



Application Note AN-T-218

Analyse von Kathodenmaterialien für Li-Ionen-Batterien aus Co, Ni und Mn

Vollautomatische Bestimmung einschließlich Probenvorbereitung mit dem OMNIS-Pipettiergerät

Der Markt für Lithium-Ionen-Batterien wächst aufgrund der enormen Nachfrage nach Produkten wie Handheld-Elektronik, Elektrofahrzeugen und anderen batteriebetriebenen Konsumgütern kontinuierlich. Die Qualität dieser Batterien wird durch die Modifizierung und Verbesserung der Hauptkomponenten (z. B. Kathode, Anode, Schlamm und Separatoren) ständig verbessert. Sogenannte "NCMs", eine Mischung aus Nickel-, Kobalt- und Manganoxiden, haben als Kathodenmaterialien an Interesse gewonnen. Diese Materialien ersetzen die

Kobaltoxide, die traditionell in Li-Ionen-Batterien verwendet werden. Die Qualitätsanalyse der nachgesinterten Materialien oder recycelten Batterien kann durch Titration erfolgen, wie in dieser Application Note gezeigt wird. Eine vollautomatische Analyse der entsprechenden Metalle kann mit OMNIS und seinen Pipettiergeräten durchgeführt werden. Dazu werden nur kleine Probenmengen benötigt, die zur Analyse präzise in Titrationsbecher überführt werden.

PROBE UND PROBENVORBEREITUNG

Die Methode wird anhand von gelösten Mischungen

von Ni-, Co- und Mn-Ionenstandards beschrieben.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Für die Metallbestimmung werden drei Titrations durchgeföhrt. In der ersten Titration wird der Gesamtmetallgehalt durch eine komplexometrische Titration in einer alkalisch gepufferten Lösung mit einem Überschuss an EDTA als Ligand für die Metallionen und Kupfer(II)-Sulfat als Titriermittel bestimmt. Als potentiometrischer Sensor wurde eine Cu ISE verwendet. Nickel und Kobalt können mit der gleichen komplexometrischen Titration bestimmt werden, allerdings in leicht saurem Milieu.

Die Bestimmung von Mn und Co wird unter alkalischen Bedingungen mit einer kombinierten Pt-Ringelektrode und Kaliumhexacyanoferrat (III) ($K_3[Fe(CN)_6]$) als Titriermittel durchgeföhrt. Mit diesen Bestimmungen kann der individuelle Metallgehalt von Ni, Co und Mn berechnet werden.

Es ist zwar möglich, mit zwei Pick&Place-Modulen zu arbeiten, der Probendurchsatz kann jedoch erhöht werden, wenn ein System mit drei Pick&Place-Modulen verwendet wird.

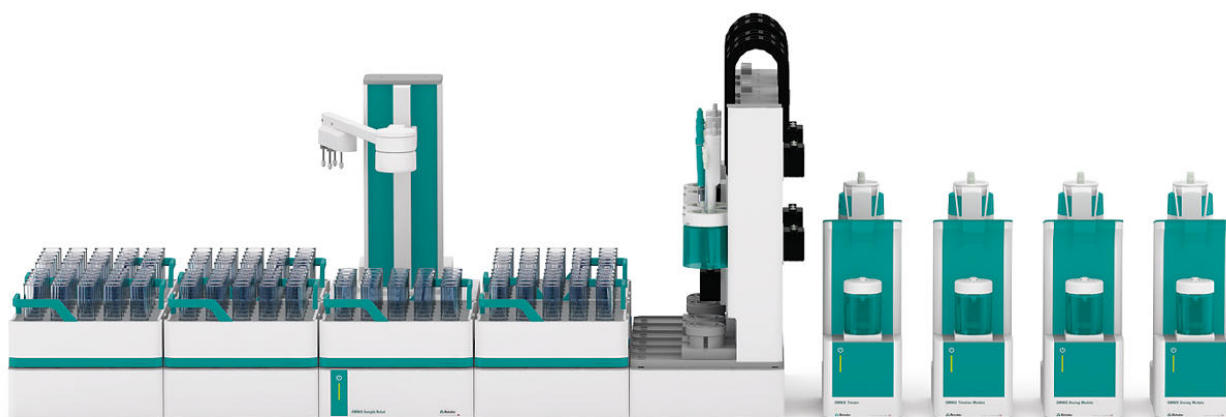


Abbildung 1. Beispielhaftes OMNIS-System für die vollautomatische Bestimmung von NCMs in Kathodenmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien.

ERGEBNISSE

Die Analyse zeigt akzeptable Ergebnisse und gut definierte Titrationskurven. Die Ergebnisse und eine

Beispiel-Titrationskurve sind in **Tabelle 1** bzw. **Abbildung 2** dargestellt.

Tabelle 1. Bestimmung des Metallgehalts von Ni, Co und Mn in Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien.

Analyt	Wiederfindung in %	SD(rel) in %
Ni	100,66	0,38
Co	101,56	1,10
Mn	97,68	2,29

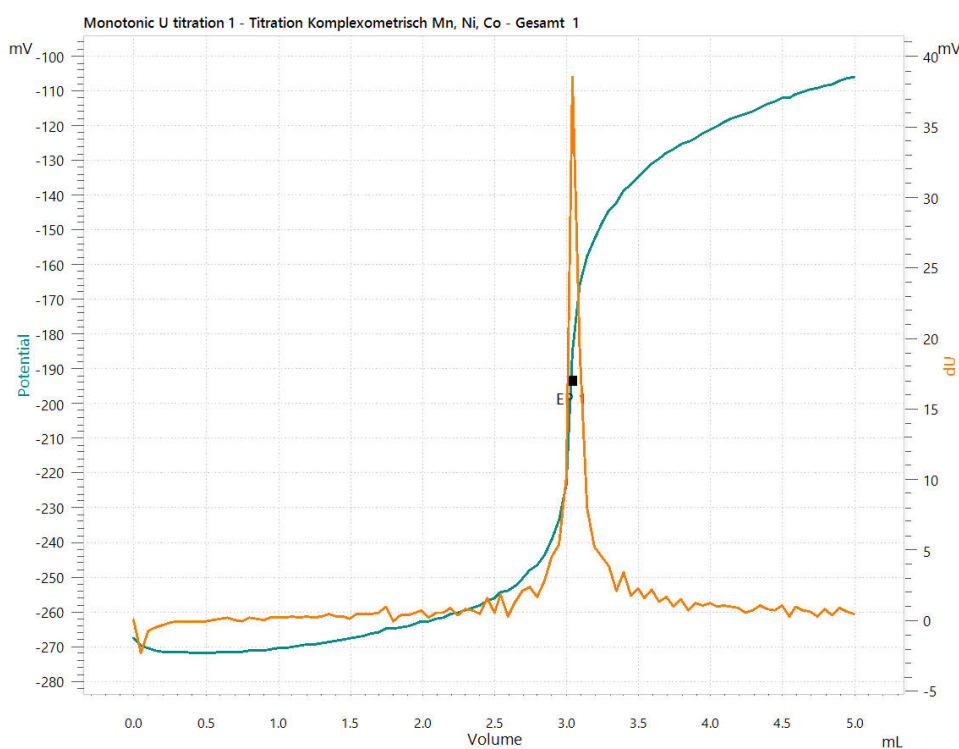


Abbildung 2. Beispiel einer Titrationskurve für den Gesamtmetallgehalt in Kathodenmaterialien, bestimmt durch Komplexometrie.

FAZIT

Mit dem automatischen Pipettiersystem OMNIS können NCMs schnell und genau mit geringem Probenverbrauch (< 1 mL) bestimmt werden. Die

Methode ist genau und kann nicht nur für einzelne Elemente, sondern auch für Probengemische aus Nickel, Kobalt und Mangan verwendet werden.

Interne Referenz: AW TI-CH1-1313-082020

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

GERÄTEKONFIGURATION



OMNIS Professional Titrator mit Magnetrührer

Innovativer, modularer potentiometrischer OMNIS Titrator für Stand-alone-Betrieb oder als Herzstück eines OMNIS Titrationssystems für die Endpunkt- und Äquivalenzpunkttitration (monoton/dynamisch Dank 3S-Liquid-Adapter-Technologie ist der Umgang mit Chemikalien so sicher wie nie. Der Titrator kann mit Messmodulen und Zylindereinheiten frei konfiguriert werden und bei Bedarf um einen Stabrührer erweitert werden. Inklusive Funktionslizenz „Professional“ für die parallele Titration mit weiteren Titrier- oder Dosiermodulen.

- Ansteuerung via PC oder lokales Netzwerk
- Anschlussmöglichkeit für bis zu vier weitere Titrier- oder Dosiermodule für weitere Applikationen oder Hilfslösungen
- Anschlussmöglichkeit für einen Stabrührer
- Verschiedene Zylindergrößen verfügbar: 5, 10, 20 oder 50 mL
- Liquid Adapter mit 3S-Technologie: Sicherer Umgang mit Chemikalien, automatischer Transfer der originalen Reagenzdaten des Herstellers

Messmodi und Software-Optionen:

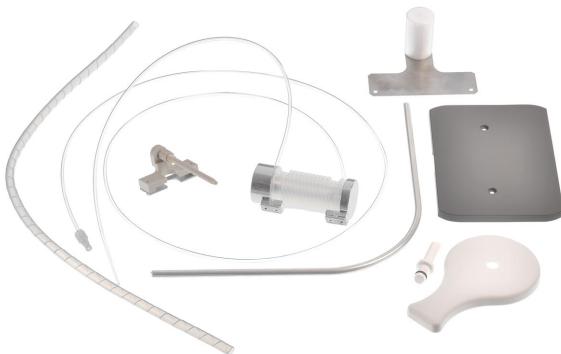
- Endpunkttitration: Funktionslizenz „Basic“
- Endpunkt- und Äquivalenzpunkttitration (monoton/dynamisch): Funktionslizenz „Advanced“
- Endpunkt- und Äquivalenzpunkttitration (monoton/dynamisch) mit 5-fach paralleler Titration: Funktionslizenz „Professional“



OMNIS Sample Robot S Pick and Place

OMNIS Sample Robot S mit einem Pumpenmodul "Peristaltik" (2-Kanal) und einem Pick&Place-Modul sowie umfangreichem Zubehör für den direkten Einstieg in die voll automatisierte Titration. Das System bietet in zwei Probenracks Platz für 32 Probenbecher à 120 mL. Dieses modulare System wird komplett montiert geliefert und kann somit in kürzester Zeit in Betrieb genommen werden.

Auf Wunsch kann das System mit noch zwei Peristaltikpumpen sowie einem weiteren Pick&Place-Modul ausgebaut werden und somit den Durchsatz verdoppeln. Sollten weitere Arbeitsstationen benötigt werden kann bereits dieser Sample Robot bis zu einem OMNIS Sample Robot der Grösse L ausgebaut werden, so dass Proben von sieben Racks an bis zu vier Pick&Place-Modulen parallel bearbeitet werden können und den Probendurchsatz vervierfachen.



OMNIS Pipettierausrüstung

Komplettes Zubehörset um den OMNIS Sample Robot Pick&Place in eine Variante mit Pipettiermöglichkeiten umzurüsten. Das Set kann auf allen Versionen des OMNIS Sample Robot (S,M and L) montiert werden.



Ionenselektive Elektrode, Cu

Kupferselektive Elektrode mit Kristallmembran.

Diese ISE muss in Kombination mit einer Referenzelektrode verwendet werden und eignet sich für:

- Ionenmessungen von Cu^{2+} (10^{-8} bis 0.1 mol/L)
- Ionenmessungen in sehr kleinen Probenvolumina (minimale Eintauchtiefe 1 mm)
- komplexometrische Titrationsen mit CuEDTA

Dank einem robusten/bruchsicheren Kunststoffschacht aus EP ist dieser Sensor mechanisch sehr belastbar.

Das mitgelieferte Polierset ermöglicht eine einfache Reinigung und Erneuerung der Elektrodenoberfläche.



Kombinierte Pt-Ringelektrode

Kombinierte Platinringeletrode mit einem Keramikstiftdiaphragma.

Diese Elektrode eignet sich für Redox titrationen bei variierendem pH-Wert, z.B.

- Sauerstoffgehalt nach Winkler
- Bestimmung von Wasserstoffperoxid mit KMnO_4
- Diazotierungs-Titrationen

Als Referenzelektrolyt und zur Aufbewahrung wird $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ verwendet.