

# ICPE-9820 测定锂离子电池石墨类负极材料中微量金属元素

ICP-182

**摘要：**本文参考《GB/T 24533-2019 锂离子电池石墨类负极材料》中附录 H 微量金属元素的测定方法，使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）建立了测定锂离子电池石墨类负极材料中微量金属元素含量的方法。实验结果表明，该方法标准曲线线性良好（ $r > 0.9997$ ），灵敏度高，方法检出限为 0.06~0.8 mg/kg 之间，测定结果准确，加标回收率在 96.6~108% 之间，重复性良好（ $RSD < 3.50\%$ ， $n=6$ ），适用于锂离子电池不同类型石墨类负极材料中微量金属元素的测试。

**关键词：**ICPE-9820 锂离子电池 石墨类负极 微量金属元素

近年来，锂离子电池越来越受到科研工作者的关注。锂离子电池主要由正极、负极、电解液和隔膜等部分组成。负极材料作为锂离子电池的四大材料之一，能够可逆地进行脱 / 嵌锂离子，是电池储存锂的主体，负极材料主要影响锂电池的首次效率、循环性能、能量密度等。目前大量使用的负极材料包括人造石墨、天然石墨、硅碳复合材料、钛酸锂等。石墨类材料因其较低且平稳的嵌锂电位、较高的理论比容量、廉价和环境友好等综合优势占据了锂离子电池负极材料的主要市场。

为优化电池的循环性能，石墨类负极材料生产工艺中往往会进行包覆和掺杂流程，这些流程中有可能引入其它杂质元素，从而影响了石墨类负极材料的稳

定性，准确测定这些金属元素的含量对提升产品品质非常关键。《GB/T 24533-2019 锂离子电池石墨类负极材料》中将石墨分为天然石墨、人造石墨和复合石墨等三个种类，同时规定了该三类石墨材料中微量金属元素含量。

电感耦合等离子体发射光谱法分析速度快，可以同时对各元素进行准确测定。本文参考《GB/T 24533-2019 锂离子电池石墨类负极材料》中附录 H 微量金属元素的测定方法，使用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820 对锂离子电池石墨类负极材料中微量金属元素含量进行了测试，灵敏度高，稳定性好，满足锂离子电池石墨类负极材料中微量金属元素的测试需求。

表 1 锂离子电池石墨类负极材料等级

类型	级别	微量金属元素限值 (ppm)						
		Fe	Na	Cr	Cu	Ni	Al	Mo
天然石墨类	NG- I -19-360	≤ 10	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
	NG- II -13-365	≤ 30	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
	NG- III -23-345	≤ 50	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
人造石墨类	AG-CMB- I -24-355	≤ 20	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
	AG-NAG- II -20-340	≤ 50	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
	AG-PAG- III -18-300	≤ 100	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
复合石墨类	CG- I -17-355	≤ 20	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
	CG- II -18-345	≤ 30	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
	CG- III -20-330	≤ 50	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5

## ■ 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 2 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	10.0 L/min
辅助气流速	0.60 L/min	载气流速	0.60 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器类型	同心雾化器
雾化室	旋流雾化室	高频频率	27.12 MHz

## ■ 样品前处理

称取 0.5 g (精确到 0.0001 g) 样品放入微波消解罐中, 加入 3 mL 硝酸和 9 mL 盐酸, 放入微波消解仪中, 按设定的消解程序对样品进行微波消解。消解程序参见表 3。消解完全后, 待溶液冷却至室温, 将溶液转移至 100 mL 容量瓶中, 加水至容量瓶刻度线, 混匀, 使用 0.45 μm 滤膜过滤后待测。同时制备空白溶液和加标溶液。

表 3 微波消解温度控制程序

步骤	时间 /min	状态	温度 /°C
1	10	升温	150
2	10	升温	200
3	30	保持	200

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准溶液配制

使用体积比 5% 硝酸配制各元素混合标准溶液系列, 标准溶液浓度见表 4。

表 4 标准曲线系列浓度

元素	浓度 (mg/L)					
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Fe	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50
Na	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50
Cr	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50
Cu	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50
Ni	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50
Al	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50
Mo	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50
Co	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50
Zn	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50

### 3.2 标准曲线及轮廓图

元素标准曲线见图 1。

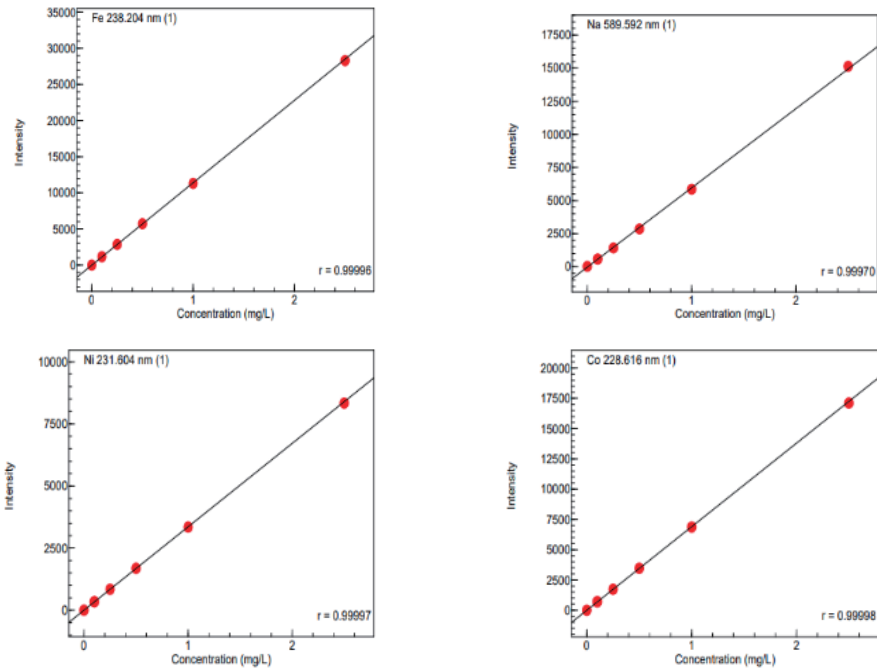


图 1 标准曲线图

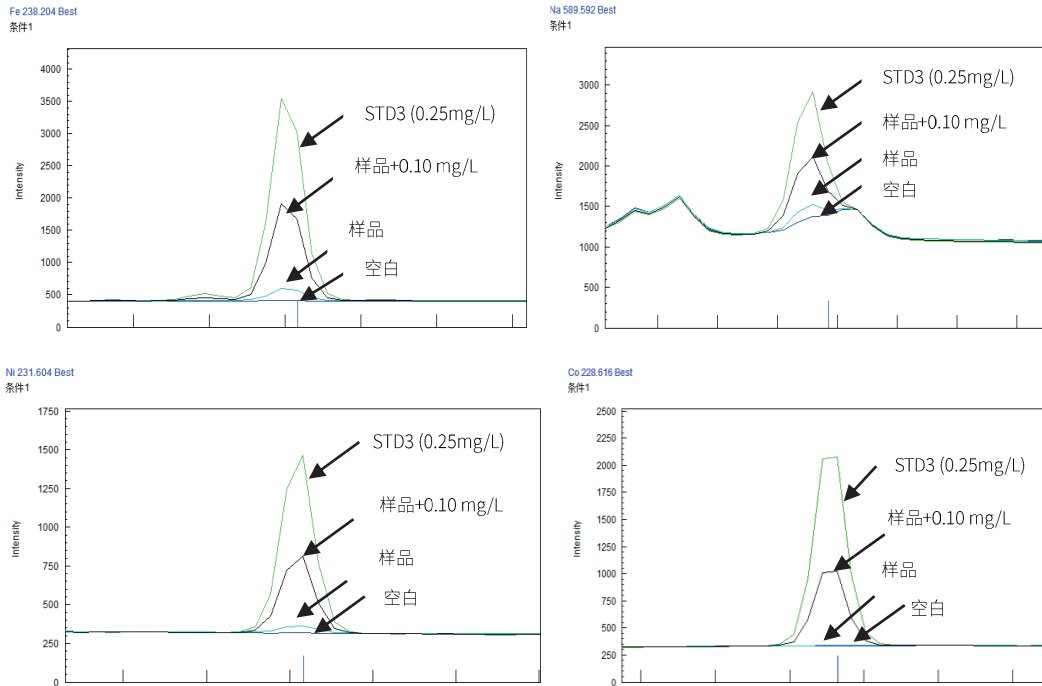


图 2 谱峰轮廓图

### 3.3 检出限

使用样品空白溶液测定 10 次，分别以样品空白浓度的 3 倍和 10 倍标准偏差 (SD) 计算检出限和定量限。按照样品称样量 0.5 g，定容体积 100 mL，计算得到该方法的检出限和定量限，结果见表 5。

表 5 方法检出限及定量限

元素	波长 (nm)	观测方向	方法检出限 (mg/kg)	方法定量限 (mg/kg)
Fe	238.204	轴向	0.06	0.2
Na	589.592	轴向	0.2	0.7
Cr	267.716	轴向	0.07	0.2
Cu	327.396	轴向	0.6	2.0
Ni	231.604	轴向	0.08	0.2
Al	396.153	轴向	0.8	2.8
Mo	202.030	轴向	0.2	0.7
Co	228.616	轴向	0.06	0.2
Zn	213.856	轴向	0.07	0.2

### 3.4 样品结果

对消解后的石墨样品进行测定，测定结果见表 6。

表 6 石墨样品中微量金属元素测定结果

元素	测定浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/kg)	RSD (% , n=6)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	RSD (% , n=6)
Fe	0.01	2.00	3.07	0.10	107	0.67
Na	0.02	4.00	3.27	0.10	100	0.80
Cr	N.D.	N.D.	--	0.10	98.8	0.28
Cu	N.D.	N.D.	--	0.10	96.6	0.22
Ni	0.01	2.00	1.06	0.10	100	0.38
Al	N.D.	N.D.	--	0.10	108	0.59
Mo	N.D.	N.D.	--	0.10	98.2	0.36
Co	N.D.	N.D.	--	0.10	98.9	0.24
Zn	N.D.	N.D.	--	0.10	102	0.40

注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本文参考《GB/T 24533-2019 锂离子电池石墨类负极材料》中附录 H 微量金属元素的测定方法，使用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-9820 对锂离子电池石墨负极材料中微量金属元素含量进行了测试，灵敏度高，稳定性好，满足锂离子电池石墨负极材料中微量金属元素测试需求。

岛津应用云

