

Autores:**Wim van
BusselKen
Neubauer**PerkinElmer,
Inc. Shelton, CT

Análisis de alta precisión de materiales de baterías con el Avio 550 Max ICP-OES

Introducción

El uso de baterías está creciendo rápidamente a medida que nuevos usos se encuentran, incluyendo la provisión de energía para cualquier cosa desde productos de consumo masivo, dispositivos médicos

y automóviles. Además, con el creciente uso de fuentes de energía alternativas, las baterías son necesarias para almacenar el exceso de energía y proveerlo cuando sea necesario.

Como resultado de esta demanda rápida y variada, se están desarrollando continuamente nuevos tipos de baterías, tecnologías y materiales. Algunos elementos de uso común en diferentes tipos de baterías incluyen litio (Li), manganeso (Mn), níquel (Ni), fósforo (P) y zinc (Zn), entre otros. El porcentaje de estos componentes pueden variar desde un porcentaje de un dígito hasta un 30%, dependiendo de la batería.

Un factor importante para obtener un rendimiento óptimo es conocer con precisión las relaciones de los componentes principales, ya que las desviaciones pueden afectar negativamente el rendimiento de la batería, al igual que la presencia de impurezas. Por lo tanto, los componentes principales deben medirse con alta exactitud y precisión, mientras que, al mismo tiempo, se miden los niveles de impurezas.

ICP-OES es la técnica analítica ideal para satisfacer estas necesidades: tiene alta tolerancia a las matrices, es capaz de alta precisión y puede medir con exactitud impurezas hasta el nivel de $\mu\text{g/L}$. El ICP-OES de alta precisión (HP-ICP-OES), solo disponible en sistemas ICP-OES totalmente simultáneos como el

Avio® 550 Max, de PerkinElmer, proporciona una precisión sin igual, con una desviación estándar de 0,1% o menos. HP-ICP-OES compensa todas las fuentes de ruido midiendo el estándar interno al mismo tiempo que la sustancia analizada, para medidas totalmente simultáneas.

Este trabajo demuestra la habilidad del Avio 550 Max ICP-OES para medir elementos que se encuentran comúnmente en baterías, con alta precisión y exactitud. Mientras, al mismo tiempo, mide impurezas comunes.

Experimental

Materiales y preparación de muestras

Para imitar una digestión de los materiales de la batería, los estándares que contienen Mn, P, Li, Ni y Zn se prepararon a las concentraciones que se muestran en la Tabla 1 en ácido nítrico al 2% (v/v). Además, las impurezas comunes también se agregaron a las soluciones que contienen los componentes principales a las concentraciones de la Tabla 1. Todas las concentraciones que se muestran en la Tabla 1 simulan una dilución 100x de los materiales de partida utilizados en baterías. Se agregó escandio (Sc) a todas las soluciones como un estándar interno.

Parámetros instrumentales

Todos los análisis se llevaron a cabo en el Avio 550 Max ICP-OES utilizando los parámetros que se muestran en la Tabla 2; las longitudes de onda, vistas de plasma y los tiempos se muestran en la Tabla 3. Para una precisión óptima con HP-ICP-OES, los estándares internos se leen con el mismo tiempo de integración como los analitos. La precisión se incrementó aún más mediante el uso de un tiempo de lectura de 10 segundos, lo que permitió adquirir más lecturas. Las mayores se midieron contra curvas de calibración de horquillado lineal, mientras que las impurezas fueron medidas con regresiones lineales a cero; todos los estándares de calibración se prepararon en HNO₃ al 2%.

Resultados y discusión

Se construyeron curvas de calibración y el estándar medio fue medido 10 veces contra la curva de calibración. La figura 1 muestra que las desviaciones estándar relativas (RSD) para todos los principales elementos en todas las muestras fue menor o igual a 0,2%, con la mayoría de los resultados siendo < 0,1%. Este tipo de precisión es solo posible cuando el estándar interno se lee en la misma integración tiempo (0,01 seg) exactamente al mismo tiempo que el analito. Por tener verdaderas mediciones simultáneas, el estándar interno corrige ruido de disparo y parpadeo, resultando en precisiones excepcionales.

Tabla 3. Parámetros del método.

Categoría	Analito	Vista de Plasma	Estándar Interno	Altura de Plasma Plasma	Tiempo de Integración	Tiempo de Lectura
Mayor	Li 610.362	Radial	Sc 361.383	20	0.01	10
	Ni 232.003	Axial	Sc 361.383	15	0.01	10
	Zn 334.501	Axial	Sc 361.383	15	0.01	10
	Mn 347.413	Radial	Sc 361.383	20	0.01	10
	P 213.623	Radial	Sc 361.383	15	0.01	10
Impurezas	Cd 214.440	Axial	Sc 361.383	15	0.05	1
	Cu 327.393	Axial	Sc 361.383	15	0.05	1
	Hg 194.168	Axial	Sc 361.383	15	0.05	1
	Mo 202.031	Axial	Sc 361.383	15	0.05	1
	Pb 220.353	Axial	Sc 361.383	15	0.05	1

Tabla 1. Elementos y concentraciones.

Componentes Mayores	
Elemento	Concentraciones (mg / L)
Mn, P	500, 1000, 2000
Li	125, 250, 500
Ni, Zn	50, 100, 200
Impurities	
Elemento	Concentraciones (µg / L)
Cu, Cd, Hg, Mo, Pb	50, 100, 200

Tabla 2. Parámetros instrumentales.

Parámetro	Valor
Nebulizador	SeaSpray™
Cámara de Pulverización	Baffled Glass Cyclonic
Tasa de Absorción de la Muestra	1.0 mL/min
Potencia de RF	1500 W
Inyector	2.0 mm id Alumina
Flujo de Gas del Nebulizador	0.65 L/min
Flujo de Gas Auxiliar	0.2 L/min
Flujo de Gas de Plasma	10 L/min
Posición de la Antorcha	-3
Replica	3

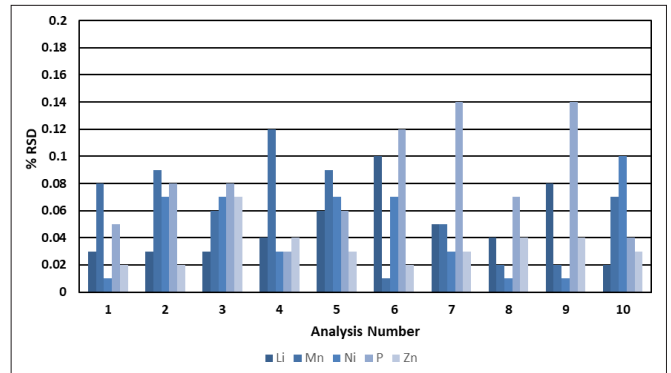


Figura 1. Precisión (% RSD) para los elementos principales durante 10 análisis del estándar de calibración medio (Mn, P = 1000 mg/L; Li=500 ppm; Ni, Zn=100 ppm).

Durante el mismo análisis, las concentraciones de ambos elementos mayoritarios e impurezas se midieron, con las recuperaciones para los elementos mayoritarios mostradas en la Figura 2 y las impurezas en la Figura 3. Los elementos principales recuperados dentro del 2% de sus valores esperados, mientras que las impurezas se recuperaron dentro del 6%.

La estabilidad de la metodología se evidencia por la precisión de los 10 análisis de los elementos principales y de impurezas. Como se muestra en la Tabla 4, la RSD de los elementos principales es menor del 0,2% y menos del 2% para los elementos de impureza. Esta reproducibilidad para los elementos principales solo es posible con el uso de HP-ICP-OES. La precisión de las impurezas demuestra que tanto HP-ICP-OES como los análisis "normales" pueden implementarse dentro del mismo método sin sacrificar la calidad de los datos.

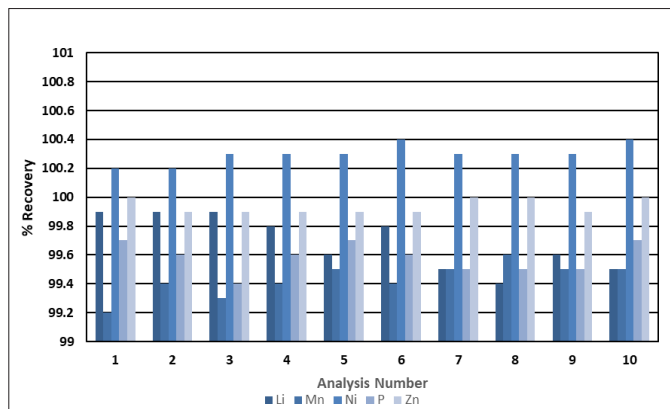


Figura 2. Recuperación de elementos principales en 10 análisis (Mn, P=1000 mg/L; Li=500 ppm; Ni, Zn=100 ppm).

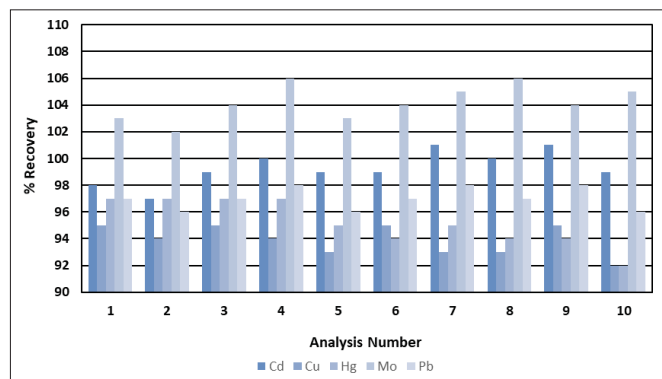


Figura 3. Recuperación de elementos menores (0,1 mg/L) sobre 10 análisis.

Tabla 4. Precisión (% RSD) sobre 10 análisis de elementos principales e impurezas.

Component	
Mayoritarios	
Elemento	RSD
Mn	0.12%
P	0.10%
Li	0.19%
Ni	0.07%
Zn	0.05%
Impurezas	
Elemento	RSD
Cu	1.3%
Cd	1.2%
Hg	1.8%
Mo	1.3%
Pb	0.84%

Conclusión

Este trabajo demuestra la capacidad del Avio 550 Max ICP-OES para proporcionar una precisión extremadamente alta utilizando ICP-OES de alta precisión (HP-ICP-OES) siendo posible sólo con mediciones simultáneas totales de los analitos y estándares internos. Esta habilidad proporciona correcciones en tiempo real de variaciones en la señal analítica, resultando en altas precisiones / bajas RSD (típicamente < 0,10%). Ya que HP-ICP-OES se puede implementar con el mismo método junto con analitos medidos convencionalmente, tanto los componentes de la matriz como las impurezas se pueden medir juntas en un solo método, como se muestra en el análisis de componentes de matriz e impurezas en materiales comunes de baterías. Cuando se combina con calibraciones de horquillado, HP-ICP-OES proporciona precisión y exactitud excepcionales en la medición de materiales de matriz.

Referencia

1. "HP-ICP-OES: Using the Avio 550/560 Max Para Alcanzar Las Mayores Precisiones Posibles", Nota Técnica, PerkinElmer, 2020.

Consumibles Utilizados

Component	Part Number
Sample Uptake Tubing: Black/Black (0.76 mm id)PVC, Flared	N0777043
Drain Tubing: Gray/Gray (1.30 mm id), Santoprene	N0777444
Lithium Standard, 10,000 µg/mL	N9304323 (125 mL) N9304324 (500 mL)
Manganese Standard, 10,000 µg/mL	N9304115 (125 mL)
Nickel Standard, 10,000 µg/mL	N9304117 (125 mL) N9304116 (500 mL)
Phosphorus Standard, 10,000 µg/mL	N9304119 (125 mL) N9304118 (500 mL)
Zinc Standard, 10,000 µg/mL	N9304129 (125 mL)
Cadmium Standard, 1000 µg/mL	N9300176 (125 mL) N9300107 (500 mL)

Component	Part Number
Copper Standard, 1000 µg/mL	N9300183 (125 mL) N9300114 (500 mL)
Lead Standard, 1000 µg/mL	N9300175 (125 mL) N9300128 (500 mL)
Mercury Standard, 1000 µg/mL	N9300174 (125 mL) N9300133 (500 mL)
Molybdenum Standard, 1000 µg/mL	N9303784 (125 mL) N9300134 (500 mL)
Scandium Standard, 1000 µg/mL	N9303798 (125 mL) N9300148 (500 mL)
Autosampler Tubes, case of 500	B0193233 (15 mL) B0193234 (50 mL)

PerkinElmer, Inc.
940 Winter Street
Waltham, MA 02451
USAP: (800) 762-4000
or
(+1) 203-925-4602
www.perkinelmer.com



For a complete listing of our global offices, visit www.perkinelmer.com/ContactUs

Copyright ©2020, PerkinElmer, Inc. All rights reserved. PerkinElmer® is a registered trademark of PerkinElmer, Inc. All other trademarks are the property of their respective owners.157701 PKI