

EDX 分析三元前驱体原料液的主量元素含量

EDX-074

摘要：三元前驱体原料液中的主量元素浓度是过程控制重要的检测指标。本实验使用岛津 EDX-LE Plus 能量色散型 X 射线荧光光谱仪，分析三元前驱体基础原料液中的主量元素 Ni、Co、Mn 元素浓度，分析精密度优于 0.4%，准确度分析结果误差优于 1.6 g/L，可应用于三元前驱体原料液中主量元素 Ni、Co、Mn 浓度的快速分析。

关键词：三元前驱体原料液 成分分析 能量色散型 X 射线荧光光谱仪

技术特点：

- ❖ 无需前处理，直接上机测试，分析速度快。
- ❖ 方法采用内标校正，可应对更宽含量范围的稳定分析。

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电池材料。三元前驱体制备工艺反应式： $x\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + y\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + z\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2 + \text{NH}_3 + \text{NaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。硫酸镍溶液、硫酸钴溶液、硫酸锰溶液分别是合成三元前驱体镍钴锰氢氧化物 ($\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}(\text{OH})_2$) 的基础原料液，生产中需要将三种原料液按照不同的浓度比例混合投料，生产出 Ni、Co、Mn 摩尔比例不同的前驱体产品，用于不同规格的三元正极材料的生产制造。

硫酸镍溶液、硫酸钴溶液、硫酸锰溶液作为三元前驱体的基础原料液，其主量元素浓度是生产投料过程的参考依据，在来料及投料时需要进行主量元素

的浓度检测。传统方法多采用仪器分析 (ICP-OES、AAS 等)、EDTA 滴定分析等化学方法分析硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰的浓度。化学分析方法涉及到样品的消解处理，存在过程复杂、消化时间长、环境二次污染等问题。ICP-OES 等仪器分析样品时，可能因为稀释的倍数大而引入分析误差。

能量色散型 X 射线荧光光谱仪广泛应用于元素分析中，可以实现样品元素成分的无损快速分析。本文使用岛津 EDX-LE Plus 型号的 X 射线荧光光谱仪，建立硫酸盐溶液样品中 Ni、Co、Mn 元素的分析条件，优化分析条件参数，使用基体匹配的标准样品，对 Ni、Co、Mn 元素的工作曲线进行了校正，并验证了方法的精密度和准确度等。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-LE Plus 能量色散型 X 射线荧光光谱仪。



图 1 EDX-LE Plus

1.2 分析条件

氛围：大气
靶材：Rh
电压：50 kV
D T：30%

准直器：10 mm
滤光片：3#
电流：Auto
分析时间：100 s

1.3 实验样品

分别准确称取市售分析纯 ($\geq 99.5\%$) 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 试剂, 使用蒸馏水溶解配置成母液备用。按照实验设计方案, 配置成系列浓度的标准样品和验证样品。

表 1 标准样品中的元素浓度 (g/L)

元素	JCY-S1	JCY-S2	JCY-S3	JCY-S4	JCY-S5	JCY-S6
Ni	120.00	90.66	63.97	40.67	19.49	0.00

元素	JCY-S1	JCY-S7	JCY-S8	JCY-S9	JCY-S10	JCY-S11
Co	0.00	120.00	95.58	71.98	47.89	24.03

元素	JCY-S1	JCY-S12	JCY-S13	JCY-S14	JCY-S15	JCY-S16
Mn	0.00	120.00	95.68	71.91	47.75	24.14

1.4 样品前处理

将液体样品放置在预装有迈拉膜的样品杯中, 上侧盖上保鲜膜 (经过检测没有检出无机元素), 使用卡环固定, 可预防液体样品泄露出来污染样品室。

■ 结果与讨论

2.1 检测曲线

通过预实验优化实验参数, 建立前驱体原料液主量元素的分析条件。使用配置的标准样品登记测试强度, 通过元素含量与测试强度拟合工作曲线, Ni、Co、Mn 元素的工作曲线见图 2。

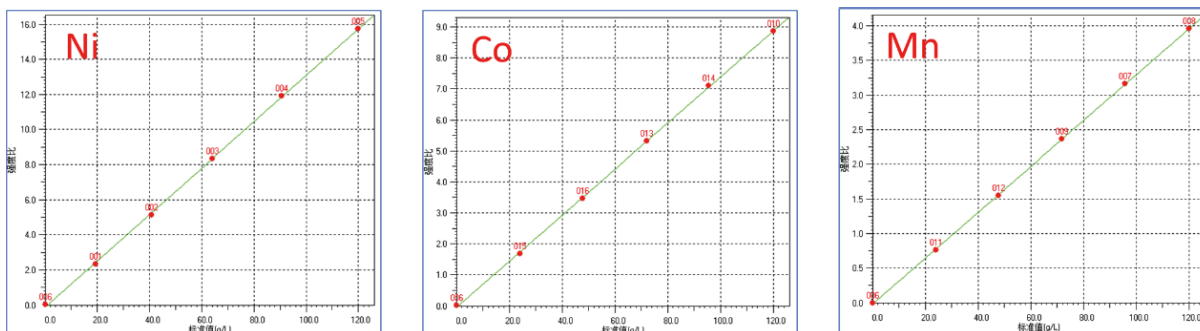


图 2 工作曲线

2.2 分析精密度

选取标准溶液的样品, 使用已校准的元素工作曲线连续分析 10 次, 统计分析结果, 计算 RSD 数据如表 2。

表 2 分析精密度

单位: g/L

样品名称	统计项目	Ni	Co	Mn
JCY-S1	AVG	120.40		
	SD	0.24		
	RSD (%)	0.20		

JCY-S3	AVG	64.03
	SD	0.06
	RSD (%)	0.10
JCY-S7	AVG	121.35
	SD	0.16
	RSD (%)	0.13
JCY-S9	AVG	72.67
	SD	0.10
	RSD (%)	0.13
JCY-S12	AVG	119.62
	SD	0.12
	RSD (%)	0.10
JCY-S14	AVG	72.19
	SD	0.11
	RSD (%)	0.16

注：AVG 代表平均值；SD 代表标准偏差；RSD 代表相对标准偏差

上表显示，原料溶液中主量元素 10 次连续分析的精度 RSD 值优于 0.4%。

2.3 分析准确度

使用已校准的前驱体原料溶液工作曲线分析配置好的验证样品，分析结果与配比值进行比较，计算得到分析结果的准确度见表 3~ 表 5。

表 3 Ni 元素分析结果准确性 单位：g/L

样品名称	JCY-YZ1	JCY-YZ2	JCY-YZ3	JCY-YZ4	JCY-YZ5	JCY-YZ6
参考值	115.13	104.37	86.55	70.21	53.32	35.87
分析值	116.06	105.87	87.78	71.13	53.42	35.33
误差, %	0.93	1.50	1.24	0.91	0.10	-0.54

表 4 Mn 元素分析结果准确性 单位：g/L

样品名称	JCY-YZ7	JCY-YZ8	JCY-YZ9	JCY-YZ10	JCY-YZ11	JCY-YZ12
参考值	114.56	95.86	84.94	70.15	60.70	39.25
分析值	115.15	96.73	86.06	70.73	60.95	38.96
误差, %	0.59	0.87	1.12	0.58	0.25	-0.29

表 5 Co 元素分析结果准确性 单位：g/L

样品名称	JCY-YZ13	JCY-YZ14	JCY-YZ15	JCY-YZ16	JCY-YZ17	JCY-YZ18
参考值	114.55	95.94	84.96	69.44	50.17	32.94
分析值	115.40	97.03	85.77	69.81	49.96	32.29
误差, %	0.85	1.09	0.81	0.37	-0.21	-0.65

上表数据显示，EDX-LE Plus 分析前驱体原料液中的元素浓度，分析结果误差优于 1.6 g/L。

2.4 结果讨论

岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-LE Plus，分析前驱体原料液中的主量元素浓度，分析精密度 RSD 值优于 0.4%，准确度分析结果的误差优于 1.6 g/L。

■ 结论

利用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-LE Plus，分析前驱体原料液中的主量元素浓度，具有分析速度快、分析过程无损、环境友好，分析过程简单的优点。使用校准的工作曲线法分析准确度高，分析结果稳定性好，可应用于前驱体原料液中主量元素浓度的快速分析。

岛津应用云

