

Masterarbeit

Analytische Charakterisierung von mit Lithiumeisenphosphat beschichtetem Kathodenmaterial von Lithiumionenbatterien

erstellt für das / am

**Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und
Entsorgungstechnik**

Vorgelegt von:

Tanja Wolfsberger, BSc.
0735210

Betreuer/Gutachter:

DI Alexia Aldrian
O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber

Leoben, 21. November 2012

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

.....

DANKSAGUNG

Zu Beginn möchte ich mich herzlich bei allen Beschäftigten des umwelt- und prozessanalytischen Labors des Instituts für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik bedanken, welche mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Danke Corinna für die Hilfe an der FAAS! Danke Marco für die Durchführung des Bombenaufschlusses! Danke Manuel für die Fluoridmessungen und danke Ulli für die Flusssäureaufschlüsse, bei denen ich mir wahrscheinlich nur weh getan hätte! Mein besonderer Dank gilt dabei aber meiner Betreuerin Frau DI Alexia Aldrian, ohne deren Hilfe ich meine Diplomarbeit nie in dieser Zeit fertigstellen hätte können. Vielen Dank für all die Erklärungen, deine Hilfe und deine Geduld bei der Beantwortung meiner zahlreichen Fragen!

Weiters möchte ich mich bei all meinen Studienkollegen für den Spaß, die gemeinsame Lernerei und eure Erklärungs- und Motivationsversuche herzlich bedanken. Ohne die mitreißende positive Wirkung von einigen von euch hätte ich wahrscheinlich noch manch Prüfung vor mir.

Ein großes Dankeschön geht auch an meinen Freund, der bei jedem Nervenzusammenbruch an meiner Seite war, um mich zu trösten und der meine Launen all die Jahre über sich ergehen ließ. Danke, dass du mir die Ruhe und die Energie gegeben hast, die nötig waren, um das Studium gut bewältigen zu können!

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Familie, ohne deren Unterstützung das Projekt „Montanuniversität Leoben“ nie möglich gewesen wäre. Ich möchte mich nicht nur für eure finanzielle Hilfe bedanken, die mir viele weitere Zugfahrten und Odysseen erspart hat, sondern auch dafür, dass ihr immer für mich da gewesen seid, wenn ich euch gebraucht habe. Meiner Mutter möchte ich dafür danken, dass sie mich jedes Mal wenn ich vor Nervosität auf und ab rannte, immer wieder mit ihren Worten und ihrer Art beruhigen und aufbauen konnte. Meinem Vater dafür, dass er mir beigebracht hat, dass man alles im Leben erreichen kann, wenn man es nur will und dass es Menschen gibt, die, egal was passiert, immer hinter mir stehen werden. Meinen Großeltern möchte ich dafür danken, dass sie, genau wie meine Eltern, mein ganzes Leben lang immer für mich da waren und mich nie mit irgendeinem Problem allein gelassen haben. Besonders bedanken möchte ich mich auch bei meinem kleinen Bruder, der mir, obwohl es eigentlich umgekehrt sein sollte, jedes Monat einen Teil seines Gehaltes überlassen hat, damit ich mich voll und ganz auf das Studium konzentrieren konnte und der deswegen mir zu Liebe sicher auf einige Dinge in den letzten Jahren verzichten musste. Vielen, vielen Dank! Auch wenn ich es nicht oft zeige, aber ich hab euch alle sehr, sehr lieb.

Kurzfassung

Analytische Charakterisierung von mit Lithiumeisenphosphat beschichtetem Kathodenmaterial von Lithiumionenbatterien

Aufgrund ihrer Vorteile nimmt die Verbreitung von Lithiumionenbatterien (LIB) im Bereich der Elektro- und Hybridfahrzeugindustrie immer weiter zu. In LIB werden Lithiummischoxide, wie beispielsweise Lithium-Cobalt-Nickel-Mangan-Oxide, Lithiummischsysteme, Lithiummangan-spinelle oder Lithiumeisenphosphat eingesetzt. Nach Ablauf der Lebensdauer der Batterien fallen alle genannten Materialien als Abfall an. Aufgrund der hohen Kosten einiger wesentlicher Rohstoffe (z.B. Lithium, Nickel oder Cobalt), welche für die Herstellung von LIB verwendet werden, steigt auch die Bedeutung der Entwicklung von geeigneten Recycling- und Aufbereitungsprozessen der Altbatterien an, durch die die in den Batterien enthaltenen Wertstoffe wiedergewonnen werden können.

Voraussetzung für ein wirtschaftliches und ökologisches Recycling sind zuverlässige analytische Methoden, welche zur Charakterisierung der Batteriematerialien eingesetzt werden können.

Im Zuge dieser Masterarbeit wurden Aufschluss- und Analyseverfahren zur Bestimmung der Hauptkomponenten Lithium, Eisen, Phosphor und Aluminium in einem typischen Vertreter für LIB-Kathodenmaterialien (Lithiumeisenphosphat) entwickelt. Da für die Methodenentwicklung keine Standardreferenzmaterialien erworben werden konnten, wurden für die Analyse einerseits eine Kathode mit bekannter stöchiometrischer Zusammensetzung (als Probe) und andererseits dem Lithiumeisenphosphat ähnliche Reinsubstanzen (als Vergleichsstandards) verwendet. Das Kathodenmaterial und die Reinsubstanzen wurden unterschiedlichen Säuren und Säuregemischen ausgesetzt und die Aufschlusslösungen mittels Flammenatomabsorptionsspektrometrie (FAAS) bzw. Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) auf ihre Elementgehalte hin untersucht. Für die Bestimmung der Hauptkomponenten konnten bei Anwendung ausgewählter Aufschlussreagenzien Wiederfindungen von über 85 % erreicht werden. Weiters wurde im Zuge dieser Masterarbeit die erweiterte Standardmessunsicherheit für die angewandten Verfahren statistisch ermittelt.

Abstract

Analytical characterization of lithium-ion batteries cathode material coated with lithium-iron-phosphate

Due to the advantages of lithium-ion batteries, the distribution of this battery type has increased in the electric and hybrid vehicle industry. Frequently used materials in lithium-ion batteries are lithium mixed oxides, such as lithium-cobalt-nickel-manganese-oxide, lithium mixed systems, lithium-manganese-oxides or lithium-iron-phosphate. After the service life of the batteries all above mentioned materials will be accumulated as waste. The high cost of some of the primary materials, such as lithium, nickel or cobalt, have augmented the importance of developing new recycling and treatment processes, in order to ensure the recovery of these valuable substances from the battery waste.

However, the requirements for economic and ecologic recycling are reliable analytical methods that allow the exact characterisation of the used materials in the battery.

Therefore, this Master Thesis focuses on finding an adequate analysis method for obtaining a comprehensive characterisation of the cathode material "lithium-iron-phosphate" applying FAAS (flame atomic absorption spectrometry), ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) and suitable digestion methods. As for the method development, no reference materials could be purchased, a cathode with known stoichiometric composition and pure materials similar to the lithium-iron-phosphate were used as samples for analysis. The cathode material and the pure substances as standards were treated with various acids and acid mixtures and afterwards examined by FAAS and ICP-MS regarding their element contents.

For the determination of the main components, recovery rates over 85 % were achieved for certain digestion reagents. Furthermore, the extended standard uncertainty for the used procedures was assessed.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	5
1.1 Problemstellung	5
1.2 Zielsetzung	6
2 GRUNDLAGEN	7
2.1 Allgemeines	7
2.2 Lithiumbatterien	10
2.2.1 Aufbau und Funktionsprinzip.....	11
2.2.2 Aktivmaterialien von Lithiumionenzellen.....	12
2.3 Lithiumeisenphosphat LiFePO_4	13
2.3.1 Struktur	13
2.3.2 Eigenschaften	14
2.3.3 Alterungsverhalten und Probleme bei der Verwendung	15
3 AUFSCHLUSS VON PROBEN.....	18
3.1 Definitionen	18
3.2 Aufschlussmethoden.....	19
3.2.1 Aufschluss durch Energiezufuhr.....	19
3.2.2 Aufschluss mit Gasen	20
3.2.3 Schmelzaufschluss	20
3.2.4 Nasschemischer Aufschluss	20
3.2.4.1 Behältermaterialien	21
3.2.4.2 Säureaufschluss	24
3.2.5 Beschleunigen von Aufschlüssen durch Mikrowellen	28
3.3 Fehlerquellen beim Lösen und Aufschließen	29
3.3.1 Verluste durch Verspritzen und Verstäuben.....	29
3.3.2 Verluste durch Verflüchtigung	29
3.3.3 Verluste durch Adsorption.....	30
3.3.4 Verfälschte Ergebnisse durch Blindwerte.....	30
4 ANALYSEMETHODEN.....	32
4.1 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS).....	32
4.1.1 Funktionsprinzip.....	33
4.1.1.1 Strahlungsquelle	34

4.1.1.2	Atomisierungsverfahren	35
4.1.1.3	Wellenlängenselektion	35
4.1.2	Störungen	36
4.2	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).....	37
4.2.1	Funktionsweise	38
4.2.1.1	Probenzufuhr	38
4.2.1.2	Plasma-Quelle	38
4.2.1.3	Interface und Vakuum	39
4.2.1.4	Ionenlinsen	39
4.2.1.5	Quadrupol Massenfilter	39
4.2.1.6	Detektor	40
4.3	Bestimmung des Kohlenstoffgesamtgehaltes (TC-Gehalt)	40
4.4	Validierung	41
4.5	Kalibrierung.....	42
4.5.1	Standard-Kalibrierverfahren	42
4.5.2	Standardadditionsverfahren	43
4.5.3	Bezugselementverfahren	44
5	ANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNG.....	46
5.1	Ermittlung des Beschichtungsanteils in der Kathode	48
5.2	Bestimmung weiterer Bestandteile im Beschichtungsmaterial und der Massenbilanz der getrockneten Kathode	50
5.2.1	Ermittlung des Kohlenstoffanteils	50
5.2.2	Ermittlung des Glühverlustes des originalen Kathodenmaterials	51
5.2.3	Ermittlung des Fluor-Anteils	52
5.2.4	Ermittlung der Trockensubstanz.....	54
5.2.5	Massenbilanz.....	54
5.3	Aufschluss	55
5.3.1	Aufschluss des originalen Kathodenmaterials	57
5.3.1.1	Halboffener Säureaufschluss	57
5.3.1.2	Mikrowellenaufschluss	58
5.3.2	Aufschluss des geglühten Kathodenmaterials.....	58
5.3.3	Aufschluss der Reinmaterialien.....	59
5.4	Messung der Metall- und Phosphorgehalte	60
5.4.1	Validierung der Arbeitsbereiche	60
5.4.2	Herstellung der Verdünnungen	63
5.4.3	Messung mittels FAAS.....	63
5.4.4	Messung mittels ICP-MS.....	67

5.5	Ermittlung der Wiederfindungsraten.....	69
5.5.1	Berechnung der Wiederfindungsraten.....	69
5.6	Diskussion der Ergebnisse	72
5.6.1	Vergleich der Wiederfindungsraten für die einzelnen Aufschlussreagenzien....	72
5.6.2	Vergleich der beim Aufschluss des originalen Kathodenmaterials erhaltenen Ergebnisse mit denen des geglühten bzw. pulvrigen Reinmaterials	75
5.7	Bestimmung der Reproduzierbarkeit ausgewählter Säureaufschlüsse	79
5.7.1	Diskussion der Ergebnisse.....	82
6	FEHLER UND MESSUNSICHERHEIT	83
6.1	Begriffsdefinitionen	83
6.2	Vorgehensweise bei der Bestimmung der Messunsicherheit.....	84
6.3	Bestimmung der Messunsicherheit bei der Untersuchung von einer mit LiFePO ₄ beschichteten Kathode	86
6.3.1	Vorgehensweise	86
6.3.2	Ermittlung der Messunsicherheit für Lithium.....	88
6.3.2.1	Quantifizierung der einzelnen Unsicherheitsquellen	88
6.3.2.2	Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit für den gesamten Aufschluss- und Messvorgang	94
6.3.3	Ermittlung der Messunsicherheit Eisen	96
6.3.3.1	Quantifizierung der einzelnen Unsicherheitsquellen	96
6.3.3.2	Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit für den gesamten Aufschluss- und Messvorgang	97
6.3.4	Ermittlung der Messunsicherheit Aluminium.....	99
6.3.4.1	Quantifizierung der einzelnen Unsicherheitsquellen	99
6.3.4.2	Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit für den gesamten Aufschluss- und Messvorgang	100
6.3.5	Ermittlung der Messunsicherheit Phosphor.....	101
6.3.5.1	Quantifizierung der einzelnen Unsicherheitsquellen	101
6.3.5.2	Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit für den gesamten Aufschluss- und Messvorgang	103
7	DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK.....	105
8	ZUSAMMENFASSUNG	107
9	VERZEICHNISSE	109
9.1	Literatur.....	109
9.2	Abkürzungsverzeichnis	112
9.3	Tabellen	113

9.4 Abbildungen.....114

ANHANG

1 Einleitung

In den letzten Jahren kam es zur Entwicklung einer Vielzahl von Batterietypen, welche in unterschiedlichen Sparten der Industrie ihre Anwendung finden. Eine mögliche Batterietechnologie stellen dabei Lithiumbatterien dar, welche vor allem in Bereichen verwendet werden, in denen kleine Bauweisen erforderlich sind. Dazu zählen beispielweise der Einsatz in Laptops, Mobiltelefonen oder tragbarer Elektronik. Da sich Lithiumbatterien einerseits durch ein hohes Spannungspotential und andererseits durch eine erhöhte Sicherheit auszeichnen, wird ebenfalls versucht, Lithiumbatterien als Antrieb von Elektrowerkzeugen und Hybridfahrzeugen einzusetzen.

Lithiumbatterien können im Allgemeinen als primäre (nicht aufladbar) oder auch als sekundäre Zellen (aufladbar) verwendet werden. Die ersten Batterien bestanden dabei aus Lithium-Metall und Braunstein, bei denen aber ein erhöhtes Risiko eines Kurzschlusses festgestellt werden konnte. Aus diesem Grund wurden im Laufe der Zeit eine Vielzahl von unterschiedlichsten Aktivmaterialien und Bauformen charakterisiert und untersucht, um dem Ausfall der Zelle entgegenzuwirken. Eine Möglichkeit bildete der Einsatz von Lithiumionenbatterien. Das Besondere dieser Technologie ist, dass sowohl das Anoden- als auch das Kathodenmaterial lithiumaufnahmefähige Substanzen beinhalten (Aktivmaterialien), die für die Einlagerung der durch den Elektrolyten transportierten Lithiumionen verantwortlich sind, wodurch die Batterie durch den so gebildeten geschlossenen Stromkreis geladen bzw. entladen werden kann. Kathoden bestehen dabei meist aus einem Aluminiumableiter, welcher mit einem Beschichtungsmaterial, dem so genannten Aktivmaterial, überzogen ist. Als Beschichtungsmaterial kommen unterschiedliche Substanzen zum Einsatz, wie beispielsweise Lithiumcobaltdioxid, Lithiummanganspinelle oder Lithiumnickeloxid. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von Lithiumeisenphosphat, welches sich im Vergleich zu den anderen genannten Stoffen durch eine erhöhte Sicherheit für Anwender und Geräte auszeichnet.

1.1 Problemstellung

Nach Ablauf der Lebensdauer einer Batterie fallen die in den Batterien enthaltenen Stoffe als Abfälle an. Diese enthalten aber teilweise noch einen hohen Gehalt an Wertstoffen, welche einer Wiederverwertung zugeführt werden sollten. Da die Preise für manche Rohstoffe (z.B. Lithium, Nickel oder Cobalt) ebenfalls ansteigen, nimmt die Bedeutung der Entwicklung geeigneter Recyclingprozesse für diesen so genannten „Future Waste“ immer weiter zu. Prozesse, welche sich für die Aufbereitung dieser Materialien eignen, können aber nur dann entwickelt werden, wenn genau bekannt ist, welche Substanzen in welcher Menge und in welchem Aufbau in den Batterien enthalten sind. All dies kann nur durch chemische Analysen realisiert werden, durch die die genaue Beschreibung und Charakterisierung der Stoffe ermöglicht wird. Erst unter Verwendung der daraus gewonnenen Informationen können Massenbilanzen erstellt, Aussagen über die Recyclingfähigkeit und -quoten getroffen oder gegebenenfalls vorhandene Störfaktoren identifiziert und so ökonomische und ökologische Recycling- bzw. Aufbereitungsprozesse gewährleistet werden.

1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Masterarbeit ist die Entwicklung einer geeigneten analytischen Methode zur umfassenden Charakterisierung (Bestimmung der Hauptkomponenten Li, Fe, P und Al) einer mit Lithiumeisenphosphat beschichteten Kathode einer Lithiumionenbatterie. Hierzu sollen zu Beginn sich für den nasschemischen Aufschluss eignende Aufschlussreagenzien gefunden werden. Anschließend sollen die einzelnen Elementgehalte anhand der Messung mittels FAAS (Flammenatomabsorptionsspektrometrie) sowie ICP-MS (Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma) ermittelt werden, wobei auch hier eine Optimierung der Messbedingungen für die vorliegende Matrix stattfinden soll. Ein weiterer wesentlicher Bestandteil dieser Masterarbeit ist die Bewertung der gefundenen Analyseverfahren durch eine genaue Betrachtung der Wiederfindungsraten und durch Anwendung statistischer Methoden, um die jeweiligen Messunsicherheiten abschätzen zu können.

2 Grundlagen

2.1 Allgemeines

Die Batterie wurde um 1800 von Alessandro Volta entwickelt. Dieser entdeckte, dass es zu einem kontinuierlichen Stromfluss kommt, wenn man zwei metallische Elektroden (z.B. Zink, Silber) in einen gemeinsamen Elektrolyten eintaucht [1]. Da auf diesem Grundsatz bis heute alle entwickelten Batteriearten basieren, soll zum besseren Verständnis der nachfolgenden Kapitel, kurz auf den prinzipiellen Aufbau einer elektrochemischen Zelle eingegangen werden.

Unter einer Zelle wird ein galvanisches Element bestehend aus zwei Elektroden, einem Elektrolyten, einem Separator und einem Gehäuse verstanden (vgl. Abbildung 1). Der Aufbau der Zelle gestaltet sich dabei für Primär- (Einweg-Batterien) und Sekundärzellen (wiederaufladbare Batterien) gleich. Die Elektroden werden in den Elektrolyten (Ionenleiter) eingetaucht. Damit sie sich nicht berühren, wodurch es zu einem Kurzschluss kommen würde, wird ein Separator zwischen dem Elektrodenpaar platziert. [1]

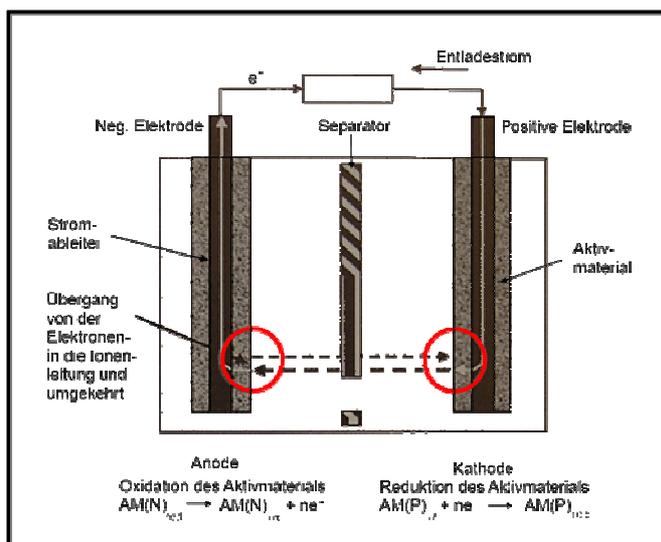


Abbildung 1: Aufbau einer elektrochemischen Zelle für den Fall der Entladung [1]

An der negativen Elektrode wird das Aktivmaterial bei Entladung der Batterie oxidiert, was zur Abgabe von Elektronen führt. Diese werden an der positiven Elektrode aufgenommen und führen zur Reduktion des dortigen Aktivmaterials. Die Elektronen werden dabei durch einen äußeren Stromkreis (Verbraucher) geleitet. Innerhalb der Zelle wird der Stromkreis durch Entwicklung eines Ionenstromes im Elektrolyten geschlossen. Die Elektrode, an der die Oxidation stattfindet, wird als Anode bezeichnet. Jene, an der die Reduktion stattfindet, als Kathode. Wird die Batterie entladen, ist die negative Elektrode die Anode und die positive die Kathode. Kommt es nun aber zu einem Ladevorgang, kehren sich alle Prozesse um. Nun wird das Aktivmaterial der negativen Elektrode reduziert, während das an der positiven Elektrode oxidiert wird. In Laderichtung wäre daher die negative Elektrode die Kathode und die positive die Anode. Diese Begriffsbestimmung führt jedoch oft zu Verwirrung, weshalb im

Bereich der Batterien und Akkumulatoren immer vom Fall der Entladung ausgegangen wird. Die negative Elektrode ist daher die Anode und die positive die Kathode. [1]

Die Elektroden beinhalten dabei das für die Entlade- bzw. Aufladereaktion notwendige Aktivmaterial (chemischer Speicher) und stellen den Kontakt zwischen Elektrolyt, elektronischem Leiter und dem erwähnten Aktivmaterial her. Da alle in der Zelle ablaufenden elektrochemischen Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt stattfinden, sollte die zur Verfügung stehende Oberfläche möglichst groß sein. So kann durch den Ladungsdurchtritt kein Spannungsabfall entstehen. Um die nötige Größe der Oberfläche zu erreichen, werden dabei keine massiven, sondern hoch poröse Substanzen für das Aktivmaterial verwendet. Abhängig von der Art des gewählten Materials kann so eine Porosität von ca. 50 % erreicht werden, was bedeutet, dass 50 % des Volumens der Elektrode mit Elektrolyt gefüllt sind. [1]

Das poröse Aktivmaterial ist auf einem metallischen Leiter aufgebracht (vgl. Abbildung 2), der aus der Zelle herausgeführt wird und als Polanschluss dient. Zu beachten ist hierbei, dass der Leiter gegen alle Komponenten in der Zelle chemisch und elektrochemisch resistent sein muss, weil es sonst mit der Zeit zur Auflösung des Ableiters kommt. Weiters sollte das Aktivmaterial eine möglichst hohe Leitfähigkeit aufweisen, da es den elektronischen Stromfluss vom und zum Ableiter ermöglicht. Ist die Leitfähigkeit des Materials selbst nicht ausreichend, werden Additive zugemengt bzw. das Aktivmaterial mit einer leitfähigen Schicht überzogen. Auch die Dicke des Materials hat Einfluss auf die Funktionsfähigkeit der Zelle. Je dicker die Aktivschicht, desto höher ist der Innenwiderstand in der Zelle und desto höher ist die Energiedichte. [1]

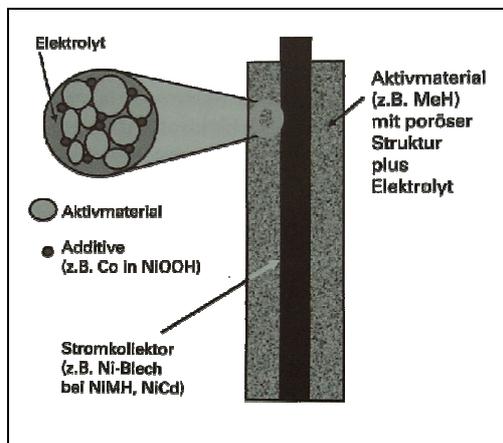


Abbildung 2: Prinzipieller Aufbau einer Elektrode [1]

Zu bemerken ist, dass die ersten durch Volta entwickelten Batterien nur entladen und nicht erneut aufgeladen werden konnten. Nach dem Gebrauch war es nötig, sowohl die Elektroden als auch den Elektrolyten auszutauschen. [1] Im Laufe der Zeit kam es nach der Erstentdeckung daher zur Entwicklung einer Vielzahl von unterschiedlichen Batterietypen. Dabei wird grundsätzlich zwischen Primär- und Sekundärzellen unterschieden. Primärzellen sind Zellen, die nur einmal aufgeladen bzw. entladen werden können und so nach jedem vollständigen Entladezyklus ausgetauscht werden müssen (z.B. Uhrenbatterien). [1]. Unter

Sekundärzellen werden Batterien verstanden, die bis zum Erreichen einer gewissen Zyklenzahl (abhängig von der Art der Batterie) aufgeladen und entladen werden können (z.B. Starterbatterie). [2] Zu den wichtigsten wiederaufladbaren Batterien heutzutage zählen dabei:

- Bleibatterien,
- NiMH-Batterien,
- NiCd-Batterien und
- Lithiumionenbatterien. [1]

Bleibatterien werden vorwiegend als Batterien für eine unterbrechungsfreie Stromversorgung (z.B. in Telekommunikationseinrichtungen), als Batterien für die Traktion (z.B. in Gabelstaplern) oder als Starterbatterien verwendet. Das Aktivmaterial der negativen Elektrode ist hierbei reines Blei, das der positiven Elektrode vierwertiges Blei in Form von Bleioxid. Als Elektrolyt wird verdünnte Schwefelsäure verwendet. Zur Abtrennung der Elektroden voneinander, wird ein Separator aus z.B. PP oder PE eingesetzt. Der Stromableiter besteht in Bleibatterien aus Bleilegierungen, da reines Blei eine zu geringe mechanische Stabilität besitzt. [1]

Alkalische Akkumulatoren (NiMH- und NiCd-Batterien) werden aufgrund ihrer relativ hohen Sicherheit, der möglichen gasdichten Bauart und ihrer guten spezifischen Leistung in unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt. Dazu zählen der Einsatz als Starterbatterien für Diesellokomotiven und Flugzeuge, als Speicher für Stromversorgungssysteme (z.B. Solarsysteme bei niedrigen Umgebungstemperaturen), oder als Antrieb von fahrerlosen Transportsystemen. [1] Das Aktivmaterial der positiven Elektrode besteht in beiden Fällen aus Nickelhydroxid (NiOOH), in welchem Nickel dreiwertig (Ni^{3+}) vorkommt. Die Aktivmaterialien der negativen Elektrode bestehen bei NiCd-Batterien aus Cadmium und bei NiMH-Batterien aus Metallhydriden. Als Stromableiter werden in beiden Batteriearten Nickel oder vernickeltes Eisen verwendet. Der Elektrolyt besteht in NiMH- und NiCd-Batterien aus verdünnter Kalilauge (KOH) mit einer Konzentration von ungefähr sechs bis sieben Mol pro Liter. Als Separator fungieren hier Polyamid (NiCd) bzw. Polyolefin oder sulfoniertes Polypropylen (NiMH). Vor allem in NiCd-Zellen muss der Separator einem möglichen Dendritenwachstum entgegenwirken und gleichzeitig als Elektrolytspeicher dienen. [1]

Größter Anwender von Lithiumbatterien ist der Mobiltelefonmarkt (Handy), für den rund eine halbe Milliarde Zellen pro Jahr hergestellt werden. Weitere Verwendung finden die Zellen in Laptops, tragbarer Elektronik (z.B. PDA), Digitalkameras, Camcordern oder Spielen und sonstiger Unterhaltungselektronik. Aufgrund des hohen Spannungspotentials wird ebenfalls versucht, Lithiumbatterien als Antrieb von Elektrowerkzeugen und Hybridfahrzeugen am Markt zu etablieren. [1] Der Aufbau und das Funktionsprinzip dieses Zellentypes werden aufgrund der Aufgabenstellung dieser Arbeit in Kapitel 2.2 gesondert behandelt und genauer erläutert.

2.2 Lithiumbatterien

Lithium ist das leichteste, feste Element im Periodensystem. Sein Atomgewicht beträgt nur rund 7 g/mol und seine Dichte beläuft sich auf lediglich 0,53 g/cm³. Es hat weiters das höchste elektrochemische Standardpotential, weshalb es für die Nutzung in Batterien besonders interessant ist. [1], [3] Sein größter Nachteil jedoch ist die starke Reaktion mit Wasser unter Bildung von gasförmigem, reaktivem Wasserstoff (Knallgasexplosion). Weniger stark reagiert Lithium beispielsweise mit Sauerstoff oder Stickstoff. [1]

Lithiumbatterien können als primäre und sekundäre Zellen hergestellt werden. Die ersten auf dem Markt erschienenen Batterien waren nicht wiederaufladbare (primäre) Zellen mit Lithium-Metall als Anode und Braunstein (MnO₂) als Kathode. [1] Diese Batterien zeichneten sich durch eine extrem hohe Energiedichte aus, jedoch konnte in der Mitte der 1980er Jahre festgestellt werden, dass es zur Ausbildung von Dendriten (Kristallen) am metallischen Lithium kommen kann. Diese Kristalle zerstörten ab einer gewissen Größe den in der Zelle befindlichen Separator und führten so zu einem Kurzschluss. Dieser verursachte im Anschluss einen Anstieg der Zelltemperatur bis zum Erreichen des Schmelzpunktes von Lithium, was zum Durchbrennen der Zelle („thermal runaway“) führte. [3] Im Laufe der Zeit wurde daher eine Vielzahl von unterschiedlichen Aktivmaterialien und Bauformen entwickelt und untersucht, um dem Ausfall der Zelle entgegenzuwirken (vgl. Abbildung 3) [1].

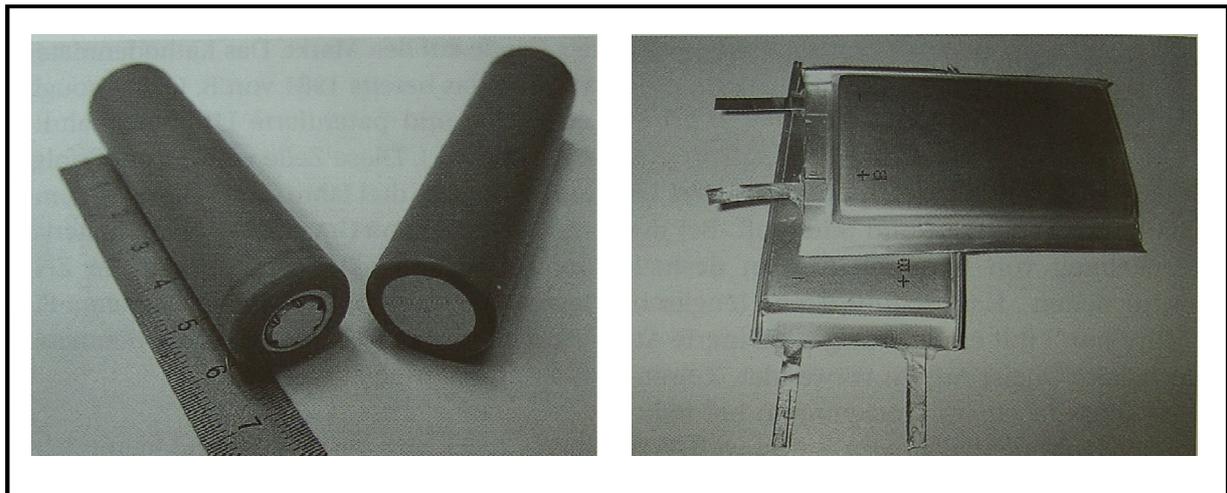


Abbildung 3: Zwei runde Lithium-Ionen-Zellen (links) und zwei prismatische Lithium-Polymer-Zellen (rechts) [1]

Eine Möglichkeit den Ausfall einer Zelle zu verhindern, war die Verwendung von Lithiumionen. Diese besitzen zwar eine geringere spezifische Energie als das Lithium-Metall, zeichnen sich aber durch eine erhöhte Sicherheit im Betrieb aus. Im Vergleich zu NiCd-Batterien weisen Lithiumionenbatterien eine doppelt so hohe spezifische Energie und eine hohe Zellspannung von 3,6 V (1,2 V in NiCd) auf. Zusätzlich zeigt dieser Batterietyp gute Ladecharakteristiken und eine flache Entladekurve, was zu einem optimalen Verlauf der Zelle während des Gebrauches zwischen 3,7 und 2,8 V führt. Weitere Vorteile von

Lithiumionenbatterien sind der geringe Instandhaltungsgrad und die Abwesenheit von toxischen Materialien. [3]

2.2.1 Aufbau und Funktionsprinzip

Die Funktionsweise der Lithiumionenzelle unterscheidet sich wesentlich von derer der Blei- und NiCd- bzw. NiMH-Batterie. Neben einer deutlich höheren Energiedichte weist diese Zelle ebenfalls ein anderes Grundprinzip der Energiespeicherung auf. In Lithiumionensystemen stellt Lithium als Element bzw. Ion oder Atom nur die aktive Spezies dar, welche in den Elektroden als Gastionen bzw. -atome in einem Wirtsgitter gespeichert wird. [1]

Wie in Abbildung 4 ersichtlich, werden beispielsweise beim Entladen von Lithiumionenbatterien Lithiumionen von der negativen Elektrode durch den Elektrolyten (der ebenfalls Lithiumionen enthält) zur positiven Elektrode transportiert. Dort reagieren die Lithiumionen an der Oberfläche des Materials mit Elektronen, die durch den äußeren Strompfad geleitet werden, zu Lithiumatomen. Die neutralen Lithiumatome werden dann anschließend in das Gitter des Aktivmaterials eingelagert. Dieser Vorgang wird als Interkalation bezeichnet. Im Gegensatz dazu, ist der treibende Prozess in NiCd- oder Bleibatterien die Rekonstitution, welcher die Bildung neuer Phasen beschreibt. Bei der Ladung der Batterie passiert der umgekehrte Vorgang. Die Lithiumatome werden an der Oberfläche des Aktivmaterials unter Abgabe eines Elektrons je Atom zu Lithiumionen umgewandelt, die durch den Elektrolyten nun zur negativen Elektrode wandern, um dort wieder neutralisiert und in das Gitter aufgenommen zu werden. [1]

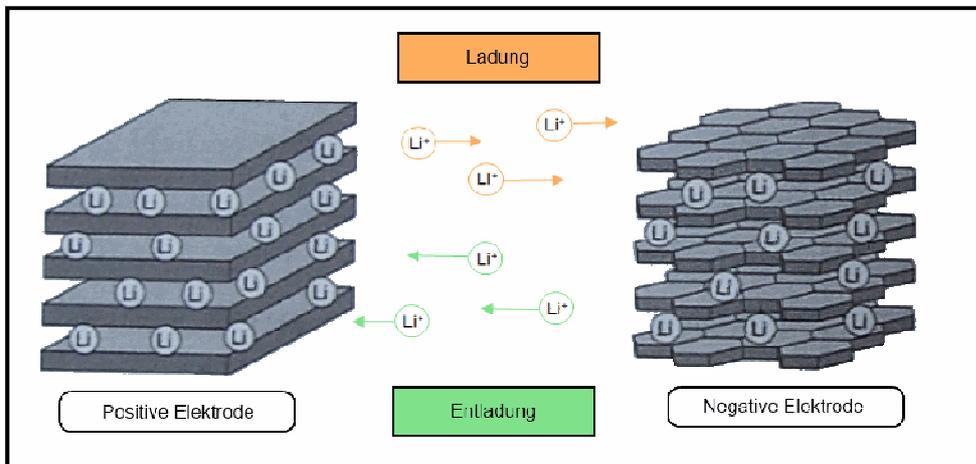


Abbildung 4: Funktionsweise einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Zelle [1]

Als Stromableiter werden in der Regel dünne Metallfolien verwendet. Kupfer kann an der negativen Elektrode verwendet werden, jedoch nicht an der positiven, da es dort stark korrodieren würde. Aluminium ist an der positiven Elektrode stabil, wohingegen es an der negativen mit Lithium reagiert. Es wird daher als Ableitermaterial an der positiven Elektrode verwendet. Auch in der Lithiumbatterie werden die Elektroden durch einen Separator voneinander abgetrennt, der so als mechanisch stabile Schutzschicht dient. Er besteht aus elektrisch isolierendem Material, welches sowohl gegen Oxidation (positive Elektrode) und

Reduktion (negative Elektrode) als auch gegen die organischen Lösungsmittel des Elektrolyten und das Leitsalz langfristig stabil ist. In vielen Fällen wird als Separatormaterial eine hochporöse Plastikfolie aus Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) verwendet. Die Porosität liegt dabei meist im Bereich von etwa 50 % des Volumens, in denen der Elektrolyt Platz findet, wodurch eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit sichergestellt werden kann. [1]

Ein weiterer Unterschied zwischen Lithium- und Blei- bzw. Nickelbatterien besteht im verwendeten Elektrolyten. Aufgrund der heftigen Reaktion des Lithiums mit Wasser werden in Lithiumbatterien organische, wasserfreie Elektrolyten eingesetzt. Hier sind verschiedene Mischungen organischer Lösungsmittel möglich, die - je nach Anforderung an die Eigenschaften der Zelle (z.B. Leitfähigkeit, hohe Ströme usw.) - angepasst werden können. Im Gegensatz zu wässrigen Lösungen besitzen organische, nichtwässrige Elektrolyten jedoch eine geringere Leitfähigkeit, was sich negativ auf den Innenwiderstand und die Hochstromfähigkeit der Zelle auswirkt. [1]

2.2.2 Aktivmaterialien von Lithiumionenzellen

Wie bereits erwähnt, stellen Lithiumionen die aktive Spezies der Zelle dar, bilden aber in der Regel nicht das Aktivmaterial der Elektrode selbst. Daher kann als Aktivmaterial eine Vielzahl an Stoffen für die beiden Elektroden verwendet werden, solange sie Lithiumionen beinhalten bzw. diese aufnehmen können. Die Materialien unterscheiden sich dabei in ihren Potentiallagen, bei denen sie Lithium einlagern bzw. mit diesem reagieren können. [1]

Für negative Elektroden werden Materialien mit einem Potential nahe dem Lithium-Metall eingesetzt. Dazu zählen: [1]

- Lithium-Metall selbst,
- amorpher Kohlenstoff,
- Graphit,
- Lithiumlegierungen,
- Metalloxide oder
- Lithium-Titanat.

Für positive Elektroden werden v.a. jene Stoffe verwendet, die ein möglichst hohes Potential (~ 3-5 V) gegen die Lithium-Metall-Referenz besitzen: [1]

- Lithiumcobaltdioxid (LiCoO_2),
- Lithiumnickeloxid (LiNiO_2),
- Manganspinell (LiMn_2O_4),
- Stoffsystem $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ und
- Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4).

Um eine möglichst hohe Spannung in der Zelle zu erzeugen, sollten die zwei verwendeten Elektrodenmaterialien ein Potential besitzen, das möglichst weit voneinander entfernt liegt. Zusätzlich soll ein hohes Speichervolumen für Lithiumionen gegeben sein. Weiters ist es für die Anwendung von Vorteil, wenn die einzelnen Elektroden möglichst flache Entladekurven aufweisen, also das Potential des Elektrodenmaterials über den gesamten Entladevorgang konstant bleibt. Daraus resultiert eine stabilere Versorgungsspannung der Zelle.

Weitere Gesichtspunkte, welche für die Auswahl der Materialien entscheidend sind, bilden die Reversibilität der Speicherung der Lithiumionen, die Stabilität der Aktivmaterialien, die

elektrische und ionische Leitfähigkeit, die Sicherheit, der Preis oder die Umweltverträglichkeit. [1]

Aufgrund der in dieser Masterarbeit behandelten Aufgabenstellung wird im Folgenden näher auf das Aktivmaterial Lithiumeisenphosphat für Lithiumionenbatterien eingegangen.

2.3 Lithiumeisenphosphat LiFePO_4

Beim Lithiumeisenphosphat handelt es sich, im Gegensatz zu anderen Aktivmaterialien, um kein Oxid. In der Natur ist es Bestandteil des Minerals „Triphylit“ und gehört zur Familie der so genannten Phospho-Olivine. Im folgenden Kapitel werden der Aufbau, die Eigenschaften und die Probleme bei der Verwendung des Materials dargestellt.

2.3.1 Struktur

Lithiumeisenphosphat wird, wie bereits erwähnt, zur Familie der Phospho-Olivine gezählt und besitzt daher eine orthorhombische Gitterstruktur. Die Gitterparameter sind $a = 10,33 \text{ \AA}$, $b = 6,01 \text{ \AA}$, $c = 4,69 \text{ \AA}$ und $V = 291,2 \text{ \AA}^3$. Im Gegensatz zum Primärmineral, welches auch Spuren von Mangan enthält, wird LiFePO_4 für den Gebrauch in Batterien auf industriellem Wege synthetisiert. Der Grund hierfür ist, dass das Eisen im Naturmaterial zweiwertig vorkommt und aus einer Zeit stammt, in der es in der Atmosphäre noch keinen Sauerstoff gab. Mit der Entwicklung des Sauerstoffs wurden das Fe^{2+} oxidiert, was bedeutet, dass Triphylit bei heutigen Bedingungen nicht sehr stabil und kaum in ausreichender Qualität vorhanden ist. Bei der industriellen Synthese ist daher darauf zu achten, dass das LiFePO_4 keinem Sauerstoff ausgesetzt wird. [4]

Die fertige Struktur besteht aus FeO_6 -Oktaedern, die miteinander verbunden sind und so Schichten nach der bc-Ebene ausbilden (siehe Abbildung 5). Diese Schichten sind über PO_4 -Tetraeder miteinander vernetzt. Die Lithiumionen befinden sich dabei in den Freiräumen zwischen den PO_4 -Tetraedern und den FeO_6 -Oktaedern. [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10] Ein FeO_6 -Oktaeder besitzt gemeinsame Ränder mit zwei LiO_6 -Oktaedern und eine PO_4 -Gruppe teilt sich einen Rand mit einem FeO_6 -Oktaeder und zwei mit LiO_6 -Oktaedern, wobei gut kristallisiertes LiFePO_4 antiferromagnetisch ist. [4], [9]

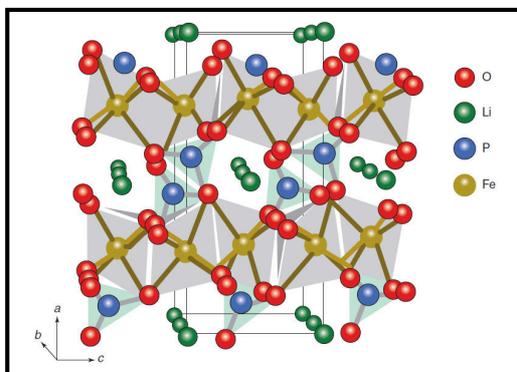


Abbildung 5: Aufbau der Struktur des LiFePO_4 [4]

2.3.2 Eigenschaften

Da die Sauerstoffatome sowohl stark an die Eisen- als auch an die Phosphoratome gebunden sind, zeichnet sich das Material durch eine sehr hohe Stabilität bei hohen Temperaturen (bis ca. 400 °C) aus. [1], [5], [11]. Diese Stabilität führt so einerseits zu einem sehr guten Lade- und Entladeverhalten und andererseits zu einem verbesserten Sicherheitsverhalten im Vergleich zu anderen Kathodenmaterialien [5]. Weitere Vorteile sind der geringere Preis und die fehlende Toxizität des Stoffes (vgl. z.B. LiCoO_2) [4], weshalb das LiFePO_4 trotz seiner Nachteile, welche im Folgenden aufgezeigt werden, einen interessanten Kathodenwerkstoff für Lithiumionenbatterien darstellt.

Damit die Zelle als Batterie verwendet werden kann, muss ein Wandern der Lithiumionen möglich sein (Diffusion). Dies wird von der starken kovalenten Bindung der FeO_6 -Oktaeder erschwert. Die Lithiumionen müssen entlang der b- bzw. c-Achse unterschiedliche Energien überwinden. Um von einem Abschnitt der Zelle in den nächste zu gelangen, muss entlang der b-Achse ein Mindestenergieniveau von 0,55 eV erreicht werden. Im Vergleich dazu beläuft sich die benötigte Energie entlang der c-Achse auf rund 2,89 eV. In der Regel gehend die Ionen den Weg des geringsten Widerstandes, also in jene Richtung, in der weniger Energie für die Wanderung benötigt wird. Sie können also nur entlang der b-Achse diffundieren, es handelt sich daher um eine eindimensionale Bewegung. Aus diesem Grund besitzt LiFePO_4 eine sehr geringe ionische (10^{-13} bis 10^{-16} cm/s) und elektronische ($\sim 10^9$ cm/s) Leitfähigkeit, was dazu führt, dass bei Verwendung der Originalsubstanz nur ca. 60 bis 70 % der möglichen Kapazität erreicht werden können und diese mit steigender Stromdichte sogar noch verringert wird. [5], [6], [8]

Versuche haben jedoch gezeigt, dass dieser Nachteil durch Auftragen einer Beschichtung aus Kohlenstoff auf die Oberfläche des Materials und die Verkleinerung der Partikelgröße verringert werden kann. So konnte festgestellt werden, dass für eine LiFePO_4 -Kathode, welche mit ca. 1 Gew.-% Kohlenstoff beschichtet wurde, eine Kapazität von 160 mAh/g erreicht werden kann [4]. Das Hochstromverhalten bleibt dennoch schlechter als bei anderen Aktivmaterialien (z.B. LiCoO_2). Eine weitere Möglichkeit, um die Leitfähigkeit zu steigern, liegt in der Verwendung von Dotierungen (Einbringen von Fremdatomen), beispielsweise von Magnesium (Mg^{2+}), Aluminium (Al^{3+}) oder Titan (Ti^{4+}). Dieses Verfahren ist jedoch in der Praxis noch umstritten, da so zwar die elektronische Leitfähigkeit angehoben werden kann, dies aber z.T. zur Verschlechterung der ionischen Leitfähigkeit führt. [1], [4], [8]

Das Material besitzt eine Kapazität von ca. 170 mAh/g und die mittlere Spannung liegt bei 3,4 V (gegen Li/Li^+). [5], [7], [8], [10], [11] Wie bei allen Aktivmaterialien für Lithiumbatterien kommt es auch hier zu einer Einlagerung bzw. Abgabe der Lithiumionen in eine feste Matrix. In diesem Fall handelt es sich um eine sehr reversible 2-Phasen-Reaktion zwischen LiFePO_4 und FePO_4 mit glattem Potentialverlauf (vgl. Abbildung 6). Die Reaktion läuft dabei wie folgt ab und ist in Abbildung 6 beispielhaft dargestellt. [1], [9]



Beim Übergang der lithiierten Phase zur unlithiierten Phase kommt es weiters zu einer Volumsänderung von rund 6,8 %. [12]

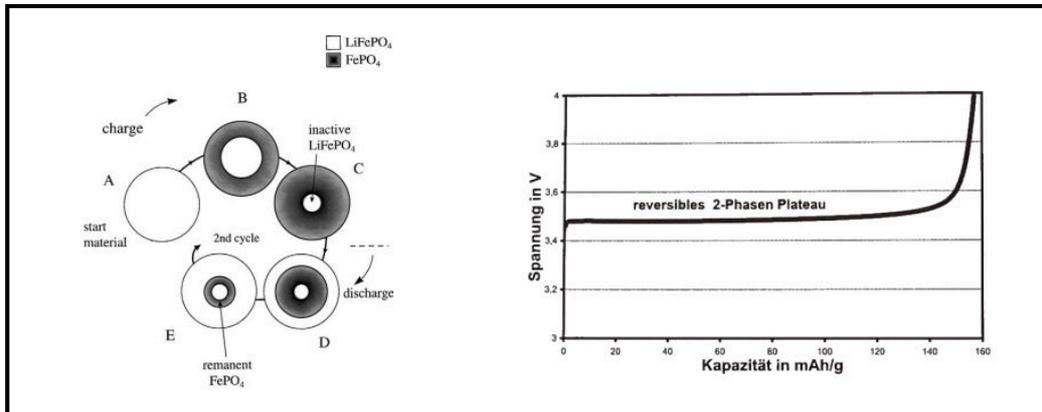


Abbildung 6: Lade- und Entladevorgang einer Lithiumionenbatterie mit LiFePO_4 als positives Elektrodenmaterial (links) [9] und erste Ladekurve (Entnahme von Li) von LiFePO_4 [1] (rechts)

2.3.3 Alterungsverhalten und Probleme bei der Verwendung

Lithiumeisenphosphat zeigt aufgrund der zuvor erwähnten hohen Stabilität ein gutes Alterungsverhalten (1.500 bis zu 2.400 Zyklen möglich) bei geringer Stromdichte [5]. Wird die Stromdichte erhöht, verschlechtert sich aufgrund der niedrigen Leitfähigkeit des Materials jedoch die Kapazität [12]. Grundsätzlich kann es weiters zu einer Verschlechterung des Kapazitätsverhaltens aufgrund von

- Verlust an Lithium durch Nebenreaktionen,
- Verlust an Aktivmaterial durch Cracken und Lösen,
- physikalischen Abbaus der Elektrodenstruktur oder
- Erhöhung des Zellwiderstands durch Bildung eines SEI(solid electrolyte interface)-Films kommen. [5]

Unter diesen Punkten wird die Bildung eines SEI-Films, welche v.a. vom verwendeten Elektrolyten abhängig ist, als wesentlichster Einfluss auf die Kapazität einer Lithiumbatterie betrachtet. [5]. Ebenso kann es auch zu einer Umwandlung des LiFePO_4 kommen, wodurch die Leistungsfähigkeit der Zelle beeinträchtigt wird. Das Alterungsverhalten ist zudem abhängig von der Betriebstemperatur und einer vorhandenen Kohlenstoffbeschichtung der LiFePO_4 -Kathode. Diese Effekte sollen im Folgenden näher erläutert werden.

SEI-Film und Elektrolyt

Ein großer Nachteil von mit LiFePO_4 beschichteten Elektroden ist die Tatsache, dass es bei bestimmten Bedingungen zum Lösen des Eisens (Bildung von Fe^{2+}) aus LiFePO_4 kommen kann. Dieses wandert anschließend durch den Elektrolyten hin zur negativen Elektrode (meist Graphit), wird dort reduziert und führt so zu Ablagerungen (SEI-Film) aus metallischem Eisen. Weiters kann sich das Eisen auch am Separator anlagern. Die so

gebildete Deckschicht erschwert den Durchtritt von Lithiumionen und führt so zu einem Kapazitätsverlust der Zelle. [1], [5] Es wird vermutet, dass die Menge des gelösten Eisens dabei zum größten Teil vom eingesetzten Elektrolyten abhängt (handelt es sich um sehr saure Elektrolyten, kann mehr Eisen in Lösung gehen). Versuche haben gezeigt, dass beispielsweise der Ersatz des Salzes LiPF_6 durch weniger saure Salze (z.B. LiBOB oder LiAlO_4) im Elektrolyten dazu führte, dass weniger Eisen gelöst wurde und so die Kapazität der Zelle erhalten blieb. Andere Einflussgrößen auf das Lösungsverhalten des Eisens sind Temperatur und Spannung (4,2 V), Partikelgröße oder die Anwesenheit von Feuchtigkeit und Verunreinigungen. [5]

Umwandlung der Gitterstruktur des LiFePO_4

LiFePO_4 wird meist hydrothermisch unter reduzierenden Bedingungen hergestellt. Bei oxidierenden Bedingungen bildet sich jedoch $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$. Befindet sich nun zu wenig Lithium in der Zelle, entsteht daraus $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches bei höheren Temperaturen dehydriert wird. So kommt es zur Umwandlung des orthorhombischen FePO_4 in ein tetraedrisches FePO_4 , welches elektrochemisch gesehen inaktiv ist und einen quarzähnlichen Aufbau besitzt. Dabei teilt jeder FeO_4 -Tetraeder seine Ecken mit einem PO_4 -Tetraeder, was in Abbildung 7 veranschaulicht wird. Die Umwandlung ist nicht reversibel, sodass die Zelle bei Bedarf ausgetauscht werden muss. [11]

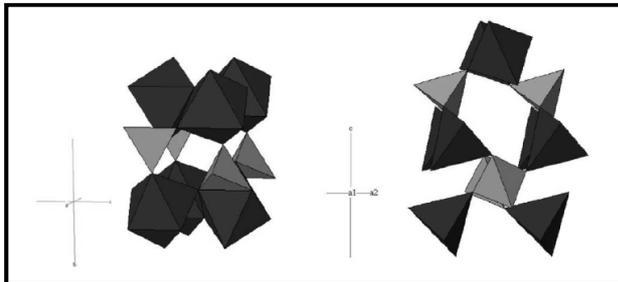


Abbildung 7: Orthorhombische (links) und tetraedrische Struktur (rechts) des FePO_4 [11]

Temperatur

Das Alterungsverhalten ist, wie bereits erwähnt, u.a. abhängig von der Temperatur, bei der die Zelle betrieben wird. Batterien können im Allgemeinen über einen weiten Temperaturbereich entladen, jedoch nur innerhalb eines gewissen Bereiches wieder aufgeladen werden. Werden diese Temperaturbereiche unter- bzw. überschritten, bleiben die Eigenschaften der Lithiumzelle zwar erhalten, die Lebensdauer wird dabei aber verkürzt. Im Falle von LiFePO_4 liegt der Temperaturbereich für die Ladung zwischen 0 und 45 °C und für die Entladung zwischen -20 und 60 °C. [13]

Kohlenstoffbeschichtung

Wie bereits erwähnt, besitzt LiFePO_4 eine schlechte ionische und elektronische Leitfähigkeit, weshalb die Oberfläche meist mit Kohlenstoff (~ 3 Gew.-%) beschichtet wird. Diese Kohlenstoffbeschichtung bringt jedoch auch in Hinblick auf die zuvor besprochenen Betriebstemperaturen einen Vorteil mit sich. Es konnte beobachtet werden, dass bei C-

beschichteten LiFePO_4 Elektroden das Zyklen- und Kapazitätsverhalten bei unterschiedlich hohen Temperaturen annähernd konstant blieb. Da die Leitfähigkeit von LiFePO_4 mit zunehmender Temperatur ansteigt, konnten sogar leichte Verbesserungen festgestellt werden. Bei nichtbeschichteten Elektroden kam es jedoch bereits bei 37 °C zu einem immensen Abfall der Kapazität von 100 % auf 57 % (nach 100 Zyklen). [5], [10], [14]

Auch die Probleme, welche sich durch das Lösen des Eisens oder die Umwandlung des FePO_4 in eine tetraedrische Struktur ergeben, können durch Aufbringen einer Kohlenstoffbeschichtung weitgehend verhindert werden. Um der Problematik der Ausbildung eines SEI-Films an der negativen Elektrode entgegenzutreten, könnten anstatt der Graphitanode auch andere Materialien, welche eine Reduktion des Fe^{2+} an der Oberfläche behindern (z.B. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), eingesetzt werden. [11], [14]

3 Aufschluss von Proben

Da es sich beim mit LiFePO_4 beschichteten Kathodenmaterial um eine feste und keine gelöste Substanz handelt, muss das Material, um es analytisch charakterisieren zu können, zu Beginn der Untersuchung aufgeschlossen und so für anschließende Analysemethoden zugänglich gemacht werden. In diesem Kapitel soll daher auf die wichtigsten Aufschlussmethoden und deren Ausführung eingegangen werden.

3.1 Definitionen

Aufschlussmethoden bezeichnen in der Regel vorbereitende Schritte für darauffolgende Trenn- oder Bestimmungsverfahren und ermöglichen so eine qualitative bzw. quantitative Analyse [15]. Sie sind notwendig, um die zu analysierende Probe

- einerseits in eine messgerechte Form umzuwandeln und
- andererseits zu homogenisieren.

Unter einem Aufschluss wird daher die Zersetzung der gesamten Probenmatrix bei höheren Temperaturen (oder bei Flüssigkeiten auch unter Druck) und in Schmelzflüssen verstanden. Dieser Begriff sollte, wenn möglich, nicht mit dem Begriff „Lösen“ verwechselt werden, da dieser das Lösen fester, flüssiger oder gasförmiger Substanzen in dafür geeigneten Flüssigkeiten bei niedrigen Temperaturen beschreibt, wobei es zum Ablauf von chemischen Reaktionen kommen kann, aber nicht muss. Eine klare Grenze zwischen den zwei Ausdrücken kann jedoch in vielen Fällen nicht gezogen werden. Die Behandlung von Proben mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure beispielsweise kann sowohl als Löse- als auch als Aufschlussvorgang gesehen werden. [15]

Aufschlüsse können unter Einsatz von Gasen, Flüssigkeiten oder Schmelzen erfolgen. Weiters gibt es Methoden, die keine Reagenzien für den Aufschluss verwenden, sondern für die Zersetzung der Probensubstanz lediglich Energie zuführen. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der gängigsten Aufschlussverfahren und auszugsweise die dafür benötigten Reagenzien. [15] Im Allgemeinen können die Verfahren dabei grob in drei Kategorien eingeteilt werden:

- Schmelzaufschlüsse,
- Verbrennung (z.B. Aufschluss mit Gasen und/oder Energiezufuhr) und
- nasschemische Aufschlüsse (Aufschluss mit Flüssigkeiten und Lösungen).

Tabelle 1: Übersicht der gängigsten Aufschlussmethoden [15]

Aufschlussmethode	Reagenz
Aufschluss durch Energiezufuhr	<ul style="list-style-type: none"> • Pyrolyse • UV-Aufschluss • Elektrolytisches Lösen
Aufschluss mit Gasen	<ul style="list-style-type: none"> • O₂, O₃, angeregter Sauerstoff • F₂, ClF₃, Cl₂, CCl₄, Br₂ usw. • H₂, NH₃
Aufschluss mit Schmelzen	<ul style="list-style-type: none"> • Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaKCO₃ • LiOH, NaOH, KOH • B₂O₃, Na₂B₄O₇
Aufschluss mit Flüssigkeiten und Lösungen	<ul style="list-style-type: none"> • H₂O (Hydrolyse, Pyrohydrolyse) • HF, HCK, H₂SO₄, H₃PO₄ • HNO₃, HClO₃, HClO₄

3.2 Aufschlussmethoden

Im folgenden Kapitel werden die in Tabelle 1 zusammengefassten Aufschlussmethoden kurz erläutert. Näher eingegangen wird dabei auf den Aufschluss mit Flüssigkeiten und Lösungen (nasschemischer Aufschluss), da diese Methode in der vorliegenden Arbeit für das Aufschließen der Kathode verwendet wurde.

3.2.1 Aufschluss durch Energiezufuhr

Beim Aufschließen durch Energiezufuhr ist zwischen drei unterschiedlichen Energiearten zu unterscheiden:

- Einwirkung von Wärme,
- Einwirkung von elektrischer Energie und
- Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung. [15]

Die thermische Zersetzung (Zuführen von Wärme) wird vorrangig in der organischen Chemie zur Analyse eingesetzt, da die meisten organischen Verbindungen bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zerfallen. Die Primärmatrix wird dabei in Bruchstücke mit geringerem Molekulargewicht umgewandelt, welche aber in den meisten Fällen zu Folgeprodukten weiterreagieren. Diese Bruchstücke bzw. Folgeprodukte können anschließend für qualitative Nachweise, zur Konstitutionsermittlung oder zu quantitativen Analyse herangezogen werden. Eine weitere Möglichkeit, Proben unter Energiezufuhr aufzuschließen, stellt der Elektronenbeschuss fester Substanzen bzw. das Einwirken von Elektronen auf Lösungen dar. Bei der Einwirkung von stark beschleunigten Elektronen auf organische Stoffe werden in geringem Umfang gasförmige Zersetzungsprodukte frei, deren Art auf die Zusammensetzung der zu analysierenden Probe schließen lässt. Beim Aufschluss durch elektromagnetische Strahlung wird vorwiegend UV-Strahlung für die Zersetzung der Probe verwendet. [15]

Diese Methode wird dabei meist in der analytischen Chemie zum Zerstören von organischen Materialien in wässrigen Lösungen angewandt. Durch die Strahlung werden in der Probe Radikale wirksam (v.a. OH-Radikale), welche die organischen Verbindungen zu CO_2 und H_2O umwandeln. [15]

3.2.2 Aufschluss mit Gasen

Probenaufschlüsse unter Einsatz von Gasen können entweder in Bomben unter Druck, in geschlossenen Gefäßen bei Normaldruck, oder im strömenden Gas durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von gasförmigen Säuren wie HCl (Salzsäure), HNO_3 (Salpetersäure) oder HF (Flusssäure). Diese Aufschlussart wird in vielen Fällen für die Zersetzung von Silikaten mit HF oder von organischen Materialien mit HNO_3 bei Temperaturen um die $240\text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Der Vorteil hierbei ist, dass Blindwerte praktisch vermieden und die Probenbehälter durch den gleichen Innen- und Außendruck schonend behandelt werden. Nachteilig ist jedoch die lange Aufschlusszeit. Aufschlüsse, die bei Normaldruck durchgeführt werden benötigen zwischen 16 und 24 Stunden für die Zersetzung der Probe. Wird mit erhöhter Temperatur und Druck gearbeitet, kann die Dauer auf einige Stunden gesenkt werden. [15]

3.2.3 Schmelzaufschluss

Bei einem Schmelzaufschluss wird die zu untersuchende Probe mit Aufschlussmitteln vermengt und erhitzt. Als Aufschlussmittel werden meist Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze (z.B. Na_2CO_3 , KNaCO_3 , Na_2O_2) verwendet. Die dabei entstehende Schmelze wird anschließend für die weitere Analytik verwendet.

3.2.4 Nasschemischer Aufschluss

Bei nasschemischen Aufschlüssen wird die zu untersuchende, feste Probe durch Einsatz von Flüssigkeiten (z.B. Säuren) oder Lösungen in die gelöste Phase überführt. Dieser Vorgang kann entweder im offenen oder geschlossenen System ausgeführt werden. Beim offenen Aufschluss werden als Gefäße meist einfache Bechergläser oder Erlenmeyer-Kolben verwendet. Geschlossene Aufschlüsse finden bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck statt, wobei die eingesetzten Probengefäße mit aufgepressten Verschlussplatten oder Schraubdeckeln verschlossen und so abgedichtet werden. Diese Aufschlussart ist vor allem für resistente, anorganische und organische Substanzen geeignet und hat den Vorteil, dass sich kaum Verluste von leichtflüchtigen Bestandteilen ergeben. Zusätzlich können Blindwerte, welche beispielsweise durch atmosphärische Staubteilchen oder verwendete Reagenzien auftreten können, vermieden bzw. verringert werden. Die Nachteile dieser Arbeitsweise sind die etwas aufwändigere Handhabung, und die teuren Anschaffungskosten. Die Aufschlussdauer kann durch Einsatz von Mikrowellen abgekürzt werden (vgl. 3.2.5). [15]

3.2.4.1 Behältermaterialien

Da jedes Gefäß während des Aufschlussversuches etwas von seiner eigenen Substanz an die eingesetzten Chemikalien oder an die Probe selbst abgibt, ist der Auswahl der Behältermaterialien, welche für die Analysen verwendet werden, große Aufmerksamkeit zu schenken. Dies ist vor allem bei der Spurenanalytik wichtig, um Verunreinigungen und Fehler auf ein Minimum zu beschränken. Aus diesem Grund werden bei analytischen Arbeiten hauptsächlich Behältnisse aus Glas, Porzellan, Quarzglas, unterschiedlichen Metallen (z.B. Platin), Oxiden (z.B. Al_2O_3), Glaskohlenstoff, Graphit oder hochpolymeren Kunststoffen - je nach Art der Anwendung und der Aufgabenstellung - eingesetzt. [15] Im Folgenden werden die Eigenschaften der einzelnen Behältermaterialien kurz beschrieben.

Glas

Die in der Praxis üblicherweise gebrauchten Gerätegläser bestehen aus Borosilikatgläsern, mit dem verarbeitungstechnisch höchsten Gehalt an SiO_2 . Neben SiO_2 beinhalten die Gläser aber auch Stoffe wie CaO , BaO , Al_2O_3 oder verschiedene Metalloxide wie beispielsweise PbO , MnO oder CuO . In Abhängigkeit der Zusammensetzung zeichnen sich die Gläser durch unterschiedlich gute Temperatur- (z.B. Duran-Glas) und chemische Beständigkeit (z.B. Jenaer-Glas) aus. Die Abgabe von Glasbestandteilen an die Probe wird jedoch nicht nur durch die Temperatur, die Zusammensetzung des Glases und der Lösung oder der Einwirkungsdauer beeinflusst, sondern auch von der Vorbehandlung der Glasgefäße. So lösen sich beispielsweise aus neueren Gefäßen mehr Glasbestandteile (z.B. Na, K) heraus, als aus älteren. Eine Möglichkeit, den Austritt von Behältersubstanzen zu verhindern, ist das Behandeln der Gefäße mit Wasser in flüssiger oder gasförmiger Form. Der als „Ausdampfen“ bezeichnete Prozess verursacht die Ausbildung einer Kieselgelschicht, die den weiteren Angriff von Wasser oder Säuren (nicht von HF oder Alkalien) stark verzögert, da die Bestandteile des Glases erst durch die neu gebildete Schicht hindurch diffundieren müssen. [15]

Porzellan

Porzellangefäße enthalten einen weit höheren Anteil an Al_2O_3 als Glas und bestehen hauptsächlich aus Kaolin, Quarz und Feldspat. Diese Gefäße zeichnen sich durch eine sehr gute chemische Beständigkeit aus. Der Hauptvorteil von Porzellan gegenüber Glasgefäßen besteht jedoch in der weitaus höheren Temperaturbeständigkeit des Materials bis zu $1.100\text{ }^\circ\text{C}$. [15]

Quarzglas

Quarzglas besteht in den meisten Fällen aus $99,8 - 99,9\%$ SiO_2 . Den Rest bilden Verunreinigungen wie Na_2O , Al_2O_3 oder MgO . Quarz ist gegen chemische Reagenzien, ausgenommen Flusssäure, heiße Phosphorsäure und Alkalien sehr beständig und kann bis zu einem Temperaturbereich von $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ verwendet werden. Kurzzeitig sind auch Temperaturen bis zu $1.300\text{ }^\circ\text{C}$ möglich, bei höheren Temperaturen neigt das Material jedoch zum Entglasen. Aufgrund der sehr guten chemischen und Temperaturbeständigkeit werden Geräte bzw. Gefäße aus Quarzglas für besonders anspruchsvolle Arbeiten in der

analytischen Chemie verwendet (Spurenanalytik). Nachteil hierbei ist jedoch die geringe Bruchfestigkeit und die im Vergleich zu Borosilikatglas etwas stärkere Abgabe von SiO_2 . [15]

Metalle

Beim Einsatz von Metallen als Tiegelmateriale ist neben der chemischen Beständigkeit vor allem der Schmelzpunkt ausschlaggebend. Dabei spielt Platin mit einem Schmelzpunkt von 1.760 °C die größte Rolle, da es gegen alle gebräuchlichen Säuren, auch einschließlich der Flusssäure und Alkalischmelzen (z.B. Alkalicarbonaten, -fluoriden, -boraten usw.) beständig ist. Lediglich konzentrierte Phosphorsäure greift das Material bei hohen Temperaturen an, bei HCl/HNO_3 -Mischungen löst es sich auf. Zu beachten ist ebenfalls, dass Platingeräte und -gefäße bei Kontakt mit zahlreichen Metallen (z.B. Hg, Pb, Sn oder Au) unter Bildung von leichtschmelzenden Legierungen zerstört werden können. Dasselbe gilt für einige Nichtmetalle wie beispielsweise Se, Te, B, oder As, wobei v.a. Schwefel, Kohlenstoff und Phosphor zu Schäden des Materials führen können. Neben Platin werden auch weitere Metalle wie Nickel und Eisen als Tiegelmateriale eingesetzt. Diese finden u.a. Anwendung bei Schmelzen von Alkalihydroxiden und Na_2O_2 , da man in diesen Gefäßen auch mit stark alkalischen Lösungen arbeiten kann. Aufgrund seiner guten Beständigkeit gegen konzentrierte Salpetersäure und Salzsäure, 50 %ige Schwefelsäure und 60 %ige Phosphorsäure bis zu Temperaturen von 100 °C kann auch Zirkonium als Behältermateriale verwendet werden. [15]

Oxide

Im Handel ist eine Vielzahl von Oxiden (z.B. ZrO_2 , BeO , MgO) verfügbar, jedoch hat sich nur das Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Tiegelmateriale in der analytischen Chemie aufgrund seiner recht guten Beständigkeit gegen Säuren und alkalischen Schmelzen bei nicht zu hohen Temperaturen durchgesetzt. Nachteil des Materials ist, dass es von Disulfatschmelzen stark angegriffen werden kann und die Tiegel sehr spröde und schwer sind. [15]

Glaskohlenstoff

Unter Glaskohlenstoff oder glasartigem Kohlenstoff wird eine glatte, graphitartige Substanz bezeichnet, die durch Glühen dreidimensional vernetzter Kunststoffe unter bestimmten Bedingungen hergestellt werden kann. Das Material kann sowohl in Form von Tiegeln und Bechern als auch Schälchen verarbeitet werden. Glaskohlenstoff ist gasdicht und bis zu sehr hohen Temperaturen ($> 2.500\text{ °C}$) formbeständig. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass das Material von Sauerstoff (ca. 450 °C), Wasser ($> 700\text{ °C}$) und Kohlendioxid ($> 800\text{ °C}$) angegriffen werden kann, weshalb in höheren Temperaturbereichen unter Schutzgas gearbeitet werden sollte. Weiters adsorbiert Glaskohlenstoff kaum Fremdstoffe, beinhaltet kaum anorganische Bestandteile und ist gegen alle gebräuchlichen Säuren beständig. Werden die Behältnisse zuvor mit HNO_3 ausgewaschen, kann das Material auch in der Spurenanalytik eingesetzt werden. Lediglich für Na_2O_2^- , Nitrat- und Chloratschmelzen ist die Substanz nicht geeignet. Weiterer Nachteil ist die geringe Bruchfestigkeit. [15]

Graphit

Aufgrund der Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff und Oxiden wird Graphit nur teilweise als Behältermaterial eingesetzt. Hauptanwendungsgebiet ist die Bestimmung von Oxidresten in Metallen, die bei hohen Temperaturen mit dem Tiegelmaterial selbst zu CO und Carbid reagieren sollen. Werden für die Analytik nicht zu hohe Temperaturen angewandt (< etwa 600 °C), kann das Material auch für alkalische, oxidierend wirkende Schmelzen eingesetzt werden. Der Vorteil von Graphit besteht vor allem darin, dass die Behältnisse durch Induktionsheizen schnell auf hohe Temperaturen erhitzt werden können und sie durch manche Schmelzen nicht benetzt werden. Diese können so nach dem Schmelzvorgang einfach aus den Tiegeln abgegossen werden. [15]

Hochpolymere Kunststoffe

Auch im Bereich der Kunststoffe ist eine Vielzahl unterschiedlichster Stoffe im Handel erhältlich. Dabei haben sich jedoch Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polytetrafluorethylen (PTFE) für Anwendungen in der analytischen Chemie durchgesetzt. PE wird von organischen Lösungsmitteln angegriffen, ist aber gegen fast alle Säuren (außer konzentrierter HNO₃ und Eisessig) beständig. Bei höheren Temperaturen kann das Material jedoch nicht eingesetzt werden, da es ab ca. 100 °C zum Erweichen neigt und die Geräte und Gefäße so ihre Form verlieren würden. Weiters ist PE sehr durchlässig für Gase wie Cl₂, NH₃ und H₂S, wobei die in die Wandung eingetretenen Gase nicht nur hindurch, sondern auch wieder zurückdiffundieren können, was zu einer Verunreinigung späterer Füllungen führen kann. PP besitzt grundsätzlich die gleichen Eigenschaften wie PE, weist jedoch eine höhere Temperaturbeständigkeit bis etwa 120 - 130 °C auf. Nachteilig ist die hohe Adsorption von anorganischen Ionen. PTFE zeigt eine im Vergleich zu PE und PP wesentlich geringere Gasdurchlässigkeit und ist gegen sämtliche organische und anorganische Reagenzien (außer F₂, ClF₃, reaktive Fluorverbindungen und geschmolzene Alkalimetalle) beständig. Vorteil hierbei ist aber vor allem die hohe Temperaturbeständigkeit des Materials. Eine Zersetzung tritt erst bei ca. 300 °C auf, das Material beginnt seine Form jedoch bereits bei 170 - 180 °C zu verlieren. Dieses Verhalten kann aber durch Einpassung in Behälter aus Metall oder Keramik verbessert werden, sodass das Material bis zu Temperaturen von 220 °C verwendet werden kann. Der Nachteil dieses Materials besteht, neben der dennoch gegebenen Gasdurchlässigkeit, in einer geringen Wärmeleitfähigkeit, was Eindampfprozesse verzögert. [15]

3.2.4.2 Säureaufschluss

Da in der vorliegenden Masterarbeit der Säureaufschluss als Vorbereitung zur Analyse der mit LiFePO_4 beschichteten Kathode verwendet wurde, soll in diesem Kapitel näher auf diese Aufschlussmethode und auf die dafür verwendeten Säuren und deren Eigenschaften eingegangen werden.

Wie der Name vermuten lässt, wird bei einem Säureaufschluss versucht, die feste Probe durch Einsatz von Säuren in die gelöste Phase zu überführen. Die Auswahl der Säuren ist dabei abhängig von der Zusammensetzung der Probe selbst und den zu analysierenden Stoffen bzw. Bestandteilen der Probe. So können beispielsweise Schlacken gut mit Phosphorsäure aufgeschlossen werden [15]. Soll jedoch auch der Phosphoranteil der Probe bestimmt werden, wird dies durch den Einsatz von Phosphorsäure unmöglich gemacht. Allgemein kann angemerkt werden, dass die Aufschlussqualität vorwiegend abhängig ist von: [16]

- Chemie der Abbaureaktion (eingesetzte Säure bzw. Gemisch, Konzentration),
- Probeneinwaage,
- Probenmaterial (organisch, anorganisch, Korngröße etc.),
- Temperatur und Druck während des Aufschlusses,
- Aufschlussdauer und
- verwendetes Gefäßmaterial und verwendeter Gerätetyp.

Um festzustellen, welche Bedingungen sich besonders gut für den Aufschluss von mit LiFePO_4 beschichteten Kathoden eignen, wurden unterschiedliche Säuren bzw. Säuregemische herangezogen und in Hinblick auf ihre Wiederfindungsraten (Li, Fe, P und Al) bewertet:

- Salzsäure,
- Salpetersäure,
- Schwefelsäure,
- Wasserstoffperoxid,
- Phosphorsäure und
- Flusssäure.

Die Säuregemische bestehen dabei aus unterschiedlichen Zusammensetzungen der oben genannten Säuren. Die genaue Vorgehensweise der Versuche, sowie die Ergebnisse werden in Kapitel 5 genauer erläutert.

Aufschluss mit Salzsäure HCl

Salzsäure ist eine farblose bis gelblich, stechend riechende und stark ätzende Flüssigkeit, die in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist [17]. Die im Handel erhältlichen, konzentrierten Salzsäuren enthalten dabei meist zwischen 36 und 38 Gew.-% HCl. Bei der Arbeit mit Salzsäure bzw. salzsauren Lösungen unter normalen Bedingungen werden hauptsächlich Geräte und Gefäße aus Glas, Porzellan, Kunststoff, Quarz oder Platin verwendet. Glas und Porzellan werden dabei von der Säure so wenig angegriffen, dass der Anteil der gelösten Behälterbestandteile vernachlässigt werden kann. [15]

Salzsäure ist eine nicht oxidierende Säure und kann daher nur als Oxidationsmittel für unedle Metalle (z.B. Aluminium, Lithium) wirken. Weiters ist sie für organische Substanzen nur in geringerem Umfang einsetzbar [16]. Wässrige Salzsäure kann u.a. zahlreiche Carbonate, Hydroxide, Oxide, Phosphate, einige oxidische Mineralien, verschiedene Sulfide und Borate zersetzen und bildet in wässrigen Lösungen mit vielen Ionen Komplexe (vorwiegend Metallionen wie Pd, Fe, Ni), die dadurch in Lösung gehalten werden. Komplexe des Fe(III) entstehen dabei jedoch erst bei sehr hohen HCl-Konzentrationen. Auch Silikate können mit Salzsäure schwer bzw. praktisch nicht unter gewöhnlichen Bedingungen gelöst werden. Durch Erhitzen auf höhere Temperaturen und Erhöhung des Druckes lassen sich aber auch viele dieser schwerlöslichen Verbindungen zersetzen. So kann die lösende Wirkung der Salzsäure beispielsweise auch durch Zugabe von Komplexbildnern (z.B. Weinsäure, Borsäure oder Zitronensäure) gesteigert werden. [15]

Beim Lösen mit Salzsäure ist teilweise mit erheblichen Verlusten zu rechnen. Aus wässrigen Salzsäurelösungen verflüchtigen sich v.a. Chloride (z.B. des As(III), Sb(III)) und auch leichtflüchtige Substanzen wie Hg(II) oder Sn(IV). Auch leichtflüchtige Säuren wie HI oder HNO₃ können bei Erhitzung von salzsauren Lösungen verloren gehen. [15]

Aufschluss mit Salpetersäure HNO₃

Salpetersäure ist eine stechend riechende, stark saure Flüssigkeit, deren Farbe je nach Konzentration von farblos bis gelb oder rötlich (unter Lichteinwirkung) variieren kann [17]. In der analytischen Chemie wird Salpetersäure in großem Ausmaß zum Oxidieren von organischen und anorganischen Stoffen eingesetzt. Sie kann sowohl alleine oder in Mischungen mit anderen Säuren verwendet werden. Salpetersäure allein besitzt bereits ein hohes Oxidationspotential [16], durch Zusätze anderer Säuren können die Oxidationsreaktionen beispielsweise durch Komplexbildung (z.B. HF oder HCl) oder Erhöhung der Siedetemperatur (z.B. H₃PO₃ oder H₂SO₄) jedoch noch beschleunigt werden. Weiters kann die Säure in jedem Verhältnis mit Wasser gemischt werden. In der Praxis wird die Säure in drei Konzentrationsstufen hergestellt. Salpetersäure mit einem Gehalt von ca. 65 - 69 % HNO₃ wird als konzentrierte Säure, Säure mit mehr als 69 % als rauchende und Säure mit 98 bis 99 % HNO₃ als hochkonzentrierte Säure bezeichnet. [15] Beim Aufschluss von anorganischen Materialien werden v.a. Metalle und Legierungen von der Salpetersäure zu leichtlöslichen Nitraten oxidiert. Da HNO₃ eine nicht komplexierende Säure ist, können dabei jedoch Minderbefunde wie z.B. bei der Analyse von Eisen, entstehen [16]. Nicht angegriffen werden Gold und Platin. Aufgrund der Ausbildung einer oxidischen Schutzschicht werden ebenfalls Stoffe wie Al, Cr oder In nur sehr langsam angegriffen und sind in HNO₃ praktisch unlöslich. Weiters kann die Säure zum Lösen von vielen Sulfiden angewendet werden, wobei hier bemerkt werden muss, dass es neben der Oxidation auch zu einer doppelten Umsetzung unter Bildung von H₂S kommen kann. [15]

Aufschluss mit Schwefelsäure H₂SO₄

Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose, wenig flüchtige Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnis mit Wasser gemischt werden kann [17]. Im Handel ist sie meist als 98 %ige Säure (konzentrierte Säure) erhältlich. In verdünnten wässrigen Lösungen wirkt sie nicht oxidierend und eignet sich nur zum Lösen von unedlen Metallen unter Ausbildung von H₂. Konzentrierte Säure (oxidierende Säure) kann jedoch bei erhöhter Temperatur viele Substanzen unter Bildung von S, SO₂ und/oder H₂S oxidieren. Sie findet vor allem beim Aufschluss von organischen Bestandteilen Anwendung, wird aber auch als Zusatz beim Lösen von Metalllegierungen eingesetzt. Die sich beim Aufschluss bildenden anorganischen Salze der Schwefelsäure sind großteils leicht löslich. Für Stoffe, die schwerlösliche Sulfate bilden (z.B. BaSO₄, PbSO₄ und SrSO₄), treten beim Aufschluss mit Schwefelsäure Verluste bei der Analyse auf. Als Gefäßmaterial können Glas, Quarz, Porzellan oder Platin eingesetzt werden, da diese gegen Schwefelsäure jedweder Konzentration praktisch resistent sind. In der anorganischen Chemie wird sie oft zum Lösen von Oxiden, Hydroxiden, sulfidischen Erzen, Carbonaten, Phosphaten [17] oder vielen anderen Verbindungen verwendet. [15]

Aufschluss mit Wasserstoffperoxid H₂O₂

Wasserstoffperoxid ist eine farblose, fast geruchlose und sehr reaktionsfähige, oxidierende Flüssigkeit [17], welche in der Vergangenheit hauptsächlich zum Aufschluss von Sulfiden verwendet wurde. Heutzutage werden damit jedoch beispielsweise auch Metalle wie Molybdän oder Wolfram oxidiert und aufgelöst. Es dient vorwiegend zum Anheben des Oxidationspotentials der eingesetzten Säuremischung, wobei keine weiteren Matrixelemente eingebracht werden [16]. Die Substanz wirkt dabei gleichzeitig als Oxidationsmittel und Komplexbildner. Zu bemerken ist hierbei, dass es bei sehr feinen aufzuschließenden Materialien (geringe Korngröße) zu heftigen Reaktionen kommen kann, weshalb man in diesen Fällen meist verdünnte H₂O₂-Lösungen verwenden sollte. Weiters ist H₂O₂ selbst nicht sehr stabil und zerfällt in Wasser und Sauerstoff. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist dabei bei Lösungen niedriger Konzentration vernachlässigbar, bei höheren Konzentrationen muss aber darauf geachtet werden, dass die Lösung in Behältnissen aufbewahrt wird, welche ein Entweichen des sich bildenden Sauerstoffes ermöglichen. [15]

Die oxidierende Wirkung steigt bei H₂O₂ mit der Säurekonzentration der Lösung an. Besonders ausgeprägt ist dies in konzentrierter H₂SO₄, was auf die Bildung von Peroxomonoschwefelsäure (H₂SO₅) zurückgeführt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch in alkalischen Lösungen trotz des unedleren Redoxpotentials oft größer als in saurer Umgebung. Wasserstoffperoxid kann in jedem Verhältnis mit Wasser gemischt werden, wobei es im Handel v.a. als wässrige Lösung mit ca. 30 Gew.-% H₂O₂ in hoher Reinheit verfügbar ist. Die Lösung ist dabei frei von Schwermetallspuren, enthält aber oft Spuren von Phosphat, welches als Stabilisator eingesetzt wird. H₂O₂ zersetzt sich in Gegenwart von katalytisch wirkenden Schwermetallionen wie Fe²⁺ oder Cu²⁺, von fein verteilten Edelmetallen oder verschiedenen Oxiden. Dieser katalytische Effekt kann aber für die Beschleunigung von Aufschlüssen eingesetzt werden. [15]

Aufschluss mit Phosphorsäure H_3PO_4

Phosphorsäure ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, die in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist [17]. Im Handel ist sie meist als ca. 85, 89 oder 98 %ige Säure erhältlich. Als Gefäßmaterial können bei nicht zu hohen Temperaturen und Konzentrationen Glas- oder Quarzgefäße eingesetzt werden, wobei Glas ab Temperaturen von ca. 300 °C angeätzt wird. Die Phosphorsäure wird im Gemisch mit anderen Säuren zum Lösen von Al-haltigen Schlacken oder Eisenlegierungen und konzentriert zum Aufschluss von Chromerzen, Eisenerzen oder anderen Schlacken verwendet. Sie wird in der analytischen Chemie jedoch nur teilweise eingesetzt, da die bei der Reaktion entstehenden Phosphationen bei der weiteren Verarbeitung bzw. Analyse Störungen verursachen können. [15]

Aufschluss mit Flusssäure (HF)

Flusssäure (oxidierende Säure) ist ein farbloser, starker Komplexbildner und in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar [16] [17]. Die im Handel erhältlichen Säuren liegen dabei meist als wässrige Lösungen mit 38 - 40 Gew.-% HF oder mit ca. 48 Gew.-% HF vor. Als Gefäßmaterial wird bei Einsatz von HF häufig Platin eingesetzt, da dieses auch in der Wärme nur wenig angegriffen wird. Auch Gefäße aus Glaskohlenstoff, PTFE oder anderen Kunststoffen sind geeignet, wobei hier die begrenzte Temperaturbeständigkeit beachtet werden muss. Flusssäure wird für Aufschlüsse selten konzentriert, sondern überwiegend in wässrigen Lösungen verwendet. Nach dem Aufschluss kann entweder mit der flusssäuren Lösung weitergearbeitet werden, oder das Fluoridion durch Abrauchen unter Einsatz einer schwerflüchtigen Säure (z.B. Borsäure) komplexiert und so gebunden werden. Flusssäure allein wirkt oft schneller als Gemische von HF mit anderen Säuren, allerdings können beispielsweise Schlacken oder Erze sehr gut mit Mischungen aus HF und HCl oder H_2SO_4 aufgeschlossen werden. Vielseitig anwendbar ist der Flusssäureaufschluss bei erhöhter Temperatur (200 - 250 °C) und erhöhtem Druck, da unter diesen Bedingungen nur wenige Substanzen resistent sind. [15]

Aufschluss mit Säuregemischen

Im Folgenden wird kurz auf einige Säuregemische eingegangen.

Mischung aus HNO_3 und HF

Mit Mischungen aus HNO_3 und HF lassen sich zahlreiche, schwer angreifbare Metalle und Legierungen zersetzen. Zu beachten ist hierbei, dass die Reaktion oft heftig verlaufen kann, weswegen die Probe zuerst mit HF versetzt und erst dann HNO_3 langsam (wenn nötig tröpfchenweise) zugefügt werden sollte. Als Gefäßmaterial eignen sich vor allem Platin, PE, PP und PTFE. Ist der HF-Anteil im Gemisch und die Aufschlussdauer gering, können auch Quarz- oder Glasgefäße verwendet werden. [15]

Mischung aus HNO_3 und HCl bzw. HNO_3 , HCl und HF

Die Mischung aus HNO_3 und HCl wird gemeinhin als Königswasser bezeichnet, welches stark oxidierend wirkt. Dabei liegt HNO_3 zu einem Teil und HCl zu drei Teilen vor. Die Wirksamkeit des Königswassers wird dabei nicht auf die Säuren selbst zurückgeführt,

sondern auf die Reaktionsprodukte naszierendes Chlor und Nitrosylchlorid, die bei einer Mischung der Substanzen entstehen, und die die Löslichkeit von Edelmetallen erhöhen. Es vermag daher sogar Metalle wie Gold, Platin oder Palladium zu oxidieren.

Aufgrund des schnellen Reaktionsverlaufs wird Königswasser weiters zum Lösen von anderen Metallen und Legierungen verwendet. Auch Eisen- oder Vanadiumerze und Rohphosphate können durch Einsatz von Königswasser in die gelöste Phase überführt werden. Zum Lösen von Metallen, Legierungen oder Erzen können auch von der Zusammensetzung des Königswasser abweichende Gemische aus HNO_3 und HCl eingesetzt werden. Eine Mischung aus beispielsweise 3 Teilen HNO_3 und einem Teil HCl wird dabei als umgekehrter Königswasseraufschluss bezeichnet. Wird dem Gemisch noch Flusssäure beigemischt, kann die Wirksamkeit des Aufschlusses erweitert werden. [15]

Mischung aus H_2SO_4 und HNO_3

In der anorganischen Analyse werden Mischungen aus Salpeter- und Schwefelsäure (Nitriersäure) häufig zum Zersetzen von Metallen und Legierungen, z.B. von Zirkonium, Zinn oder Stahl, verwendet. Zum Lösen von Stahlproben eignen sich dabei vor allem Mischungen aus H_2SO_4 , HNO_3 und HCl bzw. HNO_3 , H_2SO_4 und H_3PO_4 . [15]

3.2.5 Beschleunigen von Aufschlüssen durch Mikrowellen

Eine der zur Beschleunigung der oben genannten Aufschlüsse am häufigsten eingesetzten Methoden ist die Erhitzung der zu untersuchenden Substanz mittels Mikrowellen. Mikrowellen sind elektromagnetische Schwingungen, die im Bereich von 300 bis 300.000 MHz liegen können. Bei analytischen Anwendungen werden meist Frequenzen von ca. 2.450 MHz eingesetzt. Der Vorteil liegt hierbei darin, dass mikrowellenabsorbierende Flüssigkeiten sehr schnell erhitzt werden können, da die Wärme nicht durch Konvektion über die Gefäßwand, sondern direkt im Aufschlussgut erzeugt wird. Die Aufschlussdauer kann so um einen Faktor vier bis fünf abgekürzt werden. [15]

Wichtig beim Einsatz von Mikrowellen ist die Auswahl der Gefäßmaterialien. Wie auch bei elektromagnetischer Strahlung anderer Wellenlänge, wird die Mikrowellenstrahlung von einigen Materialien reflektiert, hindurch gelassen oder absorbiert. Metalle reflektieren sie beispielsweise nahezu vollständig, während Glas, Porzellan, Quarz oder Kunststoffe weitgehend transparent sind. Flüssigkeiten mit hohem Dipolmoment wie Wasser oder wässrige Lösungen von Säuren können die Strahlung stark absorbieren. [15]

Mikrowellen werden häufig zum Erhitzen von wässrigen Lösungen und Lösungsgemischen in offenen oder geschlossenen Gefäßen oder zum kontinuierlichen Erhitzen von fließenden Lösungen eingesetzt. Bei der offenen Arbeitsweise erfolgt der Aufschluss der Probe in einem Becherglas oder Erlenmeyer-Kolben in einem Mikrowellenofen. Hierbei können jedoch korrodierende Säuredämpfe entstehen (bei Säureaufschluss), sodass der Ofen mit säurefester Folie ausgekleidet und mit einem Abzug ausgestattet sein sollte. Enthalten die zu untersuchenden Proben leicht flüchtige Bestandteile oder soll der Aufschluss bei Temperaturen über dem Siedepunkt der Lösung erfolgen, werden verschließbare

Druckgefäße aus mikrowellentransparentem Kunststoff verwendet. Metallgefäße können in diesem Fall nicht eingesetzt werden, da Metalle für die Strahlung undurchlässig sind. [15]

Zu bemerken ist, dass Mikrowellen nur die Aufschlussdauer verkürzen können, jedoch wenig Einfluss auf die Vollständigkeit des Aufschlusses haben. Diese hängt vermehrt von den eingesetzten Reagenzien und der Höhe bzw. Dauer der Erhitzung ab und weniger davon, wie die Wärme erzeugt wird. [15]

3.3 Fehlerquellen beim Lösen und Aufschließen

Wegen der meist hohen Mengen an Aufschlussreagenzien und der eingestellten extremen Bedingungen, ist bei Löse- und Aufschlussvorgängen auf mögliche Fehlerquellen zu achten. Einerseits kann es zu Verlusten an Probenmaterial kommen und andererseits können Verunreinigungen durch Reagenzien, Atmosphäre oder die eingesetzten Gefäße verfälschte Ergebnisse verursachen. Weiters können Verunreinigungen bei der Probenahme selbst oder bei der Aufbereitung des Materials zu falschen Ergebnissen führen. [15]

3.3.1 Verluste durch Verspritzen und Verstäuben

Beim Aufschluss unter Gasentwicklung und bei Erhitzung zum Sieden werden kleine Teile der Flüssigkeit durch das Zerplatzen der entstehenden Gasbläschen verspritzt und durch den Gasstrom aus dem Gefäß getragen. Diese Verluste betragen erfahrungsgemäß zwischen 0,01 und 0,2 % der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge. Dies kann jedoch durch Einsatz von speziellen Aufsätzen auf die Gefäße bzw. Leitung der entstehenden Gase und Dämpfe durch einen mit Wasser gekühlten Ansatz vermindert bzw. verhindert werden. Durch Verwendung von Rührern, Siedesteinchen oder -stäbchen können zusätzlich auch Fehler, welche durch Siedeverzüge beim Kochen und Eindampfen entstehen, verhindert werden. Eine weitere zu berücksichtigende Fehlerquelle tritt auf, wenn Salze beim Eindampfen von Lösungen an der Tiegelwand hoch über den Gefäßrand kriechen. Dies kann durch möglichst gleichmäßiges Erhitzen jedoch eingeschränkt werden. [15]

3.3.2 Verluste durch Verflüchtigung

Bei Aufschlüssen von anorganischen Stoffen können neben leichtflüchtigen Säuren und Säureanhydriden (z.B. CO_2 , HCN) auch verschiedene weitere Verbindungen teilweise oder ganz durch Verflüchtigung verloren gehen. Quecksilber verdampft bereits bei offenem Stehenlassen in sauren Lösungen teilweise. Beim Eindampfen mit salzsauren Lösungen verliert man, wie bereits erwähnt, Stoffe wie Hg(II) , As(III) oder Sn(IV) . Auch beim Einsatz von flusssäuren Lösungen verliert man z.B. B, Si oder As und andere Elemente vollständig bzw. teilweise. Diese Verluste können aber durch verschiedene Maßnahmen vermindert werden. In manchen Fällen reicht es aus, den für den Aufschluss verwendeten Kolben mit einem Rückflusskühler zu verbinden. Durch diesen werden die verdampften Bestandteile wieder rückkondensiert und in den ursprünglichen Probenstrom rückgeführt. So kann auch das Volumen der Flüssigkeit annähernd konstant gehalten und Eintrocknen verhindert werden. Weitere Möglichkeiten wären die Verwendung von speziellen Aufsätzen, welche ein Reservoir zwischen Kolben und Kühler besitzen, oder Absorptionsvorrichtungen, welche die

entstehenden Gase auffangen. Diese Maßnahmen sind meist recht wirksam, bieten jedoch keine 100 %ige Sicherheit gegen Verlust. Vor allem bei starker Gasentwicklung während des Aufschlussvorganges reichen Rückflusskühler oder Auffangvorrichtungen nicht aus und flüchtige Bestandteile gehen verloren. Zuverlässig kann diese Fehlerquelle nur durch Einsatz von abgeschlossenen Systemen vermieden werden. [15]

3.3.3 Verluste durch Adsorption

Werden stark verdünnte Lösungen länger stehen gelassen, kann eine Verminderung der Konzentration beobachtet werden, was im Allgemeinen als „Taubwerden“ bezeichnet wird. Dabei können Bestandteile der Probe am Gefäßmaterial adsorbiert oder durch Ionenaustausch- und Fällungsreaktionen umgewandelt werden. Auf Metallen befindet sich weiters auch eine Schicht aus Oxiden, Hydroxiden oder Sulfiden, an der ebenfalls Reaktionen stattfinden können. Bei Kunststoffgefäßen treten neben den bereits erwähnten Vorgängen auch Reduktion, Diffusion in das Behältermaterial und chemische Reaktionen mit restlichen Doppelbindungen einzeln oder in Kombination auf. Besonders ungünstig ist dabei die Diffusion von Verbindungen in die Behälterwand. Diese in die Behälterwand diffundierten Stoffe können bei erneutem Gebrauch des Gefäßes wieder an die nächste Probe abgegeben werden, was v.a. in der Spurenanalytik zu Problemen führen kann. [15]

Bei konzentrierten Lösungen ist der Effekt des „Taubwerdens“ vernachlässigbar, ist aber bei Lösungen mit Konzentrationen von ca. 10 bis 1 µg/ml oder weniger störend, da dann ein großer Prozentsatz des Gelösten aus der Flüssigkeit verloren gehen kann. Durch sorgfältiges Reinigen der verwendeten Gefäße kann die Adsorption deutlich verringert werden. So adsorbieren Glasflächen beispielsweise geringer, wenn die Fettschicht entfernt wird. Weiters kann die Adsorption von anorganischen Kationen an Glas oder Quarzglas durch Ansäuern der Lösung verhindert werden. Anionen werden im Normalfall nur sehr geringfügig adsorbiert, sodass dadurch selbst bei Spurenanalysen keine Störungen auftreten. Einmal adsorbierte Ionen können in der Regel nicht durch Wasser aus der Behälterwand wieder in Lösung gebracht werden, sehr wohl aber, wenn sie durch andere Ionen wie H^+ oder OH^- verdrängt werden. Daher sollte man hierbei Gefäße mit möglichst kleinen Oberflächen verwenden und versuchen, die Behälter im Laufe der Analyse so wenig wie möglich zu wechseln. [15]

Das wirksamste Verfahren, um diese Art der Fehlerquelle zu vermeiden, ist jedoch das Ansäuern der Probenlösung. Ferner sollte das Gefäßmaterial in Abhängigkeit auf die zu untersuchenden Stoffe ausgewählt und vorgereinigt werden. [15]

3.3.4 Verfälschte Ergebnisse durch Blindwerte

Unter dem Blindwert wird jener Messwert verstanden, den das Messgerät anzeigt, wenn die zu analysierende Messgröße nicht in der Flüssigkeit vorhanden ist. Der Blindwert sollte eigentlich einen Wert von Null ergeben, aufgrund von Fehlern (z.B. Einfluss der Probe, des Geräts etc.) weicht dieser jedoch meist leicht davon ab. Vor der Analyse muss daher der Blindwert bestimmt werden, welcher dann von den Messgrößen der eigentlichen Proben abgezogen werden kann.

Blindwerte können dabei unterschiedliche Ursachen haben. Einerseits können Reagenzien und Lösungsmittel oder die Behälterwand verunreinigt sein und andererseits können Störungen in der Atmosphäre (z.B. Staub) zu Fehlern führen. Vor allem beim Einsatz von Säuren zum Lösen oder Aufschließen von Proben können aufgrund der großen Überschussmengen Blindwerte auftreten. [15]

4 Analysemethoden

Im Anschluss an den Probenaufschluss folgt die Analyse der zu untersuchenden Bestandteile des Materials. Im Zuge dieser Masterarbeit wurden für die Bestimmung des Lithiums, Eisens und Aluminiums die AAS (Atomabsorptionsspektrometrie) und für die Analyse des Phosphoranteils die ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma) angewendet. Da festgestellt werden konnte, dass sich neben dem LiFePO_4 auch noch andere Bestandteile im Aktivmaterial der Kathode befinden, wurde ebenfalls der gesamte Kohlenstoffgehalt der Proben durch TC-Messung ermittelt. Zum besseren Verständnis werden die Funktionsweisen dieser Messmethoden im folgenden Kapitel näher beschrieben.

4.1 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Das Prinzip der AAS beruht auf der Beobachtung, dass das Sonnenlicht durch Einsatz eines Prismas in verschiedene Farben aufgetrennt werden kann. Im Jahr 1802 wurden die schwarzen Linien des Sonnenspektrums entdeckt, welche auf Absorptionsvorgänge in der Sonnenatmosphäre zurückgeführt werden konnten und die später genauer erfasst wurden. Die am stärksten ausgebildeten Linien wurden dabei mit Großbuchstaben bezeichnet, wobei am roten Ende mit A begonnen wurden (vgl. Abbildung 8). Die Richtigkeit dieser Annahmen konnte 1860 durch Kirchhoff und Bunsen bewiesen werden. Sie haben nachgewiesen, dass die typische gelbe Linie, welche von Natriumsalzen in einer Flamme emittiert wird (vgl. b in Abbildung 8), an der gleichen Stelle des Spektrums liegt, wie die schwarze D-Linie des Sonnenspektrums (vgl. a in Abbildung 8). Der Zusammenhang zwischen Emission und Absorption stellte Kirchhoff durch Formulierung eines allgemein gültigen Gesetzes her, in dem jeder Stoff Strahlung der Wellenlänge absorbieren kann, die er auch selbst aussendet. Dies wurde um 1900 von Max Planck im Gesetz der quantenhaften Absorption und Emission von Strahlung festgehalten, nach dem ein Atom nur Strahlung einer gewissen Wellenlänge λ oder Frequenz ν (d.h. nur bestimmte Energiebeträge ε) absorbieren bzw. emittieren kann: [18], [19]

$$\varepsilon = h * \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

h Plancksche Wirkungsquantum [$h = 6,626 * 10^{-34}$ Js]

ν Frequenz [Hz]

c..... Lichtgeschwindigkeit [m/s]

λ Wellenlänge [nm]

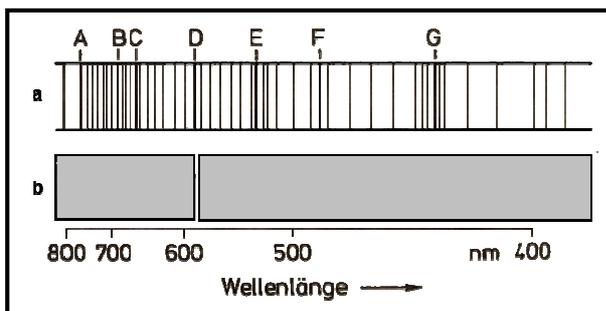
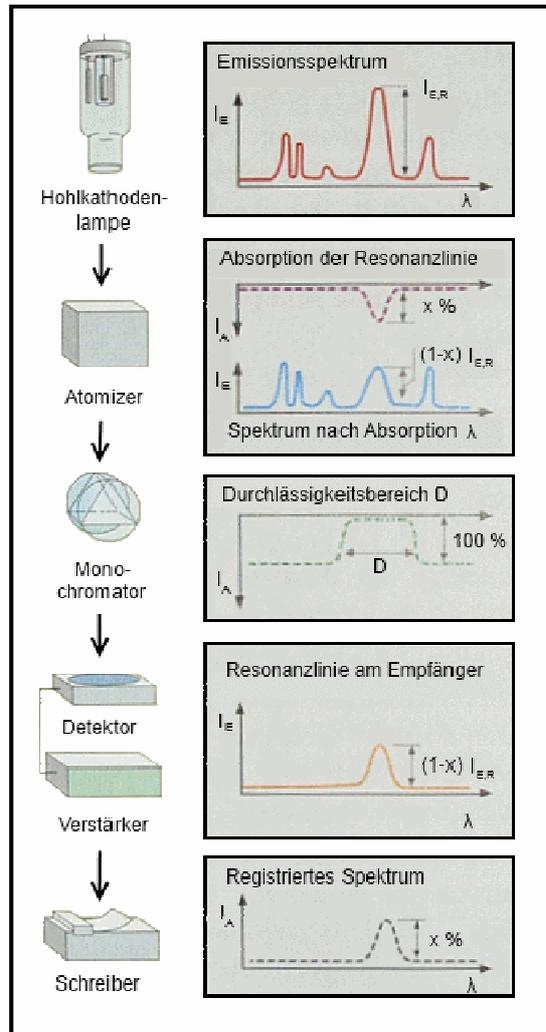


Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Emission und Absorption [18]

4.1.1 Funktionsprinzip

Grundlage der AAS bildet die so genannte Resonanzabsorption in Gasen. Wenn ein polychromatischer Lichtstrahl durch ein Gas im atomaren Zustand geschickt wird, wird davon Strahlung einer bestimmten Wellenlänge absorbiert. Das bedeutet, dass ein durch ein angeregtes Atom emittierter Lichtstrahl von einem nicht angeregten Atom desselben Elementes absorbiert werden kann.



Zur Erzeugung des Lichtstrahls wird dabei meist eine Hohlkathodenlampe verwendet, in welcher das zu analysierende Element als Kathode eingesetzt wird. So kann aufgrund der elektrischen Glimmentladung des Elements das spezifische Emissionsspektrum erzeugt werden. Im Strahlengang des Gerätes befindet sich im Atomizer (Atomisierungseinheit) die zu untersuchende Probe im Gaszustand, deren Atome den Lichtstrahl absorbieren können, wobei die Intensität des Primärlichtes geschwächt wird. Zur Erzielung einer möglichst hohen Empfindlichkeit - v.a. bei der Flammen-AAS - sollte ein möglichst langer Lichtweg durch die absorbierende Flamme vorhanden sein. Mit Hilfe des Monochromators wird nur die dem Element entsprechende Resonanzlinie betrachtet und die Schwächung dieser Linie vom Detektor registriert und in Form eines reziproken Spektrums ausgedruckt. Der eben beschriebene Vorgang wird zum besseren Verständnis in Abbildung 9 graphisch dargestellt. [20]

Abbildung 9: Messprinzip der AAS [20]

Die Intensität der Resonanzlinie steht dabei direkt in Zusammenhang mit der Zahl der von der Probe absorbierten Teilchen N entsprechend des Lambert-Beer'schen Gesetzes vgl. Gleichung 3. [20]

$$E(\lambda) = \epsilon_\lambda * c * d = \log \frac{I_0}{I} \tag{3}$$

E(λ)..... Extinktion

d..... Schichtdicke [m]

ϵ_λ spektraler Extinktionskoeffizient [l/(mol*m)]

I_0 Primärstrahlung [W/m²]

c..... Stoffmengenkonzentration der absorbierenden Substanz [mol/l]

I..... Intensität der durchgelassenen Strahlung [W/m²]

4.1.1.1 Strahlungsquelle

Als Strahlungsquellen können bei der AAS entweder Hohlkathodenlampen oder elektrodenlose Entladungslampen verwendet werden. [20]

Hohlkathodenlampen bestehen aus einem Glaszylinder mit eingeschmolzener Kathode und Anode, in dem sich Edelgas (Neon oder Argon) unter verringertem Druck von wenigen Millibar befindet (vgl. Abbildung 10, a). Die Kathode besteht dabei aus dem zu bestimmenden Material oder ist zumindest mit diesem gefüllt und ist zum Schutz mit einem Glaskolben umgeben. Für jedes Element gibt es daher bei der AAS eine spezielle Hohlkathodenlampe. Die Anode bildet ein starker Draht aus Nickel oder Wolfram. Um das Emissionsspektrum des betreffenden Elementes zu erzeugen, wird zwischen den Elektroden eine Spannung von einigen 100 Volt angeschlossen. Durch den Strom positiver Gasionen, welcher auf die Kathodenoberfläche auftrifft, werden Metallatome herausgeschlagen und zur Strahlung angeregt. [18], [20]

Bei elektrodenlosen Entladungslampen sind einige Milligramm des zu bestimmenden Elementes unter geringem Argondruck in einer Kugel aus Quarz eingeschmolzen (vgl. Abbildung 10, b). Die Anregung der Atome erfolgt in diesem Fall über eine Spule des Hochfrequenzgenerators mit einigen Watt. Diese Art der Strahlungsquelle wird hauptsächlich bei leicht verdampfenden Elementen eingesetzt, da diese eine um den Faktor 100 intensivere Strahlungsemission erzeugen kann. [18], [20] In beiden Fällen, sowohl bei der Hohlkathodenlampe als auch bei der elektrodenlosen Entladungslampe, kann immer nur ein Element bestimmt werden, nämlich jenes, aus dem die Kathode hergestellt bzw. mit dem die Lampe gefüllt ist. [20]

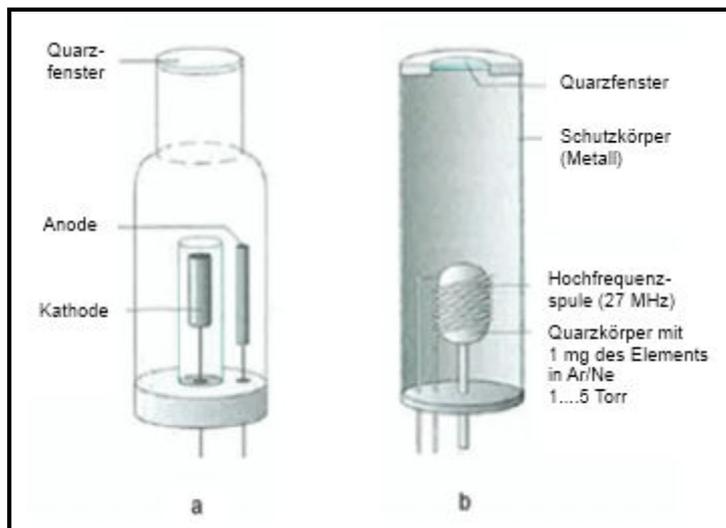


Abbildung 10: a) Hohlkathodenlampe (HKL), b) elektrodenlose Entladungslampe [20]

4.1.1.2 Atomisierungsverfahren

Als Atomisierungseinrichtung können in der AAS Graphitrohröfen, beheizte Quarzküvetten oder Flammen eingesetzt werden. Bei der Flammentechnik hat die Flamme dabei die Aufgabe, die zu analysierende Probe zu verdampfen und thermisch zu zersetzen. Hierzu wird die Lösung des Analyten mittels eines speziellen Zerstäubers in eine Mischkammer versprüht und anschließend in die Brennkammer geführt (vgl. Abbildung 11). Größere Tröpfchen werden dabei zuvor als Kondensat abgeschieden. In der Brennkammer wird die fein zerstäubte Probe mit dem Brenngas (z.B. Acetylen) und einem Oxidans (z.B. Luft) vermischt und in die Flamme geleitet. Dort erfolgt zuerst die Verdampfung des Lösungsmittels (Wasser) und zurück bleiben feste Teilchen im Gasstrom. Diese werden anschließend durch die hohen Flammentemperaturen geschmolzen, verdampft und schließlich dissoziiert. [18], [20]

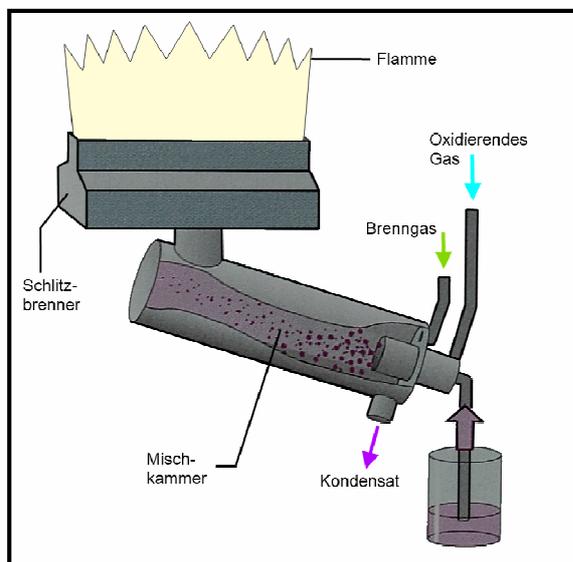


Abbildung 11: Aufbau eines Mischkammerbrenners der Flammen-AAS [20]

Die Aufgabe der Atomisierung besteht daher darin, einen möglichst großen Anteil des zu bestimmenden Elementes in den atomaren Zustand zu bringen und möglichst wenig angeregte und ionisierte Atome zu erzeugen. [20]

4.1.1.3 Wellenlängenselektion

Zur Auswahl und Abtrennung der Wellenlänge bzw. Resonanzlinie des Analyten von allen anderen Emissionslinien aus der Strahlungsquelle werden in der AAS Gittermonochromatoren eingesetzt. Dabei wird die eintretende Strahlung an ein Reflexionsgitter geleitet und die für die Analyse nicht interessanten Spektralanteile durch einen Austrittsspalt ausgeblendet. Atomabsorptionsspektrometer sind als Einkanalsspektrometer (sequentielle Analysegeräte) ausgelegt, was bedeutet, dass immer ein Element nach dem anderen bestimmt werden muss, wobei die Strahler ausgetauscht und die Messbedingungen neu eingestellt werden müssen. [18]

4.1.2 Störungen

In der AAS wird grundsätzlich zwischen spektralen und nicht spektralen Störungen unterschieden. Die am häufigsten auftretende spektrale Störung ist die Untergrundabsorption. Diese entsteht aufgrund von Absorption des Lichtstrahls durch Moleküle gasförmiger Stoffe oder durch Strahlungsstreuung an Partikeln. Werden in dem Atomisator hohe Konzentrationen an Begleitsubstanzen aufgegeben, können diese nicht immer vollständig verdampft und in Atome dissoziiert werden, und führen so zu der zuvor erwähnten Strahlungsstreuung, die nicht von der Strahlungsabsorption durch Atome unterschieden werden kann. Auch Moleküle gasförmiger Stoffe können Strahlung absorbieren und werden zum Ergebnis der Atomabsorption addiert, wenn diese im gleichen Wellenbereich erfolgt. Weiters können auch Überlappungen von Atomlinien verschiedener Elemente wie Al und V oder Hg und Co auftreten und das Ergebnis verfälschen. [18], [20]

Bei nichtspektralen Störungen kommt es zu einer Veränderung der Atomanzahl des Analyten im Absorptionsvolumen. Die Art und das Ausmaß der Interferenz sind dabei abhängig von der eingesetzten Atomisierungseinrichtung (Flammenraum, Graphitrohr, Quarzküvette). In dieser Kategorie wird zwischen Transport-, Verdampfungs- und Gasphaseninterferenzen unterschieden. Unter dem Begriff Transportinterferenzen werden alle Effekte verstanden, die die Wirksamkeit der Überführung der Probe- bzw. Analytlösung in die Flamme beeinflussen können. Diese Art der Störung tritt in der Flammen-AAS hauptsächlich durch den Einsatz von Zerstäubern und Mischkammerbrennern auf, wenn die Überführung durch unterschiedliche Viskositäten oder stark schwankenden Zusammensetzungen der Proben verändert wird. Dies kann so zu Fehlmessungen führen. Die Transportstörungen können jedoch durch Anwendung des Standardadditionsverfahrens (vgl. Kapitel 4.5.2) beseitigt werden. Als Verdampfungsstörungen werden alle Einflussfaktoren zusammengefasst, die den Übergang des Analyten von der kondensierten in die Gasphase erschweren. In Graphitrohröfen kann es beispielsweise durch die Anwesenheit einer Begleitsubstanz zum verfrühten Verdampfen des Analyten und so zum Verlust des zu messenden Elementes kommen. In der Flammen-AAS kann es zur Bildung von thermisch stabilen Oxiden oder Radikalen kommen, welche zur Entstehung von breiten Absorptionsbanden führen. Die Verdampfungsstörungen lassen sich aber durch Zugabe von Stabilisierungshilfen (z.B. Ammoniumhydrogenphosphat) oder Komplexbildnern weitgehend eindämmen. Gasphasestörungen treten immer dann auf, wenn der Analyt nicht vollständig in Atome dissoziiert. Hierzu zählt vor allem die Ionisierungsinterferenz, die durch Ionisierung der Atome entsteht. Gasphasestörungen sind vor allem abhängig von den vorherrschenden Temperaturen, weswegen die Auswahl der Flamme in diesem Fall eine große Rolle spielt. [18], [20]

Störungen durch Begleitelemente bei der Bestimmung von Li, Fe und Al mittels Flammen-AAS

Tabelle 2 zeigt zusammenfassend, welche Begleitelemente bzw. -substanzen zu Störungen und somit zu falschen Ergebnissen bei der Analyse von Li, Fe und Al mittels Flammen-AAS führen können. Zusätzlich werden die bei der Untersuchung verwendete Wellenlänge, die Art der Flamme und Möglichkeiten, diese Interferenzen zu beseitigen, aufgezeigt.

Tabelle 2: Zusammenfassung der störenden Begleitsubstanzen bei der Bestimmung von Li, Fe und Al mittels AAS [20]

Element	Wellenlänge [nm]	Flamme	Störung	Behebung der Störung
Al	309,3	Lachgas-Acetylen	• Erniedrigung der Empfindlichkeit durch Silizium, Eisen und HCl wenn Konzentration > 2 g/l, H ₂ SO ₄	-
			• Erhöhung der Empfindlichkeit durch Titan	-
Fe	248,3	Luft-Acetylen	• Störung durch Anwesenheit von Silizium	Zugabe von 2 g/l Calcium
			• Erniedrigung durch Anwesenheit von Strontium, Aluminium, Mangan, Citronen- und Weinsäure	Zugabe von H ₃ PO ₄ oder NaCl
			• Erniedrigung durch Cobalt, Kupfer, Nickel	Zugabe von 8-Chinolinol oder Ammoniumchlorid
Li	610,36	Luft-Acetylen	• Erhöhung durch Anwesenheit von Strontium	-
			• Erniedrigung durch Anwesenheit von Aluminium, Phosphat, Fluorid und Perchlorat	Verwendung einer Lachgas-Acetylen-Flamme

4.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Bei der Massenspektrometrie wird aus einer Probe ein Strahl von Ionen erzeugt, welcher anschließend nach Masse und Ladung (Masse-zu-Ladungs-Verhältnis) getrennt werden kann. Diese Auftrennung kann zur Erstellung eines Massenspektrums verwendet werden, welches Aufschluss darüber gibt, welche Ionen in welchen Massen und in welchen relativen Mengen gebildet wurden. Die in der Zeiteinheit gebildeten Mengen an Ionen werden dabei als Ionenströme bezeichnet. Mit einem Massenspektrometer können sowohl positive (Kationen) als auch negative Ionen (Anionen) erzeugt werden, wobei der Bildung von Kationen größere Bedeutung zukommt. Um aus einem Molekül durch Abspaltung eines Elektrons positive Ionen bilden zu können, muss Energie zugeführt werden, welche im Allgemeinen als Ionisationsenergie bezeichnet und in Elektronenvolt (eV) angegeben wird ($1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$). [21]

Das ICP-MS kann Spurenelemente bis zu einem Konzentrationsbereich von wenigen ppt (parts per trillion) messen. Weiters kann es für schnelle Übersichtsanalysen von mehr als 70 Elementen nicht bekannter Proben verwendet werden. [22]

4.2.1 Funktionsweise

Im folgenden Kapitel wird die Funktionsweise eines ICP-MS kurz beschrieben. Zum besseren Verständnis ist der Aufbau des Gerätes in Abbildung 12 ersichtlich.

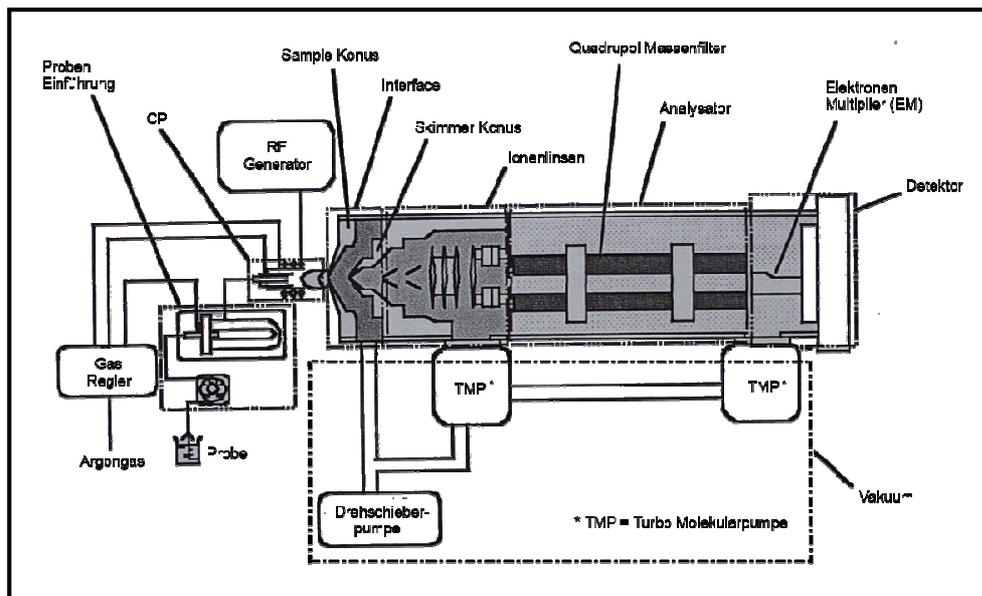


Abbildung 12: Aufbau eines ICP-MS [22]

4.2.1.1 Probenzufuhr

Die Probenlösung wird kontinuierlich über eine peristaltische Pumpe in das Probenzuführungssystem geleitet, wo sie in einen Zerstäuber gelangt und mittels Argonstrom dispergiert wird. Das so gebildete Aerosol gelangt über einen Durchlass in die Sprühkammer, in der größere Tropfen durch Zusammenstoß mit den Kammerwänden aus dem Aerosolstrom entfernt werden. [22]

4.2.1.2 Plasma-Quelle

Das feine Probenaerosol wird aus der Sprühkammer weiter in das Injektionsrohr der horizontal angebrachten Plasma-Torch geführt. Die Torch besteht aus drei ineinander angeordneten Quarzröhren. In das äußerste Röhrchen wird das Plasmagas eingeführt, welches zur Kühlung des Aggregates dient. In den mittleren Zylinder wird das Hilfsgas geleitet, welches die Position des Plasmas beeinflusst und so ein Schmelzen der Injektordüse verhindert. Das Träger- oder Transportgas (beinhaltet Probenaerosol) wird in der Mitte der Torch zugegeben. Am Ende der Torch befindet sich eine Spule, welche von einem Strom mit einer Radiofrequenz (RF) von rund 27,12 MHz oszilliert. Das Plasma wird auf diese Weise mit Elektronen geimpft und bildet durch die Kollision mit Argonatomen ein dauerhaftes Argonplasma. In dessen Zentrum herrschen Temperaturen zwischen 8.000 und

10.000 K, sodass das durch den innersten Zylinder zugeführte Probenaerosol sofort getrocknet und ionisiert wird. Mit Argonplasma lassen sich vor allem positive Ionen sehr gut herstellen, wobei die meisten Elemente mit einer Effizienz von rund 90 % ionisiert werden können. [22]

4.2.1.3 Interface und Vakuum

Die durch das Plasma gebildeten Ionen werden anschließend durch ein Loch in der Frontplatte der Interfacekammer transportiert. Dieses wird als Sample-Konus bezeichnet. Die Interfacekammer bildet so die Verbindung zwischen der noch nicht evakuierten Sprühkammer und dem Vakuum der folgenden Ionenlinsen-Kammer, wobei die Interfacekammer selbst bereits durch eine Drehschieberpumpe evakuiert wird. Das Vakuum dient zum Transport der Ionen, da dafür niedrige Drücke benötigt werden. Bei Durchtritt des Sample-Konus expandieren die Ionen in Form einer Wolke, welche daraufhin durch eine zweite Blende, den Skimmer-Konus, geleitet und so in die Linsen-kammer transportiert wird. Das Vakuum der Linsen-kammer wird dabei durch Einsatz einer Turbo-Molekularpumpe aufrechterhalten. [22]

4.2.1.4 Ionenlinsen

Um eine möglichst hohe Signalempfindlichkeit zu erreichen, muss der in die Linsen-kammer geführte Ionenstrahl vor Eintritt in den Massenanalysator gebündelt werden. Dies wird mittels zweier Ionenlinsen und darauffolgender Ionenoptik realisiert. Da Elektronenmultiplikatoren eine hohe Empfindlichkeit sowohl für Ionen als auch für Photonen zeigen, müssen letztere vor Auftreffen auf den Detektor aus dem Ionenstrahl eliminiert werden. Um ein Rauschen der Photonen zu verhindern, sind daher der Quadrupol-Massenfilter und der Detektor auf einer anderen Achse angeordnet, als der Ionenstrahl, der aus dem Interface eintritt. Durch die Omega-Linse wird der Strahl abgelenkt und trifft auf die Frontplatte des Quadrupols. Dabei werden nur Ionen, und keine Photonen oder neutralen Teilchen abgelenkt, die somit auch nicht in den Massenfilter gelangen können. Das Untergrundsignal kann auf diese Art auf ein Minimum beschränkt werden, was zu sehr niedrigen Nachweisgrenzen (ppt-Bereich) führt. [22]

4.2.1.5 Quadrupol Massenfilter

Der Massenanalysator besteht aus vier langen, parallelen Metallstäben, an denen RF- und DC-Spannungen (Gleichstrom) anliegen. Durch Veränderung der angelegten Spannungen können die Stäbe als Massenfilter wirken, der bei einer gegebenen RF/DC-Spannungskombination nur Ionen mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis den Durchtritt durch den Quadrupol erlaubt. Ionen, welche andere Verhältnisse aufweisen, können nicht hindurchtreten, da sie unter diesen Bedingungen instabil sind und mit den Metallstäben kollidieren. Durch schnelle Änderung des Spannungsbereichs kann die Probe in Millisekunden analysiert werden, wodurch praktisch gleichzeitig Spektren aller zu messenden Elemente erhalten werden können. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass es zu

falschen Ergebnissen kommen kann, wenn zwei oder mehrere Elemente annähernd dasselbe Masse-zu-Ladungs-Verhältnis besitzen. [22]

4.2.1.6 Detektor

Nach dem Passieren des Massenfilters gelangen die Ionen in den Detektor, wo ihr Signal durch einen Elektronenmultiplier-Detektor erfasst wird. Dieser befindet sich, genau wie der Quadrupol, in der Analysatorkammer und wird mittels Turbo-Molekularpumpe unter Vakuum gehalten. [22]

4.3 Bestimmung des Kohlenstoffgesamtgehaltes (TC-Gehalt)

Da beim Glühen der LiFePO_4 -Kathode eine Gewichtsreduktion beobachtet werden konnte, wurde neben den Metallen Li, Fe und Al bzw. P ebenfalls der Kohlenstoffgesamtgehalt ermittelt. Dieser setzt sich zusammen aus dem organisch und dem anorganisch gebundenen Kohlenstoff. Die Bestimmung des TC beruht auf der Oxidation des in der Probe vorhandenen Kohlenstoffs zu CO_2 , was entweder thermisch durch Verbrennen, nasschemisch unter Einsatz geeigneter Oxidationsmittel oder durch Bestrahlung mit UV-Licht realisiert werden kann. Für die Messung des entstandenen CO_2 können die Infrarotspektrometrie, die Acidimetrie, die Coulometrie, die Konduktometrie, CO_2 -selektive Elektroden, Wärmeleitfähigkeits- oder Flammenionisationsdetektoren verwendet werden. [23] In der vorliegenden Arbeit wurde der Kohlenstoff unter Einsatz eines Verbrennungsofens thermisch in CO_2 überführt, weshalb diese Methode nun kurz beschrieben wird. Die Verbrennungseinheit besteht in diesem Fall aus zwei hintereinander angeordneten Öfen (IR-Klappofen und einem Widerstandsofen) [24]. In das Keramikrohr des IR-Klappofens wird die Probe über eine Schleuse auf einem Porzellanschiffchen eingeführt und in einem zugeführten Sauerstoffstrom verbrannt (vgl. Abbildung 13). [23]

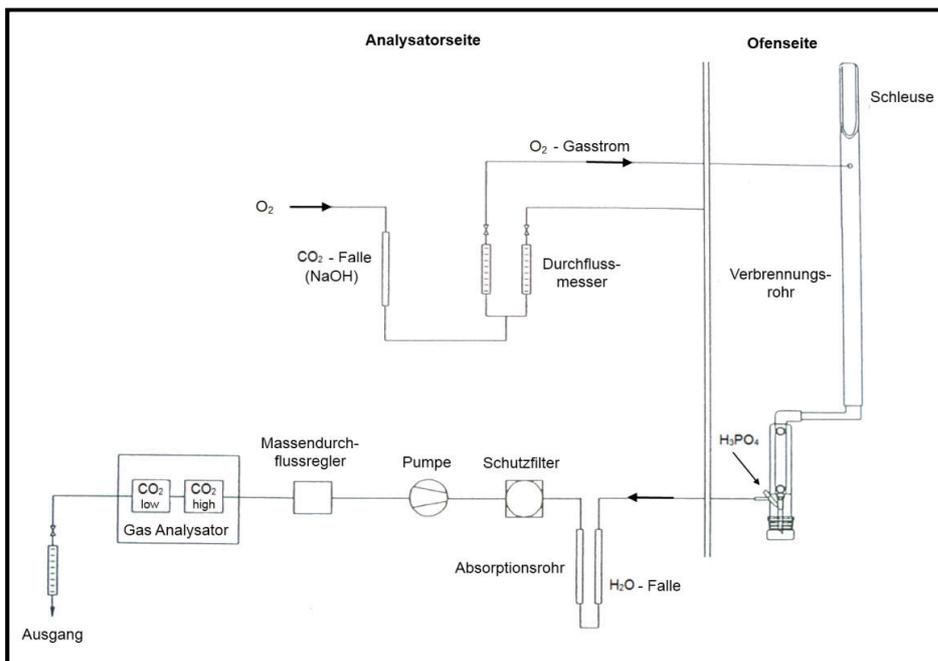


Abbildung 13: Schaltbild für die TC-Analyse mittels Verbrennungseinheit [24]

Der Sauerstoff wird dabei zuvor über ein mit Absorptionsmittel gefülltes Rohr geleitet, um ihn von möglichen CO₂-Spuren zu befreien. Das bei der Verbrennung entstehende Gas wird anschließend durch Einsatz von zwei weiteren Absorptionsröhrchen, welche oberflächenaktives Zink und ein Trocknungsmittel (z.B. Magnesiumperchlorat) enthalten, von Säuredämpfen, Halogenen und H₂O-Spuren gereinigt. Um etwaige Staubpartikel zurückzuhalten, wird das Gas zudem noch über einen Membranfilter geführt. Das nun gereinigte CO₂ wird über die Gasförderpumpe durch die Messzelle des Detektors geleitet. Die bei der Untersuchung der LiFePO₄-Kathode verwendete Detektionsmethode beruht auf der Infrarot-Spektrometrie. Die Analyseeinheit besteht hierbei aus einem IR-Strahler, einem IR-Sensor und einer im Strahlengang zwischen Strahler und Sensor angebrachten Küvette. Um die Konzentration des Messgases bestimmen zu können, wird das CO₂ in die Küvette geleitet und die Durchlässigkeit der IR-Strahlen ermittelt. Die quantitative Ermittlung erfolgt anschließend über Verwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes (vgl. Kapitel 4.1.1). [23], [24]

4.4 Validierung

Unter dem Begriff Validierung wird ein Prüfverfahren verstanden, welches klären soll, ob eine analytische Methode oder eine Mess- bzw. Prüfeinrichtung für die Erfüllung der ihr zugedachten Aufgabe geeignet ist. Hierfür müssen folgende Fragen geklärt werden: [21]

- Welche analytische Aufgabenstellung soll gelöst werden?
- Durch welche Leistungsmerkmale kann das für das Lösen der Aufgabe gefundene Verfahren auf dessen Eignung getestet werden?
- Welche experimentellen Ergebnisse ergeben sich für die definierten Merkmale?
- Werden die notwendigen Vorgaben eingehalten?

Durch Beantwortung dieser Fragestellungen können die geforderten Fähigkeiten des Verfahrens mit den tatsächlichen Leistungsmerkmalen verglichen werden, wodurch anschließend auf Eignung bzw. Nicht-Eignung der Methode geschlossen werden kann. [21] Die Validierung betrifft dabei immer zwei Parteien: Den Aufgabensteller und den Aufgabenlöser. Der Aufgabensteller formuliert die genaue Aufgabe und die benötigten Informationen, um diese bestimmte Problemstellung zu lösen. Er überlegt sich dabei zunächst, um welche Informationen es sich konkret handelt und beschreibt diese so genau wie möglich. Diese werden im Anschluss an den Aufgabenlöser zusammen mit zulässigen Werten der charakteristischen Kenngrößen (üblichen Werte der Kenngrößen müssen bekannt sein) und der zulässigen Gesamtunsicherheit der Ergebnisse übermittelt. Der Aufgabenlöser spezifiziert daraufhin die Methode, mit der er die gestellte Aufgabe bearbeiten will, und ermittelt damit experimentell die vom Aufgabensteller vorgegebenen Kenngrößen (z.B. Wiederholbarkeit, Vergleichbarkeit, Selektivität, Linearität, Nachweis- und Bestimmungsgrenze usw.). Am Ende werden die Forderungen des Aufgabenstellers mit den erhaltenen Werten der charakteristischen Kenngrößen aus der Untersuchung verglichen. Kommt es zur Feststellung der Eignung, kann das Verfahren für die Bearbeitung der

genannten Problemstellung verwendet werden. Kann keine Eignung nachgewiesen werden, muss die Methode entweder weiter modifiziert bzw. nach Alternativmethoden gesucht oder die Aufgabenstellung verändert werden. [21] Weitere Anwendung findet die Validierung bei der Festsetzung von Arbeitsbereichen innerhalb einer bestimmten Methode. Der Arbeitsbereich beschreibt dabei die Spanne zwischen Minimal- bzw. Maximalwert, innerhalb derer die Methode durchgeführt werden sollte, um genaue und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die genaue Vorgehensweise der Validierung für die Analyse von LiFePO_4 -Kathoden wird im Kapitel Nr. 5.4.1 näher beschrieben.

4.5 Kalibrierung

Da sowohl die AAS, als auch die ICP-MS Relativverfahren darstellen, können sie nur dann quantitative Ergebnisse liefern, wenn die erhaltenen Messwerte der Probe mit einer Bezugsgröße verglichen werden können. Um einen Zusammenhang zwischen der Stoffmengen- bzw. der Massenkonzentration des Analyten in der zu analysierenden Lösung und der gemessenen Extinktion herzustellen, werden daher Kalibrierproben verwendet und mit ihrer Hilfe eine mathematische Beziehung zwischen der Ziel- und Messgröße formuliert. Dieser Vorgang wird als Kalibrierung bezeichnet und wird graphisch in der Bezugskurve (Kalibrierkurve) dargestellt. Diese sollte bei optimalen Arbeitsbereichen einen linearen Zusammenhang zwischen Ziel- und Messgröße aufweisen, da dies die einfachste Ausgleichsrechnungsmethode darstellt. Ist es nicht möglich, einen linearen Zusammenhang herzustellen, kann die Bezugsfunktion aber auch durch Kurvenanpassung mittels eines geeigneten mathematischen Modells erstellt werden. Die sich durch die Kalibrierlösung ergebenden Beziehungen sind dabei nur für das angewendete Verfahren und das benutzte Gerät gültig. Sie können innerhalb von Tagen oder auch bereits innerhalb von langen Messreihen Schwankungen unterliegen und sollten daher bei jeder neuen Analyse neu hergestellt bzw. innerhalb von langen Messreihen regelmäßig überprüft werden. [19]

In der Praxis stehen unterschiedliche Kalibrierverfahren zur Verfügung, die hinsichtlich Präzision und Richtigkeit (vgl. Kapitel 6) aber zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können. Einige der wichtigsten Verfahren sind das Standard-Kalibrierverfahren (externe Kalibration), das Standardadditionsverfahren und das Bezugselementverfahren (interne Kalibration). Durch die Auswahl des richtigen Verfahrens (in Abhängigkeit der zu untersuchenden Probe) können z.B. Störungen behoben bzw. vermindert werden. Umgekehrt kann die Wahl eines für die bestehende Probe ungeeigneten Kalibrierverfahrens zu höheren Unsicherheiten führen. [19] Die einzelnen Kalibrierverfahren sollen an dieser Stelle kurz näher erklärt und beschrieben werden.

4.5.1 Standard-Kalibrierverfahren

Das Standard-Kalibrierverfahren ist das häufigste und einfachste Kalibrierverfahren. Dabei wird die Extinktion der Probenlösung direkt mit der Extinktion von Bezugslösungen (externen Lösungen) verglichen. Zu beachten ist hierbei, dass die verwendeten Bezugslösungen den gesamt zu erwartenden Konzentrationsbereich der Messlösungen abdecken müssen, da der

Gehalt bzw. die Masse des Analyten in der Messlösung durch Intrapolieren ermittelt wird (vgl. Abbildung 14). [19]

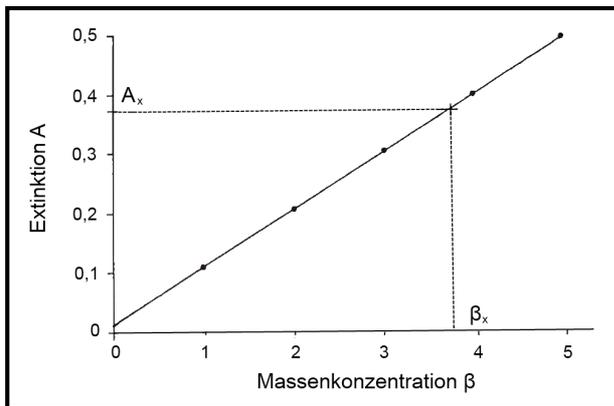


Abbildung 14: Graphische Auswertung nach dem Standard-Kalibrierverfahren [19]

Um die Bezugsfunktion (Kalibrierkurve) zu erstellen, sollten mindestens fünf Bezugslösungen verwendet werden, die in möglichst regelmäßigen Schritten abgestufte Analytgehalte beinhalten. Dies gewährleistet, dass Abweichungen von der Linearität der Kurve erkannt und eine Bezugsfunktion mit akzeptabler Anpassung vom Programm berechnet werden kann. Besondere Bedeutung kommt dabei der Stabilität der Kalibration während der Messung zu. Kommt es zu Schwankungen der Betriebsparameter, kann dies die Empfindlichkeit der Analyse beeinträchtigen und zu einem unerwünschten Drift und so zu falschen Ergebnissen führen. In diesem Fall muss die Kalibrierkurve in regelmäßigen Abständen (z.B. nach 10 - 15 Messungen) durch Messung einer Nullwert- oder einer bestimmten Bezugslösung (Überprüfungsstandard) überprüft werden. Stimmen die gemessenen Werte nicht mehr mit den tatsächlichen Werten dieses Überprüfungsstandards überein, muss die Kalibration gegebenenfalls wiederholt werden. Häufige Rekalibration wirkt sich dabei negativ auf den Probendurchsatz aus, weswegen ungewöhnlichem Drift nachgegangen werden sollte, um die Ursache zu beheben. [19]

Voraussetzung für die Verwendung der Standard-Kalibration ist ein gleiches Verhalten von Bezugs- und Messlösungen. Sind in der Probe Begleitsubstanzen vorhanden, die während der Messung zu Störungen führen können, führt dieses Kalibrationsverfahren zu falschen Ergebnissen. Diese Matrixeffekte können jedoch durch Hinzufügen der störenden Begleitsubstanzen zu den Standards beseitigt bzw. vermindert werden. [19]

4.5.2 Standardadditionsverfahren

Das Additionsverfahren wird meist dann eingesetzt, wenn die Zusammensetzung der Probe unbekannt oder mit Störungen durch Begleitsubstanzen (Matrixeffekten) zu rechnen ist. Bei diesem Verfahren werden keine externen Standards hergestellt, wie dies bei der Standard-Kalibration der Fall ist, sondern die Analyseprobe selbst wird zum Ausgleich der Matrixeffekte herangezogen. Hierzu wird die Probenlösung in aliquote Teile aufgeteilt, von denen einer undotiert bleibt. In die restlichen wird der Analyt in abgestuften Massen bzw. Konzentrationen zugefügt und anschließend alle Aliquote auf ein definiertes Endvolumen

aufgefüllt. Die Auswertung erfolgt durch Extrapolieren der Kalibrierkurve bis die Extinktion den Wert Null annimmt (vgl. Abbildung 15). Der Achsenabschnitt x_p entspricht dabei dem Analytgehalt in der Probenlösung. Der Gehalt des Analyt in der Blindwertlösung x_b muss dabei gesondert durch Standardaddition ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt werden (vgl. Abbildung 15). [19]

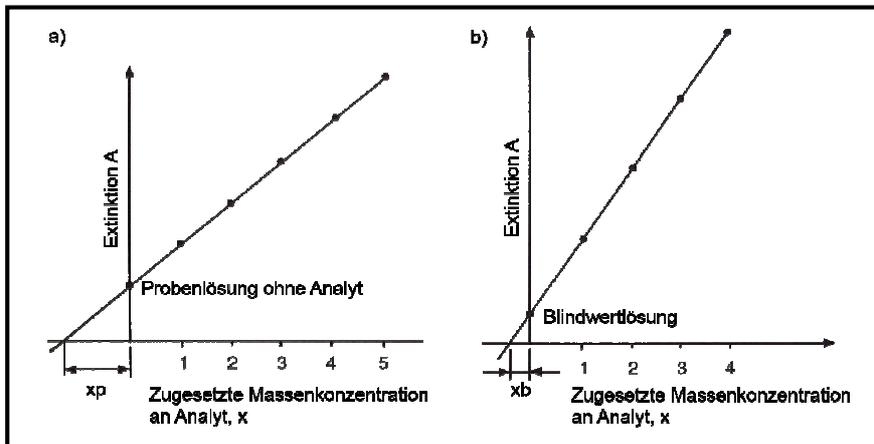


Abbildung 15: Graphische Auswertung nach dem Standardadditionsverfahren [19]

Das Additionsverfahren wird vorzugsweise für die Beseitigung von Transportstörungen verwendet, da jede Analysenprobe individuell kalibriert wird und so negative Einflüsse von Begleitsubstanzen beseitigt werden können. Additive Störungen können dadurch jedoch nicht beseitigt werden. Hierzu zählen einerseits die Kontamination und der Verlust des Analyten und andererseits alle spektralen Störungen. Auch konzentrationsabhängige Störungen wie Ionisationsstörungen lassen sich damit nicht beheben. Die Voraussetzung für die Anwendung der Additionsvariante ist daher ein gleiches Verhalten des in der Probenlösung vorhandenen und zugesetzten Standardanalyten. Um dies zu erreichen kann es in manchen Fällen nötig sein, dass der Standardanalyt vor dem Aufschluss zu den Probenlösungen hinzugefügt und anschließend alle Vorbehandlungsschritte mit durchlaufen muss. [19]

Weitere Nachteile dieser Methode sind der höhere Arbeitsaufwand und die Einschränkung, dass das Verfahren nur in einem linearen Bereich der Bezugsfunktion eingesetzt werden sollte. Die Limitierung, dass alle Messwerte in diesem linearen Teil der Kurve liegen müssen, bringt auch eine Einschränkung des Arbeitsbereiches auf etwa ein Drittel oder Viertel des Arbeitsbereiches bei direkter Kalibration mit sich. [19]

4.5.3 Bezugselementverfahren

Das Bezugselementverfahren wird auch als Verfahren mit internem Standard bezeichnet. Hierbei wird den Proben eine Substanz (Element) als Standard mit bekannter Konzentration zugegeben, die in der eigentlichen Probenlösung nicht vorkommt. Der gewählte interne Standard sollte dem Analyten in seinem Verhalten möglichst ähnlich sein. Idealerweise sollte dieses Element alle Vorbereitungsschritte der Probe mit durchlaufen, da das Verfahren darauf basiert, dass das Bezugselement sich bei Störungen (Signalerhöhung bzw.

-erniedrigung) genauso verhält wie der eigentliche Analyt. Das Prinzip ist jedoch fast ausschließlich nur bei unspezifischen Störungen wie Transportstörungen und Verdünnungsfehlern anwendbar. [19]

5 Analytische Charakterisierung

Der genaue Aufbau und die Struktur von LiFePO_4 wurden bereits ausführlich von unterschiedlichen Institutionen untersucht und in Kapitel 2.3 dargestellt [4], [5], [6], [7], [9], [11]. Informationen über die Möglichkeiten zur analytischen Charakterisierung des Materials konnten in der Literatur jedoch kaum gefunden werden. Aus diesem Grund war ein wesentlicher Teil dieser Masterarbeit, eine für den Zweck der chemischen Analyse geeignete und zuverlässige Aufschlussmethode zu finden, mit deren Hilfe auf die Gehalte der Hauptelemente Li, Fe, P und Al im Kathodenmaterial geschlossen werden kann. Für die experimentelle Untersuchung wurde in Ermangelung eines geeigneten Referenzmaterials eine mit LiFePO_4 beschichtete Kathode herangezogen, deren Materialzusammensetzung bekannt war und deren Stromableiter aus Aluminium bestand. Der experimentelle Teil gliederte sich dabei in unterschiedliche Punkte, welche für einen besseren Überblick an dieser Stelle kurz der Reihe nach beschrieben und in Abbildung 16 nochmals graphisch dargestellt werden.

Ermittlung des Beschichtungsanteils in der Kathode

Da zwar die Materialzusammensetzung der verwendeten Kathode bekannt war (Kathode besteht aus LiFePO_4 und Al), nicht jedoch ihre genaue Massenbilanz, musste zu Beginn der Untersuchung festgestellt werden, welche Menge an LiFePO_4 bzw. Aluminium tatsächlich in der betrachteten Kathode enthalten war. Hierfür wurde der Anteil der LiFePO_4 -Beschichtung ermittelt, wodurch ebenfalls auf den Aluminiumgehalt geschlossen werden konnte. Die Vorgehensweise wird detailliert in Kapitel 5.1 beschrieben.

Bestimmung weiterer Bestandteile des Beschichtungsmaterials in der Kathode

Die für diese Masterarbeit vorausgesetzte Massenbilanz geht davon aus, dass die Beschichtung der Kathode nur aus LiFePO_4 besteht. Da LiFePO_4 aufgrund seiner geringen Leitfähigkeit in vielen Fällen aber mit Zusatzstoffen versetzt wird, wurde das Beschichtungsmaterial ebenfalls auf weitere mögliche Bestandteile hin untersucht, welche bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden müssen. Dazu zählte einerseits die Bestimmung des Kohlenstoffanteils (TC) und andererseits die Bestimmung des Glühverlusts (GV), um Auskunft darüber zu erhalten, wie viel organisches bzw. flüchtiges Material in der Kathode vorhanden war. Aus bereits durchgeführten RFA-Analysen war bekannt, dass sich in der Beschichtung auch Fluor (F) befindet, weshalb ebenfalls versucht wurde, den Anteil dieses Stoffes in der Beschichtung zu quantifizieren. Weiters wurde der Trockensubstanzgehalt (TS) der Proben bestimmt, um so auch den Feuchtigkeitsgehalt bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigen zu können. Im Anschluss konnte die für alle weiteren Berechnungen verwendete Massenbilanz unter Berücksichtigung der genannten Faktoren aufgestellt werden. Die Vorgehensweise wird in Kapitel 5.2 näher beschrieben.

Aufschluss

Um die Kathode in die gelöste Form zu überführen, wurde diese zerkleinert und verschiedensten Säureaufschlüssen ausgesetzt. Dieser Vorgang wurde anschließend sowohl mit geglühten Materialien als auch mit Reinmaterialien (Li_2CO_3 und $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

wiederholt, um die Wirksamkeit der einzelnen Aufschlüsse überprüfen und vergleichen zu können. Die Vorgehensweise wird in Kapitel 5.3 genauer erläutert.

Ermittlung der Gehalte an Li, Fe, P und Al

Nachdem die Proben in die gelöste Form überführt wurden, konnten die Elementgehalte mittels Flammen-AAS bzw. ICP-MS ermittelt werden. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden anschließend die Wiederfindungsraten des jeweiligen Elementes (unter Berücksichtigung der identifizierten weiteren Bestandteile der Kathode) berechnet. Die Vorgehensweise ist dabei in Kapitel 5.4 bzw. 5.5 ersichtlich.

Reproduzierbarkeit

Anhand der gefundenen Wiederfindungsraten an Lithium, Eisen, Phosphor und Aluminium konnten zuletzt zwei sich für die Charakterisierung von mit LiFePO_4 beschichteten Kathoden eignende Aufschlussarten ausgewählt werden, welche auf ihre Reproduzierbarkeit hin untersucht worden sind. Dies wird in Kapitel 5.7 näher beschrieben.

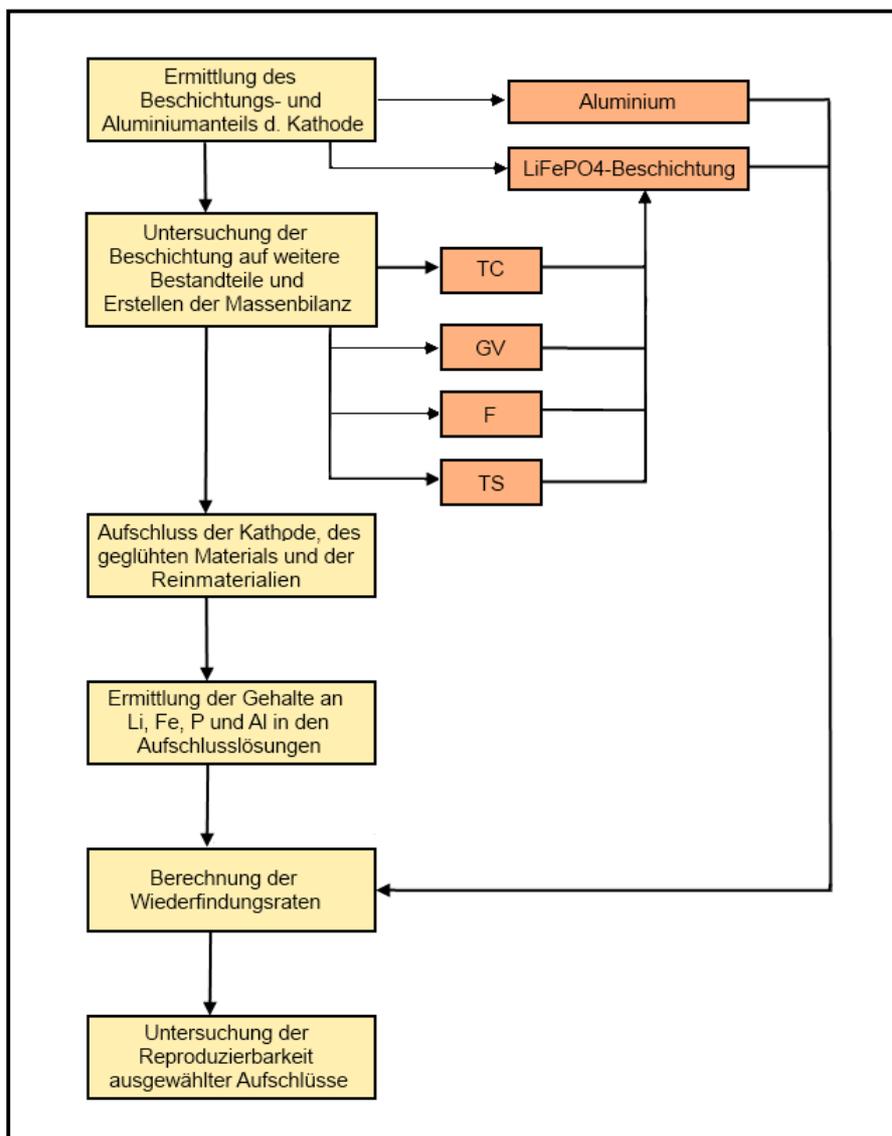


Abbildung 16: Vorgehensweise bei der Untersuchung der Kathode

5.1 Ermittlung des Beschichtungsanteils in der Kathode

Um die den Säureaufschlüssen entsprechenden Wiederfindungsraten an Lithium, Eisen, Phosphor und Aluminium berechnen zu können, musste zu Beginn die Massenbilanz des vorliegenden Kathodenmaterials bestimmt werden. Hierfür wurde ein gravimetrischer Ansatz verfolgt, wobei die Kathode in zwei gleich große Kreise (Doppelbestimmung) geschnitten, diese verwogen und die Beschichtung mittels Keramikmesser von einer Seite abgekratzt (vgl. Abbildung 17) wurde. Dabei war es wichtig, so wenig Aluminium wie möglich mit zu kratzen aber gleichzeitig die Beschichtung annähernd vollständig zu erfassen. Die abgekratzte Beschichtung wurde anschließend auf eine Glasschale gefüllt und ebenfalls verwogen. Tabelle 3 zeigt die sich aus dem Abkratzensuch resultierenden Ergebnisse.

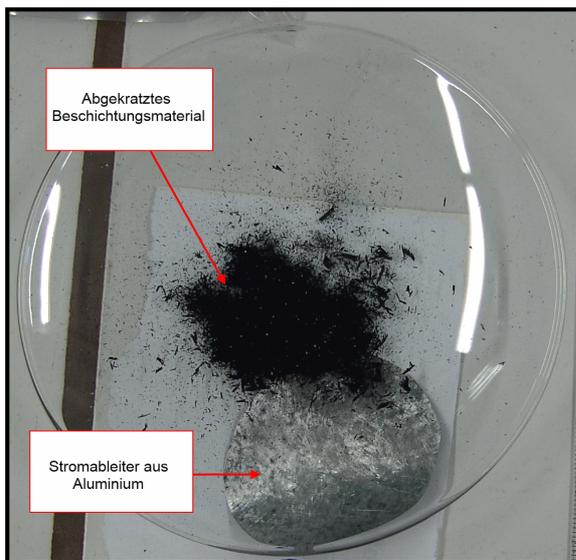


Abbildung 17: Beschichtungsmaterial und Stromableiter

Tabelle 3: Ermittlung des Beschichtungsanteils in der originalen Kathode

Gewicht Kathodenkreis [g]	Gewicht Glasschale [g]	Gewicht Glasschale + Beschichtung [g]	Gewicht Beschichtung gesamt [g]	Anteil Beschichtung [%]
0,3872	51,9731	52,0884	0,2306	59,56
0,4264	50,6040	50,7308	0,2536	59,47

Der mittlere Anteil der Beschichtung an der gesamten Kathode beträgt daher 59,52 %. Dieser Wert wurde den Berechnungen der Wiederfindungsraten von Lithium, Eisen, Phosphor und Aluminium bei den Säureaufschlüssen des originalen Kathodenmaterials zu Grunde gelegt.

Da die Wirksamkeit der einzelnen Aufschlüsse aber nicht nur beim originalen Kathodenmaterial, sondern ebenfalls bei dem geglühten Material untersucht werden sollte, war es, um die Wiederfindungsraten berechnen zu können, nötig, auch hier den prozentuellen Anteil der Beschichtung an der geglühten Kathode zu ermitteln. Hierzu wurden die geschnittenen Kathodenkreise (3-fach Bestimmung) vor dem Abtrennen der

Beschichtung in einem Muffelofen bei ca. 550 °C eine Stunde lang gegläht und danach zur Abkühlung auf Raumtemperatur in einen Exsikkator gestellt. Anschließend wurde die Beschichtung vom Stromableiter getrennt und verwogen. Hierbei konnte beobachtet werden, dass sich die Beschichtung während des Glühvorganges von ursprünglich schwarz auf rot verfärbte (vgl. Abbildung 18), was auf eine Umwandlung des Eisens zurückgeführt wird. Weiters konnte die Beschichtung auf beiden Seiten der Kathode leicht mittels Pinzette vom Aluminium durch Anheben abgetrennt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 ersichtlich.

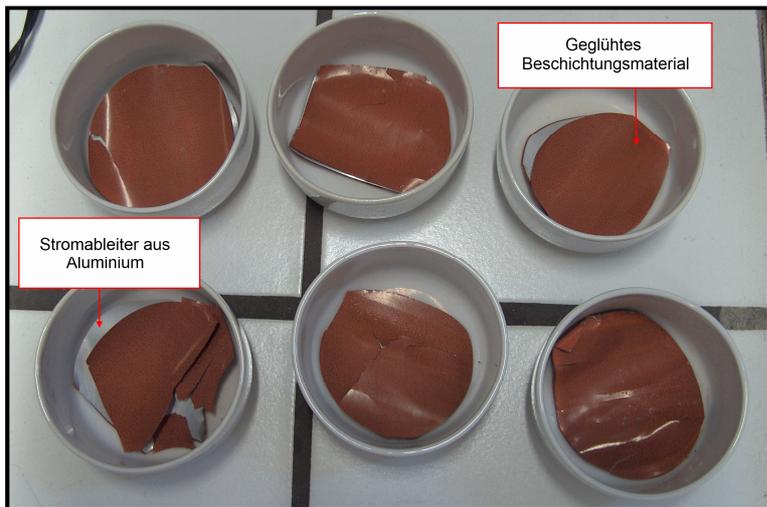


Abbildung 18: Geglähtes Kathodenmaterial

Tabelle 4: Ermittlung des Beschichtungsanteils in der geglähten Kathode

Gewicht Kathodenkreis gegläht [g]	Gewicht Glasschale [g]	Gewicht Glasschale + Beschichtung [g]	Gewicht Beschichtung gesamt [g]	Anteil Beschichtung [%]
0,3791	51,2436	51,4478	0,2042	53,86
0,3076	50,6445	50,8101	0,1656	53,84
0,4091	50,7511	50,9706	0,2195	53,65

Der Mittelwert beläuft sich auf 53,78 % und wurde bei den Aufschlüssen des geglähten Materials für die Berechnung der Wiederfindungsraten verwendet.

5.2 Bestimmung weiterer Bestandteile im Beschichtungsmaterial und der Massenbilanz der getrockneten Kathode

Im folgenden Kapitel wird das Beschichtungsmaterial in Hinblick auf weitere Bestandteile, welche bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden müssen, untersucht.

5.2.1 Ermittlung des Kohlenstoffanteils

Da LiFePO_4 eine niedrige elektronische und ionische Leitfähigkeit aufweist, wird es oftmals noch mit einer dünnen Schicht aus Kohlenstoff überzogen. Um den Kohlenstoffanteil des im Zuge der Masterarbeit verwendeten Kathodenmaterials zu bestimmen, wurde ein Messgerät der Firma Strohleim (C-Mat 5500) verwendet. Die Kalibrationsgerade war bereits im Zuge anderer TC-Untersuchungen von den Mitarbeitern des umwelt- und prozesstechnischen Labors des Instituts für Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik erstellt worden, weshalb der untere und obere Arbeitsbereich bei der Untersuchung der LiFePO_4 -Kathode lediglich nochmals überprüft werden musste. Im Anschluss an die Überprüfung der Kalibrierung erfolgte die Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes im zerkleinerten Kathodenmaterial (Aluminium + Beschichtung) und der von der Kathode abgekratzten Beschichtung (jeweils 3-fach Bestimmung) gemäß ÖNORM EN 13137 [25]. Die Proben wurden, wie bereits in Kapitel 4.3 beschrieben, mit einem Schiffchen in die Schleuse des Gerätes eingebracht und bei etwa 950 °C verbrannt. In Tabelle 5 werden die sich bei der Untersuchung ergebenden Kohlenstoffgehalte in Gewichtsprozent und die Mittelwerte unter Berücksichtigung der Standardabweichung zusammengefasst. Um die erhaltenen Mittelwerte miteinander vergleichen zu können, musste der Gehalt in der Beschichtung zuvor auf das Gesamtmaterial umgerechnet werden:

$$\frac{\text{Anteil Beschichtung} [\%]}{100} * \text{Mittelwert} [\%] = \text{Gehalt in Kathode} [\%] \quad (4)$$

$$\frac{59,515 [\%]}{100} * 7,72 [\%] = 4,59 [\%] \quad (5)$$

Tabelle 5: Berechnung des Kohlenstoffgehaltes

Material	Kohlenstoffgehalt [%]	Mittelwert [%]	Kohlenstoffgehalt in der Kathode [%]	Abweichung
Kathode				
Bestimmung 1	-	4,69	4,69	± 0,01
Bestimmung 2	4,69			
Bestimmung 3	4,69			
Beschichtung				
Bestimmung 1	7,53	7,72	4,59	± 0,17
Bestimmung 2	7,88			
Bestimmung 3	7,76			

Die bei der Analyse der unterschiedlichen Materialien erhaltenden Werte sind vergleichbar und plausibel (Literaturwert ~ 3 Gew.-% Kohlenstoff [10]). Es kann daher von der Richtigkeit der Vorgehensweise ausgegangen werden.

Für die weiteren Berechnungen bzw. für die Auswertung der Ergebnisse (Wiederfindungen) wird als Kohlenstoffgehalt in der Beschichtung der Wert 7,72 % verwendet.

5.2.2 Ermittlung des Glühverlustes des originalen Kathodenmaterials

Um festzustellen, ob das Kathoden- bzw. Beschichtungsmaterial noch weitere Bestandteile (neben Al, LiFePO₄ und Kohlenstoff) beinhaltet, wurde im nächsten Schritt der Glühverlust der Proben gemäß ÖNORM EN 12879 [26] ermittelt. Dieser spiegelt den organischen bzw. flüchtigen Anteil in der Probe wider, der sich bei höheren Temperaturen zersetzt und aus der Substanz entweicht. Um den Glühverlust bestimmen zu können, wurden die Proben zuerst in einen Porzellantiegel eingewogen, für eine Stunde in einem Muffelofen bei ca. 550 °C geglüht und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Um zu verhindern, dass die Materialien erneut Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen, war es nötig, sie in einem verschlossenen Exsikkator auskühlen zu lassen. Anschließend wurden die Tiegel nochmals gewogen und für weitere 40 Minuten erneut in den Muffelofen gegeben, um Massenkonstanz (Abweichung < 2 mg) zu erreichen. Nach Ablauf des zweiten Glühvorganges wurden die Tiegel erneut ausgekühlt, gewogen und aus den erhaltenden Daten der Glühverlust berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 ersichtlich. Es ist anzumerken, dass hierbei nur das bei Glühvorgang 2 erhaltene Gewicht angeführt wird und für die Berechnung des Glühverlustes herangezogen wurde.

Tabelle 6: Berechnung des Glühverlustes

Gewicht Tiegel [g]	Gewicht Probe [g]	Gewicht Tiegel + Probe nach Glühen [g]	Gewicht geglühte Probe [g]	Glühverlust [%]
30,8234	0,4992	31,3226	0,4591	8,03
30,0335	0,5246	30,5164	0,4829	7,95
31,0638	0,5083	31,5315	0,4677	7,99
33,0093	0,5024	33,4728	0,4635	7,74

Der Mittelwert beträgt hier 7,93 %. Dies gibt einen Hinweis auf das Vorliegen weiterer flüchtiger Bestandteile.

Aus diesem Grund wurden bereits bestehende RFA-Analysen des Materials näher betrachtet, wobei sich herausstellte, dass ebenfalls Fluor in größeren Mengen in den Kathodenmaterialien gefunden werden kann. Daher wurde im nächsten Schritt der Fluorgehalt der Beschichtung untersucht. Zu bemerken ist, dass im Zuge dieser Masterarbeit keine weiteren Versuche zur genauen Analyse der flüchtigen Bestandteile durchgeführt wurden.

5.2.3 Ermittlung des Fluor-Anteils

Für die Ermittlung des Fluor-Anteils in der Beschichtung wurden die Proben (abgekratztes Beschichtungsmaterial vgl. Abbildung 17) mittels Bombenkalorimeter (vgl. Abbildung 19) gemäß ÖNORM EN 14582 [27] in die gelöste Form überführt und anschließend mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC) quantitativ erfasst.

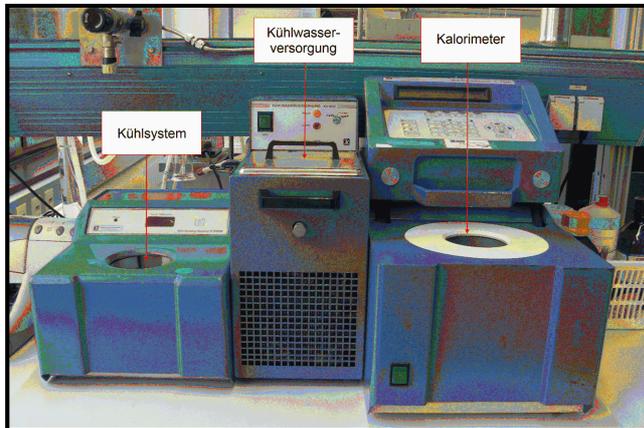


Abbildung 19: Bombenkalorimeter

Die ÖNORM EN 14582 legt für Abfälle, bei denen der Halogengehalt charakterisiert werden soll, ein Verbrennungsverfahren fest, welches Materialien durch Verbrennung in einem Sauerstoff enthaltenden, geschlossenen System (kalorimetrische Bombe, vgl. Abbildung 20) aufschließt. Die Probe wird dabei durch Verbrennen oxidiert und Halogenverbindungen in Fluoride, Chloride, Bromide oder Iodide umgewandelt, welche anschließend in einer Absorptionslösung absorbiert und/oder gelöst werden können. [27]

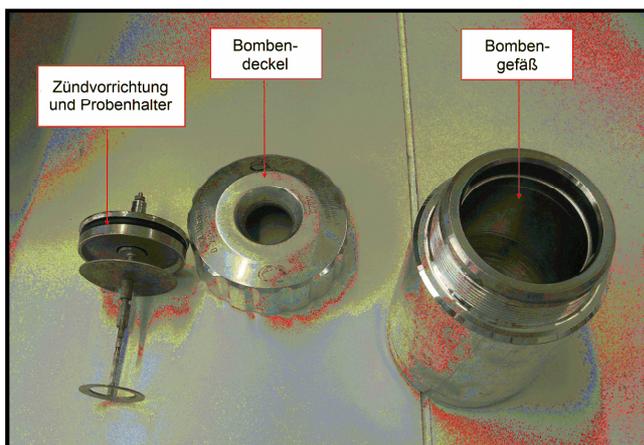


Abbildung 20: Bestandteile einer kalorimetrischen Bombe

Im Falle des LiFePO_4 wurden ca. 0,65 g Beschichtung von der Kathode mittels Keramikmesser abgetrennt und zu einem Pressling verpresst. Der Pressling wurde anschließend in den für den Bombenaufschluss vorgesehenen Tiegel überführt, gewogen und mit ca. 0,3 g Paraffinöl, welches als Brennhilfe fungiert, versetzt. Danach wurden in die Bombe selbst 10 ml Absorptionslösung und 0,5 ml Wasserstoffperoxid zugegeben. Diese

Mischung diente dazu, die bei der Verbrennung gebildeten Anionen aufzufangen und sie der Messung mittels IC zugänglich zu machen. Um den Brandvorgang injizieren zu können, wurden die freien Enden des Zünddrahtes mit den elektrischen Anschlussklemmen des Zündstromkreises (Zündung erfolgt über elektrischen Impuls) verbunden. Um den Zünddraht wurde im Anschluss ein Baumwollfaden gewickelt, der in den Proben Tiegel hängen sollte, um so die Verbindung zwischen Zündvorrichtung und Paraffinöl herzustellen (vgl. Abbildung 21). Die gesamte Zündvorrichtung samt Proben Tiegel wurde anschließend in die Bombe eingebaut, wobei hierbei beachtet werden musste, dass der Proben Tiegel nicht in das Gemisch aus Absorptionslösung und Wasserstoffperoxid taucht. Danach wurde die Bombe verschlossen, der Deckel festgezogen und 30 bis 40 bar Sauerstoff mittels O₂-Station zugeführt. Nach der Befüllung konnte die Bombe in das Kalorimeter eingebaut und der Verbrennungsvorgang gestartet werden. Danach wurde die Bombe abgekühlt, die Absorptionslösung in einen 100 ml Kolben überführt und mit destilliertem Wasser bis zur Markierung aufgefüllt. Um Verluste durch Festsetzung der Lösung an der Bomben- oder Tiegelwand zu vermeiden, wurden diese gründlich gespült. Im Anschluss konnte die Aufschlusslösung mittels IC analysiert werden (3-fach Bestimmung), wobei eine Verdünnung von 1:200 angesetzt wurde.

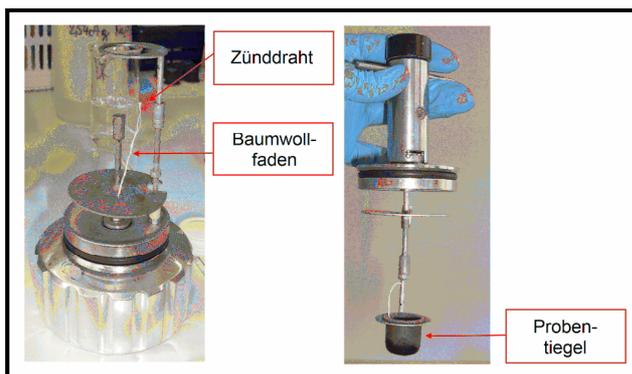


Abbildung 21: Zündvorrichtung und Proben Tiegel beim kalorimetrischen Aufschluss

Die Werte in [mg/l] wurden anschließend unter Verwendung der nachfolgenden Gleichung in [mg/kg TS] umgerechnet.

$$m_i = \frac{c_i \cdot V_A}{EW} \quad (6)$$

m_i Masse [mg/kg]

V_A Aufschlussvolumen [ml]

c_i Konzentration [mg/l]

EW Einwaage Kathodenmaterial [g]

Da das Bombenkalorimeter im Allgemeinen vorwiegend zur Feststellung von unteren Brennwerten eingesetzt wird, konnte im Zuge dieses Aufchlusses ebenfalls der Heizwert der Beschichtung festgestellt werden. Um jedoch richtige Ergebnisse zu erhalten, ist es vor dem Starten des Brennvorgangs notwendig (durch Eingabe in das Programm des Kalorimeters), alle nicht die Probe betreffenden Informationen zu berücksichtigen. Dazu zählen die Heizwerte des verwendeten Zünddrahtes (30 J/Stk.), des Baumwollfadens (50 J/Faden), sowie des Paraffinöls (46.643 J/g), welche addiert und vom gemessenen Wert abgezogen werden. Tabelle 7 zeigt die dabei erhaltenen Ergebnisse, sowie das

Analyseergebnis der IC-Messung. Um den Fluorgehalt in der Auswertung der Wiederfindungsraten verwenden zu können, muss das Analyseergebnis anschließend in Gew.-% umgerechnet werden. Diese Werte sind ebenfalls Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7: Ergebnisse im Zuge der Untersuchung des Fluorgehalts in der Beschichtung

Nr.	Einwaage [g]	H ₀ [J/g]	Fluorgehalt [mg/l]	Fluorgehalt [mg/kg]	Fluorgehalt in Beschichtung [%]	Fluorgehalt in der Kathode [%]
1	0,6279	3.908,62	307,000	48.896	4,89	2,91
2	0,5272	3.893,76	257,094	48.766	4,88	2,90
3	0,6479	3.963,83	307,889	47.521	4,75	2,83

Der Mittelwert in der Beschichtung beträgt hierbei 4,84 %. Auch dieser Wert wird, wie bereits der erhaltene Kohlenstoffanteil, bei der Berechnung der einzelnen Wiederfindungsraten der jeweiligen Säureaufschlüsse berücksichtigt.

5.2.4 Ermittlung der Trockensubstanz

Um den Feuchtigkeitsgehalt der LiFePO₄-Kathode festzustellen, wurde die Trockensubstanz des Materials untersucht. Hierzu wurden 1,6751 g des Stoffes zwei Tage lang in einem Trockenschrank bei ca. 105 °C getrocknet. Danach wurde das getrocknete Material erneut gewogen und der Massenverlust berechnet. Dieser belief sich auf 0,017 g (1,01 Gew.-%). Dieser Wert spiegelt den Feuchtigkeitsgehalt der Kathode wider und würde - bliebe er unberücksichtigt - bei der Berechnung der später näher beschriebenen Wiederfindungsraten das Ergebnis verfälschen. Aus diesem Grund wird zusätzlich zum Kohlenstoff- und Fluoridgehalt in der Beschichtung die Menge an Feuchtigkeit in der Kathode berücksichtigt, um so näherungsweise den tatsächlichen Anteil an LiFePO₄ in der Kathode abschätzen zu können.

5.2.5 Massenbilanz

Unter Verwendung des beim Abkratzenversuch (vgl. Kapitel 5.1) erhaltenen Beschichtungsanteils und Berücksichtigung aller zuvor genannten Faktoren (Kohlenstoff, Fluor und Feuchte) ergibt sich die in Abbildung 22 dargestellte Massenbilanz, welche für alle im Zuge dieser Masterarbeit angestellten Berechnungen herangezogen wurde.

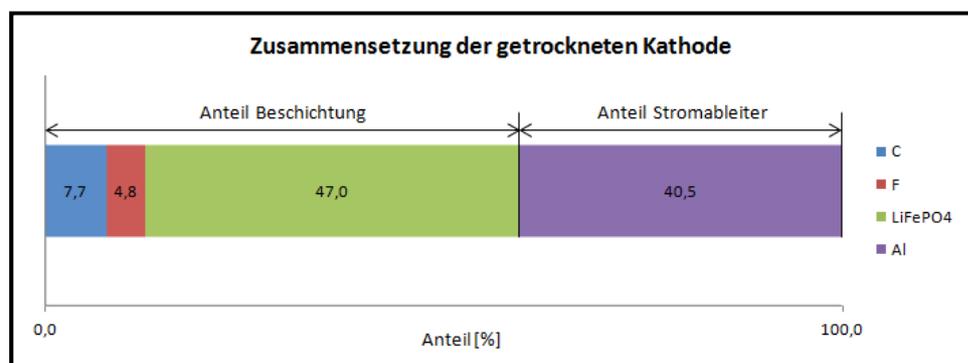


Abbildung 22: Prozentuelle Zusammensetzung der getrockneten Kathode in Gew.-%

5.3 Aufschluss

Nachdem die prozentuellen Anteile der Bestandteile einer LiFePO_4 -Kathode ermittelt wurden, wurde das Material für den Aufschluss mit unterschiedlichen Säuren und Säuregemischen unter Verwendung einer Schere zerkleinert (vgl. Abbildung 23). Die im Zuge dieser Masterarbeit verwendeten Säuren und -gemische sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

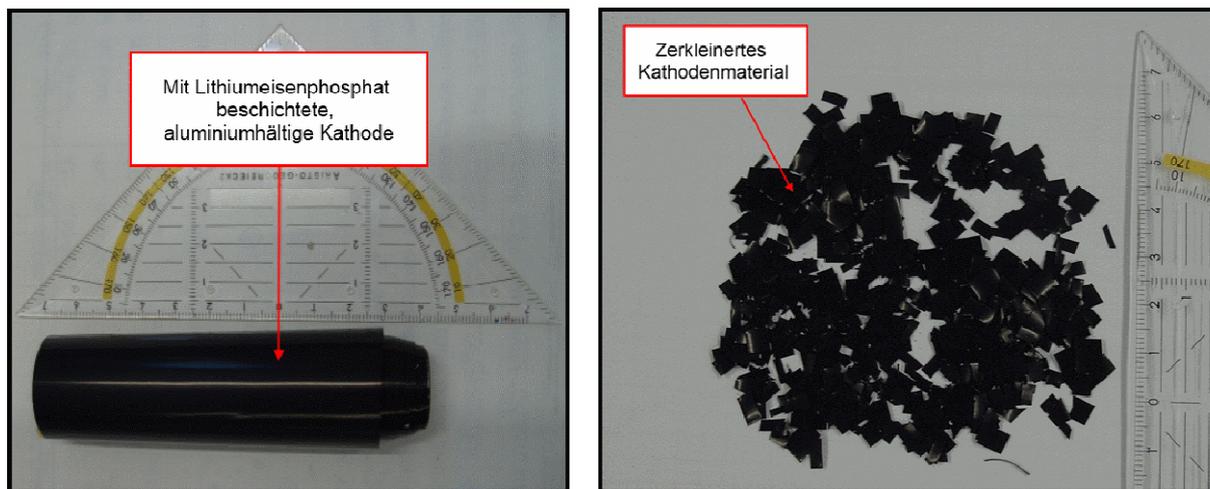


Abbildung 23: Zerkleinertes Kathodenmaterial (Stromableiter + Beschichtung) links und originale mit LiFePO_4 beschichtete Kathode rechts

Die Aufschlusslösungen wurden anschließend mit FAAS bzw. ICP-MS (vgl. Kapitel 4.1 und 4.2) auf ihre Elementgehalte hin untersucht. Da sich herausgestellt hat, dass sich neben LiFePO_4 und Aluminium auch noch weitere Stoffe (z.B. Kohlenstoff und Fluor), welche den Aufschlussvorgang behindern können, in der Kathode befinden, wurde ebenfalls versucht, die Aufschlüsse mit zuvor geglühten Materialien durchzuführen. Um weiters die Aufschlussleistung der einzelnen Säuren bzw. -gemische und die Richtigkeit der Massenbilanz erneut zu überprüfen, wurden alle Aufschlüsse nochmals mit pulvrigen Reinmaterialien bekannter Zusammensetzung durchgeführt. Die genaue Vorgehensweise ist für alle Ausgangssubstanzen in Abbildung 24 ersichtlich und wird im Folgenden genauer erklärt.

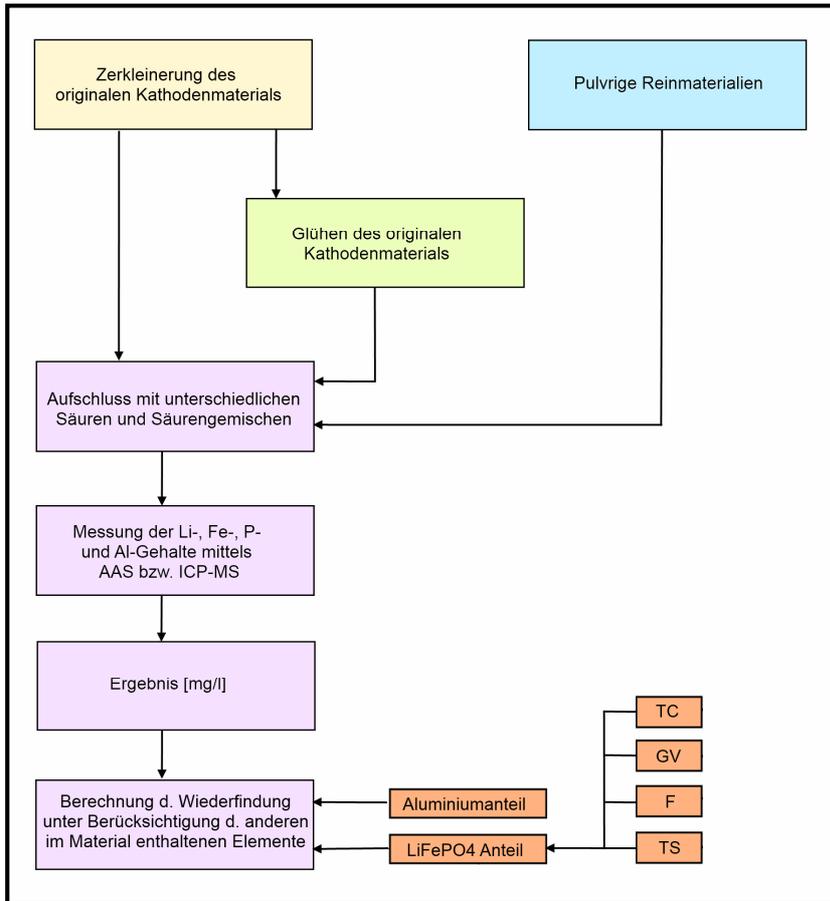


Abbildung 24: Aufschluss und weitere Schritte bei der Analyse der Proben

Tabelle 8: Verwendete Säuren und Mischungsverhältnisse der Reagenzien

Säure/Säuregemisch	Zugabe zur Probe	Mischung Absorptionsröhrchen
HCl (32 %ig)	20 ml HCl	10 ml HCl
HNO ₃ (≥ 65 %)	20 ml HNO ₃	10 ml HNO ₃
Königswasser (KÖWA)	15 ml HCl, 5 ml HNO ₃	7,5 ml HCl, 2,5 ml HNO ₃
Umg. Königswasser (UKOWA)	15 ml HNO ₃ , 5 ml HCl	7,5 ml HNO ₃ , 2,5 ml HCl
H ₂ SO ₄ (98 %ig)	20 ml H ₂ SO ₄	10 ml H ₂ SO ₄
HNO ₃ , HCl, H ₂ O ₂	15 ml HNO ₃ , je 2,5 ml HCl/H ₂ O ₂	7,5 ml HNO ₃ , je 1,25 ml HCl/H ₂ O ₂
H ₃ PO ₄ (85 %ig)	20 ml H ₃ PO ₄	10 ml H ₃ PO ₄
HCl, H ₂ SO ₄	10 ml HCl, 10 ml H ₂ SO ₄	je 5 ml HCl/ H ₂ SO ₄
HNO ₃ , HCl, H ₃ PO ₄	je 6 ml HNO ₃ / H ₃ PO ₄ , 8 ml HCl	je 3 ml HNO ₃ / H ₃ PO ₄ , 4 ml HCl
H ₃ PO ₄ , HNO ₃	je 10 ml HNO ₃ /H ₃ PO ₄	je 5 ml HNO ₃ / H ₃ PO ₄
H ₃ PO ₄ , 50 %ige H ₂ SO ₄	10 ml H ₃ PO ₄ , je 5 ml H ₂ SO ₄ /dest. H ₂ O	5 ml H ₃ PO ₄ , je 2,5 ml H ₂ SO ₄ /dest. H ₂ O
H ₂ SO ₄ , HNO ₃	je 10 ml H ₂ SO ₄ /HNO ₃	je 5 ml H ₂ SO ₄ /HNO ₃
H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	12 ml H ₂ SO ₄ , 8 ml H ₂ O ₂	6 ml H ₂ SO ₄ , 4 ml H ₂ O ₂
HCl, H ₃ PO ₄	15 ml HCl, 5 ml H ₃ PO ₄	7,5 ml HCl, 2,5 ml H ₃ PO ₄
HCl, HNO ₃ , HF *	6 ml HCl, je 2 ml HNO ₃ /HF	-

* Mikrowellenaufschluss (siehe Kapitel 5.3.1.2)

5.3.1 Aufschluss des originalen Kathodenmaterials

Wie bereits erwähnt, wurde das originale Kathodenmaterial zu Beginn der Analyse mittels Schere zerkleinert und anschließend mit unterschiedlichen Säuren und Säuregemischen unter Anwendung der in Tabelle 8 ersichtlichen Mischungsverhältnisse aufgeschlossen, wodurch die Bestandteile in die gelöste Form überführt werden konnten. Hierfür wurden sowohl der halboffene Säureaufschluss als auch der geschlossene Aufschluss verwendet, auf die im Folgenden kurz eingegangen werden soll. Der Geräteaufbau und die Durchführung des halboffenen Säureaufschlusses erfolgten dabei in Anlehnung an die ÖNORM EN 13657 [28].

5.3.1.1 Halboffener Säureaufschluss

Für den halboffenen Säureaufschluss wurden jeweils etwa 0,5 g der Probe in je drei Stehrundkolben eingewogen (3-fach Bestimmung) und mit 20 ml (Gesamtvolumen an Aufschlussreagenz) Säure bzw. Säuregemisch versetzt (Mischung vgl. Tabelle 8). Die Kolben wurden anschließend durch den Einsatz von Heizplatten auf $> 100\text{ °C}$ für 2,5 Stunden erhitzt. Um ein Verdampfen oder Verflüchtigen von etwaigen Substanzen aus der Probe zu verhindern, wurden die Kolben mit Rückflusskühlern und Absorptionsröhrchen, welche 10 ml der verwendeten Säure bzw. des Säuregemisches enthielten, verbunden (vgl. Abbildung 25). Zur Verbesserung des Lösungsverhaltens und der Durchmischung sowie zur Verhinderung von Siedeverzügen, wurden ebenfalls Magnetrührstäbchen in die einzelnen Kolben hinzugegeben. Nach Ablauf der Reaktionszeit mussten die Flüssigkeiten auf Raumtemperatur abkühlen und konnten anschließend in 100 ml Messkolben umgefüllt werden. Zur Abtrennung von etwaigen festen Rückständen wurden Schwarzbandfilter eingesetzt. Um mögliche Verluste durch Anlagerung der Stoffe an der Kolben-, Filter- oder Kühlerwand zu vermeiden, wurden die Geräte gründlich mit destilliertem Wasser nachgespült, die Flüssigkeit ebenfalls den 100 ml Kolben zugegeben und der Kolben bis zur Marke aufgefüllt.

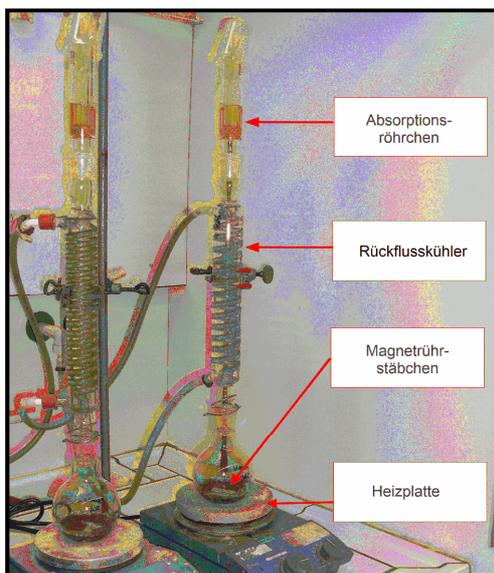


Abbildung 25: Aufbau der Geräte für den Säureaufschluss

5.3.1.2 Mikrowellenaufschluss

Da ein Aufschluss mit Flusssäure (HF) gegebenenfalls zu Verätzungen des Kolbens führen kann, wurde dieser geschlossen in Teflongefäßen in der Mikrowelle durchgeführt.

Der im Zuge dieser Masterarbeit angewendete Aufschluss wird im Allgemeinen als Totalaufschluss bezeichnet und wurde gemäß ÖNORM EN 13656 [29] durchgeführt. Für den Mikrowellenaufschluss wurden ebenfalls ca. je 0,5 g der Proben in drei Aufschlussgefäße eingewogen und mit 6 ml HCl, 2 ml HNO₃ und 2 ml HF versetzt. Zusätzlich ist nach oben genannter ÖNORM ein Blindwert herzustellen, in den ebenfalls die zuvor genannten Säuren in der angegebenen Menge (jedoch ohne Probe) zugemengt wurden.

Die Aufschlussgefäße wurden danach in Ummantelungen gegeben und dicht verschlossen, wobei in das erste Gefäß ein Temperatur- und Drucksensor eingeführt wurde, um einen sicheren Betrieb des Gerätes zu gewährleisten (daher im ersten Gefäß auch immer die höchste Einwaage an Probe). Anschließend konnten die Proben in die Mikrowelle eingespannt werden, in der sie für ungefähr zwei Stunden bei ca. 200 °C aufgeschlossen wurden. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Proben mit 22 ml H₃BO₃ (Borsäure) versetzt und erneut für 40 Minuten in der Mikrowelle erhitzt. Die Borsäure diente zur Komplexierung des in der nun aufgeschlossenen Lösung vorhandenen Fluors (aus HF), welches auf diese Weise zum Schutz der aus Glas gefertigten Bestandteile der Messgeräte entfernt werden konnte. Im Anschluss konnten die Lösungen abfiltriert, in 50 ml Kolben überführt und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt werden. Der Verfahrensablauf ist nochmals in Abbildung 26 graphisch ersichtlich.

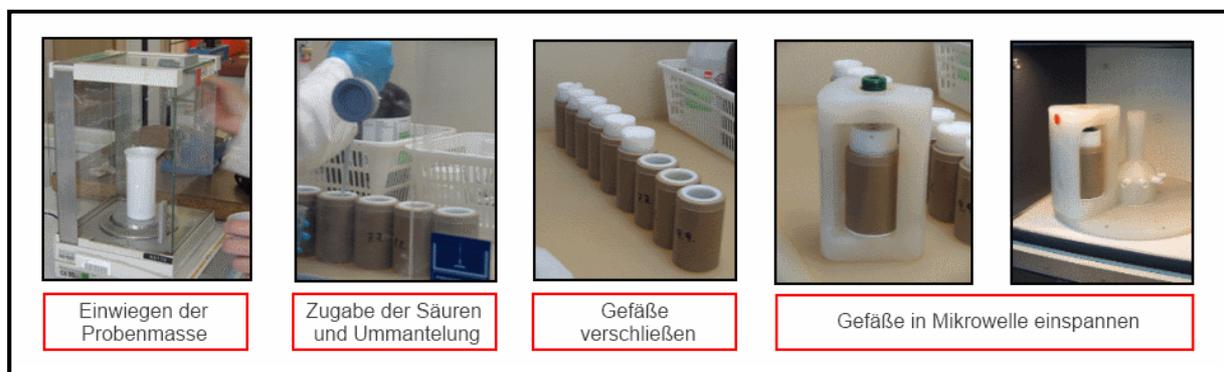


Abbildung 26: Verfahrensschritte Mikrowellenaufschluss

5.3.2 Aufschluss des geglühten Kathodenmaterials

Da sich herausgestellt hat, dass neben LiFePO₄ noch weitere Stoffe (z.B. Kohlenstoff oder Fluor) in der Beschichtung enthalten sind, wurden die Säureaufschlüsse ebenfalls mit geglühten Materialien durchgeführt, um so den Einfluss der flüchtigen Bestandteile in der Beschichtung auf das Lösungsverhalten der Hauptelemente Lithium, Eisen, Phosphor und Aluminium untersuchen zu können. Der Vorgang des Glühens wurde bereits in Kapitel 5.2.2 erläutert und wird daher an dieser Stelle nicht mehr näher beschrieben. Im Anschluss an den Glühvorgang wurden die Aufschlüsse, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, durchgeführt.

5.3.3 Aufschluss der Reinmaterialien

Um, wie bereits erwähnt, einerseits die Aufschlussleistung der einzelnen Säuren und Säuregemische und andererseits die Richtigkeit der für diese Masterarbeit vorausgesetzte Massenbilanz zu untersuchen, wurden alle Aufschlüsse (in Ermangelung eines LiFePO_4 -Referenzmaterials) mit pulvrigen Reinmaterialien (Li_2CO_3 und $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, vgl. Abbildung 27) durchgeführt.

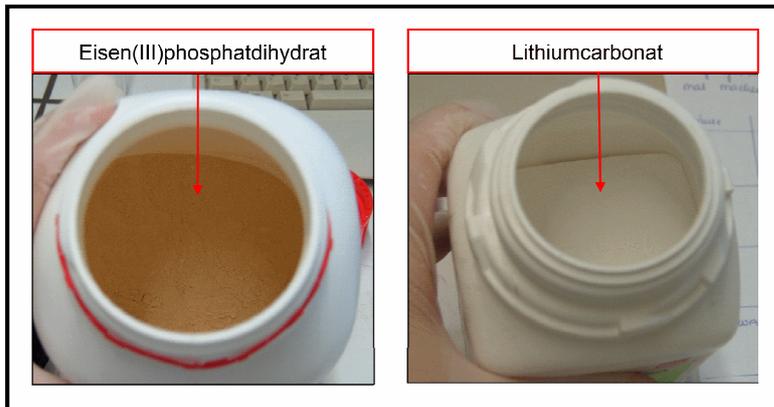


Abbildung 27: Lithiumcarbonat und Eisen(III)phosphatdihydrat

Um aus den beiden Reinsubstanzen stöchiometrisch richtig LiFePO_4 zu erhalten, mussten zu Beginn die dafür benötigten Einwaagen nach folgender Formel berechnet werden:

$$m_{\text{Li bzw. FePO}_4} = \frac{m_{\text{LiFePO}_4}}{MM_{\text{LiFePO}_4}} \cdot v \cdot MM_{\text{Li bzw. FePO}_4} \quad (7)$$

m Masse [g]

MM..... Molmasse [g/mol]

v..... Stöchiometrischer Koeffizient

Anschließend konnte ermittelt werden, welche Menge an Li_2CO_3 (Lithiumcarbonat) bzw. $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Eisen(III)phosphatdihydrat) eingewogen werden muss, um die mit Gleichung 7 berechnete Menge an Lithium bzw. Eisen(III)phosphat zu erhalten:

$$m_{\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ bzw. FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{Li bzw. FePO}_4}}{MM_{\text{Li bzw. FePO}_4 \cdot v}} \cdot MM_{\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ bzw. FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \quad (8)$$

Durch Einsetzen der Variablen in die Gleichungen 7 und 8 erhielt man die notwendige Menge von 0,1171 g Li_2CO_3 sowie 0,5922 g $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, um 0,5 g LiFePO_4 herstellen zu können. Die weitere Vorgehensweise ist in Abbildung 24 dargestellt und wurde wie bereits in Kapitel 5.3.1 beschrieben, durchgeführt. Da die Zusammensetzung der Stoffe im Falle der Reinsubstanzen genau bekannt war, konnte so die aufgestellte Massenbilanz des originalen Kathodenmaterials durch Vergleich der berechneten Wiederfindungsraten überprüft werden.

5.4 Messung der Metall- und Phosphorgehalte

Nachdem die Proben in die gelöste Form überführt, in 100 bzw. 50 ml Kolben umgefüllt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt wurden, konnten die Lithium-, Eisen- und Aluminiumgehalte mittels FAAS und die einzelnen Phosphorgehalte mit ICP-MS ermittelt werden. Der Arbeitsbereich (in mg/l) musste für jedes einzelne Element zunächst festgelegt und statistisch abgesichert werden (Validierung). Der Arbeitsbereich beschreibt dabei jene Spanne, innerhalb derer die Konzentrationen der Analyten liegen müssen, um normgerechte und genaue Messergebnisse zu erhalten. Die Festlegung eines Arbeitsbereiches wird dabei im nachfolgenden Kapitel kurz beschrieben.

5.4.1 Validierung der Arbeitsbereiche

Bei Relativverfahren müssen für die jeweiligen Geräte Arbeitsbereiche festgelegt werden, welche statistisch abgesichert und normgerecht sein sollten. Dies erfolgte im Zuge dieser Masterarbeit unter Verwendung der Software ValiData® [30]. Kriterien für einen normgerechten Betrieb des Messgerätes sind dabei u.a. die gemessenen Varianzen, die Linearität, die Kalibrierfunktion, die Überprüfung der linearen Regression oder des Arbeitsbereiches auf Extremwerte. Für die Kalibration wurden zumindest - je nach Größe des Arbeitsbereiches - drei bis vier Standards herangezogen. Diese wurden je 3 Mal hergestellt und am entsprechenden Gerät gemessen. Die so erhaltenen Arbeitsbereiche sind in Tabelle 9 ersichtlich. Abbildung 28 bis Abbildung 31 zeigen die sich dabei ergebenden Residuenanalysen sowie die Kalibrationskurven. Anzumerken ist hierbei, dass im Falle des Lithiums keine lineare, sondern eine Kalibrierkurve 2. Ordnung gewählt wurde.

Tabelle 9: Übersicht der jeweiligen Arbeitsbereiche

Element	Messmethode	Arbeitsbereich
Li	FAAS	1 - 6 mg/l
Fe	FAAS	1 - 4 mg/l
P	ICP-MS	10 - 80 µg/l
Al	FAAS	30 - 60 mg/l

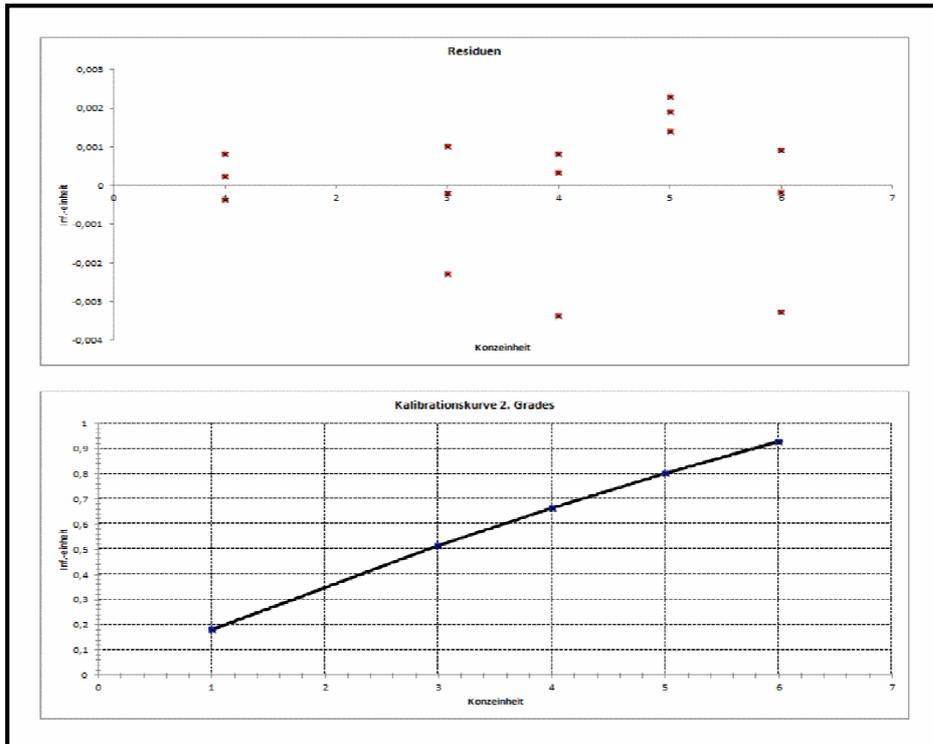


Abbildung 28: Validierungsergebnis Lithium [30], Konzentrationseinheit: mg/l, Inf.-Einheit: Absorption (FAAS)

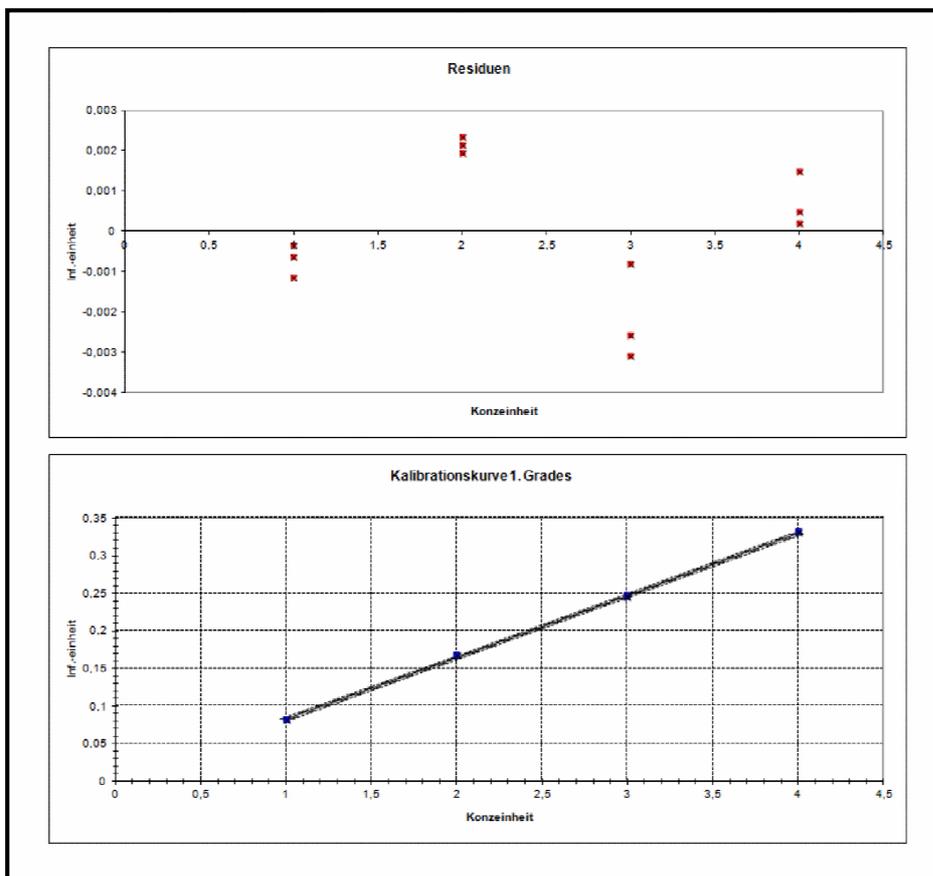


Abbildung 29: Validierungsergebnis Eisen [30], Konzentrationseinheit: mg/l, Inf.-Einheit: Absorption (FAAS)

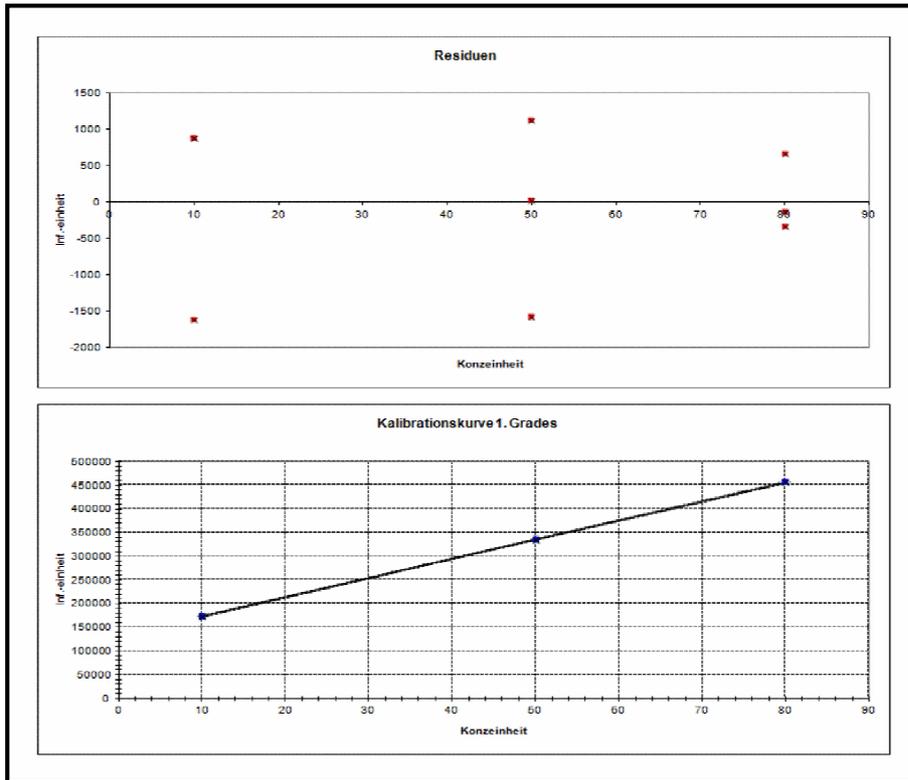


Abbildung 30: Validierungsergebnis Phosphor [30], Konzentrationseinheit: mg/l, Inf.-Einheit: Count per Second (ICP-MS)

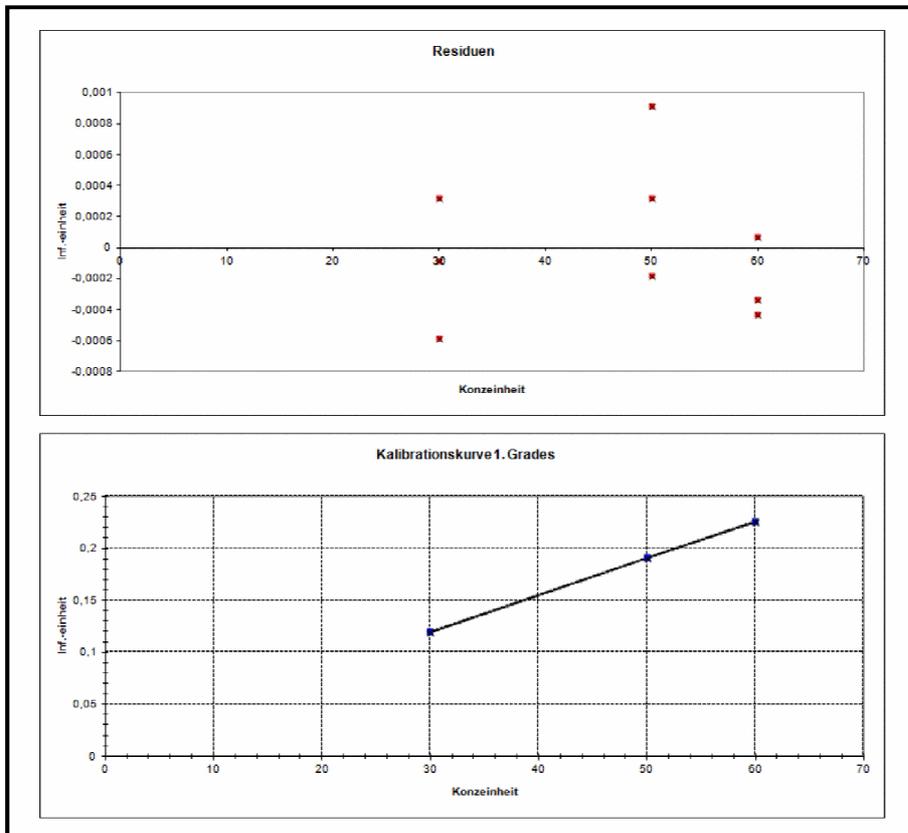


Abbildung 31: Validierungsergebnis Aluminium [30], Konzentrationseinheit: mg/l, Inf.-Einheit: Absorption (FAAS)

5.4.2 Herstellung der Verdünnungen

Wurden die normgerechten Arbeitsbereiche des Gerätes erhoben, konnten anschließend passende Verdünnungen der einzelnen Proben hergestellt werden. Der Verdünnungsfaktor ist dabei abhängig von der vermuteten Konzentration an Analyt in der Aufschluslösung. Die theoretische Konzentration an Lithium, Eisen und Phosphor in [mg/kg] wurde dabei anhand Gleichung 9 und an Aluminium anhand Gleichung 10 unter Berücksichtigung der Massenbilanz annähernd abgeschätzt und mittels Gleichung 11 in [mg/l] umgerechnet.

$$m_i = \frac{m_{LiFePO_4}}{MM_{LiFePO_4}} * \nu * MM_i * \frac{1}{EW} * 1.000.000 \quad (9)$$

$$m_{Al} = \frac{m_{Al}}{EW} * 1.000.000 \quad (10)$$

$$c_i = \frac{m_i \left[\frac{mg}{kg} \right] * m_{LiFePO_4} \text{ bzw. } Al}{V_A} * f \quad (11)$$

i..... Element (Li, Fe, P)

V_A Aufschlussvolumen [ml] = 100 bzw. 50 ml

m Masse [mg/kg]

ν Stöchiometrischer Koeffizient [-]

c_i Konzentration [mg/l]

EW Einwaage Kathodenmaterial [g]

MM..... Molmasse [g/mol]

m Masse [g]

Für Lithium und Aluminium ergab sich eine notwendige Verdünnung von 1:50, für Eisen ein Verdünnungsfaktor von 500 (1:500) und für Phosphor eine Verdünnung von 1:10.000. Die Herstellung der Verdünnung für die Elemente Lithium und Aluminium erfolgte durch eine Entnahme von 1 ml Probe, welcher in einen 50 ml Kolben überführt und bis zur Markierung mit angesäuertem, destilliertem Wasser (1 % einer 65 %igen HNO_3) aufgefüllt wurde. Für die Herstellung der Verdünnung zur Analyse des Eisens wurden 100 μ l (= 0,1 ml) Probe in einen 50 ml Kolben gegeben und ebenfalls mit angesäuertem Wasser aufgefüllt. Für die Herstellung einer 10.000er Verdünnung wurde eine 2-stufige Verdünnung herangezogen. Hierbei wurde zuerst eine 1:100 Verdünnung in einem 100 ml Kolben hergestellt (1.000 μ l Probe). Diese Verdünnung wurde anschließend nochmals 1:100 verdünnt und in die für die ICP-Messung vorgesehenen Vials (10 ml) überführt.

5.4.3 Messung mittels FAAS

Wurden die passenden Verdünnungen hergestellt, konnten die Metallgehalte mittels FAAS gemessen werden. Hierfür mussten zunächst die richtige Kathodenlampe, der richtige Brenner und das Brenngas eingestellt bzw. ausgewählt werden (vgl. Kapitel 4.1). Für Lithium und Eisen wurde ein Luft-Acetylen-Gemisch verwendet. Für die Analyse des Aluminiums wurde eine Lachgas-Acetylen-Mischung eingesetzt, da dieses Element schwerer zu oxidieren ist und nicht mit einem Luft-Acetylen-Gemisch atomisiert werden kann. Danach musste das Gerät in dem zuvor ermittelten Arbeitsbereich kalibriert werden. Im Zuge dieser Masterarbeit wurde für sämtliche Elemente das Standard-Kalibrierverfahren (vgl. Kapitel 4.5.1) verwendet. Tabelle 10 zeigt die für die Analyse der einzelnen Metalle eingesetzten

externen Standards. Als Blindwert fungierte destilliertes Wasser, welches mit 65 %iger HNO_3 angesäuert wurde (1 %ig). Dieser diente dazu, etwaige Störungen, welche durch verwendete Chemikalien oder Stoffe in der Umgebung verursacht werden können, auszuschließen. Eine weitere Möglichkeit für die Kalibration wäre der Einsatz des Standardadditionsverfahrens vgl. Kapitel 4.5.2. Da sich dieses jedoch aufgrund der hohen Anzahl an zu analysierenden Proben als sehr aufwendig und zeitintensiv gestaltet hätte, wurde im Zuge dieser Masterarbeit darauf verzichtet. Zudem ist aufgrund der hohen Verdünnungsfaktoren nicht von stark matrixabhängigen Einflüssen auszugehen.

Tabelle 10: Standardlösungen für das Standard-Kalibrierverfahren bei der FAAS

Standard	Lithium *	Eisen #	Aluminium +
Standard 1	1 mg/l	1 mg/l	30 mg/l
Standard 2	3 mg/l	2 mg/l	50 mg/l
Standard 3	4 mg/l	3 mg/l	60 mg/l
Standard 4	5 mg/l	4 mg/l	-
Standard 5	6 mg/l	-	-
Überprüfungsstandard	3,5 mg/l	2,5 mg/l	40 mg/l

* Merck 1.70223.0100 Li AAS Standardlösung 1000 mg/l

Roth 2252.1 Eisen AAS Standardlösung 1000 mg/l

+ Roth 2212.1 Al AAS Standardlösung 1000 mg/l

Da es während der Untersuchung mit der Zeit zu Änderungen der Messbedingungen kommen kann (z.B. durch Einlaufphase des Gerätes, Verschmutzungen, Änderungen der Flamme etc.), mussten die gemessenen Konzentrationen zu Beginn und am Ende, sowie nach jeder 10ten Probe regelmäßig durch Einsatz eines Überprüfungsstandards kontrolliert werden. Dabei handelte es sich um einen Standard bekannter Konzentration, welcher in der Mitte des jeweiligen Arbeitsbereiches lag. So konnte die Richtigkeit der Messung überwacht und gegebenenfalls darauf reagiert werden. Wenn das erhaltene Ergebnis für diesen Standard um ca. $\pm 0,2$ mg/l vom richtigen Wert ab, wurde die Messung abgebrochen und das Gerät erneut mit den externen Standards kalibriert. Erst dann wurde die Analyse der Proben fortgesetzt, wodurch Verfälschungen der Ergebnisse verhindert bzw. minimiert werden konnten. Tabelle 11 zeigt die bei der Analyse des originalen Kathodenmaterials gefundenen Elementgehalte unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.2.5 angeführten Massenbilanz geordnet nach dem jeweiligen Säureaufschluss. Die Ergebnisse für die Untersuchung des geglühten bzw. des Reinmaterials werden im Anhang 1 aufgeführt, da diese lediglich zur Kontrolle und zum Vergleich der einzelnen Wiederfindungsraten verwendet wurden.

Tabelle 11: Ergebnisse für die Elemente Lithium, Eisen und Aluminium (Untersuchung des originalen Kathodenmaterials)

Aufschlussreagenzien	Nr.	Einwaage [g]	Lithium		Eisen		Aluminium	
			Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]
HCl	1	0,5016	89,5	18,0	701,0	141,2	2009,5	404,7
	2	0,5000	88,8	17,9	713,8	144,2	2047,7	413,7
	3	0,5079	88,7	17,6	715,0	142,2	1980,9	394,0
HNO ₃	1	0,5074	92,0	18,3	697,8	138,9	1972,3	392,7
	2	0,5040	87,8	17,6	650,1	130,3	1940,0	388,8
	3	0,5034	91,6	18,4	696,7	139,8	1907,3	382,8
KÖWA	1	0,5064	85,8	17,1	687,2	137,1	1907,0	380,4
	2	0,5041	88,0	17,6	637,1	127,7	1974,1	395,6
	3	0,5042	88,8	17,8	681,1	136,5	1937,6	388,2
UKOWA	1	0,5013	92,3	18,6	734,1	147,9	1968,8	396,8
	2	0,5028	93,0	18,7	671,9	135,0	1877,4	377,2
	3	0,5009	89,8	18,1	697,4	140,7	1854,3	374,0
H ₂ SO ₄	1	0,5232	97,1	18,7	623,3	120,3	1570,8	303,3
	2	0,5035	96,9	19,4	709,1	142,3	1889,8	379,2
	3	0,5019	98,5	19,8	251,1	50,5	950,6	191,3
HNO ₃ , HCl, H ₂ O ₂	1	0,5042	93,8	18,8	742,5	148,8	1847,4	370,1
	2	0,5014	89,7	18,1	668,7	134,7	1813,1	365,3
	3	0,5046	90,6	18,1	678,3	135,8	1838,4	368,0
H ₃ PO ₄	1	0,5030	86,7	17,4	713,8	143,4	1975,3	396,7
	2	0,5103	87,3	17,3	753,3	149,1	1945,3	385,1
	3	0,5060	85,6	17,1	733,5	146,4	1976,1	394,5
HCl, H ₂ SO ₄	1	0,5035	93,3	18,7	713,5	143,2	2032,6	407,8
	2	0,5036	91,3	18,3	706,1	141,6	2032,6	407,7
	3	0,5025	93,2	18,7	706,9	142,1	2123,4	426,9

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

Fortsetzung der Tabelle 11: Ergebnisse für die Elemente Lithium, Eisen und Aluminium (Untersuchung des originalen Kathodenmaterials)

Aufschlussreagenzien	Nr.	Einwaage [g]	Lithium		Eisen		Aluminium	
			Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]
HNO ₃ , HCl, H ₃ PO ₄	1	0,5035	86,8	17,4	709,4	142,3	2011,8	403,6
	2	0,5071	89,6	17,8	655,7	130,6	2047,5	407,9
	3	0,5033	85,7	17,2	584,0	117,2	1989,1	399,3
H ₃ PO ₄ , HNO ₃	1	0,5035	84,4	16,9	677,6	135,9	2008,2	402,9
	2	0,5041	85,7	17,2	662,1	132,7	2065,3	413,9
	3	0,5031	79,8	16,0	634,5	127,4	1875,0	376,5
H ₃ PO ₄ , 50 %ige H ₂ SO ₄	1	0,5024	84,7	17,0	662,1	133,1	2026,6	407,5
	2	0,5006	87,0	17,5	682,8	137,8	2026,3	408,9
	3	0,5013	87,0	17,5	692,9	139,6	2020,7	407,2
H ₂ SO ₄ , HNO ₃	1	0,5010	88,4	17,8	726,1	146,4	1917,9	386,7
	2	0,5013	84,3	17,0	700,0	141,1	1884,3	379,7
	3	0,5025	87,7	17,6	722,6	145,3	1924,2	386,8
H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	1	0,5009	90,1	18,2	737,4	148,7	1978,4	399,0
	2	0,5019	89,5	18,0	716,9	144,3	1966,7	395,9
	3	0,4997	85,9	17,4	713,0	144,1	1934,6	391,1
HCl, H ₃ PO ₄	1	0,5008	86,5	17,4	737,3	148,7	1984,6	400,3
	2	0,502	81,7	16,4	750,6	151,1	1899,7	382,3
	3	0,5042	85,7	17,2	652,8	130,8	1984,7	397,7
HCl, HNO ₃ , HF	1	0,5048	146,3	14,6	1161,5	116,2	56,3	5,6
	2	0,5015	143,7	14,5	1185,6	119,4	38,9	3,9
	3	0,5036	144,7	14,5	1188,3	119,2	-	-

5.4.4 Messung mittels ICP-MS

Bei der Messung mittels ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) werden die unterschiedlichen Elemente anhand ihrer Isotopenmassen getrennt und identifiziert (vgl. Kapitel 4.2). Im Zuge dieser Masterarbeit wurde die ICP-MS für die Analyse des Phosphoranteils der Kathode herangezogen. Zur Kalibration des Gerätes wurde dabei ebenfalls die Methode der externen Standards gewählt (Standard-Kalibrierverfahren). Die Konzentrationen der einzelnen Standards sowie des Überprüfungsstandards sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Standardlösungen für das Standard-Kalibrierverfahren bei der ICP-MS

Standard	Phosphor *
Standard 1	10 µg/l
Standard 2	20 µg/l
Standard 3	50 µg/l
Standard 4	60 µg/l
Standard 5	80 µg/l
Überprüfungsstandard	40 µg/l

* Fluka 511013 Phosphor ICP Standardlösung

Da es (genau wie bei der Verwendung der FAAS) im Laufe der Zeit zu Änderungen im Messverhalten des Gerätes kommen kann (durch z.B. Veränderungen des Plasmas, Ablagerungen an Kone und Skimmer oder Drift), wurden bei dieser Messmethode sowohl die Standards, als auch die Proben zusätzlich mit einem internen Standard bekannter Konzentration versetzt. Die Konzentrationen der externen sowie internen Standards wurden dem Computerprogramm, welches für die Messung Verwendung fand, bekanntgegeben. Das Programm konnte so dafür sorgen, dass Änderungen von Messbedingungen ausgeglichen werden, indem eine automatische Korrektur der Messergebnisse vorgenommen wurde. Auf diese Weise wurden auch die gemessenen Gehalte der einzelnen Proben den Bedingungen angepasst. Voraussetzung für richtige Ergebnisse ist jedoch, dass überall die gleiche Menge interner Standard hinzugegeben wurde. Weiters sollte der zugegebene Standard der eigentlichen Probe möglichst ähnlich sein, d.h. Elemente enthalten, die etwa die gleiche Isotopenmasse besitzen wie die zu bestimmenden, aber selbst nicht im Analyten vorhanden sind. Für die Analyse des Phosphorgehalts wurde daher Scandium als interner Standard verwendet, welches eine eher leichte Isotopenmasse (45) besitzt. Die Proben (inkl. interner Standard) wurden im Anschluss an die Kalibration vom Probehälter mittels einer peristaltischen Pumpe zum Nebulizer gebracht, fein in das Gerät versprüht und über die Torch in das Plasma geleitet. Die dort entstandenen positiv geladenen Ionen konnten danach über das Massenspektrometer entsprechend ihrer Massen aufgetrennt und ihre Intensität mit dem Detektor erfasst werden (vgl. Kapitel 4.2). Die Ergebnisse der Messung unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.2.5 angeführten Massenbilanz sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Auch an dieser Stelle werden nur die Resultate des originalen Kathodenmaterials angeführt und jene des geglühten bzw. Reinmaterials in Anhang 1 dargestellt.

Tabelle 13: Ergebnisse für das Element Phosphor (Untersuchung des originalen Kathodenmaterials)

Aufschluss- reagenzien	Nr.	Phosphor			Aufschluss- reagenzien	Nr.	Phosphor		
		Einwaage [g]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]			Einwaage [g]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]
HCl	1	0,5016	384,6	77,5	HNO ₃ , HCl, H ₂ O ₂	1	0,5042	306,4	61,4
	2	0,5000	441,2	89,1		2	0,5014	290,8	58,6
	3	0,5079	409,8	81,5		3	0,5046	343,2	68,7
HNO ₃	1	0,5074	365,1	72,7	HCl, H ₂ SO ₄	1	0,5035	325,8	65,4
	2	0,5040	322,3	64,6		2	0,5036	301,0	60,4
	3	0,5034	326,6	65,5		3	0,5025	305,4	61,4
KÖWA	1	0,5064	484,9	96,7	H ₂ SO ₄ , HNO ₃	1	0,5010	42,6	425,5
	2	0,5041	476,0	95,4		2	0,5013	43,8	437,8
	3	0,5042	460,5	92,3		3	0,5025	37,8	377,5
UKOWA	1	0,5013	700,9	141,2	H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	1	0,5009	35,5	355,2
	2	0,5028	344,5	69,2		2	0,5019	38,9	389,4
	3	0,5009	373,7	75,4		3	0,4997	35,3	352,9
H ₂ SO ₄	1	0,5232	573,7	110,8	HCl, HNO ₃ , HF	1	0,5048	68,0	680,1
	2	0,5035	494,0	99,1		2	0,5015	66,1	661,2
	3	0,5019	398,7	80,2		3	0,5036	57,4	573,5

5.5 Ermittlung der Wiederfindungsraten

Nach der Auswertung der durch FAAS- bzw. ICP-MS-Messung gewonnen Werte an Lithium, Eisen, Phosphor und Aluminium konnten die Wiederfindungsraten der einzelnen Säureaufschlüsse berechnet werden. Diese beschreiben, wie viel der tatsächlich in der Probe vorhandenen Menge des gesuchten Stoffes durch den Aufschluss der Messung zugänglich gemacht werden konnten. Je höher die Wiederfindungsraten, desto besser funktioniert der Aufschluss für die betrachtete Spezies.

5.5.1 Berechnung der Wiederfindungsraten

Um die Wiederfindungsraten berechnen zu können, mussten zu Beginn die theoretischen Metall- bzw. Phosphorgehalte im Kathodenmaterial unter Berücksichtigung des ermittelten Beschichtungsanteils und aller in Kapitel 5.2 beschriebenen Faktoren nach Gleichung 9 bzw. Gleichung 10 berechnet werden. Für die Berechnung wurden dabei die jeweiligen Einwaagen unter Berücksichtigung des Feuchteanteils, die Molmassen und die einzelnen stöchiometrischen Koeffizienten herangezogen und auf einen Kilogramm Kathodenmaterial bezogen, um die Einheit [g/kg TS] zu erhalten. Die errechneten theoretischen Werte sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Theoretische Elementgehalte in einer LiFePO₄-Kathode

Element	Theoretischer Gehalt in einer Kathode [g/kg TS]
Li	20,7
Fe	166,2
P	92,2
Al	404,9

Anschließend wurden die berechneten theoretischen Werte der einzelnen Elemente ($\cong 100\%$) mit den Messergebnissen in [g/kg] verglichen und die Wiederfindungsraten bestimmt. Die Ergebnisse für das originale Kathodenmaterial sind in Tabelle 15 ersichtlich (sich gut für die Charakterisierung der einzelnen Elemente eignende Aufschlüsse wurden dabei farbig hervorgehoben) und werden in Abbildung 32 bis Abbildung 35 für jedes Element gesondert zum besseren Überblick nochmals graphisch dargestellt. Zu bemerken ist, dass die Wiederfindungsraten des in Kapitel 5.3.1.2 beschriebenen Mikrowellenaufschlusses (HF-Aufschluss) im Vergleich zu den anderen Säureaufschlüssen so gering waren, dass auf ihre Darstellung an dieser Stelle verzichtet wurde. Weiters ist anzumerken, dass der Phosphorgehalt in Säureaufschlüssen, für welche H₃PO₄ verwendet wurde, nicht untersucht werden konnte.

Die Wiederfindungsraten der geglähten bzw. der Reinmaterialien werden in Kapitel 5.6.2 dargestellt.

Tabelle 15: Wiederfindungsraten der Säureaufschlüsse

Aufschluss	Nr.	Wiederfindungsraten [%]			
		Lithium	Eisen	Phosphor	Aluminium
HCl	1	87,3	84,9	84,0	100,0
	2	86,9	86,8	96,7	102,2
	3	85,4	85,6	88,4	97,3
HNO ₃	1	88,7	83,6	78,8	97,0
	2	85,2	78,4	70,1	96,0
	3	89,0	84,1	71,1	94,5
KÖWA	1	82,8	82,5	104,9	94,0
	2	85,4	76,8	103,5	97,7
	3	86,1	82,1	100,1	95,9
UKOWA	1	90,0	89,0	153,2	98,0
	2	90,5	81,2	75,1	93,2
	3	87,7	84,6	81,7	92,4
H ₂ SO ₄	1	90,7	72,4	120,2	74,9
	2	94,1	85,6	107,5	93,7
	3	95,9	30,4	87,0	47,3
HNO ₃ , HCl, H ₂ O ₂	1	91,0	89,5	66,6	91,4
	2	87,5	81,1	63,6	90,2
	3	87,8	81,7	74,5	90,9
H ₃ PO ₄	1	84,3	86,2	-	98,0
	2	83,7	89,7	-	95,1
	3	82,8	88,1	-	97,4
HCl, H ₂ SO ₄	1	90,7	86,1	70,9	100,7
	2	88,7	85,2	65,5	100,7
	3	90,7	85,5	66,6	105,4
HNO ₃ , HCl, H ₃ PO ₄	1	84,3	85,6	-	99,7
	2	86,4	78,6	-	100,8
	3	83,2	70,5	-	98,6
H ₃ PO ₄ , HNO ₃	1	82,0	81,8	-	99,5
	2	83,2	79,8	-	102,2
	3	77,6	76,7	-	93,0
H ₃ PO ₄ , 50 %ige H ₂ SO ₄	1	82,4	80,1	-	100,7
	2	84,9	82,9	-	101,0
	3	84,8	84,0	-	100,6
H ₂ SO ₄ , HNO ₃	1	86,3	88,1	93,1	95,5
	2	82,2	84,9	95,7	93,8
	3	85,4	87,4	82,3	95,6
H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	1	87,9	89,5	77,7	98,6
	2	87,2	86,8	85,0	97,8
	3	84,0	86,7	77,4	96,6
HCl, H ₃ PO ₄	1	84,5	89,5	-	98,9
	2	79,6	90,9	-	94,4
	3	83,1	78,7	-	98,2

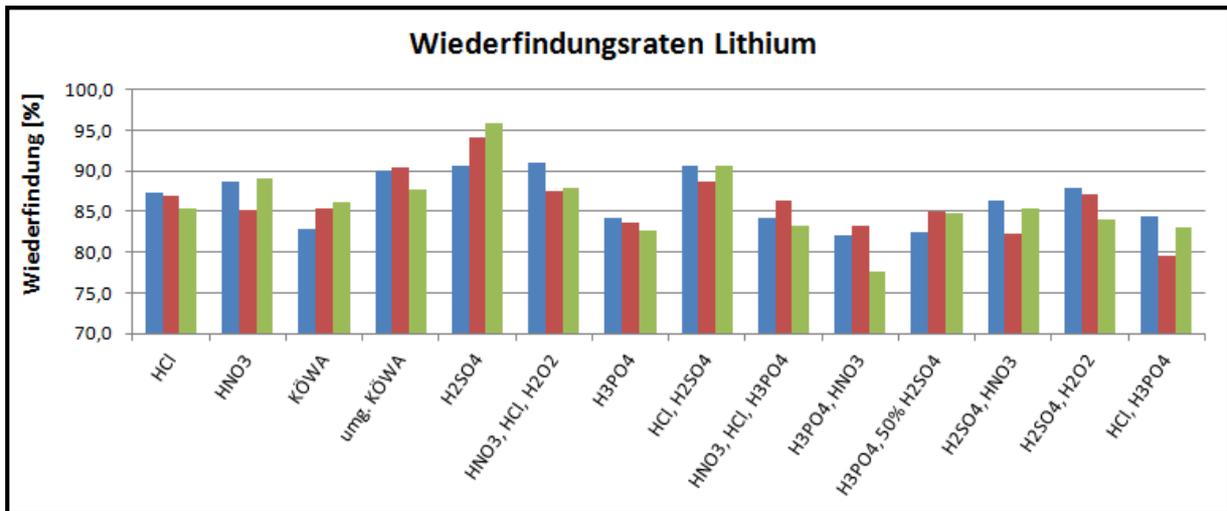


Abbildung 32: Wiederfindungsraten Lithium

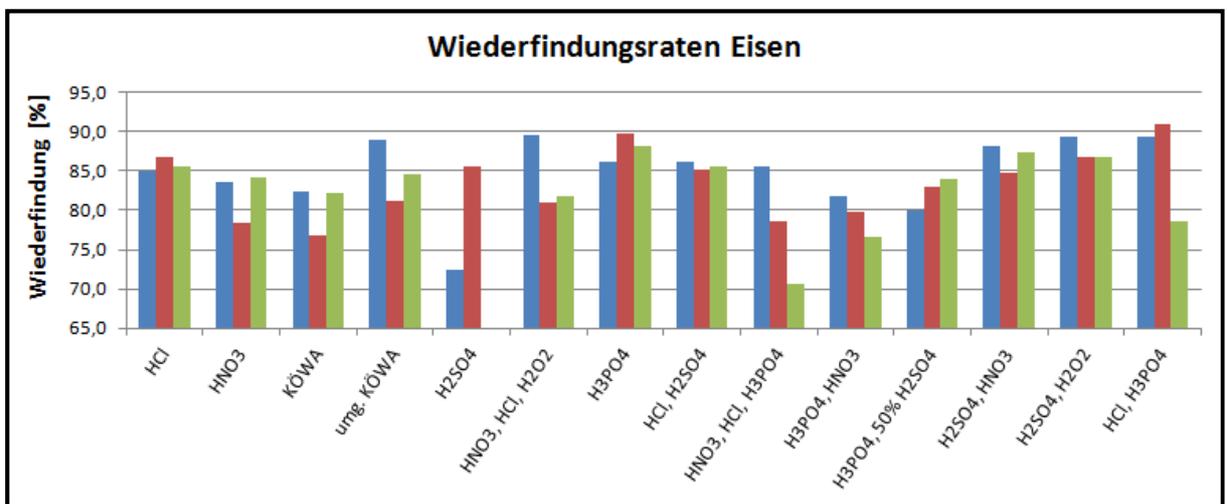


Abbildung 33: Wiederfindungsraten Eisen (Anmerkung: Das Ergebnis des Aufschlusses H₂SO₄ Nr. 3 wurde als Ausreißer deklariert und nicht dargestellt)

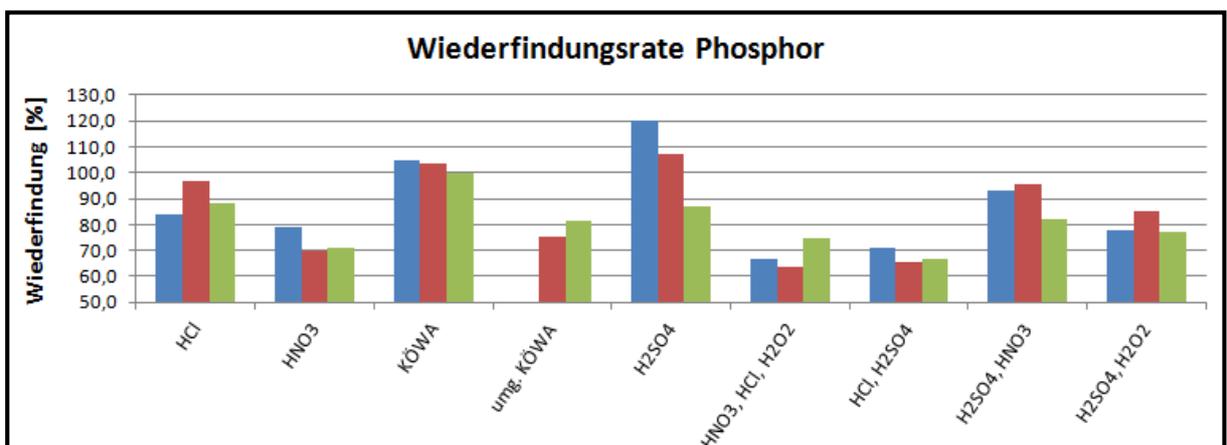


Abbildung 34: Wiederfindungsraten Phosphor (Anmerkung: Das Ergebnis des umgekehrten Königwasseraufschlusses Nr. 1 wurde als Ausreißer deklariert und nicht dargestellt)

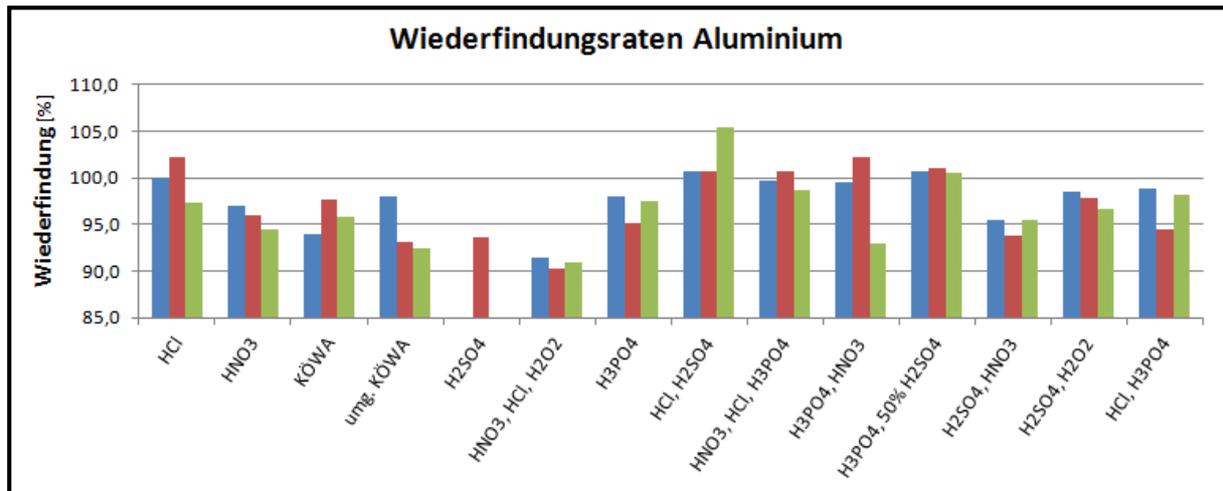


Abbildung 35: Wiederfindungsraten Aluminium (Anmerkung: Zur besseren Übersicht, wurde die Skala erst bei 80 % begonnen, die Wiederfindungsraten des H₂SO₄-Aufschlusses Nr. 1 und 3 können daher nicht dargestellt werden, da sie sich unter 75 % befinden)

5.6 Diskussion der Ergebnisse

In folgenden Kapiteln wird versucht, die erhaltenen Ergebnisse aus den Säureaufschlüssen näher zu analysieren und zu vergleichen.

5.6.1 Vergleich der Wiederfindungsraten für die einzelnen Aufschlussreagenzien

Die Aufschlussqualität aller Elemente ist grundsätzlich von der Stärke der eingesetzten Säure abhängig. Daher wurden zuerst die für den Aufschluss einer mit LiFePO₄ beschichteten Kathode verwendeten Reagenzien ihrer Stärke nach geordnet, wobei für die Einteilung die einzelnen pK_s-Werte (vgl. Tabelle 16) der Substanzen herangezogen wurden. Je geringer der pK_s-Wert, desto stärker ist die Säure.

Tabelle 16: Säurestärken [31]

Säure	Base	pK _s
HCl	Cl ⁻	-7
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	-2,0
HNO ₃	NO ₃ ⁻	-1,37
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	+2,16
HF	F ⁻	+3,20

Zusätzlich mussten auch die Standardpotentiale der Substanzen gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe beachtet werden, da mit zunehmendem Potential die Oxidationskraft des betrachteten Stoffes ansteigt, wobei die oxidierende Spezies selbst reduziert wird. Dies bedeutet, je höher das Standardpotential der Säuren gegenüber den zu analysierenden Elementen ist, desto besser können diese in die gelöste Form überführt werden. Zum Überblick zeigt Tabelle 17 die für diese Arbeit relevanten Standardpotentiale, sowie die entsprechende Reaktionsgleichungen.

Bei der Betrachtung der Wiederfindungsraten des Eisens und Aluminiums fiel auf, dass die Wirksamkeit des Aufschlusses neben der Stärke und dem Standardpotential weiters davon abhängt, ob es sich bei der eingesetzten Säure um ein oxidierendes oder nicht oxidierendes Reagenz handelte. Der Unterschied liegt darin, dass bei oxidierenden Säuren nicht das H^+ -Ion für Oxidation des betreffenden Elementes verantwortlich ist, sondern der der Säure entsprechende Säurerest (bei H_2SO_4 beispielsweise das SO_4^{2-} -Ion), welcher in diesem Fall als stärkeres Oxidationsmittel fungiert als das H^+ -Ion. Die nach diesen Kriterien getroffene Einteilung der einzelnen Säuren wird was ebenfalls in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Standardpotentiale und Eigenschaften der verwendeten Säuren [31], [32]

Stoff	Red. Form		Oxid. Form	Standardpotential [V]	Eigenschaft
Li	Li	\Leftrightarrow	$Li^+ + e^-$	-3,05	unedel
Al	Al	\Leftrightarrow	$Al^{3+} + 3e^-$	-1,66	unedel
Fe	Fe	\Leftrightarrow	$Fe^{3+} + 3e^-$	-0,04	unedel
H_3PO_4	$H_3PO_3^- + H_2O$	\Leftrightarrow	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$	-0,28	nicht oxidierend
HCl	$H_2 + 2H_2O$	\Leftrightarrow	$2H_3O^+ + 2e^-$	0	nicht oxidierend
H_2SO_4	$H_2SO_3 + H_2O$	\Leftrightarrow	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	+0,17	oxidierend
H_2O_2	$2H_2O$	\Leftrightarrow	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	+1,78	oxidierend
HNO_3	$NO + 2H_2O$	\Leftrightarrow	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	+0,96	oxidierend
HF	$2F^-$	\Leftrightarrow	$F_2 + 2e^-$	2,87	oxidierend

Im Folgenden werden die gefundenen Ergebnisse aus den Aufschlüssen näher untersucht. Dies wird dabei für jedes Element gesondert durchgeführt, da, wie Abbildung 32 bis Abbildung 35 zeigen, die Resultate von Element zu Element variieren.

Lithium

Lithium ist das unedelste Element im Periodensystem und besitzt ein elektrochemisches Potential von -3,045 V gegen die Wasserstoffstandardelektrode. Es kann daher sowohl von oxidierenden (H_2SO_4 , HNO_3 , HF) als auch nicht oxidierenden Säuren (H_3PO_4 , HCl) in Lösung gebracht und ionisiert werden. Die Wirksamkeit des Aufschlusses ist daher einerseits abhängig von der Stärke der Säure und andererseits von deren Oxidationspotential. Wie in Tabelle 16 ersichtlich, bildete Salzsäure die stärkste in dieser Masterarbeit verwendete Säure. Dies legt nahe, dass Aufschlüsse, welche mit Salzsäure durchgeführt wurden, auch hohe Wiederfindungsraten aufweisen, was durch die Auswertung in Abbildung 32 bestätigt werden konnte. Da aber sowohl Schwefelsäure als auch Salpetersäure höhere Standardpotentiale aufweisen als Salzsäure, besitzen diese ein höheres Oxidationspotential gegenüber Lithium und können den Stoff ebenfalls leicht in die gelöste Form überführen. Auch dies konnte durch die erhaltenen Ergebnisse (vgl. Abbildung 32) bekräftigt werden. Werden die Ergebnisse für Säuregemische betrachtet, ist es nicht verwunderlich, dass vor allem jene Gemische gute Resultate lieferten, welche aus Salz-, Salpeter- bzw. Schwefelsäure bestanden. Der Vergleich des umgekehrten Königswasser- (15 ml HNO_3 , 5 ml HCl) mit dem herkömmlichen Königswasseraufschluss (15 ml HCl, 5 ml HNO_3) legt dabei

nahe, dass beim Lösen von Lithium das Oxidationspotential einer Säure eine größere Rolle spielt, als die Stärke der Säure selbst.

Eisen

Wie die Ergebnisse (vgl. Abbildung 33) zeigen, kann Eisen unter Verwendung von Salz- und Phosphorsäure gut in die gelöste Form überführt werden. Die bessere Wirksamkeit des Phosphorsäureaufschlusses (obwohl schwächere Säure und niedrigeres Oxidationspotential) kann darauf zurückgeführt werden, dass sich Eisenphosphatverbindungen sehr gut in dieser Säure unter Ausbildung von leicht löslichen Hydrogen- und Dihydrogenphosphaten aufschließen lassen. Dies trifft jedoch nicht auf konzentrierte Salpeter- bzw. Schwefelsäure zu. Durch Betrachtung der nachfolgenden Gleichung (beispielhaft für den Einsatz von Salpetersäure) kann dieser Zustand leicht erklärt werden:



Bei der Reaktion des Eisens mit oxidierenden Säuren kommt es zur Ausbildung einer regelmäßigen, schützenden Oxidschicht, was eine weitere Reaktion des Stoffes erschwert und in Folge zu geringeren Wiederfindungsraten führt. Der dadurch entstehende Verlust an Eisen kann durch den Einsatz von verdünnter Salpeter- bzw. verdünnter Schwefelsäure vermieden werden, was am Beispiel des Aufschlusses H_3PO_4 gemischt mit 50 %iger H_2SO_4 , aufgezeigt wurde. Verbesserte Ergebnisse erhielt man weiters bei Mischung der oxidierenden Säuren mit nicht oxidierenden (z.B. Mischung aus HCl und H_2SO_4) oder mit Wasserstoffperoxid. Auch durch Vermischen von konzentrierter Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure konnten die Wiederfindungsraten angehoben werden, was auf die Bildung des dabei entstehenden, sehr reaktiven Nitroniumions (NO^{2+}) zurückgeführt wird.

Phosphor

Wie bereits erwähnt, können Eisenphosphate sehr gut unter Verwendung von Phosphorsäure in die gelöste Form überführt werden. Da im Zuge dieser Masterarbeit der Phosphorgehalt in phosphorsauren Aufschlusslösungen nicht näher untersucht werden konnte, kann dies an dieser Stelle nicht bestätigt werden. Es konnten jedoch gute Wiederfindungsraten bei Aufschluss mit Salz- und Schwefelsäure nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 34), was mehr auf die hohen Säurestärken und weniger auf das Oxidationspotential zurückgeführt wird. Diese Annahme wurde auch durch den Vergleich der Aufschlüsse HNO_3 , Königswasser und umgekehrten Königswasser bekräftigt. Salpetersäure ist eine weniger starke Säure als Salzsäure bzw. Schwefelsäure und führte daher zu niedrigeren Ergebnissen. Wurde diese Säure jedoch mit HCl oder H_2SO_4 vermischt, konnten die Wiederfindungsraten erhöht werden.

Aluminium

Aluminium besitzt, wie in Tabelle 17 ersichtlich, ein Standardpotential von -1,66 V und sollte demnach sowohl mit oxidierenden, als auch nicht oxidierenden Säuren aufgeschlossen werden können. Jedoch bildet auch Aluminium (genau wie Eisen) bei Kontakt mit

oxidierenden Säuren eine schützende Oxidschicht aus, welche ein weiteres Lösen des Stoffes behindert:



Dies konnte im Zuge dieser Masterarbeit durch die vergleichsweise niedrigen Wiederfindungsraten bei Aufschlüssen mit Salpetersäure bzw. Schwefelsäure bestätigt werden (vgl. Abbildung 35). Im Gegensatz dazu zeigten Salzsäure- und Phosphorsäureaufschlüsse gute Ergebnisse, wobei anzumerken ist, dass Salzsäure aufgrund ihrer höheren Säurestärke zu besseren Resultaten führte. Wie bereits beschrieben, kann die Wirksamkeit der Salpeter- bzw. Schwefelsäure einerseits durch Einsatz von verdünnten statt konzentrierten Säuren und andererseits durch die Mischung der oxidierenden mit nicht oxidierenden Säuren (z.B. H_3PO_4 mit 50 %iger H_2SO_4) erhöht werden. Auch durch Zusatz von Wasserstoffperoxid kann die Aufschlussleistung verbessert werden.

5.6.2 Vergleich der beim Aufschluss des originalen Kathodenmaterials erhaltenen Ergebnisse mit denen des geglühten bzw. pulvrigen Reinmaterials

Da nun die Wiederfindungsraten der einzelnen Aufschlüsse vorlagen, konnten diese ebenfalls zur nochmaligen Überprüfung der für die Analyse vorausgesetzten Massenbilanz verwendet werden. Zu kontrollieren war, ob tatsächlich alle möglichen in der Beschichtung enthaltenen Bestandteile im Zuge der Masterarbeit erfasst werden konnten. Aus diesem Grund sollten die Wirksamkeiten der einzelnen Säuren bzw. Säuregemische durch Aufschluss des originalen Kathodenmaterials, des geglühten Materials und der pulvrigen Reinsubstanzen (Li_2CO_3 und $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) verglichen werden. Konnten alle nötigen Faktoren identifiziert werden, müssten bei allen Analysen für die Metall- bzw. Phosphorgehalte annähernd dieselben Ergebnisse vorliegen. Die Wiederfindungsraten werden dabei in Tabelle 18 gegenübergestellt. Die graphische Darstellung der Resultate des geglühten bzw. Reinmaterials befindet sich in Anhang 2.

Lithium

Werden die Wiederfindungsraten miteinander verglichen, kann festgestellt werden, dass die Ergebnisse des Kathodenmaterials annähernd denen des geglühten Materials entsprechen. Die Resultate für das Reinmaterial übersteigen die Wiederfindungsraten des originalen Kathodenmaterials um bis zu 20 %. Dies legt nahe, dass die für diese Masterarbeit vorausgesetzte Massenbilanz neben LiFePO_4 bzw. Kohlenstoff und Fluor noch weitere Nebenkomponten in der Beschichtung aufweist, welche noch näher untersucht werden müssten. Da das verwendete Reinmaterial Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) weiters in pulvriger Form vorlag, das Kathodenmaterial jedoch nur mittels Schere klein geschnitten wurde, wird angenommen, dass die besseren Ergebnisse des Pulvermaterials u.a. auch auf die größere reaktive Oberfläche zurückgeführt werden können. Eine Möglichkeit, diese These zu überprüfen, wäre das Mahlen des originalen Kathodenmaterials und nochmaliges Durchführen aller Säureaufschlüsse, was im Zuge dieser Masterarbeit jedoch nicht mehr erfolgte.

Tabelle 18: Vergleich der Wiederfindungsraten bei der Analyse des originalen Kathodenmaterials mit denen des geglühten bzw. Reinmaterials

Aufschluss	Nr.	Wiederfindungsraten [%]										
		Lithium			Eisen			Phosphor			Aluminium	
		K*	G [#]	RM ⁺	K*	G [#]	RM ⁺	K*	G [#]	RM ⁺	K*	G [#]
HCl	1	87,3	85,3	93,3	84,9	81,5	94,6	84,0	90,1	60,2	100,0	92,4
	2	86,9	85,9	92,6	86,8	83,2	86,9	96,7	85,6	93,1	102,2	95,6
	3	85,4	85,7	95,3	85,6	81,2	96,4	88,4	90,0	108,5	97,3	95,7
HNO ₃	1	88,7	88,0	98,6	83,6	76,7	47,3	78,8	78,6	25,1	97,0	95,9
	2	85,2	88,8	93,7	78,4	80,4	27,1	70,1	79,6	9,3	96,0	96,9
	3	89,0	89,1	95,6	84,1	80,7	38,1	71,1	83,1	37,2	94,5	98,0
KÖWA	1	82,8	85,3	96,6	82,5	82,9	93,9	104,9	87,2	58,3	94,0	93,9
	2	85,4	84,6	90,5	76,8	84,1	89,4	103,5	84,4	56,1	97,7	90,8
	3	86,1	86,3	95,8	82,1	83,3	95,7	100,1	86,1	58,7	95,9	92,2
UKOWA	1	90,0	85,9	90,0	89,0	82,9	86,9	153,2	91,4	52,9	98,0	96,8
	2	90,5	85,3	86,0	81,2	79,3	82,1	75,1	82,2	48,0	93,2	94,7
	3	87,7	86,7	97,3	84,6	80,8	90,5	81,7	70,4	53,5	92,4	95,1
H ₂ SO ₄	1	90,7	81,3	98,9	72,4	74,5	54,1	120,2	129,5	58,1	74,9	89,8
	2	94,1	90,6	95,4	85,6	61,9	9,1	107,5	90,9	56,4	93,7	96,0
	3	95,9	90,9	101,1	30,4	81,8	10,0	87,0	95,8	56,2	47,3	35,8
HNO ₃ , HCl, H ₂ O ₂	1	91,0	86,9	99,1	89,5	78,9	96,9	66,6	64,9	56,5	91,4	93,2
	2	87,5	89,3	98,9	81,1	83,0	95,3	63,6	63,8	58,7	90,2	95,5
	3	87,8	88,6	98,2	81,7	83,7	90,7	74,5	65,3	58,4	90,9	95,4
H ₃ PO ₄	1	84,3	81,0	97,4	86,2	77,6	89,2	-	-	-	98,0	100,8
	2	83,7	79,1	90,5	89,7	77,8	85,4	-	-	-	95,1	98,7
	3	82,8	78,4	91,8	88,1	75,9	73,2	-	-	-	97,4	97,4
HCl, H ₂ SO ₄	1	90,7	73,9	98,4	86,1	70,4	96,3	70,9	60,1	63,5	100,7	82,5
	2	88,7	75,7	99,2	85,2	74,6	93,4	65,5	62,5	60,2	100,7	81,9
	3	90,7	74,4	92,6	85,5	73,4	88,0	66,6	56,1	58,5	105,4	81,9

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

Fortsetzung Tabelle 18: Vergleich der Wiederfindungsraten bei der Analyse des originalen Kathodenmaterials mit denen des geglühten bzw. Reinmaterials

Aufschluss	Nr.	Wiederfindungsraten [%]										
		Lithium			Eisen			Phosphor			Aluminium	
		K*	G#	RM+	K*	G#	RM+	K*	G#	RM+	K*	G#
HNO ₃ , HCl, H ₃ PO ₄	1	84,3	87,0	94,7	85,6	77,3	88,4	-	-	-	99,7	101,6
	2	86,4	81,2	91,9	78,6	75,1	89,4	-	-	-	100,8	94,9
	3	83,2	83,3	93,6	70,5	73,5	93,0	-	-	-	98,6	95,5
H ₃ PO ₄ , HNO ₃	1	82,0	83,8	88,2	81,8	79,5	80,0	-	-	-	99,5	98,0
	2	83,2	82,3	92,6	79,8	75,4	89,2	-	-	-	102,2	96,0
	3	77,6	80,0	92,0	76,7	70,6	90,2	-	-	-	93,0	94,3
H ₃ PO ₄ , 50 %ige H ₂ SO ₄	1	82,4	80,3	95,0	80,1	81,4	96,6	-	-	-	100,7	94,6
	2	84,9	79,3	94,0	82,9	84,2	94,6	-	-	-	101,0	93,8
	3	84,8	79,8	93,8	84,0	81,0	95,4	-	-	-	100,6	94,6
H ₂ SO ₄ , HNO ₃	1	86,3	83,2	97,4	88,1	72,2	91,9	93,1	89,2	113,6	95,5	95,5
	2	82,2	83,6	100,7	84,9	77,0	97,5	95,7	84,0	85,9	93,8	90,4
	3	85,4	85,9	98,1	87,4	78,1	89,8	82,3	201,6	58,5	95,6	92,8
H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	1	87,9	87,7	96,8	89,5	79,3	93,0	77,7	71,2	58,9	98,6	103,3
	2	87,2	88,0	96,2	86,8	79,7	95,3	85,0	74,1	63,0	97,8	103,3
	3	84,0	86,7	93,2	86,7	79,4	90,5	77,4	76,0	57,0	96,6	100,2
HCl, H ₃ PO ₄	1	84,5	84,5	93,3	89,5	75,9	95,4	-			98,9	100,7
	2	79,6	82,3	94,3	90,9	78,3	88,1	-			94,4	98,5
	3	83,1	79,2	93,8	78,7	67,0	92,4	-			98,2	94,6

* K originales Kathodenmaterial

G geglühtes Material

+ RM Reinmaterialien

Eisen

Auch beim Vergleich der Ergebnisse für Eisen kann festgestellt werden, dass die Resultate des originalen Materials denen des geglühten Materials gleichen. Es fällt jedoch auf, dass bei manchen Säureaufschlüssen die Wiederfindungsraten der geglühten Substanzen niedrigere Prozentsätze aufweisen, als beim originalen Kathodenmaterial. Dies ließ den Verdacht aufkommen, dass es während des Glühvorganges zu Umwandlungen des Eisens kommt. Es wird angenommen, dass dieses umgewandelte Eisen durch manche Säuren (z.B. H_3PO_4) nicht mehr aufgeschlossen und daher der Messung nicht mehr zugänglich gemacht werden konnte, was in der Folge zu niedrigeren Wiederfindungsraten führte. Um dies zu überprüfen, wurde ebenfalls der Glühverlust des pulvrigen Reinmaterials $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ untersucht.

Glühverlust des pulvrigen Reinmaterials

Um die angenommene Massenbilanz nochmals zu überprüfen und die Richtigkeit der Wiederfindungsraten abzusichern, wurde der Glühverlust (wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben) der pulvrigen Reinmaterialien Li_2CO_3 und $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ermittelt. Tabelle 19 fasst die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen. Hierbei ist anzumerken, dass nur das bei Glühvorgang 3 erhaltene Gewicht für die Berechnung des Glühverlustes verwendet wurde.

Tabelle 19: Berechnung des Glühverlustes der Reinmaterialien

	Gewicht Tiegel [g]	Gewicht Probe [g]	Gewicht Tiegel + Probe nach Glühvorgang [g]			Gewicht geglühte Probe [g]	Glühverlust [%]
			1	2	3		
Li_2CO_3							
Nr. 1	31,3838	0,5049	31,8631	31,8516	31,8319	0,4481	11,25
Nr. 2	29,7750	0,5037	30,2586	30,2501	30,2270	0,4520	10,26
Nr. 3	31,3920	0,5079	31,8702	31,8521	31,8317	0,4394	13,49
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$							
Nr. 1	32,1946	0,5018	32,5928	32,5932	32,5922	0,3976	20,77
Nr. 2	31,6069	0,5001	32,0042	32,0043	32,0030	0,3961	20,80
Nr. 3	34,1362	0,5012	34,5335	34,5338	34,5334	0,3972	20,75

Bei der Verwiegung der einzelnen Tiegel nach den Glühvorgängen 1 und 2 konnte beobachtet werden, dass es im Falle des $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu einer Gewichtszunahme statt -abnahme kam. Es wird vermutet, dass es zur Oxidation des Eisens zu Eisenoxid kam, welches ein höheres Gewicht aufweist als das Element selbst. Diese Vermutung wird auch durch die Farbänderung der Beschichtung von schwarz auf rot (Eisenoxid) während des Glühvorganges vgl. Kapitel 5.1 bestätigt.

Aufgrund der oben beschriebenen Beobachtung ist anzunehmen, dass ebenfalls ein gewisser Teil des Eisens in der LiFePO_4 -Beschichtung zu Eisenoxid umgewandelt wurde und daher im Zuge des Aufschlusses nicht vollständig erfasst werden konnte, was in der Folge zu niedrigeren Wiederfindungsraten führte. Weiters wurde auch hier das originale

Kathodenmaterial nur mittels Schere zerkleinert, wohingegen die Reinmaterialien als Pulver vorlagen.

Phosphor und Aluminium

Werden die Resultate des originalen und des geglühten Materials verglichen, kann auch hier festgestellt werden, dass diese annähernd gleich hoch sind.

5.7 Bestimmung der Reproduzierbarkeit ausgewählter Säureaufschlüsse

Um die Reproduzierbarkeit der Aufschlüsse näher untersuchen zu können, sollten anhand der gefundenen Wiederfindungsraten an Lithium, Eisen, Phosphor und Aluminium zwei sich für die Charakterisierung von mit LiFePO_4 beschichteten Kathoden eignende Aufschlussarten ausgewählt werden. Kriterien für die Auswahl der betreffenden Aufschlüssen waren dabei einerseits ihre Wirksamkeit bei der Überführung der Substanzen in die gelöste Form und andererseits ihre bisher beobachtete Wiederholbarkeit innerhalb der 3-fach Bestimmungen. Basierend auf den Ergebnissen wurde daher für die Elemente Lithium, Eisen und Aluminium der Aufschluss mittels Säuregemisch aus Salz- und Schwefelsäure ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$, vgl. Abbildung 32, Abbildung 33 und Abbildung 35) und für Phosphor der Königswasseraufschluss (KÖWA, vgl. Abbildung 34) für die nähere Betrachtung ausgewählt. Hierfür wurden je Aufschlussart und Element 10 Wiederholungen unter möglichst gleichen Bedingungen durchgeführt und anschließend verglichen. Die Vorgehensweise wurde dabei bereits in Kapitel 5.3 bzw. 5.4 näher erläutert und wird an dieser Stelle nicht nochmals beschrieben. Die Ergebnisse für die Metalle werden in Tabelle 20 bis Tabelle 22 zusammengefasst, die Resultate für Phosphor sind in Tabelle 23 ersichtlich. Die Wiederfindungsraten werden zum besseren Überblick ebenfalls graphisch in Abbildung 36 bis Abbildung 39 dargestellt.

Tabelle 20: Ergebnisse der Wiederholbarkeitsmessungen $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ für Lithium

Lithium					
Nr.	Einwaage [g]	Masse LiFePO_4 -Anteil [g]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Wiederfindungsrate [%]
W1	0,5028	0,2337	92,3	18,5	89,7
W2	0,5050	0,2347	91,8	18,4	88,9
W3	0,5068	0,2356	92,9	18,5	89,6
W4	0,5052	0,2348	92,8	18,6	89,8
W5	0,5016	0,2331	92,3	18,6	90,0
W6	0,5081	0,2362	93,0	18,5	89,5
W7	0,5018	0,2332	91,0	18,3	88,7
W8	0,5083	0,2363	92,3	18,3	88,8
W9	0,5031	0,2338	93,6	18,8	90,9
W10	0,5012	0,2330	92,8	18,7	90,6

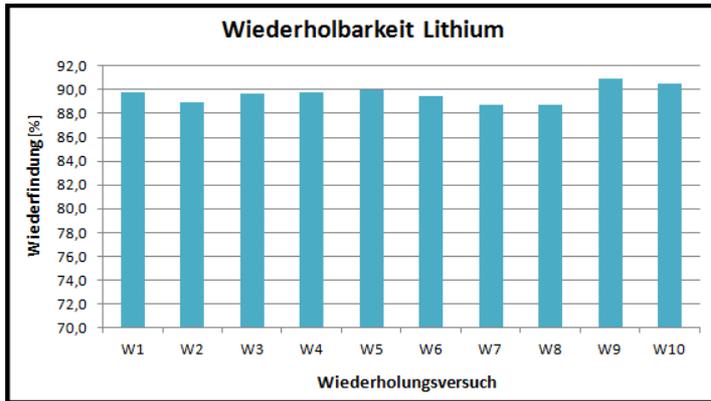


Abbildung 36: Graphische Darstellung der Wiederholbarkeitsmessungen HCl/H₂SO₄ für Lithium

Tabelle 21: Ergebnisse der Wiederholbarkeitsmessungen HCl/H₂SO₄ für Eisen

Eisen					
Nr.	Einwaage [g]	Masse LiFePO ₄ -Anteil [g]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Wiederfindungsrate [%]
W1	0,5028	0,2337	92,3	18,5	86,6
W2	0,5068	0,2356	92,9	18,5	85,9
W3	0,5052	0,2348	92,8	18,6	87,3
W4	0,5028	0,2337	90,1	18,1	85,9
W5	0,5068	0,2356	91,7	18,3	85,1
W6	0,5039	0,2342	90,9	18,2	85,6
W7	0,5016	0,2331	92,3	18,6	83,9
W8	0,5081	0,2362	93,0	18,5	85,4
W9	0,5018	0,2332	91,0	18,3	88,7
W10	0,5031	0,2338	93,6	18,8	84,0

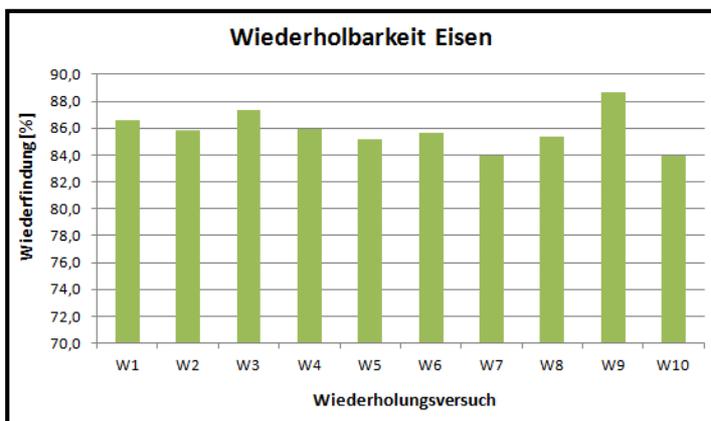


Abbildung 37: Graphische Darstellung der Wiederholbarkeitsmessungen HCl/H₂SO₄ für Eisen

Tabelle 22: Ergebnisse der Wiederholbarkeitsmessungen HCl/H₂SO₄ für Aluminium

Aluminium					
Nr.	Einwaage [g]	Masse LiFePO ₄ -Anteil [g]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Wiederfindungsrate [%]
W1	0,5028	0,2337	2088,7	419,7	103,7
W2	0,5068	0,2356	2102,6	419,1	103,5
W3	0,5052	0,2348	2054,1	410,7	101,5
W4	0,5028	0,2337	2007,1	403,3	99,6
W5	0,5068	0,2356	2015,0	401,7	99,2
W6	0,5016	0,2331	2007,6	404,3	99,9
W7	0,5081	0,2362	2042,9	406,2	100,3
W8	0,5003	0,2325	2074,3	418,8	103,5
W9	0,5083	0,2363	2099,8	417,3	103,1
W10	0,5034	0,2340	2070,2	415,4	102,6

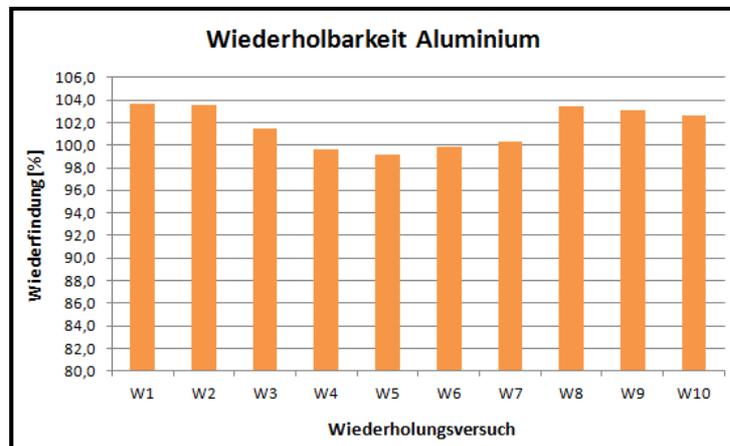
Abbildung 38: Graphische Darstellung der Wiederholbarkeitsmessungen HCl/H₂SO₄ für Aluminium

Tabelle 23: Ergebnisse der Wiederholbarkeitsmessungen Königswasser für Phosphor

Phosphor					
Nr.	Einwaage [g]	Masse LiFePO ₄ -Anteil [g]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Wiederfindungsrate [%]
W1	0,5006	0,2327	336,7	67,9	73,7
W2	0,5036	0,2341	348,2	69,8	75,8
W3	0,5023	0,2335	331,5	66,7	72,3
W4	0,5044	0,2344	328,7	65,8	71,4
W5	0,5036	0,2341	326,0	65,4	70,9
W6	0,5039	0,2342	329,6	66,1	71,7
W7	0,5046	0,2345	349,7	70,0	75,9
W8	0,5043	0,2344	342,0	68,5	74,3
W9	0,5042	0,2344	317,1	63,5	68,9
W10	0,5019	0,2333	326,5	65,7	71,3

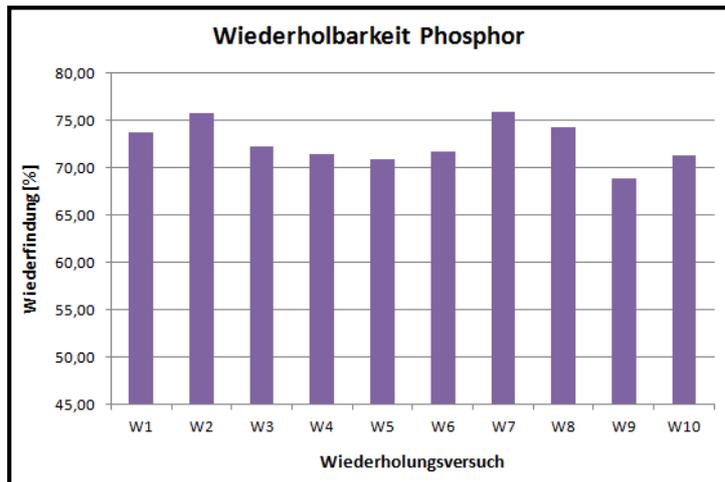


Abbildung 39: Graphische Darstellung der Wiederholbarkeitsmessungen Königswasser (KÖWA) für Phosphor

5.7.1 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Wiederholbarkeitsversuche unterscheiden sich nicht signifikant voneinander, weshalb sowohl für den Aufschluss mittels Salz-/Schwefelsäuremischung als auch für den Königswasseraufschluss von einer guten Reproduzierbarkeit ausgegangen werden kann. Aufgrund dessen und der im Vergleich zu den anderen Säureaufschlüssen hohen Wiederfindungsraten sind diese Aufschlüsse für die analytische Charakterisierung von LiFePO_4 -Kathoden geeignet.

6 Fehler und Messunsicherheit

Innerhalb jedes Schrittes eines Analyseverfahrens (von der Probenahme über die Probenvorbereitung bis hin zur Messung des Analyten) kann es zu Fehlern kommen, welche das Endergebnis mehr oder weniger stark beeinflussen. Quellen hierfür sind beispielsweise eine unvollständige Definition eines Problems, eine nicht repräsentative Probenahme, Matrixeffekte oder Interferenzen [34]. Im folgenden Kapitel soll daher kurz auf Begriffsdefinitionen eingegangen und anschließend die Messunsicherheit der Verfahren zur analytischen Charakterisierung von mit LiFePO_4 beschichteten Kathoden ermittelt werden.

6.1 Begriffsdefinitionen

Eine analytische Messung liefert immer einen Wert, der vom wahren Wert zu einem gewissen Grad abweicht. Aus diesem Grund muss neben der ermittelten Messgröße auch die Angabe der so genannten **Messunsicherheit** erfolgen. Dies bedeutet, dass das Messergebnis neben dem Messwert auch die Unsicherheit in Verbindung mit einem Intervall enthält, in dem sich der vermutete Erwartungswert befindet. Die Differenz zwischen dem Messwert und der oberen bzw. unteren Grenze dieses Intervalls wird im Allgemeinen als Messunsicherheit bezeichnet, welche gemäß des "International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology" [33] wie folgt definiert wird: *„Unsicherheit ist ein Parameter, assoziiert mit dem Ergebnis einer Messung, der die Streuung der Werte charakterisiert, die treffenderweise der Messgröße zugeordnet werden können.“*

Der Parameter hierfür kann dabei beispielsweise eine Standardabweichung oder deren Vielfaches sein. [34]

Anzumerken ist hierbei, dass der Begriff „Messunsicherheit“ keinen Zweifel an der Validität der Messung impliziert, sondern ein wachsendes Vertrauen zum Messergebnis schafft [34]. Die Messabweichung setzt sich dabei aus zwei Teilen zusammen, einem zufälligen und einem systematischen Anteil, weshalb bei Analysen daher grob zwischen systematischen und zufälligen Fehlern unterschieden werden kann.

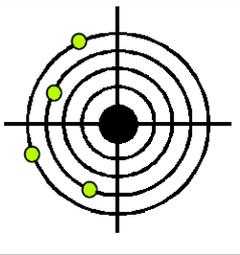
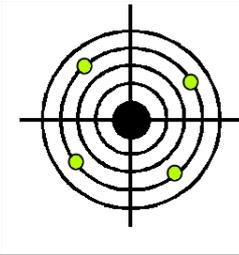
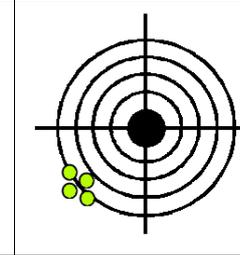
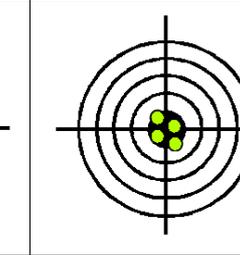
Systematische Fehler sind Fehler, die beispielsweise aufgrund falsch eingestellter Messeinrichtungen, verunreinigter Proben oder Temperaturunterschiede entstehen. Sie verursachen eine mehr oder weniger konstante Verschiebung des Messwertes, welche nach Betrag und Vorzeichen konstant ist und beeinflussen so die Richtigkeit des Ergebnisses. Zufällige Fehler entstehen durch zufällige Prozesse, wie beispielsweise durch ein Rauschen während des Messvorgangs, und haben so Einfluss auf die Präzision des Messergebnisses. [35], [36] Zum besseren Verständnis werden die Begriffe Richtigkeit, Präzision und ihr Zusammenhang im Folgenden kurz erläutert und in Tabelle 24 graphisch dargestellt:

Richtigkeit: Der Begriff Richtigkeit bezeichnet einen Lageparameter, der angibt, wie groß der Abstand zwischen dem Mittelwert der Messwerte und dem wahren Wert ist. Dieser Abstand wird durch systematische Fehler bedingt. [21]

Präzision: Die Präzision ist ein Streuparameter, welcher Auskunft über den Grad der Streuung der einzelnen Messwerte um den Mittelwert gibt. Die Streuung wird dabei von zufälligen Fehlern verursacht. [21]

Genauigkeit: Die Genauigkeit beschreibt die Richtigkeit und die Präzision der einzelnen Messwerte, also den Abstand des einzelnen Messwertes vom richtigen Wert. Dieser Abstand wird hervorgerufen durch systematische und zufällige Fehler. [21]

Tabelle 24: Gegenüberstellung der Begriffe Richtigkeit und Präzision

				
Richtigkeit	Schlecht	Mittel	Schlecht	Gut
Präzision	Schlecht	Schlecht	Gut	Gut

Die zufällige Messabweichung kann bei Messungen nicht vermieden werden. Durch eine steigende Anzahl der Bestimmungen kann diese jedoch reduziert werden. Die systematische Abweichung ist von der Anzahl der Bestimmungen unabhängig und kann daher nicht durch Mehrfachwiederholungen kompensiert werden. [34] Um diese berücksichtigen zu können, ist es notwendig, die Abweichung mit Standardreferenzmaterialien bekannter Zusammensetzung und Konzentration zu ermitteln.

Ein weiterer Typ von Messunsicherheiten sind grobe Fehler und Irrtümer. Diese machen Messungen ungültig und können meist entweder auf menschliches Versagen oder Fehlfunktionen von Geräten und Instrumenten zurückgeführt werden. Messungen, bei denen Fehler dieser Art erkannt werden konnten, müssen verworfen und dürfen nicht für statistische Auswertungen verwendet werden. [34]

6.2 Vorgehensweise bei der Bestimmung der Messunsicherheit

Das Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheit setzt sich aus vier Stufen zusammen. In Stufe 1 erfolgt die Spezifizierung der Messgröße, d.h. die Messgröße ist einerseits genau zu beschreiben und andererseits sollte versucht werden, Beziehungen zwischen der Messgröße und den beeinflussenden Parametern herzustellen. Wenn möglich, sind bereits Korrekturen für bekannte systematische Effekte einzubeziehen. Systematische Abweichungen können dabei meist durch Einsatz von Referenzmaterialien identifiziert werden [34]. Die zweite Stufe beschreibt die Identifizierung der Quellen der Unsicherheiten, wobei alle möglichen Unsicherheitsquellen aufzulisten sind. Dazu zählen sowohl die Unsicherheiten für jeden Parameter und seine Beziehung zur Messgröße als auch andere Quellen, welche alle zur besseren Übersicht mittels Ursachen-Wirkungsdiagramm graphisch dargestellt werden können. In Stufe 3 erfolgt die Quantifizierung der gelisteten

Unsicherheitskomponenten durch Messung oder Schätzung. Es ist auch möglich für mehrere Komponenten einen gemeinsamen Anteil an der Unsicherheit zu bestimmen, d. h. Gruppierungen vorzunehmen. Eine Möglichkeit, die Unsicherheit zu ermitteln, ist die Berechnung der Standardabweichung nach Gleichung 14:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (14)$$

x_i Messwert

\bar{x} Mittelwert

n Anzahl der Wiederholungen

Diese beschreibt die durchschnittliche Entfernung der Messwerte vom Mittelwert und ist daher ein Maß für die Streubreite der Merkmalsausprägungen. Liegt eine Normalverteilung vor, kann sie direkt für die Abschätzung der Unsicherheit verwendet werden. Liegt jedoch eine symmetrische Rechteckverteilung bzw. Dreiecksverteilung vor, muss sie zuvor durch den Faktor $1/\sqrt{3}$ bzw. $1/\sqrt{6}$ dividiert werden. [34] Sollen weiters unterschiedliche Einheiten verglichen werden, ist es ratsam, eine relative Standardabweichung zu ermitteln. Diese ergibt sich beispielsweise durch Division der Abweichung durch den Mittelwert der zugehörigen Messgröße. Allerdings wird die Messunsicherheit durch reine Berücksichtigung der Standardabweichung in den meisten Fällen unterschätzt.

In Stufe 4 werden die erhaltenen Daten aus Stufe 3 zusammengefasst. Hierzu können die Anteile der einzelnen Komponenten kombiniert werden, um die so genannte kombinierte Standardunsicherheit zu erhalten [34]. Ihre Berechnung hängt dabei vom verwendeten Berechnungsmodell ab. Bei Modellen mit Division bzw. Multiplikation erfolgt die Abschätzung der Unsicherheit gemäß [34]:

$$u_c(y) = y * \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots} \quad (15)$$

$u_c(y)$ kombinierte Standardunsicherheit

$u(p)/p, u(q)/q$ relative Unsicherheiten der einzelnen Unsicherheitsquellen

Bei Modellen, welche nur Addition bzw. Subtraktion umfassen, ist die kombinierte Standardunsicherheit gegeben durch [34]:

$$u_c(y) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (16)$$

$u(p), u(q)$ Standardabweichungen

Im Anschluss kann durch einen geeigneten Erweiterungsfaktor (meist 2) die erweiterte Unsicherheit, welche ein Konfidenzintervall von ca. 95 % definiert, berechnet werden. [34]

6.3 Bestimmung der Messunsicherheit bei der Untersuchung von einer mit LiFePO_4 beschichteten Kathode

Bei den im Zuge dieser Masterarbeit durchgeführten Untersuchungen treten, wie auch bei anderen Analysen, Unsicherheiten auf. Um daher einerseits die Genauigkeit der Messergebnisse untersuchen zu können und andererseits ein Vertrauen in die Validität der Messgrößen zu schaffen, sollen in diesem Kapitel die Messunsicherheiten der Säureaufschlüsse und der anschließenden FAAS- bzw. ICP-Messungen abgeschätzt werden. Die Messunsicherheiten, welche sich bei der Erhebung der einzelnen Bestandteile der Beschichtung (Kohlenstoff, Fluor, Feuchte) ergeben würden, werden an dieser Stelle nicht in die Betrachtung inkludiert. Bei Ermittlung der Gesamtunsicherheit aller Analyseschritte zur Charakterisierung von mit LiFePO_4 beschichteten Kathoden müssten diese noch zusätzlich berücksichtigt und erhoben werden.

6.3.1 Vorgehensweise

Wie bereits in Kapitel 6.2 beschrieben, musste für die Bestimmung der Messabweichung zu Beginn die zu betrachtende Messgröße gewählt und beschrieben werden. Untersucht werden sollte die Messunsicherheit bei der Ermittlung der Elementgehalte Lithium, Eisen, Aluminium und Phosphor mittels Säureaufschluss und FAAS- bzw. ICP-MS-Messung. Um die das Messergebnis beeinflussenden Parameter zu identifizieren und ihre Zusammenhänge veranschaulichen zu können, wurden diese im Anschluss gemäß Stufe 2 (vgl. Kapitel 6.2) unter Verwendung eines Ursachen-Wirkungsdiagrammes (Ishikawa-Diagramm) graphisch dargestellt. Abbildung 40 veranschaulicht dabei die möglichen Fehlerquellen für die Elementbestimmung mittels FAAS (Lithium, Eisen und Aluminium), während in Abbildung 41 die Unsicherheitsquellen für die ICP-MS-Messung ersichtlich sind.

Zu bemerken ist, dass die Aufbereitung des Materials (vgl. Abbildung 40) einen Einfluss auf das Messergebnis haben kann, da sich die reaktionsfähige Oberfläche der Kathode durch Zerkleinerung vergrößern würde. Im Zuge dieser Masterarbeit wurden jedoch keine genaueren Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Korngröße unternommen, weswegen die Unsicherheit der Aufbereitung nicht in die Berechnung der Messunsicherheit für die Bestimmung des Lithiums, Eisens, Phosphors oder Aluminiums eingeht.

Im nächsten Schritt mussten die gefundenen Unsicherheiten quantifiziert werden und im Anschluss zur kombinierten bzw. erweiterten Standardunsicherheit umgerechnet werden. Da sich die einzelnen Parameter - je nach Element - unterscheiden können (z.B. unterschiedliche Kolbenvolumina bei den Verdünnungen), sollten diese für alle zu untersuchenden Substanzen getrennt ermittelt und so die Messunsicherheiten für jedes Elemente abgeschätzt werden.

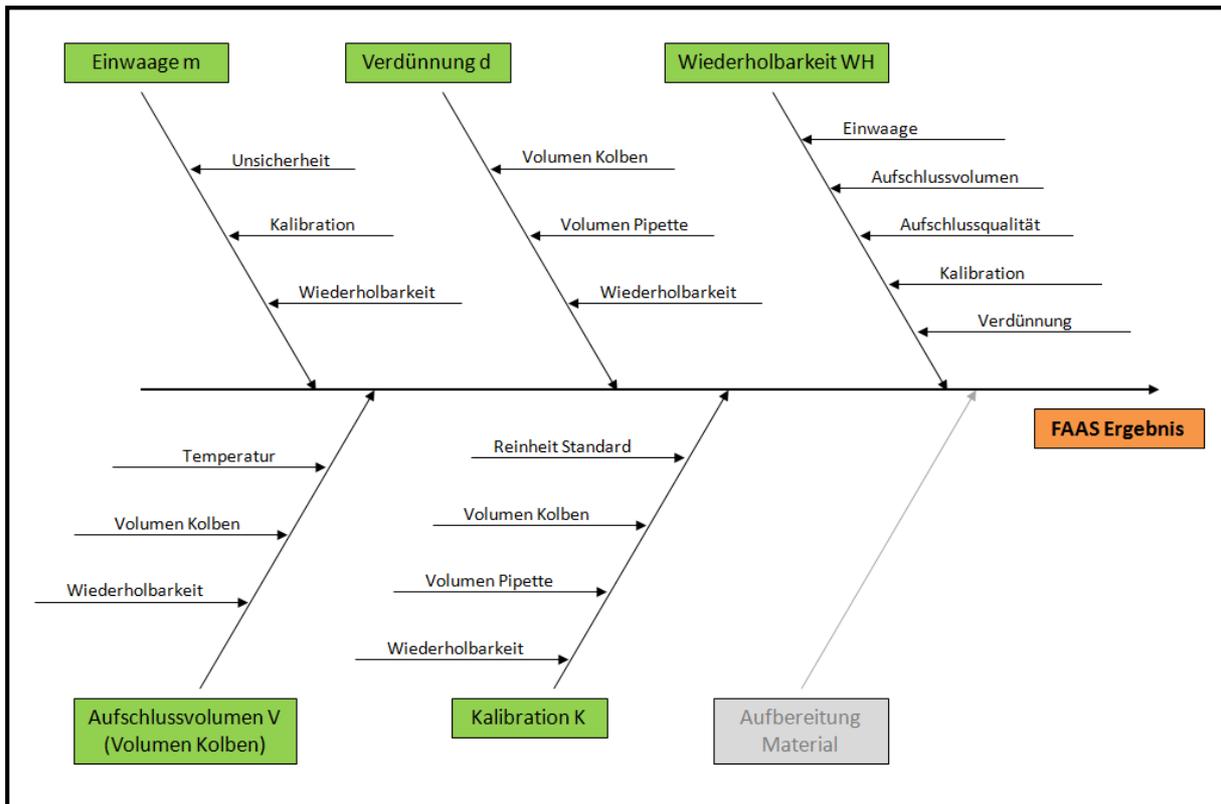


Abbildung 40: Ursachen-Wirkungsdiagramm bei der Bestimmung von Lithium, Eisen und Aluminium in einer LiFePO₄-Kathode

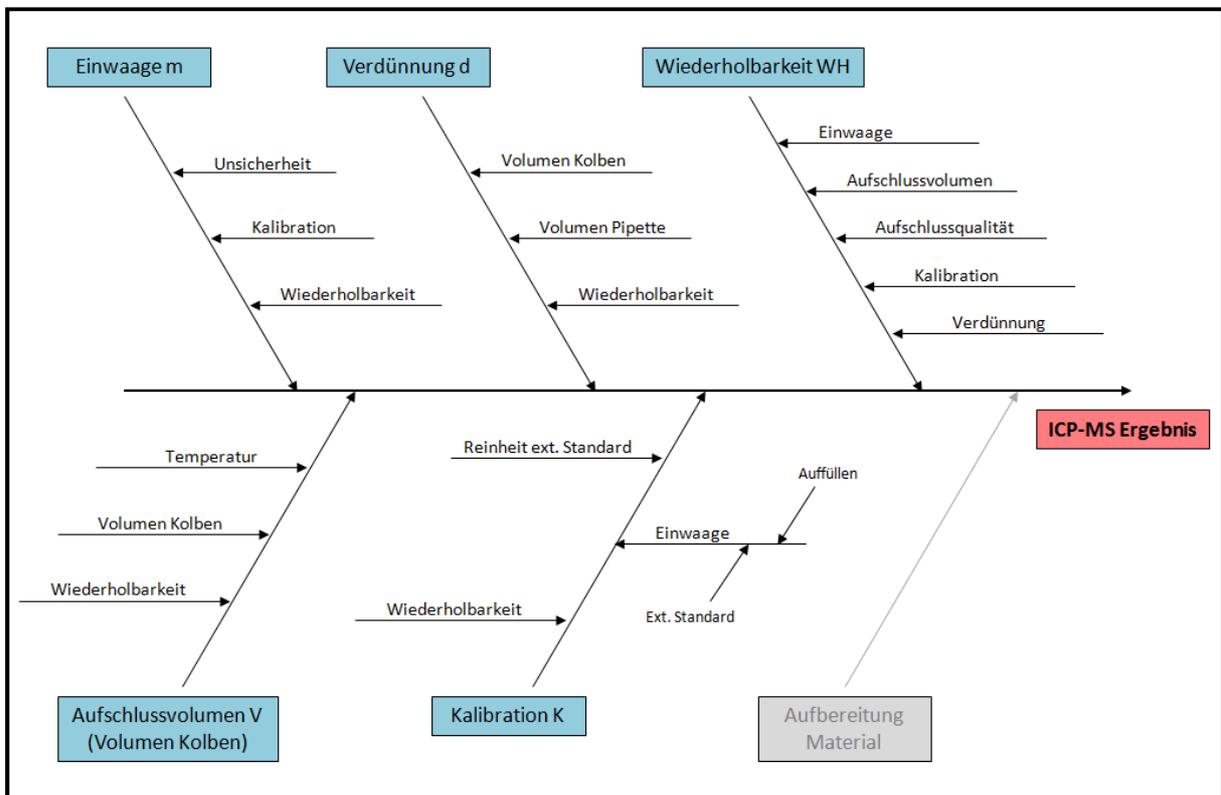


Abbildung 41: Ursachen-Wirkungsdiagramm bei der Bestimmung von Phosphor in einer LiFePO₄-Kathode

6.3.2 Ermittlung der Messunsicherheit für Lithium

Um die Gesamtunsicherheit für die Bestimmung des Lithiumanteils festzustellen, wurden die in Abbildung 40 dargestellten Unsicherheitsquellen der Reihe nach quantifiziert und im Anschluss zur kombinierten bzw. erweiterten Messunsicherheit zusammengefasst.

6.3.2.1 Quantifizierung der einzelnen Unsicherheitsquellen

Folgend werden die in Abbildung 40 dargestellten Unsicherheitsquellen durch Schätzungen, Annahmen oder Herstellerangaben in Unsicherheitsbeiträgen ausgedrückt. Es erfolgt in diesem Kapitel eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise, die auf die nachfolgenden Kapitel übertragen werden kann.

6.3.2.1.1 Einwaage

Für die Erhebung Messunsicherheit der für die Einwaage verwendeten 4-stelligen laboreigenen Waage wurden die Daten aus dem Messprotokoll des deutschen Kalibrierdienstes verwendet. Hierbei wurden fünf Wiederholungsmessungen durchgeführt und basierend auf diesen Ergebnissen folgende Unsicherheit der Waagenanzeige $U_g(R)$ ermittelt:

$$U_g(R) = 0,00008 \text{ g} + 6,75 * 10^{-6} * R \quad (17)$$

Die Messunsicherheit konnte durch Einsetzen der Waagenanzeige R abgeschätzt werden. Da für jeden Säureaufschluss ca. 0,5 g eingewogen wurden, wurde dieser Wert für die Abschätzung der Waagenunsicherheit verwendet. Auf diese Weise ergab sich für die Unsicherheitsquelle „Einwaage“ eine Messabweichung von $\pm 0,000083 \text{ g}$.

6.3.2.1.2 Aufschlussvolumen

Die Unsicherheit des Aufschlussvolumens setzt sich selbst aus drei Bestandteilen zusammen: Der Beitrag der Temperatur, des Kolbens und der Wiederholbarkeit. [34]

Temperatur

Die Temperatur des Kolbens und der Lösung kann sich von jener unterscheiden, die bei der Kalibrierung des Gefäßes (meist 20 °C) verwendet wurde, wodurch sich bei der Analyse Temperatureffekte ergeben können. Diese werden berücksichtigt, indem die Schwankung des Temperaturbereichs während der Analyse abgeschätzt und der Volumenausdehnungskoeffizient der Lösung einbezogen wird. Zur Vereinfachung wurde im Zuge dieser Masterarbeit für die Berechnung der Ausdehnungskoeffizient von Wasser verwendet, welcher sich auf $2,1 * 10^{-4} \text{ C}^{-1}$ beläuft. [34]

Als Temperaturschwankung im Labor wurden $\pm 4 \text{ °C}$ angenommen. Dies führte bei der Verwendung eines 100 ml Kolben für den Säureaufschluss zu einer Volumenänderung von:

$$U(t) = 100 * 4 * 2,1 * 10^{-4} = \pm 0,0840 \text{ ml} \quad (18)$$

Da keine weiteren Informationen über das Vertrauensintervall oder die Verteilung vorlagen, wurde die Annahme einer Rechteckverteilung [34] getroffen, wodurch sich für die Temperaturänderung eine Unsicherheit von

$$\frac{0,0840\text{ml}}{\sqrt{3}} = \pm 0,0485\text{ ml}\text{ ergab.} \quad (19)$$

Kalibration Kolben

Die Unsicherheit des für den Aufschluss verwendeten Kolbens wurde den Herstellerangaben, welche direkt vom Gefäß abgelesen werden konnten, entnommen. Im Falle der im Zuge dieser Masterarbeit verwendeten 100 ml Kolben ergab sich so eine Unsicherheit von $100 \pm 0,1$ ml. Da der Wert ohne ein Vertrauensniveau oder eine Information über die Verteilung angegeben wurde, wurde die Standardunsicherheit unter Annahme einer Dreiecksverteilung wie folgt berechnet [34]:

$$\frac{0,10\text{ ml}}{\sqrt{6}} = \pm 0,0408\text{ ml} \quad (20)$$

Wiederholbarkeit

Auch durch unterschiedliche Befüllungen der Kolben können sich Unsicherheiten ergeben, welche das Ergebnis verfälschen. Diese können jedoch durch Wiederholbarkeitsversuche abgeschätzt werden [34]. Hierzu wurde ein 100 ml Kolben acht Mal mit derselben Flüssigkeit befüllt und sein Volumen gravimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 25 ersichtlich.

Tabelle 25: Wiederholbarkeitsversuch 100 ml Kolben

Versuch	Volumen [ml]
1	99,9897
2	100,0657
3	100,0867
4	99,9438
5	100,0818
6	100,0268
7	99,9427
8	100,0731
Mittelwert \bar{x}	100,0263 ml
Standardabweichung s	$\pm 0,0605$ ml

Standardunsicherheit Aufschlussvolumen

Wurden alle Teilbeträge quantifiziert, kann im Anschluss die Standardunsicherheit für die Unsicherheitsquelle „Aufschlussvolumen“, wie in Tabelle 26 dargestellt, mittels Gleichung 15 ermittelt werden.

Tabelle 26: Kombinierte Unsicherheit für die Quelle „Aufschlussvolumen“

Quelle	Ausgangswert	Standardunsicherheit	relative Standardunsicherheit
Temperatur	100 ml	0,0840 ml	0,0008
Volumen Kolben	100 ml	0,0408 ml	0,0004
Wiederholbarkeit	100 ml	0,0605 ml	0,0006
Aufschlussvolumen			± 0,0011

6.3.2.1.3 Verdünnung

Die Messabweichung der Verdünnung setzt sich ebenfalls aus drei Bestandteilen zusammen (vgl. Abbildung 40). Dazu zählen einerseits der Beitrag des verwendeten Kolbens (50 ml), jener der verwendeten Pipette (1.000 µl) und andererseits der Beitrag der Wiederholbarkeit. An dieser Stelle ist anzumerken, dass im Zuge dieser Masterarbeit keine Wiederholbarkeitsuntersuchungen bezogen auf die hergestellten Verdünnungen erfolgten, weswegen die sich dabei ergebende Messabweichung in der Folge nicht berücksichtigt wurde.

Volumen Kolben

Wie bereits erwähnt, kann die Messabweichung eines Kolbens zum Teil direkt aus den Herstellerangaben entnommen werden. Der Wert des hier verwendeten 50 ml Kolben belief sich dabei auf $50 \pm 0,08$ ml. Da auch in diesem Fall keine Angabe über ein Vertrauensintervall vorlag, wurde eine Dreiecksverteilung angenommen, wodurch sich folgende Abweichung ergab:

$$\frac{0,0800 \text{ ml}}{\sqrt{6}} = \pm 0,0327 \text{ ml} \quad (21)$$

Da das Volumen des Kolbens aber ebenfalls von der Temperatur abhängig ist, mussten auch hier Temperatureffekte sowie die Wiederholbarkeit berücksichtigt werden. Die Ermittlung der Temperaturunsicherheit erfolgte wie bereits in Kapitel 6.3.2.1.2 beschrieben und ergab bei einer angenommenen Temperaturschwankung von ± 4 °C einen Wert von $\pm 0,0242$ ml. Die Wiederholbarkeit konnte erneut durch Wiederholungsmessungen ermittelt werden. Dies ist in Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 27: Wiederholbarkeitsversuch 50 ml Kolben

Versuch	Volumen [ml]
1	50,0288
2	49,9658
3	50,0541
4	50,0109
5	50,0593
6	50,0442
7	50,0143
8	50,0059
Mittelwert \bar{x}	50,0229 ml
Standardabweichung s	$\pm 0,0306$ ml

Die gesamte Abweichung des Kolbens belief sich so auf:

$$U(k) = \sqrt{0,0327^2 + 0,0242^2 + 0,0306^2} = \pm 0,0509 \text{ ml} \quad (22)$$

Volumen Pipette

Auch die Pipette unterliegt sowohl Temperaturschwankungen als auch Wiederholbarkeitsunsicherheiten. Weiters müssen die Angaben laut Hersteller berücksichtigt werden. Die Unsicherheit laut Hersteller betrug bei der verwendeten 1.000 μl Pipette $\pm 0,43 \mu\text{l}$. Da eine Dreiecksverteilung zu Grunde gelegt wurde, erhielt man eine Abweichung von $\pm 0,1755 \mu\text{l}$. Die Temperaturschwankung wurde ebenfalls vergleichlich Gleichung 18 und 19 berechnet. Es ergab sich so ein Wert von $\pm 0,84 \mu\text{l}$. Die Unsicherheit der Wiederholbarkeit wurde bereits von den Mitarbeitern des Labors des Instituts für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik (IAE) erhoben und wurde für die Abschätzung der Messunsicherheit bei der Bestimmung von Lithium übernommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 ersichtlich.

Tabelle 28: Wiederholbarkeitsversuch 1.000 μl Pipette

Versuch	Volumen [μl]
1	1.000,09
2	1.000,79
3	1.000,59
4	999,69
5	1.001,30
6	1.002,60
7	999,79
8	999,89
Mittelwert \bar{x}	1.000,59 μl
Standardabweichung s	$\pm 0,98 \mu\text{l}$

Die gesamte Unsicherheit der Pipette konnte daher wie folgt abgeschätzt werden:

$$U(p) = \sqrt{0,1755^2 + 0,8400^2 + 0,9826^2} = \pm 1,3046 \mu\text{l} \quad (23)$$

Kombinierte Standardunsicherheit des Verdünnungsvorganges

Wie bei der Ermittlung der Messunsicherheit für das Aufschlussvolumen konnte nach der Quantifizierung der einzelnen Unsicherheitsbeträge die gesamte Abweichung für die Verdünnung berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 29 ersichtlich.

Tabelle 29: Kombinierte Standardunsicherheit für die Quelle „Verdünnung“

Quelle	Ausgangswert	Standardunsicherheit	relative Standardunsicherheit
Volumen Kolben	50 ml	0,0509 ml	0,0010
Volumen Pipette	1.000 μl	1,3046 μl	0,0013
Verdünnung			$\pm 0,0017$

6.3.2.1.4 Kalibration

Bei der Kalibration mussten, wie in Abbildung 40 gezeigt, vier Teilbeträge bei der Bestimmung der Unsicherheit berücksichtigt werden.

Reinheit der externen Standards

Die Abweichung bei der Reinheit der verwendeten Standards wurde aus Herstellerangaben entnommen. Im Falle des Lithiumstandards betrug die Abweichung $1.002 \pm 5 \text{ mg/l}$. Da keine weiteren Angaben über die Unsicherheit im Herstellerkatalog gefunden werden konnten, wurde eine Rechteckverteilung ($1/\sqrt{3}$) angenommen, wodurch sich eine Standardabweichung von $\pm 2,9 \text{ mg/l}$ ergab.

Volumen Kolben

Die Unsicherheit bei dem verwendeten 100 ml Kolben wurde bereits in Kapitel 6.3.2.1.2 ermittelt und konnte übernommen ($\pm 0,0011$) werden.

Volumen Pipette

Für die Herstellung der Standardkalibrierlösungen wurden die bereits beschriebene 1.000 μl Pipette verwendet. Der Wert wurde aus 6.3.2.1.3 übernommen und beträgt $\pm 1,3046 \mu\text{l}$.

Wiederholbarkeit

Um die Wiederholbarkeit der Kalibration abschätzen zu können, wurden die Validierungsdaten (vgl. Abbildung 28) herangezogen. Die entsprechenden Daten können Tabelle 30 entnommen werden.

Tabelle 30: Informationen für die Wiederholbarkeit der Kalibrierung

	Information	Wert
B ₁	Steigung	0,149864865
S	Reststandardabweichung	0,017486308
p	Anzahl der Messungen, um c ₀ zu bestimmen	3
n	Anzahl der Messungen für die Kalibrierung	15
c ₀	Gemessener Lithiumgehalt	1,7765 mg/l
\bar{c}	Mittelwert der Kalibrationstandards (1, 3, 4, 5 und 6 mg/l)	3,8 mg/l

c₀ beschreibt in diesem Fall den arithmetischen Mittelwert aller bei den Säureaufschlüssen erhaltenen Lithiumgehalte ohne Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors (50). Zur Berechnung des Mittelwertes der Kalibrationstandards wurden die verwendeten Standards (1, 3, 4, 5 und 6 mg/l) unter Berücksichtigung der 3-fach Bestimmung addiert und anschließend durch die Anzahl der Messungen (5 Standards á 3 Messungen = 15 Messungen) dividiert.

Danach konnte die Unsicherheit mittels Gleichung 24 und 25 [34] abgeschätzt werden.

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} = \frac{0,017486}{0,149865} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{15} + \frac{(1,7765 - 3,80)^2}{44,4}} = \pm 0,0819 \text{ mg/l} \quad (24)$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 44,4 \quad (25)$$

c_j.....Jeweilige Konzentration des Kalibrationsstandards unter Berücksichtigung der 3-fach Bestimmung

Kombinierte Standardunsicherheit der Kalibration

Im Anschluss an die Quantifizierung konnte die kombinierte Standardunsicherheit für den Kalibrationsvorgang der FAAS berechnet werden (vgl. Tabelle 31).

Tabelle 31: Kombinierte Standardunsicherheit für die Quelle „Kalibration“

Quelle	Ausgangswert	Standardunsicherheit	relative Standardunsicherheit
Reinheit Standard	1.000 mg/l	2,8868 mg/l	0,0029
Volumen Kolben	100 ml	0,1113 ml	0,0011
Volumen Pipette	1.000 µl	1,3046 µl	0,0013
Wiederholbarkeit	1,7765 mg/l	0,0819 mg/l	0,0461
Kalibration			± 0,0462

6.3.2.1.5 Wiederholbarkeit

Die Wiederholbarkeit des gesamten Aufschluss- und Messvorganges wurde bereits in Kapitel 5.7 untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen (Wiederfindung) wurde die Standardabweichung für die Wiederholversuche bei der Untersuchung des Lithiumgehaltes errechnet. Die Vorgehensweise gestaltete sich ähnlich wie bei der Bestimmung der Wiederholbarkeitsunsicherheiten der verwendeten Kolben bzw. Pipetten. Aus den erhaltenen Wiederfindungsraten der 10 Wiederholversuche wurde der arithmetische Mittelwert bestimmt

und im Anschluss die Standardabweichung errechnet, welche direkt als Standardunsicherheit übernommen werden konnte. Die Ergebnisse sind dabei in Tabelle 32 ersichtlich.

Tabelle 32: Wiederholbarkeitsversuche des gesamten Aufschluss- und Messvorganges bei der Bestimmung des Lithiumgehalts

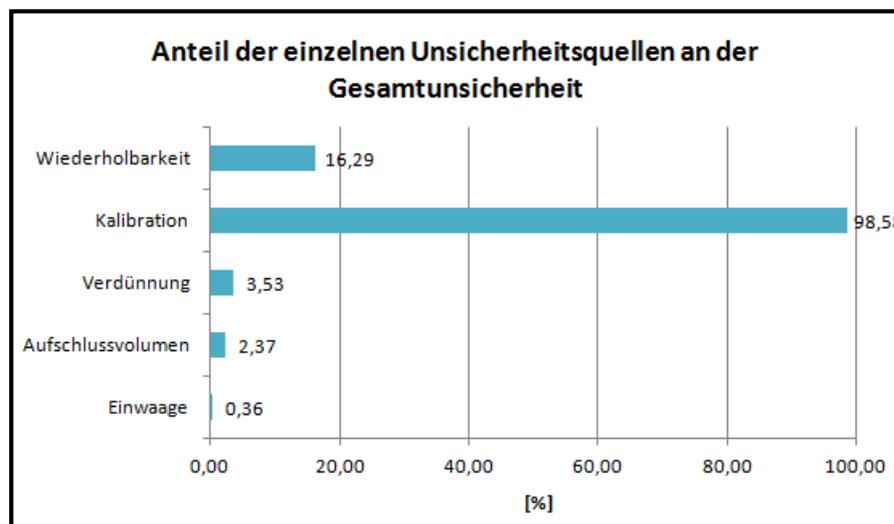
Versuch Lithium	Wiederfindung [mg/l]
1	92,273
2	91,830
3	92,907
4	92,784
5	92,327
6	92,951
7	91,016
8	92,271
9	93,574
10	92,830
Mittelwert \bar{x}	92,476 mg/l
Standardabweichung s	± 0,706 mg/l

6.3.2.2 Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit für den gesamten Aufschluss- und Messvorgang

Wurden alle Unsicherheitsquellen identifiziert und quantifiziert, kann auf Basis der errechneten bzw. abgeschätzten Ergebnisse die kombinierte Standardunsicherheit, welche sich bei der Bestimmung des Lithiumgehaltes ergibt, abgeschätzt werden. Tabelle 33 zeigt nochmals zusammengefasst alle Teilbeiträge der einzelnen Unsicherheitsquellen sowie das Resultat für die kombinierte Standardunsicherheit gemäß Gleichung 15. Die Anteile der einzelnen Unsicherheitsquellen an der Gesamtunsicherheit werden in Abbildung 42 zur besseren Übersicht auch graphisch dargestellt. Durch Multiplikation der kombinierten Standardunsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor 2 konnte im nächsten Schritt die erweiterte Unsicherheit errechnet werden. Für Lithium wurde bei Verwendung eines HCl/H₂SO₄-Aufschlusses eine erweiterte Messunsicherheit von 9,4 % ermittelt.

Tabelle 33: Kombinierte und erweiterte Unsicherheit für die Ermittlung des Lithiumgehalts (Aufschluss mit HCl/H₂SO₄)

Quelle	Mittelwert	Standard-unsicherheit	relative Standardunsicherheit
Einwaage	0,5 g	0,000083 g	0,0002
Aufschlussvolumen			0,0011
• Temperatur	100 ml	0,0840 ml	0,0008
• Kalibration Kolben	100 ml	0,0408 ml	0,0004
• Wiederholbarkeit	100 ml	0,0605 ml	0,0006
Verdünnung			0,0017
• Volumen Kolben	50 ml	0,0509 ml	0,0010
• Volumen Pipette	1.000 µl	1,3046 µl	0,0013
Kalibration			0,0462
• Reinheit Standard	1.002 mg/l	2,8868 mg/l	0,0029
• Volumen Kolben	100 ml	0,1113 ml	0,0011
• Volumen Pipette	1.000 µl	1,3046 µl	0,0013
• Wiederholbarkeit	1,7765 mg/l	0,0819 mg/l	0,0461
Wiederholbarkeit	92,4763 mg/l	0,7064 mg/l	0,0076
Kombinierte Standardunsicherheit			± 0,0469
Erweiterte Standardunsicherheit (k = 2)			± 0,0937

Abbildung 42: Anteil der einzelnen Unsicherheitsquellen an der Gesamtunsicherheit bei der Bestimmung des Lithiumanteils (HCl/H₂SO₄-Aufschluss)

6.3.3 Ermittlung der Messunsicherheit Eisen

Die Abschätzung der Messunsicherheit bei der Analyse des Eisengehaltes einer LiFePO_4 -Kathode erfolgte in der gleichen Weise wie bereits in Kapitel 6.3.2 beschrieben und wird daher an dieser Stelle nur mehr zusammenfassend dargestellt.

6.3.3.1 Quantifizierung der einzelnen Unsicherheitsquellen

Sämtliche Unsicherheitsbeiträge konnten aus Kapitel 6.3.2 übernommen werden, mit Ausnahme der Beiträge der Verdünnung, der Kalibration und der Wiederholbarkeit, welche, wie nachfolgend beschrieben, erhoben wurden.

Um die Messunsicherheit der Quelle „Verdünnung“ bei der Eisenanalyse bestimmen zu können, mussten die in Abbildung 40 ersichtlichen Bestandteile berücksichtigt werden. Der Beitrag des dabei verwendeten Kolbens (50 ml) wurde bereits in Kapitel 6.3.2.1.3 ermittelt und kann übernommen werden ($\pm 0,0509$ ml). Die Verdünnung des Eisen wurde unter Verwendung einer 100 μl Pipette hergestellt. Die Unsicherheit der 100 μl Pipette wurde dabei auf die gleiche Weise ermittelt, wie die der 1.000 μl Pipette und ergab einen Wert von $\pm 0,1535$ μl . Die kombinierte Standardunsicherheit der Quelle „Verdünnung“ kann Tabelle 34 entnommen werden.

Tabelle 34: Kombinierte Standardunsicherheit für die Quelle „Verdünnung“

Quelle	Ausgangswert	Standardunsicherheit	relative Standardunsicherheit
Volumen Kolben	50 ml	0,0509 ml	0,0010
Volumen Pipette	100 μl	0,1535 μl	0,0015
Verdünnung			$\pm 0,0018$

Bei der Quelle „Kalibration“ mussten, wie bereits erwähnt, vier Teilbeträge für die Abschätzung der Unsicherheit berücksichtigt werden. Die Abweichung der Reinheit des verwendeten Standards wurde erneut aus Herstellerangaben entnommen (1.000 ± 2 mg/l). Da keine weiteren Angaben über die Unsicherheit im Herstellerkatalog gefunden werden konnten, wurde eine Rechteckverteilung ($1/\sqrt{3}$) angenommen, wodurch sich eine Standardabweichung von $\pm 1,1547$ mg/l ergab. Die Unsicherheit bei dem verwendeten 100 ml Kolben wurde bereits ermittelt und wurde übernommen ($\pm 0,0011$). Für die Herstellung der Standardkalibrierlösungen wurde die beschriebene 1.000 μl Pipette verwendet. Der Wert für die abgeschätzte Unsicherheit wurde aus Kapitel 6.3.2.1.3 übertragen ($\pm 0,0013$). Um die Unsicherheit der Wiederholbarkeit der Kalibration abschätzen zu können, mussten zuvor Informationen über die Kalibrationskurve erhoben werden, welche in Tabelle 35 ersichtlich sind. Hierfür wurden erneut die Validierungsdaten (vgl. Abbildung 29) herangezogen. Da die Vorgehensweise bereits in Kapitel 6.3.2.1.4 ausführlich beschrieben wurde, wird an dieser Stelle nur mehr das Ergebnis der Unsicherheit in Höhe von $\pm 0,0157$ mg/l angeführt und die Standardunsicherheit für die Quelle „Kalibration“ in Tabelle 36 dargestellt.

Tabelle 35: Informationen für die Wiederholbarkeit der Kalibrierung

	Information	Wert
B_1	Steigung	0,082923333
S	Reststandardabweichung	0,001869073
p	Anzahl der Messungen, um c_0 zu bestimmen	3
n	Anzahl der Messungen für die Kalibrierung	15
c_0	Gemessener Eisengehalt	1,367 mg/l
\bar{c}	Mittelwert der Kalibrationstandards (1, 2, 3 und 4 mg/l)	2,5 mg/l

Tabelle 36: Kombinierte Standardunsicherheit für die Quelle „Kalibration“

Quelle	Ausgangswert	Standardunsicherheit	relative Standardunsicherheit
Reinheit Standard	1.000 mg/l	1,1547 mg/l	0,0012
Volumen Kolben	100 ml	0,1113	0,0011
Volumen Pipette	1.000 μ l	1,3046 μ l	0,0013
Wiederholbarkeit	1,3667mg/l	0,0157 mg/l	0,0115
Kalibration			$\pm 0,0117$

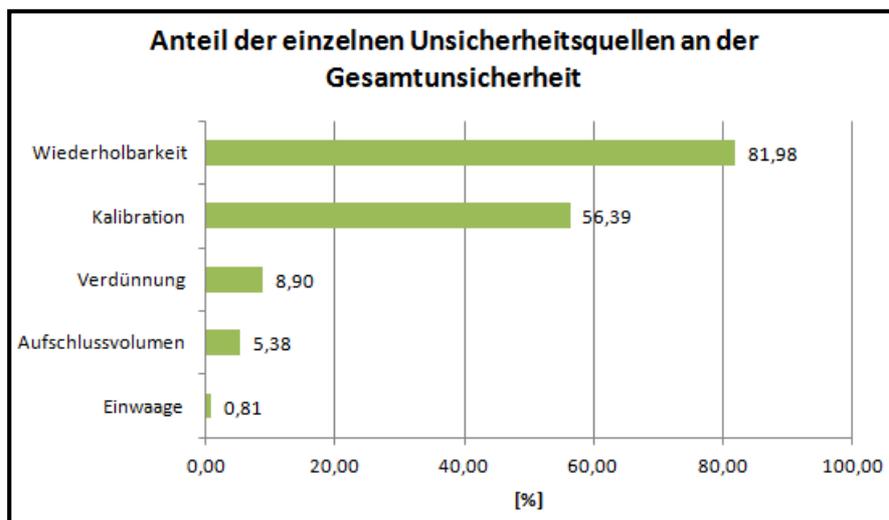
Die Wiederholbarkeit des gesamten Aufschluss- und Messvorganges wurde bereits in Kapitel 5.7 untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen (Wiederfindung) wurde die Standardabweichung für die Wiederholversuche bei der Analyse des Eisengehaltes erhoben. Die Abschätzung erfolgte dabei in der gleichen Weise, wie bereits in Kapitel 6.3.2.1.5 beschrieben und ergab einen Wert von $\pm 12,1$ mg/l.

6.3.3.2 Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit für den gesamten Aufschluss- und Messvorgang

Wurden alle Unsicherheitsquellen identifiziert und quantifiziert, kann auf Basis der errechneten bzw. abgeschätzten Ergebnisse die kombinierte Standardunsicherheit, welche sich bei der Bestimmung des Eisengehaltes ergibt, abgeschätzt werden. Tabelle 37 zeigt nochmals zusammengefasst alle Teilbeiträge der einzelnen Unsicherheitsquellen sowie das Resultat für die kombinierte Standardunsicherheit gemäß Gleichung 15. Die Anteile der einzelnen Unsicherheitsquellen an der Gesamtunsicherheit werden in Abbildung 43 zur besseren Übersicht auch graphisch dargestellt. Die Ermittlung der kombinierten bzw. erweiterten Unsicherheit erfolgte gleich, wie in Kapitel 6.3.2.2 beschrieben. Für Eisen konnte für den Aufschluss mittels HCl/H₂SO₄-Gemisch eine Messunsicherheit von 4,1 % ermittelt werden.

Tabelle 37: Kombinierte und erweiterte Unsicherheit für die Ermittlung des Eisengehalts (Aufschluss mit HCl/H₂SO₄)

Quelle	Mittelwert	Standard-unsicherheit	relative Standardunsicherheit
Einwaage	0,5 g	0,000083 g	0,0002
Aufschlussvolumen			0,0011
• Temperatur	100 ml	0,0840 ml	0,0008
• Kalibration Kolben	100 ml	0,0408 ml	0,0004
• Wiederholbarkeit	100 ml	0,0605 ml	0,0006
Verdünnung			0,0018
• Volumen Kolben	50 ml	0,0509 ml	0,0010
• Volumen Pipette	100 µl	0,1535 µl	0,0015
Kalibration			0,0117
• Reinheit Standard	1.000 mg/l	1,1547 mg/l	0,0012
• Volumen Kolben	100 ml	0,1113	0,0011
• Volumen Pipette	1.000 µl	1,3046 µl	0,0013
• Wiederholbarkeit	1,3667 mg/l	0,0157 mg/l	0,0115
Wiederholbarkeit	712,249 mg/l	12,087 mg/l	0,0170
Kombinierte Standardunsicherheit			± 0,0207
Erweiterte Standardunsicherheit (k = 2)			± 0,0414

Abbildung 43: Anteil der einzelnen Unsicherheitsquellen an der Gesamtunsicherheit bei der Bestimmung des Eisenanteils (Aufschluss mit HCl/H₂SO₄)

6.3.4 Ermittlung der Messunsicherheit Aluminium

Die Abschätzung der Messunsicherheit bei der Untersuchung des Aluminiumgehaltes einer LiFePO_4 -Kathode erfolgte in der gleichen Weise wie bereits in Kapitel 6.3.2 beschrieben und wird daher an dieser Stelle zusammenfassend dargestellt.

6.3.4.1 Quantifizierung der einzelnen Unsicherheitsquellen

Sämtliche Unsicherheitsbeiträge konnten aus Kapitel 6.3.2 übernommen werden, mit Ausnahme der Beiträge der Kalibration und der Wiederholbarkeit, welche, wie nachfolgend beschrieben, erhoben wurden.

Für die Abschätzung der Unsicherheit der Quelle „Kalibration“ wurde die Abweichung der Reinheit des verwendeten Standards aus Herstellerangaben entnommen (1.000 ± 2 mg/l). Da keine weiteren Angaben über die Unsicherheit im Herstellerkatalog gefunden werden konnten, wurde eine Rechteckverteilung ($1/\sqrt{3}$) angenommen, wodurch sich eine Standardabweichung von $\pm 1,1547$ mg/l ergab. Die Unsicherheit bei dem verwendeten 100 ml Kolben wurde bereits ermittelt und wurde übernommen ($\pm 0,001113$). Für die Herstellung der Standardkalibrierlösungen wurde die beschriebene 1.000 μl Pipette verwendet ($\pm 0,0013046$). Um die Unsicherheit der Wiederholbarkeit der Kalibration abschätzen zu können, mussten zuvor Informationen über die Kalibrationskurve erhoben werden, welche Tabelle 38 entnommen werden können. Hierfür wurden erneut die Validierungsdaten (vgl. Abbildung 31) herangezogen. Da die Vorgehensweise bereits in Kapitel 6.3.2.1.4 ausführlich beschrieben wurde, wird an dieser Stelle nur mehr das Ergebnis der Unsicherheit in Höhe von $\pm 0,0306$ mg/l angeführt und die Standardunsicherheit für die Quelle „Kalibration“ in Tabelle 39 dargestellt.

Tabelle 38: Informationen für die Wiederholbarkeit der Kalibrierung

	Information	Wert
B_1	Steigung	0,003545
S	Reststandardabweichung	0,000496416
p	Anzahl der Messungen, um c_0 zu bestimmen	3
n	Anzahl der Messungen für die Kalibrierung	9
c_0	Gemessener Aluminiumgehalt	38,532
\bar{c}	Mittelwert der Kalibrationstandards (30, 50 und 60 mg/l)	46,67

Tabelle 39: Kombinierte Standardunsicherheit für die Quelle „Kalibration“

Quelle	Ausgangswert	Standardunsicherheit	relative Standardunsicherheit
Reinheit Standard	1.000 mg/l	1,1547 mg/l	0,0012
Volumen Kolben	100 ml	0,1113 ml	0,0011
Volumen Pipette	1.000 μl	1,3046 μl	0,0013
Wiederholbarkeit	38,532 mg/l	0,0306 mg/l	0,0008
Kalibration			$\pm 0,0022$

Die Wiederholbarkeit des gesamten Aufschluss- und Messvorganges wurde bereits in Kapitel 5.7 untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen (Wiederfindung) konnte die Standardabweichung für die Wiederholversuche bei der Analyse des Aluminiumgehaltes erhoben werden. Die Abschätzung erfolgte dabei in der gleichen Weise, wie bereits in Kapitel 6.3.2.1.5 beschrieben und ergab $\pm 37,0$ mg/l.

6.3.4.2 Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit für den gesamten Aufschluss- und Messvorgang

Wurden alle Unsicherheitsquellen identifiziert und quantifiziert, kann auf Basis der errechneten bzw. abgeschätzten Ergebnisse die kombinierte Standardunsicherheit, welche sich bei der Bestimmung des Aluminiumgehaltes ergibt, abgeschätzt werden. Tabelle 40 zeigt nochmals zusammengefasst alle Teilbeiträge der einzelnen Unsicherheitsquellen sowie das Resultat für die kombinierte Standardunsicherheit gemäß Gleichung 15. Die Anteile der einzelnen Unsicherheitsquellen an der Gesamtunsicherheit werden in Abbildung 44 zur besseren Übersicht auch graphisch dargestellt. Die Ermittlung der kombinierten bzw. erweiterten Unsicherheit erfolgte gleich, wie in Kapitel 6.3.2.2 beschrieben. Für Aluminium konnte für den Aufschluss mittels HCl/H₂SO₄-Gemisch eine Messunsicherheit in der Höhe von 3,7 % ermittelt werden.

Tabelle 40: Kombinierte und erweiterte Unsicherheit für die Ermittlung des Aluminiumgehaltes (Aufschluss mit HCl/H₂SO₄)

Quelle	Mittelwert	Standard-unsicherheit	relative Standardunsicherheit
Einwaage	0,5 g	0,000083 g	0,0002
Aufschlussvolumen			0,0011
• Temperatur	100 ml	0,0840 ml	0,0008
• Kalibration Kolben	100 ml	0,0408 ml	0,0004
• Wiederholbarkeit	100 ml	0,0605 ml	0,0006
Verdünnung			0,0018
• Volumen Kolben	50 ml	0,0509 ml	0,0010
• Volumen Pipette	100 μ l	0,1535 μ l	0,0015
Kalibration			0,0022
• Reinheit Standard	1.000 mg/l	1,1547 mg/l	0,0012
• Volumen Kolben	100 ml	0,1113 ml	0,0011
• Volumen Pipette	1.000 μ l	1,3046 μ l	0,0013
• Wiederholbarkeit	38,532 mg/l	0,0306 mg/l	0,0008
Wiederholbarkeit	2.056,23	36,9534	0,0180
Kombinierte Standardunsicherheit			$\pm 0,0183$
Erweiterte Standardunsicherheit (k = 2)			$\pm 0,0366$

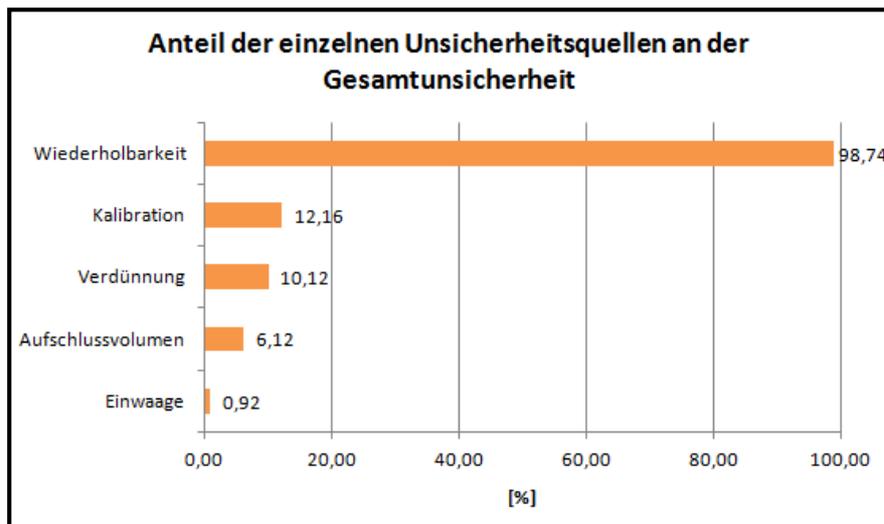


Abbildung 44: Anteil der einzelnen Unsicherheitsquellen an der Gesamtunsicherheit bei der Bestimmung des Aluminiumanteils (Aufschluss mit HCl/H₂SO₄)

6.3.5 Ermittlung der Messunsicherheit Phosphor

Die Abschätzung der Messunsicherheit bei der Messung des Phosphorgehaltes (vgl. Abbildung 41) einer LiFePO₄-Kathode erfolgte in der gleichen Weise wie bereits in Kapitel 6.3.2 beschrieben und wird daher an dieser Stelle zusammenfassend dargestellt.

6.3.5.1 Quantifizierung der einzelnen Unsicherheitsquellen

Sämtliche Unsicherheitsbeiträge konnten aus Kapitel 6.3.2 übernommen werden, mit Ausnahme der Beiträge des Verdünnungsvorganges, der Kalibration und der Wiederholbarkeit, welche, wie nachfolgend beschrieben, erhoben wurden.

Die Verdünnung der Aufschlusslösungen für die Phosphormessung erfolgte in zwei Schritten. Da eine 1:10.000 Verdünnung erreicht werden sollte, wurde dies anhand Herstellung zweier 1:100 Verdünnungen realisiert. Das bedeutet, dass für die Abschätzung der Unsicherheit der Quelle „Verdünnung“ in diesem Fall sowohl die Unsicherheit des 100 ml Kolbens ($\pm 0,001113$) als auch die Unsicherheit der 1.000 μ l Pipette ($\pm 0,0013046$) zweimal berücksichtigt werden mussten. Die Messunsicherheit der Quelle „Verdünnung“ konnte daher mit $\pm 0,00343$ angegeben werden.

Für die Abschätzung des Beitrags der Unsicherheitsquelle „Kalibration“ konnte die Abweichung der Reinheit des verwendeten Standards aus Herstellerangaben entnommen (1.000 ± 2 mg/l) werden. Da keine weiteren Angaben über die Unsicherheit im Herstellerkatalog gefunden werden konnten, wurde eine Rechteckverteilung ($1/\sqrt{3}$) angenommen, wodurch sich eine Standardabweichung von $\pm 1,1547$ mg/l ergab. Die Herstellung der Standards für die ICP-MS-Messung unterschied sich von der Herstellung der Kalibrationsstandards für die FAAS-Messung. Während bei der FAAS-Messung die Standardlösungen mittels 1.000 μ l Pipette zugegeben wurden, wurden die Lösungen für die ICP-MS unter Verwendung der 4-stelligen laboreigenen Waage eingewogen und

anschließend auf 10,0000 g Gesamtgewicht aufgefüllt. Daher wird für die Abschätzung der Unsicherheit die in Kapitel 6.3.2.1.1 angeführte Gleichung verwendet, wobei $R = 100 \text{ mg}$ bzw. $R = 10 \text{ g}$ entspricht. Die Unsicherheit ergibt sich daher zu:

Tabelle 41: Kombinierte Unsicherheit bei der Einwaage der Standards

Quelle	Ausgangswert	Standardunsicherheit	relative Standardunsicherheit
Einwaage externer Standard	0,1 g	0,0000807 g	0,00081
Einwaage Auffüllen	10 g	0,0001475 g	0,00001
Standard			± 0,00081

Um die Unsicherheit der Wiederholbarkeit der Kalibration abschätzen zu können, mussten auch hier Informationen über die Kalibrationskurve erhoben werden, welche Tabelle 42 entnommen werden können. Hierfür wurden erneut die Validierungsdaten (vgl. Abbildung 30) herangezogen. Da die Vorgehensweise bereits in Kapitel ausführlich beschrieben wurde, wird an dieser Stelle nur mehr das Ergebnis der Unsicherheit in Höhe von $\pm 0,1821 \mu\text{g/l}$ angeführt und die Standardunsicherheit für die Quelle „Kalibration“ in Tabelle 43 dargestellt.

Tabelle 42: Informationen für die Wiederholbarkeit der Kalibrierung

	Information	Wert
B_1	Steigung	4058,783784
S	Reststandardabweichung	1101,236581
p	Anzahl der Messungen, um c_0 zu bestimmen	3
n	Anzahl der Messungen für die Kalibrierung	9
c_0	Gemessener Aluminiumgehalt	39,88 $\mu\text{g/l}$
\bar{c}	Mittelwert der Kalibrationsstandards (10, 50 und 80 $\mu\text{g/l}$)	46,67 $\mu\text{g/l}$

Tabelle 43: Kombinierte Standardunsicherheit für die Quelle „Kalibration“

Quelle	Ausgangswert	Standardunsicherheit	relative Standardunsicherheit
Reinheit Standard	1.000 mg/l	1,1547 mg/l	0,00115
Einwaage externer Standard	0,1 g	0,0000807 g	0,00081
Einwaage Auffüllen	10 g	0,0001475 g	0,00001
Wiederholbarkeit	39,88 $\mu\text{g/l}$	0,1821 $\mu\text{g/l}$	0,00457
Kalibration			± 0,00482

Die Wiederholbarkeit des gesamten Aufschluss- und Messvorganges wurde bereits in Kapitel 5.7 untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen (Wiederfindung) konnte die Standardabweichung für die Wiederholversuche bei der Analyse des Phosphorgehaltes erhoben werden. Die Abschätzung erfolgte dabei in der gleichen Weise, wie bereits in Kapitel 6.3.2.1.5 beschrieben und ergab einen Wert von $\pm 1,0 \mu\text{g/l}$.

6.3.5.2 Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit für den gesamten Aufschluss- und Messvorgang

Wurden alle Unsicherheitsquellen identifiziert und quantifiziert, kann auf Basis der errechneten bzw. abgeschätzten Ergebnisse die kombinierte Standardunsicherheit, welche sich bei der Bestimmung des Phosphorgehaltes ergibt, abgeschätzt werden. Tabelle 44 zeigt nochmals zusammengefasst alle Teilbeiträge der einzelnen Unsicherheitsquellen sowie das Resultat für die kombinierte Standardunsicherheit gemäß Gleichung 15. Die Anteile der einzelnen Unsicherheitsquellen an der Gesamtunsicherheit werden in Abbildung 45 zur besseren Übersicht auch graphisch dargestellt. Die Ermittlung der kombinierten bzw. erweiterten Unsicherheit erfolgte gleich, wie in Kapitel 6.3.2.2 beschrieben. Für Phosphor konnte für den Aufschluss mittels Königswasser eine Messunsicherheit in der Höhe von 6,4 % ermittelt werden.

Tabelle 44: Kombinierte und erweiterte Unsicherheit für die Ermittlung des Phosphorgehaltes (Aufschluss mit Königswasser)

Quelle	Mittelwert	Standard-unsicherheit	relative Standardunsicherheit
Einwaage	0,5 g	0,000083 g	0,0002
Aufschlussvolumen			0,0011
• Temperatur	100 ml	0,0840 ml	0,0008
• Kalibration Kolben	100 ml	0,0408 ml	0,0004
• Wiederholbarkeit	100 ml	0,0605 ml	0,0006
Verdünnung			0,0034
• Volumen Kolben	100 ml	0,2226 ml	0,0022
• Volumen Pipette	1.000 µl	2,6092 µl	0,0026
Kalibration			0,0048
• Reinheit Standard	1.000 mg/l	1,1547 mg/l	0,0012
• Herstellung Standards	-	-	0,0008
○ Einwaage externer Standard	0,1 g	0,0000807 g	0,00081
○ Einwaage Auffüllen	10 g	0,0001475 g	0,00001
• Wiederholbarkeit	39,88 µg/l	0,1821 µg/l	0,0046
Wiederholbarkeit	33,36 µg/l	1,0421 µg/l	0,0312
Kombinierte Standardunsicherheit			± 0,0318
Erweiterte Standardunsicherheit (k = 2)			± 0,0636

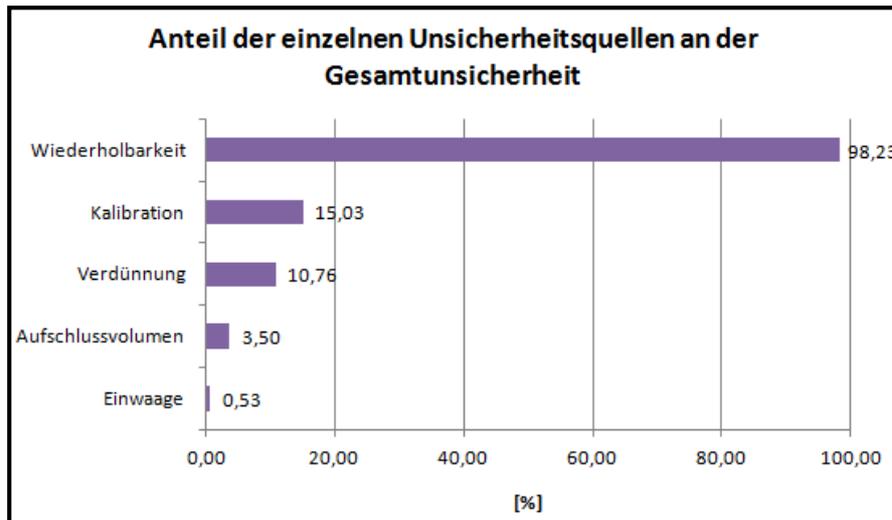


Abbildung 45: Anteil der einzelnen Unsicherheitsquellen an der Gesamtunsicherheit bei der Bestimmung des Phosphoranteils (Aufschluss mit Königswasser)

7 Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

Im Zuge dieser Masterarbeit wurde in Ermangelung eines Standardreferenzmaterials originales Kathodenmaterial unter Einsatz unterschiedlicher Säure- und Säuregemische in die gelöste Form überführt und anschließend mittels FAAS und ICP-MS auf die Hauptelementgehalte (Li, Fe, P und Al) hin untersucht. Weiters wurden zur Überprüfung der in dieser Masterarbeit vorausgesetzten Massenbilanz alle Aufschlüsse mit geglühten Materialien und Reinsubstanzen (Li_2CO_3 und $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) wiederholt.

Basierend auf den Ergebnissen, welche in Kapitel 5 erhoben und genauer beschrieben wurden, konnte festgestellt werden, dass sich nasschemische Säureaufschlüsse zur nachfolgenden Bestimmung der Elemente Li, Fe, P und Al in mit LiFePO_4 beschichteten Kathoden mittels FAAS bzw. ICP-MS grundsätzlich gut eignen. Dabei weisen vor allem der Säuregemischaufschluss bestehend aus Salz- und Schwefelsäure für die Elemente Li, Fe und Al und auch der Königswasseraufschluss für P gute Resultate auf. So betrug die Wiederfindungsrate für Lithium ca. 90 %, jene für Eisen ca. 85 % und für Phosphor bzw. Aluminium rund 100 %. Anzumerken ist, dass diese Ergebnisse auf der Annahme basieren, dass sich im Beschichtungsmaterial der Kathode neben LiFePO_4 nur Kohlenstoff und Fluor befinden. Die für die Analyse vorausgesetzte Massenbilanz kann jedoch von der realen Zusammensetzung abweichen, da im Zuge dieser Masterarbeit keine Versuche unternommen wurden, um weitere Beschichtungsanteile zu identifizieren, welche aber ebenfalls Einfluss auf die gefundenen Wiederfindungsraten haben können. Um eine exakte Aussage über die genaue Zusammensetzung der LiFePO_4 -Beschichtung zu treffen, wären weitere Analysen (z.B. RFA) nötig, welche beispielsweise Informationen über die in der Beschichtung vorhandenen flüchtigen Substanzen liefern. Weiters wurde das Kathodenmaterial nur mittels Schere zerkleinert, wodurch sich eine im Vergleich zu pulvrigen Materialien kleine reaktive Oberfläche ergab.

Um die Reproduzierbarkeit der zwei genannten Säureaufschlüsse ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ und Königswasser) näher untersuchen zu können, wurden im Anschluss Wiederholbarkeitsversuche durchgeführt. Die relative Schwankungsbreite war für sämtliche Elemente gering und belief sich für Lithium auf lediglich 2 %, für Eisen auf ca. 5 %, für Phosphor auf 7 % und für Aluminium auf ca. 4 %.

Da innerhalb jedes Schrittes eines Analyseverfahrens Fehler passieren können, wurden weiters die erweiterten Messunsicherheiten bei der Bestimmung der einzelnen Elemente abgeschätzt. Für Lithium konnte eine erweiterte Messunsicherheit von etwa 9,4 % festgestellt werden. Für Eisen betrug die Unsicherheit ca. 4,1 %, für Phosphor ca. 6,4 % und für Aluminium ungefähr 3,7 %. Wie zu erwarten, stellten dabei die Wiederholbarkeit der Versuche und die Kalibrierung der Geräte die größten Beiträge zur Messunsicherheit dar. Zu beachten ist hierbei, dass der Unsicherheitsbeitrag der Probenaufbereitung (Korngröße des Materials) im Zuge dieser Masterarbeit nicht in die Abschätzung mit einbezogen wurde. Dieser kann jedoch erfahrungsgemäß einen großen Einfluss auf die Ergebnisse einer Analyse haben. Auch die Unsicherheiten der Analyseverfahren zur Bestimmung weiterer Bestandteile in der Beschichtung wurden im Zuge dieser Masterarbeit nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die in dieser Masterarbeit angewandten Methoden grundsätzlich gut für die analytische Charakterisierung von mit LiFePO_4 beschichteten Kathoden eignen. Um das Material jedoch exakt und umfassend beschreiben zu können, besteht noch weiterer Forschungs- und Optimierungsbedarf. Hierzu zählen beispielsweise:

- Untersuchung eines anderen Batterietypen,
- Untersuchung des Einflusses der Korngröße auf den Lösungsvorgang,
- Untersuchung der Wirksamkeit von Mikrowellen- oder offenen Aufschlüssen,
- Untersuchung des Lösungsverhaltens bei veränderten Aufschlussbedingungen (Temperatur, Verweilzeit, Säuremenge usw.),
- Untersuchung des Einflusses der Probenaufbereitung auf die Messunsicherheit,
- Anwendung anderer Kalibrierverfahren (z.B. Standardaddition) oder
- Identifikation weiterer Bestandteile in der Beschichtung der Kathode und Abschätzung der Messunsicherheit der dafür eingesetzten Verfahren.

8 Zusammenfassung

In Abhängigkeit der Preise mancher Rohstoffe (wie Lithium, Cobalt oder Nickel) nimmt die Entwicklung geeigneter Recycling- und Aufbereitungsprozesse von so genannten „Future Waste“-Gruppen immer weiter zu. Zu diesen Gruppen werden auch Batterietypen gezählt, welche z.T. hohe Gehalte an den genannten Wertstoffen aufweisen. In Lithiumionenbatterien beispielsweise werden lithiumaufnahmefähige Substanzen eingesetzt, welche für die Aufnahme und den Transport der Lithiumionen durch den Elektrolyten verantwortlich sind. Kathoden bestehen dabei meist aus einem Stromableiter bestehend aus Aluminium, welcher mit einer Schicht aus Lithiumcobaltdioxid, Lithiummanganspinelle oder Lithiumnickeloxid überzogen ist. Eine weitere Möglichkeit ist die Anwendung von Lithiumeisenphosphat als Beschichtungsmaterial. Nach Ablauf der Lebensdauer einer Batterie fallen die genannten Substanzen als Abfälle an, wobei versucht werden sollte, die in den Materialien enthaltenen Wertstoffe wiederzugewinnen und einer Verwertung zuzuführen. Voraussetzung hierfür bildet allerdings die Kenntnis der genauen Zusammensetzung der aufzubereitenden Materialien und eine umfassende Charakterisierung.

Ziel dieser Masterarbeit war es, eine geeignete Methode für den nasschemischen Aufschluss und die Analyse des häufig in Lithiumionenbatterien eingesetzten Kathodenbeschichtungsmaterials „Lithiumeisenphosphat“ (LiFePO_4) mittels Flammenatomabsorptionsspektrometrie (FAAS) bzw. Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) zu entwickeln und zu bewerten. Da für die nähere Untersuchung keine Standardreferenzmaterialien zur Verfügung standen, wurden für die Analyse einerseits die Kathode einer Lithiumionenbatterie, deren stöchiometrische Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials (LiFePO_4) bekannt war, und andererseits dem LiFePO_4 ähnliche Reinsubstanzen (Li_2CO_3 und $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) verwendet.

Zu Beginn wurden die Anteile an flüchtigen Bestandteilen und weiteren mengenrelevanten Komponenten (Kohlenstoff, Fluor) der Kathode identifiziert und diese mit standardisierten Verfahren quantifiziert. Im Anschluss wurden sowohl die Reinsubstanzen als auch das Kathodenmaterial unterschiedlichen Säure- und Säuregemischaufschlüssen ausgesetzt, wobei eine halboffene Aufschlussapparatur mit Rückflusskühler zum Einsatz kam. Die Analyse der Elemente Lithium, Eisen, Phosphor und Aluminium in der so erhaltenen Aufschlusslösung erfolgte, wie bereits erwähnt, mit FAAS bzw. ICP-MS. Um die Wiederfindungsraten für sämtliche Säuren bzw. Säuregemische berechnen zu können, wurden die Ergebnisse dieser Versuchsreihen mit den theoretisch in der Kathode vorhandenen Elementgehalten abgeglichen. Für die Elemente Lithium, Eisen und Aluminium wies dabei vor allem der Aufschluss mittels Säuremischung aus Salz- (HCl) und Schwefelsäure (H_2SO_4) gute Ergebnisse auf, während für die Analyse von Phosphor der Königswasseraufschluss als geeignet betrachtet wurde. So konnten für alle Elemente Wiederfindungsraten von über 85 % erreicht werden.

Um ein neu entwickeltes Analyseverfahren bewerten zu können und die Validität der Messergebnisse zu gewährleisten, wurde im Anschluss für jedes Element die erweiterte Messunsicherheit für die angewandte Methode ermittelt. Hierzu wurden zur besseren

Übersicht der Einflussfaktoren zuerst Ursachen-Wirkungsdiagramme erstellt, mit deren Hilfe die Unsicherheitsquellen identifiziert und ihre Beziehung zueinander dargestellt werden konnte. Im Anschluss wurden alle Quellen unter Verwendung von Herstellerangaben, Wiederholbarkeitsversuchen, Annahmen oder Validierungsdaten quantifiziert. Die so ermittelte erweiterte Standardmessunsicherheit lag für alle Elemente unter 10 %. Es ist jedoch anzumerken, dass im Zuge dieser Arbeit weder der Unsicherheitsbeitrag der Probenaufbereitung noch die Unsicherheit der Analyseverfahren zur Bestimmung der Nebenkomponenten und flüchtigen Bestandteile in der Beschichtung in die Bewertung mit eingeflossen sind.

Die vorliegende Masterarbeit zeigte, dass die untersuchten Methoden geeignete und vielversprechende Verfahren zur umfassenden Charakterisierung von mit LiFePO_4 beschichteten Kathoden in Lithiumionenbatterien darstellen, deren Optimierung und Weiterentwicklung anzustreben ist.

9 Verzeichnisse

9.1 Literatur

- [1] Jossen A. & Weydanz W. (2006): *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Untermeitingen: Inge Reichardt Verlag. - S. 284
- [2] Isidor Buchmann (2012): *Global Battery Markets*, Battery University, im WWW unter URL: http://batteryuniversity.com/learn/article/global_battery_markets, abgerufen am 25.07.2012
- [3] Isidor Buchmann (2012): *Lithium-based Batteries*, Battery University, im WWW unter URL: http://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries, abgerufen am 25.07.2012
- [4] Zaghbi K., Mauger A., Goodenough J.B., Julien C.M., Gendron F. (2009): *Positive Electrode: Lithium Iron Phosphate*, Elsevier B.V.
- [5] Zhang W. (2010): *Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review*, Journal of Power Sources 196 (2011), S. 2962-2970, im WWW unter URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877531002104X>, abgerufen am 10.07.2012
- [6] Ramana C.V., Mauger A., Gendron F., Julien C.M., Zaghbi K. (2008): *Study of the Li-insertion/extraction process in LiFePO₄/FePO₄*, Journal of Power Sources 187 (2009), S. 555-564, im WWW unter URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775308021794>, abgerufen am 11.07.2012
- [7] Delacourt C., Rodriguez-Carvajal J., Schmitt B., Tarascon J.M., Masquelier C. (2005): *Crystal chemistry of the olivine-type Li_xFePO₄ system (0 ≤ x ≤ 1) between 25 and 370 °C*, Solid State Sciences 7 (2005), S. 1506-1516, im WWW unter URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255805002311>, abgerufen am 11.07.2012
- [8] Kumar A. Thomas R., Karan N.K., Saavedra-Arias J.J., Singh M.K., Majumder S.B., Tomar M.S., Katiyar R.S. (2009): *Structural and Electrochemical Characterization of Pure LiFePO₄ and Nanocomposite C-LiFePO₄ Cathodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries*, Journal of Nanotechnology Volume 2009, Article ID 176517. - 10 S.
- [9] Andersson A.S., Thomas J.O. (2000): *The source of first-cycle capacity loss in LiFePO₄*, Journal of Power Sources 97-98 (2001), S. 498-502, im WWW unter URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775301006334>, abgerufen am 12.07.2012
- [10] Wang G.X., Needham S., Yao J., Wang J.Z., Liu R.S., Liu H.K. (2006): *A study on LiFePO₄ and its doped derivatives as cathode materials for lithium-ion batteries*,

- Journal of Power Sources 159 (2006), S. 282-286, im WWW unter URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306007178>, abgerufen am 12.07.2012
- [11] Yang S., Song Y., Zavalij P., Whittingham M. (2001): *Reactivity, stability and electrochemical behaviour of lithium iron phosphates*, Electrochemistry Communications 4 (2002), S. 239-244, im WWW unter URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248101002983>, abgerufen am 11.07.2012
- [12] Wang C., Hong J. (2007): *Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO₄ Cathode Materials*, Electrochemical and Solid-State-Letters 10 (3), S. A65-A69, im WWW unter URL: <http://cswang.umd.edu/publications/papers/50.pdf>, abgerufen am 12.07.2012
- [13] Isidor Buchmann (2012): *Charging at High and Low Temperature*, Battery University, im WWW unter URL: http://batteryuniversity.com/learn/article/charging_at_high_and_low_temperatures, abgerufen am 25.07.2012
- [14] Amine K., Liu J., Belharouak I. (2005): *High-temperature storage and cycling of C-LiFePO₄/graphite Li-ion cells*, Electrochemistry Communications 7 (2005), S. 699-673, im WWW unter URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248105001177>, abgerufen am 11.07.2012
- [15] Bock R. (2001): *Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH. - S. 327
- [16] Institut der analytischen Chemie der TU Graz (2004): *Unterlagen zum Seminar „Angewandte Analytische Chemie“ im Wintersemester 2004/2005*, TU Graz
- [17] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (2012), im WWW unter URL: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0), abgerufen am 06.08.2012
- [18] Naumer H., Heller W. (1997): *Untersuchungsmethoden in der Chemie - Einführung in die moderne Analytik*, Stuttgart: Georg Thieme Verlag. - S. 563
- [19] Welz B., Sperling M. (1997): *Atomabsorptionsspektrometrie*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, - S. 994
- [20] Schwedt G. (2008): *Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co Kg aA
- [21] Kromidas S. et al (2000): *Handbuch der Validierung in der Analytik*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, - S. 503

- [22] Yokogawa Analytical Systems Inc. (2003): *Agilent 7500 ICP-MS Hardware Handbuch*, Japan
- [23] Institut für Nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik (2012): *Skriptum zur Laborübung zu angewandte Umweltanalytik - Bestimmung des gesamten, organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) im Wintersemester 2012/2013*, Montanuniversität Leoben
- [24] Ströhlein GmbH & Co (1996): *CS-mat 5500 - Feststoffe, Bedienungsanleitung*, Kaarst
- [25] Österreichisches Normungsinstitut (2001): *ÖNORM EN 13137 - Charakterisierung von Abfällen - Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC) in Abfall, Schlamm und Sediment*, Wien
- [26] Österreichisches Normungsinstitut (2000): *ÖNORM EN 12879 - Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse*, Wien
- [27] Österreichisches Normungsinstitut (2005): *ÖNORM EN 14582 - Charakterisierung von Abfällen - Halogen- und Schwefelgehalt, Sauerstoffverbrennung in geschlossenen Systemen und Bestimmungsmethoden*, Wien
- [28] Österreichisches Normungsinstitut (2002): *ÖNORM EN 13657 - Charakterisierung von Abfällen - Aufschluss zur anschließenden Bestimmung des in Königswasser löslichen Anteils an Elementen in Abfällen*, Wien
- [29] Österreichisches Normungsinstitut (2005): *ÖNORM EN 13656 - Charakterisierung von Abfällen - Aufschluss mittels Mikrowellengerät mit einem Gemisch aus Fluorwasserstoffsäure (HF), Salpetersäure (HNO₃) und Salzsäure (HCl) für die anschließende Bestimmung der Elemente im Abfall*, Wien
- [30] Wegscheider W., Röhrer C., Neuböck R.: *ValiData - Excel Makro zur Methodenverwaltung, Version 3.02.48*
- [31] Atkins P., de Paula J. (2006): *Physikalische Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, - S. 1188
- [32] Atkins P., Jones L. (2006): *Chemie - einfach alles*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, - S. 991
- [33] International Organization for Standardization (2004): *International vocabulary of basic and general terms in metrology (VIM)*, im WWW unter URL: http://143.54.70.55/medterm/ISO_VEM.pdf, abgerufen am 29.10.2012
- [34] EURACHEM/CITAC (2003): *Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen*, im WWW unter URL: <http://www.eurolab->

d.bam.de/eurachem_dokumente/Ermittlung%20der%20Messunsicherheit%20bei%20analytischen%20Messungen,.pdf, abgerufen am 30.09.2012

[35] Lohninger H. (2011): *Zufällige und Systematische Fehler*, im WWW unter URL: http://www.statistics4u.info/fundstat_germ/ee_precision_accuracy.html, abgerufen am 13.08.2012

[36] Gemeinsamer Ausschuss für Leitfäden in der Metrologie (2009): *Auswertung von Messdaten - Eine Einführung zum „Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen“ und den dazugehörigen Dokumenten*, im WWW unter URL: http://www.ptb.de/cms/fileadmin/internet/fachabteilungen/abteilung_8/8.4_mathematische_modellierung/8.40/JCGM_104_2009_DE_2011-03-30.pdf, abgerufen am 01.10.2012

9.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
v.a.	vor allem
ca.	circa
etc.	et cetera
usw.	und so weiter
z.T.	zum Teil
Li	Lithium
Al	Aluminium
Fe	Eisen
P	Phosphor
LiFePO ₄	Lithiumeisenphosphat
bzw.	beziehungsweise
V	Vanadium
Co	Cobalt

9.3 Tabellen

Tabelle 1:	Übersicht der gängigsten Aufschlussmethoden [15].....	19
Tabelle 2:	Zusammenfassung der störenden Begleitsubstanzen bei der Bestimmung von Li, Fe und Al mittels AAS [20]	37
Tabelle 3:	Ermittlung des Beschichtungsanteils in der originalen Kathode.....	48
Tabelle 4:	Ermittlung des Beschichtungsanteils in der geglühten Kathode	49
Tabelle 5:	Berechnung des Kohlenstoffgehaltes.....	50
Tabelle 6:	Berechnung des Glühverlustes	51
Tabelle 7:	Ergebnisse im Zuge der Untersuchung des Fluorgehalts in der Beschichtung	54
Tabelle 8:	Verwendete Säuren und Mischungsverhältnisse der Reagenzien.....	56
Tabelle 9:	Übersicht der jeweiligen Arbeitsbereiche	60
Tabelle 10:	Standardlösungen für das Standard-Kalibrierverfahren bei der FAAS.....	64
Tabelle 11:	Ergebnisse für die Elemente Lithium, Eisen und Aluminium (Untersuchung des originalen Kathodenmaterials).....	65
Tabelle 12:	Standardlösungen für das Standard-Kalibrierverfahren bei der ICP-MS.....	67
Tabelle 13:	Ergebnisse für das Element Phosphor (Untersuchung des originalen Kathodenmaterials).....	68
Tabelle 14:	Theoretische Elementgehalte in einer LiFePO ₄ -Kathode	69
Tabelle 15:	Wiederfindungsraten der Säureaufschlüsse.....	70
Tabelle 16:	Säurestärken [31]	72
Tabelle 17:	Standardpotentiale und Eigenschaften der verwendeten Säuren [31], [32]	73
Tabelle 18:	Vergleich der Wiederfindungsraten bei der Analyse des originalen Kathodenmaterials mit denen des geglühten bzw. Reinmaterials.....	76
Tabelle 19:	Berechnung des Glühverlustes der Reinmaterialien.....	78
Tabelle 20:	Ergebnisse der Wiederholbarkeitsmessungen HCl/H ₂ SO ₄ für Lithium.....	79
Tabelle 21:	Ergebnisse der Wiederholbarkeitsmessungen HCl/H ₂ SO ₄ für Eisen	80
Tabelle 22:	Ergebnisse der Wiederholbarkeitsmessungen HCl/H ₂ SO ₄ für Aluminium.....	81
Tabelle 23:	Ergebnisse der Wiederholbarkeitsmessungen Königswasser für Phosphor	81
Tabelle 24:	Gegenüberstellung der Begriffe Richtigkeit und Präzision.....	84
Tabelle 25:	Wiederholbarkeitsversuch 100 ml Kolben	89
Tabelle 26:	Kombinierte Unsicherheit für die Quelle „Aufschlussvolumen“	90
Tabelle 27:	Wiederholbarkeitsversuch 50 ml Kolben	91

Tabelle 28: Wiederholbarkeitsversuch 1.000 µl Pipette	91
Tabelle 29: Kombinierte Standardunsicherheit für die Quelle „Verdünnung“	92
Tabelle 30: Informationen für die Wiederholbarkeit der Kalibrierung	93
Tabelle 31: Kombinierte Standardunsicherheit für die Quelle „Kalibration“	93
Tabelle 32: Wiederholbarkeitsversuche des gesamten Aufschluss- und Messvorganges bei der Bestimmung des Lithiumgehalts	94
Tabelle 33: Kombinierte und erweiterte Unsicherheit für die Ermittlung des Lithiumgehalts (Aufschluss mit HCl/H ₂ SO ₄)	95
Tabelle 34: Kombinierte Standardunsicherheit für die Quelle „Verdünnung“	96
Tabelle 35: Informationen für die Wiederholbarkeit der Kalibrierung	97
Tabelle 36: Kombinierte Standardunsicherheit für die Quelle „Kalibration“	97
Tabelle 37: Kombinierte und erweiterte Unsicherheit für die Ermittlung des Eisengehalts (Aufschluss mit HCl/H ₂ SO ₄)	98
Tabelle 38: Informationen für die Wiederholbarkeit der Kalibrierung	99
Tabelle 39: Kombinierte Standardunsicherheit für die Quelle „Kalibration“	99
Tabelle 40: Kombinierte und erweiterte Unsicherheit für die Ermittlung des Aluminiumgehalts (Aufschluss mit HCl/H ₂ SO ₄)	100
Tabelle 41: Kombinierte Unsicherheit bei der Einwaage der Standards	102
Tabelle 42: Informationen für die Wiederholbarkeit der Kalibrierung	102
Tabelle 43: Kombinierte Standardunsicherheit für die Quelle „Kalibration“	102
Tabelle 44: Kombinierte und erweiterte Unsicherheit für die Ermittlung des Phosphorgehalts (Aufschluss mit Königswasser)	103

9.4 Abbildungen

Abbildung 1: Aufbau einer elektrochemischen Zelle für den Fall der Entladung [1]	7
Abbildung 2: Prinzipieller Aufbau einer Elektrode [1]	8
Abbildung 3: Zwei runde Lithium-Ionen-Zellen (links) und zwei prismatische Lithium- Polymer-Zellen (rechts) [1]	10
Abbildung 4: Funktionsweise einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Zelle [1]	11
Abbildung 5: Aufbau der Struktur des LiFePO ₄ [4]	13
Abbildung 6: Lade- und Entladevorgang einer Lithiumionenbatterie mit LiFePO ₄ als positives Elektrodenmaterial (links) [9] und erste Ladekurve (Entnahme von Li) von LiFePO ₄ [1] (rechts)	15

Abbildung 7: Orthorhombische (links) und tetraedrische Struktur (rechts) des FePO_4 [11].....	16
Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Emission und Absorption [18]	32
Abbildung 9: Messprinzip der AAS [20]	33
Abbildung 10: a) Hohlkathodenlampe (HKL), b) elektrodenlose Entladungslampe [20]	34
Abbildung 11: Aufbau eines Mischkammerbrenners der Flammen-AAS [20].....	35
Abbildung 12: Aufbau eines ICP-MS [22]	38
Abbildung 13: Schaltbild für die TC-Analyse mittels Verbrennungseinheit [24]	40
Abbildung 14: Graphische Auswertung nach dem Standard-Kalibrierverfahren [19].....	43
Abbildung 15: Graphische Auswertung nach dem Standardadditionsverfahren [19].....	44
Abbildung 16: Vorgehensweise bei der Untersuchung der Kathode	47
Abbildung 17: Beschichtungsmaterial und Stromableiter.....	48
Abbildung 18: Geglühtes Kathodenmaterial	49
Abbildung 19: Bombenkalorimeter	52
Abbildung 20: Bestandteile einer kalorimetrischen Bombe	52
Abbildung 21: Zündvorrichtung und Proben Tiegel beim kalorimetrischen Aufschluss.....	53
Abbildung 22: Prozentuelle Zusammensetzung der getrockneten Kathode in Gew.-%.....	54
Abbildung 23: Zerkleinertes Kathodenmaterial (Stromableiter + Beschichtung) links und originale mit LiFePO_4 beschichtete Kathode rechts	55
Abbildung 24: Aufschluss und weitere Schritte bei der Analyse der Proben	56
Abbildung 25: Aufbau der Geräte für den Säureaufschluss	57
Abbildung 26: Verfahrensschritte Mikrowellenaufschluss	58
Abbildung 27: Lithiumcarbonat und Eisen(III)phosphatdihydrat.....	59
Abbildung 28: Validierungsergebnis Lithium [30], Konzentrationseinheit: mg/l, Inf.-Einheit: Absorption (FAAS).....	61
Abbildung 29: Validierungsergebnis Eisen [30], Konzentrationseinheit: mg/l, Inf.-Einheit: Absorption (FAAS).....	61
Abbildung 30: Validierungsergebnis Phosphor [30], Konzentrationseinheit: mg/l, Inf.-Einheit: Count per Second (ICP-MS)	62
Abbildung 31: Validierungsergebnis Aluminium [30], Konzentrationseinheit: mg/l, Inf.-Einheit: Absorption (FAAS).....	62
Abbildung 32: Wiederfindungsraten Lithium	71
Abbildung 33: Wiederfindungsraten Eisen.....	71

Abbildung 34: Wiederfindungsraten Phosphor	71
Abbildung 35: Wiederfindungsraten Aluminium	72
Abbildung 36: Graphische Darstellung der Wiederholbarkeitsmessungen HCl/H ₂ SO ₄ für Lithium.....	80
Abbildung 37: Graphische Darstellung der Wiederholbarkeitsmessungen HCl/H ₂ SO ₄ für Eisen	80
Abbildung 38: Graphische Darstellung der Wiederholbarkeitsmessungen HCl/H ₂ SO ₄ für Aluminium.....	81
Abbildung 39: Graphische Darstellung der Wiederholbarkeitsmessungen Königswasser (KÖWA) für Phosphor.....	82
Abbildung 40: Ursachen-Wirkungsdiagramm bei der Bestimmung von Lithium, Eisen und Aluminium in einer LiFePO ₄ -Kathode	87
Abbildung 41: Ursachen-Wirkungsdiagramm bei der Bestimmung von Phosphor in einer LiFePO ₄ -Kathode	87
Abbildung 42: Anteil der einzelnen Unsicherheitsquellen an der Gesamtunsicherheit bei der Bestimmung des Lithiumanteils (HCl/H ₂ SO ₄ -Aufschluss).....	95
Abbildung 43: Anteil der einzelnen Unsicherheitsquellen an der Gesamtunsicherheit bei der Bestimmung des Eisenanteils (Aufschluss mit HCl/H ₂ SO ₄).....	98
Abbildung 44: Anteil der einzelnen Unsicherheitsquellen an der Gesamtunsicherheit bei der Bestimmung des Aluminiumanteils (Aufschluss mit HCl/H ₂ SO ₄)	101
Abbildung 45: Anteil der einzelnen Unsicherheitsquellen an der Gesamtunsicherheit bei der Bestimmung des Phosphoranteils (Aufschluss mit Königswasser)..	104

ANHANG 1

Anhang Tabelle 1: Ergebnisse für die Elemente Lithium, Eisen und Aluminium (Untersuchung des geglähten Kathodenmaterials)

Aufschlussreagenzien	Nr.	Einwaage [g]	Lithium		Eisen		Aluminium	
			Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]
HCl	1	0,5016	101,3	20,2	778,7	155,2	2.142,4	427,1
	2	0,5000	101,6	20,3	791,8	158,4	2.208,1	441,6
	3	0,5079	103,0	20,3	785,0	154,6	2.247,1	442,4
HNO ₃	1	0,5074	105,7	20,9	741,3	146,1	2.249,3	443,3
	2	0,5040	105,9	21,0	771,3	153,0	2.256,5	447,7
	3	0,5034	106,1	21,1	773,5	153,7	2.279,3	452,8
KÖWA	1	0,5064	102,2	20,2	799,2	157,8	2.198,0	434,0
	2	0,5041	100,9	20,0	807,1	160,1	2.114,4	419,4
	3	0,5042	102,9	20,4	799,5	158,6	2.149,2	426,3
UKOWA	1	0,5013	101,9	20,3	791,4	157,9	2.242,3	447,3
	2	0,5028	101,5	20,2	759,3	151,0	2.199,8	437,5
	3	0,5009	102,8	20,5	770,6	153,8	2.200,5	439,3
H ₂ SO ₄	1	0,5232	100,7	19,2	742,0	141,8	2.171,0	415,0
	2	0,5035	107,9	21,4	593,6	117,9	2.233,0	443,5
	3	0,5019	108,0	21,5	781,5	155,7	830,5	165,5
HNO ₃ , HCl, H ₂ O ₂	1	0,5042	103,6	20,6	757,8	150,3	2.172,5	430,9
	2	0,5014	106,0	21,1	792,7	158,1	2.213,3	441,4
	3	0,5046	105,8	21,0	804,4	159,4	2.225,8	441,1
H ₃ PO ₄	1	0,5030	96,4	19,2	743,0	147,7	2.342,5	465,7
	2	0,5103	95,5	18,7	755,6	148,1	2.328,2	456,2
	3	0,5060	93,8	18,5	731,3	144,5	2.278,6	450,3
HCl, H ₂ SO ₄	1	0,5035	88,1	17,5	674,9	134,1	1.920,2	381,4
	2	0,5036	90,2	17,9	715,4	142,1	1.906,5	378,6
	3	0,5025	88,5	17,6	701,8	139,7	1.901,2	378,3

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

Fortsetzung der Anhang Tabelle 1: Ergebnisse für die Elemente Lithium, Eisen und Aluminium (Untersuchung des geglähten Kathodenmaterials)

Aufschlussreagenzien	Nr.	Einwaage [g]	Lithium		Eisen		Aluminium	
			Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]
HNO ₃ , HCl, H ₃ PO ₄	1	0,5035	103,7	20,6	740,6	147,1	2.365,3	469,8
	2	0,5071	97,5	19,2	725,0	143,0	2.224,1	438,6
	3	0,5033	99,3	19,7	704,7	140,0	2.220,8	441,2
H ₃ PO ₄ , HNO ₃	1	0,5035	99,8	19,8	762,4	151,4	2.279,4	452,7
	2	0,5041	98,1	19,5	723,7	143,6	2.235,6	443,5
	3	0,5031	95,3	18,9	676,1	134,4	2.193,7	436,0
H ₃ PO ₄ , 50 %ige H ₂ SO ₄	1	0,5024	95,4	19,0	778,5	155,0	2.197,4	437,4
	2	0,5006	93,9	18,8	802,6	160,3	2.171,1	433,7
	3	0,5013	94,7	18,9	773,3	154,3	2.192,6	437,4
H ₂ SO ₄ , HNO ₃	1	0,5010	98,6	19,7	688,4	137,4	2.212,4	441,6
	2	0,5013	99,2	19,8	735,3	146,7	2.093,9	417,7
	3	0,5025	102,1	20,3	746,8	148,6	2.154,9	428,8
H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	1	0,5009	103,9	20,7	756,6	151,0	2.390,8	477,3
	2	0,5019	104,5	20,8	761,2	151,7	2.397,0	477,6
	3	0,4997	102,5	20,5	755,2	151,1	2.313,7	463,0
HCl, H ₃ PO ₄	1	0,5008	100,2	20,0	724,1	144,6	2.331,2	465,5
	2	0,502	97,8	19,5	748,6	149,1	2.285,0	455,2
	3	0,5042	94,5	18,7	643,5	127,6	2.205,5	437,4

Anhang Tabelle 2: Ergebnisse für das Element Phosphor (Untersuchung des geglühten Kathodenmaterials)

Aufschluss- reagenzien	Nr.	Einwaage [g]	Phosphor		Aufschluss- reagenzien	Nr.	Einwaage [g]	Phosphor	
			Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]				Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]
HCl	1	0,5016	477,4	95,2	HNO ₃ , HCl, H ₂ O ₂	1	0,5042	345,8	68,6
	2	0,5000	451,8	90,4		2	0,5014	338,0	67,4
	3	0,5079	482,7	95,0		3	0,5046	347,7	68,9
HNO ₃	1	0,5074	421,3	83,0	HCl, H ₂ SO ₄	1	0,5035	319,3	63,4
	2	0,5040	423,7	84,1		2	0,5036	332,3	66,0
	3	0,5034	441,5	87,7		3	0,5025	297,6	59,2
KÖWA	1	0,5064	466,4	92,1	H ₂ SO ₄ , HNO ₃	1	0,5010	471,8	94,2
	2	0,5041	449,1	89,1		2	0,5013	444,9	88,7
	3	0,5042	458,6	91,0		3	0,5025	1.070,0	212,9
UKOWA	1	0,5013	483,7	96,5	H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	1	0,5009	376,7	75,2
	2	0,5028	436,2	86,7		2	0,5019	392,5	78,2
	3	0,5009	372,3	74,3		3	0,4997	401,0	80,2
H ₂ SO ₄	1	0,5232	715,5	136,8					
	2	0,5035	483,3	96,0					
	3	0,5019	507,8	101,2					

Anhang Tabelle 3: Ergebnisse für die Elemente Lithium und Eisen (Untersuchung des Reinmaterials)

Aufschlussreagenzien	Nr.	Einwaage Li ₂ CO ₃ [g]	Menge FePO ₄ *2H ₂ O [g]	Lithium		Eisen	
				Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]
HCl	1	0,1174	0,5988	205,8	175,3	1.693,5	282,8
	2	0,1171	0,5935	203,7	173,9	1.541,1	259,7
	3	0,1175	0,5924	210,4	179,1	1.707,6	288,3
HNO ₃	1	0,1175	0,5936	217,6	185,2	838,9	141,3
	2	0,1182	0,5928	208,1	176,0	479,8	80,9
	3	0,1189	0,5936	213,6	179,7	675,2	113,7
KÖWA	1	0,1180	0,5958	214,1	181,5	1.672,4	280,7
	2	0,1173	0,5929	199,4	169,9	1.585,1	267,3
	3	0,1174	0,5927	211,3	180,0	1.695,5	286,1
UKOWA	1	0,1176	0,5921	198,9	169,1	1.538,5	259,8
	2	0,1174	0,5965	189,7	161,6	1.464,5	245,5
	3	0,1188	0,5929	217,1	182,7	1.604,5	270,6
H ₂ SO ₄	1	0,1178	0,5930	218,8	185,7	958,5	161,6
	2	0,1175	0,5922	210,5	179,2	160,7	27,1
	3	0,1174	0,5934	223,0	189,9	177,4	29,9
HNO ₃ , HCl, H ₂ O ₂	1	0,1181	0,5928	219,8	186,2	1.717,6	289,7
	2	0,1177	0,5931	218,8	185,9	1.689,4	284,8
	3	0,1180	0,5960	217,7	184,5	1.615,7	271,1
H ₃ PO ₄	1	0,1182	0,5958	216,2	182,9	1.587,6	266,5
	2	0,1187	0,5966	201,8	170,0	1.523,4	255,3
	3	0,1192	0,5937	205,5	172,4	1.298,7	218,8
HCl, H ₂ SO ₄	1	0,1188	0,5938	219,6	184,8	1.709,3	287,9
	2	0,1184	0,5969	220,6	186,4	1.666,4	279,2
	3	0,1188	0,5941	206,8	174,0	1.562,8	263,0

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

Fortsetzung der Anhang Tabelle 3: Ergebnisse für die Elemente Lithium, Eisen und Aluminium (Untersuchung des Reinmaterials)

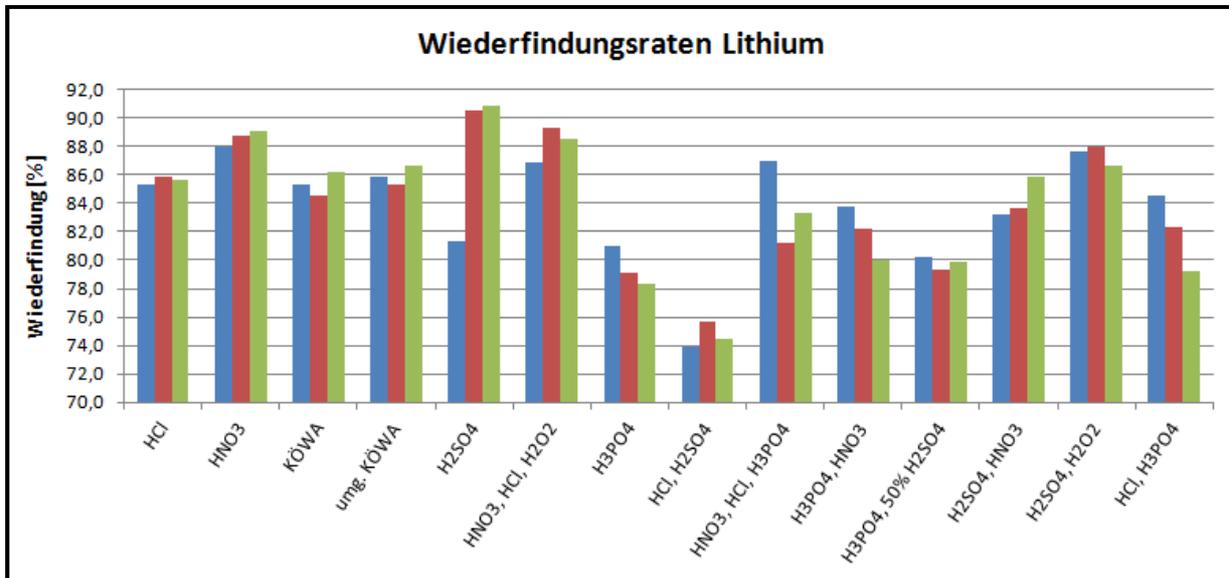
Aufschlussreagenzien	Nr.	Einwaage Li ₂ CO ₃ [g]	Tats. Menge FePO ₄ *2H ₂ O [g]	Lithium		Eisen	
				Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]	Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]
HNO ₃ , HCl, H ₃ PO ₄	1	0,1177	0,5924	209,4	177,9	1.565,6	264,3
	2	0,1199	0,5923	207,0	172,7	1.582,6	267,2
	3	0,1195	0,5937	210,2	175,9	1.650,8	278,0
H ₃ PO ₄ , HNO ₃	1	0,1177	0,5926	194,9	165,6	1.417,7	239,2
	2	0,1179	0,5935	205,2	174,0	1.582,9	266,7
	3	0,1171	0,5951	202,3	172,8	1.605,2	269,7
H ₃ PO ₄ , 50 %ige H ₂ SO ₄	1	0,1173	0,5946	209,3	178,4	1.716,3	288,7
	2	0,1173	0,5930	207,1	176,5	1.677,3	282,8
	3	0,1191	0,5925	209,8	176,2	1.689,1	285,0
H ₂ SO ₄ , HNO ₃	1	0,1170	0,5925	214,1	183,0	1.627,1	274,6
	2	0,1182	0,5958	223,5	189,1	1.735,9	291,4
	3	0,1191	0,5929	219,4	184,2	1.591,4	268,4
H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	1	0,1173	0,5958	213,2	181,8	1.655,3	277,8
	2	0,1176	0,5945	212,6	180,8	1.694,0	284,9
	3	0,1173	0,5925	205,4	175,1	1.603,1	270,6
HCl, H ₃ PO ₄	1	0,1182	0,5942	207,1	175,2	1.693,9	285,1
	2	0,1184	0,5930	209,7	177,1	1.562,1	263,4
	3	0,1170	0,5960	206,1	176,2	1.646,0	276,2

Anhang Tabelle 4: Ergebnisse für das Element Phosphor (Untersuchung des Reinmaterials)

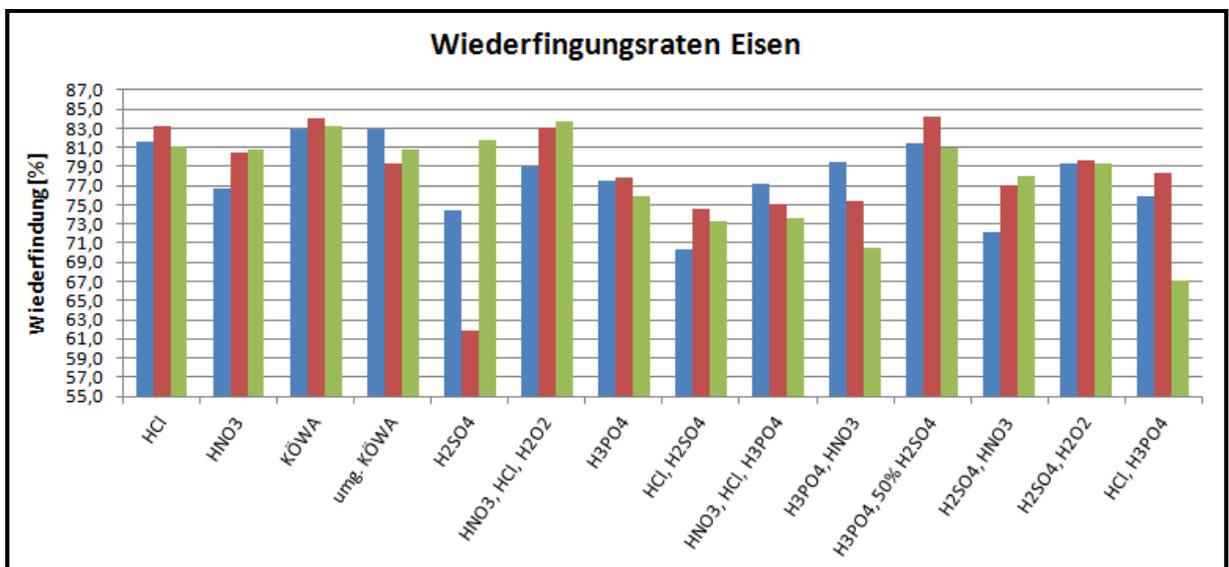
Aufschluss- reagenzien	Nr.	Einwaage [g]	Phosphor		Aufschluss- reagenzien	Nr.	Einwaage [g]	Phosphor	
			Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]				Ergebnis [mg/l]	Ergebnis [g/kg TS]
HCl	1	0,1174	597,7	99,9	HNO ₃ , HCl, H ₂ O ₂	1	0,1181	555,3	93,7
	2	0,1171	915,7	154,3		2	0,1177	577,1	97,3
	3	0,1175	1.066,0	179,9		3	0,1180	576,8	96,8
HNO ₃	1	0,1175	247,0	41,6	HCl, H ₂ SO ₄	1	0,1188	625,4	105,3
	2	0,1182	91,7	15,5		2	0,1184	595,2	99,7
	3	0,1189	366,5	61,7		3	0,1188	576,0	97,0
KÖWA	1	0,1180	575,5	96,6	H ₂ SO ₄ , HNO ₃	1	0,1170	1.116,0	188,4
	2	0,1173	551,2	93,0		2	0,1182	848,8	142,4
	3	0,1174	576,4	97,2		3	0,1191	575,2	97,0
UKOWA	1	0,1176	519,1	87,7	H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	1	0,1173	581,4	97,6
	2	0,1174	474,8	79,6		2	0,1176	621,3	104,5
	3	0,1188	525,9	88,7		3	0,1173	559,5	94,4
H ₂ SO ₄	1	0,1178	571,0	96,3					
	2	0,1175	554,0	93,5					
	3	0,1174	553,0	93,2					

ANHANG 2

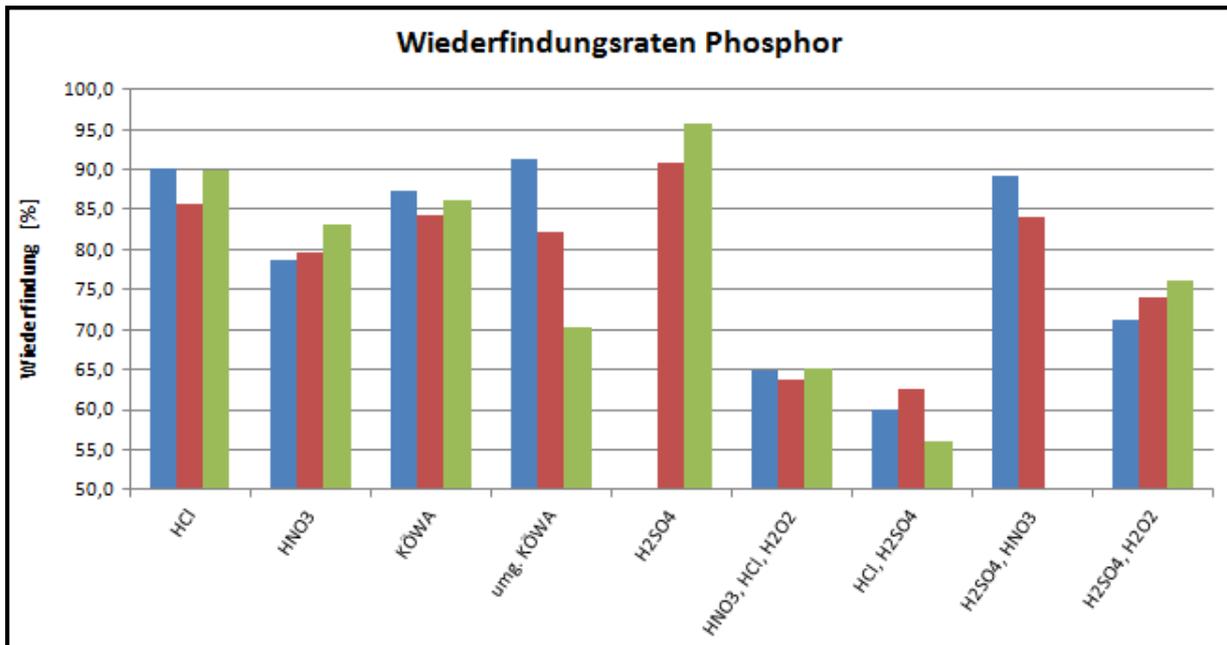
Wiederfindungsraten bei der Analyse des geglühten Materials



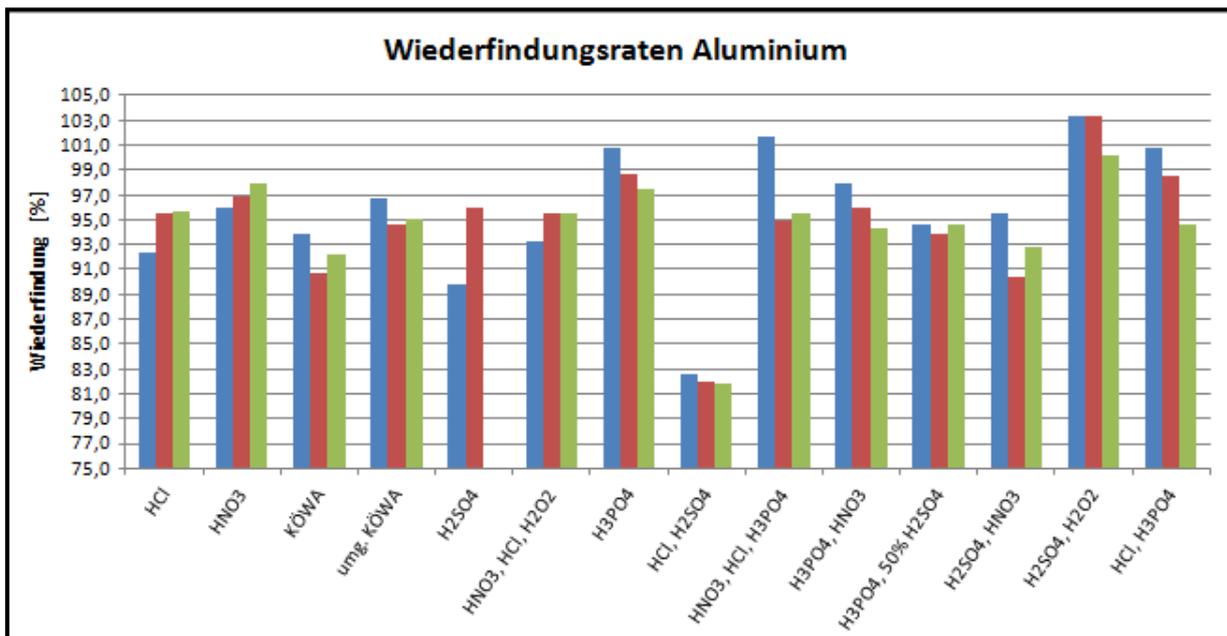
Anhang Abbildung 1: Wiederfindungsraten Lithium (geglühtes Material)



Anhang Abbildung 2: Wiederfindungsraten Eisen (geglühtes Material)



Anhang Abbildung 3: Wiederfindungsraten Phosphor (geglühtes Material)

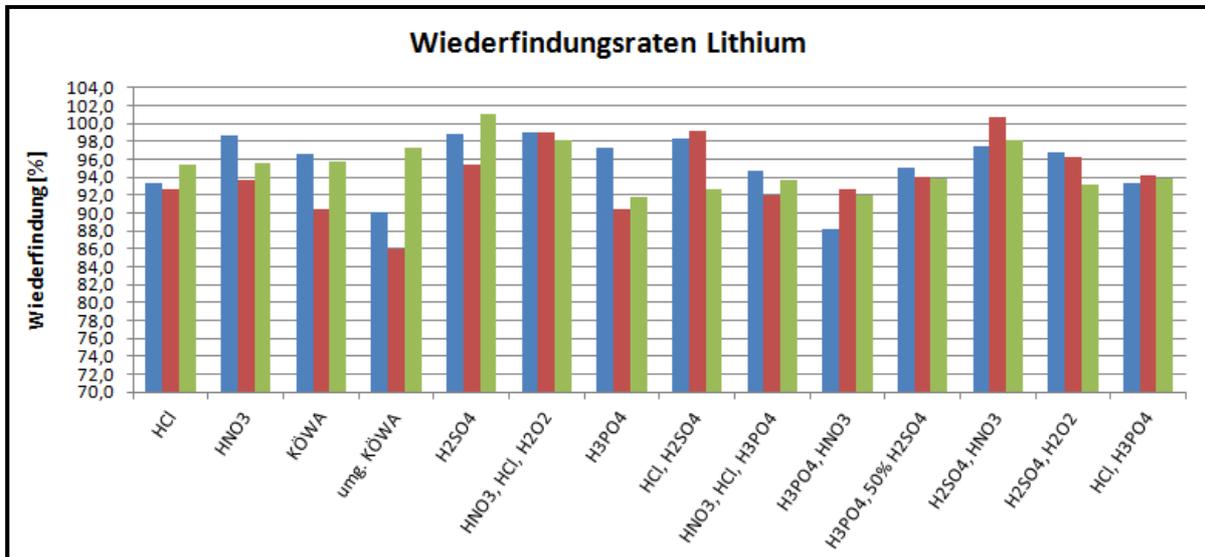


Anhang Abbildung 4: Wiederfindungsraten Aluminium (geglühtes Material)

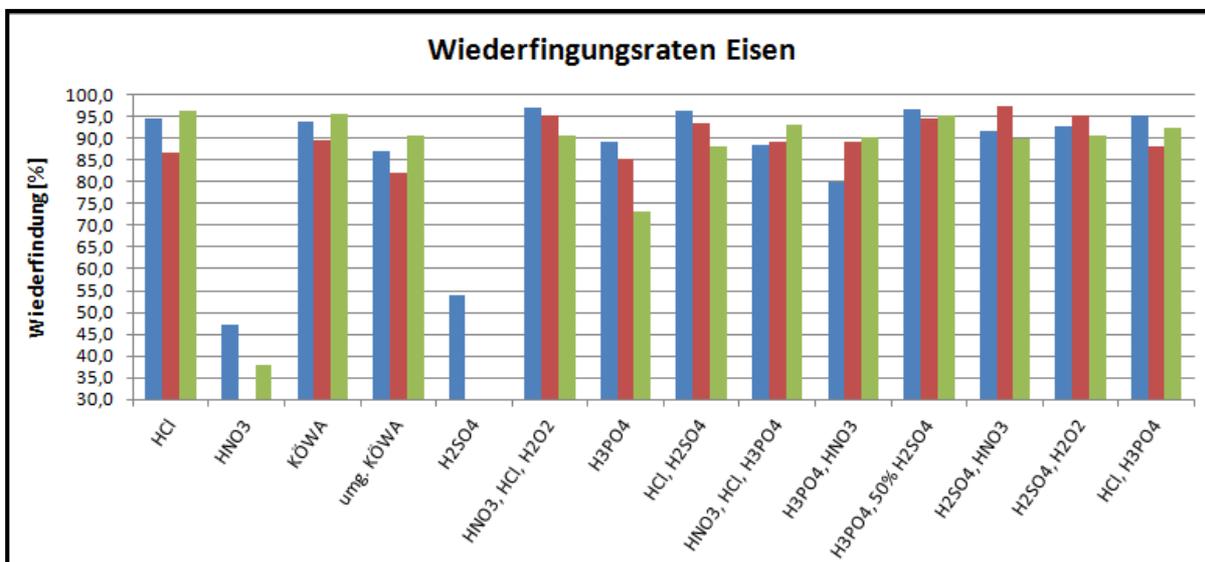
Anmerkung 1: Bei der Darstellung der Wiederfindungsraten bei der Untersuchung der Phosphorgehalte wurden die Ergebnisse des Aufschlusses H₂SO₄ 1, sowie des Aufschlusses H₂SO₄/HNO₃ 3 als Ausreißer deklariert und daher nicht dargestellt.

Anmerkung 2: Bei der Darstellung der Wiederfindungsraten bei der Untersuchung der Aluminiumgehalte wurde das Ergebnis des Aufschlusses H₂SO₄ 3 als Ausreißer deklariert und daher nicht dargestellt.

Wiederfindungsraten bei der Analyse der Reinmaterialien

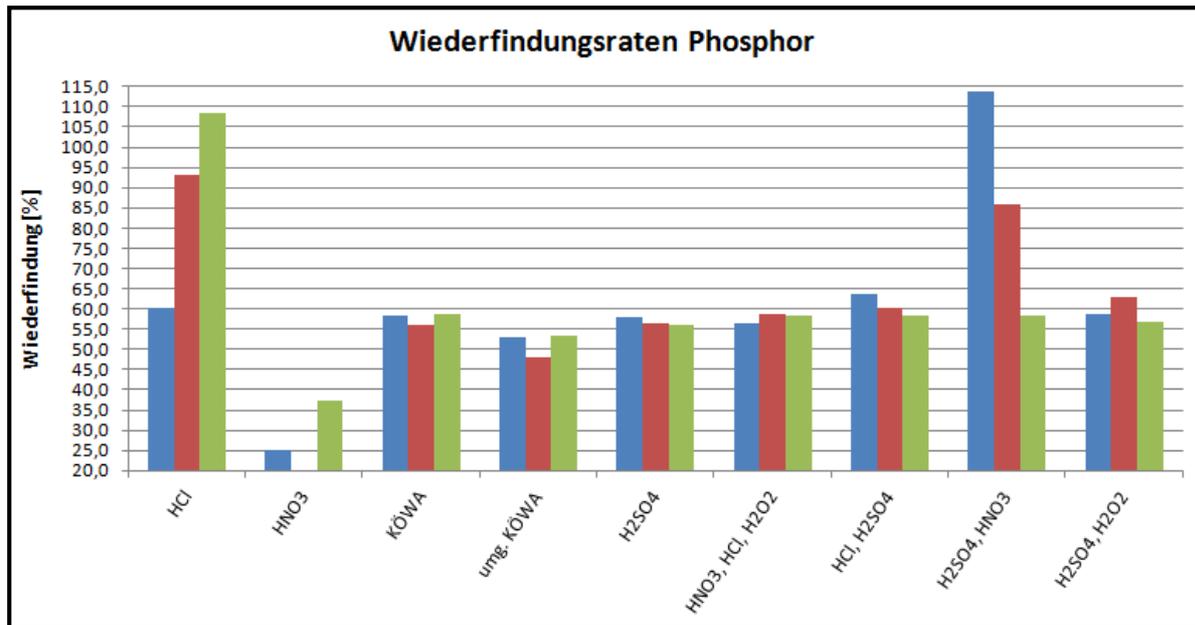


Anhang Abbildung 5: Wiederfindungsraten Lithium (Reinmaterial)



Anhang Abbildung 6: Wiederfindungsraten Eisen (Reinmaterial)

Anmerkung 3: Die Ergebnisse des Aufschlusses HNO_3 2 und H_2SO_4 2 und 3 bei der Analyse des Eisenanteils wurden als Ausreißer deklariert und daher nicht dargestellt.



Anhang Abbildung 7: Wiederfindungsraten Phosphor (Reinmaterial)

Anmerkung 4: Das Ergebnis des HNO₃-Aufschlusses 2 wurde als Ausreißer deklariert und daher nicht dargestellt.