

ICP-OES 测定锂离子电池三元材料中元素含量

ICP-156

摘要：利用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 双向观测分析了锂离子电池三元材料中主量成分 Li、Co、Mn、Ni 及杂质元素含量。分析结果表明，该方法杂质元素检出限为 0.05~3.0 mg/kg，相对标准偏差 (RSD) 0.01%~2.19%，各元素重复性良好，加标回收率为 97.0~114%，该方法适用于锂离子电池三元材料中主成分及杂质元素测定。

关键词：ICP-OES 电感耦合等离子体发射光谱法 锂电池 三元材料 含量

随着便携式电子设备和电动化交通工业的快速发展，锂离子电池的需求日益增大，锂电池作为新能源储能电源的理想电池，一直是电池行业研究的重点。电池材料制造是锂离子电池产业的核心环节，正极材料是锂电池的关键组成部分，常用的正极材料主要有钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂和三元材料等。其中三元正极材料 (NCM) 是由镍 (Ni)、钴 (Co)、锰 (Mn) 三种材料按照一定的比例组合而成，目前研究的三元复合材料主要有 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 等形式，高镍三元锂离子电池正极材料凭借比容量高、成本较低和安全性优良等优势，成为研究的热点，被认为是极具应用前景的锂离子动力电池正极材料。三种过渡金属的含量决定了材料的首次放

电容量、容量保持率、比容量和热稳定性等性能。但是高镍三元正极材料存在阳离子混排和充放电过程中相变等缺点，掺杂改性和包覆改性能够有效改善这些问题，比如 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 掺杂和 TiO_2 、 ZrO_2 包覆等。

镍、钴、锰比例以及改性离子、杂质元素等都会影响正极材料的性能，因此准确测定锂电池正极材料中元素含量极为重要。电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 具有测定元素范围广、线性范围宽、精密度高、多元素测定等优点，已广泛应用于环境、地质、工业等行业的元素分析。

本文使用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICPE-9820) 分析锂电池三元材料中主量成分锂、镍、钴、锰及杂质元素含量。

■ 实验部分

1.1 仪器设备

岛津 ICPE-9820 电感耦合等离子体发射光谱仪。

1.2 仪器条件

表 1 ICP-OES 分析条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	14.0 L/min
辅助气流速	1.20 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	标准炬管	雾化器类型	同轴雾化器
雾化室	旋流雾化室	高频频率	27.12 MHz

■ 样品前处理

准确称取 0.5000 g 样品于样品消解管中，加入少量水润湿，加入 4 mL 王水，低温加热溶解至澄清，转移至 50 mL 容量瓶中，纯水定容至 50 g，充分摇匀，使用标准加入法测定杂质元素；1% 硝酸稀释 100 倍后内标法 (Y) 测试主量成分锂、钴、锰、镍；同时进行空白和加标回收试验。

■ 结果与讨论

3.1 标准曲线和检出限

使用标准加入法配制杂质元素曲线；1% 硝酸稀释配制 Co、Li、Mn、Ni 标准曲线，加入浓度 2 mg/L 的 Y 溶液（表 2）。杂质及主量成分元素部分曲线图见图 1~ 图 4。

表 2 标准曲线浓度

元素	浓度 (mg/L)									
	SA1	SA2	SA3	SA4	SA5	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
杂质元素	0	0.5	1.0	2.0	5.0	-	-	-	-	-
Co/Li/Mn	-	-	-	-	-	0	2	5	10	20
Ni	-	-	-	-	-	0	20	40	50	80

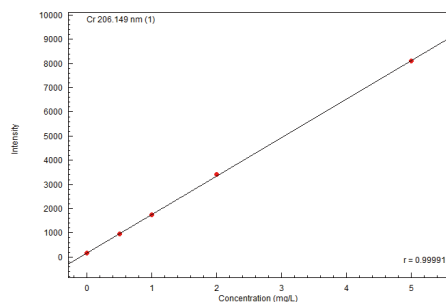


图 1 铬 (Cr) 标准曲线 $r=0.9999$

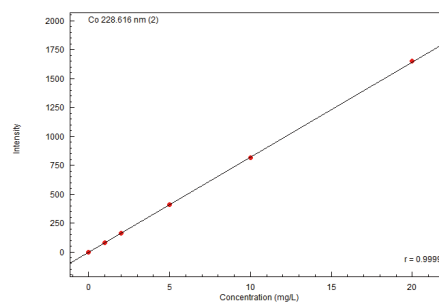


图 3 钴 (Co) 标准曲线 $r=0.9999$

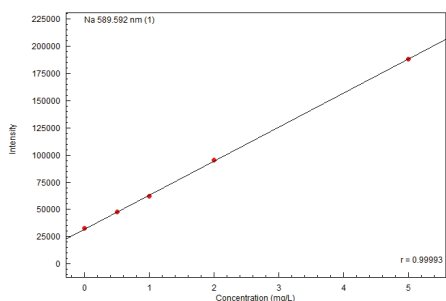


图 2 钠 (Na) 标准曲线 $r=0.9999$

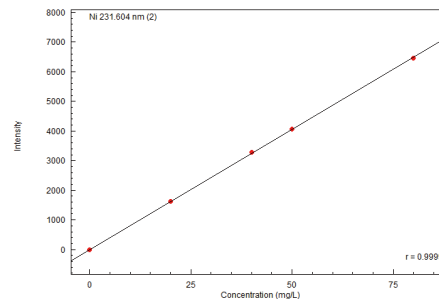


图 4 镍 (Ni) 标准曲线 $r=0.9999$

以样品空白溶液连续测定 7 次，计算检出限，按照称量 0.5 g 定容至 50 mL 计算得到该方法的检出限 (MDL)，各元素检出限为 0.05~3.0 mg/kg，详细结果见表 3。

表 3 方法检出限

元素	波长	观测方向	方法检出限 (mg/kg)
Al	396.153	轴向	0.50
Ba	455.503	轴向	0.05
Ca	317.933	轴向	1.00
Cr	206.149	轴向	0.20
Cu	324.754	轴向	0.08
Fe	259.940	轴向	0.05
K	766.490	轴向	0.90
Mg	280.270	轴向	0.02
Na	589.592	轴向	0.90
P	178.287	轴向	3.00
Si	288.158	轴向	0.30
Ti	334.941	轴向	0.10
Zn	206.200	轴向	0.05
Zr	339.198	轴向	0.05

备注：双向观测时可根据不同类型样品实际浓度选择径向或轴向观测结果等。

3.2 样品结果

取不同批次三元材料处理后进样测定, 测定结果见表 4, 加标回收结果表 5, 相对标准偏差 (RSD) 0.01%~2.19%, 各元素重复性良好, 加标回收率为 97.0~114%。主量元素 Co (228.616)、Li (670.784)、Mn (257.610)、Ni (231.604) 通过连续稀释测定比较, 稀释 100 倍和稀释 500 倍的测定结果相对百分误差范围为 0.26%~3.25%。

表 4 样品测试结果

元素	结果 (mg/kg)					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Al	2965	3135	2705	316	192	91.6
Ba	3.04	3.32	3.38	1.17	1.81	1.19
Ca	132	240	154	126	152	122
Cr	21.4	10.0	11.2	11.2	24.7	19.5
Cu	40.4	89.2	12.8	4.99	5.49	5.50
Fe	95.8	16.6	23.2	33.6	94.3	72.9
K	20.8	18.0	16.2	13.1	10.6	12.0
Mg	64.2	89.5	55.8	86.2	45.8	30.5
Na	118	106	108	62.4	44.2	54.0
P	2185	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Si	65.5	40.2	42.0	40.3	62.4	36.1
Ti	2.63	2.14	1.43	3.52	5.94	5.32
Zn	34.6	73.4	13.8	12.5	14.1	12.8
Zr	0.94	1.59	1.74	94.2	88.3	93.0
Co*	6.52	6.64	5.89	6.50	6.54	6.50
Li*	7.47	7.35	6.73	7.64	7.47	7.45
Mn*	10.8	11.3	10.4	11.4	11.3	11.4
Ni*	42.6	42.3	43.6	40.8	41.8	41.3

备注：* 样品浓度单位 %；N.D.- 未检出。

表 5 样品加标回收结果

元素	测试值 (mg/L)	RSD (%, n=2)	加标浓度 (mg/L)	加标结果 (mg/L)	回收率 (%)
Al	27.1	0.78	11.0	39.6	114
Ba	0.034	0.01	1.00	1.03	99.6
Ca	1.54	1.51	1.00	2.60	106
Cr	0.112	1.26	1.00	1.11	99.8
Cu	0.128	0.01	1.00	1.14	101
Fe	0.232	1.22	1.00	1.24	100
K	0.162	2.19	1.00	1.20	104
Mg	0.558	0.25	1.00	1.55	99.2
Na	1.08	1.31	1.00	2.05	97.0
P	N.D.	-	1.00	1.05	105
Si	0.420	0.67	1.00	1.56	114
Ti	0.014	1.49	1.00	1.04	102
Zn	0.138	1.02	1.00	1.17	103
Zr	N.D.	-	1.00	1.05	105

备注：N.D.- 未检出。

■ 结论

使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪双向观测分析了锂离子电池三元材料中主成分及杂质元素含量，该方法抗基体能力强，精密度高。ICPE-9820 垂直炬管设计，可有效降低样品残留和防止炬管积碳积盐，可以实现轴向和径向观测，实现样品高低含量一次测定，大大提高分析效率；ICPEsolution 软件在测试结束后可后添加元素及波长，自动推荐最佳波长功能，缩短数据处理时间，提高测试效率和分析结果的准确性。

岛津应用云

