

六氟磷酸锂的水分测定

李 雯^{1,2}, 凌宝萍^{1,2}, 杜秀月²

(1. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要:六氟磷酸锂是锂离子电池电解液材料中应用最为广泛的一种, 水含量的多少对其品质好坏有着决定性作用, 在此介绍了用卡尔·费休法来测定电解质材料六氟磷酸锂中的水分, 方法简便、准确, 结果满意。
关键词:卡尔·费休法; 双组元无吡啶卡尔·费休试剂
中图分类号: O614.11 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2004)03-0016-04

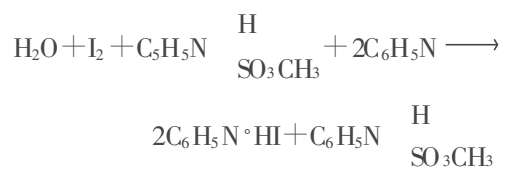
六氟磷酸锂作为锂离子电池的电解质材料, 因具有较高的电导率, 而被广泛应用^[1], 目前对六氟磷酸锂的分析研究, 常见的是对六氟磷酸根的测定, 如: 重量法、极谱法和分光光度法^[2~4]。另外, 使用傅立叶红外光谱仪和¹³C、¹⁹F、³¹P核磁共振仪对其结构性质进行分析^[5~6], 但对六氟磷酸锂的水分测定方法却未见文献报道。

物质中水分含量对其品质有十分重要的影响, 尤其LiPF₆极易水解变质, 另外, 以LiPF₆为电解液的电池性能与水含量也有着密切关系, 水是质子性化合物, 在电池初放电过程中, 破坏SEI膜的稳定性, 降低Li⁺的传导性, 与LiPF₆发生反应, 造成氢氟酸含量升高, 恶化电池性能, 故水含量是LiPF₆产品质量标准中的一项重要技术指标, 本文采用卡尔费休法测定水分含量。

半个多世纪以来, 卡尔费休法已成为世界公认的微量水分测定的经典方法, 它利用卡尔·费休试剂遇水变色的特点进行分析。卡尔·费休试剂是一种由碘、吡啶、二氧化硫和甲醇配制而成的棕色液体。在水分测定过程中, 甲醇中活泼氢先和二氧化硫反应生成甲基亚硫酸阴离子, 生成的甲基亚硫酸阴离子被碘氧化成甲基

硫酸阴离子, 这一反应需耗水, 这就是用以测定样品中水分的依据。

反应方程式如下:



反应滴定时可借助溶液由浅黄色变为琥珀色来判断终点, 也可以用电位法确定等当点^[7]。国家标准GB606-88规定了用卡尔费休法是测量微量水的通用方法, 适用于部分固体和液体有机试剂中游离水或结晶水的测定, 但不适用于能与卡尔费休试剂的主要成分反应并生成水的样品以及能还原碘或氧化碘化物的样品中水分的测定; 此外, 卡尔费休法还可用于校准核磁共振波谱法、近红外光谱法及其它仪器分析法测定所得的水分含量的结果。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

UNIlab手套箱, 德国布劳恩公司; 卡尔·费

休滴定仪, 美国 cole—PARMER 公司; KFR—T02 双组元无吡啶卡尔·费休试剂滴定强度 $\geq 5\text{mgH}_2\text{O/mL}$; 乙腈, 分析纯, 含量 $\geq 98\%$, 山东省禹王实业总公司化学试剂厂; 甲醇, 分析纯, 含量 $\geq 99.5\%$, 天津化学试剂有限公司; 分子筛, 5A, 上海恒大; 高纯水。

1.2 试剂的预处理

蒸馏甲醇。将在 400°C 焙烧 3h 的 5A 分子筛加入圆底烧瓶中与甲醇共煮, 回收 $60\sim 64^\circ\text{C}$ 馏出液。

1.3 试验方法

1.3.1 测定乙腈的水分

将卡尔·费休滴定仪连接好, 检查气密性是否良好, 使用鼓气装置将卡尔·费休试剂注入滴定管中, 无水甲醇作为溶剂, 加入反应瓶中, 要求浸过电极即可, 打开磁力搅拌器, 观察电极指针所在区域, 若在含水的黄色区域, 则要滴加少量卡尔·费休试剂, 使指针指到无水的褐色区域, 若指针在无水的褐色区域则可直接开始试验。加 $10\mu\text{L}$ 高纯水, 缓慢滴加卡尔·费休试剂使指针指到无水的褐色区域 B 处, 记录读数。之后, 注入定量的乙腈, 加试剂滴定到终点, 记录读数。

1.3.2 测定六氟磷酸锂的水分

以乙腈为溶剂, 加入反应瓶要求浸过电极即可, 打开磁力搅拌器, 观察电极指针所在区域, 若在含水的黄色区域, 则要滴加少量卡尔·费休试剂, 使指针指到无水的褐色区域, 若指针在无水的褐色区域则可直接开始试验。加入 $10\mu\text{L}$ 高纯水, 缓慢滴加卡尔·费休试剂使指针指到无水的褐色区域 B 处, 记录读数。得到高纯水所耗试剂的读数之后, 在分析天平上准确称取一定量(精确到 0.0001 g) 六氟磷酸锂, 加入反应瓶中, 滴加试剂, 直到指针指到 B 处的终点位置时, 记录读数。

2 结果与讨论

2.1 试剂和溶剂的选择

通常对于锂电池电解液水分的控制指标其

质量分数为 50×10^{-6} , 测定的关键在于卡尔·费休试剂和样品溶剂的选择, 有研究表明本试验中所用的双组分无吡啶卡尔·费休试剂具有反应速度快, 滴定时间短, 终点稳定, 结果准确等优点^[8], 符合测定要求。

合适的溶剂不但要能完全溶解样品, 并使卡尔·费休反应按化学计算量进行, 且要有一个明确的终点。乙腈具有很好的稳定性, 不易被氧化或还原, 且对六氟磷酸锂有很好的溶解性; 此外, 乙腈可与主反应所得产物碘化氢发生加成反应, 由于主反应是一可逆的氧化还原反应, 碘化氢的减少使反应向正方向进行, 有利于反应的顺利进行, 故测定六氟磷酸锂水分时用乙腈替代甲醇作为溶剂。

2.2 终点的确定

为确保测量准确度, 滴加卡尔·费休试剂时, 电极指针由黄色含水区到褐色无水区时, 确定滴定终点, 此后每次滴定终点都必须在同一位置 B 处。

2.3 反应时间的影响

在手套箱外进行该试验时必须控制好操作时间, 若时间过长, 空气中的水分会影响测定结果, 电解指针将在无水区和含水区之间摆动。

2.4 样品用量的影响

若待测样品的含水量极少, 为减小误差, 必须适当增大样品的加入量。

2.5 样品测定

将试验所得数据, 按式(1)计算待测样品中水分含量 V

$$V=V_1T/T_1$$
 (1)

V_1 : 高纯水的耗量; T_1 : 高纯水所耗卡尔·费休试剂的量; T : 待测样品所耗卡尔费休试剂的量

按式(2)计算待测样品中水分的质量分数 w

$$w=V\rho/m$$
 (2)

V : 待测样品所含水分体积; ρ : 水的密度; m : 待测样品的加入质量。

表 1 乙腈测定结果(n=5)

Table 1 Detection results for a acetonitrile sample

次数	高纯水体积/ μL	高纯水所耗试剂/ μL	乙腈样品量/ μL	乙腈所耗试剂量/ μL	含水量/ μL	水的体积分数/ %
1	10	2.05	40	0.24	1.17	2.93
2	10	2.00	40	0.22	1.10	2.75
3	10	1.95	40	0.20	1.03	2.58
4	10	2.15	40	0.25	1.16	2.90
5	10	1.98	40	0.22	1.01	2.53
平均值	10	2.03	40	0.22	1.09	2.74 ± 0.18

表 2 六氟磷酸锂测定结果(n= 5)

Table 2 Results for a LiPF_6 sample

次数	高纯水质 量/ μg	高纯水所耗 试剂/mL	LiPF_6 样品 量/ g	样品所耗试 剂量/mL	含水量 / g	水的质量 分数/ %
1	10	2.18	0.4653	0.39	1.81×10^{-6}	3.89×10^{-4}
2	10	2.20	0.4592	0.38	1.73×10^{-6}	3.76×10^{-4}
3	10	2.22	0.4401	0.35	1.58×10^{-6}	3.60×10^{-4}
4	10	2.23	0.4676	0.40	1.79×10^{-6}	3.90×10^{-4}
5	10	2.19	0.4583	0.37	1.70×10^{-6}	3.72×10^{-4}
平均值	10	2.20			1.72×10^{-6}	$(3.77\pm0.13)\times10^{-4}$

3 结 论

目前测定水分主要有化学法、物理法和仪器分析法，其中甲苯法步骤繁杂，不易操作；烘干法和减压干燥法分别适于不含挥发性和含挥发性成分的药品，直接对样品进行称重、干燥等操作；气相色谱分析用外标法可测定某些有机溶剂的水分，但操作繁琐，尤其对于不能连续运转的色谱，很难保证每次运转条件一致，易产生误差；核磁共振光谱法和近红外光谱法测定水分时都难以消除溶剂所含水分的影响。而六氟磷酸锂的性质极为特殊，不能在空气中稳定存在，极易潮解，只溶于碱性水溶液和某些有机溶剂，若用上述方法，进样问题均难以解决，只有作为测定水分最为准确的通用方法——卡尔·费休法适合六氟磷酸锂的水分测定，它不仅可以消除溶剂含水量的影响，卡尔·费休试剂也可连续使用，这就大大降低了测量误差，避免了繁琐的试剂标定工作。故本试验能快速、方便、准确地对六氟磷酸锂的水

分含量进行测定。

参考文献:

[1] 吴宇平, 万春荣, 姜长印, 等. 锂离子二次电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.

[2] H. E. Affstung, V. S. Archer. Gravimetric determination of hexafluorophosphate as tetraphenylarsonium hexafluorophosphate [J]. Anal chem, 1963, 35: 1912.

[3] H. E. Affstung, V. S. Archer. Determination of hexafluorophosphate by amperometric titration with tetraphenylarsonium chloride[J]. Anal Chem, 1963, 35: 976.

[4] V. S. Archer, F. G. Doolittle. Spectrophotometric determination of hexafluorophosphate with Ferriox[J]. Anal Chem, 1967, 39(3): 371.

[5] A. Syed Mohamed, D. K. Padama. Spectral studies on pyridinium hexafluorophosphate[J]. Spectrochimica Acta, 1985, 41A(5): 725.

[6] P. J. Chevrier, S. Brown Stein. Complex fluoranions in solution——X complexes of phosphorus and Arsenic fluorides with simple anions[J]. J Inorg Nucl Chem, 1980, 42(10): 1397.

[7] 李斯. 化验室常用分析测试操作技术标准应用手册[M]. 北京: 万方数据电子出版社, 2001.

[8] 孟蓉, 尚汝田. 卡尔·费休法测定水分的发展及其在某些领域中的应用[J]. 化学试剂, 2001, 23(1): 39.

The Determination of Water in Hexafluorophosphate Lithium

LI Wen^{1,2}, LING Bao-ping^{1,2}, DU Xiu-yue²

(1. *The graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;*

2. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

Abstract: Hexafluorophosphate Lithium is the most applied electrolyte materials in Li-ion batteries. Water content is the definitive factor to the quality of battery. Determination of water in Hexafluorophosphate Lithium was studied. A proposed method has been given, with the results consistent with certified values.

Key words: Karl-Fischer titrimetry; KFR-T02; Two component Karl-Fischer reagent; Pyridine-free

(上接 15 页)

A Mossbauer Spectroscopic Study of Sediments from Qinghai Lake

QI Yong-tang¹, J. Ensling², P. Guetlich²

(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;*

2. *Institut fuer Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Johannes Gutenberg-Universitaet, D-55099 Mainz, Germany*)

Abstract: Mossbauer spectroscopy has been used to study the samples in sediments of core QH86CK on the south shore and core QH85-14 under the water in the center of Qinghai Lake. The RT (room temperature) spectra of the samples of core QH86CK are fitted to a ferrous quadrupole doublet, a ferric quadrupole doublet and a ferric sextet. In the RT spectra of the samples of core QH85-14 show two ferrous and two ferric quadrupole doublet. At low temperature a larger quantity of the ferric ions in the samples of core QH86CK are magnetically ordered with a hyperfine field of 49.3T. On the other hand, the LT spectra of the samples of core QH85-14 show that only a negligible small fraction of the Fe^{3+} ions order magnetically. The components of the iron-bearing minerals and their relative quantity of both cores are different. The $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratios of the samples of core QH86CK varies in different depths. But these ratios of the samples of core QH85-14 exhibit only minor variations from sample to sample. The result show that the sedimentation environments of the south shore and under the water in the center of Qinghai lake are different.

Key words: Sediments; Iron-bearing minerals; Mossbauer effect