

iCAP 6000 Series ICP-OES法测定钴酸锂电池材料中锂及20种杂质元素含量

赛默飞世尔科技（中国）客户体验中心，痕量元素分析

简介

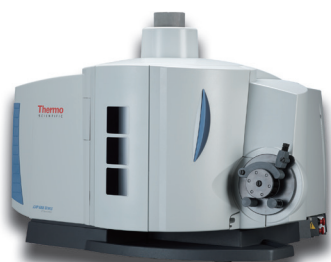
锂离子电池的正极材料目前主要有钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、磷酸铁锂及锂钴锰镍复合氧化物，钴酸锂作为正极材料的锂离子电池主要应用于能量密度要求高的移动电话、笔记本电脑等领域；但由于受到钴酸锂原料加工合成工艺的影响，在合成过程中条件稍有变化就容易生成杂质，降低材料的储能容量。另外，在锂电池的充放电循环过程中，由于铁等多种杂质元素的存在常常导致材料晶体结构的塌陷，最终会严重的影响电化学循环寿命和带来安全性的潜在因素。因此，能够准确测定钴酸锂电池材料中的杂质元素含量将具有重要意义。

对于光谱分析而言，钴酸锂材料中的基体钴属于典型的富线光谱元素，其波长分布范围由169.334 nm至935.7 nm共包含近900条发射谱线，几乎含盖了所有分析元素的波长；因此，对于这类样品中微量的杂质元素分析而言，除了将会受到基体效应干扰的同时还将会受到严重的光谱重叠干扰，这也意味着将大大增加这些杂质元素分析的难度和必须选择更为合理的光谱分析方法。

本文采用 iCAP 6000 Series ICP-OES，通过对样品前处理方法、等离子体参数、分析谱线选择、钴基体效应对锂元素所产生的信号抑制作用的影响等内容进行了研究和优化，详细地介绍了钴酸锂电池材料中的主量元素锂及20种杂质元素的方法研究报告。

实验部分

仪器介绍



Thermo Scientific iCAP 6000系列 ICP等离体发射光谱仪

iCAP 6000系列是Thermo Fisher 最新开发的ICP光谱仪，从2006年全球发布以来，以其优异的性能、独特的设计、人性化易使用和多用途高效率等特点获得了市场的广泛认可。iCAP 6000具有双向和垂直两种观测方式，可以适用于要求低检出限和耐复杂基体各种应用的需求。

直观的、功能强大的iTEVA操作软件，对于需要频繁应用标准加入法功能的分析工作者而言，它即可以选择针对同类的样品使用相同斜率的测量方式，以省去分别对每个样品的加标制备环节，在保证测量结果准确度的情况下而提高了工作效率；又可以选择针对不同类型的样品采取分别独立加标的测量方式以保证各类样品测量结果的准确度。

- 优异的检出限，15秒积分时间可以获得亚ppb级的检出限；
- RACID86检测器紫外量子化效率高，确保<190 nm以下波长具有极佳的灵敏度，如Al 167、P 178、S180等；
- 新型固态RF发生器采用变频快速匹配，适合于有机、高基体等样品直接进样；



- 高分辨率，200 nm处光学分辨率为0.007 nm，P213.618、Cu213.598 nm谱线可完全分开；
- 高效快速分析，以及实时的背景校正技术，可在1分钟内完成多达60个元素的测定；
- EMT炬管适合于包括30%盐水等高基体样品分析，延长使用寿命，方便更换清洗；

方法提要

试样采用盐酸溶解，并在盐酸介质中，按照优化后的仪器参数条件及筛选后的杂质元素分析谱线，在无法获取高纯金属钴（≥99.99%）用做标准溶液进行基体匹配的情况下，采用标准加入法的测量方式，以保证每组样品具有相同的基体和光谱背景而达到消除样品中主量钴元素产生的基体效应干扰的影响。

试剂

- 高纯盐酸，35% v/v；
- Al、Ni、V、B、Ca、Mg、Cu、Fe、Mn、Zn、Pb、Cr、K、Na、As、Cd、P、Sb混合标准溶液，1000 μg/mL（SPEX CertiPrep）；
- Si、Sn标准溶液，1000 μg/mL（SPEX CertiPrep）；
- Li标准溶液，1000 μg/mL（国家标准物质研究中心）；

实验设备及器皿

- 超纯水机（Fisher Scientific）；
- 20~100 μL 、200~1000 μL 微量移液器（Fisher Scientific）；
- 50、100mL HPDE容量瓶（NALGENE）；
- 30mL HPDE样品瓶（NALGENE）；
- 电热板

标准溶液制备

20种杂质元素的混合标准溶液：移取两种1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ SPEX CertiPrep混合标准溶液各1 mL于100mL HPDE容量瓶中，加入2 mL盐酸后定容至100mL，摇匀，此溶液即为10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 20种杂质元素的混合标准溶液。

Li标准溶液：移取0 mL、2 mL、3 mL、4 mL 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Li标准溶液于50 mL HPDE容量瓶中，加入5 mL盐酸后定容至50 mL，摇匀，此溶液即为含Li 0.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、60 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液。

样品前处理

准确称取0.2500 g样品置于30 mL HPDE样品瓶中（称重前记录每一样品的净重，对于若干个的同一类型样品而言，只需对其中的任何一个样品平行称取4份即可，用于加入不同量的标准溶液以获得各杂质元素的标准曲线斜率），加入1 mL高纯水润湿样品，加入3 mL高纯盐酸，并半旋紧样品瓶盖用于回流，置于90℃电热板上加热至样品完全溶解后，取下冷却后，待依次加标或稀释。

样品溶液加标及稀释

向同一样品的4份平行消解完全的样品溶液中依次上述配置的20种杂质元素混合标准溶液，加标绝对量依次为0 μg 、5 μg 、10 μg 、20 μg ，加标完成后将所有样品溶液于精密电子天平上使用超纯水定容至25g，摇匀用于16种杂质元素的测量。

分取5 mL上述未加标的样品溶液于50 mL容量瓶中，加入4 mL盐酸后定容至50 mL，摇匀用于Li的测量。

方法优化

仪器参数（见表1.）

波长选择

根据参数②项设置仪器的工作条件，依次将加标后的4份样品溶液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、Ni最佳的推荐谱线受到严重的钴基体效应和光谱背景重叠影响，但由于iCAP 6000光谱仪在166nm~847nm内为连续的波长覆盖，结合540 $\times$ 540像素点的CID检测器，这使得谱线库中具有多于52800条以上的可选谱线数量，因此，对于这类的干扰在iCAP 6000光谱仪中可以灵活的选取其它分析谱线而避开干扰。

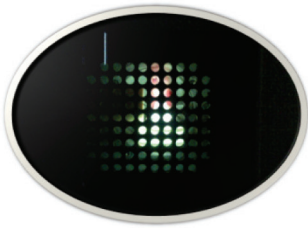


表1 仪器参数

仪器条件	设置条件	部件号
进样泵管	聚氯乙烯，橙/白，ID=0.64	8423 120 51511
排液泵管	聚氯乙烯，白/白，ID=1.02	
泵速	50rpm	
雾化器	石英，同心雾化器	8423 120 51431
载气流量 ^①	0.70 LPM	
载气流量 ^②	0.55 LPM	
雾化室	石英，高效旋流雾化室	8423 120 51411
炬管中心管	石英，1.5mm中心管	8423 120 51951
观测方式	垂直	8423 120 51741
RF功率	1150 W ^{①②}	
冷却气流量	12 LPM	
辅助气流量	0.5 LPM	
积分时间	15秒	
重复次数	3	

① 为Li分析条件；
② 为Al、Ni、V、B、Ca、Mg、Cu、Fe、Mn、Zn、Pb、Cr、K、Na、Si、As、Cd、Sn、P、Sb分析条件；

表2 分析元素波长选择列表

元素	波长 (nm)	元素	波长 (nm)	元素	波长 (nm)	元素	波长 (nm)
Al	396.152	Mg	280.270	Zn	213.856	As	189.042
Ni	213.556	P	177.495	Pb	182.205	Sb	206.833
V	309.311	Cu	213.598	Cr	206.157	Cd	214.438
B	182.641	Fe	259.940	K	766.490	Si	212.412
Ca	396.847	Mn	257.610	Na	589.592	Sn	189.989

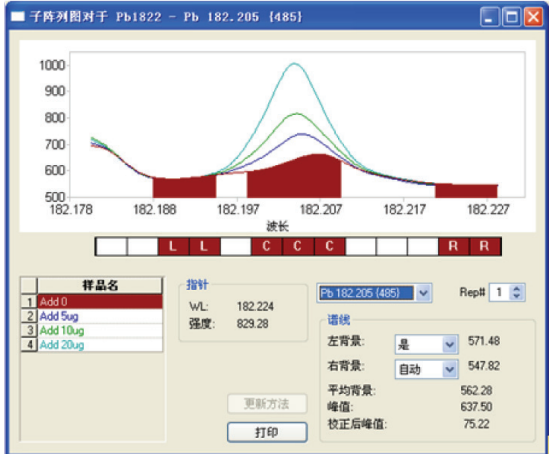
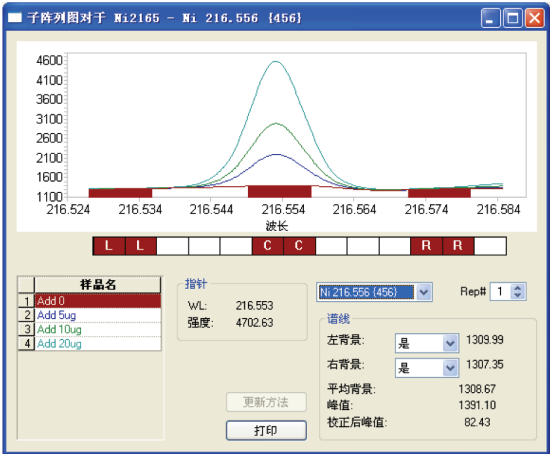
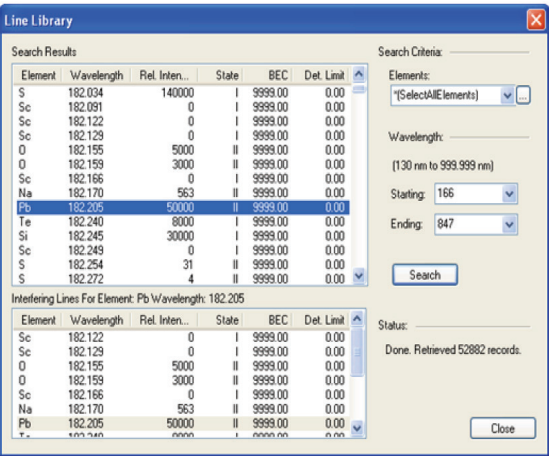
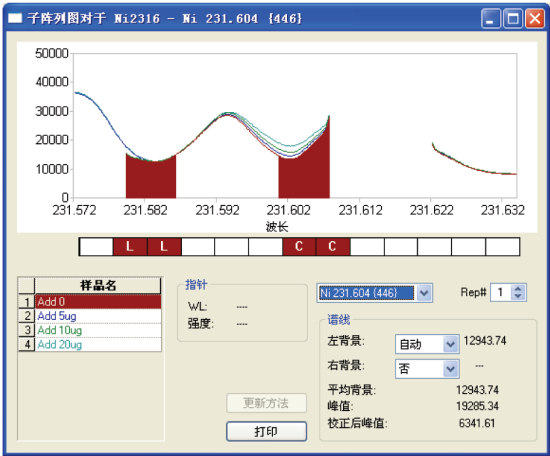


图1 Ni受干扰谱线与非受干扰谱线谱峰对比



图2 铅受干扰谱线与非受干扰谱线谱峰对比

标准曲线

根据参数②项设置仪器的工作条件，进行20种杂质元素标准加入法的测量，其曲线信息如下：

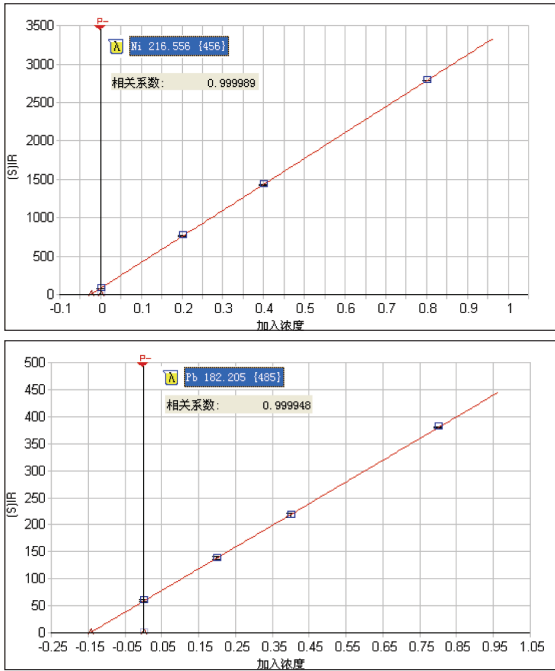


图3 Ni & Pb标准加入法标准曲线

根据参数①项设置仪器的工作条件，依次进入 0.00 μg/mL、40 μg/mL、60 μg/mL、80 μg/mL Li 的标准溶液，其标准曲线信息如下：

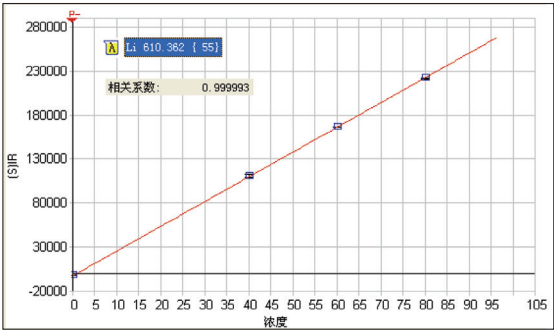


图4 Li标准曲线法标准曲线

测量结果

钴基体条件下20种杂质元素的检出限及方法定量限：

实验采用1000 μg/mL的钴标准溶液做为基体空白进行连续10次的测量，以10次基体空白溶液的3倍标准偏差做为该基体条件下的检出限（μg/mL），其中方法定量限采用3倍检出限乘以稀释因子100（0.25g→25g）即得（见表3.）：

20种杂质元素测量结果（见表4.）：

表3 1000 μg/mL钴基体条件下20种杂质元素检出限与方法定量限

元素	波长 (nm)	检出限 (μg/mL)	方法定量限 (μg/g)	元素	波长 (nm)	检出限 (μg/mL)	方法定量限 (μg/g)
Al	396.152	0.015	4.5	Zn	213.856	0.0006	0.18
Ni	213.556	0.0024	0.72	Pb	182.205	0.013	3.9
V	309.311	0.0018	0.54	Cr	206.157	0.0015	0.45
B	182.641	0.0024	0.72	K	766.490	0.013	3.9
Ca	396.847	0.0006	0.18	Na	589.592	0.004	1.2
Mg	280.270	0.0001	0.03	As	189.042	0.009	2.7
P	177.495	0.009	2.7	Sb	206.833	0.018	5.4
Cu	213.598	0.003	0.9	Cd	214.438	0.0003	0.09
Fe	259.940	0.0039	1.17	Si	212.412	0.008	2.4
Mn	257.610	0.0006	0.18	Sn	189.989	0.0045	1.35

表4 钴酸锂样品中20种杂质元素测量结果及精密度 (n=3)

元素	波长 (nm)	平均值 (μg/g)	精密度 (RSD,%)	元素	波长 (nm)	平均值 (μg/g)	精密度 (RSD,%)
Al	396.152	44.15	1.94	Zn	213.856	1.35	2.80
Ni	213.556	2.58	3.49	Pb	182.205	10.27	2.65
V	309.311	<0.54	----	Cr	206.157	3.45	2.81
B	182.641	<0.72	----	K	766.490	<3.9	----
Ca	396.847	15.45	1.53	Na	589.592	10.25	1.76
Mg	280.270	43.57	0.60	As	189.042	3.51	3.24
P	177.495	7.33	3.72	Sb	206.833	<5.4	----
Cu	213.598	3.22	1.43	Cd	214.438	0.30	1.95
Fe	259.940	15.57	1.19	Si	212.412	34.32	0.79
Mn	257.610	3.21	0.72	Sn	189.989	4.65	2.37

Li元素测量结果:

实验通过三种不同的等离子体条件对Li元素测量结果的准确度进行了研究和评价,结果表明,当使用较低的激发功率和较大的载气压力时能够有效地抑制电离效应的发生,从而改善信背比而提高灵敏度,但在这种仪器参数和钴基体存在的条件下,虽然加标回收率情况较为理想,而钴的基体效应对锂元素产生的信号抑制干扰较为严重,测量结果的准确度已明显受到影响,其主要体现在随着钴基体浓度的增大而逐渐降低;当激发功率增加至1150W时,实验表明,虽然牺牲了谱线信背比并导致谱线变宽,但测量结果的准确度已不受钴基体效应所产生的信号抑制干扰,受基体浓度变化的影响极小,具有极为理想的加标回收率和准确度指标,从而将其确定为钴酸锂样品中Li元素的最佳分析条件。

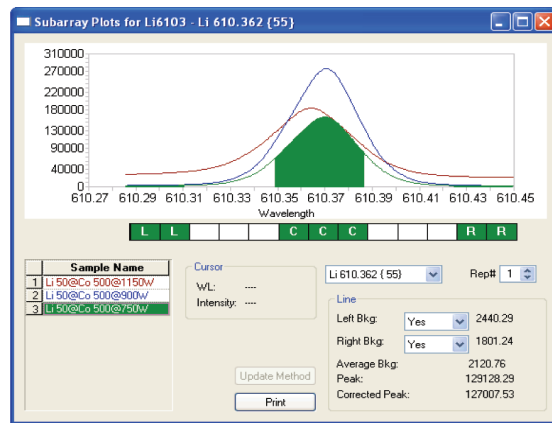


图6 激发功率对谱线信背比的影响

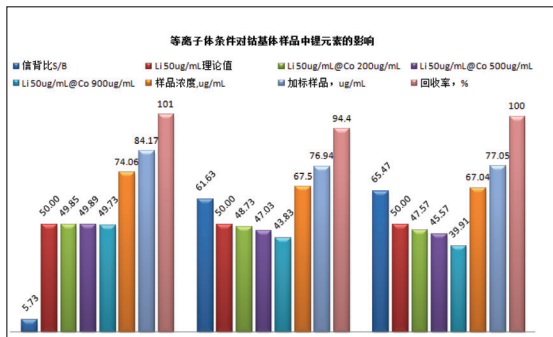


图5 等离子体条件对钴基体样品中锂元素的影响

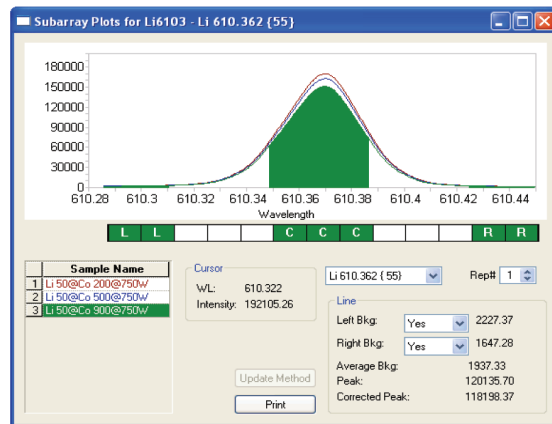


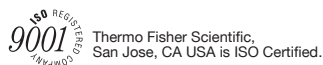
图7 RF=750W条件下钴基体浓度变化对锂的影响

结论

目前国内部分企业仅对钴酸锂电池原料中部分杂质元素限量指标如下，以上实验表明，iCAP 6000系列光谱仪具有更加的灵敏度、稳定性好、分析速度快、谱线可

选择性强、运行成本低等技术优势，完全适用并能够更好的满足和完成多种杂质元素的测量需求。

部分元素指标	企业标准	测量结果
Li, %	7.1 ± 0.5	7.41%
Ni, %	≤0.010	0.00026
Cu, %	≤0.010	0.00032
Fe, %	≤0.010	0.0016
Na, %	≤0.020	0.0010
Ca, %	≤0.010	0.0015
Pb, %	≤0.005	0.0010
Mn, %	≤0.020	0.00032



thermoscientific.com

© 2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

上海
上海浦东新金桥路27号6号楼
邮编：201206
电话：021-68654588
传真：021-64457830

北京
北京东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼F座7层702-715室
邮编：100007
电话：010-84193588
传真：010-88370548

免费服务热线：
800 810 5118
400 650 5118

ThermoFisher
SCIENTIFIC