

ICPE-9820 测定锂电池电解液中杂质元素的含量

ICP-188

摘要：有机电解液是锂离子电池的重要组成部分，它在电池中承担着正负极之间传输电荷的作用，对电池的工作温度、比能量、循环效率、安全性等主要性能有着重要的影响。锂电池电解液中杂质金属元素含量对于锂电池的性能和寿命有着重要影响。本文使用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820 对电解液中的铝、钙等多种杂质元素进行测定，并进行方法学考察。

关键词：ICPE-9820 电解液 杂质元素

技术特点：

- ❖ 氢氟酸进样系统便捷应对复杂样品，有利简化样品前处理步骤。
- ❖ 轴向径向双向观测技术灵活应对不同含量范围的元素测定。

有机电解液是锂离子电池的重要组成部分，它在电池中承担着正负极之间传输电荷的作用，对电池的工作温度、比能量、循环效率、安全性等主要性能有着重要的影响。有机电解液一般由电解质锂盐和有机溶剂两部分组成，其中的有机溶剂一般都是由两种以上的有机溶剂组成的混合溶剂，在商品化的锂离子电池得到应用的电解质锂盐一般为六氟磷酸锂，有机溶剂主要有 EC(碳酸乙烯酯)、PC(碳酸丙烯酯)、DMC(碳酸二甲酯)、DEC(碳酸二乙酯)、EMC(碳酸甲乙酯)等链状和环状碳酸酯。金属杂质离子具有比锂离子低的还原电位，因此在充电过程中，金属杂质离子将首先嵌入碳负极中，减少了锂离子嵌入的位置，因此减少了锂离子电池的可逆容量。但锂离子半径较小，锂离子在石墨层间的迁移速率大于其它金属离子，因此低

浓度的金属杂质离子对电池性能影响不大；高浓度的金属杂质离子的含量不仅会导致锂离子电池可逆比容量下降，而且金属杂质离子的析出还可能导致石墨电极表面无法形成有效的钝化层，使整个电池遭到破坏。锂电池电解液中杂质金属元素含量对于锂电池的性能和寿命有着重要影响。

电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 具有测定线性范围宽、精密度高、运行成本低等优点，是元素分析的有力工具。能够对电解液中多种杂质元素进行同时分析测定。

本文使用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820 对电解液中的铝、钙等多种杂质元素进行测定，并进行方法学考察。

■ 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；氢氟酸进样系统。

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	耐氢氟酸可拆卸炬管	雾化器类型	耐氢氟酸雾化器
雾化室	耐氢氟酸旋流雾室	高频频率	27.12 MHz

■ 样品前处理

准确移取 5 mL 锂电池电解液于聚四氟乙烯烧杯中，至于电热板上 100°C 加热挥干溶剂，待样品体积减小至约 1 mL，停止加热。待冷却至室温，将杯中样品转移至 25 mL 容量瓶中，加入 1 mL 浓硝酸后加水定容至刻度线。摇匀样品，上机。外标法定量分析。

■ 结果与讨论

3.1 标准曲线和检出限

使用体积比 4% 的硝酸水溶液配制多元素标准溶液，标准溶液浓度见表 2。

表 2 多元素标准曲线浓度

元素	浓度 (mg/L)						
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
Al	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00
As	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00
Ca*	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00
Cd	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00
Co	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	--
Cr	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00
Cu	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00
Fe	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	--
Mg*	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	--	--
Na*	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00
Ni	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00
Pb	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00
Zn	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00

注：* 表示使用径向观测，其余为轴向观测。

部分元素标准曲线见图 1- 图 2。

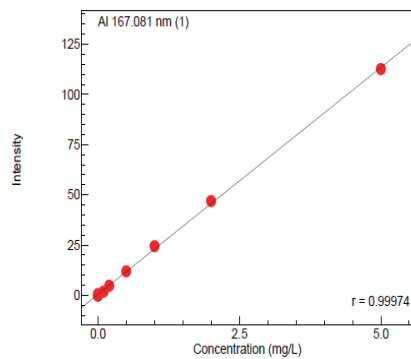


图 1 铝 (Al) 标准曲线

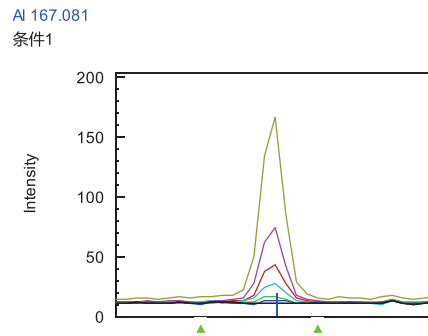


图 2 铝 (Al) 谱峰轮廓

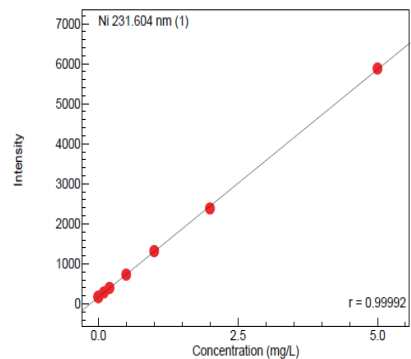


图 3 镍 (Ni) 标准曲线

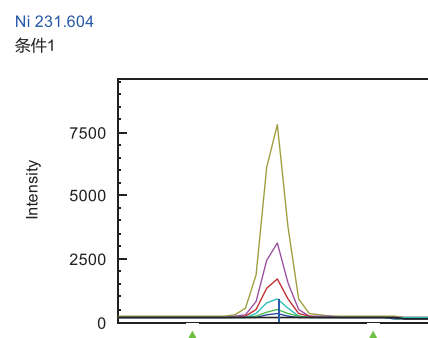


图 4 镍 (Ni) 谱峰轮廓

使用样品空白溶液测定 7 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 5 mL，定容体积 25 mL，计算得到该方法的检出限和定量限，结果见表 3。

表 3 方法检出限及定量限

元素	波长 (nm)	观测方向	方法检出限 (mg/L)	方法定量限 (mg/L)
Al	167.081	轴向	0.324	1.08
As	193.759	轴向	0.28	0.93
Ca	422.673	径向	0.129	0.43
Cd	214.438	轴向	0.012	0.04
Co	228.616	轴向	0.006	0.02
Cr	205.552	轴向	0.0165	0.055
Cu	324.754	轴向	0.0285	0.095
Fe	238.204	轴向	0.0045	0.015
Mg	279.553	径向	0.0015	0.005
Na	588.995	径向	0.462	1.54
Ni	231.604	轴向	0.009	0.03
Pb	220.353	轴向	0.072	0.24
Zn	202.548	轴向	0.009	0.03

3.2 样品结果

对处理后的锂电池电解液样品进行测定，测定结果见表 4。

表 4 锂电池电解液实际样品测定结果

元素	测定浓度 (mg/L)	样品含量 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	RSD (% , n=3)
Al	1.47	7.35	1.00	114.0	1.69
As	N.D.	N.D.	0.20	104.0	2.05
Ca	2.27	11.35	1.00	116.0	0.36
Cd	N.D.	N.D.	0.20	98.5	0.97
Co	N.D.	N.D.	0.20	104.5	0.55
Cr	N.D.	N.D.	0.20	103.5	1.96
Cu	N.D.	N.D.	0.20	102.5	1.41
Fe	0.116	0.58	0.20	99.0	0.67
Mg	0.176	0.88	0.20	95.5	0.46
Na	4.23	21.15	1.00	110.0	0.98
Ni	N.D.	N.D.	0.20	106.0	0.59
Pb	N.D.	N.D.	0.20	100.5	2.07
Zn	0.063	0.315	0.20	96.0	1.09

注：N.D. 表示未检出。

■ 结论

有机电解液是锂离子电池的重要组成部分，电解液中杂质金属元素含量对于锂电池的性能和寿命有着重要影响。使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪对锂电池电解液样品中铝等杂质元素含量进行测定，该方法线性良好，测试准确度高（回收率 95.5%~116%），精密度好（RSD<2.07%），满足电解液中杂质元素含量测定要求。

岛津应用云

