



Application Note AN-T-218

Analyse des matériaux de cathode de batterie Li-ion fabriqués à partir de Co, Ni et Mn

Détermination entièrement automatisée, y compris la préparation de l'échantillon à l'aide de l'équipement de pipetage OMNIS

Le marché des batteries lithium-ion ne cesse de croître en raison de l'énorme demande d'articles tels que les appareils électroniques portables, les véhicules électriques et d'autres produits de consommation alimentés par des batteries. La qualité de ces batteries s'améliore constamment grâce à la modification et à l'amélioration des principaux composants (par exemple, la cathode, l'anode, la boue et les séparateurs).

Les "NCM", un mélange d'oxydes de nickel, de cobalt et de manganèse, suscitent de plus en plus d'intérêt

en tant que matériaux de cathode. Ces matériaux remplacent les oxydes de cobalt traditionnellement utilisés dans les batteries Li-ion. L'analyse de la qualité des matériaux post-frittés ou des batteries recyclées peut être réalisée par titrage, comme le montre cette note d'application. Une analyse entièrement automatisée des métaux correspondants peut être réalisée avec OMNIS et son équipement de pipetage. À cette fin, seules de petites quantités d'échantillons sont nécessaires, qui sont transférées avec précision dans des béchers de titrage pour l'analyse.

ÉCHANTILLON ET PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

La méthode est démontrée en utilisant des mélanges

dissous d'ions standards Ni, Co et Mn.

EXPERIMENTAL

Pour la détermination des métaux, trois titrages sont effectués. Dans le premier titrage, la teneur totale en métal est déterminée par un titrage complexométrique dans une solution alcaline tamponnée utilisant un excès d'EDTA comme ligand pour les ions métalliques et du sulfate de cuivre(II) comme titrant. Un ISE Cu a été utilisé comme capteur potentiométrique. Le nickel et le cobalt peuvent être déterminés par le même titrage complexométrique, mais dans des environnements légèrement acides.

La détermination du Mn et du Co est effectuée dans des conditions alcalines avec une électrode à anneau de Pt combinée et de l'hexacyanoferrate de potassium ($K_3[Fe(CN)_6]$) comme réactif de titrage. Ces déterminations permettent de calculer la teneur individuelle en Ni, Co et Mn.

Bien qu'il soit possible de travailler avec deux modules Pick&Place, le débit d'échantillons peut être augmenté en utilisant un système à trois modules Pick&Place.

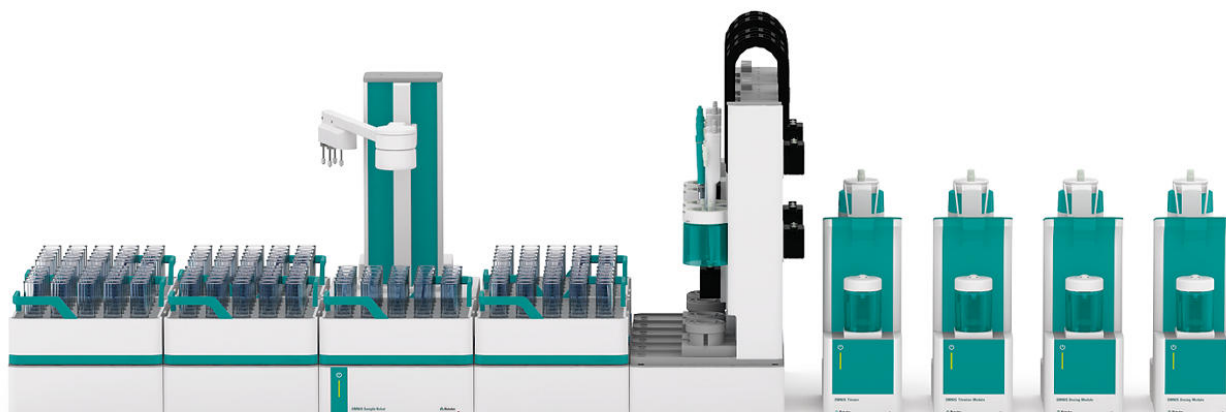


Figure 1. Système OMNIS exemplaire pour la détermination entièrement automatique des NCM dans les matériaux de cathode des batteries lithium-ion.

RÉSULTATS

L'analyse montre des résultats acceptables et des courbes de titrage bien définies. Les résultats et un

exemple de courbe de titrage sont présentés respectivement dans le **tableau 1** et la **figure 2**.

Tableau 1. Détermination de la teneur en métaux Ni, Co et Mn dans les matériaux de cathode des batteries Li-ion.

Analyte	Récupération en %	SD(rel) en %
Ni	100.66	0.38
Co	101.56	1.10
Mn	97.68	2.29

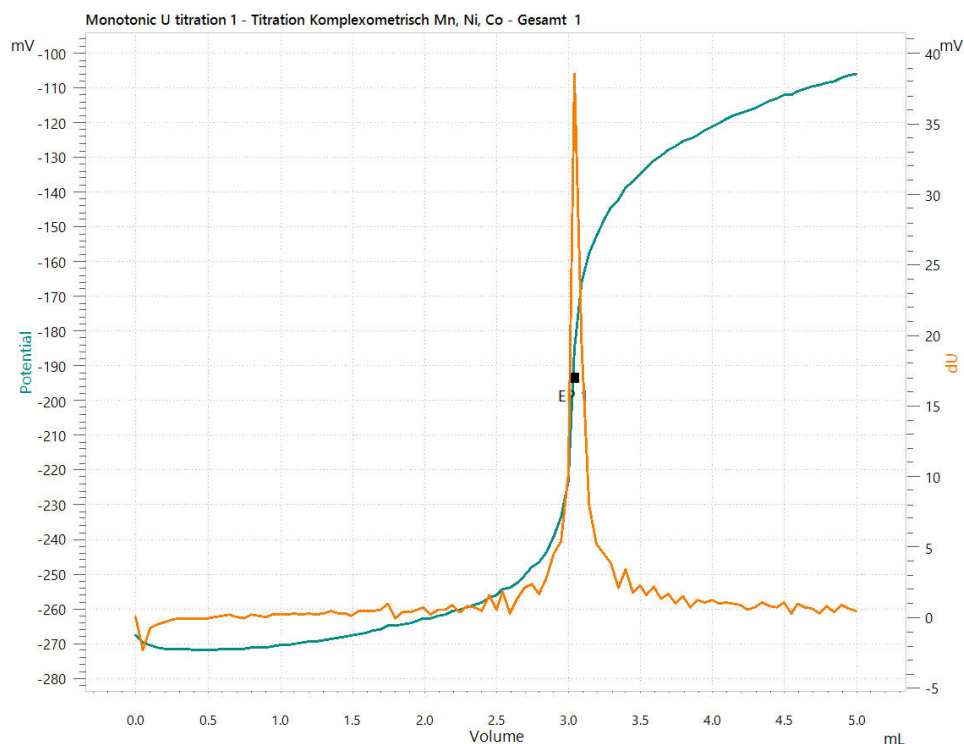


Figure 2. Exemple de courbe de titrage pour la teneur totale en métal des matériaux cathodiques déterminée par complexométrie.

CONCLUSION

Avec le système de pipetage automatisé OMNIS, les NCM peuvent être déterminés à la fois rapidement et précisément avec une faible consommation d'échantillon (< 1 ml). La méthode est précise et peut

être utilisée non seulement pour des éléments uniques, mais aussi pour des mélanges d'échantillons composés de nickel, de cobalt et de manganèse.

Internal reference: AW TI-CH1-1313-082020

CONTACT

Metrohm France
13, avenue du Québec - CS
90038
91978 VILLEBON
COURTABOEUF CEDEX

info@metrohm.fr

CONFIGURATION



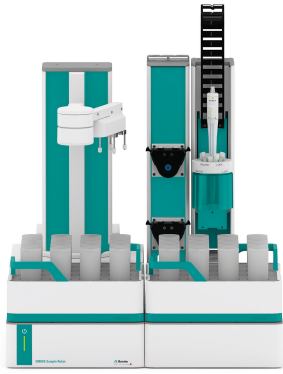
OMNIS Professional Titrator avec agitateur magnétique

OMNIS Titrator, innovant, modulaire, potentiométrique pour un mode autonome ou en tant que pièce centrale d'un système de titrage OMNIS pour le titrage à point final et à point d'équivalence (monotone/dynamique). Grâce à la technologie 3S de l'OMNIS Liquid Adapter, la manipulation des produits chimiques est plus sûre que jamais. Avec des modules de mesure et des unités de cylindre, le titreur peut être librement configuré et il est possible au besoin d'y ajouter un agitateur à hélice. Licence fonctionnelle « Professional » incluse pour le titrage en parallèle avec d'autres modules de titrage ou de dosage.

- Commande via un PC ou un réseau local
- Possibilité de connecter jusqu'à quatre autres modules de titrage ou de dosage pour d'autres applications ou solutions auxiliaires
- Possibilité de connecter un agitateur à tige
- Différentes tailles de cylindre disponibles : 5, 10, 20 ou 50 mL
- Liquid Adapter avec la technologie 3S : manipulation de produits chimiques plus sûre, transfert automatique des données originales des réactifs provenant des fabricants

Modes de mesure et options logicielles :

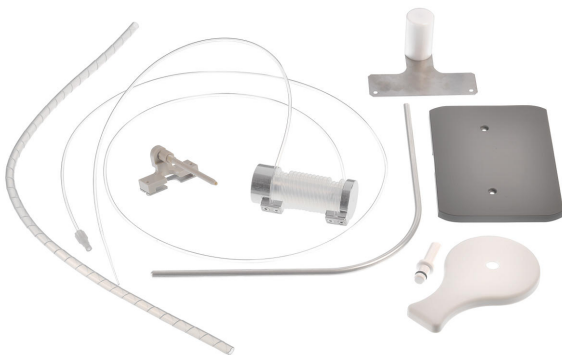
- Titrage à point final : licence fonctionnelle « Basic »
- Titrage à point final et à point d'équivalence (monotone/dynamique) : licence fonctionnelle « Advanced »
- Titrage à point final et à point d'équivalence (monotone/dynamique) avec titrage en parallèle 5 fois : licence fonctionnelle « Professional »



OMNIS Sample Robot S Pick and Place

OMNIS Sample Robot S avec un module de pompe « péristaltique » (2 canaux) et un module Pick&Place et de nombreux accessoires pour un accès direct au titrage entièrement automatisé. Le système offre, dans ses deux racks d'échantillons, de la place pour 32 béchers d'échantillon de 120 mL. Ce système modulaire est livré entièrement monté et peut donc être mis en service dans un temps record.

Sur demande, il est encore possible d'ajouter au système deux pompes péristaltiques et un autre module Pick&Place, ce qui permet de doubler le débit. Si d'autres stations de travail sont nécessaires, ce Sample Robot peut évoluer jusqu'à la taille L de l'OMNIS Sample Robot. Les échantillons de sept racks peuvent ainsi être traités en parallèle sur quatre modules Pick&Place maximum, ce qui multiplie par quatre le débit d'échantillons.



Équipement de pipetage OMNIS

Jeu complet d'accessoires pour convertir l'OMNIS Sample Robot Pick&Place en un modèle avec options de pipetage. Le jeu peut être monté sur toutes les versions de l'OMNIS Sample Robot (S, M et L).



Électrode ionique spécifique, Cu

Électrode sélective de cuivre à membrane cristalline. Cette EIS doit être utilisée en association avec une électrode de référence et convient aux :

- Mesures ioniques de Cu^{2+} (10^{-8} à $0,1$ mol/L)
- Mesures ioniques dans de très faibles volumes d'échantillons (profondeur d'immersion min. = 1 mm)
- Titrages complexométriques avec Cu-EDTA

Grâce à sa tige en EP robuste/incassable, ce capteur présente une très grande résistance mécanique.

Le kit de polissage fourni permet un nettoyage et une rénovation faciles de la surface de l'électrode.



Électrode annulaire Pt combinée

Électrode annulaire de platine combinée munie d'un diaphragme en céramique.

Cette électrode convient aux titrages Redox en cas de valeur pH variable, par ex. :

- Teneur en oxygène selon Winkler
- Détermination du peroxyde d'hydrogène avec du KMnO_4
- Titrages par diazotation

Du $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ est utilisé en tant qu'électrolyte de référence et pour la conservation.