

ICP-AES 法测定磷酸锂铁中的杂质元素

ICP-019

摘要：采用微波消解系统消解磷酸铁锂（ LiFePO_4 ），采用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES）同时测定磷酸铁锂中铁、锂、磷、钛等 13 种金属元素。该方法回收率为 91.07 ~ 105.80%，线性相关系数大于 0.9997，相对标准偏差在 0.24% ~ 5.53%，操作简便，准确度高，适用于锂电池行业正极材料的检测要求。

关键词：锂电池 正极材料 磷酸锂铁 ICP-AES 微波消解

我国 2009 年 3 月发布的《汽车产业调整和振兴规划》中，对发展新能源汽车也制定了大致目标 - 未来三年，中国将形成 50 万辆纯电动充电式混合动力和普通型混合动力新能源汽车产能。作为锂电池正极材料之一的磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）因具有容量特性理想，大电流放电衰减程度低，大功率放电提供能力强，低成本、环境友好

等优点，成为目前最理想的动力汽车用锂电池材料。因此，磷酸铁锂电池材料成为各大相关企业研发的首选目标，该材料中锂的含量对其电化学性能有重要的影响，故对其锂含量的测定变得尤为重要。本文研究了磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）复合碳材料中主成分及杂质元素含量的测定方法，实验结果良好，该方法能满足科研及产业化生产的需要。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品；实验所用酸均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

称量 0.1015 g 经 110℃ 烘干 2 小时的磷酸锂铁样品于微波消解罐中，依次加入 1 mL 去离子水、5 mL 盐酸和 3 mL 硝酸，设置升温程序进行消解，同时制备空白样品。冷却后，使用定性滤纸过滤转移到 100 mL 容量瓶中，去离子水定容到刻度，然后稀释 100 倍后，测定主成分 Fe、Li 和 P 元素含量。

同法称量 0.5016 g 经 110℃ 烘干 2 小时的磷酸锂铁样品于微波消解罐中，依次加入 1 mL 去离子水、5 mL 盐酸和 3 mL 硝酸，设置升温程序进行消解。冷却后，使用定性滤纸过滤转移到 100 mL 容量瓶中，去离子水定容到刻度，直接测定 Al、Ca、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Sn、Ti、Zn 元素含量。

结果与讨论

2.1 仪器参数和分析线的选择

仪器稳定后,按表 1 仪器工作条件,将混合标准溶液依次进样,制定工作标准曲线。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

岛津 ICPE-9000 软件 [助手功能] 可自动进行测定元素的波长选择,选择共存元素谱线干扰小,检出限和信背比高的谱线,每个元素所用谱线与分析结果一同列出。

且由于岛津 ICPE-9000 使用真空光室,所以深紫外区谱线的 P 元素可以与其他元素一起分析,同时给出分析结果,无需烦琐的吹气,方便稳定。

2.2 标准曲线

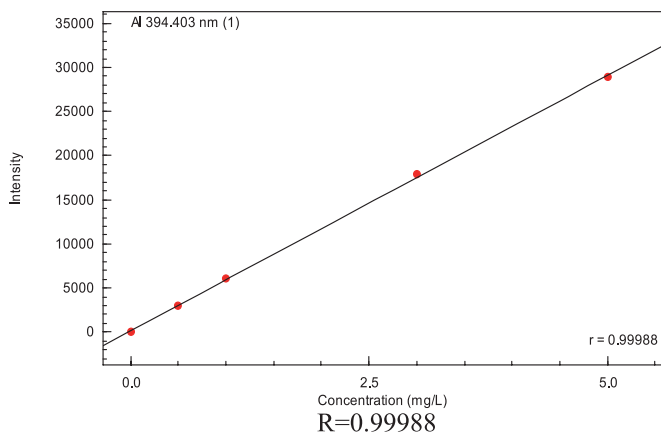


图 1 铝的标准曲线

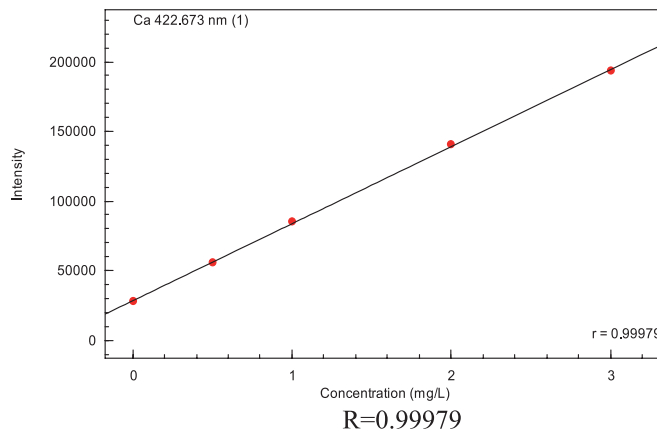


图 2 钙的标准曲线

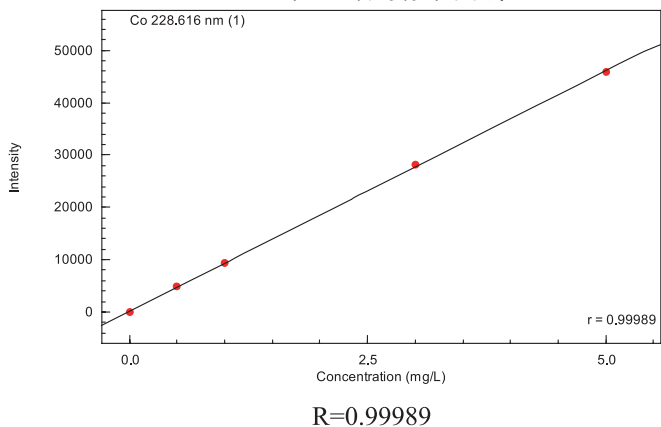


图 3 钴的标准曲线

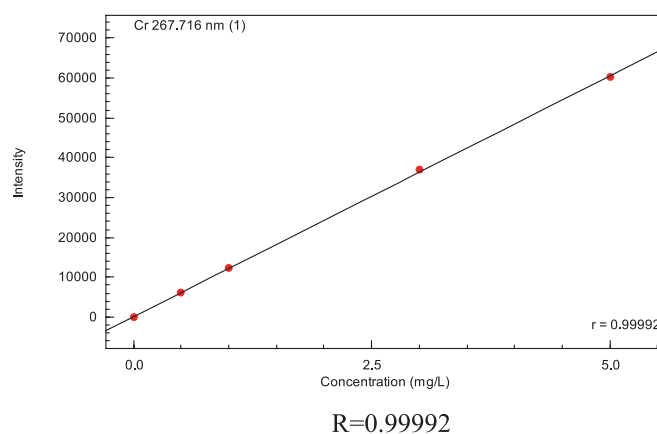
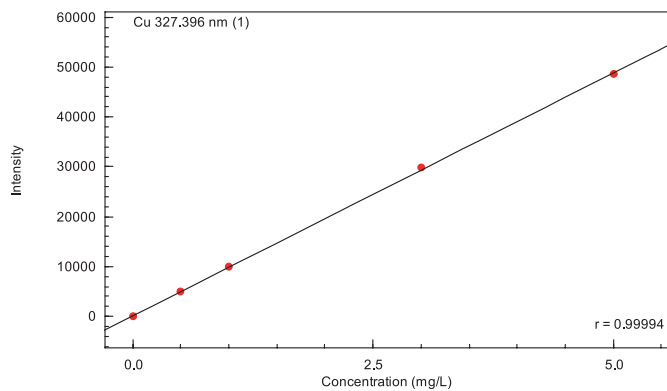
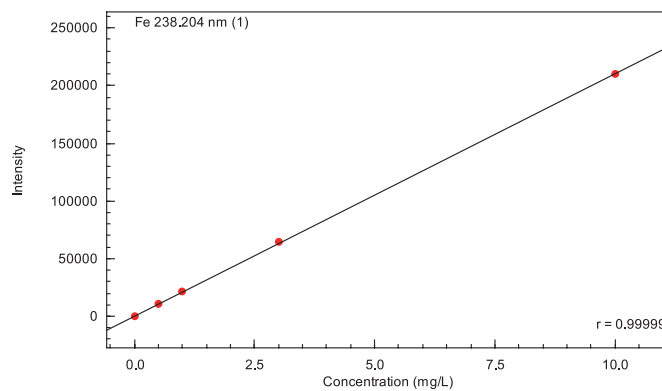


图 4 铬的标准曲线



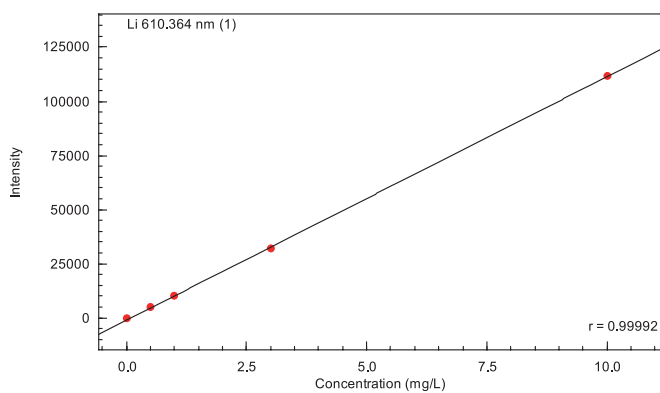
R=0.99994

图5 铜的标准曲线



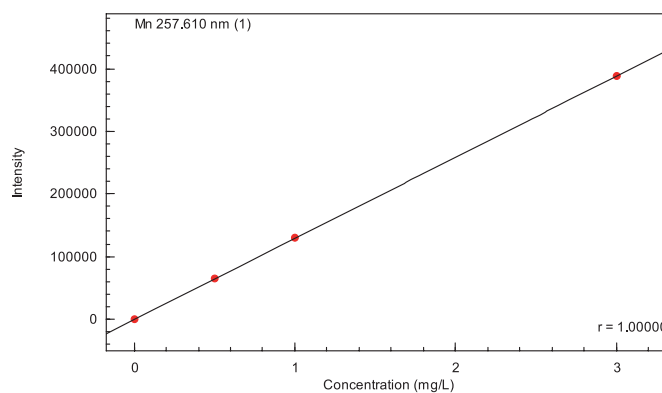
R=0.99999

图6 铁的标准曲线



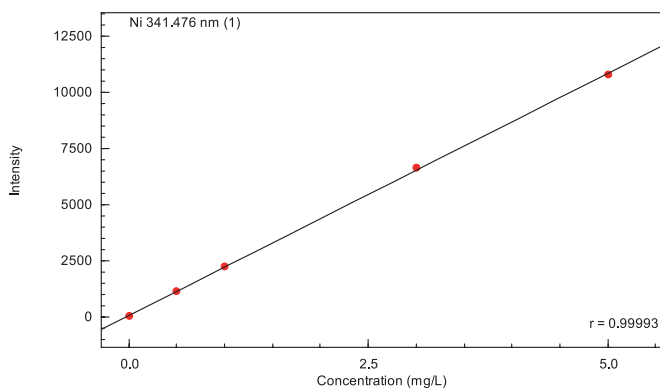
R=0.99992

图7 锂的标准曲线



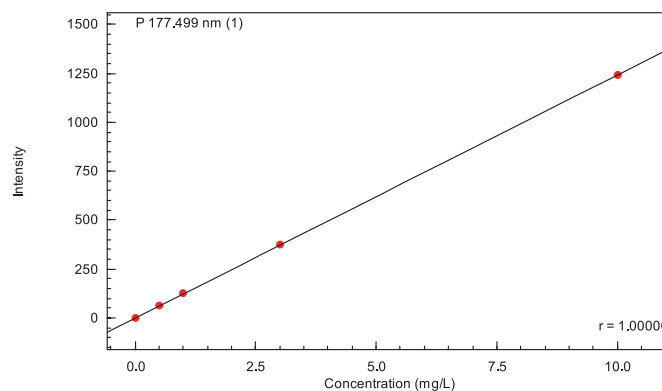
R=1.00000

图8 锰的标准曲线



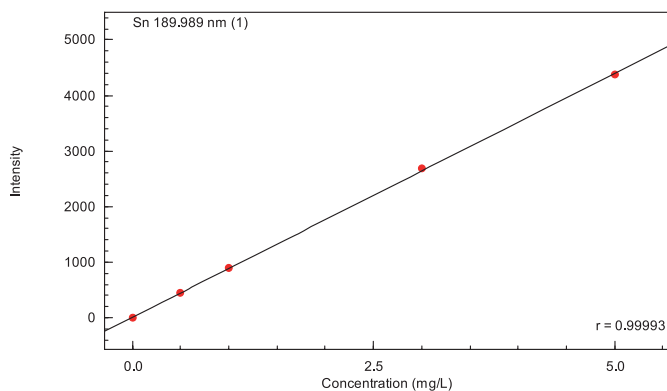
R=0.99993

图9 镍的标准曲线



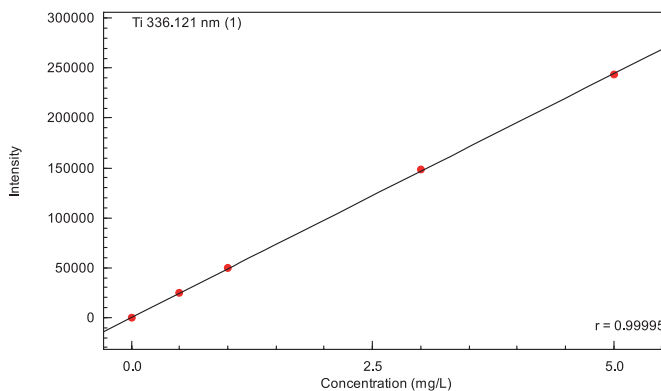
R=1.00000

图10 磷的标准曲线



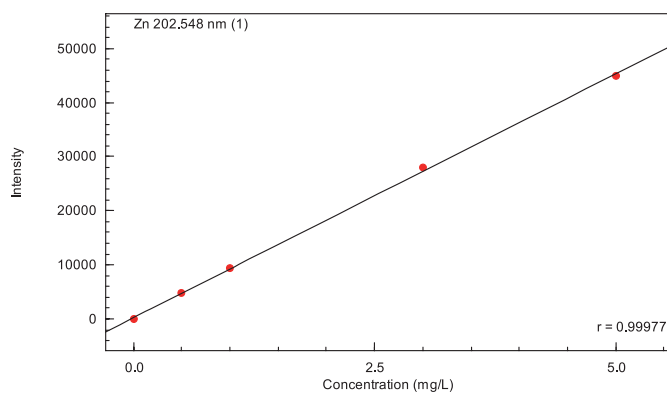
R=0.99993

图 11 锡的标准曲线



R=0.99995

图 12 钛的标准曲线



R=0.99977

图 13 锌的标准曲线

2.3 方法的检出限与精密度 (RSD%)

对空白标准溶液的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限，其结果见表 2。

表 2 检出限及精密度

元素名称	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Li
谱线 (nm)	394.403	422.673	228.616	267.716	327.396	238.204	610.364
检出限 (mg/L)	0.001	0.027	0.0003	0.002	0.002	0.030	0.005
RSD(%)	1.26	2.76	0.24	2.63	3.36	2.92	2.04

元素名称	Mn	Ni	P	Sn	Ti	Zn
谱线 (nm)	257.610	341.476	177.499	189.989	336.121	202.548
检出限 (mg/L)	0.0003	0.027	0.051	0.003	0.008	0.0006
RSD(%)	3.36	4.52	5.53	3.17	2.44	0.30

2.4 测定结果及回收率

按实验方法对送检样品进行分析，并进行了加标回收率实验，测定结果和回收率见表 3 和表 4。

表 3 样品分析结果

元素名称	P	Fe	Li
样品含量 (%)	22.20	37.00	4.88

元素名称	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Sn	Ti	Zn
样品含量 (mg/Kg)	11.41	92.72	ND	81.74	ND	536.40	ND	ND	ND	13.96

ND: 未检出

表 4 磷酸锂铁回收率回收试验结果

元素名称	Al	Ca	Co	Li	Fe	P
添加前 (mg/L)	0.06	0.47	ND	0.488	3.70	2.22
添加量 (mg/L)	0.50	2.00	0.50	0.50	2.00	2.00
添加后 (mg/L)	0.51	2.68	0.48	0.90	5.66	3.94
回收率 (%)	91.07	108.50	96.00	91.10	99.30	93.36

元素名称	Cr	Cu	Mn	Ni	Sn	Ti	Zn
添加前 (mg/L)	0.41	ND	2.69	ND	ND	ND	0.07
添加量 (mg/L)	0.50	0.50	1.00	0.50	0.50	0.50	0.50
添加后 (mg/L)	0.88	0.46	3.49	0.47	0.46	0.46	0.53
回收率 (%)	96.70	92.00	94.58	94.00	92.00	92.00	92.98

结论

采用微波消解系统消解磷酸铁锂 (LiFePO_4)，采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 同时测定磷酸铁锂中铁、锂、磷、钛等 13 种金属元素。该方法回收率为 91.07 ~ 105.80%，线性相关系数大于 0.9997，相对标准偏差在 0.24% ~ 5.53%，操作简便，准确度高，适用于锂电池行业正极材料的检测要求。