

## ·测试与分析·

深圳普分科技公司, 联系人: 肖生 13802278793

## 锂离子电池正极材料中钴、镍、锰的测定

张玲<sup>1</sup>, 陈平<sup>1</sup>, 张涛<sup>1</sup>, 陈金花<sup>1</sup>, 阎勇<sup>2</sup>

(1. 长沙理工大学化学与环境工程系, 湖南长沙 410077; 2. 湖南省动力化学电源工程技术研究中心, 湖南长沙 410004)

**摘要:**采用原子吸收分光光度法对锂离子电池正极材料中高含量的钴、镍、锰成分进行测定。探讨了利用原子吸收分光光度计, 调整燃烧头角度和采用对应元素的次灵敏线对高含量钴、镍、锰进行测定的条件。结果表明:该方法具有较好的准确度和精密度, 回收率为97.7%~105.3%, 相对平均偏差小于0.76%。

**关键词:**锂离子电池; 正极材料; 原子吸收光度法; 钴、镍、锰的测定

中图分类号: TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-1579(2005)01-0078-02

## Determination of Co, Ni, Mn in cathode material of Li-ion battery

ZHANG Ling<sup>1</sup>, CHEN Ping<sup>1</sup>, ZHANG Tao<sup>1</sup>, CHEN Jin-hua<sup>1</sup>, YAN Yong<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410077, China; 2. Hunan Engineering Center of Traction Battery Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

**Abstract:** The flame atomic absorption spectrophotometry was used to determine high-contents Co, Ni, Mn in cathode materials of Li-ion battery. The measurement conditions were studied. The high-content Co, Ni, Mn were determined by adjusting angle of burner and secondary absorbing wavelength in the flame atomic absorption spectrophotometry. The results showed the method was accurate and precision with the recovery of 97.7%~105.3%, the RSD was below 0.76%.

**Key words:** Li-ion battery; cathode material; flame atomic absorption spectrometry; determination of Co, Ni, Mn

研究一种快速、准确度高的方法测定锂离子电池正极材料中高含量成分很有必要。本文作者研究了原子吸收光度法分析锂电池正极材料中高含量的钴、镍、锰的实验条件。结果表明:原子吸收光度法快速简便, 只要条件控制得当, 测定高含量成分具有较好的准确度。有关单位可以用此测定方法进行正极材料的质量控制。

## 1 实验

## 1.1 仪器

原子吸收分光光度计PF200型(深圳普分)钴、镍、锰空心阴极灯(北京)。

## 1.2 仪器条件

仪器的工作条件见表1。

## 1.3 主要试剂及配制

除特别说明外, 试剂均为AR级, 水均为去离子水。

## 1.3.1 标准溶液

钴标准溶液(1.000mg/ml): 称取0.1407g Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(光谱纯)

表1 仪器的工作条件

Table 1 Work conditions of the instrument

元素	波长 /nm	狭缝 /mm	灯电流 /mA	乙炔流量 /L·min <sup>-1</sup>	空气流量 /L·min <sup>-1</sup>	燃烧器高度 /mm
Co	252.1 <sup>[1]</sup>	0.2	12	1.6	8	7
Ni	352.5 <sup>[1]</sup>	0.2	12	1.6	8	7
Mn	280.1 <sup>[1]</sup>	0.2	10	2.0	8	7

放入100 ml烧杯中, 加入少量水润湿, 然后加入HCl(1:1)5 ml, 加热溶解, 冷却后, 转入100 ml的容量瓶中, 定容。

镍标准溶液(1.000 mg/ml): 称取0.1000 g 镍粉(99.8%)放入100 ml烧杯中, 加入少量水润湿, 然后加入HCl(1:1)5 ml, 加热溶解, 冷却后, 转入100 ml的容量瓶中, 定容。

锰标准溶液(1.000 mg/ml): 称取0.1000 g 电解金属锰(99.8%)放入100 ml烧杯中, 加入少量水润湿, 然后加入HCl(1:1)5 ml, 加热溶解, 冷却后, 转入100 ml的容量瓶中, 定容。

## 1.3.2 其他试剂

HCl(1:1), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:5), 浓HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)。

## 作者简介:

张玲(1963-), 女, 湖南人, 长沙理工大学化学与环境工程系副教授, 研究方向: 无机材料测试分析;

陈平(1970-), 女, 湖南人, 长沙理工大学化学与环境工程系副教授, 研究方向: 材料化学研究;

张涛(1981-), 男, 河南人, 长沙理工大学化学与环境工程系2004届本科毕业生;

陈金花(1982-), 女, 福建人, 长沙理工大学化学与环境工程系2004届本科毕业生;

阎勇(1981-), 男, 山西人, 湖南省动力化学电源工程技术研究中心实验师, 研究方向: 动力化学电源技术开发。

## 1.4 实验方法

在相应的仪器工作条件下,根据正极材料中钴、镍、锰的含量,分别移取一定体积的钴、镍、锰标准溶液于 50 ml 容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀,以蒸馏水作空白,偏转燃烧头或采用次灵敏线,依次测定吸光度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸的影响

正极材料试样需要用 HCl 进行分解,即测定介质为 HCl,故只对 HCl 的量进行了实验。在仪器测定条件下,随着 HCl 的量逐渐增加,钴、镍、锰的吸光度呈下降趋势。试样分解完全后,应尽可能蒸至近干,冷却后,用水溶解,再转入容量瓶中,定容。

### 2.2 共存离子的影响

钴的测定主要考虑锂、镍、锰的影响,结果表明:0.3 mg 锂、0.5 mg 镍、0.3 mg 锰不干扰钴的测定(实际测定 0.100 0 g 样品中的钴时,对应的锂、镍、锰的质量分别小于 0.3 mg、0.5 mg、0.3 mg);镍的测定<sup>[2]</sup>主要考虑锂、钴、锰的影响,结果表明:0.3 mg 锂、0.5 mg 钴、0.3 mg 锰不干扰镍的测定(实际测定 0.100 0 g 样品中的镍时,对应的锂、锰、钴的量分别小于 0.3 mg、0.3 mg、0.5 mg);锰的测定主要考虑锂、镍、钴的影响,结果表明:0.3 mg 锂、0.5 mg 镍、0.5 mg 钴不干扰锰的测定(实际测定 0.100 0 g 样品中的锰时,对应的锂、镍、钴的量分别小于 0.3 mg、0.5 mg、0.5 mg)。

### 2.3 吸收线的选择

由于正极材料中钴、镍、锰含量较高,若采用灵敏线测定,样品稀释倍数必须很大,会有较大的误差,测定这几个项目时,可将燃烧头偏转一定角度<sup>[3]</sup>,或采用次灵敏线的方法来扩大线性范围,以提高测定的准确度。经实验,确定吸收线为:钴 252.1 nm,线性范围为 0~100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ;镍 352.5 nm,线性范围为 0~100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ;锰 280.1 nm,线性范围为 0~50  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

### 2.4 标准曲线

#### 2.4.1 钴的标准曲线

移取钴标准溶液 0 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml、5.00 ml 于 50 ml 容量瓶中,以蒸馏水定容,摇匀,以蒸馏水做空白。采用钴的次灵敏线 252.1 nm,测定吸光度值。从图 1a 可看出:0~100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的钴标准溶液服从比耳定律( $r=0.9998$ )。

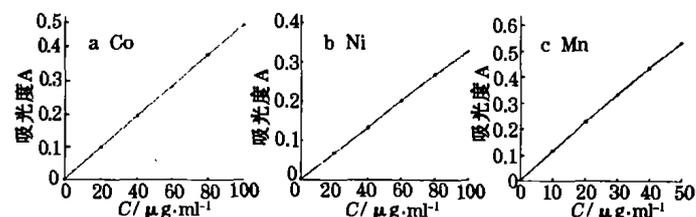


图 1 标准曲线 Fig.1 The standard curves

#### 2.4.2 镍的标准曲线

移取镍标准溶液 0 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml、5.00 ml 于 50 ml 容量瓶中,以蒸馏水定容,摇匀,以蒸馏水做空白。采用镍的次灵敏线 352.5 nm,测定吸光度值。从图 1b 可看出:0~100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的镍标准溶液服从比耳定律( $r=0.9999$ )。

#### 2.4.3 锰的标准曲线

移取锰标准溶液 0 ml、0.50 ml、1.00 ml、1.50 ml、2.00 ml、2.50 ml 于 50 ml 容量瓶中,以蒸馏水定容,摇匀,以蒸馏水做空

白。采用锰的次灵敏线 280.1 nm,测定吸光度值。从图 1c 可看出:0~50  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的锰标准溶液服从比耳定律( $r=0.9995$ )。

### 2.5 样品分析及回收实验

准确称取锂离子电池正极材料 0.100 0 g 于 100 ml 烧杯中,用少量水润湿,加入 HCl(1:1)5 ml,盖上表面皿后,置于电热板上加热溶解(若有不溶物,补加 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  数滴);待样品完全溶解后,取下稍冷,用蒸馏水冲洗表面皿,转入 100 ml 容量瓶中,定容,然后按实验方法进行测定。不同的正极材料在酸处理前加入一定标准的量,同时进行回收实验,结果见表 2。

表 2 样品分析结果及回收率

Table 2 Results of samples and recovery

待测元素	样品编号	测定值 /%	标准加入量 /mg	回收率 /%
Co	1 号	8.43	1.00	102.7
	2 号	7.20	1.00	99.4
	3 号	8.74	1.00	103.6
Ni	1 号	24.38	5.00	105.3
	2 号	24.76	5.00	103.7
	3 号	27.41	5.00	98.7
Mn	1 号	22.25	3.00	100.4
	2 号	21.25	3.00	97.7
	3 号	23.35	3.00	104.1

### 2.6 精密度实验

称取锂离子电池正极材料试样 2 号各 5 份,按样品分析方法进行处理和测定,相对平均偏差小于 0.76%,结果见表 3。

表 3 精密度实验 Table 3 Tests of precision /%

待测元素	测定值					平均值	相对平均偏差
Co	7.19	7.06	7.16	7.25	7.13	7.14	0.76
Ni	24.83	24.76	23.50	24.58	24.92	24.72	0.57
Mn	21.46	21.25	21.37	21.30	21.20	21.32	0.36

## 3 结论

综上所述,原子吸收光谱法快速简便,将燃烧头偏转一定角度或采用次灵敏线,测定锂离子电池正极材料中高含量的钴、镍、锰时,具有较好的准确度,回收率为 97.7%~105.3%。该方法具有实际应用价值。

### 参考文献:

- [1] DENG Bo(邓勃), CHI Xi-zeng(迟锡增), LIU Ming-zhong(刘明钟), et al. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003. 154-157.
- [2] ZHANG Xiu-ling(张秀玲), XU Long-quan(徐龙权), YU Ling(于玲). 火焰原子吸收光谱法测定氧化铝催化剂中镍含量[J]. Journal of Dalian Institute of Light Industry (大连轻工业学院学报), 2000, 19(4):257-259.
- [3] ZHANG Ling(张玲), FU Da-yong(付大勇), LI Yong-kun(李永坤). 锂离子电池正极材料中高含量锂的测定[J]. Battery Bimonthly(电池), 2004, 34(1):73-74.