



Application Note AN-T-218

Analysis of Li-ion battery cathode materials made from Co, Ni, and Mn

Fully automated determination including sample preparation using the OMNIS pipetting equipment

The lithium-ion battery market is continuously growing due to the tremendous demand for items like handheld electronics, electric vehicles, and other battery powered consumer products. The quality of these batteries improves continuously by modifying and improving the main components (e.g., cathode, anode, slurry, and separators).

So-called «NCMs», a mixture of nickel, cobalt, and manganese oxides, have been gathering interest as cathode materials. These materials replace the cobalt

oxides traditionally used in Li-ion batteries. Quality analysis of the post-sintered materials or recycled batteries can be performed by titration, as demonstrated in this Application Note. A fully automated analysis of the corresponding metals can be performed with OMNIS and its pipetting equipment. For this purpose, only small sample amounts are needed which are accurately transferred to titration beakers for analysis.

SAMPLE AND SAMPLE PREPARATION

The method is demonstrated using dissolved mixtures

of Ni, Co, and Mn ion standards.

EXPERIMENTAL

For the metal determination, three titrations are performed. In the first titration, the total metal content is determined with a complexometric titration in an alkaline buffered solution using an excess of EDTA as a ligand for the metal ions, and copper(II) sulfate as a titrant. A Cu ISE was used as a potentiometric sensor. Nickel and cobalt can be determined with the same complexometric titration, but in slightly acidic environments.

The determination of Mn and Co is performed in alkaline conditions with a combined Pt ring electrode and potassium hexacyanoferrate ($K_3[Fe(CN)_6]$) as the titrant. With these determinations the individual metal content of Ni, Co, and Mn can be calculated. While it is possible to work on two Pick&Place modules, the sample throughput can be increased if a system with three Pick&Place modules is used.

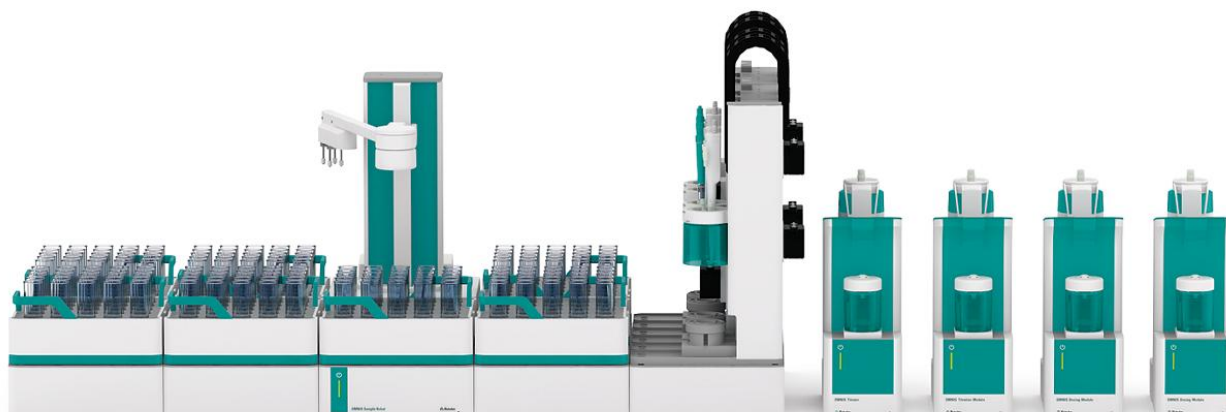


Figure 1. Exemplary OMNIS system for the fully automatic determination of NCMs in lithium-ion battery cathode materials.

RESULTS

The analysis demonstrates acceptable results and well-defined titration curves. The results and an

example titration curve are displayed in **Table 1** and **Figure 2**, respectively.

Table 1. Determined metal content of Ni, Co, and Mn in Li-ion battery cathode materials.

Analyte	Recovery in %	SD(rel) in %
Ni	100.66	0.38
Co	101.56	1.10
Mn	97.68	2.29

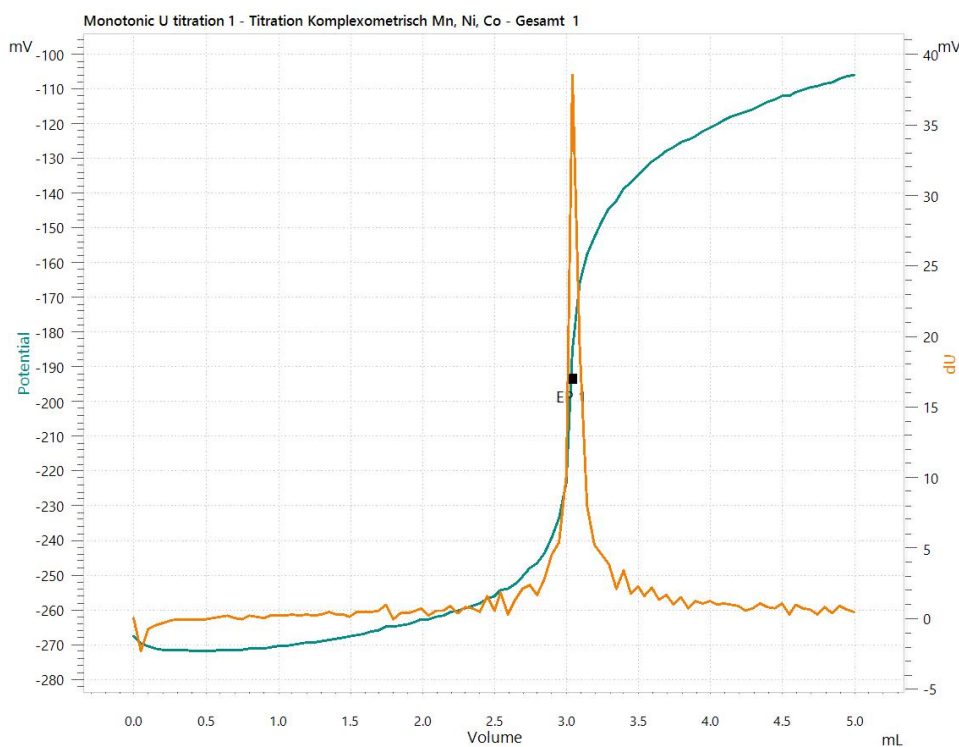


Figure 2. Example titration curve for the total metal content in cathode materials determined by complexometry.

CONCLUSION

With the OMNIS automated pipetting system, NCMs can be determined both quickly and accurately with little sample consumption (< 1 mL). The method is

accurate and can not only be used for single elements, but also for sample mixtures consisting of nickel, cobalt, and manganese.

Internal reference: AW TI-CH1-1313-082020

CONTACT

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

info@metrohm.fr

CONFIGURATION



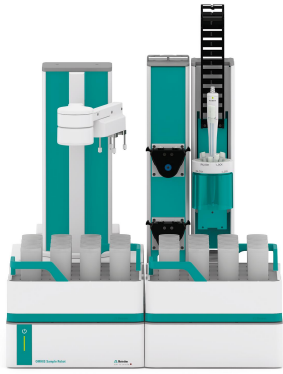
OMNIS Professional Titrator avec agitateur magnétique

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'adaptateur 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 tige. Licence fonctionnelle « Professional » incluse pour le titrage en parallèle avec d'autres modules de titrage ou de dosage.

- Commande via 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 :

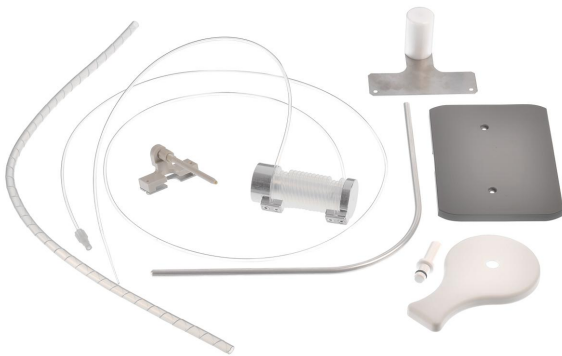
- Titrage à point final : licence fonctionnelle « Basic »
- Titrage à point final et à point d'équivalence (monotone/dynamique) : licence fonctionnelle « Advanced »
- Titrage à point final et à point d'équivalence (monotone/dynamique) avec titrage en parallèle : licence fonctionnelle « Professional »



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.