

Industrial

Determinação rápida de *N*-metil-2-pirrolidona residual (NMP) em eletrodos de bateria de lítio por cromatografia gasosa de *headspace*

Autores

Jinshui Che¹, Feng Bu¹, Giulia Riccardino²
e Daniela Cavagnino²

¹Thermo Fisher Scientific, Xangai, China

²Thermo Fisher Scientific, Milão, Itália

Palavras-chave

Cromatografia gasosa de *headspace* (HS-GC), bateria de lítio, solvente residual, *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), detector de ionização de chama, FID, GC TRACE série 1600, TriPlus 500 HS

Objetivo

O objetivo desta nota de aplicação é demonstrar o desempenho de um método simples e robusto para a determinação de *N*-metil-2-pirrolidona residual em chapas de eletrodos usando cromatografia gasosa acoplada a amostragem via *headspace* estático.

Introdução

As baterias de íons de lítio foram integradas a uma ampla variedade de produtos de consumo devido ao seu pequeno tamanho, utilidade e acessibilidade.¹ Devido à sua alta densidade de energia, elas também oferecem uma solução adequada para o número crescente de veículos elétricos atualmente. Uma bateria de íons de lítio consiste principalmente de eletrodos (ânodo e cátodo), um eletrólito e um separador. O cátodo é composto principalmente de material ativo (muitas vezes ligas binárias ou ternárias contendo níquel, cobalto e manganês) e um esqueleto condutor. No processo de fabricação, a *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) é usada para dissolver o ligante catódico, fluoreto de polivinilideno (PVDF), permitindo o revestimento uniforme de ambos os lados do coletor. O PVDF é um fluoropolímero caracterizado por alta estabilidade térmica e excelente resistência química, o que o torna adequado ao ambiente químico específico das células de íons de lítio. Assim, é usado principalmente como aglutinante positivo e revestimento separador em baterias de lítio.

Depois que o revestimento do eletrodo da bateria estiver concluído, o NMP precisa ser removido para evitar que quantidades residuais dele levem à deterioração do desempenho e da segurança do ciclo da bateria. Portanto, o monitoramento eficaz do conteúdo residual de NMP no esqueleto do eletrodo é fundamental para garantir a qualidade da bateria e o desempenho do eletrodo. Até o momento, o procedimento padrão para extrair NMP residual de chapas de eletrodos envolve o uso de uma grande quantidade de um solvente orgânico diferente e mais volátil em um banho ultrassônico. Este é um procedimento demorado que produz uma quantidade considerável de resíduos orgânicos.

Um método alternativo e mais conveniente para a determinação de NMP residual em eletrodos de bateria de lítio foi desenvolvido usando amostragem headspace acoplada à cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama (FID). A técnica de amostragem de headspace permite a extração de NMP da matriz sólida de forma rápida e simples aquecendo a amostra em um frasco fechado, eliminando assim o tempo de preparação da amostra e o consumo de solvente orgânico. Esse método atende aos requisitos de capacidade de processamento de amostras e produtividade dos laboratórios de testes por contrato que oferecem esse serviço. Alguns microlitros de água são adicionados à amostra para manter a consistência com a preparação dos padrões externos. A adição de uma quantidade tão baixa de água combinada com a técnica de vaporização total² permite a preparação rápida, segura e fácil de amostras em conformidade com o conceito de Química Verde em constante crescimento.³



Figura 1. Eletrodos de bateria de íon de lítio

Experimental Instrumentação

Em todos os experimentos, um GC Thermo Scientific™ TRACE™ Série 1610 equipada com um injetor Thermo Scientific™ iConnect™ Split/Splitless (SSL) e um Detector de ionização de chama (FID) Thermo Scientific™ iConnect™ foi acoplado a um amostrador automático de headspace Thermo Scientific™ TriPlus™ 500. A separação cromatográfica foi obtida em uma coluna capilar Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-WaxMS, 30 m × 0,32 mm × 0,25 µm (P/N 26088-1430).

A coluna TraceGOLD oferece inércia superior e baixo sangramento da coluna para maior reprodutibilidade de execução a execução e lote a lote. Para esta aplicação, o Nitrogênio representa uma alternativa viável e econômica ao Hélio como gás de arraste, pois pode ser facilmente produzido em laboratório com alta pureza usando um gerador de Nitrogênio. Os parâmetros do método de amostrador automático GC-FID e HS são relatados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros experimentais do amostrador automático de GC-FID e HS

Parâmetros do GC TRACE 1610	
Módulo e modo de entrada	SSL, <i>split</i>
Razão de divisão	20:1
Modo de purga do septo, fluxo (mL/min)	Constante, 5
Gás de arraste, modo de arraste, fluxo (mL/min)	N ₂ , fluxo constante, 2,0
Programa da temperatura do forno	
Temperatura 1 (°C)	50
Tempo de espera (min)	2
Temperatura 2 (°C)	200
Taxa (°C/min)	15
Tempo de espera (min)	5
FID	
Temperatura (°C)	250
Fluxo de ar (mL/min)	350
Fluxo H ₂ (mL/min)	35
Fluxo N ₂ (mL/min)	40
Taxa de aquisição (Hz)	10
Parâmetros do TriPlus 500 HS	
Temperatura de incubação (°C)	180
Tempo de incubação (min)	20
Agitação do frasco	Média
Modo de pressurização do frasco	Pressão
Pressão do frasco (kPa) (Nitrogênio do gás auxiliar)	100
Tempo de equilíbrio da pressão do frasco (min)	0,5
Tamanho de loop (mL)	1
Temperatura do circuito/caminho da amostra (°C)	200
Pressão de enchimento do circuito (kPa)	62
Tempo de equilíbrio do circuito (min)	0,5
Nível de fluxo de purga da agulha	2
Modo de injeção	Padrão
Tempo de injeção (min)	0,5

Aquisição, processamento e geração de relatórios de dados

Os dados foram adquiridos usando o software Thermo Scientific™ Chromeleon™ Chromatography Data System (CDS), versão 7.3. sua plataforma única integra controle de instrumentos, funcionalidade de desenvolvimento de métodos, fluxos de trabalho focados em quantificação, relatórios e armazenamento em conformidade com o Título 21 CFR parte 11, garantindo gerenciamento de dados eficaz, facilidade de uso, integridade de dados e rastreabilidade.⁴ O Chromeleon CDS também oferece a opção de dimensionar todo o manuseio de dados de uma única estação de trabalho para um ambiente corporativo.

Preparo de padrões e amostras

Preparo padrão

Uma *N*-metil-2-pirrolidona (grau de GC headspace, P/N 15552413) foi adquirida pela Fisher Scientific. Uma solução a granel a 10.000 µg/mL foi preparada diluindo 1 g (±0,001 g) de padrão puro de NMP em um balão volumétrico de 100 mL com água grau HPLC-MS (Fisher Scientific P/N W-0112-17). As soluções a granel foram obtidas diluindo a solução a granel em água grau HPLC-MS conforme relatado na Tabela 2.

Tabela 2. Preparação da solução a granel de NMP

Solução de estoque	Concentração (µg/mL)	Solução a granel (µL)	Diluído (água, µL)
1	50	50	9.950
2	250	250	9.750
3	500	500	9.500
4	1.000	1.000	9.000
5	2.500	2.500	7.500
6	5.000	5.000	5.000

Preparo de amostras

As amostras para análise foram obtidas cortando as folhas de eletrodo da bateria de lítio em pedaços pequenos (ca. 5 mm × 5 mm) e pesando com precisão 0,5 g (± 0,05 g) de amostra em um frasco de headspace de 20 mL com tampa de lacre (P/N 20-HSV). 10 µL de água grau HPLC-MS foram adicionados antes do fechamento do frasco (usando uma tampa de lacre magnética P/N 6PMSC18-ST2) para manter a consistência com os padrões combinados com a matriz misturada.

Preparo da curva de calibração com correspondência de matriz

Uma curva de calibração foi obtida pesando com precisão 0,5 g (± 0,05 g) de pedaços de folha de eletrodo, que anteriormente testaram negativo para resíduos de NMP, em frascos de headspace de 20 mL com tampa de lacre. Os frascos foram então misturados com 10 µL das soluções a granel relatadas na Tabela 2 para obter seis níveis de calibração variando de 1 a 100 µg/g. Os frascos foram tampados imediatamente após a mistura.

Preparo de amostra para avaliação de recuperação

A recuperação foi avaliada ao pesar com precisão 0,5 g (± 0,05 g) de pedaços de folha de eletrodo, que anteriormente testaram negativo para resíduos de NMP, em frascos de HS de 20 mL com tampa de lacre. Os frascos foram então misturados com 10 µL das soluções a granel a 50, 500 e 5.000 µg/mL para obter uma concentração final de 1, 10 e 100 µg/g, respectivamente. Cada nível de concentração foi preparado em duplicata.

Preparo da amostra para avaliação da repetibilidade

A repetibilidade foi avaliada pesando com precisão 0,5 g (±0,05 g) de pedaços de folha de eletrodo, que anteriormente testaram negativo para resíduos de NMP, em frascos de HS com tampa de lacre de 20 mL (n=6). Os frascos foram então enriquecidos com 10 µL da solução a granel a 500 µg/mL para obter uma concentração final de 10 µg/g.

Resultados e discussão

Cromatografia

A amostragem via headspace é uma técnica limpa que permite a extração de NMP, eliminando a complexidade da matriz na amostra injetada e, assim, garantindo um cromatograma mais limpo. Um exemplo de um cromatograma obtido para uma amostra de eletrodo de bateria de lítio testado negativo para NMP é relatado na Figura 2. A alta inércia e baixo sangramento da coluna capilar TraceGOLD TG-WaxMS garantiram baixo ruído de linha de base.

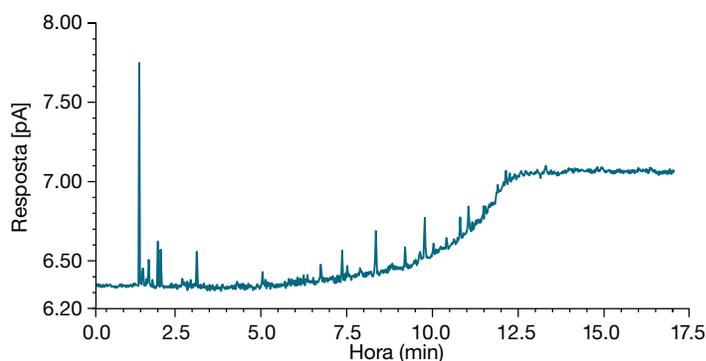


Figura 2. Exemplo de um cromatograma obtido para uma amostra de eletrodo de bateria de lítio com resultado negativo para NMP. A técnica de amostragem de headspace permitiu uma linha de base mais limpa, independentemente da complexidade da matriz.

Linearidade

A linearidade foi avaliada injetando seis níveis de calibração de matriz combinada variando de 1 a 100 µg/g. A curva de calibração foi plotada usando o método do padrão externo e o ajuste linear. O coeficiente de determinação calculado (R^2) foi de 0,9996 com %RSD de fatores de resposta médios de 2,6%, confirmando a excelente linearidade (Figura 3). O limite de detecção extrapolado de NMP considerando um S/N=3 é 0,05 µg/g.

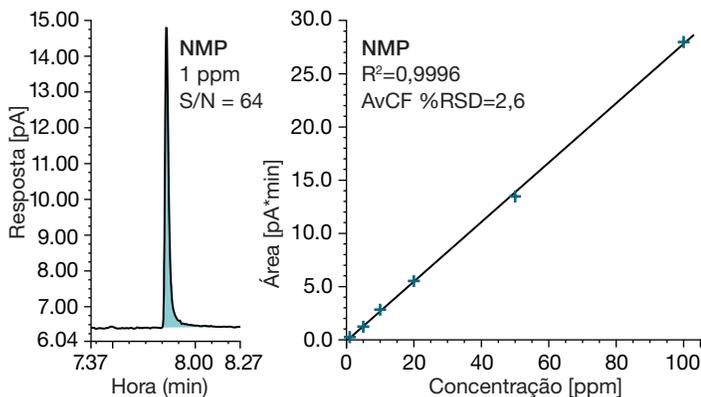


Figura 3. Curvas de calibração com correspondência de matriz variando de 1 a 100 µg/g. R^2 e AvCF %RSD são anotados.

Recuperação

Para avaliar a precisão da medição (%) e recuperação (%), n=6 amostras misturadas com NMP em concentrações baixas (1 µg/g), médias (10 µg/g) e altas (100 µg/g) foram injetadas. As recuperações médias para as amostras de matriz enriquecida variaram de 98 a 115% com quantidades calculadas dentro de 15% das concentrações misturadas (Tabela 3).

Tabela 3. Quantidades calculadas (µg/g) e recuperações (%) para n=6 amostras misturadas em concentrações baixas (1 µg/g), médias (10 µg/g) e altas (100 µg/g)

Número da Injeção	Quantidade teórica (µg/g)	Quantidade calculada (µg/g)	Recuperação calculada (%)
1	1,0	1,15	115
2	1,0	1,10	110
3	10,0	9,79	98
4	10,0	10,68	107
5	100,0	104,99	105
6	100,0	101,80	102

Carryover

O NMP é um solvente polar com alto ponto de ebulição que pode gerar um efeito de carryover na presença de locais ativos ou pontos frios ao longo do caminho da amostra do amostrador automático de headspace até a coluna de cromatografia gasosa. O TriPlus 500 HS elimina este possível efeito graças a uma conexão direta da coluna analítica ao coletor da válvula, removendo a típica linha de transferência externa longa e contornando o injetor. O caminho mais curto da amostra garante aquecimento uniforme sem pontos frios, maximizando a inércia em relação a compostos críticos. A inércia do caminho da amostra, o aquecimento eficiente e a purga contínua do circuito pneumático do amostrador automático TriPlus 500 HS minimizam o risco de resíduos de compostos de alto ponto de ebulição, evitando assim o carryover. Para demonstrar a ausência de carryover, um frasco vazio foi analisado após o ponto de calibração mais alto. Nenhum NMP pode ser detectado ao analisar um branco após o ponto de calibração mais alto (Figura 4).

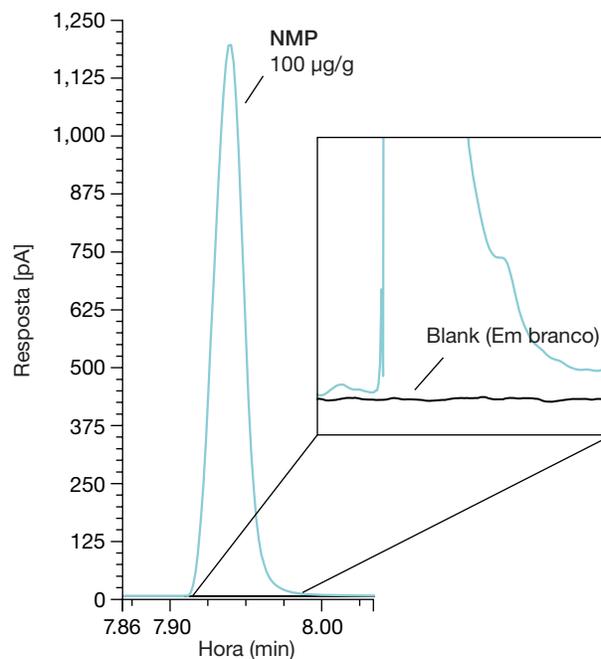


Figura 4. Cromatograma sobreposto do ponto de calibração mais alto (traço azul, 100 µg/g) e um frasco vazio executado imediatamente após (traço preto). A inserção mostra a linha de base ampliada do frasco vazio onde nenhum NMP pôde ser detectado.

Repetibilidade

A repetibilidade do instrumento foi avaliada injetando seis amostras individuais, cada uma com 10 µg/g. Mais uma vez, o controle pneumático altamente eficiente do GC TRACE 1610 e a inércia do caminho da amostra do TriPlus 500 HS com a conexão direta à coluna de GC garantiram uma transferência de amostra confiável e reprodutível, com uma área de pico absoluta %RSD de 1,02. Cromatogramas sobrepostos para n=6 injeções de amostras misturadas com NMP a 10 µg/g, bem como área de pico absoluta e %RSD calculado, são relatados na Figura 5.

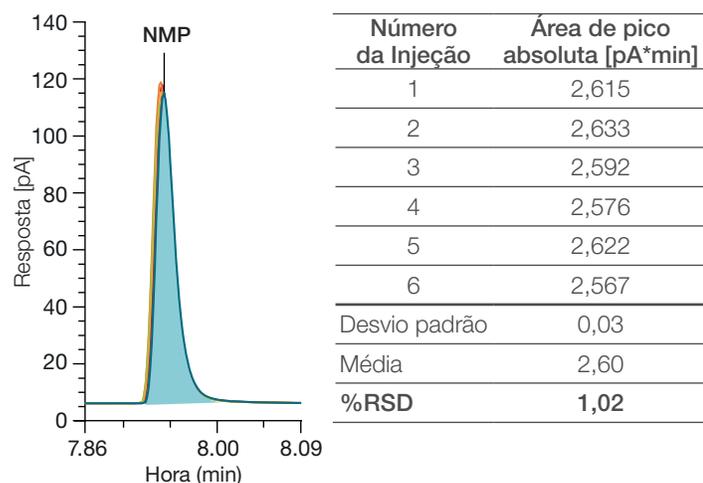


Figura 5. Cromatogramas sobrepostos para n=6 injeções de amostras enriquecidas com NMP a 10 µg/g (esquerda), bem como área de pico absoluta e %RSDs calculados (direita)

Conclusão

Os resultados obtidos nestes experimentos demonstram que o GC TRACE série 1600 em combinação com a detecção de ionização de chama e o amostrador automático de headspace TriPlus 500 é uma ferramenta analítica confiável para a determinação de NMP residual em eletrodos de baterias de íons de lítio, sem a necessidade de um preparo de amostra demorado. O uso de Nitrogênio como gás de arraste oferece um processo cromatográfico eficiente com custos operacionais reduzidos.

- A amostragem via *Headspace* permitiu a extração de NMP da matriz sólida de forma rápida, simples e segura, eliminando o tempo de preparo da amostra e o desperdício de solvente.
- A conexão direta da coluna ao coletor da válvula com um caminho de amostra curto garantiu a extração e transferência de analito eficiente, resultando em excelente linearidade ($R^2=0,9996$, AvCF %RSD=2,6) e % de recuperação entre 98 e 115 com a quantidade calculada permanecendo dentro de 15% dos valores esperados.
- O controle pneumático altamente eficiente do GC TRACE 1610 e a inércia do caminho da amostra do TriPlus 500 HS garantiram a transferência confiável e reprodutível do analito para a coluna, oferecendo excelente repetibilidade e precisão para análise diária de NMP residual, com área de pico absoluta %RSDs (n =6) de 1,02 em n=6 amostras com 10 µg/g.
- A purga eficiente do circuito pneumático do TriPlus 500 HS e o aquecimento uniforme do caminho da amostra evitam o risco de carryover de alto pontos de ebulição. Nenhum NMP pode ser detectado ao analisar um espaço em branco após o padrão mais alto.
- O Chromeleon CDS (em conformidade com os requisitos da FDA Título 21 CFR parte 11) garante integridade de dados, rastreabilidade e gerenciamento de dados eficaz, permitindo processamento, quantificação e relatórios de dados fáceis e rápidos.

Referências

1. Liu, Y.; Zhang, R.; Wang, J.; Wang, Y. Fabricação atual e futura de baterias de íons de lítio, *iScience* 23 de abril de **2021**, 24(4), 102332. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S258900422100300X>
2. Kolb, B.; Ettre, I. Teoria e prática de cromatografia gasosa de headspace estático, segunda edição Wiley, **2006**.
3. Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, Química Verde. <https://www.epa.gov/greenchemistry#:~:text=Green%20chemistry%20is%20the%20design,innovation%20and%20a%20strengthened%20economy>
4. Thermo Fisher Scientific, Chromeleon CDS Enterprise—Conformidade, Conectividade, Confiança, BR72617-EN0718S. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/brochures/br-72617-chromeleon-cds-enterprise-br72617-en.pdf>