

Nincs biztonságos és versenyképes lítiumion-akkumulátorgyártás korszerű analitikai és képalkotó módszerek nélkül

Safe and competitive lithium-ion battery production cannot exist without modern analytical and imaging techniques

Kirchkeszner Csaba

UNICAM Magyarország Kft., okleveles vegyész mérnök, kereskedelmi képviselő, kirchkeszner@unicam.hu

Kulcsszavak

lítiumion akkumulátor, kromatográfia, tömegspektrometria, termikus elemzés, pásztázó elektronmikroszkópia

Keywords

lithium-ion battery, chromatography, mass spectrometry, thermal analysis, scanning electron microscopy

Absztrakt

A folyamatosan növekvő villamosenergia-igények kielégítésében, a megújuló energiaforrások villamos rendszerbe történő integrációjában és az e-mobilitásban kulcsfontosságú szerepet töltenek be az akkumulátorok mint tárolókapacitások. Azonban ahhoz, hogy ezek – főleg ma az e-mobilitás szempontjából meghatározó lítiumion-akkumulátorok – beváltsák a hozzájuk fűzött nagy reményeket, komoly K+F+I tevékenységre, megfelelő környezetvédelmi háttérre és kiválóan optimalizált gyártástechnológiára van szükség. Cikkünkben azt vizsgáljuk meg, hogy vajon mindez elegendő-e a fenntartható és biztonságos lítiumion-akkumulátorgyártáshoz.

Abstract

Batteries, as energy storage devices, play a crucial role in addressing the ever-growing demand for electricity, integrating renewable energy sources into the power grid, and driving the advancement of e-mobility. However, to fully realize the transformative potential of these batteries, particularly lithium-ion batteries, which are pivotal for e-mobility, a concerted effort in research, development, innovation (R&D&I), a robust environmental protection framework, and highly optimized production technologies are indispensable. In this article, we investigate whether all this is sufficient for sustainable and safe lithium-ion battery production.

1. Bevezetés

Napjainkban a lítiumion-akkumulátorgyártás egyre meghatározóbbá válik, ahogy a klímavédelmi célok elérésében egyre nagyobb szerepet kap az e-mobilitás. Az elektromos járművek egy jelentős része ugyanis lítiumion-akkumulátorokat használ, mert ezek más akkumulátorokkal összehasonlítva nagyobb energiasűrűséggel rendelkeznek, több töltés-kisülés ciklus valósítható meg velük, továbbá kisebb memóriaeffektus jellemző rájuk. Ugyanakkor számos olyan kedvezőtlen sajátságuk van (pl. a túlmelegedés, robbanásveszély, gyúlékonyság), amelyek a gyártási technológiák továbbfejlesztését, optimalizálását követelik meg.

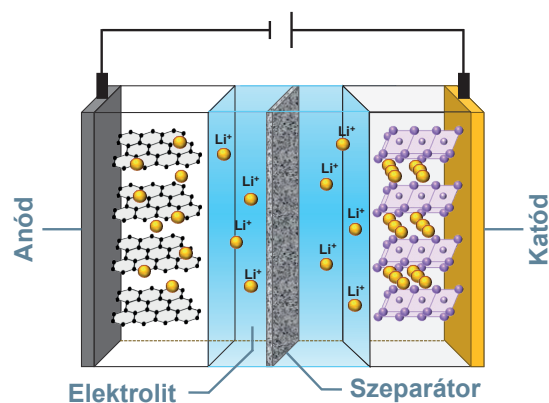
A lítiumion-akkumulátorok értékláncát mutatja be az 1. ábra az akkumulátorgyártáshoz szükséges nyersanyagok kitermelésén, feldolgozásán át a cella gyártásán és összeszerelésén túl az alkalmazásig, majd az újrahasznosításig. Az értékláncot áttekintve felmerül a kérdés, hogy hogyan, milyen analitikai és képalkotó eljárások sokaságával igazolható és biztosítható a gyártott akkumulátorok magas szintű minősége és biztonsága.

2. A lítiumion-akkumulátorok felépítése

A lítiumion-akkumulátorok több elektrokémiai cellából épülnek fel. Ezen cellákban oxidációs és redukciós részfolyamatok zajlanak le térben elválasztva, s a lejátszódó kémiai folyamatok hatására elektromos áram termelődik [1]. Az elektrokémiai celláknak alapvetően négy építőkövét különböztetjük meg, melyek az anód, a katód, a két elektródot fizikailag elválasztó szeparátor és az elektrolit (2. ábra). A lítiumion-akkumulátorokban leggyakrabban grafit alapú anódot használnak, ugyanis a grafit nagy mennyiségű lítium tárolására alkalmas, a lítiumfelvételi és -leadási folyamata reverzibilisnek tekinthető, nagy az ionos és az elektromos vezetőképessége, továbbá nagy a fajlagos kapacitása [2]. Katódként főleg lítium-vas-foszfátot (LFP) alkalmaznak, de vannak más aktív katódanyagok is, mint például a lítium-nikkel-mangán-kobalt (NMC) ötvözet. Az anód és a katód az elektrolitba merülnek, mely lítiumsókat (pl. LiPF₆, LiBF₄), szerves oldószereket (jellemzően alkil-karbonátokat) és különböző adalékanyagokat tartalmaz. Utóbbiak között megtalálhatók különböző égésgátlók, a szerves oldószerek bomlását



1. ábra: A lítiumion-akkumulátorgyártás értéklánca



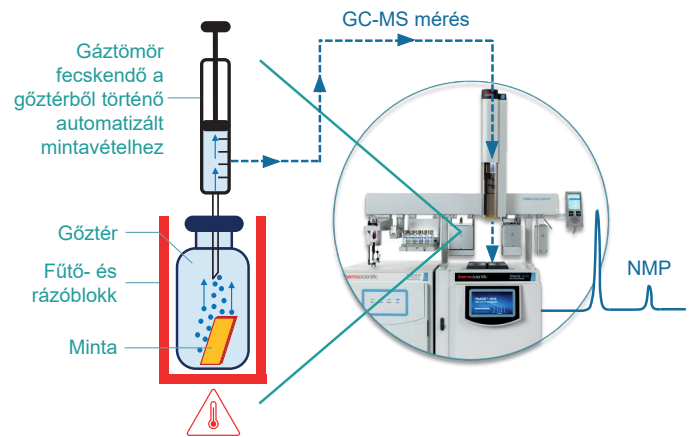
2. ábra: A lítiumion-akkumulátor felépítése

megakadályozó kémiai ágensek, anód- és katódvédők, termikus stabilitásnövelők, valamint korrózió- és túltöltés ellen védő adalékanyagok [2]. Mindezek alapján egyértelműen kijelenthető, hogy az e-mobilitásban kulcsszerepet betöltő lítiumion-akkumulátorok a belső égésű motorral hajtott járművek ólomakkumulátoraihoz képest sokkal komplexebbek. Mindez előrevetíti azt is, hogy a lítiumion-akkumulátorok gyártástechnológiája jóval bonyolultabb. Így az alapanyagok, a gyártásközi termékek és a késztermékek minőségellenőrzésére nagy hangsúlyt kell fektetni annak érdekében, hogy a hibás termékek gyártását elkerüljük, lecsökkentve ezzel a súlyos – akár emberéleteket követelő és jelentős környezeti károkat okozó – balesetek (pl. elektromos autó kigyulladás) előfordulását.

3. A katódban és az elektrolitban található illékony és közepesen illékony vegyületek elemzése

A katód gyártása során az aktív anyagot (pl. LFP) összekeverik az elektromos vezetést biztosító szénporral, különböző szerves kötőanyagokkal, majd ezekből szuszpenziót készítenek N-metil-2-pirrolidon (NMP) oldószer felhasználásával [2]. Az ekkor kapott zagyot állandó, egyenletes sebességgel mozgó speciális szalagra terítik úgy, hogy nagyon vékony (μm) összefüggő, homogén filmréteg alakuljon ki. Ezután történik a szárítás, a kalanderezés (olyan alakítási művelet, melynek során forgó hengerpár között alakítják az anyagot egyenletes vastagságúvá), majd a megfelelő alakzatú katód vágása és egy ismételt szárítási folyamat. A szárítás jelentősége abban áll, hogy az NMP-t gyakorlatilag maradéktalanul el kell távolítani a katódból, mert ez jelentősen csökkenti az akkumulátor teljesítményét, és lerövidíti annak élettartamát [2]. Így a szárítást követően nélkülözhetetlen és kulcsfontosságú feladat az oldószermaradék-meghatározás. Ezt jelenleg úgy végzik, hogy a katódból származó mintát megfelelő szerves oldószerben, ultrahanggal támogatott körülmények között extrahálják. Az extraktumot gázkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometriás (GC-MS) elemzésnek vetik alá. Az ultrahanggal segített oldószeres extrakció időigényes folyamat, vagyis mire a mérési eredményt megkapjuk, addigra már akár több hibás sarzs is lejöhethet a gyártósorról. Emellett további hátránya, hogy igen nagy az oldószere-felhasználása, ami miatt nem tekinthető környezetbarát eljárásnak, továbbá abban sem lehetünk biztosak, hogy az alkalmazott extrakciós eljárás kimerítő volt. Az ultrahanggal segített extrakció helyett célszerű használni a GC-MS-hez online kapcsolható gőztéranalitikai megoldásokat, melyek teljesen automatizáltak, az előbbieken említett minta-előkészítési technikánál nagyobb extrakciós hatékonysággal rendelkeznek. A gőztéranalitikai megoldások további előnye, hogy a szerves oldószereigényük gyakorlatilag elhanyagolható, tehát zöld analitikai kémiai megoldásnak tekinthetők [3, 4].

A GC-MS vizsgálatoknak nagy szerepe van az elektrolitoldat összetételének vizsgálatában is [5]. Ahogy korábban említettük a lítiumion-akkumulátorokban alkalmazott elektrolitok oldószerei különböző szerves karbonátok (pl. dimetil-karbonát, etil-metil-karbonát). Az elektrolitban

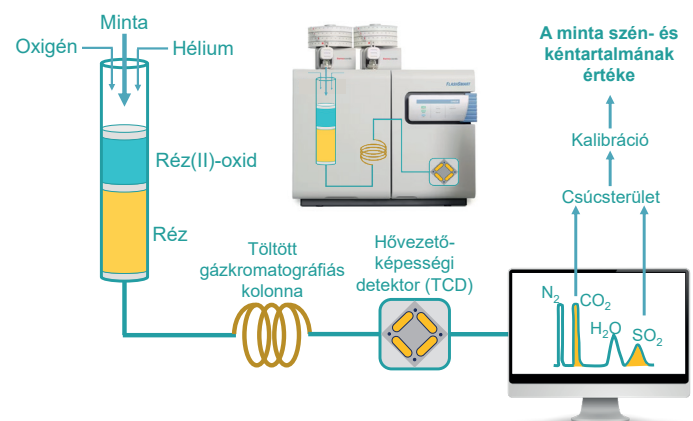


3. ábra: A katódban az NMP oldószer maradékának meghatározása gőztéranalízissel kapcsolt GC-MS technikával

megtalálható lítiumsók (pl. LiPF_6) instabilak az akkumulátor üzemi hőmérsékletén, amit a szerves karbonátok tovább növelnek. Ezért szükség van különböző stabilizátorok és egyéb adalékanyagok elektrolitoldatba történő bekeverésére. Ezek minősítésében is nagy szerepe van a modern GC-MS technikáknak [5].

4. Az elemzés szerepe a lítiumion-akkumulátor értékláncban

Az elektrolit gyártása során a szerves kémiai analízis mellett nagy hangsúlyt kell fektetni az ún. elemanalízisre. A modern elemanalitikai vizsgálatokban ma elterjedten használják az induktív csatolású plazma optikai emissziós (ICP-OES) és a kisebb kimutatási határok elérésére, valamint különböző (pl. spektrális) interferenciák kiküszöbölésére az induktív csatolású plazma tömegspektrometriás eljárásokat (ICP-MS). A LiPF_6 -tartalmú elektrolitoldat elemanalitikai vizsgálata még e modern analitikai eljárásokkal is kihívást jelent, hiszen ez az elektrolit magas szén-, só- és szerves oldószertartalmú, továbbá tartalmaz(hat) az üvegeszközöket is feloldó hidrogén-fluoridot. Így az ilyen minták esetén az ICP készülékekhez speciális ködkamrák (PTFE), nagy sótűrésű porlasztók, valamint a hidrogén-fluoridos és szerves oldószeres mátrixnak ellenálló alumíniumalapú injektorok és kerámia plazmaégők



4. ábra: A Thermo Scientific FlashSmart szerves elemanalizátor felépítése és működése

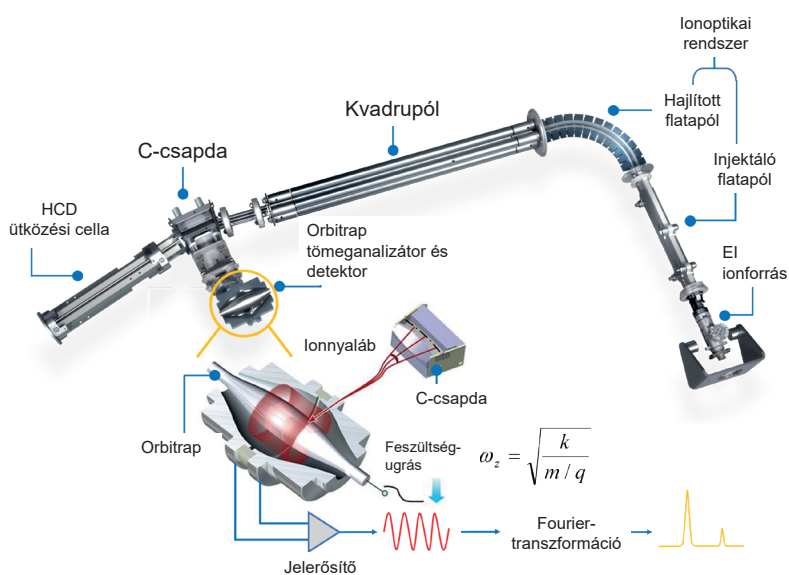
szükségesek ahhoz, hogy nagy precizitású és pontosságú, illetve reprodukálható mérési adatokat kapjunk az elektrolitoldat elemösszetételét tekintve.

Az elektrolit elemösszetételének meghatározása mellett szükséges az anód és a katód elemösszetételének vizsgálata is. Mivel az anód alapvetően grafit, ezért ebben az esetben a szén- és kéntartalom vizsgálata a leghangsúlyosabb. Az anód kéntartalmára igen alacsony határértékeket írnak elő az egyes lítiumion-akkumulátorgyártók, aminek oka, hogy a kéntartalom jelentősen csökkenti az akkumulátor élettartamát, és nemkívánt reakciók lejátszódását indukálhatja a cellában. Az anód szén- és kéntartalmának pontos, jól reprodukálható, precíz és szelektív meghatározására szerves elemanalizátorok szolgálnak (4. ábra). Ezek tartalmaznak egy magas hőmérsékletre fűthető kemencét, melynek középső hossztengelemben található egy kvarc csőreaktor. A mintát a csőreaktorban magas hőmérsékleten, oxigén és katalizátor jelenlétében elégetjük. Az égés során képződő (N₂, NO_x, CO₂, SO₂, SO₃ stb.) gázokat réztölteten átvezetjük, ahol az NO_x vegyületek (NO, NO₂) N₂-né alakulnak, az SO₃ pedig SO₂-dá redukálódik. A redukciós oszlopról érkező gázelegy komponenseit töltetes kolonnán elválasztjuk, majd az elválasztott komponenseket hővezetőképességi detektorral (TCD) detektáljuk. A lítiumion-akkumulátorok anódjának gyártása során szükséges az alapanyag kéntartalmának nyomnyi mennyiségben történő meghatározása, ezért ekkor a TCD helyett lángfotometriás detektort célszerű használni. Így már 1-2 mg mintából, ppm koncentrációsinten jelenlévő kénszennyezést is pontosan és reprodukálhatóan mérhetünk.

5. A lítiumion-akkumulátorokban képződő degradációs termékek analízise

A lítiumion-akkumulátorok tömeges elterjedése és a gyártástechnológiák fejlesztéséhez további kutatások szükségesek, melyekhez meg kell értenünk, és meg kell ismernünk, hogy milyen folyamatok zajlanak le egészen pontosan a lítiumion-akkumulátorok elektrolitoldataiban. Erre leginkább úgy van lehetőségünk, ha a használt akkumulátorok elektrolitoldataiban – a cella működése során képződő – található degradációs vagy bomlástermékeket meghatározzuk.

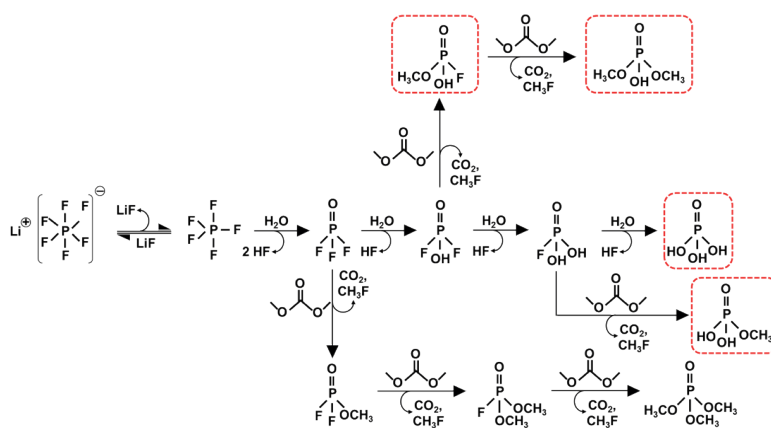
Az illékony és közepesen illékony degradációs termékek elemzésére GC-vel kapcsolt nagyfelbontású tömegspektrometriás módszerek, míg az ionos vegyületek elemzésére ionkromatográfiával kapcsolt nagyfelbontású tömegspektrometriás módszerek használatosak. A nagyfelbontású tömegspektrometria nagy segítséget nyújt abban, hogy a gáz- vagy ionkromatográfiás oszlopon elválasztott „ismeretlen” vegyületeket azonosítsuk. Ilyen nagyfelbontású tömegspektrométer a Thermo Scientific által forgalmazott Q-Orbitrap (5. ábra), melyben az ionokat azok rezonancia frekvenciái



5. ábra: A Q-Orbitrap nagyfelbontású tömegspektrométer felépítése [6]

közötti különbségek alapján választjuk el.

Az Orbitrap a piacon elérhető nagyfelbontású tömegspektrométerek közül is a legnagyobb felbontással és kiváló tömegpontossággal rendelkezik. Így az ionizált vegyület pontos tömege meghatározható vele, amiből pedig megadható a pontos elemi összetétel. További igen hasznos – a szerkezetazonosítást – jelentősen elősegítő funkció, hogy a hibrid Orbitrap rendszerek rendelkeznek az ún. HCD ütközési cellával (higher-energy collisional dissociation). Ez lehetővé teszi az ionizált vegyületek fragmentációját, majd a képződő fragmensek pontos tömegének és elemi összetételének meghatározását. A különféle fragmentációs mintázatok alapján rekonstruálható a teljes molekulaszervezet. A nagyfelbontású tömegspektrometriás szerkezetazonosítás során a pontos tömeg mellett a megerősítést (konfirmációt) nagyban segíti az izotóposztétel és az izotópeloszlás is. A hibrid Orbitrap-ek segítségével meghatározták a LiPF₆ degradációs termékeit, melyek azonosítását követően sikerült feltérképezni a teljes bomlási mechanizmust (6. ábra). A kapott kémiai információk jelentősen hozzájárulnak olyan adalékanyagok



6. ábra: A lítiumion-akkumulátorok elektrolitjában található LiPF₆ degradációs termékei [7]

fejlesztéséhez, amelyek megakadályozzák az elektrolit összetevőinek degradációját, növelve ezzel az akkumulátor élettartamát, stabilitását és megbízhatóságát.

6. A lítiumion-akkumulátorcellák elemzése mikrokalo- riméterrel

Egyre nagyobb igény mutatkozik a lítiumion-akkumulátorcellák szétszerelés nélküli vizsgálatára. Ennek egyik lehetséges eszköze a mikrokalo-
rimetria. Az akkumulátorok töltését és kisütését hőeffektus kíséri, ha a hőmennyiség változását detektálni tudjuk az idő függvényében, akkor az így kapott eredményből számos fontos következtetés vonható le az akkumulátor állapotára vonatkozóan. Dahn és munkatársai $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ összetételű lítiumion-akkumulátort vizsgáltak mikrokalo-
riméterrel és a hozzákapcsolt potenciosztással [8]. Megállapították, hogy a teljes hőáram a következő tagokra bontható:

$$\frac{dQ}{dt} = T \cdot \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T - \tilde{S}_0 \right] N \frac{dx}{dt} + \frac{dQ_0}{dt} + \frac{dQ_1}{dt} - I\eta, \quad (1)$$

ahol $\frac{dQ_1}{dt}$ az interkaláción kívüli reakciókból eredő hőáram, $\frac{dQ_0}{dt}$ a cella hőárama egyensúlyban (zérus áramnál), az $I\eta$ tag pedig a cellapolarizációs folyamatokat jellemző tag, míg a kapcsos zárójelben szerepel az entrópiatag, továbbá az $N \frac{dx}{dt}$ az interkaláns mennyiségének időbeli változása [8]. A $\frac{dQ_1}{dt}$ és a $\frac{dQ_0}{dt}$ együttesen megadják az ún. parazitareakciók hőtermelését [8, 9].

Parazitareakciók közé soroljuk azon vissza nem fordítható reakciókat, melyek hozzájárulnak az akkumulátor teljesítményének romlásához [8, 9].

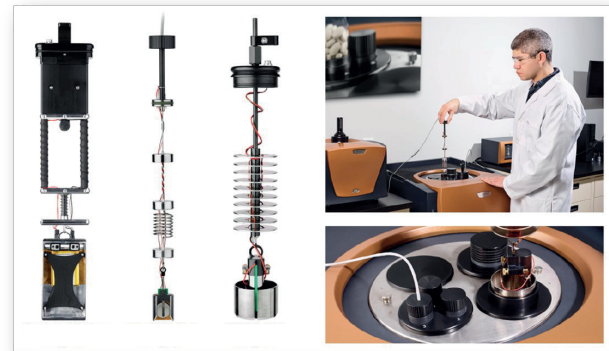
Az előbbieket alapján, ha a teljes töltési és kisülési ciklus során mérjük a cella hőteljesítményét, majd integráljuk az idő függvényében, akkor megkapjuk a töltési és a kisülési folyamatokhoz tartozó hőmennyiség értékeket [9]. A cella polarizációja során felszabaduló hőenergia meghatározható a feszültséggörbe hiszterézisének integrálásával, amit ha a töltési és a kisülési folyamatra is meghatározunk, majd kivonunk a teljes hőmennyiségből, akkor megkapjuk a parazitareakciókból származó hőmennyiséget:

$$Q_p = \left[\int_0^{t_d} \frac{dQ_d}{dt} dt + \int_0^{t_c} \frac{dQ_c}{dt} dt \right] - \left[\int_0^{t_c} I_c V_c dt - \int_0^{t_d} I_d V_d dt \right], \quad (2)$$

ahol az első kapcsos zárójelben lévő tag a kisütés (discharge) és a töltés (charge) során fellépő hőáramok, a második kapcsos zárójelben pedig a cellapolarizációra vonatkozó tagok szerepelnek a kisütéskor és a töltéskor. (A reverzibilis hőáram előjelet változtat az áram előjelének változtatásával, így ha a mért hőteljesítményt integráljuk a teljes cikluson keresztül, akkor az entrópiatag zérus lesz.) A parazitareakciók során termelődő hő és az aktív – interkalációra képes – lítiumionok koncentrációjának csökkenése között egyenes arányosság van [9].

A mikrokalo-
rimetriás vizsgálatokkal nemcsak a parazitareakciókról nyerhetünk információkat, hanem meghatározhatók a lítáció/delítáció során fellépő

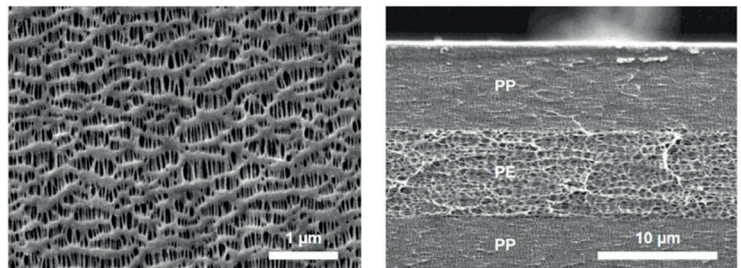
szerkezeti változások és fázisátalakulások is. Továbbá egy kiválóan alkalmas módszer arra, hogy az anód felületén kialakuló *solid electrolyte interphase*, másnéven ún. SEI-réteg kialakulását tanulmányozzuk. A SEI az első néhány töltési és kisütési ciklus során keletkezik, egyfajta passzíváló réteget képez az anód felületén, amely gátolja az elektrolit további bomlását, és biztosítja az akkumulátor hosszú élettartamát, többszöri töltését és kisütését [10]. Mindezek alapján látható, hogy létfontosságú a lítiumion-akkumulátorok „életében”, ugyanakkor igen kevés információval rendelkezünk a SEI-rétegekről. A mikrokalo-
rimetria abban is nagy segítséget nyújt, hogy vizsgáljuk a gyártott cellák önkisülési sebességét.



7. ábra: A TA Instruments TAM IV mikrokalo-
riméter különböző típusú lítiumion-akkumulátorcellák vizsgálatára [11]

7. A pásztázó elektronmikroszkópia szerepe a lítiumion-akkumulátor értékláncban

Jelen cikk 2. fejezetében említettük, hogy a lítiumion-akkumulátorok „lelke” az ún. szeparátorfólia, mely egy ultravékony, porózus szerkezetű membrán. Feladata a pozitív és negatív elektródok térbeli szeparációja a cellán belül. A szeparátor mikroszerkezetének felderítésében nagy jelentősége van a pásztázó elektronmikroszkópiának (SEM, 8. ábra). Ennek oka, hogy a szeparátor fólia lehetővé teszi a lítiumionok átjárását a két félcella között, ugyanakkor biztosítja az elektródok térbeli szeparációját is. A szeparátor sérülése – pl. a dendritesedés esetén – forrópontok és rövidzárlatok kialakulását okozhatja, ami miatt az akkumulátorok kigyulladhatnak. További hasznos szerepe van a SEM-nek a lítiumion-akkumulátorok újrahasznosítása során előállított ún. black mass osztályozásában, minősítésében. A black mass minősítése alapvetően úgy történik, hogy felveszünk a mintáról egy SEM felvételt, s az EDX



8. ábra: A PP-PE-PP réteges szeparátor fólia felületi (bal oldali ábra) és keresztmetszeti (jobb oldali ábra) SEM felvétele [12]



9. ábra: Az Image-based Data Collection and Automated Phase Analysis folyamata [13]

detektorral néhány ponton elemanalízist végzünk, majd ezekről a mintavételi pontokról kapott röntgenfluoreszcens spektrumok karakterisztikus röntgensúcsai alapján elvégezzük az elemösszetétel meghatározását. Ennek a módszernek azonban van egy nagy hátránya, nevezetesen az, hogy a black mass minták sokféle különböző szemcseméretű és alakú alkotókból épülnek fel, így az egy-egy ponton végzett elemanalízis nem ad igazán reprezentatív képet a mintáról [13, 14]. E probléma megoldására dolgozta ki a Hitachi az ún. Image-based Data Collection and Automated Phase Analysis-t (9. ábra), vagyis a képalapú adatgyűjtés és automatizált fáziselemzés módszerét [13, 14]. Ennek első lépése az automatizált adatgyűjtés, melynek során a SEM-mel felvesszük a visszaszórt elektron képeket. Majd a felvételek alapján a készülék szoftveresen elvégzi a mintatartóra helyezett minta egészének szegmentálását. Ezt követően minden szegmensről felvesszük az EDX spektrumokat. A szegmensekről készített spektrumokat egy algoritmus összeveti a referenciaspektrum-könyvtárban található spektrumokkal, amelyeket korábbi black mass mintákról készítettek. Majd a szoftver egy eloszlási diagramot készít a vizsgált black mass mintában található alkotókról [13, 14].

8. Összefoglalás

Cikkünkben bemutatunk néhány főbb korszerű analitikai és képalkotó módszert, melyek nélkülözhetetlen szerepet töltenek be a lítiumion-akkumulátorokkal kapcsolatos

kutatásokban és fejlesztésekben, továbbá a gyártási folyamatokban és a gyártásközi minőségellenőrzésben, valamint a cellák újrahaznosításában. Biztosan állíthatjuk, hogy olyan lesz a holnap lítiumion-akkumulátora, amilyen a ma lítiumion-akkumulátorgyára. Ugyanakkor be kell látni, hogy korszerű, modern analitikai és képalkotó módszerek nélkül nincs biztonságos és versenyképes lítiumion-akkumulátorgyártás, ami nélkül pedig nincs e-mobilitás sem.

Irodalomjegyzék

- [1] Kiss L., Láng Gy.: Elektrokémia. Semmelweis Kiadó és Multimédia Stúdió, 2011. ISBN: 978-9-633-31147-9
- [2] R. Korthauer: Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications. Springer, 2018. ISBN: 978-3-662-53069-6
- [3] J. Che, F. Bu, G. Riccardino, D. Cavagnino: Rapid determination of residual N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) in lithium battery electrodes by headspace gas chromatography – Application Note. Thermo Scientific, 2022.
- [4] B. Kolb, I. Ettore: Static headspace-gas chromatography – Theory and Practice (2nd ed.). Wiley, 2006.
- [5] N.A. Warner, A. Ladak, S. Nelms, D. Kutscher: Comprehensive analysis of electrolyte solutions for lithium-ion batteries using gas chromatography – mass spectrometry – Application note. Thermo Scientific, 2022.
- [6] Kirckeszner Cs. Adalékanyagok kioldódásának vizsgálata polipropilén-alapú élelmiszerekkel rendeltetészerűen érintkezésbe kerülő műanyagokból – Doktori disszertáció. ELTE TTK Hevesy György Kémiai Doktori Iskola, 2023. DOI: 10.15476/ELTE.2023.002
- [7] R.W. Slingsby, C. Saini, C. Pohl, P. Voelker, K. Comstock: Identification of phosphorus-containing degradation products obtained from surface deposits on lithium-ion battery anodes using ion chromatography coupled to high resolution accurate mass MS/MS – Application Note. Thermo Scientific, 2022.
- [8] J.R. Dahn, W.R. McKinnon, J.J. Murray, R.R. Haering, R.S. McMillan, A.H. Rivers-Bowerman: Entropy of the intercalation compound $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ from calorimetry of electrochemical cells. Physical Review B. 32, 3316, 1985. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.3316
- [9] L.J. Krause, L.D. Jensen, J.R. Dahn: Measurement of parasitic reactions in Li ion cells by electrochemical calorimetry. Journal of the Electrochemical Society, 157(7), pp. 937–943., 2012. DOI: 10.1149/2.021207jes
- [10] S.K. Heiskanen, J. Kim, B.L. Lucht: Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries. Joule, 3(10), pp. 2322–2333., 2019. DOI: 10.1016/j.joule.2019.08.018.
- [11] <https://www.tainstruments.com/battery-cycler-microcalorimeter/> (Az utolsó megtekintés időpontja: 2024. január 17.)
- [12] S. Cik Mun, J. Ho Won: Manufacturing Processes of Microporous Polyolefin Separators for Lithium-Ion Batteries and Correlations between Mechanical and Physical Properties. Crystals. 11(9). 1013, 2021. DOI: 10.3390/cryst11091013
- [13] AMICS PoC – Black Mass Battery samples Hitachi SU5000 – Application Note. Hitachi, 2022.
- [14] L. Donnelly, D. Pirrie, M. Power, I. Cofre, J. Kuva, S. Lukkari, Y. Lahaye, X. Liu, Q. Dehaine, E.M. Jolis, A. Butcher: The recycling of end-of-life lithium-ion batteries and the phase characterisation of black mass. Recycling, 8(59), 2023. DOI: 10.3390/recycling8040059