

ICP-AES法测定锂离子电池正极材料中的金属杂质元素

ICP-014

摘要：采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)同时测定电池正极材料磷酸铁锂中铝、钙、铜、钾等14种金属元素，固体中元素浓度含量从几个ppm到百分之三十左右不等，测定结果线性相关系数大于0.999，相对标准偏差在0.5%~5%之间。该方法分析速度快，灵敏度高，重现性好，适合电池正极材料中杂质元素的检测。

关键词：ICP-AES 锂离子电池 磷酸铁锂 正极材料 杂质元素

对于动力电池而言，要真正保证安全，正极材料的选择非常关键。目前广泛使用的三种主要正极材料是钴酸锂(LiCoO₂)、锰酸锂(LiMnO₄)和磷酸铁锂(LiFePO₄)。磷酸铁锂由于其非常好的安全性，日益引起人们的关注。如果正极材料中含有杂质金属元素，会直接影响到其电化学性能。因此，对电池正极材料中杂质元素的准确测定十分重要。考虑到磷酸铁锂中可能存在的杂质元素较多，所以本文采用元素快速分析手段电感耦合等离子体光谱法直接测定磷酸铁锂材料中的杂质元素，该方法简便、准确、快速，完全能满足实际需要。

实验部分

1.1 仪器

岛津ICPE-9000全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品；实验所用酸均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品以及校准曲线的配制

称取0.5 g样品，加入以5 mL优级纯盐酸，适当加热，过滤并定容至50 mL，直接进样分析；对于主元素Li、Fe和P，初步前处理后的样品逐级稀释1000倍后进行测定。

配制Al、Ca、Cu、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Si、Zn、Li、Fe、P的混标溶液，标准曲线法计算结果。

结果与讨论

2.1 仪器参数和分析线的选择

仪器稳定后，按表1仪器工作条件，将混合标准溶液依次喷入，制定工作标准曲线。

表1 仪器工作条件

观测方向	等离子体流速(L/min)	冷却气流速(L/min)	载气流速(L/min)	高频频率(MHz)	高频输出功率(kW)
轴向	1.2	14	0.7	27.12	1.2

岛津ICPE-9000软件[助手功能]可自动进行测定元素的波长选择，选择共存元素谱线干扰小，检测限低和信背比高的谱线，每个元素所用谱线与分析结果一同列出。且由于岛津ICPE-9000使用真空光室，所以深紫外区谱线的P元素可以与其他元素一起分析，同时给出分析结果，无需烦琐的吹气，方便稳定。

2.2 标准曲线

部分杂质元素Ca、Mg、Li、Fe和P的标准曲线如下：

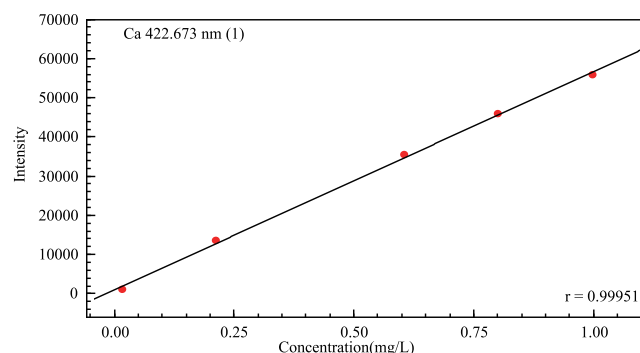


图1 钙的标准曲线

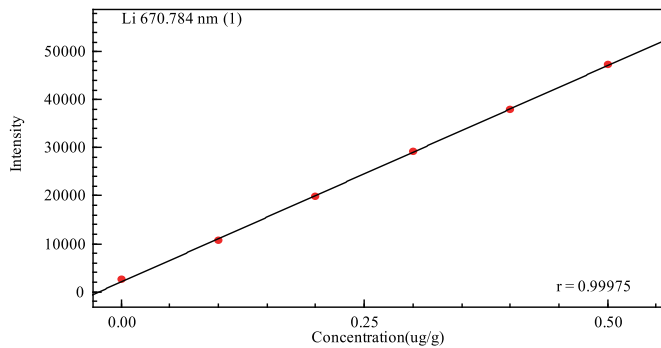


图2 锂的标准曲线

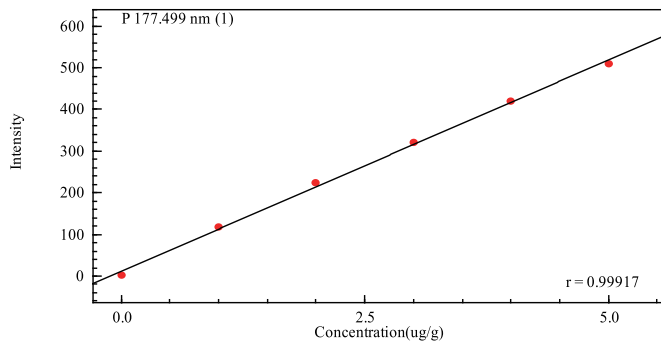


图3 磷的标准曲线

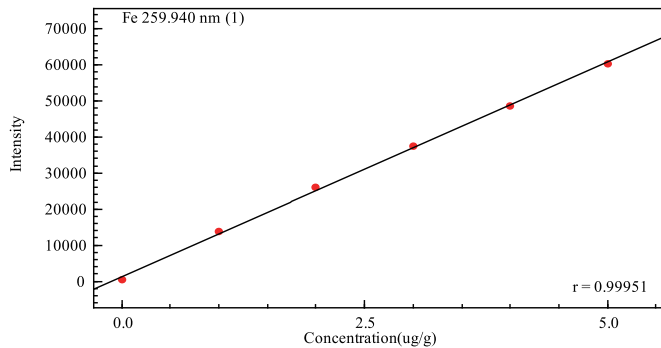


图4 铁的标准曲线

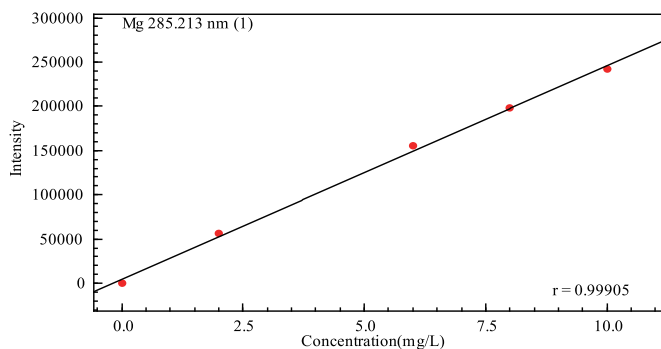


图5 镁的标准曲线

2.3 部分元素峰型图

Ca 422.673 Best
Cond 1

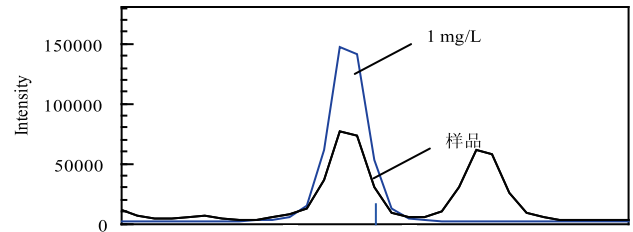


图6 钙的谱峰轮廓

Mg 285.213 Best
Cond 1

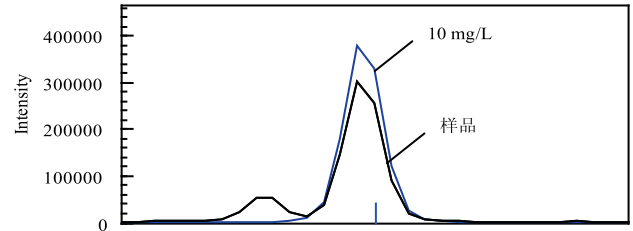


图7 镁的谱峰轮廓

Li 670.784 Best
Cond 1

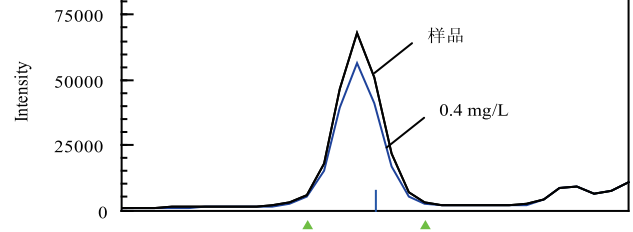


图8 锂的谱峰轮廓

Fe 259.940 Best
Cond 1

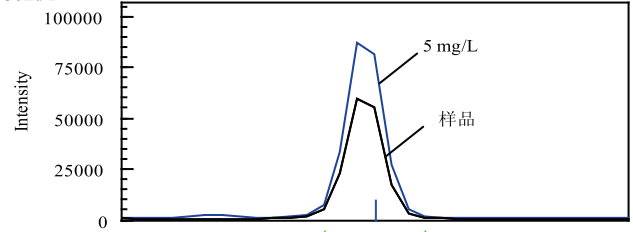


图9 铁的谱峰轮廓

P 177.499 Best
Cond 1

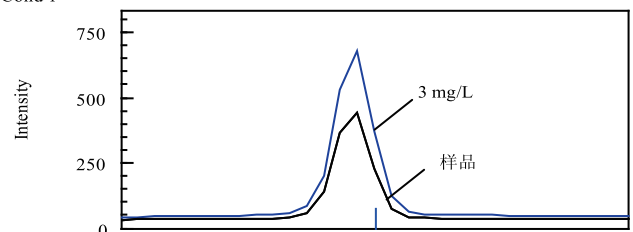


图10 磷的谱峰轮廓

2.4 铅元素检出限的测定

由于样品中铅元素含量极低，未检出，因此对空白标准溶液(硝酸)的分析元素进行10次测定，取3倍的空白标准偏差所对应的浓度即为铅元素的检出限，其结果为0.67 $\mu\text{g/L}$ 。

2.5 测定结果以及重现性

按实验方法对送检样品进行分析，其结果见表2。

表2 样品分析结果及回收率

元素	分析波长	样品		
		含量(mg/L)	SD	RSD(%)
Al	396.153	9.88	0.1482	1.50
Ca	422.673	46.8	0.4350	0.93
Cu	324.754	9.48	0.2835	2.99
K	769.896	0.860	0.0173	2.01
Mg	285.213	760	4.7600	0.63
Mn	260.569	206	2.0806	1.01
Na	589.592	80.5	0.5480	0.68
Ni	221.647	2.80	0.0812	2.90
Pb	220.353	<0.067	-	-
Si	288.158	12.4	0.6733	5.43
Zn	202.548	106	0.6996	0.66
Li(%)	670.784	4.64	0.0520	1.12
Fe(%)	259.940	33.8	0.1758	0.52
P(%)	177.499	18.7	0.0916	0.49

*其中主元素Li、Fe和P为%含量。

■ 结论

采用电感耦合等离子体发射光谱，对锂离子电池正极材料磷酸铁锂中多种杂质元素同时测定，该方法具有快速、简便、检出限低、灵敏度高等优点，其准确度、精密度均能满足工业生产中磷酸铁锂的分析要求。