Herausforderung
Die quantitative Kontrolle auf Verunreinigungen in matrixreichem Nickel- und Kobaltsulfat

Lösung
Das hochauflösende ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite erreicht mit seinem branchenführenden hochauflösenden optischen System eine hervorragende Empfindlichkeit, Interferenzselektion und Matrixtoleranz

Zielpublikum
Zulieferer und Hersteller von Anoden-/Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien

Verunreinigungen in Nickel- und Kobaltsulfat mittels HR-ICP-OES

Einleitung

Die rasante Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterietechnologie hat eine Revolution in der Elektronik- und Fahrzeugindustrie ausgelöst und die Notwendigkeit einer zuverlässigen Energiespeicherung betont. Lithium-Ionen-Batterien bestehen aus mehreren Komponenten, wobei das Anodenmaterial eine zentrale Rolle bei der Energiespeicherung und -abgabe spielt. Das Anodenmaterial, dessen Qualität und Reinheit entscheidend für die Leistungsfähigkeit und Sicherheit der Batterien sind, macht etwa 5 % bis 15 % des Gesamtmaterials aus. Verunreinigungen in den Anodenmaterialien können die elektrochemische Leistung erheblich beeinträchtigen und müssen daher sorgfältig kontrolliert werden. Verunreinigungen in den Elektrodenmaterialien bestehen aus anderen Komponenten als dem Hauptelement und aus Elementen, die durch Verkapselung und Dotierung hinzugefügt werden. Diese Verunreinigungen werden in der Regel durch Rohstoffe oder während des Produktionsprozesses eingeführt und können die elektrochemische Leistung der Batterie ernsthaft beeinträchtigen. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, diese Verunreinigungen bereits an der Quelle zu kontrollieren. Einige metallische Verunreinigungen können beispielsweise nicht nur den Anteil des aktiven Materials in der Elektrode reduzieren, sondern auch unerwünschte Nebenreaktionen zwischen dem Elektrodenmaterial und dem Elektrolyten katalysieren. In extremen Fällen können diese Verunreinigungen sogar den Separator beschädigen, was ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellt. Daher ist es unerlässlich, den Gehalt an diesen Verunreinigungen genau zu bestimmen, um hochwertige Batterien mit optimaler Leistung und Sicherheit zu gewährleisten.
Der Gehalt an Verunreinigungen in Nickel- und Kobaltsulfat, den Hauptrohstoffen für ternäre Materialien, beeinflusst unmittelbar den Preis und die Qualität dieser Materialien und wird in der Regel mithilfe der induktiv gekoppelten Plasma-Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) gemessen.

Das HR ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite bietet eine hohe optische Auflösung und ermöglicht eine genaue Analyse von Verunreinigungen, selbst bei sehr geringen Konzentrationen im ppb-Bereich in der Probe. Da selbst geringste Verunreinigungen der ternären Materialien in der Produktion die Lebensdauer der Batterien signifikant reduzieren, ist eine hohe Nachweisfähigkeit ein maßgeblicher Vorteil in der Produktionsoptimierung. Besondere Beachtung muss den möglichen spektralen Interferenzen bei der ICP-OES-Analyse geschenkt werden, die durch das Hauptelement Nickel und das linienreiche Element Kobalt verursacht werden können. Diese Interferenzen können die Genauigkeit der Daten beeinträchtigen und müssen daher bei der Analyse sorgfältig berücksichtigt und korrigiert werden. Um den hohen Qualitätsanforderungen gerecht zu werden, ist es notwendig, nicht nur Metalle, sondern auch Halb- bzw. Nichtmetalle wie Silizium, Phosphor und Schwefel für die Qualitätskontrolle zu untersuchen. Diese Elemente können ebenfalls die Leistung der ternären Materialien beeinflussen und müssen daher in die Analyse einbezogen werden, um eine umfassende Bewertung der Materialqualität zu ermöglichen.
Die präzise Bestimmung des Verunreinigungsgehalts in den Hauptrohstoffen und die genaue Charakterisierung der ternären Materialien sind entscheidend, um wettbewerbsfähige Preise und hochwertige Batterieprodukte zu gewährleisten. Die ICP-OES-Analyse spielt dabei eine entscheidende Rolle und ermöglicht es den Herstellern, die Materialzusammensetzung zu optimieren, um die besten Leistungseigenschaften und eine langfristige Zuverlässigkeit der Lithium-Ionen-Batterien zu erzielen.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- Multielement-Standardlösung: 100 mg/l, National Non-Ferrous Metals GNM M295388 2013 für die Bestimmung von As, P, Zn, Cd, Pb, Co, Mn, Fe, Cr, Mg, Cu, Na, Li
- Multielement-Standardlösung: Anorganisch IV-26: Si 50 mg/l, B 100 mg/l, K 1000 mg/l
- Einzelelement-Standardlösung: 1000 mg/l Li, National Non-Ferrous Metals

Es wurden insgesamt vier Proben untersucht:

- $CoSO_4$ 211220 D (spätere Bezeichnung Co220)
- $CoSO_4$ 211217 D (spätere Bezeichnung Co217)
- $NiSO_4$ Q018A2201710 (spätere Bezeichnung Ni1710)
- $NiSO_4$ Q018A2201711 (spätere Bezeichnung Ni1711)

Probenvorbereitung

Es wurde genau 1 g jeder Probe abgewogen und dann mit Reinstwasser auf ein Gesamtvolumen von 50 ml verdünnt, um die Analyse durchzuführen. Die Verdünnung erfolgte mit einer Genauigkeit von 0,1 mg, um die Präzision der Ergebnisse sicherzustellen.
Anschließend wurden die Proben auf dem PlasmaQuant 9100 Elite analysiert, um den Gehalt an Verunreinigungen sowie die Wiederfindungen von Aufstockungen zu bestimmen. Durch die genaue Probenvorbereitung und die Anwendung des PlasmaQuant 9100 Elite konnten die Verunreinigungen und Dotierungen in den Proben präzise quantifiziert werden.

Tabelle 1: Geräteeinstellungen

Parameter	Spezifikation
Plasmaleistung	1250 W
Plasmagasfluss	15 l/min
Hilfsgasfluss	0,5 l/min
Zerstäubergasfluss	0,5 l/min
Zerstäuber	Konzentrischer Zerstäuber für hohe Salzlast, Borosilikat, 1,0 ml/min
Sprühkammer	Zyklon-Sprühkammer mit Tauchrohr, 50 ml, Borosilikat
Äußeres Rohr / inneres Rohr	Syalon[1] / Quarz
Injektor	Quarz, Innendurchmesser 1 mm
Pumpschläuche	PVC (Probe: schwarz/schwarz, Abfall: rot/rot)
Pumprate	0,8 ml/min
Verzögerung/Spülzeit	20 s/25 s

[1] Keramik-Außenrohr verlängert die Lebensdauer der Plasmafackel in natriumreichen Matrizes

Tabelle 2: Methodenparameter

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Integration	Messzeit [s]	Auswertung			
					Pixel	Grundlinie	Polynom	Korrektur
As	188,979 197,200	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
P	178,224	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Zn	206,200	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Cd	228,802	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Ni	216,555	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Pb	220,353 283,305	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Co	237,863	axial		2	3	-	-	-
Mn	257,610	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Fe	258,588 259,940	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Cr	267,716	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Mg	285,213	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Cu	324,754	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Al	167,022 396,152	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Ca	396,847	radial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Na	589,592	radial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Li	670,791	radial	Peak	2	3	ABC	auto	-
Si	251,611	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
B	249,773 208,955	axial	Peak	2	3	ABC	auto	-
K	766,491	radial	Peak	2	3	ABC	auto	-

Kalibrierung

Die Standards für die externe Kalibrierung wurden aus Mehrelement- sowie Einzelelementstandardlösungen hergestellt. Die Konzentrationen der hergestellten Kalibrierlösungen für jede Probenmatrix sind in Tabelle 3 aufgeführt. Beispiele für resultierende Kalibrierfunktionen sind in Abbildung 1 dargestellt.

Tabelle 3: Konzentrationen (mg/l) der Kalibrierstandards für die externe Kalibrierung

Standard	As, P, Zn, Cd, Ni, Pb, Co, Mn, Fe, Cr, Mg, Cu, Al, Ca, Na, Li	B	K	Si
Kal. 0	0	0	0	0
Std. 1	0,001	0,02	0,2	0,01
Std. 2	0,01	0,04	0,4	0,02
Std. 3	0,05	0,06	0,6	0,03
Std. 4	0,1	0,1	1	0,05
Std. 5	-	0,2	-	0,1

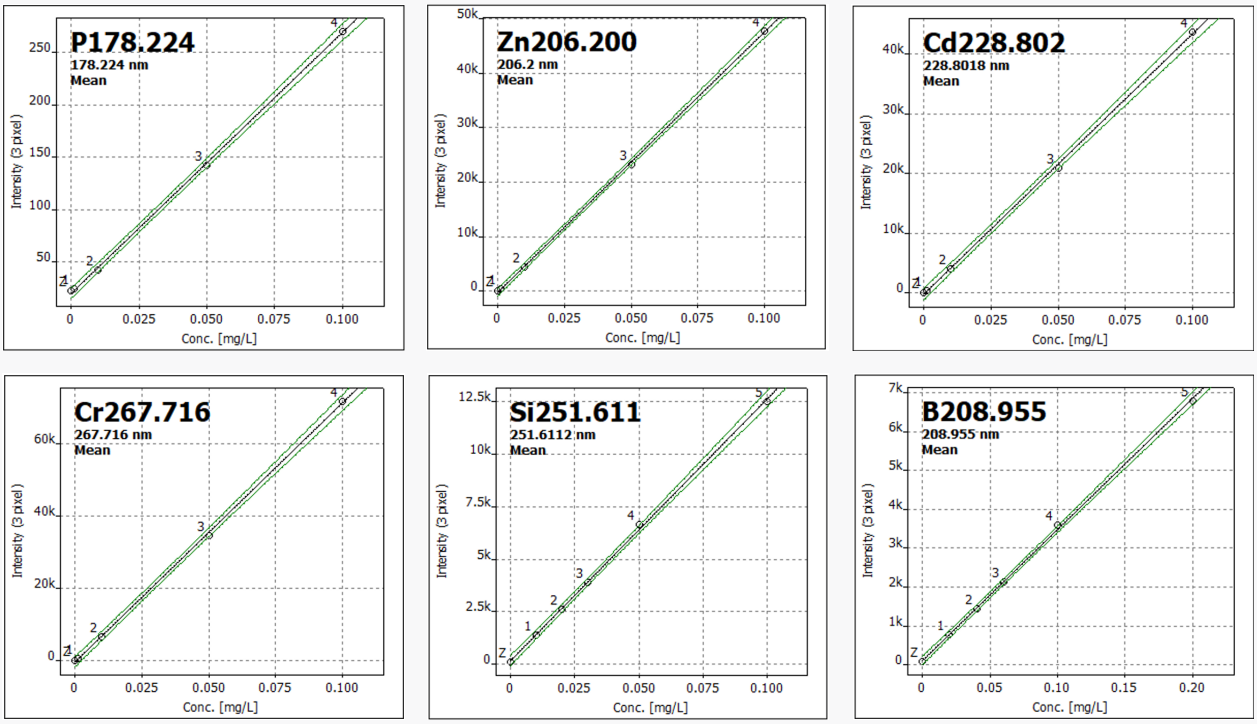

Abb. 1: Beispiele für Kalibrierfunktionen

Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Tabellen 4 und 5 sind die Messergebnisse der beiden Nickel- sowie Kobaltsulfat-Proben aufgelistet. Die Proben Ni1710 und Co217 wurden zusätzlich mit 0,1 ppm jedes Analyten aufgestockt (QC-Stock) und die Wiederfindung ermittelt.

Tabelle 4: Messergebnisse und QC-Stock-Wiederfindung in Nickelsulfat

Element	Linie [nm]	Gemessene Konzentration Probe Ni1710 [mg/kg]	Gemessene Konzentration Probe Ni1711 [mg/kg]	Wiederfindungsrate QC-Stock [%]
As	197,200	0,23	0,34	93
P	178,224	2,22	2,25	87
Zn	206,200	<0,1	<0,1	84
Cd	228,802	0,07	0,06	82
Pb	283,305	0,61	0,46	85
Co	237,863	<0,1	<0,1	92
Mn	257,610	0,03	0,03	88
Fe	259,940	0,19	0,21	89
Cr	267,716	0,03	0,04	85
Mg	285,213	9,30	8,68	89
Cu	324,754	0,19	0,16	90
Al	396,152	0,09	0,09	88
Ca	396,847	0,10	0,08	85
Na	589,592	8,69	8,10	86
Li	670,791	42,87	43,59	-
Si	251,611	1,94	1,90	83
B	208,955	1,87	2,07	90
K	766,491	0,62	0,35	95

Tabelle 5: Messergebnisse und QC-Stock-Wiederfindung in Kobaltsulfat

Element	Linie [nm]	Gemessene Konzentration Probe Co217 [mg/kg]	Gemessene Konzentration Probe Co220 [mg/kg]	Wiederfindungsrate QC-Stock [%]
As	188,979	<0,1	<0,1	91,1
P	178,224	3,12	3,34	94,6
Zn	206,200	0,26	0,26	81,5
Cd	228,802	0,80	0,83	84,0
Ni	216,555	24,54	19,43	85,6
Pb	220,353	2,92	2,20	89,8
Mn	257,610	0,75	1,27	87,5
Fe	258,588	2,089	1,926	82,1
Cr	267,716	0,061	0,052	82,8

Element	Linie [nm]	Gemessene Konzentration Probe Co217 [mg/kg]	Gemessene Konzentration Probe Co220 [mg/kg]	Wiederfindungsrate QC-Stock [%]
Mg	285,213	5,23	2,75	86,7
Cu	324,754	0,70	0,69	93,8
Al	167,022	<0,1	<0,1	85
Ca	396,847	0,63	0,52	88,6
Na	589,592	9,97	9,37	93,4
Li	670,791	0,43	0,34	-
Si	251,611	1,15	1,14	86,6
B	249,773	<0,1	<0,1	110,6
K	766,491	0,69	0,96	100,1

Durch die hohe spektrale Auflösung des PlasmaQuant 9100 Elite von 2 pm @ 200 nm konnten alle Analyten frei von matrixbedingten spektralen Überlagerungen ausgewertet werden. Die folgenden Abbildungen 2 und 3 zeigen dies am Beispiel von Silizium und Bor in beiden Probenmatrices.

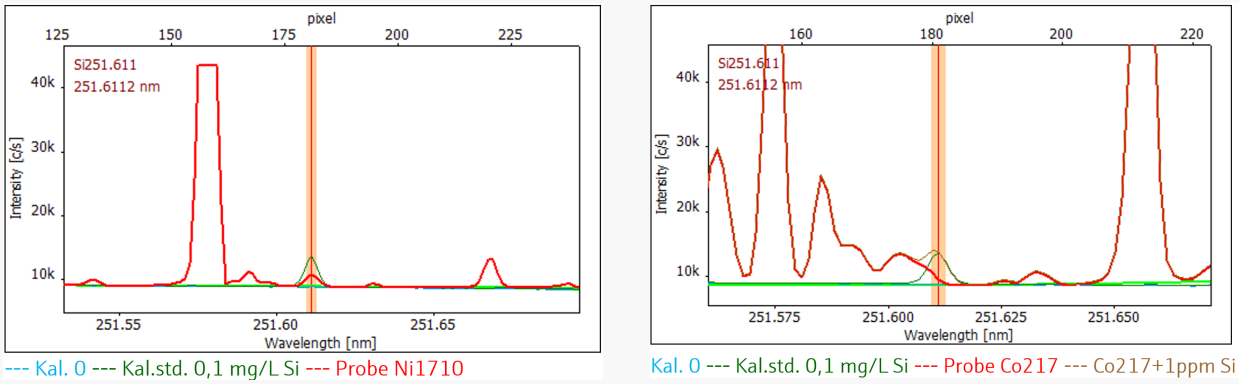

Abb. 2: Vergrößerte Spektren von Si in Nickelsulfat (links) und Si in Kobaltsulfat (rechts)

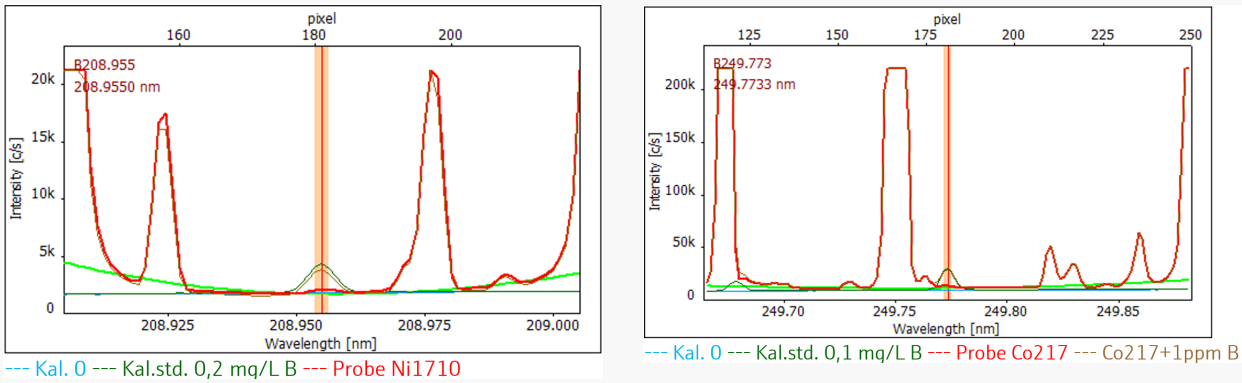

Abb. 3: Vergrößerte Spektren von B in Nickelsulfat (links) und B in Kobaltsulfat (rechts)

Zusammenfassung

Das PlasmaQuant 9100 Elite wurde zur Analyse von 18 Elementen in Nickel- und Kobaltsulfat verwendet. Die getesteten Elemente umfassten Aluminium (Al), Arsen (As), Calcium (Ca), Cadmium (Cd), Kobalt (Co), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Kalium (K), Lithium (Li), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Natrium (Na), Blei (Pb), Zink (Zn), Silizium (Si), Phosphor (P) und Nickel (Ni). Die Analysenergebnisse zeigten, dass diese Elemente in einem niedrigen Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,1 ppm vorlagen. Mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9991-0,99997 konnte eine hervorragende Linearität demonstriert werden. Die Genauigkeit der Ergebnisse wurde durch Wiederfindungsexperimente bestätigt, die im Bereich von 80 % bis 110 % lagen. Dies demonstriert die Präzision und Zuverlässigkeit der ICP-OES-Analyse auf dem PlasmaQuant 9100 Elite. Die hohe optische Auflösung des Geräts ermöglichte ein effektives Signal-zu-Rausch-Verhältnis und somit geringe Nachweisgrenzen für die untersuchten Elemente. Dadurch konnten geringe Konzentrationen präzise gemessen werden, was die Genauigkeit der Analyse verbesserte. Insbesondere im UV-Bereich lieferte das PlasmaQuant 9100 Elite genaue und zuverlässige Ergebnisse für die Elemente Phosphor (P) mit einem Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,1 ppm, Bor (B) mit einem Konzentrationsbereich von 0,02 bis 0,2 ppm und Silizium (Si) mit einem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,1 ppm. Durch die hohe optische Auflösung des Geräts traten keine spektralen Interferenzen zwischen den Elementen auf.

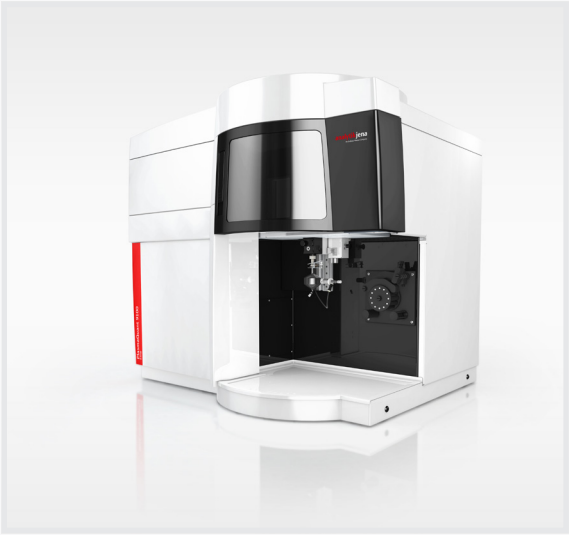

Abbildung 4: PlasmaQuant 9100 Elite

Insgesamt liefert das PlasmaQuant 9100 Elite stabile, genaue und zuverlässige Ergebnisse und ist daher hervorragend geeignet, den Gehalt an Kontaminationselementen in Nickel- und Kobaltsulfat präzise zu messen. Die Verwendung des PlasmaQuant 9100 Elite zur Analyse trägt somit wesentlich zur Qualitätssicherung und Forschung in der Batterieherstellung bei.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 6: Übersicht benötigter Geräte und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
PlasmaQuant 9100 Elite	818-09101-2	Hochauflösende ICP-OES
Teledyne Cetac ASX 560	810-88015-0	Der ASX-560 von Teledyne CETAC Technologies, ein Autosampler der nächsten Generation mit integrierter Spülfunktion, ist schlank und robust.
Salz-Kit	810-88009-0	Empfohlenes Probeneintragssystem für wässrige Proben mit hohem Salzgehalt (z. B. Sole, Meerwasser)

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, FlSc
de · 11/2023
© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: Istock/Ihor95