



ABORDANDO LA PREPARACIÓN DE
MUESTRA PARA ANÁLISIS ELEMENTAL
EN LA INDUSTRIA DE BATERÍAS DE
IONES DE LITIO



MILESTONE
H E L P I N G
C H E M I S T S

I *Declaración de contribución de autoría*

Joaquim A. Nóbrega¹ y Diego Carnaroglio²

Conceptualización, Escritura – manuscrito original, revisión y supervisión

Matteo Volpi² y Gianpaolo Rota²

Escritura – manuscrito original, Metodología y Análisis formal

Andrea Fenili², Giulio Colnaghi² y Serena Lorenzi²

Diseño y Edición

Silvia Pelliccioli²

Revisión de lenguaje

¹ Departamento de Química, Universidad Federal de São Carlos; ² Milestone Srl.

I *Reconocimiento*

A Milestone Srl le gustaría reconocer al Prof. Joaquim A. Nóbrega (Departamento de Química, Universidad Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil) por la guía y supervisión científica del proyecto, Camillo Pirola (Milestone Srl) por sus consejos clave y al Prof. Dr. Nerilso Bocchi y M.C. Juliana Bruneli Falqueto (Departamento de Química, Universidad Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil) por proporcionar literatura relacionada a las baterías de iones de litio.

Abordando la preparación de muestra para análisis elemental en la industria de baterías de iones de litio

1 Resumen	4
2 Transición energética impulsada por la eficiencia de las baterías de iones de litio	5
3 Componentes principales de las baterías de iones de litio y su análisis: la importancia de la determinación elemental	6
4 Abordando la preparación de muestras de los componentes de baterías de iones de litio con química de microondas	8
5 Preparación de muestra más verde para una transición energética más verde	11
6 Guías para la preparación de muestra y análisis de los componentes de las baterías de iones de litio	14
7 Referencias	46



1.

Resumen

En los últimos años, ha habido una creciente preocupación por detener el calentamiento global y por mantener a nuestro planeta saludable. Está claro que necesitamos cambios en nuestro estilo de vida y en nuestra tecnología para lograrlo. Necesitamos ideas para usar la energía de una mejor manera. Un paso claro es el migrar de motores de combustión a vehículos eléctricos.

Las baterías están evolucionando y la batería de iones de litio es la tecnología elegida como una forma de almacenamiento de energía óptima hasta hoy. Consecuentemente, debemos entender cómo mejorar el desempeño de las baterías, y el análisis químico de sus componentes es un paso necesario para lograrlo. Los materiales para los ánodos, cátodos y electrolitos deben ser completamente caracterizados.



En este libro electrónico, explicaremos cómo la digestión asistida por microondas se ha convertido en un aliado esencial para la preparación de materiales de baterías previo a su análisis por espectrometría de emisión óptica por plasma inductivamente acoplado. Después de una breve introducción a los fundamentos, varios procedimientos son presentados para el análisis de materiales del ánodo, cátodo y electrolitos. Demostraremos cómo el uso de digestiones a vaso cerrado asistidas por microondas convierte en una opción viable el análisis de metales de varios componentes usados en la industria de las baterías de iones de litio. Además, mostraremos cómo esta aproximación permitió ciclos de digestión más cortos, usando menor volumen de reactivos y temperaturas más altas sin comprometer aspectos de seguridad.

La implementación de la tecnología de baterías de iones de litio tiene como objetivo un mundo más sostenible, por lo tanto una aproximación verde debe ser adoptada para este nuevo reto analítico. Los procedimientos desarrollados son completamente compatibles con tecnologías verdes e incorporan atributos de química verde para ayudar a mejorar nuestro medio ambiente. Este libro electrónico es un paso práctico hacia procedimientos de preparación de muestras fáciles de usar para un análisis preciso de componentes de baterías de iones de litio. En otras palabras, una mejor química a través de la tecnología de microondas nos ayuda a soportar un mundo mejor con tecnologías verdes.

Esperamos que disfruten la lectura, ¡Bienvenidos!
Hope you enjoy the ride. Welcome!





2.

Transición energética impulsada por la eficiencia de las baterías de iones de litio

Los humanos y animales necesitan alimento. Las plantas necesitan luz solar y nutrientes químicos. Los dispositivos necesitan baterías. La energía viene de varias fuentes y todas deben ser sostenibles.

Actualmente, los motores de combustión en los vehículos todavía son alimentados por combustibles fósiles y, a pesar de ser una tecnología que ha sido exitosa por décadas, debe ser cambiada por alternativas más limpias. En este contexto, los vehículos alimentados por baterías se han vuelto una tendencia mayor hacia la sostenibilidad.

La revolución eléctrica está en progreso y las baterías de iones de litio, uno de los dispositivos recargables más avanzados, son una meta clave para esta transición energética. Son actualmente las fuentes de poder móviles dominantes para dispositivos electrónicos portátiles, exclusivamente usadas en los teléfonos celulares y computadoras portátiles, y son la fuente de almacenamiento de poder de preferencia para vehículos eléctricos. Además, las baterías de iones de litio serán empleadas para amortiguar el intermitente y fluctuante suplemento de energías verdes, como la solar y eólica, para suavizar la diferencia entre suplemento y demanda de energía. Por ejemplo, la energía solar extra generada durante el día puede ser guardada en baterías de iones de litio que proveerán de energía durante la noche cuando la luz solar no está disponible. Esta aproximación, si se adopta a profundidad, resultará en una reducción dramática de las emisiones de dióxido de carbono moderando el fuerte impacto que nuestra sociedad tiene en el cambio climático, transformando nuestra civilización a una más sostenible y verde.

En los 90s, la comercialización de las baterías de iones de litio inició como resultado de una investigación intensiva derivado de la contribución de muchos científicos e ingenieros. A lo largo de las últimas dos décadas hemos visto una competencia continua por incrementar la eficiencia de las baterías, lo cual ha sido el motor económico para más desarrollos.

Observando nuestra vida cotidiana, podemos fácilmente darnos cuenta del incremento en la

funcionalidad de nuestros electrónicos móviles continuamente demandando mejores baterías de iones de litio. Por ejemplo, las tendencias en los nuevos teléfonos inteligentes apuntan hacia cargar la batería con menor frecuencia, más rápido; así como también una reducción en el tamaño y peso de las baterías.

Hoy en día, fuentes renovables, vehículos eléctricos e híbridos requieren baterías con no solo más poder, alta capacidad, alta velocidad de carga y larga vida, sino también un desempeño de seguridad dramáticamente mejorado y bajo costo de producción. Un reto adicional a la ruta de desarrollo se derivó a partir de los dos productos básicos que desencadenan esta revolución: litio y cobalto. Históricamente, la demanda por Li y Co fue impulsada por múltiples sectores, aunque la industria de las baterías rápidamente ha impulsado dicha demanda. La disponibilidad de materia prima está limitada, especialmente para Co, y los nuevos desarrollos tienen que tomar en cuenta la sostenibilidad de los procesos de minado. Como resultado, el precio de estos productos básicos se ha incrementado y muchos productores de baterías trabajan para reducir el material necesario por kWh, adicionalmente se enfocan en químicas de cobalto menos intensivas; así como también en mejorar las tecnologías de reciclado.

Para cumplir con todas estas necesidades, se requiere de investigación intensificada para desarrollar la siguiente generación de baterías de iones de litio con desempeños dramáticamente mejorados, incluyendo energía específica y densidad de energía volumétrica mejorada, reciclabilidad, velocidad de carga, estabilidad y seguridad. Este proceso requiere de las técnicas de caracterización más avanzadas para permitir a los equipos de investigación optimizar y evolucionar el almacenamiento de energía de las baterías a un activo real para una sociedad más sostenible y verde. Pero, ¿Qué es una batería?

3.

Componentes principales de las baterías de iones de litio y su análisis: la importancia de la determinación elemental

Una batería es un dispositivo para almacenar energía y todas las baterías están compuestas de dos electrodos conectados por un electrolito. De acuerdo con Armand y Tarascon [1] “cuando estos electrodos están conectados a través de un dispositivo externo, los electrones fluyen espontáneamente de un potencial más negativo a uno más positivo. Los iones son transportados a través del electrolito, manteniendo el balance de carga y la energía eléctrica puede ser atrapada por un circuito externo. En baterías secundarias, o recargables, un voltaje mayor aplicado en la dirección opuesta puede causar que la batería se recargue”. Hoy en día, las baterías de iones de litio, son la elección para proveer de poder a dispositivos electrónicos móviles y vehículos híbridos/completamente eléctricos. Nitta et al. Mencionó que “las baterías de iones de litio tienen una combinación inigualable de alta energía y densidad de poder”. Estos autores también listaron ventajas fundamentales de las baterías de iones de litio: el Li tiene la reducción de potencial más baja de cualquier elemento y, consecuentemente, las baterías basadas en litio tienen el potencial de celda más alto [2]. También remarcaron que el Li es el tercer elemento más ligero

y tiene uno de los radios iónicos más pequeños de cualquier ion de carga sencilla. Yoshino ha descrito la batería de iones de litio como una “batería secundaria no acuosa usando óxidos de metales de transición que contienen ion litio como LiCoO_2 como electrodo positivo y materiales carbonáceos como un electrodo negativo” [3]. Los procesos de carga y descarga de baterías de iones de litio están basados en los procesos electroquímicos involucrando iones de litio entre estos dos electrodos. La batería de iones de litio está compuesta de dos electrodos, ánodo y cátodo, y un separador basado en poliolefina con un electrolito. De acuerdo con Nowak y Winter [4] el electrolito consiste de una sal conductora, por ejemplo, tetraborato de litio, borato de litio bis-(oxalato), o hexafluorofosfato de litio, disueltos en una mezcla de carbonatos lineares, como el dimetil carbonato. Los materiales del ánodo, el electrodo negativo, deben permitir la entrada y salida de iones de Li. Estos materiales pueden ser divididos en tres grupos [4]: (1) materiales de intercalación/ desintercalación (materiales basados en carbono y $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$); (2) aleaciones/de-aleaciones de materiales (e.g. Si, Ge, Bi, y Sn); y (3) óxidos metálicos. Ánodos con contenido de grafito son la referencia para las

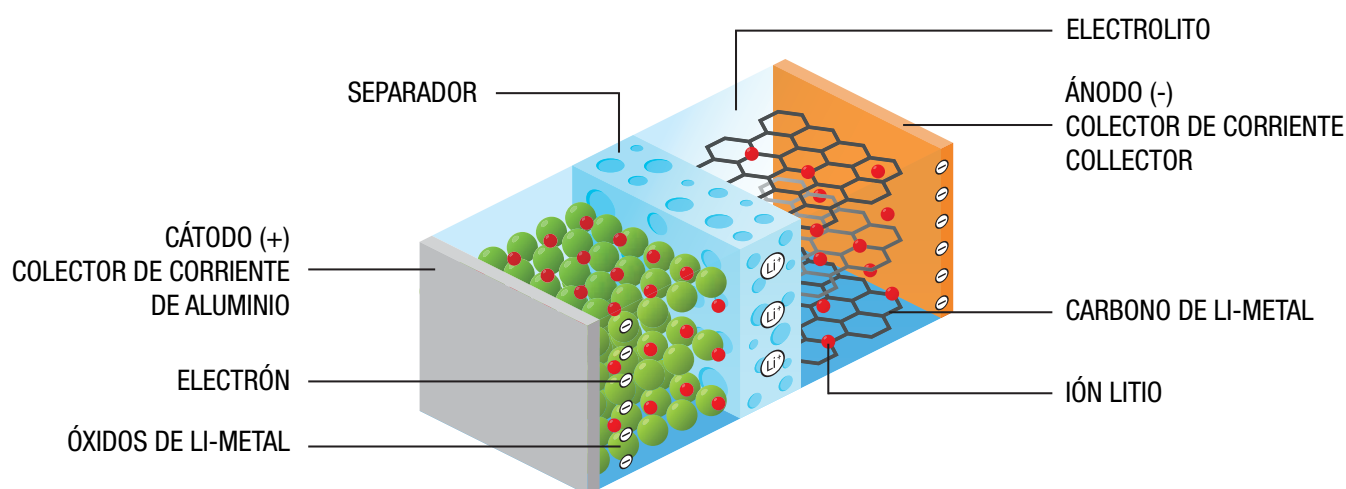


Diagrama de una batería de iones de litio



baterías comerciales de iones de litio. El electrodo positivo, es decir el cátodo, está generalmente compuesto por óxidos que contienen litio, tales como óxido de litio cobalto, óxido de litio manganeso, y combinación ternaria de níquel, cobalto, manganeso y litio; y fosfato de hierro litio.

El desempeño de los materiales del ánodo y cátodo afecta la densidad energética, seguridad y tiempo de vida de la batería de iones de litio. Un aspecto importante acerca del desempeño y el ciclo de vida de estos materiales está relacionado a su composición y los productos de descomposición formados a lo largo de su tiempo de vida. Es importante conocer la composición química de todos los componentes de las baterías para entender mejor los efectos de envejecimiento y expandir su ciclo de vida. Consecuentemente, el análisis químico es obligatorio para determinar las estequiometrias de los materiales activos, sus cambios a lo largo de los ciclos de carga/descarga e impurezas.

Hoy en día, el análisis elemental está basado frecuentemente en métodos por plasma. La espectrometría de emisión óptica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) y la espectrometría de masas por plasma inductivamente acoplado (ICP-MS) son las técnicas utilizadas dependiendo de la sensibilidad requerida. Sin embargo, a pesar de las alternativas instrumentales para el análisis directo de sólidos, ambos métodos instrumentales generalmente involucran el análisis de soluciones introducidas por nebulización neumática. Esto significa que las muestras sólidas, es decir el ánodo, cátodo y los materiales separadores de las baterías, deben ser convertidos en soluciones representativas antes del análisis instrumental. La etapa de preparación de muestra ejerce un efecto pronunciado en la calidad de los resultados analíticos y los materiales inorgánicos usados como electrodos en las baterías de iones de litio son difícilmente descompuestos.

Mezclas de óxidos y materiales que contienen carbono son resistentes al ataque químico, por lo que procedimientos especiales deben ser desarrollados para la eficiente conversión de estos materiales a soluciones representativas. Para romper los enlaces químicos que mantienen a estos elementos juntos debemos aplicar alta temperatura y los reactivos apropiados. Sin embargo, para ser compatible con la tecnología verde debemos desarrollar procedimientos

de digestión verdes. Idealmente, no debemos de usar o debemos tratar de reducir significativamente el uso de reactivos críticos, como ácido fluorhídrico, ácido perclórico e incluso altos volúmenes de ácidos concentrados, y debemos usar una fuente de energía limpia para calentar las soluciones con el fin de promover reacciones químicas.

**MILESTONE**GREEN[™]
DIGESTION

Nowak y Winter [4] hacen énfasis que considerando el alto volumen de publicaciones es sorprendente que el campo de investigación de análisis elemental de las baterías está en una etapa tan temprana. Ellos también mencionan que "...está claro que hoy, la mejora continua y la adaptación de métodos de análisis avanzados será la clave para un análisis químico preciso de las baterías y sus componentes, por lo tanto desentrañando los mecanismos de degradación sin respuesta y todos los retos venideros."

Este libro digital colecta los esfuerzos del Equipo de Aplicaciones de Milestone alrededor del mundo para hacer frente a la necesidad analítica emergente de procedimientos modernos para la preparación de muestras de los componentes principales de las baterías.

Tal como va a ser discutido en la Sección 6, los métodos de digestión asistida por microondas son aplicables y reactivos menos agresivos pueden ser usados a alta temperatura en vasos cerrados. Adoptando esta tecnología, procedimientos verdes para digestión pueden ser desarrollados para la preparación de muestras y estos son completamente compatibles con la llegada de tecnología más verde para alimentar dispositivos y vehículos



4.

Abordando la preparación de muestras de los componentes de baterías de iones de litio con química de microondas

Algunas reacciones químicas ocurren espontáneamente. Otras dependen de una fuente de energía para iniciar y convertir reactivos en productos. Estos procesos químicos son promovidos al proveer energía y su velocidad depende de la temperatura. Típicamente, la preparación de muestra, es decir la conversión de muestras sólidas en soluciones representativas, es acelerada por el incremento de temperatura del medio de reacción. Durante muchos siglos el calentamiento fue suministrado por el uso de llamas, placas de calentamiento, y baños de agua, aceite o arena. Todos estos dispositivos operan calentando la pared externa de los recipientes que contienen muestras y reactivos, para posteriormente transferir el calentamiento hacia el medio de reacción. Claramente, parte de la energía de calentamiento se pierde al ambiente. Necesitamos algo más eficiente y lo tenemos. La radiación por microondas tiene ventajas atractivas para el calentamiento de soluciones que contienen iones y dipolos. La energía por microondas interactúa directamente con estas especies cargadas

e incrementa su energía cinética.

Esta energía cinética es convertida en calentamiento y la temperatura de la solución se incrementa rápidamente. Estos procesos permiten un mejor uso del poder aplicado sin desperdiciar energía. Como todos sabemos a través de nuestras vivencias en este planeta, la energía es un asunto clave y debe ser usada de forma adecuada.

Esta tecnología fue desarrollada por Milestone desde finales de los 80s y está completamente aceptada e implementada en laboratorios para preparación de muestras, procedimientos de extracción, síntesis de compuestos químicos y nuevos materiales. En el campo de la preparación de muestra, esta tecnología ha promovido el desarrollo de reacciones en recipientes cerrados usando nuevos polímeros y sensores para la medición de temperatura y presión en tiempo real. Hoy en día, tenemos los instrumentos para hacer seguimiento de los procesos químicos y aplicar la cantidad correcta de energía para controlarlos. Debe ser enfatizado que la radiación por microondas no solo





promueve el calentamiento rápido de soluciones, sino también brinda la posibilidad de desarrollar nuevos procesos químicos.

Tal como se ha demostrado para muestras orgánicas [5]. Pero, ¿Cómo mejora la radiación por microondas la preparación de muestras inorgánicas? ¿Cómo mejora la radiación por microondas la preparación de muestras típicas relacionadas a las baterías de iones de litio?

Existen dos aproximaciones generales para abordar estas preguntas. Primeramente, debemos considerar que no necesitamos transferir completamente todos los componentes de las muestras sólidas a la fase de solución. Solo necesitamos transferir a la solución aquellos componentes que necesitamos determinar. Recientemente, esta estrategia fue probada para varias muestras inorgánicas y fue demostrado que incluso soluciones menos concentradas de ácido nítrico (2 o 4 mol/l) fueron efectivas para migrar los elementos a la solución. Por lo tanto el uso de soluciones diluidas de ácido nítrico como una alternativa al HF es un procedimiento viable para el análisis cuantitativo de óxido de zinc, caolín, residuo de zinc, y sulfuro de zinc [6]. La segunda estrategia está basada en el uso de reactores microondas diseñados para soportar altas temperaturas (ej. 280 °C), altas presiones (ej. 199 bar) y un medio químico agresivo. A este punto sería bueno recordar que el desarrollo de nuevos procedimientos experimentales se basa ya sea en nuevas ideas o nuevos dispositivos. Si tenemos recipientes que permitan trabajar a condiciones de reacción críticas sin comprometer la seguridad, podemos desarrollar procedimientos a altas temperaturas (¡Un parámetro clave!) incluso sin el uso de altos volúmenes de reactivos concentrados. Esta fue la estrategia adoptada para desarrollar los procedimientos descritos en la Sección 6 para la preparación de muestra de componentes de baterías de iones de litio. Al adoptar esta aproximación, nos estamos moviendo hacia el desarrollo de procedimiento de digestión verde.

Como usted puede ver al consultar la Sección 6, los procedimientos fueron desarrollados utilizando dos sistemas por microondas modernos: ETHOS UP y ultraWAVE. Todos los procedimientos utilizaron pequeños volúmenes de agua regia y otros reactivos – tales como ácidos sulfúrico y fosfórico – fueron utilizados para muestras más resistentes al ataque químico. Las temperaturas máximas variaron desde



ETHOS UP - Sistema Avanzado de Digestión por Microondas para Análisis Elemental



ultraWAVE - Sistema de Digestión por Microondas en Cámara de Reacción Individual para Análisis Elemental



230 hasta 280 °C y el programa de calentamiento fue hecho en dos pasos, es decir tiempo para alcanzar la temperatura objetivo y tiempo para permanecer a la temperatura objetivo. A pesar de usar reactivos químicos agresivos, tres puntos deben ser resaltados: (1) los volúmenes de estos reactivos fueron significativamente reducidos si los comparamos con los volúmenes usados en los procedimientos convencionales sin usar radiación por microondas y recipientes de reacción especialmente diseñados; (2) los tiempos de calentamiento fueron más cortos comparados con los típicamente adoptados cuando se usan vasos abiertos calentados conductivamente; y (3) los componentes de las baterías de iones de litio, tales como aleaciones, óxidos, y grafito, son resistentes al ataque químico.

Generalmente, la digestión de muestras orgánicas, tales como tejidos de plantas y animales, son fácilmente llevadas a cabo usando ácido nítrico más peróxido de hidrógeno en vaso cerrado a temperaturas alrededor de 180 – 220 °C. Sin embargo; las condiciones de digestión son más astringentes para muestras inorgánicas. Típicamente, estos materiales involucran enlaces químicos entre sus componentes que son más difíciles de romper y el uso de reactivos más agresivos y mezclas de reactivos son requeridas.

La temperatura también ejerce una influencia crítica y efectos de tamaño de partícula son observados.

Un ejemplo interesante es presentado en la Sección 6 relacionado al grafito y los nanotubos de grafeno. Las muestras de grafito requieren una mezcla compuesta por ácido sulfúrico y perclórico, usando vanadio como un catalizador para romper los enlaces C-C. Digestiones eficientes fueron alcanzadas a 240 y 280 °C cuando se usaron ETHOS UP y ultraWAVE, respectivamente. Por otro lado, el vanadio no fue necesario cuando se digirieron nanotubos de grafeno usando ultraWAVE a una temperatura máxima de 270 °C. Las masas de las muestras y los volúmenes de reactivos pudieron ser también comparados. Por favor, revise los procedimientos respectivos en la Sección 6. Como regla de dedo, podemos generalizar que la digestión de muestras inorgánicas depende críticamente de la elección de reactivos y la temperatura máxima aplicada para promover las condiciones de reacción que proveen suficiente energía para romper enlaces químicos estables entre los constituyentes de la muestra.

NOTA: Si el ácido perclórico es recomendado para aplicaciones especiales, todas las medidas de seguridad tienen que seguirse estrictamente y, cuando sea posible, debe ser evitado su uso.

5.

Preparación de muestra más verde para una transición energética más verde

Como se discutió en capítulos anteriores, la radiación por microondas trajo una nueva dimensión para desarrollar mayor precisión en la digestión de muestras. Antiguamente, los químicos jugaban con reactivos concentrados y temperaturas para convertir muestras sólidas en soluciones representativas. Los recipientes diseñados para llevar a cabo procesos químicos eran muy simples. Frecuentemente, vasos abiertos fueron usados pero, a pesar de algunas ventajas, tales como bajo costo y disponibilidad, las temperaturas aplicadas estaban limitadas por los reactivos utilizados y los procedimientos estaban afectados por pérdidas causadas por volatilización y contaminación. Algunos recipientes cerrados estaban disponibles, pero no tenían sensores incorporados para la medición de la presión y temperatura desarrollada durante los procesos químicos y la seguridad era un asunto crítico. En este escenario, los analistas tenían que usar altos volúmenes de reactivos concentrados para llevar a cabo digestiones usando recipientes abiertos. Ácido sulfúrico concentrado era requerido cuando se requería de temperaturas más altas para promover procesos químicos. Ácido perclórico era generalmente usado para muestras que contenían compuestos orgánicos. Aunque efectivo, errores analíticos pueden afectar el análisis inorgánico debido a pérdidas y contaminación. Claro, estos procedimientos no pueden ser considerados como compatibles con los principios de química verde [5] considerando los volúmenes de reactivos concentrados, volumen de residuos generados y energía desperdiciada.

Claramente, las estrategias de preparación de muestra requirieron avances para hacer compatible este paso analítico crítico con el análisis instrumental moderno. Tal como se mencionó previamente, los avances pueden venir de nuevas ideas que traen consigo nuevos dispositivos. La combinación de ambos nutre esta área y los analistas pueden proponer procedimientos mejorados para modernizar la conversión de muestras sólidas en soluciones representativas usando reactivos simples.

Un gran paso hacia adelante fue la adición de la radiación por microondas para la preparación de muestra. Ya sabemos que la radiación por microondas puede calentar rápidamente soluciones que contienen iones y dipolos. Sin embargo; podemos decir que este es solo una de las ventajas comparada con el calentamiento conductivo. Otro punto importante es que los recipientes de digestión especialmente diseñados para hornos microondas están contruidos con materiales transparentes a la radiación por microondas y la energía asociada con esta radiación es directamente absorbida por la solución que contiene iones y dipolos. Por otra parte, la radiación por microondas no es apreciablemente absorbida por la fase gas en un vaso cerrado, y consecuentemente, un gradiente de temperatura resulta entre las fases líquido y gas. Este gradiente de temperatura promueve procesos de condensación y ha sido demostrado que el ácido nítrico puede ser regenerado durante el proceso de digestión si aire u oxígeno están presentes dentro del recipiente [7]. Los detalles



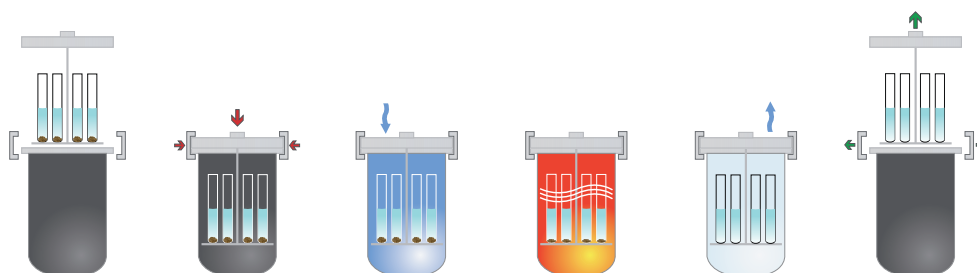
acerca de estos procesos, están más allá del objetivo de esta publicación, pero la literatura se encuentra ampliamente disponible [8, 9]. Como se demostró, digestiones eficientes de tejidos de plantas y animales pueden ser promovidas usando concentraciones tan bajas como 0.7 mol/L de ácido nítrico más un pequeño volumen de peróxido de hidrógeno [10].

Implícito en la discusión previa, está la información que el uso de radiación por microondas llevó al desarrollo de nuevos recipientes de digestión que pueden soportar alta presión, alta temperatura y reactivos agresivos. Adicionalmente, esta tecnología también trajo el desarrollo de sensores de temperatura y presión que siguen la evolución de los procesos de digestión en tiempo real. Consecuentemente, los analistas pueden entender mejor cómo las reacciones químicas proceden a lo largo del calentamiento y cuánta energía es necesaria para promover los procesos de digestión.

Una consecuencia importante de este tipo de tecnología es la posibilidad de alcanzar temperaturas verdaderamente altas que pueden ser usadas para promover reacciones de muestras refractarias sin requerir altos volúmenes o concentraciones de ácidos. En otras palabras, los procedimientos de química limpia pueden ser implementados usando la tecnología SRC.

¿A qué nos referimos cuando hablamos de procedimientos de química verde para la preparación de muestras? Hemos discutido las características de la química verde en un libro anterior [5] y una serie de atributos fueron propuestos:

1. Producción de reactivos: materia prima, energía, tiempo, pureza, subproductos, rendimiento, y desechos generados.
2. Propiedades físicas y químicas de los reactivos: punto de ebullición, inflamabilidad, corrosividad,



Secuencia de operación SRC

La evolución de esta tecnología ha llevado al desarrollo del concepto de Cámara de Reacción Individual, SRC [11]. Este instrumento está también basado en el calentamiento por microondas y una rejilla conteniendo todos los recipientes para muestras es insertada en la SRC que contiene un volumen de agua para la inmersión parcial de estos recipientes. Esta cámara está herméticamente sellada y presurizada con un gas inerte. Los recipientes dentro de la SRC pueden alcanzar temperaturas tan altas como 280 °C y presiones tan altas como 199 bar. Como una ventaja adicional y debido a las características del concepto SRC, estas condiciones extremas de temperatura y presión pueden ser alcanzadas usando recipientes de digestión simples y diferentes rejillas.

estabilidad, vida de anaquel, facilidad de recuperación y facilidad de manejo.

3. Tiempo de vida del equipo, recipientes y sensores.
4. Cantidad de muestra necesaria.
5. Masa, volumen y concentración de los reactivos.
6. Necesidad de gases o de reactivos especiales.
7. Energía necesaria para promover y mantener caliente el sistema de reacción – uso de un aparato energéticamente efectivo-.
8. Condiciones de reacción: temperatura, presión y tiempo.
9. Generación de productos muy reactivos o peligrosos.
10. Volumen y toxicidad de los gases generados.
11. Riesgo para el analista y el ambiente.
12. Volumen de desechos generados.
13. Reciclaje de reactivos.



La implementación del concepto SRC en un instrumento por microondas permite implementar varios de estos atributos. Por ejemplo, los volúmenes y las concentraciones de los reactivos pueden ser disminuidos, solo nitrógeno o argón es necesario para presurizar la cámara, la energía de microondas es eficientemente absorbida por la solución contenida dentro de la cámara, las condiciones de reacción (i.e. temperatura, presión y tiempo) son controladas, los gases generados son mantenidos dentro de la cámara antes de liberarse y los riesgos para el analista y el ambiente son minimizados, el volumen de los residuos ácidos generados es disminuido y los reactivos pueden ser reciclados usando un procedimiento especialmente desarrollado [12].

Podemos concluir que la radiación por microondas asociada con la tecnología SRC representa para el área de preparación de muestra un salto adelante hacia procedimientos de química verde. Si nuestros automóviles se están volviendo más verdes, nuestros laboratorios también deberían seguir esta misma dirección. Todos los pasos hacia la sustentabilidad son importantes. Tal como recomendamos anteriormente, ¡Piensa Verde, Actúa Verde! [5].





6.

Guías para la preparación de muestras y análisis de componentes de baterías de iones de litio

6.1 Instrumentación	15
6.2 Secuencia de operación	16
6.3 Reactivos	17
6.4 Métodos	18
Fuentes de litio	
» 6.4.1 Menas de litio: Espodumena	18
» 6.4.2 Menas de litio: Lepidolita	19
» 6.4.3 Menas de litio: Petalita	20
» 6.4.4 Sales de litio: Carbonato de litio – Li_2CO_3	21
» 6.4.5 Sales de litio: Hidróxido de litio – LiOH	21
Materiales del cátodo	
» 6.4.6 LCO – Óxido de litio-cobalto	22
» 6.4.7 NMC – Óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto	24
» 6.4.8 NCA – Óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio	26
» 6.4.9 LFP – Fosfato de litio-hierro	28
» 6.4.10 LMO – Óxido de litio-manganeso	30
» 6.4.11 LNMO – Óxido de litio-níquel-manganeso	32
Materiales del ánodo	
» 6.4.12 Grafito	34
» 6.4.13 LTO – Titanato de litio	36
» 6.4.14 Óxidos de silicio (SiO_x)	38
» 6.4.15 Nanotubos de grafeno	40
Electrolitos	
» 6.4.16 LiPF_6 – Hexafluorofosfato de litio	42
Material de reciclaje	
» 6.4.17 Masa negra	44

6.1 Instrumentación

Digestión ácida asistida por microondas

La digestión ácida de la muestra fue llevada a cabo en dos tipos de sistemas basados en diferentes tecnologías por microondas.

El **ETHOS UP** es una plataforma flexible y de alto desempeño usada para análisis elemental. Equipado con el sensor sin contacto easyTEMP, controla directamente la temperatura de todas las muestras y soluciones, proveyendo una retroalimentación de temperatura precisa para asegurar la digestión completa en todos los recipientes y una alta seguridad. ETHOS UP trabaja con un rotor SK-15 capaz de soportar alta temperatura (hasta 300 °C) y presión (hasta 100 bar). El SK-15 también cuenta con la tecnología de Milestone patentada de “Ventilar y resellar” para controlar la presión interna de cada recipiente. Esto asegura digestiones completas, seguras y reproducibles de incluso las muestras más difíciles.



ETHOS UP de Milestone

El **ultraWAVE**, desarrollado y patentado por Milestone, con la tecnología de Cámara de Reacción Individual (SRC) utiliza acero inoxidable de alto desempeño, permitiendo alcanzar presiones y temperaturas (hasta 199 bar y 300 °C respectivamente) y cualquier tipo de ácidos. Viales desechables eliminan la necesidad de ensamblar, desensamblar o limpiar entre corridas. Igualmente importante, muestras distintas pueden ser procesadas simultáneamente usando cualquier mezcla de viales desechables de vidrio, cuarzo o TFM, por lo tanto ahorrando tiempo y dinero. El ultraWAVE es simplemente el sistema de digestión más rápido, fácil de usar y más eficiente jamás hecho.



ultraWAVE de Milestone

Determinación de metales

El instrumento utilizado para la determinación de metales y metales traza fue un espectrómetro de emisión óptica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), con vista axial y equipado con un muestreador automático.



6.2 Secuencia de operación

Secuencia de operación de ETHOS UP

1. La muestra es pesada en el recipiente de TFM.
2. De acuerdo con cada matriz de muestra distinta, una mezcla de reactivos adecuada (refiérase a los capítulos de material individuales) es añadida a cada recipiente.
3. La mezcla de reacción es propiamente mezclada con la muestra.
4. Los recipientes son cerrados con tapas de TFM e introducidos en el cuerpo del rotor.
5. El programa de microondas apto es cargado en el software e iniciado (refiérase a los capítulos de material individuales).
6. Los recipientes son enfriados propiamente dentro de la cavidad del microondas y posteriormente abiertos.
7. Las soluciones resultantes son transferidas a matraces volumétricos de 50 ml. Los recipientes son enjuagados dos veces con agua destilada y los enjuagues son colectados en el mismo matraz.
8. Las soluciones son aforadas a volumen con agua destilada.

Secuencia de operación del ultraWAVE

1. El recipiente de TFM para el reactor individual es cargado con 130 ml de agua destilada y 5 ml de ácido nítrico (HNO_3 , 65%).
2. Las muestras son pesadas en los viales para ultraWAVE.
3. De acuerdo con cada matriz de muestra, una mezcla de reactivos adecuada (refiérase a los capítulos de material individuales) es añadida a cada vial y propiamente mezclada (rejillas para viales de 5 posiciones son sugeridas para estas aplicaciones).
4. Los viales son cerrados con las tapas de TFM y colocados dentro de la rejilla. La rejilla es posicionada apropiadamente dentro del sistema ultraWAVE.
5. El programa de calentamiento es establecido en el software e iniciado (refiérase a los capítulos de material individuales). La cámara del reactor es entonces cerrada automáticamente, gas inerte (N_2) es precargado dentro del reactor y el programa de microondas empieza.
6. Una vez enfriado, la presión remanente es automáticamente liberada del reactor y el sistema se detiene automáticamente. La cámara puede ser abierta y la rejilla con muestras removida.
7. Las soluciones resultantes son transferidas a matraces volumétricos de 50ml. Los viales son entonces enjuagados dos veces con agua destilada y los enjuagues son colectados en el mismo matraz.
8. Las soluciones son aforadas con agua destilada.

Parámetros instrumentales del ICP OES

La configuración del instrumento y las condiciones de operación son reportadas en la siguiente tabla:

Parámetro	Valor
Potencia aplicada RF (kW)	1.3
Flujo de gas para plasma (L/min)	15
Flujo de gas auxiliar (L/min)	1.5
Flujo de gas para nebulizador (L/min)	0.75
Tiempo de lectura de réplica (s)	5
Retraso de estabilización (s)	30
Retraso en la toma de muestra (s)	30
Velocidad de la bomba (rpm)	15
Tiempo de enjuague (s)	15
Réplicas	3
Líneas de emisión (nm)	Indicadas en cada tabla



6.3 Reactivos

- a. HNO_3 , ácido nítrico, 65%, reactivo ACS (Sigma-Aldrich)
- b. HCl , ácido clorhídrico, 37%, reactivo ACS (Sigma-Aldrich)
- c. HF , ácido fluorhídrico, 48%, reactivo ACS (Sigma-Aldrich)
- d. H_3PO_4 , ácido orto-fosfórico, 85%, reactivo ACS (Sigma-Aldrich)
- e. H_2SO_4 , ácido sulfúrico, 96-98%, reactivo ACS (Sigma-Aldrich)
- f. HClO_4 , ácido perclórico, 70%, reactivo ACS, grado técnico (Sigma-Aldrich)
- g. Solución estándar de Vanadio (V), 1000 mg/L V en ácido nítrico (TraceCERT, Sigma-Aldrich)
- h. Tabla periódica mezcla 1 para ICP, 10 mg/L (TraceCERT, Sigma-Aldrich): Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Cs, Cr, Co, Cu, Ga, In, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, P, K, Rb, Se, Si, Ag, Na, Sr, S, Te, Tl, V y Zn en ácido nítrico V/V 10% (contiene trazas de HF)
- i. Tabla periódica mezcla 2 para ICP, 10 mg/L (TraceCERT, Sigma-Aldrich): Au, Ge, Hf, Ir, Mo, Nb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Sn, Ta, Ti, W y Zr en ácido clorhídrico 5% V/V y ácido fluorhídrico 1% V/V (contiene trazas de HNO_3)
- j. Estándar de Ytrio para ICP, 10000 mg/L (TraceCERT, Sigma-Aldrich)





6.4 Métodos

I FUENTES DE LITIO

6.4.1 Menas de litio: Espodumena

La espodumena es un mineral piroxeno que consiste de inosilicato de litio y aluminio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Es la fuente mineral de litio más ampliamente explotada (contenido teórico de litio = 3.73%). Otros silicatos de pegmatita con contenido de litio incluyen a la lepidolita y petalita. Aunque en el pasado la industria ha cambiado a extraer litio de salmueras, hoy en día la explosiva demanda por litio ha hecho de la exploración y desarrollo de depósitos de espodumena un esfuerzo altamente atractivo.

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA

100 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

3 mL de H_3PO_4 , 3 mL de H_2SO_4 y 2 mL de HF (dil 1:3)

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	25 min	230°C	1800 W
2	30 min	230°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA

100 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

1.5 mL de H_3PO_4 , 1.5 mL de H_2SO_4 y 2 mL de HF (dil 1:3)

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	15 min	280°C	60°C	1500 W
2	20 min	280°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

■ Resultados del método

Nota: ETHOS UP y UW llevaron a digestiones eficientes y los resultados usando ICP OES no presentan ninguna diferencia estadística. Consecuentemente, hemos decidido no especificar para cada grupo de resultados el sistema utilizado ya que ambos llevaron a datos precisos.

Elementos principales en la muestra de espodumena

	Concentración determinada (%)	RSD% (n = 6)
Al 396.152	12.9	1.67
Li 670.783	2.95	0.92
Si 251.611	27.9	1.12

I FUENTES DE LITIO

6.4.2 Menas de litio: Lepidolita

La lepidolita es un mineral filosilicato con fórmula química $\text{KLi}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$. Es el mineral con contenido de litio más abundante (contenido teórico de litio = 3.84%) y es una fuente secundaria de este metal.

Los procesos de extracción de litio de lepidolita han sido investigados activamente debido a su amplia distribución, la característica de ser pobre en hierro, y los contenidos adicionales de tierras raras, como rubidio (Rb) y cesio (Cs).

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA

100 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

3 mL de H_3PO_4 , 3 mL de H_2SO_4 y 2 mL de HF (dil 1:3)

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	25 min	230°C	1800 W
2	30 min	230°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA

100 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

1.5 mL de H_3PO_4 , 1.5 mL de H_2SO_4 y 2 mL de HF (dil 1:3)

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	15 min	280°C	60°C	1500 W
2	20 min	280°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

■ Resultados del método

Nota: ETHOS UP y UW llevaron a digestiones eficientes y los resultados usando ICP OES no presentan ninguna diferencia estadística. Consecuentemente, hemos decidido no especificar para cada grupo de resultados el sistema utilizado ya que ambos llevaron a datos precisos.

Elementos principales en la muestra de lepidolita

	Concentración determinada (%)	RSD% (n = 6)
Al 396.152	16.7	1.47
K 766.491	8.24	2.84
Li 670.783	1.29	3.76
Si 251.611	26.3	1.31



I FUENTES DE LITIO

6.4.3 Menas de litio: Petalita

La petalita, también conocida como castorita, es un mineral filosilicato de litio y aluminio $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. Es un fuente mineral de litio importante (contenido teórico de litio = 2.27%). Al calentar (ca. 500 °C) y aplicar presión, la petalita se convierte en β -cuarzo-espodumena en la solución de fase sólida. La petalita, y la espodumena secundaria formada a partir de ella, es generalmente más baja en impurezas comparada con la espodumena primaria.

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA
100 mg

VOLUMEN FINAL
50 mL

REACTIVOS
3 mL de H_3PO_4 , 3 mL de H_2SO_4 y 2 mL de HF (dil 1:3)

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	25 min	230°C	1800 W
2	30 min	230°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA
100 mg

VOLUMEN FINAL
50 mL

REACTIVOS
1.5 mL de H_3PO_4 , 1.5 mL de H_2SO_4 y 2 mL de HF (dil 1:3)

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	15 min	280°C	60°C	1500 W
2	20 min	280°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

■ Resultados del método

Nota: ETHOS UP y UW llevaron a digestiones eficientes y los resultados usando ICP OES no presentan ninguna diferencia estadística. Consecuentemente, hemos decidido no especificar para cada grupo de resultados el sistema utilizado ya que ambos llevaron a datos precisos.

Elementos principales en la muestra de petalita

	Concentración determinada (%)	RSD% (n = 6)
Al 396.152	16.4	0.90
Li 670.783	3.46	0.70
Si 251.611	34.3	0.84



I FUENTES DE LITIO

6.4.4 Sales de litio: Carbonato de litio - Li_2CO_3

El carbonato de litio es un compuesto que es principalmente producido al extraerlo de piscinas salobres subterráneas, usando precipitación, extracción de compuestos no deseados y adición de carbonato de sodio. Hasta hace muy recientemente el carbonato de litio ha sido el objetivo de muchos productores de baterías EV, debido que los diseños de baterías existentes necesitaban cátodos usando este material.

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA

1000 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

5 mL de HNO_3

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	15 min	180°C	1800 W
2	10 min	180°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA

1000 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

3 mL de HNO_3 + 1 mL H_2O

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	5 min	180°C	60°C	1500 W
2	10 min	180°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

I FUENTES DE LITIO

6.4.5 Sales de litio: Hidróxido de litio - LiOH

El hidróxido de litio es un compuesto basado en litio con una propiedad distintiva crucial comparada con el carbonato de litio: se descompone a temperatura más baja, permitiendo al proceso de producción de cátodos de batería ser más sostenible y al producto final ser de larga duración. Adicionalmente, ventajas clave del hidróxido de litio en los cátodos de batería en relación con otros compuestos químicos incluyen densidad de poder (mayor capacidad de la batería), ciclo de vida más largo y características de seguridad mejoradas.

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA

1000 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

5 mL de HNO_3

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	15 min	180°C	1800 W
2	10 min	180°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA

1000 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

3 mL de HNO_3 + 1 mL H_2O

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	5 min	180°C	60°C	1500 W
2	10 min	180°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar



I MATERIALES DEL CÁTODO

6.4.6 LCO – Óxido de litio y cobalto

El óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) es uno de los cátodos más comunes en las baterías de iones de litio. Su alta energía específica hace al Li-Cobalto la elección popular para teléfonos móviles, laptops y cámaras digitales. Por otro lado, las desventajas del Li-Cobalto es un tiempo de vida relativamente corto, baja estabilidad térmica y capacidades de carga limitadas (poder específico). Los propósitos del análisis de LCO son 1) determinar la composición de los elementos principales (QC/Producción) y 2) evaluar la pureza de la materia prima (QC/I+D).

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA

500 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

2 mL de HNO_3 y 6 mL de HCl

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	25 min	230°C	1800 W
2	15 min	230°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA

500 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

1 mL de HNO_3 + 3 mL de HCl

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	15 min	250°C	60°C	1500 W
2	20 min	250°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

Recuperación de picos analíticos y estándar interno

Estándar para pico analítico. Tres de las seis réplicas fueron enriquecidas con 800 μL de la mezcla 1 (solución h) y mezcla 2 (solución i) de mezcla de tabla periódica para estándares de ICP respectivamente, inmediatamente después del pesado de la muestra y previo a la adición de reactivos. Estos funcionaron como estudios de recuperación para impurezas elementales.

La concentración de los elementos enriquecidos en la solución digerida final fue de 160 $\mu\text{g/L}$.

Estándar interno. 10 $\mu\text{g/L}$ de estándar de itrio (d) fue añadido a los estándares de calibración, blancos, soluciones digeridas y, cuando fue apropiado, a sus diluciones (por ejemplo 500 μL de estándar de Y añadido a la solución digerida de 50 ml). Esto fue usado como estándar interno para corregir efectos de matriz.

This was used as internal standard to correct matrix effects.



■ Resultados del método

Elementos principales en la muestra de LCO

	Concentración determinada (%)	RSD% (n = 3)
Co 228.615	1.76	0.0621
Li 610.365	4.34	0.761

Impurezas y recuperación de picos analíticos en la muestra de LCO

	Concentración determinada (µg/L)	RSD% (n = 3)	Concentración determinada del pico analítico (µg/L)	RSD% (n=3)	Recuperación de pico analítico (%)
Ag 328.068	7.72	1.10	100	1.41	116
As 188.980	<MDL	-	82.0	2.07	103
Ba 455.403	11.7	3.03	82.8	4.95	89
Be 313.042	<MDL	-	73.2	1.06	92
Bi 223.061	103	1.37	180	2.74	97
Cd 214.439	<MDL	-	76.2	1.02	95
Cr 267.716	19.5	1.82	94.3	0.68	93
Cu 324.754	<MDL	-	84.1	0.59	105
Fe 234.350	39.6	6.08	113	1.87	92
Ir 212.681	<MDL	-	75.0	3.58	94
Mn 257.610	26.5	6.66	98.0	1.30	89
Mo 202.032	<MDL	-	82.4	2.23	103
Na 588.995	299	0.95	371	0.57	90
Nb 309.417	<MDL	-	85.9	0.99	107
Ni 216.555	99.5	0.14	174	2.85	93
Pb 182.143	105	2.69	181	0.78	95
Se 196.026	77.9	3.36	151	5.14	92
Sn 189.925	21.6	8.50	111	3.83	111
Sr 407.771	<MDL	-	82.6	1.03	103
Te 214.282	19.3	1.47	109	5.86	112
V 292.401	14.07	14.6	88.4	0.80	93
Zn 206.200	<MDL	-	87.9	3.86	110

Las soluciones digeridas fueron aún más diluidas hasta 1:2 V/V con agua para bajar la concentración de ácido previo a su análisis por ICP OES. La concentración final del pico analítico fue de 80 µg/L.

I MATERIALES DEL CÁTODO

6.4.7 NMC – Óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto

El óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto (LiNiMnCoO_2), NMC, se ha vuelto el polvo de cátodo de elección para desarrollar baterías para herramientas que requieran poder, bicicletas eléctricas y trenes eléctricos. Entrega un desempeño fuerte generalizado, excelente energía específica y la velocidad de calentamiento más baja de todos los polvos para cátodos comunes, lo cual lo hace la opción preferida para baterías automotrices. La combinación del cátodo es típicamente un tercio de níquel, un tercio de manganeso y un tercio de cobalto, lo cual es conocido como NMC111. El cobalto es caro y de suplemento limitado. Los fabricantes de baterías están reduciendo el contenido de cobalto comprometiendo de alguna manera el desempeño. Una combinación exitosa es NCM532 con 5 partes de níquel, 3 partes de cobalto y 2 partes de manganeso. Otras combinaciones son NMC622 y NMC811. El cobalto estabiliza al níquel, un material activo de alta energía.

Para esta nota de aplicación se usó NMC532.

Los propósitos de los análisis de NMC son 1) determinar la composición de los elementos principales (QC/Producción) y 2) evaluar la pureza de la materia prima (QC/I+D).

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA

500 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

2 mL de HNO_3 + 6 mL de HCl

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	25 min	230°C	1800 W
2	15 min	230°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA

500 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

1 mL de HNO_3 + 3 mL de HCl

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	15 min	250°C	60°C	1500 W
2	20 min	250°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

Recuperación de picos analíticos y estándar interno

Estándar para pico analítico. Tres de las seis réplicas fueron enriquecidas con 500 μL de la mezcla 1 (solución h) y mezcla 2 (solución i) de mezcla de tabla periódica para estándares de ICP respectivamente, inmediatamente después del pesado de la muestra y previo a la adición de reactivos.

Estos funcionaron como estudios de recuperación para impurezas elementales.

La concentración de los elementos enriquecidos en la solución digerida final fue de 100 $\mu\text{g/L}$.

Estándar interno. 10 $\mu\text{g/L}$ de estándar de itrio (d) fue añadido a los estándares de calibración, blancos, soluciones digeridas y, cuando fue apropiado, a sus diluciones (por ejemplo 500 μL de estándar de Y añadido a la solución digerida de 50 ml).

Esto fue usado como estándar interno para corregir efectos de matriz.



■ Resultados del método

Componentes principales en la muestra de NMC532

	Concentración determinada (%)	RSD% (n = 6)
Co 228.615	12.2	1.34
Li 610.365	7.84	6.41
Mn 257.610	17.4	0.60
Ni 231.604	30.3	1.22

Impurezas y recuperación de picos analíticos en la muestra de NMC532

	Concentración determinada ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n = 3)	Concentración determinada del pico analítico ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n=3)	Recuperación de pico analítico (%)
Ag 338.289	145	1.44	191	1.60	93
As 188.980	121	3.35	178	2.03	115
Ba 455.403	<MDL	-	49.9	1.48	100
Be 234.861	<MDL	-	45.3	2.11	91
Cd 214.439	40.9	8.43	98.4	2.81	115
Cu 324.754	<MDL	-	44.8	0.93	90
K 766.491	106	2.59	156	0.64	100
Mo 202.032	<MDL	-	44.9	5.35	90
Pb 220.353	32.5	3.41	80.1	2.88	95
Ru 267.876	50.8	6.12	97.6	0.58	94
Sn 189.925	<MDL	-	47.1	2.10	94
Sr 407.771	5.72	2.14	50.5	2.29	90
Ti 336.122	53.6	4.73	98.8	1.94	90
V 292.401	<MDL	-	52.8	2.08	106

Las soluciones digeridas fueron aún más diluidas hasta 1:2 V/V con agua para bajar la concentración de ácido previo a su análisis por ICP OES. La concentración final del pico analítico fue de 50 $\mu\text{g/L}$.



I MATERIALES DEL CÁTODO

6.4.8 NCA – Óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio

El óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio (LiNiCoAlO_2), como material de cátodo, comparte similitudes con el NMC al ofrecer alta energía específica, poder específico razonablemente bueno y un tiempo de vida largo. Menos favorecedor son su seguridad y costo. El NCA es un desarrollo mejorado de óxido de litio y níquel; añadiendo aluminio que mejora la estabilidad. Los propósitos de los análisis de NCA son 1) determinar la composición de los elementos principales (QC/Producción) y 2) evaluar la pureza de la materia prima (QC/I+D).

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA
500 mg

VOLUMEN FINAL
50 mL

REACTIVOS
2 mL de HNO_3 y 6 mL de HCl

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	25 min	230°C	1800 W
2	15 min	230°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA
500 mg

VOLUMEN FINAL
50 mL

REACTIVOS
1 mL de HNO_3 + 3 mL de HCl

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	15 min	250°C	60°C	1500 W
2	20 min	250°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

Recuperación de picos analíticos y estándar interno

Estándar para pico analítico. Tres de las seis réplicas fueron enriquecidas con 800 μL de la mezcla 1 (solución h) y mezcla 2 (solución i) de mezcla de tabla periódica para estándares de ICP respectivamente, inmediatamente después del pesado de la muestra y previo a la adición de reactivos. Estos funcionaron como estudios de recuperación para impurezas elementales. La concentración de los elementos enriquecidos en la solución digerida final fue de 160 $\mu\text{g/L}$.

Estándar interno. 10 $\mu\text{g/L}$ de estándar de itrio (d) fue añadido a los estándares de calibración, blancos, soluciones digeridas y, cuando fue apropiado, a sus diluciones (por ejemplo 500 μL de estándar de Y añadido a la solución digerida de 50 ml).

Esto fue usado como estándar interno para corregir efectos de matriz.



■ Resultados del método

Elementos principales en la muestra de NCA

	Concentración determinada (%)	RSD% (n = 6)
Al 396.152	1.09	1.72
Co 238.892	6.54	0.65
Li 670.783	8.58	0.68
Ni 216.555	55.2	4.49

Impurezas y recuperaciones de pico analítico en la muestra de NCA

	Concentración determinada ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n = 3)	Concentración determinada del pico analítico ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n=3)	Recuperación de pico analítico (%)
Ag 328.068	<MDL	-	81.5	8.11	102
As 188.980	<MDL	-	81.8	2.15	102
Ba 455.403	<MDL	-	75.03	2.39	94
Be 313.042	<MDL	-	75.8	3.72	95
Cd 214.439	<MDL	-	71.7	2.67	90
Cr 267.716	<MDL	-	73.8	3.88	92
Cu 324.754	<MDL	-	74.3	1.41	93
Fe 238.204	65.9	1.93	138	1.82	91
Mn 257.610	<MDL	-	77.0	3.48	96
Mo 202.032	<MDL	-	72.5	3.77	91
Na 588.995	13.5	15.2	95.7	3.90	103
Nb 309.417	71.9	0.29	143	3.51	89
Pb 182.143	<MDL	-	91.9	4.44	115
Se 196.026	15.5	3.77	89.5	6.55	93
Sn 189.925	<MDL	-	75.9	5.26	95
Sr 407.771	12.6	0.56	86.2	3.18	92
Ti 334.941	<MDL	-	71.7	2.39	90
V 292.401	25.3	1.96	97.1	2.68	90
Zn 206.200	11.4	265	86.3	1.54	94

Las soluciones digeridas fueron aún más diluidas hasta 1:2 V/V con agua para bajar la concentración de ácido previo a su análisis por ICP OES. La concentración final del pico analítico fue de 80 $\mu\text{g/L}$.



I MATERIALES DEL CÁTODO

6.4.9 LFP – Litio-ferrofosfato

El litio-ferrofosfato, LiFePO_4 (LFP), es usado extensivamente en el campo de las baterías de iones de litio como un material del cátodo. Las principales ventajas del LFP son su perfil de voltaje plano, bajo costo de material, abundante suplemento de material y mejor compatibilidad ambiental comparado con otros materiales del cátodo. De hecho, LFP no contiene níquel ni cobalto, los cuales son de suministros limitados y costosos. El uso de fosfatos evita el costo del cobalto y las preocupaciones ambientales.

Los propósitos de los análisis de LFP son 1) determinar la composición de los elementos principales (QC/Producción) y 2) evaluar la pureza de la materia prima (QC/I+D).

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA

500 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

2 mL de HNO_3 + 6 mL de HCl

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	25 min	230°C	1800 W
2	15 min	230°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA

500 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

1 mL de HNO_3 + 3 mL de HCl

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	15 min	250°C	60°C	1500 W
2	20 min	250°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

Recuperación de picos analíticos y estándar interno

Estándar para pico analítico. Tres de las seis réplicas fueron enriquecidas con 1000 μL de la mezcla 1 (solución h) y mezcla 2 (solución i) de mezcla de tabla periódica para estándares de ICP respectivamente, inmediatamente después del pesado de la muestra y previo a la adición de reactivos. Estos funcionaron como estudios de recuperación para impurezas elementales.

La concentración de los elementos enriquecidos en la solución digerida final fue de 200 $\mu\text{g/L}$.

Estándar interno. 10 $\mu\text{g/L}$ de estándar de itrio (d) fue añadido a los estándares de calibración, blancos, soluciones digeridas y, cuando fue apropiado, a sus diluciones (por ejemplo 500 μL de estándar de Y añadido a la solución digerida de 50 ml). Esto fue usado como estándar interno para corregir efectos de matriz.



■ Resultados del método

Elementos principales en la muestra de LFP

	Concentración determinada (%)	RSD% (n = 6)
Li 670.783	4.81	1.38
Fe 238.204	33.9	1.65
P 213.618	20.2	4.01
Ca 396.847	0.47	4.55
K 766.491	0.00844	3.54
Mg 279.553	0.000829	5.80
Na 589.592	0.00557	4.32

Impurezas y recuperación de picos analíticos en la muestra de LFP

	Concentración determinada (µg/L)	RSD% (n = 3)	Concentración determinada del pico analítico (µg/L)	RSD% (n=3)	Recuperación de pico analítico (%)
Ag 328.068	26.5	21.3	120	7.94	93
Al 237.312	16.6	2.45	121	1.34	105
As 193.696	72.1	10.4	179	1.79	106
Ba 455.403	<MDL	-	95.8	1.81	96
Be 313.107	<MDL	-	93.3	3.67	93
Cd 214.439	45.7	11.4	144	2.48	98
Co 238.892	<MDL	-	94.4	0.86	94
Cr 206.158	38.5	16.2	144	1.78	105
Cu 324.754	<MDL	-	95.0	0.56	95
Mo 202.032	<MDL	-	98.4	1.61	98
Ni 231.604	<MDL	-	91.9	0.68	92
Nb 313.078	<MDL	-	94.4	1.71	94
Pb 182.143	<MDL	-	97.3	0.84	97
Ru 240.272	76.9	7.4	169	3.70	93
Sb 206.834	<MDL	-	93.8	1.30	94
Sr 407.771	<MDL	-	95.6	3.35	96
Ti 336.122	<MDL	-	93.1	2.77	93
V 292.401	92.4	2.83	210	4.15	118
Zn 206.200	263	8.35	359	4.63	97

Las soluciones digeridas fueron aún más diluidas hasta 1:2 V/V con agua para bajar la concentración de ácido previo a su análisis por ICP OES. La concentración final del pico analítico fue de 100 µg/L.



I CATHODE MATERIALS

6.4.10 LMO – Lithium Manganese Oxide

Las baterías de iones de litio con óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4) como material del cátodo fueron comercializadas desde 1996. El LMO fue usado debido a capacidades de poder más altas y seguras comparado con el Li-Cobalto, pero tiene una capacidad de almacenamiento más baja comparado con el Li-Cobalto. Baterías de Li-manganeso puro no son comunes hoy en día; pueden ser utilizadas solo para aplicaciones especiales, pero este material es a menudo usado en combinación con otros materiales, por ejemplo NMC, para especificaciones técnicas más altas. Los propósitos del análisis de LMO son 1) determinar la composición de los elementos principales (QC/Producción) y 2) para evaluar la pureza de la materia prima (QC/I+D).

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA

500 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

2 mL de HNO_3 + 6 mL de HCl

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	25 min	230°C	1800 W
2	15 min	230°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA

500 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

1 mL de HNO_3 + 3 mL de HCl

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	15 min	250°C	60°C	1500 W
2	20 min	250°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

Recuperación de picos analíticos y estándar interno

Estándar para pico analítico. Tres de las seis réplicas fueron enriquecidas con 800 μL de la mezcla 1 (solución h) y mezcla 2 (solución i) de mezcla de tabla periódica para estándares de ICP respectivamente, inmediatamente después del pesado de la muestra y previo a la adición de reactivos. Estos funcionaron como estudios de recuperación para impurezas elementales.

La concentración de los elementos enriquecidos en la solución digerida final fue de 160 $\mu\text{g/L}$.

Estándar interno. 10 $\mu\text{g/L}$ de estándar de itrio (d) fue añadido a los estándares de calibración, blancos, soluciones digeridas y, cuando fue apropiado, a sus diluciones (por ejemplo 500 μL de estándar de Y añadido a la solución digerida de 50 ml). Esto fue usado como estándar interno para corregir efectos de matriz.



■ Resultados del método

Elementos principales en la muestra de LMO

	Concentración determinada (%)	RSD% (n = 6)
Li 670.783	4.82	1.46
Mn 257.610	61.8	5.05

Impurezas y recuperación de picos analíticos en la muestra de LMO

	Concentración determinada ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n = 3)	Concentración determinada del pico analítico ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n=3)	Recuperación de pico analítico (%)
As 188.980	161	0.62	259	2.49	122
Ba 455.403	4.31	3.29	79.6	2.79	94
Be 313.042	<MDL	-	77.8	2.71	97
Bi 223.061	176	0.66	263	1.87	110
Cd 214.439	<MDL	-	78.6	3.60	98
Cu 324.754	<MDL	-	83.8	5.05	105
Fe 234.350	166	1.20	261	0.59	118
Ir 212.681	<MDL	-	77.1	3.38	96
Mo 202.032	<MDL	-	90.9	2.26	114
Pb 182.143	<MDL	-	80.2	7.78	100
Rb 421.552	14.7	2.39	89.2	2.60	93
Sb 217.582	152	3.24	243	4.18	113
Sn 189.925	<MDL	-	84.7	5.86	106
Sr 407.771	14.3	2.83	90.3	2.92	95
Te 214.282	75.7	2.67	163	1.06	109
Ti 334.941	103	3.64	197	1.93	117
V 292.401	<MDL	-	73.9	3.57	92
Zn 206.200	12.9	1.62	87.5	2.03	93

Las soluciones digeridas fueron aún más diluidas hasta 1:2 V/V con agua para bajar la concentración de ácido previo a su análisis por ICP OES. La concentración final del pico analítico fue de 80 $\mu\text{g/L}$.



I MATERIALES DEL CÁTODO

6.4.11 LNMO – Óxido de litio, níquel y manganeso

El LNMO es un material de nueva generación para el cátodo de las baterías de iones de litio. El óxido de litio, níquel y manganeso de alto voltaje ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) es apto para varios tipos de baterías de iones de litio y cuenta con varias ventajas: alto voltaje, ciclo de vida largo, buen desempeño y alta densidad energética. Los propósitos del análisis de LNMO son 1) determinar la composición de los elementos principales (QC/ Producción) y 2) para evaluar la pureza de la materia prima (QC/I+D).

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA
500 mg

VOLUMEN FINAL
50 mL

REACTIVOS
2 mL de HNO_3 + 6 mL de HCl

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	25 min	230°C	1800 W
2	15 min	230°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA
500 mg

VOLUMEN FINAL
50 mL

REACTIVOS
1 mL de HNO_3 + 3 mL de HCl

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	15 min	250°C	60°C	1500 W
2	20 min	250°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

Recuperación de picos analíticos y estándar interno

Estándar para pico analítico. Tres de las seis réplicas fueron enriquecidas con 1000 μL de la mezcla 1 (solución h) y mezcla 2 (solución i) de mezcla de tabla periódica para estándares de ICP respectivamente, inmediatamente después del pesado de la muestra y previo a la adición de reactivos. Estos funcionaron como estudios de recuperación para impurezas elementales.

La concentración de los elementos enriquecidos en la solución digerida final fue de 200 $\mu\text{g/L}$.

Estándar interno. 10 $\mu\text{g/L}$ de estándar de itrio (d) fue añadido a los estándares de calibración, blancos, soluciones digeridas y, cuando fue apropiado, a sus diluciones (por ejemplo 500 μL de estándar de Y añadido a la solución digerida de 50 ml). Esto fue usado como estándar interno para corregir efectos de matriz.



■ Resultados del método

Componentes principales en la muestra de LNMO

	Concentración determinada (%)	RSD% (n = 6)
Li 670.783	3.95	2.39
Mn 257.610	44.3	2.33
Ni 231.604	16.2	2.67
Co 238.892	0.0794	3.86
Fe 238.204	0.0150	6.01
Si 251.611	0.0220	3.96

Impurezas y recuperación de picos analíticos en la muestra de LNMO

	Concentración determinada ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n = 3)	Concentración determinada del pico analítico ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n=3)	Recuperación de pico analítico (%)
Ag 328.068	443	5.34	551	3.49	107
Al 237.312	377	5.84	471	3.08	94
As 193.696	182	6.61	272	4.09	90
B 249.772	162	4.95	263	3.60	101
Ba 455.403	208	5.05	299	3.23	91
Be 313.107	<MDL	-	95.1	1.94	95
Bi 223.061	127	4.04	223	2.08	95
Cd 214.439	<MDL	-	94.6	2.33	95
Cr 206.158	108	4.66	208	4.88	101
Cu 324.754	21.8	8.96	123	7.59	101
Mo 202.032	28.1	1.63	121	4.97	93
Nb 313.078	<MDL	-	96.0	3.92	96
Pb 182.143	54.4	7.54	158	5.27	103
Ru 240.272	<MDL	-	92.0	1.87	92
Sb 206.834	36.0	4.05	130	4.01	94
Sr 407.771	86.5	5.48	179	2.97	92
Ti 336.122	563	5.35	657	4.87	95
Tl 351.923	61.2	13.0	190	3.80	129
V 292.401	49.1	3.96	141	2.16	92
Zn 206.200	43.2	1.49	139	2.78	96

Las soluciones digeridas fueron aún más diluidas hasta 1:2 V/V con agua para bajar la concentración de ácido previo a su análisis por ICP OES. La concentración final del pico analítico fue de 100 $\mu\text{g/L}$.



I MATERIALES DEL ÁNODO

6.4.12 Grafito

El grafito, la forma alotrópica de carbono más estable, es aún el material activo para ánodo dominante para baterías de iones de litio. El desempeño del grafito como un material seguro y confiable que provee suficiente densidad energética para muchas aplicaciones de poder portátiles, como teléfonos móviles y computadoras laptop, es lo que explica este dominio.

Para la producción de batería de iones de litio, el factor clave es la pureza del grafito, la cual debe ser mayor al 99.0 %. El grafito existe en dos formas: grafito natural de minas y grafito sintético de coque de petróleo. Ambos tipos son usados en el material del ánodo de las baterías de iones de litio, pero en los últimos años el mercado se está inclinándose hacia la forma natural debido a que es menos costosa y más amigable con el medio ambiente comparada con la forma sintética.

El propósito principal del análisis de grafito es evaluar la pureza de la materia prima (QC/I+D).

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA

200 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

**6 mL de H₂SO₄ + 4 mL de HClO₄
+ 500 µL de Vanadium std solution (1000 mg/L)***

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	25 min	240°C	1800 W
2	60 min	240°C	1800 W



* El vanadio actúa como un catalizador, rompiendo eficientemente los enlaces C-C del grafito.

■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA

200 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

**3 mL de H₂SO₄ + 2 mL de HClO₄
+ 500 µL de Vanadium std solution (1000 mg/L)***

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	15 min	280°C	60°C	1500 W
2	60 min	280°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

* El vanadio actúa como un catalizador, rompiendo eficientemente los enlaces C-C del grafito.

Recuperación de picos analíticos y estándar interno

Estándar para pico analítico. Tres de las seis réplicas fueron enriquecidas con 250 µL de la mezcla 1 (solución h) y mezcla 2 (solución i) de mezcla de tabla periódica para estándares de ICP respectivamente, inmediatamente después del pesado de la muestra y previo a la adición de reactivos. Estos funcionaron como estudios de recuperación para impurezas elementales.

La concentración de los elementos enriquecidos en la solución digerida final fue de 50 µg/L.

Estándar interno. 10 µg/L de estándar de itrio (d) fue añadido a los estándares de calibración, blancos, soluciones digeridas y, cuando fue apropiado, a sus diluciones (por ejemplo 500 µL de estándar de Y añadido a la solución digerida de 50 ml). Esto fue usado como estándar interno para corregir efectos de matriz.



■ Resultados del método

Impurezas y recuperación de picos analíticos en la muestra de grafito natural

	<i>Concentración determinada ($\mu\text{g/L}$)</i>	<i>RSD% (n = 3)</i>	<i>Concentración determinada del pico analítico ($\mu\text{g/L}$)</i>	<i>RSD% (n=3)</i>	Recuperación de pico analítico (%)
Ag 328.068	15.5	7.40	61.0	7.57	91
Al 396.152	48.9	6.29	96.7	4.58	96
As 193.696	109	7.20	165	2.26	114
Ba 455.403	<MDL	-	54.9	2.69	110
Be 313.107	<MDL	-	47.7	2.70	95
Bi 223.061	<MDL	-	46.3	5.11	93
Cd 214.439	<MDL	-	47.7	1.94	95
Co 238.892	58.7	4.78	107	0.88	96
Cr 267.716	48.6	8.11	102	1.44	107
Cu 324.754	24.9	7.2	78.9	2.94	108
K 766.491	58.0	4.8	106	8.30	95
Li 670.783	32.2	2.29	89.5	0.72	115
Mg 279.553	50.1	2.89	96.3	2.00	92
Mn 257.610	<MDL	-	49.6	3.85	99
Mo 202.032	54.1	1.71	106	0.76	103
Ni 231.604	<MDL	-	54.6	3.53	109
P 213.618	71.1	4.50	123	8.94	103
Pb 220.353	<MDL	-	47.4	5.80	95
Rb 421.552	<MDL	-	51.1	2.96	102
Ti 336.122	75.3	2.23	125	1.44	99
Zn 213.857	<MDL	-	45.9	5.62	92



I MATERIALES DEL ÁNODO

6.4.13 LTO – Óxido de titanato de litio

El óxido de titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) reemplaza al grafito en el ánodo de una batería típica de iones de litio. En este caso, el cátodo puede ser LMO o NMC. El uso de LTO como un material de ánodo otorga varias ventajas a la batería de iones de litio: larga vida, carga rápida, rango de temperatura de trabajo amplio y buena seguridad. La principal desventaja es su alto costo.

Los propósitos del análisis de LTO son 1) determinar la composición de los elementos principales (QC/Producción) y 2) para evaluar la pureza de la materia prima (QC/I+D).

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA

500 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

5 mL de HNO_3 + 1 mL de HF

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	<i>Tiempo</i>	<i>Temp</i>	<i>Potencia</i>
1	25 min	230°C	1800 W
2	15 min	230°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA

500 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

5 mL de HNO_3 + 1 mL de HF

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	<i>Time</i>	<i>T1</i>	<i>T2</i>	<i>Power</i>
1	15 min	270°C	60°C	1500 W
2	30 min	270°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

Recuperación de picos analíticos y estándar interno

Estándar para pico analítico. Tres de las seis réplicas fueron enriquecidas con 1000 μL de la mezcla 1 (solución h) y mezcla 2 (solución i) de mezcla de tabla periódica para estándares de ICP respectivamente, inmediatamente después del pesado de la muestra y previo a la adición de reactivos. Estos funcionaron como estudios de recuperación para impurezas elementales.

La concentración de los elementos enriquecidos en la solución digerida final fue de 200 $\mu\text{g/L}$.

Estándar interno. 10 $\mu\text{g/L}$ de estándar de itrio (d) fue añadido a los estándares de calibración, blancos, soluciones digeridas y, cuando fue apropiado, a sus diluciones (por ejemplo 500 μL de estándar de Y añadido a la solución digerida de 50 ml). Esto fue usado como estándar interno para corregir efectos de matriz.



■ Resultados del método

Elementos principales en la muestra de LTO

	Concentración determinada (%)	RSD% (n = 6)
Li 670.783	6.17	1.04
Ti 336.122	48.3	2.44

Impurezas y recuperación de picos analíticos en la muestra de LTO

	Concentración determinada ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n = 3)	Concentración determinada del pico analítico ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n=3)	Recuperación de pico analítico (%)
Ag 328.068	<MDL	-	92.7	0.83	93
Al 237.312	187	5.14	288	6.88	101
As 193.696	112	6.52	207	3.14	96
Ba 455.403	98.3	5.75	196	1.06	98
Be 313.107	104	2.64	200	4.11	96
Cd 214.439	<MDL	-	98.3	4.58	98
Co 238,892	<MDL	-	93.7	2.44	94
Cr 206.158	209	3.23	322	8.09	113
Cu 324.754	164	1.84	254	1.38	90
Mg 279.553	111	7.24	223	2.69	112
Mn 279.553	<MDL	-	97.1	0.99	97
Mo 202.032	23.7	9.01	118	1.85	94
Ni 231.604	51.5	2.52	156	1.70	105
Pb 217.000	<MDL	-	91.6	1.56	92
Se 196.026	<MDL	-	91.3	2.77	91
Si 251.611	<MDL	-	91.6	1.53	91
Sn 189.925	<MDL	-	91.9	3.02	92
Sr 407.771	<MDL	-	94.3	0.61	94
V 292.401	20.3	4.93	110	0.94	90
Zn 213.857	<MDL	-	91.6	2.12	91

Las soluciones digeridas fueron aún más diluidas hasta 1:2 V/V con agua para bajar la concentración de ácido previo a su análisis por ICP OES. La concentración final del pico analítico fue de 100 $\mu\text{g/L}$.



I MATERIALES DEL ÁNODO

6.4.14 Óxidos de silicio (SiO_x)

Los óxidos de silicio han sido reconocidos como una familia de materiales para ánodo prometedora para baterías de iones de litio de alta energía debido a su abundante reserva, bajo costo, amigables con el medio ambiente, síntesis fácil, y alta capacidad teórica. Sin embargo; la aplicación generalizada de los óxidos de silicio está severamente obstaculizada por la intrínsecamente baja conductividad, gran cambio de volumen y baja eficiencia coulombica inicial. Esfuerzos significativos han sido dedicados a superar estos retos hacia aplicaciones prácticas.

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA
200 mg

VOLUMEN FINAL
50 mL

REACTIVOS
5 mL de HNO₃ + 1 mL de HF

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	25 min	230°C	1800 W
2	15 min	230°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA
200 mg

VOLUMEN FINAL
50 mL

REACTIVOS
3 mL de HNO₃ + 1 mL de HF

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	15 min	250°C	60°C	1500 W
2	30 min	250°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

Recuperación de picos analíticos y estándar interno

Estándar para pico analítico. Tres de las seis réplicas fueron enriquecidas con 800 µL de la mezcla 1 (solución h) y mezcla 2 (solución i) de mezcla de tabla periódica para estándares de ICP respectivamente, inmediatamente después del pesado de la muestra y previo a la adición de reactivos. Estos funcionaron como estudios de recuperación para impurezas elementales.

La concentración de los elementos enriquecidos en la solución digerida final fue de 160 µg/L.

Estándar interno. 10 µg/L de estándar de itrio (d) fue añadido a los estándares de calibración, blancos, soluciones digeridas y, cuando fue apropiado, a sus diluciones (por ejemplo 500 µL de estándar de Y añadido a la solución digerida de 50 ml). Esto fue usado como estándar interno para corregir efectos de matriz.



■ Resultados del método

Elementos principales en la muestra de SiO₂

	Concentración determinada (%)	RSD% (n = 6)
Si 251.611	61.1	1.27

Impurezas y recuperación de picos analíticos en la muestra de SiO₂

	Concentración determinada (µg/L)	RSD% (n = 3)	Concentración determinada del pico analítico (µg/L)	RSD% (n=3)	Recuperación de pico analítico (%)
Ag 328.068	<MDL	-	28.9	1.93	90
Al 396.152	36.8	4.42	70.5	0.57	105
As 188.980	<MDL	-	30.7	4.98	96
Ba 455.403	<MDL	-	30.3	1.51	95
Be 234.861	<MDL	-	28.9	1.59	90
Bi 223.061	<MDL	-	30.9	5.58	96
Ca 396.847	98.0	5.47	127	1.57	91
Cd 214.439	<MDL	-	28.8	2.51	90
Co 228.615	<MDL	-	28.8	5.38	90
Cr 267.716	<MDL	-	30.1	4.28	94
Cu 327.395	<MDL	-	33.0	0.46	103
Fe 238.204	44.8	5.21	78.9	2.23	106
K 769.897	<MDL	-	34.5	5.70	108
Li 670.783	<MDL	-	29.8	3.54	93
Mg 279.553	<MDL	-	35.0	3.00	109
Mn 257.610	20.6	0.74	51.3	2.24	96
Mo 203.846	<MDL	-	28.3	2.66	88
Nb 313.078	<MDL	-	28.8	4.51	90
Ni 231.604	<MDL	-	31.7	5.79	99
Pb 220.353	<MDL	-	28.3	2.97	88
Rb 421.552	<MDL	-	30.5	4.19	95
Sb 206.834	<MDL	-	29.6	6.60	93
Se 196.026	<MDL	-	29.8	4.51	93
Sn 189.925	<MDL	-	29.4	7.82	92
Sr 407.771	<MDL	-	30.2	2.32	94
Te 214.282	<MDL	-	31.1	6.13	97
Ti 336.122	<MDL	-	28.9	2.61	90
V 292.401	<MDL	-	30.8	4.50	96
Zn 213.857	<MDL	9.53	41.3	1.96	91

Las soluciones digeridas fueron aún más diluidas hasta 1:5 V/V con agua para bajar la concentración de ácido previo a su análisis por ICP OES. La concentración final del pico analítico fue de 32 µg/L.



I MATERIALES DEL ÁNODO

6.4.15 Nanotubos de grafeno

Los nanotubos de grafeno, o nanotubos de carbono de pared simple, son inmensamente reconocidos como un “material maravilla” debido a la miríada de sorprendentes atributos que tiene el grafeno. En el campo de las baterías, los materiales convencionales de electrodo (y los prospectivos) son significativamente mejorados cuando se les añade grafeno. Una batería de grafeno puede ser ligera, durable y apta para almacenamiento de energía de alta capacidad, así como también contar con ciclos de carga cortos. El grafeno extenderá el tiempo de vida de la batería, el cual está negativamente ligado a la cantidad de carbono que es recubierta sobre el material o añadida a los electrodos para alcanzar la conductividad, además el grafeno añade conductividad sin requerir las cantidades de carbono que son usadas en las baterías convencionales.

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA

1000 mg (0.2-0.4% dispersion in water)

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

**3 mL de H₂SO₄ + 2 mL de HClO₄
+ 500 µl de Vanadium std solution (1000 mg/L)***

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	25 min	230°C	1800 W
2	15 min	230°C	1800 W



* El vanadio actúa como un catalizador, rompiendo eficientemente los enlaces C-C del grafito.

■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA

1000 mg (0.2-0.4% dispersion in water)

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

3 mL de H₂SO₄ + 2 mL de HClO₄**

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	20 min	270°C	60°C	1500 W
2	30 min	270°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

** Debido a la capacidad de operar a temperaturas más altas, el uso de vanadio en ultraWAVE puede ser evitado.

Recuperación de picos analíticos y estándar interno

Estándar para pico analítico. Tres de las seis réplicas fueron enriquecidas con 800 µL de la mezcla 1 (solución h) y mezcla 2 (solución i) de mezcla de tabla periódica para estándares de ICP respectivamente, inmediatamente después del pesado de la muestra y previo a la adición de reactivos.

Estos funcionaron como estudios de recuperación para impurezas elementales.

La concentración de los elementos enriquecidos en la solución digerida final fue de 160 µg/L.

Estándar interno. 10 µg/L de estándar de itrio (d) fue añadido a los estándares de calibración, blancos, soluciones digeridas y, cuando fue apropiado, a sus diluciones (por ejemplo 500 µL de estándar de Y añadido a la solución digerida de 50 ml). Esto fue usado como estándar interno para corregir efectos de matriz.



■ Resultados del método

Impurezas y recuperación de picos analíticos en la muestra de nanotubos de grafeno

	<i>Concentración determinada ($\mu\text{g/L}$)</i>	<i>RSD% (n = 3)</i>	<i>Concentración determinada del pico analítico ($\mu\text{g/L}$)</i>	<i>RSD% (n=3)</i>	Recuperación de pico analítico (%)
Ag 328.068	15.7	3.18	163	4.02	92
Al 396.152	212	1.51	377	0.81	103
As 188.980	<MDL	-	221	4.99	138
Ba 455.403	<MDL	-	166	0.94	102
Be 234.861	<MDL	-	163	1.62	102
Bi 223.061	<MDL	-	148	2.72	93
Cd 214.439	<MDL	-	164	0.35	103
Co 228.615	<MDL	-	161	0.36	101
Cr 267.716	22.2	1.60	163	4.02	97
Cu 327.395	<MDL	-	161	0.36	100
Fe 238.204	324	1.29	499	1.67	110
Li 670.783	<MDL	-	167	0.91	105
Mn 257.610	<MDL	-	151	0.66	94
Mo 203.846	<MDL	-	169	2.05	106
Ni 231.604	<MDL	-	161	1.29	101
Pb 220.353	<MDL	-	161	1.56	101
Rb 421.552	10.0	2.83	170	0.90	100
Sb 206.834	<MDL	-	154	2.46	96
Se 196.026	<MDL	-	207	2.29	120
Sn 189.925	14.4	2.21	182	1.98	114
Sr 407.771	<MDL	-	169	1.49	99



I ELECTROLITO

6.4.16 LiPF_6 – Hexafluorofosfato de litio

El hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) es la sal más ampliamente utilizada en electrolitos para celdas de iones de litio. Las soluciones de electrolito líquido juegan un rol clave al actuar como acarreador de iones de litio entre el cátodo y el ánodo. Soluciones de electrolito de alta pureza y grado batería son por lo tanto cruciales para el desempeño de la batería de iones de litio. LiPF_6 es altamente soluble en disolventes no acuosos polares, y en estas condiciones, la característica inerte del anión de hexafluorofosfato hacia agentes reductores fuertes, como el litio metal, puede ser explotada. La solución de hexafluorofosfato de litio en mezclas de carbonatos como carbonato de etileno, dimetil carbonato, dietil carbonato y/o etil metil carbonato, con una pequeña cantidad de uno o muchos aditivos sirve como electrolitos modernos para baterías.

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA

1000 mg LiPF_6 (1M solution in EC:DMC:DEC 1:1:1)*

VOLUMEN FINAL

25 mL

REACTIVOS

4 mL de HNO_3 + 2 mL de DD water

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	Temp	Potencia
1	15 min	180°C	1800 W
2	20 min	180°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA

2000 mg LiPF_6 (1M solution in EC:DMC:DEC 1:1:1)*

VOLUMEN FINAL

25 mL

REACTIVOS

4 mL de HNO_3 + 2 mL de DD water

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	Tiempo	T1	T2	Potencia
1	10 min	200°C	60°C	1500 W
2	10 min	200°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

Recuperación de picos analíticos y estándar interno

Estándar para pico analítico. Tres de las seis réplicas fueron enriquecidas con 500 μL de la mezcla 1 (solución h) y mezcla 2 (solución i) de mezcla de tabla periódica para estándares de ICP respectivamente, inmediatamente después del pesado de la muestra y previo a la adición de reactivos.

Estos funcionaron como estudios de recuperación para impurezas elementales.

La concentración de los elementos enriquecidos en la solución digerida final fue de 200 $\mu\text{g/L}$.

**Para muestras enriquecidas, la adición de reactivo fue llevada a cabo como se menciona a continuación: 4 ml de ácido nítrico + 0.5 ml estándar multi-elemental (c) + 1.5 ml de agua doble destilada (b).*

Estándar interno. 10 $\mu\text{g/L}$ de estándar de itrio (d) fue añadido a los estándares de calibración, blancos, soluciones digeridas y, cuando fue apropiado, a sus diluciones (por ejemplo 500 μL de estándar de Y añadido a la solución digerida de 50 ml). Esto fue usado como estándar interno para corregir efectos de matriz.



■ Resultados del método

Elementos principales en la muestra de LiPF₆

	Concentración determinada (%)	RSD% (n = 6)
Li 610.365	4.72	5.78
P 213.618	23.2	4.03

Impurezas y recuperación de picos analíticos en la muestra de LiPF₆

	Concentración determinada (µg/L)	RSD% (n = 3)	Concentración determinada del pico analítico (µg/L)	RSD% (n=3)	Recuperación de pico analítico (%)
Ag 338.289	-	-	179	2.32	90
Al 396.152	29.6	3.05	211	1.66	91
As 188.980	-	-	250	3.12	125
B 249.678	-	-	190	1.21	95
Ba 493.408	-	-	188	0.81	94
Be 234.861	-	-	200	0.76	100
Bi 223.061	-	-	203	2.96	102
Cd 214.439	-	-	195	0.51	98
Co 228.615	-	-	182	1.27	91
Cr 205.560	-	-	201	7.72	101
Cu 324.754	-	-	184	1.37	92
Fe 259.940	-	-	196	1.06	98
Ir 212.681	-	-	208	0.28	104
Mg 280.270	14.2	5.64	201	2.51	93
Mn 257.610	-	-	187	1.41	94
Mo 202.032	-	-	212	0.72	106
Na 589.592	216	6.48	454	2.42	119
Ni 231.604	-	-	190	1.90	95
Pb 220.353	-	-	183	1.14	91
Ru 267.876	-	-	175	0.87	88
S 181.972	-	-	234	5.59	117
Sb 206.834	-	-	215	1.17	108
Se 196.026	-	-	230	1.53	115
Sn 189.925	-	-	209	1.99	105
Sr 407.771	-	-	180	1.16	90
Ti 336.122	-	-	193	1.67	96
Tl 190.794	-	-	159	2.20	80
V 292.401	-	-	195	0.59	97
Zn 213.857	-	-	199	0.58	100



I MATERIAL DE RECICLAJE

6.4.17 Masa negra

La masa negra es el nombre otorgado a la sustancia en polvo obtenida durante el proceso de reciclaje al final de la vida de una batería de iones de litio. De hecho, después de remover plásticos, cobre y aluminio para ser reciclados por métodos más convencionales, una mezcla lodosa de metales valiosos incluidos litio, manganeso, cobalto, níquel y grafito se deja para una mayor recuperación.

Un interés y esfuerzo más y más relevantes por las industrias de reciclaje se concentra en encontrar el proceso más efectivo para recuperar el mayor porcentaje de metales para ser reusados en aplicaciones de “segunda vida”. La caracterización de la masa negra puede ser llevada a cabo fácilmente a través de digestión ácida asistida por microondas y análisis por ICP OES.

■ Método para **ETHOS UP**

TAMAÑO DE MUESTRA

100 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

3 mL de HNO₃ + 3 mL de H₂SO₄

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	<i>Tiempo</i>	<i>Temp</i>	<i>Potencia</i>
1	25 min	240°C	1800 W
2	60 min	240°C	1800 W



■ Método para **ultraWAVE**

TAMAÑO DE MUESTRA

100 mg

VOLUMEN FINAL

50 mL

REACTIVOS

3 mL de HNO₃ + 3 mL de H₂SO₄

PROGRAMA DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

	<i>Tiempo</i>	<i>T1</i>	<i>T2</i>	<i>Potencia</i>
1	25 min	280°C	60°C	1500 W
2	30 min	280°C	60°C	1500 W



P inicial: 40 bar

Estándar interno

10 µg/L de estándar de itrio (d) fue añadido a los estándares de calibración, blancos, soluciones digeridas y, cuando fue apropiado, a sus diluciones (por ejemplo 500 µL de estándar de Y añadido a la solución digerida de 50 ml). Esto fue usado como estándar interno para corregir efectos de matriz.



■ Resultados del método

Elementos principales en la muestra de masa negra

	<i>Concentración esperada* (%)</i>	<i>Concentración determinada (%)</i>	<i>RSD% (n = 6)</i>	Recuperación (%)
<i>Al 396.152</i>	1.25	1.30	3.23	105
<i>Co 238.892</i>	21.6	22.0	1.46	102
<i>Cu 327.395</i>	2.79	2.85	5.85	102
<i>Fe 238.204</i>	0.24	0.27	5.45	113
<i>Li 670.783</i>	3.31	3.47	3.66	105
<i>Mn 257.610</i>	7.17	7.54	1.45	105
<i>Ni 231.604</i>	2.25	2.39	1.69	106

**El contenido de metales esperado fue determinado por análisis XRF.*

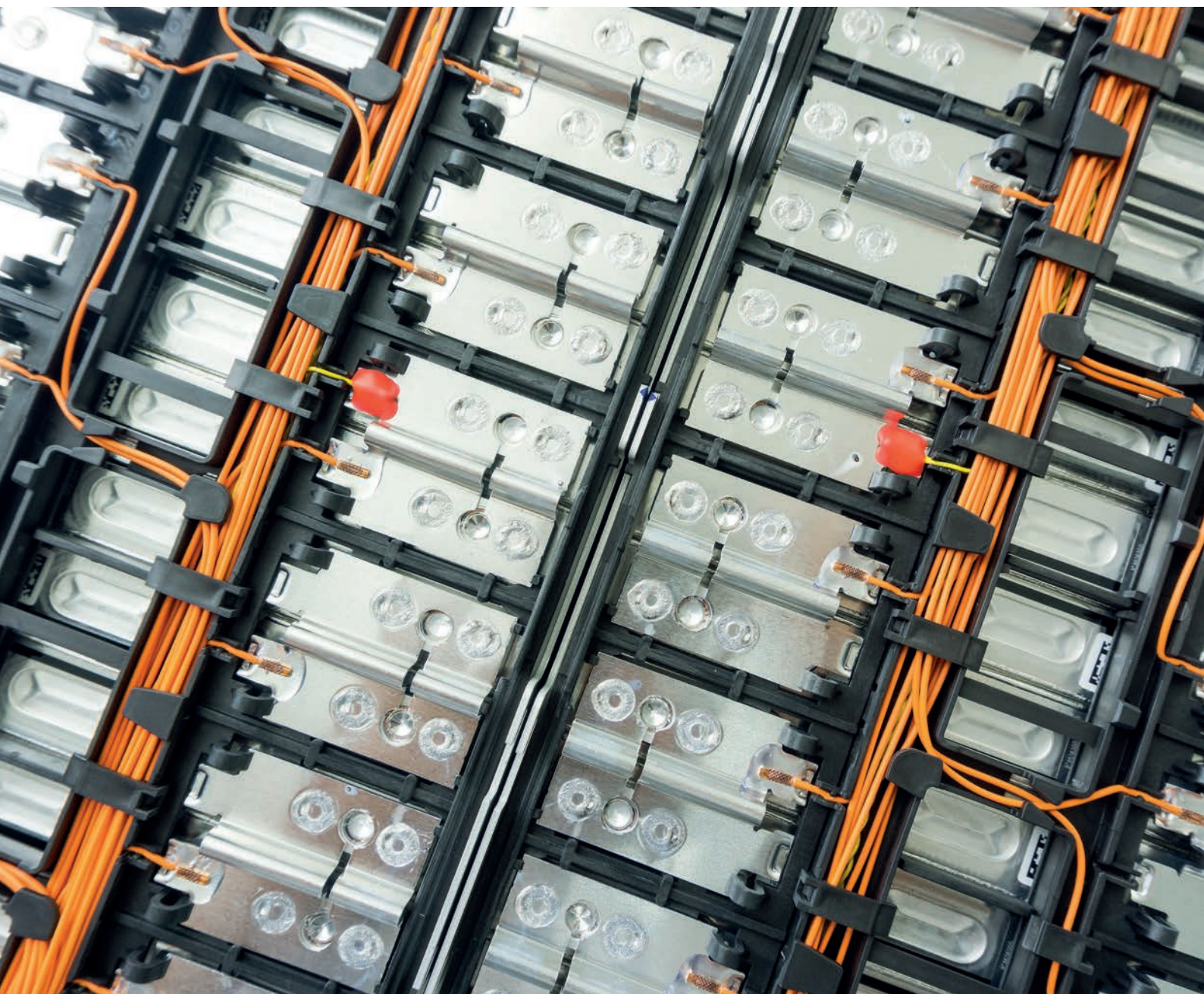


I Referencias

1. M. Armand, J. M. Tarascon, Building better batteries. *Nature*, 451 (2008) 652-657.
2. N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, Li-Ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 18 (2015) 252-264.
3. A. Yoshino, The birth of the lithium-ion battery. *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 5798-5800.
4. S. Nowak, M. Winter, Elemental analysis of lithium ion batteries. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32 (2017) 1833-1847.
5. J. A. Nóbrega, C. Pirola, Think Green. *Modern Approaches to Microwave-Assisted Digestion*. Sorisole, Milestone, 2018.
6. M. L. de Mello, F. C. Pinheiro, D. Carnaroglio, J. A. Nóbrega, Evaluation of partial digestion as a strategy for elemental analysis of inorganic samples by inductively coupled plasma–optical emission spectrometry (ICP OES) - A proof of concept study, *Analytical Letters*, 2021, DOI: 10.1080/00032719.2021.1945616.
7. C. A. Bizzi, E. M. M. Flores, J. S. Barin, E. E. Garcia, J. A. Nóbrega, Understanding the process of microwave-assisted digestion combining diluted nitric acid and oxygen as auxiliary reagent. *Microchemical Journal*, 99 (2011) 193-196.
8. R. C. Richter, J. A. Nóbrega, C. Pirola, Think Blank. *Clean Chemistry Tools for Atomic Spectroscopy*. Sorisole, Milestone, 2016.
9. E. M. M. Flores, Ed., *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*. 1st ed., Amsterdam, Elsevier, 2014.
10. J. A. Garitta, L. L. Fialho, G. S. Oliveira, R. M. Maria, C. Pirola, A. G. Ferreira, J. A. Nóbrega, Microwave-assisted acid digestion: evaluation of reaction vessel design and performance. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 32 (2021) 702-711.
11. W. Lautenschläger, J. A. Nóbrega, C. Bizzi, D. Carnaroglio, G. Colnaghi, *Sample Preparation for Elemental Analysis: From Evolution to Revolution*. Sorisole, Milestone, 2020.
12. M. L. de Mello, L. L. Fialho, C. Pirola, J. A. Nóbrega, Evaluation of recycle and reuse of nitric acid from sample digests by subboiling distillation. *Microchemical Journal*, 157 (2020) 105080.



MILESTONE
H E L P I N G
C H E M I S T S



WWW.MILESTONESRL.COM

MILESTONE Srl - Via Fatebenefratelli, 1/5 - 24010 Sorisole (BG) - Italy
Tel: +39 035 573857 - Fax: +39 035 575498
www.milestonesrl.com - email: analytical@milestonesrl.com

MILESTONE INC. - 25 Controls Drive - Shelton, CT 06484 - USA
Tel: (203) 925-4240 - Toll-free: (866) 995-5100 - Fax: (203) 925-4241
www.milestonesci.com - email: mwave@milestonesci.com

MILESTONE GENERAL K.K. - KSP, 3-2-1, Sakado - Takatsu-Ku,
Kawasaki 213-0012 - Japan - Tel: +81 (0)44 850 3811 - Fax: +81 (0)44 819 3036
www.milestone-general.com - email: info@milestone-general.com

MLS GmbH - Auenweg 37 D-88299 Leutkirch im Allgau - Germany
Tel: +49 (0)7561 9818-0 - Fax: +49 (0)7561 9818-12
www.mLS-mikrowellen.de - email: mws@mLS-mikrowellen.de