Herausforderung
Automatisierte schnelle und zuverlässige Analyse von Hauptelementen in Schwarzmasse

Lösung
Das High-Resolution Continuum-Source (HR-CS) AAS contrAA 800 für eine schnellsequenzielle Analyse in Kombination mit dem Probengeber AS-FD mit intelligenter Verdünnungsfunktion

Zielpublikum
Recyclingsektor der Batterieindustrie

Analyse von Schwarzmasse aus Lithium-Ionen-Batterien mittels HR-CS AAS

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 in 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.
Für die in dieser Applikationsschrift vorgestellten Messungen wurde Schwarzmasse mit einer Säuremischung (HNO_3, HCl, H_2O_2) extrahiert. Die anschließende Analyse wurde mit dem HR-CS Flammen-AAS contrAA 800 F durchgeführt.

Material und Methoden

Proben und Probenvorbereitung

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 zwei Replikaten je Probe durchgeführt. Dazu wurden 0,2 g jeder Probe in ein 50 ml 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 1 % (v/v) HNO_3 und 0,1 % (m/v) Cs/La-Puffer entsprechend des verwendeten Kalibrierbereiches verdünnt.

Reagenzien

- HNO_3 (65%, p.a., Carl Roth)
- HCl (32%, p.a., VWR)
- H_2O_2 (≥30% für die Ultraspurenanalyse, Sigma Aldrich)
- Einzelelement-Standardlösungen für AAS (jeweils 1000 mg/l, Merck)
- CsCl/$LaCl_3$-Pufferlösung (jeweils 100 g/l, Honeywell)

Gerätekonfiguration und Methodenparameter

Die Analyse wurde mit dem High-Resolution Continuum-Source Flammen-AAS contrAA 800 F durchgeführt. Detaillierte Informationen zur Gerätekonfiguration und Methodenparametern sind in den folgenden Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Tabelle 1: Allgemeine Gerätekonfiguration

Parameter	Spezifikation
Gerät	contrAA 800 F
Autosampler	AS-FD
Brennerkopf	50 mm
Weiteres Zubehör	Scraper (für N_2O-Flamme) Schaltventil SFS 6.0

Tabelle 2: Methoden- und Auswerteparameter

Element	Wellenlänge [nm]	Flammen-typ	Brenngas-fluss [l/h]	Brenner-höhe [mm]	Brenner-drehung [°]	Anzahl Ausw.pixel	Messzeit [s]	Untergrund-korrektur
Al	396,1520	N_2O/C_2H_2	230	5	0	3	3	IBC
Cu	324,7540	Luft/C_2H_2	40	6	0	3	3	IBC
Li	670,7845	Luft/C_2H_2	40	5	0	3	3	IBC

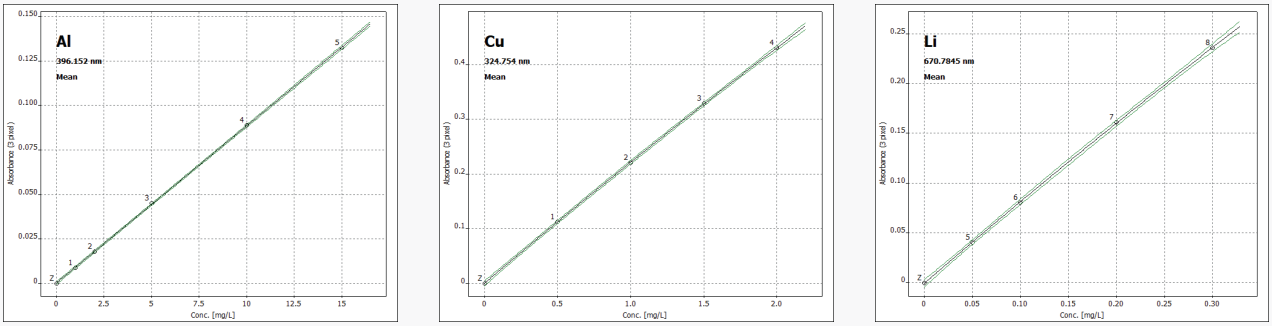
IBC: Iterative Basislinienkorrektur

Kalibrierung

Die Standards für die externe Kalibrierung wurden automatisch durch den Probengeber AS-FD aus manuell hergestellten Stammlösungen mit 1 % (v/v) HNO_3 und 0,1 % (m/v) Cs/La-Puffer hergestellt. Die Konzentrationen der Kalibrierlösungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die resultierenden Kalibrierfunktionen sind in Abbildung 1 dargestellt.

Tabelle 3: Konzentrationen der Kalibrierlösungen

Standard	Konzentration [mg/l]		
	Al	Cu	Li
Stammlösung	50	10	1,0
Kal. 0	0	0	0
Kal.std. 1	1	0,5	0,05
Kal.std. 2	2	1,0	0,1
Kal.std. 3	5	1,5	0,2
Kal.std. 4	10	2,0	0,3
Kal.std. 5	15	-	-



linear; R^2(adj.): 0,9999 | nichtlinear; R^2(adj.): 0,9999 | nichtlinear; R^2(adj.): 0,9998

Abb. 1: Kalibrierfunktionen

Ergebnisse und Diskussion

Die Messergebnisse beider Replikate für die einzelnen Proben sind in Tabelle 4 aufgelistet. Zur Prüfung auf nicht-spektrale Störungen wurden die Messlösungen mit einer bekannten Analytkonzentration aufgestockt und deren Wiederfindung ermittelt („QC-Stock").

Tabelle 4: Messergebnisse und Wiederfindung der Aufstockung

Probe	Element	VF	Replikat #1		Replikat #2		
			Gemessener Analytgehalt [g/kg]	RSD $_{(n=3)}$ [%]	Gemessener Analytgehalt [g/kg]	RSD $_{(n=3)}$ [%]	WF QC-Stock [%]
Probe A	Al	20	11,5	0,7	13,6	0,7	100
	Cu	1000	40,1	1,6	38,8	1,0	99,0
	Li	1000	22,4	0,5	23,9	0,4	101
Probe B	Al	20	25,3	0,8	25,5	0,8	95,5
	Cu	1000	62,9	0,8	62,7	0,3	97,1
	Li	1000	27,3	0,5	27,6	0,2	93,5
Probe C	Al	20	9,5	0,5	7,5	0,3	104
	Cu	100	22,8	1,6	21,2	0,6	99,3
	Li	1000	10,4	0,3	10,6	0,4	92,0
Probe D	Al	20	42,0	0,9	42,4	1,0	91,2
	Cu	1000	160	1,1	163	0,2	96,3
	Li	1000	19,1	0,7	18,9	0,6	96,0

VF: Manueller Verdünnungsfaktor, RSD: Relative Standardabweichung (3 Messwiederholungen)
WF: Wiederfindung der Aufstockung (5 mg/l Al, 1 mg/l Cu, 0,1 mg/l Li)

Im Folgenden sind die instrumentellen sowie methodischen Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) aufgeführt (Tabelle 5). Diese Werte wurden mittels Blindwertverfahren ermittelt (3- bzw. 9-fache Standardabweichung von 11 Messwiederholungen des Reagenzienblindwertes). Die methodenspezifischen NWG/BG für die Feststoffproben (mg/kg) berücksichtigen eine Probeneinwaage von 0,2 g auf 50 ml Auffüllvolumen.

Tabelle 5: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

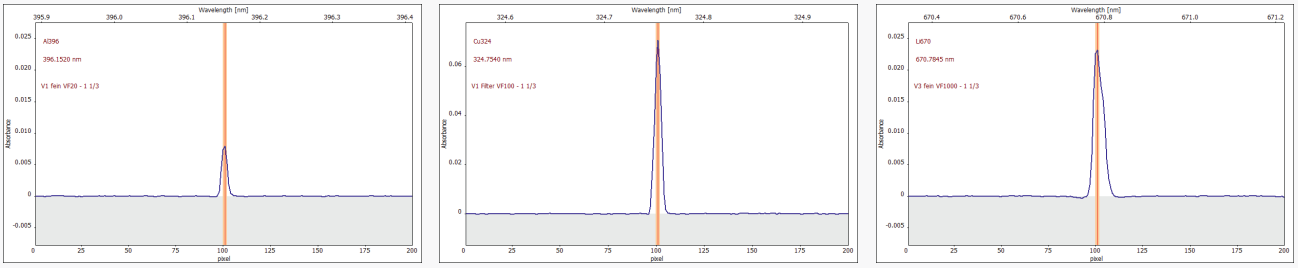
Element	Linie [nm]	NWG (inst.) [µg/l]	BG (inst.) [µg/l]	NWG (meth.) [mg/kg]	BG (meth.) [mg/kg]
Al	396,1520	12	36	3,0	9,0
Cu	324,7540	0,5	1,5	0,13	0,38
Li	670,7845	0,2	0,6	0,05	0,15

NWG/BG: Nachweisgrenze/Bestimmungsgrenze (inst. = instrumentell; meth. = methodenspezifisch)

Zusammenfassung

Das contrAA 800 F bietet die Möglichkeit einer schnellsequenziellen Analyse. Hierbei wird die Messlösung einmal angesaugt und währenddessen werden alle in der Methode definierten Messwellenlängen nacheinander angefahren. Methoden, die unterschiedliche Flammengase erfordern (Acetylen/Luft, Acetylen/N_2O) können in einer Sequenz hintereinander gesetzt und abgearbeitet werden. Der automatische Brennerkopfreiniger „Scraper" befreit den Brennerschlitz während des Lachgasbetriebes regelmäßig von Kohlenstoffablagerungen, sodass ein Zusetzen vermieden wird. Die Herstellung der Kalibrierstandards kann automatisiert durch den Probengeber AS-FD erfolgen. Zudem ist eine automatische Probenverdünnung bei Überschreiten des Kalibrierbereiches möglich. Hierdurch wird der Analysenprozess für die Routine vollständig automatisiert.
Durch eine Xe-Kurzbogenlampe als kontinuierliche Strahlungsquelle stehen alle Wellenlängen zwischen 185-900 nm zur Verfügung. Hierdurch ist im Vergleich zur klassischen AAS kein elementspezifischer Lampenwechsel erforderlich. Zudem entfällt die Einlaufzeit der Strahlungsquelle. Die hohe Auflösung des Spektrometers (2 pm @ 200 nm) liefert zudem zusätzliche Informationen zur spektralen Umgebung des Analytpeaks (Abbildung 3), wodurch mögliche spektrale Interferenzen identifiziert und gegebenenfalls korrigiert werden können.
Die bereitgestellten Schwarzmasse-Proben konnten nach einer Säureextraktion störungsfrei mit dem High-Resolution Continuum-Source Flammen-AAS contrAA 800 F analysiert werden. Jede Probe wurde doppelt aufbereitet und gemessen. Die Messergebnisse der einzelnen Replikate sind gut vergleichbar, was auf eine reproduzierbare Probenvorbereitungsprozedur hindeutet. Mittels Aufstockverfahren wurden für die analysierten Elemente Wiederfindungen im Bereich von 91,2-101 % ermittelt. Dies deutet auf eine durch die Matrix ungestörte Analyse hin.

Abb. 2: contrAA 800 F mit Autosampler AS-FD



Al396 (Probe A) Cu324 (Probe C) Li670 (Probe D)

Abb. 3: Beispiele für hochaufgelöste Analytspektren der gemessenen Proben

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 6: Übersicht empfohlener Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
contrAA 800 F	815-08000-2	Hochauflösendes Flammen AAS (HR-CS AAS)
Probengeber AS-FD	810-60501-0	Autosampler mit automatischer Verdünnungsfunktion
Probenteller 139 Positionen	810-60503-0	Probenteller mit 139 Positionen für AS-F und AS-FD, 129 Positionen für 15 ml Röhrchen und 10 Positione für 50 ml Röhrchen
Probenteller 54 Positionen	810-60502-0	Probenteller 54 Positionen für AS-F und AS-FD, 54 Positionen für 50 ml Gefäße
Brennerkopf NO/AC (50 mm)	810-60057-0	Brennerkopf mit 50 mm Schlitz für die Verwendung mit Acetylen/Luft- sowie Acetylen/Lachgas-Flamme
Scraper	810-60127-0	Automatischer Brennerkopfreiniger für den Lachgas-Betrieb
Segmented Flow Star SFS 6.0	810-60129-0	Schaltventil
Verbrauchsmaterial-Set F für Flammentechnik	810-60258-0	Verbrauchsmaterial-Set für Flammentechnik für ca. 1000 Analysen oder 1 Jahr

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.

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
de · 11/2023
© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: Adobe Stock/Brent Hofacker