

# 碳复合磷酸铁锂中总磷含量测定方法研究

邹小芬\*

(福建紫金矿冶测试技术有限公司, 龙岩 364204)

**摘要: 目的** 本文旨在研究直接除碳重量法测定碳复合磷酸铁锂中总磷含量。**方法** 采用高氯酸分解试样并同时除去样品中的碳后, 在酸性介质中, 正磷酸根与喹钼柠酮沉淀剂反应生成黄色磷钼酸喹啉沉淀, 经过滤、洗涤、干燥、称量, 即可求出磷含量。**结果** 高氯酸消解除碳, 样品消解完全且清亮, 减少了过滤除碳步骤, 通过优化条件试验, 对该方法进行了精密度和准确度试验, 其相对标准偏差 (Relative Standard Deviation, RSD) 小于 0.2%, 加标回收率为 98.4%~101.1%。该方法最大的优点在于碳在消解过程中直接除去, 消除了碳包裹对磷测定的影响, 不需要过滤除碳, 缩短了操作流程, 分析时间短, 高含量磷用经典重量法测定, 其精密度和准确度高, 能为生产提供快速准确的结果。**结论** 本法适用于快速准确测定碳复合磷酸铁锂中总磷含量的。

**关键词:** 高氯酸; 磷酸铁锂; 总磷

## Study on determination of total phosphorus content in carbon complex lithium iron phosphate

ZOU Xiao-Fen\*

(Fujian Zijin Mining & Metallurgy Test Technology Co., Ltd., Longyan 364204, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the determination of total phosphorus in carbon compound lithium iron phosphate by direct carbon removal gravimetric method. **Methods** After the sample was decomposed by perchloric acid and the carbon in the sample was removed at the same time, the yellow quinoline phosphomolybdate was precipitated by the reaction of orthophosphoric acid with the precipitant quinomolymonone in the acidic medium. The phosphorus content could be obtained by filtration, washing, drying and weighing. **Results** The carbon removal by perchloric acid was complete and clear, and the steps of filter and carbon removal were reduced. The precision and accuracy tests of the method were carried out by optimizing the conditions. The relative standard deviation (RSD) of the method was less than 0.2%, and the recovery rate of standard addition was 98.4% ~ 101.1%. The biggest advantage of this method is that carbon is directly removed in the digestion process, eliminating the influence of carbon encapsulation on phosphorus determination, no need to filter carbon removal, shorten the operation process, short analysis time, high content of phosphorus is determined by classical gravimetric method, which has high precision and accuracy, and can provide rapid and accurate results for production. **Conclusion** This method is suitable for the rapid and accurate determination of total phosphorus in carbon complex lithium iron phosphate.

**KEY WORDS:** perchloric acid; lithium iron phosphate; total phosphorus

\* 通信作者: 邹小芬, 工程师, 主要研究方向为化学分析。E-mail: 961908109@qq.com

\*Corresponding author: ZOU Xiao-Fen, Engineer, Fujian Zijin Mining & Metallurgy Test Technology Co., Ltd., Longyan 364204, China. E-mail: 961908109@qq.com

## 0 引言

磷酸铁锂因具有原料源广、成本低、无环境污染、循环性好、热稳定性好等突出优点, 现广泛作为动力型锂离子电池的正极材料, 然而磷酸铁锂自身的 Li<sup>+</sup> 扩散系数和电子电导率较小, 通常需要在其表面包覆碳及掺杂金属离子等以改善其高倍率充放电性能<sup>[1-5]</sup>。

碳包覆的碳源对磷酸铁锂的性能有重要影响。针对碳包覆的结构方面, 首次设计了核壳-网状结构的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合结构。所制备的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合结构由具有完整均匀的碳包覆层的球形 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒和交联成网的纳米碳片组成, 具有高的比表面积和少量的孔结构。这种结构形成更多电子导电通道, 增加了活性材料与电解液的充分接触, 缩短了锂离子的扩散距离, 因而具有良好的电化学性能, 特别是优越的高倍率循环性能<sup>[6]</sup>。

碳包覆导致测定样品溶解时无法判断磷元素是否能够完全溶出。总磷含量对磷酸铁锂性能发挥影响较大, 在科研、生产和质量控制中均需要进行测定, 测定磷含量通常可采用比色法、重量法<sup>[5-9]</sup>、滴定法<sup>[10]</sup>、ICP-OES 法<sup>[11-15]</sup>等方法检测。比色法大多适用于低磷样品, 容量法适用范围小, 重量法因操作简单被用作磷含量的常用测定方法<sup>[1-4]</sup>, 无论是重量法还是 ICP-OES 法均需要消除碳的影响。对于样品消解, 现有标准及文献中多采用盐酸-微波消解或减压抽滤、常压过滤的方式对样品中的碳单质进行分离。行业标准<sup>[7]</sup>YS/T 1028.3—2015《磷酸铁锂化学分析方法 第3部分: 磷量的测定 磷酸喹啉称量法》采用盐酸分解样品, 过滤除碳, 操作过程繁杂, 分析时间长, 不能满足生产需求。目前有文献报道采用高氯酸消解-ICP-OES 测定磷酸铁锂中的锂、铁、磷<sup>[11]</sup>, 样品消解仅使用高氯酸一种试剂, 操作便捷, 样品中的碳单质被完全消解。但该方法测定高含量磷, 稀释倍数大, 设备波动影响, 结果准确度和精密度较差。因此, 亟需研究一种快速准确测定碳复合磷酸铁锂中总磷的分析方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂

除非另有说明, 在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

主要试剂包括: 高氯酸(优级纯); 硝酸( $\rho \approx 1.42$  g/mL); 硝酸(1+1); 喹钼柠酮试剂[溶液 A——称取 70 g 二水合钼酸钠于 400 mL 烧杯中, 用 100 mL 水溶解; 溶液 B——称取 60 g 一水合柠檬酸于 1000 mL 烧杯中, 用 150 mL 水溶解, 加入 85 mL 硝酸(1+1); 溶液 C——将溶液 A 加到溶液 B 中, 混匀; 溶液 D——将 35 mL 硝酸和 100 mL 水在 400 mL 烧杯中混匀, 加 5 mL 喹啉; 溶液 E——将溶液 D 加到溶液 C 中, 混匀, 静置过夜,

用玻璃砂芯坩埚或滤纸过滤, 于滤液中加入 280 mL 丙酮, 用水稀释至 1000 mL, 贮存于聚乙烯瓶中, 置于暗处, 避光避热]。

### 1.2 试料

(1) 试样粒度应不大于 0.1 mm。

(2) 试样应在 100~105℃ 烘 1 h 后, 置于干燥器中冷却至室温。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 空白试验

随同试料做空白试验。

#### 1.3.2 试样分解

称取 0.2 g (精确至 0.0001 g) 试样于 250 mL 烧杯中, 加入 5 mL 高氯酸, 盖上表面皿, 于电热板上加热分解至溶液清亮, 取下冷却至室温, 用水冲洗表面皿后转移至 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。

#### 1.3.3 沉淀

移取 25 mL 溶液(1.3.2), 置于 250 mL 烧杯中, 加入 10 mL 硝酸(1+1), 加水稀释至约 75 mL, 加热至微沸, 取下, 加入 40 mL 喹钼柠酮溶液, 盖上表面皿置于 80℃ 恒温水浴锅中, 保温 30 min 后, 静置冷却至室温。

用预先干燥至质量恒定的玻璃砂芯坩埚抽滤, 先将上层清液过滤完, 然后用 25 mL 水洗涤沉淀, 用倾泻法将沉淀上层清液沿棒小心转入玻璃砂芯坩埚内, 如此重复直至将沉淀完全转移至坩埚中, 再用水洗涤沉淀 5~6 次。将玻璃砂芯坩埚连同沉淀置于 (180±2)℃ 烘箱内 1 h, 干燥至质量恒定, 置于干燥器冷却 30 min, 称重。

#### 1.3.4 分析结果的计算

磷的质量分数以  $\omega$  计, 数值以 % 表示, 按公式计算:

$$\omega(P)\% = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \times 0.0140 \times 100}{m \times 25} \times 100$$

式中:

$m_1$ —磷酸喹啉沉淀和坩埚的质量(g);  $m_2$ —坩埚的质量(g);  $m_3$ —空白试验沉淀和空坩埚的质量(g);  $m_4$ —空白试验坩埚的质量(g);  $m$ —样品的质量(g); 0.0140—磷酸喹啉换算成磷的系数。所得结果表示至小数点后两位。

## 2 结果与分析

### 2.1 高氯酸加入量试验

磷酸铁锂的碳含量一般在 1.2%~1.5%, 按上述实验步骤, 对磷酸铁锂 1# 样品进行高氯酸除碳效果试验, 分别加入 2、3、5、7 mL 高氯酸, 结果见表 1。试验现象和数据结果表明, 加入 2 mL、3 mL 高氯酸除碳效果慢且容易蒸干, 加入 5 mL、7 mL 高氯酸后样品分解速度快且清亮。本法选择高氯酸加入量为 5 mL。

表1 高氯酸加入量试验结果  
Table 1 Test results of perchloric acid addition

样品编号	高氯酸加入量 (mL)	磷测定结果 (%)	平均值 (%)
磷酸铁锂 1#	2	19.45, 19.48, 19.52, 19.44	19.47
	3	19.51, 19.46, 19.49, 19.52	19.50
	5	19.53, 19.53, 19.51, 19.54	19.53
	7	19.54, 19.49, 19.50, 19.52	19.51

## 2.2 沉淀剂加入量试验

按上述实验步骤,对磷酸铁锂 1# 样品进行沉淀剂加入量试验,分别加入 20、30、40、50 mL 喹钼柠酮沉淀剂,结果见表 2。结果表明,加入 20 mL 喹钼柠酮溶液沉淀剂结果偏低,磷的测定值随沉淀剂加入量增加而增加;当沉淀剂加入量达到 30 mL

后,继续增加沉淀剂用量,磷的测定值不再增加,此时磷酸根定量沉淀完全。为了保证测定不同样品时,沉淀剂能将磷酸根完全沉淀,通常使沉淀剂过量 20%,同时为了避免浪费,试验选择沉淀剂的加入量为 40 mL。

表2 沉淀剂加入量试验结果  
Table 2 Test results of the amount of precipitant added

样品编号	沉淀剂加入量 (mL)	磷测定结果 (%)
磷酸铁锂 1#	20	18.75
	30	19.48
	40	19.53
	50	19.50

## 2.3 陈化时间的选择

按上述实验步骤,考察不同陈化时间对测定的影响。对同一个样品消解完后,同时取四份样品,在 80°C 下加入相同沉淀剂后,分别放置 0.5、1、1.5、2 h 后再过滤。结果表明:四份结果无差异,说明在 80°C 下加入沉淀剂,化学反应可在较短时间内完成,因此放置时间对测定没有显著影响。

## 2.4 沉淀干燥时间试验

按上述实验步骤,对磷酸铁锂 1# 样品进行沉淀干燥时间试验,对沉淀进行 30 min、45 min、1 h、2 h 烘样,结果见表 3,试验结果表明,沉淀干燥 30 min 未达到质量恒定,沉淀干燥 45 min 基本趋于质量恒定,沉淀干燥 1 h 和 2 h 达到质量恒定,所以本法选择干燥时间为 1 h。

表3 沉淀干燥时间试验结果  
Table 3 Results of precipitation drying time test

样品编号	沉淀干燥时间	磷测定结果 (%)
磷酸铁锂 1#	30 min	19.75
	45 min	19.55
	1 h	19.50
	2 h	19.51

## 2.5 精密度试验

按上述实验步骤,对磷酸铁锂 1#、2#、3# 样品进行精密度试验,每个样品平行测定 11 份结果,结果见表 4,方法的相对

标准偏差 (RSD) 在 0.11%~0.17% 之间。结果表明,采用该方法测定磷酸铁锂中总磷,其精密度好。

表4 精密度试验结果  
Table 4 Precision test results

样品编号	磷测定结果 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
磷酸铁锂 1#	19.55, 19.53, 19.54, 19.55, 19.59, 19.52, 19.57, 19.56, 19.51, 19.56, 19.60	19.55	0.14
磷酸铁锂 2#	19.60, 19.59, 19.61, 19.62, 19.60, 19.64, 19.63, 19.61, 19.58, 19.57, 19.62	19.61	0.11
磷酸铁锂 3#	19.50, 19.62, 19.54, 19.58, 19.56, 19.59, 19.54, 19.57, 19.55, 19.60, 19.56	19.56	0.17

## 2.6 准确度试验

准确称取磷酸铁锂 1#、2#、3# 样品各 2 份, 分别加入 20.0 mg 和 40.0 mg 的磷, 按上述实验步骤, 进行全过程的加

标回收试验, 结果见表 5。数据结果表明, 磷的加标回收率为 98.4%~101.1%, 表明该方法测定磷酸铁锂中总磷, 其准确度高, 满足实验室要求。

表 5 加标回收试验结果

Table 5 Results of recovery test with added standard

样品编号	本底值 (mg)	加标量 (mg)	测得总量 (mg)	回收率 (%)
磷酸铁锂 1#	39.10	20.0	59.06	99.8
		40.0	79.52	101.1
磷酸铁锂 2#	39.22	20.0	58.89	98.4
		40.0	78.90	99.2
磷酸铁锂 3#	39.12	20.0	59.21	100.5
		40.0	78.80	99.2

## 2.7 方法比对试验

采用行业标准 YS/T 1028.3—2015 与本法进行比对试验, 实际检测过程发现, 行业标准检测总磷其结果与本法相比偏低,

因此对过滤后的残渣进行补正试验, 结果见表 6, 结果表明本法结果与行业标准残渣补正后总磷结果一致, 说明本法测定磷酸铁锂中总磷, 其结果准确度高, 进一步表明该方法准确、可靠。

表 6 方法比对试验结果

Table 6 Results of method comparison test

样品编号	YS/T 1028.3—2015 (%)	残渣中磷含量 (%)	残渣补正结果 (%)	本法 (%)
磷酸铁锂 1#	19.15	0.36	19.51	19.55
磷酸铁锂 2#	19.19	0.44	19.63	19.61
磷酸铁锂 3#	19.08	0.49	19.57	19.56

## 3 结论

本文采用高氯酸对样品进行消解, 重量法测定碳复合磷酸铁锂中磷含量。对高氯酸用量、沉淀剂用量、沉淀干燥时间、精密密度、准确度进行验证, 其相对标准偏差 (RSD) 小于 0.2%, 加标回收率为 98.4%~101.1%, 本法克服了碳包裹不能完全消解导致结果偏低的缺点。采用高氯酸进行前处理, 具有简单快速、准确度高优点, 适合于科研和生产的快速检测。

## 参考文献

- [1] 袁梅梅, 徐汝辉, 姚耀春. 锂离子电池正极材料  $\text{LiFePO}_4$  的表面碳包覆改性研究进展 [J]. 材料导报, 2020, 34(10): 19061-19066.
- [2] 张宁, 刘永畅, 陈程成, 等. 磷酸铁锂表面碳包覆研究进展 [J]. 电化学, 2015, 21(03): 201-210.
- [3] 刘兴亮, 杨茂萍, 冯家琰, 等. 杂质元素对磷酸铁锂材料及电芯影响的研究进展 [J]. 金属功能材料, 2021, 28(04): 20-28.
- [4] 王甲泰, 赵段, 马莲花, 等. 锂离子电池正极材料磷酸铁锂的研究进展 [J]. 无机盐工业, 2020, 52(04): 18-22.
- [5] 谢英豪, 余海军, 黎俊茂, 等. 重量法测定碳包覆磷酸铁锂中磷的含量 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2015, 51(08): 1090-1092.
- [6] 邢玉涛. 碳包覆磷酸铁锂正极材料的制备及其电化学性能研

究 [D]. 清华大学, 2014.

- [7] 磷酸铁锂化学分析方法 第 3 部分: 磷量的测定 磷钼酸喹啉重量法: YS/T 1028.3—2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [8] GB/T 10512—2008 硝酸磷肥中磷含量的测定磷钼酸喹啉重量法 [S]. 中国标准出版社, 2008
- [9] GB/T 1871.1—1995 磷矿石和磷精矿中五氧化二磷含量的测定磷钼酸喹啉重量法和容量法 [S]. 国家技术监督局, 1996.
- [10] 王晓艳, 王星, 王玉峰.  $\text{LiFePO}_4$  化学成分测定 [J]. 电源技术, 2006, 30(09): 764-767.
- [11] 白晓艳, 马小利, 张超, 等. ICP-OES 法测定磷酸铁锂中锂铁磷的分析方法 [J]. 电源技术, 2015, 39(08): 1641-1642.
- [12] 张斌彬, 李景滨, 王世宁, 等. 高氯酸消解-ICP-OES 测定碳复合磷酸铁锂中的锂、铁、磷 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(09): 2703-2709.
- [13] 白晓艳, 马小利, 杨容, 等. ICP-AES 法测定磷酸铁锂中杂质元素的分析方法 [J]. 电源技术, 2016, 40(01): 41-43.
- [14] 柯雅真. 电感耦合等离子体发射光谱法测定磷酸铁锂中的铁、磷 [J]. 化学分析计量, 2022, 31(11): 22-26.
- [15] 谭立志, 时振伟, 王星. ICP-OES 法快速测定  $\text{LiFePO}_4$  中锂铁磷三元素及掺杂元素 [J]. 电源技术, 2010, 34(10): 1080-1081.

## 作者简介

邹小芬, 工程师, 主要研究方向为化学分析。