

Determinación de impurezas elementales en ánodos con base de grafito mediante el sistema ICP-OES Agilent 5110

Determinación precisa en ánodos de baterías de litio



Autores

Ni Yingping y Feng Wenkun
Agilent Technologies (China)
Co., Ltd.

Introducción

El ánodo, uno de los cuatro componentes principales de las baterías de iones de litio, permite la transferencia reversible de iones de litio. En la actualidad, el principal material utilizado para el ánodo en la producción de baterías de litio es un material con base de grafito. A medida que la densidad de energía de la batería aumenta, la tasa de utilización de la capacidad del material del ánodo con base de grafito se acerca gradualmente al valor teórico y la densidad de compactación es cada vez mayor, lo que requiere que el material del ánodo con base de grafito sea estable.

Las impurezas presentes en el material del ánodo con base de grafito pueden afectar a su estabilidad, por lo que el análisis y la eliminación de las impurezas a nivel de trazas del material del ánodo con base de grafito son especialmente importantes.

Por ejemplo, la presencia de hierro (Fe) es un indicador importante de la eficiencia de los materiales de los ánodos de grafito. Cuanto menor sea el contenido de hierro, más eficiente será la transferencia de carga desde el ánodo. Además, para optimizar el rendimiento del ciclo de la batería (es decir, para aumentar el número de ciclos de

carga y descarga), el ánodo con base de grafito se recubre y se dopa con un material activo, lo que a menudo se lleva a cabo durante el proceso de producción del ánodo. Durante dicho proceso, existe la posibilidad de introducir otros elementos que pueden afectar a la calidad del producto, por lo que se requiere una determinación precisa de estos elementos.

La ICP-OES es una técnica adecuada para la determinación de estos elementos, tal y como se describe en la norma china GB/T 24533-2009 sobre materiales de ánodos de grafito para baterías de iones de litio. Esta aplicación se centra en la determinación rápida y precisa de Fe, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, V y Zn en materiales de ánodos con base de grafito utilizando el sistema ICP-OES Agilent 5110 con Dual View (visualización doble) vertical (VDV).

Experimento

Instrumentos

Todas las medidas se realizaron utilizando el espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) Agilent 5110 con Dual View (visualización doble) vertical (VDV). Este instrumento es idóneo para el análisis de impurezas en materiales de ánodos de grafito debido a su alta sensibilidad, que proporciona una medida precisa a bajas concentraciones. El sistema Agilent 5110, equipado con el detector Vista Chip II con velocidades de procesamiento de hasta 1 MHz en todo el rango de longitud de onda, ofrece alta productividad, alta sensibilidad y el mayor rango dinámico posible. El sistema ICP-OES Agilent 5110 cuenta con un sistema de radiofrecuencia de estado sólido (SSRF) capaz de hacer frente a cargas de plasma variables y a una amplia variedad de tipos de muestras, lo que hace que proporcione estabilidad analítica a largo plazo.

Tabla 1. Programa de temperatura para la digestión por microondas de muestras de materiales de ánodos de grafito.

Paso	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1	150	10
2	150	5
3	180	5
4	180	20

Preparación de patrones y muestras

Los patrones de calibración se prepararon utilizando 10 mg/l del patrón multielemental 2A de Agilent con concentraciones de 10, 20, 50, 100 y 200 µg/l en una solución de ácido nítrico al 2 % (v/v) (ácido nítrico de alta pureza adquirido a Suzhou Jingrui Company).

Para este estudio se adquirieron dos muestras comerciales de materiales de ánodos de grafito (muestra 1 y muestra 2) que se prepararon para su análisis mediante digestión por microondas utilizando el digestor de microondas ETHOS ONE de Milestone. Se pesaron con precisión 0,5 g de cada muestra. Se agregaron 5 ml de agua regia (ácido nítrico de alta pureza y ácido clorhídrico de alta pureza, de Suzhou Jingrui Company) y 5 ml de agua desionizada a las muestras, y las mezclas se colocaron en el digestor de microondas y se sometieron al programa de temperatura descrito en la Tabla 1. Una vez finalizada la digestión, se llevaron las digestiones hasta 50 ml utilizando agua desionizada de alta pureza. Se prepararon por duplicado digestiones y blancos de digestión. El sistema de introducción de muestras estaba formado por un nebulizador concéntrico de vidrio SeaSpray, una cámara de nebulización ciclónica de vidrio de doble paso y una antorcha estándar con inyector de 1,8 mm de d.i. Los parámetros de funcionamiento del instrumento se indican en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros del método y del instrumento ICP-OES Agilent 5110.

Parámetro	Ajuste
Tiempo de lectura (s)	10
Réplicas	3
Tiempo de toma de muestra (s)	12
Tiempo de estabilización (s)	10
Velocidad de bombeo (rpm)	12
Bombeo rápido durante la toma de muestra (rpm)	60
Potencia de RF (kW)	1,2
Flujo de plasma (l/min)	12
Flujo auxiliar (l/min)	1,0
Flujo del nebulizador (l/min)	0,65
Modo de visualización	Axial
Tubo para bomba de muestras	Blanco/blanco
Tubo para bomba de residuos	Azul/azul
Corrección del ruido de fondo	Ajuste

Resultados y comentarios

Linealidad de la calibración

Se obtuvieron calibraciones lineales para los 18 elementos examinados, con coeficientes de correlación superiores a 0,9995. Las longitudes de onda elementales y los coeficientes de correlación se recogen en la Tabla 3, y la curva de calibración para el hierro (Fe) a 238,204 nm se muestra en la Figura 1.

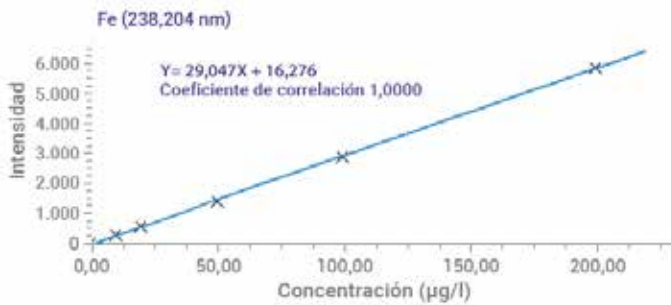


Figura 1. Curva de calibración para el hierro (Fe) a 238,204 nm.

Tabla 3. Longitudes de onda elementales y coeficientes de correlación para los 18 elementos en un rango de concentración de 0 a 200 µg/l.

Elemento y longitud de onda (nm)	Coefficiente de correlación
Al (396,152)	1,0000
As (188,980)	0,9998
Ba (455,403)	0,9999
Be (313,107)	1,0000
Cd (214,439)	1,0000
Co (230,786)	0,9999
Cr (267,716)	1,0000
Cu (327,395)	1,0000
Fe (238,204)	1,0000
K (766,491)	0,9997
Mg (279,553)	1,0000
Mn (257,610)	1,0000
Na (589,592)	0,9999
Ni (216,555)	0,9999
Pb (220,353)	0,9996
Sr (407,771)	1,0000
V (311,837)	1,0000
Zn (213,857)	0,9999

Límites de detección del método

Los límites de detección del método (MDL) se basaron en tres veces la desviación estándar de once medidas replicadas de la solución en blanco de digestión durante la ejecución del análisis. Los límites de detección del método para los 18 elementos examinados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Límites de detección del método para las 18 impurezas elementales. Los MDL se calcularon conforme a la preparación de las muestras (0,50 g de muestra en 50 ml de volumen final).

Elemento y longitud de onda (nm)	MDL (mg/kg)	Elemento y longitud de onda (nm)	MDL (mg/kg)
Al (396.152)	0,076	K (766.491)	0,056
As (188.980)	0,188	Mg (279.553)	0,021
Ba (455.403)	0,010	Mn (257.610)	0,026
Be (313.107)	0,012	Na (589.592)	0,095
Cd (214.439)	0,017	Ni (216.555)	0,027
Co (230.786)	0,020	Pb (220.353)	0,108
Cr (267.716)	0,028	Sr (407.771)	0,015
Cu (327.395)	0,052	V (311.837)	0,062
Fe (238.204)	0,049	Zn (213.857)	0,056

Las dos muestras de materiales de ánodos de grafito (es decir, la muestra A y la muestra B) se analizaron utilizando el sistema ICP-OES Agilent 5110. El material de ánodo de grafito de la muestra B se seleccionó para el experimento de recuperación de marcadores. Dado que en el método de la norma GB/T 24533-2009 el límite de la mayoría de las impurezas elementales es inferior a 5 mg/l (1), las concentraciones de las soluciones marcadas de muestra B fueron de 0,025 mg/l para los 18 elementos. Los resultados del análisis de la muestra y las recuperaciones de marcadores se muestran en la Tabla 5. Los resultados de recuperación de marcadores para la muestra B están dentro de un ±10 % del valor de concentración de marcador para todos los elementos.

Tabla 5. Resultados de concentración y de recuperación de marcadores obtenidos mediante el análisis de las muestras para las impurezas elementales de las muestras de materiales de ánodos de grafito.

Elemento y longitud de onda (nm)	Muestra A Concentración medida (mg/kg)	Muestra B		
		Concentración medida (mg/kg)	Concentración medida para la solución marcada (mg/kg)	Recuperación de marcador (%)
Al (396,152)	0,85	0,91	3,32	96
As (188,980)	0,43	0,40	2,89	100
Ba (455,403)	0,16	0,16	2,62	98
Be (313,107)	ND	ND	2,46	98
Cd (214,439)	ND	ND	2,51	100
Co (230,786)	ND	ND	2,57	103
Cr (267,716)	ND	ND	2,56	102
Cu (327,395)	ND	ND	2,57	103
Fe (238,204)	3,50	4,11	6,77	106
K (766,491)	ND	ND	2,33	93
Mg (279,553)	0,43	0,40	2,87	98
Mn (257,610)	ND	ND	2,53	101
Na (589,592)	11,11	11,23	13,97	110
Ni (216,555)	3,23	3,13	5,60	99
Pb (220,353)	ND	ND	2,58	103
Sr (407,771)	0,22	0,20	2,71	100
V (311,837)	11,67	12,10	14,57	99
Zn (213,857)	ND	ND	2,53	101

* ND: valor inferior al límite de detección.

Estabilidad a largo plazo

Los experimentos de estabilidad a largo plazo se llevaron a cabo utilizando una solución marcada de muestra B de ánodo con base de grafito (con una concentración de marcador de 0,025 mg/l). La solución marcada de muestra se analizó continuamente durante un período de 2,5 horas. La desviación estándar relativa (RSD) de las medidas de impurezas elementales se muestra en la Tabla 6. La RSD de los 18 elementos examinados fue inferior al 1,6 %, lo que demuestra la robustez del sistema de radiofrecuencia de estado sólido del sistema ICP-OES Agilent 5110 para el análisis de estabilidad a largo plazo de impurezas en materiales de ánodos con base de grafito.

Tabla 6. Resultados de estabilidad a largo plazo (% RSD) para 18 elementos en una solución marcada de muestra B de ánodo con base de grafito.

Elemento y longitud de onda (nm)	RSD (%)	Elemento y longitud de onda (nm)	RSD (%)
Al (396,152)	0,9	K (766,491)	0,9
As (188,980)	1,5	Mg (279,553)	0,9
Ba (455,403)	0,6	Mn (257,610)	0,7
Be (313,107)	0,7	Na (589,592)	1,1
Cd (214,439)	0,6	Ni (216,555)	0,4
Co (230,786)	0,4	Pb (220,353)	1,3
Cr (267,716)	1,0	Sr (407,771)	1,1
Cu (327,395)	0,8	V (311,837)	0,9
Fe (238,204)	0,4	Zn (213,857)	0,6

Conclusiones

En la actualidad, la industria china de baterías de litio evalúa principalmente el nivel de pureza de los materiales de los ánodos de grafito por el contenido de hierro (Fe); sin embargo, la presencia de otros elementos metálicos también afecta a la calidad de los materiales de los ánodos (1).

En esta aplicación, se desarrolló un método para la detección precisa de 18 impurezas elementales (incluidas las impurezas de hierro) en materiales de ánodos con base de grafito mediante el sistema ICP-OES Agilent 5110 con Dual View (visualización doble) vertical (VDV).

Con este método, las recuperaciones de marcadores fueron de entre el 90 % y el 110 %, y las desviaciones estándar relativas (RSD) de los resultados de la prueba de estabilidad de 2,5 h fueron inferiores al 1,6 %. El sistema ICP-OES Agilent 5110 permitió desarrollar un método con buena precisión y estabilidad que lo hace adecuado para el análisis de impurezas elementales de materiales de ánodos con base de grafito.

La fiabilidad del instrumento también lo convierte en una herramienta potente para la clasificación de futuros materiales de ánodos de alta pureza.

Referencias

1. Norma china GB/T 24533-2009 sobre materiales de ánodos de grafito para baterías de iones de litio.

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impreso en EE. UU., 25 de julio de 2019
5991-9508ES