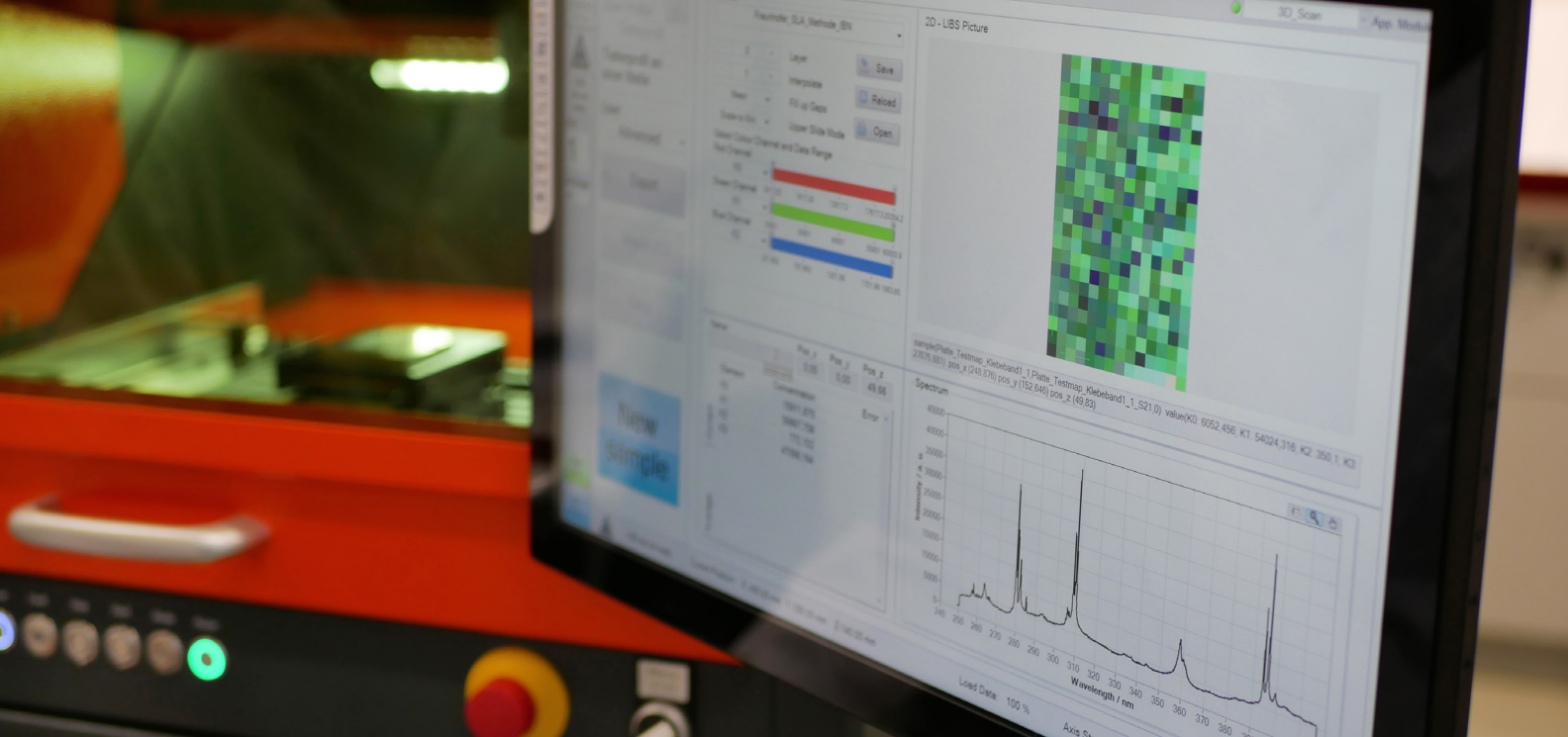




White Paper

Quantitative Analyse des Kathoden-
materials von Lithium-Ionen-
Batterien mittels Laser-induzierter
Plasmaspektroskopie (LIBS)



Einleitung

In Lithium-Ionen-Batterien werden Mischoxide verschiedener Zusammensetzung als Kathodenmaterial verwendet. Vorrangig setzt man heutzutage auf ein Mischoxid aus Cobalt, Mangan und Nickel. Bei der Produktion der Batterien, aber auch bei der Rückgewinnung der sogenannten »schwarzen Masse«, einer beim mechanischen Recycling anfallenden Mischung aus Anodenmaterial (Graphit) und Kathodenmaterial (Mischoxid), ist es notwendig, die Zusammensetzung zu überwachen.

Bisher werden in diesem Bereich Messverfahren wie Röntgendiffraktometrie (XRD), Laserstreuung oder Rasterelektronenmikroskopie (REM) zur Qualitätskontrolle eingesetzt. Eine Aussage über die Zusammensetzung des Materials lässt sich damit nur bedingt stellen. Daher kommen aufwändige Offline-Messmethoden, wie Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) oder optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) zum Einsatz. Konzepte für In-situ-Messverfahren der Materialzusammensetzung können dagegen einen wesentlichen Beitrag zur Prozessoptimierung und Qualitätsüberwachung leisten.

Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) ist eine in jüngster Zeit zur Industrietauglichkeit entwickelte Methode für die sensitive Elementanalyse. Als eine nahezu zerstörungsfreie Messmethode kombiniert LIBS eine angemessene laterale Auflösung und ausreichende hohe Empfindlichkeit mit sehr kurzen Analysezeiten. Mit geeigneten Referenzmaterialien ist eine Quantifizierung möglich. Damit bietet LIBS eine einzigartige Möglichkeit zur In-line-Überwachung von Prozessstabilität und/oder Produktqualität.

Diese Studie wurde durchgeführt, um den Nutzen der LIBS-Analytik für die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung von Kathodenmaterial aus Lithium-Ionen-Batterien zu demonstrieren. Dazu wurden verschiedene Proben aus Li, Mn, Co, Ni und Graphit im Bereich von 0 bis 40 Massen-% vermessen. Aus den gewonnenen Daten konnten Kalibriergeraden der einzelnen Elemente erstellt werden. Potenziell können damit Stoffströme sowohl beim Recycling als auch bei der Produktion von Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien überwacht werden.

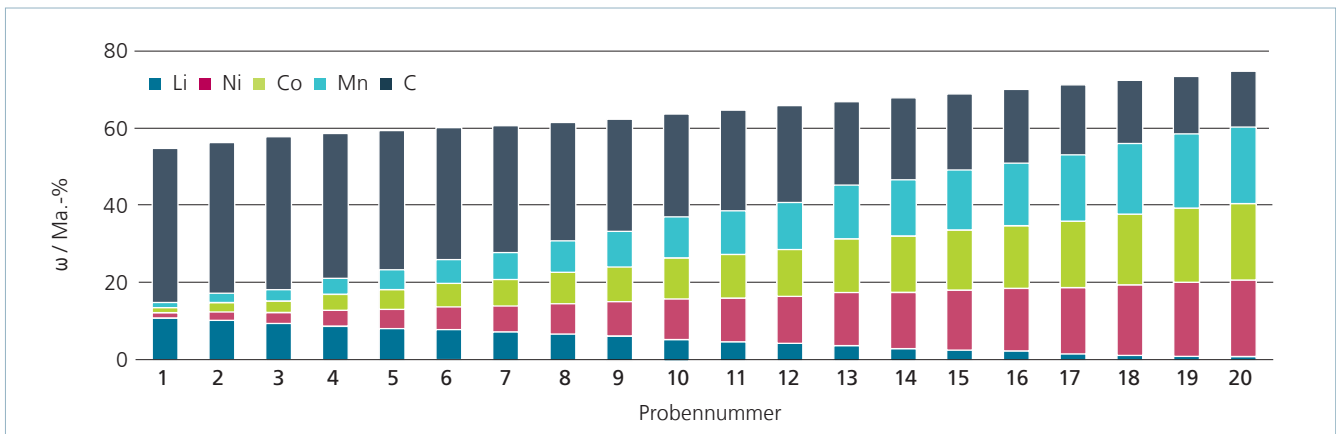


Abbildung 1: Zusammensetzung der gemessenen Kalibrierproben.

Experimentelles

Probenvorbereitung

Zur quantitativen Analyse von Kathodenmaterial aus Lithium-Ionen-Batterien wurden Proben bekannter Zusammensetzung aus LiCO_3 , Co_3O_4 , MnO_2 , Ni-Pulver and C (in Form von Graphit) eingewogen. Die erhaltenen Proben wurden mittels Kugelmühle vermengt und in Form eines Presslings vermessen.

Insgesamt wurden 20 Proben mit jeweils variierenden Anteilen im Bereich von 0-10 Ma.-% (Li), 1-20 Ma.-% (Co), 1-20 Ma.-% (Mn), 1-20 Ma.-% (Ni) und einem C-Anteil zwischen 13-43 Ma.-% erstellt und vermessen.

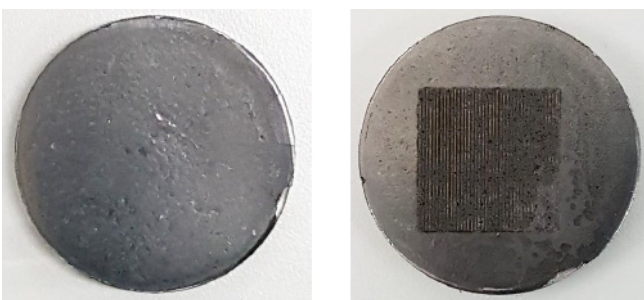


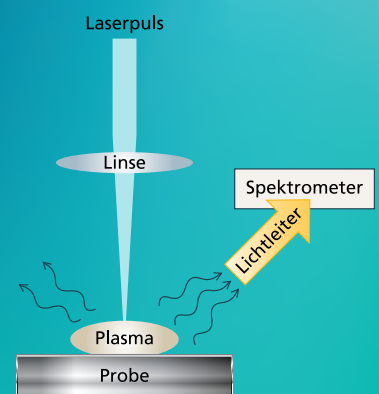
Abbildung 2: Pressling aus LiCO_3 , Co_3O_4 , MnO_2 , Ni und C vor (links) und nach (rechts) einer typischen LIBS-Messung

LIBS-Analyse

Für diese Arbeit wurde ein LIBS-Laborgerät auf Basis eines Nd:YAG-Lasers mit einer Wellenlänge von 1064 nm (FiberLIBS, SECOPTA analytics GmbH) verwendet. Die Proben werden in einem Probenhaltersystem montiert. Die Fokushöhe der Proben wurde mit dem 4-Punkt-Messmodus bestimmt, wobei

Messprinzip LIBS

Ein hochenergetischer Laserpuls wird auf die zu untersuchende Oberfläche eingestrahlt. Die hohe Intensität der anregenden Strahlung führt zur Erhitzung, Verdampfung und teilweisen Ionisation eines Teiles der Probenoberfläche. Da nur eine kurze Wechselwirkungsdauer und Ablation des Materials stattfindet, kommt es kaum zu einem Wärmetransport in die Probe. Bei der Rekombination von Elektronen und Ionen entsteht eine charakteristische Strahlung, welche eine präzise Elementbestimmung erlaubt.



nur die Fokushöhe der vier Eckpunkte bestimmt wurde, während alle anderen Punkte interpoliert wurden.

Alle Proben wurden mit einem x/y-Raster von 200 x 200 Punkten mit einem Inkrement von je 0,1 mm analysiert. Die gemessene Fläche betrug somit 20 mm x 20 mm. Die Analyse wurde »while motion« mit einem Laserpuls pro Integrationszeit (shot per burst) bei einer Wiederholrate der Laserschüsse von 1000 Hz durchgeführt. Jeweils 200 Spektren in einer senkrechten Linie wurden direkt während der Messung gemittelt. Eine weitere Mittelung der Werte wurde jeweils aus allen geradzahigen und nicht geradzahigen Spektren gewonnen, so dass für die Erstellung der Kalibriergeraden genau zwei gemittelte Spektren zur Verfügung standen. Zur Auswertung wurde die partial least square (PLS)-Methode der gerätespezifischen Software SEC Analyzer genutzt.

Die Spektren wurden mittels verschiedener Filter bearbeitet, bei denen jeweils sowohl die Wellenlängenbereiche eingegrenzt als auch eine Normierung vorgenommen wurde. Bei den Elementen Cobalt, Nickel und Kohlenstoff wurde zusätzlich eine Glättung der Spektren vorgenommen. Mittels der PLS-Methode wurden nicht nur vollständige Kalibriergeraden erstellt, sondern jeweils auch die entsprechenden Nachweisgrenzen und Bestimmtheitsmaße der Kalibriergeraden berechnet.

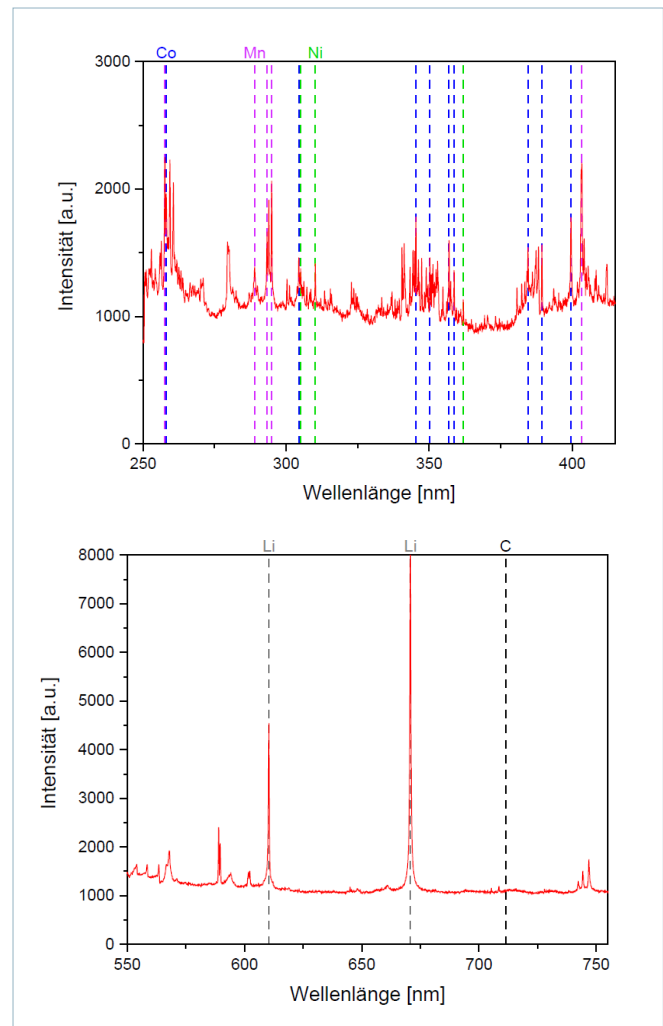


Abbildung 3: LIBS-Spektrum im UV-Bereich (oben) und VIS-Bereich (unten) mit Markierungen der Mn-, Co-, Ni- und Li-Linien.

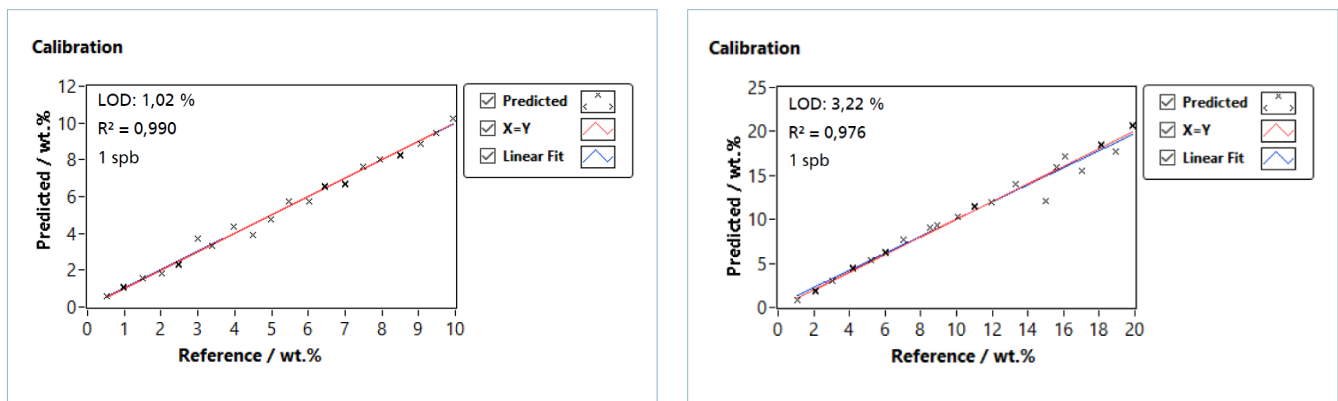


Abbildung 4: Kalibriergeraden für Lithium (links) und Nickel (rechts).

Ergebnisse und Diskussion

Es konnten für alle untersuchten Elemente Kalibriergeraden erstellt werden. Beispielhaft sind in Abbildung 4 die Kalibriergeraden für Lithium und Nickel dargestellt. Die Kalibriergeraden weisen ein hohes Bestimmtheitsmaß sowie ausreichend niedrige Nachweisgrenzen (LOD) auf.

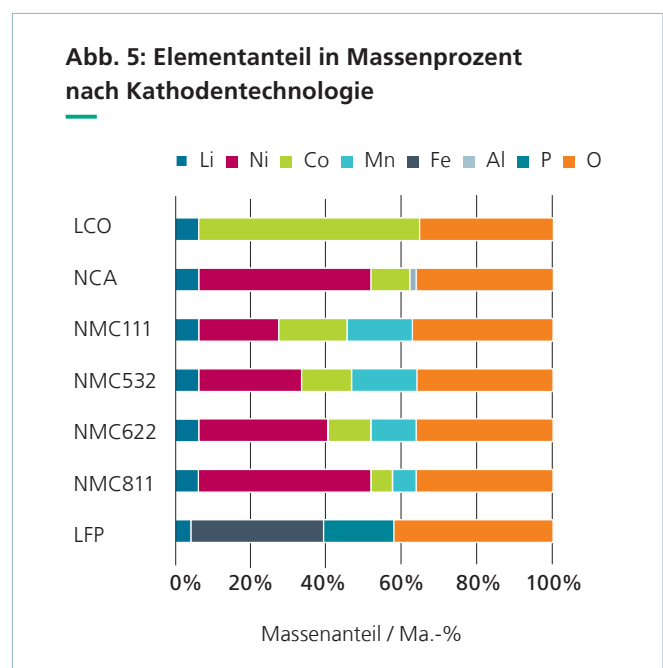
Tabelle 1: Nachweisgrenze (LOD) und Bestimmtheitsmaß der Kalibriergeraden

Element	ω / Ma.-%	LOD / %	R^2
Li	0-10	1,02	0,99
Mn	0-20	6,33	0,92
Co	0-20	5,99	0,91
Ni	0-20	3,22	0,98
C	10-40	6,17	0,97

Bei den heute eingesetzten Mischoxiden, wie NMC622 (Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid), NMC532, NMC111, NCA (Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid) und LCO (Lithium-Cobalt(III)-oxid), sind diese Nachweisgrenzen ausreichend (s. Abbildung 5). Der niedrige Cobalt- und Mangan Gehalt in NMC811 liegt am Rand des Nachweisbereiches. Eine Erweiterung der Kalibrierung auf Fe und P, um auch das Kathodenmaterial von Lithium-Eisenphosphat-Batterien (LFP) zu analysieren, soll in Zukunft betrachtet werden.

Bei der Produktion von LIB-Kathodenmaterial können die Zusammensetzung bestimmt und mögliche Produktionsfehler aufgedeckt werden. Beim LIB-Recycling wiederum kann

der erhaltene Stoffstrom an Kathodenmaterial analysiert und stöchiometrisch mit frischen Oxiden zu einem wieder einsatzfähigen Kathodenmaterial ergänzt werden. Kombiniert mit der niedrigen Messzeit im Bereich weniger Sekunden und dem geringen Probenverbrauch bietet LIBS eine leistungsfähige Methode zur Qualitäts- oder Eingangskontrolle von Mischoxiden und »Schwarzmasse« bei der Produktion und dem Recycling von Lithium-Ionen-Batterien, die potenziell inline-fähig ist.



Impressum

Autoren

Stefanie Wahl B.Sc.

Team Analytik

Dr. Sylke Meyer

Gruppenleiterin Materialien und Prozesse

Peter Henatsch M.Sc.

Team Recycling

Produktion und Layout

Cornelia Dietze

Marketingassistentin

© Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP

Kontakt

Stefanie Wahl B.Sc.

Team Analytik

Tel. +49 345 5589-5122

Fax +49 345 5589-5999

stefanie.wahl@csp.fraunhofer.de

Fraunhofer-Center

für Silizium-Photovoltaik CSP

Otto-Eißfeldt-Str. 12

06120 Halle (Saale)

www.csp.fraunhofer.de