

BATTERIE: QUANTIFICAZIONE DEL SOLVENTE ELETTROLITICO SENZA SOLVENTI DEUTERATI

Introduzione

Negli ultimi due decenni, l'uso di batterie agli ioni di litio (LIB) come dispositivo di accumulo di energia è aumentato a causa del suo utilizzo in notebook, dispositivi cellulari e veicoli elettrici. Come risultato della sua crescente popolarità, l'interesse per il miglioramento delle prestazioni di tali batterie è aumentato proporzionalmente. Ci sono tre componenti per le LIB che possono influenzare le sue prestazioni, che includono: gli elettrodi (anodo e catodo), il separatore e l'elettrolita (sistema sale e solvente). L'elettrolita nel LIB svolge un ruolo fondamentale come mezzo che consente il movimento degli ioni di litio tra l'anodo e il catodo. L'elettrolita è spesso una miscela complessa di solventi aprotici e sale/i di litio. Per produrre un elettrolita di successo, è necessario considerare fattori come la dissociazione del sale, la solubilità, la viscosità, la conduttività ionica, la compatibilità chimica e la stabilità termica. [1,2]

Attualmente, la maggior parte delle LIB disponibili in commercio ha un catodo di ossido metallico (cioè ossido di litio e cobalto) e un anodo di carbonio (cioè grafite), contenente un elettrolita, che è una soluzione non acquosa di sale LiPF_6 , disciolto in una combinazione di carbonati ciclici (cioè, carbonato di etilene) e carbonati lineari (cioè, dimetil-carbonato, dietil-carbonato, etilmetil-carbonato). [2,3] Tuttavia, con il progredire della ricerca sulle batterie, si prevede che saranno disponibili combinazioni di elettroliti più esotiche e innovative. Qui viene mostrata una semplice tecnica quantitativa che può essere utilizzata per analizzare i solventi negli elettroliti LIB utilizzando la risonanza magnetica nucleare (NMR) da banco.

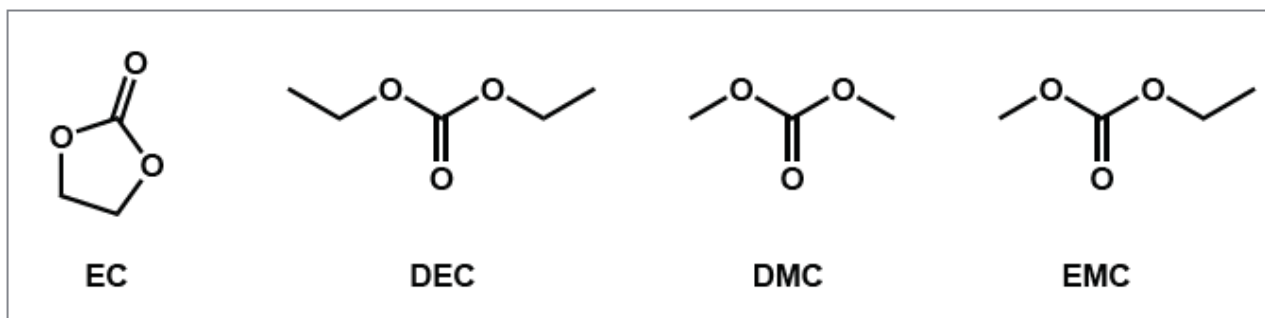


Figura 1. Struttura generale dei solventi organici aprotici etilene-carbonato (EC), dietil-carbonato (DEC), dimetil-carbonato (DMC), un etil-metil carbonato (EMC) da sinistra a destra, rispettivamente.

Analisi

Le quantità relative di ciascun solvente organico aprotico possono essere convenientemente determinate utilizzando la spettroscopia ^1H quantitativa NMR (qNMR). Raccogliendo uno spettro 1D della soluzione

campione (senza solvente aggiunto) e integrando le regioni relative associate a ciascun composto, è possibile determinare la percentuale in peso relativo (% in peso) di ciascuna specie chimica utilizzando l'equazione seguente:

$$wt\%_{x1} = \frac{\frac{I_{x1} * MW_{x1}}{N_{x1}}}{\frac{I_{x1} * MW_{x1}}{N_{x1}} + \frac{I_{x2} * MW_{x2}}{N_{x2}} + \dots}$$

Where,
 wt%_{x1} = the weight percentage of x1
 I_{x1} = the integration area of x1
 MW_{x1} = the molecular weight of x1
 N_{x1} = the number of protons in x1
 x1, x2, ... = represents a different chemical species in solution

Lo spettro ¹H NMR di una miscela di solventi aprotici (etilene-carbonato, dimetil-carbonato e dietil-carbonato) è mostrato come esempio in Figura 2. I parametri sperimentali utilizzati per acquisire i dati utilizzando il 60PRO sono i seguenti: larghezza spettrale: 40 ppm, numero di punti: 16384, numero di scansioni: 4, ritardo di scansione: 25 secondi, centro spettrale: 10 ppm, angolo di impulso: 90°, guadagno del ricevitore: auto. Ogni campione è stato analizzato in triplicato per garantire la precisione.

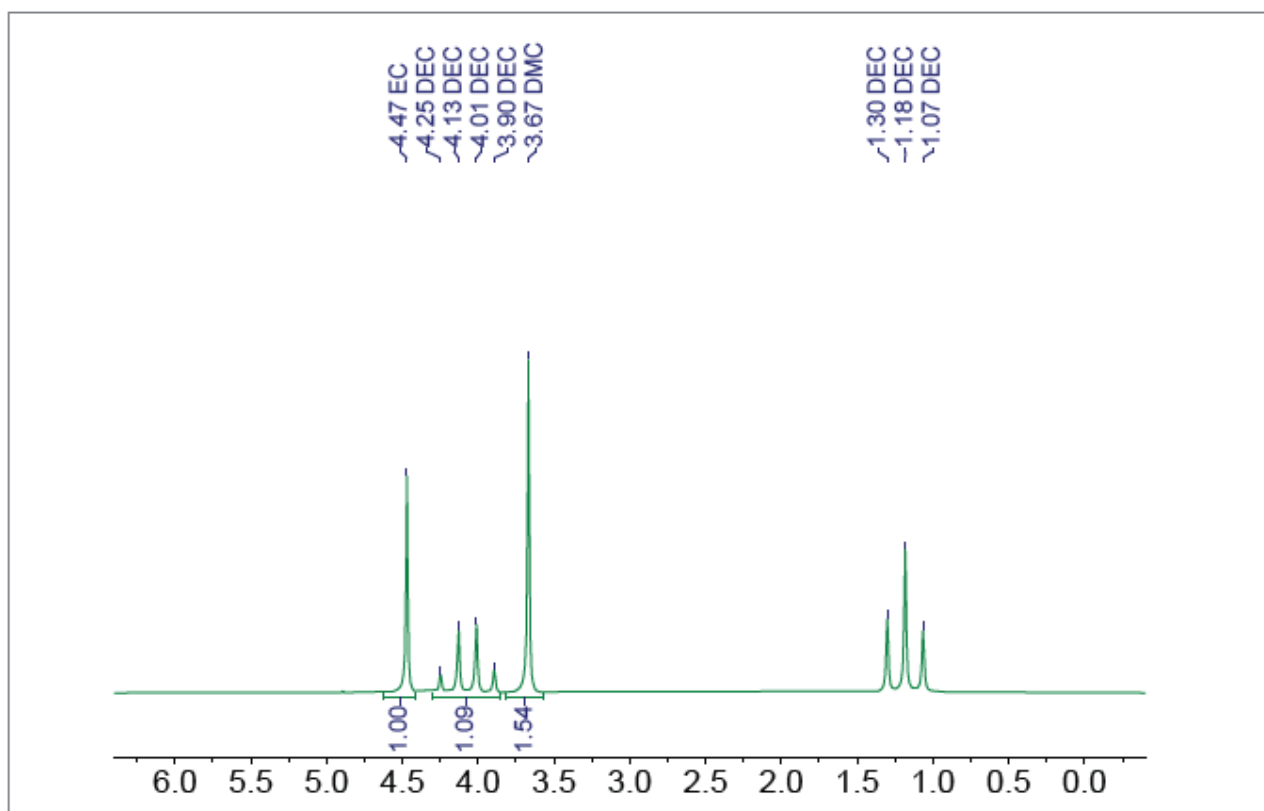


Figura 2. Spettro ¹H NMR a 60 MHz di una miscela di solventi organici aprotici senza solvente deuterato che mostra le aree di integrazione relativa di ciascuna specie chimica inclusa, insieme alle annotazioni sopra i segnali.

I risultati acquisiti utilizzando lo spettrometro da banco 60PRO su comuni solventi aprotici commerciali sono riassunti nella Tabella 1. La quantità relativa di ciascuna specie è stata determinata da ciascuno spettro

utilizzando il valore medio. Il peso determinato è stato confrontato con la percentuale di peso approssimativa ottenuta dalla pesatura utilizzando una bilancia analitica Mettler Toledo (modello: MS-105DU).

Tabella 1: Confronto tra la % in peso ottenuta utilizzando il 60PRO e la bilancia analitica.

Compound	Analytical Balance Mass (g)	Analytical balance wt%	60 MHz Calculated wt%*
Ethylene carbonate	0.210930	0.284	0.284 (0)**
Diethyl carbonate	0.310570	0.419	0.417 (0.501)
Dimethyl carbonate	0.220360	0.297	0.300 (0.540)

*I valori RSD sono mostrati in parentesi. ** L'etilene-carbonato ha un RSD di 0 perché è stato utilizzato come standard.

Abbiamo dimostrato che il 60PRO fornisce risultati che si confrontano abbastanza bene con la pesata analitica quando si analizzano le composizioni di solventi nelle LIB. Con la crescente ricerca nello stoccaggio di energia, avere a disposizione un metodo rapido, efficiente e quantitativo è una risorsa importante. Se desideri saperne di più sulle applicazioni della batteria che utilizzano la spettroscopia NMR da banco o sei interessato a come la spettroscopia NMR potrebbe aiutarti, non esitare a contattarci.

Bibliografia

- [1] Mauger, A.; Julien, C.M.; Paollela, A.; Armand, M.; Zaghbi, K. Mater. Sci. Eng. R Rep. 2018, 134, 1-21.
- [2] Younesi, R.; Veith, G.M.; Johansson, P.; Edström, K.; Vegge, V. Energy Environ. Sci. 2015, 8, 1905-1922.
- [3] Nitta, N.; Wu, F. Lee, J.T.; Yushin, G. Mater. Today. 2015, 18, 252-264.