



Application Note AN-S-403

Anionen in Lösungsmitteln für Lithium-Ionen-Batterien

Bestimmung von Anionen in N-Methylpyrrolidon (NMP) durch Ionenchromatographie (IC)

N-Methylpyrrolidon (auch bekannt als N-Methyl-2-Pyrrolidon oder NMP) ist ein organisches Lösungsmittel, das zur Herstellung von Slurry-Mischungen bei der Batterieherstellung verwendet wird und ein wichtiger Rohstoff für die Lithium-Ionen-Batterie (LIB)-Industrie ist. Es dient als wirksames Lösungsmittel für Elektrodenbindemittel wie

Polyvinylidenfluorid, die für die Aufrechterhaltung der Elektrodenstabilität unerlässlich sind [1,2]. NMP wird während des Herstellungsprozesses vollständig entfernt und kann effizient recycelt werden [3]. Die weltweite Nachfrage nach NMP ist hoch und macht einen erheblichen Anteil der Herstellungskosten von Lithium-Ionen-Batterien aus [4].

Die Analyse von NMP-Verunreinigungen ist von entscheidender Bedeutung für die Bewertung der Qualität sowohl von neu hergestelltem als auch von recyceltem NMP. Die Ionenchromatographie (IC) mit Matrixeliminierung ist eine robuste und zuverlässige Technik zur Quantifizierung von Verunreinigungen in NMP im $\mu\text{g/L}$ -Bereich. Mit dieser Methode können Batteriehersteller die richtige Zusammensetzung und

das elektrochemische Verhalten des Elektrolyten sicherstellen und die Stabilität und Sicherheit von Li-Ionen-Batterien bewerten.

Die **intelligente Anreicherungsmethode mit Matrixeliminierung (MiPCT-ME)** von Metrohm quantifiziert **Anionen in N-Methylpyrrolidon** bis in den **$\mu\text{g/L}$ -Bereich** ohne Probenbehandlung oder Verdünnungsschritte

PROBE UND PROBENVORBEREITUNG

Ein Volumen von 500 μL NMP wurde ohne jegliche Probenvorbereitung mit einem 800 Dosino (807 Dosing Unit 5 mL) direkt auf die Anreicherungssäule (PCC) des IC gegeben. Die PCC, die anstelle einer

Probenschleife installiert ist, bindet die Analyt-Ionen ein und ermöglicht die Entfernung der Matrix. Dies ermöglicht die Spurenanalyse von Anionen selbst in komplexen Matrices.

DURCHFÜHRUNG

Die Anwendung wurde mit einem 930 Compact IC Flex mit MiPCT-ME und einem festen Injektionsvolumen von 500 μL (Anreicherungsvolumen) durchgeführt. Ein Volumen von 1,5 mL Reinstwasser (UPW) wurde zum Spülen des PCC verwendet, um die Matrix zu entfernen. Weitere Einzelheiten zu den Experimenten sind **Tabelle 1** zu entnehmen.

Der Aufbau des IC-Systems ist in **Abbildung 1** schematisch dargestellt. Die Kalibrierung reichte von 5 bis 100 $\mu\text{g/L}$ und wurde mittels eines Mischstandards mit Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Phosphat und Sulfat erstellt. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die Standards auch über die PCC injiziert.

Tabelle 1. IC-Parameter für die Bestimmung von Anionenverunreinigungen in N-Methylpyrrolidon.

Parameter	Einstellung
Detektion	Leitfähigkeit
Säule	Metrosep A Supp 7 - 250/4.0
Anreicherungssäule	Metrosep A PCC 2 HC/4.0
EinspritzvolumenInjektionsvolumen	500 µL
Temperatur	45 °C
Eluent	3.2 mmol/L Na ₂ CO ₃ + 1.0 mmol/L NaHCO ₃
Suppression	Sequenzielle Suppression
Regenerant	100 mmol/L H ₂ SO ₄
Fluss	0.7 mL/min

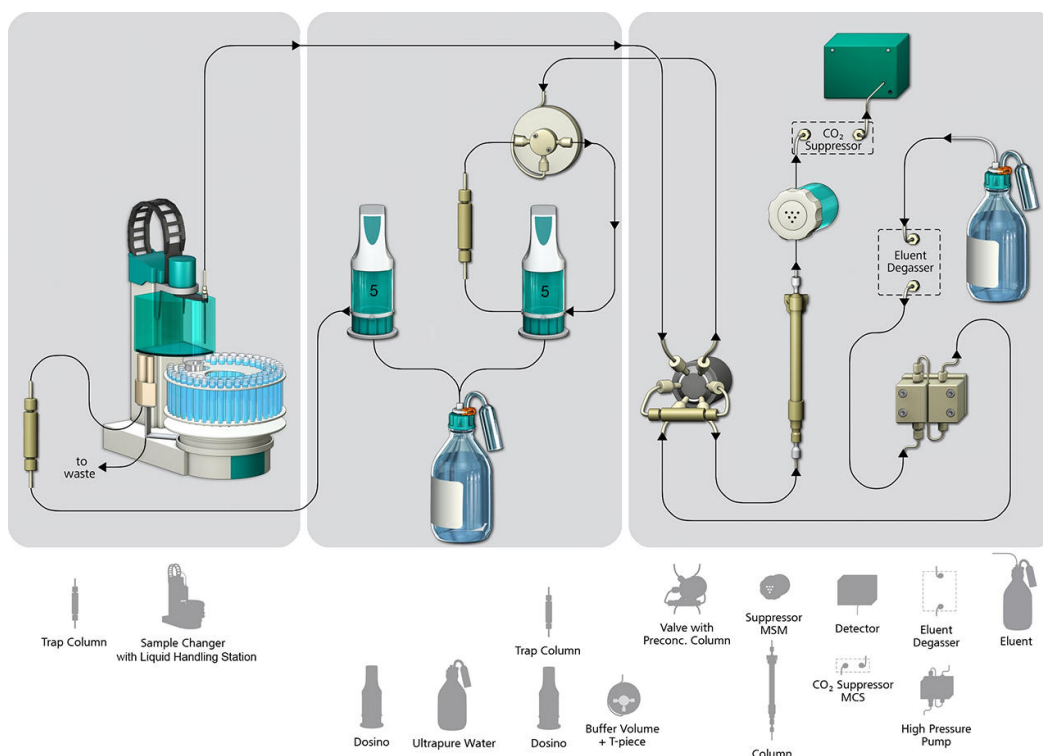


Abbildung 1. Durchflussweg des 930 Compact IC Flex Systems mit MiPCT-ME. Die Anreicherungssäule Metrosep A PCC 2 HC/4.0 wird in der Schleifenposition des Injektionsventils eingesetzt, um die Analyten zu binden und die Matrix zu eliminieren. Ein Dosino ist für das Probenhandling (d.h. den Proben transport zur PCC) zuständig. Der andere Dosino füllt die Spülstation mit frischem Reinstwasser, mit dem die PCC gespült wird, wodurch die Matrix entfernt wird. Um die Reinheit des Reinstwassers zu gewährleisten, werden Trap-Säulen installiert. Das System kann auch mit nur einem Dosino für beide Aufgaben eingerichtet werden. Nach der Matrixentfernung wird die vorkonzentrierte Probe auf die analytische Säule injiziert und anschließend mittels sequenziell suppressierter Leitfähigkeitsdetektion analysiert.

ERGEBNISSE

Die Anionen wurden in weniger als 34 Minuten unter isokratischen Bedingungen auf einer Metrosep A Supp 7-Säule getrennt und eluiert. Die Konzentrationen reichten von 11-76 µg/L.

Die unverdünnte NMP-Probe wurde sowohl undotiert als auch mit 30 µg/L Standardanionen dotiert gemessen, wobei selbst für die sehr niedrig konzentrierten Ionen eine Wiederfindung von 90-120 % erreicht wurde (Tabelle 2).

Abbildung 2 zeigt die Trennung der Anionen in NMP. Für die angegebenen Anionen wird eine Basislinientrennung erreicht. Das Chromatogramm zeigt zwei früh eluierende Peaks, die nicht identifiziert wurden. Höchstwahrscheinlich handelt es sich bei diesen Peaks um Acetat und Formiat, was das **enorme Potenzial** für weitere Entwicklungen zeigt und damit die **Quantifizierung anderer relevanter Anionen** ermöglicht.

Tabelle 2. Ergebnisse für die Anionenbestimmung in NMP. Die Proben wurden sowohl in dotierter als auch in nicht dotierter Form gemessen und die Wiederfindung wurde aus den ermittelten Konzentrationen berechnet.

Analyt	NMP undotiert (µg/L)	Spike (µg/L)	NMP dotiert (µg/L)	Wiederfindung(%)
Fluorid	48.94	30	80.23	104.3
Chlorid	74.5	30	102.83	94.3
Nitrit	76.31	30	103.35	90.1
Bromid	<1	30	27.89	93.0
Nitrat	28.99	30	58.87	99.6
Phosphat	11.21	30	47.04	119.4
Sulfat	15.55	30	43.65	93.7

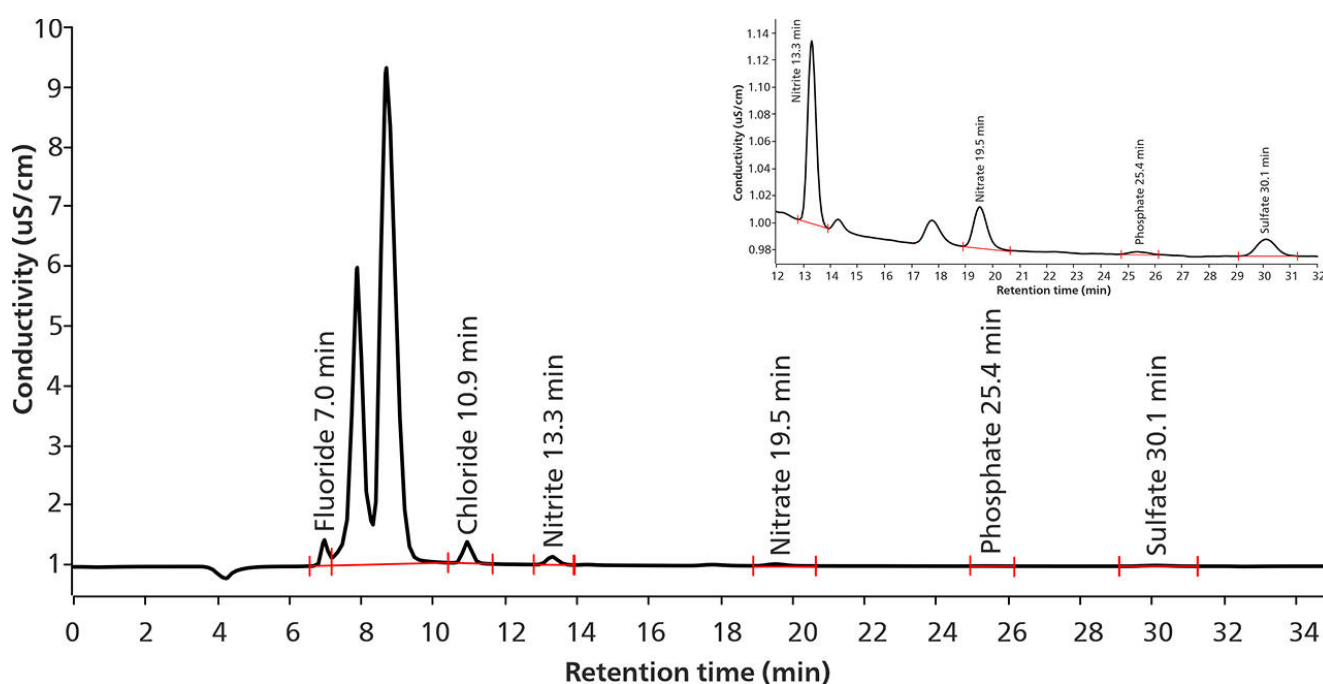


Abbildung 2. Chromatogramm der Standardanionen in einer NMP-Probe, getrennt mit der Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 (Carbonat-Eluent) unter Verwendung von MiPCT-ME zur Anreicherung und Matrixeliminierung. Die Detektion erfolgte durch Messung der sequenziell suppressierten Leitfähigkeit.

FAZIT

Die Konzentrationen der gemessenen Anionen in NMP reichen von 11 bis 76 µg/L. Solch niedrige Analytkonzentrationen in Kombination mit einer störenden Matrix können eine Herausforderung für die Chromatographie darstellen. Metrohm MiPCT-ME ist in der Lage, **Spuren von Anionen** in einem, bei der **Herstellung von Lithiumbatterien** weit verbreiteten

Lösungsmittel **zu messen**. Diese analytische Technik kann einen wichtigen Beitrag zur **Gewährleistung der Qualität, Lebensdauer und Sicherheit von Lithiumbatterien** leisten.

Die Methode kann leicht auf andere relevante Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, Aceton und 2-Propanol übertragen werden.

REFERENZEN

1. Yue, M.; Azam, S.; Zhang, N.; et al. Residual NMP and Its Impacts on Performance of Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2024**, *171* (5), 050515. DOI:10.1149/1945-7111/ad4396
2. *The role of NMP in the production process of lithium batteries - Shenyang East Chemical Science-Tech Co., Ltd.(ES CHEM Co.,Ltd).* <https://www.eschemy.com/news/the-role-of-nmp-in-the-production-process-of-lithium-batteries> (abgerufen am 16.08.2024).
3. Darcel, C. *What is NMP Solvent?*. <https://www.maratek.com/blog/what-is-nmp-solvent> (abgerufen am 16.08.2024).
4. The Advanced Rechargeable & Lithium Batteries Association. Recommendation about N-Methyl-Pyrrolidone (NMP; CAS No. 872-50-4) Proposal for Inclusion in Annex XIV for Authorization, 2017.

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

KONFIGURATION

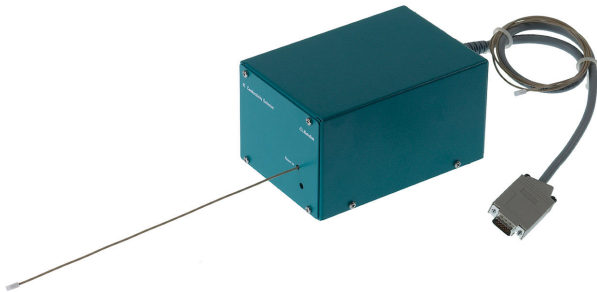


930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

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.



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.



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 PCC 2 HC/4.0

Für Anionenanreicherung und Matrixeliminierung. Die Vergrößerung des Packungsbetts erhöht die Kapazität der beiden vollständig aus PEEK gefertigten Anreicherungsäulen. Die hohe Kapazität wird vor allem dann benötigt, wenn Matrixeffekte eine Überladung der Anreicherungsäule verursachen könnten oder Proben mit hoher Ionenstärke analysiert werden sollen.



800 Dosino

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