

使用 ICP-OES 对锂离子电池用硅炭 负极材料中的元素杂质进行测定

使用 Agilent 5800 ICP-OES 对 25 种元素进行准确、
稳定的测量



作者

Ying Qi

安捷伦科技有限公司

前言

全球锂离子电池 (LIBs) 市场预计将从 2022 年的约 445 亿美元增长到 2031 年的 1351 亿美元^[1]。对 LIB 的需求主要由电动汽车 (EV) 行业以及对可再生能源发电的大型储能系统的需求推动。负极是 LIB 的重要组件，因为它用于在充电/放电循环中储存和释放锂离子。因此，负极的质量对于电池的性能至关重要。目前大多数 LIBs 使用石墨类负极，因为石墨具有良好的可用性、优异的电子导电性和低成本。然而，石墨类负极的缺点，特别是其低比容量，引起对替代负极材料开发的广泛研究^[2, 3]。硅炭复合材料已成为一种有前景的石墨替代材料^[4]。这种新型负极得益于硅的高容积和比容量，同时炭基体保持了材料的结构完整性和电稳定性^[2]。硅炭负极材料是目前商业化的主要替代石墨负极材料之一^[5, 6]。

由于锂离子电池的电化学性能受到负极掺杂物和包覆元素以及污染物的影响，因此负极材料的开发商、制造商和用户需要稳定的质量控制 (QC) 检测方法。分析方法需要适用于多种样品类型（包括不同纯度的样品）的分析。中国作为负极材料的主要生产国，已分别发布了有关石墨负极材料和硅炭的国家标准 GB/T 24533-2019^[7] 和 GB/T 38823-2020^[8]。两种推荐性标准方法均要求在对样品进行微波消解后，使用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 分析痕量元素，例如铁、钠、铬、铜、镍、铝、钼、钴和锌。本研究采用相同的方法。使用 Agilent 5800 垂直双向观测 (VDV) ICP-OES 测量高纯度石墨 (99.99%) 和硅炭样品消解液中的 25 种元素。通过样品前处理前后的样品加标以及长期稳定性测试对该方法进行了评估。

实验部分

材料和标准溶液

高纯度浓硝酸 (HNO₃) (69%) 和盐酸 (HCl) (30%) 购自澳大利亚 Merck Pty. Ltd。使用市售高纯度石墨 (99.99%) 和石墨与 99% 硅粉 (重量比 9:1) 的混合物分别代表石墨类和硅炭 LIB 负极材料。校准标样由安捷伦 10 mg/L 多元素标准品 2A (Al、As、Ba、Be Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、V 和 Zn) 和安捷伦 1000 mg/L 单元素标准溶液 (Mo、Sb、Ti 和 Zr) 制备。内标 (IS) 溶液由安捷伦 Rb 和 Y 单元素标准溶液 (浓度为 10000 mg/L) 制备。

样品前处理

采用 GB/T 24533-2019^[7] 和 GB/T 38823-2020^[8] 中概述的微波消解法进行样品前处理。分别称取约 0.2 g、1 g 和 1 g 99% 硅、99.99% 石墨和硅炭 (石墨:硅 = 9:1, 重量比) 样品，精确至 ±0.0001 g。将样品加入干燥、清洁的微波消解管中。将各样品与 14.4 mL 王水 (AR) (11.4 mL HCl 和 3 mL HNO₃, 摩尔比为 3:1) 充分混合。空白样品和样品加标溶液使用相同的程序进行制备，且所有溶液平行制备三份。在微波消解前，以 0.025 mg/L、0.05 mg/L 和 0.1 mg/L 的浓度对石墨样品加标。将硅炭样品消解液稀释 10 倍，并在微波消解后加标。

使用 Mars 6 微波消解系统 (CEM Corporation) 在 200 °C 下消解样品，保持 30 min。消解后，使用超纯水 (Milli-Q) 将各溶液定容至 50 mL，得到 28.8% (v/v) AR 样品基质溶液。然后将石墨、硅和硅炭样品通过 0.45 μm PTFE 盘式过滤器过滤，以去除未溶解的炭颗粒。在 ICP-OES 分析之前，将消解的硅炭样品用 28.8% AR 稀释 10 倍，并以 0.025 mg/L 的浓度加标所有 25 种元素。Ca、K、Mg 和 Na 也以 0.05 mg/L 和 0.1 mg/L 的浓度加标。为保持一致性，在分析前，同样将硅和硅炭的未加标样品溶液稀释 10 倍。

校准标样和内标

将各 1000 mg/L 单元素标准溶液用 5% HNO₃ 稀释，制成 10 mg/L 含 Mo、Sb、Ti 和 Zr 的储备液。为制备分析工作范围内的校准标样溶液，将 10 mg/L 四元素储备液和 10 mg/L 标样 2A 用 28.8% AR 基质溶液稀释至所需浓度。大多数目标分析物使用 0、0.005、0.020、0.050、0.100 和 0.200 mg/L 的标样进行校准，同时添加浓度为 2.00 mg/L 的 Al 和 Fe 标样以涵盖样品中的浓度范围。使用 0 mg/L、0.010 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 和 0.500 mg/L 标准溶液对 Ca、K 和 Na 进行校准。

出于质量控制目的，使用空白 28.8% AR 溶液作为连续校准空白 (CCB)。利用与校准标样分开制备的两份标准溶液 (0.05 mg/L 和 0.1 mg/L) 作为连续校准验证 (CCV 和 CCV1) 溶液。每 10–12 个样品分析一次 CCB 和 CCV。用 28.8% AR 制备含 10 mg/L Y 和 100 mg/L Rb 的 IS 溶液。

仪器

所有样品的元素分析均采用 5800 VDV ICP-OES，配备 SeaSpray 玻璃同心雾化器、双通道旋流雾化室以及带 1.8 mm 石英中心管的易安装完全可拆卸式炬管。使用 Agilent SPS 4 自动进样器执行进样。使用 Agilent ICP Expert 软件对仪器和方法进行控制和优化，并处理分析数据。

为了在复杂 LIB 样品的长期分析运行中提供耐用且稳定的等离子体，5800 ICP-OES 使用垂直等离子体、在 27 MHz 下操作的固态射频 (SSRF) 发生器和冷锥接口 (CCI)。CCI 偏转等离子体温度较低的尾部，避免在温度较低的区域形成干扰物质。因此，在轴向观测模式下读取垂直等离子体时，可以在干扰影响非常小的情况下测量痕量浓度水平的元素。

表 1 所示的仪器操作条件经过优化，考虑到易电离元素 (EIEs)，例如 Ca、K 和 Na。这些元素的电离能低，在等离子体中很容易电离。如果样品中的 EIE 以足够高的浓度存在，则会影响等离子体电子云密度和雾化-电离平衡。这些效应引起发射信号的增强或抑制，导致报告虚高或虚低的元素浓度。可使用内标校正等离子体中的这些效应。本研究基于校准线性和检测限对仪器操作条件进行了评估和优化。由于样品中的 EIEs 浓度较低，因此所有 25 个元素均采用轴向观测模式。

表 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES 操作条件

参数	设置
观测模式	轴向观测
RF 功率 (kW)	1.2
雾化器流速 (L/min)	0.70
等离子体流速 (L/min)	12.0
辅助气流速 (L/min)	1.0
读取时间 (s)	15
冲洗时间 (s)	30
重复次数	3
稳定时间 (s)	15
泵速 (rpm)	12
样品提升延迟 (s)	25
样品泵管	白色/白色
内标泵管	橙色/绿色
废液泵管	蓝色/蓝色

结果与讨论

校准线性

选定波长下 25 种元素的校准相关系数汇总于表 2 中。所有元素在其相应的工作范围内均获得了良好的线性，如接近 1 的 R 值所示。Al 396.152 nm 和 Fe 238.204 nm 的代表性校准曲线如图 1 所示。

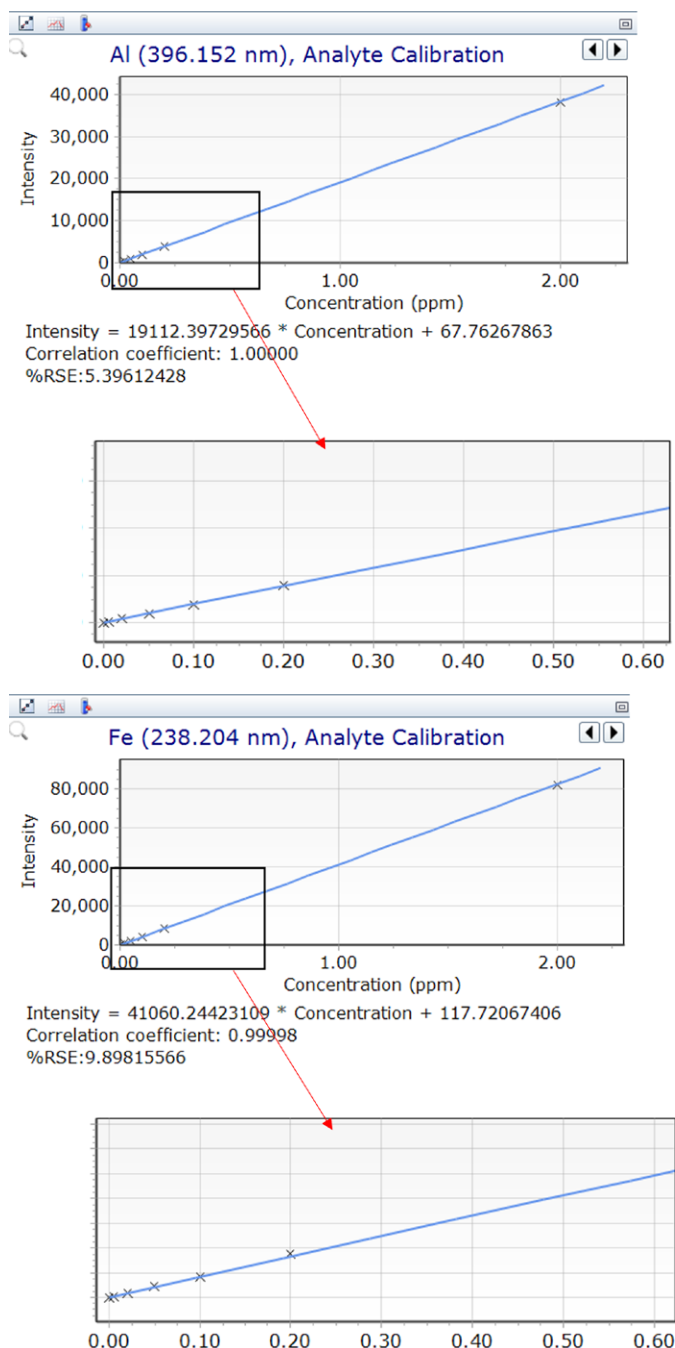


图 1. Al 396.152 nm 和 Fe 238.204 nm 的校准曲线

表 2. 选定波长下石墨样品（以 50 mL 溶液中的 1 g 样品计算）的校准范围、相关系数 (R)、背景校正模式以及 LOD 和 LOQ

元素与波长 (nm)	工作范围 mg/L	相关系数	背景校正模式	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Al 396.152	0.005-2.00	1.0000	拟合	0.056	0.19
As 188.980	0.005-0.200	0.9999	拟合	0.095	0.32
Ba 455.403	0.005-0.200	1.0000	拟合	0.0024	0.0080
Be 234.861	0.005-0.200	1.0000	拟合	0.0020	0.0067
Ca 396.847	0.010-0.500	1.0000	拟合	0.062	0.21
Cd 214.439	0.005-0.200	1.0000	拟合	0.0061	0.020
Co 238.892	0.005-0.200	1.0000	拟合	0.026	0.087
Cr 267.716	0.005-0.200	1.0000	拟合	0.018	0.059
Cu 327.395	0.005-0.200	0.9993	拟合	0.042	0.14
Fe 238.204	0.005-2.00	1.0000	拟合	0.097	0.32
Ga 294.363	0.005-0.200	0.9999	FACT	0.12	0.39
K 766.491	0.010-0.500	0.9999	FACT	0.22	0.72
Li 670.783	0.005-0.200	0.9999	拟合	0.026	0.085
Mg 279.553	0.005-0.200	1.0000	拟合	0.0051	0.017
Mn 259.372	0.005-0.200	1.0000	拟合	0.0043	0.014
Mo 202.032	0.005-0.200	1.0000	拟合	0.026	0.088
Na 589.592	0.010-0.500	1.0000	FACT	0.037	0.12
Ni 231.604	0.005-0.200	0.9998	拟合	0.038	0.13
Pb 220.353	0.005-0.200	0.9999	拟合	0.15	0.49
Sb 206.834	0.005-0.200	0.9998	拟合	0.22	0.74
Sr 407.771	0.005-0.200	1.0000	拟合	0.00079	0.0026
Ti 334.941	0.005-0.200	1.0000	拟合	0.0031	0.010
V 309.310	0.005-0.200	1.0000	拟合	0.011	0.036
Zn 213.857	0.005-0.200	0.9999	拟合	0.012	0.038
Zr 343.823	0.005-0.200	1.0000	拟合	0.024	0.079

背景校正

在 ICP Expert 软件中为大多数元素选择拟合背景校正 (FBC) 模式 (表 2)。FBC 自动校正背景和干扰峰的贡献，这些峰不直接与分析物峰重叠。当使用 FBC 时，无需手动选择背景标记。

5800 系统的 Agilent Vista Chip III 电荷耦合器件 (CCD) 检测器可提供 167 nm 至 785 nm 的高速连续波长覆盖。宽波长范围通常可确保为大多数分析物找到合适的无干扰谱线，尽管复杂样品通常会生成许多发射谱线，但有些谱线过于靠近所选择的分析物谱线。当干扰峰与分析物的光谱峰重叠时，可使用快速自动曲线拟合技术 (FACT) 有效解决干扰问题。FACT 使用高级光谱建模技术提供实时光谱校正，以数学方式从原始光谱中分离分析物信号，从而大大改善了所有受干扰分析物的检测限。

图 2 显示了 Na 589.592 nm (蓝色实线) 的未经校正的光谱图, 该光谱图是分析物信号与 Ba 589.612 nm 干扰峰 (红色虚线) 的组合。由于校准标样中 Na 和 Ba 的浓度相同, 因此尽管受到 Ba 的干扰, 但使用 FBC 校准 Na 589.592 nm 时仍表现出良好的线性。使用 FACT 对 Ba 589.612 nm 的干扰峰进行建模并分辨分析物信号, 为 Na 589.592 nm 提供准确的结果 (图 2 中的绿色实线)。

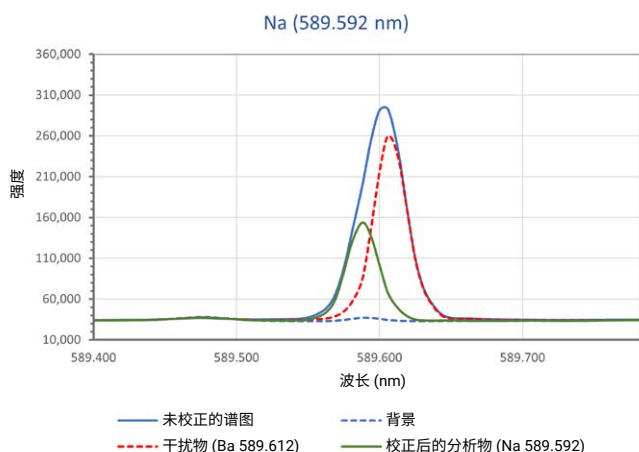


图 2. 用于解决 Ba 589.612 nm 对 Na 589.592 nm 的光谱干扰的 FACT 背景校正

检测限 (LOD) 与定量限 (LOQ)

为获得 LOD 和 LOQ, 在分析运行过程中对 10 份空白样品基质溶液 (28.8% AR) 进行了分析。LOD 和 LOQ 分别作为 10 次测量结果的标准偏差的 3 倍和 10 倍来计算。表 2 所示的值是在三个不连续的日期进行单独检测所得到的三次 LOD 和 LOQ 结果的平均值, 作为 50 mL 溶液中的 1 g 石墨来计算。考虑到稀释倍数, 硅炭样品的 LOD 和 LOQ 是这些值的 10 倍 (硅炭样品消解液在分析前被稀释 10 倍)。

元素杂质和加标回收率

使用 5800 VDV ICP-OES 对硅、石墨和硅炭样品消解液以及石墨和硅-石墨加标样品进行分析。25 种元素的平均实测结果和相应的加标回收率如表 3 所示。根据稀释倍数对结果进行校正, 因此在原始固体材料中以 mg/kg 为单位报告。在 99.99% 石墨样品中, Na 是唯一含量高于 1 mg/kg 的元素。Ca、K、Fe 和 Al 的浓度在 0.4–1 mg/kg 之间。痕量元素 As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Ga、Li、Mo、Pb、Sb 和 Zr 低于 LOD。99% 硅样品含有高浓度的 Fe 和 Al (> 3000 mg/kg), 其次是钙, 其含量为 867 mg/kg。硅炭样品 (10% 硅和 90% 石墨) 中的元素浓度通常是在硅样品中测得的浓度的十分之一。

加标回收率测试是评估样品前处理方法和/或分析方法的可靠性的有效方法, 在缺少合适的有证标准物质 (CRMs) 情况下尤其如此。如表 3 所示, 微波消解前加标的石墨样品的回收率为预期值的 $\pm 10\%$ 。结果证明了微波消解样品前处理程序对负极材料的有效性。硅炭样品获得了优异的加标回收率, 结果在预期值的 $\pm 10\%$ 以内。这些样品经过 10 倍稀释, 并在微波消解后以三种浓度加标。这些结果证实了 5800 ICP-OES 方法分析复杂样品的准确度。

表 3. 硅、石墨和硅炭样品中元素杂质的浓度，以及石墨和硅炭的加标回收率数据。浓度单位：mg/kg，n = 3

元素, 波长 (nm)	硅		石墨			硅炭			
	实测浓度	实测浓度	加标浓度*	加标样品的 实测浓度	加标回收率 %	实测浓度	加标浓度**	加标样品的 实测浓度	加标回收率 %
Al 396.152	3229	0.451	1.25	1.65	96	321	12.5	333	96
As 188.980	< LOD	< LOD	1.25	1.24	101	< LOD	12.5	12.4	101
Ba 455.403	19.0	< LOD	1.25	1.28	104	1.80	12.5	14.8	104
Be 234.861	0.114	< LOD	1.25	1.31	104	0.0114	12.5	12.8	103
Ca 396.847	867	0.932	1.25	2.16	98	89.1	12.5	103	100
			2.50	3.43	100		25	114	100
			5.00	5.92	100		50	139	100
Cd 214.439	< LOD	< LOD	1.25	1.30	104	< LOD	12.5	12.9	103
Co 238.892	2.74	< LOD	1.25	1.30	102	0.292	12.5	13.2	103
Cr 267.716	99.7	< LOD	1.25	1.32	106	10.3	12.5	23.4	105
Cu 327.395	38.5	0.0569	1.25	1.35	103	3.83	12.5	16.4	101
Fe 238.204	3358	0.680	1.25	1.91	98	337	12.5	349	96
Ga 294.363	< LOD	< LOD	1.25	1.24	100	< LOD	12.5	12.7	102
K 766.491	97.9	0.896	1.25	2.11	97	10.1	12.5	22.7	101
			2.50	3.42	101		25	35.9	103
			5.00	5.96	101		50	62.6	105
Li 670.783	4.77	< LOD	1.25	1.24	99	0.472	12.5	13.5	104
Mg 279.553	71.9	0.146	1.25	1.42	102	7.42	12.5	20.6	106
			2.50	2.74	104		12.5	33.6	105
			5.00	5.31	103		12.5	59.6	104
Mn 259.372	71.8	0.0131	1.25	1.31	103	7.25	12.5	20.4	105
Mo 202.032	< LOD	< LOD	1.25	1.32	106	< LOD	12.5	12.9	104
Na 589.592	32.0	1.27	1.25	2.51	99	3.89	12.5	16.4	100
			2.50	3.77	100		25	30.8	108
			5.00	6.37	102		50	107	107
Ni 231.604	90.5	0.0755	1.25	1.23	92	8.94	12.5	22.2	106
Pb 220.353	3.88	< LOD	1.25	1.32	100	0.378	12.5	12.8	100
Sb 206.834	< LOD	< LOD	1.25	1.18	100	< LOD	12.5	12.0	104
Sr 407.771	14.5	0.00370	1.25	1.30	103	1.44	12.5	14.4	103
Ti 334.941	80.9	0.0281	1.25	1.34	105	7.76	12.5	20.8	104
V 309.310	5.49	0.0390	1.25	1.26	98	0.569	12.5	13.0	100
Zn 213.857	0.612	0.0662	1.25	1.36	103	0.136	12.5	12.5	99
Zr 343.823	59.3	< LOD	1.25	1.24	99	5.53	12.5	18.3	102

* 加标浓度 1.25 mg/kg、2.5 mg/kg 和 5 mg/kg 分别相当于 50 mL 中 1 g 石墨的 0.025 mg/L、0.05 mg/L 和 0.1 mg/L。** 由于稀释倍数为 10 倍，因此硅炭中的加标浓度比石墨高 10 倍

长期稳定性 (LTS)

为检查仪器的稳定性和校准的长期有效性，在不经重新校准的情况下，在 7.5 小时内完成 216 次测量。加标 (0.025 mg/L) 和未加标石墨样品每测量 10 次后，对 CCB 和 CCV 样品 (0.05 mg/L) 进行测量。将 19 次 CCV 测量的浓度相对于时间作图，如图 3 所示。获得了准确的测量结果，这些结果在预期值 (如虚线所示) 的 $\pm 10\%$ 以内，且除 K 766.491 (3.31%) 和 Na 589.592 (3.55%) 外，所有波长下的 %RSD 均低于 2%。

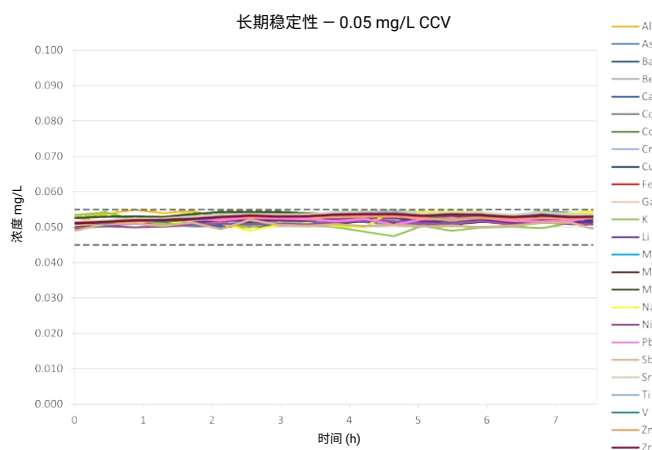


图 3. 长期稳定性，示出在 7.5 小时内测量的 0.05 mg/L CCV 溶液的回收率

加标石墨样品在 7.5 小时内的 138 次测量中获得了良好的精密度，%RSD 低于 5%，如表 4 所示。

表 4. Agilent 5800 ICP-OES 在 7.5 小时内的长期稳定性。加标浓度为 0.025 mg/L 的石墨样品测量结果的 %RSD

元素与波长 (nm)	RSD %	元素与波长 (nm)	RSD %
Al 396.152	1.66	Mg 279.553	1.13
As 188.980	2.10	Mn 259.372	1.68
Ba 455.403	1.84	Mo 202.032	1.74
Be 234.861	1.35	Na 589.592	1.67
Ca 396.847	1.72	Ni 231.604	1.69
Cd 214.439	1.21	Pb 220.353	2.07
Co 238.892	1.60	Sb 206.834	4.51
Cr 267.716	1.67	Sr 407.771	1.79
Cu 327.395	2.29	Ti 334.941	1.58
Fe 238.204	4.43	V 309.310	1.65
Ga 294.363	2.34	Zn 213.857	1.49
K 766.491	3.69	Zr 343.823	1.58
Li 670.783	1.14		

结论

硅炭负极材料是锂离子电池 (LIBs) 中常用的石墨类负极的新型替代品。为检测电池级负极基质的元素纯度，制备了代表硅炭样品的石墨与硅的混合物以及高纯度石墨样品，使用微波消解后进行分析。

使用 Agilent 5800 VDV ICP-OES 定量分析样品消解液中的 25 种元素杂质。在宽校准范围内，常量和微量元素均获得了优异的校准线性，所有元素的检测限均远低于 1 mg/kg。在石墨样品和硅炭样品中以三种浓度加标的所有 25 种元素的回收率均在 90%–110% 之间，证实了该样品前处理程序和 ICP-OES 方法的准确度。仪器在 7.5 h 内保持稳定，表现为在加标石墨样品和 CCV 溶液中测得的所有元素的 %RSD 均小于 5%。

5800 VDV ICP-OES 已在锂离子电池行业中广泛用于组件材料的质量控制。该行业通常使用按照中国 GB/T 产品质量标准开发的方法，其中许多标准方法推荐使用 ICP-OES 进行分析。因此，本研究中使用的方法基于有关石墨类负极材料和硅炭的 GB/T 标准。结果表明，5800 ICP-OES 可提供分析新型负极材料中的痕量元素所需的准确度、精密度和稳定性。

参考文献

1. Markets and Markets. 2022. Lithium-ion battery market – Global Forecast to 2031. Report SE 4967
2. Nzereogu P.U. *et al.* Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Appl Surface Sci Adv*, 9, **2022**, 100233
3. Cheng H. *et al.* Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries, *J Energy Chem*, 57, **2021**, 451–468
4. Li X. *et al.* Research progress of silicon/carbon anode materials for lithium-ion batteries: structure design and synthesis method. *Chem Electro Chem*, 7, **200**, 4289–4302
5. Group 14 Technologies. 2020. Group14 & REC Silicon Plan U.S. Factory to Meet Demand for the 'Electrification of Everything'. Accessed November 2022, <https://group14.technology/en/news/group14-rec-silicon-plan-us-factory-to-meet-demand-for-the-electrification-of-everything>
6. Group 14 Technologies. White paper: Lithium-silicon batteries at global scale. Accessed November 2022, <https://group14.technology/en/whitepapers/whitepaper-lithium-silicon-batteries-at-global-scale>
7. GB/T 24533-2019. 2019. 锂离子电池石墨类负极材料. 中国国家标准
8. GB/T 38823-2020. 2020. 硅炭. 中国国家标准

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

www.agilent.com/chem/5800icp-oes

DE72446813

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, 2023
2023年1月13日, 中国出版
5994-5590ZHCN

安捷伦货号

G8020-68005	易安装完全可拆卸式炬管, 带 1.8 mm 石英中心管, 适用于 Agilent 5000 系列 ICP-OES
G8010-60256	玻璃双通道旋流雾化室, 带有球形接头和 UniFit 排废口, 适用于 Agilent 5000 系列 ICP-OES
G8010-60255	用于 Agilent 5000 系列 ICP-OES 的 Seaspray 同心玻璃雾化器
3710034400	蠕动泵管, 白色/白色, 12/包
3710068200	蠕动泵管, 橙色/绿色, 12/包
3710034600	蠕动泵管, 蓝色/蓝色, 12/包
8500-6940	安捷伦多元素校准标样 2A
5190-8487	安捷伦 Mo 单元素储备液, 1000 ppm
5190-8244	安捷伦 Sb 单元素储备液, 1000 ppm
5190-8546	安捷伦 Ti 单元素储备液, 1000 ppm
5190-8559	安捷伦 Zr 单元素储备液, 1000 ppm
5190-8441	安捷伦 Rb 单元素储备液, 10000 ppm
5190-8451	安捷伦 Si 单元素储备液, 10000 ppm
5190-8233	安捷伦 Y 单元素储备液, 10000 ppm

