

# 使用 ICPE-9800 系列分析锂离子充电电池电解液中的元素杂质

仲康佑

## 特点描述

- ◆ ICPE-9800 系列可进行多元素同时分析。
- ◆ 可准确、高精度地分析锂离子充电电池电解液中的元素杂质浓度。
- ◆ 可使用耐氢氟酸导入系统和有机溶剂用炬管导入锂离子充电电池电解液。

## ■ 引言

锂离子充电电池 (LIB) 被广泛应用于移动设备、电动汽车、混合动力车等的各种领域。LIB 电解液中的杂质会导致电池的性能和安全性下降。因此, 中国要求根据 HG/T4067-2015<sup>1)</sup>, 通过 ICP 发射分析 (ICP-AES) 对电解液中的元素杂质进行管理。

LIB 电解液通常使用在有机溶剂中溶解六氟磷酸锂 (LiPF<sub>6</sub>) 的方式, 因此, 需要采用支持有机溶剂的导入系统。另一方面, LiPF<sub>6</sub> 水解后生成氢氟酸 (HF), ICP-AES 中常用的玻璃材质有机溶剂导入系统可能发生腐蚀。

在本应用中, 使用 ICPE-9820、耐氢氟酸用导入系统、有机溶剂用炬管实施了 LIB 电解液中的元素杂质分析。另外, 通过加标回收试验确认了分析的合理性和分析精度。

## ■ 样品

我们准备了两种电解液样品, 分别是将 1.0 mol/L 的 LiPF<sub>6</sub> 溶解于碳酸甲乙酯 (EMC) 的电解液 (以下简称 LiPF<sub>6</sub> in EMC) 和将 1.0 mol/L 的 LiPF<sub>6</sub> 溶解于碳酸乙烯酯 (EC): 碳酸二甲酯 (DMC) = 50: 50 (v/v%) 的电解液 (以下简称 LiPF<sub>6</sub> in EC/DMC)。

## ■ 分析样品制备

### ● 稀释溶剂

按照 EMC: 乙醇: 纯水 = 1: 4: 5 的体积比进行混合, 制备稀释溶剂。

### ● LIB 电解液的未加标样品

将 LiPF<sub>6</sub> in EMC、LiPF<sub>6</sub> in EC/DMC 的两种电解液分别用稀释溶剂稀释为 10 倍。

### ● LIB 电解液的加标样品

和未加标样品一样, 在稀释为 10 倍的 LIB 电解液中混合市售的 Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Na, Ni, Pb, Zn 的单元标准液, 加标制备为各元素达到 0.1 mg/L (相当于电解液中 1 mg/kg)。

## ■ 校准曲线样品

### ● 校准曲线样品

混合市售的 Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Na, Ni, Pb, Zn 的单元标准液, 添加到稀释溶剂中制备。此外, 还加入了碳酸锂, 以达到 0.1 mol/L 的锂浓度, 用于基质匹配。各校准曲线样品中所含的测定元素的浓度如表 1 所示。

表 1 校准曲线样品中的测定元素浓度

| 元素                                                    | 校准曲线样品 (mg/L) |      |      |      |
|-------------------------------------------------------|---------------|------|------|------|
|                                                       | STD1          | STD2 | STD3 | STD4 |
| Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Na, Ni, Pb, Zn | 0             | 0.1  | 0.5  | 1    |
| Li                                                    | 0.1 mol/L     |      |      |      |

## ■ 仪器配置和分析条件

与样品接触较多的雾化器 (图 1-A)、雾室 (图 1-B)、排液口 (图 1-C) 使用了耐氢氟酸材质的产品。与样品的接触较少, 受到 HF 腐蚀影响较小的炬管使用了有机溶剂用炬管 (石英材质、图 1-D)。另外, 加长管将仪器标配的玻璃材质更换为石英材质。ICP-AES 的仪器配置如表 2 所示。

此外, 分析条件如表 3 所示。

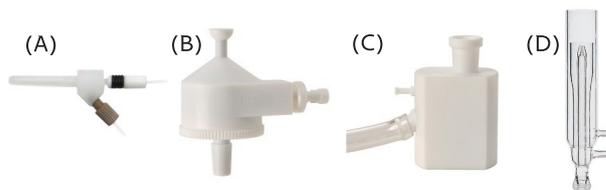


图 1 耐氢氟酸用导入系统和有机溶剂用炬管

表 2 ICP-AES 仪器配置

|       |   |            |
|-------|---|------------|
| 仪器    | : | ICPE-9820  |
| 雾化器   | : | 雾化器, PFA1S |
| 雾室    | : | 氢氟酸用旋流雾室   |
| 加长管   | : | 石英材质       |
| 炬管    | : | 有机溶剂用炬管    |
| 排液口   | : | 耐氢氟酸排液口    |
| 自动进样器 | : | AS-10      |

表 3 分析条件

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 高频功率     | : | 1.40 kW    |
| 等离子体气体流量 | : | 20.0 L/min |
| 辅助气体流量   | : | 0.70 L/min |
| 载气流量     | : | 0.75 L/min |
| 观测方向     | : | 轴向 (AX)    |

## ■ 定量分析

使用表 1 的标准曲线样品绘制校准曲线，对两种 LIB 电解液中的元素杂质进行定量分析。LIB 电解液中的换算定量结果如表 4 所示。可以得到比 HG/T4067-2015 中所示基准值更低的检出限，证实 ICPE-9820 具有充分满足 LIB 电解液中元素杂质分析要求的灵敏度。

表 4 LIB 电解液中的定量结果

| 元素 | 波长 (nm) | 检出限 (mg/kg) | HG/T 4067-2015 标准值 (mg/kg) | 定量结果 (mg/kg)             |                             |
|----|---------|-------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|
|    |         |             |                            | LiPF <sub>6</sub> in EMC | LiPF <sub>6</sub> in EC/DMC |
| Al | 396.153 | 0.02        | 1                          | 0.21                     | N.D.                        |
| As | 193.759 | 0.3         | 1                          | N.D.                     | N.D.                        |
| Ca | 396.847 | 0.003       | 1                          | N.D.                     | N.D.                        |
| Cd | 226.502 | 0.008       | 1                          | N.D.                     | N.D.                        |
| Cr | 205.552 | 0.03        | 1                          | 0.04                     | N.D.                        |
| Cu | 327.396 | 0.01        | 1                          | 0.02                     | 0.01                        |
| Fe | 259.940 | 0.01        | 1                          | 0.12                     | N.D.                        |
| Hg | 184.950 | 0.05        | 1                          | N.D.                     | N.D.                        |
| K  | 766.490 | 0.02        | 1                          | N.D.                     | N.D.                        |
| Mg | 280.270 | 0.0005      | 1                          | 0.017                    | N.D.                        |
| Na | 589.592 | 0.02        | 2                          | 0.02                     | 0.04                        |
| Ni | 231.604 | 0.03        | 1                          | 0.09                     | 0.07                        |
| Pb | 220.353 | 0.07        | 1                          | N.D.                     | N.D.                        |
| Zn | 213.856 | 0.009       | 1                          | N.D.                     | N.D.                        |

检出限:  $3 \times \sigma(\text{STD1 的标准偏差}) \times \text{校准曲线斜率} \times \text{稀释倍率 (10 倍)}$   
N.D.: 低于检出限

## ■ 加标回收试验和重复性

实施了两种 LIB 电解液的加标回收试验。另外，对于 LiPF<sub>6</sub> in EMC 的加标样品，为确认其重复性，实施了 10 次的重复测定。结果如表 5 所示。

两种 LIB 电解液得到了 89~107% 的加标回收率，结果良好，证实了通过 ICPE-9820 进行 LIB 电解液中元素杂质分析的准确性。

在 LiPF<sub>6</sub> in EMC 加标样品的 10 次重复测定中，得到了 6.9% 以下的重复性，证实能以接近基准值的浓度进行高精度分析。

## ■ 结论

在本应用新闻中，使用 ICPE-9820、耐氢氟酸用导入系统、有机溶剂用炬管实施了 LIB 电解液中的元素杂质分析。加标回收试验的结果良好，证实了其分析的准确性。另外，在重复测定中，证实了良好的分析精度。

< 参考文献 >

- 1) HG/T4067-2015 六氟磷酸锂电解液

表 5 加标回收试验和重复性

| 元素 | 波长 (nm) | 检出限 (mg/L) | 加标浓度 (mg/L) | LiPF <sub>6</sub> in EMC |             |           |         | LiPF <sub>6</sub> in EC/DMC |             |           |
|----|---------|------------|-------------|--------------------------|-------------|-----------|---------|-----------------------------|-------------|-----------|
|    |         |            |             | 未加标样品 (mg/L)             | 加标样品 (mg/L) | 加标回收率 (%) | 精密度 (%) | 未加标样品 (mg/L)                | 加标样品 (mg/L) | 加标回收率 (%) |
| Al | 396.153 | 0.002      | 0.1         | 0.021                    | 0.128       | 107       | 3.0     | N.D.                        | 0.098       | 98        |
| As | 193.759 | 0.03       | 0.1         | N.D.                     | 0.099       | 99        | 6.9     | N.D.                        | 0.096       | 96        |
| Ca | 396.847 | 0.0003     | 0.1         | N.D.                     | 0.0934      | 93        | 1.2     | N.D.                        | 0.0937      | 94        |
| Cd | 226.502 | 0.0008     | 0.1         | N.D.                     | 0.100       | 100       | 0.9     | N.D.                        | 0.103       | 103       |
| Cr | 205.552 | 0.003      | 0.1         | 0.004                    | 0.105       | 101       | 1.3     | N.D.                        | 0.102       | 102       |
| Cu | 327.396 | 0.001      | 0.1         | 0.002                    | 0.103       | 101       | 2.0     | 0.001                       | 0.101       | 100       |
| Fe | 259.940 | 0.001      | 0.1         | 0.012                    | 0.111       | 99        | 1.1     | N.D.                        | 0.101       | 101       |
| Hg | 184.950 | 0.005      | 0.1         | N.D.                     | 0.091       | 91        | 3.5     | N.D.                        | 0.100       | 100       |
| K  | 766.490 | 0.002      | 0.1         | N.D.                     | 0.095       | 95        | 0.8     | N.D.                        | 0.095       | 95        |
| Mg | 280.270 | 0.00005    | 0.1         | 0.00172                  | 0.106       | 104       | 1.3     | N.D.                        | 0.103       | 103       |
| Na | 589.592 | 0.002      | 0.1         | 0.002                    | 0.099       | 97        | 1.1     | 0.004                       | 0.105       | 101       |
| Ni | 231.604 | 0.003      | 0.1         | 0.009                    | 0.109       | 100       | 1.2     | 0.007                       | 0.108       | 101       |
| Pb | 220.353 | 0.007      | 0.1         | N.D.                     | 0.093       | 93        | 3.6     | N.D.                        | 0.089       | 89        |
| Zn | 213.856 | 0.0009     | 0.1         | N.D.                     | 0.094       | 94        | 0.9     | N.D.                        | 0.095       | 95        |

检出限:  $3 \times \sigma(\text{STD1 的标准偏差}) \times \text{校准曲线斜率}$   
N.D.: 低于检出限

岛津应用云



ICPE 是岛津制作所株式会社或其相关公司在日本及其他国家 / 地区的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司  
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2024 年 2 月