

Guida pratica all'analisi elementare mediante ICP-OES dei materiali per batterie a ioni di litio



Sommario

Il ciclo vitale dei materiali per batterie a ioni di litio	3
Misurazioni di analisi elementare a ogni stadio	3
Analisi elementare durante l'estrazione delle risorse	4
Analisi elementare durante la fabbricazione delle batterie	4
Analisi elementare durante il riciclo	5
Problematiche dell'analisi	6
Tipici problemi di analisi e come risolverli	7
Ostruzioni del nebulizzatore	7
Scarsa stabilità della misurazione	8
Risultati inaccurati (più elevati) per alcuni elementi, come Na e K	9
Esempio pratico di come gestire una scarsa linearità per il potassio	10
Segnali di fondo elevati	11
Difficoltà nel posizionare i marker per il fondo	11
Necessità di sostituire frequentemente i componenti per l'introduzione del campione	12
Scarsa accuratezza della misurazione	13
Normative e standard per batterie e materiali per batterie	15
Standard ISO per test di materie prime per batterie	16
Standard vigenti in Cina per materiali per batterie al Li	17
Soluzioni Agilent per l'industria delle batterie al litio	18



Il ciclo vitale dei materiali per batterie a ioni di litio

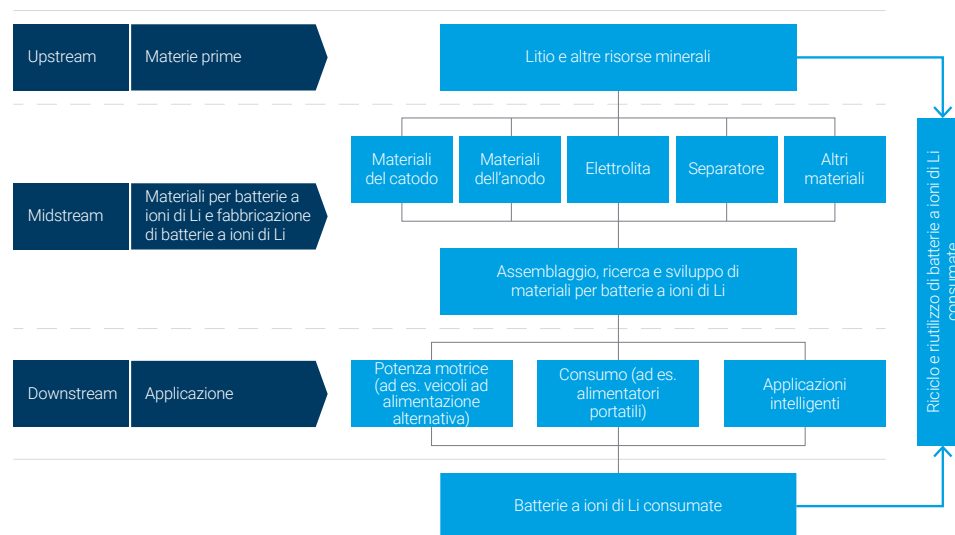


Misurazioni di analisi elementare a ogni stadio

Nell'industria delle batterie al litio, l'analisi della composizione elementare dei materiali si rende necessaria lungo l'intera catena di valore.

- Estrazione di litio e altri minerali: identificazione e quantificazione di elementi contenuti in giacimenti e salamoie e inoltre di metalli e impurezze magnetiche nel processo di raffinazione.
- Ricerca e sviluppo nell'ambito delle batterie al litio: studio delle interazioni tra i componenti, studio dell'impatto di differenti elementi utilizzati nelle batterie per migliorarne la sicurezza, le prestazioni, il ciclo vitale, la densità di potenza e la densità di energia e inoltre misurazione degli elementi contenuti nei prodotti di decomposizione.
- Controllo qualità nella fabbricazione di batterie al litio: misurazione di impurezze nei materiali dell'anodo, del catodo e dell'elettrolita; controllo di eventuali elementi soggetti a restrizioni, come piombo, mercurio e cromo.
- Monitoraggio ambientale della fabbricazione: verifica della conformità degli scarichi delle fabbriche ai limiti imposti dalle normative.
- Riciclo delle batterie al litio e recupero di elementi metallici preziosi (Ni, Co, Mn, Li ecc.).

Industria delle batterie a ioni di litio



Analisi elementare durante l'estrazione delle risorse

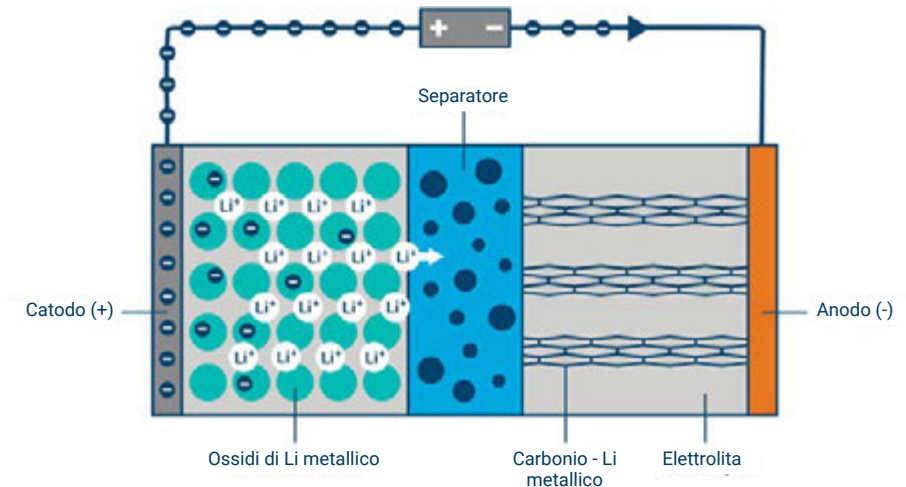
I fabbricanti di batterie richiedono materie prime di maggiore purezza. I fornitori di Li e composti di Li devono determinare il contenuto di alcuni elementi fondamentali in giacimenti o salamoie prima dell'estrazione per poter gestire il processo di estrazione e la qualità del prodotto finale.

L'analisi elementare di questi tipi di campioni risulta problematica per le tecniche analitiche basate su ICP. I campioni presentano tipicamente un elevato contenuto di solidi disciolti totali (TDS, total dissolved solids), un'alta densità delle soluzioni e, nei campioni di salamoia, la probabile presenza di alghe e particelle indissolte. La matrice di questi campioni può depositarsi sul sistema di introduzione del campione o soffocare il plasma, influenzando la stabilità a lungo termine delle misurazioni. È probabile che i campioni di giacimenti o salamoie contengano quantità ignote di un'ampia gamma di elementi. Questa composizione ignota può causare interferenze spettrali e fisiche, che possono influenzare l'accuratezza delle misurazioni.

Analisi elementare durante la fabbricazione delle batterie

Una batteria a ioni di litio è costituita da quattro componenti fondamentali.

- Materiali del catodo: vi è una varietà di materiali per il catodo, tra cui litio-ferro-fosfato, litio-nichel-manganese-cobalto ecc. Le prestazioni dei materiali del catodo hanno effetto su densità di energia, sicurezza e ciclo di vita della batteria.
- Materiali dell'anodo: sono inclusi metalli, ossidi metallici, non-metalli inorganici (ad es. carbonio e silicio). Le prestazioni dei materiali dell'anodo contribuiscono in modo prevalente alla densità di energia di una batteria.
- Materiali del separatore: si tratta tipicamente di membrane costituite da materiali organici come polipropilene e polietilene. I materiali del separatore possono avere effetto sulla capacità, sulle prestazioni di ciclo, sulla densità di corrente e su altre proprietà elettriche.
- Elettrolita: contiene solventi organici di elevata purezza, sali elettrolitici di litio e additivi. Le prestazioni dei materiali che costituiscono l'elettrolita possono avere effetto sulla sicurezza di una batteria.



Una batteria a ioni di litio è composta da un catodo, un anodo, un elettrolita e un separatore. Durante il processo di caricamento della batteria, gli elettroni fluiscono dal catodo all'anodo; il flusso è invece invertito durante il processo di scaricamento della batteria.

I fabbricanti di batterie tipicamente misurano le impurezze e la composizione elementare di:

- elettrolita
- materiali dell'anodo in grafite
- materiali del catodo

I fabbricanti sono inoltre tenuti, per adeguarsi alle normative, a misurare la composizione elementare di qualsiasi eventuale scarico proveniente dal loro impianto.

Analisi elementare durante il riciclo

Il 95% circa dei componenti di una batteria a ioni di litio, se riciclato, può essere riconvertito in nuove batterie o utilizzato in altri settori. I materiali recuperati ammontano a più della metà del costo di una batteria, quindi il riciclo è fortemente incentivato. I prezzi dei materiali comunemente utilizzati per il catodo, come cobalto e nichel, subiscono notevoli fluttuazioni. Molti di questi elementi provengono da paesi politicamente instabili. Il 50% delle riserve globali di cobalto, per esempio, si trova in Congo. In molti tipi di batterie a ioni di Li, le concentrazioni di questi metalli, insieme a quelle di litio e manganese, sono superiori alle concentrazioni naturali presenti nei giacimenti naturali, per cui le batterie esauste sono assimilabili a un giacimento fortemente arricchito. Se questi metalli potessero essere recuperati dalle batterie usate su grande scala e in modo economicamente più conveniente rispetto a quanto avviene con i giacimenti naturali, il prezzo delle batterie si ridurrebbe. Riciclare comporta anche una riduzione delle attività minerarie e delle corrispondenti ripercussioni negative a livello sociale e ambientale.

Il riciclo delle batterie comporta tipicamente scioglimento ed estrazione ad alta temperatura, o fusione, un processo simile a quelli usati nell'industria mineraria. È tuttavia in corso un notevole sforzo di ricerca con l'obiettivo di trovare nuovi modi per riciclare le batterie a ioni di litio e l'analisi elementare rappresenta una tecnica analitica fondamentale per questo processo. Poiché la composizione chimica delle batterie cambia continuamente, il processo di riciclo diventa sempre più complicato e la necessità di identificare gli elementi presenti e le loro concentrazioni diventa sempre più importante.



Problematiche dell'analisi



L'analisi elementare di campioni in tutta la catena di fornitura dei materiali delle batterie risulta problematica per le tecniche analitiche basate su ICP. Tali campioni presentano tipicamente un elevato contenuto di solidi disciolti totali (TDS) e contengono elementi facilmente ionizzabili. Nell'analizzare il LiCO_3 , per esempio, la presenza di molti ioni litio nel plasma può avere effetti sulla misurazione di elementi facilmente ionizzabili come sodio e potassio, dando risultati errati. I campioni di materiali per batterie presentano inoltre segnali di fondo elevati e le interferenze sono molto frequenti. È purtroppo noto, inoltre, che il litio deteriora i componenti del sistema di introduzione del campione, inclusa la torcia al plasma.



I campioni di componenti per batterie tipicamente:

- presentano quantità elevate di solidi disciolti;
- contengono elevate concentrazioni di alcuni elementi e basse concentrazioni di altri;
- nel caso di campioni minerali di litio, possono contenere molti elementi differenti.

Questi tipi di campioni sono più difficili da misurare rispetto all'acqua potabile o ad altri tipi di campioni di ICP-OES abituali.

Tipici problemi di analisi e come risolverli



Ostruzioni del nebulizzatore

I campioni di materiali per batterie possono contenere particelle di piccole dimensioni che sono praticamente invisibili per l'occhio umano. Queste particelle possono ostruire, in modo parziale o totale, il piccolo tubo capillare sulla punta di un nebulizzatore concentrico in vetro. Queste ostruzioni provocano numerosi problemi di prestazioni che, inevitabilmente, si traducono nella necessità di rimisurare i campioni.



Sintomi

Un tipico sintomo di una parziale ostruzione del nebulizzatore è ottenere un basso recupero con uno standard di verifica di calibrazione continua (CCV, continuing calibration verification). Durante un'analisi, è una buona pratica di laboratorio monitorare periodicamente una soluzione di controllo qualità (QC, quality control), come una soluzione CCV. Tipicamente una soluzione di CCV viene misurata ogni 20-30 campioni, quindi, se il risultato non è soddisfacente, occorre ripetere la misurazione per tutti i 20-30 campioni misurati prima del QC non superato. Un'ostruzione completa del nebulizzatore causa la totale assenza di segnale ed è quindi facile da diagnosticare, poiché il segnale di emissione risulterà basso o assente per tutte le misurazioni, inclusa quella dello standard interno. È possibile evitare di dover misurare nuovamente i campioni a causa di un'ostruzione del nebulizzatore monitorando sia i risultati dello standard di CCV sia quelli degli standard interni nel corso di un ciclo di analisi.

Soluzioni

Se le ostruzioni del nebulizzatore sono frequenti, si consiglia di prendere in considerazione i seguenti interventi:

- filtrare o centrifugare i campioni;
- impostare la profondità per la sonda dell'autocampionatore al di sopra della base della provetta, in modo da ridurre al minimo la possibilità che particelle presenti sul fondo della provetta vengano risucchiate nella sonda;
- sostituire il tipo di nebulizzatore in uso con uno di maggiore diametro interno sulla linea di campionamento più resistente alle ostruzioni;
- aggiungere una valvola di commutazione per ridurre il tempo che il campione trascorre nel sistema di introduzione del campione e aumentare il tempo di lavaggio senza aumentare il tempo di analisi dei campioni; in questo modo si riduce il rischio che si verifichino ostruzioni ed è anche possibile ridurre il deterioramento della torcia, incrementando la durata.
- utilizzare un umidificatore ad argon per mantenere umida la punta del nebulizzatore; in questo modo si diminuisce la probabilità che i solidi si depositino sulla punta del nebulizzatore, riducendo le ostruzioni;
- regolare la preparazione del campione in modo che le particelle di piccole dimensioni vengano completamente digerite; ciò può comportare l'impiego di un sistema di digestione a microonde.

Gli strumenti ICP-OES 5800 e 5900 di Agilent sono dotati di funzione "Neb alert", che avverte l'analista di variazioni della contropressione del nebulizzatore. Un aumento della pressione può indicare che si sta formando un'ostruzione, mentre una diminuzione della pressione potrebbe essere causata da una perdita in un collegamento. Quando viene raggiunta una soglia di contropressione predefinita, un avviso sullo schermo notifica il problema all'analista. L'analisi può essere interrotta automaticamente, in modo da consentire all'utilizzatore di risolvere il problema prima che vi siano effetti sulla qualità dell'analisi dei campioni.

Poiché ogni tipo di nebulizzatore funziona a valori di contropressione leggermente differenti, è possibile regolare la soglia di avviso a seconda del tipo di nebulizzatore. Per avere un'idea di quale sia il valore "normale" per il nebulizzatore in uso, l'analista può esaminare il grafico della contropressione del nebulizzatore sulla pagina dell'analisi o utilizzare la funzione separata Nebulizer Test (Test del nebulizzatore) nel software Agilent ICP Expert.

Scarsa stabilità della misurazione

Una scarsa stabilità si verifica spesso quando si misurano campioni con un elevato contenuto di solidi disciolti totali (TDS), come avviene tipicamente per i campioni di componenti per batterie.

Sintomi

La stabilità della misurazione è importante ai fini dell'accuratezza delle misurazioni. Se lo strumento è stabile, misurando uno stesso campione in momenti differenti si ottengono i medesimi risultati, ovvero i risultati non sono soggetti a "deriva". Se vi è un problema di stabilità, generalmente si osservano risultati differenti per un campione di QC, come uno standard di verifica di calibrazione continua (CCV) misurato in punti differenti del lotto di campioni, per esempio ogni 50 campioni. A volte, se vi è un problema di stabilità, i risultati tendono in una direzione, ad esempio verso l'alto o verso il basso.

Se si utilizza uno standard interno, si osservi il valore di %RSD per i replicati di IS e il rapporto per lo standard interno per ogni soluzione. Se la concentrazione di IS è sufficiente a dare un buon rapporto segnale/fondo e si seleziona una lunghezza d'onda sensibile per l'IS, allora il valore di %RSD dovrebbe essere inferiore a 1% per l'IS. Con una buona precisione sui replicati, il rapporto misurato per lo standard interno dovrebbe essere entro il 10% del valore 1. Questo risultato indica una stabilità eccellente.



Agilent offre una fornitura completa di soluzioni standard, prodotti di consumo generali e prodotti di consumo per l'intero processo di produzione di batterie.

Soluzioni

Utilizzare i componenti per l'introduzione del campione più idonei per i campioni a matrice elevata: riducendo il volume di campione che viene pompato nel plasma si favorisce il miglioramento della stabilità. Ecco le nostre raccomandazioni.

- Utilizzare una camera di nebulizzazione Agilent a doppio passo, che è particolarmente idonea per i campioni a matrice elevata. Agilent offre una camera di nebulizzazione inerte per campioni digeriti in HF, anch'essa ideale per campioni a matrice elevata. La camera di nebulizzazione inerte è più costosa rispetto alla camera di nebulizzazione ciclonica in vetro standard, ma offre una migliore stabilità e meno ostruzioni con campioni a matrice elevata e inoltre non si rompe in caso di caduta accidentale durante la pulizia.
- Utilizzare un nebulizzatore progettato per campioni con elevato contenuto di solidi disciolti. Si raccomanda il modello [Mira Mist](#).
- Utilizzare un tubo della pompa peristaltica con diametro più piccolo; tubo di colore nero/nero per il campione e arancione/verde per lo standard interno.
- Gas intrappolati possono dare luogo alla formazione di bolle nel nebulizzatore, rendendo i risultati inaffidabili. Impiegare una tecnica di degasaggio del campione, ad es. ultrasonicazione o pre-riscaldamento, come parte della preparazione del campione.
- Assicurarsi che la temperatura dell'acqua del sistema di raffreddamento sia uniformemente entro ± 1 °C. Anche la temperatura ambiente all'interno del laboratorio deve essere uniforme. Ciò è particolarmente importante quando si misurano elementi a concentrazioni molto basse (<1 ppm).

Risultati inaccurati (più elevati) per alcuni elementi, come Na e K

Sintomi

La presenza di molti ioni di litio e altri metalli nel plasma può avere effetti sull'analisi di elementi facilmente ionizzabili (EIE, easily ionized elements), generalmente gli elementi del Gruppo I e Gruppo II, come Na, K, Mg e Ca, portando a risultati falsamente elevati.

Soluzioni

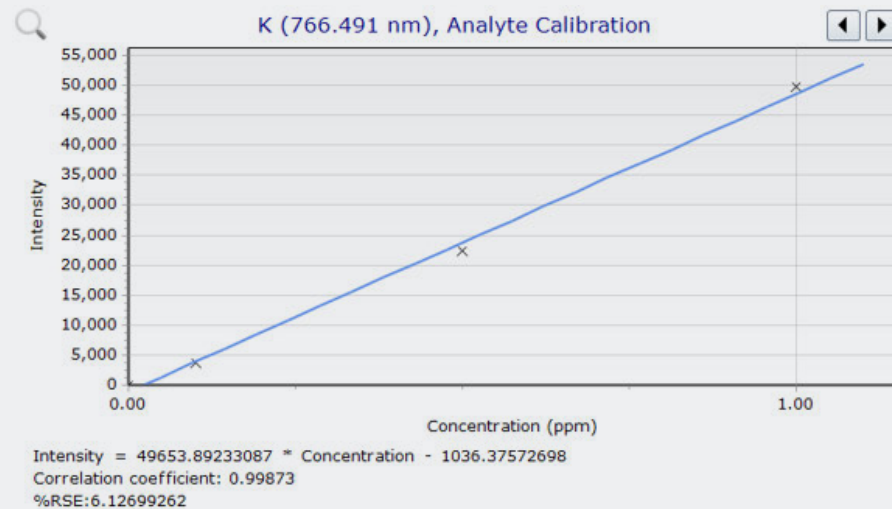
Per ridurre al minimo o eliminare le interferenze dovute a EIE, è possibile utilizzare uno dei seguenti approcci, ognuno dei quali presenta un livello di complessità e un costo differenti.

- Impiegare la visione radiale del plasma. Le misurazioni con visione radiale non hanno la sensibilità necessaria per l'analisi di elementi in tracce, quindi, se gli EIE sono presenti in concentrazioni a livello di tracce, la visione radiale avrà effetto sui limiti di rivelazione.

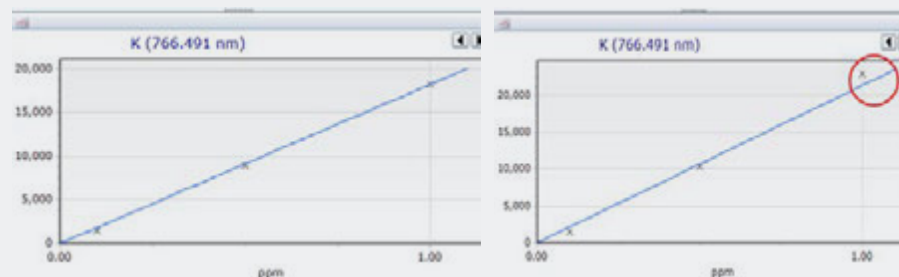
- Le condizioni del plasma possono essere ottimizzate durante lo sviluppo del metodo per favorire l'analisi di elementi EIE.
- È anche possibile utilizzare standard adattati al tipo di matrice per creare la curva di calibrazione in modo da minimizzare le interferenze dovute agli EIE. Può essere tuttavia difficile ottenere standard con la stessa matrice riscontrata nei materiali per batterie.
- È possibile utilizzare un soppressore della ionizzazione, come il cesio, rendendo possibile una maggiore accuratezza per gli elementi di analiti target. L'uso di un soppressore della ionizzazione può tuttavia causare variazioni della lunghezza d'onda di emissione e una maggiore usura dei componenti per l'introduzione del campione.
- Il metodo di aggiunta di standard (MSA, method of standard addition) è il sistema raccomandato per risolvere il problema delle interferenze dovute a EIE, in particolare se l'impiego di uno standard interno non è idoneo per via di interferenze. Le aggiunte di standard sono comunemente utilizzate per eliminare gli effetti della matrice da una misurazione, in quanto si assume che gli effetti della matrice siano i medesimi in tutte le soluzioni. Impiegare le aggiunte di standard come metodo di calibrazione consente inoltre di misurare Na e K assialmente, garantendo che tutti gli elementi vengano misurati in un'unica modalità di visualizzazione del plasma e con la migliore sensibilità. L'MSA può richiedere molto tempo in quanto comporta la preparazione di standard adattati alla matrice per completare l'analisi.
- È possibile utilizzare uno standard interno per correggere la variazione tra la matrice degli standard di calibrazione e quella dei campioni. L'impiego di uno standard interno elimina la necessità di eseguire l'abbinamento alla matrice quando si misurano campioni complessi, che sono tipici nell'analisi di batterie a ioni di litio.

Nella scelta di uno standard interno, optare per un elemento che non sia presente nel campione, non presenti interferenze dovute agli elementi del campione e sia chimicamente compatibile con il campione. Occorre aggiungere la medesima concentrazione di standard interno a tutte le soluzioni analitiche (soluzioni in bianco, standard di calibrazione e campioni). Il modo più semplice per garantire che sia presente la stessa concentrazione durante l'analisi è effettuare l'aggiunta al flusso del campione in linea con la pompa peristaltica del sistema ICP-OES. L'intensità di emissione misurata per l'elemento dello standard interno nella soluzione in bianco viene confrontata con l'intensità dell'elemento dello standard interno nel campione. L'intensità degli elementi che si sta cercando di misurare può quindi essere corretta per tenere conto degli effetti della matrice del campione utilizzando il rapporto tra le due misurazioni dello standard interno. Ciò rappresenta anche un metodo efficace per correggere gli effetti di eventuali elementi EIE presenti.

Esempio pratico di come gestire una scarsa linearità per il potassio



Problema: il grafico di calibrazione per il K non soddisfa il requisito di linearità di 0,999, il coefficiente di correlazione è 0,99873. Poiché è stata utilizzata una soluzione standard multi-elemento, la causa più probabile di ciò è l'“effetto EIE”, in cui elementi facilmente ionizzabili (EIE) influenzano le letture per il K. Ciò è confermato dal confronto tra il grafico di calibrazione per uno standard di potassio a singolo elemento e per uno standard multi-elemento (fare riferimento alle immagini sotto riportate). Lo standard a singolo elemento presenta un coefficiente di correlazione di 0,99982, mentre quello multi-elemento di 0,99860.



Il grafico di calibrazione per lo standard multi-elemento (a destra) non è lineare per le concentrazioni più alte (cerchiate in rosso), mentre lo standard a singolo elemento (a sinistra) è lineare a tutte le concentrazioni.

Soluzione: quattro modi differenti per risolvere l'effetto degli EIE sono stati messi alla prova:

- visione radiale del plasma;
- impiego di uno standard interno (200 ppm di Rb);
- impiego di un soppressore di ionizzazione (visione assiale e tampone con 1000 ppm di Cs);
- ottimizzazione del metodo con visione assiale (flusso del plasma di 12 L/min, flusso ausiliario di 1 L/min, potenza RF di 0,9 kW, flusso del nebulizzatore di 1,2 L/min).

I risultati sono riportati nella seguente tabella.

Metodo	Coefficiente di correlazione	Commenti
Visione radiale.	0,99973	Buona linearità ma basso rapporto SRBR (signal-to-root background ratio), il che influenza negativamente il limite di rivelabilità.
Standard interno	0,99998	Risultati eccellenti e semplice da configurare, ma aumenta il costo dell'analisi per l'aggiunta dello standard di Rb. Migliora anche la misurazione di altri elementi (Na e Li) e genera dati di migliore qualità per campioni reali che hanno tipicamente matrici complesse.
Soppressore di ionizzazione e visione assiale	0,99983	Buona linearità ma incrementa il costo dell'analisi per l'aggiunta della soluzione di Cs.
Ottimizzazione del metodo con visione assiale	0,99922	Buona linearità ma è necessario usare configurazioni differenti per elementi differenti, ad es. un plasma più freddo per K e altri elementi del Gruppo 1 mentre As, Cd e altri elementi necessitano di un plasma caldo.

La soluzione raccomandata, cioè l'impiego di uno standard interno, può essere facilmente automatizzata utilizzando un elemento a “Y” per l'introduzione della soluzione di standard interno nel flusso di ciascuna soluzione (fare riferimento all'immagine). In alternativa è possibile utilizzare una valvola di commutazione, come il modello Agilent AVS 7.



Segnali di fondo elevati

I campioni di materiali per batterie spesso presentano un elevato segnale di fondo. La matrice può variare da campione a campione, rendendo difficile la selezione manuale dei punti per la correzione del fondo. È necessario un mezzo di correzione del fondo rapido, semplice e accurato che sia indipendente dalla matrice del campione.

Sintomi

Quando si determina il risultato finale del campione, è necessario correggere i complessi segnali di fondo derivanti dalla matrice dei materiali per batterie. Nella Figura 1, il picco di emissione (C) è erroneamente alto per via dell'inclinazione della linea di base, dovuta a forti emissioni a banda larga nella matrice del campione, e ciò produrrebbe un risultato inaccurato, più alto del valore effettivo nel campione.

Soluzioni

È possibile utilizzare una tecnica di correzione della linea di base, come la tecnica di correzione del fondo interpolata (FBC, Fitted background correction) di Agilent, per rimuovere gli effetti dovuti all'inclinazione della linea di base. La funzione FBC di Agilent non solo migliora l'accuratezza dei dati, ma migliora i limiti di rivelazione e riduce la sovracorrezione, che si verifica comunemente quando si impiega una tecnica di correzione del fondo al di fuori dei picchi.

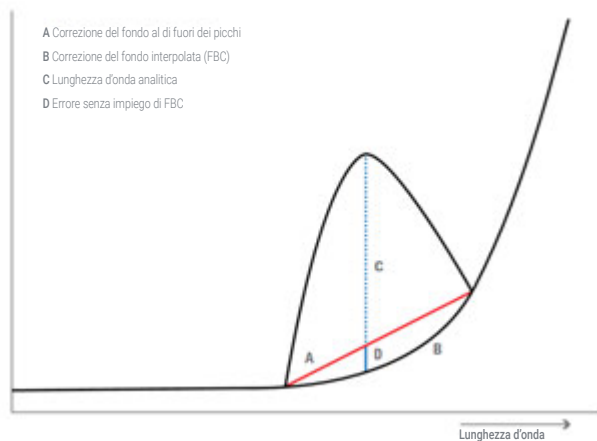


Figura 1. Correzione del fondo

Difficoltà nel posizionare i marker per il fondo

I componenti per batterie spesso contengono quantità variabili di differenti elementi. Questa combinazione di alti livelli di alcuni elementi e bassi livelli di altri elementi può dare luogo a segnali di fondo complessi. Le emissioni di fondo a lunghezze d'onda non corrispondenti ad analiti possono essere adiacenti alla lunghezza d'onda dell'analita che si desidera usare, il che rende difficile determinare il vero fondo per l'analisi e pertanto provoca errori nei risultati.

Sintomi

Occorre correggere segnali di fondo complessi per garantire l'accuratezza dei risultati. Nella Figura 2, il picco di emissione a 213,618 nm per il fosforo (P) è circondato da picchi più alti provenienti da altri elementi. È difficile stabilire dove posizionare i marker dei picchi per il fondo e ciò porta a inaccuratezza dei risultati per il P.

Soluzioni

Utilizzare una tecnica di correzione della linea di base, come la funzione di correzione del fondo interpolata (FBC, Fitted background correction) di Agilent, che applica un algoritmo matematico per correggere automaticamente il fondo in campioni complessi. La funzione FBC rimuove le incertezze e gli errori associati al posizionamento manuale dei marker per i picchi di fondo, migliorando l'accuratezza dei dati e i limiti di rivelazione.

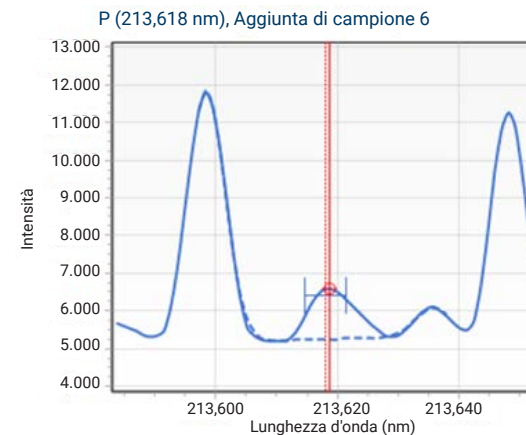


Figura 2. Spettro di P a 213,618 nm in un materiale per catodo di batteria dopo applicazione della correzione del fondo interpolata, che garantisce un'accurata correzione con il fondo complesso e inclinato.

Necessità di sostituire frequentemente i componenti per l'introduzione del campione

Dover sostituire frequentemente torce per ICP-OES, nebulizzatori, tubi della pompa ecc. è dispendioso in termini di tempo e di denaro. È importante scegliere i componenti giusti per ogni analisi.

Sintomi

È noto che il litio è deleterio per le torce al plasma. Se si è costretti a sostituire frequentemente la torcia, ciò è dovuto probabilmente agli impatti del litio contenuto nel campione.

Se si utilizza acido fluoridrico per digerire i campioni, ciò deteriora tutti i componenti in vetro per l'introduzione del campione, dando come risultato una drastica riduzione delle prestazioni e la necessità di sostituirli prematuramente.

La misurazione di elettroliti che contengono sostanze chimiche organiche può danneggiare i tubi per pompa di tipo convenzionale. Man mano che si degrada, il tubo si indurisce, si allunga e perde elasticità. Si potrebbe osservare una scarsa precisione dei risultati e possibilmente una deriva della misurazione durante l'analisi man mano che l'efficienza di pompaggio del tubo si modifica con l'uso.

Soluzioni

Quando si analizza il litio, utilizzare una torcia completamente smontabile, anziché una torcia monopezzo. Una torcia completamente smontabile consente di sostituire soltanto i componenti danneggiati, anziché l'intero pezzo. Installare un componente per torcia esterno a visione radiale sulla torcia smontabile. Il tubo esterno più corto ha una maggiore durata in questa situazione.



Figura 3. Usare una torcia completamente smontabile per l'analisi di matrici ricche di litio. In questo modo è più facile sostituire solamente i componenti danneggiati dal litio.

Utilizzare un kit di introduzione del campione inerte se si usa acido fluoridrico (HF) per le digestioni. Questi kit sono realizzati in materiali resistenti all'HF che garantiscono alte prestazioni e lunga durata dei componenti.



Figura 4. La camera di nebulizzazione inerte Agilent e il nebulizzatore OneNeb sono la scelta ideale per l'analisi di campioni digeriti con HF.

I tubi per pompe di tipo standard sono adeguati per la maggior parte dei componenti per batterie, ma per l'analisi di elettroliti occorre utilizzare tubi che tollerino le sostanze chimiche organiche. I tubi flessibili per solventi di Agilent (SolvaFlex) sono idonei per i solventi organici.

Installando una valvola di commutazione sullo strumento di ICP-OES si riduce il tempo per cui i componenti per l'introduzione del campione sono a contatto con soluzioni dannose, migliorando la durata dei componenti e riducendo i costi. Una valvola di commutazione migliora inoltre la produttività in termini di campioni analizzati, in quanto riduce il tempo tra un campione e il successivo.

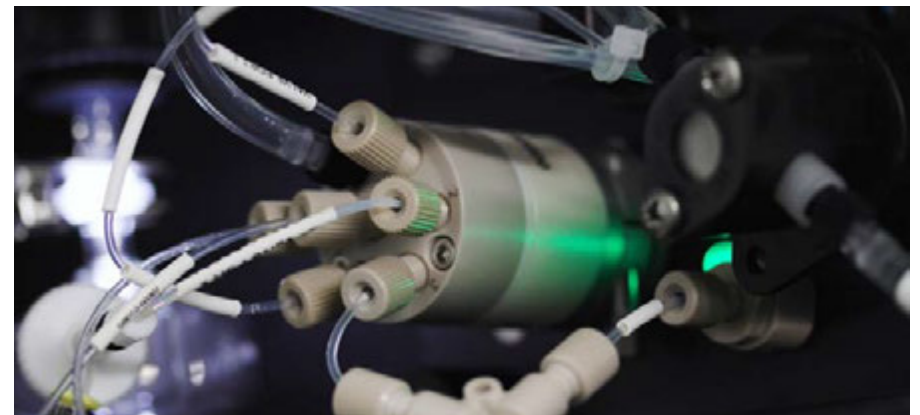


Figura 5. La valvola di commutazione AVS 7 riduce il tempo per cui i componenti per l'introduzione del campione sono a contatto con soluzioni corrosive.

Scarsa accuratezza della misurazione

Vi sono svariate possibili cause di inaccuratezza delle misure di ICP-OES, tra cui:

- interferenze spettrali
- contaminazione
- impatti della matrice
- problemi di calibrazione

Sintomi

Vengono riportati risultati sbagliati per elementi di concentrazione nota.

Soluzioni

Attualmente sono disponibili pochissimi materiali di riferimento certificati (CRM, certified reference material) per l'industria delle batterie al litio. I CRM sono campioni rappresentativi di un particolare tipo, ad esempio un giacimento di litio, che sono forniti con valori di concentrazione certificati per gli elementi presenti nel CRM. Un CRM viene usato per verificare l'accuratezza di un metodo, misurando il CRM in un lotto di campioni e quindi confrontando i risultati ottenuti con i valori certificati. Se non è disponibile un CRM rappresentativo del campione analizzato, occorre verificare l'accuratezza di un metodo arricchendo i campioni. Se si confronta un campione con una quantità nota di un elemento aggiunto (chiamato arricchimento) con lo stesso campione senza l'arricchimento, la differenza dovrebbe essere la concentrazione attribuibile all'arricchimento.

Interferenze spettrali

In ogni analisi di ICP-OES, una fonte di errori particolarmente problematica è data dalle interferenze spettrali inattese.

Nell'intervallo di lunghezze d'onda UV-Vis esistono decine di migliaia di righe di emissione di elementi. Talvolta, emissioni provenienti da elementi differenti presenti nel campione possono verificarsi a lunghezze d'onda che sono vicine tra loro, come mostrato nella Figura 6.

Un elemento di cui si ignorava la presenza o che è presente ad alta concentrazione può produrre un risultato erroneamente alto per l'analita di interesse se si sovrappone alla riga di emissione usata per la misurazione (si veda la Figura 7).

In questi casi, si rivela utile anche la funzione IntelliQuant Screening di Agilent. È possibile utilizzarla per uno screening rapido dei campioni in modo da verificare quali elementi sono presenti nel campione e in quali proporzioni. È quindi possibile aggiustare il metodo per scegliere una lunghezza d'onda alternativa. Se non è disponibile alcuna lunghezza d'onda alternativa, è possibile applicare algoritmi di correzione delle interferenze per eliminare le interferenze dalle sovrapposizioni spettrali.

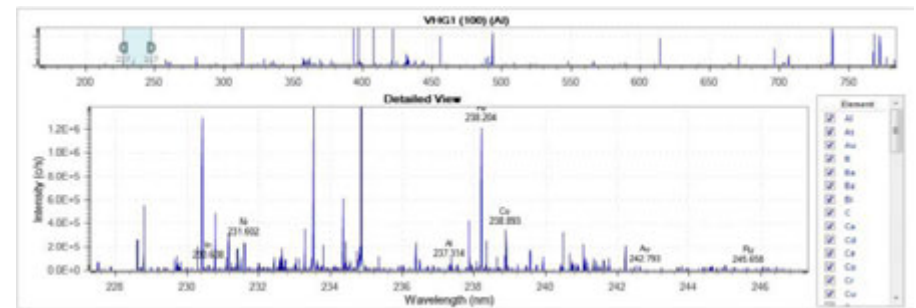


Figura 6. Nell'intervallo di lunghezze d'onda UV-Vis (approssimativamente tra 160 e 450 nm) esistono decine di migliaia di righe di emissione di elementi. Qui sono mostrate le righe di emissione in una regione di soli 25 nm compresa tra 225 nm e 250 nm.

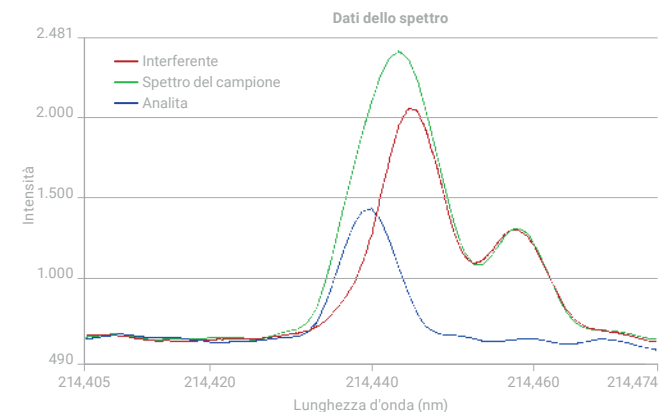


Figura 7. Questo diagramma illustra come si verificano le interferenze spettrali. L'analita di interesse (mostrato in blu) possiede una riga di emissione molto vicina a quella di un altro elemento (mostrato in rosso). Il segnale combinato (mostrato in verde) viene misurato come se fosse l'emissione dell'analita.

Contaminazione

La contaminazione può causare risultati non accurati, generalmente per elementi presenti in concentrazioni molto basse. La contaminazione può verificarsi a causa di cattive prassi di laboratorio, come il fatto di non pulire adeguatamente le parti in vetro. Un campione precedentemente analizzato può inoltre provocare contaminazione per via dell'effetto memoria di elementi ad alto assorbimento o "aderenti", come boro, molibdeno o tungsteno. Questi elementi aderiscono ai componenti del sistema di introduzione del campione. Fenomeni di questo tipo generano risultati errati per i campioni analizzati in seguito.

Calibrazione

Quando si misurano componenti per batterie, la calibrazione può essere una delle principali fonti di errore per i risultati. Il semplice fatto che il grafico di calibrazione sia lineare non significa che i risultati siano accurati. Le interazioni tra elementi e altri componenti della matrice possono avere effetti sull'accuratezza dei risultati. L'approccio più semplice per migliorare l'accuratezza della calibrazione è l'impiego di standard interni (ISTD). Fare riferimento al metodo riportato a pagina 10, che fornisce un esempio di impiego di ISTD con la calibrazione.

Campionamento manuale

Il fatto di presentare manualmente ogni campione allo strumento può introdurre errori e ridurre la produttività. L'operatore potrebbe prelevare per errore il campione sbagliato o non effettuare un lavaggio sufficientemente prolungato tra un campione e l'altro. Automatizzando la presentazione dei campioni mediante un autocampionatore si riduce il rischio di errori. Un autocampionatore, utilizzato in combinazione con una valvola di commutazione, riduce il tempo tra un campione e il successivo, in modo da massimizzare il numero di campioni analizzati in un certo periodo di tempo. Consente inoltre di misurare i campioni senza che sia presente un operatore accanto allo strumento, consentendo di impiegare l'operatore altrove in altre attività di laboratorio.

Contenuto di metalli in differenti tipi di batterie al litio

Tipo di batteria	Metalli nella batteria	Contenuto di Ni	Contenuto di Co	Contenuto di Mn	Contenuto di Li	Terre rare
Batteria ibrida nichel-metallo (NiMH)	Ni, Co	35%	4%	1%	–	8%
Batterie litio-acido di cobalto	Li, Co	–	18%	–	2%	–
Batterie litio-fosfato di ferro	Li	–	–	–	1,1%	–
Batterie litio-manganato	Li, Mn	–	–	10,7%	1,4%	–
Batterie ternarie	Li, Ni, Mn, Co	12%	5%	7%	1,2%	–

Normative e standard per batterie e materiali per batterie



Esistono svariati enti normativi che si occupano di normative e standard per le batterie e i materiali per batterie, tra cui: IEC, ISO e SAC (standard nazionali per la Cina). Esistono anche normative per l'ambiente, la salute e la sicurezza che hanno effetto sulla fabbricazione, l'uso e lo smaltimento delle batterie.

Di seguito sono riportati alcuni esempi di normative e standard esistenti.

IEC

- IEC/SC21A Secondary cells and batteries containing alkaline or other non-acid electrolytes.
- IEC/TC 35 Primary cells and batteries.
- IEC/TC21 & TC 69 Secondary cells and batteries.
- IEC 62660 Secondary lithium-ion cells for the propulsion of electric road vehicles.

ISO

- ISO - ISO/TC 333 – Lithium.
- ISO TC22/SC37 Electrically propelled vehicles.
- ISO/TC 79 Light metals and their alloys.
- ISO/TC 82 Mining.
- ISO/TC 188 Small Craft.

EU

- Battery regulation (EU) N. 2019/1020 (in vigore dal 1 gennaio 2022), che sostituisce la EU battery directive 2006/66/EC dal 1 luglio 2023.
- $Hg \leq 0,1\%$ e $Cd \leq 0,01\%$ (misurazione in termini dei materiali omogenei) nelle batterie per veicoli; $Hg \leq 0,0005\%$ e $Cd \leq 0,002\%$ (misurazioni in termini di celle individuali) in altre batterie.
- Le sostanze proibite/soggette a restrizioni riportate nell'Annex XVII delle normative REACH.

Standard ISO per test di materie prime per batterie

Analiti	Matrice del campione	Standard n.	Titolo dello standard	Tecnica di analisi	Stato
Contenuto di ioni metallici	esafluorofosfato di litio	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	Iniziato studio di bozza di lavoro (WD)
Al, B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S e Zn	Carbonato di litio	ISO/AWI 11757	Lithium carbonate – Determination of elemental impurities by ICP-OES	ICP-OES	Nuovo progetto registrato nel programma di lavoro TC/SC
Impurezze	Cloruro di litio	ISO/AWI 16398	Lithium chloride – Determination of impurities – ICP-OES method	ICP-OES	
Impurezze	Idrossido di litio monoidrato	ISO/AWI 16423	Lithium hydroxide monohydrate – Determination of impurities – ICP-OES method	ICP-OES	
Analisi chimica	NMC	ISO/AWI 12467-1	Chemical analysis of lithium composite oxides – Part 1: Determination of main components		
Impurezze	Carbonato di litio	ISO/AWI 12386	Lithium carbonate – Determination of metallic magnetic impurities by ICP-OES	ICP-OES	

Standard vigenti in Cina per materiali per batterie al Li

In Cina è presente attualmente l'elenco più completo di metodi standard per le batterie al litio, come mostrato nella seguente tabella.

Campioni	Specifiche	Standard n.	Titolo dello standard	Tecnica di analisi
Materiali a base di grafite per elettrodo negativo	Fe, Na, Cr, Cu, Ni, Al, Mo, S (<5~50 ppm); sostanze magnetiche (Fe+Cr+Ni+Zn+Co) < 0,1 ppm; Cd, Pb, Hg, Cr ^{VI} , PBB, PBDE (<5 ppm per ognuno); F-, Cl-, Br-, NO ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ (<10~50 ppm); acetone, isopropanolo, toluene, etilbenzene, xilene, benzene, etanolo (<1 ppm per ognuno)	GB/T 24533-2019	Graphite negative electrode materials for lithium ion battery	ICP-OES per Fe, Na, Cr, Cu, Ni, Al, Mo, Co, Zn, S e sostanze magnetiche (Fe+Co+Cr+Ni+Zn); ICP, AAS, ICP-MS per Cd, Pb, Hg; GC-MS per PBB, PBDE; UV per Cr ⁶⁺ ; GC, GC-MS per VOC; IC per anioni.
Materiali dell'anodo a base di ossido di litio-titanio e suoi composti con carbonio	Li, Fe, materiali magnetici (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 per Li, Fe; ICP-OES, AAS o ICP-MS per Cd, Pb, Hg; UV per Cr ⁶⁺
Materiali del catodo a base di composti litio-fosfato di ferro-carbonio	Tasso di dissoluzione di Li, Fe, P, ioni Fe; Cd, Pb, Hg, Cr ⁶⁺	GB/T 30835-2014	Lithium iron phosphate-carbon composite cathode materials for lithium ion battery	ICP-OES per tasso di dissoluzione di Li, ioni Fe; ICP-OES, AAS o ICP-MS per Cd, Pb; CVAAS per Hg; UV per Cr ⁶⁺
Esafluorofosfato di litio	Al, Fe, K, Ca, Cd, Cr, Cu, Hg, Mg, Ni, Pb, Zn, As, Cl ≤1 ppm per ognuno; Na ≤2 ppm; SO ₂ ≤5 ppm	HG/T 4067-2015	Cell liquor of lithium hexafluorophosphate	ICP-OES per i metalli.
Idrossido di litio monoidrato	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 per Na, K, Fe, Ca, Cu, Mg, Mn, B; UV/Vis per Si, Cl-, SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻
Idrossido composto di nichel-cobalto-manganese	Ni, Co, Mn, Ca, Cu, Fe, Mn, Na, Zn, Pb, Al, SO ₄ ²⁻	GB/T 26300-2020	Nickel cobalt manganese composite hydroxide	ICP per Ni, Co, Mn, Fe, Ca, Mg, Cu, Zn. Al, Na; As per Ni+Co+Mn, Pb e SO ₄ ²⁻ , utilizzare il metodo approvato sia dall'acquirente che dal venditore
Ossido di litio-cobalto	Co, Li, K, Na, Ca, Fe, Cu, Cr, Cd, Pb	GB/T 20252-2014	Lithium cobalt oxide	ICP-OES (follow-up di GB/T 23367)
Ossido di litio-nichel	Ni, Co, Li, K, Fe, Na, Ca, Cu, Cr	GB/T 26031-2010	Lithium nickel oxide	Utilizzare il metodo approvato sia dall'acquirente che dal venditore
Carbonato di litio	Na, Fe, Ca, Mg, Cl-, SO ₄ ²⁻	GB/T 11075-2013	Lithium carbonate	Follow-up di GB/T11064
Ossido di litio-nichel-cobalto-manganese	Ni, Co, Mn, Li, Na, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Si, Cl-, SO ₄ ²⁻	YS/T 798-2012	Lithium nickel cobalt manganese oxide	Utilizzare il metodo approvato sia dall'acquirente che dal venditore
Ossido di litio-manganese	Mn, Li, K, Na, Ca, Fe, Cu, S, sostanze magnetiche	YS/T 677-2016	Lithium manganese oxide	Utilizzare il metodo approvato sia dall'acquirente che dal venditore
Carbonato di litio	Na, Mg, Ca, K, Fe, Zn, Cu, Pb, Si, Al, Mn, Ni, Cl-, SO ₄ ²⁻	YS/T 582-2013	Battery grade lithium carbonate	Follow up di GB/T11064 per composizioni di prodotti; follow up di IEC62321 per sostanze pericolose; ICP-OES per sostanze magnetiche
Cloruro di litio	Na, K, Ca, Fe, Ba, Mg, Cu, SO ₄ ²⁻	YS/T 744-2010	Battery grade anhydrous lithium chloride	Follow up di GB/T11064 oppure utilizzare il metodo approvato sia dall'acquirente che dal venditore
Diidrogenofosfato di litio	Na, K, Ca, Fe, Pb, Cl-, SO ₄ ²⁻	YS/T 967-2014	Battery grade lithium dihydrogen phosphate	Utilizzare il metodo approvato sia dall'acquirente che dal venditore
Ossido di litio	Li ₂ CO ₃ , Ca, Na, Mg, Cu, Cr, Si, Zn, Ni, Fe	YS/T 968-2014	Battery grade lithium oxide	Utilizzare il metodo del fornitore. Per arbitrato, utilizzare il metodo approvato sia dall'acquirente che dal venditore.
Fluoruro di litio	Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Pb, Ni, Cu, Si, Cl-, SO ₄ ²⁻	YS/T 661-2016	Battery grade lithium fluoride	Follow up di GB/T 22660
Emissioni inquinanti	15 specifiche per acqua di scarico; 12 specifiche per aria	GB 30484-2013	Emission standard of pollutants for battery industry	ICP-OES, ICP-MS, FAAS, GFAA, GC, UV/Vis, IC

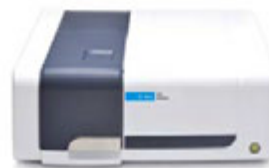
Soluzioni Agilent per l'industria delle batterie al litio



ICP-OES 5800



ICP-MS 7850



UV-Vis Cary 60



FTIR Cary 630



GC 8890



Micro GC 990



LC/Q-TOF 6545

Per maggiori informazioni:

www.agilent.com/chem/5800icpoes

Acquista online:

www.agilent.com/chem/store

Ottieni risposte alle tue domande di natura tecnica
e accedi alle risorse nell'Agilent Community:

community.agilent.com

Italia

numero verde 800 012 575

customercare_italy@agilent.com

Europa

info_agilent@agilent.com

DE44039542

Le informazioni fornite sono soggette a modifica senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2023
Pubblicato negli Stati Uniti il 4 gennaio 2023
5994-5489ITE

