

iCAP PRO系列 ICPOES测定磷酸铁锂中主量和杂质元素

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

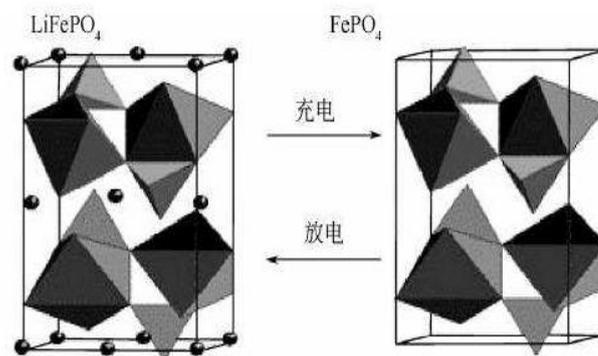
本文采用 iCAP PRO系列 ICP-OES，通过对样品前处理方法、等离子体参数、分析谱线选择、Fe、Li、P基体效应对杂质元素所产生的信号抑制作用的影响等内容进行了研究和优化，详细地介绍了磷酸铁锂电池材料中的主量元素磷酸铁锂及多种杂质元素的方法研究报告。

关键词

磷酸铁锂 iCAP PRO ICPOES 锂电池 正极材料

1. 引言

磷酸铁锂作为一种新型锂离子电池电极材料，其特点是放电容量大，价格低廉，无毒性，不造成环境污染。世界各国正竞相实现产业化生产。国内开发出大容量磷酸铁锂电池是 2005 年 7 月，其安全性能与循环寿命是其它材料所无法相比的，这些也正是动力电池最重要的技术指标。磷酸铁锂正极材料做出大容量锂离子电池更易串联使用，以满足电动车频繁充放电的需要。具有无毒、无污染、安全性能好、原材料来源广泛、价格便宜，寿命长等优点，是新一代锂离子电池的理想正极材料。由于受到磷酸铁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，能够准确测定磷酸铁锂电池材料中的主量及杂质元素含量将具有重要意义。



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 高氯酸（国药）
- 2.1.4 硝酸（Fisher）
- 2.1.5 多元素标准溶液（1000ug/mL，Spex）
- 2.1.6 磷/铁/锂标准溶液（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 mg/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, 10 mg/L, P/Fe 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 0.2000 克样品于聚四氟乙烯烧杯中，加入 10ml 高氯酸，在电热板上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（需要注意高氯酸的本底），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	等离子体参数	
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、已经加标后的样品溶液引入等离子体采集所有待测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铁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。一般来讲，远紫外区的谱线相对干扰较少，但由于远紫外区波长灵敏度低而且易受到空气的吸收，传统的 ICPOES 远紫外区谱线灵敏度无法满足测试要求，鉴于 iCAPPRO 在紫外区的超高灵敏度，可选取 Pb168nm 避开铁基体的干扰同时可获得优异的检出限。

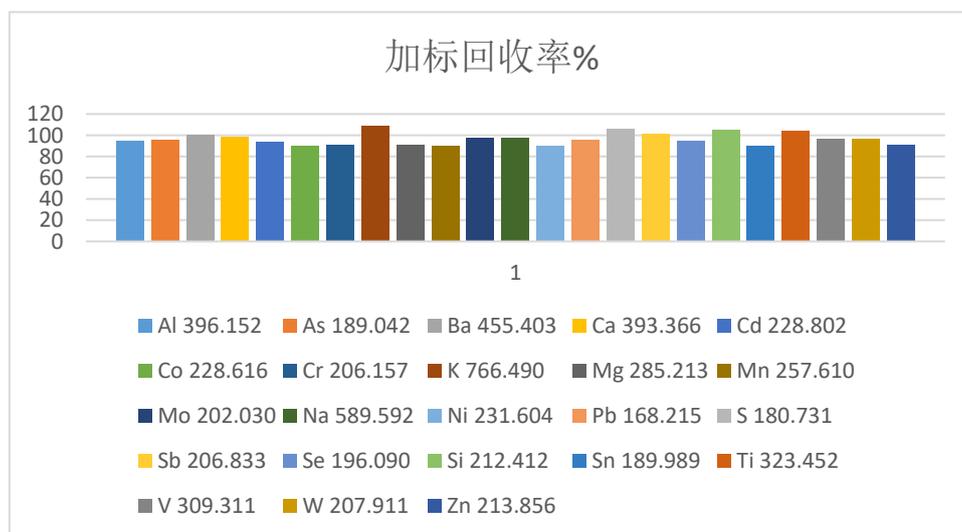
2.3.3 各元素标准曲线相关系数R²：

元素/波长	R ²	元素/波长	R ²
Na 589.592	0.9999	W 207.911	1.0000
Mg 285.213	0.9999	Ba 455.403	0.9999
K 766.490	0.9996	Mo 202.030	1.0000
Ca 393.366	0.9999	Sb 206.833	0.9999
V 309.311	0.9998	Mn 257.610	0.9999
Cd 228.802	0.9999	Ni 231.604	0.9999
As 189.042	0.9999	Co 228.616	0.9999
Se 196.090	0.9991	Pb 168.215	1.0000
Al 396.152	0.9997	Zn 213.856	0.9999
Si 212.412	0.9999	Cr 206.157	0.9999
S 180.731	1.0000	Fe 271.441	0.9999
Ti 323.452	1.0000	P 177.495	0.9997
Sn 189.989	1.0000	Li 670.791	0.9996

2.3.4 杂质元素测试结果: (ND 代表未检出, 方法检出限按照当称样量为 0.2 克, 定容体积为 50ml)

	样品 mg/kg	溶液检出限 ug/L	方法检出限 mg/kg
Al 396.152	110.08	6.18	1.54
As 189.042	6.16	11.21	2.80
Ba 455.403	0.55	0.19	0.05
Ca 393.366	37.23	0.09	0.02
Cd 228.802	ND	1.45	0.36
Co 228.616	7.51	2.09	0.52
Cr 206.157	8.19	2.2	0.55
K 766.490	21.94	35.87	8.97
Mg 285.213	119.54	0.71	0.18
Mn 257.610	240.22	0.21	0.05
Mo 202.030	ND	2.46	0.62
Na 589.592	167.64	34.79	8.70
Ni 231.604	2.69	2.24	0.56
Pb 168.215	9.48	20.8	5.2
S 180.731	24.54	7.69	1.92
Sb 206.833	20.54	13.35	3.34
Se 196.090	ND	15.48	3.87
Si 212.412	13.76	11.29	2.82
Sn 189.989	1.38	3.21	0.8
Ti 323.452	228.11	0.56	0.14
V 309.311	17.78	1.37	0.34
W 207.911	ND	9.91	2.48
Zn 213.856	97.98	0.53	0.13

2.3.5 杂质元素样品加标回收率 (样品加标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(运行2小时每20分钟测定一次,共测定7次,单位 %)

样品/元素	Fe 271.441	P 177.495	Li 670.791
1-1	34.69	19.33	4.42
1-2	34.87	19.55	4.44
1-3	34.67	19.48	4.43
1-4	34.47	19.51	4.41
1-5	34.33	19.47	4.37
1-6	34.63	19.62	4.43
1-7	34.20	19.47	4.35
平均值	34.55	19.49	4.41
标准偏差	0.23	0.09	0.03
相对标准偏差%	0.66	0.46	0.76

3. 方法讨论

实验数据表明, iCAP PRO Series ICP-OES使用了中阶梯光栅和棱镜二维分光系统结构, 优异的光学系统结构可以有效地避免Fe、Li、P基体光谱背景对杂质元素的谱线干扰; 全波段同时读取结合2Mhz高速读取天然防溢出400万像素CID检测器, 提供了整机最佳的稳定性和分析速度优势, 实现灵敏度与线性范围的互补。采用简单易操作的外标法测试所有杂质元素可在1分钟内测试完成并获得90%-110%的回收率, 主量元素可获得相对标准偏差小于1%的稳定性。全可拆卸式EMT炬管设计, 确保具有最低的耗材运行成本, 成为锂电池行业中多种主量、杂质元素测量需求的最佳选择方案。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC