

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.02.015

全自动电位滴定法测定锂电池原料 碳酸锂中主成分的含量

邓蓓¹ 欧阳志勇¹ 邓飞跃^{2*}

(1. 江西省锂电产品质量监督检验中心, 江西 宜春, 336000;
2. 中南大学化学与化工学院, 长沙, 410000)

摘 要 采用全自动电位滴定法测定锂电池原料碳酸锂中主成分的含量, 用盐酸标准溶液进行滴定, 考虑自动电位滴定仪的灵敏性和准确度, 通过多次对比实验, 确定了仪器的最佳工作参数、滴定剂浓度和样品称样量等滴定条件; 对两个不同品位试样分别进行了 11 次平行测定, 相对标准偏差(RSD)均小于 1%。在碳酸锂试样中加入基准物质无水碳酸钠进行碳酸根的加标回收实验, 碳酸根的加标回收率在 99.4%~100%。与传统的酸碱滴定法相比, 全自动电位滴定法方便、快捷, 同时方法测定结果准确、可靠、精密度高, 适合大批量样品快速分析。

关键词 锂离子电池; 碳酸锂; 全自动电位滴定法

中图分类号: O655.2; TH744.11

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2021)02-0070-05

Determination of Principal Components in Battery Lithium Carbonate by Automatic Potentiometric Titration Method

DENG Bei¹, OUYANG Zhiyong¹, DENG Feiyue^{2*}

(1. Jiangxi Province Lithium Product Quality Supervision and Inspection Center, Yichun, Jiangxi 336000, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410000, China)

Abstract The main components in lithium carbonate were determined by automatic potentiometric titration method. The standard solution of hydrochloric acid was used as the titrator. Considering the sensitivity and accuracy of the automatic potentiometric titrator, the optimum operating parameters, the titrator concentration and the sample weight were determined through several comparative experiments. The relative standard deviations (RSD) of two different grade samples were less than 1% for 11 parallel measurements. As recovery tests, anhydrous sodium carbonate were added as standard materials to the lithium carbonate samples and the recovery of carbonate ions were in the range of 99.4%—100%. Compared with the double indicator titration method, the automatic potentiometric titration method is convenient and fast. At the same time, this method is accurate, reliable and precise. It is suitable for rapid analysis of large quantities of samples.

Keywords lithium ion; lithium carbonate; automatic potentiometric titration

收稿日期: 2020-06-04 修回日期: 2020-07-01

作者简介: 邓蓓, 女, 工程师, 主要从事理化检验研究。E-mail: beibei_4_21@163.com

* 通信作者: 邓飞跃, 男, 教授。E-mail: 520175284@qq.com

引用格式: 邓蓓, 欧阳志勇, 邓飞跃. 全自动电位滴定法测定锂电池原料碳酸锂中主成分的含量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2): 70-74.

DENG Bei, OUYANG Zhiyong, DENG Feiyue. Determination of Principal Components in Battery Lithium Carbonate by Automatic Potentiometric Titration Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 70-74.

前言

锂离子电池具有比能量大、工作电压高、循环寿命长、安全性能好、自放电小、质量轻和环境友好等优点^[1]。近几年来,随着新能源技术的发展,锂电池的日益普及及其在新能源电动汽车、电子数码产品^[2-3]等领域的应用,碳酸锂作为锂电池的重要基础原料^[4],电池级碳酸锂的需求量日益增加^[5-6]。因此,在锂电行业,对碳酸锂含量的测定提出了更高更精的要求。

目前,测定碳酸根的方法一般采用手动滴定双指示剂法^[7]和国家标准“GB/T 11064.1—2013”分析方法中的酸碱滴定法^[8],因人为因素引起的滴定体积读数误差、滴定终点颜色变化不明显且需要返滴定等缺点^[9],在日常检测中往往不能满足准确度和精密度的要求^[10]。而采用全自动电位滴定法,滴定体积是数显的,且可以精确到0.000 1 mL,大大提高了滴定体积的准确性,很好地解决了体积读数误差和终点指示问题等人为因素的干扰^[11]。并且,电位滴定仪测定碳酸锂含量过程中不需要加热煮沸溶液以驱除二氧化碳,冷却再继续滴定^[7]的返滴定过程,这样节省了时间和资源,同时全自动电位滴定法测定范围宽,分析精度更高。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

除非另有说明,实验用水均为二次水再煮沸10 min以驱尽游离CO₂后冷却。

Metrohm916型电位滴定仪(瑞士万通公司),pH水相电极;MS205DU十万分之一天平(梅特勒-托利多有限公司)。

盐酸标准滴定溶液($c_{\text{HCl}}=0.1\text{ mol/L}$),优级纯无水碳酸钠,优级纯浓盐酸。

HCl标准溶液配制:用10 mL移液管移取8.5 mL浓盐酸(GR, $\rho=1.19\text{ g/mL}$),倒入1 000 mL容量瓶中,加水稀释至刻度,混均。

HCl标准溶液标定:将基准无水碳酸钠在250℃下烘干2 h,然后放入干燥器内备用。称取基准无水碳酸钠约0.15 g(精确至0.000 01 g)3份于200 mL烧杯中,加入50 mL水溶解,超声50 s。将电位滴定仪的电极插入此溶液中,按开始键进行标定。

按照电位滴定仪预设的程序用盐酸溶液滴定。滴定结束后读取曲线的等当点 E_{p_2} 。随同标定做空白实验。

盐酸标准滴定溶液的实际浓度按式(1)计算,结果保留至小数点后4位,

此结果为盐酸标准滴定溶液的浓度:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2 \times m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times 1\,000}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot (E_{p_2} - E_{p_b})} \quad (1)$$

式中:

c_{HCl} ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ ——碳酸钠的质量, g;

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ ——碳酸钠的摩尔质量, g/mol;

E_{p_2} ——滴定碳酸钠消耗的盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

E_{p_b} ——滴定空白溶液消耗的盐酸标准滴定溶液的体积, mL。

1.2 实验方法

将碳酸锂试样在250~260℃下烘干2 h,然后放入干燥器内,冷却至室温,备用。

准确称取0.10 g(精确至0.000 01 g)碳酸锂试样于200 mL烧杯中,加入50 mL水溶解样品,超声50 s,用全自动电位滴定仪滴定,记录滴定溶液体积 E_{p_2} ,随同试样做空白实验。

碳酸锂的含量以碳酸锂的质量分数 $\omega_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$ 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$\omega_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Li}_2\text{CO}_3} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot (E_{p_2} - E_{p_b})}{2 \times m_{\text{Li}_2\text{CO}_3} \times 1\,000} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

$\omega_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$ ——碳酸锂的含量, %;

c_{HCl} ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

$m_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$ ——碳酸锂的质量, g;

$M_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$ ——碳酸锂的摩尔质量, g/mol;

E_{p_2} ——滴定碳酸钠消耗的盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

E_{p_b} ——滴定空白溶液消耗的盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

2 结果与讨论

全自动电位滴定仪在动态滴定模式下,为了找到仪器的最佳工作状态,分别对仪器的滴定速度和开始平衡体积等进行了实验。同时,结合仪器的灵敏度和稳定性最佳匹配,使滴定时间小于200 s,对滴定液以及称样量进行了实验。

2.1 仪器的测定条件

2.1.1 滴定速度

考察了高、中、低不同滴定速度对测定结果的影响,结果发现,在三种滴定速度下的检测结果相差不

大,同时实验观察发现:在滴定仪采用动态滴定模式时,滴定仪会根据接收到的测量值自动调整滴定速度,滴定初始和等当点附近会自动减小滴定剂添加量和滴定速度。

因此为了节约时间和减小空气中二氧化碳带入量给结果带来的影响,宜选用最大加液速度。同样的道理,吸液速度也应选用最大吸液速度。

2.1.2 开始平衡体积

根据理论计算的滴定体积,考察了三个不同开

始平衡体积对测定结果的影响(如表 1),由表 1 可知:开始平衡体积在 5 mL 的时候,测定值较标准值略大,分析原因是较小的平衡体积延长了滴定时间,增加了空气中二氧化碳的带入量,因此使测定值略偏大;当开始平衡体积在 15 mL 的时候,仪器则检测不到第一个等当点,测定值也发生了较大的偏差。所以,开始平衡体积设定在第二个等当点 E_{p2} 的 1/3 处测定结果较佳,这样不仅节约了滴定时间,而且两个等当点都可以同时呈现。

表 1 平衡体积实验

Table 1 Tests of equation consistency

序号	称样量/g	平衡体积/mL	E_{p1} /mL	E_{p2} /mL	滴定时间/s	测定值/%	标准值/%
1	0.102 11	5	13.956 6	27.625 7	大于 200	99.95	
2	0.101 17	10	13.535 8	27.331 3	小于 200	99.81	99.83
3	0.101 21	15		27.046 2	小于 100	98.73	

2.1.3 滴定仪最佳工作参数

根据检测样品的含量及检测结果的准确性和精密密度,同时结合仪器灵敏度和稳定性,确定了仪器较佳的工作参数,如表 2 所示,按实验方法对样品进行测定,滴定曲线见图 1。

表 2 仪器最佳工作参数

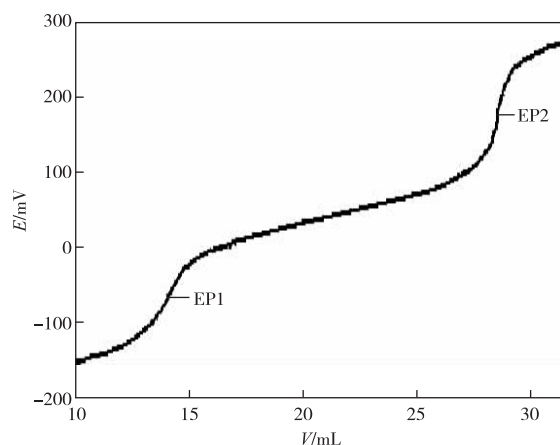
Table 2 Optimized instrument operating parameters

参数名称	设定数值	参数名称	设定数值
开始平衡体积/ mL	10	停止化学计量点 (等当点)个数	2
加液速度	最大值	化学计量点 (等当点)后的体积/mL	1
滴定模式	动态滴定	停止时间	关
停止体积/mL	100	吸液速度	最大值
最小递增/ μ L	10.00	化学计量点 (等当点)判断标准	20
最大递增	关	化学计量点 (等当点)确认	全部
信号漂移/ (mV $\cdot$ min ⁻¹)	26	最大等待时间/s	34
最小等待时间/s	0		

2.2 滴定液浓度和称样量实验

实验初期采用浓度为 0.1 mol/L 的盐酸滴定,分别称取 0.3 g(精确至 0.000 01 g)和 0.5 g(精确至 0.000 01 g)的样品进行滴定。实验过程中发现,由于滴定浓度较低导致滴定体积过大,延长滴定时间,增加空气中二氧化碳的带入量,从而使测定结果不理想。后来,采用浓度为 0.3 mol/L 的盐酸滴定,滴定液浓度过高,误差增大,从而导致重复性和准确度变差;通过多次实验比较不同浓度的滴定液和样品称样量,结合仪器的工作状态以及从环保的要求出发,最后确定滴定液的浓度为 0.1 mol/L,称样量

为 0.10 g(精确至 0.000 01 g)为较佳。



E_{p1} —第一个等当点; E_{p2} —第二个等当点

图 1 电位随滴定体积变化曲线

Figure 1 Titration curve.

2.3 精密度实验

选取 2 个不同品位的产品,按照设定的实验方法对样品中的碳酸锂含量分别进行 11 次平行测定。得到 11 个测定值,计算其平均值、标准偏差及相对标准偏差,结果见表 3,结果证明精密度满足分析要求。

表 3 方法精密度实验结果

Table 3 Precision tests of the method($n=11$) /%

样品 编号	测定值				平均值	标准 偏差 SD	相对标准 偏差 RSD
1#	99.81	99.85	99.89	99.80			
	99.77	99.76	99.90	99.88	99.83	0.049 2	0.049
	99.84	99.85	99.78				
2#	99.36	99.35	99.31	99.39			
	99.42	99.37	99.41	99.40	99.37	0.037 4	0.030
	99.32	99.33	99.39				

2.4 加标回收实验

由于目前还没有相应的碳酸锂标准样品,所以采取在样品中加入基准无水碳酸钠的方法进行加标回收实验,通过测定其中碳酸根的物质 的量来间接进行加标回收实验。对选定 1[#] 样品进行加标回收实验,所得碳酸根含量 n_1 需要乘以质量分数 0.998 3 进行加标回收;1)准确称取 0.10 g(精确至 0.000 01 g)碳酸锂试样 m_1 ;2)计算碳酸锂中的碳酸根的物质 的

量 n_1 ;3)Na₂CO₃加入量为加入的基准无水碳酸钠的质量 m_2 ;4)碳酸根加入量为加入基准无水碳酸钠中所含有的碳酸根的理论物质的量 n_2 ;5)测定碳酸根总量为自动滴定仪滴定出的碳酸锂和碳酸钠混合物中碳酸根的总物质的量 n ;6)计算加标回收率 η 。按照选定的实验方法进行加标回收实验,结果见表 4,计算公式按式(3)~(7)。结果显示加标回收率范围在 99.4%~100%,在合理的范围内,结果准确可靠。

表 4 碳酸根的加标回收实验
Table 4 Recovery tests for carbonate ions

样品编号	碳酸锂质量 m_1 /mg	碳酸根含量 $n_1^{1)}$	碳酸钠加入量 m_2 /mg	碳酸根加入量 $n_2^{1)}$	测定碳酸根总量 $n^{1)}$	回收率 $\eta/\%$
1	102.70	1.388	74.31	0.701	2.085	99.4
2	102.58	1.386	141.04	1.331	2.715	99.8
3	101.37	1.370	139.53	1.316	2.680	99.5
4	100.31	1.355	139.88	1.320	2.674	99.9
5	103.28	1.395	141.34	1.334	2.732	100
6	104.57	1.413	145.93	1.377	2.790	100

注:1)单位为 mmol。

2.5 方法比对

全自动电位滴定法和双指示剂滴定法的实验结果比对见表 5,两种方法的实验结果相差不大,但由于双指示剂滴定法的滴定体积读取精度不高、终点变化不敏锐和需要返滴定等缺点,在实际检测应用中往往满足不了准确度和精密度的需求。而采用全自动电位滴定法能够自动读取滴定体积以及依靠电位变化自动判断终点,消除人为和环境对终点颜色变化的影响,大大提高了读数的准确性,减少读数误差。

表 5 测定碳酸锂中的主成分含量
Table 5 Determination of the main components in lithium carbonate /%

样品编号	自动电位滴定法测定值	双指示剂法测定值
1	99.36	99.35
2	99.83	99.66

在实验过程中,从是否需要返滴定和样品需求量等方面对比了自动电位滴定法和双指示剂滴定法,具体对比结果见表 6。

表 6 两种方法对比
Table 6 Comparison of two methods

序号	项目	双指示剂法	自动电位滴定法
1	加液精度	0.05 mL	0.000 1 mL
2	搅拌方式	手摇(不均匀)	机械搅拌(恒定)
3	终点指示	指示剂(人眼判断)	电极(实时跟踪, 数学计算)
4	过程控制	人工	微机(程序控制)
5	是否需要返滴定	是	否(节约时间)
6	样品需求量及 滴定液体积	较大	较小(对环境更友好, 节约资源)

由表 6 可知,全自动电位滴定法不仅测定结果可靠、精密度更高,而且对环境更友好、节约资源。因此,不管是从结果准确性还是从效率上来看,全自动电位滴定法都更胜一筹。

3 结论

用全自动电位滴定仪,以盐酸标准溶液为滴定剂,测定锂电池原料碳酸锂中碳酸锂含量,方法较国家标准 GB/T 11064.1—2013 分析方法中酸碱滴定法,电位滴定法方便、快捷,同时该方法测定结果准确、可靠、精密度高,适合大批量样品快速分析。

参考文献

[1] YU H Y, ZHANG X F, JALBOUT A F. High-rate characteristics of novel anode Li₄Ti₅O₁₂/polyacene materials for Li-ion secondary batteries[J]. Electrochim Acta,2008,53(12):4200-4204.

[2] GROSJEAN C, MIRANDA P H, PERRIN M, et al. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews,2012,16(3):1735-1744.

[3] 于超,甘玉霞. 碳酸锂的应用与生产方法研究 [J]. 新疆有色金属,2007,1(1):100-104.

YU Chao, GAN Yuxia. Study on the application and production method of lithium carbonate[J]. Xinjiang Nonferrous Metals,2007,1(1):100-104.

[4] 陈奕,李永华,刘德敏. 电池级碳酸锂的生产及其应用[J]. 化工矿物与加工,2007,5(9):26-30.

- CHEN Yi, LI Yonghua, LIU Demin. Production and application of battery grade lithium carbonate [J]. Industrial Minerals and Processing, 2007, 5(9): 26-30.
- [5] 魏昊, 田欢, 张梦龙, 等. 电池级碳酸锂制备与提纯的研究进展 [J]. 现代化工, 2018, 38(8): 33-37.
- WEI Hao, TIAN Huan, ZHANG Menglong, et al. Research progress in preparation and purification of battery-grade lithium carbonate [J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(8): 33-37.
- [6] 李海平, 范晓芸. 标准溶液配制用碳酸锂纯物质中杂质含量的测定 [J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(2): 38-41.
- LI Haiping, FAN Xiaoyun. Determination of impurity elements in high purity Li_2CO_3 for preparation of Li standard solution [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(2): 38-41.
- [7] 王天壮, 张威, 台秀梅, 等. 洗衣粉中碳酸钠的测定—电位滴定法 [J]. 印染助剂, 2015, 32(7): 51-56.
- WANG Tianzhuang, ZHANG Wei, TAI Xiumei, et al. Determination of sodium carbonate in laundry powder by potentiometric titration method [J]. Textile Auxiliaries, 2015, 32(7): 51-56.
- [8] 全国有色金属标准化技术委员会. 碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第 1 部分 碳酸锂量的测定 酸碱滴定法: GB/T 11064. 1—2013 [S]. 北京: 中国标准出版社 2013.
- National Non-ferrous Metal Technical Committee. Methods for chemical analysis of lithium carbonate, lithium hydroxide monohydrate and lithium chloride-Part 1: Determination of lithium carbonate content-Acid-alkali titrimetric method: GB/T 11064. 1—2013 [S]. Beijing: China Standard Press, 2013.
- [9] 杨春林. 全自动电位滴定法测定镍钴锰酸锂中残余的碳酸锂含量 [J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(1): 4-7.
- YANG Chunlin. Determination of residual lithium carbonate in nickel cobalt lithium manganate by automatic potentiometric titration method [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(1): 4-7.
- [10] 马兵兵. 自动电位滴定法测定工业碳酸钠中氯化钠含量 [J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(2): 53-55.
- MA Bingbing. Determination of sodium chloride in sodium carbonate by automatic potentiometric titration [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(2): 53-55.
- [11] 马德起, 韩娟, 胡德新, 等. 自动电位滴定仪测定锰矿石中全锰量 [J]. 冶金分析, 2012, 32(8): 70-74.
- MA Deqi, HAN Juan, HU Dexin, et al. Determination of total manganese in manganese ore by automatic potentiometric titration [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(8): 70-74.