

超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定镍钴锰三元材料中镍、钴、锰、铝、铜、锂元素含量

1、前言

相比传统电池，锂离子电池具有能量密度高、使用寿命长和不具记忆效应等特性而备受关注。正极材料作为锂电池的重要组成部分，一方面需要提供正负极嵌锂化合物间往复脱嵌所需要的 Li^+ ，另一方面也需要提供负极材料表面 SEI 膜形成所需要的 Li^+ ，其性能优劣直接影响着锂电池的综合性能。传统正极材料包括钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、铁酸锂，其中钴酸锂成本高、镍酸锂稳定性差、锰酸锂容量低、铁酸锂放电电压低且振实密度低。为了解决上述问题，研究者们又开发出镍钴锰三元材料。在三元材料中，Ni 有利于提高材料的可逆嵌锂容量；Co 能使 Li^+ 脱嵌更容易，提高材料的导电性能；Mn 不仅可以降低材料的成本，而且可以为材料提供稳定的骨架，提高材料的结构稳定性。为了优化三元材料的性能，需要严格调控材料中各金属元素含量。

对于镍钴锰材料中元素含量测定的现行标准有 5 项，分别为《碳酸镍钴锰》(HG/T 5735-2020)、《镍钴锰酸锂化学分析方法 第 1 部分：镍钴锰总量的测定 EDTA 滴定法》(YS/T 1006.1-2014)、《镍钴锰酸锂化学分析方法 第 2 部分：锂、镍、钴、锰、钠、镁、铝、钾、铜、钙、铁、锌和硅量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》(YS/T 1006.2-2014)、《掺杂型镍钴锰三元素复合氢氧化物化学分析方法 铝、镁、钛、锶、锆、镧、钇含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》(YS/T 1339-2019)、《镍、钴、锰三元素氢氧化物化学分析方法 第 3 部分：镍、钴、锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(YS/T 928.3-2013)。上述标准中，元素含量的测定方式以电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 为主，少部分采用化学法测定相应金属含量。相对于传统的化学法，ICP-OES 法具有操作简单、线性范围广、检出限低、多元素含量同时测定等众多优势。上述标准中测定的均为纯度较高的物质，而实际工艺生产过程中可能遇到镍钴锰三元材料与其他物质的混合物，而且本文探讨的样品含有大量炭黑，常规的电热板消解法很难将碳完全消解掉，而且浸提的效果也较差，而超级微波由于在反应腔中通入氩气，强行提高了酸的沸点，从而使得样品的消解效果更好。因此，标准中规

定的盐酸消解方法可能在消解实际工艺中间产物时无法起效，故而将样品用硝酸-盐酸混酸浸泡后用超级微波消解仪进行消解，而后过滤测试消解液中各元素含量。

本文参考上述标准方法采用硝酸-盐酸的混酸消解体系，利用超级微波化学工作站对样品进行消解，过滤得到滤出液，随后利用电感耦合等离子体发射光谱法对镍钴锰消解液中的中镍、钴、锰、铝、铜、锂 6 种元素含量进行准确测定。

关键词：镍钴锰三元材料，超级微波，电感耦合等离子体发射光谱法

2、实验部分

2.1 仪器

文中所用的 EXPEC 6500 型电感耦合等离子体发射光谱仪和 EXPEC 790S 超级微波化学工作站的选型和配置见表 1。电感耦合等离子体发射光谱仪分析测试参数见表 2。

表 1 仪器选型及其配置

ICP-OES 仪器	超级微波化学工作站
型号：EXPEC 6500 ICP-OES	型号：EXPEC 790S 超级微波
配置：常规进样系统	配置：TFM 消解管（35 mL）
	

表 2 电感耦合等离子体发射光谱仪分析测试参数

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
RF 功率 (W)	1150	冲洗泵速 (rpm)	30.0
雾化气流量 (L/min)	0.70	分析泵速 (rpm)	30.0
辅助气流量 (L/min)	1.00	观测高度 (mm)	12.0
冷却气流量 (L/min)	12.0	观测方式	径向
积分时间 (ms)	100	扫描次数	120

2.2 试剂及标准溶液

试剂：优级纯硝酸，优级纯盐酸；

超纯水：电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C)，其余指标满足 GB/T 6682 一级标准；

高纯氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ ；

高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ ；

标准溶液：Al、Co、Cu、Li、Mn、Ni 单元素标准溶液， $\rho = 1000 \mu\text{g/mL}$ ，国家有色金属研究院。

2.3 样品处理

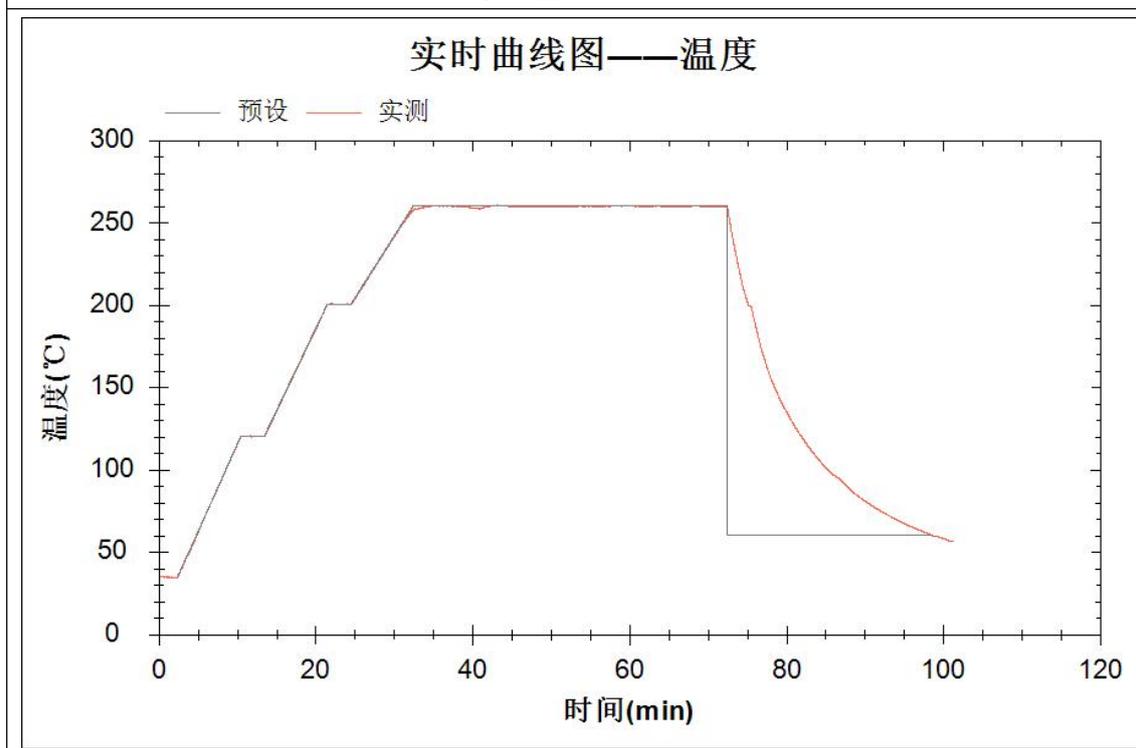
本次测试样品取样量为 0.2 g (精确至 0.0001 g)，置于聚四氟乙烯消解管中，加入 2.0 mL 盐酸、6.0 mL 硝酸。随后放置于超级微波化学工作站中按照表 3 消

解程序进行样品前处理。待消解完毕冷却后将消解液倒入 50 毫升容量瓶中，并用超纯水润洗消解管 3~5 次，润洗液一并转移并定容至 50 mL 容量瓶，并用 0.22 μm 的水相滤头过滤再稀释后上机测试。同法同步制取空白样品和平行样品。

表 3 超级微波升温消解程序

升温步骤	升温时间/min	设定温度/ $^{\circ}\text{C}$	保温时间/min
1	8.0	120	3.0
2	8.0	200	3.0
3	8.0	260	40.0

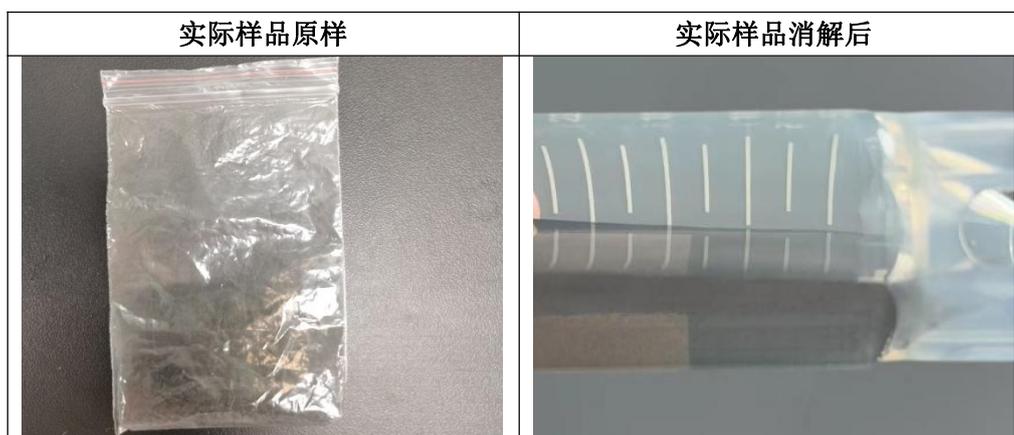
预加压：4.0 mPa



2.4 样品状态

实际样品为灰黑色固体粉末，消解后成带黑色悬浮物的粉红色液体，如表 4。

表 4 实际样品消解前后状态



2.5 标准曲线

准确量取 Al、Co、Cu、Li、Mn、Ni 单元素标准溶液，稀释得到的标准溶液浓度梯度见表 4。

表 4 标准溶液曲线浓度梯度

元素编号	待测元素	标准溶液浓度 (mg/L)
1	Ni	0.0/3.0/6.0/15.0/30.0/60.0
2	Al、Co、Mn、Li	0.0/1.0/2.0/5.0/10.0/20.0
3	Cu	0.0/0.5/1.0/2.5/5.0/10.0

3、结果与讨论

3.1 校准曲线与检出限

选择待测元素合适分析谱线，绘制标准曲线，测试结果线性系数均为 1.00000，具有较好的线性系数。重复 11 次空白实验，将各测定结果换算为样品中的浓度，计算 11 次平行测定的标准偏差的 3 倍并乘以稀释倍数得到相应的方法检出限。各待测元素的标准曲线线性相关系数及分析谱线、检出限数据列于表 6。

表 6 待测元素分析谱线其线性相关系数及检出限

待测元素	分析谱线 (nm)	线性相关系数 r	方法检出限 (mg/kg)
Al	396.152	1.00000	38.3
Co	238.892	1.00000	220
Cu	324.754	1.00000	33.3
Li	670.784	1.00000	93.3
Mn	257.610	1.00000	50.0
Ni	231.604	1.00000	300

3.2 方法精密度测试

制备 7 份平行样进行方法精密度测试，各元素精密度测试结果见表 7，各元素内精度 RSD 均小于 0.3%，表明该方法具有良好的内精度。

表 7 方法精密度测试结果 (单位: %)

待测元素	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6	平行样-7	均值	RSD
Al	7.52	7.48	7.50	7.58	7.50	7.52	7.43	7.50	0.135
Co	15.3	15.1	15.0	15.3	15.1	15.2	15.0	15.1	0.203
Cu	1.54	1.54	1.54	1.55	1.53	1.51	1.50	1.53	0.243
Li	5.00	4.96	4.94	4.99	4.93	4.99	4.93	4.96	0.149
Mn	15.5	15.2	15.1	15.5	15.2	15.5	15.2	15.3	0.157
Ni	18.8	18.6	18.5	18.8	18.6	18.9	18.5	18.7	0.203

3.3 实际样品加标测试

选择实际样品进行加标测试，测试结果见表 8。实际样品中各元素加标回收率为 94.8%~103%，表明加标测试具有较好的加标回收率。

表 8 样品中待测元素加标测试结果（单位：%）

测试元素	样品浓度	加标浓度	加标样浓度	加标回收率%
Al	7.52	10.0	16.8	103
Co	15.3	20.0	37.4	101
Cu	1.54	2.00	3.51	98.5
Li	5.00	5.00	9.24	94.8
Mn	15.5	20.0	34.1	103
Ni	18.8	20.0	37.2	102

3.4 实际样品测试

实际样品中各元素含量测试结果如表 9，镍钴锰三种元素的含量均在参考范围以内，表明该方法可有效应用于镍钴锰三元材料中主要元素如镍、钴、锰、铝、铜、锂含量测试。

表 9 实际样品中待测元素含量测试结果（单位：%）

测试元素	三元材料	参考范围
Al	7.50	-
Co	15.1	15.0-16.0
Cu	1.53	-
Li	4.96	-
Mn	15.3	14.6-15.6
Ni	18.7	18.4-19.4

4、结论

样品中各待测元素标准曲线线性系数均为 1.00000，实际样品中待测元素的内精度测试 RSD 均小于 0.3%，且实际样品中各待测元素加标回收率在 94.8%~103%范围内，元素检出限范围在 0.2~47.1 mg/kg，表明样品测试内精度和准确度结果良好，该方法可有效应用于镍钴锰三元材料中铝、钴、铜、锂、锰、镍 6 种元素含量的测定。

5、附录

5.1 校准曲线及其子阵列



