

三元原料和三元前驱体

Environmental
Soil Solutions

解决方案



苏州佳谱科技有限公司专注于单色聚焦 X 射线荧光 (HPXRF) 光谱仪的研发与生产,旨在为环保、新能源、湿法冶炼、食品安全等行业提供更灵敏、更快速、更准确、更可靠的元素分析解决方案。公司有手持式、便携式、实验室和在线式四种产品技术平台,可广泛应用于土壤调查、水质监测、农产品加工筛查、食品安全监测、地质矿冶和工业在线监测等应用领域。

公司创始人陈泽武博士自 1998 年发明高效双曲面弯晶以来,分别在中国、美国、日本和欧盟等国家获得发明专利。陈泽武博士带领其团队首创和引领了双曲面弯晶在 X 射线荧光光谱仪的广泛应用,发明了 MWDXRF 和 HPXRF 的两种 XRF 技术路线及其系列产品;佳谱科技高精度 X 射线荧光元素检测仪采用了双曲面弯晶单色光聚焦技术,实现了 X 射线荧光光谱仪在元素检测中的精准分析。



【概述】

三元原料通常指的是用于制备三元锂电池正极材料的原始化学物质，通常包括镍、钴、锰等金属盐类。这些原料是制备三元正极材料的起始材料，需要经过一系列的化学反应和加工才能制成最终的三元正极材料。

三元前驱体是制备三元锂电池正极材料的关键中间产物，是三元原料经过一系列化学反应后的产物。三元前驱体为镍钴锰氢氧化物，按照元素的不同构成比例，可以分为不同类型，如ncm811前驱体、ncm622前驱体等。这些前驱体是制备三元正极材料的关键原料，需要经过特定的工艺处理才能最终转化为成型的三元正极材料。

三元前驱体样品主要有液体和固体粉末两种样品状态。HPXRF 主要用于检测三元料液和三元前驱体中 Ni Co Mn，并不关注于三元前驱体中相关杂质元素。当前传统检测三元前驱体元素方式为人工滴定 Ni Co Mn 含量，ICP/OES 检测 Ni Co Mn 质量百分比等方式进行。目前 HPXRF 精准定量法在三元前驱体中的应用可以完全替代人工滴定和 ICP/OES 相结合的传统三元前驱体主成分元素检测方式。

HPXRF检测技术与工作原理

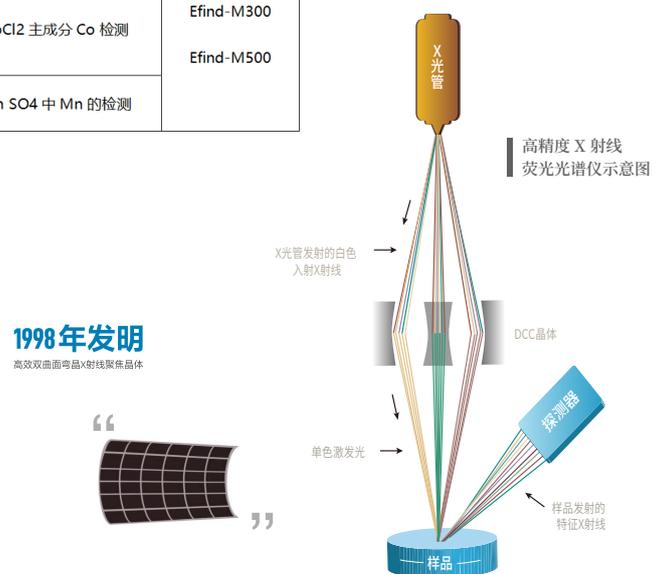
HPXRF detection technology and working principle

三元前驱体原料段固体粉末主要涉及红土镍矿和对应矿渣、高冰镍和低冰镍；氧化钴矿物、硫化钴矿物和钴矿渣样；分布广泛的锰矿以及电池回收料等。这些固体粉末颗粒度普遍在100目至200目之间。以上固体粉末主要经过高压酸浸相关工艺生产出高盐液体NiSO₄, CoSO₄, MnSO₄, CoCl₂ 等，浓度范围从 10g/L 至 160g/L 之间。高精度 X 射线荧光元素检测仪在以上样品 Ni Co Mn 检测中，与传统元素检测仪 ICP/OES 和 AAS相比，具有制样简单，检测速度快和数据稳定性准确度优异等长处。其中，硫酸钴在新能源行业应用广泛，是四氧化三钴 NCM 氢氧化物和 NCA 氧化物等前驱体的主要原料，值得特别关注。

		固体粉末		高盐液体	高盐液体重点关注杂质元素	HPXRF 主要应用	HPXRF 适用型号
三元前驱体原料	Ni 来源	红土镍矿高冰镍和低冰镍	高压加酸工艺	NiSO ₄	Mg Ca Fe Cu Zn	红土镍矿高冰镍低冰镍，以及 NiSO ₄ 主成分 Ni 和相应杂质元素检测	Efind-HS300 Efind-M300 Efind-M500
	Co 来源	氧化钴矿物硫化钴矿物和钴矿渣等 电池回收料等		CoSO ₄ CoCl ₂	Ni Mn Al Fe 等	钴矿粉末，以及 CoSO ₄ CoCl ₂ 主成分 Co 检测	Efind-M300 Efind-M500
	Mn 来源	氧化锰和碳酸锰矿		MnSO ₄	Mg Si Ca Fe Cu Zn	Mn SO ₄ 中 Mn 的检测	

高精度X射线荧光元素检测仪HPXRF的工作原理

X光管发出X射线，经过专利技术模块DCC双曲面弯晶，使X射线单色化后再聚焦到待测样品上，样品产生二次特征X射线荧光。由于单色聚焦后的X射线能量增强，且没有杂散光干扰，样品产生的各元素的特征X射线荧光经探测器信号处理，得到较低检出限和高精度定量结果。在定量方法中，采用FP基本参数法或者标准曲线标定法，实现精准定量分析。



仪器应用性能

Instrument application performance

高精度X射线荧光元素检测仪E-find型, 检测元素范围从铝(Al)到铀(U)之间40余种。高精度X射线荧光元素分析仪适用于地质矿产、钢铁冶金、湿法冶炼、环境土壤、食品安全等行业。可对矿石、炉渣、萤石、焦炭、石灰石、耐火材料、三元前驱体等材料中的元素快速精准检测, 对重点关注的铁、铜、镍、钴、锰等元素具有非常优异的分析检测性能。



一、三元固体粉末样品 HPXRF 精准定量检测法

样品制备: 用量勺量取固定体积三元前驱体固体粉末样品至定制准备好的三元前驱体固体粉末样品时间 200s 至 300s 之间。另外, 化样品杯中, 固定压力制备样品, 保证样品检测平面光滑平整, 三元原料段的固体粉末制样方式与三元前驱体粉末制样方式相同, 但在设置压片机压力的时候, 三元原料段主要涉及到红土镍矿、矿渣和石灰石等需要提升压力。HPXRF 设备上检测可以实现检测结果相同。HPXRF 检测每个制

三元前驱体固体粉末制样过程



二、三元料液样品 HPXRF 精准定量法

HPXRF 在检测三元料液样品时表现极其稳定, 在 120g/L 的三元料液检测过程中, 定量偏差 $< \pm 0.5g/L$, 其长期稳定性要远优于人工滴定, 并且无需再添加 ICP/OES 任何工作量, 所以说可以同时替代人工滴定和 ICP/OES 测量工作。样品制备极其简单, 倒入样品杯中 5ml 至 8ml 的三元料液, 专用 XRF 密封膜密封后直接放入 HPXRF 设备中检测, 每个样品检测时间 200s 至 300s 之间。



E-find自动进样器

三、三元先驱体固体粉末平行性和稳定性验证

- 8系三元先驱体粉末, 经过不同操作人员压片法平行制样后, Efind-M500检测连续五次检测结果。每个样品检测时间200s。

8系三元粉末	检测次数	Mn (%)	Co (%)	Ni (%)	含量(%)	Mn(mol%)	Co(mol%)	Ni (mol%)
第一次压样	第一次检测	2.853%	7.625%	51.488%	61.966%	4.905	12.222	82.873
	第二次检测	2.852%	7.620%	51.509%	61.981%	4.903	12.211	82.886
	第三次检测	2.855%	7.618%	51.508%	61.981%	4.908	12.208	82.884
	第四次检测	2.857%	7.624%	51.527%	62.008%	4.909	12.212	82.879
	第五次检测	2.857%	7.618%	51.495%	61.970%	4.912	12.211	82.877
第二次压样	第一次检测	2.850%	7.621%	51.539%	62.010%	4.897	12.207	82.896
	第二次检测	2.847%	7.615%	51.509%	61.971%	4.895	12.205	82.899
	第三次检测	2.853%	7.628%	51.575%	62.057%	4.899	12.210	82.891
	第四次检测	2.854%	7.619%	51.550%	62.023%	4.903	12.201	82.896
	第五次检测	2.849%	7.618%	51.555%	62.022%	4.895	12.201	82.905
第三次压样	第一次检测	2.852%	7.617%	51.464%	61.933%	4.907	12.217	82.876
	第二次检测	2.856%	7.615%	51.480%	61.951%	4.911	12.209	82.880
	第三次检测	2.856%	7.617%	51.472%	61.944%	4.912	12.213	82.875
	第四次检测	2.854%	7.630%	51.544%	62.029%	4.903	12.219	82.878
	第五次检测	2.859%	7.617%	51.497%	61.973%	4.915	12.208	82.877
第四次压样	第一次检测	2.856%	7.635%	51.591%	62.082%	4.901	12.216	82.883
	第二次检测	2.853%	7.622%	51.514%	61.988%	4.903	12.212	82.885
	第三次检测	2.853%	7.627%	51.536%	62.017%	4.902	12.215	82.883
	第四次检测	2.851%	7.629%	51.541%	62.021%	4.898	12.218	82.884
	第五次检测	2.854%	7.629%	51.575%	62.059%	4.901	12.211	82.888
	平均值	2.854%	7.622%	51.523%	61.999%			
	max	2.859%	7.635%	51.591%	62.082%	4.915%	12.222%	82.905%
	min	2.847%	7.615%	51.464%	61.933%	4.895%	12.201%	82.873%
	极差	0.012%	0.021%	0.127%	0.148%	0.020%	0.022%	0.032%
	SD	0.003%	0.006%	0.035%	0.039%			
	RSD	0.096%	0.076%	0.068%	0.063%			

四、中控生产中高盐液体样品稳定性和准确度验证数据

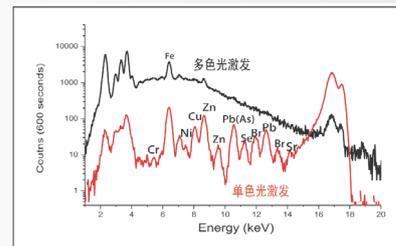
- 检测中控过程中三元料液配料硫酸镍 硫酸钴和硫酸锰样品, 同一产线上不同取样点位的高盐液体样品, 每个样品检测时间200s。

硫酸镍盲样		Ni				
编号	批号	滴定(g/L)	XRF1(g/L)	XRF2(g/L)	XRF 均值(g/L)	差值(g/L)
Ni-M-1	NR23-Q1097	121.85	121.66	121.52	121.59	0.26
Ni-M-2	NR23-Q1095	121.49	120.75	120.82	120.79	0.70
Ni-M-3	NR23-Q1096	121.37	120.71	120.86	120.79	0.59
Ni-M-4	NR23-Q1100	122.56	121.83	121.72	121.78	0.78
Ni-M-5	NR23-Q1102	117.44	116.67	116.42	116.55	0.89

仪器特点

Instrument characteristics

- 技术服务灵活多变，能实时根据用户需求进行设备性能和配置调整；
- 具有弯晶聚焦专利技术和先进的 FP 软件算法,保障仪器监测数据稳定和优异检出限；
- 样品检测过程简单和快速：样品直接装样品杯检测，无需消解和稀释；
- 检测消耗低：每个样品只需密封膜，没有其他消耗品；密封膜采购价值低廉；
- 节省人力资源投入，缩减质量控制检测环节时间，为产能增量提速。



单波长与多波长激发产生 x 射线荧光响应信号对比

结论--

conclusion--

三元原料和三元前驱体样品平行性检测数据表现稳定，固体粉末中三元含量定量偏差 $\leq 0.2\%$ ，同时，三元前驱体固体粉末摩尔质量百分比偏差 $\leq 0.05\%$ 。

三元料液检测单元素和三元素含量数据波动性均在 0.6g/L 以内。HPXRF的平行性和稳定性检测数据良好。