

特点描述

- ◆ 分析锂离子电池阴极中残留的 NMP 和类似的溶剂结构。
- ◆ 优化正极生产过程中的干燥条件，量化残留溶剂量以进行质量控制。
- ◆ 将 Brevis GC-2050 和 GCMS-QP2050 结合使用，最大限度地减少设备占地面积。

■ 引言

锂离子电池 (LiB) 由正极、负极、电解液、隔膜等组成。通过在金属膜 (集电器) 上涂覆混合在有机溶剂中的活性材料、导电添加剂、粘合剂等浆料，然后干燥，形成电极。N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 是一种用于溶剂基浆料的已知有机溶剂，尤其为了正极的质量控制，在干燥过程中检测正极中 NMP 的残留量。

本应用新闻介绍了一种利用顶空 GC-FID 法分析锂离子电池 NCM (镍钴锰三元材料) 正极中残留 NMP 的简单方法。此外，还介绍了使用 GC-MS 对残留在 NCM 阴极中的其它溶剂进行定性分析的结果，以及采用不同干燥工艺的五种不同阴极中残留溶剂量的比较。

■ 正极残留 NMP 分析

图 1 显示了用于本次测量的新型紧凑型 GC, Brevis GC-2050。表 1 显示了本次测量中使用的仪器配置和分析条件。所用的分析柱为 624 柱，其为氰基丙基苯基型的中等极性柱，设计用于分离 NMP 等极性溶剂及其类似组分。



图 1 紧凑型 GC Brevis™ GC-2050 (左) 和顶空进样器 HS-20NX (右)

顶空法将装有样品的顶空瓶保持在恒温下，以测量气相或气固平衡状态下的气体。即使是含有固体样品或低挥发性化合物的样品，也可以简单地通过将一定量的样品密封在样品瓶中进行 GC 测量。

通过将顶空瓶设置在相对较高的温度，实验检测了 NCM 正极中 NMP 的量，假设正极中大多数剩余的 NMP 在顶空瓶内处于气相。

表 1 NMP 分析中正极仪器的配置和分析条件

GC	
型号	Brevis GC-2050
检测器	FID (火焰电离探测器)
色谱柱	SH-1-624Sil MS (0.32 mm I.D.×30 m, d.f.=1.8 μm) P/N: 227-36077-01
柱温	100°C -5°C /min-180°C (3 min)
进样模式	分流 20
载气	线速度, 30 cm/sec (He)
检测器温度	250°C
FID H ₂ 流速	32 mL/min
FID 尾吹气流速	24 mL/min(N ₂)
FID 空气流速	200 mL/min
HS	
型号	HS-20 NX UST (超短输送管线)
柱温箱温度	180°C
样品流路温度	200°C
传输线温度	200°C
顶空瓶平衡时间	30 min
顶空瓶加压时间	1.0 min
顶空瓶压力	65 kPa(N ₂)
上样时间	0.5 min
负载平衡时间	0.1 min
洗针时间	1.0 min

■ 样品制备和结果

制备浓度为 10、100 和 1000 ppm 的 NMP 丙酮溶液作为标准溶液，并分别将 2 μL 进样至 20 mL 顶空瓶中。连续进行五次测量，获得的相对标准偏差和标准曲线如表 2 和图 2 所示。NMP 的密度计算为 1.03 g/cm³。

表 2 标准溶液结果

STD ppm	NMP ng	面积 (n=5)	峰面积 RSD%
10	20.6	311	3.18
100	206	3485	1.19
1000	2060	38003	1.94

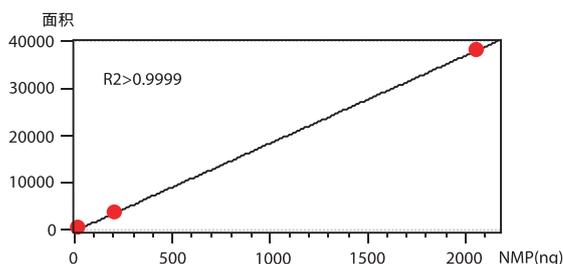


图 2 NMP 的标准曲线

随后，将正极片切成 10 mm 见方，电极表面朝上，以便于溶剂蒸发，并密封储存于 20 mL 顶空瓶中。获得的色谱图和 NMP 洗脱位置的放大图如图 3 所示。结果发现检测到痕量的残留 NMP。

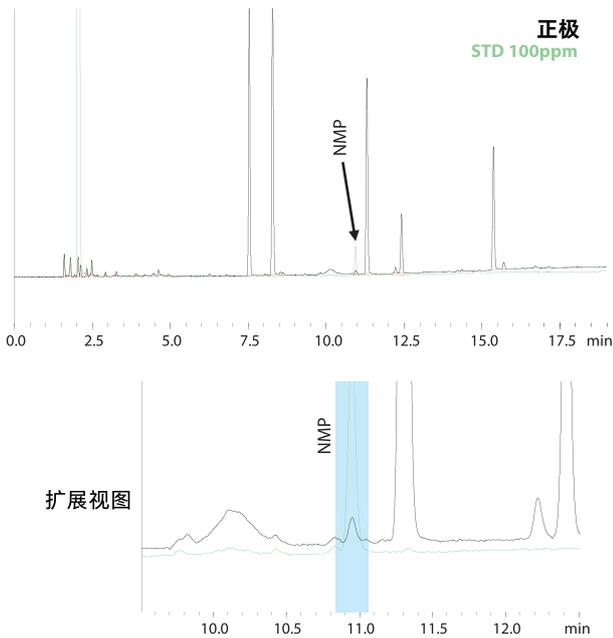


图 3 正极色谱图和 NMP 洗脱位置放大图

考虑到残留量差异取决于切割位置，测量了三份切割样品，并使用图 2 所示的标准曲线进行定量，发现从正极检测到的 NMP 平均值为 33.5 ng。将其与密封正极的质量进行比较，计算出残留量为 2.76 ppm (w/w) (表 3)。

表 3 残留 NMP 的定量

序号	正极片 Mg	检测到的 NMP ng	残留 NMP ppm (w/w)
1	11.30	32.30	3.12
2	12.51	34.40	2.75
3	12.79	30.85	2.41
	平均值	33.5	2.76

■ 正极残留溶剂分析

当检查图 3 中的色谱图时，很明显存在除 NMP 以外的残留溶剂。如果未知残留溶剂或检测到的峰因产品而异的情况下，通过质谱对化合物进行定性分析有助于正极生产过程中的质量控制。紧凑型 GCMS-QP2050 (图 4) 是一款用户友好的气相色谱质谱仪，易于维护，可以改装到现有的 GC 系统中。表 4 显示了用于定性分析 NCM 正极中残留溶剂的设备配置和分析条件。这里，我们在前端 GC 中使用可扩展的 Nexis™ GC-2030，但定性结果不会因 GC 型号而变化。

与 NMP 分析类似，将正极片切成 10 mm 见方，密封储存于 20 mL 顶空瓶中，获得的 TIC 色谱图如图 6 所示。可以确定五种主要组分 (A 到 E)，使用 NIST 谱库进行谱库检索发现，这些峰都是一些与 NMP 相似的化合物 (表 5)。



图 4 气相色谱仪 Nexis™ GC-2030 和质谱仪 GCMS-QP2050 以及顶空进样器 HS-20NX (捕集器型号)

表 4 残留溶剂分析中正极仪器的配置和分析条件

GC	
型号	Nexis GC-2030
色谱柱	SH-I-624Sil MS (0.32 mm I.D.×60 m, d.f.=1.8 μm) P/N: 221-75963-60
柱温	100°C -5°C /min-180°C (15 min)
进样模式	分流 20
载气	线速度, 40 cm/sec (He)
MS	
型号	GCMS-QP2050 (TMP 排气: 255 L/sec)
离子源温度	200°C
接口温度	200°C
采集模式	全扫描
事件时间	0.3 sec
m/z 范围	35-500
HS	
型号	HS-20 NX (捕集器型号)
进样环模式	进样环模式
柱温箱温度	180°C
样品流路温度	200°C
传输线温度	200°C
顶空瓶平衡时间	30 min
顶空瓶加压时间	1.0 min
顶空瓶压力	65 kPa(N ₂)
上样时间	0.5 min
负载平衡时间	0.1 min
洗针时间	1.0 min

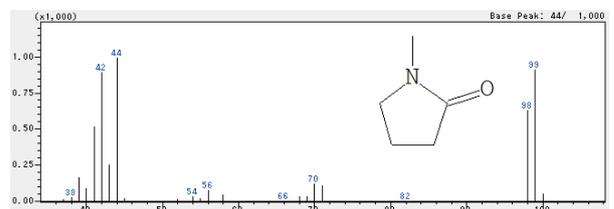
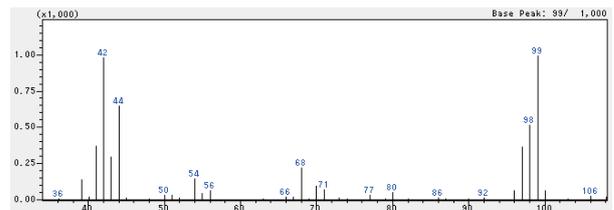


图 5 保留时间为 13.9 分钟的质谱图 (上) 和通过文库搜索找到的 NMP 的质谱图 (下)

根据图 6 中放大的 m/z 99 的 MS 色谱图和图 5 中的 MS 谱图，认为 NMP 洗脱时间约为 13.9 分钟。624 色谱柱的分离特性表明，NMP 和 NMP 的类似化合物得到了很好的分离。

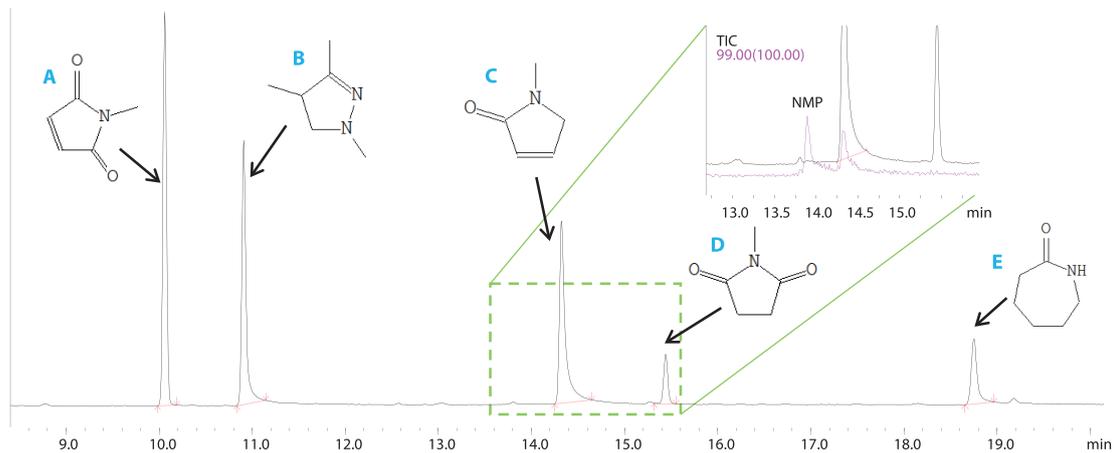


图6 顶空-GC-MS 中的 TIC 色谱图, 以及通过主峰的库检索得到的候选化合物
右上图: NMP 洗脱位置和 m/z 99 MS 色谱图的放大图。

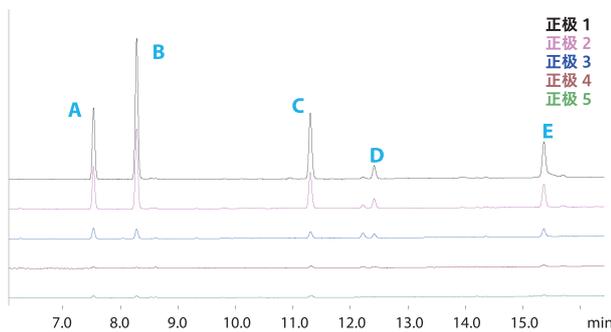


图7 采用不同干燥工艺的五种不同 NCM 正极的色谱图和干燥条件对比

正极编号	干燥工艺 °C	时间 min
1	80	10
2	80	30
3	80	60
4	120	30
5	80 + 真空 (120)	30 + 一夜

■ 残留溶剂与正极干燥工艺的比较

通过顶空 GC-FID, 使用表 1 中的仪器方法, 比较了具有不同干燥工艺的五种不同 NCM 正极的残留溶剂水平。获得的色谱图对比如图 7 所示, 主要有有机溶剂 A 至 E 的峰面积值对比如图 8 所示。证实了残留在阴极中的残留有机溶剂的量根据干燥条件而变化。

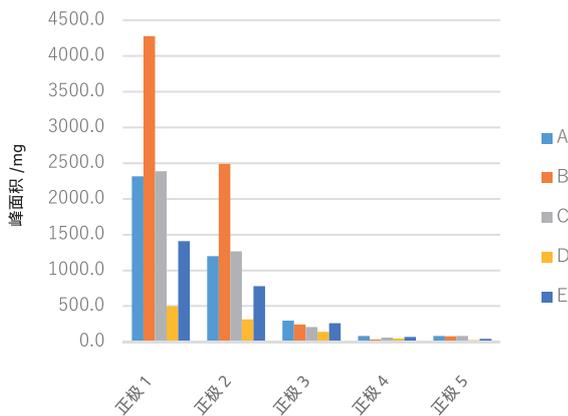


图8 采用不同干燥工艺的五种不同 NCM 正极中残留溶剂水平的比较 (n=3 平均值)

表 5 相似性检索结果

	候选化合物	CAS 登记号	相似性
A	N- 甲基马来酰亚胺	930 - 88 - 1	97
B	1,3,4- 三甲基 -2- 吡啶啉	14044 - 41 - 8	84
C	1- 甲基 -3- 吡咯啉 -2- 酮	13950 - 21 - 5	91
D	1- 甲基 -2,5- 吡咯烷二酮	1121 - 07 - 9	94
E	己内酰胺	105 - 60 - 2	80

■ 总结

通过使用顶空 GC-FID, 可以轻松分析正极中的残留 NMP 并定量残留溶剂, 无需进行预处理。此外, 借助顶空 GC-MS, 还可以对残留有机溶剂进行定性分析。

使用 Brevis GC-2050 或 GCMS-QP2050 等紧凑型可以尽量减少实验空间, 并对每个干燥工艺进行详细的溶剂分析。可将其用于正极生产工艺中的质量控制和研发。

< 致谢 >

衷心感谢 Dainen material Co., Ltd. 全力配合提供正极和分析本次应用开发的实验结果。

< 相关应用 >

1. 通过 GC-FID 分析电池电极和 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) - [应用新闻 No.05-SCA-180-049-EN](#)
2. 锂离子电池电解液中碳酸酯和添加剂的分析 - [应用新闻 01-00708-EN](#)

岛津应用云



Brevis 和 Nexis 是 Shimadzu Corporation 或其附属公司在日本和 / 或其他国家 / 地区的商标。



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2024 年 8 月