



Application Note AN-S-403

Anioni nei solventi delle batterie agli ioni di litio

Determinazione degli anioni in N-metilpirrolidone (NMP) mediante cromatografia ionica (IC)

L'N-metilpirrolidone (noto anche come N-metil-2-pirrolidone o NMP) è un solvente organico utilizzato per produrre fanghi nella produzione di batterie ed è una materia prima fondamentale per l'industria delle batterie agli ioni di litio (LIB). Funge da solvente efficace per i leganti degli elettrodi, come il fluoruro di polivinilidene, essenziali per il mantenimento della

stabilità degli elettrodi [1,2]. L'NMP viene completamente rimosso durante il processo di produzione e può essere riciclato in modo efficiente [3]. La domanda globale di NMP è elevata e rappresenta una percentuale sostanziale dei costi di produzione delle batterie agli ioni di litio [4].

L'analisi delle impurità dell'NMP è fondamentale per

valutare la qualità dell'NMP, sia di nuova fabbricazione che riciclato. La cromatografia ionica (IC) con eliminazione della matrice è una tecnica robusta e affidabile per quantificare le impurità nell'NMP nell'ordine dei µg/L. Utilizzando questo metodo, i produttori di batterie possono garantire la corretta composizione e il comportamento elettrochimico dell'elettrolita e valutare la stabilità e la

sicurezza delle batterie agli ioni di litio.

La tecnica di preconcentrazione intelligente con eliminazione della matrice (MiPCT-ME) di Metrohm quantifica gli anioni nell'N-metilpirrolidone fino all'intervallo µg/L senza trattamento del campione o fasi di diluizione

CAMPIONE E PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Un volume di 500 µL di NMP è stato iniettato direttamente nella colonna di preconcentrazione (PCC) del CI senza alcun trattamento, utilizzando un Dosino 800 (unità di dosaggio 807 da 5 mL). La PCC,

installata al posto di un loop di campionamento, cattura gli ioni target e consente la rimozione dalla matrice. Ciò consente l'analisi di tracce di anioni anche in matrici complesse.

ESPERIMENTO

L'applicazione è stata eseguita utilizzando un 930 Compact IC Flex con MiPCT-ME e un volume di iniezione fisso di 500 µL (volume di preconcentrazione). Un volume di 1,5 mL di acqua ultrapura (UPW) è stato utilizzato per il risciacquo del PCC al fine di rimuovere la matrice. Per ulteriori dettagli sperimentali, vedere la **Tabella 1**.

La configurazione del sistema IC è mostrata schematicamente nella **Figura 1**. La calibrazione variava da 5 a 100 µg/L, preparati come standard misti contenenti fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, fosfato e solfato. Per garantire la comparabilità, gli standard sono stati iniettati anche tramite il PCC.

Tabella 1. Parametri IC utilizzati per la determinazione delle impurità anioniche nell'N-metilpirrolidone.

Parameter	Setting
Detection	Conductivity
Column	Metrosep A Supp 7 - 250/4.0
Preconcentration column	Metrosep A PCC 2 HC/4.0
Injection volume	500 µL
Temperature	45 °C
Eluent	3.2 mmol/L Na ₂ CO ₃ + 1.0 mmol/L NaHCO ₃
Suppression	Sequential suppression
Regenerant	100 mmol/L H ₂ SO ₄
Flow	0.7 mL/min

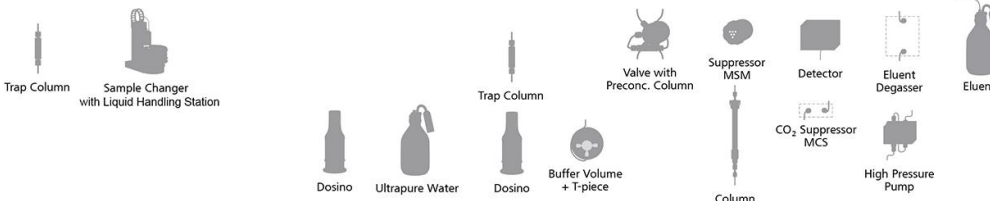


Figura 1. Percorso di flusso del sistema 930 Compact IC Flex con MiPCT-ME. La colonna di preconcentrazione Metrosep A PCC 2 HC/4.0 viene utilizzata nella posizione loop della valvola di iniezione per legare gli analiti ed eliminare la matrice. Un Dosino è responsabile della gestione del campione (ovvero del trasporto del campione al PCC). L'altro Dosino riempie la stazione di lavaggio con acqua ultrapura fresca, utilizzata per lavare il PCC, rimuovendo così la matrice. Sono installate colonne di trappola per garantire la purezza dell'acqua ultrapura. Il sistema può anche essere configurato con un solo Dosino per entrambe le attività. Dopo la rimozione della matrice, il campione preconcentrato viene iniettato nella colonna analitica e successivamente analizzato mediante rivelazione sequenziale della conduttività soppressa.

RISULTATI

Gli anioni sono stati separati ed eluiti dalla colonna Metrosep A Supp 7 in meno di 34 minuti in condizioni isocratiche. Le concentrazioni variavano da 11 a 76 µg/L.

Il campione di NMP non diluito è stato misurato sia senza aggiunta di ioni standard che con 30 µg/L, raggiungendo un recupero del 90-120% anche per gli ioni a bassissima concentrazione (Tabella 2).

La **Figura 2** mostra la separazione degli anioni nell'NMP. La separazione basale è stata ottenuta per gli anioni indicati. Il cromatogramma mostra due picchi di eluizione precoci che non sono stati identificati. Molto probabilmente questi picchi sono dovuti ad acetato e formiato, mostrando l'**enorme potenziale per ulteriori sviluppi** e consentendo quindi la quantificazione di altri anioni rilevanti.

Tabella 2. Risultati per la determinazione degli anioni in NMP. I campioni sono stati misurati sia in forma arricchita che non arricchita e il recupero è stato calcolato dalle concentrazioni determinate.

Analyte	NMP unspiked ($\mu\text{g/L}$)	Spike ($\mu\text{g/L}$)	NMP spiked ($\mu\text{g/L}$)	Recovery (%)
Fluoride	48.94	30	80.23	104.3
Chloride	74.5	30	102.83	94.3
Nitrite	76.31	30	103.35	90.1
Bromide	<1	30	27.89	93.0
Nitrate	28.99	30	58.87	99.6
Phosphate	11.21	30	47.04	119.4
Sulfate	15.55	30	43.65	93.7

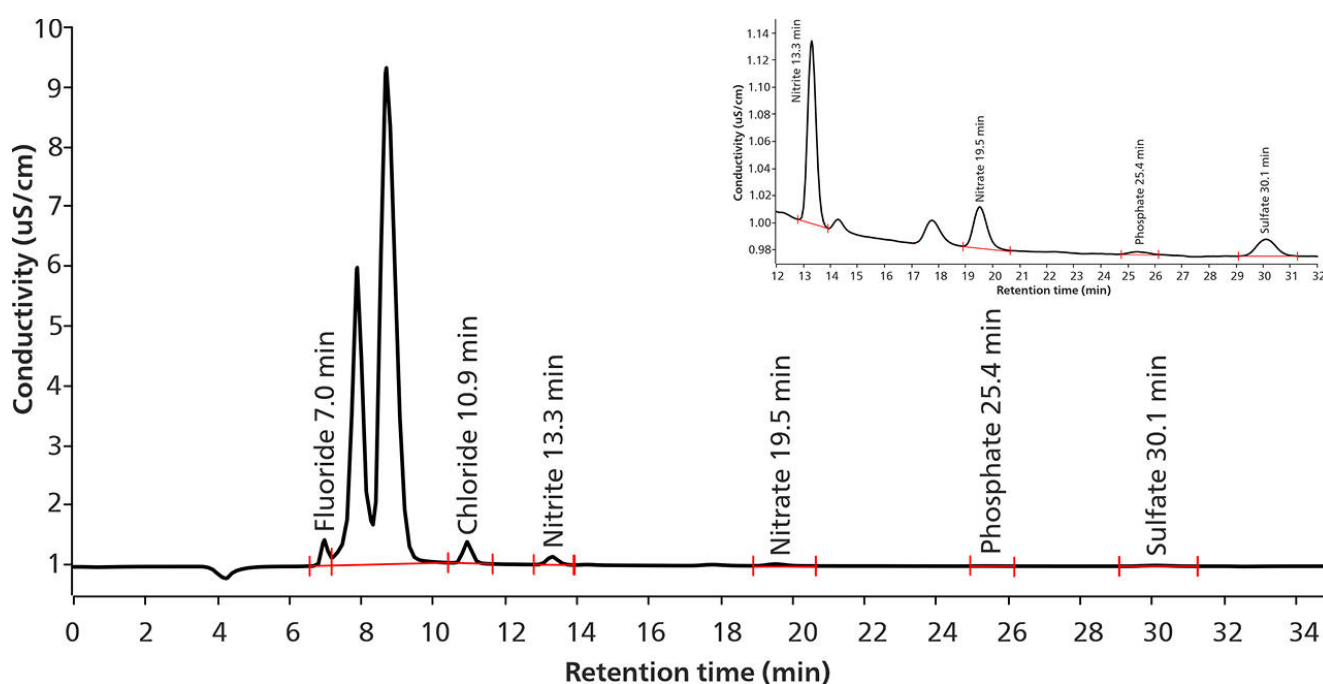


Figura 2. Cromatogramma degli anioni principali in un campione di NMP separato con Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 (eluente carbonatico) utilizzando MiPCT-ME per la preconcentrazione e l'eliminazione della matrice. La rilevazione è stata eseguita utilizzando conduttività soppressa sequenzialmente.

CONCLUSIONE

Le concentrazioni degli anioni misurati nell'**NMP** variano da 11 a 76 µg/L. Concentrazioni di analita così basse, in combinazione con una matrice interferente, possono rappresentare una sfida per la cromatografia. **Metrohm MiPCT-ME è in grado di misurare tracce di anioni in un solvente ampiamente utilizzato nel processo di produzione delle batterie al litio.** Questa

tecnica analitica può dare un contributo significativo a garantire la qualità, la durata e la sicurezza delle batterie al litio.

Il metodo può essere facilmente trasferito ad altri solventi rilevanti come metanolo, etanolo, acetone e 2-propanolo.

RIFERIMENTI

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE

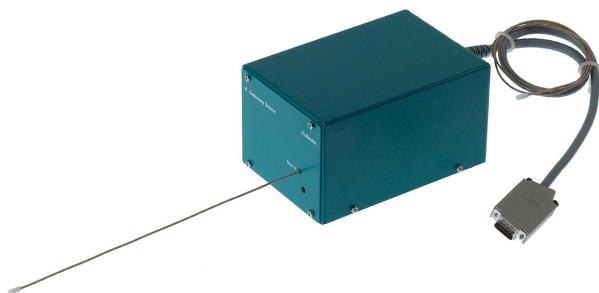


930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

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.



858 Professional Sample Processor

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



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 ossialogenuri, 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 ossialogenuri 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 PCC 2 HC/4.0

Per l'arricchimento anionico e l'eliminazione della matrice. L'ampliamento del letto denso aumenta la capacità delle due colonne di arricchimento, interamente realizzate in PEEK. L'elevata capacità viene richiesta soprattutto quando gli effetti matrice possono causare un sovraccarico della colonna di arricchimento oppure quando devono essere analizzati campioni con elevata forza ionica.



800 Dosino

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