

文章编号:1673-9981(2013)03-0208-03

红外碳硫分析仪测定 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 中的硫酸根含量

谢明宏,谭静进,陈彩娟,罗 茜

广东邦普循环科技股份有限公司,广东 佛山 528244

摘 要:介绍了采用红外碳硫分析仪测定锂离子电池正极材料 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 中硫酸根含量的方法,对电阻炉的炉温和保温时间对测定结果的影响进行了实验,并对红外碳硫仪测定结果的精密度进行了分析.结果表明,在 550 °C 的电阻炉,保温 30 min 的条件下对试样进行预处理,消除干扰测定结果的 OH^- 后再用红外碳硫分析仪测定 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 中硫酸根的含量,测试结果的相对标准偏差 $\text{RSD} \leq 1.18\%$. 本法与硫酸钡重量法的测试结果吻合.

关键词:红外碳硫分析仪; $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$;硫酸根

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

$\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 是锂离子电池正极材料的主要成分,由于在生产过程中会用到硫酸盐^[1],产品中有可能残留硫酸根等杂质,这些杂质会影响锂离子电池的充放电循环次数,降低电池容量.因此,准确快速地测定 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 中硫酸根的含量,是判定产品质量的重要依据.

硫酸根离子的常规测试方法有重量法和滴定法等,这些方法操作繁杂、费时或需对样品进行复杂的化学处理.红外碳硫仪高频炉的加热温度可达 1700 °C,可使试样中的硫释放完全,检出限低,灵敏度高,测量范围大 ($w(\text{S}): 0 \sim 0.50\%$),而且操作快捷、简便^[2],但由于样品中存在 OH^- 离子,若直接采用红外碳硫仪进行测试会影响硫的测定结果.为消除 OH^- 对测试结果的干扰,先将 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 置于管式电阻炉中加热生成 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}$,再用红外碳硫仪测定 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}$ 中的硫含量,然后通过公式计算出 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 中的硫酸根含量.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

瓷舟:在 550 °C 的管式电阻炉中烘烤 30 min.陶瓷坩埚:于 1200 °C 的马弗炉中灼烧,冷却至室温后,置于干燥皿中备用.钨粒助溶剂(湖北江帆硬质合金有限公司产, $w(\text{S}) < 0.0006\%$).纯铁助溶剂(本溪钢铁(集团)有限责任公司产, $w(\text{S}) < 0.0006\%$).标准样品:铸造生铁(冶金工业部钢铁研究总院产, YSBC11005-95, $w(\text{S}) = 0.048\%$);铸铁(鞍山钢铁有限公司, YSB13015-94, $w(\text{S}) = 0.233\%$).上海锦屏仪器仪表有限公司生产的 SSX2-8-16 箱式电炉(配控制台),功率 8 kW,工作温度 1600 °C.洛阳市西格马仪器制造有限公司生产的 SGM-T40/13 管式电阻炉,功率 2 kW,最高温度 1300 °C.四川旌科仪器制造公司生产的 CS878 高频红外碳硫分析仪.

1.2 工作条件

高频加热功率 2.5 kW, $w(\text{O}_2) \geq 99.999\%$,氧气流量 3.0 L/min,分析时间 35 s.

收稿日期:2013-05-04

作者简介:谢明宏(1986-),男,广西桂林人,大专.

1.3 实验方法

称取 5.000 g 试样,置于干燥的瓷舟中,将瓷舟放入预热至 550 °C 的管式电阻炉内,保温 30 min,取出瓷舟并放入干燥皿中冷却至室温,称量反应后试样的质量,计算烧失率。

碳硫仪开机、预热、检漏,使仪器处于工作状态。

空白试验:称取 0.30 g 纯铁和 1.00 g 钨粒助溶剂^[3]置于预先处理过的陶瓷坩埚中,按仪器分析步骤操作,测出空白值。

校正实验:由于没有与试样类似的标准试样,因此选择含硫量相近的铸造生铁(YSBC11005-95)和铸铁(YSB13015-94)进行校正,得出新的校正系数,然后再进行试样分析。

测定:称取 0.300 g $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}$ 试样,置于预先处理过的陶瓷坩埚中,加入 0.30 g 纯铁和 1.00 g 钨粒助溶剂^[4],按仪器分析步骤进行测定。

1.4 计算

由式(1)和式(2)计算出 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 中硫酸根的质量分数 $w(\text{SO}_4^{2-})$ 。

$$w(\text{SO}_4^{2-}) = [1 - w(\text{烧失率})] \times \frac{w(\text{S}) \times 2.9959 \times 100\%}{w(\text{S}) \times 2.9959 \times 100\%}, \quad (1)$$

$$w(\text{烧失率}) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% . \quad (2)$$

式(1)和式(2)中, m_0 —称取的 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 质量, g; m_1 —经管式电阻炉反应后产生的 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}$ 的质量, g; $w(\text{S})$ —红外碳硫仪测定的 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}$ 中硫的质量分数; 2.9959—换算因数。

2 结果与讨论

2.1 电阻炉炉温对烧失率及测定结果的影响

分别称取 5.00 g 试样置于干燥的瓷舟中,将瓷舟放入预热至 200 °C 的管式电阻炉中并以 50 °C/30 min 的升温速率升温至 750 °C.反应完成后取出瓷舟冷却至室温,按试验步骤操作,电阻炉炉温对烧失率及测定结果的影响如图 1 所示.由图 1 可知,当炉温为 450~650 °C 时,烧失率保持稳定,表明此时样品中的氢氧化物已完全反应生成氧化物,继续升高炉温,会出现脱氧现象,烧失率又略有增高;当炉温较低时,受 OH^- 离子的干扰,硫酸根的测定结果偏低,而当炉温过高时硫酸根会分解成三氧化硫或二氧化硫,也会使测定结果偏低.由图 1 可知,最佳炉温为 500~600 °C,本法取 550 °C 作为管式电阻炉的反应温度。

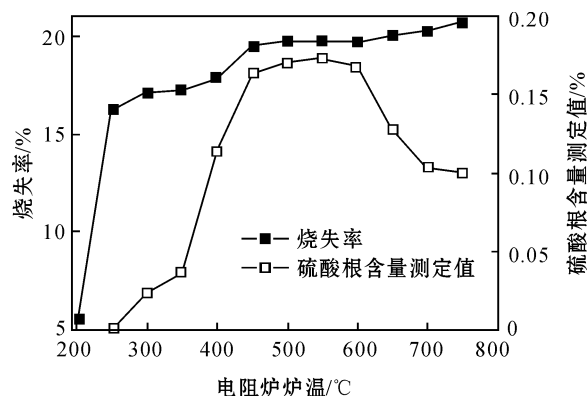


图 1 电阻炉炉温对烧失率及硫酸根含量测定值的影响
Fig.1 The effect of baking temperature on the burning loss rate and sulfate radical content value's determination

2.2 保温时间对烧失率及测定结果的影响

分别称取 5.000 g 试样置于干燥的瓷舟中,将瓷舟放入预热至 550 °C 的管式电阻炉中,保温 5~45 min.按实验步骤操作,烧失率及硫酸根含量的测定值与保温时间的关系如图 2 所示.由图 2 可知,当保温时间超过 25 min 后,烧失率和硫酸根含量的测定值保持稳定,因此,选取 30 min 作为保温时间较适宜。

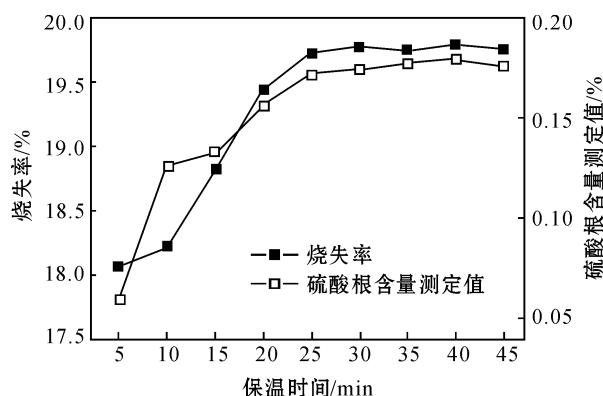


图 2 反应时间对烧失率及硫酸根含量测定结果的影响
Fig.2 The effect of the reaction time on the burning loss rate and determination result

2.3 样品分析结果与误差统计

取 3 份湖南邦普循环科技有限公司生产的 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 产品,分别记为试样 1~3 号.在每组试样中再分别称取 8 份 5.00 g 试样置于干燥的瓷舟中,将瓷舟放入预热至 550 °C 的管式电阻炉中,保温 30 min,取出冷却至室温,按试验步骤操作,测定每个试样的硫酸根含量.结果列于表 1.由表 1 可见,测定结果稳定性好, $\text{RSD} \leq 1.18\%$ 。

表 1 样品分析结果与误差统计
Table 1 Analysis results of sample and error statistics

| 试样编号 | 测定结果 $w(\text{SO}_4^{2-})/\%$ | 平均值 $w(\text{SO}_4^{2-})/\%$ | 标准偏差 S | 相对标准偏差 $\text{RSD}/\%$ |
|------|---|------------------------------|----------|------------------------|
| 1 | 0.251,0.254,0.256,0.249,0.258,0.253,0.257,0.254 | 0.254 | 0.003 | 1.18 |
| 2 | 0.311,0.318,0.314,0.311,0.316,0.317,0.315,0.314 | 0.314 | 0.003 | 0.95 |
| 3 | 0.266,0.264,0.261,0.268,0.263,0.267,0.264,0.263 | 0.264 | 0.002 | 0.76 |

2.4 测定结果对比

分别采用硫酸钡重量法 GB/T13025.8—91^[4]和本法,测定同一试样中硫酸根的含量,测定结果列于表 2.由表 2 可见,本法的测定结果与硫酸钡重量法测定结果吻合.

表 2 本法与重量法测定结果
Table 2 Determination of results using this method and gravimetric method

| 试样编号 | 测定结果 $w(\text{SO}_4^{2-})/\%$ | |
|------|-------------------------------|--------|
| | 本法 | 硫酸钡重量法 |
| 1 | 0.254 | 0.250 |
| 2 | 0.314 | 0.317 |
| 3 | 0.264 | 0.267 |

3 结 论

将试样先置于电阻炉中在 550 ℃,30 min 的条件下预处理,消除干扰测定结果的 OH⁻后再用红外

碳硫分析仪测定 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 中硫酸根的含量,测试结果的相对标准偏差 $\text{RSD}\leq 1.18\%$,且与硫酸钡重量法的测定结果吻合,因此,本法是一个能够准确、稳定、简便地测定 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 中硫酸根含量的方法,可满足生产中对分析检测的要求.

参考文献:

[1] 向小春,刘兴泉,刘宏基,等.烧结温度对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电化学性能的影响[J].电池,2012,42(4):189-192.
[2] 傅明,陈新焕,杨万彪,等.高频-红外碳硫仪快速测定碳化钨中碳和硫[J].理化检验—化学分册,2003,39(7):426-427.
[3] 姜翠霞.红外碳硫仪生铁硫分析最佳工作点的研究[J].浙江冶金,2010,5(2):21-22.
[4] 罗尚勉,刘梅蓉,侯翠云.GB/T13025.8-91 制盐工业通用试验方法硫酸根离子测定[S].北京:中国标准出版社,1992.

Determination of sulfate in $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ by infrared absorption carbon-sulfur analyzer

XIE Minghong,TAN Jingjin,CHENG Caijuan,LUO Qian
Foshan Brunp Recycling Technology Co.,Ltd.,Foshan 528244,China

Abstract: The experiment is performed using infrared absorption carbon-sulfur analyzer to determine the sulfate in the $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ and the temperature of resistance furnace and holding time affecting the determination results are investigated. The precision of the determination results for infrared absorption carbon-sulfur analyzer is analyzed. The results indicated that the RSD is equal to or less than 1.18% when the sample is pre-treated at 550 ℃ for 30min in resistance furnace, eliminating the influence of OH⁻ on the determination results first, then using infrared absorption carbon-sulfur analyzer to determine the sulfate in the $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$. The determination results using this method is the same as using barium sulfate weight method.

Key words: infrared absorption carbon-sulfur analyzer; $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$; sulfate