



Herausforderung

Empfindliche und genaue Analyse von Spurenelementen in schwierigen Matrices, die große Mengen leicht ionisierbarer Elemente (*easily ionizable elements, EIE*) enthalten.

Lösung

Hochauflösende ICP-OES mit hoher Empfindlichkeit und hoher Plasmastabilität, welche die besten Nachweisgrenzen bietet.

Analyse von Lithiumcarbonat für Lithium-Ionen-Batterieanwendungen mittels HR ICP-OES

Einführung

Bis in die 1990er Jahre wurde Lithium klassischerweise in der Glas- und Keramikindustrie sowie bei der Herstellung von Schmiermitteln verwendet. Gegenwärtig wird das Metall hauptsächlich in Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) verwendet. Es wird im Elektrolyt, sowie der Anode und der Kathode der Akkumulatoren verwendet. Die weltweiten Trends der erneuerbaren Energien und der E-Mobilität führen zu einem Bedarf an immer neuen Li-Materialien mit immer höheren Anforderungen an die Qualitätskontrolle.

Im Dreiländereck zwischen Bolivien, Chile und Argentinien (auch Lithiumdreieck genannt) lagern mehr als die Hälfte aller weltweiten Lithiumreserven. Mit Hilfe von Wasserpumpen wird salzhaltiges Grundwasser (Sole) an die Oberfläche gepumpt. Dort wird es in künstlich angelegten Seen gelagert und das Wasser verdunstet aufgrund des heißen und trockenen Klimas. Zurück bleibt ein zähflüssiges Lithiumkonzentrat mit einem Lithiumgehalt von etwa 6 %, das dann zu Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) weiterverarbeitet wird.

Derzeit gibt es zwei Hauptklassen von wiederaufladbaren Lithiumbatterien - solche mit Lithium-Ionen und solche mit Dünnschicht-Polymerelektrolyt-Lithiummetall. Bei der Lithium-Ionen-Batterie wird gereinigtes Lithiumcarbonat für die Kathode verwendet. Hier können Verunreinigungen wie Natrium (kann zu Überhitzung führen) die Leistung und Lebensdauer der Batterie beeinträchtigen. Bei Dünnschichtbatterien wird das Lithiummetall durch Chlorierung von Lithiumcarbonat zu Lithiumchlorid und anschließender Elektrolyse zu metallischem Lithium gewonnen. Der Schlüssel zur Gewinnung von Lithium in der für Lithiumbatterien erforderlichen Qualität liegt in der Verwendung von gereinigtem Lithiumchlorid und der Minimierung von Verunreinigungen wie Kalzium, Magnesium und Schwefel im Ausgangsrohstoff Li_2CO_3 . Andernfalls würden diese Elemente die Reinheit verringern oder die Elektrolyse stören. Daher ist die Überwachung von Verunreinigungen in Lithiumbatterie-Materialien von

entscheidender Bedeutung, um die Qualität und Leistung der endgültigen Batterieprodukte sicherzustellen.

Die Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Lithiumbatterie-Materialien erfolgt heutzutage größtenteils durch die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und wird in zahlreichen Methoden internationaler Normen beschrieben (z. B. chinesische Norm: GB/T 11064.16-2013 ^[1]; International Electrotechnical Commission (IEC) Standard 62321-2013 ^[2]). Die Anforderungen an Lithium-Ionen-Batterien steigen ständig in Bezug auf Lebensdauer und Kapazität. Daher steigen auch die Anforderungen an die Rohstoffe stetig. Derzeit wird Li_2CO_3 mit einem Reinheitsgrad von 99,5 % als Batteriequalität (battery grade) bezeichnet. Der Trend in der Industrie geht jedoch eindeutig zu immer reineren Rohstoffen mit Reinheiten von 99,9 % oder mehr. Damit ändern sich auch die technischen Anforderungen an die ICP-OES-Technologie. Da die Anforderungen an das

Batteriematerial steigen, müssen die Empfindlichkeit und die Matrixverträglichkeit der Analysetechnik gewährleistet sein. In dieser Studie wurde ein hochauflösendes (HR) ICP-OES, das PlasmaQuant 9100 Elite, für die Spurenelementanalyse von Li_2CO_3 verwendet. Die außergewöhnlich hohe Auflösung in Kombination mit der hohen Empfindlichkeit und der hohen Plasmastabilität des Geräts ermöglicht eine störungsfreie Analyse aller untersuchten Analyten im niedrigen bis sub-ppb-Bereich. Da große Mengen an Lithium-Ionen im Plasma Ionisationsstörungen verursachen und damit zu falsch-positiven Ergebnissen führen können, insbesondere für leicht ionisierbare Elemente (EIE), wurden die Kalibrierstandards matrixangepasst. Zur Überprüfung der Eignung der Analysemethode und der Geräteleistung wurden die Wiederfindungen von Aufstockungen und entsprechende Langzeitstabilitätstests durchgeführt.

Materialien und Methoden

Probenvorbereitung

Alle Laborgeräte wurden mit deionisiertem (DI) Wasser aus einem PURELAB-System (18,2 MΩ cm, ELGA LabWater, High Wycombe, England) gewaschen. Außer Li_2CO_3 ($w = 99,999\%$, Acros Organics) waren alle Chemikalien von analytischer Reinheit (*pro analysis*). Die Arbeitsstandards wurden durch serielle Volumen/Volumen-Verdünnung einer Multielement-Standardlösung (Sigma Aldrich, 10 mg/l) in Polypropylen-Röhrchen hergestellt. Die Blindwertlösung und alle Kalibrierstandards (siehe Tabelle 2) wurden matrixangepasst (5,0 % (w/v) Li_2CO_3) und mit konzentrierter ($w \geq 65\%$) Salpetersäure angesäuert ($\text{pH} < 1$). Eine aufgestockte (0,1 mg/l) Blindwertlösung diente sowohl als Probe als auch als Qualitätskontrolle.

Bei der Herstellung der Blindwertlösung wurden zunächst 2,5 g Li_2CO_3 in 10 ml VE-Wasser gelöst. Dann wurden 6 ml konzentrierte Salpetersäure tropfenweise zugegeben, um

ein starkes Schäumen zu vermeiden. Schließlich wurde die Lösung mit DI-Wasser auf 50 ml aufgefüllt und 5 Minuten ins Ultraschallbad gestellt, um restliches Kohlendioxid zu entfernen.

Kalibrierung

Die Konzentrationen der Kalibrierstandards wurden für jedes Element auf der Grundlage ihres typischen Konzentrationsbereichs ausgewählt. Für jedes Element wurden mindestens sechs Kalibrierpunkte verwendet, wie in Tabelle 1 beschrieben. Ausgewählte Kalibrierkurven sind in Abbildung 1 dargestellt.

Tabelle 1: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Element	Einheit	Kal. 0	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4	Std. 5	Std. 6
Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Zn	mg/l	0	0,01	0,05	0,2	0,5	1,0	-
Na, S	mg/l	0	-	0,05	0,2	0,5	1,0	5,0

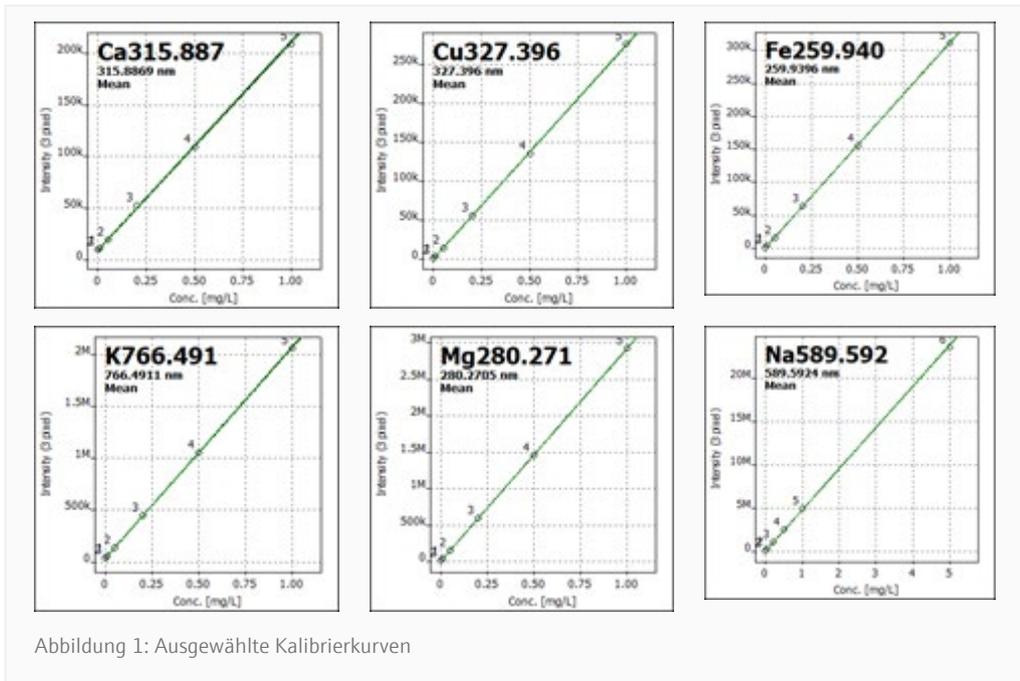


Abbildung 1: Ausgewählte Kalibrierkurven

Geräteparameter

Die Analyse wurde mit einem PlasmaQuant 9100 Elite durchgeführt. Die Komponenten für die Probenzufuhr sowie die Geräteeinstellungen wurden so gewählt, dass niedrige Nachweisgrenzen für Spurenelemente in stark salzhaltigen Matrices erreicht werden. Das Gerät war mit einem konzentrischen SeaSpray™-Glaserstäuber, einer Zyclon-Sprühkammer mit Tauchrohr und einem

Injektorrohr mit 2,0 mm Innendurchmesser ausgestattet. In Verbindung mit diesem Gerät wurde ein Teledyne CETAC ASX-560 Autosampler verwendet. Der Abstand zwischen dem Injektor und dem Plasma wurde vergrößert, um die Wahrscheinlichkeit von Salzablagerungen an der Injektorspitze zu verringern.

Tabelle 2: Geräteeinstellungen

Parameter	Einstellung
Plasmaleistung	1.350 W
Plasmagasstrom	14 l/min
Hilfsgasstrom	1,0 l/min ¹
Zerstäubergasstrom	0,6 l/min
Zerstäuber	Konzentrisch, SeaSpray™, 2,0 ml/min, Borosilikat
Sprühkammer	Zyclon-Zerstäuberkammer mit Tauchrohr, 50 ml, Borosilikat
Äußeres Rohr/Inneres Rohr	Quartz/Quartz
Injektor	Quartz, ID: 2 mm
Pumpschlauch	PVC (schwarz/schwarz)
Probenpumprate	1,00 ml/min
Spülpumprate	2,0 ml/min
Messverzögerung/Spüldauer	60 s/30 s
Position der Fackel	-1 mm ¹

1 ... Vergrößerung des Abstands zwischen Injektor und Plasma, wodurch Ablagerungen an der Injektorspitze verringert werden

Methode und Evaluierungsparameter

Tabelle 3: Methodenparameter

Element	Linie [nm]	Beobachtung	Integration	Auslesezeit [s]	Auswertung		
					Pixel	Basislinie	Polynomgrad
Al	396,152	axial	Peak	1	3	ABC ¹	auto
Ca	315,887	axial	Peak	1	3	ABC	auto
Cu	327,396	axial	Peak	1	3	ABC	auto
Fe	259,940	axial	Peak	1	3	ABC	auto
K	766,481	axial	Peak	1	3	ABC	auto
Mg	280,271	axial	Peak	1	3	ABC	auto
Mn	259,372	axial	Peak	1	3	ABC	auto
Na	589,592	axial	Peak	1	3	ABC	auto
Ni	221,648	axial	Peak	1	3	ABC	auto
Pb	220,353	axial	Peak	3	3	ABC	auto
S	180,672	axial	Peak	1	3	ABC	auto
Si	251,611	axial	Peak	1	3	ABC	auto
Zn	206,200	axial	Peak	1	3	ABC	auto

1 ... Automatische Basislinienkorrektur

Ergebnisse und Diskussion

Empfindlichkeit und spektrale Auflösung

Die Nachweisgrenzen (NWGs) wurden gemäß der Gleichung 1 berechnet:

$$\text{NWG} = 3 \times \sigma_0 \quad (1)$$

wobei σ_0 die Standardabweichung von elf Wiederholmessungen der Blindwertprobe ist. Die instrumentellen und methodischen Nachweisgrenzen (berücksichtigen Verdünnungsfaktor des Verdünnungsschritts) sind in Tabelle 4 aufgeführt. Zusätzlich ist die Spezifikation für verschiedene Reinheitsgrade von Li_2CO_3 aufgeführt.

Tabelle 4: Instrumentelle (NWG_i), methodische Nachweisgrenzen (NWG_m) sowie technische Spezifikationen für hochreine Li_2CO_3 -Proben

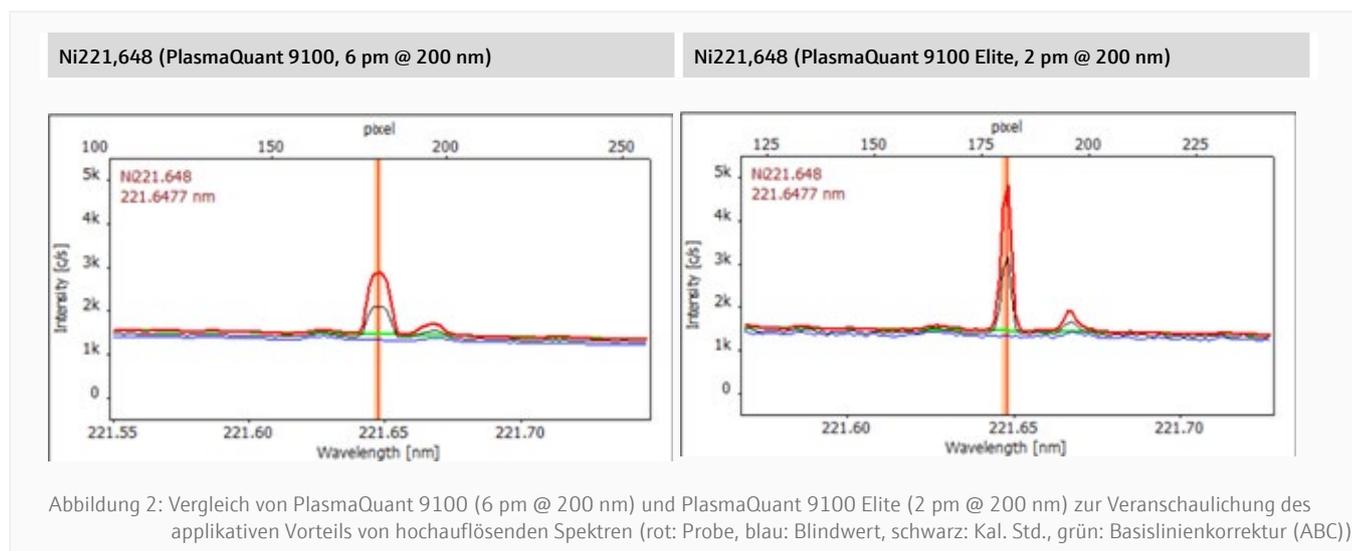
Element	Linie [nm]	NWG _i * [µg/l]	NWG _m [mg/kg]	$\text{Li}_2\text{CO}_3 > 99.90\%$ Reinheitsgrad [mg/kg]	$\text{Li}_2\text{CO}_3 > 99.95\%$ Reinheitsgrad [mg/kg]
Al	396.152	0,9	0,018	≤ 2	≤ 2
Ca	315.887	1,1	0,022	≤ 25	≤ 20
Cu	327.396	0,5	0,010	≤ 2	≤ 1,5
Fe	259.940	0,3	0,006	≤ 2	≤ 1
K	766.481	0,7	0,014	≤ 10	≤ 10

Fortsetzung von Tabelle 4: Instrumentelle (NWG_i), methodische Nachweisgrenzen (NWG_m) sowie technische Spezifikationen für hochreine Li₂CO₃-Proben

Element	Linie [nm]	NWG _i * [µg/l]	NWG _m [mg/kg]	Li ₂ CO ₃ > 99.90 % Reinheitsgrad [mg/kg]	Li ₂ CO ₃ > 99.95 % Reinheitsgrad [mg/kg]
Mg	280.271	0,1	0,002	≤ 10	≤ 5
Mn	259.372	0,1	0,002	≤ 5	≤ 3
Na	589.592	0,6	0,012	≤ 20	≤ 15
Ni	221.648	0,1	0,002	≤ 30	≤ 10
Pb	220.353	2,2	0,044	≤ 5	≤ 3
S	180.672	7,9	0,158	≤ 10	≤ 8
Si	251.611	1,8	0,036	≤ 40	≤ 20
Zn	206.200	0,2	0,004	≤ 10	≤ 10

* bestimmt in 5 %-iger (w/v) Li₂CO₃-Lösung [3]

Das PlasmaQuant 9100 Elite bietet eine hohe Empfindlichkeit, die auf einer Vielzahl von technischen Merkmalen beruht. Die Induktionsspule des Geräts sorgt mit ihren vier Windungen in Kombination mit der Counter Gas Technologie für eine außerordentlich langgestreckte analytische Zone. Dies sorgt im Vergleich zu kleineren Plasmen vor allem in axialer Beobachtungsrichtung für eine hohe Signalintensität und damit für eine hohe Sensitivität. Darüber hinaus macht die spektrale Auflösung von 2 pm @ 200 nm (Abbildung 2) den Einsatz aufwändiger Korrekturalgorithmen, wie z. B. die Interelementkorrektur, überflüssig. Dies ermöglicht eine zuverlässige und störungsfreie Quantifizierung von Spurenelementen, da der Zugang zu den empfindlichsten Emissionslinien mit hochauflösenden Peakformen (und dadurch mit zusätzlicher Empfindlichkeit) realisiert wird. Dank der höheren Nachweistärke kann der Anwender die Anforderungen an die Batteriequalität von Li₂CO₃ problemlos erfüllen und sogar die Probe weiter verdünnen, um die Wartungsintervalle des Geräts und die Ausfallzeiten zu minimieren.



Wiederfindung von Analyten

Um die Genauigkeit der Analysenmethode zu prüfen, wurde eine Blindwertlösung aufgestockt (um 0,1 mg/l) und die Wiederfindungsraten der einzelnen Analyten bestimmt. Alle Wiederfindungsraten lagen dabei innerhalb eines Bereichs von $\pm 3\%$, was die Anwendbarkeit der Analyseverfahren für die Spurenanalytik von Li₂CO₃ bestätigt.

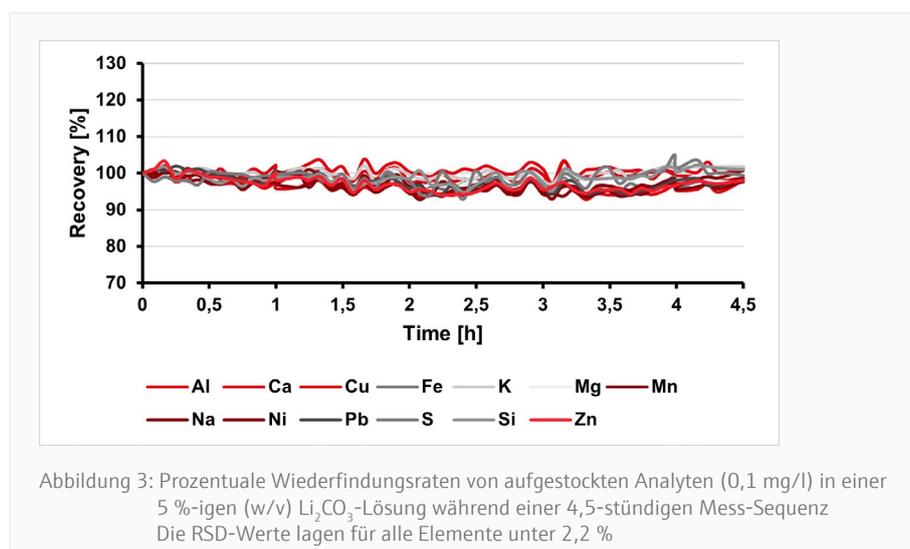
Tabelle 5: Analyse der Proben und Wiederfindungsraten (WFR) der Aufstockungen

Element	Linie [nm]	Li ₂ CO ₃ Probe			
		Aufstockung [mg/l]	Gefunden [mg/l]	RSD [%]	WFR [%]
Al	396.152	0,1	0,099	1,0	99
Ca	315.887	0,1	0,097	0,5	97
Cu	327.396	0,1	0,100	1,1	100
Fe	259.940	0,1	0,099	0,2	99
K	766.481	0,1	0,099	0,1	99
Mg	280.271	0,1	0,100	0,5	100
Mn	259.372	0,1	0,099	0,4	99
Na	589.592	0,1	0,097	1,0	97
Ni	221.648	0,1	0,099	0,2	99
Pb	220.353	0,1	0,098	1,3	98
S	180.672	0,1	0,100	1,1	100
Si	251.611	0,1	0,099	1,0	99
Zn	206.200	0,1	0,099	0,2	99

RSD ... Relative Standardabweichung (bestimmt durch drei Wiederholmessungen)

Langzeitstabilität

Die Robustheit des Geräts ist entscheidend für Labore, die stark salzhaltige Matrices wie Li₂CO₃-Lösungen analysieren. Der Hochfrequenzgenerator des PlasmaQuant 9100 Elite liefert ein Plasma mit überragender Robustheit und konstanter Signalintensität selbst bei Hochmatrixproben. Um diese Eigenschaft des Geräts zu demonstrieren, wurde die Qualitätskontrollprobe (QC) 4,5 Stunden lang kontinuierlich angesaugt. Dabei konnten über den gesamten Zeitraum Wiederfindungen im Bereich von 93-105 % (siehe Abbildung 3) erzielt werden. Die relative Standardabweichung lag dabei für alle Analyten unter 2,2 %, was auf eine hohe Langzeitstabilität des Geräts hindeutet.



Zusammenfassung

Die vorgestellte Methode beschreibt die Verwendung eines HR ICP-OES in einer Hochsalz-Konfiguration für die Analyse von Lithiumcarbonat-Proben. Es konnte gezeigt werden, dass die Anforderungen in Bezug auf Empfindlichkeit, Stabilität und Genauigkeit für die Analyse von Li_2CO_3 -Proben in Batteriequalität (battery grade) problemlos erfüllt werden können. Das intelligente Fackeldesign des PlasmaQuant 9100 Elite verhindert die Bildung von Salzablagerungen auf dem Injektor und gewährleistet eine einfache Handhabung der Fackel bei der Wartung. Die hohe Empfindlichkeit des PlasmaQuant 9100 Elite bietet die Möglichkeit, stark salzhaltige Matrices weiter zu verdünnen, um Ausfallzeiten des Geräts zu reduzieren ohne dass die Spezifikationsanforderungen des untersuchten Produkts beeinträchtigt werden. Die Methodik kann leicht auf andere Batteriematerialien wie LiOH übertragen werden, mit den gleichen Vorteilen, die ein HR ICP-OES bietet.



Abbildung 4: PlasmaQuant 9100 Elite

Referenzen

- [1] Chinese Standard: GB/T 11064.16-2013, Methods for chemical analysis of lithium carbonate, lithium hydroxide monohydrate and lithium chloride - Part 16: Determination of calcium, magnesium, copper, lead, zinc, nickel, manganese, cadmium and aluminum content - Inductively coupled plasma atomic emission
- [2] IEC 62321:2013, Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 4: Mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES and ICP-MS
- [3] <http://lithium-chemical.com/> und <https://www.targray.com/>, aufgerufen im Januar 2022

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Telefon +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: SaSp
de · 11/2022

© Analytik Jena | Bild © S. 1: Unsplash/Roberto Sorin