



磷酸铁 铁磷比高精度测定

锂电池正极材料 (Li\Fe(Mn)\P) 含量及磷酸铁 (Fe/P) 快速测定

应用概述



钴酸锂

三元材料

磷酸铁锂

锰酸锂

锂电池正极材料磷酸铁锂通常采用锂盐和磷酸铁合成，目前常用方法为固相合成法。碳酸锂（氢氧化锂）作为锂源，磷酸铁作为磷源和铁源。磷酸铁中磷、铁含量及比例控制是生产磷酸铁锂的前提条件，磷酸铁锂中锂、铁、磷含量则关系着电池性能。

当前行业主要采用电感耦合等离子体发射光谱法测定杂质元素；火焰光度法测定主量元素 Li；钼酸喹啉称量法测定主量元素 P；重铬酸钾滴定法测定主量元素 Fe 等。涉及多种分析方法，且方法繁琐，耗时耗力，无法满足实时质量控制要求。

单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪可以同步分析磷酸铁锂材料中主量元素以及微量杂质，先进的全息基本参数法-Holospec FP 2.0 通过对全谱拟合，可精确得到锂 (Li) 含量以及铁磷比 (Fe/P)。方法制样简单，分析速度快，为 LFP 锂电材料元素定量分析提供一种新的检测思路与解决方案。

方法原理

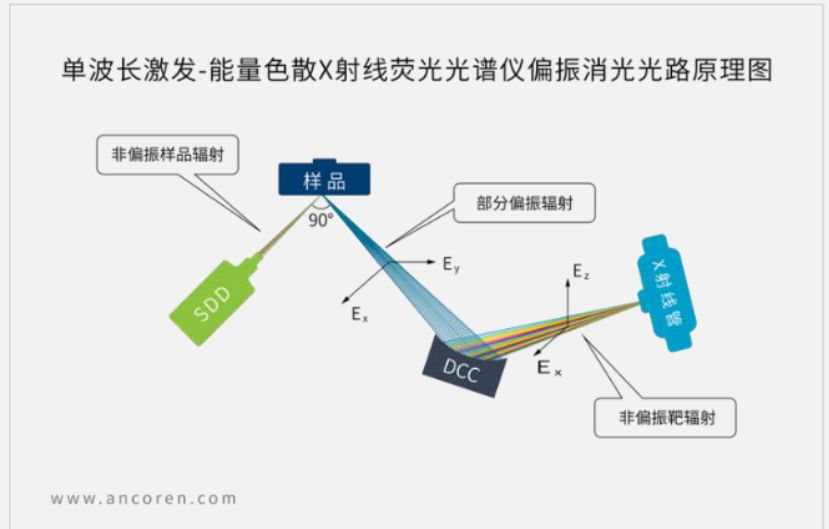
1) 硬件核心技术：单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪 (HS XRF®)

发明专利：ZL 2017 1 0285264.X

X 射线管出射谱经双曲面弯晶单色化聚焦入射样品，消除 X 射线管韧致辐射所产生的散射线背景，同时光路形成偏振消光光路，进一步降低单色化入射射线散射线背景。

聚焦激发，增加有限的 SDD 窗口面积接收样品元素荧光射线强度，实现对元素的高灵敏度检测。

单波长激发-能量色散X射线荧光光谱仪偏振消光光路原理图



2) 软件核心技术：全息基本参数法 (Holospec FP 2.0)

- 解决 XRF 基体效应、元素间吸收增强效应、探测器各种效应等带来定量结果的不确定性；
- 基本参数库和先进数学模型相结合；
- 少量标样进一步提升元素定量精度；
- 全谱拟合得到 Li 含量；



全息基本参数法 (Holospec FP 2.0)

1. 谱图

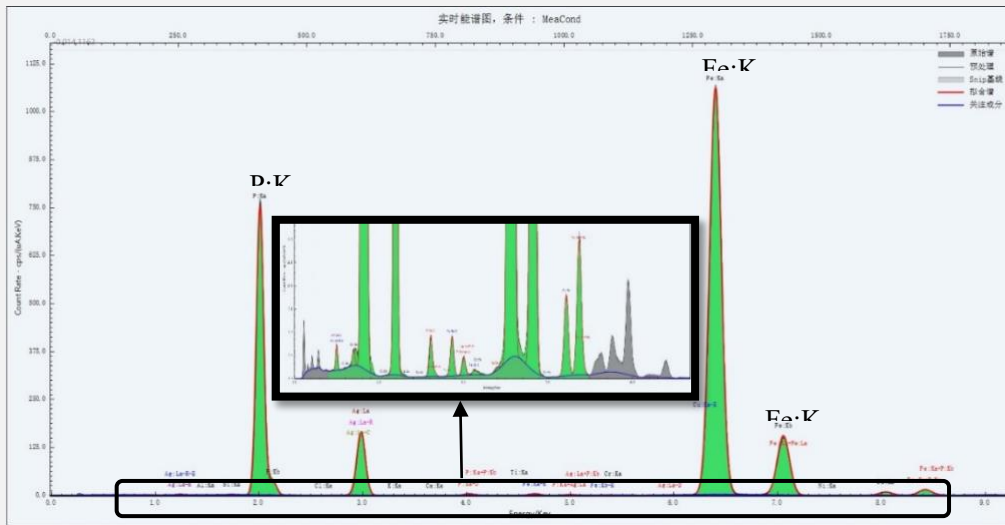


图 1：单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪磷酸铁谱图

说明：注：双曲面弯晶单色化聚焦激发技术，大幅提升元素信号灵敏度与降低背景干扰，是重复性精度的保证。

2. 重复性精度

表 1：磷酸铁粉末样品重复性

样品名称	Fe(%)	P(%)	O(%)	Fe/P 摩尔比
	Raw FP	Raw FP	Raw FP	
磷酸铁-1	36.39	20.65	42.68	0.9770
磷酸铁-2	36.37	20.66	42.69	0.9763
磷酸铁-3	36.32	20.67	42.72	0.9741
磷酸铁-4	36.36	20.66	42.70	0.9757
磷酸铁-5	36.37	20.66	42.70	0.9760
磷酸铁-6	36.37	20.66	42.69	0.9765
磷酸铁-7	36.38	20.66	42.69	0.9765
极差	0.07	0.02	0.04	0.0029
SD	0.02	0.01	0.01	0.001
RSD	0.06%	0.04%	0.04%	0.094%

说明：磷酸铁原料，7次平行制样，单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪 MERAK-SC 与 Holospec FP 2.0 测定，Fe-极差 < 0.08%，P-极差 < 0.05%，Fe/P 比极差 < 0.005。

表 2: 磷酸铁溶液重复性

样品名称	Fe(g/L)	P(g/L)	Fe/P 摩尔比
	Raw FP	Raw FP	
磷酸铁溶液-1	27.47	41.39	0.8362
磷酸铁溶液-2	27.46	41.35	0.8351
磷酸铁溶液-3	27.40	41.33	0.8366
磷酸铁溶液-4	27.36	41.41	0.8394
磷酸铁溶液-5	27.36	41.44	0.8400
磷酸铁溶液-6	27.40	41.42	0.8384
磷酸铁溶液-7	27.45	41.40	0.8364
极差	0.10	0.11	0.0049
SD	0.043	0.039	0.0018
RSD	0.16%	0.09%	0.22%

说明: 对于湿法工艺磷酸铁过程溶液, 7次平行制样, 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪 MERAK-LE Plus 与 Holospec FP 2.0 测定, Fe-极差 < 0.2 g/L, P-极差 < 0.15 g/L, Fe/P 比极差 < 0.005。

表 3: 磷酸溶液重复性

样品名称	H ₃ PO ₄ (g/L)
	Raw FP
YNG-1	211.69
YNG-2	212.57
YNG-3	213.24
YNG-4	212.44
YNG-5	212.02
YNG-6	212.98
YNG-7	212.58
YNG-8	212.33
YNG-9	212.16
YNG-10	212.95
YNG-11	212.7
极差	1.55
SD	0.45
RSD	0.21%

说明: 对于湿法工艺磷酸溶液原料, 11次平行制样, 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪 MERAK-LE Plus 与 Holospec FP 2.0 测定, H₃PO₄ 极差 < 1.6 g/L。

表 4: 磷酸铁锂重复性

样品名称	Fe(%)	P(%)	Li(%)
	Raw FP	Raw FP	Raw FP
LFP-1	34.33	20.23	4.48
LFP-2	34.33	20.18	4.49
LFP-3	34.37	20.25	4.47
LFP-4	34.34	20.21	4.48
LFP-5	34.34	20.16	4.49
LFP-6	34.31	20.18	4.49
LFP-7	34.36	20.18	4.48
极差	0.062	0.089	0.022
SD	0.020	0.032	0.008
RSD	0.058%	0.160%	0.169%

说明: 磷酸铁锂正极材料, 7次平行制样, 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪 PHECDA-ECO 与 Holospec FP 2.0 测定, Fe-极差 < 0.1%, P-极差 < 0.1%, Li-极差 < 0.03%。

3. 准确性

表 5: 实验室分析方法准确度对比

磷酸铁粉末						
样品名称	Fe(%)		P(%)		Fe/P	
	化学值	HS XRF	化学值	HS XRF	化学值	HS XRF
G100B	36.33	36.42	20.65	20.60	0.9759	0.9807
G01X4	36.35	36.28	20.85	20.76	0.9671	0.9694
磷酸铁溶液						
样品名称	Fe(%)		P(%)		Fe/P	
	化学值	HS XRF	化学值	HS XRF	化学值	HS XRF
R4208	41.27	41.31	27.00	27.13	0.8477	0.8444
V4207	42.39	42.28	27.47	27.51	0.8560	0.8525
磷酸铁锂正极材料						
样品名称	Fe(%)		P(%)		Li(%)	
	化学值	HS XRF	化学值	HS XRF	化学值	HS XRF
LFP(DT)	34.50	34.58	19.43	19.42	4.51	4.56
LFP(D-3)	34.85	34.94	19.43	19.39	4.55	4.59

说明: 1. 样品为客户实际生产样品或购买的成品;

2. 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪与全息基本参数法测定, 与化学法对比, 均具有很好的一致性。

特点优势



速度快

粉末采用直接装杯压实或压片制样，溶液直接装杯，单个分析时间 3 分钟；



重复性精度高

Li 元素 RSD~0.3%；Fe、P 元素 RSD 优于 0.2%；



准确度

采用经严苛定量同类型样品校正，Li 准确度偏差 < 0.03%；



元素分析范围宽

主量元素 (Li、P、Fe) 和杂质元素同步分析；



分析成本低

样品分析成本小于 10 元/个；



样品适应范围宽

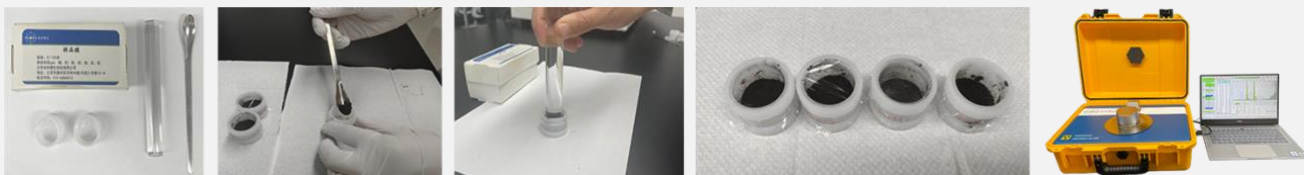
从原料、前驱体、正极材料到涂布层，提供完整元素分析解决方案；

测试流程

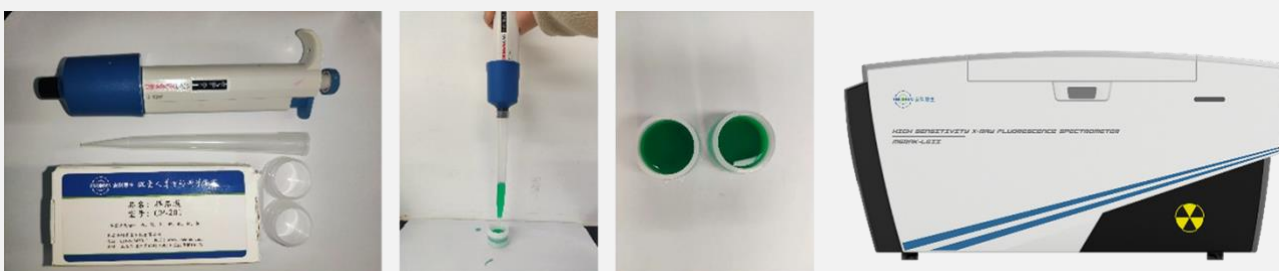
A. 粉末压片制样 (磷酸铁粉末)



B. 压实制样 (磷酸铁锂正极材料)



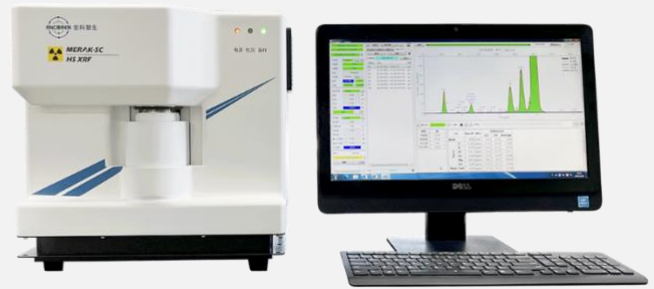
C. 溶液装杯制样



方案展示



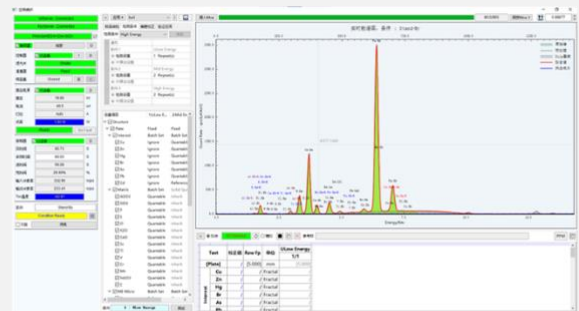
便携式：PHECDA-ECO



单波长激发-能量色散X射线荧光光谱仪
MERAK-SC



单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪
MERAK-LE Plus



全息基本参数法-Holospec FP 2.0

保密声明：安科慧生拥有单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪中国发明专利，未经公司允许，安科慧生官网资料，不得转发或用于商业宣传。