



Herausforderung

Die Hochtemperatur-Bestimmung niedriger TOC-Konzentrationen in hochsalzhaltigen Matrices stellt hohe Anforderungen an das verwendete Analysensystem hinsichtlich seiner Nachweisstärke und Matrixtoleranz

Lösung

Der Hochtemperatur-TOC-Analysator multi N/C 3300 gestattet die Routineanalytik niedrigster TOC-Gehalte in Hochsalzproben

Zielpublikum

Hersteller von Rohstoffen (Salzen) für Kathodenmaterialien für LIB, Kathodenhersteller, LIB-Hersteller, Batterierecycling-Unternehmen

Bestimmung organischer Verunreinigungen (TOC) in Rohstoffen für die Kathodenherstellung für Lithium-Ionen Batterien (LIB)

Einleitung

Lithium-Ionen Batterien (LIB) bestehen aus einer Kathode, einer Anode, einem Separator, dem Elektrolyten und schließlich dem Zellgehäuse. Den Hauptkostenfaktor bei der Herstellung der Batteriezellen bilden die eingesetzten Rohstoffe. Dabei ist das Kathodenmaterial meist die teuerste Komponente der gesamten Batterie. Für die Kathodenherstellung wird aktives Material, welches der Einlagerung der Lithiumionen dient, auf Aluminiumfolie aufgebracht. Die Zusammensetzung des Aktivmaterials kann variieren und ist Gegenstand der aktuellen Kathodenforschung, um LIB noch leistungsstärker und energiereicher zu machen. Bislang haben sich folgende Kathodenmaterialien am Markt etabliert: NMC (Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxide), NCA (Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid), LFP (Lithium-Eisenphosphat) und LMO (Lithium-Mangan-Oxid). Die Herstellung der Aktivmaterialien ist meist ein mehrstufiger Prozess, dessen Ausgangsstoffe in der Regel Salze der charakteristischen

Metalle sind. So werden beispielsweise für die NMC-Produktion Nickelsulfat, Mangansulfat, Kobaltsulfat und Lithiumcarbonat (oder auch Lithiumhydroxid) eingesetzt. Diese Salze müssen „batterietauglich“ sein, d.h. sie müssen eine bestimmte Reinheit aufweisen. Je geringer der Verunreinigungsgrad der Rohstoffe, desto geringer ist die Gefahr, dass sich elektrochemisch inerte Phasen bilden können, die den Transport der Li-Ionen behindern und damit die reversible Kapazität und damit Leistungsfähigkeit der Batterie herabsetzen. Deshalb werden diese Salze häufig in der Qualität „Battery grade“ auf dem Markt angeboten. Die Verunreinigung der Salze mit Spurengehalten unerwünschter Metalle (wie z.B. Ca, Mg, Na, Fe, Cu, Zn, etc.) sowie auch mit organischen Substanzen ist hier geringer als bei Salzen anderer Reinheitsgrade wie z.B. „Technical grade“. Ähnlich wie bei Laborchemikalien werden die genauen Spezifikationen der Qualität „Battery grade“ durch die Hersteller festgelegt und angegeben und können sich

deshalb unterscheiden. Während Spurenkonzentrationen von Metallverunreinigungen in der Regel mit Hilfe der ICP-OES bestimmt werden, bietet sich für die Analyse organischer Verunreinigungen der Summenparameter TOC (gesamter organischer Kohlenstoff) an. Hierzu wird das zu untersuchende Salz einfach in wässrige Lösung gebracht und anschließend mit einem TOC-Analysator für wässrige Proben analysiert. Für die TOC-Bestimmung ist der Hochtemperaturaufschluss mit anschließender NDIR-Detektion des aus den organischen Verbindungen gebildeten Kohlendioxids für viele Anwendungen die Methode der Wahl. Allerdings stellt die hochsalzhaltige Matrix eine Belastung für das Verbrennungsrohr und den

darin enthaltenen Katalysator dar, da mit einem höheren Verschleiß durch die Ablagerung von Metalloxiden und Salzen gerechnet werden muss. In der hier vorliegenden Arbeit wird aufgezeigt, wie man den Verschleiß der betroffenen Komponenten des Analysators durch Minimierung der Salzfracht und den Einsatz eines speziellen Salzkits deutlich reduzieren kann. Alle Messungen wurden mit dem TOC-Analysator multi N/C 3300 durchgeführt, der aufgrund seiner Nachweisstärke und Flexibilität hinsichtlich des Proben- und Methodenhandlings für die Bestimmung des TOC in schwierigen Matrices die besten Voraussetzungen bietet.

Material und Methoden

Die Bestimmung des TOC wurde mit der NPOC-Methode am multi N/C 3300 durchgeführt. Diese Methode zur Bestimmung des TOC wird vorzugsweise dann angewandt, wenn keine austreibbaren organischen Verbindungen in der Probe zu erwarten sind. Für die Bestimmung des NPOC werden die Proben vorab manuell oder mit Hilfe des Autosamplers angesäuert (\leq pH 2, unter Verwendung von 2 M HCl) um Karbonate / Hydrogenkarbonate zu zersetzen und anschließend durch Ausblasen mittels eines Hilfsgases automatisch vom entstandenen CO_2 und damit TIC (gesamter anorganischer Kohlenstoff) befreit. Die Vollständigkeit der Abtrennung des TIC kann durch Aktivierung der TIC-Kontrollmessung in einer NPOC-Methode automatisch überprüft werden. Hierbei erfolgt eine erste Injektion in den TIC-Reaktor, wo verbliebenes CO_2 durch die Reaktion mit der Säure und das Ausblasen mit Trägergas entfernt und daraufhin im NDIR detektiert wird. Im Anschluss daran wird die Probe direkt in das mit Katalysator befüllte Salzkitt-Verbrennungsrohr injiziert. Die organischen Verbindungen werden dort bei hoher Temperatur oxidiert und das hierbei gebildete Kohlendioxid wird dem FR-NDIR-Detektor (Focus Radiation nicht-dispersiver Infrarotdetektor) zugeführt. Nach einer vorangegangenen Kalibrierung des Analysators wird der TOC-Gehalt der Probe in mg/l ausgegeben.

Zur automatisierten Bestimmung des TOC wurde der Probengeber AS vario in Kombination mit einem Tablett für 72 Proben à 40 ml verwendet.

Proben und Reagenzien

- 5 Salze: Li_2CO_3 , $\text{CoSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$
- Destilliertes Wasser zur Herstellung der Salzlösungen
- 2 M HCl zum Ansäuern der Salzlösungen
- Stammlösung 100 mg/l TOC aus Kaliumhydrogenphthalat (KHP) zum Aufstocken der Salzlösungen
- Kalibrierstandardlösungen mit TOC-Konzentrationen von 0,5 mg/l bis 5 mg/l TOC (KHP)
- Kontrollstandard, 1 mg/l TOC (KHP)

Probenvorbereitung

Sämtliche untersuchte Salze - bis auf das Lithiumkarbonat - weisen eine sehr gute Wasserlöslichkeit auf, die für alle bei $> 300 \text{ g/l}$ liegt. Die erwartete TOC-Konzentration der Salze lag bei $< 20 \text{ mg/kg}$. Um die Matrixlast für den Analysator möglichst gering zu halten und gleichzeitig eine gute Signalstärke für den TOC zu erzielen, wurden zunächst wässrige Lösungen von jeweils 100 g/l Salz hergestellt. Aufgrund der schlechteren Wasserlöslichkeit des Lithiumkarbonats wurde zur Herstellung der Lösung 2 M HCl verwendet, dabei wurden 20 g/l Li_2CO_3 im ersten Schritt in Lösung gebracht. Die finale HCl-Konzentration in dieser Lösung war 1 mol/l . Von jeder Salzlösung wurden 50 ml hergestellt.

Die erzielten TOC-Messwerte ($> 2 \text{ mg/l}$) in den 100 g/l Salzlösungen (20 g/l für Li_2CO_3) erlaubten eine weitere Reduktion der Salzkonzentrationen auf 50 g/l bzw. 25 g/l . Damit kann die Matrixbelastung für das Verbrennungsrohr weiter gesenkt werden. Eine Ausnahme bildete hierbei das Nickelsulfat, welches in der Konzentration 100 g/l nur einen sehr geringen TOC-Wert aufwies. Hier wurde die Konzentration der Salzlösung auf 400 g/l erhöht, um einen zuverlässigen TOC-Messwert zu erzielen.

Kalibrierung

Der TOC-Analysator wurde vor den Messungen mit Hilfe von Standardlösungen (Kaliumhydrogenphthalat in Wasser) im Konzentrationsbereich von 0,5 mg/l bis 5 mg/l TOC kalibriert.

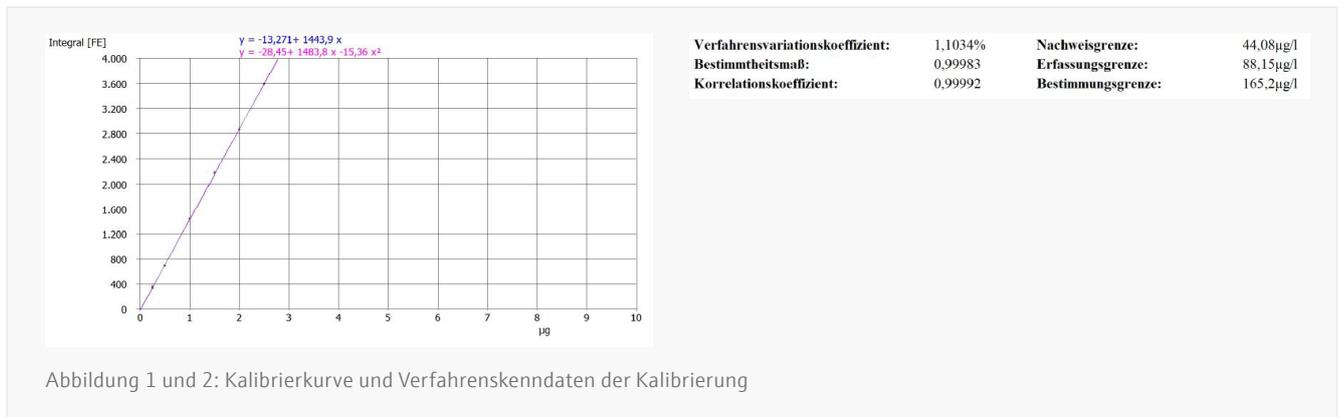


Abbildung 1 und 2: Kalibrierkurve und Verfahrenskenndaten der Kalibrierung

Geräte- und Methodenparameter

Tabelle 1: Einstellungen am TOC-Analysator

Parameter	Einstellung am multi N/C 3300
Verfahren	NPOC mit TIC-Kontrolle
Aufschlussmethode	Hochtemperaturverbrennung mit Platin-Katalysator
Aufschlusstemperatur	680 °C
Anzahl der Wiederholmessungen pro Gefäß	min. 3, max. 4
Autosampler, Tablett und Gefäßgrößen	AS vario, Tablett mit 72 Positionen, 40 ml Probengefäße
Anzahl der Spülzyklen mit Probe vor der 1. Injektion	3
Anzahl der Rückspülzyklen mit Reinstwasser	1
Proben-Injektionsvolumen	500 µl
NPOC-Ausblaszeit	180 s (900 s für Li ₂ CO ₃)



Abbildung 3: Salzkit

Neben den in der obenstehenden Tabelle getroffenen Einstellungen am Analysator wurde für diese Anwendung das Salzkit verwendet, welches sich aus einem Quarzverbrennungsrohr, speziellen Füllmaterialien und einem Spezial-Ofenkopf zusammensetzt. Zu den Füllmaterialien zählen ein Platin-Netz, Platinkatalysator, Hochtemperaturmatte und ein Quarztiegel, der als Salzfänger dient (siehe Abb. 3). Die Verbrennungstemperatur wurde so gewählt, dass einerseits ein vollständiger Aufschluss aller organischen Verbindungen gewährleistet ist und sich andererseits keine Schmelzen der gebildeten Oxide und Salze bilden können, welche die Verbrennungsrohrfüllung rasch unbrauchbar werden lassen.

Weiterhin wurde vor Beginn der Messungen ein sogenannter „Eluat-Blindwert“ gemessen. Hierfür wurde das destillierte Wasser verwendet, welches auch zur Herstellung der Salzlösungen verwendet wurde. Dieser Blindwert wird später automatisch bei allen Probemessungen als Flächenwert vom TOC-Rohsignal abgezogen. Das TOC-Ergebnis der Salzlösungen ist damit automatisch um den TOC-Beitrag des Lösemittels (Wasser) bereinigt.

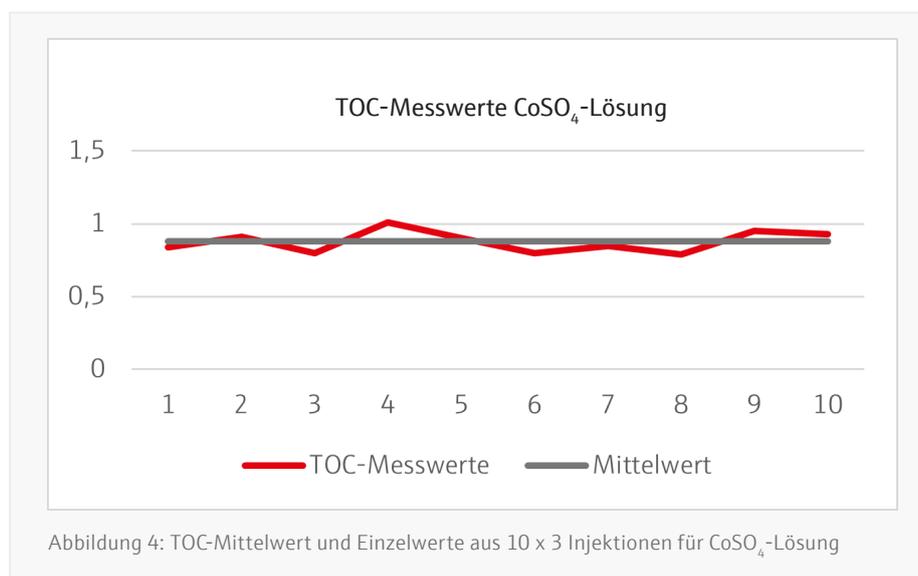
Ergebnisse und Diskussion

Die Analysenergebnisse aller Salzlösungen sowie der aufgestockten Lösungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Messungen wurden jeweils als Dreifachinjektion aus einem Probegefäß durchgeführt. Aus den Ergebnissen der wässrigen Lösungen wurde rechnerisch die TOC-Konzentrationen im Salz ermittelt.

Tabelle 2: Ergebnisse der TOC-Bestimmung der Salzlösungen

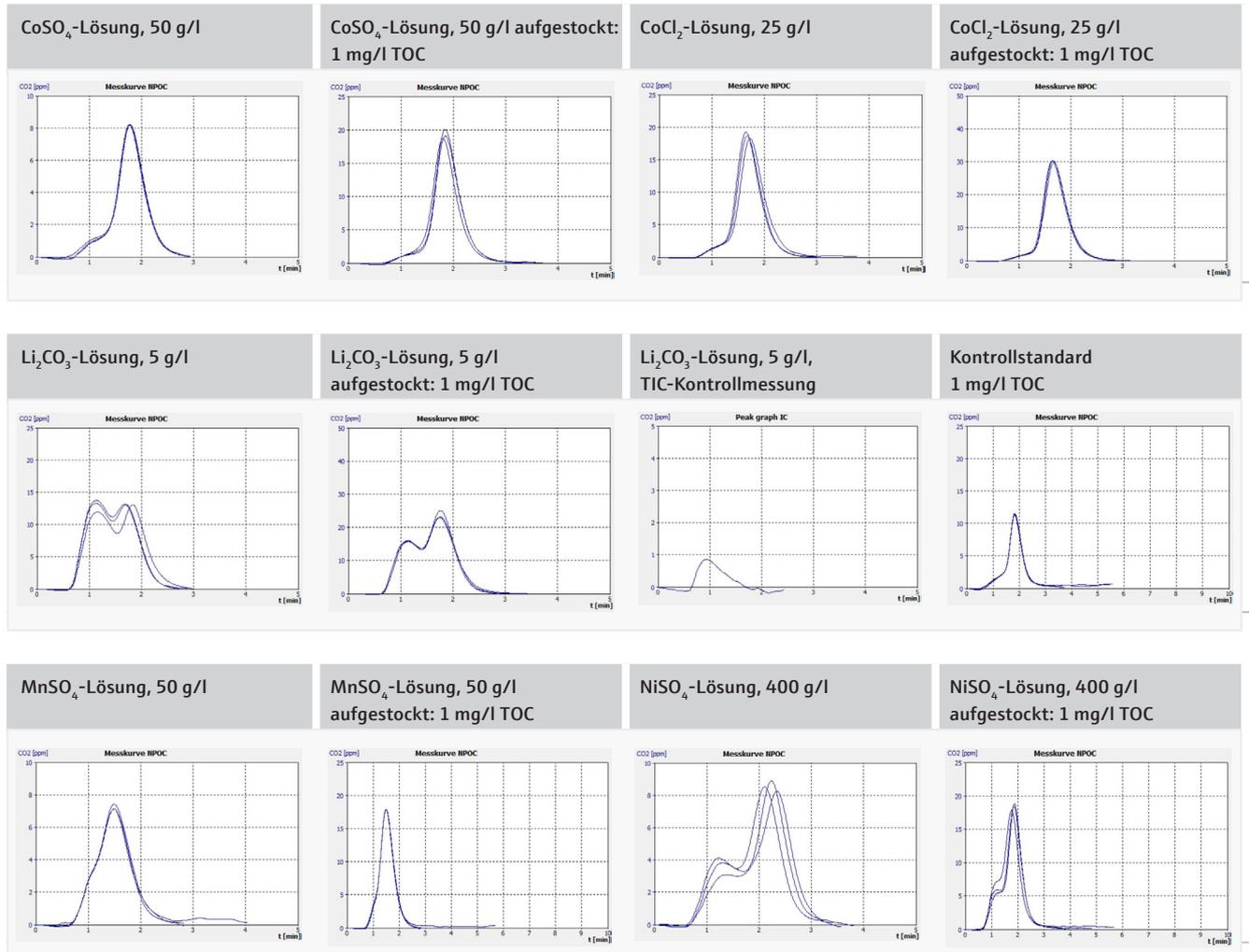
Probenbezeichnung	TOC ± SD [mg/l]	VK [%]	TOC ± SD der um 1 mg/l TOC aufgestockten Probe [mg/l]	Wiederfindungsrate der Aufstockung [%]	TOC im Salz [mg/kg]
CoSO ₄ -Lösung, 50 g/l	0,84 ± 0,03	3,6	1,92 ± 0,04	108	16,8
CoCl ₂ -Lösung, 25 g/l	1,88 ± 0,02	1,1	2,82 ± 0,04	94	75,2
Li ₂ CO ₃ -Lösung, 5g/l	1,07 ± 0,02	1,5	2,51 ± 0,07	110	214
MnSO ₄ -Lösung, 50 g/l	0,90 ± 0,04 (0,003 TIC-Kontrolle)	4,4	1,92 ± 0,02	102	18,0
NiSO ₄ -Lösung, 400 g/l	1,44 ± 0,03	2,1	2,45 ± 0,07	101	3,60
Kontrollstandard, 1 mg/l TOC	1,09 ± 0,02	1,8	-	-	-

Die Ergebnisse belegen, dass der TOC in den Salzlösungen mit sehr guter Präzision und Richtigkeit bestimmbar ist. Die Streuung der Messwerte bei einer Dreifachbestimmung lag in sämtlichen Lösungen bei weniger als 5% relativer Standardabweichung (wird in der Software des Analysators als Variationskoeffizient [VK] ausgegeben). Dies ist bei den geringen Gehalten um etwa 1 mg/l TOC ein hervorragender Wert, der die Nachweisstärke des verwendeten Messgerätes unterstreicht. Die Wiederfindungsraten (alle im Bereich von 94% bis 110%) für den TOC-Gehalt in den aufgestockten Salzproben lassen den Schluss zu, dass die Richtigkeit der erzielten Messwerte in den Salzlösungen gegeben ist. Weiterhin wurde ein Langzeittest durchgeführt, bei dem die CoSO₄-Lösung im Wechsel mit einem angesäuerten Reinstwasser vermessen wurde. Der TOC-Mittelwert und die Standardabweichung aus 10 x 3 Injektionen der Salzlösung betrug hierbei 0,878 mg/l ± 0,074 mg/l.



Es wird empfohlen, den als Salzfänger fungierenden Quarztiegel oberhalb des Katalysators regelmäßig zu entleeren, um eine stabile Leistungsfähigkeit des Analysators für die Bestimmung niedriger TOC-Konzentrationen in Salzlösungen zu gewährleisten. Dieser Eingriff kann innerhalb weniger Minuten bei erkaltetem Verbrennungsrohr vorgenommen werden. Ein Indiz zur Notwendigkeit des Austausches ist die abnehmende Wiederfindung des TOC-Kontrollstandards sowie eine abnehmende Reproduzierbarkeit der Messwerte.

Tabelle 3: TOC-Messkurven der Salzlösungen und Aufstockungen



Zusammenfassung

Der multi N/C 3300 ist ein universell einsetzbarer TOC-Analysator, der für die Bestimmung unterschiedlicher Probenmatrices bestens geeignet ist. Aufgrund seiner hohen Nachweisstärke können die zu untersuchenden Salzlösungen in sehr niedriger Konzentration hergestellt werden, sodass die Matrixlast für den Analysator gering bleibt, gleichzeitig der TOC-Gehalt aber gut bestimmbar ist. Außerdem bietet das Analysensystem die Möglichkeit, eine geringere Verbrennungstemperatur einzustellen, um die Bildung von Schmelzen zu vermeiden, die das Verbrennungsrohr blockieren würden. Von Vorteil ist weiterhin die Arbeit mit einem Eluat-Blindwert, der den Beitrag des Lösemittels (Wasser) zum TOC-Ergebnis in der Salzlösung berücksichtigt. Weiterhin lässt sich speziell bei stark Karbonat haltigen Proben (wie z.B. Li_2CO_3) die TIC-Kontrollmessung zur Absicherung der NPOC-Ergebnisse gewinnbringend einsetzen. Nicht zuletzt gewährleistet die gute Zugänglichkeit des Salzkits einen raschen Wechsel des Salzfangers und damit eine hohe Standzeit des Verbrennungsrohres und des Katalysators. Somit ist eine schnelle und zuverlässige Routineanalytik bei der Bestimmung des TOC in Salzen, die als Rohstoffe in der Kathodenherstellung für Lithium-Ionen-Batterien zum Einsatz kommen, mit dem multi N/C 3300 jederzeit gewährleistet.



Abbildung 5: multi N/C 3300

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 4: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi N/C 3300	450-500.500-2	TOC-Analysator mit Fließinjektions-Technik
AS vario	450-900.140	Probengeber für multi N/C 3300
Probentablett 72 Positionen	450-900.141	Zubehör für AS vario
Salzkit	450-500.550	Verbrennungsrohr inklusive Kopf und Füllmaterialien

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.