

LIB 正极材料中痕量元素的 ICP-MS 分析

对影响锂离子电池性能和安全性低浓度污染物进行分析

作者

Yingping Ni
安捷伦科技（中国）有限公司，
中国上海

锂离子性能和正极组成

可充电电池（主要是锂离子电池 (LIB)）用于从消费电子产品到电网储能的产品中。随着制造商寻求减少对化石燃料的依赖，LIB 也越来越多地用于电动汽车 (EV) 中。

LIB 的性能高度依赖于正极材料，正极材料决定了电池的能量密度、充电容量和重复充电/放电循环后的容量保持等特性。LIB 的正极活性材料 (CAM) 通常由锂与金属氧化物（如氧化钴 (LCO)、镍钴铝氧化物 (NCA)、镍钴锰氧化物 (NCM 或 NMC) 或镍锰钴铝氧化物 (NMCA)）的复合物组成。

正极约占典型 LIB 的重量和成本的 25%，且 Co 含量占成本的大部分^[1]。Co 的高成本导致了 Co 含量较低的正极材料的发展，例如 NMC 622（摩尔% 为 60Ni、20Mn、20Co）已经取代了 NMC 111（等摩尔 Ni、Mn 和 Co）。研究人员还开发出不含 Co 的材料，包括磷酸铁锂 (LFP) 和锰酸锂 (LMO)^[2]。根据制造商不同，大多数电动汽车电池目前使用 LFP、NMC、NCA^[3] 或更新的高含量镍四元材料（例如 NMCA）制成的正极。向正极原料掺杂并涂覆其他元素和化合物，以产生所需的电化学性能^[4]。

正极的容量、稳定性和寿命受到 CAM 形貌和纯度的巨大影响，因此控制原料和生产过程中的污染物对于该行业至关重要。用于 EV 的 LIB 主要在中国生产，并且已经发布了相关标准和方法，规定了最大杂质和污染物含量，以确保 LIB 质量和安全。

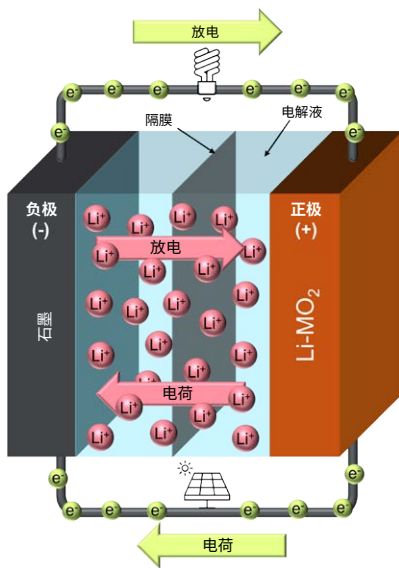


图 1. 锂离子电池示意图

与正极材料相关（非强制性）的国家产品质量标准为 GB/T 6300-2020，行业标准为 YS/T 928.4-2013。这两项标准规定了指定元素的最大污染物水平，并提出了推荐的分析方法。对于大多数元素污染物，标准建议使用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 进行分析。正极材料中最重要的污染物是 Cr、Fe、Cu、Zn 和 Pb 等元素，制造商的目标是将其控制在 < 1 mg/kg (ppm) 的水平。随着更先进的电池技术的发展，污染物水平过低而无法通过 ICP-OES 进行可靠的测量，因此制造商正在研究以 ICP-MS 作为替代方案。Agilent 7900 ICP-MS 对几乎所有元素都具有非常低的检测限，并且采用 UHMI 气溶胶稀释技术，能够常规运行高基质水平。安捷伦 ICP-MS 系统还采用优化的氦 (He) 模式 ORS⁴ 碰撞/反应池，可减小基于基质的多原子离子干扰，因此能够很好地控制质谱重叠。

NMC 正极材料的常规分析

使用 7900 ICP-MS 运行由多个 NMC 样品、加标样品和 QC 组成的 4 小时序列。每 12 个样品后运行校准中点浓度的连续校准验证 (CCV) 标准品。图 2 所示的曲线确认，所有 CCV 回收率均在 90%–110% 的方法要求范围内。

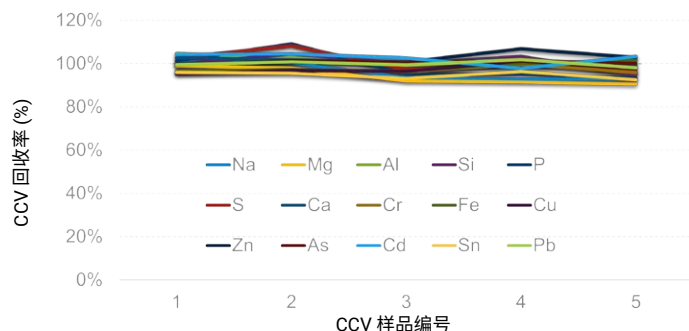


图 2. 在整个 4 小时 NMC 样品分析序列中，所有分析物的 CCV 回收率均在 ±10% 以内

使用 ICP-MS 对 NMC 进行定量分析

7900 ICP-MS 序列专注于对 Ni 含量从 50–60 摩尔% (5 系列) 到 > 90 摩尔% (9 系列) 变化的四个 NMC 正极材料样品中的优先杂质元素进行定量分析。NMC 正极材料缺少有证标准物质，因此通过对各基质运行多次加标回收率测试来确认 7900 ICP-MS 方法的准确度。

四种不同 NMC 组合物的平均加标回收率如表 1 所示。几乎所有回收率都在 ±10% 以内，证明 7900 ICP-MS 方法用于分析各种高基质 NMC 正极材料中的低浓度污染物具有良好的准确度。

表 1. NMC 正极材料中污染物元素的加标回收率。除 Si 和 Ca 采用 H₂ 模式外，所有其他元素均在 He 模式下进行测量。* 除 S 的浓度为 mg/L 外，所有其他元素的加标浓度均以 µg/L 为单位

质量, 元素	加标浓度 (µg/L)	NMC 中的平均加标回收率 (%)			
		5 系列	6 系列	8 系列	9 系列
23 Na	125	100	99	99	111
24 Mg	125	92	96	93	91
27 Al	10	90	105	109	126
28 Si	10	110	97	99	103
31 P	10	99	94	100	95
34 S	2*	115	106	102	97
40 Ca	125	95	101	101	100
52 Cr	10	96	94	94	96
56 Fe	10	91	94	92	105
63 Cu	10	92	94	91	95
66 Zn	10	91	92	93	94
114 Cd	0.5	97	114	99	97
118 Sn	10	107	98	99	98
208 Pb	10	100	99	97	97

参考文献

1. Murdock, B. E., et al, *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2102028
2. Wang, Y. et al, *Energy Fuels* **2021**, 35, 1918–1932
3. Xu, C. et al, *Commun Mater*, **2020**, 1, 99
4. Mohamed, N., Allam, N. K., *RSC Adv.*, **2020**, 10, 21662

www.agilent.com/chem/7900icp-ms

DE16999782

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2022
2022 年 11 月 10 日, 中国出版
5994-5509ZHCN

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

