

Elementanalytik von Materialien für die Anwendung in modernen Energiespeichersystemen

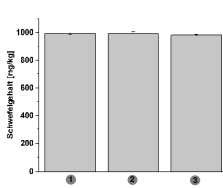
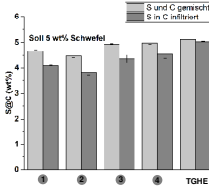
Andrea Voß*, Ronny Buckan, Anne Voidel, Daria Mikhailova,
 Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung (IFW) Dresden e.V, Helmholtzstr. 20, 01069 Dresden
 *a.voss@ifw-dresden.de

Schwefelhaltige Elektrodenmaterialien

Bestimmung des Schwefels als Sulfat nach einer alkalischen Oxidation mit ICP-OES

1. Testung verschiedener Aufschlussbedingungen für einen schwefelhaltigen Kohlenstoff

- 4 mL 1 M NaOH / 1 mL H₂O₂ Heizplatte 70°/ 2h
 Anäuern mit HNO₃
- 4 mL 1 M NaOH / 1 mL H₂O₂ Ultraschall 30 min
 Anäuern mit HNO₃
- 4 mL 1 M NaOH / 1 mL H₂O₂ MW 100°C / 20 min
 Anäuern mit HNO₃
- 4 mL 1 M NaOH MW 180°C/20 min, 1 mL H₂O₂
 Anäuern mit HNO₃



Frei zugänglicher Schwefel kann über eine mikrowellenunterstützte alkalische Oxidation als Sulfat für ICP-OES bestimmt werden. Über 100 °C treten leichte Schwefelverluste auf. Befindet sich der Schwefel in kleinen Poren, wird die Diffusion zum reaktionsbestimmenden Schritt, bzw. es treten Minderbefunde durch nicht zugängliche Bereiche auf.

2. Anwendung des Aufschlussverfahrens auf verschiedene schwefelhaltige Verbindungen

KFeS₂

	Soll	Ist	SD
		MW [wt%]	
K	24,58	24,41	0,17
Fe	35,11	35,07	0,13
S	40,31	39,78	0,33

Stöchiometr. Verhältnis K : Fe : S / 0,99 : 1 : 1,96

NiPS₃

	Soll	Ist	SD
		MW [wt%]	
Ni	31,58	32,30	0,24
P	16,66	15,78	1,08
S	51,76	50,00	0,36

Stöchiometr. Verhältnis Ni : P : S / 1 : 0,93 : 2,83

Na(LiZn)S₂

	Soll	Ist	SD
		MW [wt%]	
Na	14,42	14,02	0,07
Li	4,35	4,32	0,02
Zn	41,01	41,76	0,22
S	40,22	38,95	0,62

Stöchiometr. Verhältnis Na : Li : Zn : S / 0,95 : 0,97 : 1 : 1,90

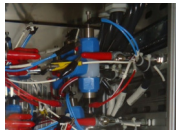
Cs(LiZn)S₂

	Soll	Ist	SD
		MW [wt%]	
Cs	49,34	46,86	1,72
Li	2,58	1,99	0,01
Zn	24,27	25,63	0,36
S	23,81	22,78	0,39

Stöchiometr. Verhältnis Cs : Li : Zn : S / 0,90 : 0,73 : 1 : 1,82

Oxidische Kathoden

Bestimmung der Elementzusammensetzung nach unterschiedlichen Ladezuständen



3 x 5 mg Einwaage
 Mikrowellenaufschluss bei 160°C, HCl/HNO₃
 ICP-OES Analyse

	Elementgehalt [wt%]			
	Li	Ni	Co	Al
2004011-2.8V n=2	6,16 RSD=1,75%	40,98 RSD=1,43%	7,75 RSD=1,48%	1,80 RSD=29,4%
2004011-3.6V n=2	5,47 RSD=1,60%	42,41 RSD=0,63%	7,97 RSD=0,72%	1,23 RSD=0,67%
2004011-4.1V n=2	2,81 RSD=0,84%	44,16 RSD=0,83%	8,35 RSD=0,91%	1,29 RSD=2,59%
3008029-2.8V n=2	5,61 RSD=0,82%	35,92 RSD=0,66%	6,66 RSD=0,64%	1,09 RSD=4,85%
3008029-3.6V n=2	4,67 RSD=0,71%	35,46 RSD=0,26%	6,70 RSD=0,29%	1,06 RSD=2,73%
3008029-4.1V n=2	2,73 RSD=0,72%	35,88 RSD=0,64%	6,78 RSD=0,59%	1,05 RSD=1,60%

Funktionalisierung von Si-Anoden

Beeinflussung der SEI-Bildung an der Anode
 Verbesserung der elektrochemischen Performance
 (Kapazität, Zyklenstabilität)

Analyse mit ICP-OES			
Verbindung	Analyst	Aufschluss	Ergebnis [wt%]
HSQ	Si	5% HF RT	51,50 ± 0,38
SINP	Si	MW100°C HNO ₃ /HF	54,24 ± 0,40
SINP_Allyl	Si	MW130°C HNO ₃ /HF	41,99 ± 0,27
SINP_AcrA	Si	MW130°C HNO ₃ /HF	48,66 ± 0,29
SINP@C	Si	Veraschung bei 600°C abbrauchen mit HNO ₃ lösen in 10% HF	49,35 ± 0,63

Alternative Anodenmaterialien

Für Alternativ-Konzepte zur Lithium-Ionen-Technologie
 z.B. Natrium-Ionen-Batterie

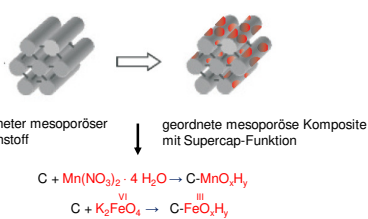
IFW-Forschungsarbeiten zu NaSbSn- und NaAlSiB-Legierungen
 NaAlSiB-Legierungen sind beim Säureaufschluss sehr reaktiv und entzünden sich. Dabei treten Elementverluste auf.
 → Testung alkalischer Schmelzaufschlüsse / ICP-OES-Analyse

NaOH-Schmelze	KOH-Schmelze	LiBO ₂ / LiB ₂ O ₄ 1:2
15 min / 500°C / Ni-Tiegel Lösen der Schmelze in H ₂ O/HCl Überführen in PFA-Becher Anäuern mit HF	15 min / 500°C / Ni-Tiegel Lösen der Schmelze in H ₂ O/HCl Überführen in PFA-Becher Anäuern mit HF	20 min / 1000°C / Pt-Tiegel Lösen der Schmelze in H ₂ O/HCl Anäuern mit HF

Sinnvoll ist, eine Schmelze mit NaOH und KOH durchzuführen. Die NaOH-Schmelze liefert bessere Ergebnisse für Silicium. Die KOH-Schmelze muss für Natrium durchgeführt werden.

Kohlenstoffderivate für Supercaps und Batterien über MOF und Si-Template

Funktionalisierung von Kohlenstoff durch Redoxreaktion



Überwachung der Syntheschritte durch Bestimmung der Fe- und Mn-Gehalte mit ICP-OES

Verbrennung des Kohlenstoffs bei 650°C / 15 min anschließend offener Aufschluss mit HCl (37%), 70°C

Probenbez.	Elementgehalte [wt%]		
	Fe	Mn	Ni
S58	0,43		
S59		0,49	
S61	7,85		
S62		9,11	
V1	56,92		
V2		47,22	
V3			80,92

Die Elementgehalte variieren in Abhängigkeit von der Verfahrensführung erheblich.

Herstellung von C/Co – Kompositen über verschiedene Syntheserouten Co-Bestimmung mit ICP-OES

	Anodische Synthese Co-Electrode, EtOH/H ₂ O/ BTC (linker)	Thermolyse 800°C, Argon	Chemisches Ätzen 2 M HNO ₃ , EtOH/H ₂ O
MOF	 22,3 wt% Co	 61,0 wt% Co	 7,8 wt% Co
Aerogel Xerogel	 18,6 wt% Co	 63,5 wt% Co	 20,6 wt% Co

Es zeigen sich unterschiedliche Kobaltgehalte, Porosität und elektrochemisches Verhalten. Präzise Elementgehaltsbestimmung mit ICP-OES sind für die Verfahrensgestaltung und die Interpretation der elektrochemischen Messungen notwendig

Unterschiedliche Analyten erfordern unterschiedliche Aufschlussmethoden
 Synthese - Kalzinieren - Auswaschen
 Elementanalyse verbliebener Rückstände anorganischer Stützstellen/ Katalysatoren

Fe@C



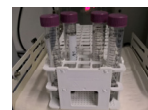
Verbrennung des Kohlenstoffs bei 650°C / 15 min offener Aufschluss mit konz. HCl (37%), 70°C
 Fe-Analyse mit ICP-OES

Zn@C



25% Zn-Verlust bei der Verbrennung des Kohlenstoffs bei 650°C / 15 min Mikrowellendruckaufschluss bei 240°C mit HNO₃/ H₂O₂
 Zn-Analyse mit ICP-OES

Si@C



Lösen der SiO₂-Partikel mit 10%iger HF bei RT/ 1h Schütteln
 Si-Analyse mit ICP-OES