

超细钴粉的 EPMA 分析

EPMA-002

摘要：钴粉的应用领域非常广泛。钴粉的形貌、粒径及纯度直接影响到后续产品的质量。本文使用岛津电子探针 (EPMA) 对某电池公司使用的超细钴粉进行了微观形貌特征观察及成分分析，并对微量添加元素 Al 的微区元素的分布进行了表征。

关键词：超细钴粉 电池 EPMA

钴粉是一种重要的生产原料，广泛应用于硬质合金、陶瓷工艺、电子器件、催化化工以及电池和储氢合金电极等行业。例如，在硬质合金和金刚石工具领域，超细钴粉用作粘结剂；超细钴粉烧结后可制成高强度超硬材料用于装甲防护；在镍氢电池中，物理掺杂超细钴粉的

泡沫镍电极具有较高的放电比容量和大电流充放电循环稳定性；在锂电池中也大量使用到钴。近年来由于电池行业的迅速发展，对钴粉的需求量急剧上升。

超纯钴粉、高密度钴粉、球形钴粉和超细钴粉是未来的发展趋势。

实验部分

1.1 仪器

岛津电子探针 EPMA-1720



1.2 分析条件

测试参数

加速电压 (AccV): 观察定性定量分析 15 kV、面分析 15 kV 和 25 kV

束流 (Beam Current): 观察 0.1 nA, 定性 100 nA, 定量 10 nA, 面分析 50 nA 和 20 nA

测试时间 (Sampling time): 定性 6 min, 定量 10 s, 面分析 50 ms/point

强度单位 (Unit): Counts

1.3 样品处理

超细钴粉的观察和定量分析为使用导电胶带薄层粘结后直接测试。

钴粉和酒精混合，使用铝箔固定成薄层，风干。采用等离子束抛光获得横截面，表面镀碳膜以增加导电性。

■ 结果讨论

2.1 钴粉表面的分析

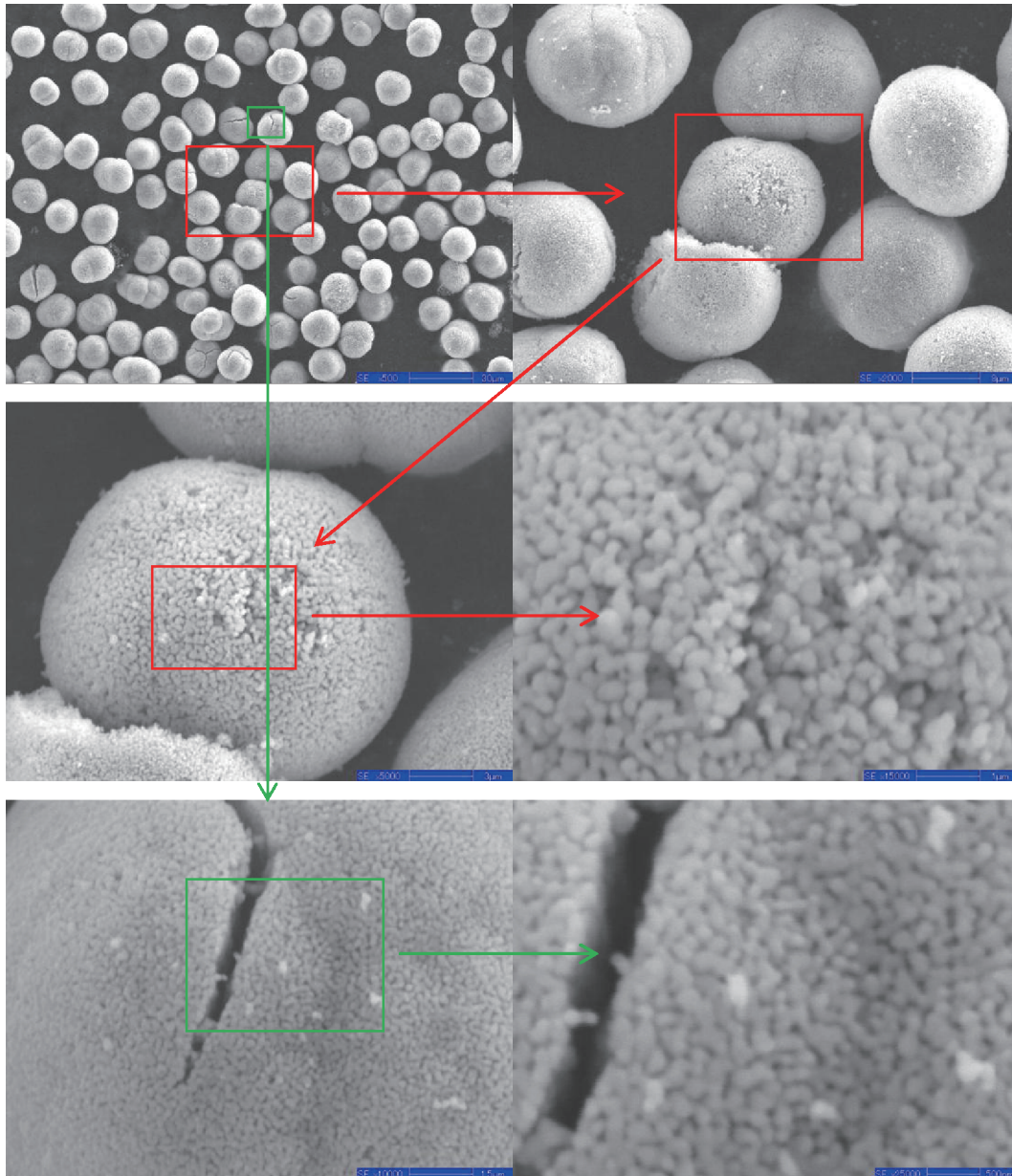


图1 粉末颗粒的微观特征(不同倍率二次电子像)

微观观察显示, 四氧化三钴颗粒尺寸在 10~20 μm , 为球形, 有些存在裂隙。进一步放大后, 发现其由尺寸更为细小的颗粒构成, 超细颗粒尺寸为 200~300 nm。

对颗粒定性分析, 其结果见图 2, 元素含有 Co₂O₃ 和少量 Al, 其他元素未检出。

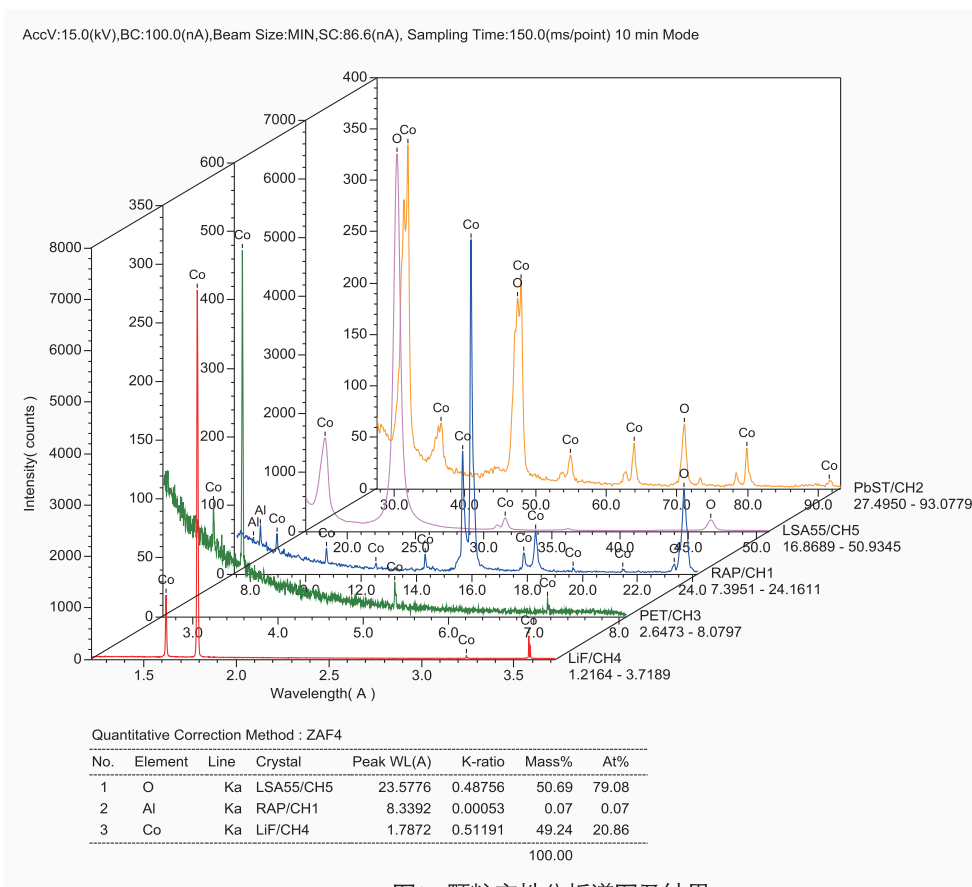


图2 颗粒定性分析谱图及结果

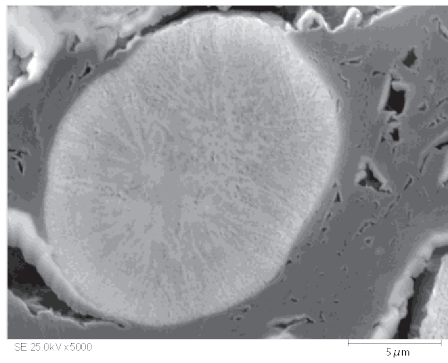
电子探针进行微区定量测试时，一般要求待测试样表面平整以及在微米级范围内成分均匀（即电子束交互作用区域范围），此外还需要良好的导电和导热性能（可喷镀薄膜）等。此钴粉表面为纳米级紧密团簇成微米级的颗粒，使用 ZAF 修正进行微区的定量测试，元素质量百分含量及原子摩尔比结果见表 1：

表1 颗粒定性测试结果

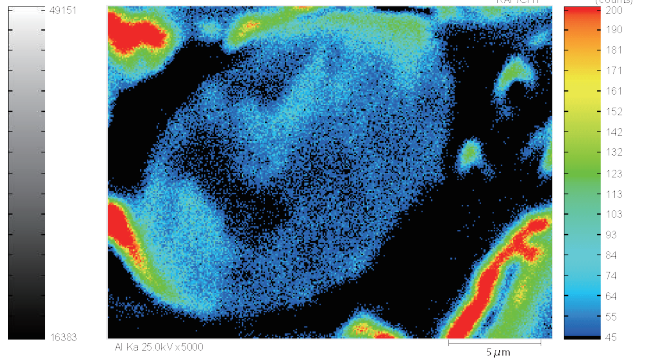
Data	Al Ka	O Ka	Co Ka	Total	Data	Al Ka	O Ka	Co Ka
	Mass%	Mass%	Mass%	Mass%		Mol%	Mol%	Mol%
1	0.113	26.572	72.51	99.195	1	0.145	57.361	42.494
2	0.114	28.141	72.624	100.879	2	0.141	58.720	41.139
3	0.095	27.506	72.583	100.184	3	0.119	58.193	41.688
Average	0.107	27.406	72.572	100.086	Average	0.135	58.091	41.774
SD	0.011	0.789	0.058	0.691	SD	0.014	0.685	0.681
RSD	10.179	2.881	0.08	0.691	RSD	10.429	1.179	1.631

2.2 钴粉横截面的分析

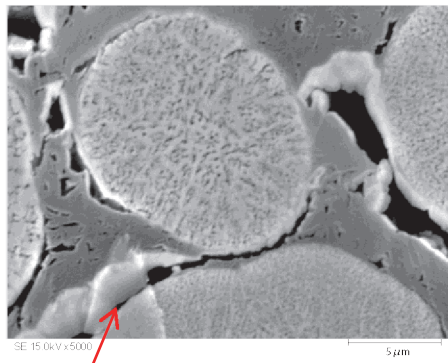
据用户提供的资料，Al 为后续添加。为了确认微量添加元素在颗粒横截面上的分布特征，挑选了三个颗粒的横截面，测试结果如下：



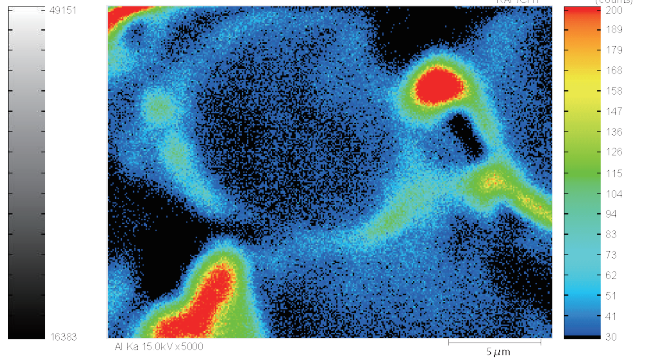
a. 颗粒1测试位置二次电子像(SEI)



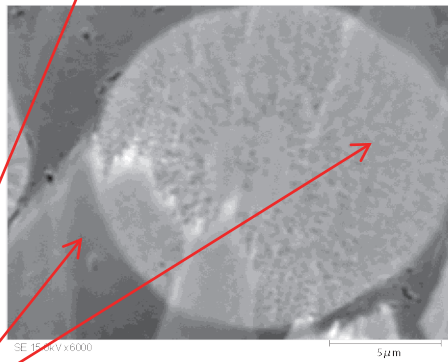
b. 颗粒1横截面元素Al分布



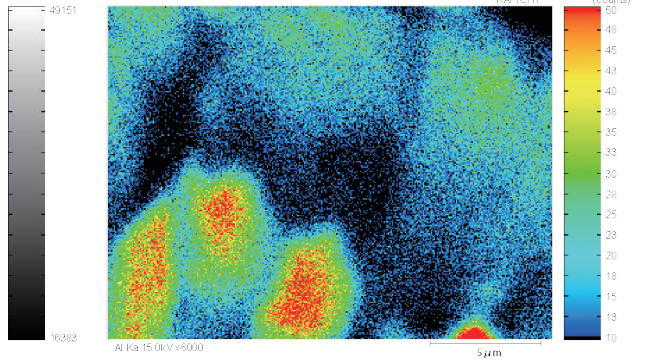
a. 颗粒2测试位置SEI



b. 颗粒2横截面元素Al分布



e. 颗粒3测试位置二次电子像15 kv下SEI



f. 颗粒3横截面元素Al分布

制样过程引入的 Al 污染



g. 颗粒3 25 kv下SEI



h. 颗粒3背散射电子形貌(BSE)

图3 颗粒形貌特征及元素分布测试

添加元素 Al 如图 3.b 和图 3.d 所示, 注意与颗粒形貌特征位置的对应。颗粒 1 中间有两个区域存在 Al 较高的情况, 颗粒 2 在外层边缘 Al 含量相对高一些, 均存在分布不均匀的现象。其中 Al 含量过高的区域 (对应红色) 应为制样过程中包裹铝箔引入的污染。

颗粒 3 的横截面上存在明显的薄层覆盖物, 图 3.f 确认为 Al, 即为制样污染。制样时应避免引入待测元素的污染, 如改用锡箔或其他不含 Al 元素包裹层, 或者更换制样方法。

■ 结论

通过对超细钴粉表面和横截面的分析, 显示使用岛津电子探针 EPMA 可以快速准确地对试样表面所感兴趣的微区进行形貌观察以及微区的元素解析。