

EDX 分析三元前驱体材料的成分

EDX-067

摘要：三元聚合物锂电池的应用日益广泛，三元前驱体材料中镍钴锰成分比例影响到电池的性能。本文采用岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光光谱仪，建立三元前驱体材料中镍钴锰元素的工作曲线，对镍钴锰元素成分的分析进行了研究，分析稳定性（短期 & 长期）优于 1.5%，分析误差优于 0.5%，分析速度快、过程无损、环境友好，可应用于三元前驱体材料中镍钴锰成分的质检控制分析。

关键词：三元前驱体材料 成分分析 能量色散型 X 射线荧光分析仪

三元聚合物锂电池以电压平台高、能量密度大、电池容量高、倍率性能较好的优点，广泛应用于移动和无线电子设备、电动工具、混合动力和电动交通工具等领域。镍钴锰酸锂 ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)})\text{O}_2$) 是三元聚合物锂电池正极材料的一种，其三元前驱体材料是镍钴锰氢氧化物 ($\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}(\text{OH})_2$)，三元前驱体材料和锂盐混合在高温下烧结反应后成为三元正极材料。

三元正极材料中镍钴锰的比例 (x:y:z) 的调整可以改变电池的性能。在三元正极材料的研发和生产中，需要对镍钴锰的成分进行分析，控制合适的配比，满足电池的性能要求。三元前驱体材料中镍钴锰的成分

分析传统多采用仪器分析 (ICP-OES、AAS 等)、沉淀重量法分析、EDTA 滴定分析等化学方法。化学分析方法需要进行样品的消化前处理，存在过程复杂、消化时间长、环境二次污染等问题。仪器分析过程样品需要稀释的倍数大，可能引入分析误差。

能量色散型 X 射线荧光分析仪是一类无损分析仪器，可以实现样品元素成分的快速分析。本文使用岛津 EDX-7000 X 射线荧光分析仪，建立三元前驱体材料样品中镍钴锰元素的分析条件，优化分析条件参数，使用有值标准样品对分析元素的曲线进行了校正，并分析了实验样品的短期稳定性、长期稳定性、准确度等数据。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪。



图 1 EDX-7000

1.2 分析条件

氛围：大气
靶材：Rh
电压：50 kV
DT：30%

准直器：10 mm
滤光片：5#
电流：Auto
分析时间：100 s

1.3 实验样品

三元前驱体材料为粉末样品，样品分析前需要使用压片机将粉末样品压片处理，图 2 为压片后的标准样品。



图 2 三元前驱体材料标准样品压片

1.4 样品前处理

三元前驱体材料样品为粉末状态，样品需要经过压片机压片，压片样品放在 EDX 仪器室中分析，可以添加迈拉膜测试，防止掉粉污染测试。

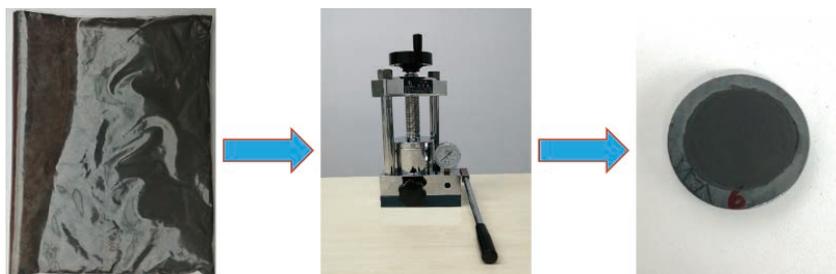


图 3 粉末样品压片处理

■ 结果与讨论

2.1 工作曲线

创建三元前驱体材料成分分析条件，通过预实验优化分析条件参数。将粉末压片标准样品放置在仪器的样品室中分析，计算标准样品含量与测试强度的拟合工作曲线，采用 Lachance-Trail 方法，校正元素荧光间吸收与增强的影响，工作曲线见图 4。

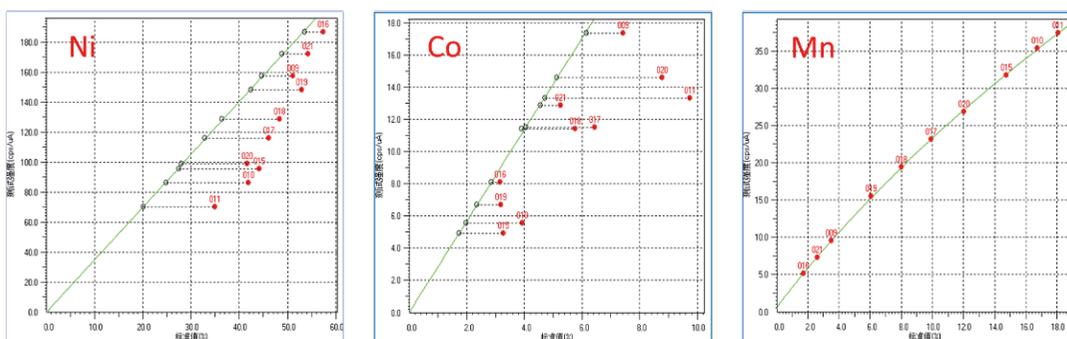


图 4 检测曲线

2.2 分析稳定性

2.2.1 短期分析稳定性

随机选取 2 个压片实验样品，使用已经校正好的三元前驱体分析条件，固定分析位置连续分析 10 次，统计分析结果，计算 RSD 数据如表 1。

表 1 短期稳定性

单位: $w_t / \%$

项目	Ni	Co	Mn	项目	Ni	Co	Mn
AVG	56.93	3.14	1.71	AVG	43.79	3.26	14.77
SD	0.069	0.008	0.025	SD	0.063	0.011	0.040
RSD	0.12	0.25	1.48	RSD	0.14	0.35	0.27

注: AVG 代表平均值; SD 代表标准偏差; RSD 代表相对标准偏差

2.2.2 长期分析稳定性

选取 2 个短期稳定性压片实验样品，使用已经校正好的三元前驱体分析条件，随机选取分析位置，每天分析 1 次，连续分析 10 个工作日，共 10 次分析结果统计计算 RSD 数据如表 2。

表 2 长期稳定性

单位: $w_t / \%$

项目	Ni	Co	Mn	项目	Ni	Co	Mn
AVG	56.95	3.14	1.72	AVG	43.93	3.27	14.83
SD	0.090	0.007	0.023	SD	0.110	0.017	0.044
RSD	0.16	0.23	1.36	RSD	0.25	0.52	0.30

注: AVG 代表平均值; SD 代表标准偏差; RSD 代表相对标准偏差

2.3 分析准确度

选取三元前驱体粉末压片样品，采用校正好的三元前驱体分析条件分析样品，分析结果与化学分析数据进行比较，得到分析结果的准确度。

表 3 分析准确度

单位: $w_t / \%$

样品	S920			S820			S700			S650		
	Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn
分析结果	57.25	3.21	1.68	51.27	7.40	3.74	44.37	3.22	15.05	41.25	4.48	16.78
参考值	57.01	3.06	1.76	51.12	7.55	3.56	44.45	3.28	14.92	41.31	4.54	16.82
误差, %	0.24	0.15	-0.08	0.15	-0.15	0.18	-0.08	-0.06	0.13	-0.06	-0.06	-0.04

2.4 结果讨论

岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7000，采用工作曲线法分析三元前驱体中的 Ni、Co、Mn 成分，短期分析稳定性 RSD 值优于 1.5 %，长期分析稳定性 RSD 值优于 1.5 %。分析结果与化学法分析值比较，分析误差优于 0.5%。

■ 结论

岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7000，分析三元前驱体 Ni、Co、Mn 的成分，具有分析速度快、过程无损、环境友好，操作简单的优点。使用校准的工作曲线分析结果准确度高、稳定性好，适用于三元前驱体材料成分的质检控制分析。

岛津应用云

