

Ein praktischer Leitfaden zur Elementanalytik von Materialien für Lithium-Ionen- Akkumulatoren mittels ICP-OES



Inhaltsverzeichnis

Der Lebenszyklus von Materialien für Lithium-Ionen-Akkumulatoren	3
Elementanalytische Messungen in allen Phasen	3
Elementanalytik in der Ressourcengewinnung	4
Elementanalytik in der Batteriefertigung	4
Elementanalytik im Recycling	5
Herausforderungen bei der Analytik	6
Häufige Probleme bei der Analytik und mögliche Lösungen	7
Verstopfung am Zerstäuber	7
Unzureichende Stabilität der Messung	8
Ungenau (erhöhte) Ergebnisse bei einigen Elementen, z. B. Na und K	9
Praktisches Beispiel für den Umgang mit einer schlechten Linearität bei Kalium	10
Hohe Untergrundsignale	11
Probleme bei der Platzierung von Untergrundmarkierungen	11
Häufiger Austausch von Komponenten zur Probenzufuhr	12
Unzureichende Messgenauigkeit	13
Richtlinien und Normen für Batterien und Batteriematerialien	15
ISO-Normen zur Prüfung von Batterierohstoffen	16
Chinesische Normen für Materialien von Li-Batterien	17
Lösungen von Agilent für die Lithiumbatterieindustrie	18



Der Lebenszyklus von Materialien für Lithium-Ionen-Akkumulatoren

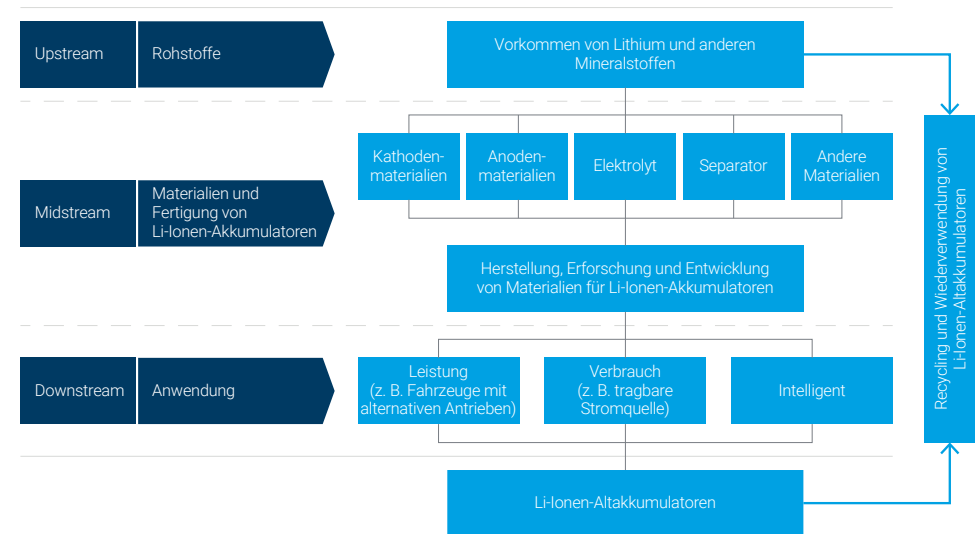


Elementanalytische Messungen in allen Phasen

In der Lithiumbatterieindustrie wird über die gesamte Wertschöpfungskette Analytik der Elementarzusammensetzung benötigt:

- Abbau von Lithium und anderen Mineralstoffen: Identifizierung und Quantifizierung von Elementen in Erzen und Solen sowie von metallischen und magnetischen Verunreinigungen im Raffinationsprozess.
- Forschung und Entwicklung im Bereich der Lithiumbatterien: Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten, Untersuchung der Auswirkungen verschiedener in Batterien verwendeter Elemente zur Verbesserung der Sicherheit, Leistung, Lebensdauer, Leistungs- und Energiedichte von Batterien, Messung von Elementen in Zersetzungsprodukten.
- Qualitätskontrolle in der Fertigung von Lithiumbatterien: Messung von Verunreinigungen in Anoden-, Kathoden- und Elektrolytmaterialien, Kontrolle aller beschränkten Elemente wie Blei, Quecksilber und Chrom.
- Umweltüberwachung in der Fertigung: Sicherstellung, dass die Produktionsabwässer die vorgeschriebenen Grenzwerte einhalten.
- Recycling von Lithiumbatterien und Rückgewinnung wertvoller Metallelemente (Ni, Co, Mn, Li usw.).

Lithium-Ionen-Batterieindustrie



Elementanalytik in der Ressourcengewinnung

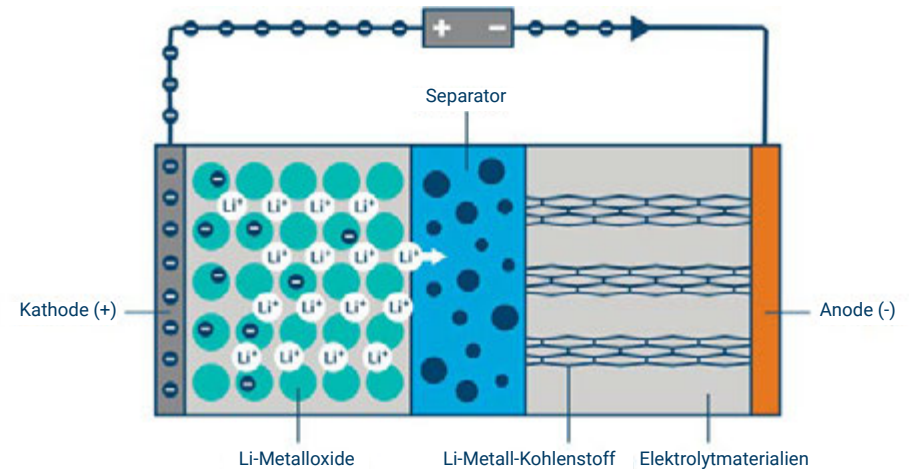
Batteriehersteller brauchen Rohstoffe mit einem hohen Reinheitsgrad. Lieferanten von Li und Li-Verbindungen müssen den Gehalt einiger wichtiger Elemente in Erzen oder Solen vor der Extraktion bestimmen, um den Extraktionsprozess und die Qualität des Endprodukts zu steuern.

Die Elementanalytik derartiger Proben mittels analytischer ICP-Methoden stellt eine Herausforderung dar. Die Proben weisen normalerweise eine hohe Salzfracht und eine hohe Dichte der Lösungen auf und in Soleproben ist zudem ein hoher Anteil an Algen und ungelösten Partikeln wahrscheinlich. Die Matrix in diesen Proben kann sich im Probenaufgabesystem ablagern oder das Plasma abkühlen, was die Langzeitstabilität der Messungen beeinträchtigt. Es ist davon auszugehen, dass Erz- und Soleproben unbekannte Mengen verschiedenster Elemente enthalten. Diese unbekannte Zusammensetzung kann spektrale und physikalische Störungen verursachen, die die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigen können.

Elementanalytik in der Batteriefertigung

Ein Lithium-Ionen-Akkumulator besteht aus vier grundlegenden Komponenten:

- Kathodenmaterialien: Hierzu gehört eine Vielzahl von Materialien, darunter Lithium-Eisen-Phosphate, Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt usw. Die Eigenschaften der Kathodenmaterialien bestimmen die Energiedichte, die Sicherheit und die Zykluslebensdauer der Batterie.
- Anodenmaterialien: Hierzu gehören Metalle, Metalloxide und anorganische Nichtmetalle (z. B. Kohlenstoff und Silizium). Die Merkmale der Anodenmaterialien bestimmen maßgeblich die Energiedichte einer Batterie.
- Separatormaterialien: Hierbei handelt es sich üblicherweise um Membranen aus organischen Materialien wie Polypropylen und Polyethylen. Die Separatormaterialien können die Kapazität, die Zyklusleistung, die Stromdichte und andere elektrische Eigenschaften beeinflussen.
- Elektrolytmaterialien: Diese bestehen aus hochreinen organischen Lösemitteln, Elektrolyt-Lithiumsalzen und Additiven. Die Eigenschaften der Elektrolytmaterialien können die Sicherheit einer Batterie beeinflussen.



Ein Lithium-Ionen-Akkumulator besteht aus einer Kathode, einer Anode, einem Elektrolyt und einem Separator. Beim Laden des Akkumulators fließen die Elektronen von der Kathode zur Anode. Die Flussrichtung kehrt sich um, wenn der Akkumulator entladen wird.

Batteriehersteller messen normalerweise die Verunreinigungen und die Elementarzusammensetzung der folgenden Komponenten:

- Elektrolytmaterialien
- Materialien der Graphitanode
- Kathodenmaterialien

Die Hersteller müssen außerdem die Elementarzusammensetzung aller Abwässer aus ihren Werken messen, um die entsprechenden Richtlinien zu erfüllen.

Elementanalytik im Recycling

Etwa 95 Prozent der Komponenten von Lithium-Ionen-Akkumulatoren können durch Recycling in neue Akkumulatoren umgewandelt oder in anderen Industrien wiederverwendet werden. Die wiedergewonnenen Materialien machen mehr als die Hälfte der Kosten einer Batterie aus; es gibt also große Anreize, sie zu recyceln. Die Preise gängiger Kathodenmaterialien, wie Kobalt und Nickel, unterliegen erheblichen Schwankungen. Viele dieser Elemente werden aus politisch instabilen Ländern bezogen. So befinden sich beispielsweise 50 Prozent der weltweiten Kobaltreserven im Kongo. In vielen Arten von Lithium-Ionen-Akkumulatoren übersteigen die Konzentrationen dieser Metalle, neben denen von Lithium und Mangan, die Konzentrationen in natürlichen Erzen. Daher sind verbrauchte Batterien vergleichbar mit hoch angereicherten Erzen. Wenn diese Metalle aus gebrauchten Batterien in großem Umfang und wirtschaftlicher als aus natürlichem Erz zurückgewonnen werden können, dürfte der Preis für Batterien sinken. Recycling bedeutet auch weniger Bergbau und somit weniger soziale und ökologische Schäden.

Das Recycling von Batterien erfolgt normalerweise durch Schmelzen und Extraktion bei hohen Temperaturen oder durch Verhüttung, ein Verfahren, wie es auch im Bergbau zum Einsatz kommt. Es wird jedoch viel geforscht, um bessere Wege für das Recycling von Lithium-Ionen-Akkumulatoren zu finden, wobei die Elementanalytik eine der wichtigsten analytischen Methoden für diesen Prozess darstellt. Da die chemische Zusammensetzung von Batterien ständig Änderungen unterliegt, wird der Recyclingprozess immer komplizierter. Aus diesem Grund wird es auch immer wichtiger, bestimmen zu können, welche Elemente in welchen Konzentrationen vorhanden sind.



Herausforderungen bei der Analytik



Die Elementanalytik von Proben über die gesamte Lieferkette von Batteriematerialien stellt für auf ICP basierende analytische Methoden eine große Herausforderung dar. Derartige Proben haben normalerweise eine hohe Salzfracht und enthalten leicht ionisierbare Elemente. So kann z. B. bei der Analyse von LiCO_3 die Gegenwart vieler Lithiumionen im Plasma die Messung leicht ionisierbarer Elemente wie Natrium und Kalium stören und zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Die Proben von Batteriematerialien weisen außerdem hohe Untergrundsignale auf und es kommt häufig zu Interferenzen. Lithium ist zudem dafür bekannt, dass es die Komponenten des Probenaufgabesystems angreift, so auch die Plasmafackel.



Typische Proben von Batteriekomponenten weisen die folgenden Merkmale auf:

- Hohe Salzfracht.
- Hohe Konzentrationen einiger Elemente und niedrige Konzentrationen anderer.
- Proben aus dem Lithiumabbau können eine Vielzahl unterschiedlicher Elemente enthalten.

Derartige Probentypen sind schwieriger zu analysieren als Trinkwasser oder andere übliche ICP-OES-Probenmaterialien.

Häufige Probleme bei der Analytik und mögliche Lösungen



Verstopfung am Zerstäuber

Proben von Batteriematerialien können feinste Partikel enthalten, die für das menschliche Auge praktisch nicht wahrnehmbar sind. Diese Partikel können die kleine Kapillare an der Spitze des konzentrischen Glaszerstäubers teilweise oder ganz verstopfen. Diese Verstopfungen führen zu vielen Leistungsproblemen und letztendlich dazu, dass Proben erneut gemessen werden müssen.



Anzeichen

Ein typisches Anzeichen für eine teilweise Verstopfung am Zerstäuber ist eine geringe Wiederfindung bei einem Standard zur kontinuierlichen Kalibrierungsüberprüfung (CCV). Es gehört zur guten Laborpraxis, eine Lösung zur Qualitätskontrolle (QK), beispielsweise eine CCV-Lösung, während einer Analysenserie regelmäßig zu messen. Eine CCV-Lösung wird normalerweise alle 20 bis 30 Proben gemessen. Besteht sie die Überprüfung nicht, müssen alle 20 bis 30 Proben, die vor der unzureichenden QK-Probe gemessen wurden, erneut analysiert werden. Eine vollständige Verstopfung am Zerstäuber führt dazu, dass es gar kein Signal mehr gibt. Dies ist also einfach zu diagnostizieren, da alle Ergebnisse, einschließlich des internen Standards, nur ein geringes oder gar kein Emissionssignal zeigen. Durch die Überwachung der Ergebnisse der CCV-Lösung und des internen Standards im Laufe einer Analysenserie können Sie es vermeiden, Proben aufgrund von Verstopfungen am Zerstäuber erneut messen zu müssen.

Lösungen

Sollten bei Ihnen häufig Verstopfungen am Zerstäuber auftreten, ziehen Sie folgende Maßnahmen in Erwägung:

- Filtrierung oder Zentrifugierung der Proben.
- Einstellung der Eintauchtiefe der Sonde des automatischen Probengebers in die Probe auf Abstand zum Röhrchenboden, um die Wahrscheinlichkeit zu minimieren, dass Partikel vom Boden des Teströhrchens in die Sonde gesaugt werden.
- Umstellung der Art des verwendeten Zerstäubers auf einen Zerstäuber, dessen Probenleitung einen größeren Innendurchmesser hat und daher nicht so schnell verstopft.
- Verwendung eines Schaltventils zur Reduzierung der Verweilzeit der Probe im Probenaufgabesystem und Verlängerung der Spülzeit, ohne dass sich dadurch die Analysendauer der Probe verlängert. Dadurch verringern sich das Verstopfungsrisiko und die Abnutzung der Fackel, wodurch sich die Lebensdauer der Bauteile verlängert.
- Verwendung eines Argon-Befeuchters, um die Spitze des Zerstäubers feucht zu halten. Es ist dann weniger wahrscheinlich, dass sich Feststoffe an der Spitze des Zerstäubers ablagern, wodurch das Risiko von Verstopfungen verringert wird.
- Anpassung der Probenvorbereitung, um sicherzustellen, dass Feinpartikel vollständig aufgeschlossen werden. Dafür könnte zum Beispiel ein Mikrowellen-Aufschlusssystem verwendet werden.

Agilent 5800 und 5900 ICP-OES-Geräte verfügen über eine „Neb Alert“-Funktion, die darauf aufmerksam macht, wenn sich der Zerstäuber-Rückdruck ändert. Eine Erhöhung des Drucks weist unter Umständen darauf hin, dass sich gerade eine Verstopfung bildet, während eine Verringerung des Drucks durch eine undichte Verbindung verursacht werden kann. Wenn ein vordefinierter Schwellenwert für den Rückdruck erreicht wird, weist eine Alarmmeldung auf dem Bildschirm auf das Problem hin. Die Analyse kann automatisch gestoppt werden, sodass das Problem behoben werden kann, bevor die Qualität der Probenanalysen beeinträchtigt wird.

Jeder Zerstäubertyp arbeitet bei einem geringfügig anderen Rückdruck. Daher kann der Schwellenwert für die Alarmmeldung jeweils passend zum Zerstäubertyp eingestellt werden. Um einen Überblick darüber zu erhalten, welcher Wert für den verwendeten Zerstäuber „normal“ ist, können Sie die Darstellung des Zerstäuber-Rückdrucks auf der Analysenseite konsultieren oder die separate Zerstäuber-Testfunktion der Agilent ICP Expert Software verwenden.

Unzureichende Stabilität der Messung

Bei der Messung von Proben mit einer hohen Salzfracht, wie sie für Proben von Batteriekomponenten typisch ist, kommt es häufig zu Stabilitätsproblemen.

Anzeichen

Die Messstabilität ist eine Grundvoraussetzung für genaue Messungen. Ist Ihr Gerät stabil, so erhalten Sie für dieselbe, zu unterschiedlichen Zeiten gemessene Probe stets das gleiche Ergebnis, d. h. es gibt keine „Drift“ in den Ergebnissen. Wenn Sie ein Stabilitätsproblem haben, erhalten Sie in der Regel unterschiedliche Ergebnisse für eine QK-Probe, so z. B. für einen Standard zur kontinuierlichen Kalibrierungsüberprüfung (CCV), der zu unterschiedlichen Zeitpunkten in Ihrer Probencharge gemessen wird, beispielsweise alle 50 Proben. Manchmal weisen die Ergebnisse einen Trend in eine Richtung auf, wenn ein Stabilitätsproblem vorliegt. So werden die Ergebnisse beispielsweise immer größer oder immer kleiner.

Wenn Sie einen internen Standard (IS) verwenden, sehen Sie sich die %RSD der IS-Replikat und das Verhältnis des internen Standards für jede Lösung an. Wenn die Konzentration des IS ausreicht, um ein gutes Signal-Untergrund-Verhältnis zu erhalten, und Sie eine empfindliche Wellenlänge für den IS wählen, sollte die %RSD für den IS unter 1 % liegen. Eine gute Präzision der Replikat vorausgesetzt, sollte das gemessene Verhältnis des internen Standards nicht mehr als 10 % von 1 abweichen. Dies zeigt eine ausgezeichnete Stabilität an.



Agilent bietet Standardlösungen, allgemeine Verbrauchsmaterialien und Zubehör für den gesamten Batteriefertigungsprozess aus einer Hand an.

Lösungen

Verwenden von Komponenten zur Probenzufuhr, die für Proben mit einem hohen Matrixanteil geeignet sind:

Eine Verringerung des Probenvolumens, das in das Plasma gepumpt wird, trägt zur Verbesserung der Stabilität bei. Wir empfehlen:

- Verwenden Sie eine Agilent Double-Pass-Zerstäuber kammer, die gut für Proben mit hohem Matrixanteil geeignet ist. Agilent bietet eine inerte Zerstäuber kammer für HF-aufgeschlossene Proben an, die auch für Proben mit hohem Matrixanteil ideal ist. Die inerte Zerstäuber kammer ist zwar teurer als die standardmäßige Twister-Zerstäuber kammer aus Glas, aber sie zeichnet sich durch eine höhere Stabilität und weniger Verstopfungen bei Proben mit hohem Matrixanteil aus. Außerdem zerbricht sie nicht, wenn sie bei der Reinigung herunterfällt.
- Verwenden Sie eine Zerstäuber kammer, die für Proben mit hoher Salzfracht ausgelegt ist; wir empfehlen [Mira Mist](#).
- Verwenden Sie Schläuche für peristaltische Pumpen mit einem kleineren Durchmesser, schwarz/schwarze Schläuche für die Probe und orange/grüne Schläuche für den internen Standard.
- Eingeschlossene Gase können im Zerstäuber austreten und zu unzuverlässigen Ergebnissen führen. Verwenden Sie im Rahmen Ihrer Probenvorbereitung ein Verfahren zur Probenentgasung, z. B. Ultraschall oder Vorheizen.
- Stellen Sie sicher, dass die Temperatur des Wasserkühlsystems konstant innerhalb von ± 1 °C liegt. Die Umgebungstemperatur im Labor darf ebenfalls nicht variieren. Dies ist besonders dann von Bedeutung, wenn Sie Elemente in sehr niedrigen Konzentrationen (< 1 ppm) messen.

Ungenau (erhöhte) Ergebnisse bei einigen Elementen, z. B. Na und K

Anzeichen

Die Gegenwart vieler Lithium- und anderer Metallionen im Plasma kann die Analyse leicht ionisierbarer Elemente – im Allgemeinen Elemente der Gruppen I und II wie Na, K, Mg und Ca – beeinträchtigen und zu falsch-hohen Ergebnissen führen.

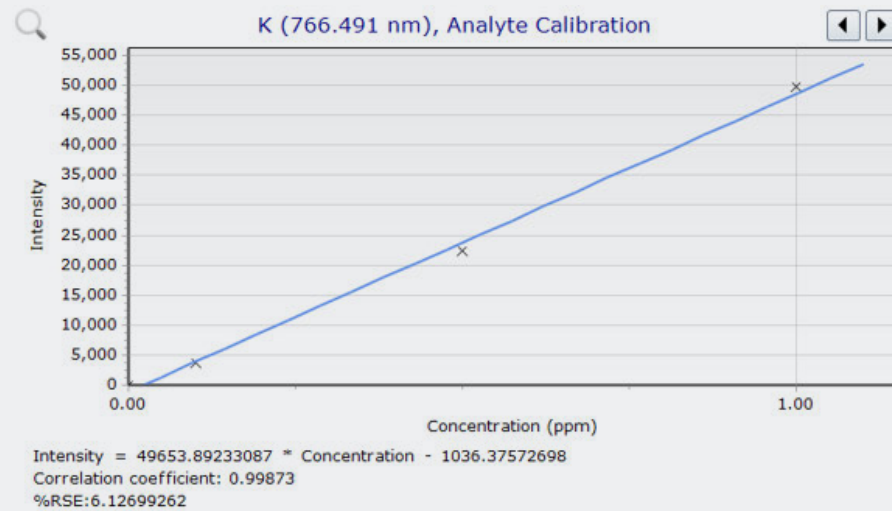
Lösungen

Um Störungen leicht ionisierbarer Elemente zu minimieren oder zu beseitigen, können die folgenden Methoden angewendet werden, die sich in ihrem Komplexitätsgrad und ihren Kosten unterscheiden:

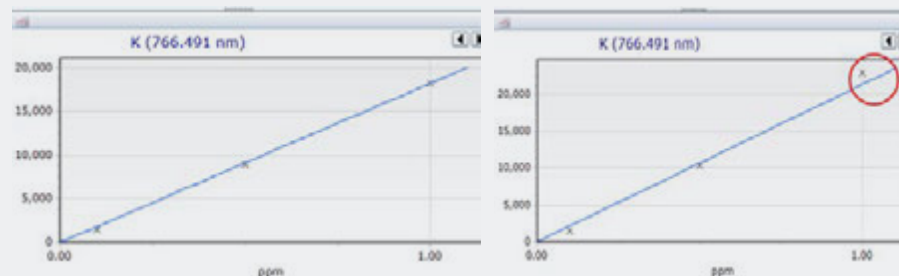
- Arbeiten Sie mit radialer Plasmabeobachtung. Messungen mit radialer Beobachtung bieten nicht die Empfindlichkeit, die für die Analyse von Spurenelementen benötigt wird. Wenn also leicht ionisierbare Elemente in Spurenkonzentrationen vorhanden sind, hat die radiale Beobachtung einen Einfluss auf die Nachweisgrenzen.

- Die Plasmabedingungen können im Rahmen der Methodenentwicklung optimiert werden, um die Analyse leicht ionisierbarer Elemente zu verbessern.
- Um die Störung leicht ionisierbarer Elemente auf ein Minimum zu reduzieren, können zur Erstellung der Kalibrierungskurve auch matrixangepasste Standards verwendet werden. Es kann sich jedoch als schwierig erweisen, Standards mit einer Matrix zu erhalten, wie sie in Batterien vorkommt.
- Es kann auch ein Ionisationspuffer wie Cäsium verwendet werden, der die Genauigkeit der zu analysierenden Elemente verbessert. Die Verwendung eines Ionisationspuffers kann jedoch zu einer Veränderung der Emissionswellenlänge und einem erhöhten Verschleiß der Komponenten zur Probenzufuhr führen.
- Zur Überwindung von Störungen leicht ionisierbarer Elemente wird die Standardadditionsmethode empfohlen. Dies gilt insbesondere, wenn ein interner Standard aufgrund von Störungen nicht verwendet werden kann. Standardadditionen werden häufig verwendet, um bei einer Messung Matrixeffekte zu eliminieren. Dies beruht auf der Annahme, dass die Matrix alle Lösungen gleichermaßen beeinflusst. Die Verwendung von Standardadditionen als Kalibrierungsmethode ermöglicht außerdem die axiale Messung von Na und K. Auf diese Weise können alle Elemente mit demselben Plasmabeobachtungsmodus und mit optimaler Empfindlichkeit gemessen werden. Die Standardadditionsmethode kann sich als zeitaufwendig erweisen, da für die Analyse matrixangepasste Standards hergestellt werden müssen.
- Es kann ein interner Standard verwendet werden, um Variationen zwischen der Matrix von Kalibrierungsstandards und der von Proben zu korrigieren. Durch die Verwendung eines internen Standards muss bei der Messung komplexer Proben, wie sie normalerweise bei der Analyse von Lithium-Ionen-Akkumulatoren vorkommen, keine Matrixanpassung mehr vorgenommen werden. Verwenden Sie bei der Auswahl eines internen Standards ein Element, das in der Probe nicht vorkommt, keine Interferenzen mit den Elementen in der Probe aufweist und chemisch mit der Probe kompatibel ist. Allen analytischen Lösungen (Blindproben, Kalibrierungsstandards und Proben) sollte die gleiche Konzentration des internen Standards zugesetzt werden. Der einfachste Weg, um sicherzustellen, dass während der Analyse die gleiche Konzentration vorhanden ist, besteht darin, sie online mit der peristaltischen Pumpe des ICP-OES zum Probenstrom zuzugeben. Die Emissionsintensität, die für das Element des internen Standards in der Blindprobe gemessen wurde, wird mit der Intensität des Elements des internen Standards in der Probe verglichen. Die Intensität der Elemente, die gemessen werden sollen, kann dann anhand des Verhältnisses der beiden internen Standardmessungen um den Einfluss der Probenmatrix korrigiert werden. Dies ist auch eine wirksame Methode, um den Einfluss eventuell vorhandener leicht ionisierbarer Elemente zu korrigieren.

Praktisches Beispiel für den Umgang mit einer schlechten Linearität bei Kalium



Problem: Die Kalibrierungskurve für K entsprach nicht den Anforderungen an die Linearität von 0,999; stattdessen betrug der Korrelationskoeffizient 0,99873. Da eine Multielement-Kalibrierstandardlösung verwendet wurde, war dies wahrscheinlich auf den „EIE-Effekt“ zurückzuführen, also die Beeinflussung der K-Messungen durch leicht ionisierbare Elemente (EIE). Bestätigt wurde dies durch den Vergleich der Kalibrierungskurve eines Einzelelement-Kaliumstandards mit der eines Multielement-Kalibrierstandards (siehe Abbildungen unten). Der Einzelelement-Kalibrierstandard weist einen Korrelationskoeffizienten von 0,99982 und der Multielement-Kalibrierstandard von 0,99860 auf.



Die Kalibrierungskurve des Multielement-Kalibrierstandards (rechts) ist bei den höchsten Konzentrationen nicht linear (rot eingekreist). Dagegen ist der Einzelelement-Kalibrierstandard (links) bei allen Konzentrationen linear.

Lösung: Es wurden vier verschiedene Methoden zur Beseitigung des EIE-Effekts getestet:

- Radiale Plasmabeobachtung.
- Verwendung eines internen Standards (200 ppm Rb).
- Verwendung eines Ionisationspuffers (axiale Beobachtung und Puffer mit 1000 ppm Cs).
- Methodenoptimierung mit axialer Beobachtung (Plasmaflussrate 12 l/min, Hilfsgas-Flussrate 1 l/min, HF-Leistung 0,9 kW, Zerstäuber-Flussrate 1,2 l/min).

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Methode	Korrelationskoeffizient	Anmerkungen
Radiale Beobachtung	0,99973	Gute Linearität, aber niedriges Signal-Untergrund-Verhältnis (SRBR), was sich negativ auf die Nachweisgrenze auswirkt.
Interner Standard	0,99998	Hervorragende Ergebnisse und einfache Einrichtung, aber zusätzliche Kosten für den Rb-Standard bei der Analyse. Verbessert auch die Messung anderer Elemente (Na und Li) und liefert qualitativ hochwertigere Daten bei realen Proben, die normalerweise eine komplexe Matrix aufweisen.
Ionisationspuffer und axiale Beobachtung	0,99983	Gute Linearität, aber zusätzliche Kosten für die Cs-Lösung bei der Analyse.
Methodenoptimierung der axialen Beobachtung	0,99922	Gute Linearität, aber es müssen unterschiedliche Einstellungen für die verschiedenen Elemente festgelegt werden, z. B. ein kühleres Plasma für K und andere Elemente der Gruppe I, aber ein heißes Plasma für As, Cd und andere Elemente.

Die empfohlene Lösung – die Verwendung eines internen Standards – lässt sich leicht automatisieren, indem Sie ein Y-Verbindungsstück verwenden, um die interne Standardlösung in den Fluss jeder Lösung einzubringen (siehe Abbildung). Alternativ kann auch ein Schaltventil wie das Agilent AVS 7 verwendet werden.



Hohe Untergrundsignale

Die Proben von Batteriematerialien weisen häufig ein hohes Untergrundsignal auf. Die Matrix kann von Probe zu Probe variieren, was die manuelle Auswahl der Punkte zur Untergrundkorrektur zu einer komplexen Aufgabe macht. Es wird eine schnelle, einfache und genaue Methode zur Untergrundkorrektur benötigt, die von der Probenmatrix unabhängig ist.

Anzeichen

Die komplexen Untergrundsignale, die auf die Matrix der Batteriematerialien zurückzuführen sind, müssen bei der Bestimmung des endgültigen Probenergebnisses berücksichtigt werden. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, ist der Emissionspeak (C) aufgrund der schrägen Basislinie, die durch starke Breitbandemissionen in der Probenmatrix verursacht wird, zu hoch. Dies würde zu einem ungenauen Ergebnis führen, das höher ist als der tatsächlich in der Probe vorhandene Wert.

Lösungen

Es kann eine Technik der Basislinienkorrektur verwendet werden, etwa die automatische Untergrundkorrektur (FBC) von Agilent, um die Effekte der schrägen Basislinie zu eliminieren. Die Agilent Funktion zur automatischen Untergrundkorrektur verbessert nicht nur die Genauigkeit der Daten, sondern auch die Nachweisgrenzen. Außerdem vermeidet sie eine Überkorrektur, die bei einer Off-Peak-Untergrundkorrektur häufig vorkommt.

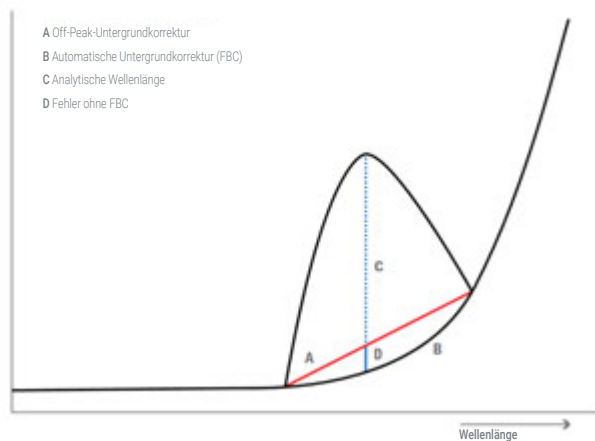


Abbildung 1. Untergrundkorrektur

Probleme bei der Platzierung von Untergrundmarkierungen

Batteriekomponenten enthalten häufig verschiedene Elemente in unterschiedlichen Mengen. Diese Kombination aus hohen Konzentrationen einiger Elemente mit niedrigen Konzentrationen anderer Elemente kann zu komplexen Untergrundsignalen führen. Untergrundemissionen bei Wellenlängen, die nicht von Analyten herrühren, können sich direkt neben Analyt-Wellenlängen befinden, die verwendet werden sollen. Dies kann eine genaue Bestimmung des Untergrunds für ihre Analyse erschweren und somit zu fehlerhaften Ergebnissen führen.

Anzeichen

Komplexe Untergrundsignale müssen korrigiert werden, um genaue Ergebnisse zu gewährleisten. In Abbildung 2 ist der Emissionspeak bei 213,618 nm für Phosphor (P) von höheren Peaks anderer Elemente umgeben. Es lässt sich nur schwer bestimmen, wo die Markierungen des Untergrundpeaks platziert werden sollen, was zu ungenauen Ergebnissen für P führt.

Lösungen

Wenden Sie eine Basislinienkorrektur wie die automatische Untergrundkorrektur (FBC) von Agilent an, die den Untergrund in komplexen Proben mithilfe eines mathematischen Algorithmus automatisch korrigiert. FBC beseitigt die Ungenauigkeit und die Fehler, die mit der manuellen Platzierung von Untergrundpeak-Markierungen verbunden sind, und verbessert so die Datengenauigkeit und die Nachweisgrenzen.

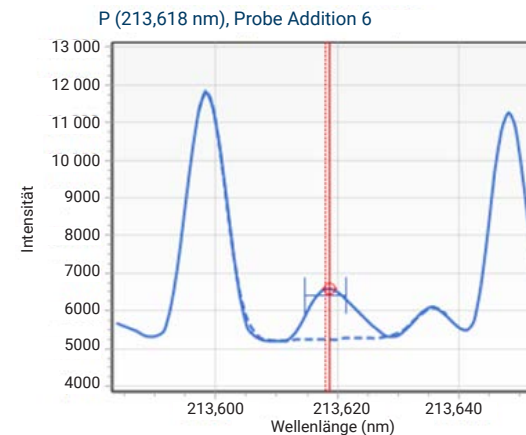


Abbildung 2. Spektrum von P 213,618 nm eines Batteriekathodenmaterials mit automatischer Untergrundkorrektur, die beim Vorliegen eines komplexen, schrägen Untergrunds eine genaue Korrektur gewährleistet

Häufiger Austausch von Komponenten zur Probenzufuhr

Der häufige Austausch von ICP-OES-Fackeln, -Zerstäubern, -Pumpenschläuchen usw. ist zeitaufwendig und teuer. Wichtig ist, dass für jede Analyse die richtigen Komponenten ausgewählt werden.

Anzeichen

Lithium ist erwiesenermaßen schädlich für Plasmafackeln. Wenn Sie die Fackel häufig austauschen müssen, liegt das wahrscheinlich an den Auswirkungen des Lithiums aus der Probe.

Wenn Sie zum Aufschluss der Proben Flusssäure verwenden, werden alle aus Glas bestehenden Komponenten zur Probenzufuhr angegriffen, was zu einer drastischen Verringerung der Leistung führt und einen vorzeitigen Austausch erforderlich macht.

Die Messung von Elektrolyten, die organische Chemikalien enthalten, kann herkömmliche Pumpenschläuche beschädigen. Durch den Angriff des Schlauchs wird dieser hart, dehnt sich aus und verliert an Elastizität. Da sich die Effizienz der Schläuche beim Pumpen mit der Zeit verändert, stellen Sie während der Analyse u. U. eine unzureichende Präzision der Ergebnisse und möglicherweise eine Drift der Messungen fest.

Lösungen

Verwenden Sie bei der Analyse von Lithium anstelle einer einteiligen Fackel eine vollständig zerlegbare Fackel. Letztere ermöglicht es, anstelle der gesamten Fackel nur die beschädigten Komponenten auszutauschen. Montieren Sie eine äußere Fackelkomponente zur radialen Beobachtung an die zerlegbare Fackel. Das kürzere Außenrohr hält unter diesen Bedingungen länger.



Abbildung 3. Verwenden Sie eine vollständig zerlegbare Fackel, wenn Sie lithiumreiche Matrices analysieren. Sie ermöglicht es, nur die Komponenten auszutauschen, die durch das Lithium beschädigt wurden.

Verwenden Sie ein inertes Probenzuführungsset, wenn Sie Flusssäure (HF) für den Aufschluss verwenden. Dieses Kit besteht aus flusssäurebeständigen Materialien, die eine hohe Leistung und lange Lebensdauer der Komponenten gewährleisten.



Abbildung 4. Die inerte Zerstäuberbox und der OneNeb Zerstäuber von Agilent sind ideal für die Analyse von Proben, die mit HF aufgeschlossen wurden.

Standardmäßige Pumpenschläuche sind für die Analyse der meisten Batteriekomponenten ausreichend. Sie sollten jedoch trotzdem Schläuche verwenden, die bei der Analyse von Elektrolyten mit organischen Chemikalien kompatibel sind. Flexible Lösemittelschläuche von Agilent (SolvaFlex) sind für organische Lösemittel geeignet.

Durch die Installation eines Schaltventils im ICP-OES-Gerät wird die Zeit verkürzt, in der die Komponenten zur Probenzufuhr mit aggressiven Lösungen in Kontakt kommen, was die Lebensdauer der Komponenten verlängert und die Kosten senkt. Ein Schaltventil verbessert außerdem den Probendurchsatz, indem es die Zeit von Probe zu Probe verkürzt.

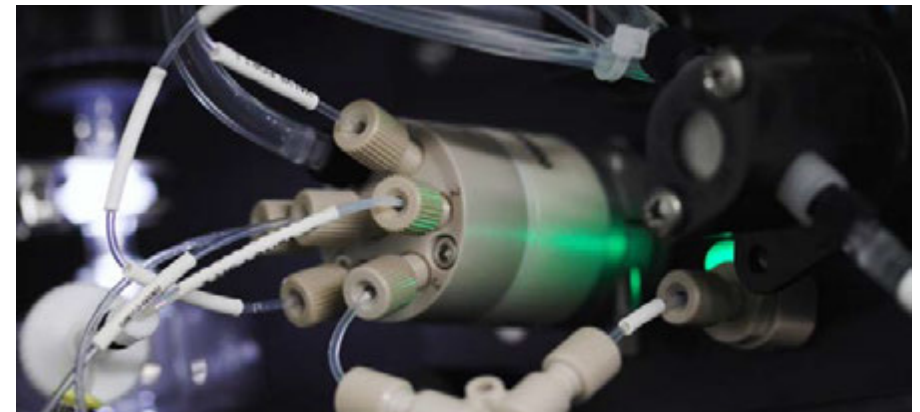


Abbildung 5. Das Schaltventil AVS 7 verkürzt die Zeit, in der die Komponenten zur Probenzufuhr mit korrosiven Lösungen in Berührung kommen.

Unzureichende Messgenauigkeit

Es gibt mehrere mögliche Ursachen für ungenaue ICP-OES-Messungen, darunter:

- Spektrale Störungen
- Kontamination
- Matrixeffekte
- Probleme bei der Kalibrierung

Anzeichen

Es werden falsche Ergebnisse für Elemente mit bekannten Konzentrationen erhalten.

Lösungen

Derzeit gibt es nur sehr wenige zertifizierte Referenzmaterialien (CRM) für die Lithiumbatterieindustrie. CRM sind repräsentative Proben eines bestimmten Typs, z. B. Lithiumerz, die mit zertifizierten Konzentrationswerten für die im CRM enthaltenen Elemente bereitgestellt werden. Ein CRM dient dazu, die Genauigkeit einer Methode zu überprüfen, indem das CRM in einer Probencharge gemessen wird und die erhaltenen Ergebnisse dann mit den zertifizierten Werten verglichen werden. Wenn es kein für Ihre Probe repräsentatives CRM gibt, überprüfen Sie die Genauigkeit einer Methode durch das Versetzen der Proben mit Analyt („Spiken“). Wenn Sie eine Probe, der eine bekannte Menge eines Elements zugesetzt wurde, mit der gleichen Probe ohne Zusatz vergleichen, ist der Konzentrationsunterschied auf die zugesetzte Menge zurückzuführen.

Spektrale Störungen

Eine in allen ICP-OES-Analysen besonders problematische Fehlerquelle sind unerwartete spektrale Störungen.

Im Wellenlängenbereich des UV-Vis-Spektrums gibt es zehntausende Emissionslinien der Elemente. Manchmal treten Emissionen von verschiedenen Elementen in der Probe bei Wellenlängen auf, die sehr nahe beieinander liegen (siehe Abbildung 6).

Ein Element, von dem Sie entweder nicht wussten, dass es vorhanden ist, oder das in einer hohen Konzentration vorliegt, kann beim interessierenden Analyten zu einem zu hohen und damit fehlerhaftem Ergebnis führen, wenn sich seine Emissionslinie mit der für die Messung verwendeten Emissionslinie überschneidet (siehe Abbildung 7).

In einer solchen Situation kann auch Agilent IntelliQuant Screening nützlich sein. Mit dieser Funktion können Sie ein schnelles Proben-Screening durchführen, um zu ermitteln, welche Elemente in der Probe vorliegen und in welchen Verhältnissen. Sie können dann durch die Auswahl einer anderen Wellenlänge Ihre Methode anpassen. Wenn keine alternative Wellenlänge zur Verfügung steht, können Algorithmen zur Interferenzkorrektur angewendet werden, um Störungen durch spektrale Überlappung zu beseitigen.

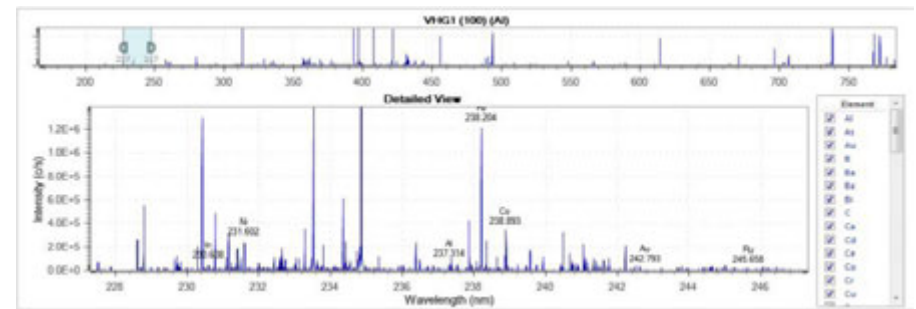


Abbildung 6. Im Wellenlängenbereich des UV-Vis-Spektrums (ungefähr 160 bis 450 nm) gibt es zehntausende Emissionslinien der Elemente. In dieser Abbildung sind nur die Emissionslinien in einem 25-nm-Bereich von 225 nm bis 250 nm dargestellt.

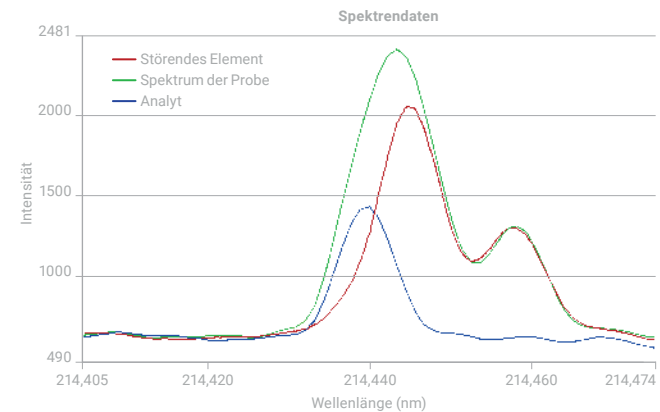


Abbildung 7. Diese Abbildung verdeutlicht, wie spektrale Störungen entstehen. Der relevante Analyt (blaue Linie) hat eine Emissionslinie, die sehr nahe bei der eines anderen Elements (rote Linie) liegt. Das kombinierte Signal (grün dargestellt) wird als die Emission des Analyten gemessen.

Kontamination

Kontaminationen können zu ungenauen Ergebnissen führen. Dies tritt in der Regel bei Elementen auf, die in sehr geringen Konzentrationen vorliegen. Kontaminationen können durch ungeeignete Arbeitsweisen im Labor verursacht werden, z. B. durch nicht fachgerecht gereinigte Glasteile. Auch eine zuvor analysierte Probe kann durch die Verschleppung von stark adsorbierenden oder „klebrigen“ Elementen wie Bor, Molybdän oder Wolfram eine Kontamination verursachen. Diese Elemente adsorbieren an den Komponenten des Probenaufgabesystems. Und dies kann zu fehlerhaften Ergebnissen bei den nachfolgenden Proben führen.

Kalibrierung

Bei der Messung von Proben von Batteriekomponenten kann die Kalibrierung eine bedeutende Quelle von Fehlern in den Ergebnissen darstellen. Dass Ihre Kalibrierungskurve linear ist, bedeutet keineswegs, dass Ihre Ergebnisse auch genau sind. Wechselwirkungen zwischen Elementen und anderen Matrixkomponenten können die Genauigkeit der Ergebnisse beeinträchtigen. Der einfachste Ansatz zur Verbesserung der Kalibrierungsgenauigkeit ist die Verwendung interner Standards (ISTD). In der Methode auf Seite 10 finden Sie ein Beispiel für die Verwendung interner Standards für die Kalibrierung.

Manuelle Probennahme

Jede Probe von Hand in das Gerät aufzugeben, kann zu Fehlern führen und die Produktivität verringern. Möglicherweise nimmt der Bediener die falsche Probe oder spült zwischen den Proben nicht lange genug. Durch die Automatisierung der Probenpräsentation mithilfe eines Probengebers wird das Risiko von Fehlern reduziert. Ein automatischer Probengeber, der in Verbindung mit einem Schaltventil verwendet wird, verkürzt die Zeit von Probe zu Probe. Auf diese Weise können Sie möglichst viele Proben in einem gegebenen Zeitraum analysieren. Außerdem ermöglicht dies, Proben zu messen, ohne dass ein Bediener beim Gerät anwesend sein muss, sodass der betreffende Mitarbeiter für andere Tätigkeiten im Labor zur Verfügung steht.

Metallgehalt in verschiedenen Arten von Lithiumbatterien/-akkumulatoren

Art der Batterie	Metalle in der Batterie	Ni-Gehalt	Co-Gehalt	Mn-Gehalt	Li-Gehalt	Seltene Erden
Nickel-Metallhydrid-(NiMH)-Akkumulator	Ni, Co	35 %	4 %	1 %	–	8 %
Lithium-Kobalt-Akkumulator	Li, Co	–	18 %	–	2 %	–
Lithium-Eisenphosphat-Akkumulator	Li	–	–	–	1,1 %	–
Lithium-Mangan-Akkumulator	Li, Mn	–	–	10,7 %	1,4 %	–
Ternäre Batterie	Li, Ni, Mn, Co	12 %	5 %	7 %	1,2 %	–

Richtlinien und Normen für Batterien und Batteriematerialien



Es gibt mehrere Aufsichtsbehörden, die an Richtlinien und Normen für Batterien und Batteriematerialien arbeiten. Dazu gehören IEC, ISO und SAC (nationale chinesische Normen). Es gibt auch Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheitsrichtlinien, die für die Fertigung, Verwendung und Entsorgung von Batterien von Bedeutung sind.

Einige Beispiele für existierende Richtlinien und Normen:

IEC

- IEC SC 21A Sekundärzellen und -batterien, die alkalische oder andere nicht-saure Elektrolyte enthalten.
- IEC TC 35 Primärzellen und -batterien.
- IEC TC 21 und TC 69 Sekundärzellen und -batterien.
- IEC 62660 Lithium-Ionen-Sekundärzellen für den Antrieb von Elektrostraßenfahrzeugen.

ISO

- ISO TC 333 Lithium.
- ISO TC 22/SC37 Elektrisch angetriebene Fahrzeuge.
- ISO TC 79 Leichtmetalle und ihre Legierungen.
- ISO TC 82 Bergbau.
- ISO TC 188 Kleine Wasserfahrzeuge.

EU

- Batterieverordnung (EU) Nr. 2019/1020 (in Kraft seit 1. Januar 2022), die ab 1. Juli 2023 die EU-Batterierichtlinie 2006/66/EG ersetzt.
- $Hg \leq 0,1 \%$ und $Cd \leq 0,01 \%$ (bezogen auf die homogenen Materialien) in Fahrzeugbatterien; $Hg \leq 0,0005 \%$ und $Cd \leq 0,002 \%$ (bezogen auf die einzelnen Zellen) in anderen Batterien.
- Verbotene/ingeschränkte Substanzen in Anhang XVII der REACH-Verordnung.

ISO-Normen zur Prüfung von Batterierohstoffen

Analyten	Probenmatrix	Norm	Titel der Norm	Analyseverfahren	Status
Gehalt von Metallionen	Lithiumhexafluorophosphat	ISO/WD 10655	Methods for analysis of lithium hexafluorophosphate – Determination of metal ions content by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES).	ICP-OES	Arbeitsentwurf (WD), Studie gestartet
Al, B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S und Zn	Lithium carbonate	ISO/AWI 11757	Lithium carbonate – Determination of elemental impurities by ICP-OES	ICP-OES	Neues Projekt, das im TC/SC-Arbeitsprogramm registriert ist
Verunreinigungen	Lithiumchlorid	ISO/AWI 16398	Lithium chloride – Determination of impurities – ICP-OES method	ICP-OES	
Verunreinigungen	Lithiumhydroxid-Monohydrat	ISO/AWI 16423	Lithium hydroxide monohydrate – Determination of impurities – ICP-OES method	ICP-OES	
Chemische Analyse	NMC	ISO/AWI 12467-1	Chemical analysis of lithium composite oxides – Part 1: Determination of main components		
Verunreinigungen	Lithiumcarbonat	ISO/AWI 12386	Lithium carbonate – Determination of metallic magnetic impurities by ICP-OES	ICP-OES	

Chinesische Normen für Materialien von Li-Batterien

In China gibt es derzeit die größte Anzahl von Standardmethoden für Lithiumbatterien (siehe folgende Tabelle).

Proben	Spezifikation	Norm	Titel der Norm	Analyseverfahren
Materialien für Graphitkathoden	Fe, Na, Cr, Cu, Ni, Al, Mo, S (< 5~50 ppm); magnetische Substanz (Fe+Cr+Ni+Zn+Co) < 0,1 ppm; Cd, Pb, Hg, Cr ^{VI} , PBB, PBDE (jeweils < 5 ppm); F-, Cl-, Br-, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ (< 10~50 ppm), Aceton, Isopropanol, Toluol, Ethylbenzol, Xylen, Benzol, Ethanol (jeweils < 1 ppm)	GB/T 24533-2019	Graphite negative electrode materials for lithium ion battery	ICP-OES für Fe, Na, Cr, Cu, Ni, Al, Mo, Co, Zn, S und magnetische Substanz (Fe+Co+Cr+Ni+Zn); ICP, AAS, ICP-MS für Cd, Pb, Hg; GC-MS für PBB, PBDE; UV für Cr ⁶⁺ ; GC, GC-MS für VOC; IC für Anionen.
Lithium-Titanoxid und seine Kohlenstoff-Verbundmaterialien für Anoden	Li, Fe, magnetisches Material (Fe+Cr+Ni), Cd, Pb, Hg, Cr ⁶⁺ , Cl-, SO ₄ ²⁻	GB/T 30836-2014	Lithium titanium oxide and its carbon composite anode materials for lithium ion battery	ICP-OES für Li, Fe; ICP-OES, AAS oder ICP-MS für Cd, Pb, Hg; UV für Cr ⁶⁺
Lithiumeisenphosphat-Kohlenstoff-Verbundmaterialien für Kathoden	Li, Fe, P, Fe-Ionen-Dissolutionsrate; Cd, Pb, Hg, Cr ⁶⁺	GB/T 30835-2014	Lithium iron phosphate-carbon composite cathode materials for lithium ion battery	ICP-OES für Li, Fe-Ionen-Dissolutionsrate; ICP-OES, AAS oder ICP-MS für Cd, Pb; CVAAS für Hg; UV für Cr ⁶⁺
Lithiumhexafluorophosphat	Al, Fe, K, Ca, Cd, Cr, Cu, Hg, Mg, Ni, Pb, Zn, As, Cl jeweils ≤ 1 ppm; Na ≤ 2 ppm; SO ₂ ≤ 5 ppm	HG/T 4067-2015	Cell liquor of lithium hexafluorophosphate	ICP-OES für Metalle
Lithiumhydroxid-Monohydrat	Na, K, Fe, Ca, Cu, Mg, Mn, Si, B, Cl-, SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻	GB/T26008-2020	Battery grade lithium hydroxide monohydrate	ICP-OES für Na, K, Fe, Ca, Cu, Mg, Mn, B; UV/Vis für Si, Cl-, SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻
Nickel cobalt manganese composite hydroxide	Ni, Co, Mn, Ca, Cu, Fe, Mn, Na, Zn, Pb, Al, SO ₄ ²⁻	GB/T 26300-2020	Nickel cobalt manganese composite hydroxide	ICP für Ni, Co, Mn, Fe, Ca, Mg, Cu, Zn, Al, Na; As für Ni+Co+Mn, Pb und SO ₄ ²⁻ ; Verwendung der Methode, die zwischen Käufer und Verkäufer vereinbart wurde
Lithium cobalt oxide	Co, Li, K, Na, Ca, Fe, Cu, Cr, Cd, Pb	GB/T 20252-2014	Lithium cobalt oxide	ICP-OES (siehe GB/T 23367)
Lithium nickel oxide	Ni, Co, Li, K, Fe, Na, Ca, Cu, Cr	GB/T 26031-2010	Lithium nickel oxide	Verwendung der Methode, die zwischen Käufer und Verkäufer vereinbart wurde
Lithium carbonate	Na, Fe, Ca, Mg, Cl-, SO ₄ ²⁻	GB/T 11075-2013	Lithium carbonate	Siehe GB/T11064
Lithium-Nickel-Kobalt-Manganoxid	Ni, Co, Mn, Li, Na, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Si, Cl-, SO ₄ ²⁻	YS/T 798-2012	Lithium nickel cobalt manganese oxide	Verwendung der Methode, die zwischen Käufer und Verkäufer vereinbart wurde
Lithium manganese oxide	Mn, Li, K, Na, Ca, Fe, Cu, S, magnetische Substanzen	YS/T 677-2016	Lithium manganese oxide	Verwendung der Methode, die zwischen Käufer und Verkäufer vereinbart wurde
Lithium carbonate	Na, Mg, Ca, K, Fe, Zn, Cu, Pb, Si, Al, Mn, Ni, Cl-, SO ₄ ²⁻	YS/T 582-2013	Battery grade lithium carbonate	Siehe GB/T 11064 für Produktzusammensetzungen; siehe IEC 62321 für Gefahrstoffe; ICP-OES für magnetische Substanzen
Lithiumchlorid	Na, K, Ca, Fe, Ba, Mg, Cu, SO ₄ ²⁻	YS/T 744-2010	Battery grade anhydrous lithium chloride	Siehe GB/T 11064 oder Verwendung der Methode, die zwischen Käufer und Verkäufer vereinbart wurde
Lithiumdihydrogenphosphat	Na, K, Ca, Fe, Pb, Cl-, SO ₄ ²⁻	YS/T 967-2014	Battery grade lithium dihydrogen phosphate	Verwendung der Methode, die zwischen Käufer und Verkäufer vereinbart wurde
Lithiumoxid	Li ₂ CO ₃ , Ca, Na, Mg, Cu, Cr, Si, Zn, Ni, Fe	YS/T 968-2014	Battery grade lithium oxide	Verwendung der Methode des Lieferanten. Zur Schlichtung: Verwendung der Methode, die zwischen Käufer und Verkäufer vereinbart wurde.
Lithiumfluorid	Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Pb, Ni, Cu, Si, Cl-, SO ₄ ²⁻	YS/T 661-2016	Battery grade lithium fluoride	Siehe GB/T 22660
Schadstoffemission	15 Spezifikationen für Abwasser; 12 Spezifikationen für Luft	GB 30484-2013	Emission standard of pollutants for battery industry	ICP-OES, ICP-MS, FAAS, GFAA, GC, UV/Vis, IC

Lösungen von Agilent für die Lithiumbatterieindustrie



5800 ICP-OES



7850 ICP-MS



Cary 60 UV-Vis



Cary 630 FTIR



8890 GC



990 Micro GC



6545 LC/Q-TOF

Weitere Informationen:

www.agilent.com/chem/5800icpoes

Online-Store:

www.agilent.com/chem/store

Antworten auf technische Fragen und Zugriff auf
Ressourcen finden Sie in der Agilent Community:

community.agilent.com

Deutschland

0800 603 1000

CustomerCare_Germany@agilent.com

Europa

info_agilent@agilent.com

Asien und Pazifik

inquiry_lsca@agilent.com

DE44039542

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2023
Veröffentlicht in den USA, 4. Januar 2023
5994-5489DEE

