

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2016.01.012

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定 镍钴锰酸锂中主元素含量

王 静

(北京当升材料科技股份有限公司 质量部,北京 100160)

摘 要 建立了采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定锂电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 中 Ni、Co、Mn 元素含量的方法。通过调整观测方向,选用合适稀释倍数,采用对应元素次灵敏线对高含量 Ni、Co、Mn 元素进行测定,结果表明,方法具有很高的准确度和精密度,加标回收率为 97.4%~103%,相对标准偏差 < 1%,适用于工业化生产中的质量分析。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱仪;锂电池正极材料;Ni;Co;Mn

中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2016)01-0045-03

Determination of Major Elements in Li-ion Battery Cathode Materials $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ by ICP-OES

WANG Jing

(Beijing Easpring Material Technology CO., LTD. The Quality Department, Beijing 100070, China)

Abstract Determination of Ni, Co and Mn elements in Li-ion battery cathode materials $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ was studied by ICP-OES. Analytical conditions were investigated and optimized through adjusting the direction of observation, choosing appropriate dilution multiple and adopting the secondary sensitive wavelengths of Ni, Co and Mn for the determination of corresponding elements with high contents. The results showed that the method has good accuracy and precision with 97.4%~103.0% recovery. The relative standard deviation (RSD) was below 1%. The method is suitable for the determination of Ni, Co and Mn in industrial production for quality analysis.

Keywords ICP-OES; lithium battery cathode material; Ni; Co; Mn

0 引言

三元材料作为新一代的锂电池正极材料,其研究开始于 2001 年,日本学者 T. Ohzuku 和加拿大学者 J. Dahn^[1]合作研究了利用共沉淀技术制备过渡金属的氢氧化物前驱体,然后在高温(900~1 000 °C)下烧结,合成出具有优异电化学性能的锂离子电池三元材料。到 2011 年三元材料在正极材料的市场

份额上升到 47%,之后虽受钴价下跌和高电压钴酸锂出现的影响,市场份额有所波动,但 2013 年三元材料产量占整个正极材料市场份额的 49%,且随着电动车为代表的动力电池的发展,其市场份额应会越来越

高。三元材料在容量与安全性方面比较均衡,循环性能好于正常钴酸锂,随着三元材料中 Ni 含量的增加,其放电比容量由 160 mA·h/g 增加到 200 mA·h/g^[2]。说

收稿日期:2015-09-22 修回日期:2015-12-04

作者简介:王静,男,工程师,主要从事化学分析技术研究。E-mail:ysuwj@163.com

明三元材料中 Ni、Co、Mn 相对含量的变化,对材料的晶体结构、电池的容量有很大影响。因此,如何准确而高效地测定 Ni、Co、Mn 含量,对于研究和生产三元材料非常重要。

传统的测定方法为三种元素单独测定, Ni 采用重量法, 钴采用电位滴定法, 锰采用氧化还原滴定法^[3], 其操作方法繁杂, 测定可靠性易受操作波动影响, 测定周期过长。而使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法通过一次样品处理同时测定三种元素含量, 消除了制样的差异, 降低了操作波动对测

定结果的影响, 提高了测定可靠性; 更重要的是测定简化, 测定周期明显缩短, 非常适合用于三元材料的研究和工业化生产控制^[4-6]。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Optima_7000DV 型 ICP-OES(美国 PE 公司)。
盐酸(分析纯)、硝酸(BV Ⅲ级)、超纯水(18 MΩ·cm)。

1.2 仪器参数

ICP-OES 仪器的最优参数详见表 1。

表 1 ICP-OES 实验参数

Table 1 Instrument parameters of ICP-OES

| 环境温度/℃ The environment temperature | 等离子体气流量/ (L·min ⁻¹) Plas flow | 辅助气流量/(L·min ⁻¹) Aux flow | 雾化气流量/(L·min ⁻¹) Neb flow | 冲洗时间/min The flush time |
|--|---|--|--|----------------------------|
| 24±2 | 15 | 0.2 | 0.8 | 1 |

1.3 样品制备

称取 0.83~0.84 g(精确至 0.000 1 g)样品, 放入 100 mL 的烧杯中加入 6 mL HCl 和 2 mL HNO₃, 盖上表面皿, 于电热板加热溶解至烧杯溶液约 2 mL, 取下冷却至室温后用稀硝酸定容至 250 mL 容量瓶中, 摇匀, 待测。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

根据分析线的选取原则, ICP-OES 法测定 Ni、Co、Mn 元素的常用谱线详见表 2。根据实验参数的最优原则, 最终选取 Ni、Co、Mn 三元素的分析谱线分别为: Ni 227.022 nm; Mn 294.920 nm; Co 228.616 nm。

表 2 Ni、Co、Mn 的常用分析谱线

Table 2 Analytical spectrum lines of Ni, Co and Mn

| 元素 Elements | 波长/nm Wavelength | 干扰元素 Interference elements |
|----------------|---------------------|-------------------------------|
| Ni | 227.022 | |
| Ni | 221.648 | Co, W |
| Ni | 232.003 | Cr, Pt |
| Co | 228.616 | |
| Co | 238.892 | Fe |
| Mn | 259.37 | Fe, Mo, Nb, Ta |
| Mn | 257.61 | |
| Mn | 294.92 | |

2.2 样品浓度的选择

对样品稀释不同倍数, 验证不同浓度的样品对测定结果的影响, 测定结果详见表 3。

表 3 不同浓度样品测定结果

Table 3 Analytical results of Ni, Co and Mn in different concentration samples /%

| 稀释倍数 Diluted multiples | 测定次数 Test times | Ni | Co | Mn |
|---------------------------|--------------------|-------|-------|-------|
| 1 000 倍 | 1 | 32.93 | 12.34 | 18.52 |
| | 2 | 32.24 | 11.98 | 18.70 |
| | 3 | 33.05 | 12.03 | 18.55 |
| | RSD | 1.3 | 1.6 | 0.5 |
| 10 000 倍 | 1 | 31.98 | 12.78 | 18.16 |
| | 2 | 32.15 | 12.82 | 18.00 |
| | 3 | 32.13 | 12.92 | 18.20 |
| | RSD | 0.3 | 0.6 | 0.6 |
| 100 000 倍 | 1 | 31.97 | 13.22 | 17.35 |
| | 2 | 31.82 | 13.58 | 17.08 |
| | 3 | 31.61 | 12.98 | 17.12 |
| | RSD | 0.6 | 2.3 | 0.8 |

从表 3 可以看出, 样品溶液稀释 10 000 倍时, 测定结果的相对标准偏差 RSD 最小, 所以选择样品稀释 10 000 倍作为测定条件。

2.3 精密度实验

称取同一样品 10 份, 分别按照前述处理和测定, 计算相对标准偏差, 结果见表 4。表 4 可知, 测定的相对标准偏差(RSD)小于 1%, 说明方法精密度良好。

表 4 精密度实验

Table 4 Precision tests of the method

/%

| 测定次数 Test times | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | RSD |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Ni | 32.40 | 32.36 | 32.45 | 32.52 | 32.70 | 32.36 | 32.83 | 32.14 | 32.61 | 32.70 | 0.63 |
| Co | 12.86 | 12.86 | 12.85 | 12.78 | 12.81 | 12.82 | 12.85 | 12.72 | 12.88 | 12.83 | 0.37 |
| Mn | 18.38 | 18.30 | 18.36 | 18.33 | 18.48 | 18.26 | 18.48 | 18.17 | 18.41 | 18.45 | 0.54 |

2.4 准确度实验

取上述制备的样品 49 mL, 在其中分别加入 100 mg/L 的 Ni、Co、Mn 标准溶液各 1 mL, 样品的

加标回收率为 97.4%~103%, 方法具有较好的准确度, 结果见表 5。

表 5 加标回收率

Table 5 Recovery tests of the method

| 原样品浓度/% The original sample concentration | 添加量/mg Add the amount | 回收量/mg Recycled | 回收率/% The recovery rate |
|--|--------------------------|--------------------|----------------------------|
| 32.507 | 0.1 | 0.0974 | 97.4 |
| 12.826 | 0.1 | 0.103 | 103.0 |
| 18.362 | 0.1 | 0.1012 | 101.2 |

3 结语

通过选择合适的观测方向, 选择合适的雾化器、雾室, 选择 Ni、Co、Mn 的测定谱线, 确定适宜的样品浓度, 确定了 ICP-OES 法测定镍钴锰酸锂中主元素含量的方法, 方法具有良好的精密度和准确性。方法简便, 极大地方便了三元材料研发时的性能验证, 也极大地方便了工业化生产中产品质量的控制。

参考文献

- [1] Moshtev R, Zlatilova P, Vasilev S, et al. Synthesis XRD characterization and electrochemical permance of overlithiated LiNiO₂ [J]. Power Sources, 1999, 81: 434-441.
[2] 王伟东, 仇卫华, 丁倩倩, 等. 锂离子电池三元材料-工艺

技术及生产应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 103.

- [3] 徐金玲. 锂离子电池正极材料镍钴锰酸锂中镍、钴、锰含量测定 [J]. 矿冶工程 (Mining and Metallurgical Engineering), 2013, 33(2): 120.
[4] 刘春峰, 章连香. 氯化银比浊法测定镍钴锰三元氢氧化物中氯离子 [J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2014, 4(4): 4-6.
[5] 刘春峰. 离子色谱法测定镍钴锰氢氧化物中硫酸根离子含量 [J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2013, 3(增刊 1): 29-30.
[6] 冯先进. 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定镍钴锰三元氢氧化物中铅 [J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2013, 3(4): 35-37.