



Application Note AN-S-403

Aniones en disolventes de baterías de iones de litio

Determinación de aniones en N-metilpirrolidona (NMP) mediante cromatografía iónica (IC)

La N-metilpirrolidona (también conocida como N-metil-2-pirrolidona o NMP) es un disolvente orgánico utilizado para la fabricación de lodos en baterías y constituye una materia prima clave para la industria de las baterías de iones de litio (LIB). Actúa como disolvente eficaz para aglutinantes de electrodos, como el fluoruro de polivinilideno, esenciales para

mantener la estabilidad de los electrodos [1,2]. La NMP se elimina completamente durante el proceso de fabricación y se puede reciclar eficientemente [3]. La demanda mundial de NMP es alta y representa un porcentaje sustancial de los costes de fabricación de baterías de iones de litio [4].

El análisis de impurezas de la NMP es crucial para

evaluar la calidad tanto de la NMP recién fabricada como de la reciclada. La cromatografía iónica (CI) con eliminación de matriz es una técnica robusta y fiable para cuantificar impurezas en la NMP en el rango de $\mu\text{g/L}$. Con este método, los fabricantes de baterías pueden garantizar la composición y el comportamiento electroquímico adecuados del electrolito, así como evaluar la estabilidad y la

seguridad de las baterías de iones de litio.

La técnica de preconcentración inteligente con eliminación de matriz (MiPCT-ME) de Metrohm cuantifica **aniones en N-metilpirrolidona** hasta el **rango de $\mu\text{g/L}$** sin tratamiento de muestra ni pasos de dilución.

MUESTRA Y PREPARACIÓN DE MUESTRA

Se inyectó directamente un volumen de 500 μL de NMP en la columna de preconcentración (PCC) del IC sin ningún tratamiento, utilizando un Dosino 800 (unidad de dosificación 807 de 5 ml). La PCC,

instalada en lugar de un bucle de muestra, captura los iones objetivo y permite la eliminación de la matriz. Esto permite el análisis de trazas de aniones incluso en matrices complejas.

EXPERIMENTO

La aplicación se realizó con un sistema 930 Compact IC Flex con MiPCT-ME y un volumen de inyección fijo de 500 μL (volumen de preconcentración). Se utilizó un volumen de 1,5 mL de agua ultrapura (UPW) para enjuagar el PCC y eliminar la matriz. Para más detalles experimentales, consulte la **Tabla 1**.

La configuración del sistema de IC se muestra

esquemáticamente en la **Figura 1**. La calibración osciló entre 5 y 100 $\mu\text{g/L}$, preparada como estándares mixtos que contenían fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, fosfato y sulfato. Para garantizar la comparabilidad, los estándares también se inyectaron a través del PCC.

Tabla 1. Parámetros de IC utilizados para la determinación de impurezas aniónicas en N-metilpirrolidona.

Parámetro	Configuración
Detección	Conductividad
Columna	Metrosep A Supp 7 - 250/4.0
Columna de preconcentración	Metrosep A PCC 2 HC/4.0
Volumen de inyección	500 µL
Temperatura	45 °C
Eluente	3.2 mmol/L Na ₂ CO ₃ + 1.0 mmol/L NaHCO ₃
Supresión	Supresión secuencial
Regenerante	100 mmol/L H ₂ SO ₄
Flujo	0.7 mL/min

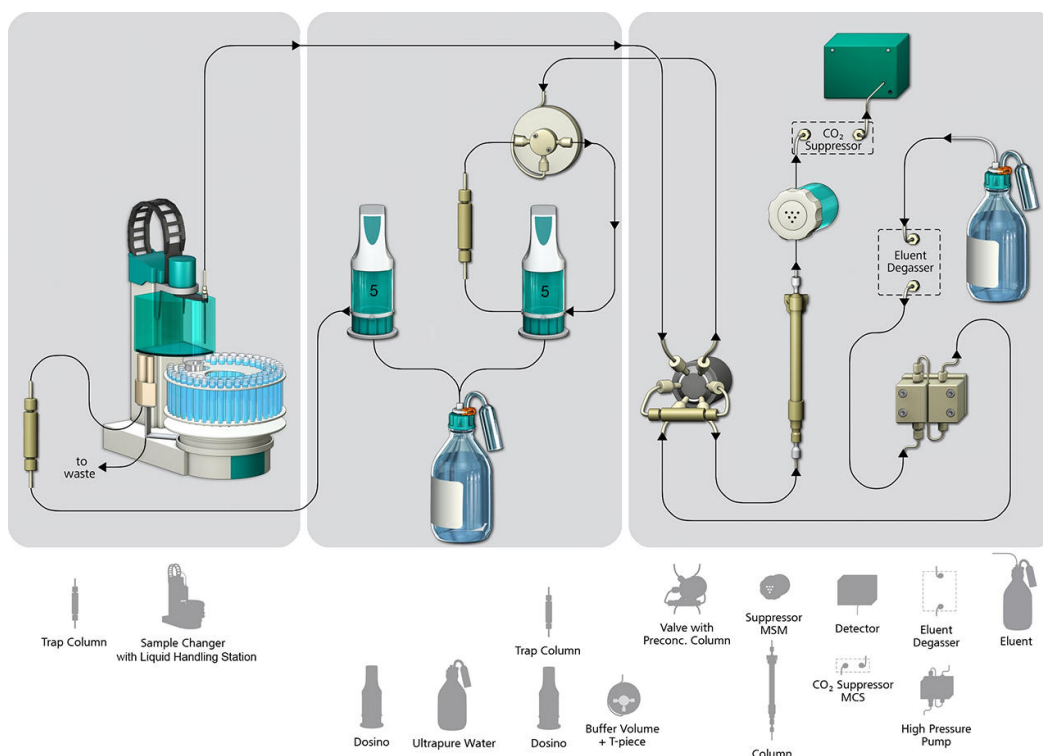


Figura 1. Trayectoria de flujo del sistema 930 Compact IC Flex con MiPCT-ME. La columna de preconcentración Metrosep A PCC 2 HC/4.0 se utiliza en la posición de bucle de la válvula de inyección para ligar los analitos y eliminar la matriz. Un Dosino se encarga de la manipulación de la muestra (es decir, su transporte al PCC). El otro Dosino llena la estación de enjuague con agua ultrapura fresca, que se utiliza para enjuagar el PCC y eliminar así la matriz. Se instalan columnas de trampa para garantizar la pureza del agua ultrapura. El sistema también puede configurarse con un solo Dosino para ambas tareas. Tras la eliminación de la matriz, la muestra preconcentrada se inyecta en la columna analítica y se analiza posteriormente mediante detección de conductividad con supresión secuencial.

RESULTADOS

Los aniones se separaron y eluyeron de la columna Metrosep A Supp 7 en menos de 34 minutos en condiciones isocráticas. Las concentraciones oscilaron entre 11–76 µg/L.

La muestra de NMP sin diluir se midió con 30 µg/L de iones estándar, tanto puros como anadidos, alcanzando una recuperación del 90-120 % incluso para los iones de concentración muy baja (Tabla 2).

La Figura 2 muestra la separación de aniones en NMP. Se alcanza la separación basal para los aniones indicados. El cromatograma muestra dos picos de elución temprana que no se identificaron. Probablemente, estos picos corresponden al acetato y al formiato, lo que demuestra un **enorme potencial** para un mayor desarrollo y, por lo tanto, permite la **cuantificación de otros aniones relevantes**.

Tabla 2. Resultados de la determinación de aniones en NMP. Las muestras se midieron en forma enriquecida y no enriquecida, y la recuperación se calculó a partir de las concentraciones determinadas.

Analito	NMP No dopado (µg/L)	Adición (µg/L)	NMP Dopado (µg/L)	Recuperación (%)
Fluoruro	48.94	30	80.23	104.3
Cloruro	74.5	30	102.83	94.3
Nitrito	76.31	30	103.35	90.1
Bromuro	<1	30	27.89	93.0
Nitrato	28.99	30	58.87	99.6
Fosfato	11.21	30	47.04	119.4
Sulfato	15.55	30	43.65	93.7

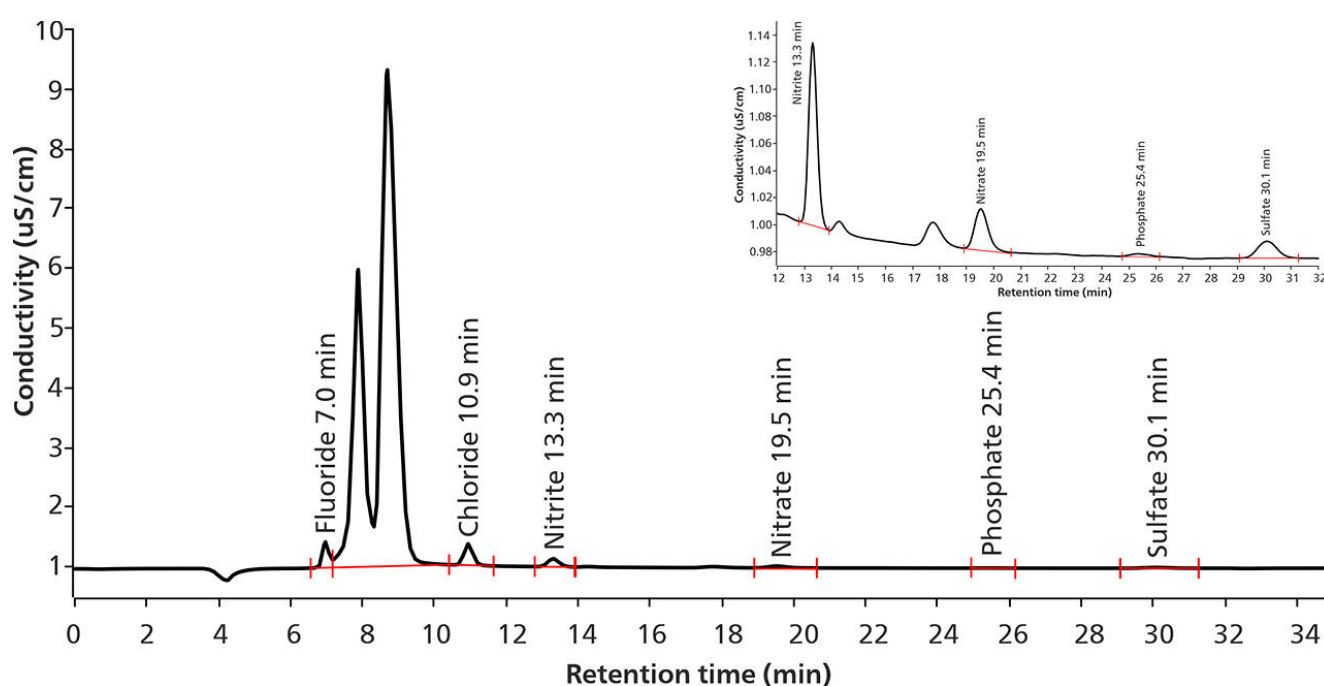


Figura 2. Cromatograma de aniones mayoritarios en una muestra de NMP separada con Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 (eluyente carbonato) mediante MiPCT-ME para preconcentración y eliminación de la matriz. La detección se realizó mediante conductividad suprimida secuencialmente.

CONCLUSIÓN

Las concentraciones de aniones medidos en NMP oscilan entre 11 y 76 µg/L. Estas bajas concentraciones de analito, junto con una matriz interferente, pueden suponer un reto para la cromatografía. Metrohm MiPCT-ME permite **medir trazas de aniones** en un disolvente ampliamente utilizado en el proceso de **fabricación de baterías de**

litio. Esta técnica analítica puede contribuir significativamente a **garantizar la calidad, la vida útil y la seguridad de las baterías de litio**.

El método se puede transferir fácilmente a otros disolventes relevantes como metanol, etanol, acetona y 2-propanol.

REFERENCIAS

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> (accessed 2024-08-16).
3. Darcel, C. *What is NMP Solvent?*. <https://www.maratek.com/blog/what-is-nmp-solvent> (accessed 2024-08-16).
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 Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN

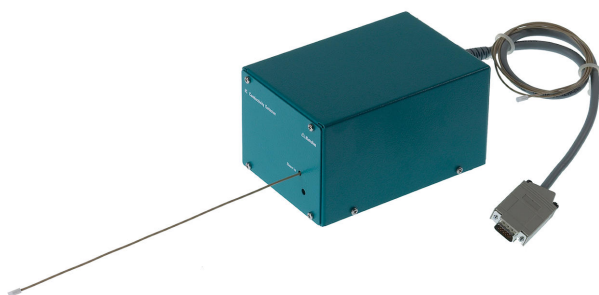


930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

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).



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.



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 PCC 2 HC/4.0

Para la preconcentración de aniones y eliminación de la matriz. El aumento del lecho denso aumenta la capacidad de las dos columnas de preconcentración elaboradas completamente en PEEK. La alta capacidad se necesita sobre todo si los efectos de matriz pueden causar una sobrecarga de la columna de preconcentración o si se analizan muestras con una alta fuerza iónica.



800 Dosino

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