

ICP-OES 测定钠镍固态电池正极材料主成分及杂质元素含量

ICP-192

摘要：采用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）双向观测分析了钠镍固态电池正极材料中主成分 Al、Fe、Na、Ni 及杂质元素含量。该方法主成分元素检出限为 0.0001%~0.001%，主成分元素稀释不同倍数测定结果相对百分误差为 0.01%~0.56%，各元素重复性和稳定性良好；杂质元素采用标准加入法测定，能有效避免基体效应的影响。实验结果表明，该方法灵敏度高，稳定性好，抗干扰能力强，适用于钠镍固态电池正极材料主成分及杂质元素含量测定。

关键词：ICP-OES 钠镍固态电池 主成分 杂质元素 标准加入法

技术特点：

- ❖ 使用 Mini 炬管，减少 40% 氦气消耗成本。
- ❖ 采用标准加入法测定杂质元素含量，可以有效避免基体效应的影响。

钠镍电池是钠 - 氯化镍电池的简称，是在陶瓷管中加入镍和氯化钠颗粒，在 260~300℃ 的高温下，进行充放电，正极材料转化为氯化镍和钠，从而存储或释放能量的一种电池产品。钠镍电池的正极材料是固态的氯化钠和镍颗粒，隔膜是陶瓷管，电解液是四氯铝酸钠，这些物质都很常见，所以成本很低。电池内部没有任何酸或其他有机溶剂，无毒无害，不会对环境产生任何危害。最重要的是，反应过程中，电池内部单体钠不会与空气接触，不存在燃烧爆炸风险；即使在反应过程中，陶瓷管不慎破裂，单体钠也会先和熔融状态下的四氯铝酸钠结合，形成氯化钠，避免单

体钠与空气接触。因此，这款电池的安全性极高，应用前景广阔。

准确定量分析钠镍电池正极材料中的主成分和杂质元素对于电池生产过程中的质量控制、合成工艺的调整以及产品物理性能的研究等至关重要。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 ICP-OES 测定了钠镍固态电池正极材料中主成分及杂质元素含量，该方法灵敏度高，稳定性好，抗干扰能力强，能满足研发及生产产业化的需求。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪



图 1 岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪

1.2 分析条件

仪器分析条件见表 1。

表 1 仪器分析条件

| 仪器参数 | 设定值 | 仪器参数 | 设定值 |
|---------|------------|-------|--------|
| 高频功率 | 1.20 kW | 炬管类型 | Mini炬管 |
| 高频频率 | 27.12 MHz | 雾化器类型 | 同心雾化器 |
| 辅助气流速 | 0.60 L/min | 雾化室 | 旋流雾室 |
| 等离子体气流速 | 10.0 L/min | 观测方向 | 轴/径向 |
| 载气流速 | 0.70 L/min | | |

1.3 样品前处理

准确称取 0.1 g 样品于离心管中，加入 2 mL 盐酸，至气泡反应平和后，加入 1 mL 硝酸，60°C 水浴加热至样品完全溶解，用超纯水定容至 50 mL 后摇匀。用 2% HCl 分别稀释 50、100 和 250 倍，用于测定主成分元素含量。

采用标准加入法测定杂质元素含量：取 5 份样品溶液，每份 10 mL，依次加入 0、0.05、0.10、0.20、0.50、1.0 mg/L 混合标准溶液，其中 As 和 P 加入浓度依次为 0、0.55、1.10、2.20 mg/L，S、Si、Mo 加入浓度依次为 0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0 mg/L。根据各元素含量，调整标准加入法曲线浓度范围。

■ 结果与讨论

2.1 标准曲线

2.1.1 主成分元素标准曲线

采用标准曲线法测定主成分元素含量，用 2% 的盐酸配制 Na、Ni、Al 和 Fe 混合标准溶液，浓度如下见表 2，标准曲线见图 2。

表 2 主成分元素铝、铁、钠和镍元素标溶液浓度

| 元素 | 波长 (nm) | 观测方向 | mg/L | | | | | | | | |
|----|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | STD1 | STD2 | STD3 | STD4 | STD5 | STD6 | STD7 | STD8 | STD9 |
| Al | 394.403 | 轴向 | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | --- | --- | --- |
| Fe | 259.940 | 径向 | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | --- | --- |
| Na | 589.592 | 径向 | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 10.0 | 20.0 |
| Ni | 221.647 | 径向 | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 10.0 | 20.0 |

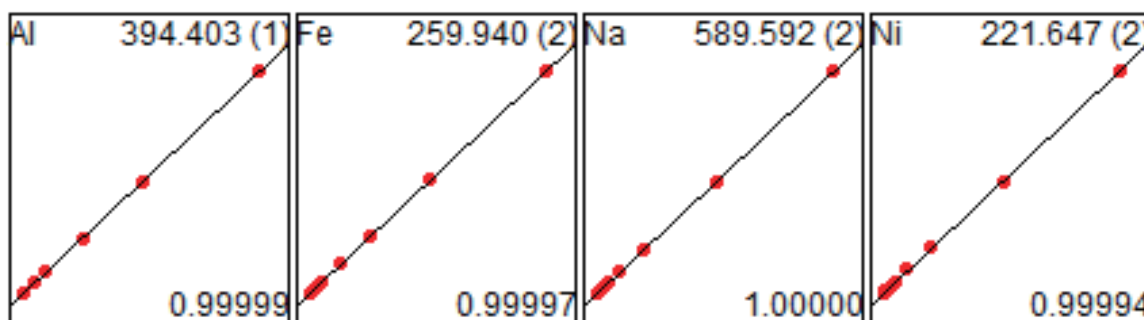


图 2 主成分元素铝、铁、钠和镍标准曲线

2.1.2 杂质元素标准曲线

采用标准加入测定杂质元素含量，配制方法见章节 1.3，根据各元素含量调整标准曲线范围，各元素标准曲线见图 3。

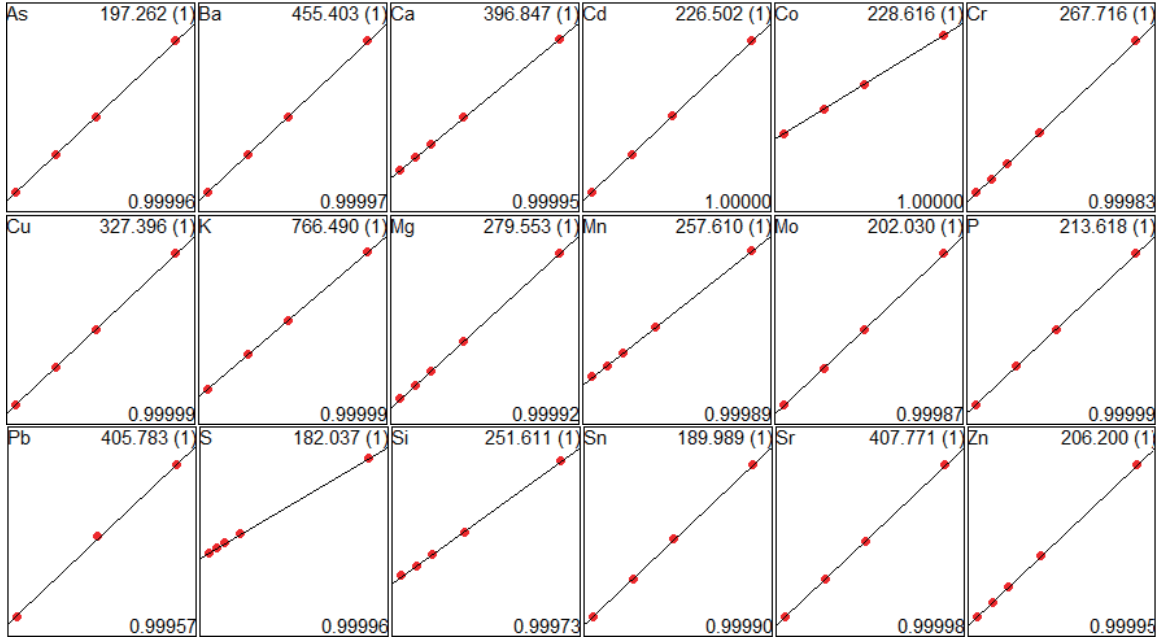
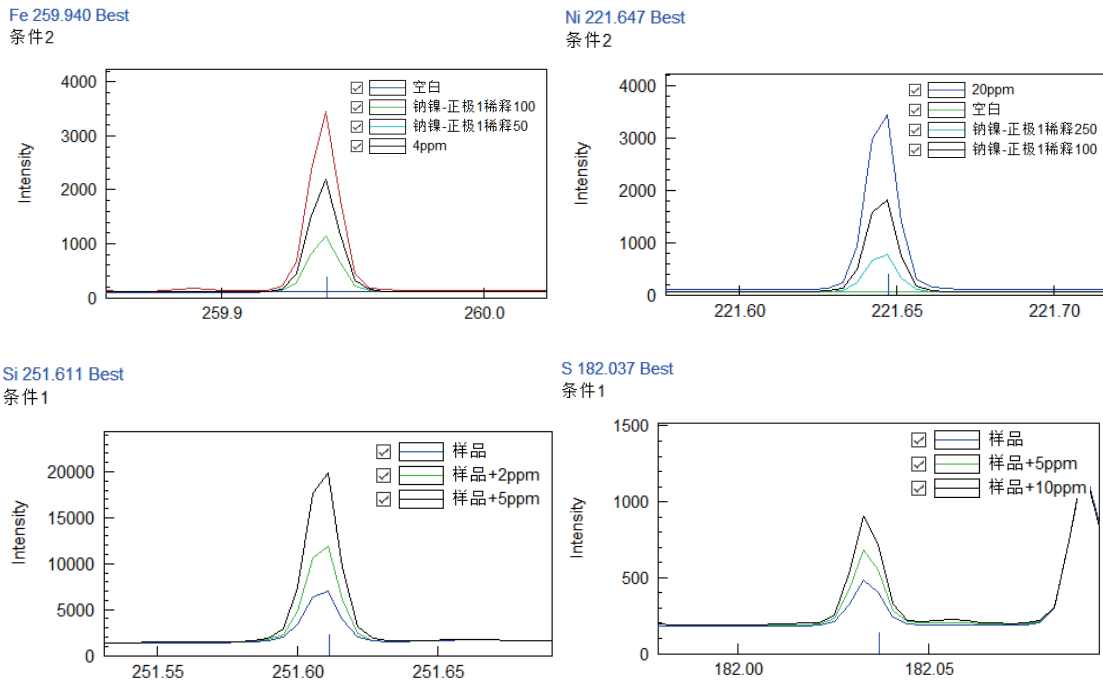


图 3 杂质元素标准曲线

2.2 谱峰轮廓图

部分主成分及杂质元素谱峰轮廓图见图 4。



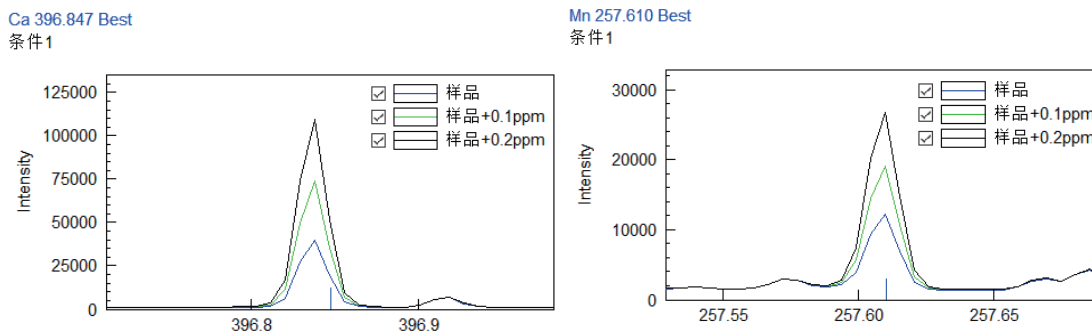


图 4 部分杂质元素谱峰轮廓图

2.3 检出限

使用空白溶液测定 6 次，以浓度的 3 倍标准偏差计算检出限。按样品称量 0.1 g，样品溶液为 50 mL，计算方法检出限，主成分元素检出限见下表 3 所示。

表 3 主成分元素检出限

| 元素 | 观测方向 | 仪器检出限 (mg/L) | 方法检出限 (%) |
|----|------|--------------|-----------|
| Al | 轴向 | 0.003 | 0.0002 |
| Fe | 径向 | 0.002 | 0.0001 |
| Na | 径向 | 0.02 | 0.001 |
| Ni | 径向 | 0.02 | 0.001 |

2.4 样品测试结果

2.4.1 主成分元素测定结果

依次测定相应的标准曲线和样品溶液，测定结果 RSD 为 0.01%~2.69%，测定稳定性良好；主量元素稀释不同倍数后测定比较，以考察基体对测定结果的影响，稀释不同倍数后测定结果相对百分误差范围为 0.01%~0.56%，测定结果见表 4。

表 4 主成分元素测定结果

| 元素 | 测定值 (mg/L) | RSD (% , n=3) | 稀释倍数 | 样品含量 (%) | 相对百分误差 (% , n=2) |
|----|------------|---------------|------|----------|------------------|
| Al | 0.11 | 2.69 | 100 | 0.54 | 0.56 |
| | 0.22 | 0.29 | 50 | 0.54 | |
| Fe | 1.25 | 0.35 | 100 | 6.12 | 0.16 |
| | 2.50 | 0.05 | 50 | 6.13 | |
| Na | 3.73 | 0.01 | 100 | 18.3 | 0.01 |
| | 7.46 | 0.38 | 50 | 18.3 | |
| Ni | 4.20 | 0.29 | 250 | 51.5 | 0.19 |
| | 10.5 | 0.03 | 100 | 51.4 | |

2.4.2 杂质元素测定结果

杂质元素采用标准加入法测定，有效避免基体效应对测定结果的影响，依次测定相应的标准曲线和样品溶液，测定结果见表 5。

表 5 杂质元素测定结果

| 元素 | 观测方向 | 测定值 (mg/L) | 样品含量 (%) | 元素 | 测定波长 (nm) | 测定值 (mg/L) | 样品含量 (%) |
|----|------|------------|----------|----|-----------|------------|----------|
| As | 轴向 | N.D. | --- | Mn | 轴向 | 0.14 | 0.0071 |
| Ba | 轴向 | N.D. | --- | Mo | 轴向 | 0.022 | 0.0011 |
| Ca | 轴向 | 0.11 | 0.0056 | P | 轴向 | N.D. | --- |
| Cd | 轴向 | N.D. | --- | Pb | 轴向 | N.D. | --- |
| Co | 轴向 | 0.14 | 0.0067 | S | 轴向 | 7.88 | 0.37 |
| Cr | 轴向 | 0.021 | 0.0010 | Si | 轴向 | 2.14 | 0.10 |
| Cu | 轴向 | N.D. | --- | Sn | 轴向 | N.D. | --- |
| K | 轴向 | 0.036 | 0.0017 | Sr | 轴向 | N.D. | --- |
| Mg | 轴向 | 0.050 | 0.0024 | Zn | 轴向 | 0.0075 | 0.00037 |

备注：N.D. 表示未检出。

■ 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钠镍固态电池中主成分及杂质元素含量，该方法抗基体能力强，精密度高，适用于钠镍固态电池中主成分和杂质元素的测定。ICPE-9820 垂直炬管设计，可有效降低样品残留和炬管积盐；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

