

# iCAP PRO系列 ICPOES测定三元材料中主量和杂质元素

贺静芳 李晓波 王飞 荆淼

赛默飞世尔科技（中国）有限公司，痕量元素分析

## 摘要

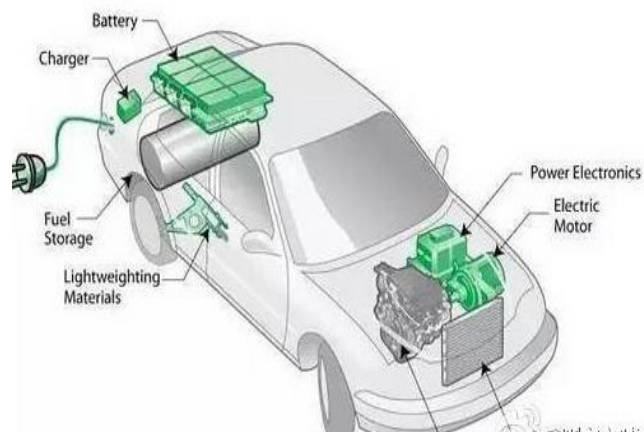
本文在赛默飞iCAP PRO电感耦合等离子体发射光谱仪针对锂电池三元正极材料中主量元素钴镍锰锂和21种杂质元素的测定建立了快速测定的检测方法。所有元素浓度范围内线性关系良好 ( $r > 0.999$ )，主量元素2小时稳定性RSD均小于1%，所有杂质元素检测限低，样品回收率均在90%-110%之间，各项指标均能满足国标规定的检测要求。

## 关键词

三元材料 iCAP PRO ICPOES 锂电池 钴 镍 锰 锂

## 1. 引言

随着新能源产业的不断发展，锂离子电池及其材料是催生新能源动力的必然趋势。三元聚合物锂电池是指正极材料使用锂镍钴锰或者镍钴铝酸锂的三元正极材料的锂电池。用三元材料作为正极材料的动力锂电池近年来凭借其容量高、循环稳定性（电池寿命）好、成本适中等优点，逐渐替代了镍氢电池、钴酸锂电池、磷酸铁锂电池，成为目前市场上最主流的电池。三元正极材料中主量元素的比例和含量影响了锂电池的性能和成本，需要非常准确的定量。而三元材料中的杂质含量影响了电池的安全性。故三元正极材料中主量和杂质元素的准确测定变得尤为重要。



## 2. 实验部分

### 2.1 仪器与试剂标准品

- 2.1.1 Thermo Fisher iCAP PRO ICPOES
- 2.1.2 电热板
- 2.1.3 盐酸（国药）
- 2.1.4 硝酸（Fisher）
- 2.1.5 多元素标准溶液（1000ug/mL, Spex）
- 2.1.6 镍钴锰锂单元素标准溶液（1000ug/mL, inorganic）
- 2.1.7 超纯水（电阻率18.2兆欧）
- 2.1.8 移液器（200微升，1000微升 Thermo Fisher）

### 2.2 溶液配制和样品前处理

#### 2.2.1 杂质元素标准溶液配制：配制

0,0.05,0.10,0.50,1.0,5.0mg/L 混合标准溶液。

#### 2.2.2 主量元素标准溶液配制：配制 Li 0,2,5,10mg/L,

Co\Ni\Mn 0,10,20,50 mg/L 混合标准溶液。

### 2.2.3 样品前处理

准确称取约 0.2500 克样品于聚四氟乙烯烧杯中，加入 10ml 盐酸，在电热板上低温加热直至样品全部溶解至澄清状态，待样品冷却后转移至 50ml 容量瓶中。同时制备样品空白，此溶液待测杂质元素，将该样品稀释 50 倍后测试主量元素。

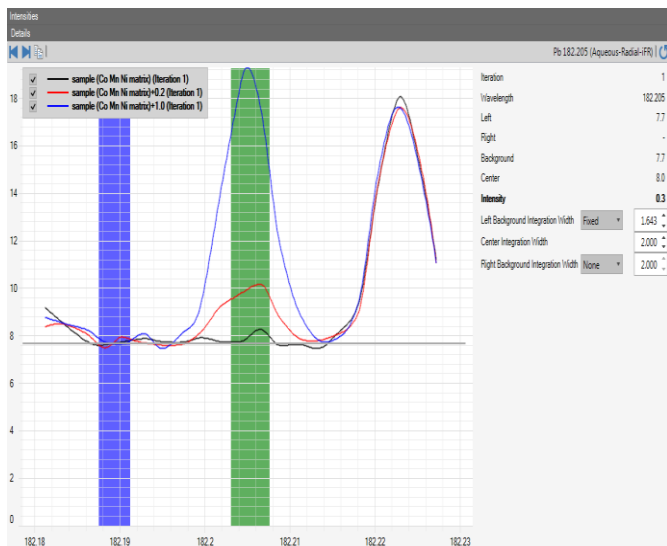
## 2.3 仪器参数和方法优化

### 2.3.1 仪器参数

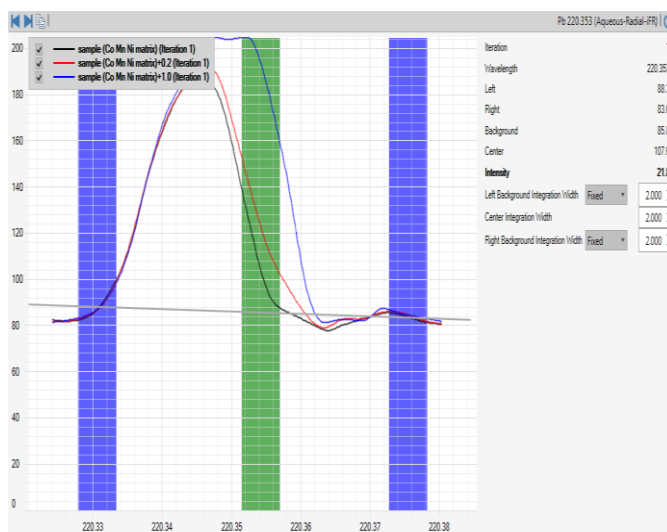
仪器型号	iCAP PRO XP DUO	等离子参数	
观测方式	径向观测	泵速	50rpm
雾化器	同心雾化器	RF 功率	1150 W
附件	可拆卸石英矩管	雾化气	0.6L/min
中心管	2.0mm 石英中心管	辅助气	0.5L/min
雾室	旋流雾化室	冷却气	12 L/min

### 2.3.2 波长选择

根据参数表格设置仪器的工作条件，依次将标准溶液和样品溶液已经加标后的样品引入等离子体采集所有杂质元素的谱线数据信息，数据采集完成后通过子阵列谱图叠加功能显示每一条谱线的信息，借此判断每一条谱线的受干扰情况和同时优化调整更为合理的数据采集点阵列位置；实际表明，杂质元素中的 Pb 最佳的推荐谱线受到严重的基体效应和光谱背景重叠影响，但由于 iCAP PRO 光谱仪在 167nm~852nm 内为连续的波长覆盖，结合 2048×2048 像素点的 CID 检测器，这使得谱线库中具有多于 50000 条以上的可选谱线数量，因此，对于这类的干扰在 iCAP PRO 光谱仪中可以灵活的选取其它分析谱线而避开干扰。



Pb 182.205nm (远紫外区无干扰)



Pb 220.353nm (有干扰)

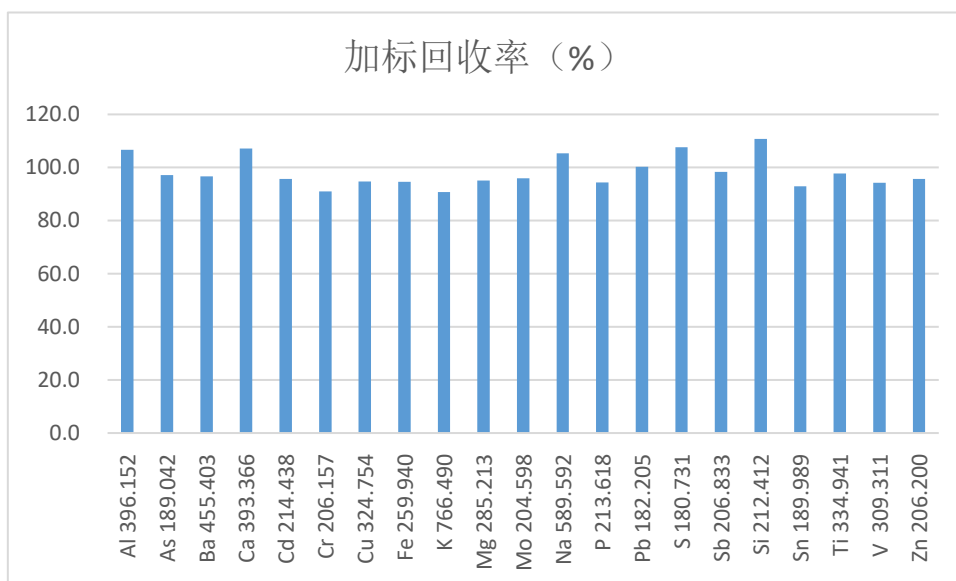
### 2.3.3 各元素标准曲线相关系数R

元素/波长	线性相关系数 R	元素/波长	线性相关系数 R
Al 396.152	0.9997	Pb 182.205	0.9995
As 189.042	1.0000	S 180.731	1.0000
Ba 455.403	1.0000	Sb 206.833	1.0000
Ca 393.366	1.0000	Si 212.412	0.9995
Cd 214.438	1.0000	Sn 189.989	1.0000
Cr 206.157	1.0000	Ti 334.941	1.0000
Cu 324.754	1.0000	V 309.311	1.0000
Fe 259.940	1.0000	Zn 206.200	1.0000
K 766.490	0.9995	Li 670.791	1.0000
Mg 285.213	1.0000	Mn 191.510	1.0000
Mo 204.598	1.0000	Ni 221.647	1.0000
Na 589.592	0.9995	Co 228.616	1.0000
P 213.618	1.0000		

### 2.3.4 杂质元素测试结果（单位：mg/kg，当称样量为 0.25 克，定容体积为 50ml，ND 代表低于检出限）

元素/波长	样品 mg/kg	溶液检出限 ug/mL	方法检出限 mg/kg
Al 396.152	1067	0.0098	1.959
As 189.042	2.06	0.0082	1.631
Ba 455.403	19.16	0.0001	0.020
Ca 393.366	62.13	0.0001	0.010
Cd 214.438	0.37	0.0003	0.064
Cr 206.157	1.26	0.0015	0.304
Cu 324.754	1.64	0.0025	0.500
Fe 259.940	18.62	0.0012	0.243
K 766.490	30.85	0.0090	1.808
Mg 285.213	103	0.0006	0.124
Mo 204.598	ND	0.0052	1.035
Na 589.592	102	0.0052	1.030
P 213.618	ND	0.0054	1.088
Pb 182.205	7.02	0.0142	2.838
S 180.731	805.39	0.0073	1.461
Sb 206.833	ND	0.0192	3.835
Si 212.412	65.39	0.0102	2.039
Sn 189.989	2.41	0.0065	1.296
Ti 334.941	4.54	0.0008	0.166
V 309.311	ND	0.0014	0.275
Zn 206.200	1.19	0.0007	0.147

### 2.3.5 杂质元素样品加标回收率（铝和硫加标1.0mg/L，其他元素加标0.2mg/L，测试加标回收率）



2.3.6 主量元素测试结果和2小时稳定性(2小时每20分钟测定一次，共测定7次，单位 %)

测试次数/元素	Li 670.791	Mn 191.510	Ni 221.647	Co 228.616
1	6.99	11.06	34.56	12.33
2	7.01	11.08	34.07	12.16
3	6.95	11.24	34.54	12.34
4	7.06	11.20	34.66	12.34
5	7.05	11.17	34.62	12.29
6	7.03	11.11	34.43	12.34
7	6.98	11.21	34.81	12.46
平均值	7.01	11.15	34.53	12.32
标准偏差	0.040	0.068	0.234	0.089
相对标准偏差%	0.574	0.613	0.677	0.721

### 3.方法讨论

本文采用赛默飞iCAP PRO系列电感耦合等离子体发射光谱仪，对锂电池三元正极材料中主量和杂质元素的测定建立了快速测定的检测方法。杂质元素采用简单易用的外标法即可获得90%-110%的加标回收率，如需获得更低的检出限可以采用基体匹配或标准加入法测试。对于钴镍锰锂等基体的干扰和镍钴元素的光谱干扰，iCAP PRO采用高分辨的光学系统和专利天然防溢出的CID检测器技术，各元素均可获得准确的测试结果，检出限均可满足国标要求。iCAP PRO对于远紫外区元素的检测 (S180.731nm, 铅182.205nm) 具有超高灵敏度和稳定性。在测试主含量元素镍钴锰锂时，测试精密度好准确度高，2小时测定的相对标准偏差小于1%。满足锂电池三元材料成本控制和研发的严格要求。



赛默飞  
官方微信



赛默飞色谱  
和质谱中国

热线 800 810 5118  
电话 400 650 5118  
[www.thermofisher.com](http://www.thermofisher.com)

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC