

Application Note AN-S-372

# Análisis de electrolitos de baterías de iones de litio con cromatografía iónica

Se prevé que en la próxima década nuestra dependencia de las baterías se quintuplicará [1]. Las baterías de iones de litio (Li-ion) (LIBs) dominan el mercado actual. Las LIBs funcionan moviendo electrones desde un ánodo a un cátodo (descarga) y viceversa (carga). Los iones Li del electrolito líquido equilibran este flujo [2].

En consecuencia, la composición del electrolito de la batería de litio es crucial para el rendimiento y la vida útil de la batería [3,4]. Los electrolitos de litio están compuestos principalmente de hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ) o difluorofosfato de litio ( $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ) disueltos en carbonatos orgánicos. El contenido de  $\text{LiPF}_6$  o  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  influye significativamente en la conductividad iónica, la estabilidad de los electrolitos y la seguridad de la batería. Por lo tanto, es crucial determinar el

contenido de  $\text{LiPF}_6$  o  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  para garantizar que las baterías de iones de litio cumplan con los criterios de rendimiento, seguridad y envejecimiento [5,6]. El análisis es un desafío para ciertas técnicas debido a los efectos del solvente o la sal. La cromatografía iónica proporciona una solución precisa y económica para el análisis de electrolitos de baterías. **La técnica inteligente de bucle parcial de Metrohm (MiPT por sus siglas en inglés)** simplifica el análisis, mejora la reproducibilidad y la precisión y reduce los costes. Esta nota de aplicación detalla un enfoque cromatográfico iónico para determinar la composición de electrolitos de baterías de iones de litio, es decir, la concentración de bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio ( $\text{LiTFSI}$ ), difluoro(oxalato)borato de litio ( $\text{LiODFB}$ ),  $\text{LiPF}_6$  y  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ .

## MUESTRA Y PREPARACIÓN DE MUESTRA

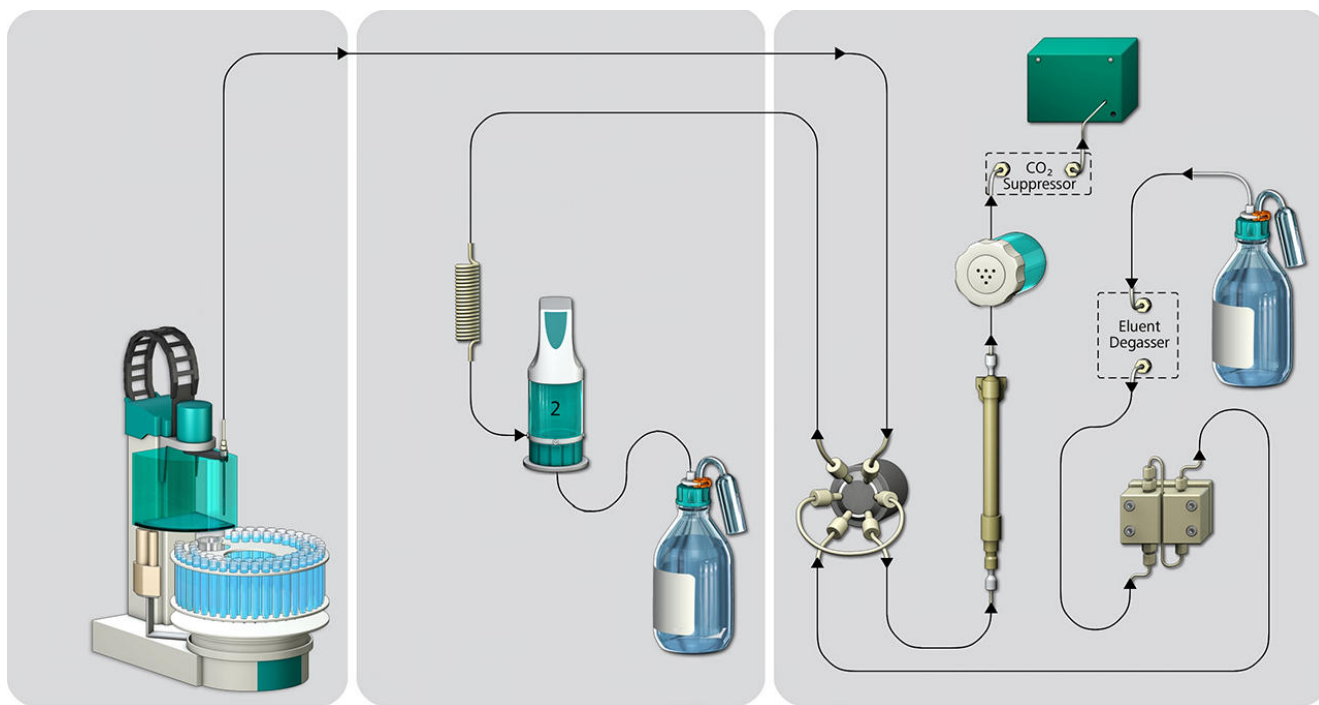
Para este estudio se utilizaron tres muestras diferentes de electrolitos de baterías de iones de litio (Muestra 1, Muestra 2 y Muestra 3, como se indica en la sección Resultados). Se pesó una porción de 500 mg del material de muestra respectivo en un matraz aforado de 50 mL y se llevó hasta el volumen correcto con acetona (calidad HPLC, 99,8%).

Se utilizó un estándar mixto con una concentración de 40 mg/L de  $\text{LiODFB}$  (difluoro(oxalato)borato de litio),  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  (difluorofosfato de litio),  $\text{LiPF}_6$  (hexafluorofosfato de litio) y  $\text{LiTFSI}$  (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio) para la calibración automática del sistema con MiPT.

## EXPERIMENTO

La manipulación de muestras se realizó con el procesador de muestras profesional 858 y MiPT. MiPT permite la generación precisa de una curva de calibración a partir de un único estándar. Por lo tanto, el 800 Dosino aspira con precisión un volumen específico del estándar dado al circuito de inyección. Las muestras se inyectaron con un volumen de 4  $\mu\text{L}$ . Después de la inyección, los analitos objetivo ( $\text{ODFB}^-$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  and  $\text{TFSI}^-$ ) se separaron utilizando la

columna Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 de alta capacidad y una mezcla de 14,4 mmol/L de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 40 % en volumen de acetona como eluyente. Para una medición precisa de la conductividad, la conductividad de fondo se reduce mediante supresión secuencial, seguida de la detección de conductividad. La ruta de flujo de ejemplo para este análisis se muestra en la **Figura 1**.



**Figura 1.** Esquema de una configuración de cromatografía iónica con MiPT.

## ANÁLISIS DE LA MUESTRA

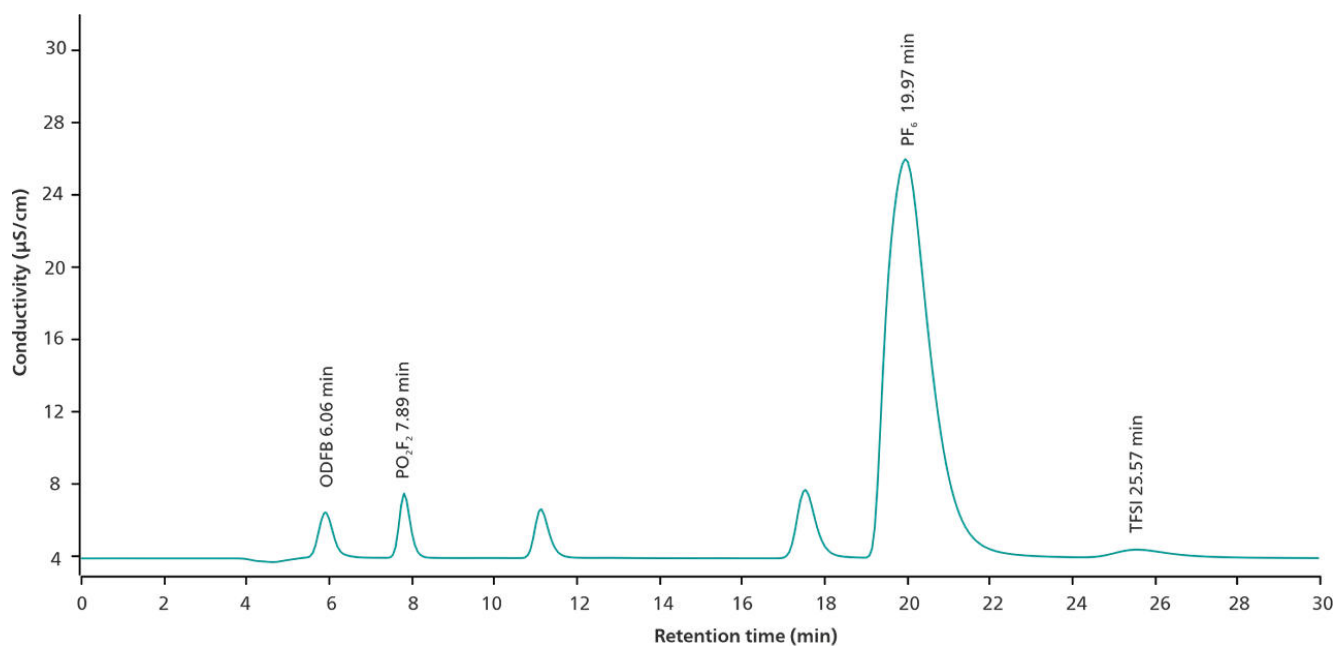
Se prepararon automáticamente cinco estándares de LiODFB,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiPF}_6$  y LiTFSI (en concentraciones de 40, 80, 200, 400 y 800 mg/L) mediante MiPT. Debido al manejo preciso de líquidos que ofrece MiPT, la

curva de calibración resultante para LiODFB,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  y  $\text{LiPF}_6$  tuvo valores de RSD  $<2\%$ , y LiTFSI logró un valor de RSD del 2,61 %.

## RESULTADOS

Los analitos objetivo, es decir, los componentes del electrolito LIB ( $\text{LiODFB}$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiPF}_6$  y LiTFSI), se separan eficazmente en sus formas aniónicas (es decir,  $\text{ODFB}^-$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  and  $\text{TFSI}^-$ ) en 29 minutos (Figura 2). La recuperación de los experimentos de picos de dos niveles (Tabla 1) osciló entre 90% y 100% y revela la solidez del análisis. Los rangos de

concentración de la muestra cubrieron 0,52–1,1 mg/L para  $\text{ODFB}^-$  (Tabla 2), 0,28–0,76 mg/L para  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  (Tabla 3), 11,05–14,07 mg/L para  $\text{PF}_6^-$  (Tabla 4) y 0,45–1,05 mg/L para  $\text{TFSI}^-$  (Tabla 5). Las muestras se determinaron por triplicado y mostraron valores RSD promedio de 2,8% para  $\text{ODFB}^-$ , 2,8% para  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ , 1,8% para  $\text{PF}_6^-$  y 0,8% para  $\text{TFSI}^-$ .



**Figura 2.** Cromatograma para la determinación de difluoro(oxalato)borato de litio, difluorofosfato de litio, hexafluorofosfato de litio y bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio con un 930 Compact IC Flex y MiPT. Los componentes del electrolito LiB se determinan en sus formas aniónicas y se separan en una columna Metrosep A Supp 17.

**Tabla 1.** Resultados para la recuperación de las muestras enriquecidas. Los experimentos de aumento se realizaron en dos niveles (concentración anadida) y la recuperación se determinó a partir de las concentraciones objetivo y final.

| Muestra, [conc.]<br>(mg/L)                           | Conc. anadida<br>(mg/L) | Conc. objetivo<br>(mg/L) | Conc. final<br>(mg/L) | Recuperación(%<br>) |
|--|-------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------|
| ODFB <sup>-</sup> , [0.52]                           | 0.20                    | 0.72                     | 0.72                  | 100                 |
|  | 0.40                    | 0.92                     | 0.94                  | 100                 |
| PO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>-</sup> , [0.42] | 0.20                    | 0.62                     | 0.60                  | 90                  |
|  | 0.40                    | 0.82                     | 0.79                  | 95                  |
| PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , [12.64]               | 5.58                    | 18.22                    | 18.37                 | 100                 |
|  | 11.42                   | 24.06                    | 23.99                 | 99                  |
| TFSI <sup>-</sup> , [1.05]                           | 0.79                    | 1.84                     | 1.83                  | 99                  |
|  | 1.58                    | 3.42                     | 2.61                  | 99                  |

**Tabla 2.** Resultados de concentración y %RSD del analito ODFB<sup>-</sup>.

| Analito                  |          | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra 3 |
|--------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| ODFB <sup>-</sup> (mg/L) | 1        | 0.52      | 0.68      | 1.08      |
|                          | 2        | 0.54      | 0.68      | 1.12      |
|                          | 3        | 0.49      | 0.66      | 1.09      |
|                          | Promedio | 0.52      | 0.67      | 1.10      |
|                          | %RSD     | 4.9       | 1.7       | 1.9       |

**Tabla 4.** Resultados de concentración y %RSD del analito PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup>.

| Analito  |          | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra 3 |
|--|----------|-----------|-----------|-----------|
| PO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L) | 1        | 0.43      | 0.75      | 0.29      |
|  | 2        | 0.43      | 0.76      | 0.28      |
|  | 3        | 0.40      | 0.76      | 0.27      |
|  | Promedio | 0.42      | 0.76      | 0.28      |
|  | %RSD     | 4.1       | 0.8       | 3.6       |

**Tabla 4.** Resultados de concentración y %RSD del analito PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

| Analito                             |          | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra 3 |
|-------------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> (mg/L) | 1        | 12.63     | 14.23     | 11.15     |
|                                     | 2        | 12.33     | 13.95     | 11.18     |
|                                     | 3        | 12.95     | 14.03     | 10.81     |
|                                     | Promedio | 12.64     | 14.07     | 11.05     |
|                                     | %RSD     | 2.4       | 1.0       | 1.9       |

**Tabla 6.** Resultados de concentración y %RSD para el analito TFSI-. N.D: No detectable.

| Analito                  |          | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra 3 |
|--------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| TFSI <sup>-</sup> (mg/L) | 1        | 1.07      | N.D.      | 0.44      |
|                          | 2        | 1.09      | N.D.      | 0.46      |
|                          | 3        | 0.99      | N.D.      | 0.45      |
|                          | Promedio | 1.05      | N.D.      | 0.45      |
|                          | %RSD     | 1.1       | —         | 0.5       |

## CONCLUSIÓN

La cromatografía iónica con la técnica inteligente de inyección de bucle parcial de Metrohm es un método preciso y eficiente para determinar la concentración de electrolitos LIB como LiODFB, LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, LiPF<sub>6</sub>, y LiTFSI.

Una ventaja de la cromatografía iónica sobre otros métodos analíticos es que las sales y disolventes

orgánicos presentes en las muestras LIB no interfieren con el análisis y, por tanto, los resultados son más precisos y reproducibles. Con la ayuda de experimentos de picos y mediciones replicadas, este ejemplo de aplicación muestra que la cromatografía iónica es un método confiable para determinar la composición del electrolito LIB.

## REFERENCIAS

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 Hispania  
Calle Aguacate 15  
28044 Madrid

mh@metrohm.es

## CONFIGURACIÓN

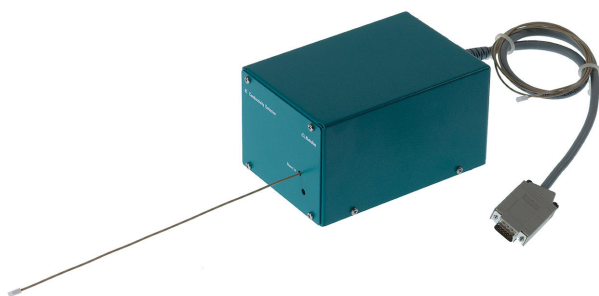


### 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

El 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg es un aparato inteligente Compact IC con **horno para columnas**, **supresión secuencial** y una **bomba peristáltica** para la regeneración de supresores, así como un **desgasificador** incorporado. El aparato se puede emplear con cualquier método de separación o de detección.

Ámbitos típicos de aplicación:

- Determinaciones de cationes o aniones con supresión secuencial y detección de conductividad



### IC Conductivity Detector

Detector de conductividad de alto rendimiento, inteligente y compacto para los aparatos CI inteligentes. La extraordinaria constancia de temperatura, el tratamiento completo de la señal dentro del bloque detector protegido y DSP (tratamiento digital de la señal controlado por microprocesador) de última generación garantizan la máxima precisión de la medida. Gracias a la zona de trabajo dinámica no es necesario el cambio de la zona (ni siquiera automático).



#### **Metrosep A Supp 7 - 250/4,0**

Se sospecha que los subproductos del tratamiento del agua (subproductos de la desinfección) no solo pueden resultar nocivos para la salud, sino también ser cancerígenos. Por eso, los oxohalogenuros han sido objeto de muchos estudios y normas (p. ej. EPA 300.1 parte B, EPA 317.0, EPA 326.0). En particular, se trata del bromato que se forma en la ozonificación de agua potable a partir de bromuro. La Metrosep A Supp 7 - 250/4,0 es una columna de separación de alto rendimiento para la determinación paralela de aniones estándar, oxohalogenuros y ácido dicloroacético. Con esta columna es posible determinar estos iones hasta la gama de  $\mu\text{g/L}$  inferior de forma segura y precisa. La alta sensibilidad de detección se logra usando el polímero de alcohol polivinílico de  $5\ \mu\text{m}$  con el que pueden alcanzarse números de platos extremadamente elevados y con ellos excelentes propiedades de separación y detección. Además, es posible adaptar la separación a las exigencias específicas de la aplicación modificando la temperatura.



#### **Metrosep A Supp 5 Guard/4,0**

La Metrosep A Supp 5 Guard/4,0 protege eficazmente las columnas CI de aniones Metrosep A Supp 5 y 7 contra contaminaciones de la muestra o del eluyente.

Contiene el mismo material de separación que la Metrosep A Supp 5, también es de poliéter-étercetona y se enrosca en la columna de separación correspondiente prácticamente sin volumen muerto ("On Column Guard System"). La columna de protección prolonga la vida útil de la columna analítica, prácticamente sin influir en su eficacia de separación cromatográfica. La A Supp 5 Guard/4,0 es muy recomendable por su precio económico y su fácil manejo.





### 858 Professional Sample Processor

El 858 Professional Sample Processor procesa muestras de 500 µL a 500 mL. La transferencia de muestras se realiza por medio de la bomba peristáltica del sistema 850 Professional IC o con un 800 Dosino.



### 800 Dosino

El 800 Dosino es un accionamiento con hardware de grabación/lectura para Unidades de dosificación inteligentes. Con cable fijo (150 cm).



### Juego de accesorios CI: MiPT

Set de accesorios para el montaje de un Dosino para Partial Loop Injection.