

锂离子电池三元材料中 Ni、Co、Mn 的成分分析

EDX-018

摘要：随着电动汽车产业的迅速发展，三元材料锂离子电池逐渐成为动力电池行业的主流选择。目前三元材料中的镍钴锰成分分析多采用仪器分析、沉淀重量、滴定分析等化学方法，化学分析过程相对复杂、分析时间长、稀释误差大。本文使用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7000，建立了锂离子电池三元材料中的镍钴锰成分分析的工作曲线，进行了短期精密度分析和长期稳定性测试，并就测试数据的准确性与化学分析方法比较，结果表明两种方法具有一致性。使用 EDX-7000 分析锂离子电池三元材料中的镍钴锰成分，具有前处理简单、效率高、操作方便、经济性好、无环境负担、分析结果稳定性好的优点。该方法可应用于锂电池企业的质量控制和研发工作。

关键词：锂离子电池 三元材料 成分分析 能量色散型 X 射线荧光分析仪

三元材料是指镍钴锰酸锂，三元复合正极材料前驱体产品，是以镍盐、钴盐、锰盐为原料制备得到。三元材料的通式为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ，调整其中镍钴锰的比例可以获得不同的电池性能。三元材料锂离子电池具有能量密度高、热稳定性能好、性价比高的优点，随着电动汽车产业的迅速发展，三元材料锂离子电池在锂电池行业的市场份额得到扩展。

目前锂离子电池三元材料中的 Ni、Co、Mn 分析

方法多采用仪器分析 (ICP、AAS 等)、沉淀重量分析、EDTA 滴定分析等化学法^[1]。化学分析法前处理复杂、分析时间长、分析过程的稀释倍数大可能引入较大的分析误差^[2]。

本文使用岛津 EDX-7000 分析，建立了分析锂离子电池三元正极材料中的镍钴锰成分的分析条件，使用校正工作曲线法，测试了方法的短期精度、长期精度，分析结果的准确度与化学法进行了对比。

实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪，FW-4 型手动压片机

1.2 分析条件

靶材：Rh

滤光片：5#

准直器：10 mm

电压：50 kV

电流：Auto

分析时间：100 s

分析元素：Ni、Co、Mn

分析气氛：Air

1.3 样品

样品为黑色粉末样，粉末样品经过压片机压片，压片样品放在迈拉膜上测试。

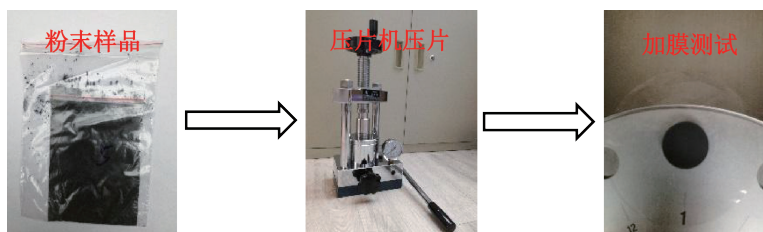


图1 样品前处理

■ 结果与讨论

2.1 工作曲线

将粉末压片标准样品放在迈拉膜上测试（防止粉末掉落），使用三元正极材料成分分析条件测试校准样品，计算校准样品含量与测试强度的拟合工作曲线，采用 Lachance-Trail 方法，校正元素间的荧光吸收影响，以下为工作曲线截图。

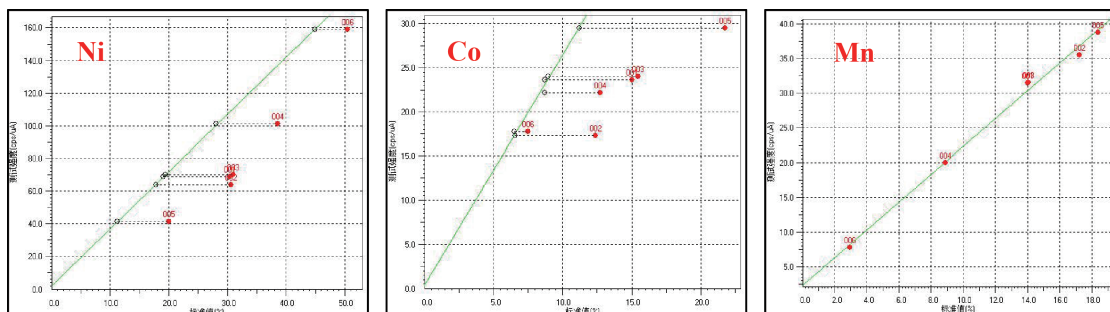


图2 分析条件工作曲线

2.2 短期精密度分析结果

随机选取 2 个样品，将样品放置在 EDX-7000 仪器中测试，样品重复测试 10 次，统计测试数据，计算 CV 值，结果显示测试条件分析精密度良好。

表1 短期精密度分析结果

样品编号	Ni	Co	Mn	样品编号	Ni	Co	Mn
4#(01)	38.759	12.171	8.806	6#(01)	49.791	7.591	2.736
4#(02)	38.769	12.203	8.821	6#(02)	49.859	7.593	2.741
4#(03)	38.763	12.186	8.822	6#(03)	49.766	7.606	2.726
4#(04)	38.727	12.153	8.817	6#(04)	49.809	7.593	2.745
4#(05)	38.721	12.157	8.796	6#(05)	49.771	7.594	2.727
4#(06)	38.731	12.166	8.793	6#(06)	49.784	7.580	2.716
4#(07)	38.770	12.191	8.826	6#(07)	49.765	7.583	2.725
4#(08)	38.786	12.142	8.797	6#(08)	49.797	7.589	2.737
4#(09)	38.734	12.168	8.784	6#(09)	49.795	7.620	2.757
4#(10)	38.771	12.155	8.795	6#(10)	49.865	7.608	2.759
AVE	38.753	12.169	8.806	AVE	49.800	7.596	2.737
Std	0.023	0.019	0.015	Std	0.036	0.012	0.014
CV	0.059	0.157	0.167	CV	0.071	0.161	0.513

2.3 长期精密度分析结果

选择分析样品 4 个，采用三元材料分析条件分析，隔天分析，总计 5 天，统计分析结果如下表，统计数据显示长期稳定性结果良好。

表2 Ni长期稳定性分析结果

样品名称	Day1	Day2	Day3	Day4	Day5	AVE	Std	CV
S2	49.986	50.07	50.044	49.994	50.073	50.033	0.041	0.08
S4	39.525	39.448	39.505	39.315	39.277	39.414	0.112	0.28
S5	39.283	39.375	39.355	39.466	39.464	39.389	0.078	0.20
S6	49.986	50.043	50.058	50.046	50.077	50.042	0.034	0.07

表3 Co长期稳定性分析结果

样品名称	Day1	Day2	Day3	Day4	Day5	AVE	Std	CV
S2	7.614	7.611	7.625	7.634	7.631	7.623	0.010	0.13
S4	12.329	12.302	12.34	12.263	12.251	12.297	0.039	0.32
S5	12.3	12.303	12.288	12.288	12.263	12.288	0.016	0.13
S6	7.622	7.629	7.623	7.634	7.644	7.630	0.009	0.12

表4 Mn长期稳定性分析结果

样品名称	Day1	Day2	Day3	Day4	Day5	AVE	Std	CV
S2	2.758	2.776	2.774	2.73	2.786	2.765	0.022	0.79
S4	8.83	8.776	8.826	8.768	8.775	8.795	0.030	0.34
S5	8.812	8.841	8.842	8.86	8.837	8.838	0.017	0.19
S6	2.9	2.882	2.864	2.881	2.903	2.886	0.016	0.55

2.4 准确度分析结果

选择长期稳定性分析结果的平均值，与化学分析结果比较，得到分析准确度的比较：

表5 准确度分析结果

样品名称	S2			S4			S5			S6		
分析元素	Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn
分析值	50.033	7.623	2.765	39.414	12.297	8.795	39.389	12.288	8.838	50.042	7.630	2.886
参考值	50.15	7.53	2.92	39.53	12.13	8.45	39.21	12.49	8.62	49.78	7.35	2.80
误差	-0.12	0.09	-0.16	-0.12	0.17	0.35	0.18	-0.20	0.22	0.26	0.28	0.09

上表中的数据，参考值来自 ICP 测试结果，EDX-7000 快速分析镍、钴、锰成分的方法，分析结果与化学分析法的参考值具有一致性。

结论

岛津X射线荧光分析仪EDX-7000,分析锂离子电池三元正极材料中的镍、钴、锰成分,依赖标样校正工作条件曲线,Ni、Co、Mn的短期精密度分析,变异系数CV均小于0.52%,长期稳定性测试Ni、Co、Mn的变异系数CV均小于0.80%。EDX-7000的测试值和化学分析方法进行了对比,分析结果表明两种方法具有一致性。EDX-7000分析锂离子电池三元正极材料中的镍、钴、锰成分,具有分析速度快、操作方便、结果稳定性好、非破坏性、环境友好等优点,适用于锂离子电池企业的现场快速分析。

■ 参考文献

- [1] 邓攀, 常德民, 姚文俐, 卢博, 任晟, 陈星斌. 三元正极材料中镍钴锰含量的化学分析测定. 化学试剂, 2016, 38 (2) : 137-140.
- [2] 徐金玲. 锂离子电池正极材料镍钴锰酸锂中镍、钴、锰含量测定. 矿冶工程, 2013, 33 (2) : 120-124.
- [3] 李瑞清, 张孟星. 电感耦合等离子体发射光谱测定锂离子电池材料中镍、钴、锰的含量. 现代科学仪器, 2010, 4: 112-114.