

# Guía práctica para el análisis elemental de los materiales de las baterías de iones de litio mediante ICP-OES



# Índice

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Ciclo de vida útil de los materiales de las baterías de iones de litio</b>     | <b>3</b>  |
| Medidas del análisis elemental en cada fase                                       | 3         |
| Análisis elemental durante la extracción de recursos                              | 4         |
| Análisis elemental durante la fabricación de baterías                             | 4         |
| Análisis elemental durante el reciclaje   | 5         |
| <b>Problemas que presenta el análisis</b>   | <b>6</b>  |
| <b>Problemas habituales del análisis y cómo solucionarlos</b>                     | <b>7</b>  |
| Obstrucciones del nebulizador   | 7         |
| Deficiente estabilidad en las medidas   | 8         |
| Resultados imprecisos (más elevados) de ciertos elementos, como Na y K            | 9         |
| Ejemplo práctico de cómo gestionar una deficiente linealidad del potasio          | 10        |
| Señales de fondo elevadas   | 11        |
| Dificultad a la hora de colocar los marcadores del fondo                          | 11        |
| Componentes de introducción de muestras que requieren reemplazos frecuentes       | 12        |
| Deficiente exactitud de la medida   | 13        |
| <b>Normativas y estándares en materia de baterías y de materiales de baterías</b> | <b>15</b> |
| Normas ISO sobre las pruebas en materias primas para baterías                     | 16        |
| Normativas chinas sobre los materiales de las baterías de litio                   | 17        |
| <b>Soluciones Agilent para el sector de las baterías de litio</b>                 | <b>18</b> |



# Ciclo de vida útil de los materiales de las baterías de iones de litio

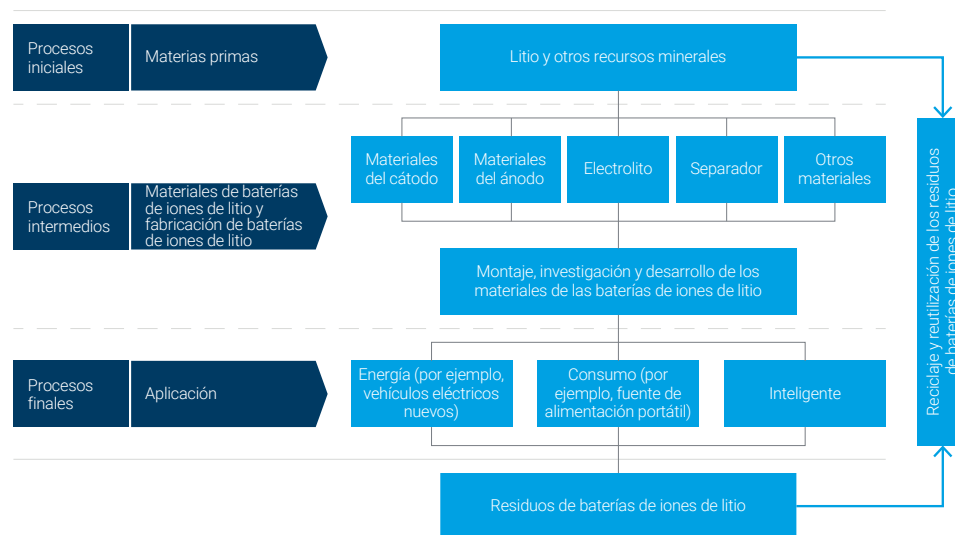


## Medidas del análisis elemental en cada fase

En el sector de las baterías de litio es imprescindible el análisis de la composición elemental de los materiales durante toda la cadena de valor:

- Extracción de litio y otros minerales: identificación y cuantificación de los elementos que se encuentran presentes en las menas y las salmueras, así como de las impurezas metálicas y magnéticas del proceso de refinación.
- Investigación y desarrollo de las baterías de litio: estudio de las interacciones entre componentes, estudio del impacto de los distintos elementos de las baterías para aumentar su nivel de seguridad, rendimiento, vida útil, densidad de potencia y densidad energética, medida de elementos en productos de descomposición.
- Control de calidad en la fabricación de las baterías de litio: Medida de impurezas en los materiales del ánodo, cátodo y electrolitos, control de los elementos restringidos como el plomo, el mercurio y el cromo.
- Monitorización medioambiental de la fabricación: garantía de que los vertidos de las fábricas cumplan los límites regulados.
- Reciclaje de las baterías de litio y recuperación de los elementos metálicos valiosos (Ni, Co, Mn, Li, etc.).

## Sector de las baterías de iones de litio



## Análisis elemental durante la extracción de recursos

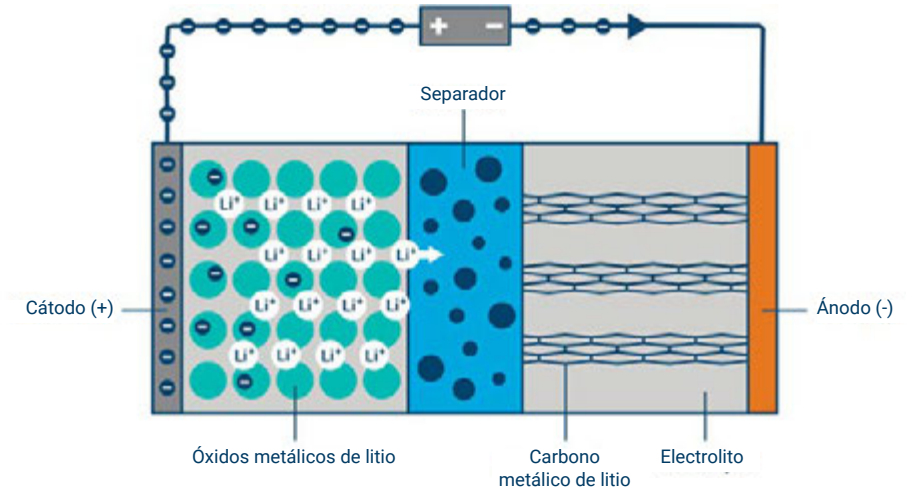
Los fabricantes de baterías exigen el suministro de materias primas con cada vez mayor pureza. Los proveedores de litio y de sus compuestos deben determinar el contenido de algunos elementos esenciales que se encuentran presentes en las menas o en las salmueras antes de la extracción para poder gestionar el proceso de extracción y la calidad del producto final.

El análisis elemental de este tipo de muestras es complejo para las técnicas analíticas basadas en ICP. Las muestras habitualmente presentan un alto contenido de sólidos disueltos totales (TDS) y una elevada densidad en las soluciones y suelen contener algas o partículas sin disolver en las muestras de salmuera. Las matrices de estas muestras se podrían depositar en el sistema de introducción de muestras o inactivar el plasma, lo que en última instancia repercute en la estabilidad a largo plazo de las medidas. Las muestras de mena o salmuera tienden a contener cantidades desconocidas de una amplia variedad de elementos. Las composiciones desconocidas pueden provocar interferencias espectrales y físicas, que a su vez influyen en la exactitud de las medidas.

## Análisis elemental durante la fabricación de baterías

Una batería de iones de litio está formada por cuatro componentes básicos:

- Materiales del cátodo: entre ellos se encuentra una variedad de materiales, como los fosfatos de hierro y litio, el litio, el níquel, el manganeso, el cobalto, etc. El rendimiento de los materiales del cátodo influye en la densidad de la batería, su seguridad y su ciclo de vida.
- Materiales del ánodo: entre ellos figuran los metales, los óxidos metálicos, las sustancias inorgánicas no metálicas (como el carbono y el silicio). El rendimiento de los materiales del ánodo contribuye en gran medida a la densidad energética de la batería.
- Materiales separadores: habitualmente son membranas elaboradas con materiales orgánicos como el polipropileno y el polietileno. Los materiales separadores pueden repercutir en la capacidad, el rendimiento de ciclo, la densidad de la corriente y otras propiedades eléctricas.
- Electrolitos: contienen disolventes orgánicos de alta pureza, sales de litio electrolíticas y aditivos. El rendimiento de los materiales de los electrolitos influye en la seguridad de la batería.



Una batería de iones de litio está formada por un cátodo, un ánodo, un electrolito y un separador. Cuando la batería se está cargando, los electrones viajan del cátodo al ánodo. El flujo se invierte cuando la batería se está descargando.

Los fabricantes de baterías habitualmente miden las impurezas y la composición elemental de los siguientes componentes:

- Electrolito
- Materiales de ánodos de grafito
- Materiales del cátodo

También se va a exigir que los fabricantes midan la composición elemental de los vertidos de la fábrica para cumplir con las normativas.

## Análisis elemental durante el reciclaje

Aproximadamente el 95 por ciento de los componentes de las baterías de iones de litio puede convertirse en baterías nuevas o emplearse en otros sectores si se reciclan. Los materiales que se recuperan suponen más de la mitad del coste de una batería, por lo que hay incentivos de sobra para que se reciclen. Los precios de los materiales habituales para el cátodo, como el cobalto y el níquel, oscilan sustancialmente. Algunos de estos elementos se encuentran en países con poca estabilidad política; como ejemplo, el 50 % de las reservas mundiales de cobalto proceden de El Congo. En ciertos tipos de baterías de iones de litio, las concentraciones de estos metales, junto con las de litio y manganeso, superan las concentraciones que se encuentran presentes en las menas naturales, por lo que las baterías usadas se asemejan a minerales muy enriquecidos. Si se pudieran recuperar estos metales de las baterías usadas a gran escala y de una forma más económica que la del metal natural, los precios de las baterías se reducirían drásticamente. El reciclaje también supone una reducción de la minería y menos daños sociales y medioambientales asociados a ella.

El reciclaje de baterías suele requerir la fusión y extracción a elevadas temperaturas (fundición), un proceso parecido a los que se emplean en el sector de la minería. Actualmente se están realizando numerosas investigaciones para encontrar formas más adecuadas para reciclar las baterías de iones de litio, y el análisis elemental es la técnica analítica clave para llevar a cabo el proceso. Dado que la composición química de las baterías cambia constantemente, el proceso de reciclaje se vuelve cada vez más complicado y la necesidad de identificar los elementos que están presentes y de cuantificar las concentraciones es cada vez más importante.



## Problemas que presenta el análisis



El análisis elemental de las muestras en la cadena de suministro de los materiales de las baterías supone todo un desafío para las técnicas analíticas basadas en ICP. Este tipo de muestras suele tener un alto contenido de sólidos disueltos totales (TDS) y elementos que se ionizan con facilidad. Por ejemplo, al analizar  $\text{LiCO}_3$ , la presencia de varios iones de litio en el plasma puede afectar a la medida de los elementos ionizables, como sodio y potasio, lo que provocaría la obtención de resultados erróneos. Las muestras de materiales procedentes de baterías también manifiestan unas elevadas señales de fondo y es muy habitual la presencia de interferencias. El litio también es conocido por degradar los componentes del sistema de introducción de muestras, como la antorcha de montaje rápido de plasma.



Las muestras típicas de componentes de batería contienen:

- Elevadas cantidades de sólidos disueltos.
- Altas concentraciones de ciertos elementos y concentraciones bajas de otros.
- Las muestras de minería del litio pueden contener muchos elementos diferentes.

La medida de estos tipos de muestras resulta más compleja que la del agua potable u otros tipos de muestra habituales en la ICP-OES.

# Problemas habituales del análisis y cómo solucionarlos



## Obstrucciones del nebulizador

Las muestras de los materiales de baterías pueden contener partículas finas que son prácticamente invisibles para el ojo humano. Estas partículas pueden obstruir parcial o totalmente el tubo capilar pequeño en la punta de un nebulizador concéntrico de vidrio. Estas obstrucciones provocan muchos problemas de rendimiento que, inevitablemente, obligan a repetir las medidas de las muestras.



## Síntomas

Un síntoma habitual de una obstrucción parcial del nebulizador es una baja recuperación para un patrón de verificación de calibración continua (CCV). Una de las prácticas adecuadas de laboratorio consiste en monitorizar periódicamente la solución de control de calidad (CC), como la solución CCV, durante todo el análisis. Habitualmente, la solución CCV se mide cada 20-30 muestras, de forma que, si falla, se tendrá que repetir la medida de las 20-30 muestras que se midieron antes de que apareciera el fallo en el CC. Una obstrucción total del nebulizador provoca una ausencia total de señal, por lo que es fácil de diagnosticar, dado que todos los resultados, incluido el del patrón interno, mostrarán una señal de emisión baja o nula. Para evitar tener que repetir medidas de muestras debido a la obstrucción del nebulizador, es necesario monitorizar tanto los resultados de CCV como los del patrón interno durante la realización del análisis.

## Soluciones

Si sufre con frecuencia obstrucciones del nebulizador, considere realizar estas acciones:

- Filtrar o centrifugar las muestras.
- Ajuste la profundidad de la sonda del muestreador automático por encima de la base del tubo, con el fin de minimizar la posibilidad de que se arrastren hasta la sonda las partículas situadas en la parte inferior del tubo de ensayo.
- Cambie el tipo de nebulizador que utiliza por otro cuya línea de muestra tenga un diámetro interno más grande y sea por tanto más resistente a las obstrucciones.
- Añada una válvula de conmutación para reducir el tiempo que pasa la muestra en el sistema de introducción de muestras e incremente el tiempo de lavado sin aumentar el tiempo de análisis de muestras. De esta forma se reduce el riesgo de que aparezcan obstrucciones y también se minimiza la degradación de la antorcha, lo que prolonga su vida útil.
- Use un humidificador de argón para mantener húmeda la punta del nebulizador; es menos probable que los sólidos se depositen en la punta del nebulizador, por lo que se reducirán las obstrucciones.
- Ajuste la preparación de muestras para que se digieran completamente las partículas finas. Para ello, es posible que tenga que recurrir a un sistema de digestión por microondas.

Los instrumentos ICP-OES Agilent 5800 y 5900 cuentan con una función «Neb alert» que avisa al analista cuando cambia la retropresión del nebulizador. Un aumento en la presión puede indicar que se está desarrollando una obstrucción, mientras que una reducción en la misma puede estar provocada por las fugas de una conexión. Cuando se alcanza el umbral de retropresión predefinido, una alerta en pantalla indica el problema al analista. El análisis se puede detener automáticamente para que el usuario pueda solucionar el problema antes de que se vea afectada la calidad del análisis de muestras.

Cada tipo de nebulizador funciona con una retropresión ligeramente diferente, por lo que el umbral de alerta se puede ajustar según el tipo de nebulizador. Para tener una idea de qué sería lo «normal» en el nebulizador usado, el analista puede revisar la gráfica de la retropresión del nebulizador en la página del análisis o usar la función independiente Nebulizer Test, dentro del software Agilent ICP Expert.

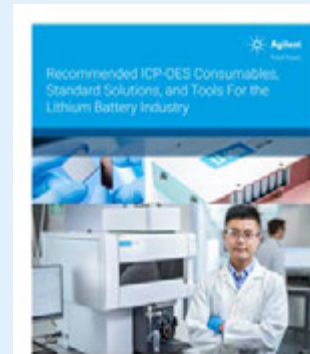
## Deficiente estabilidad en las medidas

La deficiente estabilidad suele tener lugar cuando se miden muestras con un alto contenido de sólidos disueltos totales (TDS), como las que habitualmente encontramos en las muestras de los componentes de batería.

### Síntomas

La estabilidad de las medidas es importante para la exactitud de las mismas. Si los instrumentos son estables, se obtendrá el mismo resultado de la misma muestra que se haya medido en diferentes momentos, es decir, los resultados no contendrán ninguna deriva. Si existe un problema de estabilidad, se podrán observar resultados distintos en una muestra de CC, como un patrón de verificación de calibración continua (CCV) que se haya medido en diferentes puntos del lote de muestras, por ejemplo, cada 50 muestras. En ocasiones, los resultados tenderán a ir en una dirección si hay un problema de estabilidad, como hacia arriba o hacia abajo.

Si se está empleando un patrón interno, es necesario observar la RSD porcentual en las réplicas de patrón interno y la proporción del patrón interno de cada solución. Si la concentración del patrón interno es suficiente como para ofrecer una relación señal-ruido adecuada y se selecciona una longitud de onda sensible para el patrón interno, la RSD porcentual debería ser inferior al 1 % en el caso del patrón interno. Si la precisión de las réplicas es adecuada, la relación medida del patrón interno debería encontrarse en un intervalo del +/- 10 % de 1. Este resultado indica una estabilidad excelente.



Agilent ofrece un suministro integral de soluciones estándar, consumibles de uso general y consumibles para el proceso completo de producción de baterías.

## Soluciones

Utilice los componentes de introducción de muestras que más se adecuen a las muestras de alto contenido en matriz:

La reducción del volumen de muestra que se bombea en el plasma ayudará a aumentar la estabilidad. Recomendamos:

- Emplear una cámara de nebulización de doble paso Agilent, adecuada para gestionar las muestras de alto contenido en matriz. Agilent ofrece una cámara de nebulización inerte para las muestras cuya digestión requiere HF, que también es perfecta para las muestras de alto contenido en matriz. La cámara de nebulización inerte es más cara que la cámara de nebulización concéntrica de doble paso estándar, pero ofrece mayor estabilidad y reduce la aparición de obstrucciones provocadas por las muestras de alto contenido en matriz, además de que no se rompen si se caen durante la limpieza.
- Se recomienda utilizar un nebulizador diseñado para muestras con valores altos de sólidos disueltos, como [Mira Mist](#).
- Emplee tubos para bomba peristáltica con un diámetro inferior: tubos negro/negro para las muestras y tubos naranja/negro para el patrón interno.
- Los gases arrastrados pueden burbujear en el nebulizador, provocando resultados poco fiables. Utilice una técnica de desgasificación de muestras, como los ultrasonidos o el calentamiento previo, dentro del proceso de preparación de muestras.
- Asegúrese de que la temperatura del sistema de refrigeración por agua sea constante dentro de un margen de  $\pm 1$  °C. La temperatura ambiente del laboratorio también debería ser constante. Este aspecto es especialmente importante si se van a medir elementos en concentraciones muy bajas (< 1 ppm).

## Resultados imprecisos (más elevados) de ciertos elementos, como Na y K

### Síntomas

La presencia de varios iones de litio y de otros metales en el plasma puede afectar al análisis de elementos que se ionizan fácilmente (EIE), por lo general, los elementos de los grupos I y II, como Na, K, Mg y Ca, y dar lugar a la obtención de resultados falsamente elevados.

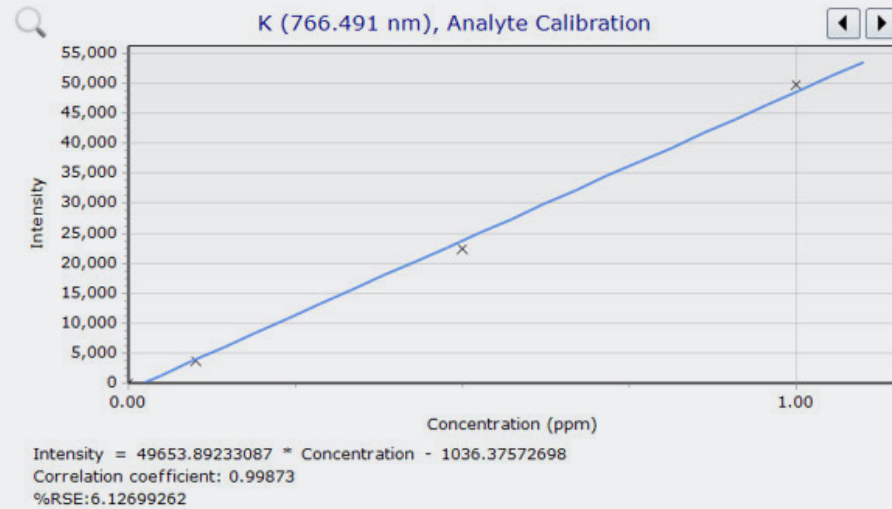
### Soluciones

Para minimizar o eliminar las interferencias que generan los EIE, se pueden emplear los siguientes métodos, y cada uno de ellos tiene un nivel de complejidad y un coste diferentes:

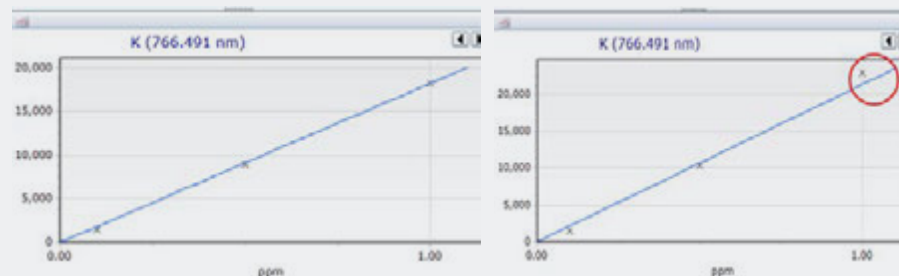
- Visión radial del plasma. Las medidas de visión radial carecen de la sensibilidad necesaria para el análisis de elementos a nivel de trazas, de forma que si los EIE están presentes en concentraciones a nivel de trazas, la visión radial afectará a los límites de detección.

- Las condiciones del plasma se pueden optimizar durante el desarrollo de métodos para favorecer el análisis de los elementos EIE.
- También es posible emplear patrones que se ajusten a la matriz para crear una curva de calibración y minimizar las interferencias de EIE. Sin embargo, puede resultar complicado obtener los patrones con la misma matriz que la que se ha encontrado en los materiales de la batería.
- También es posible emplear un supresor de ionización, como el cesio, que permite aumentar la precisión de los elementos del analito de interés. No obstante, el uso del supresor de ionización puede provocar cambios en la emisión de longitud de onda y un mayor desgaste en los componentes de introducción de muestras.
- El método de adiciones patrón (MSA) constituye la técnica recomendada para solucionar los problemas de interferencias de EIE, especialmente si se está empleando un patrón interno que no es adecuado debido a las interferencias. Las adiciones patrón se utilizan habitualmente para eliminar los efectos de la matriz de una medida, dado que se asume que la matriz afecta a todas las soluciones por igual. Con el método de calibración de adiciones patrón también se permite que Na y K se puedan medir axialmente, garantizándose que todos los elementos se midan en un solo modo de visión de plasma y con la mayor sensibilidad posible. El método MSA puede llevar demasiado tiempo, dado que es necesaria la preparación de patrones que se ajusten a la matriz para realizar el análisis.
- Un patrón interno puede servir para corregir la variación entre la matriz de los patrones de calibración y la de las muestras. Con un patrón interno se elimina la necesidad de llevar a cabo adaptaciones específicas para la matriz cuando se miden muestras complejas, que habitualmente se encuentran presentes en los análisis de las baterías de iones de litio.  
A la hora de elegir un patrón interno, utilice un elemento que no se encuentre presente en la muestra, que no genere interferencias con los elementos de la muestra y que sea químicamente compatible con ella. Se debe añadir la misma concentración del patrón interno a todas las soluciones analíticas (blancos, patrones de calibración y muestras). La forma más sencilla de garantizar que la concentración siempre sea la misma durante el análisis es añadirla a la corriente de muestra en línea con la bomba peristáltica de ICP-OES. La intensidad de emisión que se mide en el elemento del patrón interno del blanco se compara con la intensidad del elemento del patrón interno en la muestra. La intensidad de los elementos que se están tratando de medir puede corregirse a continuación teniendo en cuenta la influencia de la matriz de la muestra, con la proporción de las dos medidas del patrón interno. También es un método eficaz para corregir la influencia de cualquier elemento EIE que pueda estar presente.

## Ejemplo práctico de cómo gestionar una deficiente linealidad del potasio



**Problema:** El gráfico de calibración de K no cumplía los requisitos de linealidad de 0,999; el coeficiente de correlación era de 0,99873. Dado que se estaba empleando una solución de patrón multielemental, era probable que la causa fuera el «efecto EIE», por el que los elementos fácilmente ionizables (EIE) afectan a las lecturas de K. Todo ello se confirmó mediante la comparación del gráfico de calibración del patrón de potasio monoelemental con el del patrón multielemental (consulte las imágenes que aparecen a continuación). El patrón monoelemental presenta un coeficiente de correlación de 0,99982, mientras que el multielemental lo presenta de 0,99860.



El gráfico de calibración del patrón multielemental (derecha) no es lineal en las concentraciones más elevadas (marcadas en rojo), mientras que el patrón monoelemental (a la izquierda) es lineal en todas las concentraciones.

**Solución:** Se han probado cuatro formas diferentes de solucionar el efecto EIE:

- Visión radial del plasma.
- Uso de un patrón interno (200 ppm de Rb).
- Uso de un supresor de ionización (visión axial y 1000 ppm de tampón de Cs).
- Optimización del método con visión axial (flujo de plasma de 12 l/min, flujo auxiliar 1 l/min, potencia de RF de 0,9 kW, flujo del nebulizador de 1,2 l/min).

Los resultados se muestran en la tabla que se encuentra a continuación

| Método                                  | Coefficiente de correlación | Comentarios  |
|---|-----------------------------|--|
| Visión radial                           | 0,99973                     | Linealidad adecuada, pero baja relación señal-ruído de fondo raíz (SRBR) que repercute negativamente en el límite de detección.  |
| Patrón interno                          | 0,99998                     | Resultados excelentes y configuración sencilla, pero añade costes adicionales con el patrón de Rb al análisis. También mejora la medida de otros elementos (Na y Li) y genera datos de mayor calidad de las muestras reales que habitualmente tienen matrices complejas. |
| Supresor de ionización y visión axial   | 0,99983                     | Linealidad adecuada, pero añade costes adicionales con la solución de Cs al análisis.  |
| Optimización del método de visión axial | 0,99922                     | Linealidad adecuada, pero se deberán configurar distintos ajustes para los diferentes elementos, por ejemplo, será necesario el plasma más frío para K y otros elementos del Grupo 1, pero As, Cd y otros elementos necesitarán plasma caliente.                         |

La solución recomendada, el uso de un patrón interno, se automatiza fácilmente con una pieza en forma de «Y» mediante la que se introduce la solución del patrón interno en el flujo de cada solución (consulte la imagen). También es posible emplear una válvula de conmutación, como la válvula AVS 7 de Agilent.



## Señales de fondo elevadas

Las muestras de materiales procedentes de baterías a menudo presentan una señal de fondo elevada. La matriz puede variar de una muestra a otra, por lo que la selección manual de los puntos de corrección del ruido de fondo se convierte en una tarea compleja. Es necesario un método rápido, fácil y preciso para aplicar la corrección del ruido de fondo con independencia de la matriz de la muestra.

### Síntomas

Las señales de fondo complejas que provienen de la matriz de los materiales de las baterías tienen que corregirse a la hora de determinar el resultado definitivo de la muestra. En la Figura 1, el pico de emisión (C) tiene una altura incorrecta, debida a la línea de base en pendiente y provocada por emisiones intensas de ancho de banda en la matriz de la muestra, lo que da lugar a un resultado impreciso más alto de lo que realmente es la muestra.

### Soluciones

Es posible emplear un método de corrección de la línea de base, como la técnica de corrección de fondos ajustada (FBC) de Agilent, para eliminar los efectos de la línea de base en pendiente. La función de corrección de fondos ajustada de Agilent no solo mejora la exactitud de datos sino que también mejora los límites de detección y reduce la corrección excesiva, algo frecuente cuando se usa una técnica de corrección de fondos fuera del pico.

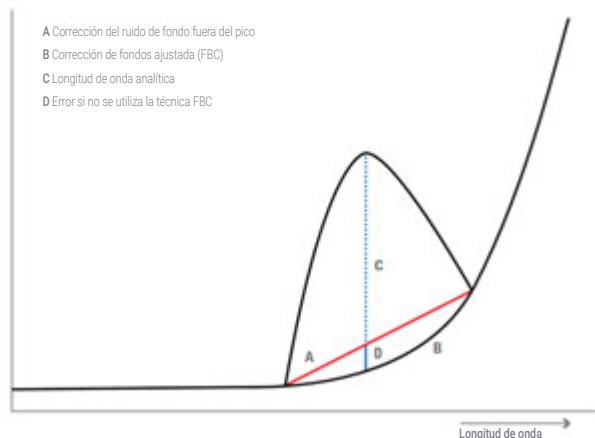


Figura 1. Corrección del ruido de fondo

## Dificultad a la hora de colocar los marcadores del fondo

Los componentes de las baterías a menudo contienen cantidades variables de diferentes elementos. Esta combinación de altos niveles de unos elementos con bajos niveles de otros puede provocar señales de fondo complejas. Las emisiones de fondo procedentes de no analitos podrían estar adyacentes a la longitud de onda que se desea usar del analito, lo que dificultaría la determinación del fondo real del análisis y, por tanto, provocar errores en los resultados.

### Síntomas

Es necesario corregir las señales de fondo complejas para garantizar unos resultados de precisión. En la Figura 2, el pico de emisión a 213,618 nm del fósforo (P) está rodeado de picos más altos de otros elementos. Es complicado diferenciar dónde se deben colocar los marcadores de los picos del fondo, por lo que se obtendrán resultados imprecisos para P.

### Soluciones

Utilice una técnica de corrección de la línea de base, como la corrección de fondos ajustada de Agilent (FBC), que aplique un algoritmo matemático para corregir automáticamente el fondo en las muestras complejas. El método FBC elimina las conjeturas y los errores relacionados con la colocación manual de los marcadores de los picos de fondo, lo que aumenta la exactitud de datos y mejora los límites de detección.



Figura 2. Espectro de P a 213,618 nm en el material del cátodo de la batería, con aplicación de la corrección de fondos ajustada, que garantiza una corrección precisa con el complejo fondo en pendiente

## Componentes de introducción de muestras que requieren reemplazos frecuentes

El reemplazo frecuente de las antorchas, los nebulizadores y los tubos para bomba de ICP-OES es una labor que consume mucho tiempo y dinero. Es importante elegir los componentes adecuados para cada análisis.

### Síntomas

Es un hecho conocido que el litio es un componente que desgasta las antorchas de plasma. Si hay que reemplazar las antorchas a menudo, probablemente se deba a la influencia del litio en la muestra.

Si se emplea ácido fluorhídrico para la digestión de las muestras, se degradarán todos los componentes de introducción de muestras, lo que dará lugar a una reducción drástica en el rendimiento y a la necesidad prematura de sustituirlas.

La medida de electrolitos que contienen productos químicos orgánicos puede dañar los tubos para bomba convencionales. Según se va degradando el tubo, se endurece, se estira y pierde elasticidad. Es posible que observe una precisión deficiente en los resultados y, posiblemente, derivas en las medidas durante el análisis, puesto que la eficiencia en el bombeo de los tubos cambia con su uso.

### Soluciones

Cuando vaya a analizar el litio, utilice una antorcha completamente desmontable en lugar de una antorcha de una sola pieza. Una antorcha completamente desmontable le permitirá reemplazar únicamente los componentes que se hayan dañado en lugar de toda la antorcha. Fije un componente de antorcha externo de visión radial a la antorcha desmontable. El tubo exterior más corto durará más en estas condiciones.



Figura 3. Uso de una antorcha completamente desmontable al analizar matrices con alto contenido en litio. Facilita la sustitución de los componentes que daña el litio.

Si va a emplear ácido fluorhídrico (HF) en las digestiones, utilice un kit de introducción de muestras inerte. Están elaborados con materiales resistentes al HF que garantizan un alto rendimiento y una prolongada vida útil de los componentes.



Figura 4. La cámara de nebulización inerte Agilent y el nebulizador OneNeb son perfectos para el análisis de muestras digeridas con HF.

Los tubos para bomba estándar son adecuados en la mayor parte de los análisis de componentes de batería, pero para el análisis de electrolitos, utilice tubos que toleren los productos químicos orgánicos. Los tubos flexibles Agilent para disolventes (SolvaFlex) son aptos para los disolventes orgánicos.

La instalación de una válvula de conmutación en el instrumento de ICP-OES reduce el tiempo durante el que los componentes de introducción de la muestra están en contacto con las soluciones más dañinas, lo que aumenta la vida útil de los componentes y reduce los costes. Una válvula de conmutación también puede aumentar la productividad del análisis de muestras, dado que se reduce el tiempo entre muestras.

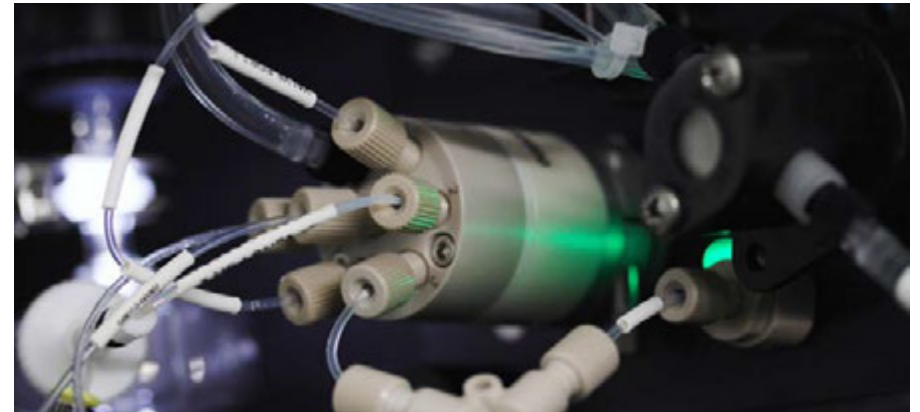


Figura 5. La válvula de conmutación AVS 7 reduce el tiempo que los componentes de introducción de muestras están en contacto con las soluciones corrosivas.

## Deficiente exactitud de la medida

Hay distintas causas que pueden provocar que las medidas de ICP-OES sean inexactas, como:

- Interferencias espectrales.
- Contaminación.
- Repercusiones de la matriz.
- Problemas de calibración.

## Síntomas

Se notifican resultados erróneos para elementos con concentraciones conocidas.

## Soluciones

Existen muy pocos materiales de referencia certificados (CRM) disponibles actualmente en el sector de las baterías de litio. Los CRM son muestras representativas de un tipo en concreto, como la mena de litio, que se suministran con valores de concentración certificados para los elementos del CRM. El CRM se utiliza para verificar la exactitud de un método mediante la medida del CRM en un lote de muestras y, a continuación, su comparación con los resultados que se han obtenido a partir de los valores certificados. Si el CRM representativo de su muestra no se encuentra disponible, debe comprobar la exactitud del método marcando las muestras. Si se compara una muestra con una cantidad conocida del elemento que se ha añadido (denominada el marcado) con la misma muestra sin marcar, la diferencia debería ser la concentración que se puede atribuir al marcado.

## Interferencias espectrales

En todos los análisis ICP-OES, una fuente particularmente problemática de errores son las interferencias espectrales imprevistas.

En el rango de longitudes de onda UV-vis existen decenas de miles de líneas de emisiones de los elementos. En ocasiones, las emisiones de elementos diferentes de la muestra tienen lugar a longitudes de onda que están próximas entre sí, tal y como se muestra en la Figura 6.

Un elemento que o bien desconocía que estaba en la muestra o bien estaba presente en una concentración elevada puede provocar un resultado erróneamente alto para el analito de interés si se superpone con la línea de emisión que se utiliza para la medida (consulte la Figura 7).

IntelliQuant Screening de Agilent también resulta útil en esta situación. Se puede usar para realizar un cribado rápido de las muestras y ver qué elementos se encuentran en ella y en qué proporciones. Posteriormente se puede ajustar el método para que pueda elegir una longitud de onda alternativa. Si no se dispone de una longitud de onda alternativa, se pueden aplicar los algoritmos de corrección de interferencias para eliminar las interferencias de las superposiciones espectrales.

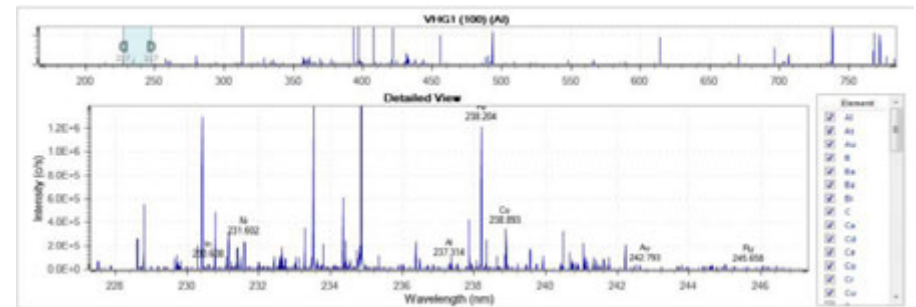


Figura 6. En el rango de longitudes de onda UV-vis (aproximadamente de 160 a 450 nm) existen decenas de miles de líneas de emisiones de los elementos. Aquí se muestran las líneas de emisión en una región de solo 25 nm desde 225 nm hasta 250 nm.

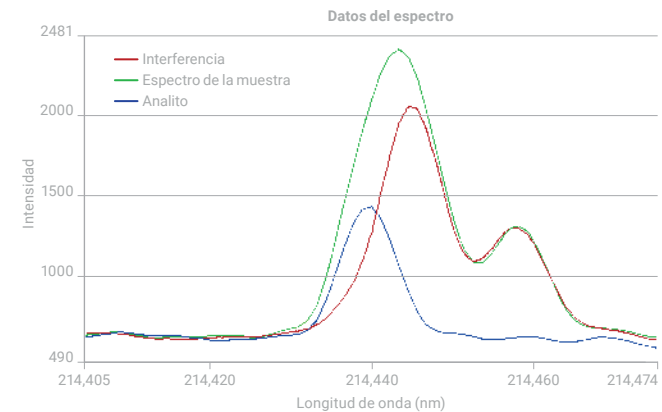


Figura 7. Este diagrama ilustra cómo se produce la interferencia espectral. El analito de interés (mostrado en azul) tiene una línea de emisión situada muy próxima a la de otro elemento (mostrado en rojo). La señal combinada (mostrada en verde) se mide como la emisión para el analito.

## Contaminación

La contaminación puede provocar la imprecisión de los resultados, por lo general en elementos que se encuentran presentes en concentraciones muy bajas. La contaminación puede introducirse mediante prácticas inadecuadas de laboratorio, como no limpiar el material de vidrio correctamente. Una muestra que se haya analizado previamente también puede provocar contaminación debido al arrastre de elementos de alta absorción o «pegajosos» tales como boro, molibdeno o wolframio. Estos elementos se adhieren a los componentes del sistema de introducción de muestras. Estas situaciones causan resultados erróneos en las muestras posteriores.

## Calibración

Cuando se trata de medir las muestras de componentes de baterías, la calibración puede ser una fuente importante de errores en los resultados. Que el gráfico de calibración sea lineal no garantiza que los resultados sean precisos. Las interacciones entre los elementos y otros componentes de la matriz pueden afectar a la exactitud de los resultados. El método más sencillo para aumentar la precisión de la calibración es recurrir al uso de un patrón interno (ISTD). Consulte el método en la página 10, que recoge un ejemplo del uso del ISTD en la calibración.

## Muestreo manual

La presentación manual de cada muestra en el instrumento puede generar errores y reducir la productividad. Es posible que el operador elija una muestra incorrecta por error o que no realice un enjuagado lo suficientemente prolongado entre muestras. La presentación de muestras automatizada con un muestreador automático reduce el riesgo de que se produzcan errores. El uso de un muestreador automático, junto con una válvula de conmutación, reduce el tiempo entre muestras de forma que se pueda medir la máxima cantidad de muestras en un periodo de tiempo determinado. También permite medir muestras sin que el operador tenga que estar presente delante del instrumento, lo que facilita que el operador se dedique a otras operaciones del laboratorio.

## Contenido de metales en diferentes tipos de baterías de litio

| Tipos de baterías                         | Metales de la batería | Contenido de Ni | Contenido de Co | Contenido de Mn | Contenido de Li | Tierras raras |
|---|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| Batería de níquel-hidruro de metal (NiMH) | Ni, Co                | 35 %            | 4 %             | 1 %             | –               | 8 %           |
| Baterías de ácidos de litio y cobalto     | Li, Co                | –               | 18 %            | –               | 2 %             | –             |
| Batería de litio-ferrofosfato             | Li                    | –               | –               | –               | 1,1 %           | –             |
| Batería de manganato de litio             | Li, Mn                | –               | –               | 10,7 %          | 1,4 %           | –             |
| Baterías ternarias                        | Li, Ni, Mn, Co        | 12 %            | 5 %             | 7 %             | 1,2 %           | –             |

# Normativas y estándares en materia de baterías y de materiales de baterías



Existen varios organismos reguladores que trabajan constantemente para elaborar normativas y estándares en materia de baterías y de materiales de baterías. Entre estos organismos figuran: el IEC, la ISO y SAC (normativas nacionales de China). También existen normativas en materia de medio ambiente, salud y seguridad que influyen en la fabricación de las baterías, su uso y su eliminación al final de la vida útil.

Entre otros ejemplos de las normativas y los estándares existentes se encuentran:

## IEC

- IEC/SC21A Pilas y baterías secundarias que contienen electrolitos alcalinos u otros electrolitos no ácidos.
- IEC/TC 35 Pilas y baterías primarias.
- IEC/TC21 y TC 69 Pilas y baterías secundarias.
- IEC 62660 Pilas secundarias de iones de litio para la propulsión de vehículos eléctricos de carretera.

## ISO

- ISO: ISO/TC 333: Litio.
- ISO TC22/SC37 Vehículos de propulsión eléctrica.
- ISO/TC 79 Metales ligeros y sus aleaciones.
- ISO/TC 82 Minería.
- ISO/TC 188 Embarcaciones menores.

## UE

- Reglamento en materia de baterías (UE) núm. 2019/1020 (con fecha de entrada en vigor 1 de enero de 2022) que sustituye a la Directiva en materia de baterías de la UE 2006/66/CE desde el 1 de julio de 2023.
- $Hg \leq 0,1 \%$  y  $Cd \leq 0,01 \%$  (recuento en términos de los materiales homogéneos) en las baterías de los vehículos;  $Hg \leq 0,0005 \%$  y  $Cd \leq 0,002 \%$  (recuento en términos de pilas individuales en otras baterías).
- Sustancias prohibidas/restringidas en el Anexo XVII de las normativas REACH.

## Normas ISO sobre las pruebas en materias primas para baterías

| Analitos   | Matriz de la muestra             | Núm. de norma                   | Título de la norma   | Técnica analítica | Estado  |
|--|----------------------------------|---------------------------------|--|-------------------|---|
| Contenido en iones de metal                          | Hexafluorofosfato de litio       | <a href="#">ISO/WD 10655</a>    | Methods for analysis of lithium hexafluorophosphate – Determination of metal ions content by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). | ICP-OES           | Estudio del borrador de trabajo (WD) iniciado             |
| Al, B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S y Zn | Carbonato de litio               | <a href="#">ISO/AWI 11757</a>   | Lithium carbonate – Determination of elemental impurities by ICP-OES   | ICP-OES           | Registrado nuevo proyecto en el programa de trabajo TC/SC |
| Impurezas  | Cloruro de litio                 | <a href="#">ISO/AWI 16398</a>   | Lithium chloride – Determination of impurities – ICP-OES method  | ICP-OES           |   |
| Impurezas  | Hidróxido de litio monohidratado | <a href="#">ISO/AWI 16423</a>   | Lithium hydroxide monohydrate – Determination of impurities – ICP-OES method   | ICP-OES           |   |
| Análisis químico                                     | NMC                              | <a href="#">ISO/AWI 12467-1</a> | Chemical analysis of lithium composite oxides – Part 1: Determination of main components   |                   |   |
| Impurezas  | Carbonato de litio               | <a href="#">ISO/AWI 12386</a>   | Lithium carbonate – Determination of metallic magnetic impurities by ICP-OES   | ICP-OES           |   |

## Normativas chinas sobre los materiales de las baterías de litio

China cuenta en la actualidad con la lista más exhaustiva de métodos normativos en materia de baterías de litio, tal y como se muestra en la tabla que aparece a continuación.

| Muestras   | Especificación  | Núm. de norma   | Título de la norma  | Técnica analítica  |
|--|---|-----------------|---|--|
| <b>Materiales del electrodo negativo de grafito</b>                                | Fe, Na, Cr, Cu, Ni, Al, Mo, S (< 5~50 ppm); sustancia magnética (Fe+Cr+Ni+Zn+Co) < 0,1 ppm; Cd, Pb, Hg, Cr <sup>VI</sup> , PBB, PBDE (< 5 ppm en cada uno); F-, Cl-, Br-, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (< 10~50 ppm); acetona, isopropanol, tolueno, etilbenceno, xileno, benceno, etanol (< 1 ppm en cada uno) | GB/T 24533-2019 | Graphite negative electrode materials for lithium ion battery                           | ICP-OES para Fe, Na, Cr, Cu, Ni, Al, Mo, Co, Zn, S y sustancias magnéticas (Fe+Co+Cr+Ni+Zn); ICP, AAS, ICP-MS para Cd, Pb, Hg; GC-MS para PBB, PBDE; UV para Cr <sup>6+</sup> ; GC, GC-MS para VOC; IC para aniones. |
| <b>Óxido de litio y titanio y sus materiales compuestos de carbono para ánodos</b> | Li, Fe, material magnético (Fe+Cr+Ni), Cd, Pb, Hg, Cr <sup>6+</sup> , Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | GB/T 30836-2014 | Lithium titanium oxide and its carbon composite anode materials for lithium ion battery | ICP-OES para Li, Fe; ICP-OES, AAS o ICP-MS para Cd, Pb, Hg; UV para Cr <sup>6+</sup>   |
| <b>Materiales del cátodo compuestos de litio, hierro, fosfato y carbono</b>        | Velocidad de disolución de iones Li, Fe, P, Fe; Cd, Pb, Hg, Cr <sup>6+</sup>  | GB/T 30835-2014 | Lithium iron phosphate-carbon composite cathode materials for lithium ion battery       | ICP-OES para la velocidad de disolución de iones Li, Fe; ICP-OES, AAS o ICP-MS para Cd, Pb; CVAAS para Hg; UV para Cr <sup>6+</sup>  |
| <b>Hexafluorofosfato de litio</b>  | Al, Fe, K, Ca, Cd, Cr, Cu, Hg, Mg, Ni, Pb, Zn, As, Cl ≤ 1 ppm de cada uno; Na ≤ 2 ppm; SO <sub>2</sub> ≤ 5 ppm  | HG/T 4067-2015  | Cell liquor of lithium hexafluorophosphate  | ICP-OES para metales.  |
| <b>Hidróxido de litio monohidratado</b>  | Na, K, Fe, Ca, Cu, Mg, Mn, Si, B, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | GB/T26008-2020  | Battery grade lithium hydroxide monohydrate   | ICP-OES para Na, K, Fe, Ca, Cu, Mg, Mn, B; UV-vis para Si, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  |
| <b>Hidróxido compuesto de níquel, cobalto y manganeso</b>                          | Ni, Co, Mn, Ca, Cu, Fe, Mn, Na, Zn, Pb, Al, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | GB/T 26300-2020 | Nickel cobalt manganese composite hydroxide   | ICP para Ni, Co, Mn, Fe, Ca, Mg, Cu, Zn. Al. Na; As para Ni+Co+Mn, Pb & SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; utilice el método que han acordado tanto el comprador como el vendedor                                       |
| <b>Óxido de litio y cobalto</b>  | Co, Li, K, Na, Ca, Fe, Cu, Cr, Cd, Pb   | GB/T 20252-2014 | Lithium cobalt oxide  | ICP-OES (seguimiento de GB/T 23367)  |
| <b>Óxido de litio y níquel</b>   | Ni, Co, Li, K, Fe, Na, Ca, Cu, Cr   | GB/T 26031-2010 | Lithium nickel oxide  | Utilice el método que han acordado tanto el comprador como el vendedor   |
| <b>Carbonato de litio</b>  | Na, Fe, Ca, Mg, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | GB/T 11075-2013 | Lithium carbonate   | Seguimiento de GB/T11064   |
| <b>Óxido de manganeso, litio níquel y cobalto</b>                                  | Ni, Co, Mn, Li, Na, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Si, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | YS/T 798-2012   | Lithium nickel cobalt manganese oxide   | Utilice el método que han acordado tanto el comprador como el vendedor   |
| <b>Óxido de manganeso y litio</b>  | Mn, Li, K, Na, Ca, Fe, Cu, S, sustancia magnética   | YS/T 677-2016   | Lithium manganese oxide   | Utilice el método que han acordado tanto el comprador como el vendedor   |
| <b>Carbonato de litio</b>  | Na, Mg, Ca, K, Fe, Zn, Cu, Pb, Si, Al, Mn, Ni, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | YS/T 582-2013   | Battery grade lithium carbonate   | Seguimiento de GB/T11064 para las composiciones del producto; seguimiento de IEC62321 para las sustancias peligrosas; ICP-OES para sustancias magnéticas   |
| <b>Cloruro de litio</b>  | Na, K, Ca, Fe, Ba, Mg, Cu, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | YS/T 744-2010   | Battery grade anhydrous lithium chloride  | Seguimiento de GB/T11064 o utilice el método que han acordado tanto el comprador como el vendedor  |
| <b>Dihidrógeno fosfato de litio</b>  | Na, K, Ca, Fe, Pb, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | YS/T 967-2014   | Battery grade lithium dihydrogen phosphate  | Utilice el método que han acordado tanto el comprador como el vendedor   |
| <b>Óxido de litio</b>  | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Ca, Na, Mg, Cu, Cr, Si, Zn, Ni, Fe  | YS/T 968-2014   | Battery grade lithium oxide   | Utilice el método del proveedor. Para el arbitraje, use el método que hayan acordado tanto el comprador como el vendedor.  |
| <b>Fluoruro de litio</b>   | Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Pb, Ni, Cu, Si, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | YS/T 661-2016   | Battery grade lithium fluoride  | Seguimiento de GB/T 22660  |
| <b>Emisión contaminante</b>  | 15 especificaciones para aguas residuales; 12 especificaciones para aire  | GB 30484-2013   | Emission standard of pollutants for battery industry                                    | ICP-OES, ICP-MS, FAAS, GFAA, GC, UV-vis, IC  |

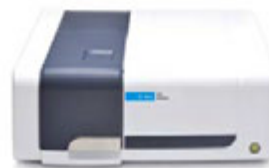
# Soluciones Agilent para el sector de las baterías de litio



Sistema de ICP-OES 5800



ICP-MS 7850



Sistema de UV-vis Cary 60



FTIR Cary 630



GC 8890



Sistema de Micro GC 990



Sistema de LC/Q-TOF 6545

Para obtener más información, visite:

**[www.agilent.com/chem/5800icpoes](http://www.agilent.com/chem/5800icpoes)**

Tienda on-line:

**[www.agilent.com/chem/store](http://www.agilent.com/chem/store)**

Obtenga respuestas a sus preguntas técnicas  
y acceda a recursos en la Comunidad Agilent:

**[community.agilent.com](http://community.agilent.com)**

España

**901 11 68 90**

**[customercare\\_spain@agilent.com](mailto:customercare_spain@agilent.com)**

Europa

**[info\\_agilent@agilent.com](mailto:info_agilent@agilent.com)**

Asia-Pacífico

**[inquiry\\_lsca@agilent.com](mailto:inquiry_lsca@agilent.com)**

DE44039542

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2023  
Publicado en EE. UU., 4 de enero de 2023  
5994-5489ES

