

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines **Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing./DI)** der Studienrichtung „Industrieller Umweltschutz, Entsorgungstechnik und Recycling“ an der Montanuniversität Leoben.

Bestimmung verschiedener Metalle im Kathodenmaterial von Lithium-Ionen-Batterien

erstellt am

Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft

Vorgelegt von:

Jasmin Prasser, BSc.

0535078

Betreuer:

Univ.-Prof. DI Dr. mont. Roland Pomberger

DI Alexia Aldrian

Leoben, Datum 06.08.2014

EIDESSTATTLICHE 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 bei all jenen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Diplomarbeit unterstützt und motiviert haben.

Ganz besonders gilt dieser Dank der Betreuerin meiner Arbeit, Frau DI Alexia Aldrian, die nicht nur sehr geduldig mit mir war, sondern auch jederzeit für meine Fragen zur Verfügung stand und ohne deren Hilfe ich mich manchmal im Labor sehr verloren gefühlt hätte. Ein herzlicher Dank für deine Geduld und Mühen. Auch bei den Mitarbeitern des Labors für Umwelt- und Prozessanalytik möchte ich mich dafür bedanken, dass sie mich bei der Durchführung von Versuchen unterstützt haben.

Ein sehr großes Dankeschön geht auch an meinen Freund Sebastian, der mir nicht nur bei der Korrektur meiner Diplomarbeit geholfen hat, sondern mir auch jederzeit seelisch beigestanden und mir viele Lasten abgenommen hat. Danke, dass du für mich da warst und mir die Voraussetzungen gegeben hast, diese Arbeit zu beenden.

Auch bei meiner Freundin Pia möchte ich mich sehr herzlich bedanken, für die unzähligen Male, wo sie mich motiviert und immer geduldig meine Klagen ertragen hat. Danke auch für die Hilfe mit deinen Englischkenntnissen beim Abstract und für die Belohnungen für Fortschritte in Form von gewaltigen Eisbechern.

Weiters möchte ich mich bei meinen Eltern sehr herzlich dafür bedanken, dass sie mir ermöglicht haben auf der Montanuniversität zu studieren und mich finanziell unterstützt haben. Auch ein großer Dank dafür, dass ihr mich nicht bedrängt, sondern mich meinen eigenen Weg gehen lassen habt.

Schließlich möchte ich mich noch ganz besonders bei Frau Christine Witzeling bedanken, durch deren Input ich es geschafft habe, diese Arbeit letztendlich doch fertigzustellen.

Kurzfassung

Bestimmung verschiedener Metalle im Kathodenmaterial von Lithium-Ionen-Batterien

Um geeignete Recyclingmethoden für Lithium-Ionen-Batterien zu implementieren und einen Marktwert für das rückgewonnene Material abzuschätzen ist es wichtig, die genaue chemische Zusammensetzung der Batterien zu kennen. Im Rahmen der vorliegenden Masterarbeit erfolgte eine Methodenentwicklung zur Bestimmung der Elemente Al, Li, Ni, Mn und Co des Kathodenmaterials von Lithium-Ionen-Batterien mittels nasschemischer Analysetechniken. Hierzu wurde ein Kathodenmaterial bekannter Zusammensetzung herangezogen. Die untersuchte Kathode bestand dabei neben dem Hauptbestandteil Aluminium sowie geringen Mengen an diversen organischen Bindemitteln aus $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Das Kathodenmaterial wurde zerkleinert, geglüht und anschließend aufgeschlossen, wobei ein Ziel dieser Diplomarbeit die Ermittlung der optimalen Aufschlussbedingungen war, hinsichtlich Reagenzien, Dauer und Temperatur des Aufschlusses. Die somit in Lösung gebrachten Elemente wurden mit dem Flammenatomabsorptionsspektrometer gemessen, wobei auch hier die optimalen Einstellungen des Gerätes von Bedeutung waren und etwaige Matrixeffekte berücksichtigt wurden. Neben der Darstellung des geeignetsten Aufschlusses sowie der optimalen Flammenbedingungen wurden auch die Fehlerquellen und Einflüsse dargestellt. Durch die Ergebnisauswertung stellten sich der Königwasser- und der umgekehrte Königwasseraufschluss als die für das untersuchte Kathodenmaterial gut geeigneten Aufschlussreagenzien heraus.

Abstract

Determination of various metals in the cathode material of lithium-ion batteries

To implement appropriate recycling methods for lithium-ion batteries and estimate the current market value of the re-extracted material it is important to know the exact chemical composition of the batteries. This master thesis shows the development of a method to determine the elements Al, Li, Ni, Mn and Co of the cathode material of lithium-ion batteries via wet chemical analysis. Therefore a cathode material of known composition was used. The probed cathode consisted thereby of $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ besides the main component aluminium as well as minor amounts of various organic binders. To reach the goal of an optimal chemical digestion regarding reagents, period and temperature the cathode material was crushed, annealed and afterwards digested. The hence solubilized elements were measured by the flame atomic absorption spectrometer, whereupon the optimal adjustments of the device were a matter of consequences and possible matrix effects were considered. Besides the display of the most adequate digestion as well as the ideal flame conditions also the error sources and influences were pictured. Through the evaluation of the results the aqua regia and inverse aqua regia digestion shaped up to be proper ways for the probed material.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	4
1.1 Problemstellung	4
1.2 Zielsetzung.....	5
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	6
2.1 Grundlagen zur Batterie	6
2.1.1 Allgemeines	6
2.1.2 Lithium-Batterien.....	10
2.1.3 Lithium-Ionen-Batterien.....	11
2.1.3.1 Aufbau und Funktion	11
2.1.3.2 Aktivmaterialien.....	15
2.1.3.3 Lithium-Mangan-Nickel-Kobalt-Oxid	16
2.2 Aufschlussverfahren	19
2.2.1 Definition.....	19
2.2.2 Nasschemische Aufschlüsse.....	20
2.3 Analyseverfahren	29
2.3.1 Atomabsorptionsspektrometrie.....	29
2.3.1.1 Grundlagen	29
2.3.1.2 Prinzip der Atomabsorptionsspektrometrie	30
2.4 Kalibrierung.....	36
2.4.1 Standard-Kalibrierverfahren	37
2.4.2 Standardadditionsverfahren	38
2.4.3 Bezugselementverfahren	39
2.5 Validierung	39
2.5.1 Validierungsparameter	40
2.5.1.1 Genauigkeit, Präzision und Richtigkeit	40
2.5.1.2 Selektivität und Spezifität	42
2.5.1.3 Wiederfindungsrate	42
3 EXPERIMENTELLER TEIL	43
3.1 Charakterisierung des Kathodenmaterials	45
3.1.1 Trockenrückstand	45
3.1.2 Glühverlust.....	45
3.1.3 Masseverteilung.....	46
3.1.3.1 Ermittlung der Masseverteilung durch Abtragen der Beschichtung	46

3.1.3.2	Ermittlung der Masseverteilung mittels Lösungsversuch	46
3.1.3.3	Ermittlung der Masseverteilung mittels Glühverlust	47
3.1.4	Total Carbon des Filtrerrückstandes.....	48
3.2	Durchführung der Aufschlüsse	48
3.2.1	Halboffene Aufschlüsse	48
3.2.2	Mikrowellenaufschluss	50
3.2.3	Aufschlüsse der Reinsubstanzen	50
3.2.4	Aufschlüsse des Kathodenmaterials	51
3.2.5	Aufschlüsse mit geglühtem Kathodenmaterial.....	52
3.3	Durchführung der Messungen am AAS	52
3.3.1	Validierung.....	52
3.3.2	Flammenbedingungen und Wellenlänge	53
3.3.3	Verdünnung	57
3.4	Berechnung der Wiederfindungsrate	58
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	59
4.1	Charakterisierung des Kathodenmaterials	59
4.1.1	Trockenrückstand	59
4.1.2	Glühverlust.....	59
4.1.3	Masseverteilung.....	60
4.1.4	Berechnung der Wiederfindungsraten	62
4.2	Ergebnisse der Aufschlüsse.....	63
4.2.1	Aufschlüsse mit Reinmaterial.....	63
4.2.2	Aufschlüsse mit Kathodenmaterial	68
4.2.2.1	Ergebnisse des Königswasseraufschlusses	68
4.2.2.2	Ergebnisse des umgekehrten Königswasseraufschlusses	69
4.2.2.3	Ergebnisse des Aufschlusses mit HCl	71
4.2.2.4	Ergebnisse Aufschlusses mit HCl und H ₂ SO ₄	72
4.2.2.5	Ergebnisse des oxidativen Aufschlusses.....	74
4.2.3	Aufschluss mit getrocknetem Material	76
4.2.4	Total Carbon des Filtrerrückstandes.....	77
4.2.5	Aufschlüsse mit geglühtem Material	78
4.2.5.1	Ergebnisse des Aufschlusses mit Königswasser	78
4.2.5.2	Ergebnisse des Aufschlusses mit umgekehrtem Königswasser	80
4.2.5.3	Ergebnisse des Aufschlusses mit HCl	81
4.2.5.4	Ergebnisse des Aufschlusses mit HCl und H ₂ SO ₄	83
4.2.5.5	Ergebnisse des oxidativen Aufschlusses.....	84
4.3	Optimierung der Aufschlüsse	85

4.3.1	Variation der Säuremenge	85
4.3.2	Variation der Aufschlusszeit	88
4.4	Vergleich der Wiederfindungsraten in den einzelnen Aufschlussreagenzien	90
4.5	Vergleich der Ergebnisse der Originalmaterials mit den Ergebnissen des geglühten Materials und des Reinmaterials	91
4.6	Bestimmung der Reproduzierbarkeit.....	95
4.7	Fehlereinflüsse.....	101
5	ZUSAMMENFASSUNG	103
6	VERZEICHNISSE	105
6.1	Literatur.....	105
6.2	Abkürzungsverzeichnis	108
6.3	Tabellen	110
6.4	Abbildungen	111

1 Einleitung

Batterien als elektrische Stromquellen haben in den letzten Jahren eine große Entwicklung durchgemacht. Eine Vielzahl an verschiedenen Batteriesystemen wurde am Markt etabliert, von denen einige wenige Batterietypen das Potential haben, langfristig großtechnisch angewandt zu werden. Eine besonders aussichtsreiche Technologie sind die Zellen, welche metallisches Lithium enthalten. [1]

Lithium-Batterien wurden in Japan in den 1960er Jahren entwickelt und erstmals von Sony 1991 vermarktet. Die ersten Zellen aus metallischem Lithium und Braunstein wiesen jedoch noch ein erhöhtes Kurzschlussrisiko auf, so dass im Laufe der Zeit unterschiedlichste Bauformen und Aktivmaterialien getestet wurden, um diese Probleme zu beheben. Dabei taten sich vor allem Lithium-Ionen-Batterien hervor. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sowohl das Kathoden- als auch das Anodenmaterial Lithium aufnehmen kann. Das Kathodenmaterial besteht meist aus einem mit Aktivmaterial beschichteten Aluminiumableiter. Für das Aktivmaterial kommen dabei verschiedene Substanzen in Frage wie z.B. Lithiumnickeloxid, Lithiumeisenphosphat oder das in der vorliegenden Arbeit behandelte $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (Lithium-Mangan-Nickel-Kobalt-Oxid).

Aufgrund ihrer hohen Energiedichten, hohen Zellspannungen, guten Leistung, und, anders als bei Nickel-Cadmium- oder Nickel-Hydrid-Batterien, dem fast vollständigen Fehlen des Memory-Effektes, gewannen Lithium-Ionen-Batterien sofort an Marktbedeutung. Sie werden durch ihr geringes Gewicht größtenteils in tragbaren Geräten mit hohem Energiebedarf verwendet. Ihr Einsatzbereich liegt vor allem im Mobilfunk- und Notebook-Bereich, in Digitalkameras, Handheld-Konsolen aber auch Akkuschraubern. In jüngster Zeit finden sie auch Verwendung als Energiespeicher in Hybrid- und Elektrofahrzeugen. [2]

1.1 Problemstellung

Da sowohl der Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien als auch der Elektrofahrzeug- und Unterhaltungselektronikmarkt stetig größer wird [3], steigt natürlich auch die Menge an Lithium-Ionen-Batterie-Abfall. Deswegen und im Hinblick auf die bis 2015 geforderte Recyclingquote von 95 % des Fahrzeuggewichtes aller Altfahrzeuge pro Kalenderjahr und davon wiederum 85 % geforderte stoffliche Verwertung [4], zeigt sich die Notwendigkeit eines geeigneten Recyclingverfahrens. Recycling ist nicht nur ein wichtiges Thema wegen der Abfallbehandlung, sondern auch die Wiedergewinnung von Wertstoffen wie Nickel, Kobalt, Mangan, Kupfer, Aluminium, seltenen Erden, Cadmium, Zink und Lithium spielt eine wesentliche Rolle, da die Preise kontinuierlich steigen. [5]

Um geeignete Recyclingmethoden zu implementieren und um einen Marktwert für das rückgewonnene Material abzuschätzen, ist es wichtig, die genaue Zusammensetzung der Batterien zu kennen. [5] Erst anhand der gewonnenen Informationen ist es möglich, Massenbilanzen zu erstellen und Aussagen über die die Recyclingquote zu treffen. Die enthaltenen Materialien der in dieser Masterarbeit untersuchten Lithium-Ionen-Zelle sind

zwar in ihrer chemischen Zusammensetzung bekannt, die genaue Massenbilanz ist jedoch unbekannt. Von Seiten der Firma wurden diesbezüglich keine Auskünfte gegeben, da diese aus Konkurrenz Zwecken an einer Geheimhaltung interessiert ist.

1.2 Zielsetzung

Im Zuge der vorliegenden Masterarbeit soll das Kathodenmaterial einer Lithium-Ionen-Zelle mit bekannten Gehalten an Aluminium, Lithium, Mangan, Nickel und Kobalt analytisch charakterisiert werden. In der Zelle befindet sich Lithium-Mangan-Nickel-Kobalt-Oxid als Beschichtung auf einem Aluminiumableiter. Das Kathodenmaterial soll mit Hilfe der gewählten Aufschlussreagenzien vollständig in Lösung gebracht werden. Dabei sollen verschiedene Aufschlussreagenzien erprobt werden um möglichst hohe Ausbeuten und Wiederfindungsraten für die zu analysierenden Elemente Aluminium, Lithium, Mangan, Nickel und Kobalt zu erhalten. Anschließend sollen die Elemente mit einem Flammenatomabsorptionsspektrometer gemessen werden. Im Vorfeld sind hierfür die am besten geeigneten Flammenbedingungen und Wellenlängen zu ermitteln. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Masterarbeit ist die Bewertung der gefundenen Analyseverfahren durch eine genaue Betrachtung der verfahrensrelevanten Parameter (z.B. Wiederfindungsrate) und durch Anwendung statistischer Methoden, um die jeweiligen Messunsicherheiten abschätzen zu können.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen zur Batterie

2.1.1 Allgemeines

Die Batterie wurde um 1800 erstmals von Alessandro Volta beschrieben, welcher entdeckte, dass es zu einem kontinuierlichen Stromfluss kommt, wenn man zwei metallische Elektroden in einen Elektrolyten eintaucht. Auf diesem Prinzip basieren alle bisher entwickelten Batterietypen. [6] Um 1860 wurde die Blei-Säure-Batterie erfunden und 1880 auf den Markt gebracht. Abbildung 1 zeigt die Entwicklung der verschiedenen Batteriearten, woran sich auch erkennen lässt, dass die Lithium-Ionen-Technologie eine noch recht junge Errungenschaft ist.

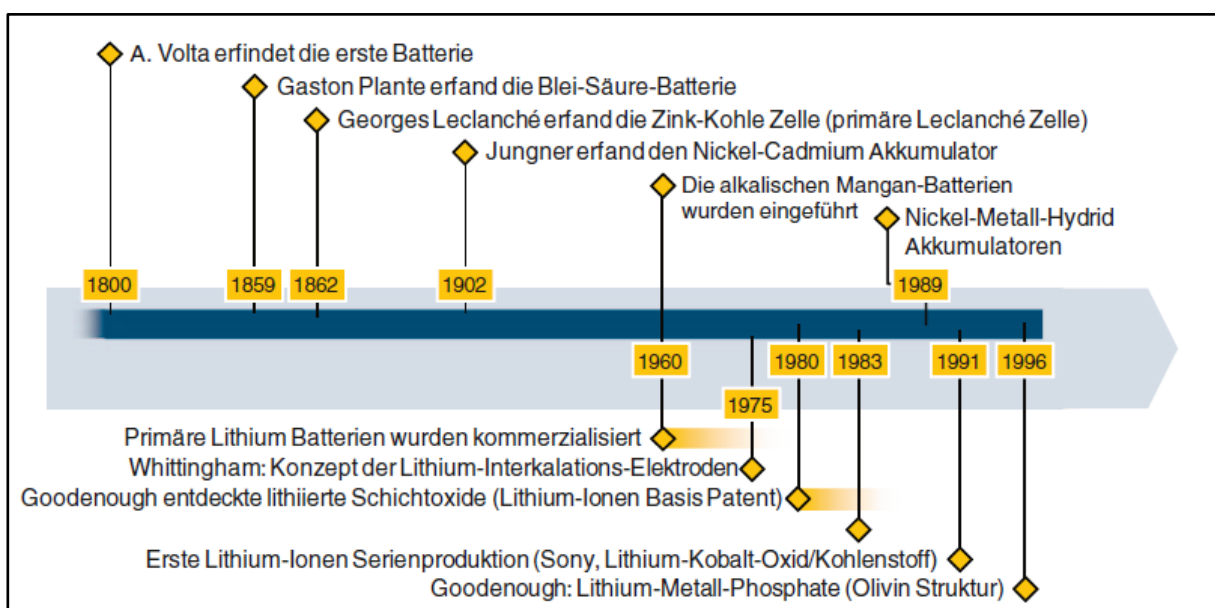


Abbildung 1: Meilensteine der Batterieentwicklung [7]

Mit dem Begriff Batterie bezeichnet man mehrere in Serie geschaltete galvanische Zellen bzw. galvanische Elemente, die in einem Batteriegehäuse untergebracht sind. Batterien speichern elektrische Energie in Form von chemischer Energie.

Eine galvanische Zelle (vgl. Abbildung 2) im Speziellen ist eine elektrochemische Zelle, bei der eine spontane chemische Reaktion zur Erzeugung eines elektrischen Stromes verwendet wird. Die energieliefernde Reaktion ist dabei die Entladung, die aus zwei gekoppelten und räumlich getrennten Teilreaktionen besteht. Diese Reaktion läuft dann spontan und freiwillig ab, wenn zwei Materialien mit unterschiedlichem Redoxpotential elektrisch leitend miteinander verbunden sind. Das Material mit dem niedrigeren Redoxpotential wird oxidiert und Elektronen werden freigesetzt, während das Material mit dem höheren Standardpotential Elektronen aufnimmt und somit reduziert wird. [8], [9]

Das Halbelement, an dem die Oxidation abläuft, ist die negative Elektrode und wird Anode genannt, das andere Halbelement, an dem die Reduktion stattfindet, ist die positive Elektrode und heißt Kathode. [9]

Die Energiedichte einer elektrochemischen Zelle, die den in der Zelle gespeicherten Energieinhalt bezeichnet, ist dann besonders groß, wenn die Redox-Potentiale der negativen und positiven Elektrode weit auseinanderliegen und somit die Zellspannung groß ist.

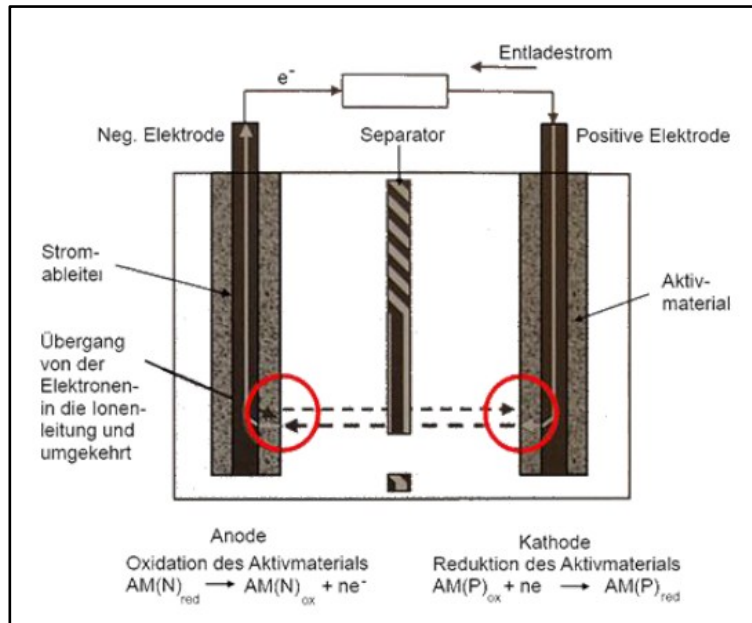


Abbildung 2: Darstellung einer elektrochemischen Zelle im Entladezustand [6]

Im Prinzip besteht eine Batterie aus dem Batteriegehäuse, den beiden Elektroden, die durch einen Separator gegeneinander isoliert sind, und dem ionisch leitenden Elektrolyten. Der Separator lässt zwar Ionen durch, ist jedoch gegenüber Elektronen undurchlässig, so dass ein Kurzschluss durch internen Elektrodenkontakt vermieden wird. [1]

Die Elektroden beinhalten das für den Entladevorgang notwendige Aktivmaterial. Diese Aktivmassen sind die Speicher der chemischen Energie, durch deren elektrochemischen Umsatz an den Elektroden die elektrische Energie bei der Entladung freigesetzt wird. Da alle in der Zelle ablaufenden elektrochemischen Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt stattfinden, ist die zur Verfügung stehende Oberfläche von großer Bedeutung. Sie sollte möglichst groß sein, so dass durch den Ladungsdurchtritt nur ein kleiner Spannungsabfall entsteht. Um diese große Oberfläche zu erreichen, werden 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. Durch die Mikrostruktur des Materials werden Oberflächen von bis zu mehreren Quadratmetern pro Gramm Aktivmaterial erreicht. Das poröse Aktivmaterial wird auf einen metallischen Leiter aufgebracht, der als Polanschluss dient. Der Aufbau der Elektrode ist in Abbildung 3 dargestellt. Wichtig ist, dass der metallische Ableiter chemisch und elektrochemisch resistent gegen die Komponenten in

der Zelle ist, um Auflösungserscheinungen des Ableiters zu verhindern. Das Aktivmaterial muss den Stromfluss von und zum Ableiter ermöglichen, daher ist dessen Leitfähigkeit von Bedeutung. Ist diese nicht ausreichend, werden gegebenenfalls Additive beigemischt oder das Material wird mit einer leitfähigen Schicht überzogen. Diese Additive sollen auch die poröse Struktur des Aktivmaterials erhalten und unerwünschte Eigenschaften unterdrücken. Des Weiteren hat auch die Dicke des Aktivmaterials Einfluss auf den Innenwiderstand und die Energiedichte der Zelle. Je dicker sie ist, desto höher sind diese beiden Parameter. [6]

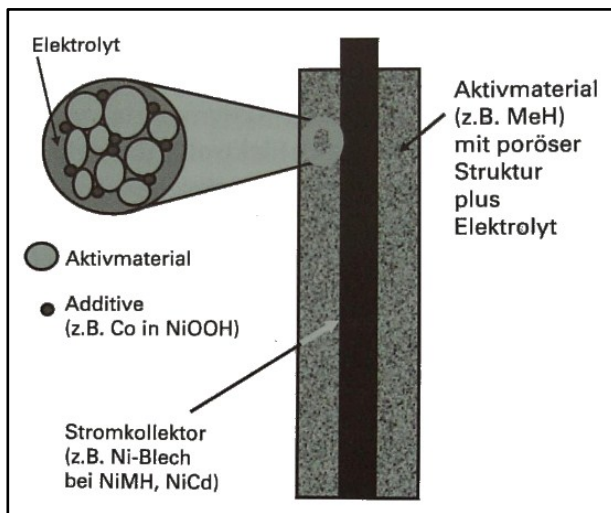


Abbildung 3: Aufbau einer Elektrode [6]

Bei den Batterien unterscheidet man zwischen Primärzellen und Sekundärzellen. Primärzellen können nicht wieder aufgeladen werden, Sekundärzellen hingegen schon, da bei wiederaufladbaren Zellen die elektrochemischen Entladereaktionen reversibel sind. Es kann also mehrfach chemische Energie in elektrische umgewandelt werden und umgekehrt. Während dieser Lade- und Entladezyklen finden an den Elektroden abwechselnd Oxidations- und Reduktionsprozesse statt. Die ersten von Volta hergestellten Batterien waren Primärzellen. [1], [10] Die Gründe dafür, dass Primärbatterien nicht wiederaufladbar sind, liegen einerseits in der hohen Löslichkeit des Aktivmaterials im Elektrolyten, wodurch innerhalb weniger Zyklen die Elektrodengeometrie verloren geht (siehe Abbildung 4). Andererseits zerfällt beim Entladen das Kristallgitter, so dass es zu Kontakt- und Stabilitätsverlusten kommt. [6]

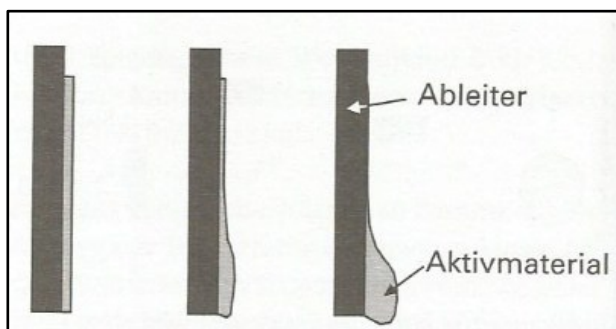


Abbildung 4: Ungleichförmige Verteilung des Aktivmaterials [6]

Sekundärzellen können bis zu einer gewissen Zyklenzahl, die abhängig vom Typ der Batterie ist, wieder aufgeladen werden. Die wichtigsten Vertreter dieser Zellen sind:

- Bleibatterien,
- Alkalische Batterien (NiCd-Batterien, NiMH-Batterien) und
- Lithium-Ionen-Batterien.

Bleibatterien werden dort eingesetzt, wo unterbrechungsfreie Stromversorgung nötig ist, wie beispielsweise in der Telekommunikation. Weitere Einsatzgebiete sind im Bereich der Traktion (z.B. Gabelstapler) oder bei der Verwendung als Starterbatterien. Die Vorteile der Bleibatterie liegen in der hohen Zellspannung, den niedrigen Kosten, der hohen Lebensdauer im Erhaltungsladebetrieb und der guten Recyclingfähigkeit. Demgegenüber stehen auch einige Nachteile wie die geringe spezifische Energie, geringe Lebensdauer bei starker zyklischer Belastung und begrenzte Lagerzeit. Der Bleiakкумуляtor verwendet als Aktivmaterialien Blei und Bleioxid (PbO_2) auf parallelen Gitterplatten mit wässriger Schwefelsäure als Elektrolyten. [6], [11]

Alkalische Batterien werden in diversen Bereichen angewandt, wie als Starterbatterie (NiCd) für Diesellokomotiven (besonders in kalten Regionen) und für Flugzeuge, als Notstrombatterie für Sicherheitsbeleuchtungen, Schnurlostelefonen usw. Abbildung 5 gibt einen Überblick über die Einsatzgebiete von Nickel-Cadmium- und Nickel-Metallhydrid-Zellen. Beide Batterietypen verwenden als Kathodenmaterial Nickeloxidhydroxid (NiOOH) und einen Elektrolyten aus 20 %iger Kalilauge. Die Aktivmaterialien der Anode bestehen bei NiCd-Batterien aus Cadmium und bei NiMH-Batterien aus Metallhydriden. Als Stromableiter werden in beiden Batteriearten Nickel oder vernickeltes Eisen verwendet.

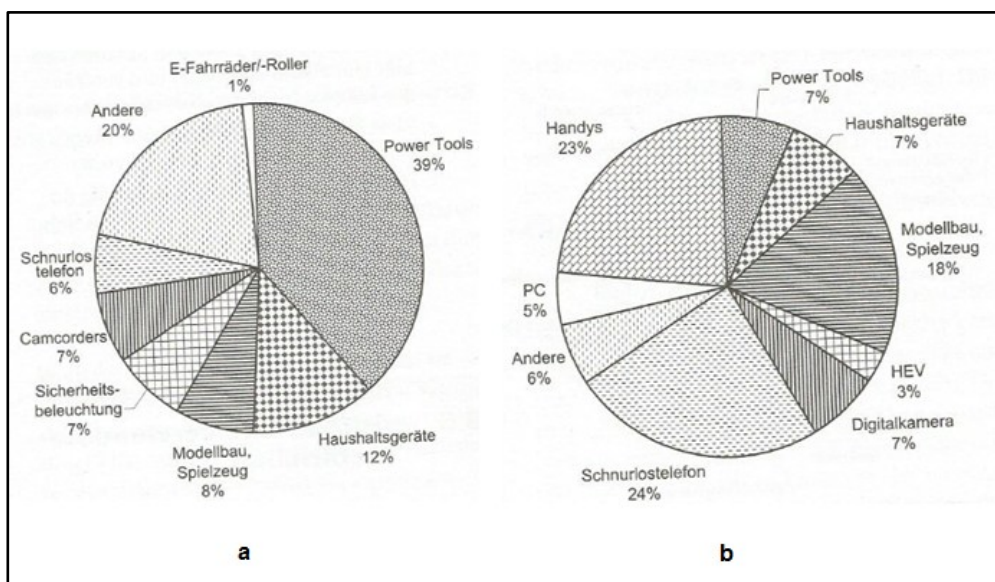


Abbildung 5: Einsatzgebiete von NiCd-Zellen (a) und NiMH-Zellen (b) (Jahr 2004) [6]

Ihre Vorteile liegen darin, dass sie sehr hohe Strombelastungen aushalten und auch in ihrem hervorragenden Tieftemperaturverhalten. Durch EU-weite Einschränkungen für die

Verwendung von Cadmium ist die Verwendung nur noch in medizinischen und sicherheitsrelevanten Bereichen erlaubt. In den NiMH-Zellen ist Cadmium durch eine Wasserstoffspeicherlegierung aus Nickel und seltenen Erden ersetzt worden. Ein Nachteil beider Batterietypen liegt im Memory-Effekt, dem Kapazitätsverlust bei häufiger Teilentladung. [6], [11]

2.1.2 Lithium-Batterien

Die ersten Lithium-Batterien wurden bereits in den 1960er Jahren entwickelt und waren zunächst Primärzellen. Das Material an der negativen Elektrode war Lithium, das an der positiven Elektrode Mangandioxid. Sie zeichneten sich durch eine extrem hohe Energiedichte aus. Diese Zellen sind heute noch auf dem Markt, z.B. als Knopfzellen in Taschenrechnern. In den 1980er Jahren wurden schließlich die ersten Sekundärbatterien hergestellt, mit Lithium als negative Elektrode und Molybdänsulfid an der positiven Elektrode. Allerdings entstanden bei dieser Bauart Sicherheitsprobleme und sie wurde deswegen wieder vom Markt genommen. Der nächste Schritt in Richtung Lithium-Ionen-Batterien gelang durch die Nutzung von Aktivmaterialien an beiden Seiten der Elektroden, so dass ein Ein- und Auslagern von Lithium ermöglicht wurde. Die erste wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterie wurde 1991 von Sony auf den Markt gebracht. Das Aktivmaterial der Anode war amorpher Kohlenstoff, das Kathodenmaterial LiCoO_2 . [6], [12]

Lithium ist das leichteste feste Element des Periodensystems, es hat eine Dichte von nur $0,53 \text{ g/cm}^3$ und sein Atomgewicht beträgt nur 7 g/mol . Für Batterieanwendungen ist es ideal, da es das höchste elektrochemische Standardpotential hat. Sein größter Nachteil ist allerdings, dass es sehr heftig mit Wasser unter Bildung von gasförmigem Wasserstoff reagiert. Bei der Herstellung von Batterien muss deswegen zumindest in einem Trockenraum bei reduzierter Luftfeuchte oder aber in einer Atmosphäre mit Edelgas gearbeitet werden. Spuren von Wasser schädigen die Zellen und verringern ihre Lebensdauer. [6]

2.1.3 Lithium-Ionen-Batterien

Das Lithium-Ionen-System verhält sich anders als Bleisäure-Akkumulatoren, NiMH- oder NiCd-Zellen. Ihre Vorteile zeigen sich in der hohen Energiedichte, ihrer thermischen Stabilität, der höchsten Energie (Wh/g) bei geringstem Gewicht (Wh/kg) und sie unterliegen keinem Memory-Effekt. Abbildung 6 zeigt die unterschiedlichen Energiedichten dieser Systeme. [2]

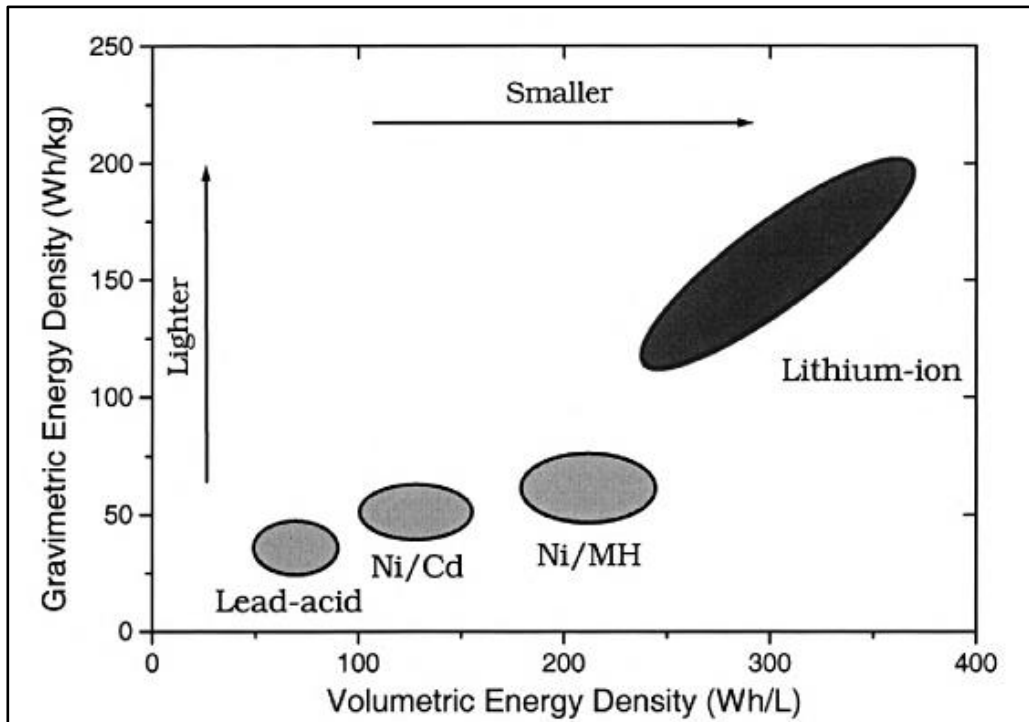


Abbildung 6: Energiedichte (Wh/L) und spezifische Energie (Wh/kg) für wichtige wiederaufladbare Batteriesysteme [3]

2.1.3.1 Aufbau und Funktion

Bei Lithium-Ionen-Batterien stellt Lithium nur die aktive Spezies dar. In den Elektroden werden die Lithiumatome als Gasatome in einem Wirtsgitter gespeichert, das aus verschiedenen Stoffen besteht.

Abbildung 7 zeigt den Aufbau und die Funktionsweise einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie. Zwischen den beiden Elektroden befinden sich ein ionenleitfähiger Elektrolyt und ein Separator (eine poröse Membran), der die beiden Elektroden voneinander isoliert. Beim Laden und Entladen wandern die einzelnen Lithium-Ionen zwischen den Elektroden hin und her. [12]

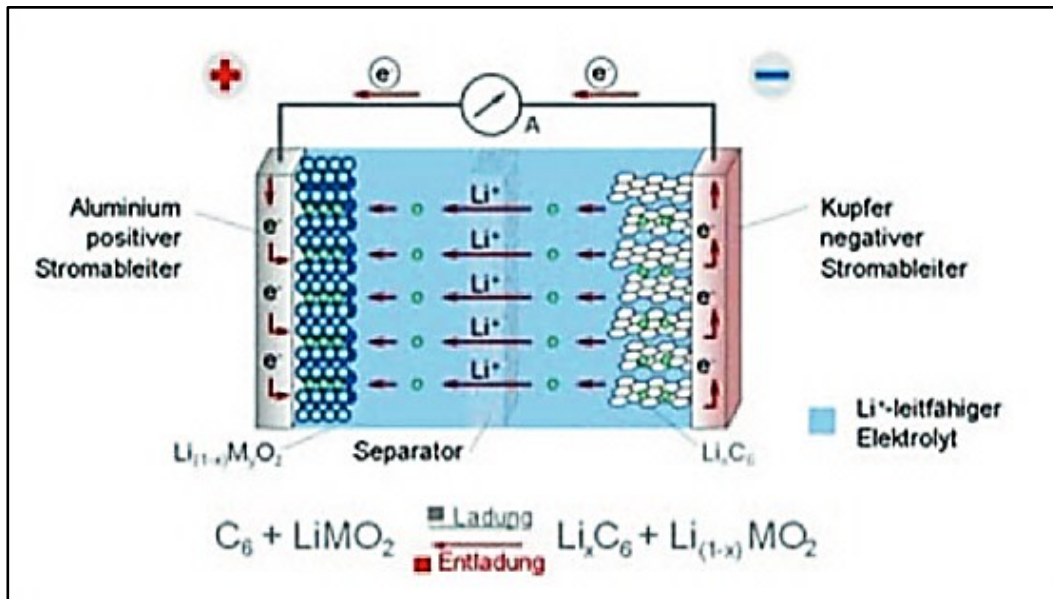


Abbildung 7: Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie (Entladevorgang) [12]

Beim Entladen werden Lithiumatome zu Lithium-Ionen. Dies geschieht an der Oberfläche des Graphits an der Anode durch die Abgabe eines Elektrons. Die Lithium-Ionen wandern dann durch den Elektrolyten zur Kathode. Dort werden sie wieder zu Atomen ausgeglichen und im Gitter des Aktivmaterials eingelagert. Beim Laden findet der umgekehrte Prozess statt. Die Lithium-Ionen werden von der Kathode durch den Elektrolyten, der ebenfalls Lithium-Ionen enthält, zur Anode transportiert, wo sie wiederum mit Elektronen zu Lithiumatomen reagieren. Diese Atome werden dann zwischen den Lagen des Graphits eingelagert. Dieser Prozess wird auch Interkalation (siehe Abbildung 8) genannt. [6]

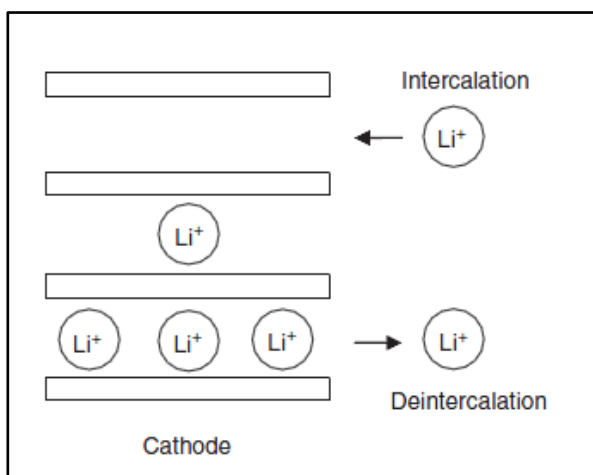


Abbildung 8: Schematische Darstellung von Interkalation und Deinterkalation [13]

Die Zellen bestehen aus dünnen, gewickelten Lagen der Elektroden und des Separators. Abbildung 9 zeigt den Aufbau einer Lithium-Ionen-Rundzelle.

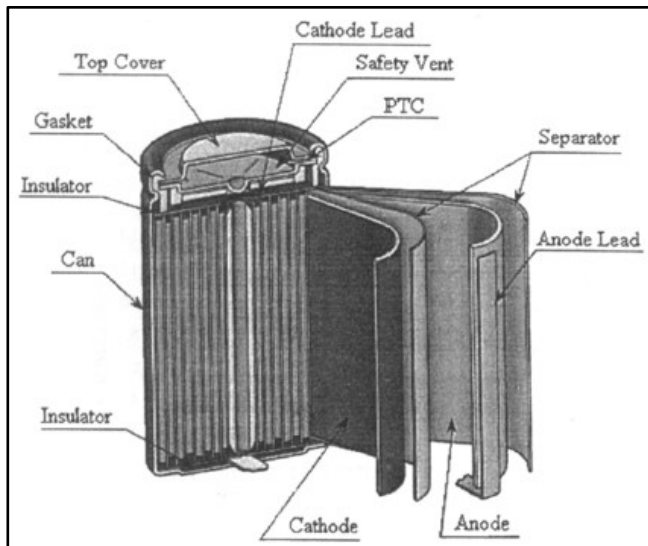


Abbildung 9: Schnitt durch eine Lithium-Ionen-Zelle [14]

Als Stromableiter werden in Lithium-Ionen-Zellen üblicherweise dünne Metallfolien verwendet. An der Anode wird meist Kupfer verwendet, Aluminium ist hingegen nicht geeignet, da dieses an der negativen Elektrode mit Lithium reagiert. An der Kathode zeigt sich Aluminium jedoch stabil und wird dort als Ableiter verwendet. Kupfer ist für die Kathode nicht geeignet, da es dort stark korrodiert. Theoretisch könnten an beiden Elektroden Nickelfolien eingesetzt werden, was jedoch aus Kostengründen großtechnisch nicht sinnvoll ist. Auch das Dickenverhältnis der beiden Folien ist mit Aluminium und Kupfer ideal aufeinander abgestimmt. Aluminium hat eine geringe Stabilität und eine um 1/3 kleinere Leitfähigkeit als Kupfer. Kupferfolien sind in einer Dicke von 10 µm verfügbar, Aluminiumfolien besitzen eine Dicke von mindestens 15 µm. [6] Abbildung 10 zeigt schematisch das Größenverhältnis der einzelnen Zellschichten.

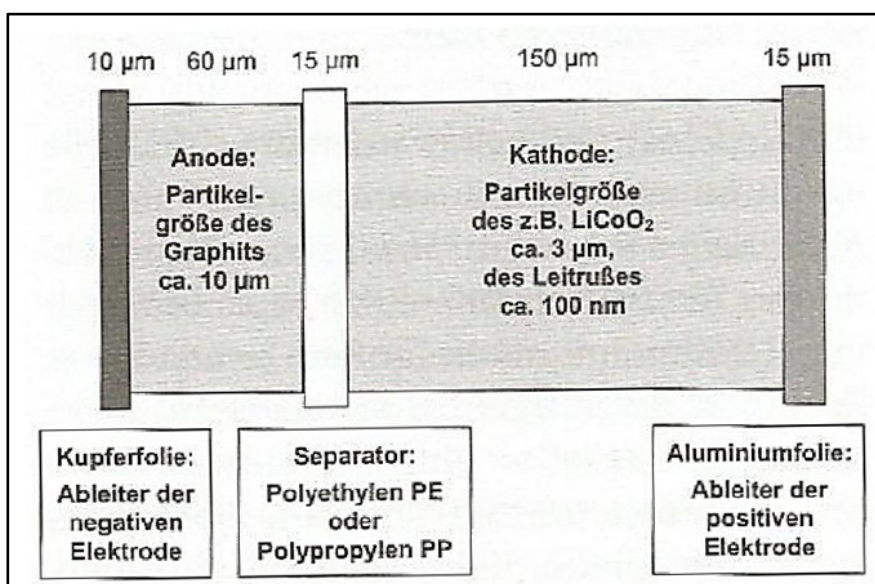


Abbildung 10: Darstellung der Größenverhältnisse der einzelnen Zellschichten zueinander [6]

In Lithium-Ionen-Batterien werden aufgrund der Reaktionsfreudigkeit des Lithiums mit Wasser organische, wasserfreie Elektrolyte eingesetzt. Auch Lösungsmittel mit einem aktiven sauren Proton kommen nicht in Frage, da dies zu einer Wasserstoff-Entwicklung führen würde. Ein Elektrolyt besteht aus drei Komponenten: dem Leitsalz, dem Lösungsmittel und den Additiven. Als Lösungsmittel haben sich Ether und Ester bewährt. Beide sind hochpolar und aprotisch (können kein H^+ -Proton abspalten, da die Wasserstoffatome kovalent an den Kohlenstoff gebunden sind). Ether haben zwar eine hohe Leitfähigkeit, jedoch eine begrenzte elektrochemische Stabilität und werden somit immer weniger eingesetzt. Der heutige Stand der Technik sind organische Diester der Carbonsäuren, meist Mischungen aus Etylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC) Diethylcarbonat (DEC) und Ethylenmethylcarbonat (EMC). Das Leitsalz stellt die Leitfähigkeit des Elektrolyten sicher und sollte eine hohe Löslichkeit und elektrochemische Stabilität gegenüber den anderen Komponenten aufweisen. Heutzutage wird fast ausschließlich Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$) verwendet. Additive werden zugesetzt, um eine Grenzfläche zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt zu bilden. Eingesetzt wird meist Vinylencarbonat (VC), Alternativen sind Fluoretylencarbonat (FEC) oder Vinyletylencarbonat (VEC). [14], [15]

Der Separator muss dauerhaft und zuverlässig den Kontakt der Elektroden verhindern. Es werden hochporöse Plastikfolien aus Polyethylen oder Polypropylen verwendet. [14]

2.1.3.2 Aktivmaterialien

Beim der Auswahl des Aktivmaterials wird darauf geachtet, eine möglichst hohe Spannung zu erzielen. Dazu werden zwei Materialien ausgewählt, deren elektrochemische Potentiale möglichst weit voneinander entfernt liegen. Von Interesse sind außerdem eine hohe Speicherkapazität, eine flache Entladekurve, Stabilität der Aktivmaterialien, elektrische Leitfähigkeit und der Preis. [6]

Kathodenmaterialien

Das konventionelle Kathodenmaterial ist Lithium-Kobalt-Oxid (LiCoO_2). Dieses weist eine Schichtstruktur aus Kobalt-Ionen, Sauerstoff-Ionen und Lithium-Ionen auf, die einander abwechseln. Das gebräuchlichste Anodenmaterial ist Graphit, der in parallelen Schichten angeordnet ist (siehe Abbildung 11). [16]

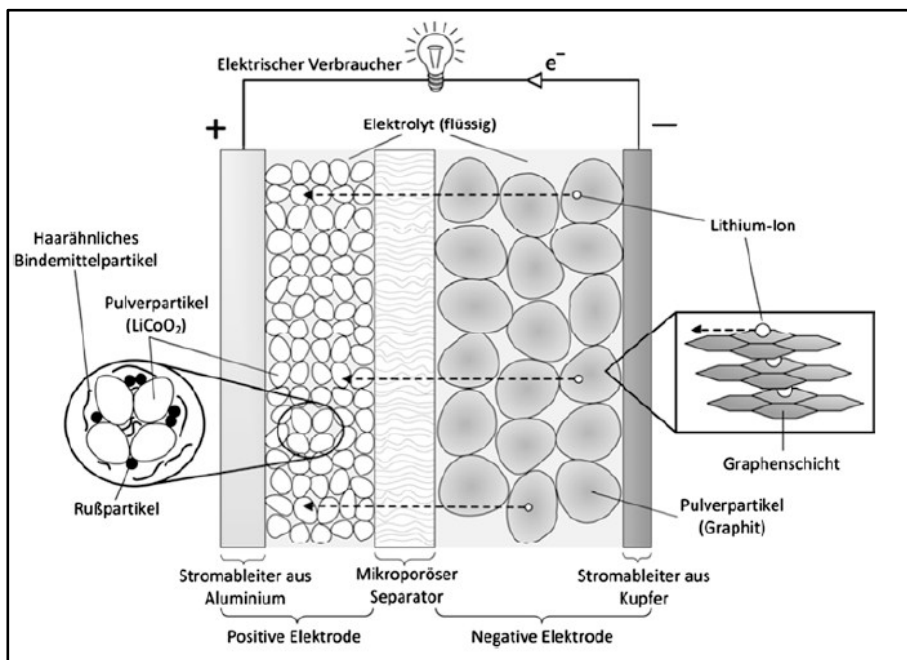


Abbildung 11: Konventionelle Lithium-Ionen-Zelle [16]

Der Vorteil von LiCoO_2 als Kathodenmaterial liegt in der hohen Kapazität. Doch der Einsatz von LiCoO_2 ist nicht unbedenklich. Bei hoher Spannung (über 4,4 V) oder hohen Temperaturen weist es durch die Zersetzung des Materials eine stark exotherme Reaktion unter Abgabe von Sauerstoff auf. So müssen Sicherheitselemente eingebaut werden, um die Zelle betreiben zu können. Des Weiteren ist Kobalt-Erz eine knappe Ressource und LiCoO_2 somit teuer. Zudem zählt Kobalt zu den toxischen Gefahrenstoffen. [6], [16]

Alternativen für LiCoO_2 sind Lithiummanganoxid (LiMn_2O_4), Lithium-Nickel-Oxid (LiNiO_2), Lithium-Mangan-Nickel-Kobalt-Oxid ($\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$), Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$) oder Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4).

LiNiO_2 ist LiCoO_2 ähnlich. Es zeigt ein besseres Verhalten bei hohen Strombelastungen, und wurde daher im Hochstrombereich eingesetzt, ist jedoch preislich nur geringfügig günstiger und weist ebenfalls Sicherheitsprobleme auf. Es kommt heutzutage in dieser Form in Lithium-Ionen-Zellen nicht mehr vor. [6]

LiMn_2O_4 ist sicher und sehr preisgünstig und MnO_2 ist ein unbedenklicher Stoff. Die Lebensdauer von Zellen mit diesem Aktivmaterial ist jedoch begrenzt. [16]

$\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ kombiniert die Vorteile der einzelnen Materialien. Da es das zu untersuchende Material dieser Arbeit ist, wird es später noch näher beschrieben.

$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ ist preisgünstiger und leichter, jedoch kaum sicherer als LiCoO_2 . [16]

LiFePO_4 ist sehr sicher und auch etwas preisgünstiger. Es weist eine hohe thermische Stabilität auf, seine Spannung ist allerdings geringer als bei LiCoO_2 . [16]

Anodenmaterialien

Wie schon erwähnt ist Graphit das am häufigsten eingesetzte Material für die negative Elektrode. Es ist preisgünstig und leicht. Vom Sicherheitsaspekt gesehen ist Graphit weniger gut geeignet. Die Einlagerungs- und Abscheidopotentiale von Lithium liegen bei Graphit nahe beieinander. So können bereits geringe Ladefehler die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Oberfläche der Elektrode zur Folge haben. Geringe Mengen von metallischem Lithium steigern die Reaktivität der Graphit-Oberfläche, wodurch der Elektrolyt durch Nebenreaktionen aufgezehrt wird. Außerdem kann das abgeschiedene Lithium Dendrite (lange metallische Nadeln) ausbilden, welche die Elektroden kurzschließen. [16]

Neben Graphit gibt es noch andere Materialien, die für das Aktivmaterial der Anode in Frage kommen. Dazu zählen amorpher Kohlenstoff, Metalloxide (z.B. Zinnoxid SnO oder Siliziumoxid SiO_2) und Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). [6]

2.1.3.3 Lithium-Mangan-Nickel-Kobalt-Oxid

$\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (LiMNCO) ist ein Stoffsystem, das in seiner Kristallstruktur alle drei Elemente, Kobalt, Nickel und Mangan, in einem bestimmten Mengenverhältnis enthält (vgl. Abbildung 12). Man versucht so, die positiven Eigenschaften der einzelnen Materialien zu vereinen, nämlich die hohe Spannung und Energiedichte sowie die stabile Kristallstruktur des LiCoO_2 , die gute Hochstrombeständigkeit und hohe Kapazität von LiNiO_2 und den Preisvorteil, die größere Sicherheit sowie Umweltverträglichkeit von LiMn_2O_4 . [6], [17], [18]

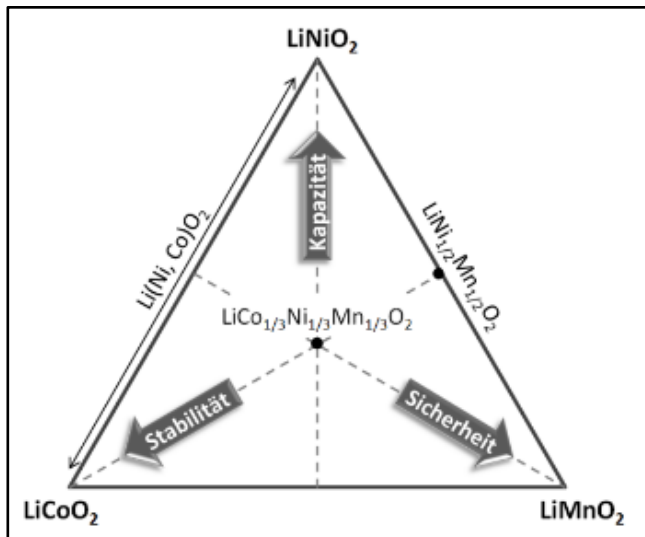


Abbildung 12: Lithium-Übergangsmetallschichtoxide im System LiCoO_2 - LiNiO_2 - LiMnO_2 [18]

$\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ zählt zu den „Layered Oxides“ (Oxide mit schichtartigem Aufbau). Die Verbindung bildet wie alle anderen Layered Oxides eine Struktur im $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Typ aus (siehe Abbildung 13). Die Ladung der Metalle beträgt dabei Mn^{4+} , Ni^{2+} und Co^{3+} .

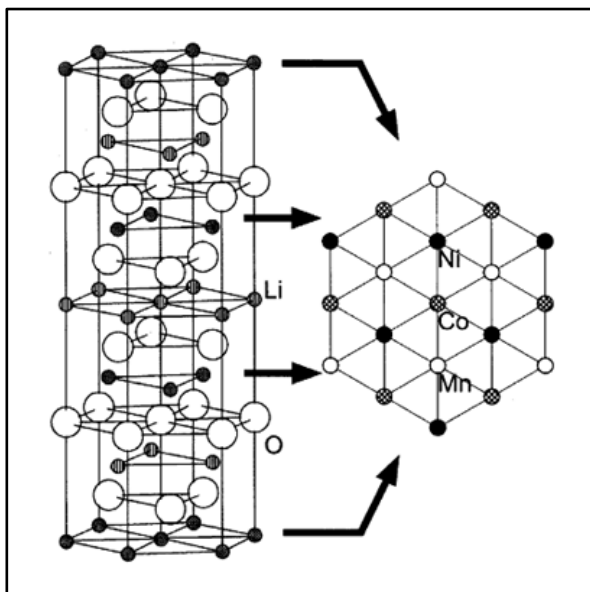


Abbildung 13: Struktur des $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [19]

Bei diesem Aktivmaterial kann, wie auch schon bei anderen Verbindungen dieser Klasse, nicht das gesamte Lithium aus der Struktur deinterkaliert werden (aus Gründen der Strukturstabilität). $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ nutzt mit einer theoretischen Kapazität von 274 mAh/g nur etwa 66 % des in der Struktur vorhandenen Lithiums und hat somit eine Kapazität von bis zu 160 mAh/g.

Kobalt trägt zur guten elektrischen Leitfähigkeit und damit zu einer guten elektrochemischen Performance bei. Mangan im Oxidationszustand Mn^{4+} wirkt sich zwar negativ auf die Ladungsträgerkonzentration und damit auf die Leitfähigkeit aus, bewirkt aber eine Stabilisierung der Struktur und führt zu einer besseren Zyklenstabilität. Das Zusammenspiel der Übergangsmetalle mit all ihren Vor- und Nachteilen macht dieses Stoffsystem zu einem Material mit höherer Zyklenstabilität und höherer reversibler Kapazität verglichen mit $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ und $LiNiO_2$.

Dennoch hat auch $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ Schwächen. Die Entladespannung von 3,7 V ist im Vergleich zu der von $LiCoO_2$ (3,9 V) noch niedrig, allerdings höher als die von $LiFePO_4$.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die typischen Werte der besprochenen Systeme, während Tabelle 2 die Vor- und Nachteile des $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ zusammenfasst.

Tabelle 1: Typische Werte für die Kathodenmaterialien [17]

Material	Kapazität [Ah/kg]	Arbeitsspannung [V]	Energiedichte [Wh/kg]
$LiCoO_2$	160	3,9	624
$LiMn_2O_4$	100	4,1	410
$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$	160	3,7	592
$LiFePO_4$	160	3,4	590

Tabelle 2: Vor- und Nachteile von $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$

Vorteile	Nachteile
Hohe Kapazität	Hohe Kosten durch Co und Ni
Hohe Energiedichte	Mögliche Ressourcenbeschränkungen
Bessere thermische, chemische und strukturelle Kapazität	Geringere Arbeitsspannung als $LiCoO_2$
Relativ sicher	

2.2 Aufschlussverfahren

Das Kathodenmaterial Lithium-Mangan-Nickel-Kobalt-Oxid liegt in fester Form vor. Um chemische Analysen mit der FAAS durchzuführen, muss das Material aufgeschlossen und in Lösung gebracht werden.

2.2.1 Definition

Unter Aufschluss versteht man einen Vorgang in der chemischen Analytik, bei dem schwerlösliche Stoffe mit Hilfe von Aufschlussmitteln gelöst werden. Aufschlussmethoden dienen zur Vorbereitung der Proben für anschließende Trennungs- und Bestimmungsverfahren, in vielen Fällen ermöglichen sie erst qualitative oder quantitative Analysen. Sie wandeln die zu analysierende Substanz in eine messgerechte Form um und homogenisieren diese.

Aufschlüsse werden mit Gasen, Flüssigkeiten oder Schmelzen und meist unter erhöhten Temperaturen durchgeführt, aber auch Methoden ohne Reagenzien, sondern nur mit Energiezufuhr zählen zu den Aufschlüssen (siehe Tabelle 3). [20] Man unterscheidet folgende Arten von Aufschlüssen:

- Nasschemische Aufschlüsse mit Flüssigkeiten und Lösungen,
- Verbrennungen und
- Schmelzaufschlüsse.

Tabelle 3: Übersicht über die wichtigsten Aufschlussmethoden und Reagenzien [20]

Art des Aufschlusses	Methode	Reagenzien
Verbrennungen	Aufschluss mit Energiezufuhr	Pyrolyse, UV-Aufschluss, elektrolytisches Lösen
	Aufschluss mit Gasen	O ₂ , O ₃ , F ₂ , Cl ₂ , CCl ₄ , H ₂ , NH ₃ , Säuren im Gaszustand (HF, HCl, HNO ₃)
Nasschemische Aufschlüsse	Flüssigkeiten und Lösungen	H ₂ O, HF, HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₂ O ₂ , HClO ₃
Schmelzaufschlüsse	Aufschluss in Schmelzen	Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , LiOH, NaOH, KOH

Da im Rahmen dieser Diplomarbeit ausschließlich mit verschiedenen Säuren gearbeitet wurde, wird hier nur auf nasschemische Aufschlüsse eingegangen.

2.2.2 Nasschemische Aufschlüsse

Bei nasschemischen Aufschlüssen wird die zu untersuchende feste Probe durch Einsatz von Flüssigkeiten (z.B. Säuren) oder Lösungen in die gelöste Phase überführt. Aufschlüsse mit Flüssigkeiten können sowohl offen, als auch halboffen oder verschlossen sowie unter Druck durchgeführt werden.

Bei offenen Aufschlüssen werden als Gefäße meist einfache Bechergläser oder Erlenmeyer-Kolben verwendet. Geschlossene Aufschlüsse finden bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur statt, die eingesetzten Probengefäße werden mit Deckeln verschlossen. Außerdem werden sie meist für resistente, anorganische und organische Substanzen verwendet. Der Vorteil liegt darin, dass sich kaum Verluste von leichtflüchtigen Bestandteilen ergeben. Auch mögliche Blindwerte durch Staubteilchen können so vermieden werden. Nachteile ergeben sich durch den größeren Arbeitsaufwand und die höheren Anschaffungskosten. [20]

Behältermaterialien

Je nach Probe und verwendeten Chemikalien kommen unterschiedliche Behältermaterialien in Frage. Da jedes Gefäß bei Aufschlüssen etwas von seiner Substanz an die Chemikalien oder die Probe selbst abgibt, ist die Wahl des Gefäßmaterials von großer Bedeutung. Für analytisches Arbeiten werden hauptsächlich Glas, Quarzglas, Porzellan, verschiedene Metalle (wie z.B. Platin), Oxide (wie z.B. Al_2O_3), Graphit oder hochpolymere Kunststoffe (Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen) verwendet [20]. Die Eigenschaften der einzelnen Behältermaterialien werden hier kurz erläutert.

- **Glas**

Die üblicherweise eingesetzten Gläser sind Borosilikatgläser mit dem verarbeitungstechnisch maximalen Gehalt an SiO_2 . Daneben beinhalten die Gläser aber auch CaO , BaO , Al_2O_3 oder verschiedene Metalloxide wie PbO , MnO , NiO , CuO , SnO_2 , V_2O_5 . Je nach Zusammensetzung zeichnen sich die Gläser durch unterschiedlich gute Temperatur- (z.B. Duran-Glas) und chemische Beständigkeit (z.B. Jenaer-Glas) aus. Die Verunreinigung durch das Glasgefäß 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. Aus neueren Gefäßen lösen sich mehr Glasbestandteile (z.B. Na, K) als aus älteren. Eine Möglichkeit, den Austritt von Behältersubstanzen zu verhindern, ist das „Ausdampfen“. Dabei wird der Behälter mit Wasser in flüssiger oder gasförmiger Form behandelt, es bildet sich eine Kieselgelschicht, die den weiteren Angriff von Wasser oder Säuren (nicht von HF oder Alkalien) verzögert, da die Bestandteile des Glases erst durch die neu gebildete Schicht hindurch diffundieren müssen. [20]

- **Porzellan**

Porzellengefäße bestehen hauptsächlich aus Kaolin, Quarz und Feldspat und enthalten wesentlich mehr Al_2O_3 als Glas. Die chemische Beständigkeit von Porzellan übertrifft die von Glas, nur Aluminium dürfte stärker abgegeben werden. Der Hauptvorteil von Porzellan liegt in der großen Temperaturbeständigkeit bis $1100\text{ }^\circ\text{C}$. [20]

- **Quarzglas**

Quarzglas wird in der analytischen Chemie für besonders anspruchsvolle Arbeiten verwendet. Üblicherweise bestehen diese Gefäße aus 99,8 - 99,9 % SiO_2 mit Verunreinigungen wie Na_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 oder MgO . Quarz ist gegen chemische Reagenzien (ausgenommen HF und alkalische Lösungen) 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 sehr hohen Temperaturen neigt das Material jedoch zum Entglasen. [20]

- **Verschiedene Oxide**

Im Handel sind viele Tiegel aus verschiedenen Oxiden wie Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO , MgO erhältlich, von denen jedoch nur das Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Tiegelmaterial in der analytischen Chemie aufgrund seiner recht guten Beständigkeit gegen Säuren und alkalischen Schmelzen bei nicht zu hohen Temperaturen von Bedeutung ist. Nachteile des Materials sind das hohe Gewicht der Tiegel und ihre Sprödigkeit. [20]

- **Metalle**

Beim Einsatz von Metallen als Tiegelmaterialien ist neben der chemischen Beständigkeit vor allem der Schmelzpunkt von Bedeutung. Das wichtigste ist Platin mit einem Schmelzpunkt von $1.760\text{ }^\circ\text{C}$, welches gegen alle gebräuchlichen Säuren, auch Flusssäure und Alkalienschmelzen beständig ist. Nur konzentrierte Phosphorsäure greift das Material bei hohen Temperaturen an, bei HCl/HNO_3 -Mischungen löst es sich auf.

Neben Platin werden auch weitere Metalle wie Nickel und Eisen als Tiegelmaterial 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. Auch Zirkonium, welches gegen konzentrierte Salpetersäure und Salzsäure, 50 %ige Schwefelsäure und 60 %ige Phosphorsäure bis zu Temperaturen von $100\text{ }^\circ\text{C}$ beständig ist, kommt als Behältermaterial in Frage. [20]

- **Graphit und Glaskohlenstoff**

Graphit als Probengefäß wird bei der Bestimmung von Oxidresten in Metallen verwendet, welche bei hohen Temperaturen mit dem Tiegelmaterial zu Carbid und CO reagieren. Aufgrund seiner Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff und Oxiden wird es sonst nur selten als Behältermaterial eingesetzt. Der Vorteil von Graphitbehältern liegt darin, dass sie schnell auf hohe Temperaturen erhitzt werden können und durch manche Schmelzen nicht benetzt werden, so dass diese nach dem Schmelzvorgang einfach aus den Tiegeln abgegossen werden können.

Glaskohlenstoff wird durch Glühen dreidimensional vernetzter Kunststoffe unter bestimmten Bedingungen hergestellt. Das Material kann sowohl in Form von Tiegeln und Bechern als auch Schälchen verarbeitet werden. Glaskohlenstoff ist gasdicht und bis zu extrem hohen Temperaturen ($> 2.500\text{ °C}$) formbeständig und absorbiert 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. Für Na_2O_2 -, Nitrat- und Chloratschmelzen ist die Substanz nicht geeignet. Ein Nachteil ist die geringe Bruchfestigkeit des Materials. [20]

- **Hochpolymere Kunststoffe**

Für Anwendungen in der analytischen Chemie haben sich v.a. Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polytetrafluorethylen (PTFE) durchgesetzt. PE ist gegen fast alle Säuren (außer konzentrierter HNO_3 und Eisessig) beständig, nicht jedoch gegen organische Lösungsmittel. Bei höheren Temperaturen kann das Material nicht eingesetzt werden, da es ab ca. 100 °C zum Erweichen neigt und die Gefäße so ihre Form verlieren würden. PE ist sehr durchlässig für Gase wie Cl_2 , NH_3 und H_2S , die Gase können auch wieder zurückdiffundieren, was zu einer Verunreinigung späterer Füllungen führen kann. PP besitzt grundsätzlich die gleichen Eigenschaften wie PE, weist jedoch eine höhere Temperaturbeständigkeit bis etwa $120 - 130\text{ °C}$ 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 F_2 , ClF_3 , reaktive Fluorverbindungen und geschmolzene Alkalimetalle) beständig. Vorteil hierbei ist die hohe Temperaturbeständigkeit des Materials. Eine Zersetzung tritt erst bei ca. 300 °C auf, das Material beginnt seine Form jedoch bereits bei $170 - 180\text{ °C}$ zu verlieren. Dieses Verhalten kann aber durch Einpassung in Behälter aus Metall oder Keramik verbessert werden, so dass das Material bis zu Temperaturen von 220 °C verwendet werden kann. Nachteilig sind die Gasdurchlässigkeit sowie die geringe Wärmeleitfähigkeit, durch welche sich Eindampfprozesse verzögern. [20]

Säure als Reagenz

Für die Analyse des Kathodenmaterials wurden sämtliche Proben zuvor mit Säuren aufgeschlossen. Die verwendeten Säuren und Gemische werden in diesem Kapitel kurz charakterisiert.

Ziel der Untersuchungen dieser Masterarbeit war es unter anderem herauszufinden, in welchen Säuren oder Säuregemischen und unter welchen Bedingungen sich LiMnCO besonders gut löst und die höchsten Wiederfindungsraten der einzelnen Elemente Li, Mn, Ni, Co und Al erzielt werden. Dazu wurden Aufschlüsse mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Flusssäure, Wasserstoffperoxid und Königswasser durchgeführt.

Salzsäure

Salzsäure (HCl) ist eine starke anorganische Säure, die farblos oder gelblich ist und stechend riecht. HCl ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. [21] Die im Handel erhältlichen konzentrierten Salzsäuren enthalten dabei meist zwischen 36 und 38 Gew.-% HCl. Als Gefäßmaterialien werden Glas, Porzellan, Quarz, Platin oder Kunststoff verwendet, wobei Glas und Porzellan so wenig angegriffen werden, dass die gelösten Bestandteile vernachlässigbar sind. Wässrige Salzsäure löst zahlreiche Carbonate, Oxide, Hydroxide, Phosphate, Sulfate und viele andere Materialien. In wässrigen Lösungen bildet sie mit vielen Ionen Komplexe. Unedle Metalle lösen sich in Salzsäure unter H_2 -Entwicklung. [20]

Zu beachten ist, dass beim Lösen mit Salzsäure erhebliche Verluste entstehen können. Aus wässrigen Salzsäurelösungen verflüchtigen sich v.a. Chloride wie z.B. des As(III), Sb(III)) und auch leichtflüchtige Substanzen wie Hg(II) oder Sn(IV). Auch leichtflüchtige Säuren wie HNO_3 können bei Erhitzung von salzsauren Lösungen verloren gehen. [20]

Schwefelsäure

Schwefelsäure ist eine geruch- und farblose, sehr ätzende Flüssigkeit. [21] Sie ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Als Gefäßmaterialien für Aufschlüsse mit Schwefelsäure eignen sich Glas, Porzellan, Quarz und Platin, welche gegenüber der Säure in jeder beliebigen Konzentration bis zum Siedepunkt beständig sind.

Schwefelsäure wird in der anorganischen Chemie oft zum Lösen von Oxiden, Hydroxiden, verschiedenen sulfidischen und arsenidischen Erzen und vielen anderen Verbindungen verwendet. Während verdünnte Schwefelsäure kaum oxidierend wirkt, oxidiert konzentrierte, heiße Schwefelsäure zahlreiche Elemente unter Bildung von Sulfaten und SO_2 , S oder H_2S . Auch sehr viele organische Verbindungen werden dadurch zerstört. In wässrigen Lösungen wirkt sie nicht oxidierend, kann jedoch unedle Metalle unter Bildung von H_2 lösen. Weniger geeignet ist sie für Substanzen mit Calcium als Hauptbestandteil, da $CaSO_4$ nur wenig löslich ist. Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Schwefelsäure ist das Austreiben von

leichtflüchtigen Säuren, so wird sie z.B. zum Abrauchen von Flusssäure verwendet. Auch komplexe Cyanide lassen sich damit, unter Bildung von HCN, aufschließen. [20]

Salpetersäure

Konzentrierte Salpetersäure (65-69 %ige HNO_3) ist eine stechend riechende, farblose Flüssigkeit. [21] Unter Lichteinwirkung zersetzt sie sich jedoch leicht und erscheint dann aufgrund des gelösten NO_2 gelblich bis rötlich. Sie ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Mehr als 69 %ige Salpetersäure nennt man rauchende Salpetersäure, als hochkonzentrierte HNO_3 wird sie mit einem Gehalt von 98-99 % bezeichnet.

In der analytischen Chemie wird Salpetersäure zum Oxidieren von anorganischen und organischen Substanzen verwendet. Sie wird sowohl alleine als auch im Gemisch mit anderen Säuren verwendet, z.B. mit HF, HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 oder organischen Säuren. Die Zusätze beschleunigen die Oxidationsreaktion durch Komplexbildung oder durch Erhöhung der Siedetemperatur. Salpetersäure oxidiert Metalle und Legierungen zu leichtlöslichen Nitraten. Nicht angegriffen werden Gold und die Platinmetalle. Elemente wie Al, Cr, Ti, In, Nb und Zr bilden eine oxidische Schutzschicht und sind damit praktisch unlöslich. Auch Ca, Mg und Fe sind gegen die Säure größtenteils beständig, lösen sich aber in verdünnter HNO_3 . [20]

Phosphorsäure

Phosphorsäure ist eine farb- und geruchlose, anorganische Säure. Die handelsübliche Form ist die konzentrierte Phosphorsäure mit 85 Gew.-% H_3PO_4 . [21] In der analytischen Chemie wird sie nur begrenzt eingesetzt, da die Phosphat-Ionen bei der weiteren Verarbeitung der Lösungen oft Störungen verursachen. Verwendet wird Phosphorsäure oft im Gemisch mit anderen Säuren zum Aufschließen von Al_2O_3 und Al-hältigen Schlacken. Auch Chromerze, Eisenerze und Schlacken können mit ihr aufgeschlossen werden, der Quarz bleibt dabei ungelöst zurück. Mischungen aus Salpeter- und Phosphorsäure lösen Bronze. Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Phosphorsäure ist die Bestimmung von zweiwertigem Eisen in Chromiten, Ferriten und verschiedenen Silikaten, die nicht in HF löslich sind. Als Gefäßmaterialien kommen bei nicht zu extremen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen Glas- oder Quarzgefäße in Frage. [20]

Flusssäure

Die Flusssäure, eigentlich Fluorwasserstoffsäure, ist eine farblose, anorganische Säure. [21] Sie ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Als Gefäßmaterialien für Aufschlüsse mit HF eignen sich Platin, Glaskohlenstoff und verschiedene Kunststoffe, v.a. PTFE. Kunststoffe sind jedoch nur begrenzt temperaturbeständig. Flusssäure wird vor allem zum Aufschließen von Silikaten verwendet, eignet sich aber auch besonders für Nb_2O_5 , TiO_2 und Ta_2O_5 . Aufschlüsse mit dieser Säure werden hauptsächlich in wässriger Lösung durchgeführt. Nach dem Aufschluss wird entweder mit der flusssäuren Lösung weitergearbeitet oder es werden schwerflüchtige Säuren (wie. Z.B. H_2SO_4) zugesetzt, um die Fluorid-Ionen zu beseitigen. Vielseitig anwendbar sind Flusssäureaufschluss mit H_2SO_4 bei erhöhter Temperatur (200 -

250 °C) und erhöhtem Druck. Unter diesen Bedingungen sind nur wenige Substanzen resistent. So können unter anderem Gesteine, Bodenproben, Aschen, Schlacken, Zement, Gläser, Oxide verschiedener Elemente und Phosphate der seltenen Erden aufgeschlossen werden. [20]

Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid ist eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit. Sie ist sehr reaktionsfähig und wirkt oxidierend. Als wässrige Lösung reagiert H_2O_2 sauer. Wasserstoffperoxid ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. [21] Die oxidierende Wirkung steigt mit der Säurekonzentration von Lösungen an. Es ist instabil und zerfällt in Wasser und Sauerstoff. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist bei Lösungen geringer Konzentration vernachlässigbar, bei höher konzentrierten Lösungen ist darauf zu achten, dass diese in Gefäßen gelagert werden, aus denen der Sauerstoff entweichen kann.

H_2O_2 löst Molybdän und Wolfram sowie Rhenium, dabei wirkt es sowohl als Oxidationsmittel als auch als Komplexbildner. Zum Auflösen von Metallen und Legierungen (Stahl, Aluminium, Kupfer) eignet sich H_2O_2 mit HCl. In Verbindung mit Schwefelsäure lösen sich z.B. Ni, Co und Stahl. [20]

Königswasser

Königswasser ist ein Gemisch aus HNO_3 und HCl im Verhältnis 1:3. Königswasser löst Edelmetalle wie Gold, Platin, Palladium, aber auch zahlreiche Metalle, Legierungen sowie sulfidische Erze, Mineralien und Konzentrate, wobei jedoch zu beachten ist, dass ein Teil des Schwefels als H_2S verloren gehen kann. Auch Eisen- und Vanadium-Erze sowie Rohphosphate können mit Königswasser gelöst werden. Die Wirksamkeit des Königswassers beruht wahrscheinlich nicht nur auf den Säuren selbst, sondern es werden während der Reaktion Cl_2 und NOCl (Nitrosylchlorid) gebildet, welche die Reaktion katalytisch beschleunigen. Königswasser vermag Silber nicht aufzulösen, da dies durch die Bildung einer Silberchloridschicht passiviert wird. Auch Titan ist aus diesem Grund resistent gegenüber dem Gemisch.

Die umgekehrte Mischung aus 3 Teilen HNO_3 und 1 Teil HCl („umgekehrtes Königswasser“) wird vielfach zum Lösen von Metallen, Legierungen und Erzen verwendet. [20]

Fehlerquellen

Bei Aufschlüssen werden oft große Mengen an Reagenzien verwendet. Neben Verlusten an Probenmaterial können Blindwerte durch Reagenzien und Gefäße oder der Atmosphäre zu hohe Werte vortäuschen [20]:

- Verluste durch Verspritzen oder Verstäuben,
- Verluste durch Adsorption,
- Verluste durch Verflüchtigung,
- Kontamination durch das Aufschlussmittel, durch das Behältermaterial oder Verunreinigungen der Luft.

Neben den Fehlerquellen, die direkt beim Aufschluss entstehen, sind natürlich auch noch die Fehler zu berücksichtigen, die bei der Probenahme, der Zerkleinerung und der Messung auftreten.

Verluste durch Verspritzen oder Verstäuben

Durch das Zerplatzen von Gasteilchen beim Durchbrechen der Oberfläche wird beim Erhitzen bis zum Sieden immer ein kleiner Teil der Flüssigkeit verspritzt und durch den Gasstrom aus dem Gefäß ausgetragen. Dabei gehen ca. 0,01 – 0,2 % der Flüssigkeitsmenge verloren.

Diese Verluste lassen sich größtenteils vermeiden, indem man das Probengefäß mit einem Uhrglas abdeckt oder die Probe in einem Kjeldahl-Kolben löst. Für die Versuche im Rahmen dieser Arbeit wurden Absorptionsgefäße sowie Rückflusskühler verwendet, wodurch Spritzverluste zur Gänze ausgeschlossen werden konnten.

Größere Fehler verursachen Siedeverzüge, welche jedoch durch Rühren oder Zugabe von Siedesteinchen oder durch Hineinstellen eines Siedesteinchen vermieden werden können. [20] Bei allen Versuchen im Rahmen dieser Arbeit wurden Magnetrührer eingesetzt und Rückflusskolben verwendet.

Verluste durch Adsorption

Werden stark verdünnte Aufschlussproben länger stehengelassen, kann man häufig eine Verminderung der Konzentration beobachten. Bei konzentrierten Lösungen ist dieser Effekt bedeutungslos, aber ab Konzentrationen von ca. 10 – 1 µg/ml macht er sich störend bemerkbar, da ein erheblicher Prozentsatz des gelösten Stoffes aus der Flüssigkeit entfernt werden kann. Bei Glasgefäßen sind dabei neben der Adsorption auch noch Ionenaustausch- und Fällungsreaktionen mit Alkali-Ionen an der Oberfläche möglich. Auf Metallen befindet sich gewöhnlich eine Schicht aus Oxid, Hydroxid oder Sulfid, an der ebenfalls chemische Reaktionen oder Ionenaustausch stattfinden können.

Die Adsorption kann durch Vorbehandlung der Gefäße erheblich verringert werden. Durch sorgfältiges Reinigen der Gefäße wird die Fettschicht an Glas-Oberflächen entfernt, wodurch die Adsorption deutlich schwächer ist. Auch durch Silikonisieren von Glas kann man das Adsorptionsverhalten verbessern. [20]

Weiters kann man durch Ansäuern der wässrigen Lösungen die Adsorption verhindern. Auch die Zugabe von Komplexbildnern wirkt sich häufig günstig auf das Adsorptionsverhalten aus.

Für die Elemente Mn, Ni, Li, Co und Al eignet sich Borosilikatglas als Gefäßmaterial, Adsorptionseffekte treten erst bei einem pH-Wert von 6,5 und darüber auf. Da jedoch der Aufschluss ausschließlich mit Säuren erfolgte, lag der pH-Wert weit darunter. Auch die Konzentration der Elemente lag über 10 µg/ml, wodurch der Einfluss der Adsorption irrelevant war. [20]

Verluste durch Verflüchtigung

Verluste durch Verflüchtigen betreffen bei halboffenen Systemen vor allem leichtflüchtige Säuren, Halogenwasserstoffsäuren und Elemente wie Hg, S, Si, As, P, Sb, Bi, Se und Te. Verhindern lassen sich diese Verluste durch die Verwendung von Rückflusskühlern und Absorptionsgefäßen, die den verdampfenden Anteil kondensieren.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung eines speziellen Aufsatzes mit einem Reservoir zwischen Kolben und Kühler (siehe Abbildung 14) [20].

Diese Maßnahmen sind zwar sehr wirksam, bieten jedoch keine völlige Sicherheit gegen Verluste. Zuverlässigen Schutz bietet nur das Aufschließen in einem abgeschlossenen System. [20]

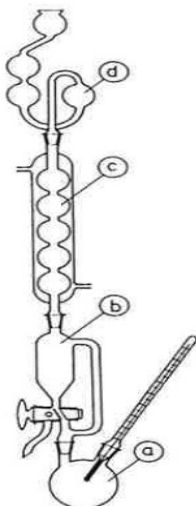


Abbildung 14: Gerät zum Auffangen flüchtiger Bestandteile [20]

Kontaminationen durch das Aufschlussmittel, durch das Behältermaterial oder Verunreinigungen der Luft

Beim Lösen mit Säuren muss mit erheblichen Blindwerten gerechnet werden. Säuren sind zwar sehr rein im Handel, werden jedoch meist im großen Überschuss verwendet. Gerade im Spurenanalytikbereich sollte daher mit einer möglichst geringen Menge an Aufschlussreagenzien gearbeitet werden. Metallische Verunreinigungen im Wasser (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HF) lassen sich durch deionisiertes Wasser vermeiden. [20]

Auch durch beschmutzte Behältermaterialien können die Proben verunreinigt werden. Tiegel können z.B. Bestandteile früherer Analyseproben enthalten. Bei Kunststoffen besteht die Gefahr, dass Substanzen herausdiffundieren, die vorher in die Gefäßwand eingedrungen sind. Bei gewöhnlichen Analysen (also nicht in der Spurenanalytik) sind die üblichen Reinigungsmethoden ausreichend. [20]

Verunreinigungen durch die Atmosphäre, z.B. dem Staubgehalt der Luft, stellen bei gewöhnlichen Analysen keine Problematik dar. Auch hier ist nur in der Spurenanalytik der Staub eine wichtige Fehlerquelle, die durch abgeschlossene Systeme vermieden werden können. [20]

2.3 Analyseverfahren

Die im Zuge der Masterarbeit in Lösung gebrachten Bestandteile des Kathodenmaterials wurden mittels Atomabsorptionsspektrometrie gemessen. Die Methode sei hier kurz beschrieben.

2.3.1 Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist ein analytisches Verfahren zur quantitativen und qualitativen Analyse vieler Elemente. Sie zählt neben den Emissions- und Fluoreszenz-Methoden zu den atomspektrischen Methoden. [22], [23]

2.3.1.1 Grundlagen

Die Grundlage der AAS ist die Absorption elektromagnetischer Strahlung im Bereich des optischen Spektrums. [23] Elektromagnetische Strahlung bezeichnet die Ausbreitung von Teilchen (Photonen) oder Wellen im Raum. Dabei treten je nach Frequenz der Strahlung entweder die Wellen- oder die Teilcheneigenschaften in den Vordergrund. Die Frequenz der Strahlung bleibt bei der Wechselwirkung mit der Materie unverändert, während sich Wellenlänge und Ausbreitungsgeschwindigkeit ändern. [24] Ein Atom kann nur Strahlung einer gewissen Wellenlänge λ oder Frequenz ν und somit nur bestimmte Energiebeträge E absorbieren bzw. emittieren: Den Zusammenhang zwischen Energie und Wellenlänge stellt das Gesetz von Einstein her. [23]:

$$E = h * \nu = \frac{h * c}{\lambda} \quad (1)$$

E	Energie der Strahlung [J]
h	Planck'sches Wirkungsquantum [$h = 6,626 * 10^{-34}$ Js]
ν	Frequenz [Hz]
c	Lichtgeschwindigkeit [$c = 3 * 10^8$ m/s]
λ	Wellenlänge [nm]

Elektronen sind in der Atomhülle auf verschiedenen Energieniveaus verteilt. Energieniveaus mit demselben Energiezustand nennt man Orbitale. Wenn die Frequenz bzw. Energie der Strahlung auf ein Teilchen genau der Energiedifferenz zweier Orbitale („Resonanz“) entspricht, wird ein Valenzelektron aus dem unteren Energieniveau (Grundzustand) in ein höheres Energieniveau (angeregter Zustand) angehoben. Die Energie dazu wird der Strahlung entzogen, die Anzahl der Teilchen im Grundzustand nimmt ab, die Anzahl der Teilchen im angeregten Zustand hingegen zu und die Strahlung wird geschwächt, mit anderen Worten: Die Anzahl der die Probe passierenden Photonen wird verringert. Die Schwächung wird umso größer, je mehr Teilchen pro Volumseinheit absorbieren können, also je höher die Konzentration ist. Jedes chemische Element besitzt ein charakteristisches Linienspektrum. [24]

2.3.1.2 Prinzip der Atomabsorptionsspektrometrie

Grundlage der AAS ist die Resonanzabsorption in Gasen. Wenn man einen polychromatischen Lichtstrahl durch ein Gas im atomaren Zustand schickt, wird davon Strahlung einer ganz bestimmten Wellenlänge absorbiert. Das bedeutet, dass ein Lichtquant, das von einem angeregten Atom emittiert wird, nicht von einem angeregten Atom des gleichen Elements absorbiert werden kann.

Eine Lichtquelle, meist wird eine Hohlkathodenlampe verwendet, emittiert genau das Spektrum des zu messenden Elementes. Durch eine elektrische Glimmentladung wird das elementspezifische Emissionsspektrum erzeugt. In der Atomisierungseinheit (Atomizer) wird die Probe atomisiert, also in einzelne Atome überführt. Dies erfolgt entweder durch eine Gasflamme, in die die zu analysierende Lösung zerstäubt wird oder durch schnelles, starkes Erhitzen in einem elektrisch beheizten Graphitrohr. Die Atome absorbieren im Bereich der Resonanzlinie, dabei wird die Intensität des Primärlichtes geschwächt. Spektrallinien, die nicht absorbiert werden, werden auch nicht geschwächt. Nach der spektralen Zerlegung des Lichtes im Monochromator wird durch den Austrittsspalt nur die gewählte Resonanzlinie des Elementes betrachtet und alle anderen Linien werden ausgeblendet. Die Schwächung der Resonanzlinie wird schließlich von einem Detektor registriert und mit der Intensität des ungeschwächten Lichtes verglichen. Schließlich wird das registrierte Spektrum ausgegeben. [23] Das hier beschriebene Funktionsprinzip ist zur Veranschaulichung in Abbildung 15 dargestellt.

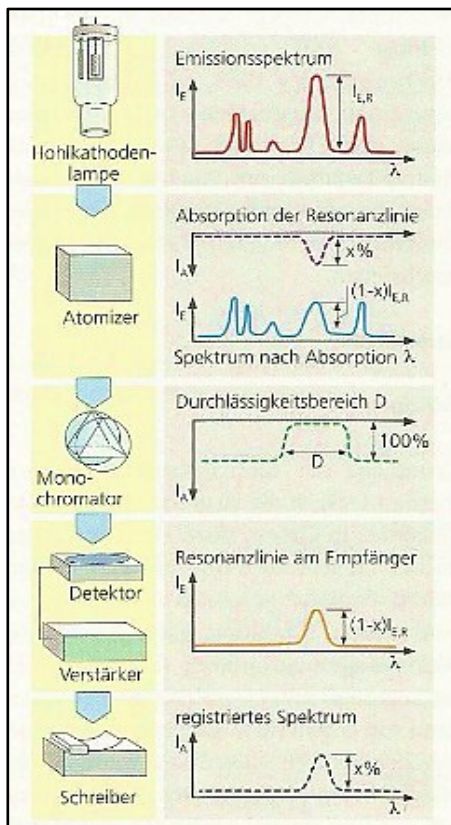


Abbildung 15: Messprinzip der AAS [23]

Die Intensität der Resonanzlinie steht in direktem Zusammenhang mit der Zahl der absorbierenden Teilchen. In Abbildung 16 ist der Zusammenhang zwischen Extinktion und Absorption dargestellt. Es gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I = I_0 * e^{-\varepsilon cd} \text{ bzw. } E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * d \quad (2)$$

I...durchgelassene Intensität

ε ...Extinktionskoeffizient

d...Schichtdicke

I_0 ...eingestrahlte Intensität

c...Konzentration

E...Extinktion

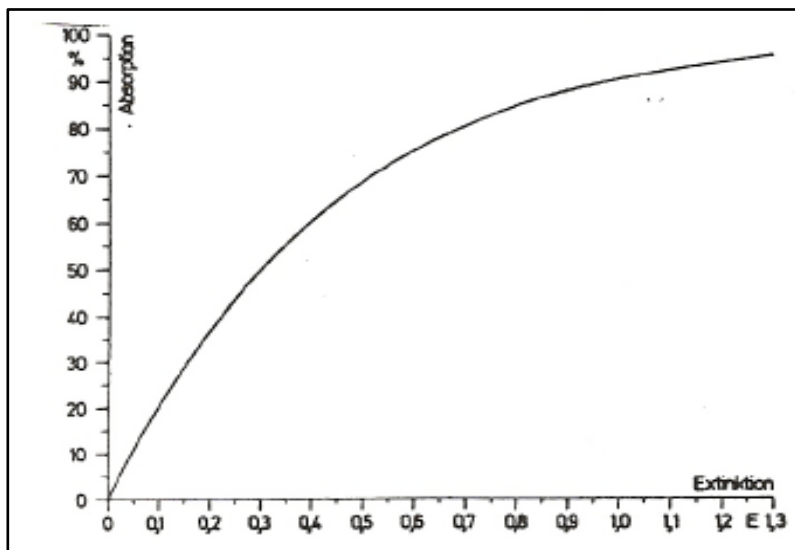


Abbildung 16: Zusammenhang zwischen Extinktion und Absorption [25] Die Kurve nähert sich mit zunehmender Extinktion asymptotisch 100 % Absorption.

2.3.1.2.1 Strahlungsquellen

Als Strahlungsquellen werden bei der AAS entweder Hohlkathodenlampen (HKL) oder elektrodenlose Entladungslampen (EDL) verwendet. Es kann damit immer nur das Element bestimmt werden, aus dem die jeweilige Kathode besteht. [24]

Eine HKL (siehe Abbildung 17a) besteht aus einem Glaszylinder, der mit einem Edelgas (Neon oder Argon) unter verringertem Druck von einigen Millibar gefüllt ist. Im Glaszylinder sind eine Kathode und eine Anode eingeschmolzen. Die Kathode hat die Form eines Hohlzylinders und besteht aus dem zu bestimmenden Element oder ist mit diesem gefüllt. Die Anode ist ein starker Draht aus Wolfram oder Nickel. Legt man eine Spannung von einigen 100 Volt zwischen den Elektroden an, so entsteht eine Glimmentladung. Durch den Strom von positiven Gasionen, die auf der Kathode auftreffen, werden Metallatome aus der

Oberfläche herausgeschlagen und zur Strahlung angeregt. So entsteht das Emissionsspektrum des betreffenden Elementes. [23], [24]

Eine EDL (siehe Abbildung 17b) besteht aus einer Quarzkugel, in die wenige Milligramm eines Elements oder Salzes unter geringem Argon-Druck eingeschmolzen sind. Die Anregung erfolgt über die Spule eines Hochfrequenzgenerators. Der Vorteil der EDL liegt in der um den Faktor 100 höheren Strahlungsflussdichte, jedoch sind sie nur für leichter verdampfbare Elemente herstellbar. [23], [24]

Daneben gibt es auch noch Mehrelementlampen, die mehrere pulverförmige Metalle enthalten. Sie sollen für jedes Element die gleichen Anforderungen in Bezug auf die Strahlungsdichte und Selektivität erfüllen, d.h. die einzelnen Spektrallinien dürfen sich nicht überlappen. Damit sind Mehrelementlampen nur begrenzt einsetzbar. [23]

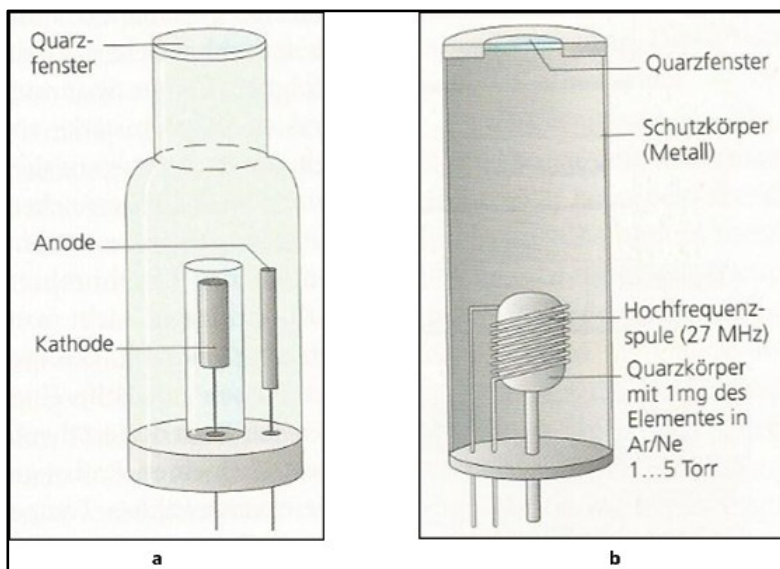


Abbildung 17: (a) Hohlkathodenlampe, (b) elektrodenlose Entladungslampe [23]

2.3.1.2.2 Atomisierungsverfahren

Die Atomisierungseinheit der AAS erzeugt aus der Probe freie Atome im Grundzustand. Dabei gibt es verschiedene Techniken, die zum Einsatz kommen:

- Flammentechnik,
- Graphitrohrfen,
- Hydridtechnik und
- Kaltdampftechnik.

Da für die Messungen im Zuge dieser Masterarbeit nur die Flammentechnik eingesetzt wurde, wird hier nur auf diese näher eingegangen.

Die Flamme hat die Aufgabe, die Probe zu verdampfen und thermisch zu zersetzen. Verwendet werden dazu meist Luft-Acetylen-Flammen, welche ca. 2550 K erreichen, oder

Lachgas-Acetylen-Flammen, mit welcher sich sogar Temperaturen von ca. 3000 K erreichen lässt. Die gelöste Analysenprobe wird mit Hilfe eines Zerstäubers in eine Mischkammer gesprüht und gelangt dann in die Brennkammer zur Flamme. In der Brennkammer wird die Probe mit dem Brenngas (z.B. Acetylen) und einem zusätzlichen Oxidans (z.B. Luft) vermischt (siehe Abbildung 18). Dort wird die Probe verdampft und in Atome dissoziiert.

Zur Erzielung einer möglichst hohen Empfindlichkeit ist ein möglichst langer Lichtweg durch die absorbierende Flammenzone erforderlich. Diese Anforderung wird durch die Verwendung von Schlitzbrennern mit einer Länge von 10 cm oder mehr verwirklicht. Die Flammen-AAS ist nicht übermäßig empfindlich und daher für den Konzentrationsbereich mg/L gut geeignet.

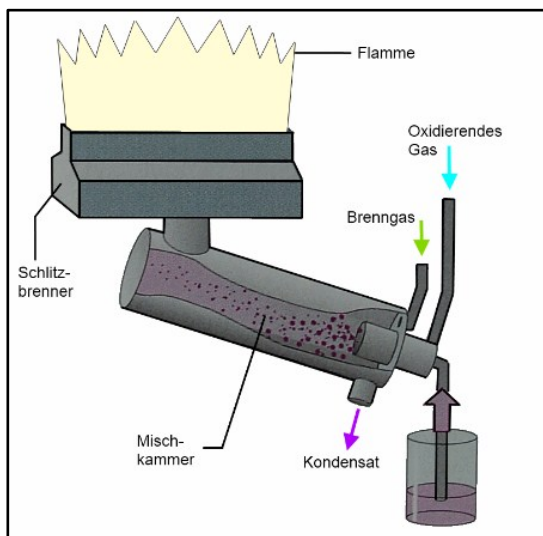


Abbildung 18: Aufbau eines Mischkammerbrenners [23]

Als unerwünschte Reaktion können Oxide entstehen. Spektrale Störungen sowie verringerte Empfindlichkeit können durch Bildung von Molekülen im Grundzustand, Ionen, angeregten Atomen und Radikalen auftreten. Um diese Nebenreaktionen möglichst gering zu halten, wird die Flamme optimiert. Die wichtige Aufgabe der Atomisierung ist also, einen möglichst hohen Anteil des zu bestimmenden Elements in den atomaren Zustand zu bringen. Das Schaubild (siehe Abbildung 19) zeigt diese chemisch-physikalischen Vorgänge bei der Flammentechnik. [23], [24]

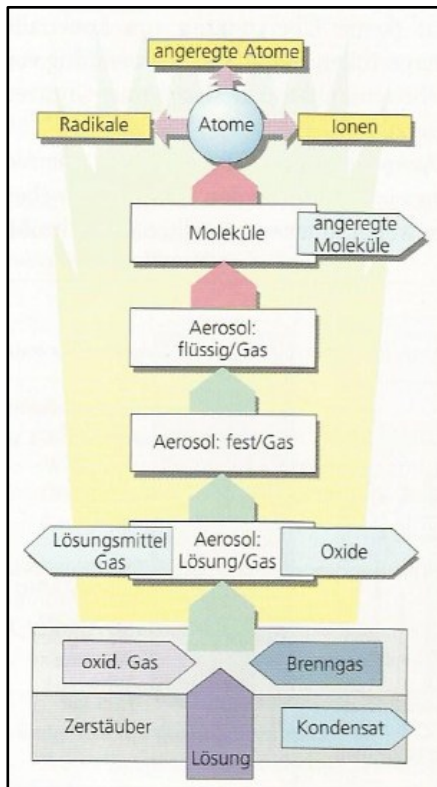


Abbildung 19: Chemisch-physikalische Vorgänge bei der Flammentechnik [23]

2.3.1.2.3 Bildung des Messwertes

Im Detektor (Photomultiplier, Photodioden-Detektor) wird der Photonenstrom in einen Elektronenstrom umgewandelt und die Strahlung aus der Strahlungsquelle mit einer Frequenz moduliert. Dem Detektor ist ein Verstärker nachgeschaltet, der auf die gleiche Modulationsfrequenz abgestimmt ist (Selektivitätsverstärker). Durch das Modulationsprinzip wird nur die elementspezifische Strahlung aus der Strahlungsquelle verstärkt und angezeigt, nicht jedoch die durch thermische Anregung hervorgerufenen Emissionen aus der Atomisierungseinheit. Durch dieses Prinzip erreicht die AAS hohe Selektivität und Spezifität.

Da die AAS ein Relativverfahren ist, kann der Messwert der Probe nur mit Hilfe von Bezugslösungen, die den Analyten in bekannter Konzentration enthalten, ermittelt werden. Nach dem Lambert-Beer'schen Prinzip wird die Extinktion der Bezugslösungen (Kalibrierstandards) ermittelt und daraus eine Kalibrierkurve erstellt, an der anschließend die Proben mit unbekannter Konzentration aufgenommen und abgelesen werden (vgl. Kapitel 2.4). [24]

2.3.1.2.4 Störmöglichkeiten und deren Korrektur

Man unterscheidet zwischen spektralen und nicht spektralen Interferenzen.

Die häufigste spektrale Interferenz ist die Untergrundabsorption. Sie entsteht durch die Absorption von Strahlung durch Moleküle gasförmiger Stoffe oder durch Strahlungsstreuung an Partikeln. Wenn hohe Konzentrationen an Begleitsubstanzen mit der Probe in die

Atomisierungseinheit gelangen, lassen sich diese nicht immer vollständig verdampfen und in Atome dissoziieren. Diese Partikel führen zu einer Strahlungsstreuung, die das Gerät nicht von einer Strahlungsabsorption durch Atome unterscheiden kann. Moleküle von gasförmigen Stoffen können Strahlung absorbieren und diese Molekülabsorption addiert sich zur Atomabsorption hinzu, wenn diese im gleichen Wellenlängenbereich erfolgt. Der Unterschied zwischen der Atom- und Molekülabsorption bzw. Strahlungsstreuung ist, dass die Atomabsorption auf einen sehr engen Spektralbereich begrenzt ist, während die beiden anderen relativ breitbandig sind. Korrigieren kann man die Untergrundabsorption durch den Einsatz eines Kontinuumstrahlers (Deuteriumlampe, Halogenglühlampe).

Auch Überlappungen von Atomlinien verschiedener Elemente sind möglich (z.B. von Al und V oder Hg und Co). Durch die Wahl einer anderen Atomlinie lassen sich solche Überlappungen vermeiden.

Nichtspektrale Störungen führen zu einer Veränderung der Anzahl der Atome im Absorptionsvolumen. Man unterscheidet zwischen Transport-, Verdampfungs-, und Gasphaseninterferenzen.

Transportinterferenzen sind die Effekte, die die Wirksamkeit der Überführung der Analysenprobe in die Flamme beeinflussen. Sie tritt bei der Flammentechnik durch den Einsatz von pneumatischen Zerstäubern und Mischkammerbrennern auf. Die Ursachen dafür liegen in den unterschiedlichen Viskositäten oder Oberflächenspannungen verschiedener Proben zur Bestimmung eines Elements. Bei unbekannter oder stark wechselnder Probenzusammensetzung wird das Standardadditionsverfahren eingesetzt, um die Störung zu beseitigen.

Als Verdampfungsinterferenzen werden diejenigen Effekte bezeichnet, die in Anwesenheit einer Begleitsubstanz zu einer Veränderung der Überführungsrate oder –effizienz des Analyten von der kondensierten in die Gasphase führen. In der Flammen-AAS wird die Messlösung kontinuierlich in die Atomisierungseinheit versprüht und die Extinktion ist proportional der Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten Atome. Verzögert sich die Verdampfung, verschieben sich die Gleichgewichte, was sich direkt auf die gemessene Extinktion auswirkt. Durch Zugeben von Abfangsubstanzen, die die Bildung von Verbindungen zwischen Analyt und Begleitsubstanzen verhindern, kann man dieses Problem lösen. Auch können thermisch stabile Oxide oder Radikale gebildet werden. Beide führen zur Entstehung von breiten Absorptionsbanden. Um die Bildung von Oxiden zu verhindern, behilft man sich mit reduzierenden Flammenbedingungen oder durch Zugabe von Komplexbildnern.

Gasphasen-Interferenzen können immer dann auftreten, wenn ein Element nicht vollständig in Atome dissoziiert. Mögliche Ursachen sind, dass dieser mit einer Begleitsubstanz eine thermisch stabilere Verbindung bildet als ohne Begleitsubstanzen oder die Ionisation von Atomen, die man hauptsächlich in Flammen mit hoher Temperatur beobachten kann. Da Gasphasenstörungen temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktionen sind, hängen sie stark

von der verwendeten Flamme ab. In Lachgas-Acetylen-Flammen findet man nur wenige Störungen durch unvollständige Dissoziation von Molekülen, also Verbindungsbildungen. Dafür treten aber vermehrt Ionisierungen auf. Da Ionen eine andere Elektronenhülle haben können sie nicht mehr auf der gleichen Wellenlänge Strahlung absorbieren wie Atome und können daher nicht mit der AAS bestimmt werden. Der Ionisierungsgrad hängt stark von der Konzentration des Elements und den Begleitsubstanzen ab. Durch Anwesenheit von anderen, ebenfalls leicht ionisierbaren Elementen (z.B. Natrium) lässt sich das Gleichgewicht auf die Seite der undissoziierten Atome verschieben. Durch den Überschuss des leicht ionisierbaren Elements entsteht ein hoher und konstanter Partialdruck an freien Elektronen in der Flamme, durch den die Ionisation des Analyten zurückgedrängt wird. [23], [24]

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Flammen-AAS bei der Auswahl von geeigneten Bedingungen, vor allem der richtigen Flamme nur relativ wenige Störungen aufweist bzw. die auftretenden Störungen gut zu beheben sind. Diese Methode wird daher verbreitet für Routineanalysen in fast allen Bereichen der Analytik wie Medizin, Biochemie, Bodenproben, Wasser, Umweltanalytik und Metallurgie eingesetzt. [24]

2.4 Kalibrierung

Als Kalibrierung wird die Ermittlung und Festlegung eines funktionalen Zusammenhangs zwischen einer messbaren Größe und einer zu bestimmenden Konzentration bezeichnet. [26] Es gibt zwei Arten von Analyseverfahren: absolute und relative. Bei absoluten Analyseverfahren kann direkt aus dem Messwert der Probe der Gehalt in der Analysenprobe ermittelt werden, wie z.B. bei der Gravimetrie. Die Atomabsorptionsspektrometrie dagegen zählt zu den Relativverfahren, das nur dann quantitative Ergebnisse liefern kann, wenn die Messwerte der Probe mit einer Bezugsgröße verglichen werden können. Dazu muss innerhalb einer Analysenserie ein Kalibrierexperiment durchgeführt werden. Im einfachsten Fall besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Signal und der Zustandsgröße. [24]

Im Fall der AAS soll ein Zusammenhang zwischen Massenkonzentration des Analyten in der Probe und der gemessenen Extinktion hergestellt werden. Es werden dazu Kalibrierlösungen verwendet, von denen die Gehalte oder Konzentrationen bekannt sind. Das Ergebnis ist eine mathematische Beziehung zwischen der Ziel- und Messgröße, die graphisch in der Kalibrierkurve dargestellt wird. Optimal wäre dabei ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen. Ist dies nicht möglich, kann die Kalibrierfunktion auch durch eine Kurvenanpassung durch ein geeignetes mathematisches Modell ermittelt werden. Zu beachten ist, dass die jeweilige Bezugskurve innerhalb einer Analysenserie erstellt werden muss, da diese sich binnen Tagen oder sogar innerhalb einer langen Messreihe ändern können. [22]

Es gibt unterschiedliche Herangehensweisen an die Kalibrierung. Die wichtigsten Verfahren sind das Standard-Kalibrierverfahren, das Standardadditionsverfahren und das Bezugselementverfahren. Je nach Verfahren und Art der Probe sind verschiedene Kalibrierverfahren zielführend. Durch das richtige Verfahren können Störungen behoben oder

vermindert werden, durch ein ungeeignetes Verfahren können größere Messunsicherheiten entstehen. [22]

2.4.1 Standard-Kalibrierverfahren

Das Standard-Kalibrierverfahren, auch Methode der externen Standards genannt, ist das einfachste und am häufigsten eingesetzte Verfahren. Dabei wird die Extinktion der Probenlösung direkt mit der Extinktion von Bezugslösungen (externen Lösungen) verglichen. Der Wert des Analyten in der Messlösung wird dann anhand von Interpolation ermittelt. Die verwendeten Bezugslösungen müssen daher den gesamten zu erwartenden Konzentrationsbereich abdecken (siehe Abbildung 20). [22]

Dieses Verfahren ist prinzipiell bei allen Analyseverfahren anwendbar. [24] Die Voraussetzung für die Verwendung dieses Verfahrens ist gleiches Verhalten von Bezugs- und Messlösungen. Sind in der Probe Begleitsubstanzen vorhanden, die während der Messung zu Störungen führen können, führt das Standard-Kalibrierverfahren durch Matrixeffekte zu falschen Ergebnissen. Verhindern bzw. vermindern lässt sich dieser Effekt durch Hinzufügen der störenden Begleitsubstanzen. [22]

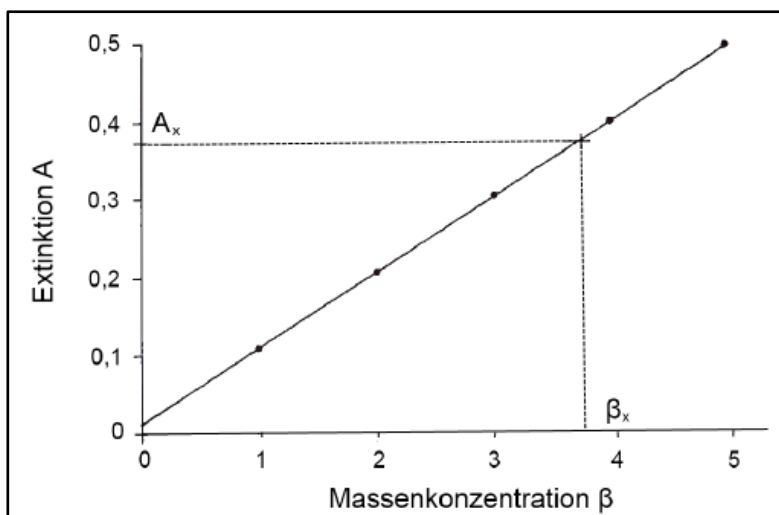


Abbildung 20: Kalibrierkurve als Ergebnis der Standard-Kalibriermethode [22]

Um mögliche Abweichungen von der Linearität der Kurve zu erkennen, sollten zur Erstellung der Kalibrierkurve mindestens fünf Kalibrierstandards mit regelmäßig abgestuften Analytgehalten verwendet werden. Wichtig ist dabei die Stabilität der Kalibrierung während der Messung der Proben. Wenn es zu Schwankungen der Betriebsparameter kommt, kann dies die Empfindlichkeit der Analyse beeinträchtigen und zu falschen Ergebnissen führen. Nach einer bestimmten Anzahl von Messungen soll die Kalibrierkurve durch Messung eines Überprüfungsstandards kontrolliert werden. Stimmt der Messwert dieses Standards nicht mehr mit seinem tatsächlichen Wert überein, muss die Kalibrierung wiederholt werden. [22]

2.4.2 Standardadditionsverfahren

Das Standardadditionsverfahren kommt meist zum Einsatz, wenn die Zusammensetzung der Probe unbekannt oder mit Störungen durch Begleitsubstanzen (sogenannten Matrixeffekten) zu rechnen ist. Gerne wird es für die Beseitigung von Transportstörungen verwendet, weil jede Analysenprobe individuell kalibriert wird und damit Störungen durch Begleitsubstanzen verhindert werden können. [22]

Anders als beim Standard-Kalibrierverfahren werden hier keine externen Standards, sondern die Analyseprobe selbst herangezogen. Die Probenlösung wird in aliquote Teile aufgeteilt, von denen einer undotiert bleibt. In die restlichen wird der Analyt in abgestuften Massen bzw. Konzentrationen zugefügt und anschließend werden alle Teilproben auf ein definiertes Endvolumen aufgefüllt. Die Auswertung erfolgt durch Extrapolieren der Kalibrierkurve bis die Extinktion den Wert Null annimmt (siehe Abbildung 21). Der Achsenabschnitt x_p entspricht dabei dem Analytgehalt in der Probenlösung. Der Gehalt des Analyten in der Blindwertlösung x_b muss dabei gesondert durch Standardaddition ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt werden.

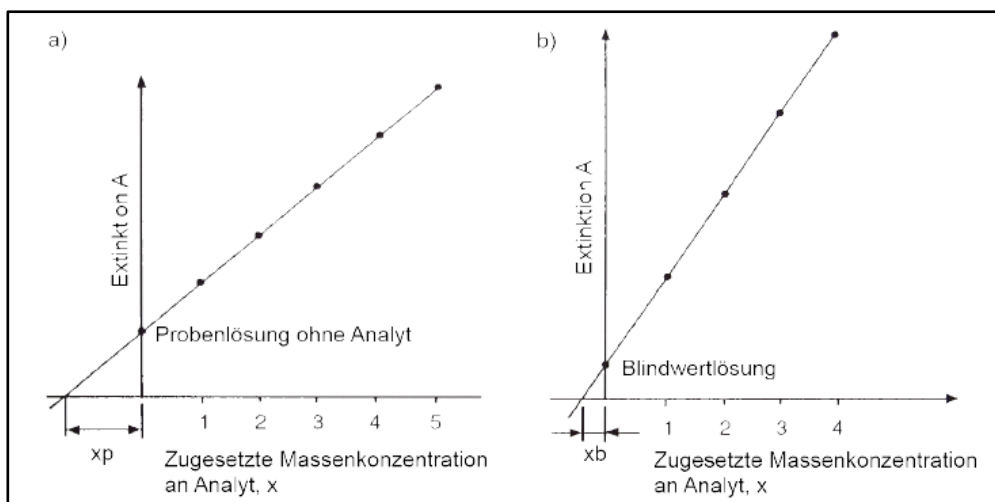


Abbildung 21: Bezugskurve des Standardadditionsverfahrens [22]

Allerdings hat dieses Verfahren auch einige Nachteile. So können alle spektralen Störungen, Ionisationsstörungen sowie Kontaminationen oder Verluste des Analyten durch dieses Verfahren nicht beseitigt werden. Die Voraussetzung für die Anwendung des Standardadditionsverfahrens ist demzufolge ein gleiches Verhalten des in der Probenlösung zugesetzten Standardanalyten, so dass es in manchen Fällen notwendig ist, diesen schon vor dem Aufschluss den Probelösungen hinzuzufügen und alle Vorbehandlungsschritte durchlaufen zu lassen. Auch der Arbeitsaufwand ist höher und das Verfahren kann nur bei einer linearen Kalibrierfunktion eingesetzt werden. [22]

2.4.3 Bezugselementverfahren

Das Bezugselementverfahren wird auch als Methode des internen Standards bezeichnet. Den zu analysierenden Proben und der Referenzprobe wird dieselbe Menge einer bestimmten Substanz zugegeben, die in der Analysenprobe nicht enthalten ist. Der interne Standard soll dem Analyten in seinem Verhalten möglichst ähnlich sein und alle Vorbereitungsschritte durchlaufen. Das Verfahren basiert darauf, dass der interne Standard sich bei Störungen genauso verhält wie der Analyt. Statistisch gesehen ist die Auswertung über den internen Standard stärker fehlerbehaftet als das Standard-Kalibrierverfahren, da mehr Signale in die Berechnung einfließen. Der Vorteil liegt jedoch darin, dass systematische Fehler verringert werden. Ein Anwendungsbereich sind Analyseverfahren mit aufwändiger Probenvorbereitung, bei denen fehleranfällige Arbeitsschritte durchlaufen werden müssen (z.B. Extraktionen, Derivatisierung). Zum Einsatz kommt es auch bei unspezifischen Störungen wie Transportstörungen oder Verdünnungsfehlern. [22], [24]

2.5 Validierung

Ob ein Verfahren für die Erfüllung einer bestimmten Aufgabe geeignet ist, wird durch die Validierung beantwortet. Um zu entscheiden, ob ein Verfahren geeignet ist oder nicht, müssen folgende Fragen beantwortet werden:

- Wie lautet die Aufgabenstellung?
- Durch welche charakteristischen Leistungsmerkmale kann das Verfahren auf Eignung getestet werden?
- Wie lauten die experimentell ermittelten Werte der ausgesuchten Merkmale?

Der Ablauf eines Validierungsprozesses ist in Abbildung 22 dargestellt. Zuerst wird eine Aufgabe gestellt und die dafür benötigten Informationen so genau wie möglich beschrieben. Diese werden schließlich zusammen mit den zulässigen Werten und der zulässigen Gesamtunsicherheit der charakteristischen Kenngrößen an das Labor übermittelt. Das Labor bestimmt daraufhin die Methode, mit der es die gestellte Aufgabe lösen will, und ermittelt experimentell die vorgegebenen Kenngrößen. Am Ende wird die Aufgabenstellung mit den erhaltenen Werten der Kenngrößen verglichen. Ist das Verfahren geeignet, kann es für die Bearbeitung der Problemstellung verwendet werden. Wenn nicht, muss die Methode modifiziert werden oder nach einer alternativen Methode gesucht werden. Auch die Aufgabenstellung kann abgeändert werden. [27]

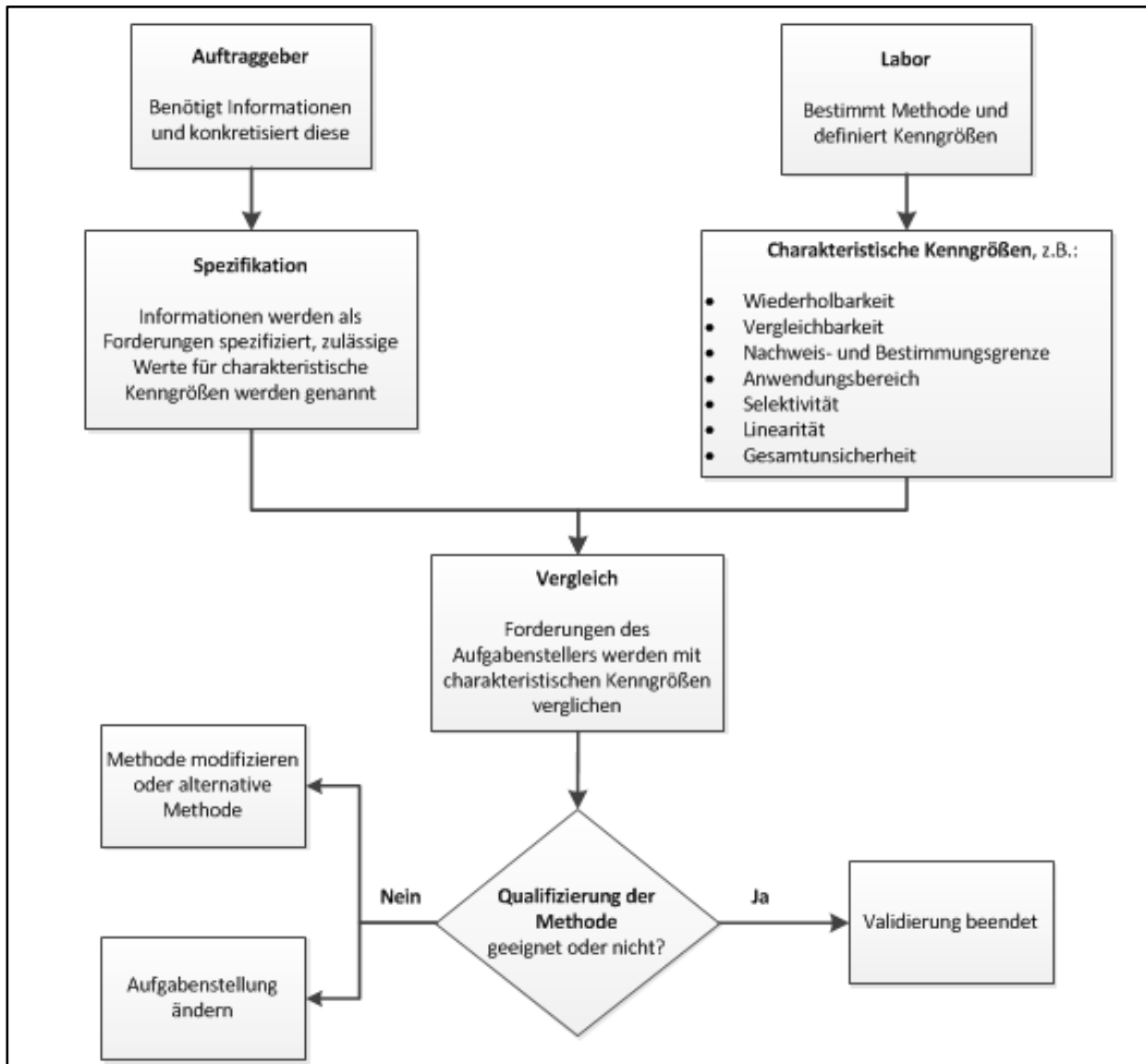


Abbildung 22: Schema eines Validierungsprozesses, in Anlehnung an [27]

2.5.1 Validierungsparameter

Die für diese Arbeit wichtigen Validierungsparameter werden hier kurz besprochen.

2.5.1.1 Genauigkeit, Präzision und Richtigkeit

Die **Genauigkeit** ist eine qualitative Bezeichnung für das Ausmaß der Annäherung von Analyseergebnissen an den wahren Wert. Genauigkeit ist ein Oberbegriff für Präzision und Richtigkeit (Abbildung 23). [26] Dabei werden zufällige und systematische Fehler berücksichtigt, die Genauigkeit ist also ein Streu- und Lageparameter. [27]

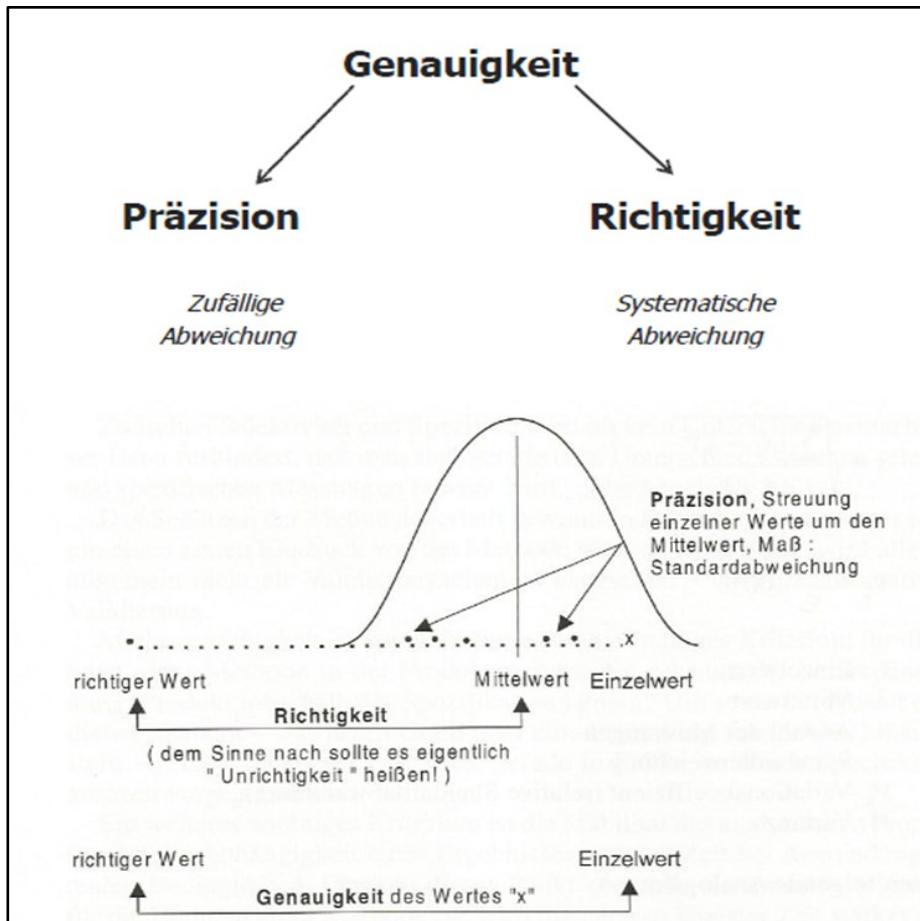


Abbildung 23: Genauigkeit, Richtigkeit und Präzision [27]

Die **Präzision** ist ein Maß für die Übereinstimmung unabhängiger Analysenergebnisse untereinander, also ein Maß für die Streuung von Analysenergebnissen. Positive oder negative Abweichungen vom Mittelwert sind Zufallsfehler. [26]

Die **Richtigkeit** ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen dem Messwert und dem wahren Wert. Je kleiner dieser Abstand ist, desto richtiger ist das Ergebnis. Diese Abweichungen gehen nur in eine Richtung vom Mittelwert und heißen systematische Fehler. [23] Solche Fehler können z.B. in folgenden Fällen auftreten:

- Mangelhafte Selektivität der Methode,
 - Wiederfindungsrate kleiner als 100 % und
 - falsch angenommener Gehalt eines Referenzstandards aufgrund von Zersetzung.
- [27]

Für die Genauigkeit ergeben sich also vier Fälle, wie in Abbildung 24 dargestellt. Im ersten Fall sind der zufällige und der systematische Fehler klein. Dies ist der Idealfall, sowohl Präzision als auch Richtigkeit sind gut. Im zweiten Fall ist der zufällige Fehler groß und der systematische Fehler klein, die Richtigkeit ist gut, die Präzision dagegen nicht. Im dritten Fall wiederum ist der zufällige Fehler klein und der systematische Fehler groß, mit anderen

Worten gute Präzision und weniger gute Richtigkeit. Im vierten Fall sind beide Fehler groß, also sind diese Ergebnisse weder präzise noch richtig.

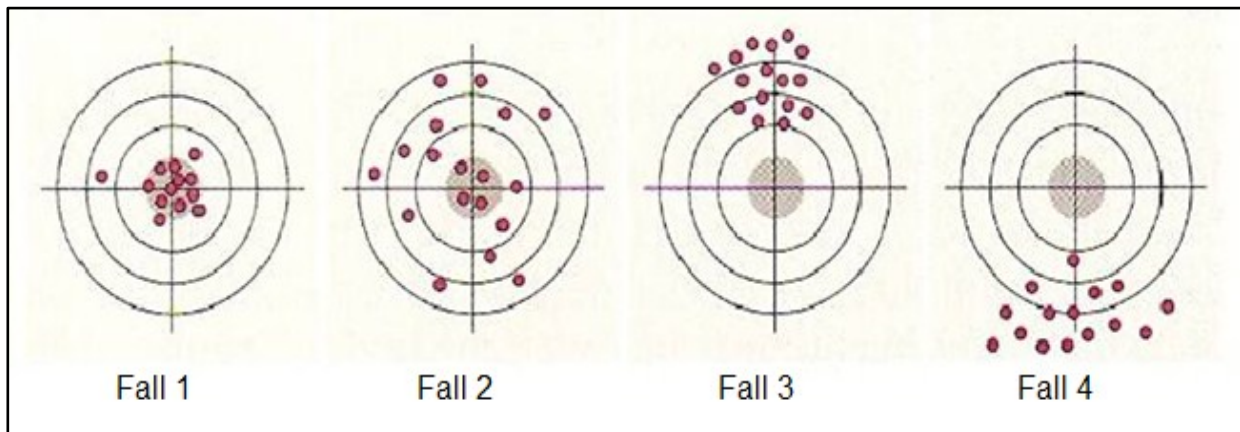


Abbildung 24: Zufällige und systematische Fehler [23]

Die Gesamtabweichung ergibt sich letztendlich aus der Differenz zwischen Ist- und Sollwert und setzt sich aus systematischer und zufälliger Abweichung zusammen. [26]

2.5.1.2 Selektivität und Spezifität

Selektivität ist die Fähigkeit einer Methode, verschiedene, nebeneinander zu bestimmende Komponenten ohne gegenseitige Störung zu erfassen. Selektive Methoden liefern richtige Ergebnisse für alle zu bestimmenden Analyten. [27]

Spezifität ist die Fähigkeit einer Methode, eine Substanz ohne Verfälschung durch andere Komponenten zu bestimmen. Eine spezifische Methode liefert also richtige Ergebnisse für einen Analyten. [27]

2.5.1.3 Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsrate ist das Verhältnis des gemessenen Mittelwerts der Probe zum richtigen Wert. Dazu muss wiederholt gemessen werden. Die Wiederfindungsrate beschreibt, 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. Der Idealwert für die Wiederfindungsrate ist 100 %. Hohe Wiederfindungsraten bedeuten, dass kaum Substanzverluste auftreten. [27]

3 Experimenteller Teil

In diesem Teil der vorgelegten Masterarbeit wird die Herangehensweise an die Methodenentwicklung zur Bestimmung der in der Kathode und deren Beschichtung enthaltenen Elemente beschrieben.

Die Kathode, die zur Untersuchung herangezogen wurde, stammt aus einer LiTec-Zelle. Es handelt sich um einen Aluminiumableiter, welcher mit $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ beschichtet ist. Die Wahl fiel auf dieses Material, da dessen exakte stöchiometrische Zusammensetzung bekannt ist. Allerdings enthält die Kathodenbeschichtung neben den Metallen auch noch weitere Bestandteile wie z.B. organische Materialien, deren Zusammensetzung und Menge unbekannt ist. Da kein Referenzmaterial zur Verfügung stand, wurden unterschiedliche Materialien untersucht und miteinander verglichen:

- Reinsubstanzen,
- unbehandeltes Kathodenmaterial,
- getrocknetes Kathodenmaterial und
- geglühtes Kathodenmaterial.

Als Reinsubstanzen wurden Li_2CO_3 (Lithiumcarbonat), Mn_3O_4 (Manganoxid), NiO (Nickeloxid) und CoCO_3 (Kobaltcarbonat) in Pulverform mit einer Reinheit > 99,5 % verwendet. Durch die Einwaage dieser Substanzen im passenden Mengenverhältnis sollte das Beschichtungsmaterial $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ simuliert werden. Mit den Reinsubstanzen wurde die Aufschlussleistung der einzelnen Säuren und Säuregemische ermittelt.

Die ermittelten Wiederfindungsraten aus den Vorversuchen mit den Reinsubstanzen wurden herangezogen und die Aufschlüsse mit den höchsten Wiederfindungsraten auf das unbehandelte, zerkleinerte Kathodenmaterial angewandt. Bei allen Aufschlüssen mit dem Kathodenmaterial blieben jedoch Filtrerrückstände zurück und die Wiederfindungsraten waren deutlich geringer als jene für die Reinsubstanzen. Auch die Trocknung des Materials brachte ähnliche Ergebnisse und Filtrerrückstände.

Um das Problem der Filtrerrückstände zu lösen wurde das Material anschließend vor den Aufschlüssen geglüht, wodurch sich der organische Anteil der Beschichtung wie z.B. Klebstoffe verflüchtigte und nur mehr die Metalle zurückblieben. Dieses Material konnte vollständig in Lösung gebracht werden. Für die Aufschlüsse mit den besten Wiederfindungsraten wurden die Aufschlusszeit und die Säuremenge variiert um die Aufschlüsse zu optimieren. Die geeignetsten Aufschlüsse mit optimierter Säuremenge und Kochzeit wurden schließlich auf ihre Reproduzierbarkeit hin untersucht.

Die Kathode selbst wurde hinsichtlich Trockensubstanz, Glühverlust und Masseverteilung charakterisiert. Diese Daten wurden in die Berechnung der Wiederfindungsraten miteinbezogen.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des experimentellen Teils waren die Messungen mit der AAS. Für die zu bestimmenden Metalle wurden im Vorfeld der Messungen mittels

Standards die optimalen Einstellungen wie Messbereich, Flammenbedingung und Wellenlänge ermittelt.

Abbildung 25 zeigt den Ablaufplan der Kathodenuntersuchung.

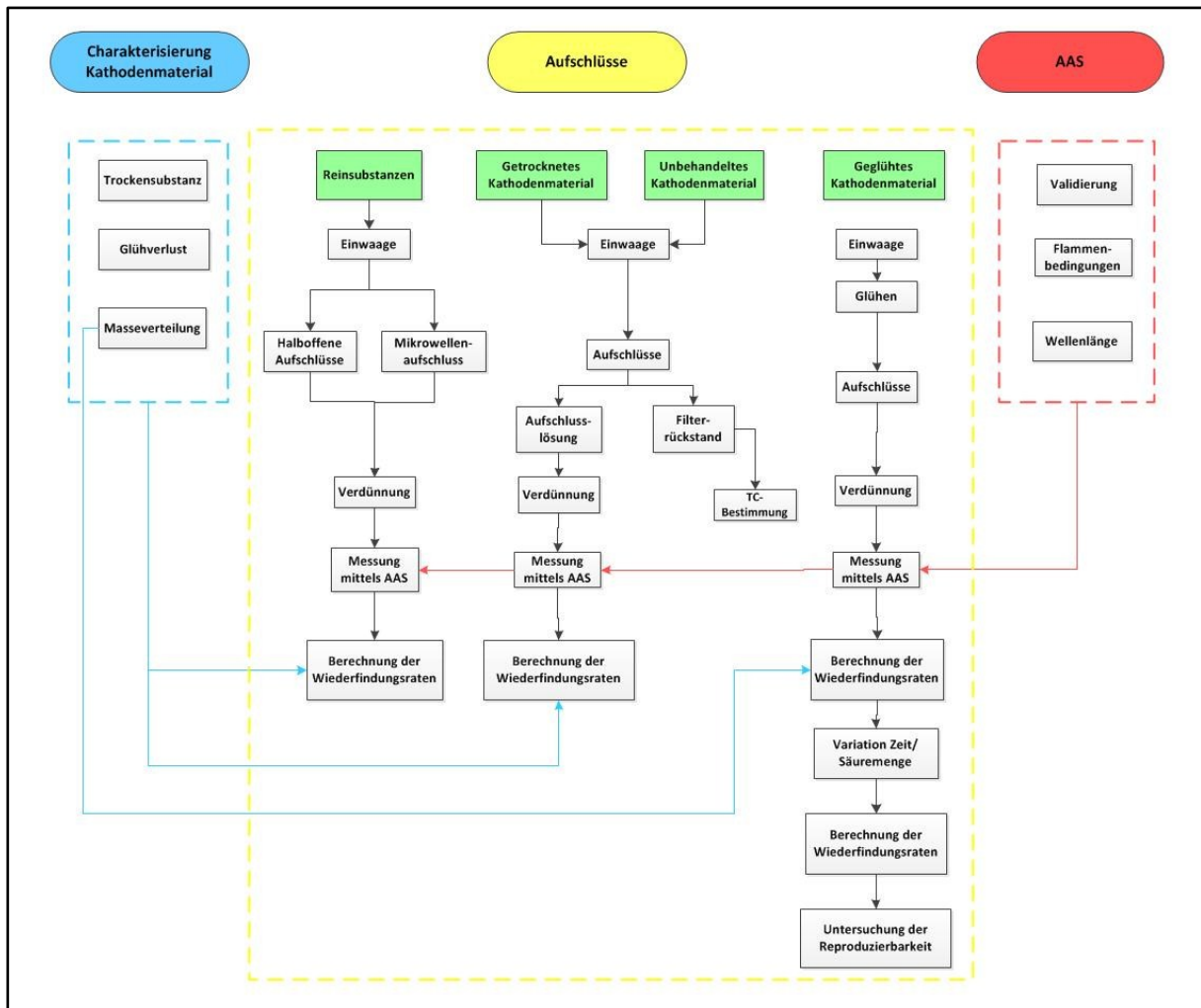


Abbildung 25: Ablaufplan Kathodenuntersuchung

3.1 Charakterisierung des Kathodenmaterials

3.1.1 Trockenrückstand

Der Trockenrückstand des Kathodenmaterials wurde nach ÖNORM EN 14346 [28] bestimmt. Dazu wurde die Probe zunächst mit der Schere in kleine Teile zerschnitten, in ein Porzellanschälchen eingewogen und anschließend bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet.

3.1.2 Glühverlust

Der Glühverlust einer Probe ist der Anteil an organischer Substanz in der Probe. Dieser wurde nach ÖNORM EN 12879 [29] bestimmt. Um den Glühverlust bestimmen zu können, wurden die Proben zuerst in einen Porzellantiegel eingewogen, für eine Stunde in einem Muffelofen (siehe Abbildung 26) bei ca. 550 °C geglüht und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Um zu verhindern, dass die Materialien erneut Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen, wurden sie in einem verschlossenen Exsikkator ausgekühlt. Anschließend wurden die Tiegel gewogen und für weitere 40 Minuten in den Muffelofen gegeben, danach erneut ausgekühlt und gewogen. Somit wurde sichergestellt, dass die Massenkonstanz erreicht wurde. Aus den erhaltenen Daten wurde der Glühverlust errechnet.



Abbildung 26: Proben im Muffelofen

3.1.3 Masseverteilung

Um die zu erwartende Menge an den einzelnen Metallen zu berechnen, ist es unerlässlich, die genaue Verteilung zwischen Beschichtungsmaterial und der Aluminiumschicht zu kennen. Um diese zu ermitteln, wurden 3 verschiedene Versuche durchgeführt, um das Beschichtungsmaterial vom Aluminium zu trennen.

3.1.3.1 Ermittlung der Masseverteilung durch Abtragen der Beschichtung

Mithilfe eines Messers wurde versucht, die Beschichtung von der Aluminium-Kathode zu entfernen. Die Proben wurden zuvor im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Das Problem bei dieser Methode, wie in Abbildung 27 ersichtlich, lag darin, dass die Aluminium-Schicht sehr leicht einriss, wodurch das Ergebnis verfälscht wurde. Des Weiteren ließ sich die Beschichtung nicht vollständig entfernen, da an gewissen Stellen der Kleber stärker zu haften schien. Da es nicht möglich war, die Beschichtung auf beiden Seiten des Aluminiums zu entfernen, da dieses sonst zu leicht einriss, wurde eine regelmäßige Verteilung der Beschichtung vorausgesetzt und diese nur einseitig entfernt und anschließend rückgerechnet.

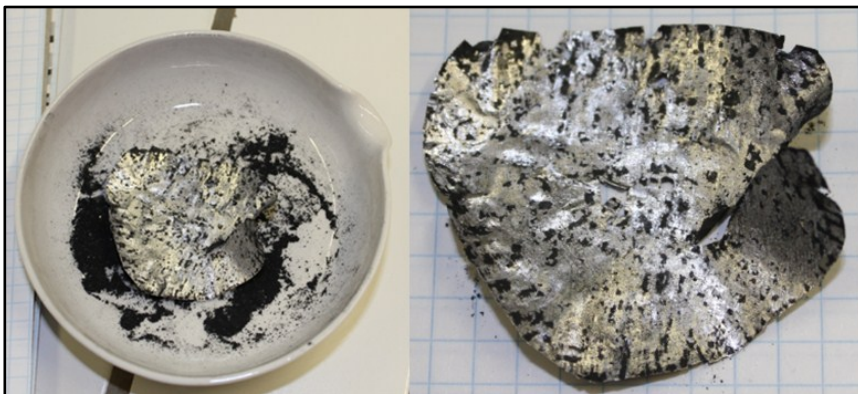


Abbildung 27: Versuch „Abtragen der Beschichtung“

3.1.3.2 Ermittlung der Masseverteilung mittels Lösungsversuch

Da die Beschichtung sehr stark auf der Aluminiumschicht haftete, wurde nach einem Lösungsmittel gesucht, das zwar die Beschichtung vom Aluminium trennt, jedoch das Material selbst nicht löst. Die Beschichtung löste sich in mit destilliertem Wasser verdünnter HNO_3 (2 ml HNO_3 auf 50 ml mit H_2O). Die Beschichtung ließ sich somit leicht mittels Pinzette von der Aluminiumschicht herunterlösen. Die Lösung mit dem Beschichtungsmaterial wurde abfiltriert, wobei das Beschichtungsmaterial im Filter verblieb und die Lösung separat aufgefangen wurde. Abbildung 28 zeigt den Lösevorgang, sowie das Aluminium und das Beschichtungsmaterial nach dem Löseversuch.

Ein kleiner Teil des Aluminiums ging in Lösung. Dieser wurde mittels Flammen-AAS bestimmt. Der Anteil des gesamten Aluminiums setzt sich also aus dem festen Teil des

Aluminiums und dem Teil aus der Lösung zusammen. Der Anteil der Beschichtung wurde mittels Berechnung der Differenz auf die Gesamtmasse ermittelt.

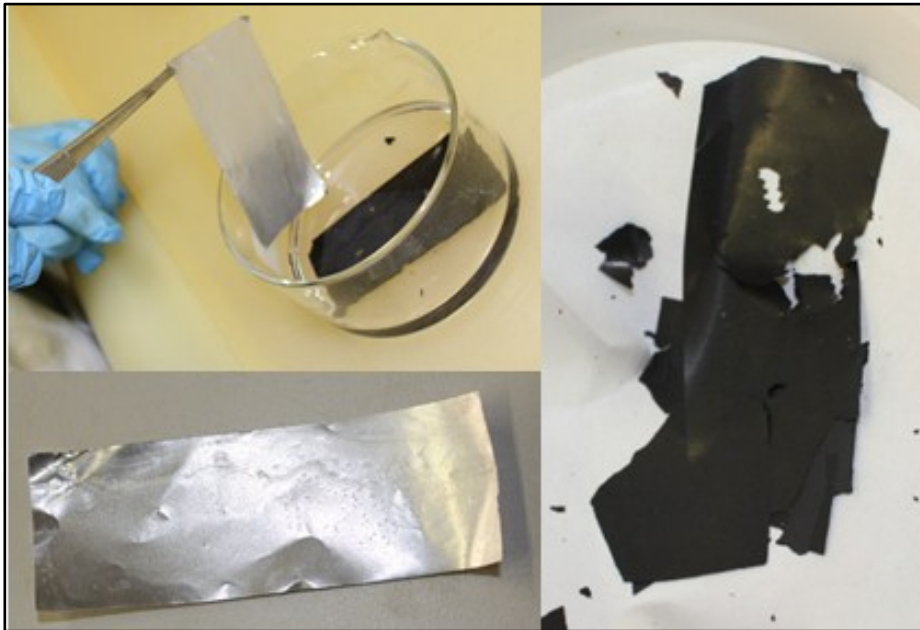


Abbildung 28: *Links oben:* Aluminiumschicht und Beschichtung lassen sich nach der Behandlung mit verdünnter HNO_3 einfach mittels Pinzette trennen. *Links unten:* Aluminiumschicht nach dem Löseversuch. *Rechts:* Beschichtung nach dem Abfiltrieren.

3.1.3.3 Ermittlung der Masseverteilung mittels Glühverlust

Um die Beschichtung vom Aluminium zu trennen, wurde die Probe bei 550°C geblüht. Dabei verflüchtigten sich der (organische) Klebstoff sowie der Kohlenstoffanteil, die für die Analyse keine Bedeutung hatten. Übrig blieben das Beschichtungsmaterial $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ und das Aluminium. Die Reste des Beschichtungsmaterials ließen sich nach dem Glühen sehr leicht vom Aluminium abtragen, da der Klebstoff verglüht war. Das Probenmaterial wurde vor- und nach dem Glühen gewogen, das gesamte Beschichtungsmaterial wurde über Berechnung der Differenz des Materials vor dem Glühen und der Masse des Aluminiums nach dem Glühen ermittelt. Abbildung 29 zeigt das Kathodenmaterial nach dem Glühen.



Abbildung 29: Kathodenmaterial nach dem Glühen

3.1.4 Total Carbon des Filtrerrückstandes

Die Filtrerrückstände (siehe Abbildung 30) aus den Aufschlüssen des Originalmaterials wurden auf den Kohlenstoffgesamtanteil hin untersucht. Dieser setzt sich zusammen aus dem organisch und anorganisch gebundenen Kohlenstoff. Der Versuch wurde nach ÖNORM EN13137 durchgeführt [30]. Bestimmt wurde der Kohlenstoffanteil durch Einsatz eines Verbrennungsofens, der den Kohlenstoff thermisch in CO_2 überführt, welches anschließend gemessen wird. Je nach Aufschlussart variiert der Total Carbon Wert.



Abbildung 30: Filtrerrückstand nach Abfiltrieren der Aufschlüsse mit dem Originalmaterial

3.2 Durchführung der Aufschlüsse

Die Hauptaufgabe dieser Arbeit bestand aus der Entwicklung geeigneter Aufschlussbedingungen, also der Frage welche Reagenzien sich eignen und in weiterer Folge dann der Optimierung der Aufschlussmenge und -zeit. Für den Aufschluss des Kathodenmaterials $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ gibt es kein normiertes Verfahren und kaum Ansätze in der Literatur, welche Reagenzien sich eignen könnten.

3.2.1 Halboffene Aufschlüsse

Mit Ausnahme des Totalaufschlusses wurden alle Aufschlüsse halboffen in Glaskolben durchgeführt. Jeder Aufschluss wurde 3-fach bestimmt. Die Proben mit dem Säuregemisch wurden auf Heizplatten auf Siedetemperatur gebracht und jeweils für 2,5 h auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Um ein Verdampfen oder Verflüchtigen von Substanzen aus der Probe zu unterbinden, wurden Rückflusskühler und Absorptionsgefäße verwendet (siehe Abbildung 31). Um Siedeverzüge zu verhindern und die Probe besser durchzumischen wurden Magnetrührer eingesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Kolben auf Raumtemperatur gekühlt und die Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefäß beigegeben. Auch der Rückflusskühler wurde mit destilliertem Wasser durchgespült, um Verluste von Probenbestandteilen zu verhindern. Die aufgeschlossene Probe wurde schließlich in 100 ml Messkolben umgefüllt und bis zur Markierung mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Für alle Aufschlüsse wurde zudem ein Blindwert bestimmt, der mit denselben Reagenzien gekocht wurde, jedoch keine Probe

enthält. Dieser diente dazu, etwaige Störungen, welche durch verwendete Chemikalien oder Stoffe in der Umgebung verursacht werden können, auszuschließen.



Abbildung 31: Versuchsaufbau

Für alle Aufschlüsse wurden je 20 ml des Säuregemisches mit der Probe in die Kolben gefüllt und weitere 10 ml in die Absorptionsgefäße. Die verwendeten Reagenzien sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Verwendete Säuren und Säuregemische

Säure/Säuregemisch	Zugabe zur Probe	Absorptionsgefäß
Königswasser	15 ml HCl + 5 ml HNO ₃	7,5 ml HCl + 2,5 ml HNO ₃
Umgekehrter Königswasser	5 ml HCl + 15 ml HNO ₃	2,5 ml HCl + 7,5 ml HNO ₃
HCl	20 ml HCl	10 ml HCl
HNO ₃	20 ml HNO ₃	10 ml HNO ₃
HCl + H ₃ PO ₄	16,7 ml HCl + 3,3 ml H ₃ PO ₄	8,3 ml HCl + 1,7 ml H ₃ PO ₄
Oxidativer Aufschluss	15 ml HNO ₃ + 2,5 ml H ₂ O ₂ + 2,5 ml HCl	7,5 ml HNO ₃ + 1,25 ml H ₂ O ₂ + 1,25 ml HCl
H ₂ SO ₄	20 ml H ₂ SO ₄	10 ml H ₂ SO ₄
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	17,1 ml H ₂ SO ₄ + 2,9 ml H ₂ O ₂	8,6 ml H ₂ SO ₄ + 1,4 ml H ₂ O ₂
HCl + H ₂ SO ₄	17,1 ml HCl + 2,9 ml H ₂ SO ₄	8,6 ml HCl + 1,4 ml H ₂ SO ₄

3.2.2 Mikrowellenaufschluss

Für den Totalaufschluss wurde die ÖNORM EN 13656 [31] herangezogen. Der Aufschluss wurde geschlossen in Teflongefäßen in der Mikrowelle durchgeführt (siehe Abbildung 32), da Glas nicht gegen Flusssäure beständig ist. Es wurden je 0,2 g der Probe, zusammengesetzt aus den Reinsubstanzen, in die Aufschlussgefäße eingewogen mit 6 ml HCl, 2 ml HNO₃ und 2 ml HF versetzt. Die Proben wurden ca. 2 h bei 200 °C aufgeschlossen und danach mit 22 ml H₃BO₃ (Borsäure) versetzt. H₃BO₃ dient zur Komplexbildung des Fluors aus HF. Die Proben kamen schließlich erneut für 40 min in die Mikrowelle, wurden dann abfiltriert und in 50 ml Kolben überführt.

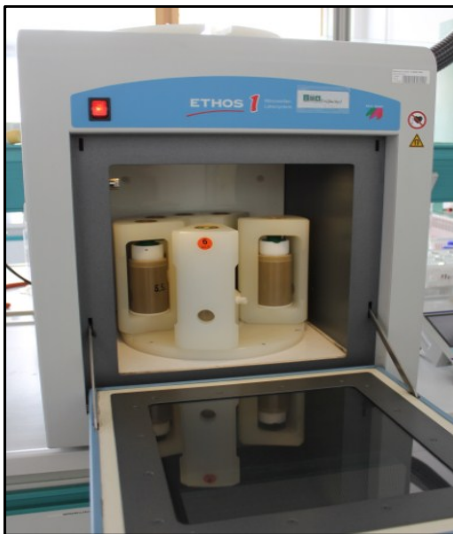


Abbildung 32: Teflongefäße in der Mikrowelle

3.2.3 Aufschlüsse der Reinsubstanzen

Da kein Referenzmaterial für die zu untersuchende Kathode vorlag wurden alle Aufschlüsse zunächst mit pulverigen Reinsubstanzen durchgeführt, um die Aufschlussleistung der einzelnen Säuren und Säuregemische zu ermitteln. Dazu wurden Li₂CO₃, Mn₃O₄, NiO und CoCO₃ in einem passenden Mengenverhältnis eingewogen, aufgeschlossen und anschließend mit dem AAS gemessen. Die gemessenen Werte wurden mit den eingewogenen Werten verglichen und so die Wiederfindungsrate ermittelt. Die Versuche wurden jeweils mit und ohne Zusatz einer Aluminiumfolie durchgeführt, um etwaige Störungen durch das Aluminium erkennen zu können.

Um aus den Reinsubstanzen stöchiometrisch richtig LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ zu erhalten, mussten zu Beginn die dafür benötigten Einwaagen berechnet werden. Die Gesamteinwaage sollte ein Gramm betragen. Die Formel ist für Li₂CO₃ dargestellt, die Anteile an Mn₃O₄, NiO und CoCO₃ wurden analog berechnet:

$$m_{Li} = \frac{1 \text{ g}}{\sum MM_{LiMn_{0,33}Co_{0,33}Ni_{0,33}O_2}} * \nu * MM_{Li_2CO_3} \quad (3)$$

m Masse [g]

MM Molmasse [g/mol]

ν Stöchiometrischer Koeffizient

$\sum MM$ Summe der aus den Reinsubstanzen errechneten Molmasse für $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$

3.2.4 Aufschlüsse des Kathodenmaterials

Anhand der Daten aus den Vorversuchen wurden die 5 geeignetsten Aufschlüsse auf das Kathodenmaterial angewandt.

Für die Aufschlüsse wurde zunächst die unbehandelte Kathode herangezogen. Sie wurde mit der Schere zerkleinert. Das Material ließ sich gut schneiden und zerbröckelte nicht. Auch fanden sich auf der Schere keine Rückstände der Kathode, also kann davon ausgegangen werden, dass dadurch keine Verluste an Material entstanden sind. Abbildung 33 zeigt die zerkleinerte Kathode. Es wurde jeweils ca. 1 g des Materials eingewogen. Die Verdünnungen wurden wie in Kapitel 3.3.3 hergestellt, für Aluminium musste eine Verdünnung von 1:40 gewählt werden.



Abbildung 33: Zerkleinerte Kathode

Die Aufschlüsse mit dem unbehandelten Originalmaterial brachten keine befriedigenden Ergebnisse, da jeweils Filtrerrückstände zurückblieben und die Wiederfindungsraten im Vergleich zum Reinmaterial gering waren (vgl. Kapitel 4.2.2). Zur Abrundung der Versuche wurde ein Aufschluss mit Königswasser mit getrocknetem Material durchgeführt, um zu untersuchen, ob die Kathode komplett wasserfrei anders reagiert.

3.2.5 Aufschlüsse mit geglühtem Kathodenmaterial

Da bei den Aufschlüssen mit dem unbehandelten Kathodenmaterial Filtrerrückstände entstanden und somit nicht das gesamte Material mittels Aufschluss in Lösung gebracht werden konnte, wurden die Aufschlüsse mit geglühtem Material durchgeführt. Da sich durch das Glühen der Proben nur der organische Anteil wie Klebstoff oder Kohlenstoff verflüchtigt, der anorganische Anteil mit den Metallen jedoch zurück bleibt, wurde so das Problem der Filtrerrückstände gelöst und das eingewogene Material enthielt nur mehr die Metalle, wodurch auch der Glühverlust nicht mehr einberechnet werden musste. Der Nachteil dieser Methode bestand allerdings darin, dass das gesamte Material eines Gefäßes nach dem Glühen eingewogen werden musste, um keine Verluste durch eine ungleichmäßige Verteilung von Beschichtung und Aluminium und den daraus resultierenden falschen Soll-Wert zu erhalten. Somit konnte nicht für alle Aufschlüsse dieselbe Probenmenge eingewogen werden.

3.3 Durchführung der Messungen am AAS

3.3.1 Validierung

Die AAS ist ein Relativverfahren, daher müssen für die Arbeit an diesem Gerät normgerechte Arbeitsbereiche festgelegt werden. Für die zu bestimmenden Elemente Li, Mn, Ni, Co und Al erfolgte dies mit ValiData[®]. Um normgerecht arbeiten zu können, müssen Kriterien wie die gemessenen Varianzen, Linearität, Kalibrierfunktion, die Überprüfung der linearen Regression und auf Extremwerte innerhalb des Arbeitsbereiches.

Für sämtliche Messungen wurde das Standard-Kalibrierverfahren (siehe Kapitel 2.4.1) angewandt. Die verwendeten Standards für das jeweilige Element sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Verwendete Standardkalibrierlösungen

Standard	Lithium	Mangan	Kobalt	Nickel	Aluminium
Standard 1	1,0 mg/L	0,5 mg/L	0,5 mg/L	0,5 mg/L	25 mg/L
Standard 2	2,0 mg/L	1,0 mg/L	1,0 mg/L	1,0 mg/L	30 mg/L
Standard 3	3,0 mg/L	2,0 mg/L	2,0 mg/L	2,0 mg/L	40 mg/L
Standard 4	4,0 mg/L	3,0 mg/L	3,0 mg/L	3,0 mg/L	50 mg/L
Standard 5	5,0 mg/L	4,0 mg/L	4,0 mg/L	4,0 mg/L	60 mg/L
Standard 6	-	-	-	5 mg/L	
Überprüfungsstandard	2,5 mg/L	2,5 mg/L	2,5 mg/L	2,5 mg/L	45 mg/L

Die Überprüfungsstandards wurden jeweils nach 6 gemessenen Probenlösungen gemessen. Falls der Wert des Überprüfungsstandards zu stark von seiner eigentlichen Konzentration abwich, wurde die Messung abgebrochen und neu kalibriert.

3.3.2 Flammenbedingungen und Wellenlänge

Je nach Element eignen sich unterschiedliche Flammenbedingungen. Die Flammenbedingungen ergeben sich aus dem Oxidans-Brennstoff-Verhältnis. Oxidierende Flammen haben einen Überschuss des Oxidans und sind brennstoffarm, während reduzierende Flammen reich an Brennstoff sind und weniger vom Oxidans enthalten. Bei einer stöchiometrischen Flamme ist das Verhältnis der beiden ideal, es liegt weder ein Überschuss an Oxidans noch an Brennstoff vor. Normalerweise wird die Luft-Acetylen-Flamme stöchiometrisch bzw. schwach oxidierend betrieben, die reduzierende Flamme wird zur Bestimmung von Elementen eingesetzt, die eine recht hohe Affinität zu Sauerstoff besitzen. Die Lachgas-Acetylen-Flamme hingegen wird normalerweise leicht reduzierend betrieben. Sie wird für Elemente herangezogen, die sehr schwer dissoziierbare, stabile Oxide bilden, wie z.B. Aluminium. [22]

Für die Ermittlung der geeigneten Flammenbedingungen wurde einerseits DIN-Normen herangezogen (DIN 38406-33 [32], DIN 38406-24 [33], DIN 38406-11 [34] und EN ISO 12020 [35]), andererseits auch Versuche mit unterschiedlichen Flammenbedingungen durchgeführt. In Tabelle 6 sind die optimalen Flammenbedingungen für die jeweiligen Elemente zusammengefasst. Der Absorptionsverlauf über den Konzentrationsbereich in mg/L für die unterschiedlichen Flammenbedingungen ist am Beispiel Mangan in den Abbildungen 33 – 36 dargestellt. Die Absorptionsfunktion folgt einer Polynomfunktion 2. Grades.

Tabelle 6: Flammenbedingungen für die zu untersuchenden Elemente

Element	Flammenbedingung	Flussrate Brennstoff	Flussrate Oxidans
Kobalt	Oxidierende Luft-Acetylen-Flamme	1,15 L/min	10,0 L/min
Mangan	Stöchiometrische Luft-Acetylen-Flamme	2,97 L/min	19,4 L/min
Nickel	Oxidierende Luft-Acetylen-Flamme	2,00 L/min	17,4 L/min
Lithium	Oxidierende Luft-Acetylen-Flamme	2,44 L/min	19,4 L/min
Aluminium	Reduzierende Lachgas-Acetylen-Flamme	5,00 L/min	12 L/min

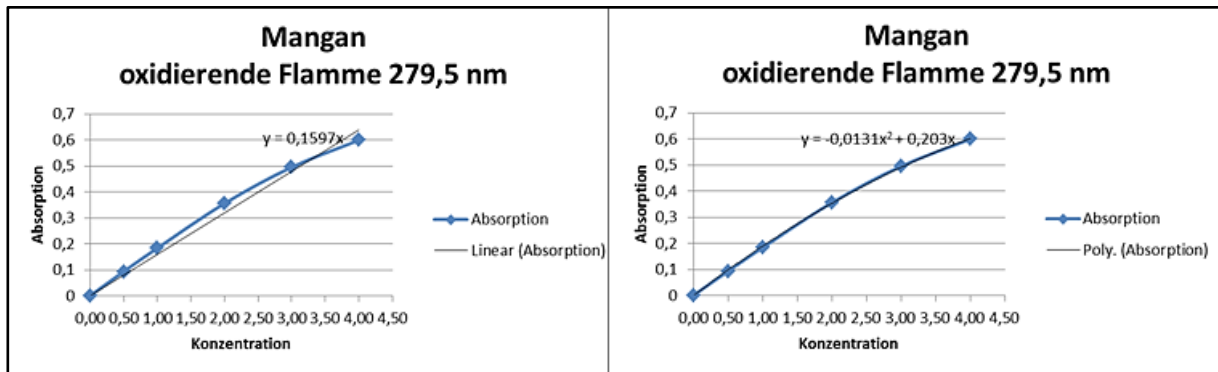


Abbildung 34: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei oxidativen Flammenbedingungen

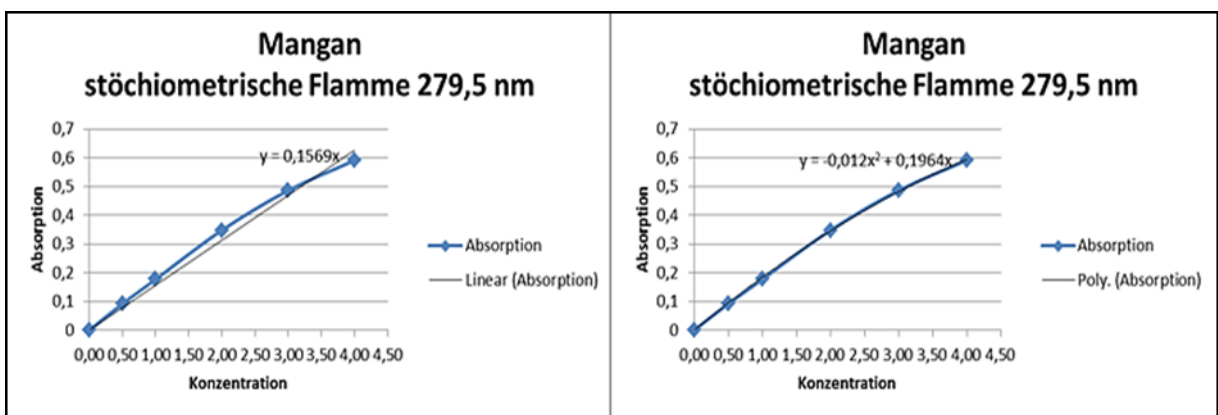


Abbildung 35: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei stöchiometrischen Flammenbedingungen

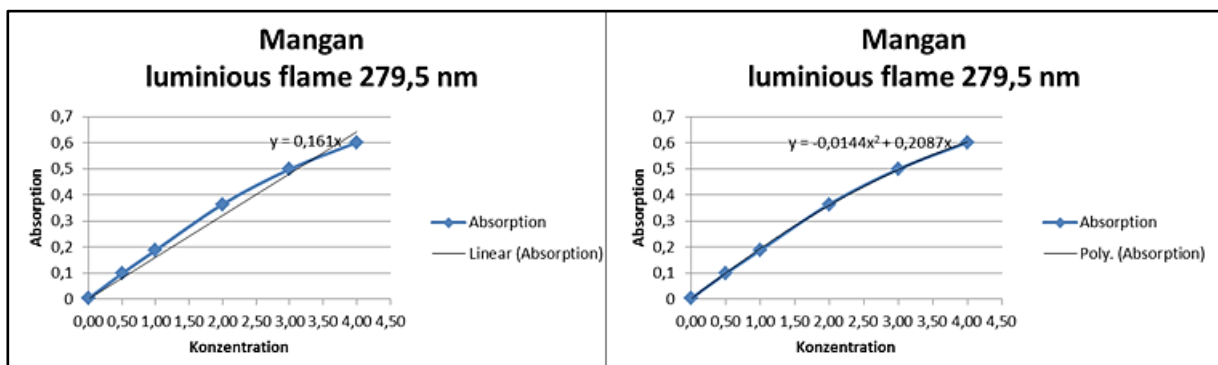


Abbildung 36: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei „leuchtenden“ Flammenbedingungen

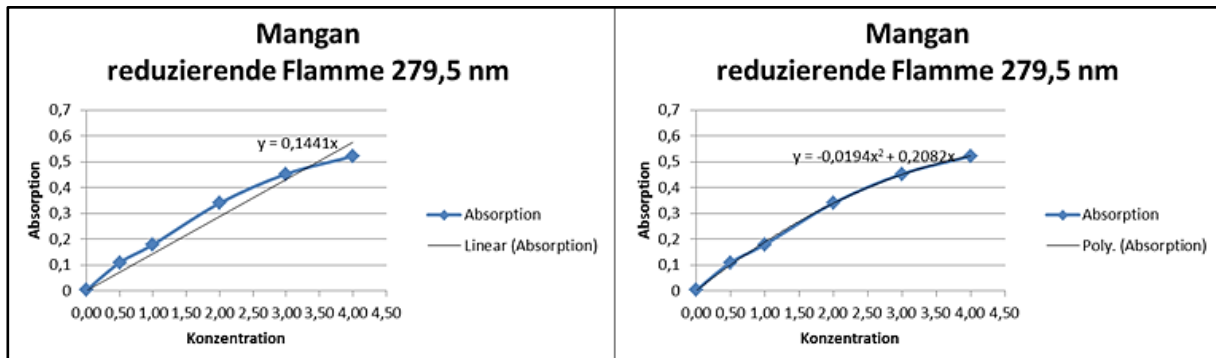


Abbildung 37: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei reduzierenden Flammenbedingungen

Die Atomspektren sind für jedes Element spezifisch. Je nach möglichem Übergang von Elektronen auf die verschiedenen Energieniveaus wird charakteristische Strahlung ausgesandt. Die absorbierende Energie wird vom angeregten Atom auf der gleichen Wellenlänge wieder abgestrahlt. Für jedes Element kommen dabei mehrere Wellenlängen in Frage. Um zu ermitteln, welche Wellenlänge die besten Ergebnisse liefert, wurden Standards auf verschiedenen Wellenlängen gemessen und miteinander verglichen. Die daraufhin ausgewählten Wellenlängen für jedes Element sind in Tabelle 7 dargestellt. Der Absorptionsverlauf über den Konzentrationsbereich für unterschiedliche Wellenlängen ist am Beispiel Mangan in den Abbildungen 37 – 39 dargestellt. Die Absorptionsfunktion folgt einer Polynomfunktion 2. Grades.

Tabelle 7: Verwendete Wellenlängen für die zu untersuchenden Elemente

Element	Wellenlänge [nm]
Kobalt	240,7
Mangan	279,5
Nickel	232,0
Lithium	670,8
Aluminium	396,2

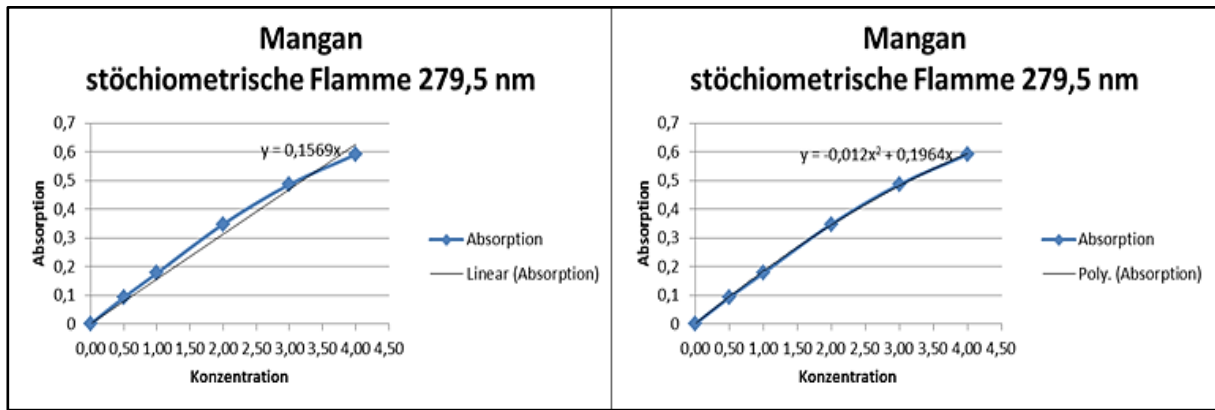


Abbildung 38: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei einer Wellenlänge von 279,5 nm

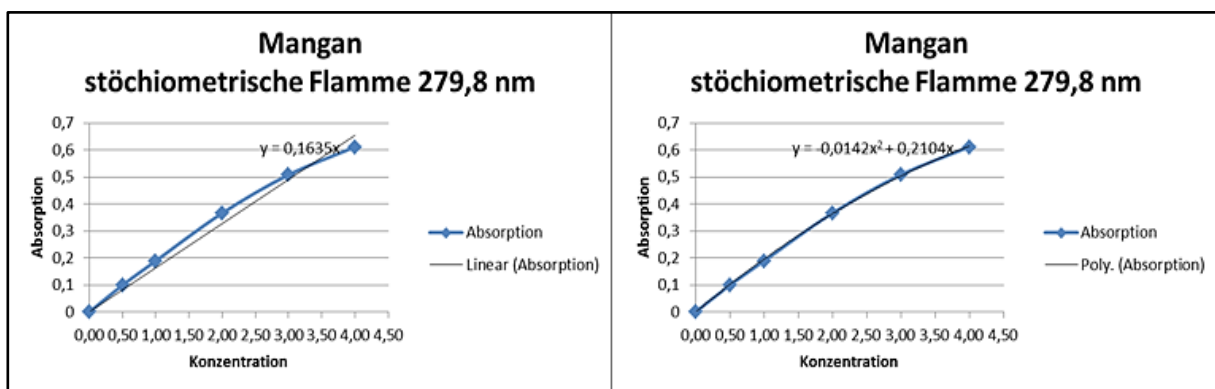


Abbildung 39: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei einer Wellenlänge von 279,8 nm

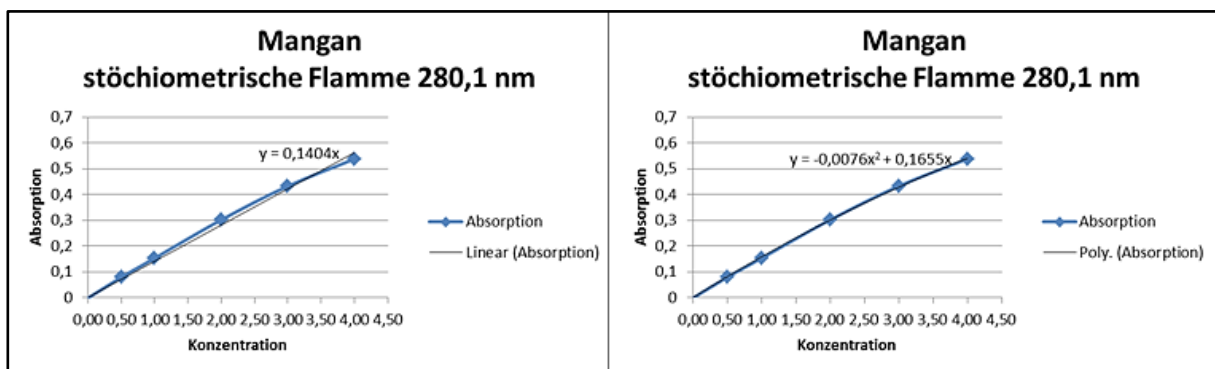


Abbildung 40: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei einer Wellenlänge von 280,1 nm

3.3.3 Verdünnung

Da die AAS die einzelnen Elemente nur in einem bestimmten Arbeitsbereich normgerecht messen kann (siehe Tabelle 5), mussten die Aufschlussproben passend verdünnt werden. Der Verdünnungsfaktor ist abhängig von der vermuteten Konzentration des Elementes in der Aufschlusslösung. Die zu erwartenden Konzentrationen an Li, Mn, Co, Ni und Al wurden anhand der Einwaage und der Massenbilanz ermittelt (siehe Gleichung 4). Abbildung 41 zeigt die Aufschlusslösungen vor der Verdünnung, die rosa Färbung kommt von der hohen Konzentration an Kobalt.

$$c = \frac{m_{Lsg} * EW}{V} * f \quad (4)$$

c Konzentration [mg/L]

EW Einwaage des Kathodenmaterials

m_{Lsg} Masse der Lösung [mg]

V Volumen [l]

f Verdünnungsfaktor

Für Lithium ergab sich eine notwendige Verdünnung von 1:200, für Aluminium je nach Aufschluss 1:40 oder 1:50. Mn, Ni und Co mussten 1:1000 verdünnt werden. Diese wurde erreicht, indem zunächst 1 ml der Probe entnommen, in einen 100 ml Kolben überführt und bis zur Markierung mit angesäuertem, destilliertem Wasser aufgefüllt wurde. Anschließend wurde aus dieser Verdünnung erneut 1 ml entnommen, in einen 10 ml Kolben überführt und bis zur Markierung aufgefüllt. Für die Verdünnung von Aluminium (1:50) wurde 1 ml der Probe entnommen, in einen 50 ml Kolben überführt und wiederum bis zur Markierung aufgefüllt. Die Verdünnung von Lithium (1:200) wurde erreicht, indem 0,5 ml der Probe auf 100 ml aufgefüllt wurden.



Abbildung 41: Aufschlusslösungen vor der Verdünnung

3.4 Berechnung der Wiederfindungsrate

Für die Berechnung der Wiederfindungsraten wurde die Masseverteilung zwischen Beschichtung und Aluminium herangezogen. Auch die Trockensubstanz und der Glühverlust wurden einberechnet. Anhand der Einwaage wurden über diese Verteilung die theoretischen Gehalte (entspricht 100 %) an den einzelnen Metallen berechnet, auf mg/L bezogen und mit den durch die Messung erhaltenen Werten verglichen.

Für die geglühten Proben hingegen konnten die Trockensubstanz sowie der Glühverlust vernachlässigt werden, es wurde davon ausgegangen, dass sämtlicher organischer Anteil durch das Glühen verflüchtigt wurde.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Versuche aus dem experimentellen Teil sind in diesem Teil der Masterarbeit tabellarisch und graphisch dargestellt und interpretiert.

4.1 Charakterisierung des Kathodenmaterials

4.1.1 Trockenrückstand

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Trockenrückstandsbestimmung (vgl. 3.1.1) dargestellt. Um einen möglichst aussagekräftigen Mittelwert zu erhalten wurden 12 Einzelproben bestimmt. Der Wassergehalt beträgt, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, unter 1 %.

Tabelle 8: Ergebnisse des Trockenrückstands

ID	Trockenmasse [%]	Wassergehalt [%]
1	98,92	1,08
2	99,12	0,88
3	98,87	1,13
4	98,51	1,49
5	99,20	0,80
6	99,22	0,78
7	99,32	0,68
8	99,06	0,94
9	98,56	1,44
10	99,17	0,83
11	99,23	0,77
12	99,22	0,78
Mittelwert	99,03 ± 0,27	0,97 ± 0,27

4.1.2 Glühverlust

Die erhaltenen Werte der Glühverlustbestimmung (siehe 3.1.2) sind in Tabelle 9 dargestellt. Wie auch beim Trockenrückstand wurden 12 Einzelproben für einen möglichst aussagekräftigen Mittelwert herangezogen.

Der Anteil an organischer Substanz der Probe liegt bei 10,72 %.

Tabelle 9: Ergebnisse des Glühverlusts

ID	Glühverlust [%]	Glührückstand [%]
1	11,67	88,33
2	11,01	88,99
3	11,88	88,12
4	12,28	87,72
5	9,15	90,85
6	8,97	91,03
7	10,71	89,29
8	10,54	89,46
9	12,29	87,71
10	9,22	90,78
11	11,13	88,87
12	9,83	90,17
Mittelwert	10,72 ± 1,21	89,28 ± 1,21

4.1.3 Masseverteilung

Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse der Versuche zur Masseverteilung im Vergleich. Alle 3 Versuche lieferte annähernd die gleiche Masseverteilung. Sie unterscheiden sich jedoch in ihrer Standardabweichung. Die Ergebnisse der jeweiligen Versuche sind in den Tabellen 10, 11 und 12 dargestellt.

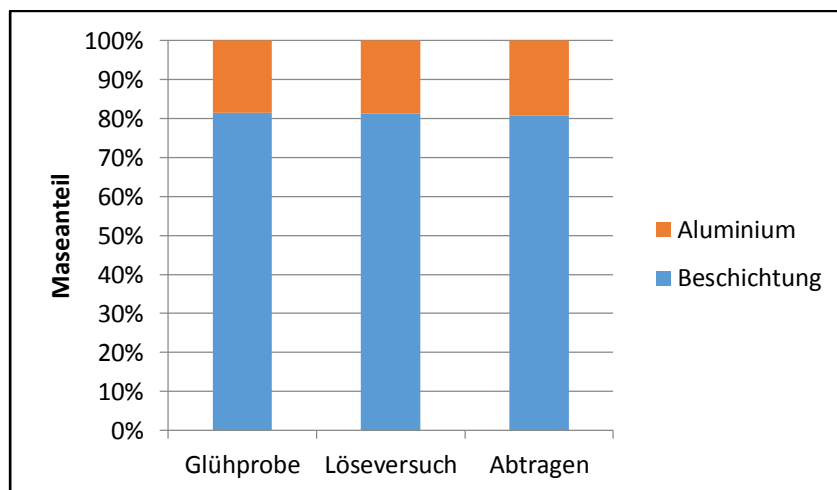


Abbildung 42: Vergleich der Ergebnisse der Masseverteilung

Tabelle 10: Ergebnisse der Masseverteilung anhand des Abtrag-Versuchs

ID	Beschichtung [%]	Aluminium [%]
1	76,95	23,05
2	78,57	21,43
3	77,11	22,89
4	84,39	15,61
Mittelwert	80,75 ± 5,15	19,25 ± 5,15

Trotz des eigentlich zu erwartenden großen Fehlers durch das unregelmäßige Abtragen der Beschichtung liegt der Mittelwert des Beschichtungsanteils annähernd im Bereich der des mittels Löseversuch und mittels Glühverlust ermittelten Wertes. Die Standardabweichung ist jedoch viel größer als bei den beiden anderen durchgeführten Versuchen.

Tabelle 11: Ergebnisse der Masseverteilung anhand des Löseversuchs

ID	Beschichtung [%]	Aluminium [%]
1	83,27	16,73
2	80,66	19,34
3	82,35	17,65
4	79,64	20,36
5	80,93	19,07
Mittelwert	81,37 ± 1,43	18,63 ± 1,43

Der Mittelwert des mittels Löseversuch erhaltenen Beschichtungsanteils liegt im Bereich des jener Werte des Abtrag-Versuchs, die Standardabweichung ist jedoch deutlich geringer.

Tabelle 12: Ergebnisse der Masseverteilung anhand des Glühversuches

ID	Beschichtung [%]	Aluminium [%]
1	81,27	18,73
2	81,53	18,47
3	81,42	18,58
4	81,60	18,40
Mittelwert	81,45 ± 0,14	18,55 ± 0,14

Dieser Versuch mittels Glühen und anschließendem Entfernen der Beschichtung liefert bei den Ergebnissen der Masseverteilung die geringste Standardabweichung. Der Mittelwert liegt im Bereich der beiden anderen Versuche. Für die Berechnung der Beschichtungszusammensetzung wurde mit dieser Masseverteilung gerechnet, da die geringste Standardabweichung aufweist.

Die Zusammensetzung der getrockneten Kathode ist in Abbildung 43 dargestellt.

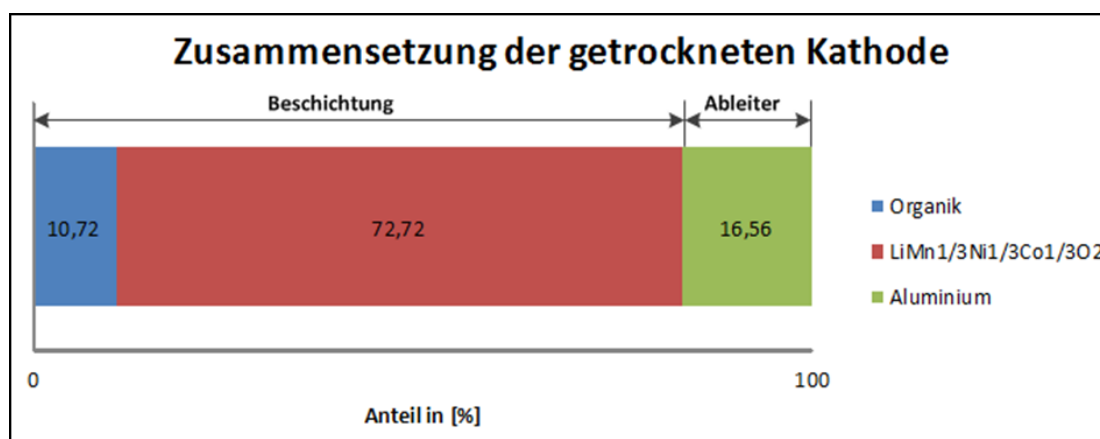


Abbildung 43: Zusammensetzung der getrockneten Kathode

4.1.4 Berechnung der Wiederfindungsraten

Um die Wiederfindungsraten berechnen zu können, wurden die theoretischen Metallgehalte im Kathodenmaterial herangezogen. Berücksichtigt wurden dabei sowohl der Trockenrückstand und der Glühverlust und die stöchiometrische Zusammensetzung von $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Um aus der Einwaage den Sollwert zu berechnen, wurden die prozentuellen Gehalte der einzelnen Metalle im Beschichtungsmaterial berechnet. Diese sind in Tabelle 13 dargestellt. Das Beschichtungsmaterial selbst hat dabei einen Anteil von 81,45 % an der Einwaage. Für den Sollwert von Aluminium wurden 18,55 % der gesamten Einwaage berechnet.

Tabelle 13: Prozentueller Anteil der Metalle an $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Metall	Li [Gew.%]	Mn [Gew.%]	Ni [Gew.%]	Co [Gew.%]
Anteil in $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.	7,2 %	18,98 %	20,28 %	20,37 %

4.2 Ergebnisse der Aufschlüsse

4.2.1 Aufschlüsse mit Reinmaterial

In der folgenden Tabelle (Tabelle 14) sind die einzelnen Aufschlüsse und die Ergebnisse aus der Messung mit dem AAS dargestellt. Die Aufschlüsse wurden jeweils mit und ohne Aluminiumfolie durchgeführt, um zu erkennen, ob Aluminium Einfluss auf die Messergebnisse hat.

Tabelle 14: Wiederfindungsraten der Metalle bei unterschiedlichen Aufschlüssen

Aufschluss	Metall	Zugabe an Aluminium	Wiederfindungsrate [%]
Königswasser (KÖWA)	Li	ja	92,5 ± 3,2
	Li	nein	94,0 ± 0,4
	Mn	ja	90,9 ± 9,1
	Mn	nein	91,6 ± 3,6
	Co	ja	96,7 ± 10,7
	Co	nein	99,6 ± 4,3
	Ni	ja	86,7 ± 9,4
	Ni	nein	85,1 ± 3,4
Umgekehrter Königswasser (um. KÖWA)	Li	ja	92,6 ± 2,7
	Li	nein	94,9 ± 2,3
	Mn	ja	94,0 ± 1,9
	Mn	nein	94,3 ± 1,6
	Co	ja	104,1 ± 4,7
	Co	nein	103,4 ± 1,8
	Ni	ja	92,5 ± 0,4
	Ni	nein	88,0 ± 1,6
HCl	Li	ja	94,9 ± 2,3
	Li	nein	91,4 ± 1,6
	Mn	ja	92,2 ± 1,4
	Mn	nein	94,6 ± 0,2
	Co	ja	98,7 ± 1,0
	Co	nein	100,7 ± 1,5
	Ni	ja	88,7 ± 1,3
	Ni	nein	88,5 ± 0,7
HNO ₃	Li	nein	93,9 ± 0,7
	Mn	nein	4,0 ± 0,7 *
	Co	nein	102,1 ± 1,3
	Ni	nein	90,7 ± 1,5

Fortsetzung auf der nächsten Seite

*im Kolben fand sich nicht aufgeschlossener Rückstand, daher die geringe Wiederfindung an Mangan

HCl + H ₃ PO ₄	Li	ja	94,6 ± 0,4
	Li	nein	94,6 ± 1,2
	Mn	ja	91,4 ± 4,6
	Mn	nein	94,2 ± 2,3
	Co	ja	97,0 ± 4,1
	Co	nein	100,3 ± 3,5
	Ni	ja	85,8 ± 3,9
	Ni	nein	89,0 ± 2,7
Oxidativer Aufschluss (OXI)	Li	ja	94,6 ± 0,9
	Li	nein	90,5 ± 3,3
	Mn	ja	97,1 ± 2,5
	Mn	nein	83,5 ± 10,0
	Co	ja	105,7 ± 2,7
	Co	nein	101,4 ± 4,0
	Ni	ja	91,5 ± 2,1
	Ni	nein	87,8 ± 3,3
H ₂ SO ₄	Li	ja	36,7 ± 1,7 **
	Li	nein	36,0 ± 1,3 **
	Mn	ja	37,1 ± 2,1 **
	Mn	nein	37,0 ± 0,1 **
	Co	ja	38,3 ± 2,3 **
	Co	nein	41,1 ± 1,2 **
	Ni	ja	34,6 ± 2,2 **
	Ni	nein	34,8 ± 2,4 **
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	Li	ja	38,2 ± 0,1 **
	Li	nein	38,5 ± 0,9 **
	Mn	ja	39,2 ± 0,5 **
	Mn	nein	37,2 ± 0,5 **
	Co	ja	39,6 ± 1,0 **
	Co	nein	38,3 ± 2,3 **
	Ni	ja	33,6 ± 1,7 **
	Ni	nein	34,3 ± 1,3 **
HCl + H ₂ SO ₄	Li	ja	93,1 ± 6,3
	Li	nein	93,5 ± 2,0
	Mn	ja	100,1 ± 8,6
	Mn	nein	97,8 ± 3,3
	Co	ja	102,1 ± 7,6
	Co	nein	103,6 ± 3,8
	Ni	ja	84,5 ± 4,1
	Ni	nein	85,2 ± 1,8
Fortsetzung auf der nächsten Seite			

**Im Kolben fand sich nicht aufgeschlossener Rückstand, daher die geringen Wiederfindungsraten der Metalle

Totalaufschluss	Li	ja	103,9 ± 2,8
	Li	nein	111,2 ± 2,2
	Mn	ja	98,0 ± 7,8
	Mn	nein	99,9 ± 7,6
	Co	ja	136,0 ± 11,0
	Co	nein	131,9 ± 5,3
	Ni	ja	86,4 ± 5,6
	Ni	nein	88,0 ± 4,2

Die Tabelle zeigt, dass es nicht einen geeigneten Aufschluss für die Metalle gibt, sondern dass je nach Metall mehrere Aufschlüsse die besten Ergebnisse zeigen. H₂SO₄ und H₂SO₄ mit H₂O₂ eignen sich für keines der Metalle. Gute Wiederfindungsraten für Kobalt zeigen sich mit HCl, HCl und H₂SO₄ und dem oxidativen Aufschluss (OXI). Für Mangan scheinen sich HCl, HCl und H₂SO₄, Königswasser (KÖWA) und der oxidative Aufschluss gut zu eignen, HNO₃ dagegen gar nicht. Nickel zeigt von allen Metallen die geringsten Wiederfindungsraten, die besten erzielt man mit dem oxidativen Aufschluss, HCl und umgekehrtem Königswasser (um. KÖWA). Lithium hat bei allen Aufschlüssen (außer bei den Aufschlüssen mit H₂SO₄ und H₂SO₄ mit H₂O₂) die ungefähr gleichen Ergebnisse. Bei fast allen Aufschlüssen zeigte sich, dass die Metalle eine geringere Wiederfindungsrate haben, wenn Aluminium beigelegt wurde. Die einzelnen Aufschlussresultate sind in den Abbildungen 44-47 dargestellt. Die Aufschlüsse mit H₂SO₄ und H₂SO₄ und H₂O₂ wurden aufgrund der sehr geringen Wiederfindungsraten durch nicht vollständiges Lösen von der Darstellung ausgeschlossen.

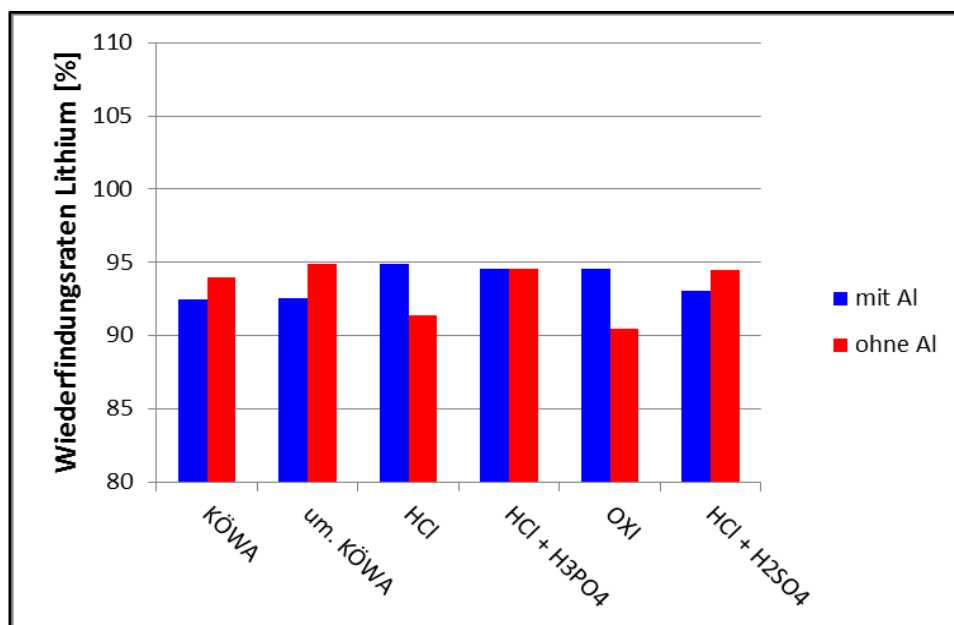


Abbildung 44: Wiederfindungsraten Lithium

Lithium zeigt bei Aufschlüssen mit Aluminium unterschiedliche Ergebnisse je nach Reagenzien. Beim Aufschluss mit Königswasser, umgekehrtem Königswasser und HCl mit H₂SO₄ ist der Gehalt an Lithium höher wenn kein Aluminium beigelegt wurde.

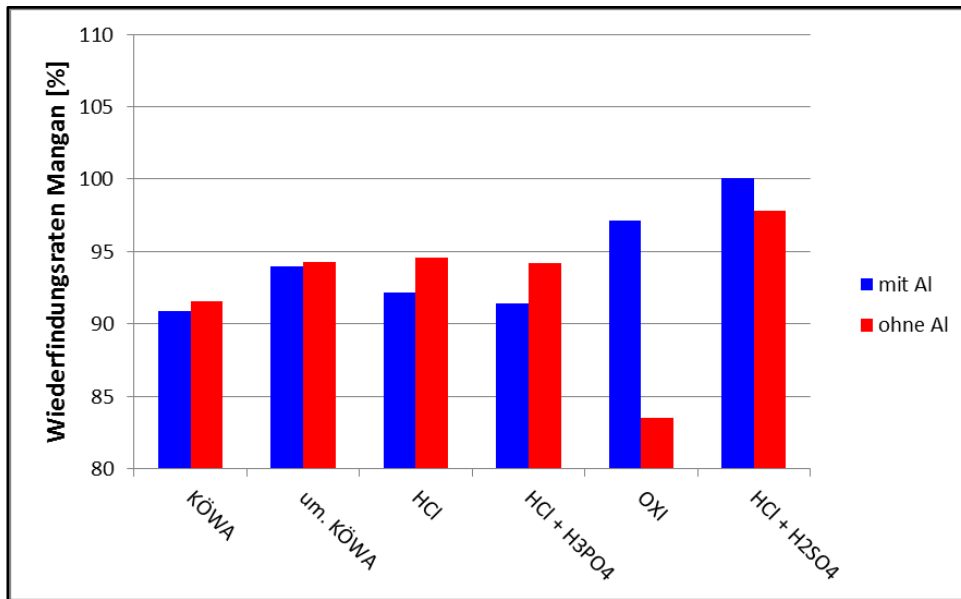


Abbildung 45: Wiederfindungsraten Mangan

Für Mangan sind die Unterschiede zwischen Proben mit und ohne Aluminium nicht sehr groß. Beim oxidativen Aufschluss zeigt das Ergebnis ohne Zugabe von Aluminium eine große Standardabweichung (vgl. Tabelle 14), der Mittelwert der Dreifachbestimmung ist vergleichsweise niedrig.

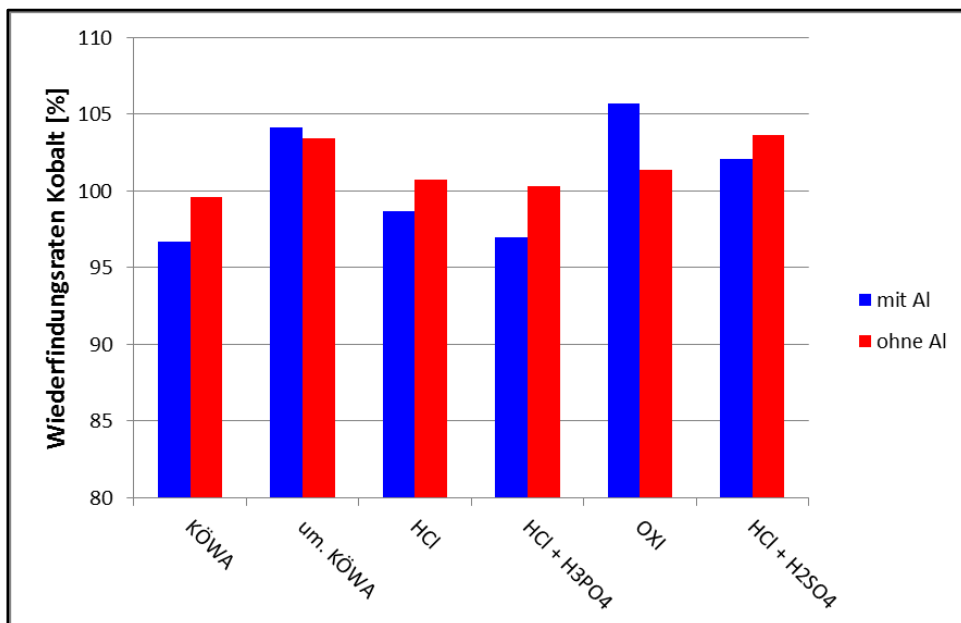


Abbildung 46: Wiederfindungsraten Kobalt

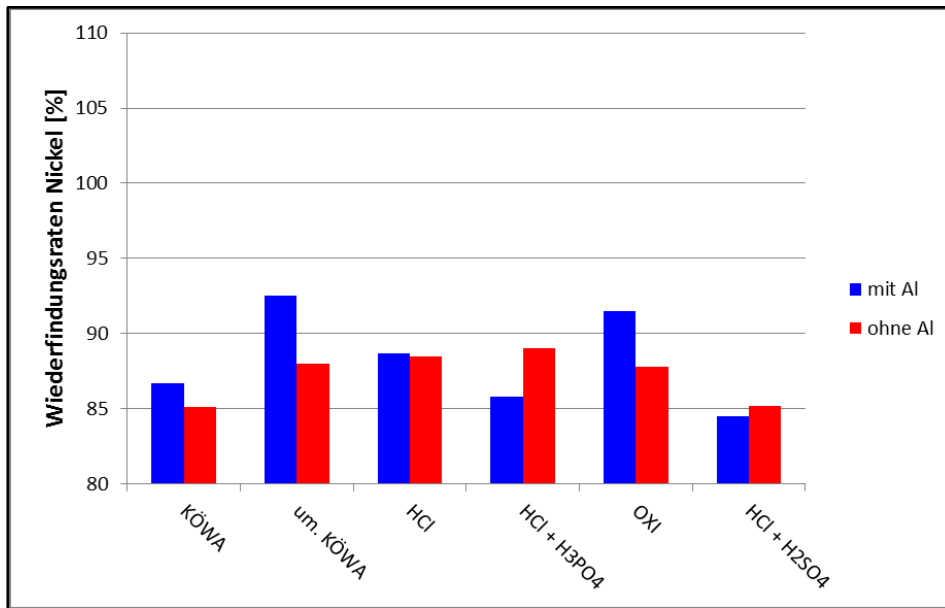


Abbildung 47: Wiederfindungsraten Nickel

Nickel zeigt für alle Metalle im Vergleich die geringsten Wiederfindungsraten und stärksten Differenzen zwischen den Proben mit und ohne Aluminium.

Anhand dieser Daten wurden für den Aufschluss des Originalmaterials schließlich 5 Säuren bzw. Säuregemische ausgewählt: Königswasser, umgekehrtes Königswasser, HCl und H₂SO₄ sowie der oxidative Aufschluss.

4.2.2 Aufschlüsse mit Kathodenmaterial

4.2.2.1 Ergebnisse des Königswasseraufschlusses

Die Ist-Konzentrationen der Metalle sowie die Wiederfindungsraten für den Aufschluss mit Königswasser sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Ergebnisse des Königswasseraufschlusses

Metall	ID	Soll-Konzentration [mg/L]	Ist-Konzentration [mg/L]	Wiederfindungsrate [%]
Lithium	1	583,9	398,2	68,2
	2	593,6	417,2	70,3
	3	581,2	412,2	70,9
Mittelwert				69,8 ± 1,4
Mangan	1	1564,7	884,0	57,4
	2	1532,1	1280,1	81,8
	3	1564,7	1279,4	83,5
Mittelwert				74,3 ± 14,6
Kobalt	1	1651,2	1260,0	76,3
	2	1678,5	1895,0	112,9
	3	1643,5	2006,0	122,1
Mittelwert				103,6 ± 24,2
Nickel	1	1644,7	910,9	55,4
	2	1671,9	1317,8	78,8
	3	1637,0	1293,8	79,0
Mittelwert				77,1 ± 13,6
Aluminium	1	1846,5	1349,2	73,1
	2	1877,0	1514,36	80,7
	3	1837,9	1459,2	79,4
Mittelwert				77,7 ± 4,1

Die Wiederfindungsraten lagen, außer bei Kobalt, niedriger als bei den Aufschlüssen mit dem Reinmaterial, die Standardabweichung war sehr groß. Das Material konnte nicht vollständig aufgeschlossen werden, es blieb ein Rückstand von ca. 8,7 % bezogen auf die Einwaage im Filter zurück. In Abbildung 48 sind die Ergebnisse der 3 Aufschlüsse dargestellt.

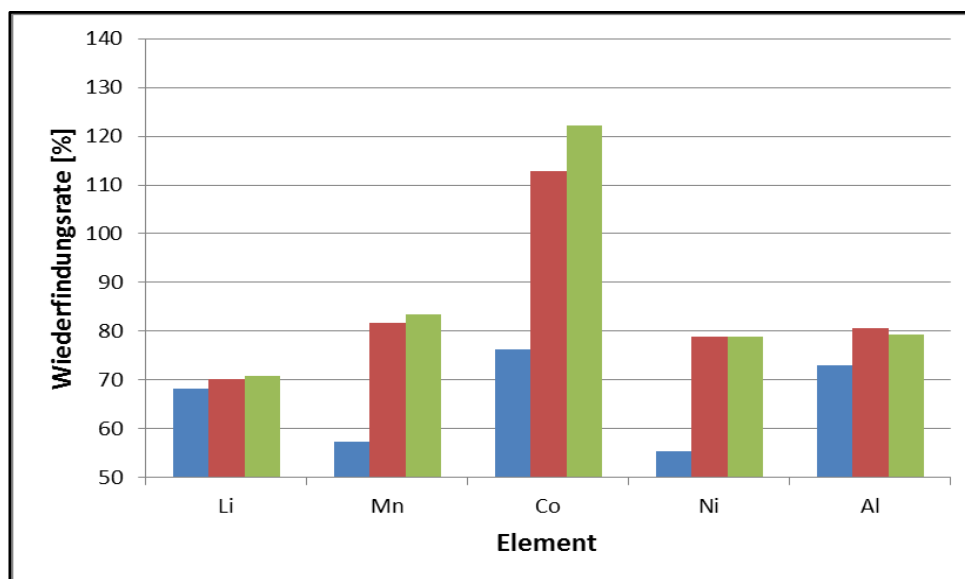


Abbildung 48: Wiederfindungsraten für den Königswasseraufschluss

4.2.2.2 Ergebnisse des umgekehrten Königswasseraufschlusses

Die Ist-Konzentrationen der Metalle sowie die Wiederfindungsraten für den Aufschluss mit umgekehrtem Königswasser sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Ergebnisse des umgekehrten Königswasseraufschlusses

Metall	ID	Soll-Konzentration [mg/L]	Ist-Konzentration [mg/L]	Wiederfindungsrate [%]
Lithium	1	594,8	465,0	78,2
	2	597,7	462,2	77,3
	3	583,2	474,6	81,4
Mittelwert				79,0 ± 2,1
Mangan	1	1567,9	1274,9	81,3
	2	1575,7	1267,9	80,5
	3	1537,3	1192,3	77,6
Mittelwert				79,8 ± 2,0
Kobalt	1	1681,9	1884,0	112,0
	2	1690,3	1937,0	114,6
	3	1649,1	1721,0	104,4
Mittelwert				110,3 ± 5,3
Nickel	1	1675,3	221,8	13,2
	2	1683,6	1313,1	78,0
	3	1642,6	1197,5	72,9
Mittelwert				54,7 ± 36,0
Aluminium	1	1880,9	1528,2	81,2
	2	1890,2	1477,4	78,2
	3	1844,1	1530,6	83,0
Mittelwert				80,8 ± 2,5

Hier zeigt sich das gleiche Problem wie beim Aufschluss mit Königswasser. Die Wiederfindungsraten sind außer bei Kobalt gering, Kobalt zeigt dafür erhöhte Wiederfindungsraten. Die Wiederfindungsraten von Mangan, Lithium und Aluminium liegen ungefähr im selben Bereich. Die Standardabweichung der Ergebnisse für Nickel ist groß. Der Filtrückstand betrug bezogen auf die Gesamtmasse der Einwaage 7,6 %. Der niedrige Gehalt an Nickel der einen Probe kann sowohl auf einen Ausreißer hindeuten als auch auf das unterschiedliche Lösungsverhalten durch das Kohlenstoffgerüst zurückzuführen sein. Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 dargestellt. Die Ergebnisse des 1. Aufschlusses konnten für Nickel nicht dargestellt werden, da die Skala der Wiederfindungsrate zur besseren Übersicht erst ab 50 % gewählt wurde.

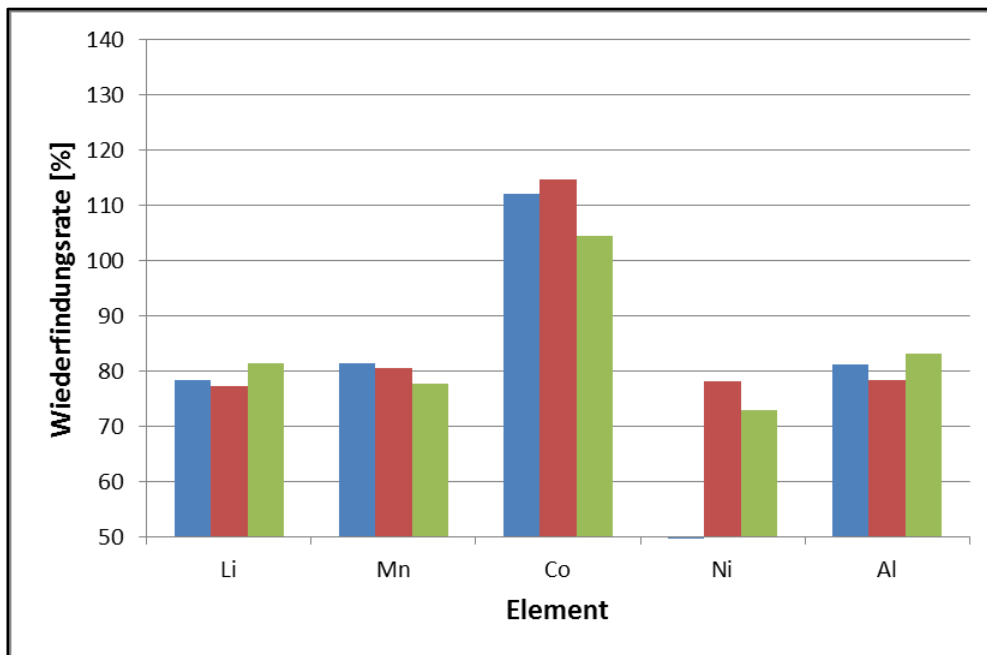


Abbildung 49: Wiederfindungsraten für den umgekehrten Königswasseraufschluss

4.2.2.3 Ergebnisse des Aufschlusses mit HCl

Die Ist-Konzentrationen der Metalle sowie die Wiederfindungsraten für den Aufschluss mit HCl sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Ergebnisse des Aufschlusses mit HCl

Metall	ID	Soll-Konzentration [mg/L]	Ist-Konzentration [mg/L]	Wiederfindungsrate [%]
Lithium	1	581,5	460,4	79,2
	2	581,3	454,2	78,1
	3	581,4	462,4	79,5
Mittelwert				78,9 ± 0,7
Mangan	1	1533,0	1206,8	78,7
	2	1532,2	1242,1	81,1
	3	1532,5	1258,1	82,1
Mittelwert				80,6 ± 1,7
Kobalt	1	1644,5	2033,0	123,6
	2	1643,6	2090,0	127,2
	3	1644,0	2032,0	123,6
Mittelwert				124,8 ± 2,0
Nickel	1	1638,0	1257,1	76,7
	2	1637,2	1272,6	77,7
	3	1637,5	1296,2	79,2
Mittelwert				77,9 ± 1,2
Aluminium	1	1839,0	1498,4	81,5
	2	1838,1	1484,9	80,8
	3	1838,4	1504,2	81,8
Mittelwert				81,4 ± 0,5

Auch beim Aufschluss mit HCl blieb Filtrerrückstand zurück, sein Anteil betrug im Schnitt 7,4 % der Gesamteinwaage. Die Standardabweichung ist bei diesem Aufschluss relativ gering, es konnten für alle 3 Aufschlüsse ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Allerdings waren die Wiederfindungsraten der Metalle, mit Ausnahme von Kobalt, wieder gering. Kobalt hingegen zeigte eine deutlich erhöhte Wiederfindungsrate. Abbildung 50 zeigt die Wiederfindungsraten der Metalle.

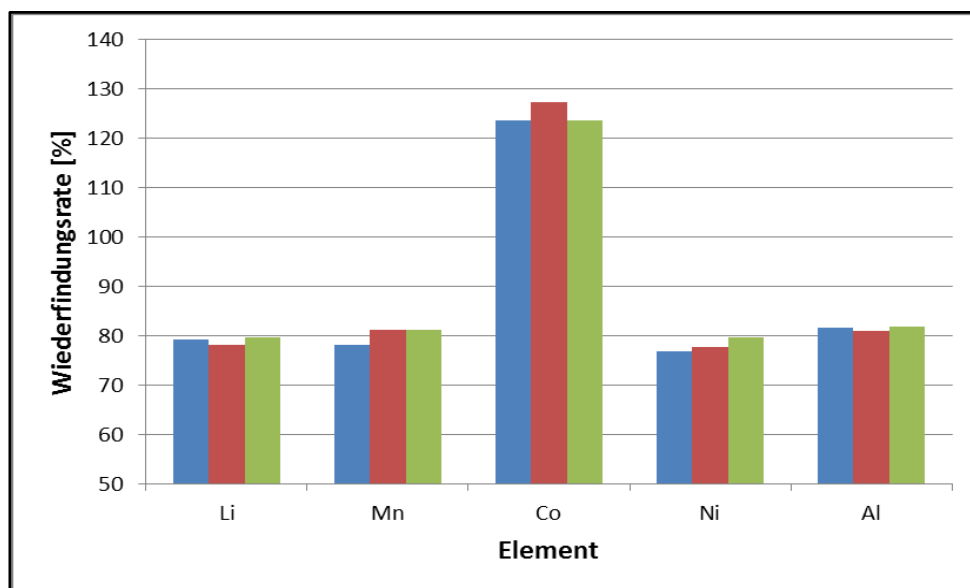


Abbildung 50: Wiederfindungsrate für den HCl-Aufschluss

4.2.2.4 Ergebnisse Aufschlusses mit HCl und H₂SO₄

Die Ist-Konzentrationen der Metalle sowie die Wiederfindungsrate für den Aufschluss mit HCl und H₂SO₄ sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Ergebnisse des Aufschlusses mit HCl und H₂SO₄

Metall	ID	Soll-Konzentration [mg/L]	Ist-Konzentration [mg/L]	Wiederfindungsrate [%]
Lithium	1	586,0	426,6	72,8
	2	582,3	393,6	67,6
	3	583,1	415,4	71,2
Mittelwert				70,5 ± 2,7
Mangan	1	1544,8	1215,7	78,7
	2	1535,0	1066,2	69,5
	3	1537,1	1147,2	74,6
Mittelwert				74,3 ± 4,6
Kobalt	1	1657,1	2237,0	135,0
	2	1646,6	1849,0	112,3
	3	1648,9	2038,0	123,6
Mittelwert				123,6 ± 11,4
Nickel	1	1650,6	1324,1	80,2
	2	1640,1	1160,7	70,8
	3	1642,4	1276,8	77,7
Mittelwert				76,2 ± 4,8
Aluminium	1	1853,1	1556,9	84,0
	2	1841,4	1322,2	71,8
	3	1844,0	1479,9	80,3
Mittelwert				78,7 ± 6,3

Die Wiederfindungsraten bei diesem Aufschluss sind, außer bei Kobalt, wiederum gering, Kobalt zeigt dafür erhöhte Wiederfindungsraten. Die Standardabweichung von den Ergebnissen für Kobalt ist groß, für die übrigen Metalle im moderaten Bereich. Der Filtrerrückstand betrug bezogen auf die Gesamtmasse der Einwaage 19,2 % und ist somit von allen Aufschlüssen der höchste. Dadurch lässt sich auch erklären, warum die Wiederfindungsraten der Metalle (außer Kobalt) noch etwas geringer sind als bei den übrigen Aufschlüssen. Die Ergebnisse der drei Aufschlüsse sind in Abbildung 51 dargestellt.

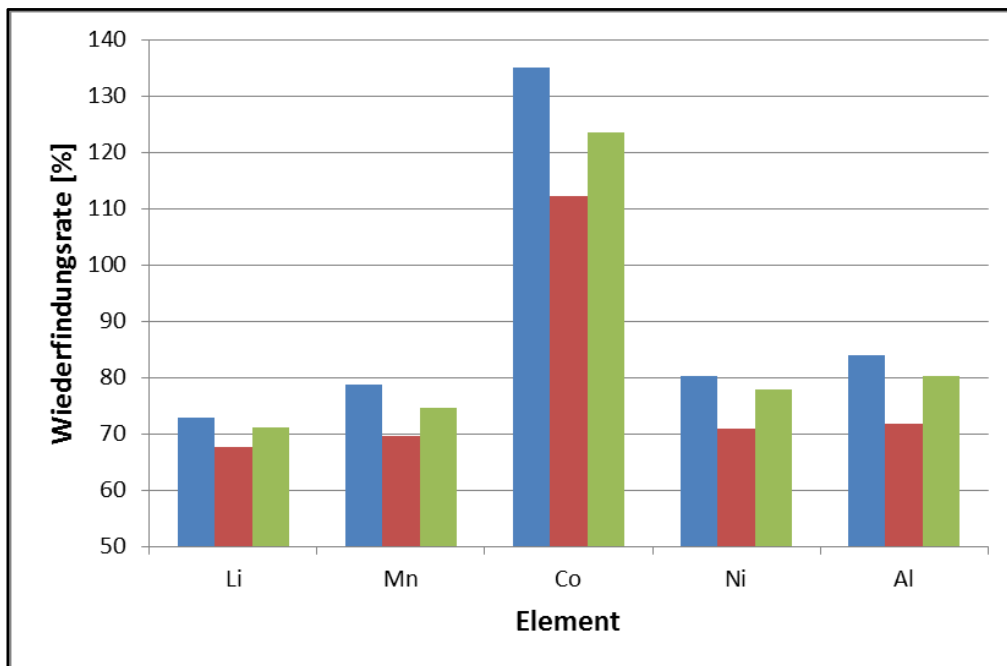


Abbildung 51: Wiederfindungsraten für Aufschluss mit HCl und H₂SO₄

4.2.2.5 Ergebnisse des oxidativen Aufschlusses

Die Ist-Konzentrationen der Metalle sowie die Wiederfindungsraten für oxidativen Aufschluss sind in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Ergebnisse des oxidativen Aufschlusses

Metall	ID	Soll-Konzentration [mg/L]	Ist-Konzentration [mg/L]	Wiederfindungsrate [%]
Lithium	1	583,7	524,0	89,8
	2	582,6	523,0	89,8
	3	583,7	516,2	88,4
Mittelwert				89,3 ± 0,8
Mangan	1	1538,7	1248,4	81,1
	2	1535,9	1271,2	82,8
	3	1538,7	1257,3	81,7
Mittelwert				81,9 ± 0,8
Kobalt	1	1650,5	2060,0	124,8
	2	1647,6	2064,0	125,3
	3	1650,5	2100,0	127,2
Mittelwert				125,8 ± 1,3
Nickel	1	1644,0	1293,9	78,7
	2	1641,1	1300,4	79,2
	3	1644,1	1306,8	79,5
Mittelwert				79,1 ± 0,4
Aluminium	1	1845,8	1448,5	78,5
	2	1842,5	1596,8	86,7
	3	1845,8	1508,7	81,7
Mittelwert				82,3 ± 4,1

Der oxidative Aufschluss zeigt die besten Wiederfindungsraten und geringsten Standardabweichungen. Trotzdem sind die Wiederfindungsraten im Vergleich zu den Aufschlüssen mit dem Reinmaterial geringer. Die Ausnahme bildet wieder Kobalt, das sehr hohe Wiederfindungsraten hat. Allerdings gab es auch beim oxidativen Aufschluss Filterrückstände, das Material konnte nicht vollständig gelöst werden. Der Filterrückstand betrug im Schnitt 11,8 % bezogen auf die Anfangsmasse. Die Standardabweichung ist (bis auf Aluminium) gering. Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 52 dargestellt.

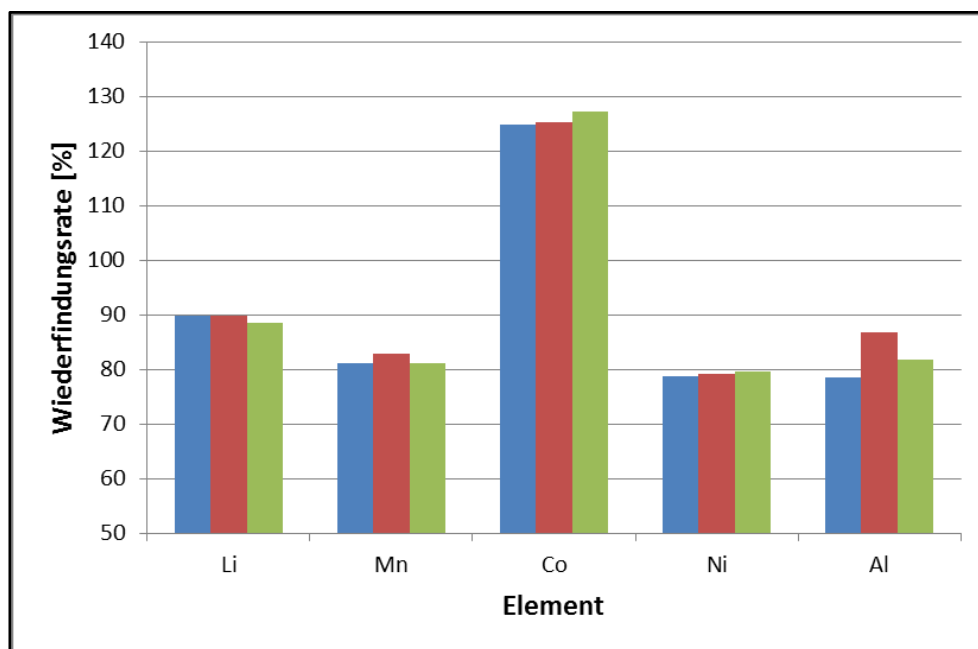


Abbildung 52: Wiederfindungsraten für den oxidativen Aufschluss

4.2.3 Aufschluss mit getrocknetem Material

Die Aufschlüsse mit dem unbehandelten Originalmaterial brachten keine befriedigenden Ergebnisse, da jeweils Filtrerrückstände zurückblieben. Zur Abrundung der Versuche wurde ein Aufschluss mit getrocknetem Material und Königswasser als Reagenz durchgeführt, um zu untersuchen, ob die Kathode komplett wasserfrei anders reagiert. In Tabelle 20 und Abbildung 53 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 20: Ergebnisse des Königswasseraufschlusses mit getrocknetem Kathodenmaterial

Metall	ID	Soll-Konzentration [mg/L]	Ist-Konzentration [mg/L]	Wiederfindungsrate [%]
Lithium	1	620,5	509,0	82,0
	2	616,3	529,4	85,9
	3	621,4	551,0	88,7
Mittelwert				85,5 ± 3,3
Mangan	1	1635,6	1502,3	91,8
	2	1624,7	1284,9	79,1
	3	1638,2	1310,2	80,0
Mittelwert				83,6 ± 7,1
Kobalt	1	1754,5	2348,0	133,8
	2	1742,8	2090,0	119,9
	3	1757,3	2000,0	113,8
Mittelwert				122,5 ± 10,3
Nickel	1	1747,6	1605,5	91,9
	2	1736,0	1372,8	79,1
	3	1750,4	1358,6	77,6
Mittelwert				82,9 ± 7,9
Aluminium	1	1962,0	1549,3	79,0
	2	1949,0	1584,0	81,3
	3	1965,2	1571,5	80,0
Mittelwert				80,1 ± 1,2

Die Ergebnisse des Aufschlusses mit getrocknetem Material zeigen nicht wesentlich höhere Wiederfindungsraten. Auch die Standardabweichung für Co und Ni sind groß. Erneut blieb Rückstand im Filter zurück, es fand also auch mit dem getrockneten Material kein vollständiger Aufschluss statt.

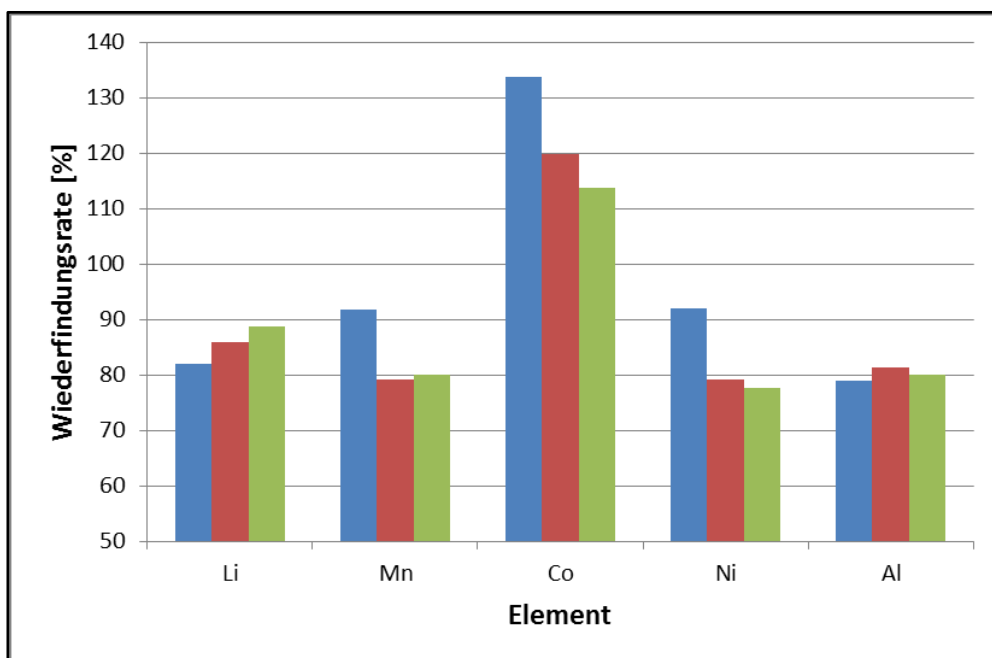


Abbildung 53: Wiederfindungsraten für den Königswasseraufschluss mit getrocknetem Material

4.2.4 Total Carbon des Filtrückstandes

Der Total Carbon Gehalt der Filtrückstände variiert je nach Aufschlussart. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Total Carbon der Filtrückstände

Rückstand	TC [%]	Standardabweichung [%]
Königswasser	63,13	1,92
Umgekehrter Königswasser	64,86	0,86
HCl	59,26	2,10
Oxidativer Aufschluss	62,91	2,12
HCl und H ₂ SO ₄	58,78	1,79

Anhand dieser Ergebnisse kann man erkennen, dass in den Filtrückständen auch nicht kohlenstoffhaltige Substanzen zurückgeblieben sein mussten, möglicherweise auch die zu bestimmenden Metalle, da die Wiederfindungsraten teilweise niedrig waren.

4.2.5 Aufschlüsse mit geglühtem Material

4.2.5.1 Ergebnisse des Aufschlusses mit Königswasser

Die Ist-Konzentrationen der Metalle sowie die Wiederfindungsraten für den Königswasseraufschluss mit geglühtem Kathodenmaterial sind in Tabelle 22 und Abbildung 54 dargestellt.

Tabelle 22: Ergebnisse des Königswasseraufschlusses mit geglühtem Kathodenmaterial

Metall	ID	Soll-Konzentration [mg/L]	Ist-Konzentration [mg/L]	Wiederfindungsrate [%]
Lithium	1	624,7	620,2	99,3
	2	729,8	723,6	99,1
	3	618,1	634,0	102,8
Mittelwert				100,3 ± 1,9
Mangan	1	1646,8	1440,8	87,5
	2	1923,9	1713,6	89,1
	3	1629,3	1459,7	89,6
Mittelwert				88,7 ± 1,1
Kobalt	1	1766,5	1557,0	88,1
	2	2063,7	1793,0	86,9
	3	1747,8	1567,0	89,7
Mittelwert				88,2 ± 1,4
Nickel	1	1759,5	1561,6	88,7
	2	2055,6	1856,7	90,3
	3	1740,9	1618,3	93,0
Mittelwert				90,7 ± 2,1
Aluminium	1	1975,5	1991,2	100,8
	2	2307,9	2262,7	98,0
	3	1954,5	1937,0	99,1
Mittelwert				99,3 ± 1,4

Die Wiederfindungsraten der Metalle sind deutlich höher als bei demselben Aufschluss mit getrocknetem Material, nur für Kobalt ist der Wert geringer. Die Ergebnisse der drei Aufschlüsse schwanken kaum, sie liegen für Mn, Ni und Co im Bereich um 90 %, für Li und Al sogar bei 100 %. Die Standardabweichung ist relativ gering. Es blieb kein Material im Filter zurück.

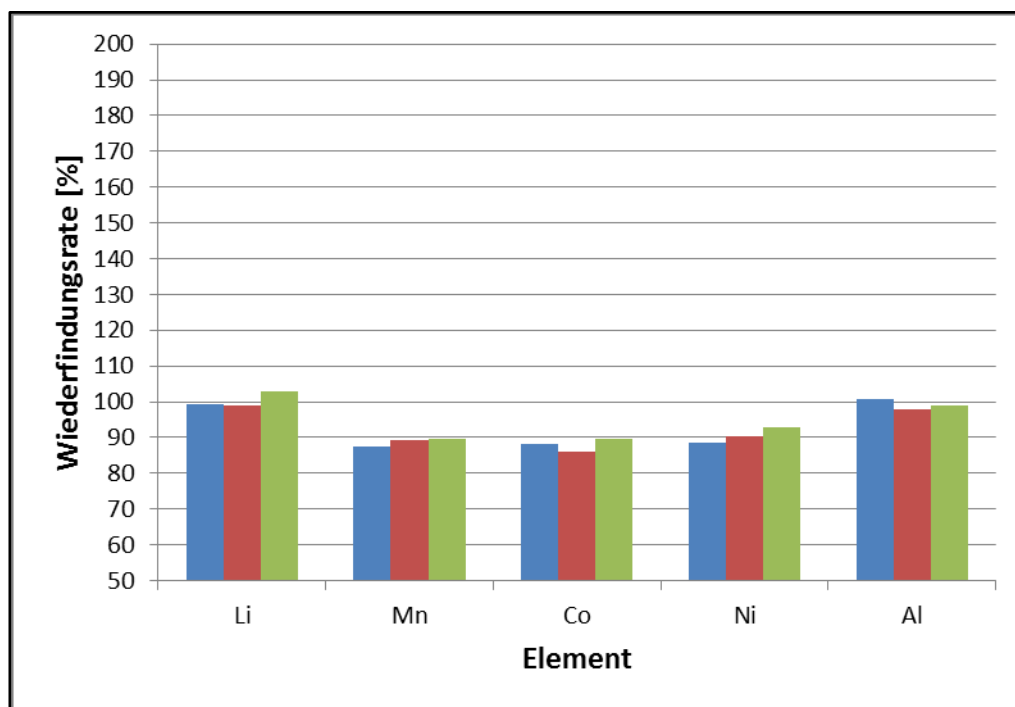


Abbildung 54: Wiederfindungsraten für den Königswasseraufschluss mit geglühtem Material

4.2.5.2 Ergebnisse des Aufschlusses mit umgekehrtem Königswasser

Die Ist-Konzentrationen der Metalle sowie die Wiederfindungsraten für den Aufschluss mit umgekehrtem Königswasser sind in Tabelle 23 und in Abbildung 55 dargestellt.

Tabelle 23: Ergebnisse des umgekehrten Königswasseraufschlusses mit geglühtem Kathodenmaterial

Metall	ID	Soll-Konzentration [mg/L]	Ist-Konzentration [mg/L]	Wiederfindungsrate [%]
Lithium	1	691,7	724,4	104,7
	2	683,7	704,6	103,1
	3	591,8	714,4	120,7 *
Mittelwert				103,9 ± 1,2
Mangan	1	1823,4	1681,8	92,2
	2	1802,3	1634,9	90,7
	3	1560,1	1402,5	89,9
Mittelwert				90,9 ± 1,2
Kobalt	1	1956,0	1829,0	93,5
	2	1933,3	1705,0	88,2
	3	1673,5	1502,0	89,8
Mittelwert				90,5 ± 2,7
Nickel	1	1948,3	1862,0	95,6
	2	1925,7	1775,4	92,2
	3	1667,0	1563,4	93,8
Mittelwert				93,9 ± 1,7
Aluminium	1	2187,4	2210,2	101,0
	2	2162,1	2146,7	99,3
	3	1871,5	1863,2	99,6
Mittelwert				99,9 ± 0,9

*... Das Ergebnis der Wiederfindungsrate von Lithium für den 3. Königswasseraufschluss wurde als Ausreißer deklariert und nicht in die Berechnung des Mittelwertes miteinbezogen.

Der Aufschluss mit umgekehrtem Königswasser zeigt ähnliche Ergebnisse wie der Aufschluss mit Königswasser. Auch hier liegen die Wiederfindungsraten der Übergangsmetalle bei 90 % und die von Li und Al bei 100 %, die mit dem nicht geglühten Material nicht erreicht werden konnten. Die Werte streuen auch hier nur geringfügig um den Mittelwert.

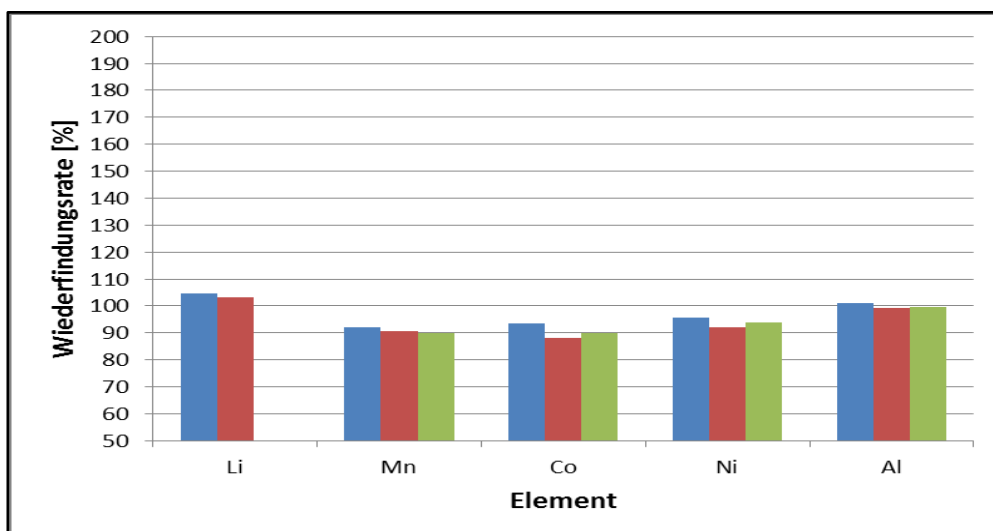


Abbildung 55: Wiederfindungsraten für den umgekehrten Königswasseraufschluss mit geglühtem Material

4.2.5.3 Ergebnisse des Aufschlusses mit HCl

Die Ist-Konzentrationen der Metalle sowie die Wiederfindungsraten für den Aufschluss mit HCl sind in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 24: Ergebnisse HCl-Aufschlusses mit geglühtem Kathodenmaterial

Metall	ID	Soll-Konzentration [mg/L]	Ist-Konzentration [mg/L]	Wiederfindungsrate [%]
Lithium	1	840,7	802,6	95,5
	2	574,7	448,0	77,9
	3	403,4	337,8	83,7
Mittelwert				85,7 ± 8,9
Mangan	1	2216,3	1864,0	84,1
	2	1515,1	1432,3	94,5
	3	1063,4	960,1	90,3
Mittelwert				89,6 ± 5,2
Kobalt	1	2377,4	2855,0	120,1
	2	1625,2	2058,0	126,6
	3	1140,8	2898,0	254,0
Mittelwert				166,9 ± 75,5
Nickel	1	2368,1	1995,1	84,3
	2	1618,9	1513,3	93,5
	3	1136,3	1033,8	91,0
Mittelwert				89,6 ± 4,8
Aluminium	1	2658,7	1102,0	41,4
	2	1817,5	1830,3	100,7
	3	1275,7	2570,6	201,5
Mittelwert				114,6 ± 80,9

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, erreicht der Aufschluss mit HCl sehr unterschiedliche Ergebnisse und eine große Streuung. Während der Mittelwert der Wiederfindungsrate bei Co sowohl stark erhöht ist als auch eine sehr große Streuung aufweist, zeigen Ni und Mn eine Wiederfindungsrate um die 90 % mit vergleichsweise geringer Streuung. Die Ergebnisse von Aluminium schwanken ebenfalls sehr stark, die Standardabweichung ist sogar noch größer als bei Co. Li zeigt eine deutlich geringere Wiederfindungsrate als bei den Königswasseraufschlüssen. Auch hier weichen die einzelnen Ergebnisse deutlich voneinander ab, jedoch nicht in dem Ausmaß wie bei Al und Co. Abbildung 56 stellt die Ergebnisse dar. Die Wiederfindungsrate von Co bei der 3. Bestimmung ist nicht vollständig abgebildet, da diese 254 mg/L betrug, die Skalierung jedoch zur besseren Übersicht nur bis 200 mg/L dargestellt wird.

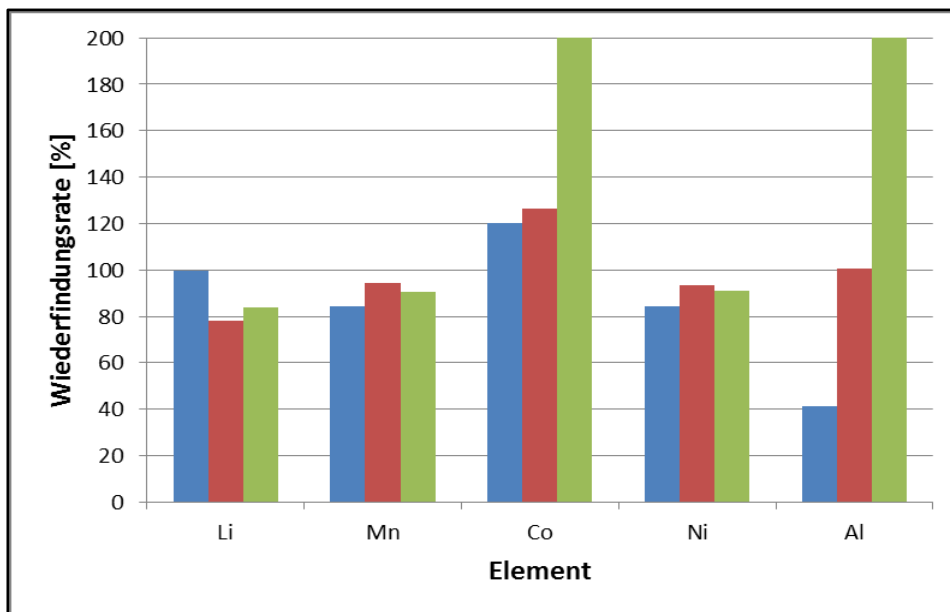


Abbildung 56: Wiederfindungsraten für den HCl-Aufschluss mit geglühtem Material

4.2.5.4 Ergebnisse des Aufschlusses mit HCl und H₂SO₄

Die Ist-Konzentrationen der Metalle sowie die Wiederfindungsraten für den Aufschluss mit HCl und H₂SO₄ sind in Tabelle 25 und Abbildung 57 dargestellt.

Tabelle 25: Ergebnisse des HCl und H₂SO₄-Aufschlusses mit geglühtem Kathodenmaterial

Metall	ID	Soll-Konzentration [mg/L]	Ist-Konzentration [mg/L]	Wiederfindungsrate [%]
Lithium	1	629,5	451,2	71,7
	2	615,0	373,6	60,8
	3	682,0	603,2	88,4
Mittelwert				80,1 ± 11,9
Mangan	1	1659,3	1505,1	90,7
	2	1621,1	1281,6	79,1
	3	1797,8	1619,7	90,1
Mittelwert				90,4 ± 0,4
Kobalt	1	1780,0	1544,0	86,7
	2	1739,0	1317,0	75,7
	3	1928,6	1650,0	85,6
Mittelwert				86,1 ± 0,8
Nickel	1	1773,0	1638,2	92,4
	2	1732,2	1397,0	80,7
	3	1921,0	1749,9	91,1
Mittelwert				91,7 ± 0,9
Aluminium	1	1990,5	2171,2	109,1
	2	1944,7	2113,0	108,7
	3	2156,7	2338,3	108,4
Mittelwert				108,7 ± 0,5

Die Wiederfindungsraten dieses Aufschlusses zeigen für die Übergangsmetalle gute Mittelwerte mit geringer Standardabweichung. Die Werte für Lithium dagegen streuen stark. Aluminium zeigt erhöhte Werte. Für die Variation der Säuremenge und die Reproduzierbarkeit wurde dieser Aufschluss aufgrund der Werte für Lithium ausgeschlossen.

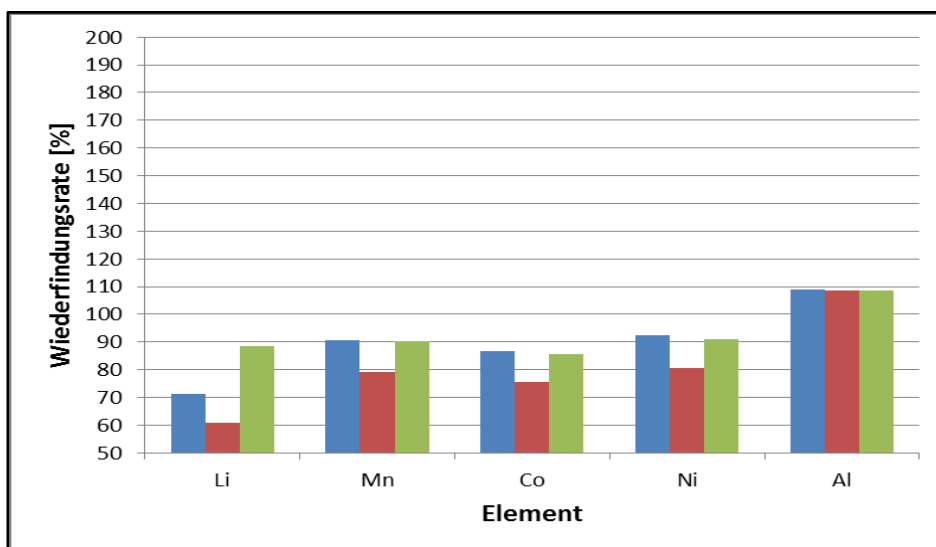


Abbildung 57: Wiederfindungsraten für den HCl und H₂SO₄-Aufschluss des geglühten Materials

4.2.5.5 Ergebnisse des oxidativen Aufschlusses

Die Ist-Konzentrationen der Metalle sowie die Wiederfindungsraten für den oxidativen Aufschluss sind in Tabelle 25 und Abbildung 58 dargestellt.

Tabelle 26: Ergebnisse des oxidativen Aufschlusses mit geglühtem Kathodenmaterial

Metall	ID	Soll-Konzentration [mg/L]	Ist-Konzentration [mg/L]	Wiederfindungsrate [%]
Lithium	1	479,7	382,0	79,6
	2	699,7	448,0	64,0
	3	456,8	382,0	83,6
Mittelwert				75,6 ± 10,4
Mangan	1	1264,6	900,6	71,2
	2	1844,4	1760,8	95,5
	3	1204,3	1013,4	84,1
Mittelwert				83,6 ± 12,1
Kobalt	1	1356,6	1031,0	76,0
	2	1978,5	2075,0	104,9
	3	1291,9	1187,0	91,9
Mittelwert				90,9 ± 14,5
Nickel	1	1351,2	951,8	70,4
	2	1970,7	1898,8	96,3
	3	1286,8	1047,3	81,4
Mittelwert				82,7 ± 13,0
Aluminium	1	1517,0	1477,9	97,4
	2	2212,6	2025,6	91,5
	3	1444,7	1305,8	90,4
Mittelwert				93,1 ± 3,8

Auch bei diesem Aufschluss streut die Wiederfindungsrate der Metalle mit Ausnahme von Aluminium sehr stark. Die Mittelwerte der Wiederfindungsraten liegen unter jenen der Königswasser- und umgekehrten Königswasseraufschlüsse.

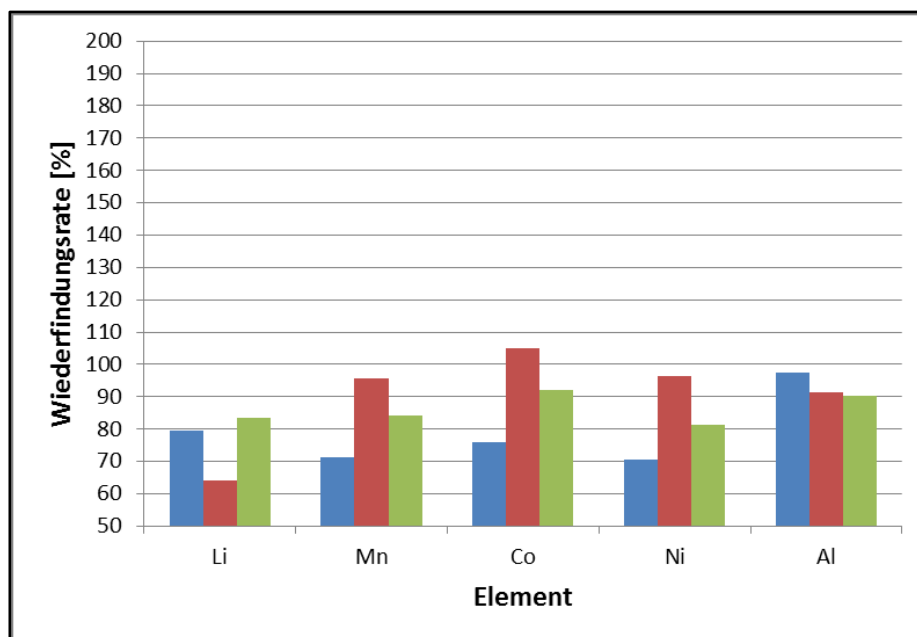


Abbildung 58: Wiederfindungsrate für den oxidativen Aufschluss mit geglühtem Material

4.3 Optimierung der Aufschlüsse

4.3.1 Variation der Säuremenge

In den Tabelle 27 und Tabelle 28 sind die Ergebnisse für den Königswasseraufschluss und umgekehrten Königswasser dargestellt. Abbildung 59 und Abbildung 60 zeigen den Verlauf der Wiederfindungsraten der Metalle je nach Säuremenge.

Tabelle 27: Wiederfindungsraten der Metalle für den Königswasseraufschluss bei unterschiedlicher Säuremenge

Säuremenge [ml]	Wiederfindungsrate [%]				
	Li	Mn	Co	Ni	Al
10	111,0	81,0	85,0	77,6	104,0
20	100,3	88,7	88,2	90,7	99,3
30	101,2	88,2	93,7	84,1	95,0
50	85,9	87,3	88,6	90,9	104,6
70	27,1	85,6	89,9	89,4	100,5

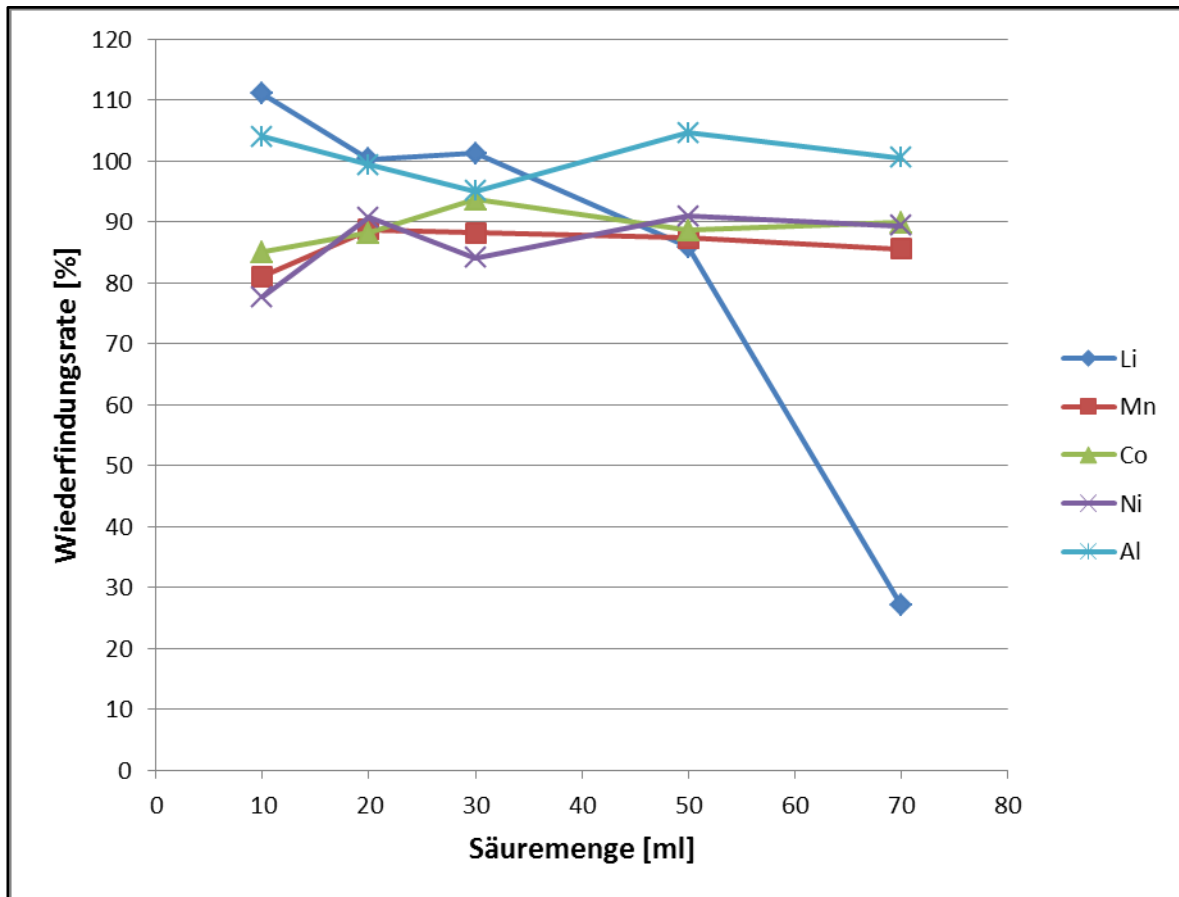


Abbildung 59: Graphische Darstellung der Wiederfindungsraten für unterschiedliche Säuremengen beim Königswasseraufschluss

Die Wiederfindungsrate von Lithium sinkt mit zunehmender Säuremenge. Eine Ausnahme bildet die Steigerung der Säuremenge von 20 ml auf 30 ml, wo eine leichte Steigung zu beobachten ist. Bei einer Säuremenge von 70 ml sinkt die Wiederfindungsrate auf unter 30 %. Die Wiederfindungsraten der drei Übergangsmetalle schwanken durch die unterschiedlichen Säuremengen kaum und betragen um die 90 %. Nur bei einer Säuremenge von 10 ml liegt der Wert darunter. Die Wiederfindungsrate für Aluminium bei 30 ml Säure liegt unter 100 %, allerdings ist die Standardabweichung für diesen Versuch sehr groß.

Da mit keiner anderen Säuremenge für die Übergangsmetalle ein Wert von annähernd 100 % erreicht wurde und die Aufschlüsse mit 20 ml die besten Ergebnisse für Lithium und Aluminium erreichten, wurde die Säuremenge für den Königswasseraufschluss bei 20 ml belassen. Auch Mangan, Kobalt und Nickel zeigen bei dieser Säuremenge Mittelwerte von 90 % und eine sehr geringe Standardabweichung.

Tabelle 28: Wiederfindungsraten der Metalle für den umgekehrten Königwasseraufschluss bei unterschiedlicher Säuremenge

Säuremenge [ml]	Wiederfindungsrate [%]				
	Li	Mn	Co	Ni	Al
10	87,2	80,5	84,2	77,7	103,3
20	103,9	90,9	90,5	93,9	99,9
30	101,2	88,2	93,7	84,1	85,0
50	84,3	87,9	79,5	87,9	111,9
70	31,7	77,7	89,0	79,1	104,0

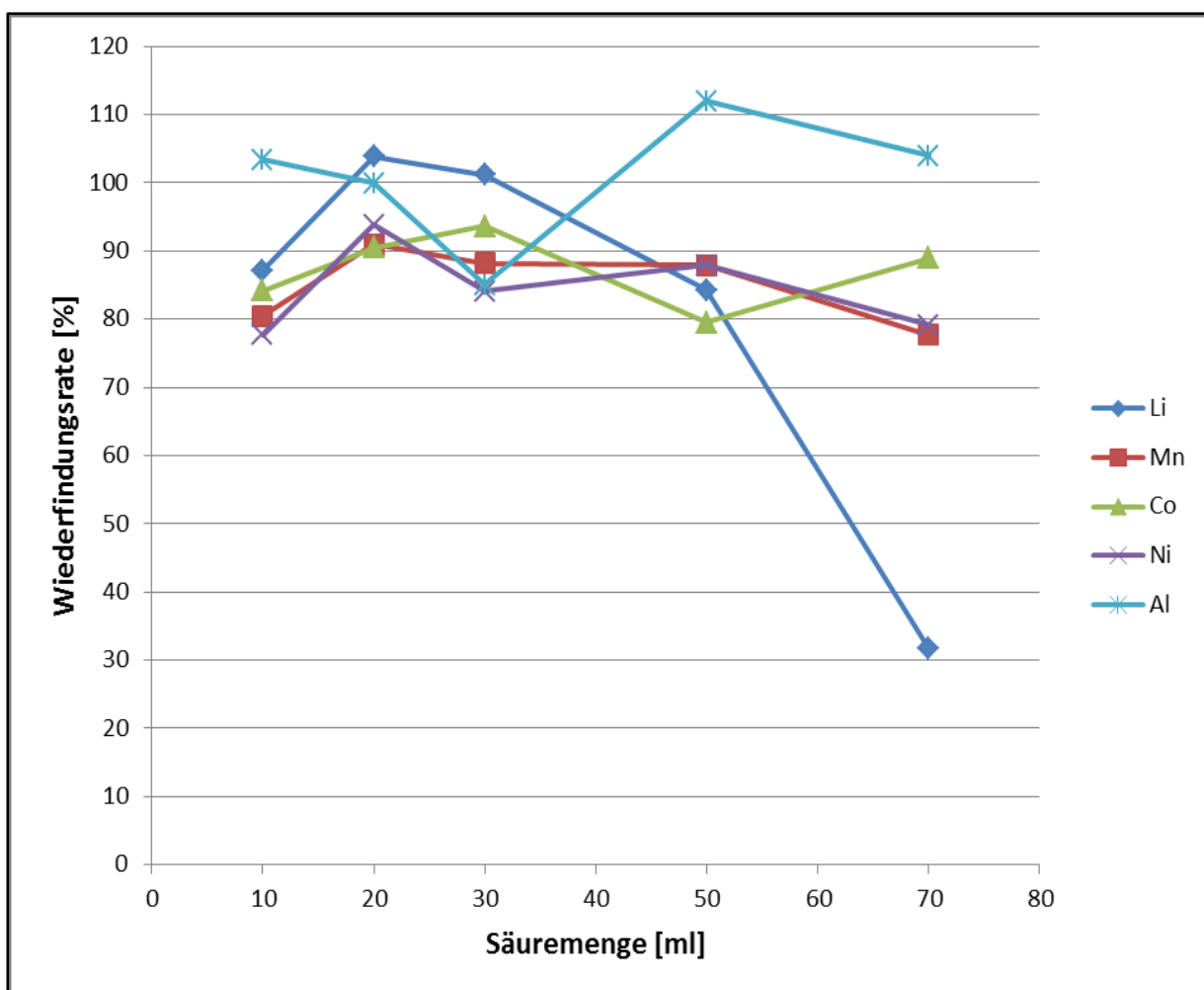


Abbildung 60: Graphische Darstellung der Wiederfindungsraten für unterschiedliche Säuremengen beim umgekehrten Königwasseraufschluss

Die Ergebnisse der Wiederfindungsraten für den umgekehrten Königwasseraufschluss zeigen, dass auch hier die Säuremenge von 20 ml die besten Ergebnisse erzielt. Bei 10 ml Säure liegen die Werte der Metalle, mit Ausnahme von Aluminium deutlich niedriger als bei

20 ml Säure. Wie beim Königswasseraufschluss sinkt für Lithium die Wiederfindungsrate mit zunehmender Säuremenge wieder ab. Aluminium hat die niedrigste Wiederfindungsrate bei 30 ml Säure, jedoch ist dort auch die Standardabweichung der drei Einzelversuche am größten. Für die Übergangsmetalle kann mit steigender Säuremenge keine Steigerung der Wiederfindungsraten beobachtet werden, bei 70 ml Säure sinken sie für Mangan und Nickel auf unter 80 %. Die niedrigen Werte für Kobalt bei 50 ml Säure lassen sich über die hohe Standardabweichung erklären.

Die Variation der Aufschlusszeit wurde anhand dieser Daten für alle folgenden Versuche mit 20 ml durchgeführt.

4.3.2 Variation der Aufschlusszeit

Die Wiederfindungsraten für die unterschiedlichen Aufschlusszeiten sind in Tabelle 29 und Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 29: Wiederfindungsraten der Metalle für den Königswasseraufschluss bei unterschiedlichen Aufschlusszeiten

Zeit [h]	Wiederfindungsrate [%]				
	Li	Mn	Co	Ni	Al
0,5	95,6	97,5	99,0	100,3	105,6
1	97,6	77,1	75,4	77,0	67,2
2,5	100,3	88,7	88,2	90,7	99,3
4	92,7	81,2	80,4	83,9	84,1
5	80,8	85,1	86,4	86,4	105,0

Wie aus dem Diagramm ersichtlich eignen sich zwei Aufschlusszeiten gut für das Kathodenmaterial. Obwohl bei 30 min der Gehalt der Übergangsmetalle bei 100 % liegt, ist eine Aufschlusszeit 2,5 h günstiger, da die Standardabweichung dort geringer ist. Gerade die Wiederfindungsraten für Mangan, Kobalt und Nickel schwanken bei 30 min sehr stark. Lithium hat die höchste Wiederfindungsrate bei 2,5 h, mit zunehmender Aufschlusszeit sinkt die Wiederfindungsrate wieder. Aluminium, Mangan, Kobalt und Nickel zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf.

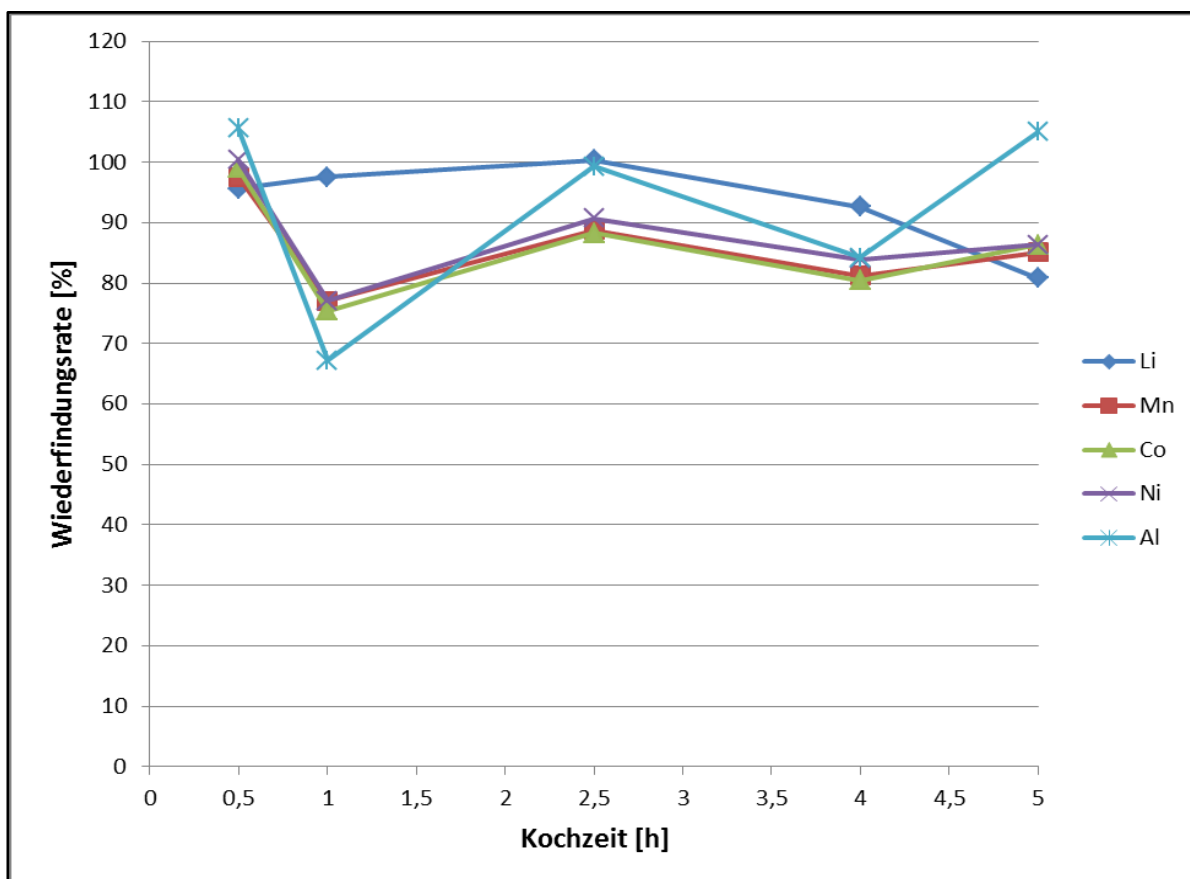


Abbildung 61: Graphische Darstellung der Wiederfindungsraten für unterschiedliche Aufschlusszeiten beim Königswasseraufschluss

Abbildung 61 und Abbildung 62 zeigen den Verlauf der Wiederfindungsrate über die Aufschlusszeit.

Tabelle 30: Wiederfindungsraten der Metalle für den umgekehrten Königswasseraufschluss bei unterschiedlichen Aufschlusszeiten

Zeit [h]	Wiederfindungsrate [%]				
	Li	Mn	Co	Ni	Al
0,5	46,2	71,9	94,3	72,3	103,0
1	97,9	85,5	83,9	88,7	60,9
2,5	103,9	90,9	90,5	93,9	99,9
4	76,1	87,7	87,7	90,1	79,4
5	85,4	89,1	89,1	90,0	105,3

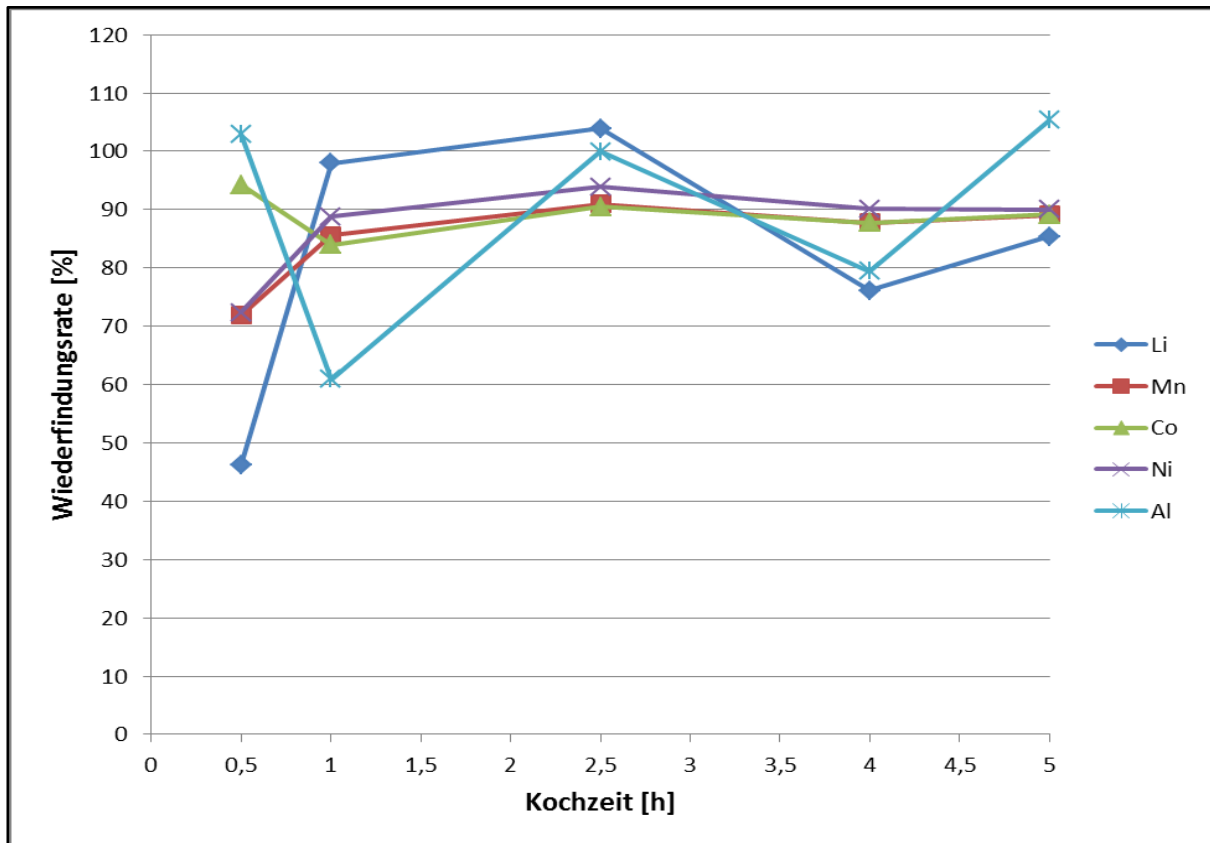


Abbildung 62: Graphische Darstellung der Wiederfindungsraten für unterschiedliche Aufschlusszeiten beim umgekehrten Königswasseraufschluss

Die Ergebnisse der Wiederfindungsraten für den umgekehrten Königswasseraufschluss bei unterschiedlicher Aufschlusszeit sind eindeutig. Die besten Werte werden für alle Metalle bei 2,5 h Kochzeit erreicht. Kobalt zeigt die besten Werte bei 30 min Kochzeit, doch Mangan, Nickel und v.a. Lithium liegen weit unter den Werten für 2,5 h. Aluminium zeigt die schlechteste Wiederfindungsrate bei einer Kochzeit von 1 h.

Das Ergebnis beider Variationen bestätigte die bisher verwendete Säuremenge von 20 ml und 2,5 h Kochzeit.

4.4 Vergleich der Wiederfindungsraten in den einzelnen Aufschlussreagenzien

In Abbildung 63 sind die mittleren Wiederfindungsraten der einzelnen Metalle für die unterschiedlichen Aufschlussarten im Vergleich dargestellt. Die Wiederfindungsrate von Kobalt für den HCl-Aufschluss ist nicht dargestellt, da sie 166 % betrug, das Diagramm zur besseren Übersicht jedoch nur bis 120 % dargestellt ist. Anhand der Abbildung ist gut zu erkennen, dass der Königswasseraufschluss und der umgekehrte Königswasseraufschluss im Schnitt die besten Ergebnisse für alle in der Kathode enthaltenen Metalle liefern.

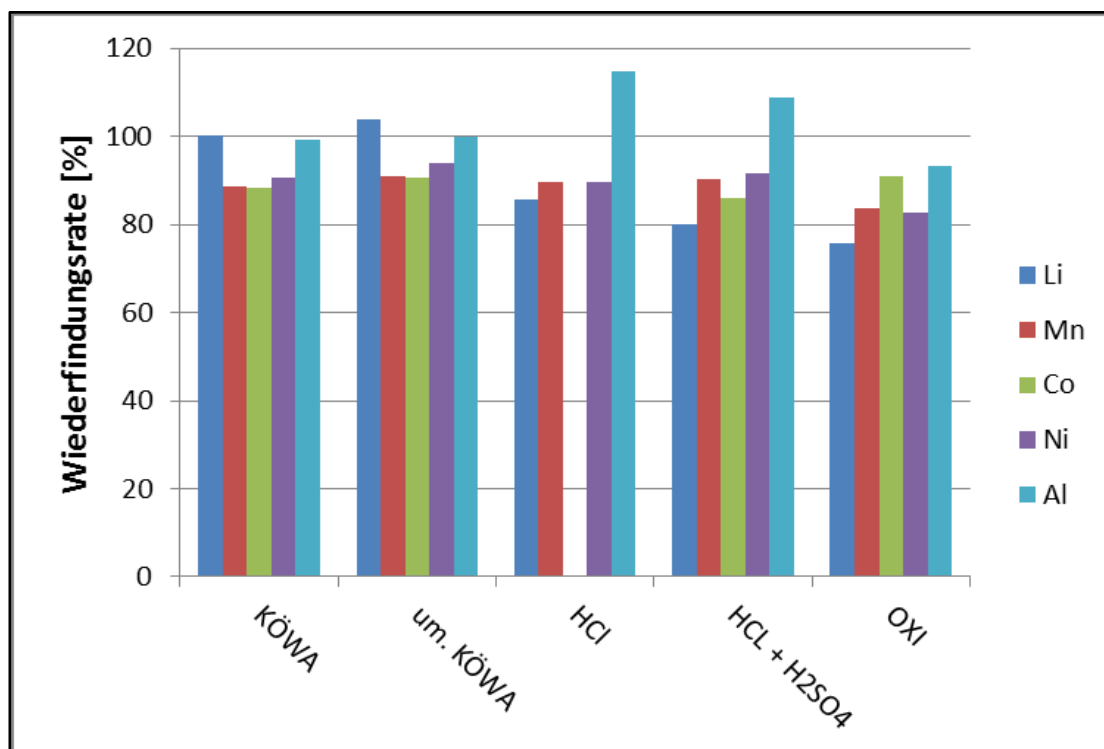


Abbildung 63: Vergleich der Wiederfindungsraten für verschiedene Aufschlüsse

4.5 Vergleich der Ergebnisse der Originalmaterials mit den Ergebnissen des geglühten Materials und des Reinmaterials

Die Ergebnisse der Aufschlüsse mit geglühtem Material als auch mit dem originalen, unbehandelten Kathodenmaterial liegen nicht bei 100 %. Beim originalen Kathodenmaterial konnte nicht die gesamte Substanz in Lösung gebracht werden, wodurch sich die niedrigeren Wiederfindungsraten erklären lassen. Um festzustellen, ob auch beim geglühten Material Substanzverluste auftraten, wurden diese mit den Reinsubstanzen verglichen. Dargestellt werden jeweils nur die Mittelwerte aus der 3-fach Bestimmung und Ausreißer wurden nicht in die Berechnung miteinbezogen. Als Vergleichsdaten wurden jene Aufschlüsse mit Reinsubstanzen herangezogen, denen Aluminium beigelegt wurde. Aufschlüsse, die schon bei der Bestimmung der Wiederfindungsraten der Reinsubstanzen als nicht geeignet ausgeschlossen wurden, sind nicht dargestellt.

In der folgenden Tabelle (siehe Tabelle 31) und den Abbildungen 64-68 sind die Ergebnisse dargestellt. K steht dabei für unbehandeltes Kathodenmaterial, G für geglühtes Kathodenmaterial und RM für die Reinsubstanzen (Li_2CO_3 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 , NiO).

Tabelle 31: Vergleich der Wiederfindungsraten für das Originalmaterial, geglühtes Material und Reinmaterial

Metall	Art	Wiederfindungsrate [%]				
		KÖWA	um. KÖWA	HCl	HCl + H ₂ SO ₄	OXI
Li	K	69,8	79,0	78,9	70,5	89,3
	G	100,3	103,9	85,7	80,1	75,6
	RM	92,4	92,6	93,0	93,1	94,6
Mn	K	74,3	79,8	80,6	74,3	81,9
	G	88,7	90,9	89,6	90,4	83,6
	RM	90,9	94,0	92,2	100,1	97,1
Co	K	103,6	110,3	124,8	123,6	125,8
	G	88,2	90,5	166,9	86,1	90,9
	RM	96,7	104,1	98,7	102,1	105,7
Ni	K	71,1	54,7	77,9	76,2	79,1
	G	90,7	93,9	89,6	91,7	82,7
	RM	86,7	92,5	88,7	84,5	91,5
Al	K	77,7	80,8	81,4	78,7	82,3
	G	99,3	99,9	114,6	108,7	93,1

Die höchsten Wiederfindungsraten erzielten die pulvrigen Reinsubstanzen, die niedrigsten das unbehandelte Kathodenmaterial, während die Werte für das geglühtes Kathodenmaterial meist dazwischen lagen. Das war auch zu erwarten, da bei allen Aufschlüssen mit dem unbehandelten Kathodenmaterial unaufgeschlossene Rückstände anfielen. Da der Filtrerrückstand nicht pulvrig war, sondern so aussah wie das zerkleinerte Kathodenmaterial selbst (siehe Abbildung 30) musste damit gerechnet werden, dass neben dem Kohlenstoffgerüst auch nicht alle Metalle in Lösung gingen.

Teilweise lagen die Wiederfindungsraten des Kathodenmaterials bzw. des geglühtes Materials über jenen der Reinsubstanzen, was besonders für Kobalt beim Aufschluss mit HCl auffällt. Kobalt zeigt außerdem für alle Aufschlüsse mit dem unbehandelten Kathodenmaterial erhöhte Werte. Dies ist möglicherweise auf die Störung durch das nicht vollständig aufgeschlossene Material in der Lösung zurückzuführen.

Mögliche Erklärungen für die Differenzen der Wiederfindungsrate zwischen Reinmaterial und geglühtes Material sind:

- die unterschiedliche spezifische Oberfläche,
- Substanzverluste durch das Glühen und
- mögliche andere, nicht bekannte Substanzen im Kathodenmaterial.

Das Reinmaterial wurde in pulvriger Form verwendet, während das geglühtes Kathodenmaterial vor dem Glühen mit der Schere zerkleinert wurde und damit in Stücken vorlag. Durch die Pulverform bietet das Reinmaterial eine größere spezifische Oberfläche, an

der die Säure wirken kann, während das Kathodenmaterial durch die stückige Form eine kleinere spezifische Oberfläche aufweist.

Es besteht die Möglichkeit, dass beim Glühen Substanzen verloren gingen und somit die Masseverteilung nicht mehr richtig ist. Da jedoch ohnehin die durch den Glühversuch ermittelte Masseverteilung zur Berechnung herangezogen wurde, ist dies unwahrscheinlich.

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Kathode ist zwar bekannt, doch es ist möglich, dass außer den Metallen auch noch andere Substanzen vom Hersteller hinzugefügt wurden (z.B. Klebstoffe oder Additive, die die Leitfähigkeit verbessern), die in der Berechnung nicht berücksichtigt wurden und sich durch das Glühen auch nicht verflüchtigt haben. Somit wären zu hohe Soll-Werte angenommen worden, was die Wiederfindungsrate senkt.

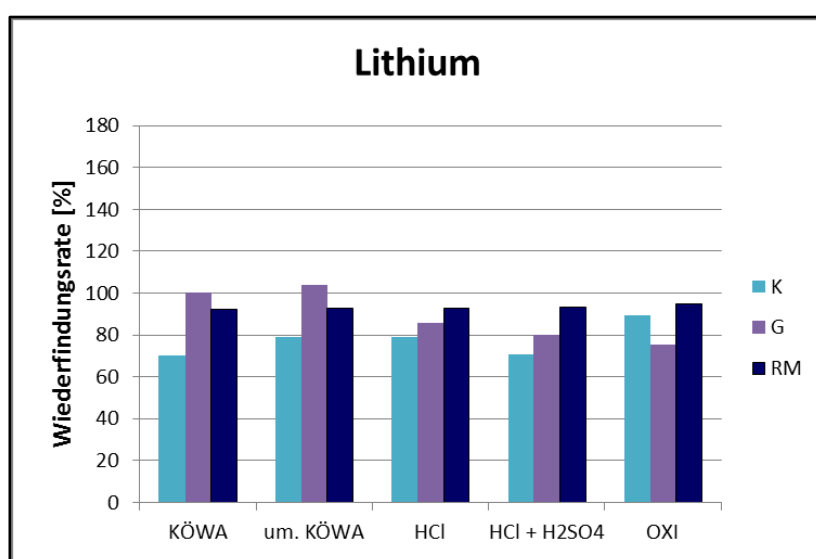


Abbildung 64: Wiederfindungsraten von Lithium für unterschiedliche Ausgangsproben

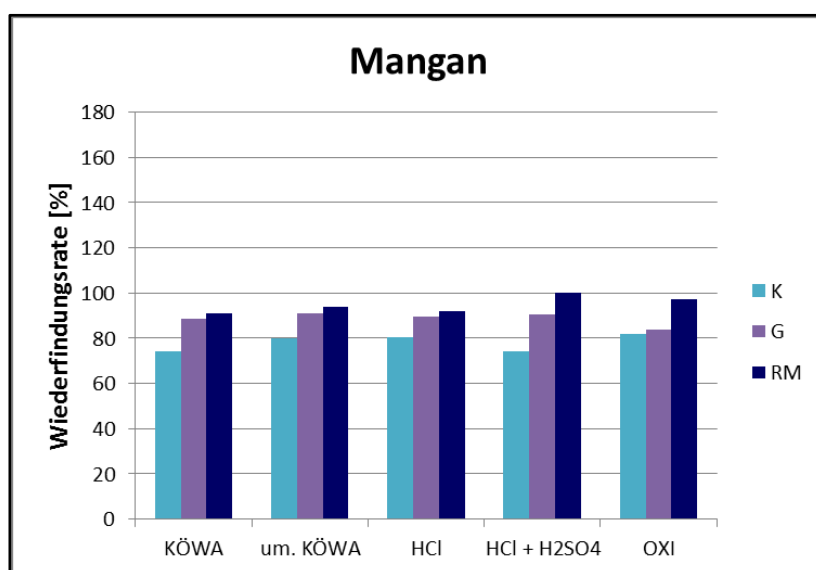


Abbildung 65: Wiederfindungsraten von Mangan für unterschiedliche Ausgangsproben

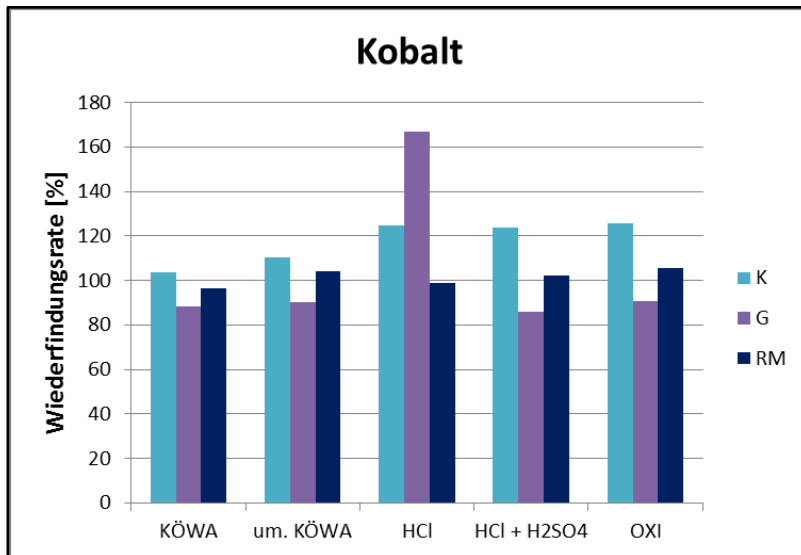


Abbildung 66: Wiederfindungsraten von Kobalt für unterschiedliche Ausgangsproben

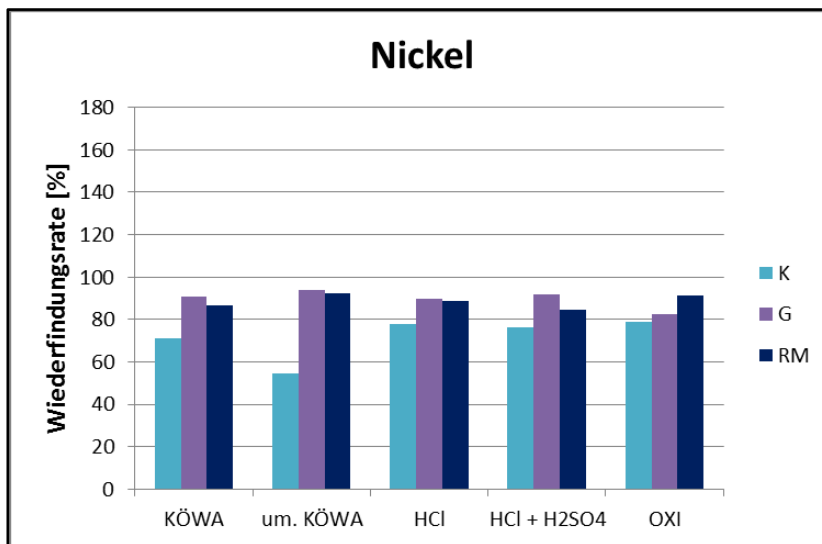


Abbildung 67: Wiederfindungsraten von Nickel für unterschiedliche Ausgangsproben

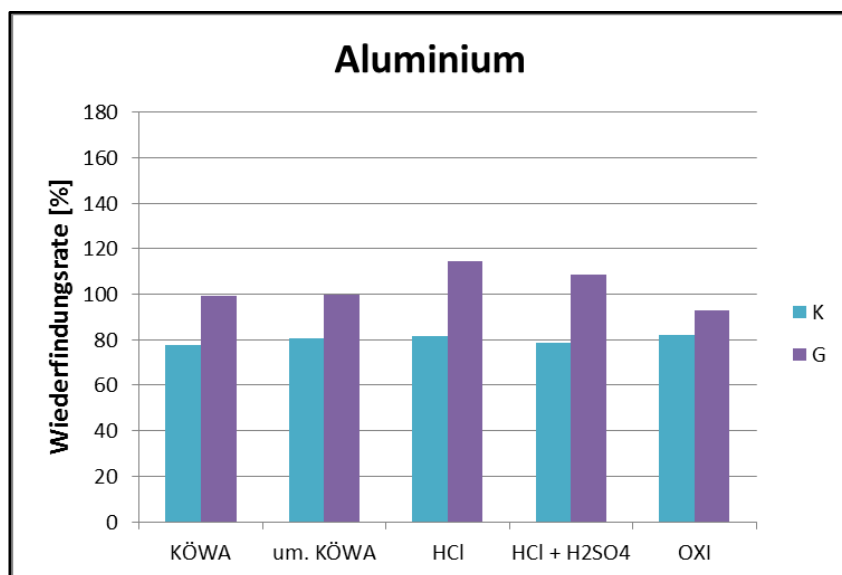


Abbildung 68: Wiederfindungsrate von Aluminium für unterschiedliche Ausgangsproben

4.6 Bestimmung der Reproduzierbarkeit

Die Ergebnisse sind in Tabelle 32 und Tabelle 33 dargestellt, wobei jeweils nur der Mittelwert der 3 Aufschlüsse innerhalb einer Wiederholung aufgelistet wurde.

Tabelle 32: Ergebnisse der Wiederholungen für den Königswasseraufschluss

	Wiederfindungsrate [%]				
	Li	Mn	Co	Ni	Al
Messreihe 1	86,4	89,1	84,1	86,4	102,3
Messreihe 2	94,4	93,7	86,4	90,7	97,2
Messreihe 3	89,1	93,8	87,1	92,4	102,2
Messreihe 4	93,3	94,3	88,4	92,3	96,5
Messreihe 5	86,4	88,8	83,4	87,8	95,5

Die folgenden Abbildungen 69-73 stellen die Wiederholbarkeit der Wiederfindungsrate der einzelnen Metalle für den Königswasseraufschluss dar.

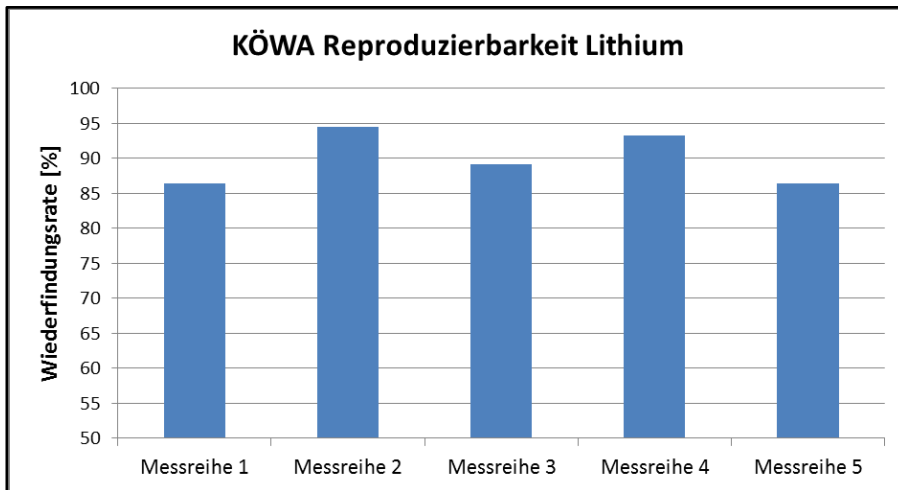


Abbildung 69: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit Königswasser für Lithium

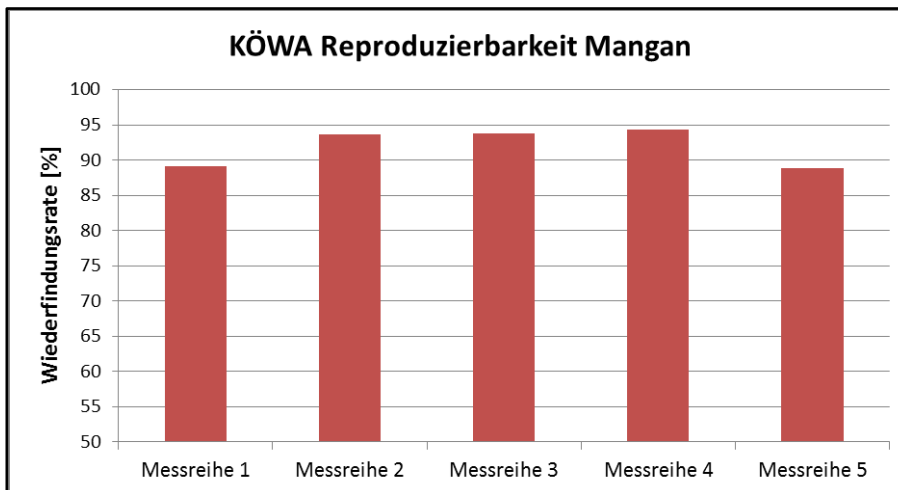


Abbildung 70: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit Königswasser für Mangan

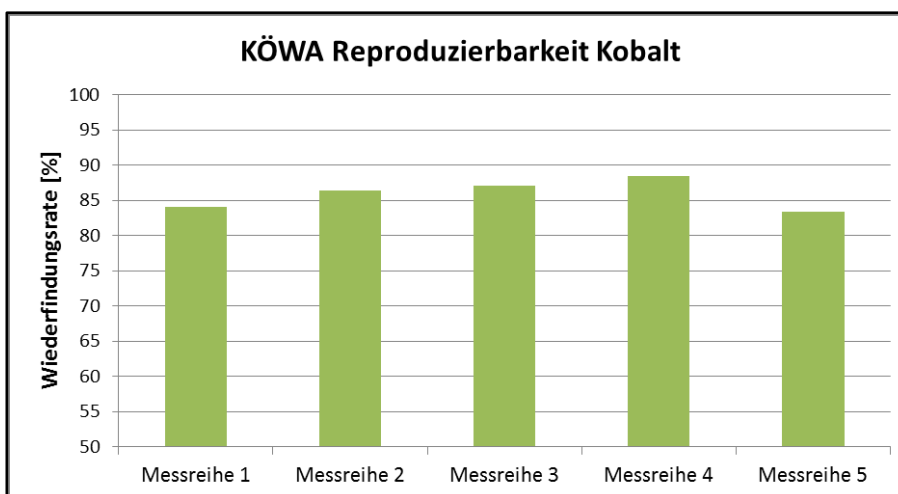


Abbildung 71: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit Königswasser für Kobalt

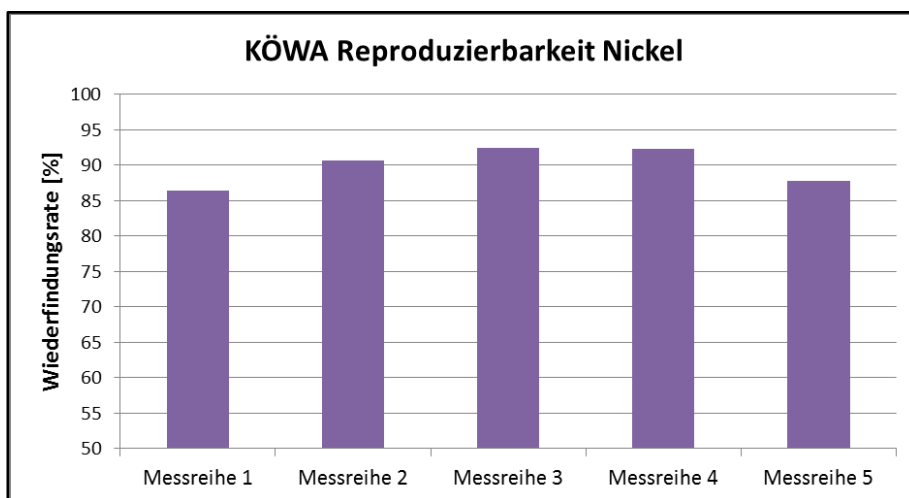


Abbildung 72: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit Königswasser für Nickel

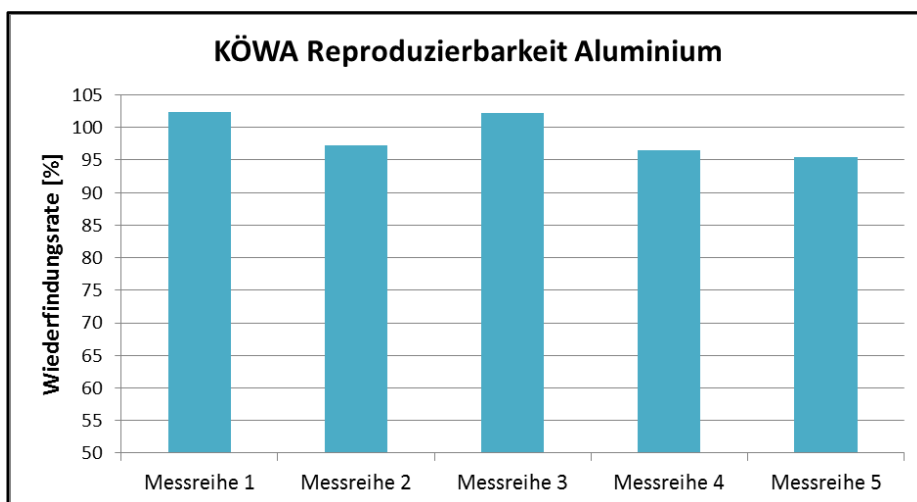


Abbildung 73: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit Königswasser für Aluminium

Tabelle 33: Ergebnisse der Wiederholungen für den umgekehrten Königswasseraufschluss

	Wiederfindungsrate [%]				
	Li	Mn	Co	Ni	Al
Messreihe 1	88,3	91,0	90,8	92,7	101,1
Messreihe 2	91,9	88,8	89,1	87,6	99,9
Messreihe 3	93,1	92,1	88,7	89,0	101,0
Messreihe 4	91,1	92,3	90,4	89,7	94,6
Messreihe 5	85,1	93,1	88,5	90,3	97,0

Die folgenden Abbildungen 74-78 stellen die Wiederholbarkeit für den umgekehrten Königswasseraufschluss dar.

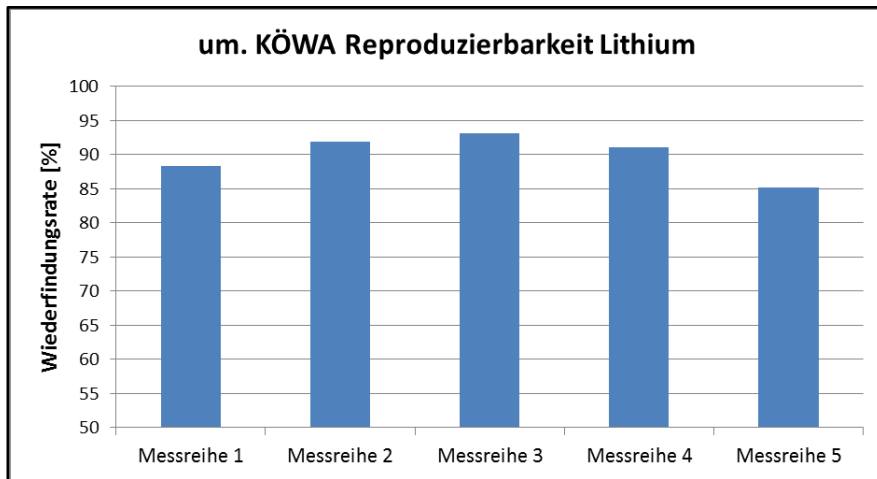


Abbildung 74: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit umgekehrtem Königswasser für Lithium

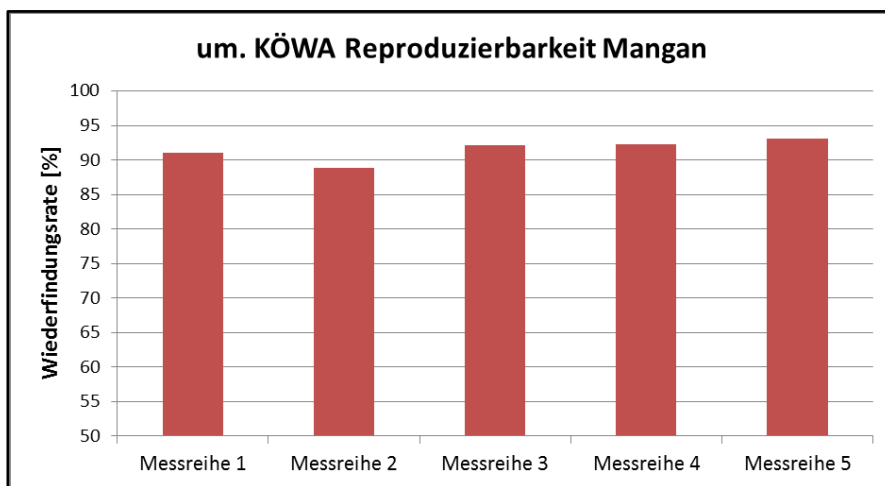


Abbildung 75: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit umgekehrtem Königswasser für Mangan

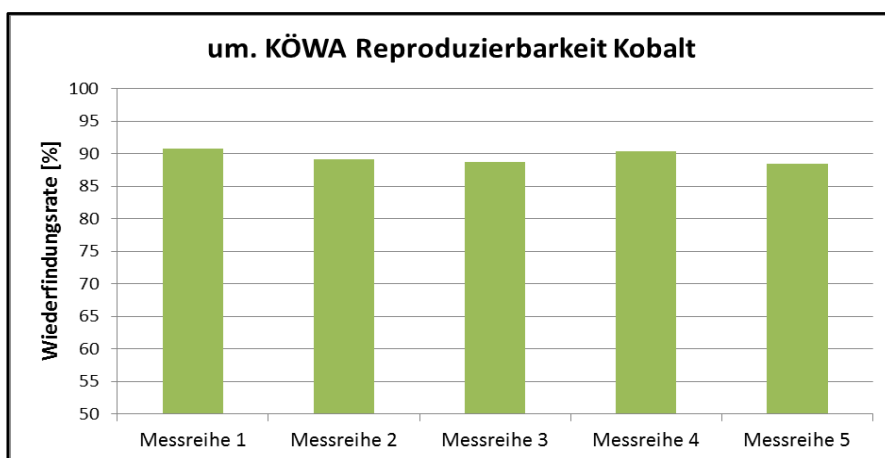


Abbildung 76: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit umgekehrtem Königswasser für Kobalt

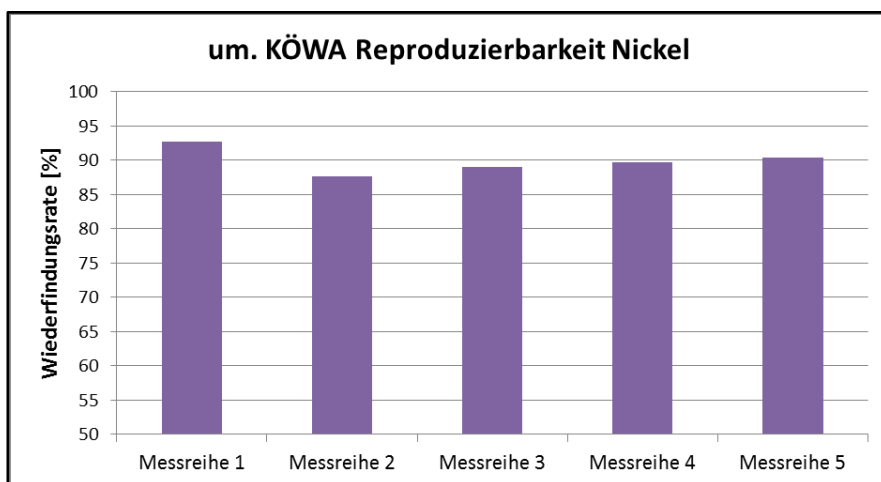


Abbildung 77: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit umgekehrtem Königswasser für Nickel

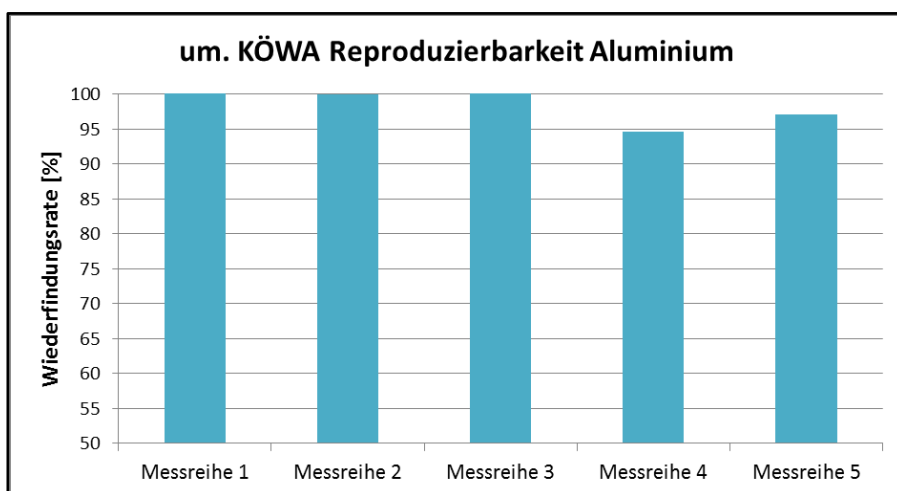


Abbildung 78: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit umgekehrtem Königswasser für Aluminium

Die Ergebnisse der Wiederholversuche unterscheiden sich nicht stark voneinander, die Reproduzierbarkeit ist also für beide Aufschlussreagenzien gut, wobei der umgekehrte Königswasseraufschluss sogar noch etwas bessere Ergebnisse liefert. Durch die Wiederfindungsraten, die geringen Standardabweichungen sowie der guten Reproduzierbarkeit sind beide Aufschlüsse zur Untersuchung des Kathodenmaterials geeignet.

Abschließend wurden die Standardabweichungen der beiden Aufschlüsse miteinander verglichen (siehe Tabelle 34), da die Standardabweichung ein Maß für die Wiederholpräzision darstellt. Dabei zeigt sich, dass der umgekehrte Königswasseraufschluss die besten Ergebnisse für alle Metalle liefert.

Tabelle 34: Vergleich der Standardabweichungen für die Wiederholbarkeit der beiden Aufschlüsse

	Standardabweichung Wiederfindungsrate [%]	
	KÖWA	um. KÖWA
Li	3,8	3,2
Mn	2,7	1,7
Co	2,1	1,0
Ni	2,7	1,9
Al	3,3	2,8

Anhand der ermittelten Wiederfindungsraten kann auf den tatsächlich erhaltenen Gehalt der Metalle zurückgerechnet werden. Wenn bekannt ist, dass z.B. von Lithium immer 89,9 % der tatsächlich enthaltenen Menge gefunden werden, muss das erhaltene Ergebnis mit dem entsprechenden Faktor multipliziert werden. In Tabelle 35 sind die im Mittel erhaltenen Wiederfindungsraten anhand der Reproduzierbarkeit dargestellt.

Tabelle 35: Mittelwerte der Wiederfindungsraten anhand der Reproduzierbarkeit

	Mittelwert Wiederfindungsrate [%]	
	KÖWA	um. KÖWA
Li	89,9	89,9
Mn	91,9	91,5
Co	85,9	89,5
Ni	89,9	89,9
Al	98,7	98,7

4.7 Fehlereinflüsse

Das Endergebnis eines Analyseverfahrens hängt mehr oder weniger stark von den jeweiligen Fehlern der einzelnen Arbeitsschritte des Verfahrens ab. Die Einflüsse reichen dabei von einer nicht repräsentativen Probe über die Unsicherheiten der Masse (Einwaage) und Volumina (Pipetten, Kolben) bis hin zur Messung selbst, wo Matrixeffekte oder Interferenzen auftreten können. Folgende Parameter haben Einfluss auf das Ergebnis:

- die Einwaage,
- das Aufschlussvolumen, welches bestimmt wird durch
 - das Volumen des Kolbens und
 - der Temperatur,
- die Verdünnung, welche wiederum abhängt von
 - dem Volumen der Kolben und
 - dem Volumen der Pipette,
- die Kalibration, welche beeinflusst wird durch
 - die Reinheit der Standards sowie
 - dem Volumen der Kolben und der Pipette und
- das Messgerät.

Die Einflüsse auf die Messergebnisse starten schon bei der Bestimmung der Masseverteilung. Neben der Messunsicherheit der Waage hat darauf auch noch der Glühvorgang einen Einfluss. Es kann dabei zu Verlusten der zu bestimmenden Substanzen kommen, wodurch weniger Gehalt an den Metallen enthalten wäre als erwartet. Der Glühvorgang hat ebenfalls Einfluss auf die Einwaage. Das Material wurde vor dem Aufschluss gegläht, um das Kohlenstoffgerüst zu entfernen, da sich dieses zuvor bei den Aufschlüssen nicht gelöst hat. Somit kann auch bei der Einwaage eine Unsicherheit bezüglich der eingewogenen Metallanteile entstehen. Auch die Kalibration der Laborwaage hat einen Einfluss auf das Messergebnis. Stimmt diese nicht, wird ein falscher Messwert angezeigt.

Die Unsicherheit des Aufschlussvolumens setzt sich neben der Reproduzierbarkeit aus der Temperatur und dem Kolben zusammen. Durch die Temperatur kann es zu Schwankungen des Kolbenvolumens kommen, so dass nicht mehr genau 100 ml eingefüllt wurden. Weiters kann auch das Volumen des Kolbens selbst Unsicherheiten durch die Herstellung aufweisen. Durch unterschiedliche Befüllung der Kolben können sich auch Verfälschungen des Ergebnisses ergeben.

Für die Unsicherheiten bezüglich der Verdünnungen spielt neben dem Volumen des Kolbens auch noch das Volumen der Pipette eine Rolle. Wie schon beim Kolben haben Temperaturschwankungen auch auf das Volumen der Pipette Einfluss. Darüber hinaus ergibt sich noch eine Unsicherheit durch die Wiederholbarkeit.

Für die Messung mit dem Atomabsorptionsspektrometer ergeben sich weitere Unsicherheiten, einerseits durch die externe Kalibration des Gerätes als auch durch das Gerät selbst. Für die Kalibration spielen dabei die schon besprochenen Parameter wie das Volumen der Kolben und der Pipette sowie die Wiederholbarkeit eine Rolle. Auch die Reinheit der verwendeten Standards muss berücksichtigt werden. Durch Verunreinigungen kann es neben der Verfälschung des genauen Volumens des jeweiligen Standards auch zu Störungen der Messung durch Matrixeffekte kommen. Die Unsicherheiten für das Gerät selbst und die möglichen Störungen wurden bereits in Kapitel 2.3.1.2.4 besprochen. Erwähnt seien hier die möglichen Matrixeffekte durch in der Probe ebenfalls enthaltenen Substanzen, die Untergrundabsorption, die Flammenbedingung (Temperatur, reduzierende oder oxidierende Bedingungen) und dadurch wiederum bedingt die Dissoziierbarkeit der Atome.

Der Einfluss der Parameter wie Kolben, Pipette, Waage etc. ist bekannt, da das Labor für Umwelt- und Prozesstechnik, in dem die Versuche durchgeführt wurden, akkreditiert ist und sich somit regelmäßig internen und externen Qualitätskontrollen unterzieht. Damit sind die vermuteten größten Unsicherheitsfaktoren die Reproduzierbarkeit sowie die Kalibration.

5 Zusammenfassung

In Zeiten steigender Preise für Rohstoffe, wie Lithium, Kobalt, Aluminium oder Nickel wird das Recycling von „Future Waste“, wie eben auch Batterien, immer interessanter. Lithium-Ionen-Batterien enthalten zum Teil hohe Gehalte an den genannten Metallen. Obwohl diese Batterien wiederaufladbar sind, läuft ihre Lebensdauer irgendwann ab und sie fallen als Abfall an. Eine Rückgewinnung der Wertstoffe und deren Wiederverwendung sind neben den Preisen auch im Hinblick auf die Recyclingquote von Interesse. Die Voraussetzung für einen funktionierenden Recyclingprozess ist die Kenntnis der genauen Zusammensetzung des aufzubereitenden Materials.

Im Zuge dieser Masterarbeit wurde das originale Kathodenmaterial einer LiTec-Zelle durch Verwendung verschiedener Säureaufschlüsse in die gelöste Form überführt und anschließend mittels Atomabsorptionsspektrometer auf die Hauptbestandteile Li, Mn, Co, Ni und Al hin untersucht. Es standen im Vorfeld keine exakten Daten zu den Gehalten der Metalle und sonstigen Bestandteilen zur Verfügung, ebenso kein Standardreferenzmaterial. Bekannt war nur die genaue stöchiometrische Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials. So wurde das Kathodenmaterial hinsichtlich der organischen und anorganischen Bestandteile charakterisiert und daraus eine Massenbilanz erstellt. Dazu wurden die Trockensubstanz, der Glühverlust, die Verteilung von Stromableiter zu Beschichtungsmaterial sowie die stöchiometrische Zusammensetzung herangezogen.

Die Aufschlüsse wurden halboffen mit Rückflusskühlern und Absorptionsgefäßen bzw. als Totalaufschluss mit der Mikrowelle ausgeführt. Als Aufschlussreagenzien dienten unterschiedliche Säuren- und Säuregemische. Um die Aufschlussreagenzien einzugrenzen und die Wiederfindungsraten des Originalmaterials anschließend überprüfen zu können, wurden die Versuche zu Beginn mit Reinmaterial (Li_2CO_3 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 , NiO) durchgeführt. Diese dienten im Anschluss auch zur Überprüfung der Wiederfindungsraten im Originalmaterial.

Da sich das Kathodenmaterial nicht vollständig in Lösung bringen ließ, wurden sämtliche als geeignet empfundenen Aufschlüsse mit geglühtem und somit kohlenstoff- und klebstofffreiem Kathodenmaterial wiederholt. Es konnte festgestellt werden, dass sich nasschemische Aufschlüsse und die anschließende Messung mittels AAS grundsätzlich recht gut eignen. Dabei weisen die Aufschlüsse mit Salz- und Salpetersäure (Königswasseraufschluss, umgekehrter Königswasseraufschluss) für alle Metalle gute Resultate auf. Die Wiederfindungsraten für Lithium, Nickel und Mangan betragen ca. 90 %, jene von Kobalt ca. 85 % und Aluminium erzielte annähernd 100 %. Diese Wiederfindungsraten beziehen sich auf die ermittelte Masseverteilung, wobei davon ausgegangen wurde, dass im geglühten Material neben den Metallen keine weiteren Substanzen vorhanden waren. Die beiden ausgewählten Aufschlüsse zeigten zudem eine gute Reproduzierbarkeit mit nur geringen Standardabweichungen. Die Variation der Säuremenge und der Aufschlusszeit zeigten, dass die besten Ergebnisse bei 20 ml Säure und 2,5 h Kochzeit erreicht wurden.

Um die exakte Zusammensetzung der Kathode zu ermitteln, müssten weitere Versuche unternommen werden, um etwaige andere ebenfalls im Kathodenmaterial enthaltene Substanzen zu identifizieren. Eine Möglichkeit wären Untersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse, was im Rahmen dieser Masterarbeit nicht mehr durchgeführt wurde. Auch das Probenmaterial wurde für diese Arbeit nur mit einer Schere zerkleinert, wodurch sich nicht dieselbe Oberfläche wie für das pulverige Reinmaterial ergab. Möglicherweise steigen die Wiederfindungsraten, wenn das Kathodenmaterial vor dem Aufschluss gemahlen wird. Die Unsicherheiten der Messungen wurden zwar qualitativ, nicht aber quantitativ bestimmt. Da diese großen Einfluss auf die Ergebnisse haben können, wäre ein weiterer wichtiger Schritt diese Messunsicherheiten zu ermitteln.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die angewandten Methoden gut für die mit $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ beschichtete Kathode eignen. Um das Material umfassender zu charakterisieren, besteht allerdings noch weiterer Forschungs- und Optimierungsbedarf. Interessante Aspekte hierzu wären:

- Untersuchung des Einflusses der Korngröße auf den Lösungsvorgang,
- Quantifizierung der Messunsicherheiten,
- Identifikation weiterer Bestandteile in der Kathode und Erstellen einer exakten Massenbilanz,
- Verwendung anderer Kalibrierverfahren wie z.B. die Standardaddition und
- Untersuchung anderer Kathodenmaterialien im Vergleich.

6 Verzeichnisse

6.1 Literatur

- [1] Möller, Kai-C. und Winter, Martin: Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien - Skript zum Praktikum anorganisch-chemische Technologie, TU Graz, Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe, 2009.
- [2] Brodd, Ralph J., Yoshio, Masaki und Kozawa, Akiya: *Lithium-Ion Batteries*, Science and Technologies, Springer-Verlag, 2009.
- [3] Nazri, Gholam-Abbas und Pistoia, Gianfranco: *Lithium Batteries*, Science and Technology, Springer-Verlag, 2003.
- [4] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft: Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Abfallvermeidung, Sammlung und Behandlung von Altfahrzeugen (Altfahrzeugeverordnung), BGBl. II Nr. 407/2002.
- [5] Vassura, Ivano; Morselli, Luciano; Bernardi, Elena und Passarini, Fabrizio: Chemical characterisation of spent rechargeable batteries in *Waste Management*, Nr. 29, 2009.
- [6] Jossen, A. und Weydanz, W.: *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, Inge Reichardt Verlag, 2006.
- [7] Wöhrle, Thomas: Lithium-Ionen-Zelle in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Vieweg Verlag, 2013.
- [8] Aifantis, Katerina E.; Hackney, Stephan A und Kumar, R. Vasant: *High Energy Density Lithium Batteries*, Materials Engineering, Applications, Wiley-Vch-Verlag, 2010.
- [9] Blumenthal, Gert; Linke, Dietmar und Vieth, Siegfried: *Chemie - Grundwissen für Ingenieure*, B.G. Teubner Verlag, 2006.
- [10] Kiehne, Heinz-Albert: *Gerätebatterien - Grundlagen und Theorie, aktueller technischer Stand und Entwicklungstendenzen*, expert Verlag, 2001.
- [11] Möller, Kai-C.: Übersicht über die Speichersysteme/Batteriesysteme in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Vieweg Verlag, 2013.
- [12] Leuthner, Stephan: Übersicht zu Lithium-Ionen-Batterien in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Vieweg Verlag, 2013.

- [13] Liu , Cao, und Wang: Positive Electrode: Nanostructured Transition Metal Oxides im Journal of Power Source, 2009.
- [14] Johnson, Bradley A. und White, Ralph E.: Characterization of commercially available lithium-ion batteries im Journal of Power Sources, 1998.
- [15] Hartnig, Christoph und Schmidt, Michael: Elektrolyte und Leitsalze in Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Springer Vieweg Verlag, 2013.
- [16] Vuorilehto, Kai: Materialien und Funktion in Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Springer Vieweg Verlag, 2013.
- [17] Graf, Christian: Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien in Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Springer Vieweg Verlag, 2013.
- [18] Ketterer, B.; Karl, U.; Möst, D. und Ulrich, S.: Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotential in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen, Wissenschaftliche Berichte FZKA 7503, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung, 2009.
- [19] Koyama, Yukinori et. al.: Crystal and electronic structures of superstructural $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) im Journal of Power Sources, Juni 2003, S 644-648.
- [20] Bock, Rudolf: Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden, Wiley-VCH Verlag, 2001.
- [21] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung im WWW unter URL [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/520030.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/520030.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0), abgerufen im Juni 2014.
- [22] Welz, Bernhard und Sperling, Michael: Atomabsorptionsspektrometrie, Wiley-VCH Verlag, Vierte, neubearbeitete Auflage, 1997.
- [23] Schwedt, Georg: Analytische Chemie: Wiley-VCH Verlag, 2008.
- [24] Naumer, Hans und Heller, Wolfgang: Untersuchungsmethoden in der Chemie, Georg Thieme Verlag, 1997.
- [25] Lorber, O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing.Dr.techn. Karl: Skriptum zur Angewandten Umweltanalytik, 2009.
- [26] Funk, Werner; Dammann, Vera und Donnevert, Gerhild: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, Wiley-VCH Verlag, 2005.
- [27] Kromidas, Stavros: Validierung in der Analytik, Wiley-VCH Verlag, 1999.

- [28] Österreichisches Normungsinstitut (2002): ÖNORM EN 14246: Charakterisierung von Abfällen - Berechnung der Trockenmasse durch Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehaltes, Wien.
- [29] Österreichisches Normungsinstitut (2000): Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse, Wien.
- [30] Österreichisches Normungsinstitut (2001): ÖNORM EN 13137: Charakterisierung von Abfall - Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sedimenten, Wien.
- [31] 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.
- [32] Deutsches Institut für Normung (2000): DIN 38406-33: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 33: Bestimmung von Mangan mittels Atomabsorptionsspektrometrie.
- [33] Deutsches Institut für Normung (1993): DIN 38406-24: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 24: Bestimmung von Cobalt mittels Atomabsorptionsspektrometrie.
- [34] Deutsches Institut für Normung (1991): DIN 38406-11: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 11: Bestimmung von Nickel mittels Atomabsorptionsspektrometrie.
- [35] Europäisches Komitee für Normung (1997): EN ISO 12020: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Aluminium - Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie.

6.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
As	Arsen
BaO	Bariumoxid
BeO	Berylliumoxid
Bi	Bismut
Ca	Kalzium
CaO	Kalziumoxid
CaSO ₄	Kalziumsulfat
Cl ₂	Chlor
CCl ₄	Tetrachlormethan
ClF ₃	Chlortrifluorid
Co	Kobalt
CO	Kohlenmonoxid
Cr	Chrom
CuO	Kupferoxid
EDL	elektrodenlose Endladelampe
etc.	et cetera
F ₂	Fluor
FAAS	Flammenatomabsorptionsspektrometrie
Fe	Eisen
Fe ₂ O ₃	Eisenoxid
h	Stunde
H ⁺ -Proton	Wasserstoff-Proton
H ₂	Wasserstoff
H ₃ BO ₃	Borsäure
HCl	Salzsäure
HF	Flusssäure
Hg	Quecksilber
HKL	Hohlkathodenlampe
HNO ₃	Salpetersäure
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
In	Indium
K	Kalium
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat

KOH	Kalilauge
Li	Lithium
LiCO ₃	Lithiumcarbonat
LiCoO ₂	Lithiumkobaltoxid
LiFePO ₄	Lithiumeisenphosphat
LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	Lithium-Mangan-Nickel-Kobalt-Oxid
LiMn ₂ O ₄	Lithiummanganoxid
LiOH	Lithiumhydroxid
LiNi _{0,8} Co _{0,5} Al _{0,05} O ₂	Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid
LiNiO ₂	Lithiumnickeloxid
LMNCO	Lithium-Mangan-Nickel-Kobalt-Oxid
Mg	Magnesium
MgO	Magnesiumoxid
min	Minute
Mn	Mangan
Mn ₂ O ₄	Manganoxid
Na	Natrium
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
Na ₂ O ₂	Natriumperoxid
NaOH	Natriumhydroxid
Nb	Niob
NH ₃	Ammoniak
Ni	Nickel
NiCd	Nickel-Cadmium
NiMH	Nickel-Metallhydrid
NO ₂	Stickstoffdioxid
PbO	Bleioxid
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
S	Schwefel
Sb	Antimon
Se	Selen
Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumoxid
SnO ₂	Zinnoxid
SO ₂	Schwefeldioxid
Ta ₂ O ₅	Tantaloxid
Te	Tellur
Ti	Titan
usw.	und so weiter
v.a.	vor allem

vgl.	vergleiche
V ₂ O ₅	Vanadiumoxid
z.B.	zum Beispiel
Zr	Zirkonium
ZrO ₂	Zirkoniumoxid

6.3 Tabellen

Tabelle 1: Typische Werte für die Kathodenmaterialien [17].....	18
Tabelle 2: Vor- und Nachteile von LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	18
Tabelle 3: Übersicht über die wichtigsten Aufschlussmethoden und Reagenzien [20]	19
Tabelle 4: Verwendete Säuren und Säuregemische	49
Tabelle 5: Verwendete Standardkalibrierlösungen.....	52
Tabelle 6: Flammenbedingungen für die zu untersuchenden Elemente.....	53
Tabelle 7: Verwendete Wellenlängen für die zu untersuchenden Elemente.....	55
Tabelle 8: Trockenrückstand	59
Tabelle 9: Glühverlust.....	60
Tabelle 10: Ergebnisse der Masseverteilung anhand des Abtrag-Versuchs	61
Tabelle 11: Ergebnisse der Masseverteilung anhand des Löseversuchs	61
Tabelle 12: Ergebnisse der Masseverteilung anhand des Glühversuches	61
Tabelle 13: Prozentueller Anteil der Metalle an LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	62
Tabelle 14: Wiederfindungsraten der Metalle bei unterschiedlichen Aufschlüssen	63
Tabelle 15: Ergebnisse des Königswasseraufschlusses.....	68
Tabelle 16: Ergebnisse des umgekehrten Königswasseraufschlusses	69
Tabelle 17: Ergebnisse des Aufschlusses mit HCl.....	71
Tabelle 18: Ergebnisse des Aufschlusses mit HCl und H ₂ SO ₄	72
Tabelle 19: Ergebnisse des oxidativen Aufschlusses.....	74
Tabelle 20: Ergebnisse des Königswasseraufschlusses mit getrocknetem Kathodenmaterial	76
Tabelle 21: Total Carbon der Filtrerrückstände	77
Tabelle 22: Ergebnisse des Königswasseraufschlusses mit geglühtem Kathodenmaterial ...	78
Tabelle 23: Ergebnisse des umgekehrten Königswasseraufschlusses mit geglühtem Kathodenmaterial	80
Tabelle 24: Ergebnisse HCl-Aufschlusses mit geglühtem Kathodenmaterial	81

Tabelle 25: Ergebnisse des HCl und H ₂ SO ₄ -Aufschlusses mit geglühtem Kathodenmaterial	83
Tabelle 26: Ergebnisse des oxidativen Aufschlusses mit geglühtem Kathodenmaterial	84
Tabelle 27: Wiederfindungsraten der Metalle für den Königswasseraufschluss bei unterschiedlicher Säuremenge	85
Tabelle 28: Wiederfindungsraten der Metalle für den umgekehrten Königswasseraufschluss bei unterschiedlicher Säuremenge	87
Tabelle 29: Wiederfindungsraten der Metalle für den Königswasseraufschluss bei unterschiedlichen Aufschlusszeiten	88
Tabelle 30: Wiederfindungsraten der Metalle für den umgekehrten Königswasseraufschluss bei unterschiedlichen Aufschlusszeiten	89
Tabelle 31: Vergleich der Wiederfindungsraten für das Originalmaterial, geglühte Material und Reinmaterial	92
Tabelle 32: Ergebnisse der Wiederholungen für den Königswasseraufschluss	95
Tabelle 33: Ergebnisse der Wiederholungen für den umgekehrten Königswasseraufschluss	97
Tabelle 34: Vergleich der Standardabweichungen für die Wiederholbarkeit der beiden Aufschlüsse	100
Tabelle 35: Mittelwerte der Wiederfindungsraten anhand der Reproduzierbarkeit	100

6.4 Abbildungen

Abbildung 1: Meilensteine der Batterieentwicklung [7]	6
Abbildung 2: Darstellung einer elektrochemischen Zelle im Entladezustand [6]	7
Abbildung 3: Aufbau einer Elektrode [6]	8
Abbildung 4: Ungleichförmige Verteilung des Aktivmaterials [6]	8
Abbildung 5: Einsatzgebiete von NiCd-Zellen (a) und NiMH-Zellen (b) (Jahr 2004) [6]	9
Abbildung 6: Energiedichte (Wh/L) und spezifische Energie (Wh/kg) für wichtige wiederaufladbare Batteriesysteme [3]	11
Abbildung 7: Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie (Entladevorgang) [12]	12
Abbildung 8: Schematische Darstellung von Interkalation und Deinterkalation [13]	12
Abbildung 9: Schnitt durch eine Lithium-Ionen-Zelle [14]	13
Abbildung 10: Darstellung der Größenverhältnisse der einzelnen Zellschichten zueinander [6]	13
Abbildung 11: Konventionelle Lithium-Ionen-Zelle [16]	15
Abbildung 12: Lithium-Übergangsmetallschichtoxide im System LiCoO ₂ - LiNiO ₂ – LiMnO ₂ [18]	17

Abbildung 13: Struktur des $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [19].....	17
Abbildung 14: Gerät zum Auffangen flüchtiger Bestandteile [20]	27
Abbildung 15: Messprinzip der AAS [23].....	30
Abbildung 16: Zusammenhang zwischen Extinktion und Absorption [25] Die Kurve nähert sich mit zunehmender Extinktion asymptotisch 100 % Absorption.....	31
Abbildung 17: (a) Hohlkathodenlampe, (b) elektrodenlose Entladungslampe [23]	32
Abbildung 18: Aufbau eines Mischkammerbrenners [23]	33
Abbildung 19: Chemisch-physikalische Vorgänge bei der Flammentechnik [23].....	34
Abbildung 20: Kalibrierkurve als Ergebnis der Standard-Kalibriermethode [22]	37
Abbildung 21: Bezugskurve des Standardadditionsverfahrens [22]	38
Abbildung 22: Schema eines Validierungsprozesses, in Anlehnung an [27]	40
Abbildung 23: Genauigkeit, Richtigkeit und Präzision [27]	41
Abbildung 24: Zufällige und systematische Fehler [23].....	42
Abbildung 25: Ablaufplan Kathodenuntersuchung	44
Abbildung 26: Proben im Muffelofen	45
Abbildung 27: Versuch „Abtragen der Beschichtung“	46
Abbildung 28: <i>Links oben:</i> Aluminiumschicht und Beschichtung lassen sich nach der Behandlung mit verdünnter HNO_3 einfach mittels Pinzette trennen. <i>Links unten:</i> Aluminiumschicht nach dem Löseversuch. <i>Rechts:</i> Beschichtung nach dem Abfiltrieren.	47
Abbildung 29: Kathodenmaterial nach dem Glühen	47
Abbildung 30: Filtrerrückstand nach Abfiltrieren der Aufschlüsse mit dem Originalmaterial....	48
Abbildung 31: Versuchsaufbau	49
Abbildung 32: Teflongefäße in der Mikrowelle	50
Abbildung 33: Zerkleinerte Kathode.....	51
Abbildung 34: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei oxidativen Flammenbedingungen.....	54
Abbildung 35: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei stöchiometrischen Flammenbedingungen	54
Abbildung 36: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei „leuchtenden“ Flammenbedingungen	54
Abbildung 37: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei reduzierenden Flammenbedingungen	55

Abbildung 38: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei einer Wellenlänge von 279,5 nm	56
Abbildung 39: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei einer Wellenlänge von 279,8 nm	56
Abbildung 40: Verlauf der Absorption über die Konzentration [mg/L] für Mangan bei einer Wellenlänge von 280,1 nm	56
Abbildung 41: Aufschlusslösungen vor der Verdünnung	57
Abbildung 42: Vergleich der Ergebnisse der Masseverteilung	60
Abbildung 43: Zusammensetzung der getrockneten Kathode	62
Abbildung 44: Wiederfindungsraten Lithium	65
Abbildung 45: Wiederfindungsraten Mangan	66
Abbildung 46: Wiederfindungsraten Kobalt	66
Abbildung 47: Wiederfindungsraten Nickel	67
Abbildung 48: Wiederfindungsraten für den Königswasseraufschluss	69
Abbildung 49: Wiederfindungsraten für den umgekehrten Königswasseraufschluss	70
Abbildung 50: Wiederfindungsraten für den HCl-Aufschluss	72
Abbildung 51: Wiederfindungsraten für Aufschluss mit HCl und H ₂ SO ₄	73
Abbildung 52: Wiederfindungsraten für den oxidativen Aufschluss	75
Abbildung 53: Wiederfindungsraten für den Königswasseraufschluss mit getrocknetem Material	77
Abbildung 54: Wiederfindungsraten für den Königswasseraufschluss mit geglühtem Material	79
Abbildung 55: Wiederfindungsraten für den umgekehrten Königswasseraufschluss mit geglühtem Material	81
Abbildung 56: Wiederfindungsraten für den HCl-Aufschluss mit geglühtem Material	82
Abbildung 57: Wiederfindungsraten für den HCl und H ₂ SO ₄ -Aufschluss des geglühten Materials	84
Abbildung 58: Wiederfindungsraten für den oxidativen Aufschluss mit geglühtem Material ..	85
Abbildung 59: Graphische Darstellung der Wiederfindungsraten für unterschiedliche Säuremengen beim Königswasseraufschluss	86
Abbildung 60: Graphische Darstellung der Wiederfindungsraten für unterschiedliche Säuremengen beim umgekehrten Königswasseraufschluss	87
Abbildung 61: Graphische Darstellung der Wiederfindungsraten für unterschiedliche Aufschlusszeiten beim Königswasseraufschluss	89

Abbildung 62: Graphische Darstellung der Wiederfindungsraten für unterschiedliche Aufschlusszeiten beim umgekehrten Königswasseraufschluss.....	90
Abbildung 63: Vergleich der Wiederfindungsraten für verschiedene Aufschlüsse	91
Abbildung 64: Wiederfindungsraten von Lithium für unterschiedliche Ausgangsproben.....	93
Abbildung 65: Wiederfindungsraten von Mangan für unterschiedliche Ausgangsproben	93
Abbildung 66: Wiederfindungsraten von Kobalt für unterschiedliche Ausgangsproben	94
Abbildung 67: Wiederfindungsraten von Nickel für unterschiedliche Ausgangsproben	94
Abbildung 68: Wiederfindungsraten von Aluminium für unterschiedliche Ausgangsproben ..	95
Abbildung 69: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit Königswasser für Lithium.....	96
Abbildung 70: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit Königswasser für Mangan	96
Abbildung 71: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit Königswasser für Kobalt	96
Abbildung 72: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit Königswasser für Nickel	97
Abbildung 73: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit Königswasser für Aluminium.	97
Abbildung 74: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit umgekehrtem Königswasser für Lithium	98
Abbildung 75: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit umgekehrtem Königswasser für Mangan.....	98
Abbildung 76: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit umgekehrtem Königswasser für Kobalt.....	98
Abbildung 77: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit umgekehrtem Königswasser für Nickel	99
Abbildung 78: Darstellung der Wiederholungsmessungen mit umgekehrtem Königswasser für Aluminium	99