

Application Note AN-S-372

Analisi degli elettroliti delle batterie agli ioni di litio con cromatografia ionica

ISI prevede che nel prossimo decennio la nostra dipendenza dalle batterie aumenterà di cinque volte [1]. Le batterie agli ioni di litio (Li-ion) (LIB) dominano il mercato attuale. Le LIB funzionano spostando gli elettroni da un anodo a un catodo (scarica) e viceversa (carica). Gli ioni di litio dell'elettrolita liquido bilanciano questo flusso[2].

Di conseguenza, la composizione dell'elettrolito della batteria al litio è fondamentale per le prestazioni e la durata della batteria [3,4]. Gli elettroliti di litio sono

composti principalmente da esafluorofosfato di litio (LiPF_6) o difluorofosfato di litio (LiPO_2F_2) disciolto in carbonati organici. Il contenuto di LiPF_6 o LiPO_2F_2 influenza in modo significativo la conduttività ionica, la stabilità dell'elettrolita e la sicurezza della batteria. Pertanto, è fondamentale determinare il contenuto di LiPF_6 o LiPO_2F_2 per garantire che le batterie agli ioni di litio soddisfino i criteri di prestazioni, sicurezza e invecchiamento [5,6].

L'analisi è impegnativa per alcune tecniche a causa

degli effetti del solvente o del sale. La cromatografia ionica fornisce una soluzione accurata ed economica per l'analisi degli elettroliti delle batterie. La **Metrohm intelligent Partial-Loop Technique (MiPT)** semplifica l'analisi, migliora la riproducibilità e l'accuratezza e riduce i costi. Questa nota applicativa descrive in dettaglio un approccio cromatografico ionico per

determinare la composizione dell'elettrolita di una batteria agli ioni di litio, ovvero la concentrazione di lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI), lithium difluoro(oxalato)borate (LiODFB), LiPF_6 , e LiPO_2F_2 .

CAMPIONE E PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Per questo studio sono stati utilizzati tre diversi campioni di elettroliti di batterie agli ioni di litio (campione 1, campione 2 e campione 3, come indicato nella sezione Risultati). Una porzione da 500 mg del rispettivo materiale campione è stata pesata in un matraccio tarato da 50 ml e portata al volume corretto con acetone (grado HPLC, 99,8%).

Per la calibrazione automatica del sistema è stato utilizzato uno standard misto con una concentrazione di 40 mg/L LiODFB (lithium difluoro(oxalato)borate), LiPO_2F_2 (lithium difluorophosphate), LiPF_6 (lithium hexafluorophosphate), a LiTFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) con MiPT.

ANALISI

La gestione dei campioni è stata eseguita con l'858 Professional Sample Processor e il MiPT. MiPT consente la generazione precisa di una curva di calibrazione da un singolo standard. Pertanto, l'800 Dosino aspira accuratamente un volume specifico dello standard fornito nel circuito di iniezione. I campioni sono stati iniettati con un volume di 4 μL . Dopo l'iniezione, gli analiti target (ODFB^- , PO_2F_2^- , PF_6^- and TFSI $^-$) sono stati separati utilizzando la colonna

Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 ad alta capacità e una miscela di 14,4 mmol/L di Na_2CO_3 e 40 vol% di acetone come eluente. Per una misurazione accurata della conducibilità, la conduttività di fondo viene ridotta tramite la soppressione sequenziale, seguita dal rilevamento della conduttività. Il percorso del flusso di esempio per questa analisi è mostrato nella **Figura 1**.

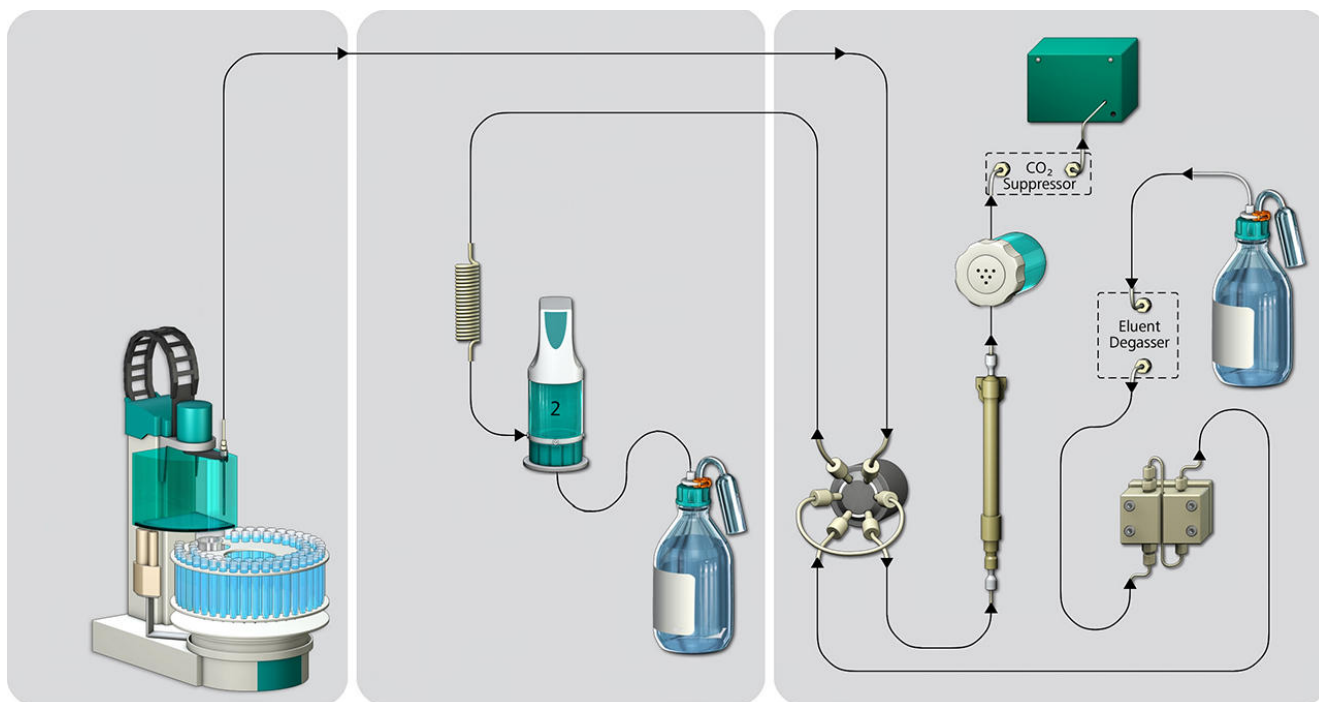


Figure 1. Schema di una configurazione cromatografica ionica con MiPT.

ANALISI DEL CAMPIONE

Cinque standard ciascuno di LiODFB, LiPO_2F_2 , LiPF_6 , e LiTFSI sono stati preparati automaticamente (a concentrazioni di 40, 80, 200, 400 e 800 mg/L) tramite MiPT. Grazie alla precisa gestione dei liquidi

offerta da MiPT, la curva di calibrazione risultante per LiODFB, LiPO_2F_2 , e LiPF_6 aveva valori RSD <2% e LiTFSI ha raggiunto un valore RSD del 2,61%.

RISULTATI

Gli analiti target, ovvero i componenti elettrolitici LIB (LiODFB , LiPO_2F_2 , LiPF_6 and LiTFSI), vengono effettivamente separati nelle loro forme anioniche (i.e., ODFB^- , PO_2F_2^- , PF_6^- , and TFSI^-) within 29 minutes (**Figure 2**). The recovery from two-level spike experiments (**Table 1**) ranged from 90–100% and reveals the robustness of the analysis. The sample

concentration ranges covered 0.52–1.1 mg/L for ODFB^- (**Table 2**), 0.28–0.76 mg/L for PO_2F_2^- (**Table 3**), 11.05–14.07 mg/L for PF_6^- (**Table 4**), and 0.45–1.05 mg/L for TFSI^- (**Table 5**). The samples were determined in triplicate and showed average RSD values of 2.8% for ODFB^- , 2.8% for PO_2F_2^- , 1.8% for PF_6^- , and 0.8% for TFSI^- .

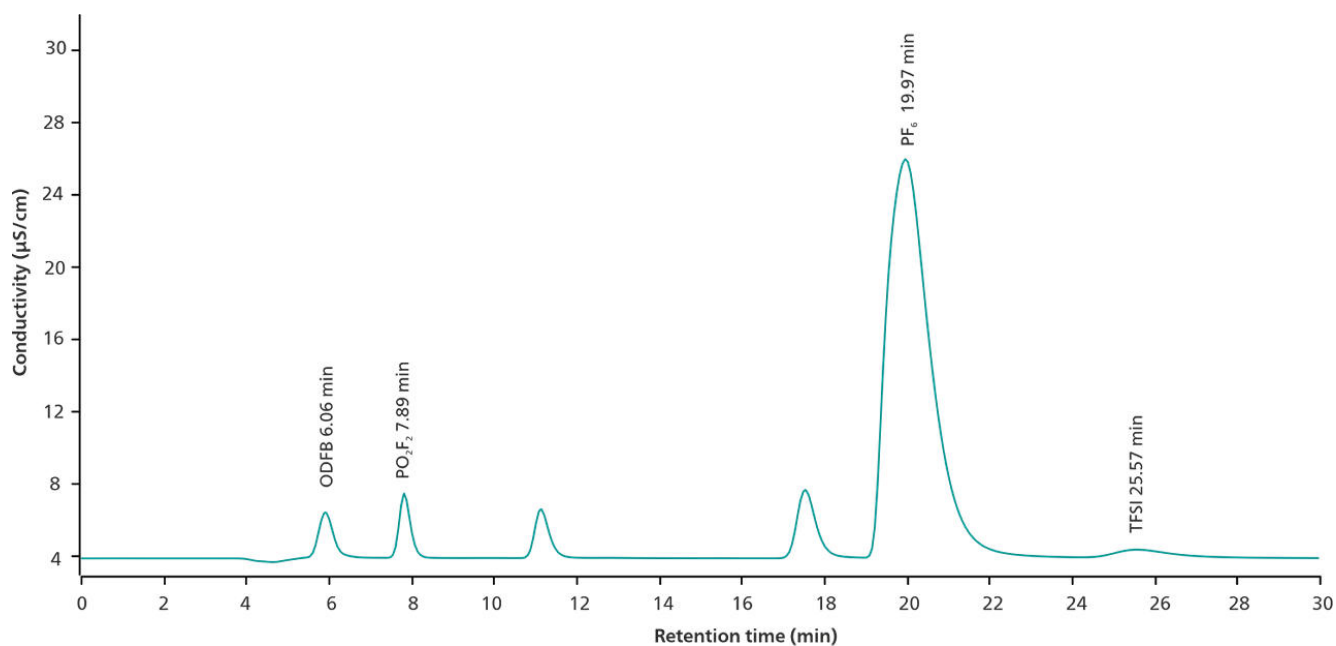


Figure 2. Cromatogramma per la determinazione di lithium difluoro(oxalato)borate, lithium difluorophosphate, lithium hexafluorophosphate, and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide con un 930 Compact IC Flex e MiPT. I componenti dell'elettrolita LiB vengono determinati nelle loro forme anioniche e separati su una colonna Metrosep A Supp 17.

Tabella 1. Risultati per il recupero dei campioni addizionati. Gli esperimenti di picco sono stati eseguiti a due livelli (concentrazione aggiunta) e il recupero è stato determinato dalle concentrazioni target e finale.

Sample, [conc.] (mg/L)	Added conc. (mg/L)	Target conc. (mg/L)	Final conc. (mg/L)	Recovery(%)
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

Tabella 2. Risultati della concentrazione e della %RSD per l'analita ODFB⁻.

Analyte		Sample 1	Sample 2	Sample 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
	Average	0.52	0.67	1.10
	%RSD	4.9	1.7	1.9

Tabella 3. Risultati della concentrazione e % RSD per l'analita PO₂F₂⁻.

Analyte		Sample 1	Sample 2	Sample 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
	Average	0.42	0.76	0.28
	%RSD	4.1	0.8	3.6

Table 4. Risultati della concentrazione e % RSD per l'analita PF₆⁻.

Analyte		Sample 1	Sample 2	Sample 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
	Average	12.64	14.07	11.05
	%RSD	2.4	1.0	1.9

Table 5. Risultati della concentrazione e della %RSD per l'analita TFSI-. N.D: Non rilevabile.

Analyte		Sample 1	Sample 2	Sample 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
	Average	1.05	N.D.	0.45
	%RSD	1.1	—	0.5

CONCLUSIONE

La cromatografia ionica con la tecnica Metrohm intelligent Partial-Loop Injection è un metodo accurato ed efficiente per determinare la concentrazione di elettroliti LIB come LiODFB, LiPO₂F₂, LiPF₆, and LiTFSI.

Un vantaggio della cromatografia ionica rispetto ad altri metodi analitici è che i sali e i solventi organici

presenti nei campioni LIB non interferiscono con l'analisi e pertanto i risultati sono più accurati e riproducibili. Con l'aiuto di esperimenti di picco e misurazioni ripetute, questo esempio applicativo mostra che la cromatografia ionica è un metodo affidabile per determinare la composizione dell'elettrolita LIB.

RIFERIMENTI

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE

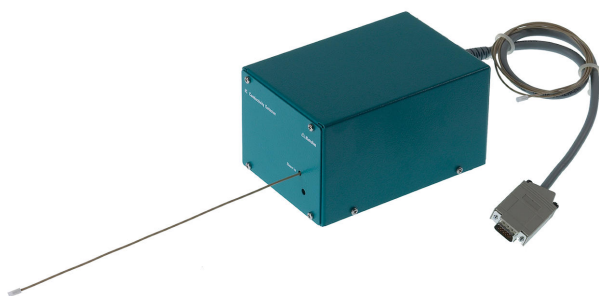


930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

Il 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg è l'intelligente strumento Compact-IC con **forno della colonna**, **soppressione sequenziale** e **pompa peristaltica** per la rigenerazione del soppressore, nonché **Degasser** incorporato. Lo strumento può essere impiegato con qualsiasi metodo di separazione e di rilevamento.

Campi d'impiego tipici:

- Determinazione di anioni o cationi con soppressione sequenziale e rilevamento della conduttività



IC Conductivity Detector

Rilevatore della conducibilità ad alte prestazioni compatto e intelligente per gli strumenti IC intelligenti. Eccellente stabilità di temperatura, la completa elaborazione del segnale all'interno del blocco del rivelatore protetto e DSP – Digital Signal Processing – di ultima generazione garantiscono la massima precisione della misura. Grazie al range dinamico di lavoro non sono necessari cambiamenti (anche non automatici) del range di misura.



Metrosep A Supp 7 - 250/4,0

I prodotti di disinfezione nel trattamento delle acque sono sospettati di essere non solo un rischio per la salute, ma anche cancerogeni. Per questo motivo gli ossalogenuri, sono diventati oggetto di molte ricerche e metodi standard (ad esempio, l'EPA 300.1 Parte B, EPA 317.0, EPA 326.0). Si tratta soprattutto del bromato che è generato dal bromuro durante il trattamento di ozonizzazione dell'acqua potabile. La Metrosep A Supp 7 - 250/4,0 rappresenta una colonna di separazione ad alta prestazione per la determinazione simultanea degli anioni standard, degli ossalogenuri e dell'acido dicloroacetico. Con questa colonna questi ioni possono essere determinati con precisione e affidabilità anche nella parte più bassa del range dei µg/L. L'eccezionale sensibilità di rilevamento si ottiene utilizzando polimeri di polivinilalcole da 5 µm; ciò permette di ottenere un numero di piatti molto elevato e di conseguenza eccellenti caratteristiche di separazione e di rivelazione. Inoltre la separazione può essere adattata alle esigenze applicative, modificando la temperatura.



Metrosep A Supp 5 Guard/4,0

La Metrosep A Supp 5 Guard/4,0 protegge efficacemente la colonna anionica IC Metrosep A Supp 5 e 7 da contaminanti presenti nel campione o nell'eluente.

Contiene lo stesso materiale di separazione della colonna Metrosep A Supp 5, è anche questa in PEEK e viene montata direttamente sulla colonna di separazione per ridurre al minimo il volume morto ("On Column Guard System"). La precolonna estende la durata della colonna analitica e non ha praticamente alcun effetto sulle sue prestazioni di separazione cromatografica. Il prezzo accessibile e la facilità d'uso rendono vivamente raccomandato l'uso della A Supp 5 Guard/4,0.



858 Professional Sample Processor

L'858 Professional Sample Processor per il trattamento di campioni con volumi compresi tra 500 μ L e 500 mL. Il trasferimento del campione avviene o attraverso la pompa peristaltica del sistema 850 Professional IC o tramite un 800 Dosino.



800 Dosino

800 Dosino è un drive con hardware di scrittura/lettura per Unità di dosaggio intelligenti. Con cavo fisso (150 cm).



Equipaggiamento IC: MiPT

Kit di accessori per il montaggio di un Dosino per l'iniezione a loop parziale.