



Application Note AN-T-218

Analisi dei materiali per il catodo delle batterie agli ioni di litio derivanti da cobalto, nichel e manganese

Determinazione completamente automatica, inclusa la preparazione del campione con l'apparecchiatura per pipettaggio OMNIS

Il mercato delle batterie agli ioni di litio è in continua crescita a causa dell'enorme richiesta di articoli come elettronica portatile, veicoli elettrici e altri prodotti di consumo alimentati a batteria. La qualità di queste batterie migliora continuamente modificando e migliorando i componenti principali (ad esempio, catodo, anodo, slurry e separatori).

I cosiddetti «NCM», una miscela di ossidi di nichel, cobalto e manganese, stanno suscitano interesse come materiali catodici. Questi materiali sostituiscono gli ossidi di cobalto tradizionalmente utilizzati nelle

batterie agli ioni di litio. L'analisi della qualità dei materiali post-sinterizzati o delle batterie riciclate può essere eseguita mediante titolazione, come dimostrato in questa Application Note. Un'analisi completamente automatizzata dei metalli corrispondenti può essere eseguita con OMNIS e le sue apparecchiature di pipettaggio. A tale scopo, sono necessarie solo piccole quantità di campione che vengono accuratamente trasferite in becher di titolazione per l'analisi.

CAMPIONE E PREPARAZIONE CAMPIONE

Il metodo viene dimostrato utilizzando miscele

disciolte di standard di ioni Ni, Co e Mn.

ANALISI

Per la determinazione del metallo vengono eseguite tre titolazioni. Nella prima titolazione, il contenuto totale di metalli viene determinato con una titolazione complessometrica in una soluzione tamponata alcalina utilizzando un eccesso di EDTA come legante per gli ioni metallici e solfato di rame(II) come titolante. Come sensore potenziometrico è stato utilizzato un Cu ISE. Nichel e cobalto possono essere determinati con la stessa titolazione complessometrica, ma in ambienti leggermente acidi.

La determinazione di Mn e Co viene eseguita in condizioni alcaline con un elettrodo ad anello Pt combinato e esacianoferrato di potassio ($K_3[Fe(CN)_6]$) come titolante. Con queste determinazioni è possibile calcolare il contenuto di metallo individuale di Ni, Co e Mn.

Sebbene sia possibile lavorare su due moduli Pick&Place, la produttività del campione può essere aumentata se si utilizza un sistema con tre moduli Pick&Place.



Figure 1. Sistema OMNIS esemplare per la determinazione completamente automatica di NCM nei materiali catodici delle batterie agli ioni di litio.

RISULTATI

L'analisi mostra risultati accettabili e curve di titolazione ben definite. I risultati e una curva di

titolazione di esempio sono visualizzati rispettivamente nella **Tabella 1** e nella **Figura 2**.

Tabella 1. Contenuto metallico determinato di Ni, Co e Mn nei materiali catodici delle batterie agli ioni di litio.

Analita	Recupero in %	SD(rel) in %
Ni	100.66	0.38
Co	101.56	1.10
Mn	97.68	2.29

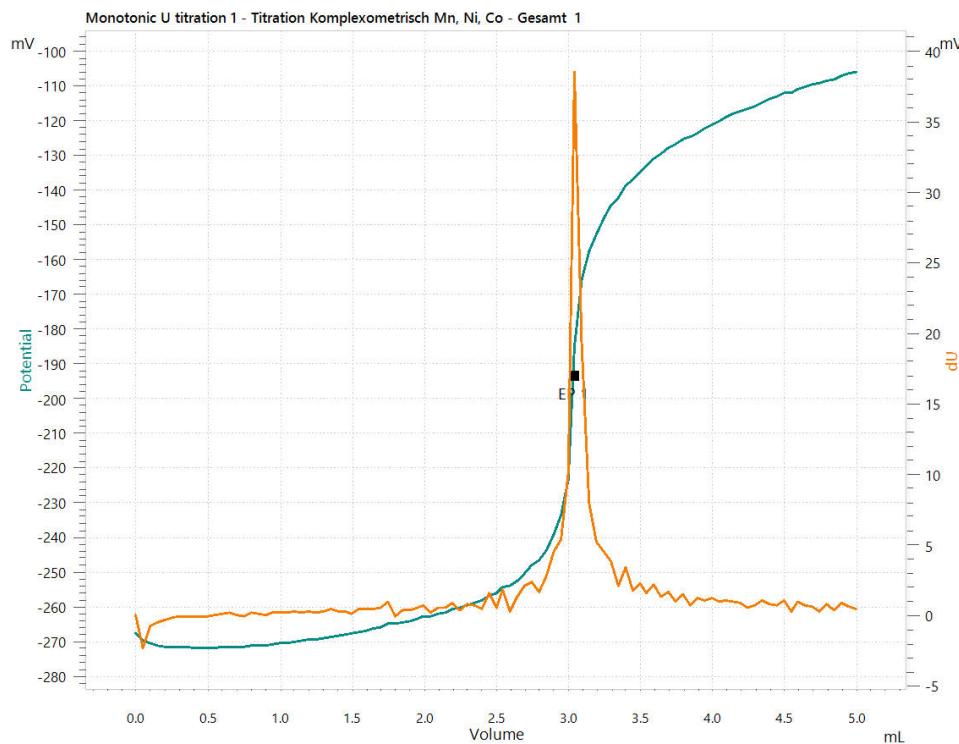


Figure 2. Esempio di curva di titolazione per il contenuto totale di metallo nei materiali catodici determinata mediante complessometria.

CONCLUSIONE

Con il sistema di pipettaggio automatizzato OMNIS, i NCM possono essere determinati in modo rapido e accurato con un consumo di campione ridotto (< 1

mL). Il metodo è accurato e può essere utilizzato non solo per singoli elementi, ma anche per miscele campione costituite da nichel, cobalto e manganese.

Internal reference: AW TI-CH1-1313-082020

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



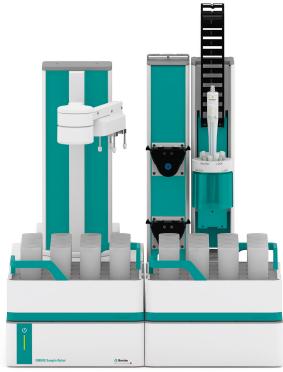
Titolatore OMNIS Professional con agitatore magnetico

OMNIS Titrator potenziometrico, innovativo e modulare per il funzionamento autonomo o come cuore di un sistema di titolazione OMNIS per la titolazione a punto finale e a punto di equivalenza (monotonica/dinamica). Grazie a Liquid Adapter con tecnologia 3S, la gestione delle sostanze chimiche è più sicura che mai. Il titolatore è configurabile liberamente con moduli di misura e unità cilindriche e, in caso di necessità, può essere ampliato con un agitatore ad elica. Inclusa la licenza di funzionamento "Professional" per la titolazione parallela con ulteriori moduli di titolazione e dosaggio.

- Comando tramite PC o rete locale
- Possibilità di collegare fino ad altri quattro moduli di dosaggio e titolazione per ulteriori applicazioni o soluzioni ausiliarie
- Possibilità di collegamento di un agitatore a elica
- Disponibili varie grandezze del cilindro: 5, 10, 20 o 50 mL
- Liquid Adapter con tecnologia 3S: gestione sicura delle sostanze chimiche, trasferimento automatico dei dati del reagente originale del produttore

Modalità di misura e opzioni del software:

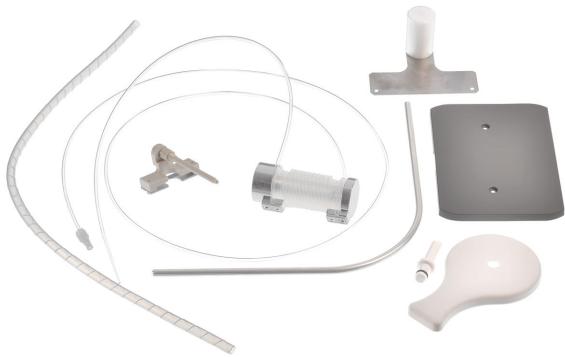
- Titolazione a punto finale: licenza di funzionamento "Basic"
- Titolazione a punto finale e titolazione dinamica a punto di equivalenza (monotonica/dinamica): licenza di funzionamento "Advanced"
- Titolazione a punto finale e titolazione dinamica a punto di equivalenza (monotonica/dinamica) con titolazione parallela quintupla: licenza di funzionamento "Professional"



OMNIS Sample Robot S Pick and Place

OMNIS Sample Robot S con un modulo pompa "peristaltico" (2 canali) e un modulo Pick&Place nonché numerosi accessori per accedere direttamente alla titolazione completamente automatizzata. Il sistema, in due rack dei campioni, offre spazio per 32 beaker per campioni da 120 mL. Questo sistema modulare viene fornito completamente montato e può pertanto essere messo in esercizio in tempi brevissimi.

Su richiesta il sistema può essere ampliato con ulteriori due pompe peristaltiche nonché con un'ulteriore modulo Pick&Place e raddoppiare così il passaggio. Se dovessero essere necessarie ulteriori stazioni di lavoro, questo Sample Robot può essere ampliato fino a un OMNIS Sample Robot della dimensione L, in modo che i campioni da sette rack su max. quattro moduli Pick&Place possano essere lavorati parallelamente quadruplicando il passaggio dei campioni.



Elettrodo iono-selettivo, Cu

Elettrodo rame-selettivo con membrana di cristallo. Questo elettrodo iono-selettivo va utilizzato insieme a un elettrodo di riferimento ed è adatto per:

- Misure di ioni di Cu²⁺ (10-8 fino a 0,1 mol/L)
- Misure di ioni in volumi di campioni molto piccoli (profondità di immersione minima 1 mm)
- Titolazioni complessometriche con CuEDTA

Grazie allo stelo di plastica in EP robusto/a prova di rottura, questo sensore è molto resistente dal punto di vista meccanico.

Il set di lucidatura fornito in dotazione permette di pulire e rinnovare facilmente la superficie dell'elettrodo.



Elettrodo ad anello in Pt combinato

Elettrodo ad anello di platino combinato con diaframma con punta in ceramica.

Questo elettrodo è adatto alle titolazioni redox con valore di pH variabile ad es.

- Tenore di ossigeno secondo il metodo di Winkler
- Determinazione di perossido di idrogeno con KMnO_4
- Titolazioni per diazotazione

Come elettrolita di riferimento e per lo stoccaggio viene usato $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$.