



Eltra GmbH
Retsch-Allee 1-5
D - 42781 Haan

Phone 02104/2333-400
E-Mail info@eltra.com

www.eltra.com

O/N- UND C/S-ANALYSE VON BATTERIEKOMPONENTEN

QUALITÄTSKONTROLLE IM GESAMTEN BATTERIE- LEBENSZYKLUS

Einleitung

Das moderne Leben hängt stark von (mobiler) elektrischer Energie ab, die von Batterien bereitgestellt wird. Kein Mobiltelefon, kein Notebook, kein Tablet und kein Auto könnte ohne eine funktionierende Batterie betrieben werden. Seit Alessandro Volta zum ersten Mal eine Primärbatterie gebaut und eingesetzt hat, wurde eine große Anzahl von Batterien unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Größe entwickelt, die für eine Vielzahl von Anwendungen verwendet werden: von der Taschenlampe bis zur Speicherung von überschüssigem Strom aus dem Netz.

Unabhängig von der Größe einer Batterie, ihrer Anwendung oder ihrer Konfiguration als Primär- (nicht wiederaufladbar) oder Sekundärbatterie (wiederaufladbar) kann eine chemische Analyse des Kohlenstoff-, Schwefel-, Sauerstoff- oder Stickstoffgehalts für einzelne Komponenten erforderlich sein. Eine zuverlässige und präzise Messung von C/S und O/N in ausgewählten Proben über einen breiten Konzentrationsbereich ist mit Elementaranalysatoren wie dem ELEMENTRAC CS-i und ONH-p2 möglich.

Im Gegensatz zu spektrometrischen Techniken wie Funken-OES oder RFA, die nur die Elementkonzentration an der Oberfläche bestimmen, messen die Analysatoren der ELEMENTRAC-Serie immer die gesamte Probe durch Verbrennung oder Trägergasheißextraktion. Diese Methode gewährleistet eine sichere und zuverlässige Analyse vom unteren ppm- bis zum hohen Prozentbereich. Die Funktionsweise der Analysatoren und ihre Anwendungen werden im Folgenden beschrieben.



Abbildung 1: ELEMENTRAC ONH-p2 mit optionalem Autocleaner

Sauerstoff-/Stickstoff-/Wasserstoffanalyse mit dem ELEMENTRAC ONH-p2

Der ELEMENTRAC ONH-p2 (Abb. 1) ist ein leistungsstarker Analysator mit einem 8,5 kW-Elektrodenofen, zwei Infrarot-Zellen und einer Weitbereichs-Wärmeleitfähigkeitszelle für die sichere und zuverlässige Analyse von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff auf Basis der Trägergasheißextraktion. Die Durchführung einer Analyse ist für geschulte und ungeschulte Benutzer gleichermaßen einfach und bequem.

Die Probe wird in der ELEMENTS-Software mit ihrem Gewicht protokolliert, anschließend in die Probenschleuse platziert und die Messung wird in der Software gestartet. Alle anderen Schritte laufen automatisch ab.

Nach dem Start der Analyse in der Software schließt sich die Probenöffnung, und die Probe wird mit Trägergas gespült, das verhindert, dass atmosphärische Gase (Sauerstoff und Stickstoff) in den Ofen gelangen. Währenddessen wird ein Graphittiegel im Impulsofen des Analysators entgast, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen. Nach einer kurzen Stabilisierungsphase wird die Probe in den Tiegel fallen gelassen und schmilzt. Aufgrund des vertikalen Probentransfers in den Tiegel (Abb. 2) und der effektiven Spülung ist die Versiegelung von Kapseln, die eine pulverförmige Probe enthalten, nicht erforderlich. Dies vereinfacht den gesamten Analyseprozess von pulverförmigen Proben.

Im Folgenden wird Kohlenmonoxid durch die Reaktion von Kohlenstoff im Graphittiegel und Sauerstoff der Probe erzeugt. Stickstoff und Wasserstoff werden in ihrer elementaren Form freigesetzt. Das Trägergas (Helium) und die Probengase werden durch einen Filter geleitet, bevor sie in einen Kupferoxid-Katalysator gelangen, der das CO in CO₂ umwandelt.

Das CO₂ wird von den Infrarotzellen gemessen, um den Sauerstoffgehalt zu bestimmen. CO₂ und Wasser werden chemisch entfernt, und der Stickstoffgehalt wird über die Wärmeleitfähigkeit gemessene Zelle. Bei der Wasserstoffanalyse werden sowohl der Stickstoffträger als auch das Probengas durch ein Schütze-Reagenz anstelle eines Kupferoxid-Katalysators. Optional kann das preiswertere Argon verwendet werden, um den Sauerstoff- und Stickstoffgehalt während der Analyse zu bestimmen.

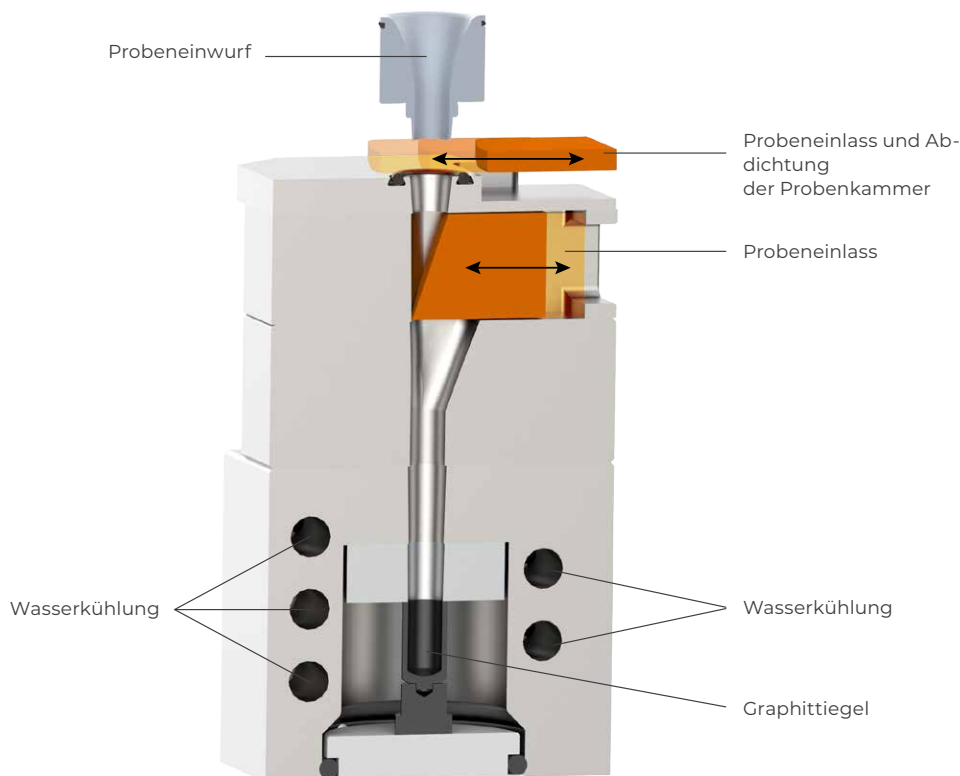


Abbildung 2: Querschnitt ELEMENTRAC ONH-p2



Abbildung 3: ELEMENTRAC CS-i

Der ELEMENTRAC CS-i Analysator

Der Elementaranalysator ELEMENTRAC CS-i (Abb. 3) misst die Kohlenstoff- und Schwefelkonzentration in überwiegend anorganischen Proben durch Verbrennung in einem Induktionsofen und die anschließende Analyse der gasförmigen Verbrennungsprodukte Kohlendioxid und Schwefeldioxid in bis zu 4 Infrarot-Zellen.

Die hohe Temperatur von über 2000 °C gewährleistet eine vollständige Zersetzung der Probe und damit eine zuverlässige und genaue Elementanalyse über einen weiten Konzentrationsbereich. Nach dem Einwiegen einer Probe in einem Keramiktiegel und der Erfassung der Probe in der ELEMENTS-Software muss ein Zuschlagstoff wie Wolfram (ca. 1,7 g) zugegeben werden. Nach dem Platzieren der Probe auf dem Sockel und dem Start der Analyse werden alle weiteren Schritte automatisch abgearbeitet. Im Induktionsofen des Elementaranalysators werden die Probe und der Zuschlag in einer reinen Sauerstoffatmosphäre geschmolzen, wodurch Schwefel zu Schwefeldioxid (SO₂) und Kohlenstoff zu einem Gemisch aus Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) reagieren. Die Verbrennungsgase werden zur Reinigung durch einen Staubfilter und einen Feuchtigkeitsabsorber geleitet. Im nächsten Schritt wird das Schwefeldioxid in Infrarotzellen nachgewiesen. Im CS-i können Infrarotzellen je nach Bedarf mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten (hoch/niedrig) eingesetzt werden. Auf die Schwefelmessung folgt die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid. Das SO₃-Gas wird anschließend mit Zellulosewolle entfernt, und der Kohlenstoffgehalt mit Infrarotzellen nachgewiesen.

Probenvorbereitung

Elementaranalysatoren können C/S- oder O/N/H-Konzentrationen in fast jeder anorganischen Probe messen. Obwohl das Verfahren als solches recht einfach ist, müssen einige wichtige Details beachtet werden, die von der gewünschten Analytik, der Probenform und der Probenzusammensetzung abhängen (siehe nachstehendes Diagramm). Typische Probengewichte für die C/S- und O/N/H-Analyse liegen zwischen 20 und 1000 mg.

Probenspezifische Einstellungen und Vorbereitung für die ONH-Analyse

Für jede Batteriekomponente (z. B. Si₃N₄) muss zunächst eine individuelle Applikation entwickelt werden, die die verfügbare Probenmenge, die chemische Beschaffenheit der Probe sowie die Partikelgröße und -form berücksichtigt. Diese Spezifikationen bestimmen die geeignete maximale Probenmenge für eine einzelne Analyse, die erforderliche Probenvorbereitung und natürlich die angewandte Leistung. Das folgende Diagramm veranschaulicht das allgemeine Verfahren für pulverförmige Proben.

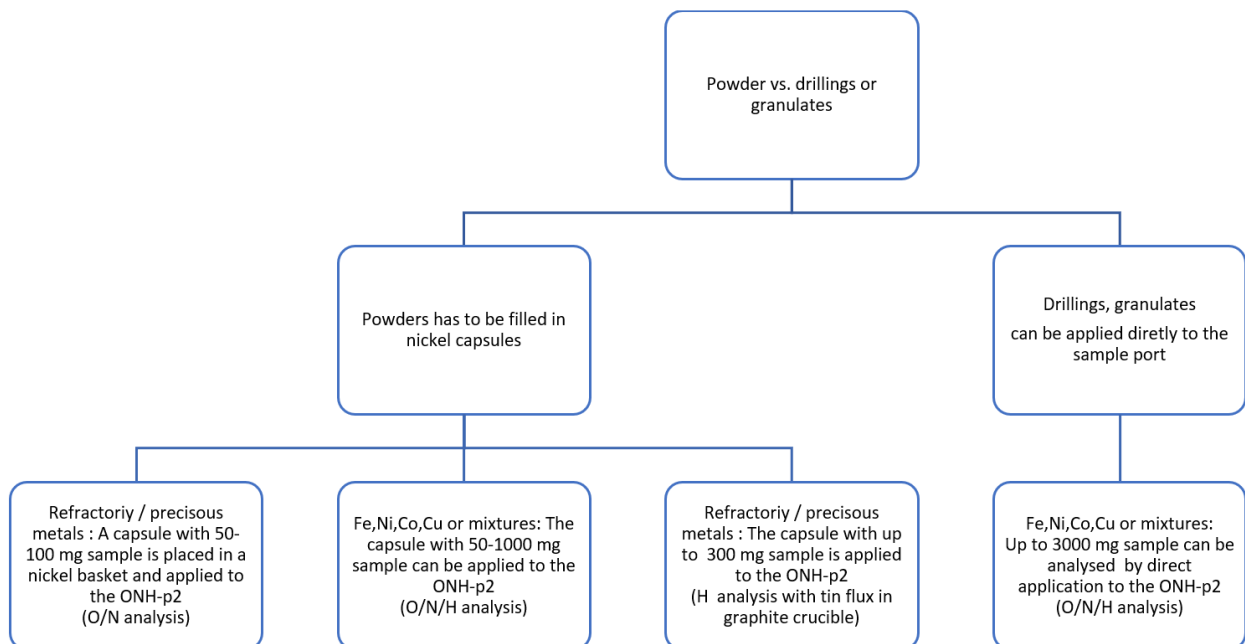




Abbildung 4: Aufgabe einer pulverisierten Probe in einer Nickelkapsel



Abbildung 5: Aufgabe des Zuschlags in einen Tiegel mit Probe



Abbildung 6: Aufgabe einer vorbereiteten Probe in das CS-i-Analysegerät

Feste Proben wie Drähte oder Stifte können wie Bohrspäne oder Granulate verarbeitet werden. In der Regel liegen (Batteriekomponenten-)Proben, die einer O/N/H-Analyse unterzogen werden, in Form von feinen Pulvern vor. Diese Proben benötigen immer eine Nickelkapsel, bevor sie dem Elementaranalysator zugeführt werden können (Abb. 4). Ohne sie könnten Verstopfungen entstehen, und der vollständige Transfer in den Graphittiegel wäre unsicher.

Je nach der chemischen Beschaffenheit des Pulvers sind für eine zuverlässige Sauerstoff- und Stickstoffanalyse weitere Probenvorbereitungsschritte erforderlich. Refraktäre Materialien und Edelmetalle wie Titan, Palladium und Platin haben einen hohen Schmelzpunkt. Um eine vollständige Freisetzung der eingebetteten Gase zu gewährleisten, muss ein zusätzliches Flussmittel bereitgestellt werden. Die Nickelkapsel mit der hochschmelzenden Probe wird in einen zusätzlichen Nickelkorb gelegt, um den Schmelzpunkt der entstehenden Legierung im Tiegel zu senken. Für eine zuverlässige Analyse von Sauerstoff und Stickstoff ist die Probenmenge in der Regel auf 50 - 100 mg begrenzt.

Da der Wasserstoff bei der Analyse viel leichter aus der Probe freigesetzt wird, kann die Probenmenge erhöht werden, und ein Nickelkorb ist nicht erforderlich. ELTRA empfiehlt, Zinnflussmittel auf den Graphittiegel aufzutragen, um eine reibungslose Freisetzung des eingebetteten Wasserstoffs zu gewährleisten. Die Analyse von festen Metallproben ist auf Materialien beschränkt, die gegenüber atmosphärischen Gasen inert sind. Der Einsatz von Metallen, wie z.B. Lithium, ist aufgrund der intensiven Reaktionen mit Luftsauerstoff und Wasser nicht möglich. Andere für die ON- oder H-Analyse ungeeignete Proben umfassen Lithiumprodukte wie LiOH oder LiS. Diese reagieren chemisch mit der oberen Elektrode, was die Wiederholbarkeit der Messungen beeinträchtigt und Wartungsprobleme verursacht.

Probenspezifische Einstellungen und Vorbereitung für die CS-Analyse

Im Gegensatz zur ONH-Analyse müssen für eine zuverlässige CS-Messung weniger Parameter berücksichtigt werden. Die Partikelgrößenverteilung ist im Allgemeinen vernachlässigbar, aber aufgrund der intensiven Verbrennung muss mit einem möglichen Probenverlust durch Verwirbelung gerechnet werden. Bei üblichen Probengewichten von 250 - 500 mg ist die Probe vollständig mit Zuschlag bedeckt und die Verwirbelung ist vernachlässigbar (Abb. 5).

Für höhere Probengewichte bietet der ELEMENTRAC CS-i spezielle Lösungen wie Induktionsleistungsregelung und intelligente Sauerstoffzufuhr, um eine vollständige und reibungslose Verbrennung ohne Probenstaub durch Verwirbelung oder Sputtering zu gewährleisten. Abhängig von der breiten Basis geeigneter Proben müssen Zuschläge hinzugefügt werden, um eine vollständige Oxidation des eingebetteten Kohlenstoffs und Schwefels zu gewährleisten.

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über typische Probengewichte und empfohlene Zuschläge: Kupfer ist kursiv gedruckt, weil die Analyse von kupferhaltigen Proben für eine präzise und zuverlässige Schwefelanalyse im Allgemeinen kritisch sein kann. Intensive Verbrennung kann zu einer zu geringen Schwefelbestimmung führen, die durch die Bildung von Kupfersulfid verursacht wird (ASTM E1941-10; Anmerkung 7).

Typische Proben	Empfohlene Einwaage für die C/S-Analyse (mg)	Empfohlener Zuschlag
Eisen, Nickel, Kobalt, Blei	250-1000 mg	Wolfram (1,7g)
<i>Kupfer</i>	1000 mg	Kupfer (2g)
Metalloxide, Karbonate, Schlacken, feuerfeste Materialien, Edelmetalle	Bis zu 250 mg	Wolfram/Zinn (2g); alternativ Eisen (0,7 g) + Wolfram (1,7 g)

Eine technische Lösung für diese Herausforderung bietet das ELEMENTRAC CS-i. Eine sichere und zuverlässige Schwefelanalyse in Kupfer oder sogar Kupferkonzentraten wird durch die intelligente Sauerstoffzufuhr und die Rampenfunktion ermöglicht, die eine reibungslose Verbrennung ohne Bildung von Kupfersulfid erlaubt. Weitere Informationen finden Sie in den ELTRA-Applikationshinweisen 1037 und 1066.



Siliziumnitrid (CRM ED 101)

Anwendungsbeispiele

Im Folgenden werden einige typische Anwendungen für Batterien detailliert beschrieben.

- | O/N-Analyse von Si₃N₄ (ELTRA-Anwendungshinweis Nr. 1099)
- | C/S Analyse von Bleischlacke, Karbonat und Sulfat (ELTRA-Anwendungshinweis Nummer 1100)

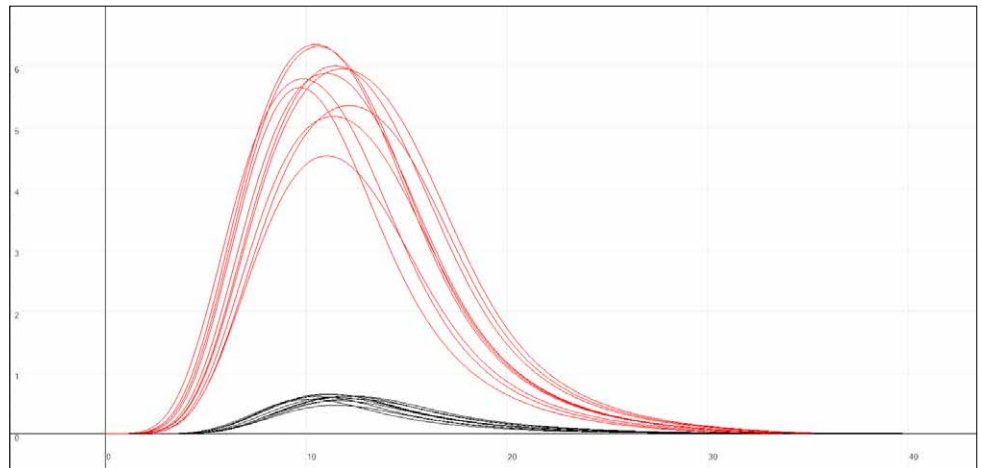
A) O/N Analyse von Bleischlacke, Karbonat und Sulfat (ELTRA-Anwendungshinweis Nummer 1100)

- | **Analyse** Sauerstoff und Stickstoff mit ELEMENTRAC ONH-p2
- | **Muster** Siliziumnitrid ; Referenzmaterial CRM ED 101
- | **Probeprobereitung** Die Probe wurde direkt aus der Flasche in eine Nickelkapsel gefüllt.
- | **Einstellungen** 6000 W Analyseleistung; Trägergas Helium

Hinweis

Batterien auf Lithiumbasis können Siliziumnitrid als Teil einer Elektrode enthalten. Der Stickstoffgehalt wird gemessen, um die Reinheit des Siliziumnitrids anzugeben, während der Sauerstoffgehalt bestimmt wird, um die elektrischen Eigenschaften zu bewerten. Der ELEMENTRAC ONH-p2 ist für die präzise Messung beider Elemente bestens geeignet. Die hochempfindlichen Detektoren der ELTRA-Elementaranalysatoren bestimmen präzise Elementkonzentrationen im Bereich von niedrigen ppm bis zu hohen Prozentsätzen.

ERM - ED 101 (Siliziumnitrid)*		
Gewicht (mg)	Sauerstoff (%)	Stickstoff (%)
12,7	1,96	37,83
14,0	2,10	38,23
18,8	2,02	38,08
15,2	2,06	38,01
18,0	2,02	38,27
16,7	2,10	38,07
17,1	2,05	37,88
18,0	2,11	38,38
18,2	2,11	38,10
15,9	2,13	37,99
Mittlerer Wert		
	2,07	38,08
Abweichung / Relative Abweichung (%)		
	0,05 /2,6%	0,17/0,5 %
* Zertifizierte Werte: Sauerstoff (nicht zertifiziert); Stickstoff: 38,1% +/-0,2		



Messkurve

roter Peak: Stickstoffsignal
x-Achse: Zeit (sec)

schwarzer Peak: Sauerstoffsignal
y-Achse: Intensität (Spannung)



Siliziumnitrid (CRM ED 101)

B) Analyse von Bleisulfatproben (Kundenproben aus der Batterieproduktion)

- | **Analyse** Kohlenstoff und Schwefel mit ELEMENTRAC CS-i
- | **Probe** Bleisulfat aus der Batterieproduktion
- | **Probeprobereitung** keine
- | **Einstellungen**
 - Zuschläge: Eisen / Wolfram
 - Analyseleistung: 90 %.
 - Generator 40 sec
 - Gasflussskammer: 5 Sekunden
 - Gasflussskammer/Lanze: 5 Sekunden

Hinweis

Die Schwefelmessung durch Verbrennungsanalyse wird für die abschließende Qualitätskontrolle von geladenen Batterien auf Bleibasis verwendet. Die Elektroden bestehen aus Blei und Bleioxid und müssen frei von Schwefel sein. Die Eigenschaften der Batteriepaste wirken sich auf die Leistung und Lebensdauer der Batterie aus, und das enthaltene Bleisulfat bestimmt ihre Eigenschaften. Die C/S-Analysatoren von ELTRA ermöglichen eine schnelle und zuverlässige Messung der Kohlenstoff- und Schwefelkonzentration vom niedrigen ppm-Bereich bis hin zu 100 %.

Hinweis

Der Bleianteil in Batterien kann auf umweltfreundliche Weise zur Verwendung in neuen Batterien recycelt werden. Blei ist in Form von Bleisulfat in verbrauchten Batterien und auch in Schlacken vorhanden, die als Nebenprodukt bei der Batterieproduktion und beim Recycling anfallen. Sulfat kann mit den C/S-Verbrennungsanalytoren von ELTRA genau gemessen werden, was eine schnelle und einfache Bestimmung des vorhandenen Bleis ermöglicht. Bleischlacke ist eine sehr heterogene Probe. Während die anderen Bleiprobe mit einer zuverlässigen Wiederholbarkeit gemessen werden können, ist die Präzision für Kohlenstoff- und Schwefelmessungen in Schlacke gering. Dennoch ist es möglich, diese Anwendung für die C/S-Bestimmung in Schlacke zu nutzen und einen Überblick über deren Kohlenstoff- und Schwefelgehalt zu erhalten. Aufgrund der großen Abweichung wurde keine RSD und kein Mittelwert berechnet. Die Wiederholbarkeit könnte durch den Einsatz einer Laborkugelmühle zur Probenhomogenisierung verbessert werden, wobei jedoch die Sicherheit des Laborpersonals berücksichtigt werden muss.

Bleischlacke (Kundenprobe aus der Batterieproduktion)

Gewicht (mg)	Kohlenstoff (%)	Schwefel (%)
72,8	4,5	7,7
58,4	8,7	13,4
60,2	9,4	13,1
62,5	7,0	12,3
61,3	14,3	11,3
69,0	16,5	11,1
68,6	9,8	8,9
53,1	8,6	9,9
64,9	8,1	12,7
72,0	9,9	8,8

