



Herausforderung

Zuverlässige und robuste Analyse von Haupt-, Neben- und Spurenelementen in Schwarzmasse (black mass) und Kathodenmaterial.

Lösung

Das hochauflösende ICP-OES mit Dual View PLUS Option bietet einen erweiterten linearen dynamischen Arbeitsbereich vom sub-ppb- bis in den %-Bereich.

Zielpublikum

Diese Applikationsschrift richtet sich an den Recyclingsektor der Batterieindustrie.

Analyse von Schwarzmasse und Kathodenmaterial aus Lithium-Ionen-Batterien mittels HR-ICP-OES

Einleitung

In den vergangenen Jahren hat die Batterieindustrie ein beträchtliches Wachstum erlebt, insbesondere im Bereich der Produktion von Lithium-Ionen-Batterien. Aufgrund ihrer hohen Energiespeicherkapazität und ihrer längeren Lebensdauer im Vergleich zu anderen Batterietypen, werden Lithium-Ionen-Batterien zunehmend als unverzichtbare Komponenten in verschiedenen Bereichen gesehen, wie beispielsweise der Automobilindustrie und im Einsatz für tragbare Geräte wie Mobiltelefone oder Laptops. Lithium-Ionen-Batterien können aufgrund ihrer Zusammensetzung in verschiedene Typen eingeteilt werden, z. B. auf Lithium-Eisenphosphat-Basis (LFP) oder basierend auf einer Kombination aus Lithium, Nickel, Kobalt und Mangan (NCM). Ein wichtiger Aspekt in der Wertschöpfungskette der Batterieindustrie ist die Umweltfreundlichkeit und Nachhaltigkeit. Angetrieben vom Ziel der Abfallreduzierung ist das Recycling von Batteriematerialien ein wichtiges Thema. Derzeit schreibt die Europäische Union eine

Recyclingeffizienz von 50 % des durchschnittlichen Gewichts von Lithium-Ionen-Batterien vor ^[1]. Geplant ist eine Erhöhung dieser Quote bis 2025 auf mindestens 65 % ^[2]. Nach der Zerlegung der Altbatterien entsteht durch anschließende Zerkleinerung und Aufbereitung ein körniges oder pulverförmiges Gemisch, die so genannte „Schwarzmasse“, bestehend aus Graphit sowie verschiedenen Metallen (z. B. Lithium, Kobalt, Kupfer, Nickel, Mangan) und deren Verbindungen. Die Zusammensetzung der Schwarzmasse kann je nach Batterietyp variieren. Neben der Analyse der Hauptelemente, die als Rohstoffe für neue Batterien wiederverwendet werden können, ist auch die Bestimmung der Spuren- und Nebenelemente von Interesse, da diese Elemente die Qualität des Recyclingmaterials und die Funktion der neuen Batterien beeinflussen können. Für die Durchführung der Analyse ist ein effektives Probenvorbereitungsverfahren erforderlich, um geeignete Testlösungen bereitzustellen. Dieser Schritt ist

entscheidend für die Erzielung genauer Messergebnisse mit Hilfe bereits etablierter Analysetechniken wie der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Bislang existiert noch kein offizieller Leitfaden für die Probenvorbereitung von Batteriematerialien für diesen Zweck. Daher werden derzeit noch unterschiedliche experimentelle Ansätze durchgeführt.

Material und Methoden

Proben und Probenvorbereitung

Proben-Set 1:

Pyrolysierte Schwarzmasse (LFP) mit unterschiedlicher Partikelgröße, offene Säureextraktion auf einem Heizblock unter Verwendung von HNO_3 , HCl und H_2O_2 :

- Probe A: LFP Schwarzmasse, fein (Partikelgröße 0-0,25 mm), V1
- Probe B: LFP Schwarzmasse, grob (Partikelgröße 0,25-0,5 mm)
- Probe C: LFP Schwarzmasse, Filterfraktion
- Probe D: LFP Schwarzmasse, fein (Partikelgröße 0-0,25 mm), V3

Zur Herstellung der Testlösungen wurde eine Säureextraktion mit 2 Replikaten je Probe durchgeführt. Dazu wurden 0,2 g jeder Probe in ein 50ml-Extraktionsröhrchen eingewogen und 6 ml konz. HNO_3 , 2 ml H_2O_2 und 1 ml konz. HCl zugesetzt. Diese Ansätze wurden auf einem Heizblock (HotBlock®, Environmental Express) für 2 Stunden auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Lösungen auf 50 ml mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Anschließend wurden die partikelhaltigen Lösungen mit einem Stempelfiltersystem filtriert (FilterMate SC0401 Digestion Tube Filter, PTFE, Environmental Express) und der Überstand zur Herstellung der zu analysierenden Testlösungen verwendet. Für die Analyse wurden die Probenlösungen mit 2 % (v/v) HNO_3 um den Faktor 20 verdünnt.

Reagenzien

- HNO_3 (65 %, p.a., Carl Roth)
- HCl (32 %, p.a., VWR)
- H_2O_2 (≥ 30 % für die Ultraspurenanalyse, Sigma Aldrich)
- Einzel- und Mehrelement-Standardlösungen für ICP (Merck, Sigma Aldrich)

Für die in dieser Applikationsschrift vorgestellten Messungen wurde geschreddertes Lithium-Ionen Batteriematerial (Schwarzmasse) und Kathodenmaterial mit verschiedenen Säuren und Säuremischungen extrahiert. Die anschließende Analyse wurde mit dem hochauflösenden ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite auf Haupt-, Neben- und Spurenelemente durchgeführt.

Proben-Set 2:

Zur Verfügung gestellte Säureextraktionen von Kathodenmaterial, welche mit verschiedenen Reagenzienmischungen hergestellt wurden:

- Probe E: NMC, H_2SO_4 4M
- Probe F: NMC, H_2SO_4 4M + 15 % H_2O_2
- Probe G: NMC, HNO_3 + HCl (1+3), Lösung vorverdünnt 1:3
- Probe H: NMC, HNO_3 + HCl (1+3), Lösung vorverdünnt 1:5

Zur Herstellung der bereitgestellten Probenlösungen wurden jeweils 4 g Probe eingewogen und verschiedene Säuremischungen (nur H_2SO_4 , H_2SO_4 + H_2O_2 und mit Königswasser) zugesetzt. Die thermische Behandlung erfolgte in offenen Gefäßen bei 100°C für 1 h auf einer Heizplatte. Die partikelhaltigen Lösungen (100-200 ml) wurden anschließend filtriert. Durch Subtraktion der Filterrückstandsmasse von der originalen Einwaage wurde festgestellt, dass ca. 0,4-2,4 g in Lösung gingen. Der Überstand jeder Filtration wurde entweder unverdünnt oder entsprechend der Elementkonzentration mit 2 % (v/v) HNO_3 verdünnt analysiert.

Als interner Standard wurde jeder Testlösung und jedem Kalibrierstandard 100 µl einer 50 mg/l Yttriumlösung pro 10 ml Volumen zugesetzt.

Instrumentation und Methodenparameter

Die Analyse wurde mit dem hochauflösenden ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite, ausgestattet mit einem Probengeber und einem Standard-Probeneintragssystem für Proben-Set 2, durchgeführt. Da in Proben-Set 1 ein erheblicher Fluorgehalt (AlF_3) zu erwarten war, wurde hierfür ein flusssäurebeständiges Probeneintragssystem verwendet (HF-Kit). Individuelle Einstellungen und Gerätekomponenten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Detaillierte Informationen zu den Methodenparametern und -einstellungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1: Allgemeine Gerätekonfiguration und -einstellungen

Parameter	Spezifikation – Proben-Set 1	Spezifikation – Proben-Set 2
Plasmaleistung	1350 W	1200 W
Plasmagasfluss	14 l/min	13 l/min
Hilfsgasfluss	0,5 l/min	0,5 l/min
Zerstäubergasfluss	0,6 l/min	0,5 l/min
Zerstäuber	Parallelpfadzerstäuber, PFA, 1 ml/min	konzentrisch, Borosilikatglas, 1 ml/min
Sprühkammer	Zyklonsprühkammer, 50 ml, PTFE	Zyklonsprühkammer, 50ml, Borosilikatglas
Äußeres Rohr / inneres Rohr	Keramik/Keramik (Aluminiumoxid)	Quarzglas/Quarzglas
Injektor	Aluminiumoxid, 2 mm ID	Quarzglas, 2 mm ID
Pumpschläuche	PVC (Probe: schwarz/schwarz, Abfall: rot/rot)	PVC (Probe: schwarz/schwarz, Abfall: rot/rot)
Pumprate	1,0 ml/min	1,0 ml/min
Schnelllauf	4,0 ml/min	4,0 ml/min
Messverzögerung/Spülzeit	45 s/45 s	45 s/45 s
Fackelposition	0 mm	0 mm

Tabelle 2: Methodenparameter

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Integration	Messzeit [s]	Auswertung			
					Pixel	Grundlinie	Polynom	Korrektur
Al	396,152	geschw. axial ¹	Peak	1	3	ABC	auto	-
		axial ²	Peak	3	3	ABC	auto	IS (Y)
Cu	327,396	geschw. axial ¹	Peak	1	3	ABC	auto	-
		axial ²	Peak	3	3	ABC	auto	IS (Y)
Li	670,791	geschw. radial ¹	Peak	1	3	ABC	auto	-
		radial ²	Peak	3	3	ABC	auto	IS (Y)
Co	238,892	radial ²	Peak	3	3	ABC	auto	IS (Y)
Cr	206,158	axial ²	Peak	3	3	ABC	auto	IS (Y)
Fe	259,939	axial ²	Peak	1	3	ABC	auto	IS (Y)
Ga	294,364	axial ²	Peak	10	3	ABC	auto	IS (Y)
Mg	285,212	axial ²	Peak	1	3	ABC	auto	IS (Y)
Mn	257,610	radial ²	Peak	3	3	ABC	auto	IS (Y)
Mo	202,030	axial ²	Peak	5	3	ABC	auto	IS (Y)
Ni	231,603	radial ²	Peak	3	3	ABC	auto	IS (Y)
Si	251,611	axial ²	Peak	3	3	ABC	auto	IS (Y)
Ti	334,941	axial ²	Peak	3	3	ABC	auto	IS (Y)
Zn	206,200	axial ²	Peak	1	3	ABC	auto	IS (Y)

¹: Verwendung für Proben-Set 1²: Verwendung für Proben-Set 2, ABC: Automatische Basislinienkorrektur (Automatic Baseline Correction), geschw.: Schwächungsmodus, IS (Y): Korrektur durch internen Standard (Yttrium)

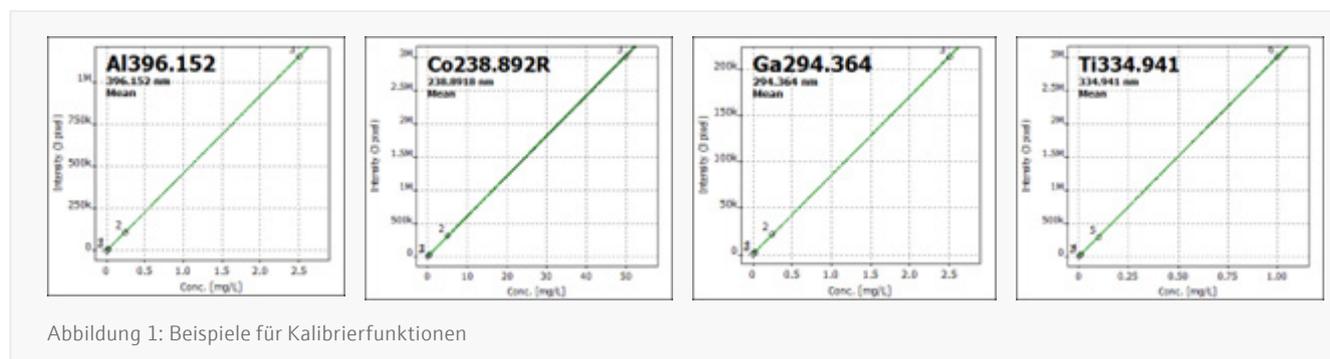
Kalibrierung

Die Stammlösungen zur Herstellung der einzelnen Kalibrierlösungen wurden unter Verwendung von Einzelelement- und Multielement-Standardlösungen (Merck, Sigma-Aldrich) hergestellt. Die Kalibrierstandards wurden durch Volumen/Volumen-Verdünnung der Stammlösungen in Polypropylenröhrchen mit 2 % (v/v) HNO₃ hergestellt.

Die Kalibrierbereiche für jedes Element wurden auf Grundlage der erwarteten Konzentrationsbereiche ausgewählt. Die Konzentrationen der Kalibrierungsstandards sind in Tabelle 3 aufgeführt und Beispiele der resultierenden Kalibrierfunktionen, die zur Quantifizierung verwendet wurden, sind in Abbildung 1 dargestellt.

Tabelle 3: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Standard	Konz. [mg/l] - Proben-Set 1		Konzentrationen [mg/l] - Proben-Set 2				Korrektur
	Al, Li	Cu	Al, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Zn	Co, Mn, Ni	Li	Mo, Si, Ti	
Kal. std. 0	0	0	0	0	0	0	-
Kal. std. 1	1	1	0,025	0,5	0,25	0,01	IS (Y)
Kal. std. 2	5	5	0,25	5	2,5	0,1	-
Kal. std. 3	10	10	2,5	50	25	1	IS (Y)
Kal. std. 4	50	50	-	-	-	-	-
Kal. std. 5	-	100	-	-	-	-	IS (Y)



Ergebnisse und Diskussion

Die folgenden Tabellen 4 und 5 zeigen die Ergebnisse für die gemessenen Elemente in den jeweiligen Proben-Sets. Um die Genauigkeit der Methode für die Hauptkomponenten zu überprüfen, wurden die Probenlösungen mit definierten Analytkonzentrationen dotiert (Proben-Set 1: 10 mg/l Al/Li und 40 mg/l Cu; Proben-Set 2: 10 mg/l Co/Mn/Ni, 5 mg/l Li und 0,5 mg/l Cu). Die Ergebnisse in g/kg wurden für die ursprüngliche Gesamteinwaage berechnet (0,2 g bzw. 4 g, siehe Kapitel „Proben und Probenvorbereitung“).

Tabelle 4: Messergebnisse – Proben-Set 1

Standard	Element	VF	Replik #1		Replik #2		
			Gemessener Gehalt [g/kg]	RSD _(n=3) [%]	Gemessener Gehalt [g/kg]	RSD _(n=3) [%]	QC-Stock Wiederf. [%]
Probe A	Al	20	12,2	1,4	14,1	1,7	95,7
	Cu	20	44,4	1,7	44,4	1,3	93,3
	Li	20	26,7	0,8	30,4	0,4	92,6
Probe B	Al	20	27,2	1,0	25,9	1,4	97,2
	Cu	20	75,9	0,5	70,1	1,0	98,6
	Li	20	35,1	1,7	33,3	0,7	109
Probe C	Al	20	10,5	0,4	8,5	0,7	99,4
	Cu	20	22,4	0,6	21,0	0,6	95,6
	Li	20	11,3	0,9	10,8	1,9	105
Probe D	Al	20	45,0	1,4	48,9	0,4	93,7
	Cu	20	170	0,5	182	0,5	99,1
	Li	20	22,5	0,3	22,8	1,6	102

RSD: Relative Standardabweichung von 3 Messwiederholungen, VF: manueller Vorverdünnungsfaktor, QC-Stock Wiederf.: Wiederfindung der Aufstockung in der Probe (10 mg/l Al/Li und 40 mg/l Cu)

Tabelle 5: Messergebnisse – Proben-Set 2

Element	VF	Probe E			Probe F		
		Gemessener Gehalt [g/kg]	RSD _(n=3) [%]	QC-Stock Wiederf. [%]	Gemessener Gehalt [g/kg]	RSD _(n=3) [%]	QC-Stock Wiederf. [%]
Al	10	1,22	1,5	-	1,24	1,8	-
Co	100	80,4	1,5	108	196	1,3	102
Cr	10	0,02	0,6	-	0,01	0,9	-
Cu	100	5,45	0,9	105	5,65	0,5	109
Fe	10	0,091	1,7	-	0,061	1,5	-
Ga	1	< NWG	-	-	< NWG	-	-
Li	100	63,7	0,7	107	74,5	0,7	106
Mg	10	0,085	1,0	-	0,105	1,3	-
Mn	100	73,7	0,8	106	183	1,1	101
Mo	1	0,0004	2,6	-	0,0003	1,8	-
Ni	100	82,9	1,5	103	199	1,5	103
Si	10	0,075	10,3	-	0,71	1,6	-
Ti	1	0,007	0,9	-	0,001	0,6	-
Zn	10	0,016	2,6	-	0,016	2,1	-

RSD: Relative Standardabweichung von drei Messwiederholungen, VF: manueller Vorverdünnungsfaktor, NWG: Nachweisgrenze; QC-Stock Wiederf.: Wiederfindung der Aufstockung in der Probe (10 mg/l Co/Mn/Ni, 5 mg/l Li und 0,5 mg/l Cu)

Fortsetzung Tabelle 5: Messergebnisse – Proben-Set 2

Element	VF	Probe G			Probe H		
		Gemessener Gehalt [g/kg]	RSD _(n=3) [%]	QC-Stock Wiederf. [%]	Gemessener Gehalt [g/kg]	RSD _(n=3) [%]	QC-Stock Wiederf [%]
Al	10	0,20	0,1	-	0,19	0,4	-
Co	100	112	0,6	102	113	1,5	102
Cr	10	0,018	0,5	-	0,018	0,7	-
Cu	100	2,87	1,2	98	2,89	0,6	99
Fe	10	0,091	1,6	-	0,096	0,8	-
Ga	1	< NWG	-	-	< NWG	-	-
Li	100	43,1	1,4	102	42,9	0,2	101
Mg	10	0,69	0,9	-	1,31	0,4	-
Mn	100	107	1,8	104	108	1,1	105
Mo	1	< BG	-	-	< BG	-	-
Ni	100	113	0,5	104	115	0,6	103
Si	10	2,71	1,1	-	3,63	1,4	-
Ti	1	0,003	0,5	-	0,003	1,1	-
Zn	10	0,39	1,7	-	0,67	2,1	-

RSD: Relative Standardabweichung von 3 Messwiederholungen, VF: manueller Vorverdünnungsfaktor, NWG/BG: Nachweis-/Bestimmungsgrenze; QC-Stock Wiederf.: Wiederfindung der Aufstockung in der Probe (10 mg/l Co/Mn/Ni, 5 mg/l Li, and 0,5 mg/l Cu)

Die instrumentellen sowie methodenspezifischen Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) der Analyse sind in Tabelle 6 aufgeführt. Diese Werte wurden mit Hilfe der Reagenzienleerwertmethode ermittelt (3- bzw. 9-fache Standardabweichung von elf Wiederholmessungen des Reagenzienblindwertes). Die Berechnung der methodenspezifischen NWG/BG umfasst den Verdünnungsfaktor durch die Probenvorbereitung sowie zusätzliche Verdünnungsfaktoren.

Tabelle 6: Instrumentelle und methodenspezifische Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG)

Element	NWG _{inst} [µg/l]	BG _{inst} [µg/l]	NWG _{meth} [mg/kg]	BG _{meth} [mg/kg]
Al ¹	1,3	3,9	6,5	19,5
Al ²	0,4	1,2	0,2	0,6
Co ²	1,0	3,0	5	15
Cr ²	0,5	1,5	0,25	0,75
Cu ¹	1,8	5,4	9,0	27,0
Cu ²	0,3	0,9	1,5	4,5
Fe ²	0,15	0,5	0,075	0,25
Ga ²	0,9	2,7	0,045	0,135
Li ¹	1,9	5,7	9,5	28,5
Li ²	0,1	0,3	0,5	1,5

Fortsetzung Tabelle 6: Instrumentelle und methodenspezifische Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG)

Element	NWG _{inst} [$\mu\text{g/l}$]	BG _{inst} [$\mu\text{g/l}$]	NWG _{meth} [mg/kg]	BG _{meth} [mg/kg]
Mg ²	0,1	0,3	0,05	0,15
Mn ²	0,1	0,3	0,5	1,5
Mo ²	0,3	0,9	0,015	0,045
Ni ²	1,0	3,0	5	15
Si ²	0,4	1,2	0,2	0,6
Ti ²	0,04	0,12	0,002	0,006
Zn ²	0,14	0,4	0,07	0,2

¹: Methode für Proben-Set 1 (0,2 g Probe, 50 ml Volumen, zusätzl. Verdünnung 1:20))²: Methode für Proben-Set 2 (4 g Probe, 200 ml Volumen, zusätzl. Verdünnung siehe Tabelle 5)

NWG: Nachweisgrenze (3-fache Standardabweichung von 11 Wiederholmessungen des Reagenzienblindwertes), BG: Bestimmungsgrenze (9-fache Standardabweichung von 11 Wiederholmessungen des Reagenzienblindwertes), inst.: instrumentell, meth.: methodenspezifisch

Zusammenfassung

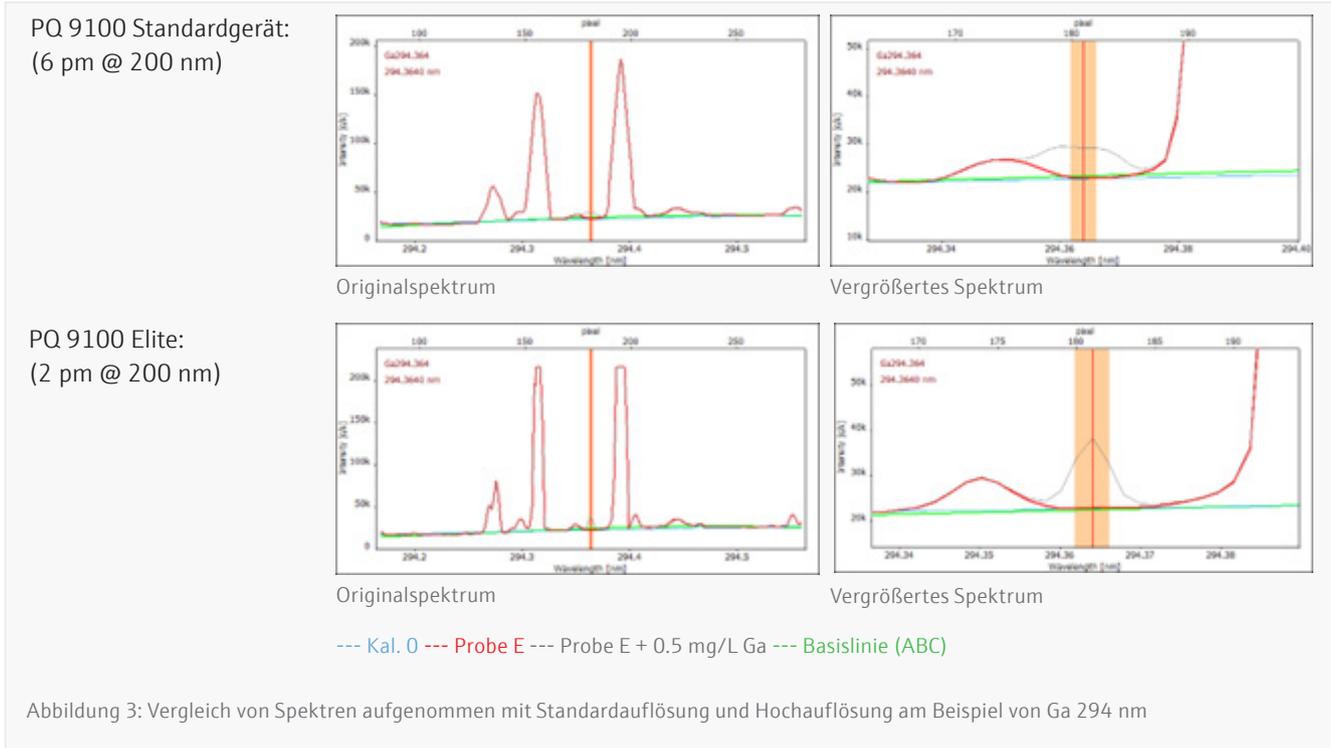
Die hohe Matrixtoleranz sowie die hohe Auflösung und Messempfindlichkeit des PlasmaQuant 9100 Elite ermöglichen eine störungsfreie und robuste Analyse der hergestellten Probenlösungen. Die Möglichkeit, axiale und radiale Plasmabetrachtung mit zusätzlichem Abschwächungsmodus für verschiedene Elemente in einer Methode zu kombinieren (Dual View PLUS), erlaubt eine Anpassung der Messempfindlichkeit und eine Erweiterung des linearen Arbeitsbereiches. Dies erhöht die Flexibilität für die individuelle Analyse von Elementen, die in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen vorliegen. Software-Tools wie die automatische Basislinienanbindung (ABC) erleichtern die Spektrenauswertung und liefern zuverlässige Messergebnisse.

Der Extraktionsprozess mit dem offenen Heizblock (Proben-Set 1) wurde für jede Probe doppelt durchgeführt. Die Messergebnisse der einzelnen Replikate zeigen eine gute Vergleichbarkeit, was die Reproduzierbarkeit des Probenvorbereitungsverfahrens demonstriert. Mittels Aufstockungsverfahren wurden für die analysierten Elemente Wiederfindungsraten im Bereich von 92–110 % ermittelt, was auf eine störungsfreie Analyse hindeutet. Bei Verwendung von Schwefelsäure zur Probenvorbereitung (Proben-Set 2) wurde ein signalunterdrückender Matrixeffekt beobachtet, der sich auch auf das Yttriumsignal im Reagenzienblindwert auswirkt. Daher wird eine Korrektur durch den internen Standard empfohlen, insbesondere um die Wiederfindung von Spurenelementen in dieser Probenmatrix zu verbessern. Empfindliche Analytlinien, die in der Regel für die Auswertung von Spurenelementen



Abbildung 2: PlasmaQuant 9100

bevorzugt werden, können durch ausgeprägte matrixbedingte Emissionsbanden beeinflusst werden. Diese Banden können zu einer teilweisen spektralen Überlagerung und möglicherweise zu fälschlich erhöhten Messwerten führen, insbesondere im unteren Mikrogramm-pro-Liter-Bereich ($\mu\text{g/l}$). In diesem Fall kann sich das hochauflösende Spektrometer des PlasmaQuant 9100 Elite (2 pm @ 200 nm) für eine zuverlässige und präzise Spurenelementanalyse als vorteilhaft erweisen. Abbildung 2 zeigt ein Beispiel für ein niedrig aufgelöstes (6 pm @ 200 nm) Spektrum von Gallium bei 294 nm im Vergleich zu einem hochaufgelösten (2 pm @ 200 nm) Spektrum in der untersuchten Probenmatrix.



Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 7: Übersicht benötigter Geräte, Zubehör und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
PlasmaQuant 9100 Elite	818-09101-2	Hochauflösendes ICP-OES
HF KIT für PlasmaQuant 9000 und PlasmaQuant 9100 Serie	810-88007-0	HF Kit
Teledyne Cetac ASX 560	810-88015-0	Autosampler mit integrierter Spülung

Referenzen

- [1] Official Journal of the European Union; DIRECTIVE 2006/66/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC, 2006, ANNEX III Part B, page 14
- [2] European Commission; Proposal for a REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL concerning batteries and waste batteries, repealing Directive 2006/66/EC and amending Regulation (EU) No 2019/1020, 2020, page 9

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.
 Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.