



XXIII. Környezetvédelmi és
Iparbiztonsági Konferencia
Visegrád, 2023. április 19–21.

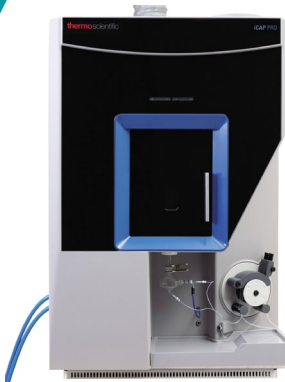
A korszerű (nagy)műszeres analitika szerepe a lítiumion akkumulátorok értékláncában

KIRCHKESZNER CSABA

okl. vegyészmérnök, kereskedelmi képviselő

UNICAM

ThermoFisher
SCIENTIFIC

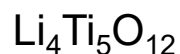
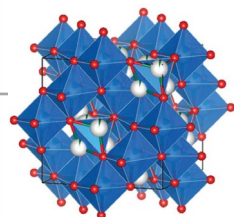
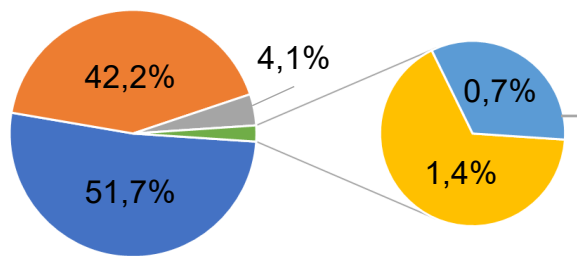
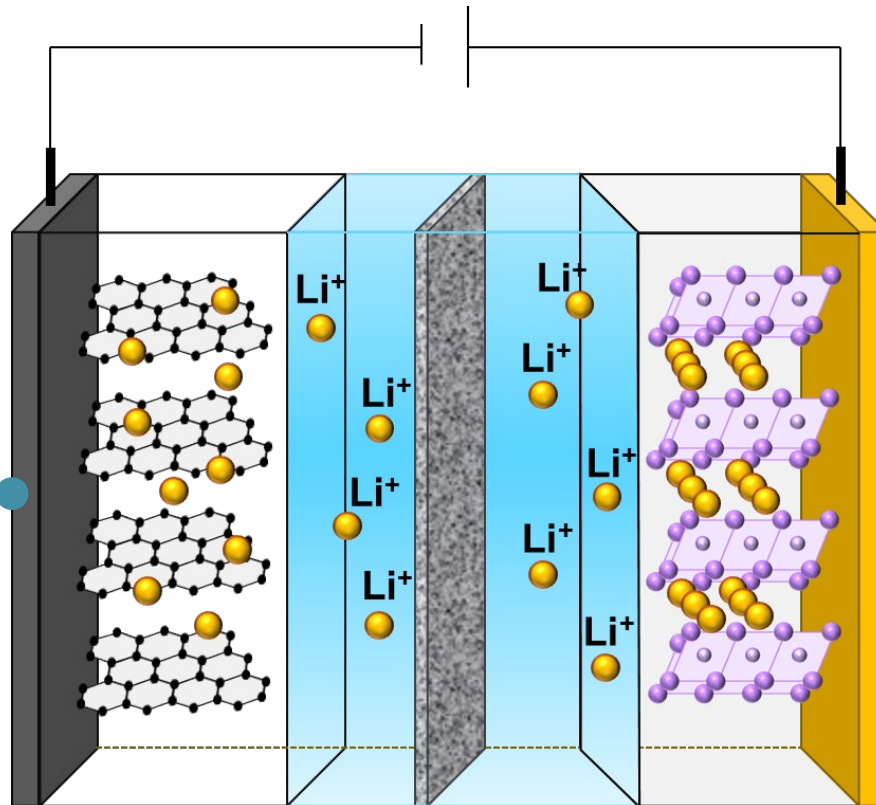


A lítiumion akkumulátorok felépítése



ANÓD

- nagy mennyiségű lítiumion tárolására alkalmas
- a lítiumfelvétel és -leadás teljesen reverzibilis
- nagy ionos és elektromos vezetőképessége legyen
- nagy fajlagos kapacitás (mAh/g és mAh/cm³)
- kis üzemi feszültség a Li-mal szemben
- a leggyakoribb anódanyag a grafit

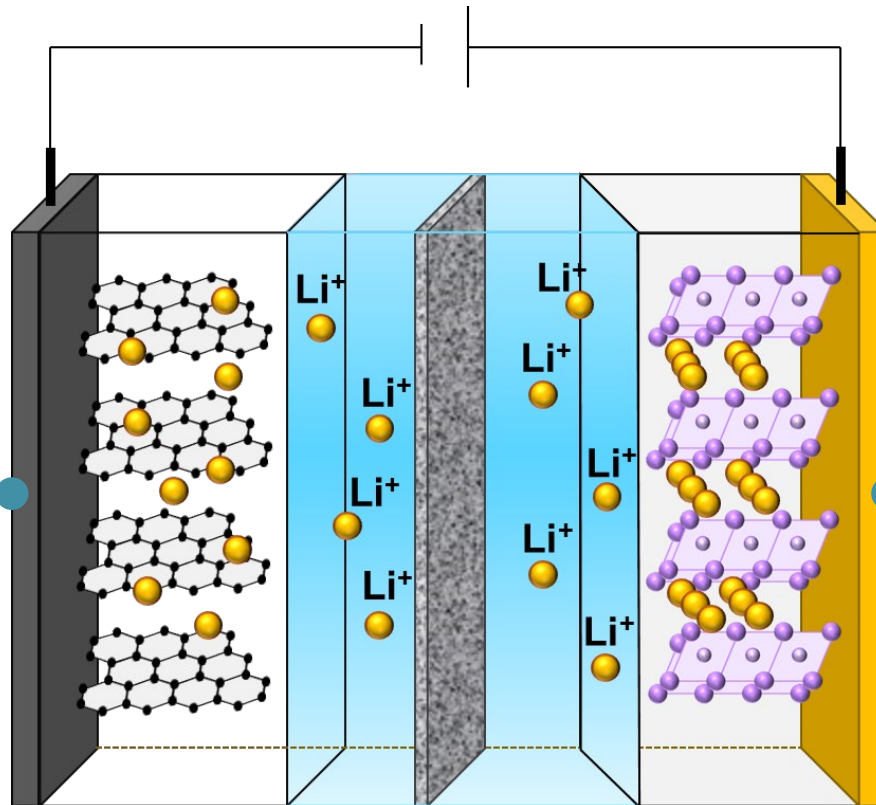


A lítiumion akkumulátorok felépítése



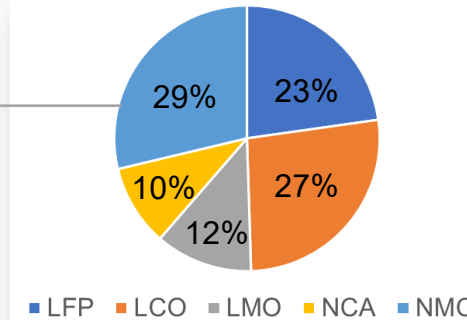
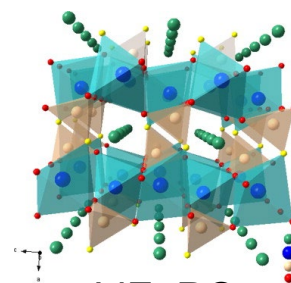
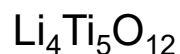
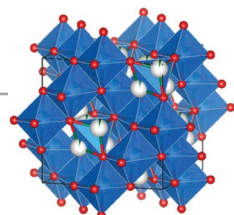
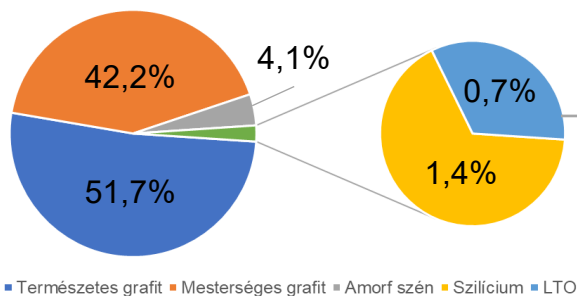
ANÓD

- nagy mennyiségű lítium tárolására alkalmas
- a lítiumfelvétel és -leadás teljesen reverzibilis
- magas ionos és elektromos vezetőképessége legyen
- nagy fajlagos kapacitás (mAh/g és mAh/cm³)
- kis üzemi feszültség a Li-mal szemben
- a leggyakoribb anódanyag a grafit



KATÓD

- pozitív elektród
- a katód 3 részből áll:
 - áramkollektor (Al, Cu)
 - vezetőképes kötőanyag
 - aktív katódanyag
- **Aktív katódanyagok:**
 - Li-Fe-foszfát (LFP)
 - Li-Co-oxid (LCO)
 - Li-Mn-oxid (LMO)
 - Li-Ni-Co-Al (NCA)
 - Li-Ni-Mn-Co (NMC)



A lítiumion akkumulátorok felépítése



ELEKTROLIT

Lítiumsók



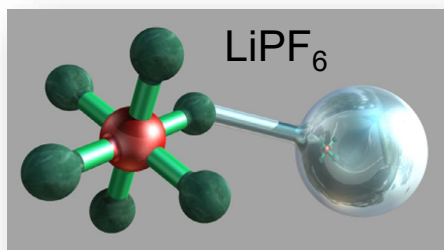
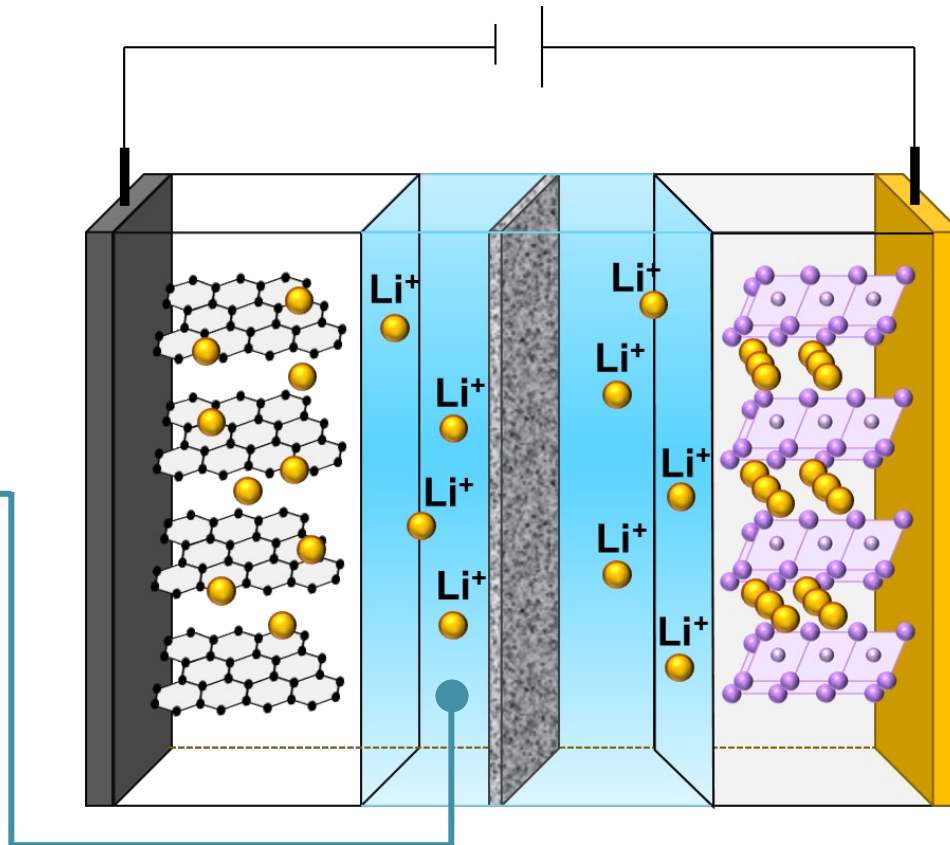
Szerves oldószerek

Etilén-karbonát (EC)
Propilén-karbonát (PC)
Dimetil-karbonát (DMC)
Dietil-karbonát (DEC)
Etil-metil-karbonát (EMC)

+

Adalékanyagok

- Égésgátlók
- Az oldószerek bomlását megakadályozó szerek
- Anód- és katódvédők
- Li-só stabilizátor
- Termikus stabilitásnövelők
- Korrózióvédelem
- Túltöltés elleni védelem



A lítiumion akkumulátorok felépítése



ELEKTROLIT

Lítiumsók

LiPF_6 , LiBF_4

+

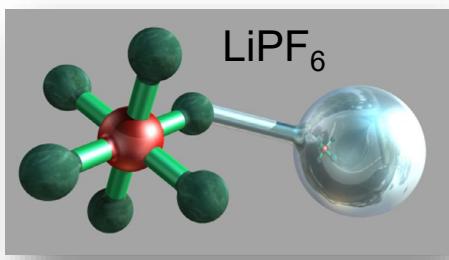
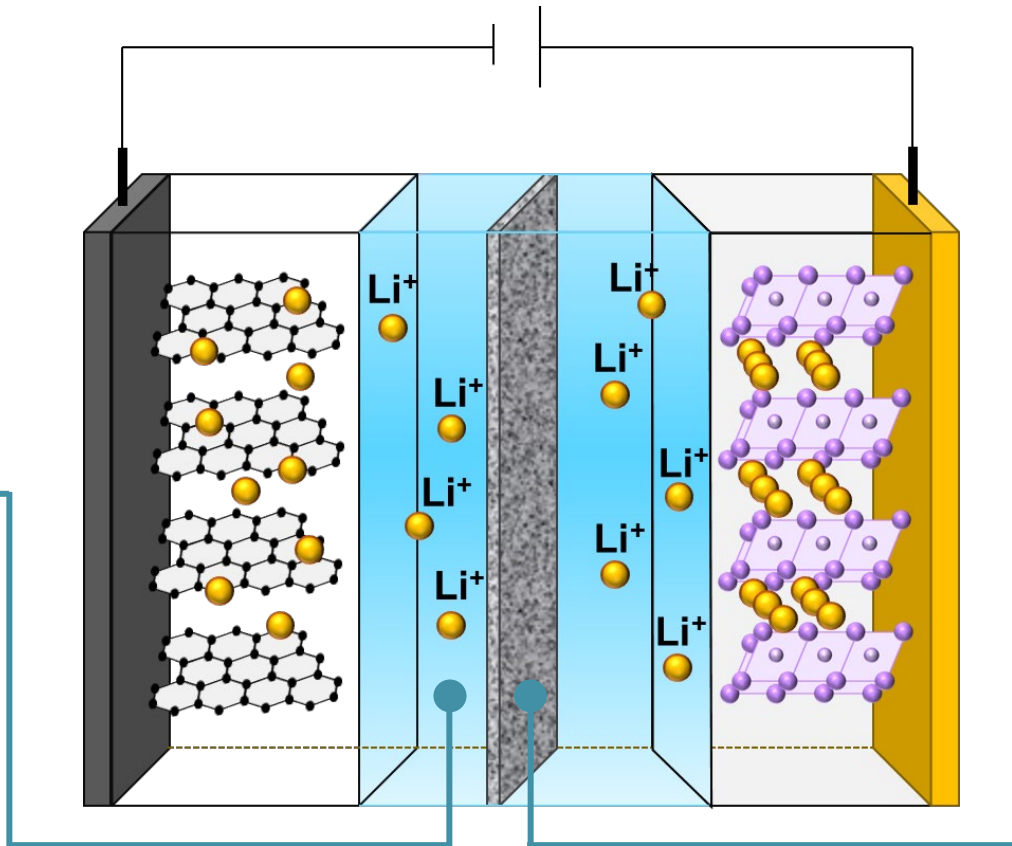
Szerves oldószerek

Etilén-karbonát (EC)
Propilén-karbonát (PC)
Dimetil-karbonát (DMC)
Dietil-karbonát (DEC)
Etil-metil-karbonát (EMC)

+

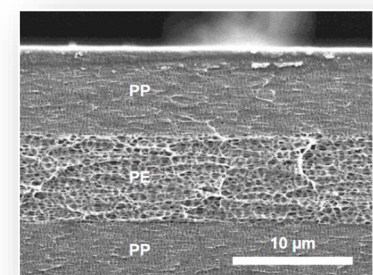
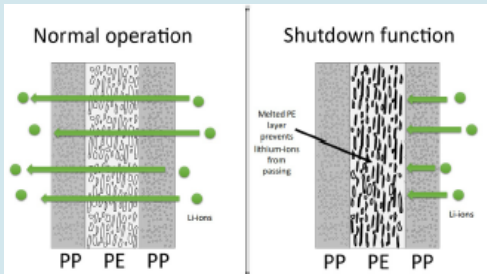
Adalékanyagok

Égésgátlók
Az oldószerek bomlását megakadályozó szerek
Anód és katódvédők
Li-só stabilizátor
Termikus stabilitásnövelők
Korrózióvédelem
Túltöltés ellen védelem



SZEPARÁTOR

- ultravékony, porózus ionvezető membrán a pozitív és negatív elektródok szeparációjára
- a lítiumion akkumulátorok lelke
- 3 generáció:
 - 1.: PE/PP
 - 2.: PE/PP + kerámia
 - 3.: intelligens anyagok
- elsődleges mérnöki gát:



A lítiumion akkumulátorok felépítése

ELEKTROLIT

Lítiumsók



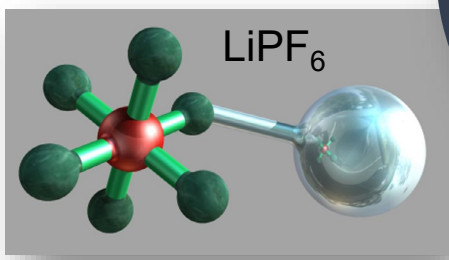
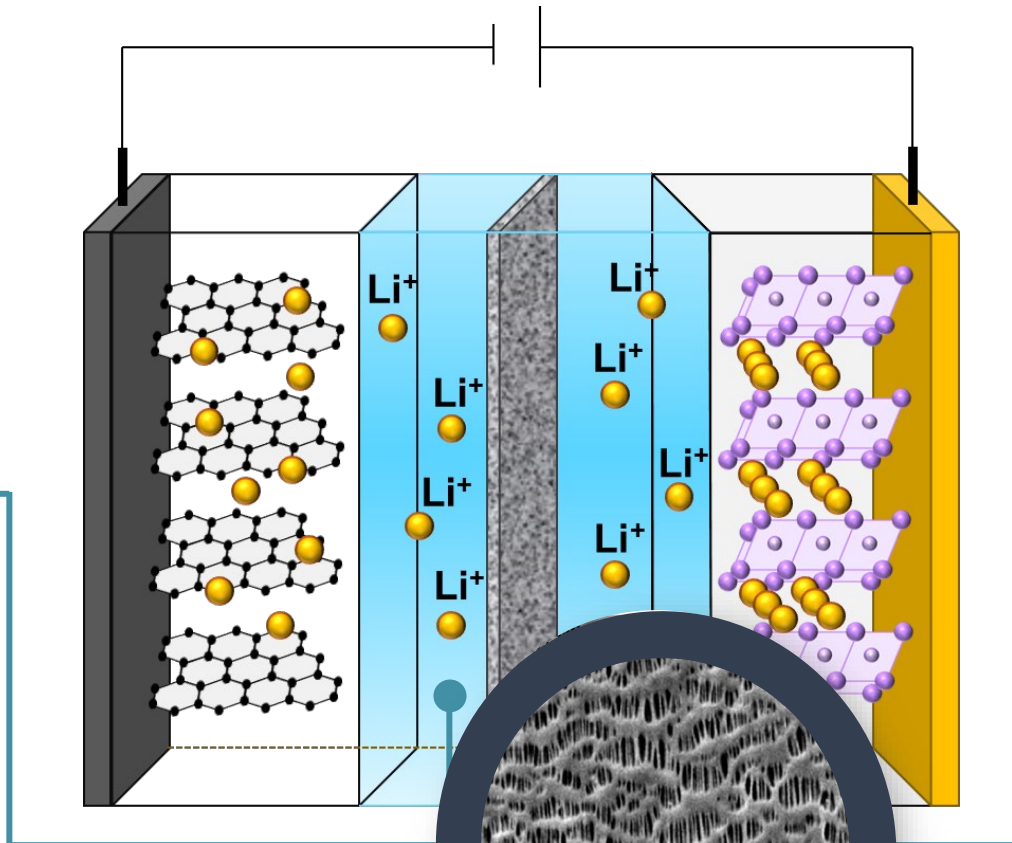
Szerves oldószerek

Etilén-karbonát (EC)
Propilén-karbonát (PC)
Dimetil-karbonát (DMC)
Dietil-karbonát (DEC)
Etil-metil-karbonát (EMC)

+

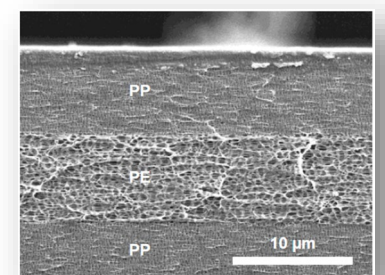
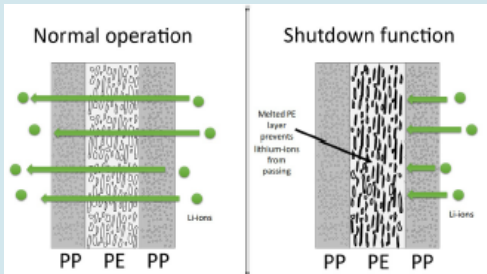
Adalékanyagok

- Égésgátlók
- Az oldószerek bomlását megakadályozó szerek
- Anód- és katódvédők
- Li-só stabilizátor
- Termikus stabilitásnövelők
- Korrózióvédelem
- Túltöltés ellen védelem

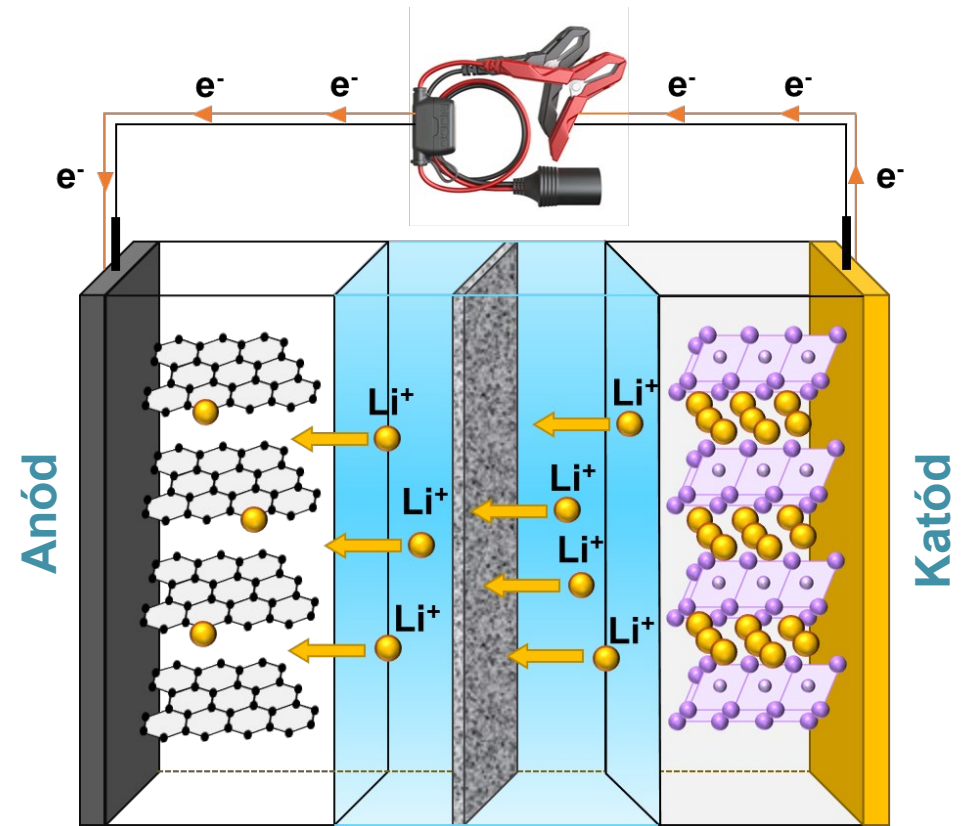
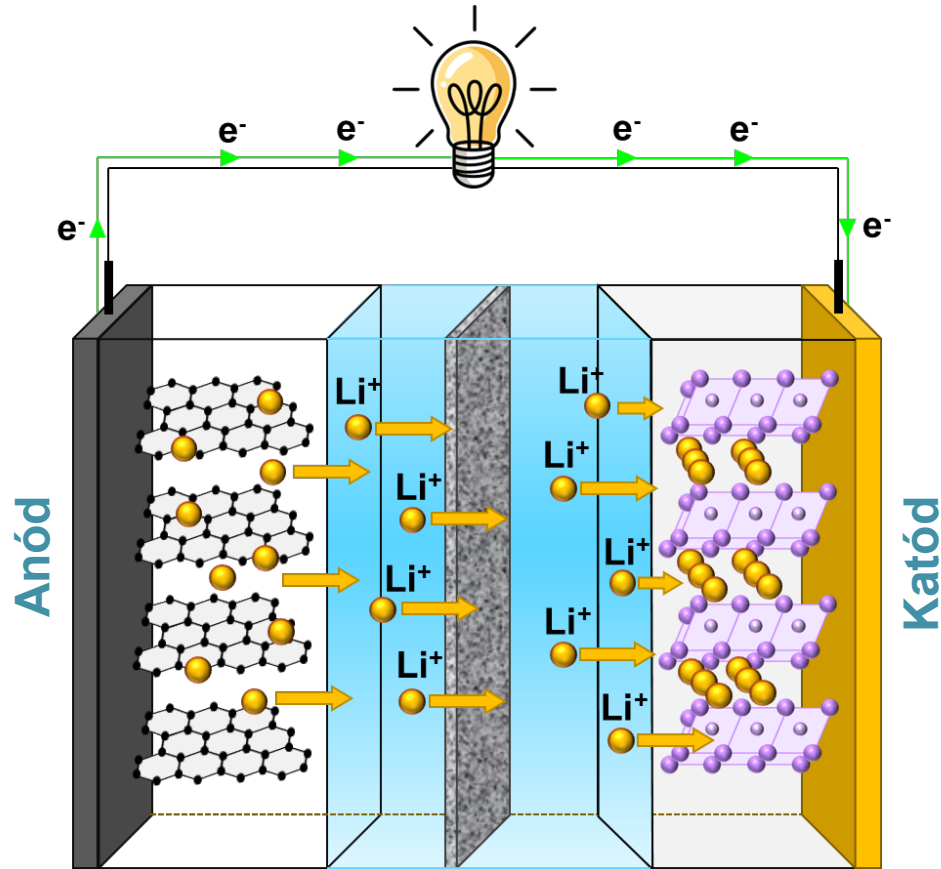


SZEPARÁTOR

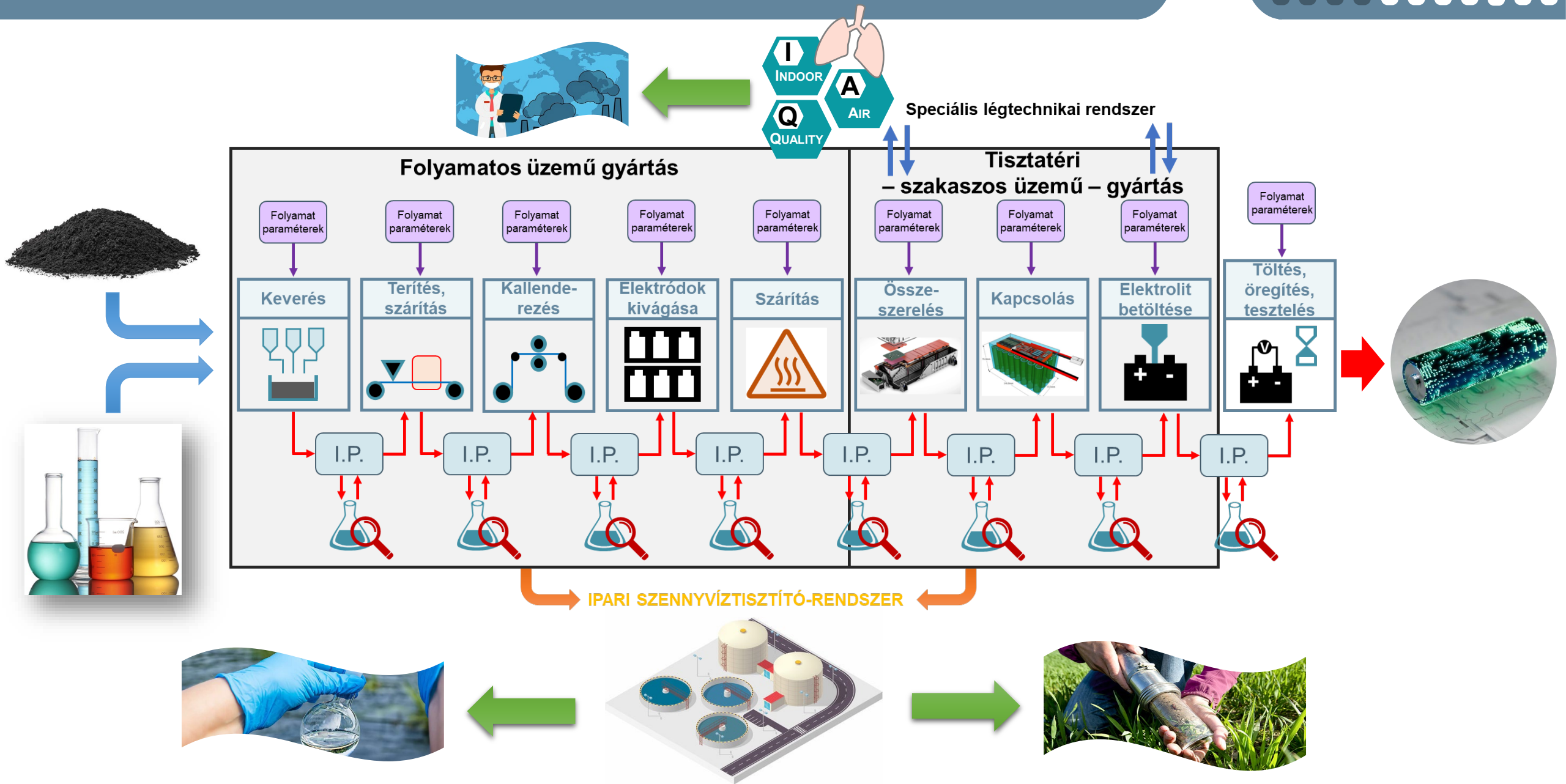
- ultravékony, porózus ionvezető membrán a pozitív és negatív elektródok szeparációjára
- a lítiumion akkumulátorok lelke
- 3 generáció:
 - 1.: PE/PP
 - 2.: PE/PP + kerámia
 - 3.: intelligens anyagok
- elsődleges mérnöki gát:



A lítiumion akkumulátorok működése



A lítiumion akkumulátorok gyártása





**Környezetbarát és
fenntartható lítiumion
akkumulátorgyártás,
így e-mobilitás sincs
modern és korszerű
műszeres analitika
nélkül.**

Az anódok és katódok alapanyagainak gyors és megbízható minőségellenőrzése



A LiFePO_4 katódok hatékonysága nő a vezetőképességet fokozó adalékanyag-tartalom (korom, grafit) növelésével.



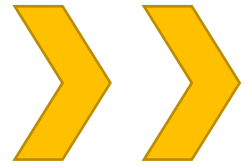
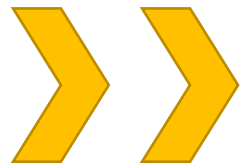
A C-tartalom pontos, precíz és gyors meghatározása nélkülözhetetlen a minőségellenőrzés szempontjából.



Az anódok széntartalmának és kéntartalmának meghatározása szintén fontos feladat.



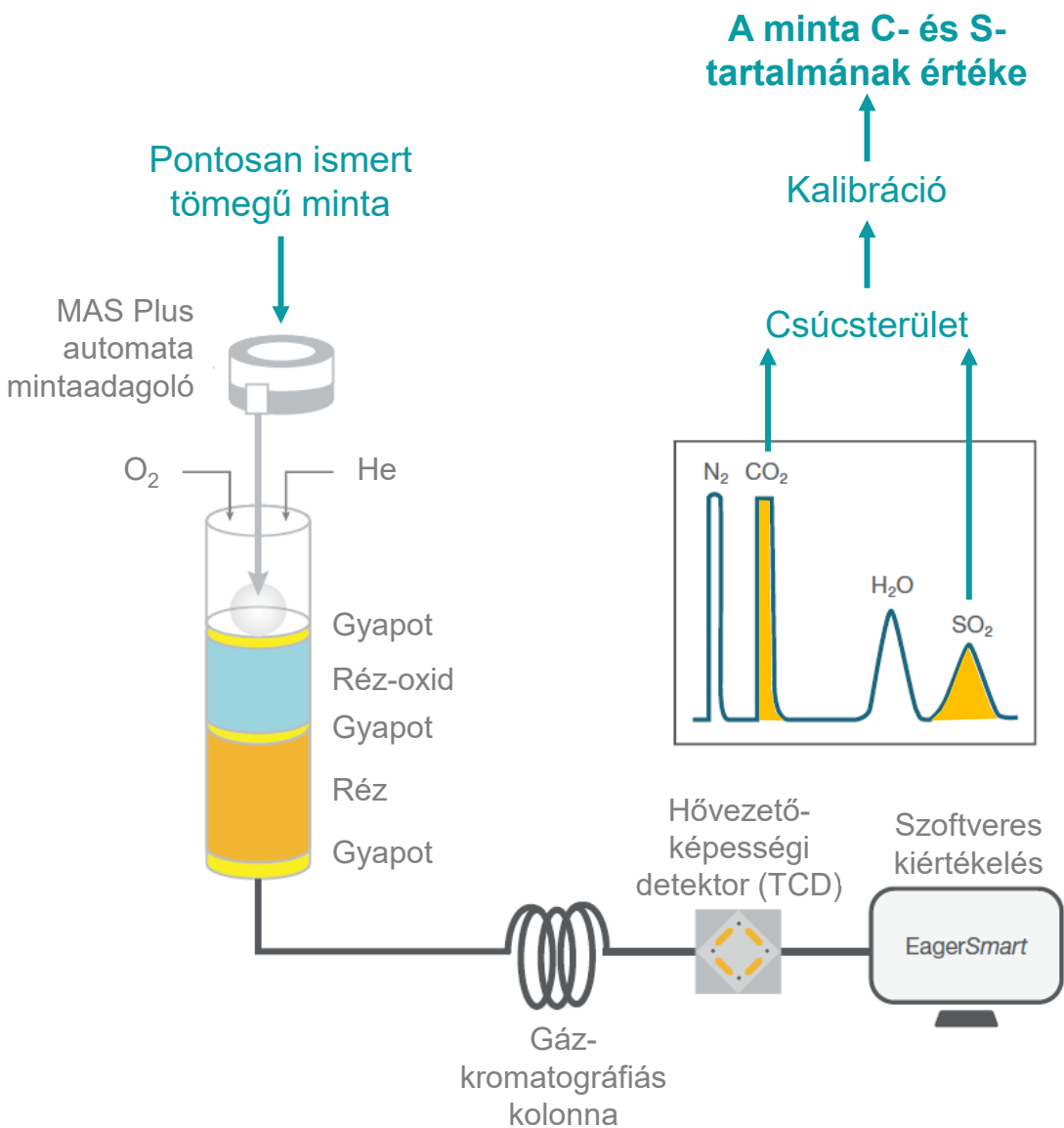
A S-tartalom pontos és precíz meghatározása nélkülözhetetlen, hiszen az akkumulátor élettartamát jelentősen csökkentheti.



A **FlashSmart** elemvizsgálókkal e mérési kihívások megoldása egyszerű



Az anódok és katódok alapanyagainak gyors és megbízható minőségellenőrzése



8–9 mg mintából

Pontos, megbízható, eredmények néhány perc alatt

Table 1. Carbon data of LiFePO₄ batteries

Sample LiFePO ₄ battery	C%	RSD%
1	4.54	0.77
	4.59	
2	7.57	0.47
	7.52	
3	4.82	0.15
	4.81	
4	5.16	0.69
	5.11	



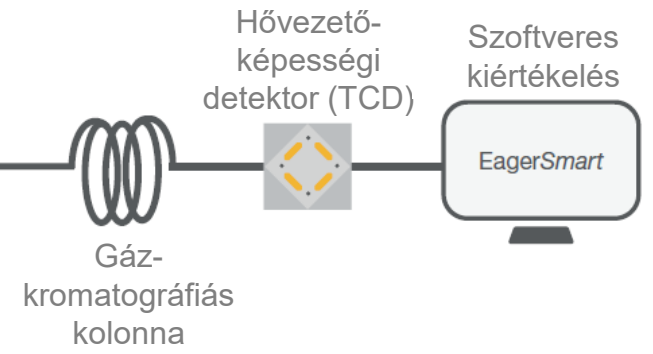
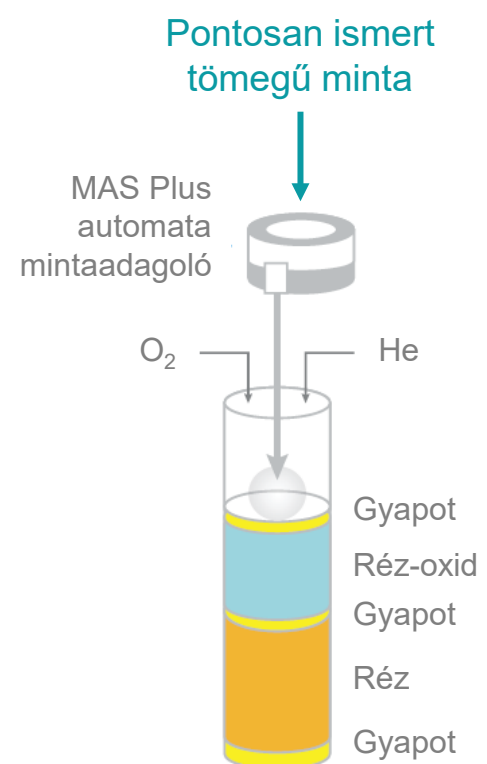
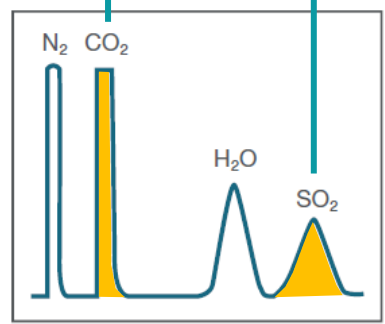
Az anódok és katódok alapanyagainak gyors és megbízható minőségellenőrzése



A minta C- és S-tartalmának értéke

Kalibráció

Csúcsterület



Mit tegyünk, ha a kéntartalom nyomnyi mennyiségben van jelen a mintában?

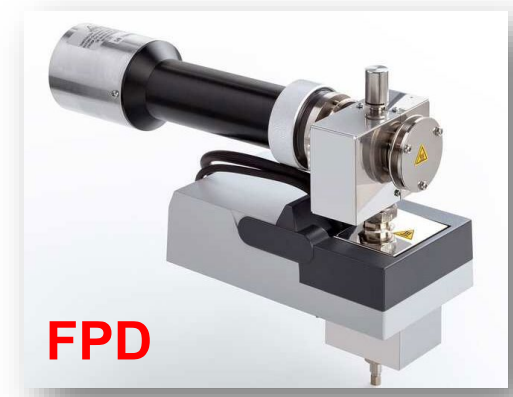


Table 4. Trace sulfur determination by FPD detector of graphite samples

Sample Graphite	ppm S	RSD%	Sample Graphite	ppm S	RSD%
A	42	1.29	B	21	2.56
	42			21	
	43			21	
	42			21	
	43			21	

1–2 mg mintából

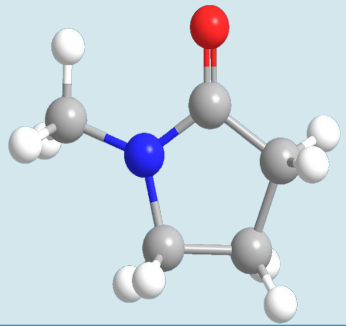


Gyors oldószermaradék-meghatározás lítiumion akkumulátorok elektródjaiban



Az anód és a katód összetevői

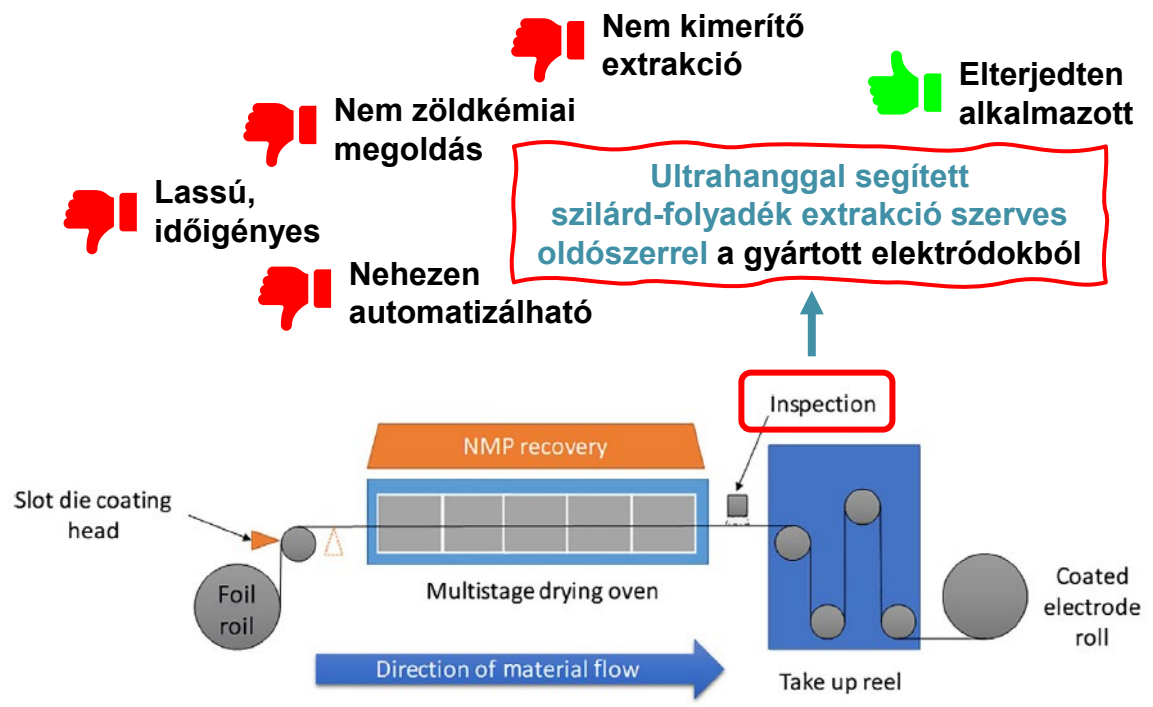
- + Aktív anyag
- + Elektromos vezetést biztosító szénpor
- + Kötőanyag (polivinilidén-fluorid, PVDF)
- + Szerves oldószer (N-metil-2-pirollidon, NMP)



30–50%

Az elektród bevonatának elkészítését követően el kell távolítani.

Az oldószermaradék jelentősen csökkenti az akkumulátor teljesítményét, és lerövidíti az élettartamát.



Oldószermaradék-meghatározás lítiumion akkumulátorok elektródjaiban HS-GC-FID rendszerrel

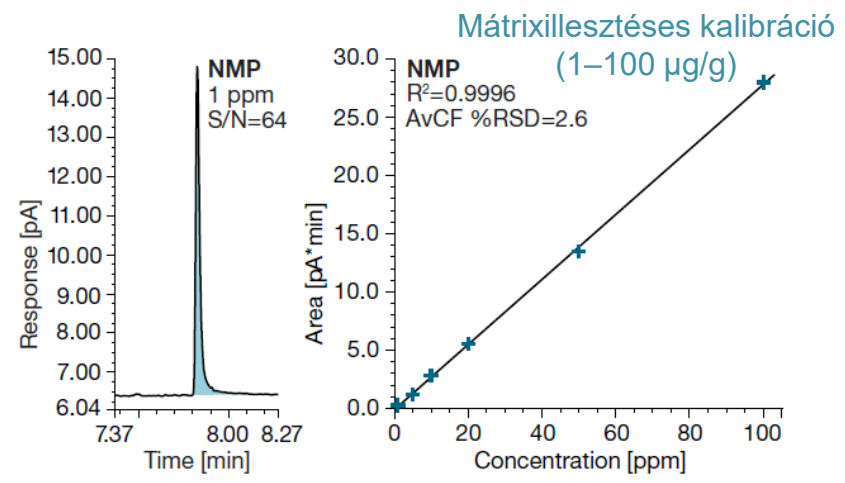


- Egyszerűbb**
- Kényelmesebb**
- Zöld analitikai kémiai megoldás**
- Nagyobb extrakciós hatékonyságú**
- Gyors**
- Pontos, megbízható**
- Automatizált**
- Reprodukálható**
- Keresztszennyezés minimalizálása a mérések között**

Table 1. GC-FID and HS autosampler experimental parameters

TRACE 1610 GC parameters	
Inlet module and mode	SSL, split
Split ratio	20:1
Septum purge mode, flow (mL/min)	Constant, 5
Carrier gas, carrier mode, flow (mL/min)	N ₂ , constant flow, 2.0
Oven temperature program	
Temperature 1 (°C)	50
Hold time (min)	2
Temperature 2 (°C)	200
Rate (°C/min)	15
Hold time (min)	5
FID	
Temperature (°C)	250
Air flow (mL/min)	350
H ₂ flow (mL/min)	35
N ₂ flow (mL/min)	40
Acquisition rate (Hz)	10

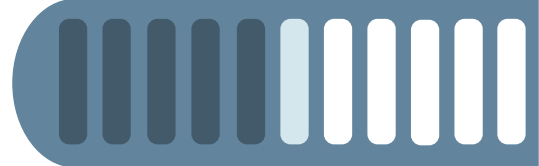
TriPlus 500 HS parameters	
Incubation temperature (°C)	180
Incubation time (min)	20
Vial shaking	Medium
Vial pressurization mode	Pressure
Vial pressure (kPa) (auxiliary gas nitrogen)	100
Vial pressure equilibration time (min)	0.5
Loop size (mL)	1
Loop/sample path temperature (°C)	200
Loop filling pressure (kPa)	62
Loop equilibration time (min)	0.5
Needle purge flow level	2
Injection mode	Standard
Injection time (min)	0.5



TraceGOLD TG-WaxMS kolonna (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm)



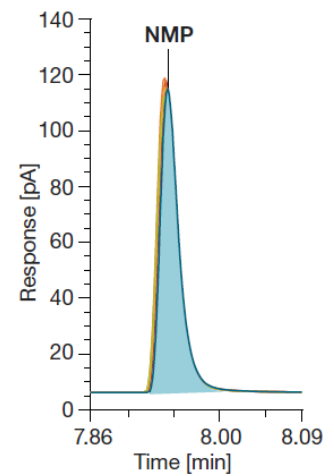
Oldószermaradék-meghatározás lítiumion akkumulátorok elektródjaiban HS-GC-FID rendszerrel



- Egyszerűbb**
- Kényelmesebb**
- Zöld analitikai kémiai megoldás**
- Nagyobb extrakciós hatékonyságú**
- Gyors**
- Pontos, megbízható**
- Automatizált**
- Reprodukálható**
- Keresztszennyezés minimalizálása a mérések között**

Table 3. Calculated amounts ($\mu\text{g/g}$) and recoveries (%) for $n=6$ samples spiked at low (1 $\mu\text{g/g}$), medium (10 $\mu\text{g/g}$) and high (100 $\mu\text{g/g}$) concentrations

Injection number	Theoretical amount ($\mu\text{g/g}$)	Calculated amount ($\mu\text{g/g}$)	Calculated recovery (%)
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



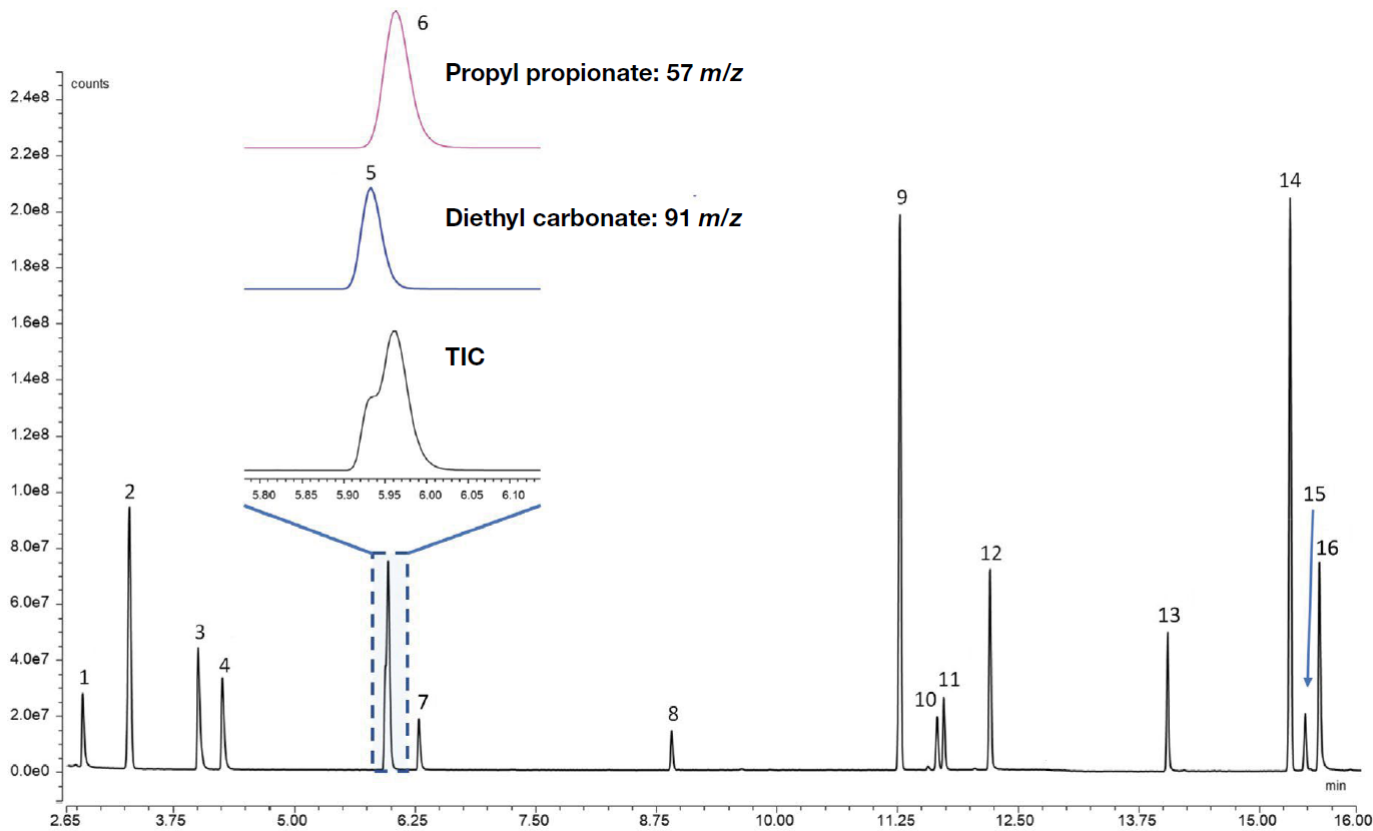
Injection number	Absolute peak area [$\text{pA}\cdot\text{min}$]
1	2.615
2	2.633
3	2.592
4	2.576
5	2.622
6	2.567
Std deviation	0.03
Average	2.60
%RSD	1.02

Figure 5. Overlaid chromatograms for $n=6$ injections of samples spiked with NMP at 10 $\mu\text{g/g}$ (left) as well as absolute peak area and calculated %RSDs (right)



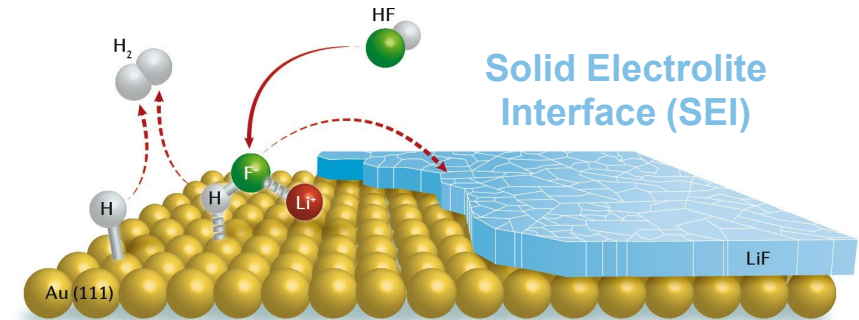
Az elektrolit elemzése GC-MS módszerrel

Probléma: a LiPF_6 termodinamikailag instabil az akkumulátor üzemi hőmérsékletén ($>60\text{ }^\circ\text{C}$), amit a szerves karbonátok tovább növelnek \rightarrow **elektrolitadalékok adagolása szükséges**



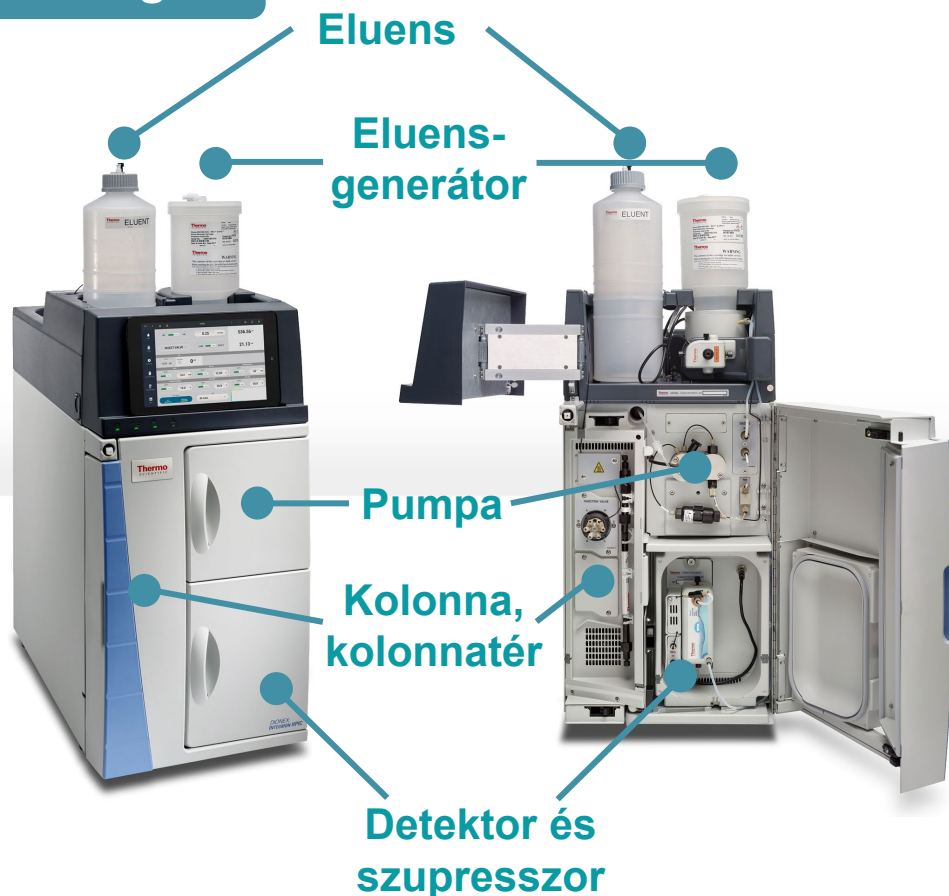
Compound	Electrolyte component	Retention time (min)	SIM ions (m/z) ^a
1. Dimethyl carbonate	Solvent	2.80	45, 51, 90
2. Fluorobenzene	Co-solvent	3.29	96, 70, 95
3. Ethyl propionate	Additive/co-solvent	4.00	57, 102, 74
4. Ethyl methyl carbonate	Solvent	4.26	77, 45, 59
5. Diethyl carbonate	Solvent	5.94	91, 45, 63
6. Propyl propionate	Additive/co-solvent	5.97	57, 87, 75
7. Vinylene carbonate	Additive	6.28	86, 44, 58
8. Flouroethylene carbonate	Additive	8.92	62, 44, 106
9. 1,1-dimethylpropylbenzene	Additive	11.29	119, 91, 148
10. Ethyl carbonate	Solvent	11.67	88, 102, 43
11. Propyl carbonate	Solvent	11.75	57, 43, 87
12. Succoinitrile	Additive	12.22	53, 79, 80
13. 2,5 Dioxahexnediic acid dimethyl ester	Degradation product	14.04	59, 91, 102
14. Phenylcyclohexane	Additive	15.28	160, 104, 117
15. 1,3-propanesultone	Additive	15.43	58, 57, 122
16. Adiponitrile	Additive/co-solvent	15.58	68, 54, 55

^aBold text represents the quantification ion

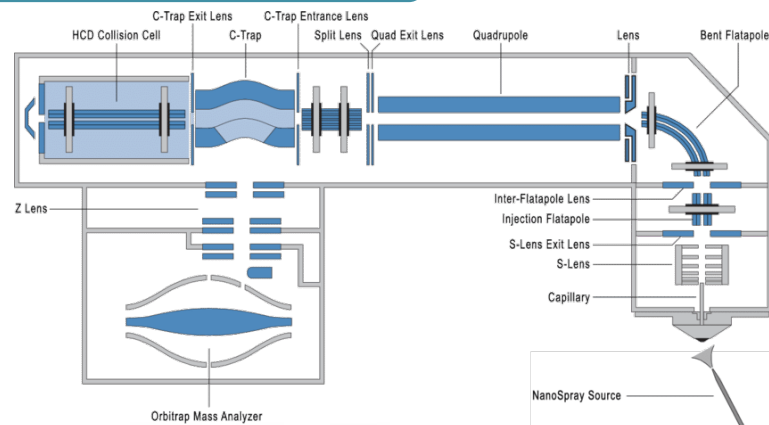


Az elektrolitban található foszfortartalmú bomlástermékek azonosítása IC-HR-MS technikával

Ionkromatográf



Q-Orbitrap MS

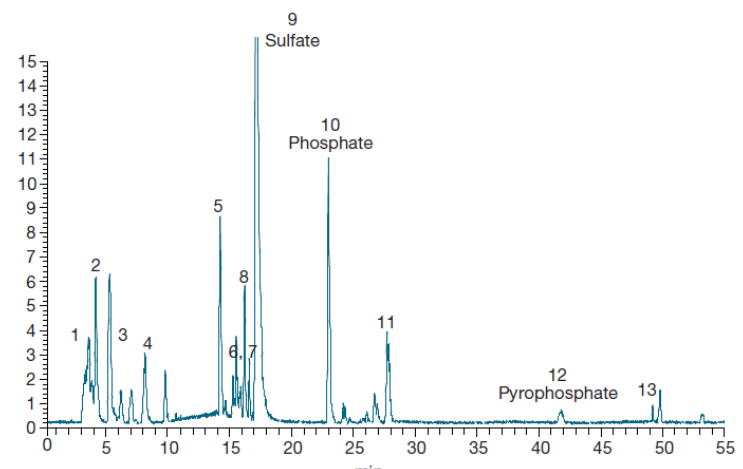


Az elektrolitban található foszfortartalmú bomlástermékek azonosítása IC-HR-MS technikával



IC elválasztás a töltés alapján

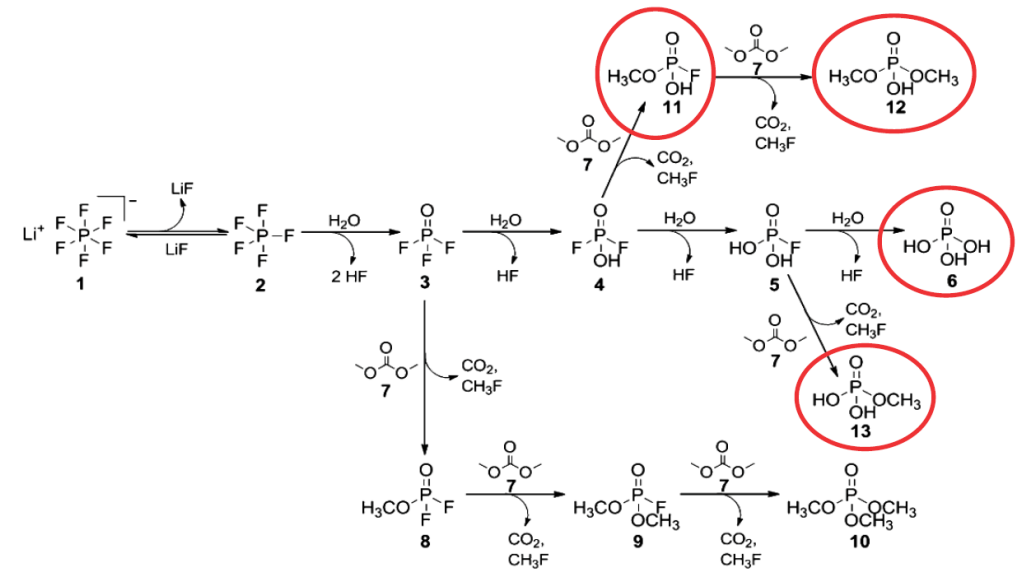
Column	Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG11/AS11 (2 mm)
Eluent	1 mM KOH from 0 to 5 minutes, 1–30 mM KOH from 5 to 25 minutes, 30–65 mM KOH from 25.1–45 minutes
Eluent source	Thermo Scientific™ Dionex™ EGC 500 KOH Cartridge
Flow rate	0.25 mL/min
Injection volume	2.5 µL
Temperature	30 °C
Detection	Suppressed conductivity, Thermo Scientific™ Dionex™ AERS™ 500 (2 mm) Suppressor
Post column solvent	90/10 acetonitrile/water, 0.25 mL/min



Valency in the IC separation: Monovalent, Divalent, Trivalent, Higher

Figure 3. Full scan chromatogram of anode (45% capacity loss) wash sample

Q-Orbitrap MS azonosítás



Species no. from Figure 2	Retention time (min)	Ion exchange valency	Exact mass (m/z)	ID
12	3.42	-1	125.0009	Dimethylphosphate C ₂ H ₆ O ₄ P
11	6.21	-1	112.9810	Monofluorophosphate, methyl ester CH ₃ O ₃ FP
13	14.43	-2	110.9853	Methylhydrogenphosphate CH ₄ O ₄ P
6	23.03	-3	96.9696	Phosphate



Az elektrolitban található foszfortartalmú bomlástermékek azonosítása IC-HR-MS technikával



Table 1. Unit mass vs. high resolution accurate mass (HRAM)

m/z (-) Unit mass	m/z (-) HRAM	Formula (-)	Ionic species
97.0	96.9601	SO ₄	Sulfate
97.0	96.9696	H ₂ PO ₄	Phosphate
139.0	139.0166	C ₃ H ₈ O ₄ P	Phosphate ester
139.0	139.0071	C ₃ H ₇ O ₄ S	Sulfonate

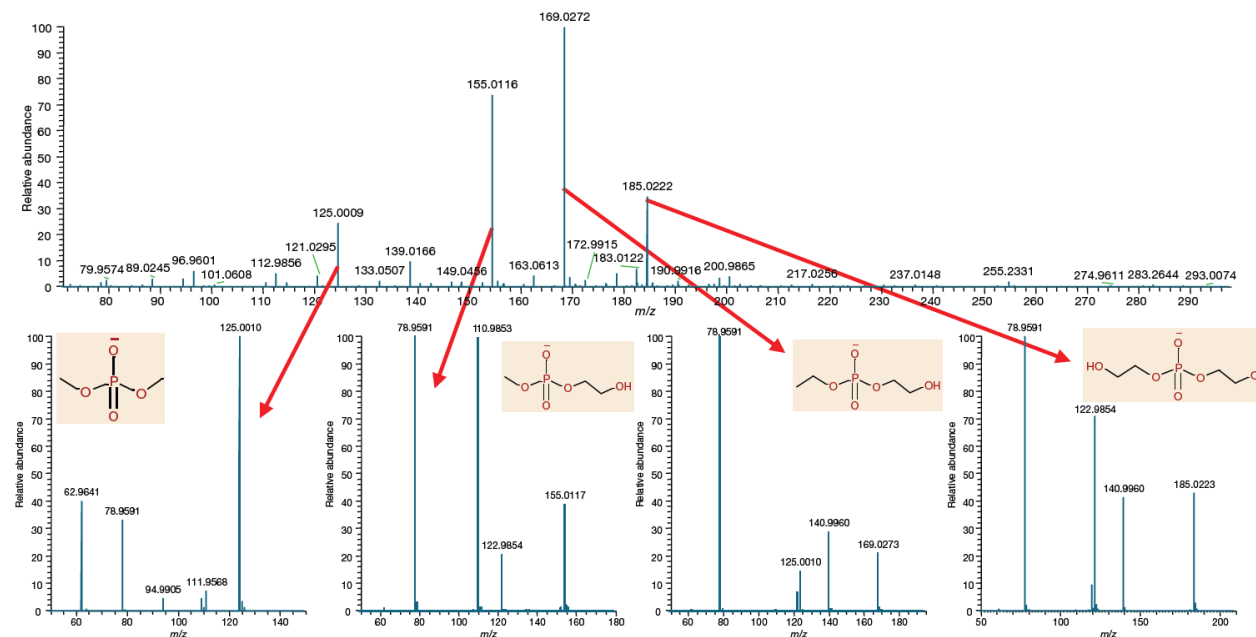
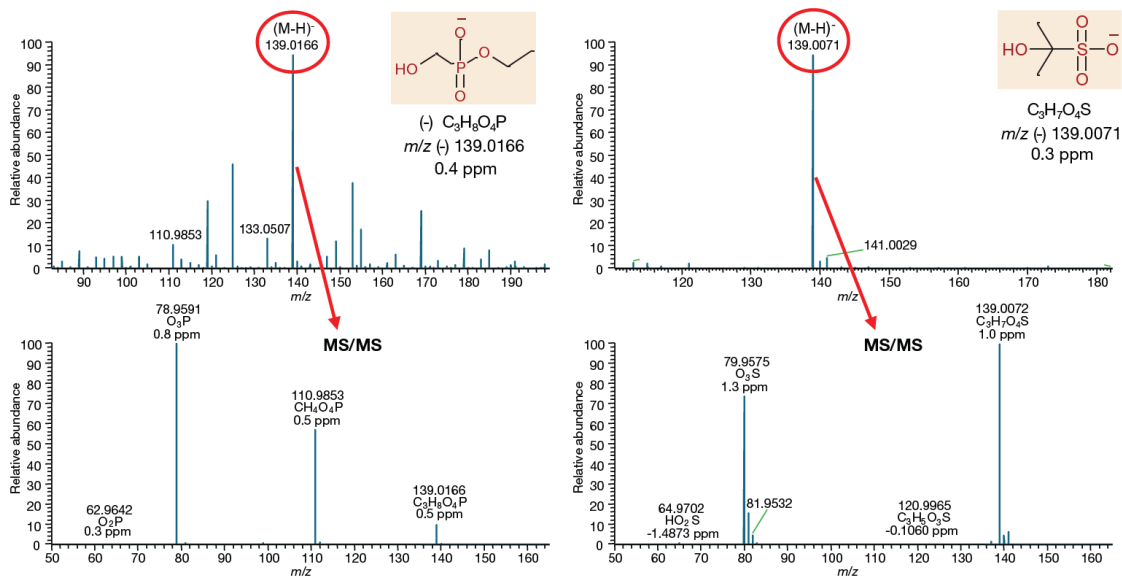
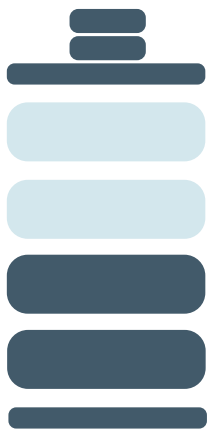


Figure 2. HRAM MS/MS fragments ensure confident structure



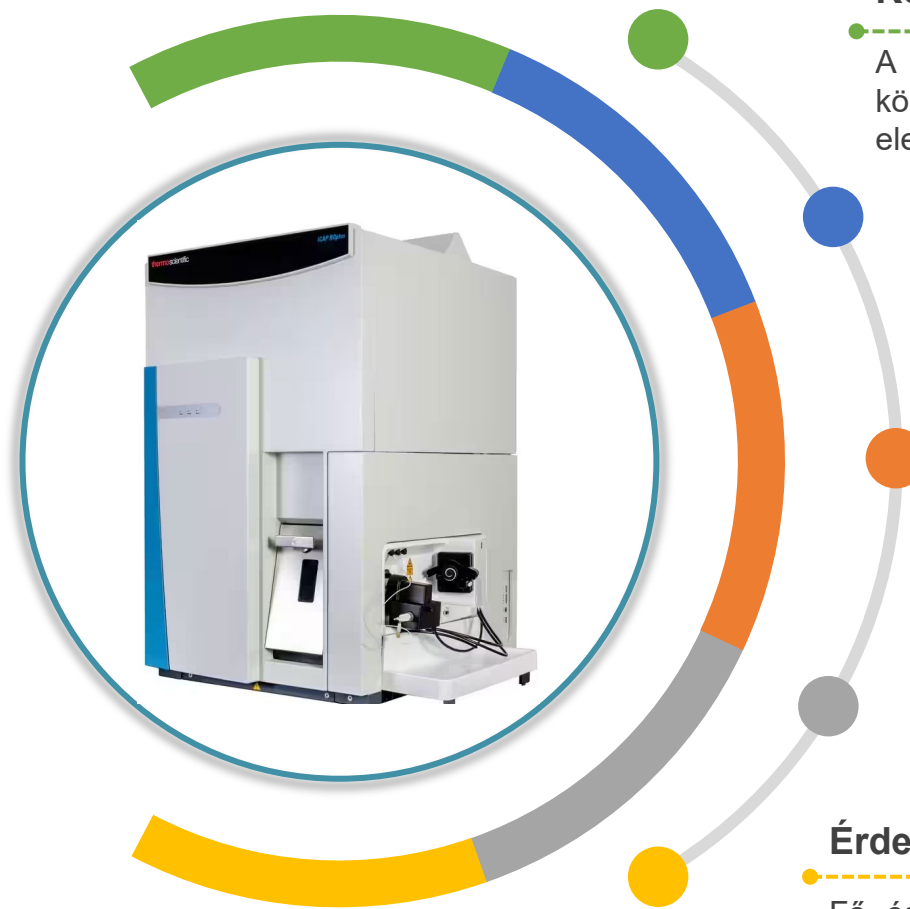


Az elemanalitika szerepe a lítiumion akkumulátorok gyártása során



											B	C	N	O	F	Ne									
											Al	Si	P	S	Cl	Ar									
											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
											In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
										*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
										**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
										*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
										**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

A korszerű és modern ICP-OES és ICP-MS technikák szerepe a lítiumion akkumulátorok értékláncában



Környezetanalitika

A lítiumion akkumulátorgyár szennyvizének minősítése. A környező talajok, felszíni és felszín alatti vizek toxikus elemtartalmának meghatározása.

A LiPF₆ elektrolitoldat szerves szennyezőinek vizsgálata

Kihívások: szerves oldószeres közeg, magas C-tartalom és sókoncentráció, HF jelenléte

Megoldások: PTFE ködkampra, MiraMist porlasztó, Al-alapú injektor, kerámia plazmaégő

A LFP katód nyomelem-összetételének vizsgálata

Perklórsavas feltárást követő ICP-OES vagy ICP-MS vizsgálat.

Az anód nyomelem-összetételének vizsgálata

Perklórsavas feltárást követő ICP-OES vagy ICP-MS vizsgálat.

Érdeemes-e kivonni egy adott ásványból vagy sóoldatból a lítiumot?

Fő- és nyomelemek együttes/szimultán meghatározása. Diagnosztikus elemek és elemarányok meghatározása: Ca, Na, K; K/Al; Ti; Mn; Fe; Cr



A belső levegőminőség vizsgálata



Teljesen automatizált FTIR-alapú gázelemző rendszer



MAX-iR analízátor: deuterált triglicin-szulfát detektor (DTGS)

a teljes MIR-spektrum felvétele, szinte bármilyen szerves vagy szervetlen vegyület mennyiségi meghatározása, beleértve a klórozott és fluorozott vegyületeket is 10 ppb-ig. Etilén-oxid monitorozását <10 ppb is.



MAX-iAQ: StarBoost™ technológia – Peltier-hűtős Hg-Cd-T (MCT) detektor
a MAX-iR-nél sokkal kisebb (<1 ppb) kimutatási határok



Minimális karbantartási igény



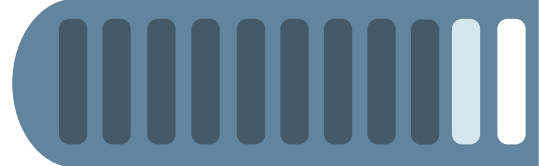
Folyamatos üzem (24/7/365)



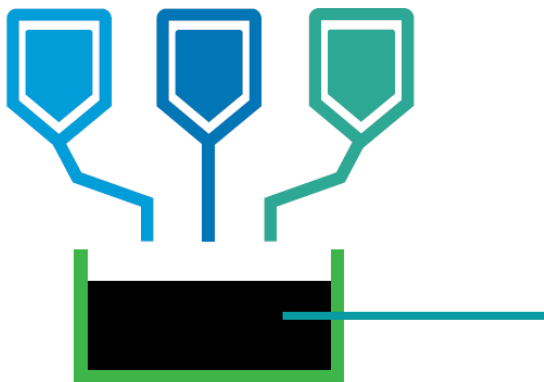
Valós idejű elemzés több száz vegyületre automatizált mintavétellel



Reológiai vizsgálatok a lítiumion akkumulátorok gyártása során



Anód és katód gyártása
(az alapanyagok összekeverése)



REOLÓGIA:

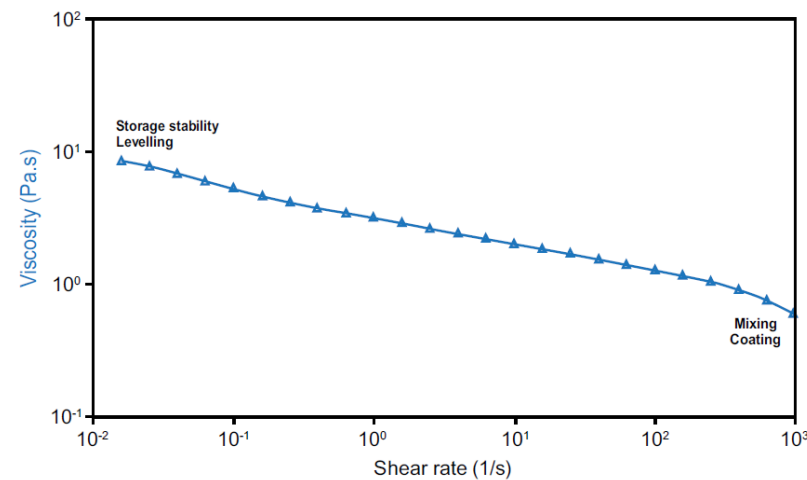
anyagok áramlása és alakváltozása külső erő vagy feszültség hatására

Az előállított zagy egy komplex, *nem-newtoni* folyadék, aminek a viszkozitását kell meghatározni.

REOMÉTEREK:



Eredmény: az előállított zagy viszkozitása különböző nyírsebességek mellett



Termoanalitikai vizsgálatok a lítiumion akkumulátorok gyártása során



Termogravimetriás elemzés (TGA)



Dinamikus mechanikai analízis (DMA)



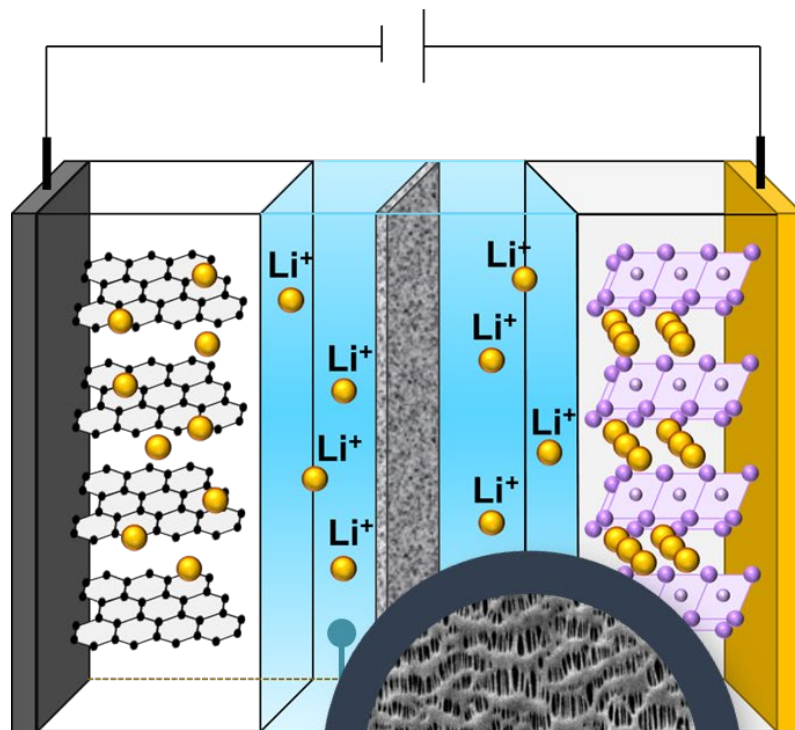
Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)



Termomechanikai analízis (TMA)

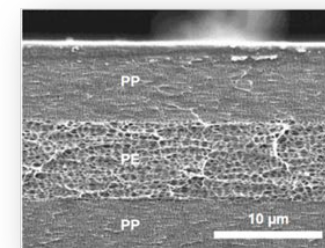
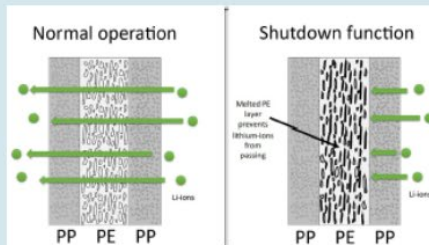


A pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) szerepe a lítiumion akkumulátorok értékláncában



SZEPARÁTOR

- ultravékony, porózus ionvezető membrán a pozitív és negatív elektródok szeparációjára
- a lítiumion akkumulátorok lelke
- 3 generáció:
 - 1.: PE/PP
 - 2.: PE/PP + kerámia
 - 3.: intelligens anyagok
- **elsődleges mérnöki gát:**



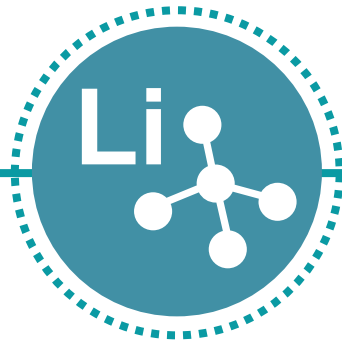
K+F+I



- Anyagi összetétel- és tisztaságvizsgálat
- Feltáró analitikai és anyagtudományi vizsgálatok

- EA
- GC/GC-MS
- IC/IC-MS
- LC/LC-MS
- SEM
- ICP-OES
- ICP-MS
- HR-ICP-MS
- GD-MS
- Termoanal.

Nyers- és alapanyagok



- Alapanyagok minőségi ellenőrzése
- Ásványok, ércek, lítiumtartalmú oldatok elemzése, szennyezés-profil vizsgálata
- Megerősítő vizsgálatok

- EA
- IC/IC-MS
- Termoanalitika
- ICP-OES
- ICP-MS
- Reológiai vizsgálatok

Az akkumulátor komponensei



- Folyamatok nyomon követése
- *In-line* inspekción
- Hibafeltáró elemzés
- Összetétel-vizsgálatok
- Szerves és szervetlen szennyezőanyagok kvali- és kvantifikálása
- Degradációs vizsgálatok
- Rutin QA/QC

- GC/GC-MS
- IC/IC-MS
- SEM
- ICP-OES
- ICP-MS
- Termoanalitika

Az akkumulátor tesztelése



- Az akkumulátor főbb alkotóinak képkalkító és termoanalitikai vizsgálata
- Degradációs termékek vizsgálata:
 - Katód
 - Elektrolit
 - Szeparátor

- ICP-OES
- ICP-MS
- SEM
- Termoanalitika
- GC/GC-MS
- IC/IC-MS
- LC/LC-MS

Az akkumulátor újrahasznosítása



- Inspekción
- Tisztaságvizsgálatok
- Egyéb vizsgálatok

- ICP-OES
- ICP-MS
- SEM
- Termoanalitika
- GC/GC-MS
- IC/IC-MS
- LC/LC-MS





**Környezetbarát és
fenntartható lítiumion
akkumulátorgyártás, így
e-mobilitás sincs modern
és korszerű műszeres
analitika nélkül.**

**De a UNICAM szakértői
megtalálják az Önök
analitikai feladataihoz
leginkább megfelelő
megoldást!**

**Köszönöm a megtisztelő
figyelmet!**



**Környezetbarát és
fenntartható lítiumion
akkumulátorgyártás, így
e-mobilitás sincs modern
és korszerű műszeres
analitika nélkül.**

**De a UNICAM szakértői
megtalálják az Önök
analitikai feladataihoz
leginkább megfelelő
megoldást!**

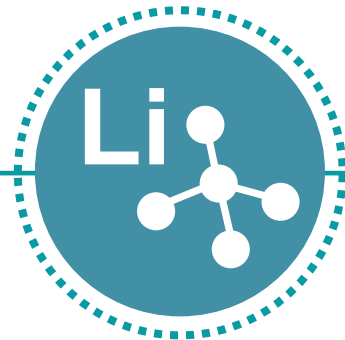
K+F+I



- Anyagi összetétel- és tisztaságvizsgálat
- Feltáró analitikai és anyagtudományi vizsgálatok

- EA
- GC/GC-MS
- IC/IC-MS
- LC/LC-MS
- SEM
- ICP-OES
- ICP-MS
- HR-ICP-MS
- GD-MS
- Termoanal.

Nyers- és alapanyagok



- Alapanyagok minőségi ellenőrzése
- Ásványok, ércek, lítiumtartalmú oldatok elemzése, szennyezés-profil vizsgálata
- Megerősítő vizsgálatok

- EA
- IC/IC-MS
- Termoanalitika
- ICP-OES
- ICP-MS
- Reológiai vizsgálatok

Az akkumulátor komponensei



- Folyamatok nyomon követése
- *In-line* inspekción
- Hibafeltáró elemzés
- Összetétel-vizsgálatok
- Szerves és szervetlen szennyezőanyagok kvali- és kvantifikálása
- Degradációs vizsgálatok
- Rutin QA/QC

- GC/GC-MS
- IC/IC-MS
- SEM
- ICP-OES
- ICP-MS
- Termoanalitika

Az akkumulátor tesztelése



- Az akkumulátor főbb alkotóinak képkalkító és termoanalitikai vizsgálata
- Degradációs termékek vizsgálata:
 - Katód
 - Elektrolit
 - Szeparátor

- ICP-OES
- ICP-MS
- SEM
- Termoanalitika
- GC/GC-MS
- IC/IC-MS
- LC/LC-MS

Az akkumulátor újrahasznosítása



- Inspekción
- Tisztaságvizsgálatok
- Egyéb vizsgálatok

- ICP-OES
- ICP-MS
- SEM
- Termoanalitika
- GC/GC-MS
- IC/IC-MS
- LC/LC-MS

