

新能源材料氟离子含量测定

一、前言

随着全球能源需求的不断增长以及对环境保护的日益重视，新能源材料的研究与开发成为了当今科学领域的热点。在众多新能源材料中，锂离子电池、钠离子电池等二次电池材料以及一些新型的固态电解质材料等，都与氟离子有着密切的关联。氟离子在这些材料中扮演着重要的角色，例如在某些电解质中，氟离子的存在可以提高电解质的导电性和稳定性；在一些正极材料中，氟离子的掺杂可以改善材料的电化学性能。然而，氟离子的含量需要严格控制，因为过量的氟离子可能会导致材料的性能下降，甚至产生安全隐患，如氟离子在电池使用过程中可能会与电极材料发生副反应，影响电池的循环寿命和安全性。

二、仪器与试剂

2.1、仪器

T960 电位滴定仪， 氟离子选择电极。

2.2、试剂

盐酸溶液(1+1)，氢氧化钠溶液(200g/L)，甲基红指示剂溶液(1g/L)，TISAB 缓冲溶液(pH=5.5~6.0)，氟离子标准溶液（0.01 mol/L），纯化水(三级水)。

三、实验方法

3.1、工作曲线绘制

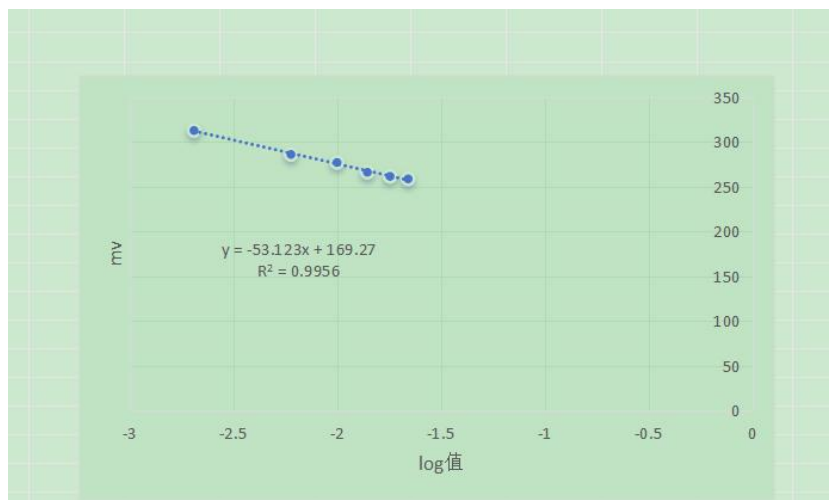
准确量取 0.2 mL、0.6 mL、1.0 mL、1.4 mL、1.8 mL、2.2mL 氟标准溶液（0.01 mol/L）分别置于一组 100 mL 容量瓶中，加入 25 mL TISAB，用水稀释至刻度，摇匀，待测。插入氟离子复合电极，打开搅拌（搅拌速度设为 5），搅拌 2 分钟，停搅 30 s，读取电压值，以电压值(mV)为纵坐标，相应含氟量(mg)的对数为横坐标，绘制工作曲线，计算回归方程。

3.2、样品测试

称取约 3.0 g 氢氧化钾试剂和 0.4 g 样品于 30 mL 镍坩埚中，盖上坩埚盖，在马弗炉中 600℃熔融 15 分钟。将熔融完毕的镍坩埚取出，稍冷；往 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中加入 2 mL 乙醇和 50 mL 沸水。先将坩埚盖取下放入装有沸水的烧杯中，再将坩埚放入，完全浸取。

将待测溶液倒入 150 mL 石英烧杯中，待溶液冷却至室温后，过滤至另一干燥塑料烧杯。移取 50 mL 溶液至加有 1 滴甲基红指示剂的 100 mL 塑料容量瓶中。用 1:1 盐酸调节溶液变为浅红色。加入 25 mL TISAB 溶液，加水定容至刻度，摇匀，待测。选择氟离子电极和参比电极，打开方法，先测量超纯水的电位值，空白电位值需达 260 mV 以上；新氟电极空白电位值需达 300 mV 以上才可进行未知样品测试。测量待测溶液电位值，记下平衡时的电位值 E。根据公式计算出 F⁻含量。

3.3、标准曲线



3.4、仪器参数

仪器参数设置见下表：

滴定模式：	pH/mv 测试	方法名：	氟离子
滴定显示单位：	mV	样品计量单位：	g
工作电极：	复合氟离子选择电极	参比电极：	无
电极平衡时间：	20s	电极平衡电位：	1 mV
计算公式：	P*0.1899/m	终点二结果单位：	%

四、结果与讨论

4.1、实验结果

编号	名称	质量 (mmol/100mL)	浓度的对数	电压值 mV	可溶性氟质量分数%
1	工作曲线	0.002	-2.68897	312.7	-
2		0.006	-2.22184	286.0	-
3		0.01	-2	277.0	-
4		0.014	-1.8539	266.1	-
5		0.018	-1.7447	261.5	-
6		0.022	-1.6576	258.7	-
5	回归方程	$y = -53.123x + 169.27$			
6	相关系数	$R^2 = 0.9956$			

		取样量/g			
1	样品溶液	0.40313	-1.71	260	0.0092
2		0.40384	-1.70	259.6	0.0094
3		0.40234	-1.92	271.3	0.0057
4		0.40440	-1.46	246.6	0.0164
5		0.40021	-1.83	266.3	0.0071
6		0.40012	-1.65	256.8	0.0107

4.2、结论

(1)使用 T960 全自动电位滴定仪配置 7341F 复合氟离子电极测定磷石膏中氟离子的含量，测定工作曲线相关线性为 0.9956。

(2)复合氟离子电极初次使用时应放入 0.001 mol/L NaF 溶液活化 2 小时以上，经常使用活化 30 分钟以上。在使用前检查电极斜率，分别测定电极在 0.001 mol/L NaF 溶液和 0.01 mol/L NaF 溶液中的电压值，二者之间的差值应在 $56 \pm 4\text{mV}$ (温度 20-25℃)。

(3)在测量前用去离子水在搅拌状态下清洗电极，使电极的空白电位在稳定状态。在第一次使用前记录空白电位值，在后续测定样品后清洗电极时尽量使电极清洗到该电位。实验过程中所用容量瓶及烧杯可使用聚四氟乙烯材质，尽量不使用玻璃器皿。