

高氯酸消解-ICP-OES 测定炭复合磷酸铁锂中的锂、铁、磷

张斌彬^{1,2}, 李景滨^{1,2}, 王世宁^{1,2}, 何鹏飞^{1,2}, 查小琴^{1,2,3}

1. 中国船舶集团有限公司第七二五所(洛阳船舶材料研究所), 河南 洛阳 471023
2. 国家新材料生产应用示范平台(先进海工与高技术船舶材料), 河南 洛阳 471023
3. 河南省船舶及海工装备结构材料技术与应用重点实验室, 河南 洛阳 471023

摘要 磷酸铁锂是锂电行业主要的产业化原料之一, 与传统钴酸锂相比, 在比能量、寿命、成本、环境兼容性上有显著优势。以锂离子电池用正极材料炭复合磷酸铁锂为研究对象, 采用电感耦合等离子体发生光谱仪(ICP-OES)同时测定其中的锂、铁、磷含量。对样品消解、谱线选择、仪器工作参数、溶剂效应消除、谱线背景干扰消除、分析方法正确度、精密度进行了讨论。炭复合磷酸铁锂样品中含约5%的碳单质, 0.1 g样品用5 mL高氯酸加热消解至目视澄清后, 再反复加蒸馏水-加热冒烟2次, 可完全消解。样品消解情况用三维视频显微镜确认, 目视澄清的消解液经30倍放大后, 仍可见有未消解的颗粒物; 继续加蒸馏水-加热冒烟2次后, 消解液经30倍放大观察, 确认样品已消解完全。消解后的试液定容至100 mL, 按10:100稀释, 得到同时测定锂、铁、磷含量的溶液。样品消解仅使用高氯酸一种试剂, 操作便捷, 样品中的碳单质被完全消解, 消除了碳单质包覆样品对测定结果准确性的影响。仪器最佳工作条件为: 高频功率: 1.1 kW; 雾化器流量: 0.8 L·min⁻¹; 分析谱线-观测方向/高度: Li610.365 nm-轴向、Fe259.940 nm-径向/12 mm、P178.222 nm-轴向、P213.618 nm-径向/12 mm。使用随样品消解同时处理的试剂空白, 按基体匹配法配制标准溶液, 能最大程度减小溶剂基质效应。对于Li610.365 nm使用快速自动曲线拟合技术(FACT)消除仪器工作气体氩气的Ar610.564 nm背景干扰, 显著提高校准曲线的线性系数及分析精密度。在仪器最佳工作条件下, 测定范围为锂1%~9%, 铁20%~40%, 磷10%~30%; 校准曲线线性关系系数 $r > 0.999 0$; 重复测定样品的相对标准偏差(RSD, $n=7$) 在0.35%~1.01%之间; 加标回收率在91.2%~112%之间; 实验室双人内部循环(IRR)结果使用 F, t (双样本异方差假设)检验进行差异性评价, 两人平行试验结果无明显差异。分析方法具有推广应用价值。

关键词 磷酸铁锂; 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES); 高氯酸; 锂电池; 正极材料

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2703-07

引言

移动电子设备、新能源汽车制造业的快速发展对锂电池比能量、寿命、成本、环境兼容等方面的要求越发严格。磷酸铁锂是一种新型的锂电池正极材料, 和传统的钴酸锂相比, 具有毒性小, 成本低、循环寿命长和安全性好等优点, 近年来已成为锂电行业主要的产业化原料^[1]。作为锂电池正极材料, 磷酸铁锂中含约5%的碳单质用于增加导电性, 其化学成分及标准分析方法列于表1。

准确测定磷酸铁锂中主成分元素的含量对研究主成分含量与正极材料性能关系有重要意义, 对于样品消解, 现有标

准及文献中多采用盐酸-微波消解^[2]或减压抽滤^[7]/常压过滤^[5]的方式对样品中的碳单质进行分离。采用高氯酸消解样品的文献中未对消解过程有详细介绍^[8], 且高氯酸消解后的样品多用手工分析方法进行含量测定^[9]。GB/T 30835与其他标准、文献关于碳含量是否参与锂、铁、磷测定结果计算的规定有显著不同, GB/T 30835中样品质量基数要除去碳含量, 而其他标准与文献则为样品称样量。对于含量在合格临界值附近的样品, 使用不同的分析方法会得到不同的结果, 可能为产品验收带来争议。

本文使用高氯酸对样品进行消解, 用ICP-OES同时测定炭复合磷酸铁锂中的锂、铁、磷含量。通过三维视频显微镜观察样品不同阶段的消解情况; 对射频功率、雾化器流

收稿日期: 2020-08-28, 修订日期: 2020-12-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(U180416, 51801054), 中船七二五所科技创新计划项目(LW180602)资助

作者简介: 张斌彬, 女, 1986年生, 中国船舶集团有限公司第七二五研究所高级工程师 e-mail: 18603797254@163.com

量、观测方向、观测高度等参数进行了优化；讨论了高氯酸的基质效应以及降低基质效应的方法；对于 Li610.325 nm 使用快速自动曲线拟合技术 (fast automated curve-fitting, FACT) 法修正 Ar610.365 nm 背景峰的干扰；通过重复性试验、加标回收率及实验室内部循环对方法的精密度、准确度进行验证。

表 1 磷酸铁锂化学成分及标准分析方法
Table 1 Chemical compound and analysis method of lithium iron phosphate

标准号	元素	化学成分/%	分析方法
GB/T 30835 ^[2]	Li(除碳含量)	4.4±1.0	ICP-OES
	Fe(除碳含量)	35.0±2.0	重铬酸钾滴定法
	P(除碳含量)	20.0±1.0	磷钼酸铵容量法
GB/T 33822 ^[3]	Li	4.3±0.3	ICP-OES
	Fe	34.0±2.0	电位滴定法
	P	19.5±1.5	喹钼柠酮重量法
YS/T 1027 ^[4-6]	Li	3.9~5.0	火焰光度法
	Fe	33~36	重铬酸钾滴定法
	P	18~20	磷钼酸喹啉称量法

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

5110SVDV 电感耦合等离子体发射光谱(Aglient)。仪器工作条件：高频功率，1.1~1.2 kW；雾化器流量，0.7~0.8 L·min⁻¹；等离子体气流量，12 L·min⁻¹；辅助气流量，1.0 L·min⁻¹；提升延时，15 s；稳定时间，10 s；泵速 12 r·min⁻¹。

VHX-600 三维视频显微镜(Keyence)。

GBG G 62001-90 锂、GSB G 62020-90 铁、GSB G 62008-90 磷标准溶液(国家钢铁材料测试中心)；1 000 μg·mL⁻¹；高氯酸(分析纯，天津化工试剂厂)；实验用水为二级水。

1.2 方法

样品消解：称取 0.100 g 炭复合磷酸铁锂样品(精确至 0.000 1 g)，加入 2 mL 水，5 mL 高氯酸，在电热板上从室温加热至 250 °C 高氯酸冒烟，用水冲洗容器内壁附着的样品和碳单质，反复冲洗-加热冒烟至溶液澄清，再重复 2 次冲洗-加热冒烟操作至样品完全消解，冷却至室温，转移至 100 mL 容量瓶中，定容，摇匀。按 10:100 比例稀释定容后的消解液，吸取 10 mL 已定容的消解液至 100 mL 容量瓶中，定容，摇匀，即可得到待测溶液。

随同样品制备试剂空白。

将 Li 标准溶液(1 000 μg·mL⁻¹)用二级水，按同样介质稀释成 100 μg·mL⁻¹ 储备液。

基体匹配法配制校准曲线标准溶液：随同样品制备的试剂空白各吸取 10 mL 至 5 个 100 mL 容量瓶中，按照 Li (1.00~9.00) μg·mL⁻¹，Fe(20.0~40.0) μg·mL⁻¹，P (10.0~30.0) μg·mL⁻¹ 的浓度梯度，分别加入相应量的锂、

铁、磷标准溶液/储备液后，定容，摇匀。

2 结果与讨论

2.1 样品消解

炭复合磷酸铁锂中含有约 5% 的碳单质，对样品分别用盐酸、王水、硫酸、高氯酸进行消解，消解情况列于表 2。实验结果表明，硫酸、高氯酸等氧化性酸可将样品及其中的碳单质消解。相较于高氯酸，硫酸黏度较大，使用 ICP-OES 测定时溶剂效应影响显著，会影响测定的稳定性及准确度，因此选择高氯酸对样品进行消解。

表 2 样品消解情况
Table 2 Digestion conditions of sample

消解试剂	消解情况
12 mL 王水	黑色不溶物
9 mL HCl+1 mL H ₂ SO ₄	少量黑色不溶物
12 mL 王水+1 mL H ₂ SO ₄	少量黑色不溶物
5 mL HClO ₄	消解完全
5 mL H ₂ SO ₄	消解完全

为进一步确认样品消解情况，取二级水、消解液滴于载玻片上，用 VHX-600 三维视频显微镜对不同阶段的消解液进行观察。放大照片如图 1 所示。样品消解液在目视澄清时放大 30 倍后观察，仍有少量碳单质颗粒未完全消解，再继续加水-冒烟操作两次后，放大 30 倍观察，未见碳单质颗粒，表明样品中碳单质已消解完全。

2.2 分析谱线选择

分析谱线对于分析方法的准确度及重复性影响显著^[10]，Aglient 5110SVDV 对于锂、铁、磷的推荐谱线有：锂，Li670.783, 610.365, 460.289 nm；Fe238.204, 234.350, 259.940 nm；P213.618, 177.434, 178.222 nm。在设备默认

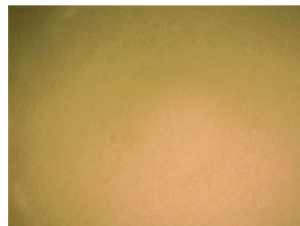


图 1(a) 空白载玻片 20 倍放大照

Fig. 1(a) 20× picture of blank glass slide

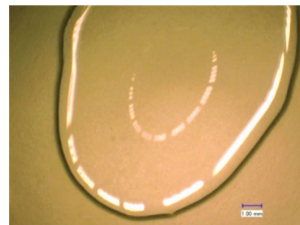


图 1(b) 二级水液滴 20 倍放大照

Fig. 1(b) 20× picture of class two water

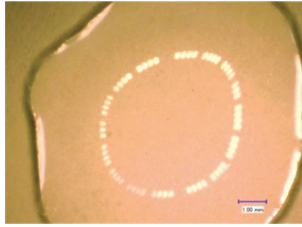


图 1(c) 目视澄清时消解液液滴 30 倍放大照

Fig. 1(c) 30× picture of digestion solution clarify visual

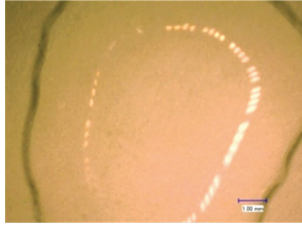


图 1(d) 目视澄清后再继续冒烟 2 次消解液液滴 30 倍放大照

Fig. 1(d) 30× picture of digestion solution after twice smoke

参数条件(功率 1.2 kW, 雾化器流量 0.7 L · min⁻¹, 轴向, 拟合背景校正)下, 对实际样品进行扫描。从样品扫描峰看, Li670.783 nm 内包含一个 Ar670.803 nm 的背景峰, Li610.365 nm 在 Ar610.564 nm 处有一个背景峰, Li460.289 nm 在 460.368 nm 处有一个背景峰; P213.687 nm 和 P177.434 nm 背景均有 Fe 干扰。因此, 综合考虑, 选择分析谱线 Li610.365 nm, Fe259.940 nm, P178.222 nm, 对于不具备紫外区高速吹扫功能的设备, P 也可选择 P213.618 nm。

2.3 仪器参数优化

磷酸铁锂中锂、铁、磷三个待测元素在等离子体发射光谱中电离性能差异较大, 锂为易电离元素, 铁为中等电离元

素, 磷为难电离元素。Li610.356 nm 为软原子线, Fe259.940 nm 为硬离子线, P178.222 nm 和 P213.618 nm 为硬原子线, 通常, 硬线适合高功率、低雾化器压力, 软线适合低功率、高雾化器压力。径向观测时观测高度是一项重要参数, 软线和离子线在低观测高度(6~8 mm)时有较大的强度, 硬线则在更高的观测高度(≥12 mm)时强度更大^[11]。为保证锂、铁、磷三元素同时测定的准确性和稳定性, 按表 3 中的条件分别建立校准曲线, 并对实际样品进行测定, 样品重复测定结果列于表 4。按照校准曲线线性好, 样品测定 RSD 小, 背景干扰少的原则选择各元素测定的最佳仪器参数。最佳参数为, 高频功率: 1.1 kW; 雾化器流量: 0.8 L · min⁻¹; 分析谱线-观测方向/高度: Li610.365 nm-轴向、Fe259.940 nm-径向/12 mm、P178.222 nm-轴向。从试验结果看, 扫描峰形好, 背景峰强度相对较低时, 选择待测元素强度相对较小的仪器参数测定样品, 待测元素的重复性结果更优。

表 3 仪器参数条件

Table 3 Parameters of ICP-OES

编号	高频功率 /kW	雾化器流量 / (L · min ⁻¹)	观测方向	观测高度 /mm
1			轴向	/
2	1.2	0.7		8
3			径向	12
4				15
5			轴向	/
6	1.3	0.6		8
7			径向	12
8				15
9			轴向	/
10	1.1	0.8		8
11			径向	12
12				15

表 4 不同条件参数下的样品测定结果

Table 4 Test results of sample under the different parameters

条件序号	元素	线性系数	检测结果/%	平均值 /%	RSD/% n=7
1	Fe259.940	0.997 1	34.312; 34.757; 34.752; 34.675; 34.837; 34.855; 34.597	34.68	0.538
	Li610.365	0.999 3	4.524; 4.605; 4.623; 4.628; 4.602; 4.569; 4.600	4.593	0.782
	P178.222	0.998 0	19.247; 19.360; 19.663; 19.489; 19.583; 19.581; 19.524	19.49	0.737
	P213.618	0.998 0	19.125; 19.471; 19.629; 19.517; 19.482; 19.420; 19.437	19.44	0.797
2	Fe259.940	0.998 9	34.172; 34.409; 34.438; 34.685; 34.884; 34.926; 35.036	34.65	0.922
	Li610.365	0.998 8	5.119; 5.116; 5.099; 5.122; 5.137 5.181; 5.151	5.132	0.528
	P178.222		线性系数 $r < 0.995 0$		
3	P213.618	0.998 5	19.073; 19.107; 19.061; 19.078; 19.238; 19.078; 19.248	19.12	0.424
	Fe259.940	0.998 6	35.219; 35.272; 35.388; 35.304; 35.080; 35.513; 35.753	35.36	0.619
	Li610.365	0.998 1	5.279; 5.290; 5.345; 5.315; 5.272; 5.380; 5.363	5.321	0.804
	P178.222		线性系数 $r < 0.995 0$		
4	P213.618	0.998 6	19.714; 19.698; 19.775; 19.739; 19.633; 19.945; 19.831	19.76	0.514
	Fe259.940	0.999 4	35.321; 35.193; 34.731; 34.734; 34.670; 34.453; 34.362	34.78	1.02
	Li610.365	0.999 0	5.433; 5.416; 5.381; 5.369; 5.390; 5.300; 5.254	5.362	1.20
	P178.222		线性系数 $r < 0.995 0$		
	P213.618	0.999 8	19.735; 19.583; 19.204; 19.355; 19.193; 19.198; 19.107	19.34	1.21

续表 4

5	Fe259.940	0.998 0	34.759; 34.853; 34.794; 34.693; 34.676; 34.272; 34.678	34.68	0.547
	Li610.365	0.999 1	4.840; 4.843; 4.786; 4.795; 4.758; 4.717; 4.759	4.785	0.954
	P178.222	0.998 2	19.102; 19.209; 19.144; 19.150; 19.013; 18.080 4; 19.951	19.20	1.87
	P213.618	0.998 3	19.125; 19.471; 19.629; 19.517; 19.482; 19.420; 19.437	19.44	0.797
6	Fe259.940	0.998 1	34.193; 34.299; 34.315; 34.349; 34.225; 34.158; 34.124	34.24	0.249
	Li610.365		线性系数 $r < 0.995 0$		
	P178.222		线性系数 $r < 0.995 0$		
	P213.618	0.998 4	18.562; 18.591; 18.515; 18.325; 18.313; 18.101; 18.244	18.38	0.993
7	Fe259.940	0.998 8	34.121; 34.561; 34.401; 34.432; 34.167; 34.054; 33.287	34.22	0.743
	Li610.365		线性系数 $r < 0.995 0$		
	P178.222		线性系数 $r < 0.995 0$		
	P213.618	0.998 5	18.889; 19.066; 19.825; 18.933; 18.782; 18.626; 18.457	18.80	1.08
8	Fe259.940	0.999 3	34.370; 34.391; 34.579; 34.341; 34.359; 34.403; 34.262	34.39	0.281
	Li610.365		线性系数 $r < 0.995 0$		
	P178.222		线性系数 $r < 0.995 0$		
	P213.618	0.999 5	19.042; 19.031; 19.168; 18.935; 19.004; 18.948; 19.028	19.02	0.403
9	Fe259.940	0.998 4	35.940; 35.969; 36.111; 36.254; 36.327; 36.226; 36.179	36.14	0.402
	Li610.365	0.999 8	4.573; 4.600; 4.617; 4.610; 4.624; 4.631; 4.632	4.612	0.451
	P178.222	0.999 3	20.502; 20.409; 20.880; 20.970; 20.675; 20.761; 20.888	20.73	1.01
	P213.618	0.999 1	20.185; 20.336; 20.393; 20.403; 20.464; 20.450; 20.417	20.38	0.465
9	Fe259.940	0.999 6	35.621; 35.876; 35.935; 36.340; 36.500; 36.592; 36.829	36.24	1.21
	Li610.365	0.999 3	4.910; 4.969; 5.003; 5.054; 5.076; 5.083; 5.146	5.034	1.57
	P178.222		线性系数 $r < 0.995 0$		
	P213.618	0.999 6	19.829; 19.922; 20.043; 20.294; 20.150; 20.261; 20.444	20.14	1.08
11	Fe259.940	0.999 4	35.154; 35.295; 35.304; 35.346; 35.616; 35.473; 35.793	35.43	0.616
	Li610.365	0.999 5	4.889; 4.840; 4.855; 4.861; 4.896; 4.856; 4.922	4.874	0.594
	P178.222		线性系数 $r < 0.995 0$		
	P213.618	0.999 4	19.600; 19.575; 19.725; 19.653; 19.951; 19.782; 19.859	19.74	0.701
12	Fe259.940	0.999 0	34.898; 34.874; 35.134; 35.263; 35.362; 35.532; 35.770	35.26	0.926
	Li610.365	0.999 2	4.838; 4.792; 4.813; 4.848; 4.852; 4.873; 4.882	4.843	0.656
	P178.222		线性系数 $r < 0.995 0$		
	P213.618	0.999 3	19.568; 19.522; 19.558; 19.495; 19.776; 19.859; 19.998	19.68	0.992

2.4 干扰消除

ICP-OES 测定常见干扰主要有物理/基体干扰, 光谱/背景干扰。物理/基体干扰主要由于校准曲线标准溶液和样品之间溶液表面张力、温度、溶解的固体含量、密度和粘度差异导致的。光谱/背景干扰主要来自样品中的其他元素、等离子体或溶剂。

2.4.1 溶剂效应

使用随同样品一起处理的试剂空白按基体匹配法配制校准曲线标准溶液可消除物理/基体干扰。对 5 mL 高氯酸空白, 纯水空白, 随同样品处理的试剂空白分别进行扫描, 从扫描图(图 2)可看出, 扫描峰的强度及背景存在显著差异。因此用试剂空白加标方式配制标准溶液, 可以降低样品试液基质的溶剂效应, 提供稳定准确的分析结果。

2.4.2 FACT 法消除背景干扰

Li610.359 nm 背景有 Ar610.564 nm 的背景干扰, 两条谱线波长差 205 pm, 大于 4 pm, 虽然光谱分辨率可以将其分开, 但是, Ar610.564 nm 背景对 Li610.359 nm 的强度峰积分高度会有影响, 影响测定准确性及重复性。谱线波长差

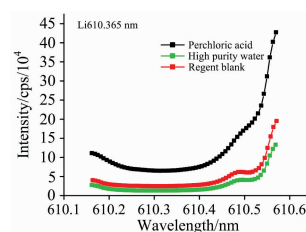


图 2(a) 三种溶剂空白 Li610.365 nm 扫描峰

Fig. 2(a) Solvent blank intensity peak of Li610.365 nm

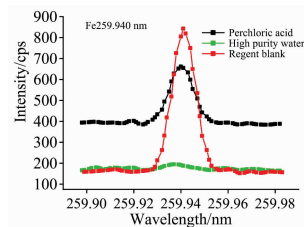


图 2(b) 三种溶剂空白 Fe259.940 nm 扫描峰

Fig. 2(b) Solvent blank intensity peak of Fe259.940 nm

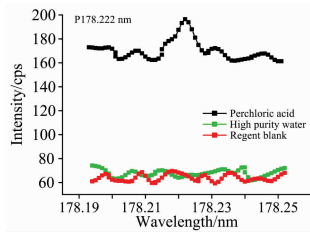


图 2(c) 三种溶剂空白 P178.222 nm 扫描峰

Fig. 2(c) Solvent blank intensity peak of P178.222 nm

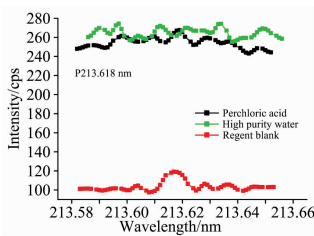


图 2(d) 三种溶剂空白 P213.618 nm 扫描峰

Fig. 2(d) Solvent blank intensity peak of P213.618 nm

在 4 pm 以下的谱线, 通常用 IEC 或 MSF 消除干扰^[10]。使用 FACT 消除 Ar610.564 nm 对 Li610.359 nm 的背景干扰。与拟合背景扣除方式相比, 在基体匹配, 仪器最佳参数的基础上, 用 FACT 对线性系数及测定重复性有显著优化, 校准曲线线性系数由 0.999 8 提高至 0.999 9, 相对标准偏差由 0.451 降低至 0.353。

2.5 校准曲线、精密度、加标回收率及人员 IRR 试验

在进行分析方法优化后, 建立校准曲线, 分析方法的线性范围, 检出限, 线性回归方程, 相关系数及 RSD 列于表 5, 加标回收率试验结果列于表 6。

实验室内 A 和 B 两人进行人员 IRR 实验, 对编号为 0023 的磷酸铁锂样品, 每人平行测定 4 份样品, 测试结果列于表 7, 测定值及平均值均保留小数点后两位有效数字。使用 *F*, *t* 检验(双样本异方差假设)对 A、B 两人的检测结果进行评价, 双尾截尾概率(*p* 值)均大于 0.05, 表明两人测定结果间无明显差异。

表 5 校准曲线和精密度

Table 5 Calibration curve & RSD of method

元素	分析谱线 /nm	线性范围 /($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	检出限 /($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	线性回归方程	相关系数	RSD/% (<i>n</i> =7)
Li	610.365	1.00~9.00	0.030	$y=70.044.439.814.63x+76.311.870.12$	0.999 9	0.353
Fe	259.940	20.0~40.0	0.020	$y=1.688.372.295.67x+531.221.606.48$	0.999 4	0.616
P	178.222	10.0~30.0	0.022	$y=130.354.403.64x+6.919.913.16$	0.999 3	1.01
	213.618			$y=219.349.601.58x+19.366.530.67$		

表 6 加标回收率试验结果

Table 6 Test result of standard recovery rate

元素	分析谱线/nm	本底值/%	加标量/ $\mu\text{g}(\text{Wt}\%)$	测定值/%	回收率/%
Li	610.365	4.612	100(1.00%)	5.684	107
			300(3.00%)	7.815	107
			500(5.00%)	9.953	107
Fe	259.940	35.43	100(1.00%)	36.36	93.6
			300(3.00%)	38.16	91.2
			500(5.00%)	40.62	104
P	178.222	19.49	100(1.00%)	20.61	112
			300(3.00%)	22.58	103
			500(5.00%)	24.96	109
P	213.618	19.74	100(1.00%)	20.74	101
			300(3.00%)	23.04	110
			500(5.00%)	24.70	99.3

表 7 实验室内部循环比对试验结果

Table 7 Test result of IRR

分析谱线/nm	测定值/%	平均值/%	<i>F</i> 统计量	双尾截尾概率 <i>P</i> 值
Li 610.365	A: 4.56; 4.62; 4.55; 4.58	A: 4.58	0.197	0.442
	B: 4.55; 4.71; 4.58; 4.60	B: 4.61		
Fe 259.940	A: 34.72; 34.78; 34.46; 34.88	A: 34.71	0.307	0.067
	B: 34.87; 35.61; 35.03; 35.05	B: 35.14		

续表 7

P 178. 222	A: 19. 65; 19. 90; 19. 59; 19. 75 B: 19. 51; 20. 05; 19. 68; 19. 93	A: 19. 72 B: 19. 79	0. 310	0. 636
P 213. 618	A: 19. 43; 19. 41; 19. 17; 19. 34 B: 19. 40; 19. 39; 19. 49; 19. 48	A: 19. 34 B: 19. 44	0. 763	0. 188

3 结 论

磷酸铁锂中主成分锂、铁、磷含量的准确测定对于锂电池正极材料的性能评价及研究有重要意义,与现有标准分析方法相比,试样经高氯酸重复加热-冒烟消解后,消除了样品

中碳单质包覆对样品测定准确性的影响,在检出限上有显著优化,可用于锂、铁、磷元素含量的同时测定,显著提高检测效率,缩短检测周期,为磷酸铁锂的质量控制及含量-性能研究提供有力数据支撑,在锂电池行业具有推广应用价值。对消解试液是否可以用于磷酸铁锂样品中杂质元素的测定未做进一步的讨论,可作为下一阶段的研究重点。

References

- [1] BAI Xiao-yan, MA Xiao-li, ZHANG Chao, et al(白晓艳, 马小利, 张超, 等). Chinese J. of Power Sources(电源技术), 2015, 39(8): 1641.
- [2] GB/T 30835—2014, Lithium Iron Phosphate-Carbon Composite Cathode Materials for Lithium Ion Battery(锂离子电池用炭复合磷酸铁锂正极材料). National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准).
- [3] GB/T 33822-2017, Nano Lithium Iron Phosphate(纳米磷酸铁锂). National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准).
- [4] YS/T 1028. 1—2015, Methods for Chemical Analysis of Lithium Iron Phosphate—Part 1: Determination of Total Iron Content-Titanium Trichloride Reduction Potassium Dichromate Titration Methods(磷酸铁锂化学分析方法第 1 部分: 总铁量的测定三氯化钛还原重铬酸钾滴定法). Non-Ferrous Metals Industry Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国有色金属行业标准).
- [5] YS/T 1028. 2—2015, Methods for Chemical Analysis of Lithium Iron Phosphate-Part 2: Determination of Lithium Content-Flame Photometry(磷酸铁锂化学分析方法第 2 部分: 锂量的测定火焰光度法). Non-Ferrous Metals Industry Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国有色金属行业标准).
- [6] YS/T 1028. 3—2015, Methods for Chemical Analysis of Lith Iron Phosphate-Part 3: Determination of Phosphor Content-Quinoline Phosphomolybdate Gravimetry(磷酸铁锂化学分析方法第 3 部分: 磷量的测定磷钼酸喹啉称量法). Non-Ferrous Metals Industry Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国有色金属行业标准).
- [7] MA Xiao-li, BAI Xiao-yan, LIU Mei-zi, et al(马小利, 白晓艳, 刘美子, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2014, 34(10): 21.
- [8] WANG Xiao-yan, WANG Xing, WANG Yu-feng(王晓艳, 王星, 王玉锋). Chinese J. of Power Sources(电源技术), 2006, 30(9): 764.
- [9] LIU Ping, FAN Yong-li, PEI Jin-hai(刘平, 樊勇利, 裴金海). Chinese J. of Power Sources(电源技术), 2014, 38(4): 627.
- [10] YAN Zi-xin, QU Jing-kui, YU Zhi-hui, et al(严子心, 曲景奎, 余志辉, 等). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2019, 47(3): 423.
- [11] LIU Jia, LIU Bing-bing, HAN Mei, et al(刘佳, 刘冰冰, 韩梅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(6): 1880.

Determination of Lithium, Iron and Phosphorus in Carbon Composite Lithium Iron Phosphate by Perchloric Acid Digestion-Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

ZHANG Bin-bin^{1,2}, LI Jing-bin^{1,2}, WANG Shi-ning^{1,2}, HE Peng-fei^{1,2}, ZHA Xiao-qin^{1,2,3}

1. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China

2. National New Material Production and Application Demonstration Platform (Advanced Marine Engineering and High-Tech Ship Materials), Luoyang 471023, China

3. Henan Key Laboratory of Technology and Application of Structural Materials for Ships and Marine Equipments, Luoyang 471023, China

Abstract Lithium iron phosphate is one of the main industrial raw materials for the lithium-ion polymer battery industry. Compared with traditional raw material lithium cobalt oxides, lithium iron phosphate has significant advantages in specific energy, battery life, cost and environmental compatibility. Lithium iron phosphate, which is carbon composite cathode material for lithium-ion batteries, is selected as the research object. The content of lithium, iron and phosphorus was determined simultaneously by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Sample digestion, analytical wavelength, parameters of instrument, solvent effect, background interference for analytical wavelength, accuracy and precision of the method had been discussed. Carbon composite lithium iron phosphate contains about 5% carbon. 0.100 g Sample was digested with 5 mL perchloric acid, heated the digestion solution to clarify visual, and continued heated the solution to smoke and repeated the operation twice as the sample could be digested completely. The sample digestion was checked by the three-dimensional (3D) video microscope. The visual clarify solution was checked by 30 magnification times. It showed that there still had an insoluble matter in the solution. After repeated the operation of added water and continue heated to smoke twice, checked digestion solution by 30 magnification times again; it showed that the sample had been digested completely. The digestion solution was transferred to a 100 mL volumetric flask, diluted to volume and mixed. The analytical solution was prepared as followed: diluted the constant volume digestion solution with the rate of 10 : 100 to a 100 mL volumetric flask. The best parameters of ICP-OES for this method were: High-frequency power, 1.1 kW. Atomizer flow; 0.8 L · min⁻¹. Analytical wavelength, observe direction & observe height: Li610.365 nm-axial, Fe259.940 nm-radial/12 mm, P178.222 nm-axial, P213.618 nm-radial/12mm. Calibration solutions were prepared according to matrix matching with reagent blank prepared with sample simultaneously, the preparation of calibration solution can minimize the solvent effect. For Li 610.365 nm, fast, automated curve-fitting (FACT) was used to eliminate background interference of Ar 610.564 nm. Under the optimal conditions, the analytical ranges were: Li, 1% ~ 9%, Fe, 20% ~ 40%, P, 10% ~ 30%. The coefficient of the calibration curve, $r > 0.999$. The relative standard deviation (RSD, $n=7$) was 0.35% ~ 1.01%. The standard recovery rate was 91.2% ~ 112%. Internal round robins (IRR) result was evaluated by F , t -test, the result showed no obvious difference between the test results of two operators. The method has promotional value for application in the lithium-ion polymer battery industry.

Keywords Lithium iron phosphate; Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES); Perchloric acid; Lithium Ion battery; Cathode material

(Received Aug. 28, 2020; accepted Dec. 19, 2020)