

BATTERIE: QUANTIFICARE GLI ADDITIVI CON QNMR

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 delle LIB che possono cambiarne le prestazioni, che includono: gli elettrodi (anodo e catodo), il separatore e l'elettrolita (sistema di sale e solvente). L'elettrolita 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 non acquosi 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]

Un metodo comune per migliorare le prestazioni di una batteria è con l'aggiunta di additivi elettrolitici. Questi additivi di solito costituiscono meno del 5-10% dell'elettrolita. Gli additivi elettrolitici sono specie chimiche aggiunte alla miscela elettrolitica per migliorarne la funzionalità (facilitazione della dissoluzione, miglioramento della cinetica, ecc.) o per prevenire la destabilizzazione (scavenging HF, stabilità termica, proprietà ritardanti di fiamma, ecc.). [3] Gli additivi elettrolitici comunemente usati sono mostrati nella Figura 1. Quando si tratta di miscele elettrolitiche, è fondamentale garantire che tutte le specie chimiche siano di elevata purezza. L'introduzione di impurità nell'elettrolita di una batteria può interferire con le prestazioni della batteria, che alla fine può portare al guasto della stessa.

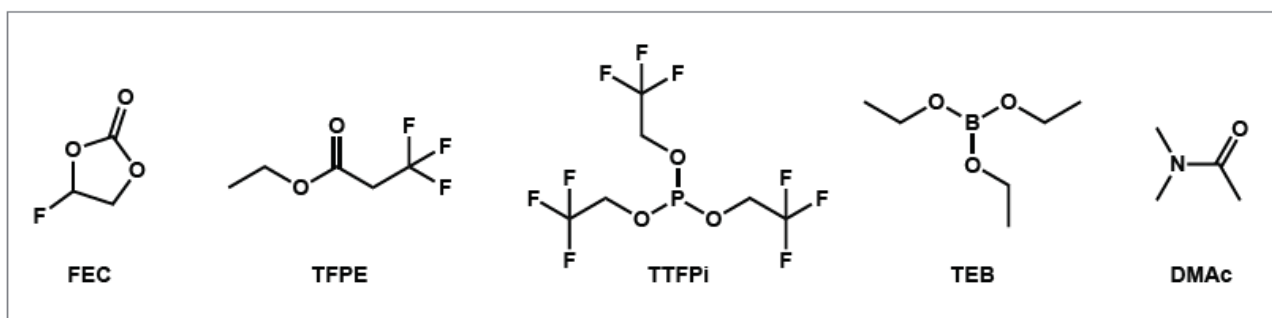


Figura 1: Strutture generali dei comuni additivi elettrolitici utilizzati per la protezione/stabilizzazione del catodo nelle batterie al litio: fluorocarbonato di fluoro (FEC), etil-3,3,3-trifluoropropanoato (TFPE), fosfito di tris (2,2,2-trifluoroetile) (TTFPi), trietilborato (TEB) e dimetilacetammide (DMAc).[3]

Analisi

La purezza di quasi tutti gli additivi elettrolitici può essere convenientemente determinata utilizzando la spettroscopia quantitativa di risonanza magnetica nucleare (qNMR). La qNMR è più comunemente usata su nuclei come ^1H , ^{19}F , ^{31}P . Raccogliendo uno spettro 1D del campione e del calibrante interno in soluzione e

integrando le regioni relative associate a ciascun composto, la purezza del campione può essere determinata con l'equazione seguente:

$$P_s = \frac{I_s}{I_{IC}} * \frac{N_{IC}}{N_s} * \frac{M_s}{M_{IC}} * \frac{m_{IC}}{m_s} * P_{IC}$$

Where:
 P = Purity
 I = Integral area
 N = Number of protons*
 M = Molar mass
 m = Mass of compound used
 S = Sample
 IC = Internal calibrant

*Il numero di protoni viene utilizzato se la purezza viene calcolata tramite ¹H qNMR. Se per la quantificazione vengono utilizzati ¹⁹F, ³¹P o altri nuclei, per determinare la purezza viene preso in considerazione il numero di nuclei corrispondenti.

Ad esempio, ¹H e ¹⁹F qNMR sono stati utilizzati per determinare la purezza di un campione di fluoroetilene carbonato utilizzando il 60PRO, e i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli ottenuti su uno spettrometro NMR ad alto campo (400 MHz). L'1,2,4,5-tetracloro-3-nitrobenzene (standard di riferimento 1H NMR certificato TraceCERT®) è stato utilizzato come uno dei calibranti interni per questa applicazione. Un secondo calibratore interno, il 1,4-dibromotetrafluorobenzene, di elevata purezza (> 99%), è stato utilizzato per qNMR ¹⁹F. Tutte e tre le specie sono state pesate in una singola fiala utilizzando una bilancia analitica Mettler Toledo (modello: MS105DU) e successivamente sciolte in d-cloroformio e analizzate. La figura 2 mostra gli spettri ottenuti utilizzando il 60PRO e lo spettrometro ad alto campo.

I parametri sperimentali utilizzati per acquisire i dati sul 60PRO sono i seguenti: ¹H: larghezza spettrale: 40 ppm, numero di punti: 16384, numero di scansioni: 16, ritardo di scansione: 25 secondi, centro spettrale: 10 ppm, angolo dell'impulso: 90°, guadagno ricevitore: automatico. ¹⁹F: larghezza spettrale: 100 ppm, numero di punti: 8192, numero di scansioni: 16, ritardo di scansione: 25 secondi, centro spettrale: -100 ppm, angolo dell'impulso: 90°, guadagno del ricevitore: automatico. Il campione è stato analizzato in triplicato per garantire la precisione.

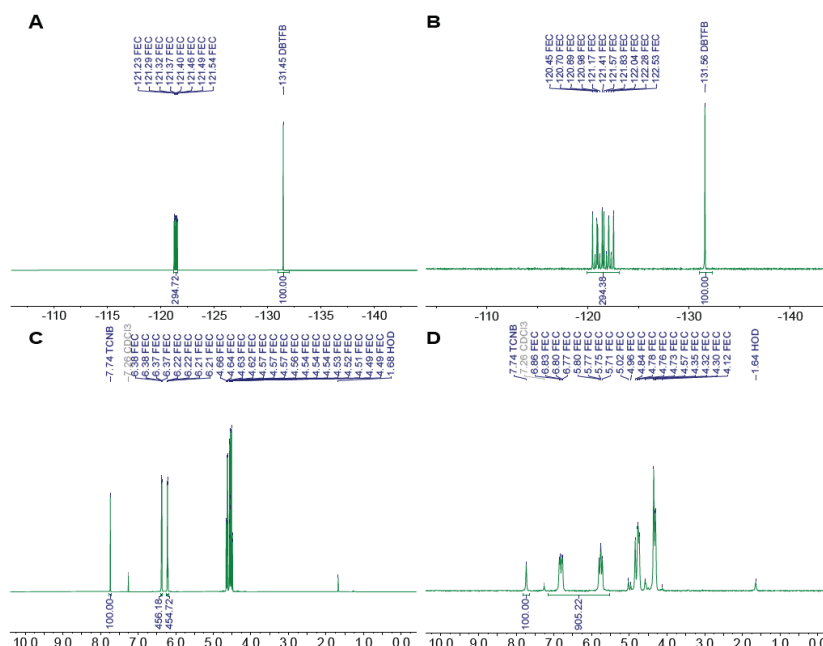


Figura 2. Spettri NMR del fluoroetilene carbonato (FEC) e relativo calibratore interno utilizzando gli strumenti 60PRO e 400 MHz. A) Spettro ^{19}F NMR di FEC e 1,4-dibromotetrafluorobenzene (DBTFB) acquisito su uno strumento a 400 MHz. B) Spettro ^{19}F NMR di FEC e DBTFB acquisito su strumento a 60 MHz. C) Spettro ^1H NMR di FEC e 1,2,4,5-tetracloro-3-nitrobenzene (TCNB) acquisito su uno strumento a 400 MHz. D) Spettro ^1H NMR di FEC e TCNB acquisito su strumento a 60 MHz.

I risultati ottenuti utilizzando il 60PRO e lo spettrometro ad alto campo per l'analisi del fluoroetilene carbonato sono riassunti nella Tabella 1.

Tabella 1: Confronto tra la purezza ottenuta utilizzando il 60PRO e uno spettrometro NMR ad alto campo da 400 MHz.

Instrument	^1H Purity (%)*	^{19}F Purity (%)*
60PRO (Benchtop)	99.96 (0.35)	99.64 (0.61)
400 MHz (High-Field)	100.62 (0.43)	100.12 (0.12)

*Valori RSD mostrati in parentesi

Come dimostrato in questo studio, il 60PRO si confronta abbastanza bene con la spettroscopia NMR ad alto campo quando si analizza la purezza utilizzando ^1H e ^{19}F qNMR. Con la crescente ricerca condotta nello stoccaggio di energia, avere a disposizione un metodo rapido, efficiente e quantitativo sarebbe una risorsa enorme.

Bibliografia

- [1] Mauger, A.; Julien, C.M.; Paolletta, A.; Armand, M.; Zaghib, 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] Zhang, H.; Eshetu, G.G.; Judex, X.; Li, C.; Rodriguez-Martínez, L.M.; Armand, M. Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57,15002-15027.