1.0 \text{ mg/mL}$; Li 标准溶液, $\rho_{\text{Li}}=1.0 \text{ mg/mL}$; Mn 标准溶液, $\rho_{\text{Mn}}=1.0 \text{ mg/mL}$ 。

收稿日期: 2004-12-22

基金项目: 教育部重点项目(03065, JA 02159)

作者简介: 童庆松(1964—), 男, 福建省人, 副教授, 博士, 主要研究方向为电源材料。

Biography: TONG Qing-song(1964—), male, associate professor, Ph D.

Mn 标准溶液的配制方法:准确称取 0.430 6 g 电解二氧化锰[国际标准参照样 I.C.NO.1 电解二氧化锰(EMD)]加入适量 18% HCl(质量百分数)加热使之完全溶解。驱赶尽残留的 Cl_2 ,再转移至 250 mL 容量瓶中稀释并定容。在配制标准溶液前,预先用 Zemva 的电位滴定法^[9]分析样品中锰含量。

以上所用试剂除 I.C.NO.1 EMD 外均为分析纯。

1.1.2 测定方法

在 pH 值为 5.4 的条件下,以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 滴定锰和钴的总量。测定时选择盐酸羟胺作还原剂^[9]。研究表明,盐酸羟胺加入量约为锰量的 3 倍就足以使试样中高价锰完全还原为 Mn^{2+} 。

1.1.3 共存离子对测定锰和钴总回收率的影响

1.1.3.1 不同锂量对锰和钴总回收率的影响

分别测试 Mn 与 Co 的摩尔比分别为 1.9: 0.1、1.3: 0.7 和 0.8: 1.2 时,不同锂用量对锰钴总回收率的影响。

(1) Mn 与 Co 的摩尔比为 1.9: 0.1 时,不同锂用量对锰和钴总回收率的影响

分别取 8 份含锰 10.0 mg 的标准溶液置于锥形瓶中,加入含钴 0.56 mg 的标准溶液和 30 mg 的盐酸羟胺。加入含锂量分别为 0 mg、0.5 mg、1.0 mg、1.5 mg、2.0 mg、4.0 mg、6.0 mg、8.0 mg 的 Li 标准溶液。在 pH 值为 5.4 的条件下,用 EDTA 滴定法测定锰和钴的总量,考察 Li^+ 加入量对测定结果的影响。

(2) Mn 与 Co 的摩尔比为 1.3: 0.7 时,不同锂用量对锰和钴总回收率的影响

分别取 8 份含锰 10.0 mg 的标准溶液置于锥形瓶中,加入含钴 3.6 mg 的标准溶液和 30 mg 的盐酸羟胺。加入含锂量分别为 0 mg、0.5 mg、1.0 mg、1.5 mg、2.0 mg、4.0 mg、6.0 mg、8.0 mg 的 Li 标准溶液。在 pH 值为 5.4 的条件下,用 EDTA 滴定法测定锰和钴的总量,考察 Li^+ 加入量对测定结果的影响。

(3) Mn 与 Co 的摩尔比为 0.8: 1.2 时,不同锂用量对锰和钴总回收率的影响

分别取 8 份含锰 10.0 mg 的标准溶液置于锥形瓶中,加入含钴 10.8 mg 的标准溶液和 30 mg 的盐酸羟胺。加入含锂量分别为 0 mg、0.5 mg、1.0 mg、1.5 mg、2.0 mg、4.0 mg、6.0 mg、8.0 mg 的 Li 标准溶液。在 pH 值为 5.4 的条件下,用 EDTA 滴定法测定锰和钴的总量,考察 Li^+ 加入量对测定结果的影响。

1.1.3.2 不同锰钴摩尔比对锰和钴总回收率的测定

分别取 10 份含锰 10.0 mg 的标准溶液,依次加入含钴量分别为 0 mg、0.57 mg、0.79 mg、1.20 mg、1.53 mg、1.90 mg、2.68 mg、3.60 mg、10.80 mg、32.20 mg 的 Co 标准溶液,然后再加入 30 mg 盐酸羟胺。在 pH 值为 5.4 的条件下,用 EDTA 滴定法测定其锰和钴的总量,考察 Co^{2+} 加入量对测定结果的影响。

1.2 标准钴和锰混合液中锰总量的测定

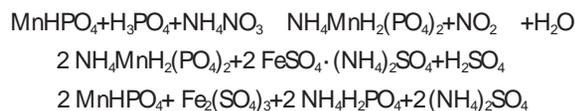
1.2.1 主要的试剂

硝酸铵 0.5%的二苯胺磺酸钠指示剂,磷酸 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

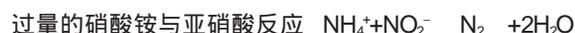
硫酸亚铁铵标准溶液,以上试剂采用分析纯。

1.2.2 测定条件及反应原理

在 220~ 240 °C 的热磷酸介质中,硝酸铵将锰()氧化为锰(),以二苯胺磺酸钠为指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。由于钴()在测定条件下不被硝酸铵氧化,不干扰测定^[6]。反应方程式:



其它反应:



1.2.3 标准锰和钴混合液中锰的回收率

分别取 10 份含锰 10.0 mg 的标准溶液置于锥形瓶中,加入含钴量分别为 0 mg、0.57 mg、0.79 mg、1.20 mg、1.53 mg、1.90 mg、2.68 mg、3.60 mg、10.80 mg、32.20 mg 的 Co 标准溶液,加入 20 mL 磷酸,置于电炉上加热,温度控制在 220~ 240 °C。加热溶液至瓶壁无流水时立即取下,放置 1~ 2 min,此时瓶中短时间微冒白烟。在不断振荡下,加入 2 g NH_4NO_3 将二价锰氧化为紫色的三价锰,用洗耳球吹去锥形瓶内棕红色的 NO_2 气体。冷却至 70~ 80 °C 左右,沿壁加水 60~ 80 mL,摇匀,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至淡红色,加入二苯胺磺酸钠指示剂 2 滴,继续滴定至溶液刚好变为无色即为终点,研究不同钴含量对锰的回收率的影响。

1.3 样品中锰化合价的标定

1.3.1 样品中锰和钴的总量测定

采用文献[7]的方法,按照化学计量比 $\text{LiMn}_{1.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_4$ 在 500 °C 和 750 °C 分别烧结得到 lcc1 和 lcc3 样品。由烧结制备样品的物质的量比例可估计出制得样品中 Mn 与 Co 的摩尔比约为 1.95: 0.05。准确称取 0.250 0 g 的掺钴锰氧化物样品,加入 12.5 mL 18%(质量百分数) HCl 及少量水,加热至试样溶解,驱赶溶液中残留的 Cl_2 ,用水稀释,在 250 mL 的容量瓶内定容。取出 50.00 mL 溶液,加入适量盐酸羟胺,搅拌使其溶解,然后加入 1~ 2 滴二甲酚橙指示剂,滴加 20% 六次甲基四胺溶液至溶液呈现稳定的紫红色后,再加入 10 mL 六次甲基四胺-HCl 缓冲溶液,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色,即为终点,计算试样中锰和钴的总量。

1.3.2 样品中的锰总量测定

准确称取 0.100 0 g 上述样品,加入 5 mL (体积比为 1: 1) HCl 20 mL 磷酸,在高温电炉上加热溶解,不时摇动溶液,温度控制在 220~ 240 °C 范围内,加热至锥形瓶壁无流水时立即取下,放置 1~ 2 min。在不断振荡下,加入 2 g NH_4NO_3 固体,用洗耳球吹去瓶内棕红色 NO_2 气体。冷却至约 70~ 80 °C,沿壁加水 60~ 80 mL,摇匀,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至淡红色,加二苯胺磺酸钠指示剂 2 滴,继续滴定至溶液刚好变为无色即为终点,计算试样中锰的总量。

1.3.3 样品中锰化合价测定^[7]

准确称取 0.400 0 g 上述样品,加入 0.200 0 g 草酸钠,再

加入 50 mL 水及 15 mL 3 mol·L⁻¹ 的硫酸,在 70~ 80 ℃ 的水浴中加热,使固态物质完全溶解。用 KMnO₄ 标准溶液滴定剩余的草酸钠。根据 1.3.2 测得样品中锰的总量计算锰的化合价。

反应方程式:



1.4 原子吸收法测掺钴锂锰氧化物中锰和钴含量

在 0.100 0 g lcc1 和 lcc3 中分别加入 1 g H₂C₂O₄ 和 8 mL (体积比为 1: 1) HCl,加热至样品完全溶解,冷却至室温,定容 100 mL。得到浓度为 1 mg/mL 的 lcc1 和 lcc3 贮备溶液。将该溶液稀释至适当浓度后,用标准曲线法测定溶液中锰和钴的含量。测试的仪器采用原子吸收光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 锂的含量对锰和钴总回收率的影响

研究 Li⁺ 加入量变化对锰和钴总回收率的影响,当标准锰和钴混合液中 Mn 与 Co 的摩尔比分别为 1.9: 0.1、1.3: 0.7 和 0.8: 1.2 时,锂的用量对锰和钴总回收率的影响如图 1 所示。结果表明,在实验范围内,锂含量对锰和钴总量的测定没有干扰,因此试样可以不经分离,直接进行测定。

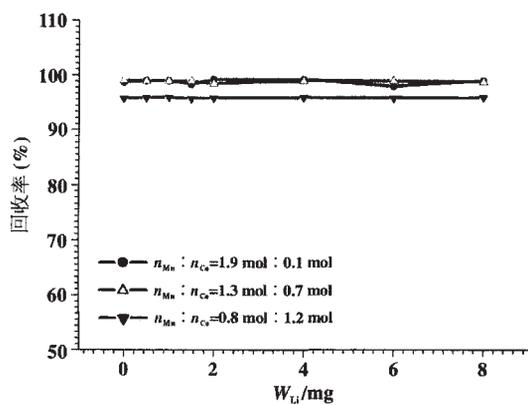


图 1 锂用量对锰和钴总回收率的影响

Fig.1 Li concentration effect on the total recovery rate of Mn and Co

2.2 不同锰钴比对锰钴总回收率的影响

Co²⁺ 加入量对锰钴总回收率的影响如图 2 所示。在测定过程中,每个数据点采用 10 次滴定的总平均值。由图 2 可知,根据 Co²⁺ 加入量对锰钴总回收率影响数据计算其置信区间^[5]:

在 95%置信度下

$$\mu = \bar{X} \pm (t_{0.05,9} \cdot S) / (n)^{0.5} = 97.02 \pm (2.26 \times 1.8) / 10^{0.5} = (97.02 \pm 1.29) \%$$

式中:μ 为总体平均值;X̄ 为测定结果的平均值;t_{0.05,9} 为 95% 置信度下的 t 值^[4];S 为标准偏差;n 为测量次数。结果表明,在置信区间范围内,10 个数据点有 8 个置于该区间内,因此,该方法可以适用于锰和钴摩尔比为 1.9: 0.1 至 1.3: 0.7 的样品中锰和钴的测定。

2.3 不同锰钴比对锰和钴回收率的影响

2.3.1 Co²⁺ 加入量对测定锰的回收率的影响

Co²⁺ 加入量对测定锰的回收率的影响如图 3 所示。计算

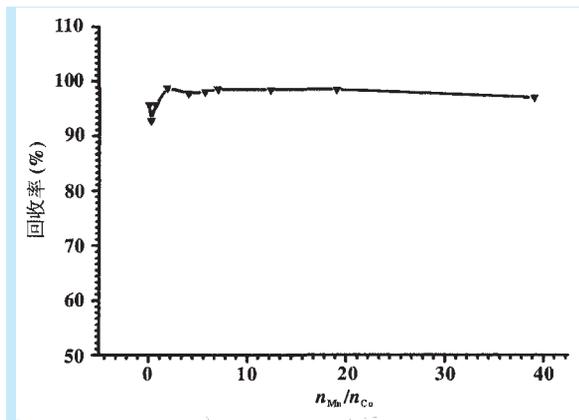


图 2 锰钴摩尔比对锰和钴总回收率的影响

Fig.2 Ratio effect of Mn and Co on the total recovery rate of Mn and Co

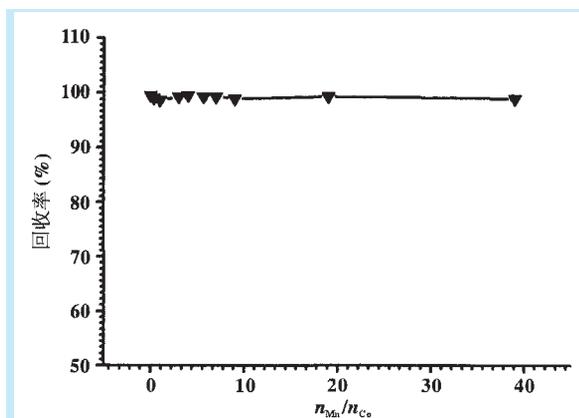


图 3 锰钴摩尔比对锰回收率的影响

Fig.3 Ratio effect of Mn and Co on the recovery rate of Mn

其置信区间:

在 95%置信度下

$$\mu = \bar{X} \pm (t_{0.05,9} \cdot S) / (n)^{0.5} = 99.18 \pm (2.26 \times 0.31) / 10^{0.5} = (99.18 \pm 0.22) \%$$

式中:μ 为总体平均值;X̄ 为测定结果的平均值;t_{0.05,9} 为 95% 置信度下的 t 值^[4];S 为标准偏差;n 为测量次数。结果表明,在置信区间范围内,10 个数据中有 9 个置于该区间内,因此,该方法可以适用于掺钴锂锰氧化物中锰总量的测定。

2.3.2 不同锰钴比对钴回收率的影响

通过 1.3.1 锰和钴的总量测定和 1.3.2 锰的总量测定,以国际标准参照样 I. C. NO. 1 EMD 在相同条件下配制的试剂做空白参比,可以计算出不同锰钴比对钴的回收率的影响,如图 4 所示。结果表明,测定钴的回收率的误差比测定锰的误差大些,这是由于锰和钴的总量测定误差和锰的总量测定误差都可能叠加到钴的总量测定误差上,因此,钴的总量的测定实验还有待于进一步改进。考虑到 2.2 中的实验结果,在所做实验中,锰和钴摩尔比在 1.9: 0.1 到 1.3: 0.7 范围时,测定误差较小。锰和钴摩尔比在 1.3: 0.7 到 0.8: 1.2 范围时,测定的相对误差大一些,但绝对误差较小,仍然可用该法进行测定。

2.3.3 硝酸铵用量的影响

实验表明,0.5~ 5 g 硝酸铵可以定量氧化 120 mg 的锰

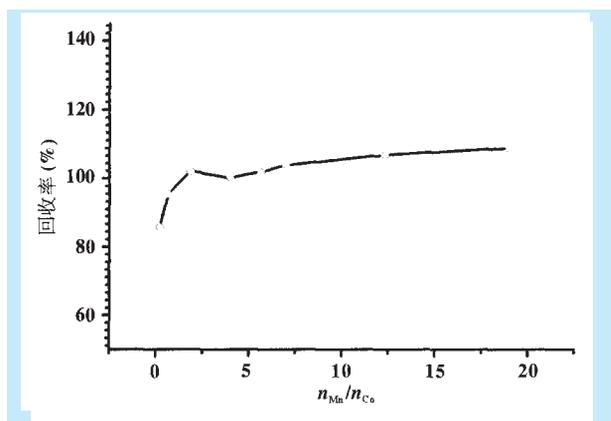


图4 锰钴摩尔比对钴回收率的影响

Fig.4 Ratio effect of Mn and Co on the recovery rate of Co

()。过多地加入硝酸铵会使锥形瓶中释出的大量氮的氧化物难于除尽。实验中硝酸铵的用量一般为 2 g 左右,就可以完全氧化锰() ,测定结果基本稳定。

2.3.4 本实验的化学分析结果与仪器分析结果的比较

应用 EDTA 络合滴定法测定试样中锰和钴的总含量及应用硝酸铵-硫酸亚铁铵氧化还原容量法测总锰量,结合公式,对合成的两种试样中锰以及钴总量进行测定,结果如表 1 所示。表 1 同时列出了原子吸收光谱法测得的锰和钴的总量。

表 1 合成掺钴锂锰氧化物试样中锰的测定结果
Tab.1 Analysis result of Mn concentration for as-prepared Co-doped Li-Mn-O spinel samples

| 样品 | AAS 所测值 (%) | | 本文所测值 (%) | | 理论值 (%) | |
|------------------|-------------|-----|-----------|------|---------|------|
| | Mn | Co | Mn | Co | Mn | Co |
| ICC ₁ | 39.1 | 2.8 | 56.30 | 4.55 | 56.02 | 4.83 |
| ICC ₂ | 38.8 | 2.8 | 56.58 | 4.47 | 56.02 | 4.83 |

本文所测值是根据下面公式所计算:

$$w_{Co} = \frac{(n_{Mn,Co} - n_{Mn})M_{Co}}{m} \times 100\%$$

式中: w_{Co} 为 Co 的质量百分数,%; $n_{Mn,Co}$ 为用 EDTA 滴定法在

1.3.3 中测得的 Mn 和 Co 离子的总摩尔数, mol; n_{Mn} 为用 $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ 滴定法在 1.3.2 中测得的 Mn 离子的摩尔数, mol; M_{Co} 为 Co 的摩尔质量, g/mol; m 为样品质量, g。

结果表明,采用本文方法测定的锰以及钴总量比仪器方法测定的锰以及钴总量接近理论值,其测定结果是可靠的。

3 结论

在 pH 值为 5.4 的溶液中,以二甲酚橙为指示剂,可用 EDTA 准确测定样品中钴和锰的总量,再用氧化-还原滴定法分析掺钴锂锰氧化物中锰的总量,可准确得到样品中锰的百分含量。该法对于微量组份中钴测定的相对误差较大一些,但其绝对误差较小。因此这种化学分析法与原子发射光谱法、原子吸收光谱法等方法相比,结果可靠,基本上可准确测定试样的组成。

参考文献:

- [1] 余仲宝,张胜利,杨书廷,等.掺钴锂锰氧化物的结构与性能研究[J].电池工业,2000,30(5):62—64.
- [2] 陈永熙,周立娟,郭丽萍,等.锂锰氧化物中锰的平均化合价的测定研究[J].武汉理工大学学报,2001,23(10):1—3.
- [3] 熊奇,黄可龙,刘素琴,等.尖晶石四氧化三锰中 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 的测定方法和离子分布的研究[J].分析实验室,2000,19(5):68—70.
- [4] 武汉大学主编.分析化学[M].第三版.北京:高等教育出版社,1995:428.
- [5] ZEMVA P. Analysis of Manganese Dioxides Composition[A]. 1st Int Symp on MnO_2 [C]. USA:Develand, The Electrochem Soc, 1975:524.
- [6] 中国有色金属(工业总公司)矿产地质研究院编著.锰矿石分析[M].北京:地质出版社,1991:26—32.
- [7] 童庆松,杨勇,张忠如.掺杂尖晶石锂锰氧化物的电化学性能的研究[J].中国科技大学学报(固态离子专辑),2002,(12):156—162.
- [8] 吕东上,聂红.掺钴锂锰氧化物的制备和性能研究[J].中国锰业,2001,1(19):4—7.

(上接第 670 页)

3 结论

(1) 利用先浸渍后烧结的办法得到混合型催化剂,通过筛选,当金属摩尔比为 $n(Mn): n(Ce): n(Bi): n(Pd)=1: 0.9: 0.1: 0.5$ 时制成的催化剂催化性能最好,比相同工艺制备的锰氧化物催化剂正移了 50~150 mV,即与单独使用相同工艺制成的锰氧化物作为催化剂相比,该催化剂无论是应用到小电流放电的扣式锌空气电池还是大电流放电的圆柱型锌空气电池,都会提高放电电位。

(2) 利用交流阻抗分析方法,测试空气电极的阻抗特征,并进行电路模拟。从得到的数据可知,当 $n(Mn): n(Ce): n(Bi): n(Pd)=1: 0.9: 0.1: 0.5$ 时,制成的催化剂电化学反应极化阻抗最小。

(3) 利用 $n(Mn): n(Ce): n(Bi): n(Pd)=1: 0.9: 0.1: 0.5$ 催化剂装配电池,测试结果表明放电平台平稳,说明该催化剂性能稳定。

参考文献:

- [1] 叶红齐,杨鹰.氧电极催化剂的研究[J].电源技术,2002,2(4):110—113.
- [2] RESTOVICA, BARBATOS, ORTIZ J. Oxygen reduction in alkaline medium at thin $Mn_xCo_{3-x}O_4$ spinel films prepared by spray pyrolysis effect of oxide cation composition on the reaction kinetics[J]. J Electrochem Soc, 2002, 522: 141—151.
- [3] AHN S, BRUCE J T. Air electrode: identification of intraelectrode rate phenomena via AC impedance[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(12): 4 169—4 175.