

Application Note AN-S-372

Analyse von Li-Ionen-Batterie-Elektrolyten mittels Ionenchromatographie

In den nächsten zehn Jahren wird sich unsere Abhängigkeit von Batterien voraussichtlich vervielfachen [1]. Lithium-Ionen-Batterien (Li-Ion-Batterien) dominieren den derzeitigen Markt. LIBs funktionieren, indem sie Elektronen von einer Anode zu einer Kathode (Entladen) und zurück (Laden) transportieren. Die Li-Ionen aus dem flüssigen Elektrolyten gleichen diesen Fluss aus [2].

Folglich ist die Zusammensetzung des Lithiumbatterie-Elektrolyts entscheidend für die Leistung und Lebensdauer der Batterie [3,4]. Li-

Elektrolyte bestehen meist aus Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) oder Lithiumdifluorophosphat (LiPO_2F_2), die in organischen Carbonaten gelöst sind. Der Gehalt an LiPF_6 oder LiPO_2F_2 hat einen erheblichen Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit, die Elektrolytstabilität und die Batteriesicherheit. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, den LiPF_6 - oder LiPO_2F_2 -Gehalt zu bestimmen, um sicherzustellen, dass Li-Ionen-Batterien die Leistungs-, Sicherheits- und Alterungskriterien erfüllen [5,6].

Die Analyse ist bei bestimmten Techniken aufgrund von Lösungsmittel- oder Salzeffekten schwierig. Die Ionenchromatographie bietet eine genaue und wirtschaftliche Lösung für die Analyse von Batterieelektrolyten. **Metrohms intelligente Partial-Loop Technik (MiPT)** vereinfacht die Analyse, verbessert die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit

PROBE UND PROBENVORBEREITUNG

Für diese Studie wurden drei verschiedene Proben von Li-Ionen-Batterie-Elektrolyten verwendet (Probe 1, Probe 2 und Probe 3, wie im Abschnitt Ergebnisse angegeben). Eine 500-mg-Portion des jeweiligen Probenmaterials wurde in einen 50-mL-Messkolben eingewogen und mit Aceton (HPLC-Qualität, 99,8 %) auf das richtige Volumen gebracht.

DURCHFÜHRUNG

Die Probenverarbeitung erfolgte mit dem 858 Professional Sample Processor und MiPT. MiPT ermöglicht die präzise Erstellung einer Kalibrierkurve aus einem einzigen Standard. Daher saugt der 800 Dosino genau ein bestimmtes Volumen des gegebenen Standards in die Injektionsschleife ein. Die Proben wurden mit einem Volumen von 4 µL injiziert. Nach der Injektion wurden die Zielanalyten (ODFB⁻, PO₂F₂⁻, PF₆⁻ und TFSI⁻) mit der Hochleistungssäule

und senkt die Kosten. Diese Application Note beschreibt einen ionenchromatographischen Ansatz zur Bestimmung der Zusammensetzung von Lithium-Ionen-Batterie-Elektrolyten, d.h. der Konzentration von Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI), Lithiumdifluor(oxalato)borat (LiODFB), LiPF₆ und LiPO₂F₂.

Für die automatische Systemkalibrierung mit MiPT wurde ein gemischter Standard mit einer Konzentration von 40 mg/L LiODFB (Lithiumdifluor(oxalato)borat), LiPO₂F₂ (Lithiumdifluorophosphat), LiPF₆ (Lithiumhexafluorophosphat) und LiTFSI (Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid) verwendet.

Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 und einem Gemisch aus 14.4 mmol/L Na₂CO₃ und 40 Vol% Aceton als Eluent getrennt. Für eine genaue Leitfähigkeitsmessung wird die Hintergrundleitfähigkeit durch sequenzielle Suppression reduziert, gefolgt von einer Leitfähigkeitsdetektion. Ein Beispiel für das Fließschema dieser Analyse ist in **Abbildung 1** dargestellt.

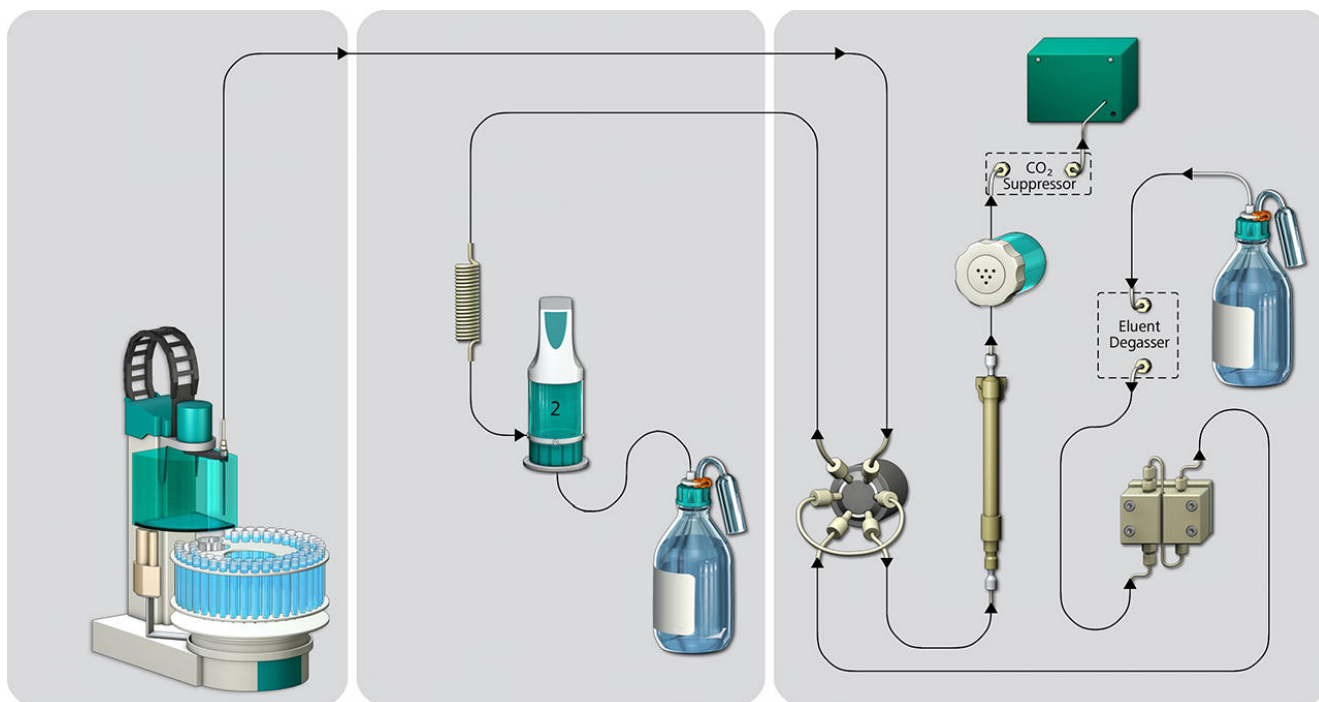


Abbildung 1. Schematische Darstellung eines ionenchromatographischen Aufbaus mit MiPT.

PROBENANALYSE

Jeweils fünf Standards von LiODFB, LiPO_2F_2 , LiPF_6 und LiTFSI wurden automatisch über MiPT hergestellt (in Konzentrationen von 40, 80, 200, 400 und 800 mg/L). Aufgrund der präzisen Handhabung der Flüssigkeiten,

die MiPT bietet, wies die resultierende Kalibrierkurve für LiODFB, LiPO_2F_2 und LiPF_6 RSD-Werte $<2\%$ auf, und LiTFSI erreichte einen RSD-Wert von $2,61\%$.

ERGEBNISSE

Die Zielanalyten, d. h. die LIB-Elektrolytkomponenten (LiODFB , LiPO_2F_2 , LiPF_6 und LiTFSI), werden innerhalb von 29 Minuten effektiv in ihren anionischen Formen (d. h. ODFB^- , PO_2F_2^- , PF_6^- , und TFSI^-) getrennt (Abbildung 2). Die Wiederfindungsrate bei zweistufigen Aufstockungsversuche (Tabelle 1) lag zwischen 90 und 100 % und zeigt die Robustheit der Analyse. Die Konzentrationsbereiche der Proben

umfassten $0,52\text{--}1,1\text{ mg/L}$ für ODFB^- (Tabelle 2), $0,28\text{--}0,76\text{ mg/L}$ für PO_2F_2^- (Tabelle 3), $11,05\text{--}14,07\text{ mg/L}$ für PF_6^- (Tabelle 4) und $0,45\text{--}1,05\text{ mg/L}$ für TFSI^- (Tabelle 5). Die Proben wurden in dreifacher Ausführung bestimmt und zeigten durchschnittliche RSD-Werte von $2,8\%$ für ODFB^- , $2,8\%$ für PO_2F_2^- , $1,8\%$ für PF_6^- und $0,8\%$ für TFSI^- .

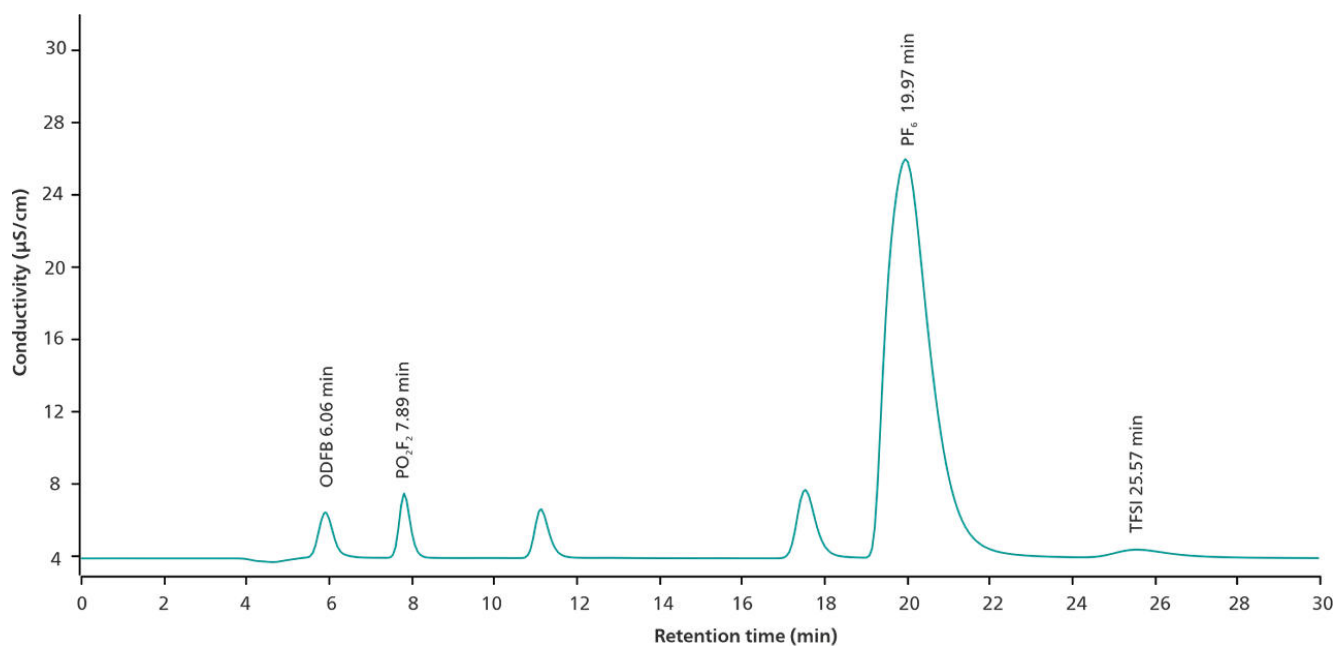


Abbildung 2. Chromatogramm für die Bestimmung von Lithiumdifluor(oxalato)borat, Lithiumdifluorphosphat, Lithiumhexafluorphosphat und Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid mit einem 930 Compact IC Flex und MiPT. Die LiB-Elektrolytkomponenten werden in ihrer anionischen Form bestimmt und auf einer Metrosep A Supp 17-Säule getrennt.

Tabelle 1. Ergebnisse für die Wiederfindung der aufgestockten Proben. Die Aufstockungsversuche wurden in zwei Stufen (zugesezte Konzentration) durchgeführt, und die Wiederfindung wurde anhand der Ziel- und Endkonzentration bestimmt.

Probe, [Konz.] (mg/L)	Aufgestockte Konz. (mg/L)	Zielkonz. (mg/L)	Endkonz. (mg/L)	Wiederfindung(%)
ODFB ⁻ , [0,52]	0,20	0,72	0,72	100
	0,40	0,92	0,94	100
PO ₂ F ₂ ⁻ , [0,42]	0,20	0,62	0,60	90
	0,40	0,82	0,79	95
PF ₆ ⁻ , [12,64]	5,58	18,22	18,37	100
	11,42	24,06	23,99	99
TFSI ⁻ , [1,05]	0,79	1,84	1,83	99
	1,58	3,42	2,61	99

Tabelle 2. Konzentrationsergebnisse und %RSD für den Analyten ODFB⁻.

Analyt		Probe 1	Probe 2	Probe 3
ODFB ⁻ (mg/L)	1	0,52	0,68	1,08
	2	0,54	0,68	1,12
	3	0,49	0,66	1,09
	Durchschnitt	0,52	0,67	1,10
	%RSD	4,9	1,7	1,9

Tabelle 3. Konzentrationsergebnisse und %RSD für den Analyten PO₂F₂⁻.

Analyt		Probe 1	Probe 2	Probe 3
PO ₂ F ₂ ⁻ (mg/L)	1	0,43	0,75	0,29
	2	0,43	0,76	0,28
	3	0,40	0,76	0,27
	Durchschnitt	0,42	0,76	0,28
	%RSD	4,1	0,8	3,6

Tabelle 4. Konzentrationsergebnisse und %RSD für den Analyten PF₆⁻.

Analyt		Probe 1	Probe 2	Probe 3
PF ₆ ⁻ (mg/L)	1	12,63	14,23	11,15
	2	12,33	13,95	11,18
	3	12,95	14,03	10,81
	Durchschnitt	12,64	14,07	11,05
	%RSD	2,4	1,0	1,9

Tabelle 5. Konzentrationsergebnisse und %RSD für den Analyten TFSI⁻. N.D = Not detectable (Nicht detektierbar).

Analyt		Probe 1	Probe 2	Probe 3
TFSI ⁻ (mg/L)	1	1,07	N.D.	0,44
	2	1,09	N.D.	0,46
	3	0,99	N.D.	0,45
	Durchschnitt	1,05	N.D.	0,45
	%RSD	1,1	—	0,5

FAZIT

Die Ionenchromatographie mit der intelligenten Metrohm Partial-Loop-Injektionstechnik ist eine genaue und effiziente Methode zur Bestimmung der Konzentration von LIB-Elektrolyten wie LiODFB, LiPO₂F₂, LiPF₆ und LiTFSI.

Ein Vorteil der Ionenchromatographie gegenüber anderen Analysemethoden ist, dass die in den LIB-Proben vorhandenen Salze und organischen

Lösungsmittel die Analyse nicht stören und die Ergebnisse daher genauer und reproduzierbarer sind. Mit Hilfe von Aufstockungsversuchen und Wiederholungsmessungen zeigt dieses Anwendungsbeispiel, dass die Ionenchromatographie eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung des LIB-Elektrolyten ist.

REFERENZEN

1. Zhao, Y.; Pohl, O.; Bhatt, A. I.; et al. A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling. *Sustainable Chemistry* **2021**, 2 (1), 167–205. DOI:10.3390/suschem2010011
2. Fathi, R. A Guide to Li-Ion Battery Research and Development.
3. Treptow, R. S. Lithium Batteries: A Practical Application of Chemical Principles. *J. Chem. Educ.* **2003**, 80 (9), 1015. DOI:10.1021/ed080p1015
4. Liu, Y.-K.; Zhao, C.-Z.; Du, J.; et al. Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries. *Small* **2023**, 19 (8), 2205315. DOI:10.1002/smll.202205315
5. Palacín, M. R. Understanding Ageing in Li-Ion Batteries: A Chemical Issue. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47 (13), 4924–4933. DOI:10.1039/C7CS00889A
6. Wang, Q.; Jiang, L.; Yu, Y.; et al. Progress of Enhancing the Safety of Lithium Ion Battery from the Electrolyte Aspect. *Nano Energy* **2019**, 55, 93–114. DOI:10.1016/j.nanoen.2018.10.035

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

KONFIGURATION

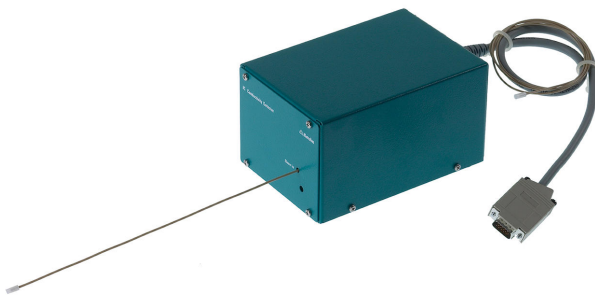


930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

Der 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg ist das intelligente Compact-IC-Gerät mit **Säulenofen**, **sequenzieller Suppression** und **Peristaltikpumpe** zur Suppressorregeneration, sowie eingebautem **Degasser**. Das Gerät kann mit beliebigen Trenn- und Detektionsmethoden eingesetzt werden.

Typische Anwendungsgebiete:

- Anionen- oder Kationenbestimmungen mit sequenzieller Suppression und Leitfähigkeitsdetektion



IC Conductivity Detector

Kompakter und intelligenter Hochleistungs-Leitfähigkeits-Detektor zu den intelligenten IC Geräten. Hervorragende Temperaturkonstanz, die gesamte Signalverarbeitung innerhalb des geschützten Detektorblocks und DSP – Digital Signal Processing – der letzten Generation garantieren höchste Präzision der Messung. Dank dem dynamischen Arbeitsbereich sind keine (auch nicht automatische) Bereichswechsel notwendig.



Metrosep A Supp 7 - 250/4.0

Nebenprodukte aus der Wasseraufbereitung (disinfection by-products) stehen im Verdacht, nicht nur gesundheitsschädlich sondern sogar krebserregend zu sein. Deshalb sind die Oxohalogenide Gegenstand vieler Untersuchungen und Standards geworden (z. B. EPA 300.1 Part B, EPA 317.0, EPA 326.0). In erster Linie geht es dabei um Bromat, welches bei der Ozonisierung von Trinkwasser aus Bromid entsteht. Die Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 stellt eine Hochleistungstrennsäule für die parallele Bestimmung der Standardanionen, der Oxohalogenide und der Dichloressigsäure dar. Mit dieser Säule werden diese Ionen bis in den unteren µg/L-Bereich hinein sicher und präzise bestimmt. Die hohe Nachweisempfindlichkeit wird durch den Einsatz des 5-µm-Polyvinylalkohol-Polymers erreicht, mit dem extrem hohe Bodenzahlen und damit ausgezeichnete Trenn- und Nachweiseigenschaften erzielt werden. Zusätzlich kann die Trennung durch Veränderung der Temperatur an die spezifischen Erfordernisse der Applikation angepasst werden.



Metrosep A Supp 5 Guard/4.0

Die Metrosep A Supp 5 Guard/4.0 schützt die IC-Anionensäulen Metrosep A Supp 5 und 7 zuverlässig vor Verunreinigungen aus Probe oder Eluent.

Sie enthält dasselbe Trennmaterial wie die Metrosep A Supp 5, ist wie diese aus PEEK gefertigt und wird direkt auf die jeweilige Trennsäule nahezu ohne Totvolumen aufgeschraubt («On Column Guard System»). Die Guardsäule verlängert die Lebensdauer der analytischen Säule, praktisch ohne deren chromatographische Trennleistung zu beeinflussen. Der günstige Preis und die einfache Handhabung machen die Verwendung der A Supp 5 Guard/4.0 sehr empfehlenswert.



858 Professional Sample Processor

Der 858 Professional Sample Processor verarbeitet Proben von 500 µL bis 500 mL. Der Probentransfer erfolgt entweder mittels Peristaltikpumpe am 850 Professional IC System oder durch einen 800 Dosino.



800 Dosino

Der 800 Dosino ist ein Antrieb mit Schreib-/Lesehardware für intelligente Dosiereinheiten. Mit fest montiertem Kabel (Länge 150 cm).



IC-Ausrüstung: MiPT

Zubehörset zur Montage eines Dosino für Partial-Loop-Injektion.