



Herausforderung

Präzise Bestimmung von Verunreinigungen trotz Matrixeffekte, Interferenzen durch organische Lösungsmittel, Probenverschlechterung und Schwierigkeiten beim Nachweis bestimmter Elemente wie Phosphor und Fluorid.

Lösung

Das PlasmaQuant 9100 Elite bietet durch einen einzigartigen HF-Generator und ein intelligentes Interferenzmanagement unerreichte Messergebnisse bei schwierigen Matrices.

Zielpublikum

Hersteller von Elektrolyten für Lithium- und Natrium-Ionen-Batterien, spezialisierte Laboratorien.

Analyse von Spurenelementen in Lithiumhexafluorophosphat-Elektrolyt (Lithium-Ionen-Batterie)

Einleitung

Die Elementanalyse von Lithium-Batterie-Elektrolyten spielt eine entscheidende Rolle bei der Gewährleistung der Qualität und Leistungsfähigkeit moderner Energiespeichersysteme. Lithium-Batterien sind integrale Bestandteile zahlreicher technischer Anwendungen, von tragbaren elektronischen Geräten bis hin zu Elektrofahrzeugen. Ihre Effizienz und Langlebigkeit hängen stark von der Reinheit und der genauen Zusammensetzung der verwendeten Elektrolyte ab. In Batterien kommt dem Elektrolyt die entscheidende Rolle zu, den Ionenfluss zwischen den Elektroden sicherzustellen. Somit ist diese Komponente essenziell für die Leistungsfähigkeit der Batterie. Um diese zu gewährleisten, ist eine gründliche und zuverlässige Qualitätskontrolle der Elektrolytlösung notwendig. Die chinesische Norm HG/T 4067-2015^[1] legt detaillierte Verfahren und Anforderungen für die chemische Analyse von Elektrolyten in Lithium-Batterien fest. Diese Norm stellt sicher, dass alle relevanten Elemente in den

Elektrolyten präzise identifiziert und quantifiziert werden, um die Leistungsfähigkeit und Sicherheit der Batterien zu maximieren. Sie bietet eine standardisierte Methode, die sowohl die Vergleichbarkeit der Ergebnisse als auch die Einhaltung internationaler Qualitätsstandards ermöglicht. In Lithiumionenbatterien findet Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) aufgrund seiner guten Leiteigenschaften Anwendung. In der chinesischen Industrienorm HG/T 4067-2015^[1] wird eine Methodik zur Analyse von Lithiumhexafluorophosphat-Elektrolyt beschrieben, wonach eine Mischung aus Methylcarbonat, Ethanol und Wasser (1:4:5) zur Herstellung von Kalibrier- und Probenlösungen verwendet wird.

In dieser Applikationsschrift wird die praktische Umsetzung der Norm HG/T 4067-2015^[1] erläutert, mit besonderem Fokus auf die analytischen Techniken und Verfahren zur Bestimmung der verschiedenen Elemente in

Lithium-Batterie-Elektrolyten. Für diese Applikationsschrift wurden drei Elektrolytproben auf jeweils 14 Elemente mit dem hochauflösenden ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite gemäß der zuvor erwähnten Norm analysiert. Da Lithiumhexafluorophosphat zur Bildung von Flusssäure führt, wurde das Messsystem zusätzlich mit einem flusssäureresistenten Probeneintragssystem (HF-Kit)

ausgestattet. Die kohlenstoffreiche Matrix erzeugt auf einigen Analysenlinien spektrale Überlagerungen. Dieser Effekt wurde mittels CSI-Softwaretool (Correction of Spectral Interferences) korrigiert und dadurch eine Verbesserung der Basislinie ohne spektrale Störungen herbeigeführt, was wiederum die Zuverlässigkeit der Messergebnisse steigert.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- Lithiumhexafluorophosphat-Elektrolytlösungen
- Multielement-Standardlösung für ICP (100 mg/l Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Na, Ni, Pb, Zn)
- Einzelement-Standardlösungen für Hg und K (jeweils 1000 mg/l)
- Ethanol
- Ethylmethylcarbonat

Probenvorbereitung

Die Proben wurden jeweils durch Einwaage um Faktor 10 verdünnt. Gemäß HG /T 4067-2015^[1] wurde als Verdünnungslösung eine Mischung aus Methylethylcarbonat, Ethanol und deionisiertem Wasser (1:4:5) verwendet.

Geräte- und Methodenparameter

Aufgrund des geringen zur Verfügung stehenden Probenvolumens wurde die Analyse manuell (ohne Probengeber) mit dem hochauflösenden ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite durchgeführt, welches zudem mit einem HF-resistenten Probeneintragssystem (HF-Kit) ausgestattet wurde. Details zur verwendeten Gerätekonfiguration sowie die individuellen Einstellungen sind in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben.

Kalibrierung

Die Standards für die externe Kalibrierung wurden aus Einzel- und Mehrelement-Standardlösungen mit einer Verdünnungslösung aus Methylethylcarbonat, Ethanol und deionisiertem Wasser (1:4:5) hergestellt. Die Konzentrationen der einzelnen Kalibrierstandards sind in Tabelle 3 aufgelistet und Beispiele für resultierende Kalibrierfunktionen werden in Abbildung 1 dargestellt.

Tabelle 1: Gerätekonfiguration und Einstellungen

Parameter	Spezifikation
Plasmaleistung	1450 W
Plasmagasfluss	15 l/min
Hilfsgasfluss	0,5 l/min
Zerstäubergasfluss	0,35 l/min
Zerstäuber	Parallelpfadzerst., PFA, 1 ml/min
Sprühkammer	Zyklonsprühkammer, 50 ml, PTFE
Äußeres Rohr / inneres Rohr	Keramik/Keramik
Injektor	Keramik, 2 mm ID
Pumpschlauch	PU (Probe: schwarz/schwarz, Abfall: rot/rot)
Pumprate	0,2 ml/min
Schnelllauf	0,2 ml/min
Verzögerungszeit/Spülzeit	100 s/100 s
Fackelposition	0 mm

Tabelle 2: Methodenparameter

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Integration	Messzeit [s]	Auswertung			
					Pixel	Basisline	Polynom	Korrektur
Al	308,215	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	-
As	193,698	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	CSI
Ca	317,933	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	-
Cd	228,802	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	CSI

Weiterführung von Tabelle 2

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Integration	Messzeit [s]	Auswertung			
					Pixel	Baseline	Polynom	Korrektur
Cr	205,552	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	CSI
Cu	324,754	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	-
Fe	259,940	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	-
Hg	184,886	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	CSI
K	769,897	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	-
Mg	285,312	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	-
Na	589,592	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	-
Ni	231,604	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	-
Pb	220,353	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	CSI
Zn	213,856	axial	Spektrum	3	3	ABC	auto	-

ABC: Automatische Grundlinienanpassung (Automatic Baseline Correction), CSI: Korrektur spektraler Störungen (Correction of Spectral Interferences)

Tabelle 3: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Element	Konzentration [mg/l]				
	Kal. 0	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4
Al, As, Cd, Cr, Cu, Hg, K, Mg, Ni, Pb, Zn	0	0,02	0,06	0,12	0,2
Ca, Fe, Na	0	0,2	0,6	1,2	2,0

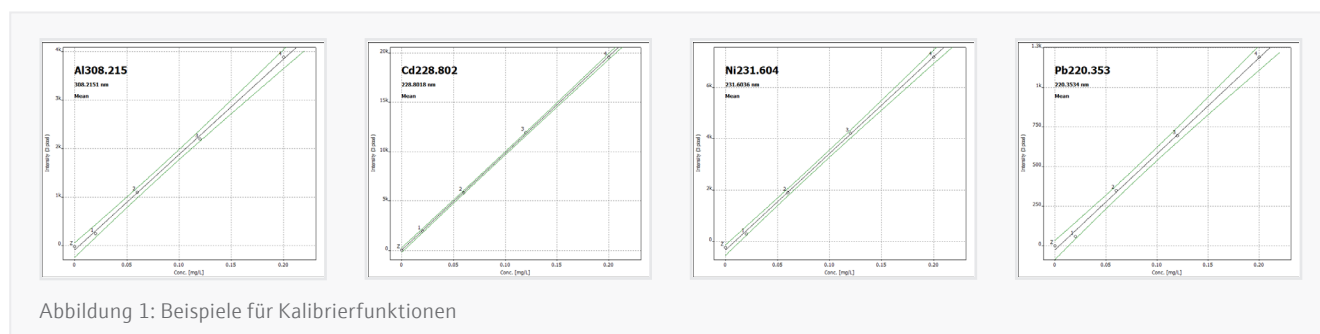


Abbildung 1: Beispiele für Kalibrierfunktionen

Ergebnisse und Diskussion

Die Messergebnisse der drei analysierten Elektrolytproben sind in Tabelle 4 aufgelistet. Zusätzlich wurde ein unabhängiger QC-Standard mit einer Konzentration von 0,12 mg/l hergestellt und nach den Proben gemessen. Die Wiederfindung dieses QC-Tests ist ebenfalls aufgeführt.

Die methodenspezifischen Nachweisgrenzen (NWG) der Analyse sind in der nachfolgenden Tabelle 5 angegeben. Diese Werte wurden mittels Blindwertverfahren (3-fache standardabweichung von 11 Messwiederholungen des Reagenzienblindwertes) unter Berücksichtigung des Probenverdünnungsfaktors 10 ermittelt.

Tabelle 4: Messergebnisse und Wiederfindung des QC-Standards

Element	Messergebnis [mg/kg]			Wiederfindung QC-Std. [%]
	Elektrolyt 1	Elektrolyt 2	Elektrolyt 3	
Al	<NWG	< NWG	0,02	103
As	<NWG	<NWG	<NWG	109
Ca	0,61	0,711	0,60	107
Cd	< NWG	< NWG	< NWG	101
Cr	< NWG	< BG	< BG	101
Cu	< NWG	< NWG	< BG	99,0
Fe	0,21	0,477	0,45	103
Hg	< BG	< NWG	< BG	94,0
K	0,85	1,12	0,80	95,0
Mg	0,04	< BG	< BG	104
Na	1,36	1,65	0,92	109
Ni	< BG	< BG	< BG	103
Pb	< BG	< NWG	< BG	96,0
Zn	< NWG	< NWG	< NWG	104

NWG/BG: Methodenspezif. Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze (3- bzw. 9-fache Standardabweichung von 11 Wiederholmessungen des Reagenzienblindwertes)

Tabelle 5: Methodenspezifische Nachweisgrenzen (NWG)

Element/Linie [nm]	NWG [mg/kg]	Element/Linie [nm]	NWG [mg/kg]
Al308,215	0,15	Hg184,886	0,11
As193,698	0,13	K769,897	0,02
Ca317,933	0,06	Mg285,312	0,01
Cd228,802	0,01	Na589,592	0,01
Cr205,552	0,07	Ni231,604	0,03
Cu324,754	0,02	Pb220,353	0,11
Fe259,940	0,01	Zn213,856	0,01

NWG: Methodenspezif. Nachweisgrenze

Zusammenfassung

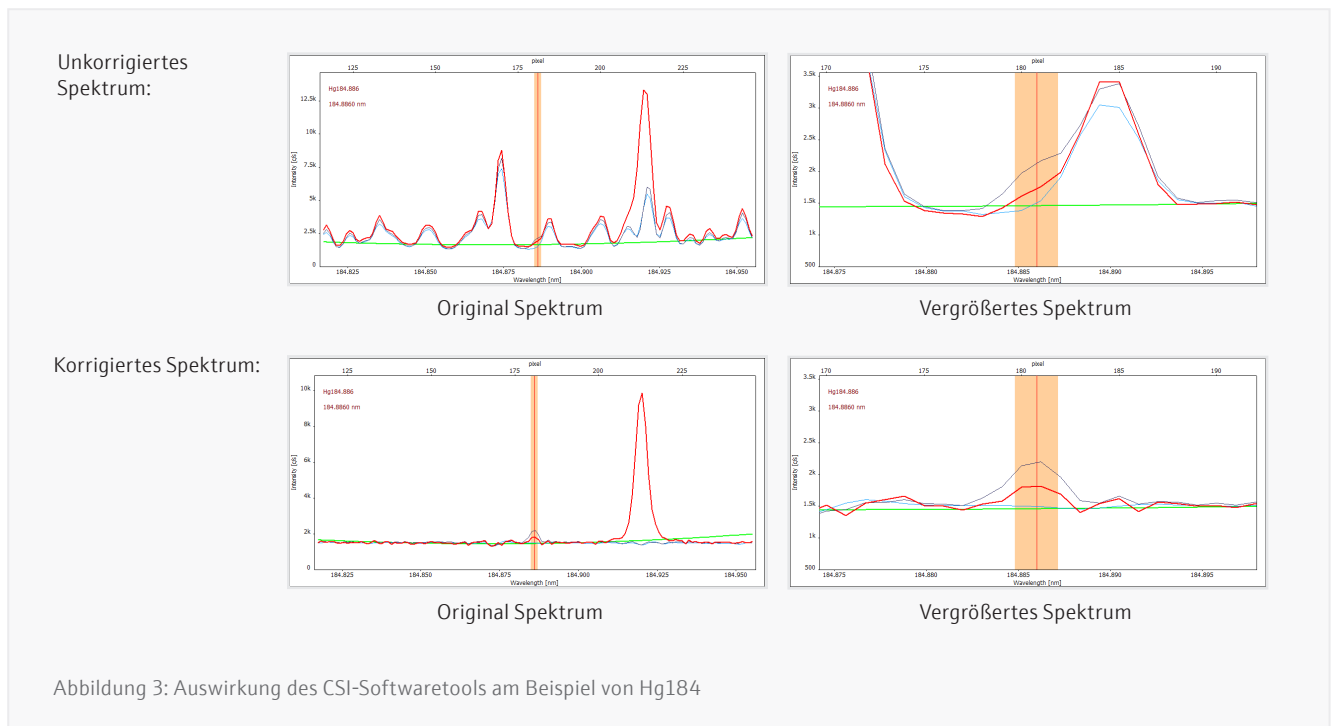
Die hohe Matrixtoleranz sowie die hohe Auflösung und Messempfindlichkeit des PlasmaQuant 9100 Elite ermöglichen eine störungsfreie und robuste Analyse von Batterieelektrolyten. Softwaretools wie die automatische Basislinienkorrektur (ABC) erleichtern die Spektrenauswertung und liefern zuverlässige Messergebnisse.

Einige Analysenlinien zeigen eine teilweise spektrale Überlagerung durch matrixbedingte Emissionsbanden. Um diesen strukturierten Untergrund zu beseitigen, wurde das Softwaretool CSI (Correction of Spectral Interferences) eingesetzt, welches auf einem mathematischen Algorithmus ("Least Squares Model", LSM) basiert. Zu diesem Zweck wird jeweils das Spektrum einer reinen Probenmatrixlösung (Verdünnungsmittel) bei den betreffenden Wellenlängen aufgenommen und gespeichert. Dieses Korrekturspektrum wird schließlich von den aufgenommenen Probenspektren subtrahiert.



Abbildung 2: PlasmaQuant 9100 Elite

Das erstellte Korrekturmodell kann in die Methode implementiert werden, so dass es während der Messroutine automatisch angewendet wird. Abbildung 3 zeigt die hohe spektrale Auflösung des PlasmaQuant 9100 Elite (2 pm @ 200 nm) und die Auswirkung des CSI-Tools am Beispiel von Quecksilber (184 nm).



Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 6: Überblick empfohlener Gerätekonfiguration, Verbrauchsmaterialien und Zubehör

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
PlasmaQuant 9100 Elite	818-09101-2	Hochauflösendes ICP-OES
Teledyne Cetac ASX 560	810-88015-0	Teledyne-Cetac ASX-560 Autosampler für ICP-OES und ICP-MS
HF-Kit	810-88007-0	HF-resistentes Probeneintragssystem
Verbrauchsmaterial-Set HF Kit	810-88042-0	Verbrauchsmaterial-Set HF Kit für die PlasmaQuant 9x00 Serie
Pumpschlauch PU (Probe)	418-13-410-528	PU-Pumpschlauch (schwarz/schwarz) für die Probenzufuhr
Pumpschlauch PU (Abfall)	418-13-410-529	PU-Pumpschlauch (rot/rot) für Abfall

Referenzen

[1] Chinesische Norm HG/T 4067-2015 (<https://www.chinesestandard.net/PDF/English.aspx/HGT4067-2015>)

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.

Unternehmenshauptsitz

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

Tel. +49 3641 77 70
 Fax +49 3641 77 9279

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

Version 1.0 · Autor: KaKl, ChZu
 de · 07/2024

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: Adobe
 Stock/lertsakwiman