

# 锂电池三元前驱体粉末中总有机碳分析

TOC-031

**摘要：**电动车的核心是电池，电池的关键是正极材料，正极材料性能的基础在前驱体。锂电池三元前驱体材料主要以共沉淀法合成，将镍、钴、锰的硫酸盐配制可溶性的混合溶液，然后与氨，碱混合，通过控制反应条件形成类球形氢氧化物，前驱体材料中少量的有机物残留严重影响锂离子电池的性能。本文使用总有机碳分析仪 TOC-L CPH 和 SSM-5000A 固体样品模块，采用差减法和加酸预处理方法同时测试了锂电池前驱体粉末中总有机碳含量，间接测定了有机物残留量，同时进行了加标回收实验。实验结果表明，两种测试方法结果相吻合，加标回收率在 96.0%-105% 之间，该方法可以为锂电材料生产工艺监控提供参考。

**关键词：**TOC-L 总有机碳分析仪 SSM-5000A 固体样品模块 锂电池前驱体材料 总有机碳

随着锂离子电池在电动汽车、消费电子以及储能领域的快速推广，锂离子电池出货量进入快速上升通道。电池材料制造是锂离子电池产业的核心环节，其中正极材料是最为关键的组成部分。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。三元材料指镍钴锰酸锂，常表示为  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ，根据 Ni、Co、Mn 三个元素比例的不同，理论比容量会有所区别，随着镍含量的增加，实际比容量会相应的增加。

电动车的核心是电池，电池的关键是正极材料，正极材料性能的基础在前驱体。锂电池三元前驱体材料主要以共沉淀法合成，将镍、钴、锰的硫酸盐配制

成可溶性的混合溶液，然后与氨，碱混合，通过控制反应条件形成类球形氢氧化物，通过与锂源混合后烧结制得三元正极成品，前驱体材料中少量的有机物残留严重影响锂离子电池的性能。

本文使用总有机碳分析仪 TOC-L CPH 和 SSM-5000A 固体样品模块，采用差减法和加酸预处理方法同时测试了锂电池前驱体粉末中总有机碳含量，间接测定了有机物残留量，同时进行了加标回收实验。实验结果表明，两种测试方法结果相吻合，加标回收率在 96.0%-105% 之间，适合锂电池前驱体材料中残留有机物的测定。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

TOC-L CPH 型 总有机碳分析仪

SSM-5000A 固体样品模块

蔗糖（基准试剂级）

碳酸钠（基准试剂级）

盐酸（优级纯）

### 1.2 分析条件

TOC 主机载气流速：150 mL/min

TOC 主机载气压力：200 kPa

TC 燃烧炉温度：900°C

IC 炉温度：200°C

催化剂：混合催化剂

载气：高纯氧气

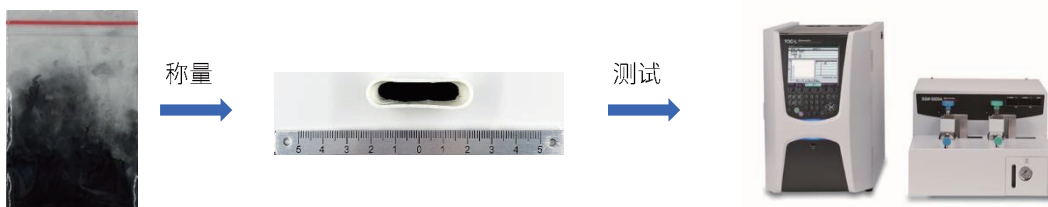
检测器：非色散红外检测器（NDIR）

## ■ 样品前处理

称取样品 0.5 g，直接上机测试 TC 和 IC 含量，同时使用蔗糖溶液进行 TC 加标实验，使用碳酸钠固体进行 IC 加标实验。

称取样品 0.5 g，滴加 500  $\mu\text{L}$  5% 盐酸去除无机碳，置于 80°C 烘箱中烘干后置于 TC 炉中测试，此时  $\text{TC}=\text{TOC}$ 。

## ■ 样品测试流程



## ■ 结果与讨论

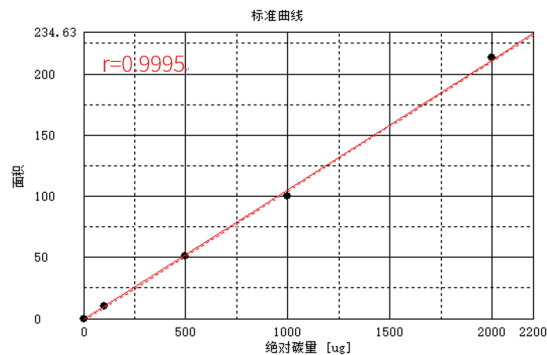
### 4.1 标准曲线

TC 标准曲线：使用蔗糖配制 10000 mg/L 总有机碳溶液，取少量陶瓷纤维于样品舟中，移取 0、10、50、100、200  $\mu$ L 溶液于石英棉上，测定 TC，制作标准曲线。其绝对碳含量分别为 0 mg、0.10 mg、0.50 mg、1.00 mg、2.00 mg。

IC 标准曲线：称取不同质量的碳酸钠固体置于样品舟中，测试 IC，制作标准曲线。其绝对碳含量分别为 0 mg、0.50 mg、1.00 mg、1.50 mg、2.00 mg。

表 1 TC 标准曲线

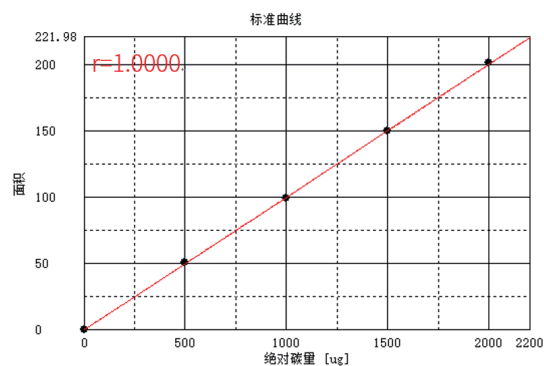
序列号	TC 浓度 (mg C)	响应面积
1	0.000	0.000
2	0.1000	10.38
3	0.5000	51.35
4	1.000	100.2
5	2.000	213.3



1. TC 标准曲线

表 2 IC 标准曲线

序列号	IC 浓度 (mg C)	响应面积
1	0.000	0.000
2	0.500	50.64
3	1.000	99.45
4	1.500	150.2
5	2.000	201.8



2. IC 标准曲线

### 4.2 差减法测试结果

使用 TC 标准曲线测试总碳 (TC)，使用 IC 标准曲线测试无机碳 (IC)，差减法 TC-IC 计算样品中总有机碳 (TOC)。以蔗糖溶液进行加标实验计算 TC 回收率，回收率在 97%-105% 之间；以碳酸钠固体进行加标实验计算 IC 回收率，回收率在 96%-104% 之间。

表 3 锂电池前驱体粉末中 TC 结果

样品名称	TC 测试					
	称样量 (g)	测试值 (mg C)	计算结果 (mg/g)	样品中含量 (mg/g)	加标量 (mg C)	加标回收率 (%)
1#	0.5007	0.603	1.20	1.18	0.50	103
	0.5007	0.575	1.15			
2#	0.4998	0.478	0.956	0.946	0.50	102
	0.5001	0.468	0.936			
3#	0.5004	0.555	1.11	1.12	0.50	105
	0.4996	0.570	1.14			
4#	0.5003	0.381	0.762	0.757	0.50	102
	0.4999	0.376	0.752			
5#	0.5008	0.153	0.306	0.313	0.50	97.8
	0.5002	0.160	0.320			

表 4 锂电池前驱体粉末中 IC 结果

样品名称	IC 测试					
	称样量 (g)	测试值 (mg C)	计算结果 (mg/g)	样品中含量 (mg/g)	加标量 (mg C)	加标回收率 (%)
1#	0.5001	0.280	0.560	0.562	0.50	100
	0.5006	0.283	0.565			
2#	0.4996	0.207	0.414	0.414	0.50	104
	0.4994	0.207	0.415			
3#	0.4992	0.298	0.596	0.595	0.50	97.9
	0.5000	0.297	0.594			
4#	0.4993	0.186	0.372	0.375	0.50	96.5
	0.5007	0.189	0.378			
5#	0.5002	N.D.	N.D.	N.D.	0.50	98.7
	0.5001	N.D.	N.D.			

注：TOC 固体进样系统标配短池测量下限为 0.1 mg C，N.D. 表示测试值低于 0.1 mg C。

表 5 差减法锂电池前驱体粉末中 TOC 结果

样品名称	样品中 TC 含量 (mg/g)	样品中 IC 含量 (mg/g)	样品中 TOC 含量 (mg/g)
1#	1.18	0.562	0.618
2#	0.946	0.414	0.532
3#	1.12	0.595	0.525
4#	0.757	0.375	0.382
5#	0.313	N.D.	0.313

注：TOC=TC-IC

#### 4.3 直接法测试结果

向装有样品的样品舟中滴加盐酸去除无机碳后，置于烘箱中 80℃ 低温烘干，测试样品中 TC，此时 TC=TOC。差减法测试结果和直接法测试结果相吻合。

表 6 锂电池前驱体粉末中 TOC 结果

样品名称	TOC 测试				
	称样量 (g)	测试值 (mg C)	计算结果 (mg/g)	直接法结果 (mg/g)	差减法结果 (mg/g)
1#	0.5007	0.296	0.591	0.581	0.618
	0.5008	0.286	0.571		
2#	0.5001	0.251	0.502	0.482	0.532
	0.4995	0.231	0.461		
3#	0.5009	0.237	0.473	0.474	0.525
	0.4993	0.237	0.475		
4#	0.4993	0.151	0.302	0.294	0.382
	0.5001	0.143	0.286		
5#	0.5001	0.132	0.264	0.263	0.313
	0.5001	0.131	0.262		

## ■ 结论

使用总有机碳分析仪 TOC-L CPH 和 SSM-5000A 固体样品模块, 采用差减法和加酸预处理方法同时测试了锂电池前驱体粉末中总有机碳含量, 间接测定了有机物残留量, 实验结果表明, 两种测试方法结果相吻合, 加标回收率在 96.0%-105% 之间, 可以为锂电材料生产工艺监控提供参考。

岛津应用云

