

三元前驱体溶液中有有机物残留分析

TOC-029

摘要：三元前驱体溶液以镍盐、钴盐、锰盐为原料制备，镍盐和钴盐在制备过程中常用有机溶剂作为萃取剂，少量的有机物残留会造成前驱体颗粒无法生长，形貌非球形，从而严重影响锂离子电池的性能。本文使用岛津 TOC-L 总有机碳分析仪直接测定了三元前驱体溶液中总有机碳（TOC）的含量，间接测定了有机物残留量。实验结果表明，该方法操作简便，分析速度快，重现性好，6 次重复测试的 RSD<2%，准确度高，加标回收率为 95.8%，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 三元前驱体溶液 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。

三元前驱体溶液是生产三元材料的关键步骤，其以镍盐、钴盐、锰盐为原料制备得到，在此环节调整镍钴锰的比例可以获得不同的电池性能。镍盐和钴盐在制备过程中常用有机溶剂作为萃取剂，少量的有机物残留会造成前驱体颗粒无法生长，形貌非球形，从而严重影响后端锂离子电池的性能，各生产厂家都对

前驱体中有有机物残留量有限值规定，因此准确快速测定其有机物残留量至关重要，可以为锂电材料生产工艺监控提供参考。

三元前驱体溶液中盐含量高，通常在 50% 以上，要求仪器的盐含量耐受力好，准确度高，稳定性好。岛津 TOC-L 总有机碳分析仪采用 680°C 催化氧化燃烧，几乎在所有的盐分的熔点以下，盐分不会熔融，只是以结晶的形式存留在催化剂上，不会腐蚀燃烧管和催化剂，催化剂可以再生重复使用；独家设计的八通阀具有在线加酸去除无机碳和稀释功能，使用方便灵活。

本文使用岛津 TOC-L CPH 型总有机碳分析仪直接测定了三元前驱体溶液中总有机碳（TOC）的含量，间接测定了有机物残留量。该方法操作简便，分析速度快，重现性好，适用于高盐样品中 TOC 含量测试。

■ 实验部分

1.1 仪器和设备

Shimadzu TOC-L CPH 型总有机碳分析仪
邻苯二甲酸氢钾（基准试剂级）

催化剂：普通灵敏度 铂催化剂
盐酸（优级纯）

1.2 分析条件

载气：高纯氧气
TOC 主机载气流速：150 mL/min
TOC 主机载气压力：200 kPa

燃烧炉温度：680 °C
检测器：非色散红外检测器（NDIR）

■ 样品前处理

样品在线稀释 10 倍后使用 NPOC 法直接测试。

■ 结果与讨论

3.1 标准曲线

配制 100 mg/L 总有机碳溶液，利用八通阀在线加酸预处理和自动稀释功能绘制 NPOC 标准曲线。

表 1 NPOC 标准曲线

序列号	NPOC 浓度 (mg/L)	响应面积
1	0.000	0.6655
2	2.000	7.508
3	5.000	16.88
5	10.00	33.12
6	20.00	65.08

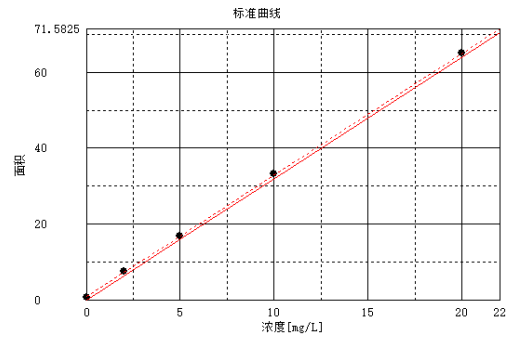


图 1 NPOC 标准曲线

如上图所示，NPOC 标准曲线线性相关系数 $r=1.0000$ 。

3.2 样品测定结果和稳定性考察

样品在线稀释 10 倍使用 NPOC 法重复测试 6 次，峰形轮廓图及数据如下。

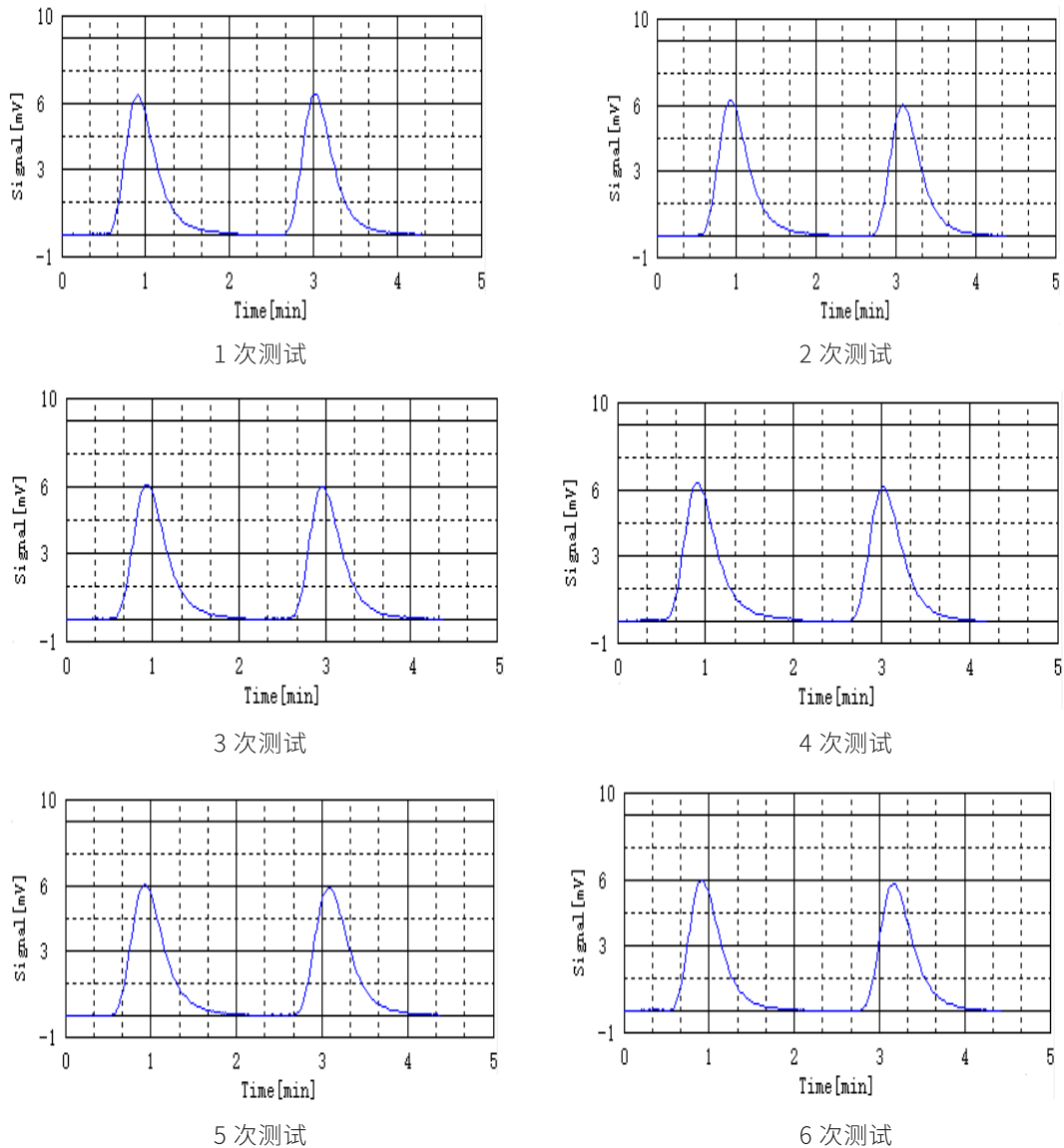


图 2 样品峰形轮廓图

表 2 样品测定和重复性结果

次数	峰面积	TOC 测试值 (mg/L)	实际 TOC 含量 (mg/L)	TOC 平均值 (mg/L)	精密度 (RSD %)
1	16.56	5.153	51.53	51.82	1.53
2	16.62	5.171	51.71		
3	16.24	5.054	50.54		
4	16.97	5.281	52.81		
5	16.86	5.247	52.47		
6	16.68	5.189	51.89		

3.3 加标回收率考察

取 5 mL 样品于 50 mL 容量瓶中，加入 2.5 mL 100 mg/L 的总有机碳标准溶液，定容摇匀后使用 NPOC 测试结果见表 3。

表 3 样品回收率结果

样品测试值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测试值 (mg/L)	回收率 (%)
5.153	5.000	9.943	95.8

■ 结论

使用岛津 TOC-L 总有机碳分析仪直接测定了三元前驱体溶液中总有机碳 (TOC) 的含量，间接测定了有机物残留量。实验结果表明，该方法操作简便，分析速度快，稳定性好，准确度高，6 次重复测试的 RSD<2%，加标回收率为 95.8%。

岛津 TOC-L 总有机碳分析仪采用 680°C 催化氧化燃烧，催化剂可以再生重复使用；仪器具备在线去除无机碳功能和稀释功能，对于高盐样品八通阀注射器可以实现 2-50 倍自动稀释，节省人力成本，大大提高分析效率，适合高盐样品测试。

岛津应用云

