

# Guide pratique de l'analyse élémentaire des matériaux de batteries lithium ion par ICP-OES



# Sommaire

<b>Le cycle de vie des matériaux de batteries lithium ion</b>	<b>3</b>
Mesures d'analyse élémentaire à chaque stade	3
Analyse élémentaire pendant l'extraction du matériau	4
Analyse élémentaire pendant la fabrication des batteries	4
Analyse élémentaire pendant le recyclage	5
<b>Défis que pose l'analyse</b>	<b>6</b>
<b>Problèmes d'analyse courants et leur résolution</b>	<b>7</b>
Bouchages du nébuliseur	7
Défaut de stabilité des mesures	8
Résultats inexacts (trop élevés) pour certains éléments tels que Na et K	9
Exemple explicitant la manière de gérer une mauvaise linéarité du potassium	10
Signaux de fond élevés	11
Difficulté à placer les marqueurs de fond	11
Composants du système d'introduction d'échantillon nécessitant de fréquents remplacements	12
Défaut d'exactitude des mesures	13
<b>Règlementation et normes pour les batteries et les matériaux de batteries</b>	<b>15</b>
Normes ISO pour les tests de matières premières de batteries	16
Normes chinoises concernant les matériaux de batteries au Li	17
<b>Solutions Agilent pour l'industrie des batteries au lithium</b>	<b>18</b>



# Le cycle de vie des matériaux de batteries lithium ion

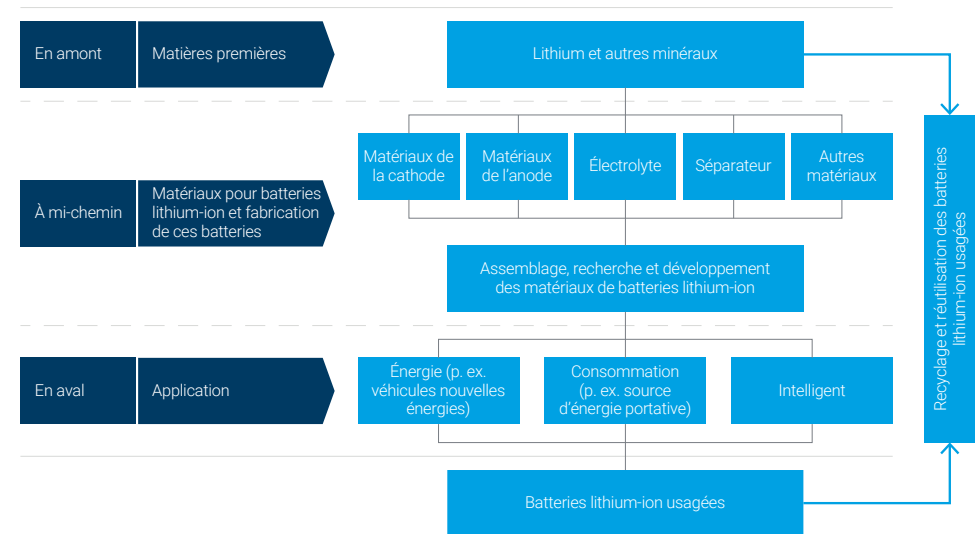


## Mesures d'analyse élémentaire à chaque stade

L'industrie des batteries au lithium nécessite l'analyse des matériaux de composition élémentaire tout au long de la chaîne de valeur :

- Extraction du lithium et d'autres minéraux : identification et quantification des éléments dans le minerai et les saumures, et des impuretés métalliques et magnétiques dans le procédé de raffinage.
- Recherche et développement sur les batteries au lithium : étude des interactions entre les composants, de l'impact des différents éléments utilisés dans les batteries afin d'améliorer leur sécurité, leur performance, leur cycle de vie, leur puissance énergétique et leur densité énergétique, et mesure des éléments dans les produits de décomposition.
- Contrôle-qualité de la fabrication des batteries au lithium : mesure des impuretés au niveau de l'anode, de la cathode et des électrolytes, et contrôle des éléments soumis à restriction tels que le plomb, le mercure et le chrome.
- Surveillance de l'environnement de fabrication : vérification de la conformité des décharges d'usine aux limites réglementaires.
- Recyclage des batteries au lithium et récupération des sources d'éléments métalliques précieux (Ni, Co, Mn, Li, etc.).

## Industrie des batteries lithium-ion



## Analyse élémentaire pendant l'extraction du matériau

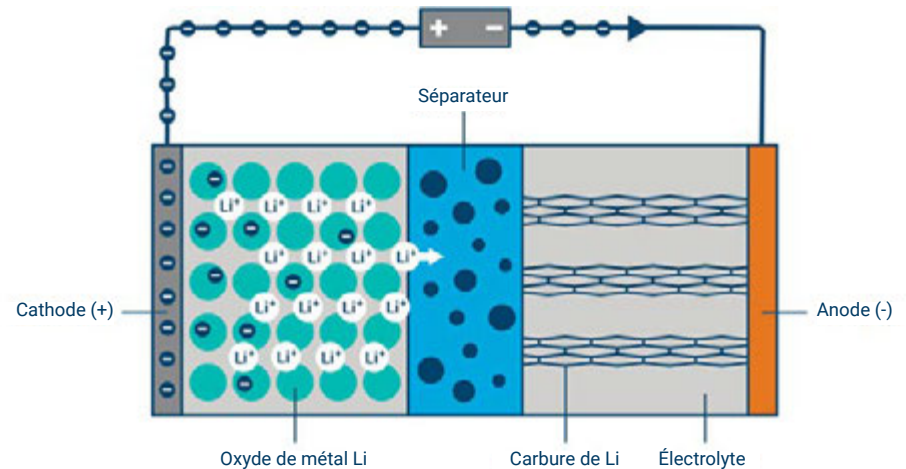
Les fabricants de batteries demandent des matières premières de plus grande pureté. Les fournisseurs de Li et de composés à base de Li doivent établir la teneur en éléments clés dans le minerai ou les saumures avant l'extraction afin de gérer le procédé d'extraction et la qualité du produit fini.

L'analyse élémentaire de ces types d'échantillon est difficile pour les techniques analytiques de type ICP. Typiquement, les échantillons ont une teneur élevée en solides dissous totaux (TDS), sont sous forme de solution de densité élevée, et sont sujets à la présence d'algues et de particules non dissoutes dans les échantillons de saumure. La matrice dans ces échantillons peut se déposer sur le système d'introduction des échantillons ou atténuer le plasma, ce qui affecte la stabilité à long terme des mesures. Il est probable que les échantillons de minerai ou de saumure contiendront une gamme d'éléments très variée. Cette composition inconnue peut causer des interférences spectrales et physiques pouvant impacter l'exactitude des mesures.

## Analyse élémentaire pendant la fabrication des batteries

Une batterie lithium ion comporte quatre composants de base :

- Matériaux de la cathode : Ceux-ci incluent différents matériaux cathodiques tels que des phosphates de fer et de lithium, du lithium nickel manganèse cobalt, etc. La performance des matériaux cathodiques affecte la densité d'énergie, la sécurité, le cycle de vie de la batterie.
- Matériaux de l'anode : Ils comprennent des métaux, des oxydes de métaux, des non-métaux inorganiques (tels que le carbone et le silicium). La performance des matériaux de l'anode contribue en grande partie à la densité d'énergie de la batterie.
- Matériaux séparateurs : Il s'agit typiquement de membranes faites de matériaux organiques tels que le polypropylène et le polyéthylène. Les matériaux séparateurs peuvent affecter la capacité, la performance cyclique, la densité actuelle et d'autres propriétés électriques.
- Électrolyte : Les électrolytes contiennent des solvants organiques, des sels de lithium et des additifs de grande pureté. La performance des électrolytes peut affecter la sécurité d'une batterie.



Une batterie lithium ion comporte une cathode, une anode, un électrolyte et un séparateur. Pendant la charge de la batterie, les électrons circulent de la cathode vers l'anode. Le flux est inversé lorsque la batterie se décharge.

Les fabricants de batteries mesurent typiquement les impuretés et la composition élémentaire des éléments suivants :

- l'électrolyte
- les matériaux de l'anode en graphite
- les matériaux de la cathode

Il est également demandé aux fabricants de mesurer la composition élémentaire de toute décharge d'usine afin de respecter la réglementation.

## Analyse élémentaire pendant le recyclage

Environ 95 % des composants de batteries lithium ion peuvent être recyclés en nouvelles batteries ou utilisés dans d'autres secteurs s'ils sont recyclés. Les matériaux récupérés constituent plus de la moitié du coût d'une batterie, donc l'intérêt de recycler est important. Le prix des matériaux de cathode courants tels que le cobalt et le nickel fluctue considérablement. Un grand nombre de ces éléments proviennent de pays politiquement instables ; par exemple, 50 % des réserves de cobalt se trouvent au Congo. Dans de nombreux types de batterie lithium-ion, la concentration de ces métaux, du lithium et du manganèse, dépasse leur concentration dans le minerai naturel si bien que les batteries usagées constituent une forme de minerai enrichi. Si ces métaux sont récupérés des batteries usagées à grande échelle et de manière plus économique qu'à partir du minerai naturel, le prix des batteries devrait baisser. Le recyclage signifie aussi moins d'exploitation minière et donc moins de dommages sociaux et environnementaux.

Le recyclage des batteries implique typiquement un procédé de fonte et extraction, ou fusion, comme celui utilisé dans l'industrie minière. Mais de nombreuses études sont en cours pour trouver de meilleurs moyens de recycler les batteries lithium-ion, et l'analyse élémentaire est une technique analytique clé dans ce processus. Au fur et à mesure que la chimie des batteries évolue, le procédé de recyclage devient plus compliqué et le besoin d'identifier et les éléments présents et de mesurer leur concentration devient important.



## Défis que pose l'analyse



L'analyse élémentaire des échantillons dans la chaîne d'approvisionnement des matériaux de batteries représente un défi pour les techniques analytiques basées sur l'ICP. Ces échantillons ont typiquement une haute teneur en solides dissous totaux (TDS) et contiennent des éléments facilement ionisables. Par exemple, lors de l'analyse du  $\text{LiCO}_3$ , la présence de nombreux ions lithium dans le plasma peut affecter la mesure d'éléments facilement ionisables tels que le sodium et le potassium, et donner ainsi des résultats erronés. Les échantillons de matériaux de batteries présentent également des signaux de fond élevés et il est courant d'avoir des interférences. Le lithium est aussi connu pour dégrader les composants du système d'introduction des échantillons, y compris la torche à plasma.



Les échantillons typiques de composants de batteries comportent :

- une grande quantité de sels dissous
- des concentrations élevées de certains éléments et de faibles concentrations d'autres éléments
- les échantillons miniers de lithium peuvent contenir un grand nombre d'éléments différents

Ces types d'échantillons sont plus difficiles à mesurer que l'eau potable ou d'autres types courants d'échantillons ICP-OES.

# Problèmes d'analyse courants et leur résolution



## Bouchages du nébuliseur

Les échantillons de composants de batteries peuvent contenir des particules fines qui sont pratiquement invisibles à l'œil nu. Ces particules peuvent boucher partiellement ou complètement le petit tube capillaire situé à l'extrémité du nébuliseur concentrique en verre. Ces bouchages conduisent à de nombreux problèmes de performance qui obligent inévitablement à re-mesurer des échantillons.



## Symptômes

Un symptôme classique de bouchage partiel du nébuliseur est un mauvais recouvrement pour un étalon de vérification de l'étalonnage en continu (CCV). Une bonne pratique de laboratoire est de contrôler périodiquement une solution de contrôle-qualité (CQ) telle qu'une solution CCV pendant toute l'analyse. Typiquement, un CCV est mesuré tous les 20–30 échantillons. En cas d'échec, il faut donc remesurer tous les 20–30 échantillons qui ont été mesurés avant l'échec de contrôle qualité. Un bouchage complet du nébuliseur se traduit par une absence de signal. Il est donc facile à diagnostiquer, car tous les résultats, y compris l'étalon interne, produisent un faible signal d'émission ou ne produisent aucun signal. Vous pouvez éviter d'avoir à remesurer des échantillons en raison d'un bouchage du nébuliseur en surveillant les résultats du CCV et les résultats des étalons internes tout au long de l'analyse.

## Solutions

Si vous rencontrez fréquemment des bouchages du nébuliseur, envisagez les actions suivantes :

- Filtrez ou centrifugez les échantillons.
- Réglez la profondeur de la sonde de passeur automatique d'échantillons au-dessus du fond du tube pour minimiser le risque d'aspiration des particules situées au fond du tube à essai par la sonde.
- Remplacez le type de nébuliseur que vous utilisez par un autre dont le diamètre intérieur de la ligne d'échantillons est plus grand et résiste mieux aux bouchages.
- Ajoutez une vanne de commutation pour réduire le temps de passage de l'échantillon dans le système d'introduction des échantillons et augmentez le temps de rinçage sans augmenter les temps d'analyse d'échantillon. Ceci réduit les chances de bouchages et peut aussi réduire la dégradation de la torche, ce qui prolonge sa durée de vie.
- En utilisant un humidificateur à argon pour garder l'extrémité du nébuliseur humide, les sels sont moins susceptibles de se déposer sur l'extrémité du nébuliseur, de qui réduira les bouchages.
- Ajustez la préparation d'échantillons afin de digérer complètement les particules fines. Cela peut impliquer d'utiliser un système de digestion à micro-ondes.

Les instruments d'ICP-OES Agilent 5800 et 5900 disposent d'une fonction « Neb alert » qui alerte l'analyste lorsque la contrepression du nébuliseur change. Une augmentation de la pression peut indiquer la formation d'un bouchage, alors qu'une diminution de la pression peut être causée par une fuite de la connexion. Lorsqu'un seuil de contrepression prédéfini est atteint, une alerte à l'écran informe l'analyste du problème. L'analyse peut être automatiquement arrêtée afin de permettre à l'utilisateur de résoudre le problème avant qu'il y ait un impact sur la qualité de l'analyse de l'échantillon.

Le seuil d'alerte peut être ajusté en fonction du type de nébuliseur car chaque type de nébuliseur fonctionne à une contrepression légèrement différente. Pour avoir une idée de ce qui est « normal » pour le nébuliseur utilisé, l'analyste peut examiner le tracé de la contrepression du nébuliseur sur la page de l'analyse ou utiliser la fonction séparée de test du nébuliseur du logiciel ICP Expert Agilent.

## Défaut de stabilité des mesures

Un manque de stabilité est souvent observé lors de la mesure d'échantillons à teneur élevée en solides dissous totaux (TDS), comme ceux typiques des échantillons de composants de batteries.

### Symptômes

La stabilité des mesures est importante pour assurer leur exactitude. Si votre instrument est stable, vous obtiendrez le même résultat pour le même échantillon à différents moments. Autrement dit, les résultats ne « dérivent » pas. Si vous avez un problème de stabilité, vous observerez généralement des résultats différents avec un échantillon de CQ tel qu'un étalon de vérification de l'étalonnage en continu (CCV) mesuré en différents points de votre séquence d'échantillons, p. ex. tous les 50 échantillons. En cas de problème de stabilité, les résultats vont parfois dériver dans une direction, à la hausse ou à la baisse.

Si vous utilisez un étalon interne, observez le % de RSD du rapport de vos répliquats d'étalon interne sur l'étalon interne de chaque solution. Si la concentration de l'étalon interne est suffisante pour donner un bon rapport signal/bruit et que vous sélectionnez une longueur d'onde sensible pour cet étalon interne, le % de RSD devrait être inférieur à 1 % pour l'étalon interne. Avec une bonne précision des répliquats, le rapport mesuré pour l'étalon interne devrait être à 10 % de 1. Un tel résultat indique une excellente stabilité.



Agilent propose la fourniture en un point de solutions étalons, de consommables d'ordre général et de consommables pour l'ensemble du procédé de fabrication des batteries.

## Solutions

Utilisez les composants du système d'introduction d'échantillon les mieux adaptés aux échantillons à matrice élevée :

Le fait de réduire le volume d'échantillon pompé dans le plasma permet d'améliorer la stabilité. Quelques recommandations :

- Utilisez une chambre de nébulisation à double passage Agilent, car elle est bien adaptée aux échantillons à matrice élevée. Agilent propose une chambre de nébulisation inerte pour les échantillons digérés avec du HF, qui est aussi idéal pour les échantillons à matrice élevée. La chambre de nébulisation inerte est plus chère que la chambre de nébulisation cyclonique standard en verre mais elle offre une plus grande stabilité et permet de réduire les bouchages avec les échantillons à matrice élevée. De plus, elle ne se cassera pas si on la fait tomber pendant le nettoyage.
- Utilisez un nébuliseur conçu pour les échantillons concentrés en solides dissous. Le [Mira Mist](#) est recommandé.
- Utilisez des tuyaux de pompe péristaltique de plus petit diamètre : tuyaux noir/noir pour l'échantillon et orange/vert pour l'étalon interne.
- Les gaz entraînés peuvent faire des bulles dans le nébuliseur et donner des résultats non fiables. Utilisez une technique d'élimination des gaz des échantillons telle que l'ultrasonication ou le préchauffage lors de la préparation des échantillons.
- Assurez-vous que la température de l'eau du système de refroidissement est adaptée avec un écart ne dépassant pas  $\pm 1$  °C. La température ambiante du laboratoire doit aussi être adaptée. Ceci est particulièrement important pour mesurer des éléments présents à très faible concentration (< 1 ppm).

## Résultats inexacts (trop élevés) pour certains éléments tels que Na et K

### Symptômes

La présence de nombreux ions lithium et autres ions métalliques dans le plasma peut affecter l'analyse des éléments facilement ionisables (EFI), généralement les éléments des groupes I et II tels que Na, K, Mg et Ca, ce qui entraîne des résultats faussement élevés.

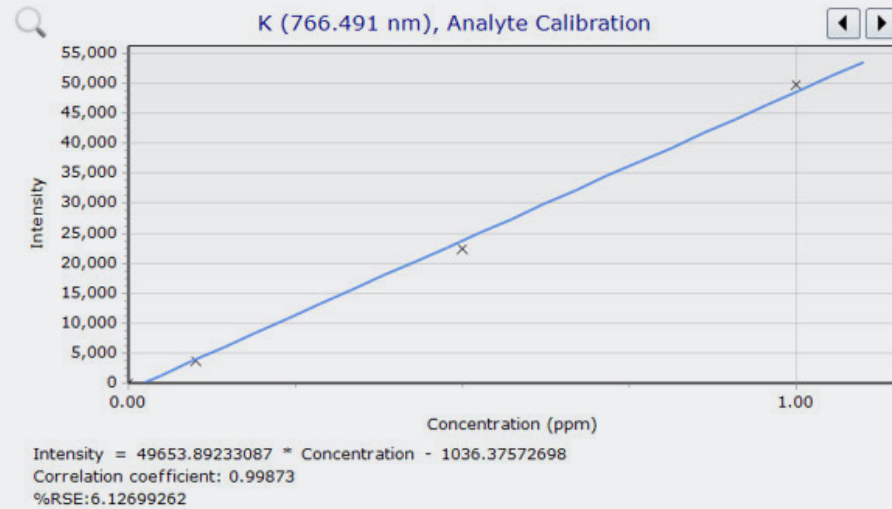
### Solutions

Afin de minimiser ou d'éliminer les interférences d'EFI, les approches suivantes peuvent être utilisées, chacune ayant ses particularités de complexité et de coût :

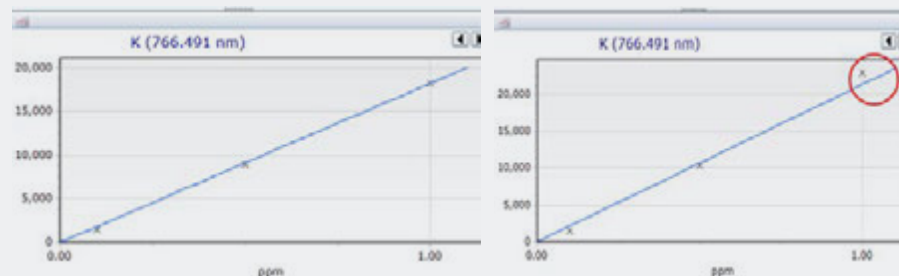
- Voir le plasma du point de vue radial. Les mesures d'un point de vue radial n'ont pas la sensibilité requise pour l'analyse des éléments à l'état de traces, donc si c'est le cas pour des EFI, une visée radiale affectera les limites de détection.

- Les caractéristiques du plasma peuvent être optimisées lors du développement de méthodes afin de favoriser l'analyse des EFI.
- Des étalons spécifiques à une matrice peuvent également être utilisés pour créer la courbe d'étalonnage afin de minimiser les interférences d'EFI. Cependant, il peut être difficile d'obtenir des étalons avec la même matrice que celle que l'on trouve dans les matériaux de batterie.
- Un tampon d'ionisation tel que le césium peut aussi être utilisé afin d'améliorer l'exactitude pour les analytes cibles. Cependant, l'utilisation d'un tampon d'ionisation peut entraîner des modifications de la longueur d'onde d'émission et augmenter l'usure des composants du système d'introduction d'échantillon.
- La méthode d'addition d'un étalon (MSA) est recommandée pour surmonter les interférences d'EFI, particulièrement si l'utilisation d'un étalon interne est inadaptée en raison des interférences. Les additions d'étalon sont couramment utilisées pour éliminer les effets-matrice des mesures puisque l'on suppose que la matrice affecte toutes les solutions de la même manière. L'utilisation d'addition d'étalons comme méthode d'étalonnage permet aussi de mesurer Na et K d'un point de vue axial et donc de mesurer tous les éléments d'un seul mode de visualisation du plasma avec la meilleure sensibilité. La MSA peut être chronophage car elle requiert la préparation d'étalons correspondant à chaque matrice pour effectuer l'analyse.
- Un étalon interne peut être utilisé pour corriger la variation entre la matrice des mélanges étalons et la matrice des échantillons. L'utilisation d'un étalon interne élimine le besoin d'appariement avec la matrice lors de la mesure d'échantillons complexes, typiques de ceux des analyses de batteries lithium ion. Lors du choix d'un étalon interne, utilisez un élément absent de l'échantillon, non sujet à des interférences provenant d'éléments présents dans l'échantillon et chimiquement compatible avec l'échantillon. La même concentration d'étalon interne doit être ajoutée à toutes les solutions analytiques (blancs, mélanges étalons et échantillons). La manière la plus simple de s'assurer que la même concentration est présente pendant l'analyse est d'ajouter l'étalon au flux d'échantillons en ligne avec la pompe péristaltique de l'ICP-OES. L'intensité d'émission mesurée pour l'élément servant d'étalon interne dans la solution de blanc est comparée à l'intensité de l'étalon interne dans l'échantillon. L'intensité des éléments que vous essayez de mesurer peut alors être corrigée pour l'influence de la matrice de l'échantillon en utilisant le rapport des deux mesures d'étalon interne. C'est également un moyen efficace de corriger l'influence de tout EFI éventuellement présent.

## Exemple explicitant la manière de gérer une mauvaise linéarité du potassium



**Problème :** La courbe d'étalonnage pour K ne répondait pas à l'exigence de linéarité de 0,999, le coefficient de corrélation étant de 0,99873. Comme une solution d'étalonnage multi-éléments était utilisée, il est probable que cela était dû à un « effet EFI », où les éléments facilement ionisables (EFI) ont un impact sur les résultats pour K. Ceci a été confirmé en comparant la courbe d'étalonnage pour un seul étalon de potassium à la courbe de l'étalon multi-éléments (voir les images ci-dessous). La courbe d'étalonnage mono-élément a un coefficient de corrélation de 0,99982 et la courbe multi-éléments de 0,99860.



La courbe d'étalonnage de l'étalon multi-élément (à droite) n'est pas linéaire aux concentrations les plus élevées (cerclées de rouge) alors que la courbe d'étalonnage de l'étalon mono-élément est linéaire pour toutes les concentrations (à gauche).

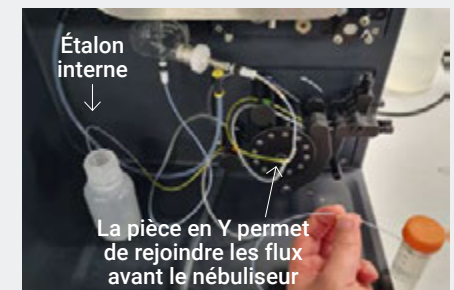
**Solution :** Quatre manières différentes de surmonter l'effet EFI ont été essayées :

- Visée radiale du plasma
- En utilisant un étalon interne (Rb 200 ppm)
- En utilisant un tampon d'ionisation (visée axiale et tampon Cs 1000 ppm)
- Optimisation de méthode avec la visée axiale (flux de plasma 12 L/min, flux auxiliaire 1 L/min, alimentation RF 0,9 kW, débit de gaz nébuliseur 1,2 L/min)

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous

Méthode	Coefficient de corrélation	Commentaires
Visée radiale	0,99973	Bonne linéarité mais faible rapport de bruit de fond signal-racine (SRBR), ce qui a un impact négatif sur la limite de détection.
Étalon interne	0,99998	Résultats excellents et simplicité de mise en œuvre mais rajoute les coûts supplémentaires de l'étalon Rb à l'analyse. Améliorera aussi la mesure d'autres éléments (Na et li) et produira des données de meilleure qualité pour les véritables échantillons dont la matrice est typiquement complexe.
Tampon d'ionisation et visée axiale	0,99983	Bonne linéarité mais rajoute les coûts supplémentaires de la solution de Cs à l'analyse.
Optimisation de méthode à visée axiale	0,99922	Bonne linéarité mais nécessite d'essayer différents paramétrages pour les différents éléments, p. ex. un plasma moins chaud pour K et les autres éléments du groupe 1, alors que pour As, Cd et d'autres éléments le plasma doit être chaud.

La solution recommandée d'utiliser un étalon interne est facilement automatisée à l'aide d'une pièce en Y pour introduire la solution d'étalon interne dans le flux de chaque solution (voir l'image). Alternativement, une vanne de commutation telle que la vanne Agilent AVS 7 peut être utilisée.



## Signaux de fond élevés

Les échantillons de matériaux de batteries présentent souvent un bruit de fond important. La matrice peut varier d'un échantillon à l'autre, ce qui rend complexe la tâche de choisir manuellement des points de correction du bruit de fond. Il faut avoir un moyen rapide, simple et précis de corriger le bruit de fond indépendamment de la matrice des échantillons.

### Symptômes

Les signaux de bruit de fond complexes provenant de la matrice des matériaux de batteries doivent être corrigés pour établir le résultat final des échantillons. Dans la figure 1, le pic d'émission (C) est trop haut à cause de la pente de la ligne de base qui est due à de fortes émissions à large bande dans la matrice d'échantillon. Ceci entraînera un résultat inexact (plus haut qu'il ne devrait l'être) pour l'échantillon.

### Solutions

Une technique de correction de la ligne de base, telle que la technique de correction de fond polynomiale (FBC) d'Agilent, peut être utilisée pour éliminer les effets d'une ligne de base pentue. La fonction de correction de fond polynomiale Agilent améliore non seulement la précision des données, mais aussi les limites de détection et réduit la sur-correction, qui est courante quand on utilise une technique de correction de fond gauche-droite.

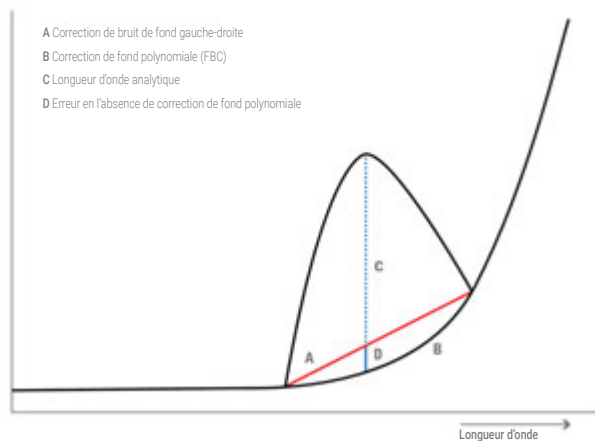


Figure 1. Correction du bruit de fond

## Difficulté à placer les marqueurs de fond

Les composants de batteries contiennent souvent différentes quantités d'éléments divers. Cette combinaison de grande quantité de certains éléments et de faibles quantités d'autres éléments fait que les signaux de bruits de fond peuvent être complexes. Les émissions de bruit de fond de longueurs d'ondes de non-composés peuvent être adjacentes à une longueur d'onde de composé que vous souhaitez utiliser et rendre difficile d'établir le véritable bruit de fond de votre analyse et par conséquent entraîner de faux résultats.

### Symptômes

Les signaux de bruit de fond complexes doivent être corrigés afin d'assurer l'exactitude des résultats. Dans la figure 2, le pic d'émission à 213,618 nm pour le phosphore (P) est entouré de plus petits pics d'autres éléments. Il est difficile d'établir où placer les marqueurs de pic du bruit de fond, ce qui va entraîner des résultats inexacts pour P.

### Solutions

Utilisez une technique de correction de la ligne de base telle que la correction de fond polynomiale (FBC) d'Agilent, qui applique un algorithme mathématique pour corriger automatiquement le bruit de fond des échantillons complexes. La correction de fond polynomiale élimine le tâtonnement et les erreurs associées au placement manuel des marqueurs de pic de bruit de fond et permet d'améliorer ainsi la précision des données et les limites de détection.

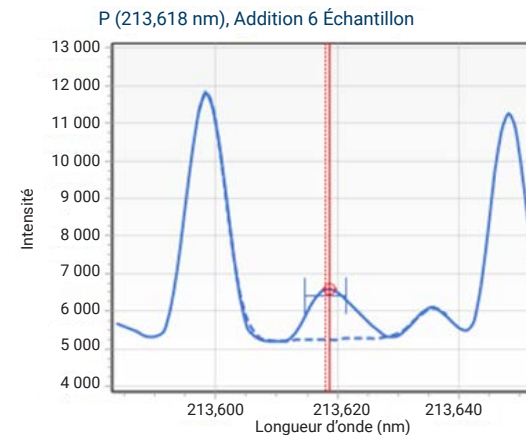


Figure 2. Spectre de P 213,618 nm dans un matériau cathodique de batterie, en appliquant une correction de fond polynomiale, ce qui assure une correction exacte pour un bruit de fond pentu complexe

## Composants du système d'introduction d'échantillon nécessitant de fréquents remplacements

Le fait de devoir remplacer fréquemment les torches ICP-OES, les nébuliseurs, les tuyaux de pompe, etc. est coûteux et chronophage. Il est important de choisir les bons composants pour chaque analyse.

### Symptômes

Il est bien connu que le lithium est agressif pour les torches à plasma. Si vous devez remplacer la torche souvent, cela est probablement dû à l'effet du lithium présent dans l'échantillon.

Si vous utilisez de l'acide fluorhydrique pour digérer les échantillons, cela dégradera tous les composants en verre du système d'introduction d'échantillon avec pour effet de réduire dramatiquement la performance et de nécessiter leur remplacement prématuré.

La mesure d'électrolytes contenant des composés organiques peut endommager les tuyaux de pompe conventionnels. À mesure que le tube se dégrade, il se durcit, s'étire et perd son élasticité. Vous observerez peut-être un manque de précision des résultats et une dérive des mesures pendant l'analyse au fur et à mesure que les tuyaux se détériorent réduisant ainsi l'efficacité de la pompe.

### Solutions

Lors de l'analyse du lithium, utilisez une torche totalement démontable plutôt qu'une torche en une pièce. Une torche totalement démontable vous permettra de remplacer uniquement les composants endommagés plutôt que la pièce entière. Fixez un composant de torche extérieure à visée radiale à la torche démontable. Le tube extérieur plus court durera ainsi plus longtemps.



Figure 3. Utilisez une torche totalement démontable pour l'analyse des matrices riches en lithium. Cela facilite le remplacement des composants endommagés par le lithium.

Utilisez un kit d'introduction d'échantillon inerte si vous utilisez de l'acide fluorhydrique (HF) pour les digestions. Ces kits sont fabriqués en matériaux résistants à l'acide fluorhydrique qui assurent une haute performance et la longévité des composants.



Figure 4. La chambre de nébulisation inerte d'Agilent et le nébuliseur OneNeb sont la solution idéale pour l'analyse d'échantillons digérés avec du HF.

Les tuyaux de pompe standard sont parfaits pour la plupart des analyses de composants de batteries mais utilisez des tuyaux résistants aux composés organiques pour l'analyse des électrolytes. Les tuyaux Agilent SolvaFlex adaptés à différents solvants conviennent aux solvants organiques.

L'installation d'une vanne de commutation sur l'instrument ICP-OES permettra de réduire le temps de contact des composants du système d'introduction d'échantillon avec des solutions agressives, avec pour effet d'améliorer la durée de vie des composants et de réduire les coûts. Une vanne de commutation améliorera également la cadence d'analyse en réduisant l'intervalle de temps entre deux échantillons.

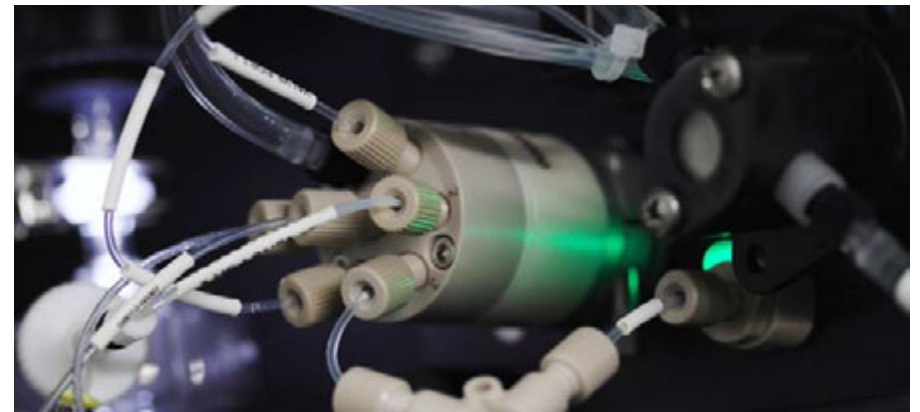


Figure 5. La vanne de commutation AVS 7 réduit le temps de contact des composants du système d'introduction des échantillons avec les solutions corrosives.

## Défaut d'exactitude des mesures

Les différentes causes d'inexactitude de mesures ICP-OES incluent :

- les interférences spectrales
- la contamination
- les effets de matrice
- les problèmes d'étalonnage

## Symptômes

De faux résultats sont rapportés pour des éléments de concentration connue.

## Solutions

Il y a actuellement peu de matériaux de référence certifiés (CRM) disponibles pour l'industrie des batteries au lithium. Les CRM sont des échantillons représentatifs d'un certain type, le minerai de lithium par exemple, fournis avec des valeurs de concentration certifiées pour les éléments présents dans le CRM. Un CRM est utilisé pour vérifier l'exactitude d'une méthode en mesurant le CRM dans une séquence d'échantillons puis en comparant les résultats obtenus aux valeurs certifiées. Si un CRM représentatif de votre échantillon n'est pas disponible, vous pouvez vérifier l'exactitude d'une méthode en dopant les échantillons (spiking). Si vous comparez un échantillon à une quantité connue d'un élément ajouté (appelé spike) au même échantillon sans spike, la différence devrait être attribuée à la concentration du spike.

## Interférences spectrales

Dans toutes les analyses par ICP-OES, une source d'erreurs particulièrement problématique est celle d'interférences spectrales.

Dans la gamme de longueurs d'onde UV-Vis, il y a des dizaines de milliers de raies d'émission. Parfois, des émissions de différents éléments présents dans l'échantillon se produisent à des longueurs d'onde proches les unes des autres, comme le montre la figure 6.

Un élément, dont vous ne connaissiez pas la présence ou qui est présent à une concentration élevée, peut entraîner un résultat erroné surestimé du composé qui vous intéresse s'il chevauche la ligne d'émission utilisée pour les mesures (voir la figure 7).

Le screening IntelliQuant d'Agilent est également utile dans cette situation. Vous pouvez l'utiliser pour analyser rapidement des échantillons pour savoir quels éléments sont présents dans l'échantillon, et dans quelles proportions. Vous pouvez alors ajuster votre méthode en choisissant une autre longueur d'onde. Si une autre longueur d'onde n'est pas disponible, des algorithmes de correction des interférences peuvent être appliqués pour éliminer les interférences de chevauchement spectral.

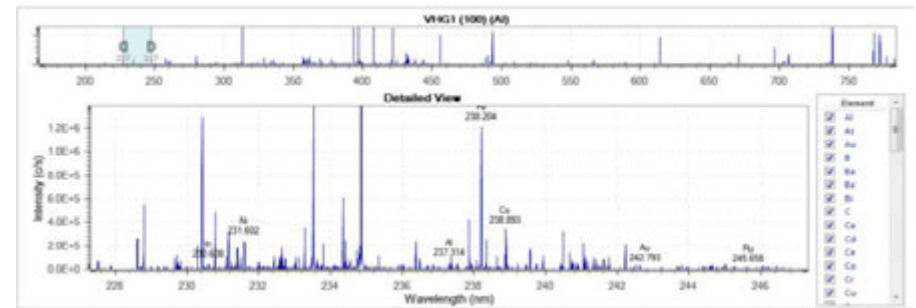


Figure 6. Dans la gamme de longueurs d'onde UV-Vis (environ 160 à 450 nm), il y a des dizaines de milliers de raies d'émission élémentaires. Voici les raies d'émission dans une région large de seulement 25 nm entre 225 nm et 250 nm.

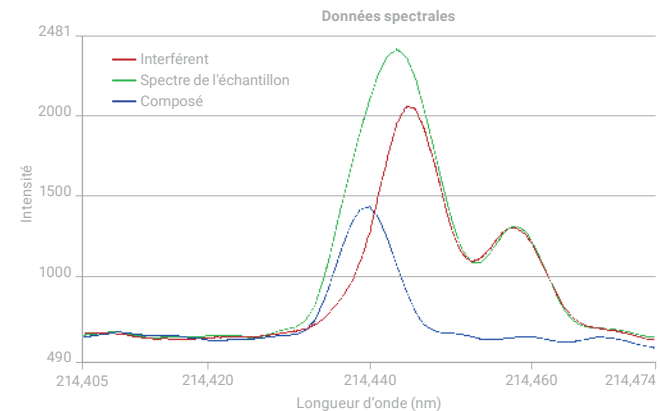


Figure 7. Ce schéma illustre la manière dont les interférences spectrales se produisent. L'analyte d'intérêt (indiqué en bleu) présente une raie d'émission très proche de celle d'un autre élément (indiqué en rouge). Le signal combiné (indiqué en vert) est mesuré comme étant l'émission du composé.

## Contamination

La contamination peut entraîner des résultats erronés, généralement pour des éléments présents à très faible concentration. Une contamination peut s'introduire en raison de mauvaises pratiques de laboratoire, p. ex. en ne lavant pas correctement la verrerie. Un échantillon analysé précédemment peut aussi causer une contamination par effet mémoire d'éléments très adsorbants ou « collants » tels que le bore, le molybdène ou le tungstène. Ces éléments collent aux composants du système d'introduction des échantillons. Ces situations entraînent des résultats erronés dans les échantillons suivants.

## Étalonnage

Lors de la mesure d'échantillons de composants de batteries, l'étalonnage peut constituer une importante source de résultats erronés. Le fait que votre courbe d'étalonnage soit linéaire ne garantit pas que vos résultats sont exacts. Les interactions entre les éléments et d'autres composants de la matrice peuvent affecter l'exactitude des résultats. L'approche la plus simple pour améliorer l'exactitude de l'étalonnage est d'utiliser des étalons internes (ISTD ou Internal Standardization). Se reporter à la méthode page 10 pour un exemple d'ISTD utilisé dans le cadre de l'étalonnage.

## Échantillonnage manuel

Le fait de présenter chaque échantillon à l'instrument manuellement peut introduire des erreurs et réduire la productivité. L'opérateur peut prendre le mauvais échantillon par erreur ou ne pas rincer le système suffisamment longtemps entre deux échantillons. La présentation automatique des échantillons avec un passeur automatique d'échantillons permettra de réduire le risque d'erreurs. Un passeur automatique d'échantillons utilisé en combinaison avec une vanne de commutation réduira l'intervalle de temps entre échantillons et permettra d'en mesurer plus en un temps donné. Il permet aussi de mesurer les échantillons en l'absence d'un opérateur devant l'instrument, ce qui permet à l'opérateur d'effectuer d'autres opérations de laboratoire.

Teneur en métaux de différents types de batteries au lithium

Type de batterie	Métaux dans la batterie	Teneur en Ni	Teneur en Co	Teneur en Mn	Teneur en Li	Terres rares
Batterie nickel-hydrure métallique (NiMH)	Ni, Co	35 %	4 %	1 %	–	8 %
Batteries au lithium cobalt-acide	Li, Co	–	18 %	–	2 %	–
Batterie au lithium fer phosphate	Li	–	–	–	1,1 %	–
Batteries au lithium manganate	Li, Mn	–	–	10,7 %	1,4 %	–
Batteries ternaires	Li, Ni, Mn, Co	12 %	5 %	7 %	1,2 %	–

# Règlementation et normes pour les batteries et les matériaux de batteries



Plusieurs agences réglementaires travaillent sur la réglementation et les normes pour les batteries et les matériaux de batteries. Ces agences incluent : la CEI, l'ISO et les SAC (normes nationales chinoises). Des réglementations environnementales, sanitaires et de sécurité affectent également la fabrication, l'utilisation et la fin de vie des batteries.

Les exemples de réglementation et de normes existantes incluent :

## **CEI**

- IEC/SC21A Cellules secondaires et batteries contenant des électrolytes alcalins ou non acides
- IEC/TC 35 Cellules primaires et batteries
- IEC/TC21 et TC 69 Cellules secondaires et batteries
- CEI 62660 Cellules secondaires lithium-ion pour la propulsion de voitures électriques

## **ISO**

- ISO - ISO/TC 333 – Lithium
- ISO TC22/SC37 Véhicules à propulsion électrique
- ISO/TC 79 Métaux légers et leurs alliages
- ISO/TC 82 Industrie minière
- ISO/TC 188 Petit artisanat

## **EU**

- Règlement relatif aux batteries (UE) No 2019/1020 (entré en vigueur le 1er janvier 2022), abrogeant la directive européenne 2006/66/CE sur les batteries depuis le 1er juillet 2023.
- $Hg \leq 0,1 \%$  &  $Cd \leq 0,01 \%$  (compté en termes de matériau homogène) dans les batteries de véhicules ;  $Hg \leq 0,0005 \%$  &  $Cd \leq 0,002 \%$  (compté en termes de cellules individuelles dans d'autres batteries).
- Les substances interdites/réglées dans l'annexe XVII de la réglementation REACH.

## Normes ISO pour les tests de matières premières de batteries

Composés	Matrice d'échantillons	Étalon #	Titre de l'étalon	Technique d'analyse	État
Teneur en ions métalliques	lithium hexafluorophosphate	<a href="#">ISO/WD 10655</a>	Méthodes d'analyse du lithium hexafluorophosphate – Détermination de la teneur en ions métalliques par ICP-spectroscopie d'émission optique (ICP-OES).	ICP-OES	Document préliminaire de l'étude
Al, B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S et Zn	Carbonate de lithium	<a href="#">ISO/AWI 11757</a>	Carbonate de lithium - Détermination des impuretés élémentaires par ICP-OES	ICP-OES	Nouveau projet enregistré dans le programme de travail TC/SC
Impuretés	Chlorure de lithium	<a href="#">ISO/AWI 16398</a>	Chlorure de lithium - Détermination des impuretés - méthode ICP-OES	ICP-OES	
Impuretés	Hydroxyde de lithium monohydraté	<a href="#">ISO/AWI 16423</a>	Hydroxyde de lithium monohydraté - Détermination des impuretés - méthode ICP-OES	ICP-OES	
Analyse chimique	NMC	<a href="#">ISO/AWI 12467-1</a>	Analyse chimique des oxydes composites de lithium - Partie 1 : Détermination des composants principaux		
Impuretés	Carbonate de lithium	<a href="#">ISO/AWI 12386</a>	Carbonate de lithium - Détermination des impuretés métalliques magnétiques par ICP-OES	ICP-OES	

## Normes chinoises concernant les matériaux de batteries au Li

La Chine a actuellement la liste la plus longue de méthodes standard pour les batteries au lithium, comme le montre le tableau ci-dessous.

Échantillons	Spécification	Étalon #	Titre de l'étalon	Technique d'analyse
Matériaux en graphite pour électrode négative	Fe, Na, Cr, Cu, Ni, Al, Mo, S (<5~50 ppm) ; substance magnétique (Fe+Cr+Ni+Zn+Co) < 0,1 ppm ; Cd, Pb, Hg, Cr <sup>VI</sup> , PBB, PBDE (<5 ppm chacun) ; F-, Cl-, Br-, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (<10~50 ppm) ; acétone, isopropanol, toluène, éthylbenzène, xylène, benzène, éthanol (<1 ppm chacun)	GB/T 24533-2019	Matériaux en graphite pour électrode négative de batterie lithium ion	ICP-OES pour Fe, Na, Cr, Cu, Ni, Al, Mo, Co, Zn, S et substance magnétique (Fe+Co+Cr+Ni+Zn) ; ICP, AAS, ICPMS pour Cd, Pb, Hg ; GC-MS pour PBB, PBDE ; UV pour Cr <sup>6+</sup> ; GC, GC-MS pour VOCs ; IC pour anion.
Oxyde de lithium titane et ses matériaux d'anode composites carbonés	Li, Fe, substance magnétique (Fe+Cr+Ni), Cd, Pb, Hg, Cr <sup>6+</sup> , Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	GB/T 30836-2014	Oxyde de lithium titane et ses matériaux d'anode composites carbonés pour batterie lithium ion	ICP-OES, pour Li, Fe ; ICP-OES, AAS ou ICPMS pour Cd, Pb, Hg ; UV pour Cr <sup>6+</sup>
Matériaux de cathode composites lithium fer phosphate-carbone	Taux de dissolution des ions Li, Fe, P, Fe ; Cd, Pb, Hg, Cr <sup>6+</sup>	GB/T 30835-2014	Matériaux de cathode composites lithium fer phosphate-carbone pour batterie lithium ion	ICP-OES, pour Li, taux de dissolution des ions Fe ; ICP-OES, AAS ou ICPMS pour Cd, Pb ; CVAAS pour Hg ; UV pour Cr <sup>6+</sup>
Lithium hexafluorophosphate	Al, Fe, K, Ca, Cd, Cr, Cu, Hg, Mg, Ni, Pb, Zn, As, Cl ≤1 ppm chacun ; Na ≤2 ppm ; SO <sub>2</sub> ≤5 ppm	HG/T 4067-2015	Liquideur cellulaire de lithium hexafluorophosphate	ICP-OES pour les métaux.
Hydroxyde de lithium monohydraté	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	Hydroxyde de lithium monohydraté de grade batterie	ICP-OES pour Na, K, Fe, Ca, Cu, Mg, Mn, B ; UV/Vis pour Si, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Hydroxyde composite de nickel cobalt manganèse	Ni, Co, Mn, Ca, Cu, Fe, Mn, Na, Zn, Pb, Al, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	GB/T 26300-2020	Hydroxyde composite de nickel cobalt manganèse	ICP pour Ni, Co, Mn, Fe, Ca, Mg, Cu, Zn. Al. Na ; As for Ni+Co+Mn, Pb & SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , utilisez la méthode convenue par l'acheteur et le vendeur
Oxyde de lithium cobalt	Co, Li, K, Na, Ca, Fe, Cu, Cr, Cd, Pb	GB/T 20252-2014	Oxyde de lithium cobalt	ICP-OES (suivi GB/T 23367)
Oxyde de lithium nickel	Ni, Co, Li, K, Fe, Na, Ca, Cu, Cr	GB/T 26031-2010	Oxyde de lithium nickel	Utilisez la méthode convenue par l'acheteur et le vendeur
Carbonate de lithium	Na, Fe, Ca, Mg, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	GB/T 11075-2013	Carbonate de lithium	Suivi GB/T11064
Oxyde de lithium nickel cobalt manganèse	Ni, Co, Mn, Li, Na, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Si, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	YS/T 798-2012	Oxyde de lithium nickel cobalt manganèse	Utilisez la méthode convenue par l'acheteur et le vendeur
Oxyde de lithium manganèse	Mn Li, K, Na, Ca, Fe, Cu, S, substance magnétique	YS/T 677-2016	Oxyde de lithium manganèse	Utilisez la méthode convenue par l'acheteur et le vendeur
Carbonate de lithium	Na, Mg, Ca, K, Fe, Zn, Cu, Pb, Si, Al, Mn, Ni, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	YS/T 582-2013	Carbonate de lithium de grade batterie	Suivi GB/T11064 pour la composition des produits ; suivi IEC62321 pour les substances dangereuses ; ICP-OES pour la substance magnétique
Chlorure de lithium	Na, K, Ca, Fe, Ba, Mg, Cu, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	YS/T 744-2010	Chlorure de lithium anhydre de grade batterie	Suivi GB/T11064, ou utilisez la méthode convenue par l'acheteur et le vendeur
Lithium dihydrogène phosphate	Na, K, Ca, Fe, Pb, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	YS/T 967-2014	Lithium dihydrogène phosphate de grade batterie	Utilisez la méthode convenue par l'acheteur et le vendeur
Oxyde de lithium	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Ca, Na, Mg, Cu, Cr, Si, Zn, Ni, Fe	YS/T 968-2014	Oxyde de lithium de grade batterie	Utilisez la méthode du fournisseur. En cas d'arbitrage, utilisez la méthode convenue par l'acheteur et le vendeur.
Fluorure de lithium	Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Pb, Ni, Cu, Si, Cl-, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	YS/T 661-2016	Fluorure de lithium de grade batterie	Suivi GB/T 22660
Émission de polluants	15 specs pour les eaux usées ; 12 specs pour l'air	GB 30484-2013	Norme d'émission des polluants de l'industrie des batteries	ICP-OES, ICPMS, SAAF, GFAA, GC, UV/Vis, IC

# Solutions Agilent pour l'industrie des batteries au lithium



ICP-OES 5800



ICPMS 7850



UV-Vis Cary 60



FTIR Cary 630



GC 8890



Micro GC 990



LC/Q-TOF 6545

Pour en savoir plus :

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

Pour acheter en ligne :

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

Pour obtenir les réponses à vos questions techniques et accéder à des ressources dans la communauté Agilent :

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

France

**0810 446 446**

**[customercare\\_france@agilent.com](mailto:customercare_france@agilent.com)**

États-Unis et Canada

**[agilent\\_inquiries@agilent.com](mailto:agilent_inquiries@agilent.com)**

Europe

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

Asie et Pacifique

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

DE44039542

Ces informations sont susceptibles d'être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2023  
Publié aux États-Unis, le 4 janvier 2023  
5994-5489FR

