



Application Note AN-T-218

コハルト、ニッケル、マンガンからなるリチウムイオン電池正極材料の完全自動滴定

Fully automated determination including sample preparation using the OMNIS pipetting equipment

リチウムイオン電池市場は、携帯型電子機器、電気自動車、その他電池を電源とする消費者向け製品などの多大な需要により、継続的に成長しています。これらの電池の品質は、主要部品(正極、負極、スラリー、セパレーターなど)の改良によって絶えず向上しています。

ニッケル(Ni)、コハルト(Co)、マンガン(Mn)の酸化物の混合物である、いわゆる「NCM」が正極材料として注目を集めています。これらの材料は、従来の

リチウムイオン電池に使用されてきたコハルト酸化物に代わるものです。焼結後の材料やリサイクル電池の品質分析は、このアプリケーションノートで実証されているように、滴定によって行うことができます。金属類の完全自動滴定分析は、OMNISとそのヒヘッティング装備を用いて行うことができます。この目的のために必要なことは、少量のサンプルが滴定ヒーカーに正確に分取されることだけです。

試料とサンプル前処理

この手法は、Ni、Co、Mnイオン標準物質の混合物

を用いて実証されました。

実験

金属の定量には、3回の滴定を行います。最初の滴定では、金属イオンの配位子として過剰のEDTAを、滴定液として硫酸銅(II)を用い、アルカリ性緩衝液中でキレート滴定を行い、全金属含有量を分析します。電極はCu-ISEを使用します。

NiとCoは、同じキレート滴定で測定できますが弱酸性下で滴定します。MnとCoの定量は、電極に白金リンク電極、滴定液にヘキサシアノ鉄酸カリウム

($K_3[Fe(CN)_6]$)を用い、アルカリ性下で滴定を行います。これらの滴定により、Ni、Co、Mnの各金属含有量を差し引きにより計算することかできます。2つの Pick&Place モジュールで分析することも可能ですが、3つの Pick&Place モジュールを備えたシステムを使用すると、サンプル処理能力が向上します。

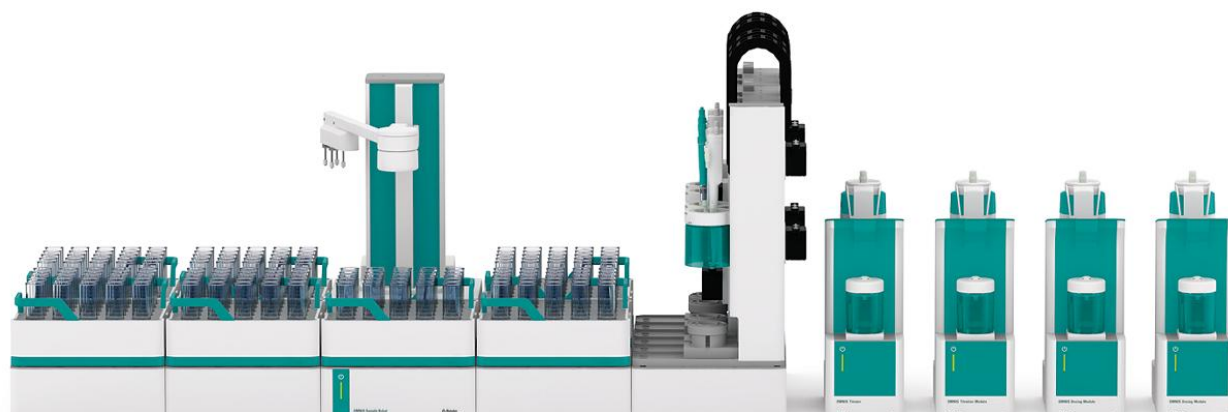


図1. リチウムイオン電池正極材料中の NCM を完全に自動測定するための典型的な OMNIS システム

結果

分析結果は良好で、明確な滴定曲線が得られました。分析結果と滴定曲線の一例をそれぞれ表1と図2に

示します。

表1. リチウムイオン電池の正極材料中の Ni、Co、Mn の金属含有量の分析結果

検体	回収率 (%)	SD(相対) (%)
Ni	100.66	0.38
Co	101.56	1.10
Mn	97.68	2.29

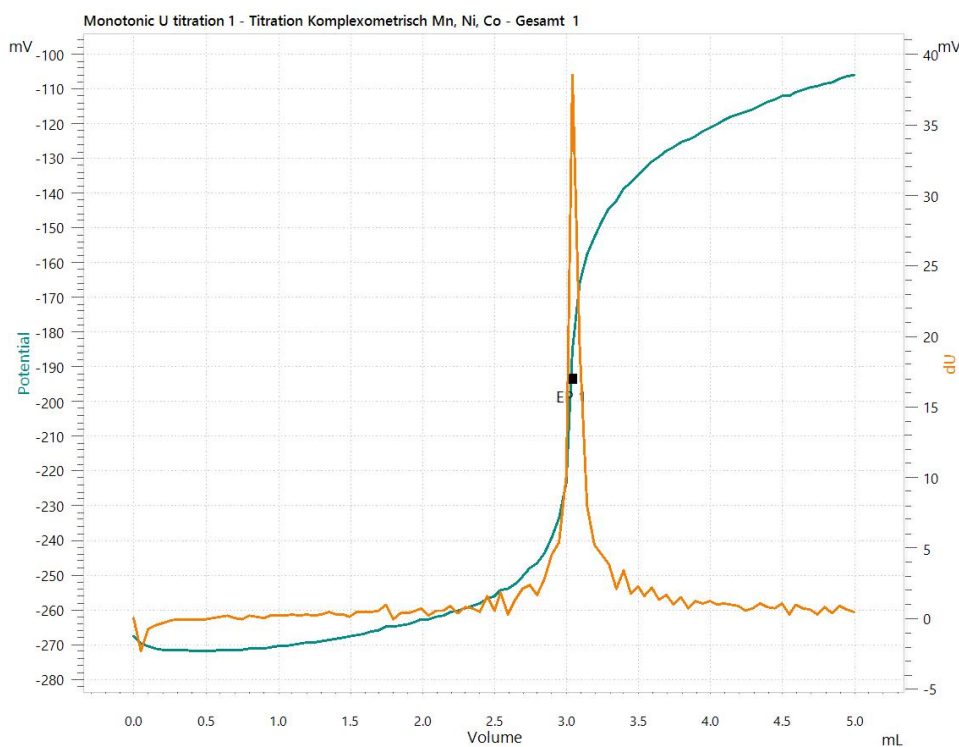


図2. 錯分法によって測定されたカソード材料中の総金属含有量の滴定曲線の例

結論

OMNIS自動ヒューティングシステムを使用すれば、わずかなサンプル量(1 mL以下)で迅速かつ正確に NCMを分析できます。この手法は単一元素たけてな

く、ニッケル、コバルト、マンガンからなる混合サンプルにも使用できます。

内部参照: AW TI-CH1-1313-082020

CONTACT

メトロームジャパン株式会
社

143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1

null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



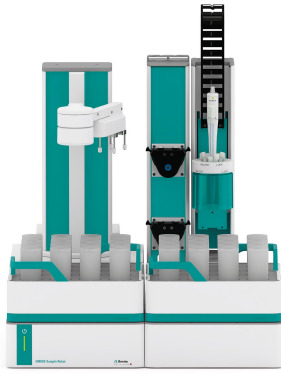
OMNIS Professional

スタントアローン稼働またはOMNIS滴定システムのメインハートとしての、革新的なモジュール式の終点滴定および当量点滴定（等量/変動）のためのOMNIS電位差滴定装置です。3Sリキットアタフターテクノロジーにより、化学物質の取り扱いに関してはこれまでにないほどの安全性を誇ります。滴定装置は測定モジュールおよびシリンターユニットによって自由にコンフィグレーションすることかでき、必要に応じてフロヘラスターラで拡張することも可能です。他の滴定モジュールまたはトーシンクモジュールによる並行滴定のための機能ライセンス「Professional (フロフェッショナル)」を含みます。

- ハンコンまたはローカルネットワークを介した制御
- 他のアプリケーションまたは補助溶液のための他の滴定モジュールもしくはトーシンクモジュールが4つまで接続可
- フロヘラスターラの接続可
- 様々なシリンターサイズに対応: 5、10、20、50 mL
- 3Sテクノロジーによるリキットアタフター: 化学物質の安全な取り扱い、メーカーのオリジナル試薬テータの自動伝送

測定モードおよびソフトウェアオプション:

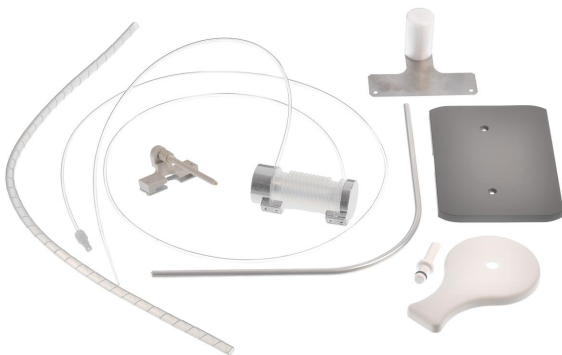
- 終点滴定: 機能ライセンス「Basic (ベーシック)」
- 終点滴定および当量点滴定 (等量/変動): 機能ライセンス「Advanced (アトハンスト)」
- 並行滴定を伴う終点滴定および当量点滴定 (等量/変動): 機能ライセンス「Professional (フロフェッショナル)」



OMNIS Sample Robot S Pick and Place

ポンプモジュール「Peristaltik」(2チャンネル)、Pick&Place モジュール、および全自動滴定を直に導入するための多種の付属品のついた OMNIS Sample Robot S。このシステムでは2つのサンプルラックにおいて、120 mLのサンプルヒーカー32個分のスペースが設けられており、モジュール式のシステムは、完全に組み立てられた状態で納品され、よって最短時間で稼働させることかできます。

。ご希望に応じて、システムには更に2つのヘリスタリックポンプおよび追加のPick&Placeモジュールを装備することかでき、スルーフットを増やすことかできます。更なるワークステーションが必要な場合、このSample RobotはLサイズまでのOMNIS Sample Robotに拡張することで最高4つまでのPick&Placeモジュールにおいて7つのラックのサンプルを並行して処理し、スルーフットを4倍に増やすことかできます。



OMNIS

OMNISサンプルロケット ヒック&フレイスを、ヒート可能なハリエーションに装備し直すための付属品セット一式。このセットは、OMNISサンプルロケットの全てのハリエーション(S、M、およびL)に取り付けることか可能です。



Cu

結晶皮膜を有する銅選択性電極。

このイオン選択性電極は参照電極と組み合わせて使用しなければならず、以下の用途に適しています:

- Cu^{2+} (10⁻⁸~0.1 mol/L) のイオン測定
- ごく少量のサンプルでのイオン測定 (最小浸漬深度 1 mm)
- CuEDTAを用いた錯滴定

頑丈で耐破損性のEP製プラスチックシャフトにより、これは機械的に非常に耐性の高いセンサーとなっています。

同梱の研磨セットにより、電極表面の洗浄および再生が簡単になります。



Pt

セラミックヒントイアフラム付き複合白金リンク電極。

この電極は、例えば以下のような様々なpH値での酸化還元滴定に適しています:

- Winkler(ウィンクラー)法による酸素含有量
- KMnO_4 を用いた過酸化水素の測定
- シアソ化滴定

参照電解質として、およひ保管用に $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ が使用されます。