

微波等离子体原子发射光谱测定 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的金属杂质元素

刘宏伟^{1,3}, 符 靓^{2*}

1. 湖南工学院材料与化学工程学院, 湖南 衡阳 421002
2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045
3. 无机特种功能材料重庆市重点实验室, 长江师范学院, 重庆 408100

摘 要 尖晶石钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)作为锂离子电池负极材料在充放电过程中电压高, 体积变化可以忽略, 具有极好的循环寿命、热稳定性和安全性, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中金属杂质元素的迁移以及沉积都是已知的有害降解效应, 尤其是磁性金属杂质元素的存在会导致材料的自放电, 同时可能造成电池内部的微短路, 进而影响电池的安全性能和循环寿命。该研究提出了采用微波等离子体原子发射光谱(MP-AES)测定 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中金属杂质元素的新方法。采用王水溶液为消解试剂对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品进行微波消解, 样品溶液无需过滤, 直接采用 MP-AES 测定其中的金属杂质元素 Mn, Na, Pb, Ni, Cr, Zn, K, Fe, Al, Mg, Cu, Ca, Co 和 Cd。选择波长 Mn 403.076 nm, Na 589.592 nm, Pb 405.781 nm, Ni 352.454 nm, Cr 425.433 nm, Zn 213.857 nm, K 766.491 nm, Fe 371.993 nm, Al 396.152 nm, Mg 285.213 nm, Cu 324.754 nm, Ca 393.366 nm, Co 340.512 nm 和 Cd 228.802 nm 为分析谱线, 结合快速线性干扰校正(FLIC)技术, 不仅校正了谱线重叠干扰, 而且还校正了所有分析元素的背景干扰。加入 CsNO_3 为电离抑制剂, 校正了易电离 Li 基质产生的电离干扰。选择 Y 为内标元素, 校正了分析信号强度的不稳定和基体效应。方法的检出限(MDL)为 0.03~0.77 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 线性相关系数 ≥ 0.9993 , 加标回收率为 96.4%~103%, 相对标准偏差(RSD) $\leq 3.89\%$, 采用所建立的分析方法对实际样品进行分析, 并与国标法(GB/T 30836—2014)进行对比分析, 经 *t* 检验法统计分析表明, 在 95% 的置信度水平, 除元素 Zn 以外, 其余元素的测定结果与国标法无显著性差异, 进一步验证了方法的准确性好。使用氮气为等离子体气体的 MP-AES 与使用氩气为等离子体气体的电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)相比较, 可以显著降低运行成本, 与使用可燃气体和氧化性气体的原子吸收光谱(AAS)相比较, 安全性更高, 稳定性更好。该方法操作简单、分析成本低、准确性高、精密度好, 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中多种金属杂质元素的高通量测定提供了新方法。

关键词 微波等离子体原子发射光谱; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 金属杂质元素; 快速线性干扰校正

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3021-05

引 言

锂离子电池由于在能量密度、功率密度和使用寿命等方面的优势, 是目前应用最广泛的储能系统电源之一。电池负极材料在锂离子电池的循环寿命和安全性中起着重要的作用, 采用含碳材料作为负极易析出锂枝晶造成电池短路, 给电池的长期稳定带来风险和安全隐患, 在坚持不懈地寻找具有良好电化学性能和安全性负极材料过程中, 不断研发出

了多种新型负极材料^[1]。

具有尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (尖晶石钛酸锂)在充放电过程中体积变化可以忽略不计, 被称为零应变负极材料, 具有极好的循环寿命、热稳定性和安全性^[2]。影响 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 性能的因素很多, 其中金属杂质元素的迁移和沉积会降低锂离子电池可逆比容量, 国标 GB/T 30836—2014 对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中金属杂质元素的含量进行了严格的限量规定。因此, 必须建立快速准确测定 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中金属杂质元素含量的分析方法, 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的质量等级评估提供科学的理论依据。

收稿日期: 2020-09-07, 修订日期: 2021-01-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21975289), 重庆市自然科学基金项目(cstc2019jcyj-msxmX0705), 无机特种功能材料重庆市重点实验室开放课题(KFKT202004), 湖南省应用特色学科材料科学与工程学科(湘教通[2018]469号)资助

作者简介: 刘宏伟, 1969年生, 湖南工学院材料与化学工程学院教授 e-mail: hwl0466@163.com

* 通讯作者 e-mail: fuliang@vip.163.com

锂离子电池电极材料中多元素的测定主要采用原子吸收光谱(AAS)法^[3]、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)法和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[4]。其中, AAS属于单元素分析技术,不具有高通量特性,且无法准确测定在原子化过程中易形成热稳定碳化物的元素(如Ca);以电感耦合等离子体(ICP)为激发源的 ICP-OES和 ICP-MS具有快速分析多种元素的特性^[5-7],然而,维持 ICP的稳定工作需要消耗大量昂贵的高纯氩气,导致分析成本高,对于生产一线或偏远地区实验室还将面对气体采购或气体运输不便的难题。微波等离子体原子发射光谱(MP-AES)将磁场与微波能量高效聚集到等离子体激发环境中,利用微波磁场和氮气的高效激发与能量耦合,产生稳定的微波等离子体(MP)^[8],操作成本远低于 ICP-OES。本文采用微波消解对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 进行处理,利用 MP-AES 测定 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的 14 种金属杂质元素。旨在为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中多种金属杂质元素的低成本高通量测定提供新方法。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

Agilent 4200 型微波等离子体原子发射光谱仪(美国 Agilent 公司),配备 4107 氮气发生器,优化后仪器的工作条件:功率,1 000 W;雾化气流速,0.3~0.95 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$;泵速,15 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$;读数时间,3 s;重复次数,3 次;取样吸入延迟时间,30 s;冲洗时间,40 s;稳定时间,20 s;背景校正,FLIC。MARs 5 密闭微波消解系统(美国 CEM 公司)。Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

1.2 标准溶液与试剂

1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Mn, Na, Pb, Ni, Cr, Zn, K, Al, Fe, Mg, Cu, Ca, Co 和 Cd 单元素标准溶液,10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Y 内标元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心); CsNO_3 (AR, 国药集团化学试剂北京有限公司);65% (W/W)硝酸、37% (W/W)盐酸(优级纯,德国默克)。

1.3 样品处理

将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品于 105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h,准确称取 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品约 0.1 g(精确至 0.000 1 g)于微波消解罐中,加入 8 mL 王水,静置 20 min 后旋紧消解罐进行消解,消解完成后的钛酸胶体不影响 MP-AES 测定,无需过滤处理,将消解溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用超纯水稀释定容,充分摇动,待测。同时做空白实验。

1.4 方法

将分析元素标准溶液用 6% (V/V) 的盐酸和 2% (V/V) 的硝酸混合溶液逐级稀释,分别配制不同浓度梯度的系列混合标准溶液,采用 MP-AES 法对标准溶液、空白溶液和样品溶液进行测定,所有测试溶液均在线加入 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Y 内标元素和 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的电离抑制剂 CsNO_3 ,根据校准曲线计算样品溶液中分析元素含量。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

以氩气为激发源的 MP 所产生的等离子体温度约为 5 000 K,低于氩气为激发源的 ICP。高温有利于样品发射出的更多的高强度特征光谱线,为样品中分析元素的测定提供更多选择,但也会产生大量光谱干扰^[9],同时,由于样品中含有大量易电离元素 Li,会形成严重的电离干扰影响其他分析元素的测定。低温 MP 不能诱导所有元素完全电离和样品的热分解,多数元素以原子态存在,虽然减轻了光谱干扰和电离干扰,但可用于元素分析的特征光谱线变少。

根据 MP Expert 元素谱线库推荐的分析谱线以及潜在干扰谱线信息,遵循灵敏度高、光谱重叠少的选择原则,对同一分析元素的多条特征谱线进行扫描,选择待测元素的分析谱线。通过对 Mn 标准溶液扫描发现, Mn 在 403.076 nm 处的原子线最灵敏,在 259.372 nm 处有次灵敏的离子线,在 ICP-OES 分析中,通常使用 257.610 nm 的离子线,但在 MP 分析中离子线 257.610 nm 的灵敏度比离子线 259.372 nm 低,因此,实验从 403.076 和 259.372 nm 中选择 Mn 的分析谱线。在高 Fe 浓度下, Mn 离子线 259.372 nm 存在一个相同波长 Fe 原子线, Mn 原子线 403.076 nm 受到 Fe 原子线 403.079 nm 以及 La 原子线 403.169 nm 的干扰,但两条 Fe 原子线的响应非常低, La 只有作为电离抑制剂加入到样品溶液中形成高浓度才会产生严重干扰,而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品中 Fe 和 La 的浓度很低,本实验选择 403.076 nm 为 Mn 的分析谱线。元素 Cr, K, Al, Mg 与 Mn 相似,分别选择 425.433, 766.491, 396.152 和 285.213 nm 为 Cr, K, Al 和 Mg 的分析谱线。

Na 在 588.595 和 589.592 nm 处有两条高灵敏度谱线,其中在 588.595 nm 的信号强度是 589.592 nm 处的两倍。由于 Mo 在 588.831 nm 处的原子线干扰 Na 在 588.595 nm 测定,本实验选择 Na 的次灵敏线 589.592 nm 为分析谱线。与 Na 相似,元素 Ca 和 Co 分别选择次灵敏线 393.366 和 340.512 nm 为分析谱线。

Pb 的多数原子线都会受到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品中多种元素的干扰, Pb 在 405.781 nm 处的原子线具有最高灵敏度,虽然受到来自 Ti, V, Mn, Fe 和 Co 的光谱干扰,但基于快速线性干扰校正(FLIC)技术可以完全消除干扰^[10],本实验选择 405.781 nm 为 Pb 的分析谱线。与 Pb 相似,元素 Fe, Ni, Zn, Cu 和 Cd 分别选择 371.993, 352.454, 213.857, 324.754 和 228.802 nm 为分析谱线。

2.2 干扰及校正

2.2.1 光谱干扰及校正

光谱干扰包括谱线重叠干扰和背景干扰^[11],选择分析谱线虽然避开了大量谱线重叠干扰,但仍然可能存在少量谱线重叠。图 1 所示为 Pb 在 405.781 nm 处的响应信号,可以看出,在 405.762 和 405.814 nm 处存在基质 Ti 的干扰信号,在 405.795 nm 处 Mn 形成了干扰, Fe 在 405.734 和 405.875 nm、V 在 405.707 nm 处以及 Co 在 405.818 nm 处均产生了干扰。FLIC 技术通过测定空白溶液、分析元素标准溶液和干扰元素标准溶液,采用数学方式从原始光谱中解析分析信号,利用光谱建模技术准确、自动校正谱线重叠干扰和背景干扰。实验采用 FLIC 技术自动校正光谱干扰。

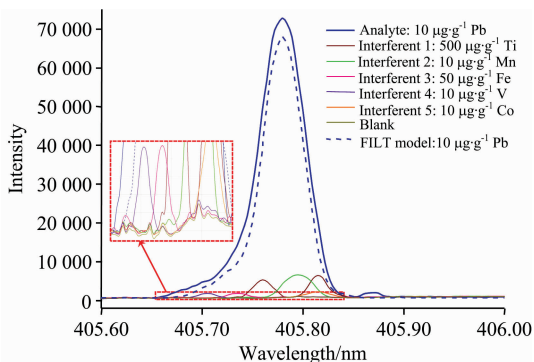


图 1 采用 FLIC 校正 Pb 405.781 nm 的光谱干扰
Fig. 1 Spectral interferences for Pb 405.781 nm corrected using FLIC

2.2.2 电离干扰及校正

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品溶液中存在高浓度 Li 基质, 在 MP 中易电离可能对分析元素产生电离干扰。本实验配制含有 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Li 和 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ti 混合标准溶液模拟样品基质溶液, 加入 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K 和 Na, $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe, Pb, Ni, Cr, Zn, Cd 和 Co, $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mn, Al, Mg, Cu 和 Ca, 采用 MP-AES 测定, 比较加入电离抑制剂 CsNO_3 前后分析元素回收率的变化。从图 2 可以看出, 没加入电离抑制剂时, Na 和 K 的回收率分别降低了 26% 和 15%, 对 Al 和 Ca 的测定也形成了轻微干扰, 对其他元素的测定无明显影响; 加入 CsNO_3 后, 所有分析元素回收率在 $100\% \pm 5\%$ 之间, 表明 CsNO_3 的加入有效地校正了电离干扰。本实验通过在线加入 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的电离抑制剂 CsNO_3 校正电离干扰。

2.2.3 基本效应及校正

样品溶液、标准溶液和空白溶液基质组成不同导致溶液的密度、黏度及表面张力等物理性质存在差异, 影响分析信号强度的稳定, 产生基质效应^[12]。本实验采用内标法进行校正, 通过在线加入 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Y 内标元素, 选择 Y 371.029 nm 为内标元素的分析谱线。为考察内标元素的校正效果, 在样品溶液中加入 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K 和 Na, $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe, Pb, Ni, Cr, Zn, Cd 和 Co, $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mn, Al, Mg, Cu 和 Ca, 采用 MP-AES 每 20 min 测定一次, 连续测定 4 h。从图 3 可以看出, 所有分析元素在 4 h 内测定的归一化浓度平稳, 12 次连续测定浓度的归一化值在 1 ± 0.05 范

围, 表明采用内标法校正了基质效应, 稳定了分析信号。

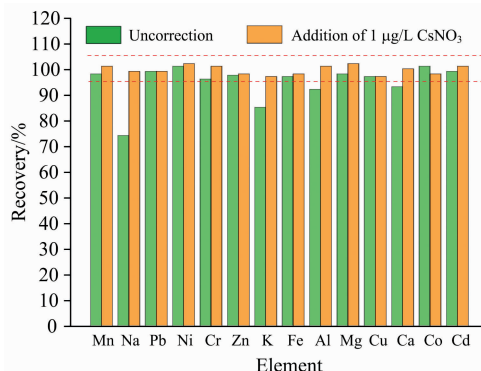


图 2 电离抑制剂 CsNO_3 对电离干扰校正作用
Fig. 2 Correction effect of ionization suppression solution CsNO_3 on ionization interferences

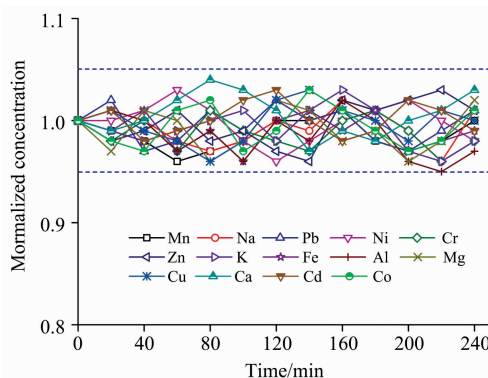


图 3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品溶液中分析元素 4 h 的稳定性情况
Fig. 3 Four-hour stability plot for analytes in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sample solution

2.3 方法的分析性能评价

在选定的 MP-AES 工作条件下对系列混合标准溶液进行测定, 以分析元素信号强度和内标元素信号强度的比值与对应的标准溶液浓度建立校准曲线, 分析元素的校准数据见表 1。所有元素在各自的线性范围内具有良好的线性关系(线性相关系数 ≥ 0.9993), 方法的检出限(MDL)为 $0.03 \sim 0.77 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 1 校准曲线参数和方法的检出限(MDL)

Table 1 Parameter of calibration curve and the method detect limit (MDL)

Element	Linear range / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Coefficient (r)	MDL / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Element	Linear range / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Coefficient (r)	MDL / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Mn	0.30~200	0.9997	0.09	Fe	2.58~50	0.9998	0.77
Na	0.16~2000	0.9997	0.05	Al	0.70~200	0.9999	0.21
Pb	1.38~50	0.9999	0.41	Mg	0.17~200	0.9995	0.05
Ni	1.03~50	0.9998	0.31	Cu	1.30~200	0.9993	0.39
Cr	0.52~50	0.9999	0.16	Ca	0.27~200	0.9997	0.08
Zn	0.93~50	0.9995	0.28	Cd	0.40~50	0.9998	0.12
K	0.10~10000	0.9998	0.03	Co	0.82~50	0.9996	0.25

采用加标回收实验评价方法的准确性, 选取 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品加入标准溶液, 经微波消解后重复测定 6 次, 并计算各元素的加标回收率和相对标准偏差 (RSD), 结果见表 2。各元素的加标回收率为 96.4%~103%, $\text{RSD} \leq 3.89\%$, 表明方法准确性好、精密度高。采用国标 GB/T 30836—2014 对

加标样品进行对比分析, 经 t 检验法统计分析显示, 在 95% 的置信水平, 除元素 Zn 以外, 其余元素的测定结果与国标法无显著性差异 ($p > 0.05$), 进一步验证了本方法良好的准确性。

表 2 分析方法的准确性和精密度评价 ($n=6$)

Table 2 Evaluation of the accuracy and precision of analytical methods ($n=6$)

Element	Spiked $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Total found $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD /%	Recovery /%	GB/T 30836—2014 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	t test
Mn	100	98.7±2.60	2.63	98.7	99.1±3.25	$p=0.41$
Na	1 000	966±21.2	2.19	96.6	974±36.8	$p=0.33$
Pb	10	9.73±0.28	2.88	97.3	9.96±0.18	$p=0.06$
Ni	10	9.91±0.27	2.72	99.1	10.2±0.33	$p=0.06$
Cr	10	10.2±0.34	3.33	102	10.3±0.30	$p=0.30$
Zn	10	9.80±0.19	1.94	98.0	10.1±0.32	$p=0.04$
K	1 000	1030±40.1	3.89	103	1 060±53.6	$p=0.15$
Fe	10	10.2±0.32	3.13	102	10.4±0.26	$p=0.13$
Al	100	101±3.06	3.03	101	102±2.52	$p=0.28$
Mg	100	104±2.71	2.61	104	102±3.75	$p=0.16$
Cu	100	98.2±2.55	2.60	98.2	101±2.98	$p=0.06$
Ca	100	99.0±3.14	3.17	99.0	96.6±3.69	$p=0.13$
Cd	10	10.3±0.29	2.82	103	10.1±0.24	$p=0.11$
Co	10	9.64±0.17	1.76	96.4	9.81±0.35	$p=0.15$

2.4 样品分析

采用本法对来自江苏和浙江的两个 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品 (样品编号 A、B) 进行测定, 每个样品重复测定 6 次, 从表 3 可以看出, 各元素的测定值与企业提供的认定值基本一致。两个

样品中杂质元素 K 的含量最高, 其次是杂质元素 Na; 金属杂质元素 Fe, Pb, Ni, Cr, Zn, Cd 和 Co 的含量均小于 $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的分析结果 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $n=6$)

Table 3 Analytical results of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $n=6$)

Element	Sample A		Sample B		Element	Sample A		Sample B	
	Found	Certified	Found	Certified		Found	Certified	Found	Certified
Mn	16.7±0.51	16.4	39.1±1.10	38.7	Fe	7.32±0.30	7.50	12.8±0.43	13.1
Na	659±21.0	665	287±10.4	293	Al	14.3±0.46	14.1	27.1±0.73	28.0
Pb	9.22±0.35	9.43	4.11±0.18	4.17	Mg	38.2±1.07	39.5	21.5±0.62	22.1
Ni	1.13±0.02	1.10	1.08±0.03	2.11	Cu	11.6±0.41	11.9	28.3±0.79	29.4
Cr	6.27±0.19	6.32	4.31±0.14	4.28	Ca	20.8±0.73	21.2	16.0±0.51	15.7
Zn	5.13±0.16	5.08	2.08±0.07	2.11	Cd	1.34±0.03	1.33	2.09±0.05	2.12
K	4 160±165	4190	2 530±90.2	2 600	Co	4.67±0.15	4.72	2.36±0.04	2.35

3 结 论

采用 MP-AES 准确测定了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的 14 种金属杂质元素。通过优选分析谱线并结合 FLIC 技术能彻底校正了光

谱干扰, 方法的检出限为 $0.03 \sim 0.77 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与 ICP-OES 和 ICP-MS 相比较, 本方法采用氮气为等离子气无需使用昂贵的高纯氩气, 发挥了 MP-AES 低成本分析优势, 特别适合气体采购困难、运输不便的偏远地区实验室, 用于复杂样品中常量和微量无机元素的分析具有独特优势。

References

- [1] Luo J, Wu C E, Su L Y, et al. J. Power Sources, 2018, 406: 63.
[2] Zhu G N, Wang Y G, Xia Y Y. Energy Environ. Sci., 2012, 5(5): 6652.

- [3] Shilina Y, Ziv B, Meir A. , et al. Anal. Chem. , 2016, 88(8): 4440.
- [4] ZHONG Sheng-xian, LU Xian-you, LIU Jing-lin, et al(钟胜贤, 卢现友, 刘景麟, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2015, 35(3): 19.
- [5] Kilic S, Kilic M. At. Spectrosc. , 2019, 40(5): 161.
- [6] Fu L, Xie H, Huang J, et al. Anal. Chim. Acta, 2020, 1112: 1.
- [7] Fu L, Shi S. Food Chem. , 2019, 299: 125172.
- [8] Zhao Y, Li Z, Ross A, et al. Spectrochim. Acta B, 2015, 112: 6.
- [9] Ma Y, Liu P, Hu X, et al. At. Spectrosc. , 2020, 41(2): 81.
- [10] Karlsson S, Sjoberg V, Ogar A. Talanta, 2015, 135: 124.
- [11] Mamatha P, Venkateswarlu G, Thangavel S, et al. At. Spectrosc. , 2019, 40(1): 31.
- [12] Lin X, Guo W, Jin L, et al. At. Spectrosc. , 2020, 41(1): 1.

Analysis of Metal Impurity Elements in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Through Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy

LIU Hong-wei^{1,3}, FU Liang^{2*}

1. College of Material and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China

3. Chongqing Key Laboratory of Inorganic Special Functional Material, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China

Abstract The spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ demonstrates high operating potential, excellent cycle life, and high safety as anode material of lithium-ion battery due to its negligible volume change, high thermal stability. The migration and deposition of metal impurities in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ are harmful degradation effects. In particular, magnetic metal impurities will cause the self-discharge and micro short circuit inside the battery, thereby affecting the safety performance and cycling life of the battery. A new method was proposed to determine the metal impurities in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES). The metal impurities of Mn, Na, Pb, Ni, Cr, Zn, K, Fe, Al, Mg, Cu, Ca, Co, and Cd were determined by MP-AES via dissolving the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sample in aqua regia solution by microwave digestion without further filtration. The wavelengths of Mn 403.076 nm, Na 589.592 nm, Pb 405.781 nm, Ni 352.454 nm, Cr 425.433 nm, Zn 213.857 nm, K 766.491 nm, Fe 371.993 nm, Al 396.152 nm, Mg 285.213 nm, Cu 324.754 nm, Ca 393.366 nm, Co 340.512 nm, and Cd 228.802 nm were selected as the analytical line. Combined with the fast linear interference correction (FLIC) technology, the spectral interference and the background interference of all analytes was corrected. CsNO_3 was added as an ionization suppression solution to correct the ionization interference caused by the easily ionized Li matrix. Y was used as the standard internal element to correct for signal intensity instability and matrix effects. The method detection limit (MDL) was $0.03 \sim 0.77 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, the linear correlation coefficient was all greater than 0.999 3, the spiked recoveries were 96.4% ~ 103%, and the relative standard deviations (RSDs) were less than 3.89%. The developed method was used to analyze the real sample and compared it with the national standard method (GB/T 30836—2014). Statistical analysis by the *t*-test method showed that at the 95% confidence level, there were no significant differences in most of the elements between the MP-AES and GB/T 30836—2014 methods, except for Zn, which further verifies the high accuracy of the method. Compared with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy using argon as plasma gas, employing nitrogen as plasma gas can significantly reduce the operation cost. MP-AES has higher safety and better stability than atomic absorption spectroscopy using combustible gas. This method is simple to operate, low cost of analysis, high accuracy, and good precision. It provides a new method for the high-throughput determination of multiple metal impurity elements in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Keywords MP-AES; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; Metal impurity elements; FLIC (Fast linear interference correction)

(Received Sep. 7, 2020; accepted Jan. 19, 2021)

* Corresponding author