

# 三元材料中残碱测试的影响因素探究，提高测试结果的准确性

马秀秀，张琳，张钰

(万华化学(四川)电池材料科技有限公司，四川眉山 620000)

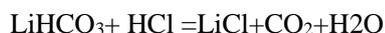
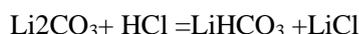
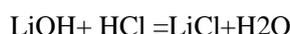
**摘要：**残碱是三元正极材料生产过程中的重要指标，采用自动电位滴定仪分析三元材料中残碱含量。残碱测试的影响因素很多，空气中的  $\text{CO}_2$  对残碱测试的影响最大，随着水温度的升高，残碱含量升高，在测试过程中要严格控制水温。搅拌后需要立即过滤到烧杯中，避免长时间静置导致残碱测试结果偏高，提高了测试的准确性，更好的服务于生产。

**关键字：**自动电位滴定仪  $\text{LiOH}$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$  温度

**中图分类号：**TM912.9

**文献标志码：**A

## 1 实验原理



## 2 实验器具

器具：自动电位滴定仪瑞士万通 905 真空抽滤泵 DP-01

磁力搅拌器 WH-610D 过滤膜  $\Phi=60\text{mm}$  0.45 $\mu\text{m}$

试剂：0.1mol/L 盐酸 纯水 无  $\text{CO}_2$  水

## 3 实验方法

使用万分之一电子天平称 5.0000 样品于一次性塑料杯中，记录样品质量；使用百分之一天平称 95.00 纯水，记录纯水质量，加磁子，保鲜膜或封口膜封口，将塑料杯放到磁力搅拌器上，转速 700r/min，搅拌 5min，使用真空泵进行抽滤，将全部滤液倒入干净塑料杯中，盖上保鲜膜或封口膜待用，使用自动电位滴定仪用 0.1mol/L 盐酸的标准溶液滴定，滴定参数见表 1，实验的具体条件见表 2

**表 1 自动电位滴定仪滴定**

参数名称	参数设置
滴定模式	动态电位滴定
传感器	pH 电极
搅拌速度	6

暂停时间	10s
滴定速度	用户
信号漂移	30mV/min
最小等待时间	3s
最大等待时间	30s
停止体积	20mL
停止测量值	220mV
停止等当点	5
到达等当点后加的体积	0.5mL
等当点识别标准	20
等当点识别	全部

表 2 研究各影响因素时的实验条件

实验 编号	影响因素	水质	温度/°C	滤液敞 口/h	材料敞 口/h	搅拌	
						后静 置/h	保鲜膜 密封/h
		纯水 无 CO <sub>2</sub>					
1	水质	水	25	0	0	0	0
2	温度	纯水	22.5 25 31	0	0	0	0
3	滤液敞口放置时间	纯水	25	0 1 2 3	0	0	0
4	材料敞口放置时间	纯水	25	0	0 1 2 3	0	0
5	搅拌后静置时间	纯水	25	0	0	0 1 2 3	0
6	保鲜膜密封时间	纯水	25	0	0	0	0 1 2 3

## 4 实验计算

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ (ppm)} = \frac{(V_2 - V_1) \times C_{\text{HCl}} \times 73.89 \times m_{\text{水}}}{m_{\text{滤}} \times m_{\text{样}}} \times 1000$$

$$\text{LiOH(ppm)} = \frac{(2V_1 - V_2) \times C_{\text{HCl}} \times 23.95 \times m_{\text{水}}}{m_{\text{滤}} \times m_{\text{样}}} \times 1000$$

$$\text{残碱Li}_2\text{CO}_3(\text{ppm}) = \text{Li}_2\text{CO}_3(\text{ppm}) + \text{LiOH}(\text{ppm}) \times 1.543$$

## 5 结果与讨论

### 5.1 水质的影响选取

三种残碱不同的三元正极材料，按照表 2 中的实验 1 进行测试，测试结果见表 3

表 3 不同水质残碱的测试结果

正极材料牌号	水质	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ppm	LiOH/ppm	残碱/ppm
牌号 1	纯水	796	1447	3029
	无 CO <sub>2</sub> 水	805	1434	3018
牌号 2	纯水	3797	1390	5942
	无 CO <sub>2</sub> 水	3840	1371	5955
牌号 3	纯水	2410	5995	11660
	无 CO <sub>2</sub> 水	2439	5950	11620

从表 3 测试结果可知，不同水质下测得的同一样品的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiOH、残碱含量的相对极差不高于 1.18%，说明水质对测试过程的影响很小，因此，纯水可以用于残碱测试

## 5.2 温度的影响

### 5.2.1 同一样品不同水温

随机取一包物料，在其它参数不变的情况下，分别在 9-36℃选取几个温度梯度，将水温控制在相应温度下制样测试，测试结果见表 4

表 4 不同温度残碱测试结果

正极材料牌号	温度/°C	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ppm	LiOH/ppm	残碱/ppm
牌号 1	9	1281	921	2702
	10	1238	953	2708
	15	1174	1071	2827
	16	1138	1150	2912
	20	1086	1229	2982
	27	1031	1437	3248
	36	972	1717	3621

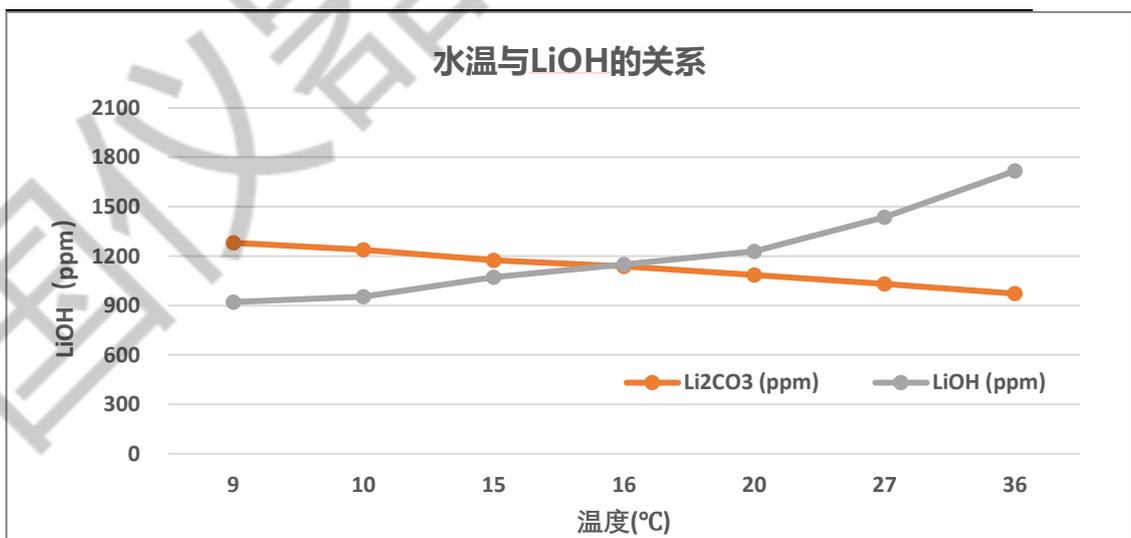


图 1 不同温度残碱测试趋势图

从图 1 可以看出，在 9-36°C 之间随着温度的升高 LiOH 的含量升高比较明显，Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的含量逐渐降低

### 5.2.2 不同的样品不同水温度 25 和 31°C

使用同一包物料分别加入 31°C 纯水和 25°C 纯水在室温（28°C）制样测试。（已验证样品在此室温下搅拌 5min，水温变化均不超过 1°C），测试结果见表 5

表 5 不同温度残碱测试结果

正极材料	温度/°C	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ppm	LiOH/ppm	残碱/ppm
牌号 3-SJ5#-1	25	2119	6348	11914
	31	2187	6761	12619
牌号 3-SJ5#-2	25	2404	6465	12379
	31	2449	6966	13198
牌号 3-SJ5#-3	25	2017	5951	11199
	31	2027	6260	11687
牌号 3-HG1#-1	25	808	2764	5073
	31	927	2942	5467
牌号 3-HG1#-2	25	559	2332	4157
	31	601	2716	4792
牌号 3-HG1#-3	25	521	2409	4238
	31	586	2832	4956
牌号 3-1	25	776	3807	6650
	31	765	4059	7028
牌号 3-2	25	706	3858	6659
	31	661	3984	6808
牌号 3-3	25	586	3804	6456
	31	635	3989	6790

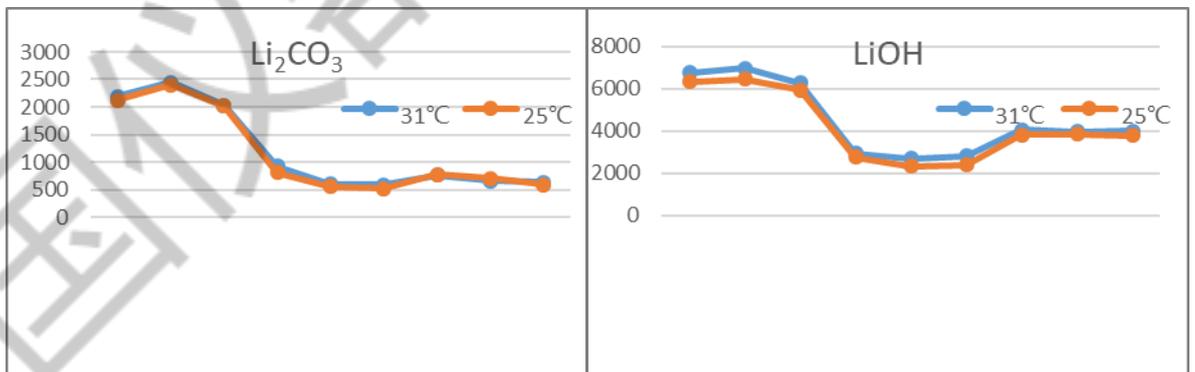


图 2 不同温度测试趋势图

从图 2 可知两种温度纯水制样测试结果 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 测试结果相近；LiOH 测试结果 31°C 纯水制样明显高于 25°C 纯水，牌号 3 烧结、烘干和成品测试趋势一致，残碱结

果均受水温影响较大，只是不同工序产品降低程度不同。

### 5.2.3 不同样品不同水温 25 和 22.5°C

使用同一包物料分别加入 22.5°C 纯水和 25°C 纯水在室温（28°C）制样测试。（已验证样品在此室温下搅拌 5min 水温变化均不超过 1°C），测试结果见表 6

表 6 不同温度残碱测试结果

正极材料	温度/°C	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ppm	LiOH/ppm	残碱/ppm
牌号 3-SJ5#-2	22.5	2356	6522	12419
	25	2404	6465	12379
牌号 3-SJ5#-3	22.5	2035	6189	11585
	25	2017	5951	11199
牌号 3-HG1#-2	22.5	581	2477	4403
	25	559	2332	4157
牌号 3-1	22.5	720	3765	6529
	25	776	3807	6650
牌号 3-2	22.5	667	3688	6358
	25	706	3858	6659
牌号 3-3	22.5	555	3823	6454
	25	586	3804	6456

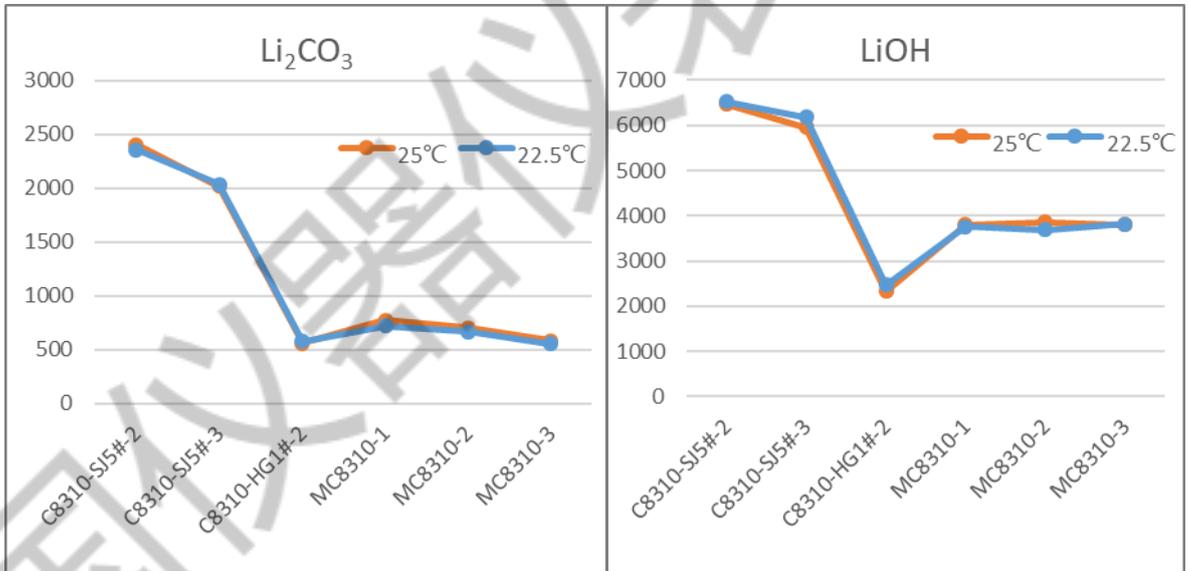


图 3 不同温度测试趋势图

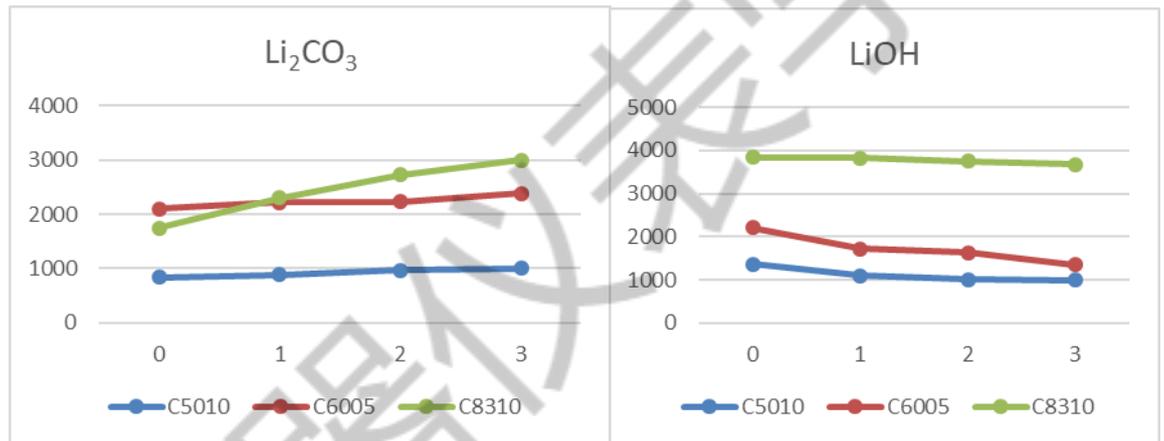
从图 3 可以看出 25°C 纯水和 22.5°C 纯水制样测试结果 LiOH 和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含量相近。因为夏季和冬季的温度会影响到水温，所以实验室的纯水受季节影响较大，可以使用恒温箱在纯水（25°C）测试残碱（室温下制样即可），可以极大减弱因季节变化引起的水温变动对残碱测试的影响。

### 5.3 滤液敞口放置时间

选取三种残碱不同的三元正极材料，按照表 2 中的实验 3 进行测试，测试结果见表 7

**表 7 滤液敞口放置不同时间残碱测试结果**

正极材料牌号	滤液敞口时间/h	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ppm	LiOH/ppm	残碱/ppm
牌号 1	0	1064	1362	3166
	1	1434	1101	3133
	2	1599	1006	3151
	3	1868	987	3391
牌号 2	0	2163	2210	5573
	1	2763	1713	5406
	2	2972	1632	5490
	3	3454	1352	5540
牌号 3	0	1750	3836	7669
	1	2306	3830	8216
	2	2727	3750	8513
	3	2994	3674	8663



#### 5.4 材料敞口放置时间

选取三种残碱含量不同的三元正极材料，按照表 2 中实验 4 进行测试，测试结果见表 8

**表 8 物料敞口放置不同时间残碱测试结果**

正极材料牌号	物料敞口时间/h	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ppm	LiOH/ppm	残碱/ppm
牌号 1	0	834	1401	2996
	1	879	1339	2945
	2	965	1307	2982
	3	1003	1252	2935
牌号 2	0	2100	2588	6093
	1	2216	2457	6007

	2	2227	2438	5989
	3	2388	2308	5949
	0	1635	3905	7660
牌号 3	1	1736	3868	7704
	2	1857	3744	7634
	3	1869	3726	7618

从表 8 可以看出随着物料敞口时间的增加, LiOH 含量降低, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含量升高。实际测试过程中, 尽量减少物料在空气中的暴露时间。

### 5.5 搅拌后静置时间的影响

选取三种残碱不同含量的三元正极材料, 按照表 2 中实验 5 进行测试, 测试结果见表 9

**表 9 搅拌后静置不同时间残碱测试结果**

正极材料牌号	静置时间/h	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ppm	LiOH/ppm	残碱/ppm
	0	796	1447	3029
牌号 1	1	852	1607	3332
	2	765	1796	3536
	3	783	1878	3681
	0	3797	1390	5942
牌号 2	1	2846	2178	6207
	2	2713	2450	6493
	3	2785	2588	6778
	0	2410	5995	11660
牌号 3	1	2303	7825	14377
	2	2142	8538	15316
	3	2040	9120	16112

从表 9 数据可以看出, 三种材料搅拌结束后静置, 测得的 LiOH 和残碱含量呈上升趋势。残碱中的锂包括三元正极材料表面残留的锂及材料体相内的锂, 静置时间过长, 材料体相内的锂会不断溶出, 使残碱含量升高。搅拌后, 应尽快过滤测试, 避免长时间静置导致的测试结果偏高。

### 5.6 滤液保鲜膜密封时间

选取三种残碱不同含量的三元正极材料, 按照表 2 中实验 6 进行测试, 测试结果见表 10

**表 10 滤液保鲜膜密封不同时间残碱测试结果**

正极材料牌号	保鲜膜密封时间/h	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ppm	LiOH/ppm	残碱/ppm
牌号 1	0	834	1401	2996
	1	850	1420	3041

	2	845	1397	3001
	3	829	1411	3006
	0	2100	2588	6093
牌号 2	1	2078	2570	6044
	2	2083	2590	6079
	3	2132	2559	6081
	0	1635	3905	7660
牌号 3	1	1620	3917	7664
	2	1637	3920	7686
	3	1643	3878	7627

从表 10 的测试结果可以看出，滤液保鲜膜密封时间对残碱测试的影响较小，可以忽略。

## 6 实验结论

残碱是生产过程中的关键指标，在测试过程中影响因素较多，测试的水温度的升高会导致残碱含量升高，测试时需要控制水温度在 25℃。随着搅拌后静置时间的增加，会导致样品中的锂不断溶出，导致测试结果升高，测试时需要搅拌后立即过滤样品。残碱受空气中的 CO<sub>2</sub> 的影响较大，样品敞开放置和滤液不密封，均会导致测试的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含量偏高，LiOH 含量降低，部分 LiOH 会转化成 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。因此测试时需要样品密封保存，滤液需要使用保鲜膜密封，由于测试过程中影响因素很多，实际测试过程中需要严格控制。