

ICPE-9820 测定锂电池电解液中主量元素含量

ICP-200

摘要：本文参考化工行业标准 HG/T 4067-2015《六氟磷酸锂电解液》，使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪，通过有机标准炬管、耐氢氟酸进样系统方式测定电解液中主量元素含量，实验结果表明，该方法标准曲线线性良好 ($r > 0.99994$)，灵敏度高，方法检出限为 0.12~24.0 mg/kg 之间，稀释不同倍数测定以考察基体的影响，稀释不同倍数后测定结果百分误差范围为 0.01%~1.32%，测定准确度高；平行测定三次测定结果 RSD 小于 1.00%，重复性良好；该方法在不加氧条件下既解决了炬管积碳问题，同时也避免了六氟磷酸锂水解的氟离子对进样系统的腐蚀，适用于锂电池电解液中元素的测定。

关键词：ICPE-9820 锂离子电池 电解液 元素含量

技术特点：

- ❖ 不加氧条件下既解决了炬管积碳问题，也避免了六氟磷酸锂水解的氟离子对进样系统的腐蚀。
- ❖ 独家设计的真空等离子体光室，提升真空紫外区波长 S 和 P 元素测试的稳定性和准确性。

锂电池一般是由正极、负极、隔膜、电解液组成，其中电解液在电池正负极之间进行离子和离子化合物的传输，它的性能直接决定了锂电池的电导率、容量和输出电压。电解液一般由高纯度的有机溶剂、溶质和少量添加剂按一定比例配制而成，商品化的锂离子电池应用的电解质锂盐一般为六氟磷酸锂，有机溶剂主要有 EC(碳酸乙烯酯)、PC(碳酸丙烯酯)、DMC(碳酸二甲酯)、DEC(碳酸二乙酯)、EMC(碳酸甲乙酯)等链状和环状碳酸酯。

化工行业标准 HG/T 4067-2015《六氟磷酸锂电

解液》采用配备耐氢氟酸进样系统的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定阳离子含量，该方法长时间分析电解液样品炬管容易出现积碳问题。

本文采用碳酸甲乙酯、无水乙醇和水体积比 1:3.8:5 混合溶液稀释电解液，使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪，通过有机标准炬管、耐氢氟酸进样系统方式测定电解液中主量元素含量，该方法不加氧条件下既解决了炬管积碳问题，同时也避免了六氟磷酸锂水解的氟离子对进样系统的腐蚀。

■ 实验部分

1.1 仪器设备

岛津 ICPE-9820 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 仪器条件

表 1 ICP-OES 分析条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
高频功率	1.40 kW	炬管类型	有机标准炬管
高频频率	27.12 MHz	雾化室	氢氟酸雾室
等离子体气流速	20.0 L/min	雾化器类型	氢氟酸雾化器
辅助气流速	1.40 L/min	观测方向	纵 / 轴
载气流速	0.60 L/min	---	---

■ 样品前处理

准确称取电解液 1 g (精确到 0.0001), 使用碳酸甲乙酯、无水乙醇和水体积比 1:3.8:5 混合溶液稀释至 30 g, 摇匀后取 10 g 试样溶液加入 0.1 g 的 200 mg/kg 的 Cd 和 100 mg/kg 的 Sc 做内标, 摇匀后测定 B 的含量。

测试液用碳酸甲乙酯、无水乙醇和水体积比 1:3.8:5 混合溶液再分别稀释 5 倍测 P 和 S, 稀释 10 倍测 Li, 每 10 g 稀释液加入 0.1 g 的 200 mg/kg 的 Cd 和 100 mg/kg 的 Sc 做内标, 摇匀后测定 Li、P、S 的含量。

■ 结果与讨论

3.1 标准溶液配制

使用碳酸甲乙酯、无水乙醇和水体积比 1:3.8:5 混合溶液采用重量法配制 B、Li、P 和 S 元素混合标准溶液系列, 每 10 g 标液加入 0.1 g 的 200 mg/kg 的 Cd 和 100 mg/kg 的 Sc 做内标, 用于主量元素的测定, 标准溶液浓度见表 2。

表 2 主量元素标准曲线系列浓度

元素	内标	浓度 (mg/kg)										
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8	STD9	STD10	STD11
B	Sc	0	0.5	1	2	5	10	20	---	---	---	---
Li	Sc	0	0.5	1	2	5	10	20	50	---	---	---
P	Cd	0	0.5	1	2	5	10	20	50	100	200	500
S	Cd	0	---	---	2	5	10	20	50	100	200	---

3.2 标准曲线及轮廓图

按上述条件依次测定标准溶液, 各元素线性相关系数大于 0.99994, 标准曲线图见图 2。

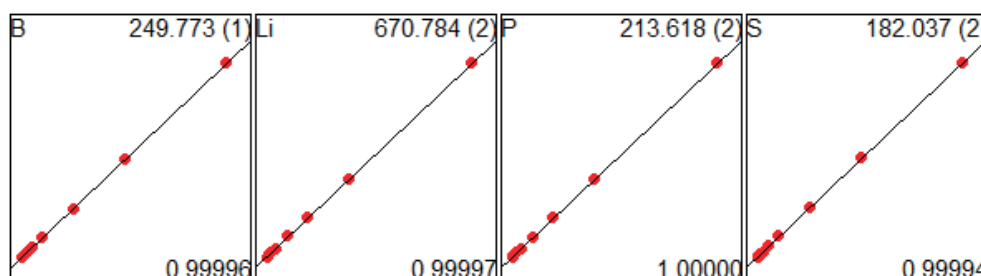


图 2 标准曲线图

软件根据内置谱库信息和样品全谱扫描信息，自动推荐干扰较少，灵敏度高的波长，作为最佳分析波长（Best），各元素谱峰轮廓见图 3。

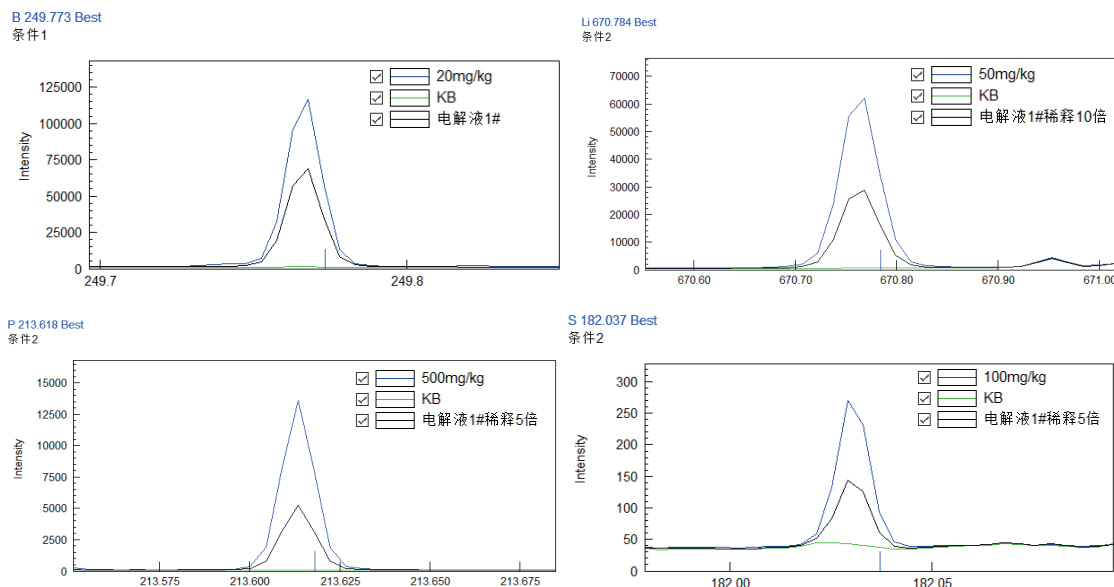


图 3 谱峰轮廓图

3.3 检出限

使用样品空白溶液测定 6 次，分别以样品空白浓度的 3 倍和 10 倍标准偏差（SD）计算检出限和定量限。按照样品称样量 1.0 g，定容体积 30 g，计算得到该方法的检出限和定量限，结果见表 3。

表 3 方法检出限及定量限

元素	波长 (nm)	观测方向	仪器检出限 (mg/kg)	方法检出限 (mg/kg)	方法定量限 (mg/kg)
B	249.773	轴向	0.004	0.12	0.40
Li	670.784	纵向	0.04	1.20	4.00
P	213.618	纵向	0.07	2.10	7.00
S	182.037	纵向	0.8	24.0	80.0

3.4 样品结果

按照上述条件，对样品溶液进行测定，测定结果见表 4。

表 4 电解液主量元素测定结果

元素	波长 (nm)	观测方向	测定浓度 (mg/kg)	RSD (% , n=6)	稀释倍数	样品含量 (mg/kg)
B	249.773	轴向	12.6	0.05	---	378
Li	670.784	纵向	22.6	0.22	10	6780
P	213.618	纵向	194	0.06	5	29100
S	182.037	纵向	46.1	0.87	5	6915

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百分误差范围为0.01%~1.32%,测定结果见表5。

表5 稀释不同倍数测定结果

元素	波长 (nm)	观测方向	测定浓度 (mg/kg)	稀释倍数	百分误差 (%)
B	249.773	轴向	12.6	---	0.01
			2.52	5	
Li	670.784	纵向	22.7	10	1.32
			44.8	5	
P	213.618	纵向	96.7	10	0.22
			194	5	
S	182.037	纵向	23.0	10	0.15
			46.1	5	

备注: 百分误差 $\text{Diff}\% = \frac{|I-S|}{I} \times 100$, I: 稀释前测定浓度; S- 稀释后测定浓度x稀释倍数

按照上述条件,样品每隔半小时测定一次,平行测定三次,以考察测定稳定性,平行测定结果RSD小于1.00%,测定结果见表6。

表6 平行测定结果

元素	测定浓度 (mg/kg)			RSD (% ,n=3)
	平行1	平行2	平行3	
B	12.6	12.6	12.6	0.01
Li	22.6	22.7	22.6	0.26
P	194	193	192	0.52
S	46.1	46.2	45.8	0.45

■ 结论

本文参考化工行业标准HG/T 4067-2015《六氟磷酸锂电解液》,使用岛津ICPE-9820型电感耦合等离子体发射光谱仪,通过有机标准炬管、耐氢氟酸进样系统方式测定电解液中主量元素含量。岛津ICPE-9820采用独家设计的真空等离子体光室,提升真空紫外区波长S和P元素测试的稳定性和准确性。该方法无需加氧条件下既解决了炬管积碳问题,同时也避免了六氟磷酸锂水解的氟离子对进样系统的腐蚀,适用于锂电池电解液中元素的测定。

岛津应用云

