

王元飞, 曾祥程. 电感耦合等离子体光谱仪测定锂电池三元材料中硫的干扰分析[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 3264-3266.
 WANG Yuanfei, ZENG Xiangcheng. Interference analysis of sulfur determination in ternary materials of lithium battery by ICP-OES [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 3264-3266.

电感耦合等离子体光谱仪测定锂电池三元材料中硫的干扰分析

王元飞 曾祥程

(安捷伦科技(中国)有限公司上海第一分公司, 上海, 200080)

摘要 本文针对电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)测定锂电池三元材料中硫元素时的干扰问题, 分别研究了镍、钴、锰等元素对硫元素 180.669、181.972、182.562 nm 的 3 个波长的光谱干扰. 结果表明, 钴对 3 条波长没有干扰, 镍和锰在 180.669 nm 处有重叠光谱干扰, 干扰系数分别为 0.024/100, 0.172/100, 锰在 181.972 nm 处有重叠光谱干扰, 干扰系数为 0.248/100, 通过与实际样品的测定结果对比, 用干扰系数计算得到的数值与真实值一致, 说明了干扰的真实性.

关键词 锂电池, 三元材料, 硫元素, 光谱干扰.

Interference analysis of sulfur determination in ternary materials of lithium battery by ICP-OES

WANG Yuanfei ZENG Xiangcheng

(Agilent Technology Shanghai First Branch, Shanghai, 200080, China)

Abstract: The effects of Ni, Co, Mn on sulfur were studied at 180.669 nm, 181.972 nm and 182.562 nm respectively in order to solve the problem of interference in the determination of S in ternary materials for lithium batteries by ICP-OES. The results show that Co has no interference on the three wavelengths. The interference coefficients of Ni and Mn are 0.024/100 and 0.172/100 at 180.669 nm. The interference coefficient of Mn is 0.248/100 at 181.972 nm. And the value calculated by the interference coefficient is consistent with the real value.

Keywords: lithium battery, ternary materials, sulfur, spectral interference.

锂电池主要由正极材料、负极材料、电解液和隔膜组成. 目前, 正极材料研究和使用的是镍钴锰锂氧化物, 称为三元材料, 使用这种材料制造的电池具有能量密度高, 循环次数多, 安全性高等优点. 由于工艺简单, 颗粒小且分布均匀, 易于烧结等优点^[1], 三元材料前驱体的制备最常用的是共沉淀法, 即将金属盐按比例混合后, 加入沉淀剂和反应整合剂将金属离子沉淀出来, 这其中的金属盐大都使用的是硫酸盐, 这就是硫元素的主要来源, 且制造过程中无法完全将 SO_4^{2-} 完全清洗干净. 有研究对比了 SO_4^{2-} 杂质含量分别为 0.28%、0.38% 和 0.48% 的前驱体制备的电极材料在 100 个充放电循环后容量的变化, 结果发现, 含量 0.28% 的仍保持首次放电容量的 92%, 优于含量 0.38% 的 90% 和 0.48% 的 89%. 原因可能是晶体中含有降低界面能的异类原子时, 晶界结构变得疏松, 容易引起杂质离子偏聚和原子排列混乱^[2].

正是由于 S 的残留对锂电池性能的影响, 在三元材料及前驱体的检测中, S 的含量检测都是必检项目. 实践中发现, 大量实验室采用 ICP-OES 测试 S 时, 由于没有注意到三元材料主含量元素的光谱干扰, 选错波长, 导致 S 的测定结果严重偏高. 表 1 是 Agilent 的 ICP-OES 谱线库, 根据仪器在 180 nm 左右的光学分辨率约为 7 pm 可以看出, S 在 180.669 nm 受到 Mn 和 Ni 的谱线重叠干扰, 在 181.972 nm 处受到 Mn 的谱线重叠干扰, 而 182.562 nm 处则没有主含量元素干扰. 由于 S 的其它波长的强度过弱, 一般只使用这 3 条波长测定.

表 1 硫元素三条波长的干扰谱线

Table 1 Interference spectra of sulfur at three wavelengths

元素	波长/nm	元素	波长/nm	元素	波长/nm
Ti	180.636	Ir	181.963	Pt	182.552
Ni	180.668	Mn	181.972	Ti	182.554
S	180.669	S	181.972	S	182.562
Mn	180.671	Co	181.980	B	182.577
Ca	180.672	Fe	181.986	Ir	182.584

本文分别使用 Ni、Co、Mn 的单标验证了对 S 的干扰,并计算出干扰系数,从而可以根据无干扰谱线数据计算出受干扰谱线的数值,与实际样品的测定结果一致,说明真实的干扰与谱线库中的提示是一致的.Ni 和 Mn 是主要干扰元素,会导致 180.669 nm 和 181.972 nm 处测得数据严重偏高,应选用 182.562 nm 处测得的数据.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

5900 ICP-OES(Agilent,美国);Milli-Q 超纯水装置(Merck Millipore,德国);VB-24 石墨加热器(莱伯泰科,中国);万分之一分析天平(Mettler Toledo,美国);50mL 聚丙烯消解管(Agilent,美国);光谱纯硝酸(CNW,中国);光谱纯盐酸(CNW,中国);单元素标准溶液(Agilent,美国).

1.2 ICP-OES 工作参数

采用 ICP-OES 默认工作参数,可在 1 min 内完成所有元素测定.

表 2 仪器工作参数

Table 2 ICP-OES operating parameters

条件	数值	条件	数值
射频功率	1200 W	读取时间	5.0 s
雾化气流量	0.7 L·min ⁻¹	辅助气流量	1.0 L·min ⁻¹
等离子体气流量	12.0 L·min ⁻¹	观察模式	径向

1.3 样品前处理

精确称取约 0.5000 g 样品到 50 mL 消解管中,加入 2 mL 盐酸,摇匀后放到加热器中,升温到 100 °C,直到样品完全溶解,取下冷却至室温,并用超纯水直接在消解管中定容至 50 mL.

1.4 标准曲线配制

采用 2% 的硝酸配制浓度分别为 100、200、400 mg·L⁻¹ 的镍、钴、锰单元素标准溶液,以及 0.1、1、10 mg·L⁻¹ 的硫单元素标准溶液.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 镍钴锰对硫的光谱干扰验证

分别使用镍钴锰不同浓度的单元素标准溶液 100、200、400 mg·L⁻¹,在 S 的 3 个波长处进行了测定,重复 3 次取平均值.结果如表 3 所示,Ni 的浓度每增加 100 mg·L⁻¹ Ni 可导致 S 在 180.669 nm 处数据平均偏高 0.024 mg·L⁻¹,对 S 的其它两条谱线没有影响.Mn 的浓度每增加 100 mg·L⁻¹ 可导致 S 在 180.669 nm 处数值平均增加 0.172 mg·L⁻¹,在 181.972 nm 处数值平均增加 0.248 mg·L⁻¹,对 S 的 182.562 nm 谱线没有影响,而 Co 对 S 的 3 条谱线均没有影响.

表 3 不同浓度的 Ni、Co 和 Mn 在 3 个波长处分别对 S 浓度的影响

Table 3 Effects of different concentrations of Ni, Co, Mn at three wavelengths of S

波长/nm	S 浓度增加值/(mg·L ⁻¹)								
	Ni			Co			Mn		
	100 mg·L ⁻¹	200 mg·L ⁻¹	400 mg·L ⁻¹	100 mg·L ⁻¹	200 mg·L ⁻¹	400 mg·L ⁻¹	100 mg·L ⁻¹	200 mg·L ⁻¹	400 mg·L ⁻¹
180.669	0.026	0.046	0.086	0.000	0.000	0.000	0.175	0.346	0.666
181.972	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.254	0.498	0.958
182.562	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

从图 1 中 Ni 和 Mn 的谱图也可以看出,其对 S 的光谱干扰与谱线库提示一致.Ni 在 180.669 nm 与 S 的谱线完全重叠,Mn 在 180.669 nm 处峰位右移,在 181.972 nm 与 S 的谱线完全重叠,紧挨着在左侧是 Mn 在 181.595 nm 处的出峰.

2.2 光谱干扰的计算值与测定值对比

由前述测定结果可知,可以通过以下公式分别计算 180.669 nm 和 181.972 nm 处受到 Ni 和 Mn 干扰后的数值.其中 C_{180T} 和 C_{181T} 分别为 180.669 nm 和 181.972 nm 处计算值, C_{180} 、 C_{181} 和 C_{182} 分别为 180.669、181.972、182.562 nm 处 S 的浓度, C_{Ni} 和 C_{Mn} 分别为 Ni 和 Mn 的浓度,浓度单位均为 mg·kg⁻¹.

$$C_{180T} = C_{180} - 0.024 \times C_{Ni} / 100 - 0.172 \times C_{Mn} / 100$$

$$C_{181T} = C_{181} - 0.248 \times C_{Mn} / 100$$

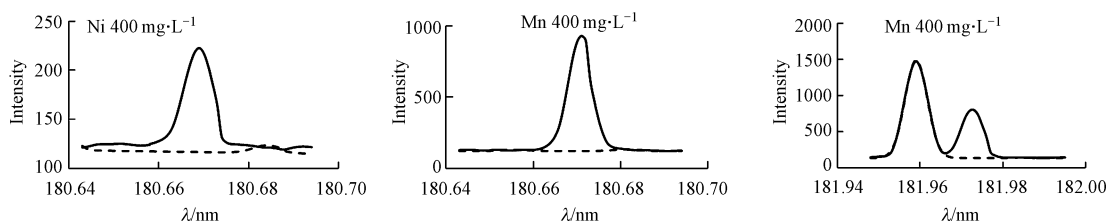


图1 Ni和Mn在S不同波长处的谱线图

Fig.1 Spectra of Ni and Mn at different wavelengths of S

为了验证实际样品中的干扰情况,取元素含量不同个实际三元材料样品进行测试,结果见表4。由表4可以看出,经过干扰公式计算后S三条波长的结果一致,说明了干扰公式的准确性,并进一步验证S的180.669 nm受到Ni和Mn的干扰,181.972 nm处受到Mn的干扰,在182.562 nm不受干扰。

表4 不同组成的三元材料中S测定值与计算值的比较

Table 4 Comparison of measured and calculated values of S in ternary materials with different compositions

编号	S测定值/(mg·kg ⁻¹)			S计算值/(mg·kg ⁻¹)		
	180.669 nm	181.972 nm	182.562 nm	180.669 nm	181.972 nm	182.562 nm
Ni 51.91%, Co 4.38%, Mn 5.85%	1468	1429	1257	1243	1284	1257
Ni 37.86%, Co 11.97%, Mn 11.38%	841	795	534	554	513	534
Ni 36.59%, Co 9.77%, Mn 17.91%	1238	1319	855	842	875	855

3 结论 (Conclusion)

通过实验证明了镍钴锰三元材料中的Ni和Mn对S测定的波长干扰,其中Ni和Mn对180.669 nm处的干扰系数分别为0.024/100, 0.172/100, Mn对181.972 nm处的干扰系数为0.248/100, Co对3条波长均无影响,182.562 nm处不受3个主量元素影响,并通过干扰公式计算的数值与真实样品测定结果进行对比,进一步证明了Ni和Mn对S的波长干扰。总之,对于镍钴锰三元材料,S应选用182.562 nm进行测定,不同品牌的仪器S受到Ni和Mn的光谱干扰是一致的,但由于谱线库的差异或只选择单一波长测试,导致选择了错误的谱线,使得S的测定数据出现严重偏差,影响了产品质量的定位,增加了工艺中的洗涤除硫成本,应得到各锂电池三元材料厂商的高度重视。

参考文献 (References)

- [1] 王希敏, 王先友, 易四勇, 等. 层状锂离子电池正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.102}的制备及性能[J]. 过程工程学报, 2007, 7(4): 817-821.
WANG X M, WANG X Y, YI S Y, et al. Synthesis and characteristics of layered LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.102} cathode material for lithium rechargeable batteries [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(4): 817-821 (in Chinese).
- [2] 戴剑锋, 刘骥飞, 付比, 等. LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料中SO₄²⁻的危害及脱除[J]. 兰州理工大学学报, 2016, 42(4): 169-172.
DAI J F, LIU J F, FU B, et al. Harm and removal of SO₄²⁻ in anode material LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2016, 42(4): 169-172 (in Chinese).