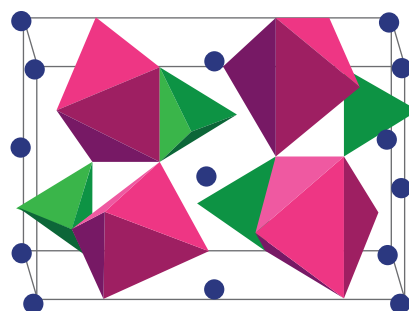


使用 ICP-OES 测定磷酸铁锂 (LiFePO_4) 正极材料中的常量元素

作者

尹红军
安捷伦科技（中国）有限公司



摘要

本文介绍了一种使用 ICP-OES 准确测定磷酸铁锂正极材料中 Li、Fe 和 P 元素的方法。该方法具有出色的准确度和精密度，满足常量分析要求，且分析速度和效率优于传统化学分析方法。

前言

随着全球碳中和时代的到来，锂电池成为近年来迅速发展的新能源之一，并广泛应用于动力汽车和储能系统中。磷酸铁锂电池以其优异的安全性、低成本的优点，正得到越来越普遍的应用，准确定量分析磷酸铁锂正极材料中的 Li、Fe 和 P 常量元素对于电池生产过程中的质量控制、合成工艺的调整以及产品物理性能的研究等至关重要。通常，Fe 元素通过氧化还原滴定法进行测定^[1]，P 元素通过重量法进行测定^[2]，这两种经典化学分析方法虽然测定结果比较准确，但是操作过程繁琐，且分析周期较长。而 Li 元素则是采用火焰光度法^[3]。该方法虽然分析速度较快，但是不能进行多元素同时分析；且由于火焰光度法线性范围窄、电离度干扰等因素，会影响测定结果的准确性和稳定性。

本研究基于 ICP-OES 快速、准确的特点，结合内标实时校正的优势，开发出一种同时定量分析磷酸铁锂正极材料中的三种常量元素的方法，该方法性能出色，可满足常量分析的要求。

实验部分

试剂和样品

盐酸，VWR 试剂公司，电子级；硝酸，安谱公司，电子级；所用实验用水为 Millipore Milli-Q 超纯水系统现制备的高纯去离子水，Li 10000 µg/mL、Fe 10000 µg/mL、P 10000 µg/mL、Sc 1000 µg/mL 和 Y 1000 µg/mL 元素储备液均由安捷伦科技公司提供。样品为市售产品。

仪器和设备

采用 Agilent 5800 ICP-OES 系统（部件号 G8018AA），其配备如下安捷伦模块：垂直双向观测系统、5 通道蠕动泵、双通道玻璃进样系统、独特中阶梯光栅分光系统和 VistaChip II CCD 检测器；另外，实验中采用莱伯泰科石墨电加热板、聚四氟乙烯带盖消解罐和 0.45 µm 水相过滤器。

标准品制备

分别移取上述 Li、Fe 和 P 元素储备液，以 1% HNO₃ 为介质，配制得到 50 mL，Li 元素浓度分别为 0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 µg/mL (ppm)；Fe 元素浓度分别为 0、20.0、40.0、60.0、80.0、100.0 µg/mL (ppm)；P 元素浓度分别为 0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 µg/mL (ppm) 的混合校准标样，同时，向校准标样中分别加入 Y 和 Sc 元素混合内标储备液，配成含 Y 10 µg/mL (ppm)、Sc 0.5 µg/mL (ppm) 的标准溶液。

样品前处理

准确称取 0.1 g（精确称至 0.1 mg）1# 样品和 2# 样品于带盖聚四氟乙烯坩埚中，分别加入 5 mL 1:1 HCl 后，盖上坩埚盖，加热至 150 °C 并消解 1 h 后，取下坩埚，冷却并用纯水定容至 50 mL。用水相过滤器过滤上清液后，取 3 mL 样品溶液，用 1% HNO₃ 稀释至 50 mL 后直接进行测定。

ICP-OES 操作条件

表 1 为 ICP-OES 的操作条件，其中 Fe 259.940 nm 和 Li 670.784 nm 选定 Y 元素为内标元素（Y 324.228 nm），P 213.618 nm 选定 Sc 元素为内标元素（Sc 335.372 nm）。

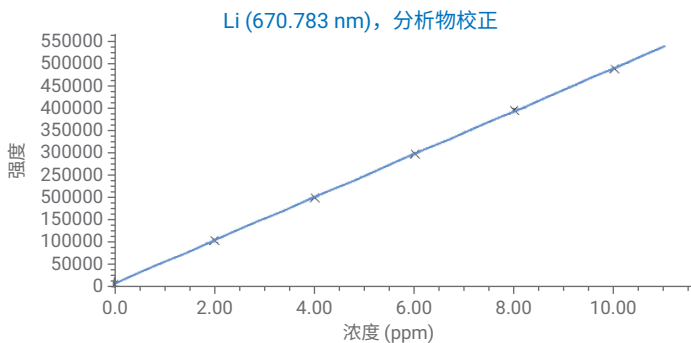
表 1. ICP-OES 仪器操作条件

参数	设定值	
元素	Li、Fe 和 P	
观测模式	径向观测：Li、Fe	轴向观测：P
观测高度	8 mm	N/A
读数时间	10 s	10 s
重复测定次数	3 次	
进样提升延迟时间	10 s	
读数稳定时间	15 s	
泵速	10 rpm	
射频功率	1400 W	
等离子体气流量	12 L/min	
辅助气流量	1.0 L/min	
雾化气流量	0.75 L/min	
背景校正方式	“拟合”与“离峰左+右”	
进样泵管类型	白色/白色	
排废泵管类型	蓝色/蓝色	

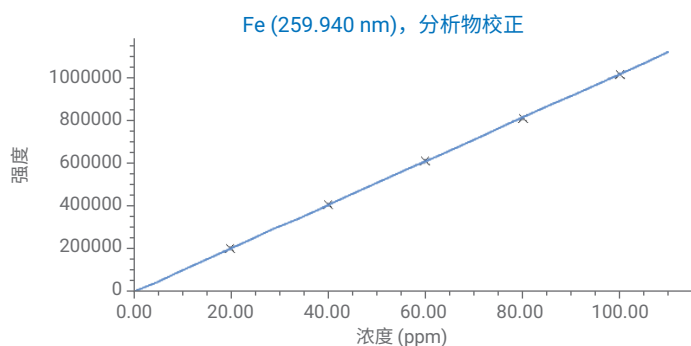
结果与讨论

校准曲线

图 1 为 Li、Fe 和 P 元素标准工作曲线，所有元素校准曲线线性均 ≥ 0.99995 。其中 Li 元素线性方程为 $Y = 48253.6 X + 8627.2$ ，Fe 元素线性方程为 $Y = 10123.6 X + 3242.5$ ，P 元素线性方程为 $Y = 3080.5 X + 77.9$ 。由于 ICP-OES 线性范围较宽，Li、Fe 和 P 元素实测浓度范围还可以扩展至 10 倍以上。



强度 = 48253.64197619 * 浓度 + 8627.21258174
 相关系数: 0.99995
 %RSE: 0.61935604



强度 = 10123.61871784 * 浓度 + 3242.47391721
 相关系数: 0.99997
 %RSE: 0.55512961

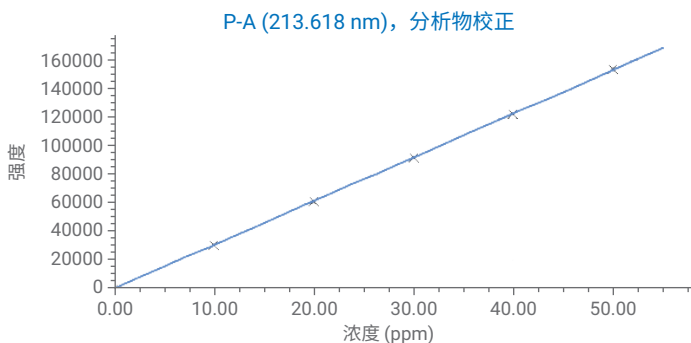


图 1. Li、Fe、P 元素校准工作曲线

样品测定结果

表 2 为 Li、Fe 和 P 校准测定结果，其含量满足国家标准的产品要求范围^[4]。适用于磷酸铁锂样品的日常监测。

表 2. 样品测定结果

样品/波长	Fe 259.940 nm	Li 670.783 nm	P 213.618 nm
1#	35.74%	4.41%	19.66%
2#	36.02%	4.48%	20.16%

检测限

根据 $S/N = 3$ 计算出检测限 (LOD)。在径向观测模式下，Fe 259.940 nm 和 Li 670.783 nm 的检测限分别为 3.38 和 3.06 $\mu\text{g/L}$ ，对应的方法检测限为 0.0028% 和 0.0025%；在轴向观测模式下，P 213.618 nm 的检测限为 2.26 $\mu\text{g/L}$ ，对应的方法检测限为 0.0019%。

稳定性测试

利用稀释后的样品进行 4 h 长期稳定性测定，结果如图 2 所示，Fe 259.940 nm、Li 670.783 nm 和 P 213.618 nm 元素的加标回收率均在 99.7%–100.4% 范围内，同时，这三个元素波长在 4 h 内的 RSD 分别为 0.04%、0.21% 和 0.13%，均小于 $< 0.30\%$ ，表明该方法误差较小，可满足常量分析的要求^[1-3]。

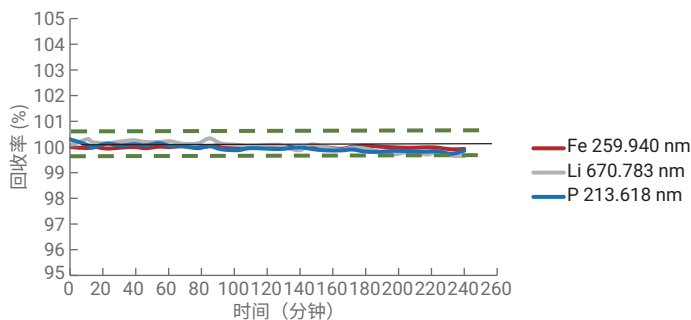


图 2. Fe、Li 和 P 元素长期稳定性测试

精密度统计

光谱仪 A 级计量性能规定元素多次重复性 $RSD < 1.5\%$ ^[5]。图 2 是稳定性测试期间精密度统计图，Fe 259.940 nm 多次重复测定 RSD 在 0.01%–0.08% 之间变化，Li 670.783 nm 多次重复测定 RSD 在 0.02%–0.15% 之间变化，P 213.618 nm RSD 多次重复测定 RSD 在 0.01%–0.16% 之间变化，其对应的 RSD 概率分布最高峰值分别为 0.03%、0.08% 和 0.07%，精密度较高。

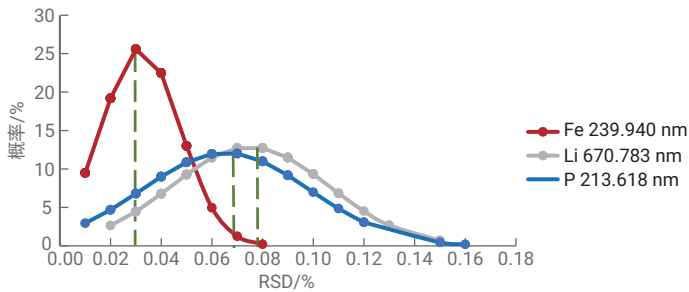


图 3. Fe、Li、P 元素精密度概率统计图

结论

本文介绍了一种采用安捷伦高性能 5800 ICP-OES 系统定量分析磷酸铁锂正极材料中的常量元素的方法，在线性范围内相关系数较好，同时具有出色准确性和稳定性，测定结果显示，Fe 259.940 nm、Li 670.783 nm 和 P 213.618 nm 测定结果满足标准要求，同时，在 4 h 内三个元素波长 RSD 分别为 0.04%、0.21% 和 0.13%。精密度测试概率统计图显示，Fe 259.940 nm、Li 670.783 nm 和 P 213.618 nm RSD 概率分布最高峰值分别为 0.03%、0.08% 和 0.07%，具有极高的精密度。总之，安捷伦 ICP-OES 全谱直读快速并准确分析样品的特点与内标实时校正的优势相结合，适用于高效地磷酸铁锂正极材料中的 Fe、Li 和 P 元素。

参考文献

1. YS/T 1028.1-2015 磷酸铁锂化学分析方法 - 铁含量的测定 重铬酸钾滴定法
2. YS/T 1028.2-2015 磷酸铁锂化学分析方法 - 锂含量的测定 火焰光度法
3. YS/T 1028.3-2015 磷酸铁锂化学分析方法 - 磷含量的测定 重量法
4. GB/T 30835-2014 锂离子电池用炭复合磷酸铁锂正极材料
5. JJG 768-2005 中华人民共和国国家计量检定规程 - 发射光谱仪

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn



微信搜一搜

安捷伦视界

www.agilent.com

DE.41333446

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2022
2022年2月22日, 中国出版
5994-4535ZHCN

