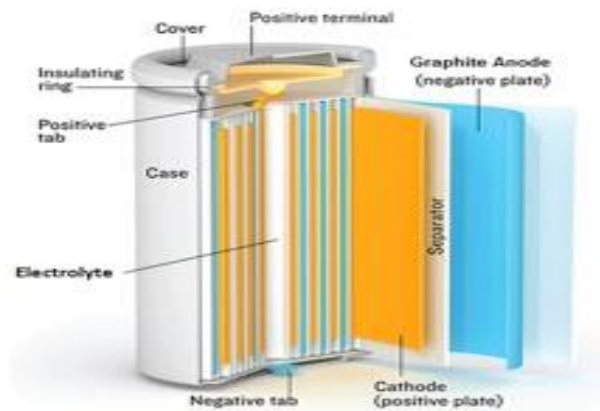


**Το λίθιο (Li) ως μέλος των στρατηγικών μετάλλων. Πηγές, μεταλλουργία και εφαρμογές στην βιομηχανία συσσωρευτών.**

Κόλλιας Γιάννης



Εικόνα εγκάρσιας διατομής μπαταρίας ιόντων λιθίου κυλινδρικής μορφής.

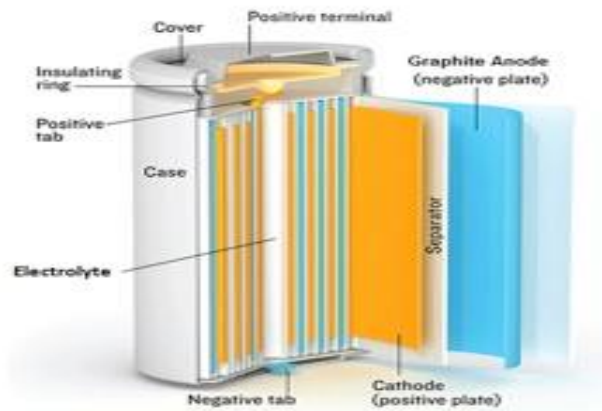
**Τριμελής Επιτροπή:**

Σταύρος Τριανταφυλλίδης, Λέκτορας

Ηλίας Χατζηθεοδωρίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Μαρία Περράκη, Επίκουρος Καθηγήτρια

**Το λίθιο (Li) ως μέλος των στρατηγικών μετάλλων. Πηγές, μεταλλουργία και εφαρμογές στην βιομηχανία συσσωρευτών.**



Εικόνα εγκάρσιας διατομής μπαταρίας ιόντων λιθίου κυλινδρικής μορφής.

Κόλλιας Γιάννης

Επιβλέπων: Σταύρος Τριανταφυλλίδης

Ιδιότητα: Λέκτορας

## Περίληψη

Το λίθιο είναι χημικό στοιχείο που ανήκει στην πρώτη ομάδα του περιοδικού πίνακα, δηλαδή, στα αλκαλιμέταλλα. Αποτελεί το ελαφρύτερο μέταλλο, αλλά και το ελαφρύτερο στερεό χημικό στοιχείο γενικότερα.

Η εξόρυξη του λιθίου αρχικά γινόταν κυρίως μέσω των ορυκτών του σποδομένου, του πεταλίτη και του λεπιδόλιθου. Όμως αρκετές εταιρείες άρχισαν την εξόρυξη λιθίου από άλμες, οι οποίες αποτελούνται είτε από επιφανειακά είτε από υπόγεια ύδατα, μέθοδος που αποδείχθηκε λιγότερο δαπανηρή από την πρώτη.

Οι χρήσεις του λιθίου από την ανακάλυψη του και έπειτα ποικίλουν. Η χρήση του, όμως, στην βιομηχανία των συσσωρευτών ήταν και αυτή που του έδωσε μεγάλη οικονομική αξία και έτσι εντάχθηκε στα στρατηγικά μέταλλα. Για αυτό το λόγο και η παρούσα διπλωματική πραγματεύεται τις μπαταρίες λιθίου και την εξέλιξη τους, καθώς και τον ρόλο που έπαιξαν στην εξέλιξη της τεχνολογίας. Οι μπαταρίες λιθίου χαρακτηρίζονται από υψηλή απόδοση και μεγάλη διάρκεια ζωής. Αυτές οι μοναδικές ιδιότητες έχουν κάνει τις μπαταρίες λιθίου, ιδανικές πηγές ενέργειας, στην αγορά ηλεκτρονικών ειδών ευρείας κατανάλωσης, με μια παραγωγή, της τάξης των δισεκατομμυρίων μονάδων ετησίως.

## **Abstract**

Lithium is a chemical element, which belongs to the first group in the periodic table, alkali metals. It is the lightest metal and the lightest solid element.

Originally, lithium was processed from spodumene, petalite and lepidolite. But several companies have started lithium extraction from brines, which consist either of surface or groundwater, a method that proved to be less costly than the first.

The uses of lithium from its discovery and then vary. But its use in the accumulator industry was also the one that gave it a great economic value and so it became part of the strategic metals. For this reason, this dissertation deals with lithium batteries and their evolution, as well as their role in the evolution of technology. Lithium batteries are characterized by high performance and long life. These unique properties have made lithium batteries, ideal sources of energy, in the consumer electronics market, with a production of billions of units a year.

## Περιεχόμενα

<b>1. Εισαγωγή</b> .....	1
1.1. Στρατηγικά μέταλλα-επισκόπηση.....	1
1.2. Γενικά χαρακτηριστικά του λιθίου .....	3
1.2.1. Προέλευση .....	4
1.2.2. Ιδιότητες.....	7
1.2.2.1. Ατομικές και φυσικές ιδιότητες .....	7
1.2.2.2. Χημικές ιδιότητες.....	8
1.3. Οικονομικοτεχνικά στοιχεία.....	10
1.3.1. Παραγωγή λιθίου.....	10
1.3.2. Κυριότερα Κοιτάσματα.....	12
<b>2. Γεωλογία-Γεωχημεία-Κοιτασματολογία</b> .....	15
2.1 Γεωχημικά χαρακτηριστικά λιθίου.....	15
2.1.1. Εισαγωγή.....	15
2.1.2. Φυσική παρουσία .....	15
2.1.2.1. Το λίθιο στο σύμπαν.....	15
2.1.2.2. Το λίθιο στον πλανήτη Γη.....	17
2.1.2.3. Βιολογική παρουσία.....	18
2.2. Κοιτασματολογία λιθίου.....	18
2.2.1. Άλμες.....	18
2.2.2. Πηγματίτες.....	20
2.3. Κυριότερες θέσεις παραγωγής λιθίου στον κόσμο.....	21
2.3.1. Πηγματίτες.....	21
2.3.1.1. Βόρεια και Νότια Αμερική.....	21
2.3.1.2. Αυστραλία και Αφρική.....	21
2.3.1.3. Ασία και Ευρώπη.....	22
2.3.2. Άλμες.....	22
2.3.2.1. Νότια Αμερική.....	22
2.3.2.2. Κίνα .....	24

<b>3. Μεταλλουργία και Παραγωγή λιθίου.....</b>	<b>25</b>
3.1. Εκχύλιση λιθίου από άλμες.....	25
3.2. Εξόρυξη λιθίου από σποδομένιο.....	27
<b>4. Χρήσεις λιθίου .....</b>	<b>29</b>
4.1. Κεραμικά και γυαλικά.....	29
4.2. Λιπαντικά.....	29
4.3. Μεταλλουργία .....	29
4.4. Πυροτεχνήματα.....	29
4.5. Καθαρισμός αέρα .....	30
4.6. Οπτική .....	30
4.7. Οργανολιθιακές ενώσεις και πολυμερή .....	31
4.8. Στρατιωτικές εφαρμογές.....	31
4.9. Πυρηνικές εφαρμογές .....	32
4.10. Ιατρικές εφαρμογές.....	33
<b>5.Βιομηχανία συσσωρευτών.....</b>	<b>35</b>
5.1. Αρχές λειτουργίας και κατασκευής συσσωρευτών.....	35
5.1.1. Δομή και στοιχεία συσσωρευτών.....	35
5.1.2. Αρχή λειτουργίας συσσωρευτών.....	37
5.1.3 Διαδικασία εκφόρτισης.....	37
5.1.4. Διαδικασία φόρτισης.....	38
5.2. Γενικά για μπαταρίες λιθίου.....	39
5.3. Κατηγορίες μπαταριών λιθίου.....	40
5.3.1. Γενικά για μπαταρίες μεταλλικού λιθίου.....	40
5.3.2.Γενικά για μπαταρίες ιόντων λιθίου.....	41
5.3.2.1. Εισαγωγή.....	41
5.3.2.2.Ανάπτυξη μπαταρίας ιόντων λιθίου.....	43
5.4. Κανονισμοί ασφαλείας.....	47

5.5. Προφυλάξεις.....	47
5.6. Περιβαλλοντικά ζητήματα σχετικά με τις μπαταρίες λιθίου.....	48
<b>6. Συμπεράσματα.....</b>	<b>50</b>
<b>7. Βιβλιογραφία.....</b>	<b>51</b>

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1. ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Τα στρατηγικά μέταλλα είναι στοιχεία που έχουν υψηλή οικονομική αξία και χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές της βιομηχανίας μιας χώρας στα πλαίσια της ενέργειας, της τεχνολογίας των υπολογιστών και των τηλεπικοινωνιών.

Τα στρατηγικά μέταλλα (**Πιν.1**) διαφοροποιούνται από τα «πολύτιμα» μέταλλα, όπως το ασήμι και ο χρυσός, επειδή τα περισσότερα δεν είναι τόσο σημαντικά για την τεχνολογία και τη βιομηχανία με τον ίδιο τρόπο. Ομοίως διαφέρουν από τα «βασικά» μέταλλα (όπως το αλουμίνιο, το νικέλιο, ο χαλκός, ο κασσίτερος, ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος), τα οποία είναι τα κυρίαρχα μέταλλα του παγκόσμιου εμπορίου μετάλλων που φέρουν ιδιαίτερη χρηματιστηριακή αξία, αποτελώντας ουσιαστικά ιδιαίτερο χρηματιστηριακό δείκτη στις διάφορες αγορές εμπορευμάτων, καθώς αυτά τα μέταλλα είναι σχετικά άφθονα σε τοποθεσίες σε όλο τον κόσμο.

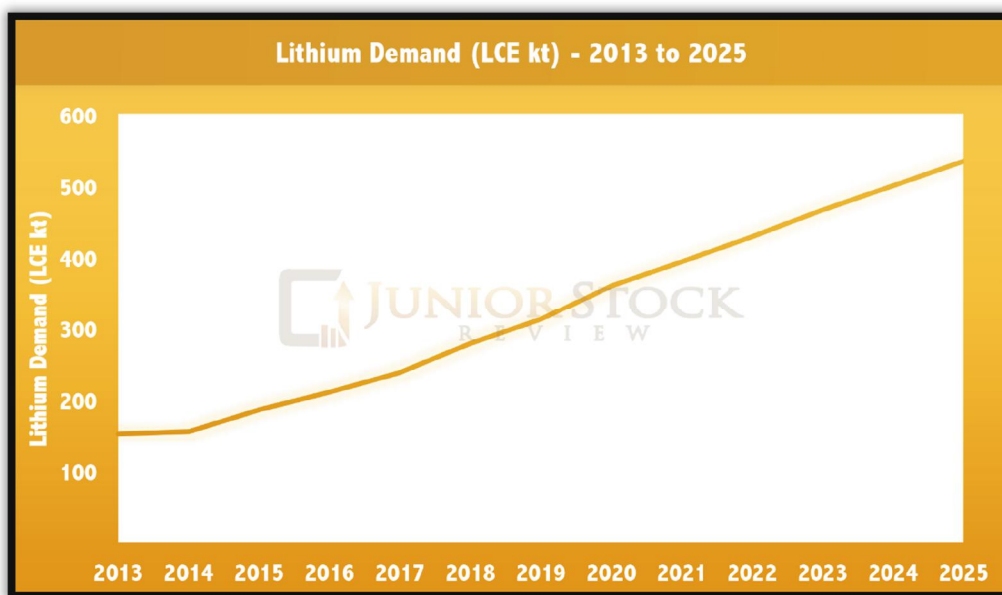
Strategic Metals A-F	Strategic Metals G-L	Strategic Metals M-R	Strategic Metals S-Z
Antimony (Sb)	Gallium (Ga)	Magnesium (Mg)	Selenium (Se)
Arsenic (As)	Germanium (Ge)	Manganese (Mn)	Strontium (Sr)
Beryllium (Be)	Hafnium (Hf)	Mercury (Hg)	Tantalum (Ta)
Bismuth (Bi)	Indium (In)	Molybdenum (Mo)	Tellurium (Te)
Cadmium (Cd)	Iridium (Ir)*	Niobium (or Columbium) (Nb)	Thallium (Tl)
Chromium (Cr)	Lithium (Li)	Osmium (Os)*	Titanium (Ti)
Cobalt (Co)		Rare Earth Metals	Tungsten (W)
		Rhenium (Re)	Vanadium (V)
		Rhodium	Zirconium

**Πιν. 1:** Κυριότερα στρατηγικά μέταλλα. (πηγή: [www.etf.com](http://www.etf.com))



Δεδομένου ότι η τεχνολογική ζήτηση για υλικά με συγκεκριμένες φυσικές ιδιότητες έχει αυξηθεί, η σημασία των στρατηγικών μετάλλων δεν μπορεί να αγνοηθεί.

Κυρίως λόγω της αυξανόμενης ζήτησης για ελαφρύτερες και ισχυρότερες μπαταρίες, το λίθιο συμπεριλαμβάνεται πλέον στα στρατηγικά μέταλλα. Η ανάλυση της προσφοράς και της ζήτησης του λιθίου δίνει μια ολοκληρωμένη εικόνα της τρέχουσας κατάστασής του. Η εικόνα αυτή (**Εικ. 1**) είναι σημαντική για την κατανόηση της πορείας του λιθίου στο μέλλον ως στρατηγικό μέταλλο. Για να προσδιοριστούν ποσοτικά τα αποθέματα και οι ροές του λιθίου απαιτείται η παρακολούθηση της παραγωγής του, της χρήσης του στη βιομηχανία και της διαχείρισης αποβλήτων. Με αυτή την παρακολούθηση θα υπολογιστούν τα ποσοστά και οι τύποι χρήσης του λιθίου, καθώς και οι δυνατότητες ανακύκλωσης.



**Εικ. 1:** Διάγραμμα ανάλυσης ζήτησης του λιθίου το χρονικό διάστημα 2013-2025. (πηγή: The Lithium Supply and Demand Story . Junior Stock Review)

Το λίθιο είναι ένα από τα πολλά μέταλλα που είναι πιθανόν να αποτελέσει παράγοντα ζωτικής σημασίας για τη συνέχιση της τεχνολογικής προόδου και της οικονομικής ανάπτυξης κατά τον επόμενο αιώνα. Το λίθιο χρησιμοποιείται σε ποικίλες βιομηχανίες, όπως αυτή των κεραμικών, του γυαλιού, των μπαταριών, των λιπαντικών και στην παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου. Επίσης η ποσότητα λιθίου που χρησιμοποιείται στις μπαταρίες αυξάνεται κατά 20% ετησίως τα τελευταία χρόνια και δεν δείχνει κανένα σημάδι επιβράδυνσης. Η τεχνολογία των μπαταριών ιόντων λίθιου είναι ιδανική για χρήση σε ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα, πράγμα που εντείνει τη ζήτησή του.

Παρ'όλα αυτά, δυνατότητα ανακύκλωσης υπάρχει μόνο στα συστήματα κλιματισμού και στις μπαταρίες, επομένως είναι υψίστης σημασίας να υπάρξει στρατηγική στη χρήση του. Η ανακύκλωση αποτελεί ένα μέρος της στρατηγικής αυτής, η οποία βοηθά στη μείωση της ζήτησης για πρωτογενές υλικό και μπορεί να μας απαλλάξει από τους τεχνολογικούς, γεωπολιτικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες που θα μπορούσαν να περιορίσουν το εμπόριο. Τόσο η τεχνολογία ανακύκλωσης όσο και το πρόγραμμα ανάκτησης υλικού για ανακύκλωση θα μας βοηθούσε να δημιουργήσουμε και να χρησιμοποιήσουμε πραγματικά μια «πράσινη» τεχνολογία.

## 1.2 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΛΙΘΙΟΥ

Το **λίθιο** (λατινικά: *lithium*, από την ελληνική λέξη «λίθος») είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο **Li**. Το χημικά καθαρό λίθιο, στις συνήθεις συνθήκες, είναι μαλακό, στερεό και αργυρόλευκο μέταλλο με κανονική θερμοκρασία τήξης 180,50 °C και κανονική θερμοκρασία βρασμού 1330 °C. Ανήκει στα αλκαλιμέταλλα, δηλαδή στην ομάδα 1 του περιοδικού συστήματος. Είναι, ακόμη, το ελαφρύτερο μέταλλο, αλλά και το ελαφρύτερο στερεό χημικό στοιχείο γενικότερα. Όπως και τα υπόλοιπα αλκαλιμέταλλα, το λίθιο είναι πολύ δραστικό και εύφλεκτο. Για τον λόγο αυτό, τυπικά φυλάσσεται κάτω από στρώμα πετρελαίου. Ακριβώς εξαιτίας της μεγάλης χημικής δραστηριότητάς του, το λίθιο δεν έχει βρεθεί στη φύση στη στοιχειακή του κατάσταση, παρά μόνο με τη μορφή ενώσεών του, συνήθως ιοντικών. (Lodders, 2003)

Το λίθιο είναι το 25ο σε αφθονία στο ηλιακό σύστημα, δηλαδή ανάμεσα στα 32 πρώτα στοιχεία του περιοδικού συστήματος, παρόλο που είναι το 3ο σε απλότητα πυρήνων σε αυτά. Γι' αυτόν τον λόγο, το λίθιο βρίσκει εφαρμογή στην πυρηνική φυσική και χημεία. Η μετατροπή λιθίου σε ήλιο (He), το 1932, ήταν η πρώτη πραγματικά ανθρωπογενής πυρηνική αντίδραση.

Το λίθιο και οι ενώσεις του έχουν αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές, όπως στο θερμοανθεκτικό γυαλί, στα κεραμικά και στην παραγωγή κραμάτων υψηλής αναλογίας αντοχής-βάρους, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή αεροσκαφών. Χρησιμοποιείται, ακόμη σε κράματα μεταφοράς θερμότητας και στις μπαταρίες. Αυτές οι εφαρμογές καταναλώνουν πάνω από το ήμισυ της παγκόσμιας παραγωγής λιθίου. Ευρεία είναι η χρήση του λιθίου και στον τομέα της ψυχιατρικής. Τα κατιόντα λιθίου ( $\text{Li}^+$ ), που προέρχονται από διάφορα άλατα λιθίου, αποδείχθηκαν ότι είναι χρήσιμα ως φάρμακα σταθεροποίησης της διάθεσης (δηλαδή αντικαταθλιπτικά) και για τη θεραπεία της διπολικής διαταραχής.

### 1.2.1 Προέλευση λιθίου



Εικ. 2 : Άλμες λιθίου στην νότια Αμερική (πηγή: [www.epmag.com](http://www.epmag.com))

Ο πεταλίτης ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ) ανακαλύφθηκε το 1800 από τον Βραζιλιάνο χημικό και πολιτικό Χοσέ Μπονιάθιο ντε Αντράντα ε Σίλβα (*José Bonifácio de Andrada e Silva*) σε ένα ορυχείο του νησιού Ούτο (*Utö*) της Σουηδίας (Boesgaard & Steigman, 1985; Cain, 2006; McKetta, 2007). Ωστόσο, μόλις το 1817, ο Γιόχαν Άουγκουστ Άρφβεντσον (*Johan August Arfwedson*), όταν δούλευε στο χημικό εργαστήριο του χημικού Γιονς Γιάκομπ Μπερζέλιους (*Jöns Jakob Berzelius*), ανακάλυψε την παρουσία ενός καινούργιου (για τότε) χημικού στοιχείου, καθώς ανέλυε τη σύνθεση του αναφερόμενου ορυκτού (Arfwedson, 2008). Το νέο αυτό χημικό στοιχείο σχημάτιζε χημικές ενώσεις με τρόπο παρόμοιο με τα χημικά στοιχεία νάτριο (Na) και κάλιο (K), παρόλο που το ανθρακικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) και το υδροξείδιο του λιθίου ( $\text{LiOH}$ ) είναι λιγότερο υδατοδιαλυτά και περισσότερο βασικά (Clark, 2005).

Ο Μπερζέλιους ονόμασε τη (νέα για τότε) βάση ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) "*lithion/lithina*", από την ελληνική λέξη «λίθος», για να θυμίζει την ανακάλυψή του σε ένα στερεό ορυκτό, κατά αναλογία με το κάλιο (K, *potassium*), που είχε ανακαλυφθεί σε φυτική προέλευσης στάχτη, και το νάτριο (Na, *sodium*), που ήταν γνωστό εν μέρει για την υψηλή του (σχετικά) περιεκτικότητα στο ζωικό αίμα. Ακόμη, ονόμασε το ίδιο το (νέο για τότε) χημικό στοιχείο «λίθιο» (*lithium*) (Krebs, 2006).

Ο Άρφβεντσον αργότερα απέδειξε ότι το ίδιο χημικό στοιχείο βρίσκεται επίσης στα ορυκτά σποδούμενο, πεταλίτη και λεπιδόλιθο. Το 1818, ο Κρίστιαν Γκμέλιν (*Christian Gmelin*) παρατήρησε πρώτος ότι τα άλατα του λιθίου δίνουν έντονο κόκκινο χρώμα σε φλόγα. Ωστόσο, οι Άρφβεντσον και Γκμέλιν επιχείρησαν να απομονώσουν το ίδιο το στοιχείο από τα άλατά του και απέτυχαν. Μόλις το 1821, ο Ουίλλιαμ Τόμας Μπρέντ (*William Thomas Brande*) κατόρθωσε να λάβει στοιχειακό λίθιο με ηλεκτρόλυση τήγματος οξειδίου του λιθίου ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), με μια διεργασία που είχε προηγουμένως εφευρεθεί από τον χημικό Σερ Χάμφρυ Ντέιβυ (*Sir Humphry Davy, 1st Baronet*) για να απομονώσει δυο άλλα αλκαλιμέταλλα, το κάλιο (K) και το νάτριο (Na) (Enghag, 2004; Emsley, 2001). Ο Μπρέντ επίσης ανακάλυψε σε χημικά καθαρές μορφές κάποια άλατα του λιθίου, όπως το χλωριούχο λίθιο ( $\text{LiCl}$ ), και, εκτιμώντας ότι η «λιθία» [*lithia*, δηλαδή το οξείδιο του λιθίου ( $\text{Li}_2\text{O}$ )] περιέχει περίπου 55% μέταλλο, εκτίμησε ότι το ατομικό βάρος του λιθίου είναι γύρω στα 9,8 g/mol (με σύγχρονη τιμή περίπου 6,94 g/mol). Το 1855, μεγαλύτερες ποσότητες λιθίου παράχθηκαν μέσω ηλεκτρόλυσης τήγματος χλωριούχου λιθίου ( $\text{LiCl}$ ) από τους

Ρόμπερτ Μπούνσεν (*Robert Bunsen*) και Αουγκούστους Μάττιεσεν (*Augustus Matthiessen*). Η ανακάλυψη αυτής της διεργασίας πλέον οδήγησε στην εμπορική παραγωγή στοιχειακού λιθίου, αρχίζοντας από το 1923, από τη γερμανική εταιρεία Metallgesellschaft AG, που είχε προηγουμένως βελτιώσει την απόδοση της ηλεκτρόλυσης σχηματίζοντας υγρό μείγμα χλωριούχου λιθίου (LiCl) και χλωριούχου καλίου (KCl) (Green, 2006; Garret, 2004)

Η παραγωγή λιθίου οδήγησε σε αρκετές δραστικές αλλαγές στην ιστορία: Η πρώτη κύρια εφαρμογή του λιθίου ήταν η παραγωγή λιπαντικών υψηλής θερμοκρασίας για κινητήρες αεροσκαφών ή παρόμοιες εφαρμογές κατά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο και αμέσως μετά. Η εφαρμογή αυτή οφείλεται στην ιδιότητα που έχουν οι σάπωνες λιθίου (δηλαδή τα καρβοξυλικά άλατα λιθίου) να έχουν υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης και να είναι λιγότερο διαβρωτικά σε σύγκριση με τους αντίστοιχους σάπωνες ασβεστίου (Ca). Η μικρή αγορά των σαπώνων λιθίου και των λιπαντικών γράσσων υποστηρίχθηκε από αρκετές μικρές εξορυκτικές επιχειρήσεις, κυρίως στις ΗΠΑ.

Η ζήτηση λιθίου αυξήθηκε δραματικά κατά τη διάρκεια του Ψυχρού Πολέμου, με την παραγωγή θερμοπυρηνικών όπλων. Τόσο το λίθιο-6 ( ${}^6\text{Li}$ ), όσο και το λίθιο-7 ( ${}^7\text{Li}$ ) παράγουν τρίτιο (T) όταν διεγείρονται με νετρόνια, και έτσι είναι χρήσιμα για την παραγωγή του ίδιου του τριτίου. Επίσης σχηματίζουν ένα στερεό καύσιμο πυρηνικής σύντηξης μέσα στις υδρογονοβόμβες με τη μορφή δευτεριούχου λιθίου (LiD). Οι ΗΠΑ έγιναν ο κύριος παραγωγός του λιθίου κατά εκείνη τη χρονική περίοδο, δηλαδή από τα τέλη της δεκαετίας του 1950 ως τα μέσα της δεκαετίας του 1980. Στο τέλος αυτής της περιόδου το απόθεμα λιθίου ήταν περίπου 42.000 τόνοι, στη μορφή του υδροξειδίου του λιθίου (LiOH). Η συγκεκριμένη ποσότητα λιθίου αποτελούνταν κατά 75% από λίθιο-6 ( ${}^6\text{Li}$ ), που είναι αρκετό για να επηρεάσει το μετρούμενο ατομικό βάρος του λιθίου σε πολλές προτυποποιημένες ενώσεις του. (Ober, 1994)

Το λίθιο χρησιμοποιούνταν για την ελάττωση της θερμοκρασίας τήξης του γυαλιού και για να βελτιώνει τη συμπεριφορά τήξης του οξειδίου του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) όταν χρησιμοποιείται στην κατεργασία βωξιτικού υλικού (Boche, 2003). Αυτές οι δυο εφαρμογές κυριαρχούσαν στην αγορά μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του '90. Μετά από το τέλος της κούρσας πυρηνικών εξοπλισμών η ζήτηση λιθίου μειώθηκε και η πώληση των αποθεμάτων του υπουργείου ενέργειας (των ΗΠΑ) στην ανοικτή αγορά μείωσε επιπλέον τις τιμές. Αλλά κατά τα μέσα της ίδιας δεκαετίας, αρκετές εταιρείες

άρχισαν την εξόρυξη λιθίου από άλμες, οι οποίες αποτελούνται είτε από επιφανειακά είτε από υπόγεια ύδατα, μέθοδος που αποδείχθηκε λιγότερο δαπανηρή από την εξόρυξη από υπόγεια ή έστω επιφανειακής εκσκαφής ορυχεία. Τα περισσότερα από τα παλαιά ορυχεία έκλεισαν ή εστίασαν τις εργασίες τους στην εξόρυξη άλλων υλικών, καθώς μόνο τα μεταλλεύματα από ζώνες πηγματιτών μπορούσαν να αξιοποιηθούν με ανταγωνιστικό κόστος. Για παράδειγμα, τα ορυχεία των ΗΠΑ κοντά στο Βασιλικό Βουνό (*Kings Mountain*), στη Βόρεια Καρολίνα έκλεισαν πριν από την αυγή του 21<sup>ου</sup> αιώνα.

Η αυξημένη ζήτηση για χρήση μπαταριών ιόντων λιθίου έγινε κυρίαρχη το 2007. Με τον «πυρετό» αύξησης στη ζήτηση μπαταριών λιθίου κατά τη δεκαετία του 2000, νέες εταιρίες επέκτειναν τις προσπάθειες εκχύλισης άλμης, για να ικανοποιήσουν την αύξηση της ζήτησης](Kogel, 2006; Mcketta, 2007).

## **1.2.2. Ιδιότητες**

### *1.2.2.1 Ατομικές και φυσικές ιδιότητες*

Όπως και τα άλλα αλκαλιμέταλλα, το λίθιο έχει ένα και μοναδικό ηλεκτρόνιο σθένους, το οποίο μπορεί εύκολα να αποβάλλει, σχηματίζοντας κατιόν. Εξαιτίας αυτού του φαινομένου, το μεταλλικό λίθιο είναι καλός αγωγός τόσο της θερμότητας όσο και του ηλεκτρισμού. Είναι, ακόμη, πολύ δραστικό χημικό στοιχείο, αν και είναι το λιγότερο δραστικό αλκαλιμέταλλο. Η σχετικά μικρότερη δραστικότητα του λιθίου, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα αλκαλιμέταλλα, οφείλεται στο γεγονός ότι το μοναδικό ηλεκτρόνιο σθένους του βρίσκεται πολύ κοντά στον πυρήνα του ατόμου του. Αυτό συμβαίνει διότι μεσολαβούν μόνο τα άλλα δύο εσωτερικά του ηλεκτρόνια, που έχουν πολύ μικρότερη ενέργεια και δε συμμετέχουν σε χημικούς δεσμούς (Krebs, 2006).

Το μεταλλικό λίθιο είναι αρκετά μαλακό για να κοπεί με ένα μαχαίρι. Όταν κόβεται, στο σημείο κοπής έχει ένα αργυρόλευκο χρώμα, που γρήγορα γίνεται γκριζό, εξαιτίας της οξειδωσης της επιφάνειας από την επαφή με την ατμόσφαιρα. Παρόλο που έχει μια από τις μικρότερες θερμοκρασίες τήξης ανάμεσα σε όλα τα μέταλλα (180 °C) έχει την υψηλότερη θερμοκρασία βρασμού (1330 °C) από όλα τα αλκαλιμέταλλα (Lide, 2005).

Το μεταλλικό λίθιο έχει πολύ μικρή πυκνότητα:  $d = 534 \text{ kg/m}^3$ . Έχει τη μικρότερη πυκνότητα από όλα τα χημικά στοιχεία που είναι στερεά στις συνηθισμένες συνθήκες. Το αμέσως επόμενο σε πυκνότητα χημικό στοιχείο είναι το κάλιο (K), με  $d = 862 \text{ kg/m}^3$ . Επιπλέον, αν εξαιρεθούν το ήλιο (He) και το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), το λίθιο έχει μικρότερη πυκνότητα και από τα υγρά ή υγροποιημένα στοιχεία. Για παράδειγμα, το υγροποιημένο άζωτο έχει  $d = 808 \text{ kg/m}^3$ . Το μεταλλικό λίθιο επιπλέον στους ελαφρύτερους υγρούς υδρογονάνθρακες και είναι το ένα από τα τρία μέταλλα που επιπλέουν στο νερό. Τα άλλα δύο είναι το νάτριο (Na) και το κάλιο (K).

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής του μεταλλικού λιθίου είναι περίπου διπλάσιος από τον αντίστοιχο του αλουμινίου και περίπου τετραπλάσιος από τον αντίστοιχο του σιδήρου. Έχει τη μεγαλύτερη σχετική θερμοχωρητικότητα  $3,58 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$  από κάθε στερεό χημικό στοιχείο (Hammond, 2000). Για τον λόγο αυτό, το μεταλλικό λίθιο χρησιμοποιήθηκε συχνά σε ψυκτικά για εφαρμογές μεταφοράς θερμότητας.

#### *1.2.2.2 Χημικές ιδιότητες*

Το λίθιο αντιδρά εύκολα με το νερό, αλλά με αξιοσημείωτα μικρότερη έκλυση θερμικής ενέργειας σε σύγκριση με τα υπόλοιπα αλκαλιμέταλλα. Η αντίδραση σχηματίζει αέριο υδρογόνο και υδροξείδιο του λιθίου ( $\text{LiOH}$ ) σε υδατικό διάλυμα. Εξαιτίας της δραστηρότητάς του έναντι του νερού, το μεταλλικό λίθιο συνήθως φυλάσσεται υπό την κάλυψη υδρογονάνθρακα, συχνά βαζελίνης. Παρόλο που τα βαρύτερα αλκαλιμέταλλα μπορούν να αποθηκευθούν σε πιο πυκνά υλικά, όπως το πετρέλαιο, το λίθιο δεν είναι αρκετά πυκνό ώστε να καταβυθιστεί πλήρως σε τέτοια υγρά (Emsley, 2001). Αν εκτεθεί στην ατμοσφαιρική υγρασία, το μεταλλικό λίθιο γρήγορα καλύπτεται από ένα μαύρο στρώμα που αποτελείται από υδροξείδιο του λιθίου ( $\text{LiOH}$ ), αζωτούχο λίθιο ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) και ανθρακικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), αποτέλεσμα δευτερογενούς αντίδρασης του προηγούμενα παραγόμενου υδροξειδίου του λιθίου με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ).

Όταν τοποθετούνται πάνω από μια φλόγα, οι ενώσεις του λιθίου δίνουν ένα εντυπωσιακό κόκκινο χρώμα, αλλά όταν καίγονται παρατεταμένα η φλόγα αποκτά έντονο ασημί χρώμα. Το λίθιο στην ανόθευτη του μορφή είναι πολύ εύφλεκτο, ακόμα

και εκρηκτικό όταν εκτίθεται στον αέρα και κυρίως στο νερό. Οι φωτιές λιθίου δύσκολα αντιμετωπίζονται κι απαιτούν χημικές ουσίες ειδικά σχεδιασμένες για να σβήσουν. Η αντίδραση λιθίου - νερού, σε κανονικές θερμοκρασίες, είναι έντονη, αλλά όχι βίαιη, και το παραγόμενο υδρογόνο δεν αυτοαναφλέγεται. Όπως και τα υπόλοιπα αλκαλιμέταλλα, αν αναφλεγεί το μεταλλικό λίθιο είναι δύσκολο να κατασβηστεί, απαιτώντας για τον σκοπό αυτό πυροσβεστικό υλικό ξηρής σκόνης (*Class D type*). Το λίθιο είναι το μοναδικό μέταλλο που αντιδρά με το άζωτο υπό κανονικές συνθήκες ( Krebs, 2006).

Το λίθιο έχει «διαγώνια σχέση» με το μαγνήσιο, ένα χημικό στοιχείο με παρόμοια ατομική και ιονική ακτίνα με το λίθιο. Οι χημικές αντιστοιχίες ανάμεσα στα δυο μέταλλα περιλαμβάνουν ένα νιτρίδιο με αντίδραση με το άζωτο, τον σχηματισμό ενός οξειδίου ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) και ενός υπεροξειδίου ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ), όταν καίγονται με οξυγόνο, άλατα με παρόμοιες διαλυτότητες, και θερμική αστάθεια στα ανθρακικά άλατά τους και στα νιτρίδια. Το μεταλλικό λίθιο αντιδρά με το αέριο υδρογόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, παράγοντας υδρίδιο του λιθίου ( $\text{LiH}$ ) ( Greenwood & Earnshaw, 1984).

Άλλες γνωστές δυαδικές ενώσεις του λιθίου περιλαμβάνουν τα αλογονίδια του όπως το φθοριούχο λίθιο ( $\text{LiF}$ ), το χλωριούχο λίθιο ( $\text{LiCl}$ ), το βρωμιούχο λίθιο ( $\text{LiBr}$ ) και το ιωδιούχο λίθιο ( $\text{LiI}$ ), το θειούχο λίθιο ( $\text{Li}_2\text{S}$ ), το υπεροξείδιο του λιθίου ( $\text{LiO}_2$ ) και το καρβίδιο του λιθίου ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ). Πολλές άλλες ανόργανες ενώσεις του λιθίου είναι γνωστές, όπου τα κατιόντα λιθίου συνδυάζονται με διάφορα ανιόντα σχηματίζοντας διάφορα άλατα: βορικά, ανθρακικά, νιτρικά ή το λιθιοβοριοϋδρίδιο ( $\text{LiBH}_4$ ) και τα αμίδια λιθίου (αποτελούνται από κατιόν λιθίου και τη βάση συζυγούς αμμωνίας). Πολλά οργανολιθιακά αντιδραστήρια είναι επίσης γνωστά, όπου (σε ορισμένα) υπάρχει απευθείας δεσμός C-Li, σχηματίζοντας ένα καρβανιόν. Τα τελευταία είναι ιδιαίτερα ισχυρές βάσεις και πυρηνόφιλα. Σε πολλές από αυτές τις οργανολιθιακές ενώσεις, τα κατιόντα λιθίου τείνουν να συγκεντρώνονται μεταξύ τους, σε συγκροτήματα υψηλής συμμετρίας, που είναι σχετικά συνηθισμένα ανάμεσα στα κατιόντα των αλκαλιμετάλλων. Το ηλιούχο λίθιο ( $\text{LiHe}$ ), μια πολύ αδύναμη ένωση αλληλεπίδρασης van der Waals, έχει ανιχνευθεί σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

Το λίθιο έχει, επίσης, βρεθεί να εμφανίζει σιδηρομαγνητισμό στην αέρια κατάσταση, υπό ορισμένες συνθήκες.

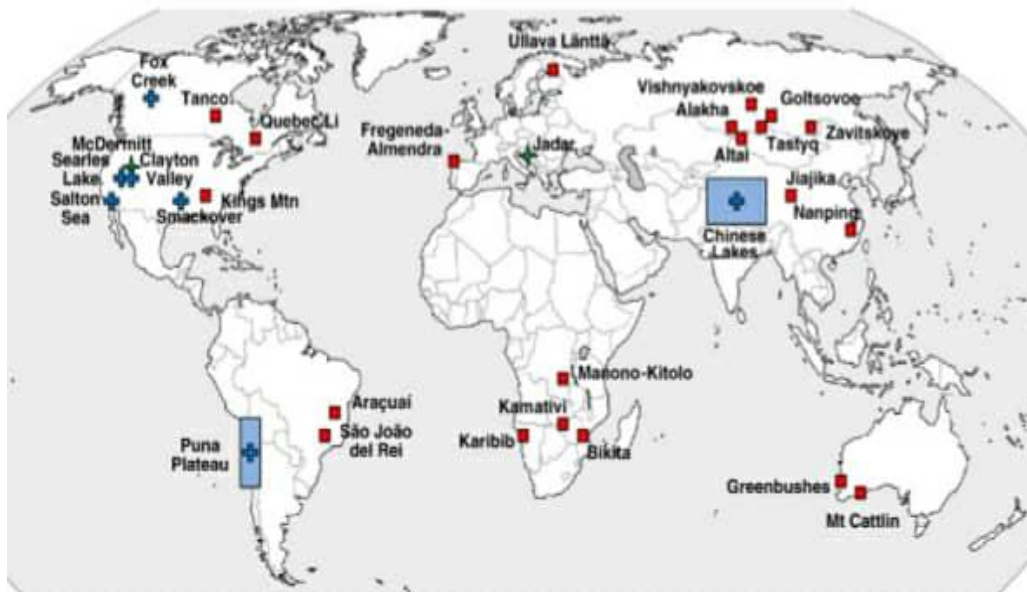


### 1.3 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟΤΕΧΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

#### 1.3.1. Παραγωγή λιθίου

Από το τέλος του Δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου η παραγωγή του λιθίου αυξήθηκε κατά πολύ. Το ίδιο το στοιχειακό λίθιο παράγεται ηλεκτρολυτικά από μίγμα τηγμάτων που περιέχουν 55 % χλωριούχο λίθιο (LiCl) και 45% χλωριούχο κάλιο (KCl) στους 450 °C. Το 1998 η τιμή του λιθίου ήταν περίπου 95 USD\$ /kg (Greenwood & Earnshaw, 1997; Ober, 2007) .

Τα βέβαια παγκόσμια αποθέματα λιθίου (**Εικ. 3**) το 2008 εκτιμήθηκαν από τη Γεωλογική Υπηρεσία των ΗΠΑ (*US Geological Survey*) σε 13 εκατομμύρια τόνους, αν και είναι εξαιρετικά δύσκολο να εκτιμηθούν με ακρίβεια τα πραγματικά παγκόσμια αποθέματα λιθίου οπότε κάποιιοι προέβλεψαν ότι θα έχουμε στο μέλλον «πυρετό λιθίου», όπως είχαμε στο παρελθόν «πυρετό χρυσού», καθώς τα προηγούμενα αποθέματα θα έχουν εξαντληθεί. Προς το παρόν, τα μεγαλύτερα γνωστά αποθέματα λιθίου βρίσκονται στη Νότια Αμερική, κατά μήκος της οροσειράς των Άνδεων (Tarascon, 2010). Η Χιλή είναι η πρώτη παραγωγός χώρα λιθίου παγκοσμίως. Δεύτερη είναι η Αργεντινή. Και οι δυο αυτές χώρες παίρνουν το λίθιο που παράγουν από αλυκές σε αλμυρές λίμνες. Στις ΗΠΑ το λίθιο επίσης λαμβάνεται από κάποιες αλυκές σε αλμυρές λίμνες στη Νεβάδα (Hammond, 2000). Ωστόσο, το μισό των γνωστών παγκόσμιων αποθεμάτων βρίσκεται στη Βολιβία, μια χώρα που βρίσκεται στην κεντρική ανατολική πλαγιά των Άνδεων. Το 2009 η Βολιβία διαπραγματεύθηκε με ιαπωνικές, γαλλικές και κορεατικές επιχειρήσεις για την έναρξη εξόρυξης λιθίου. Σύμφωνα με τη Γεωλογική Υπηρεσία των ΗΠΑ (*US Geological Survey*), η έρημος Σαλάρ Ντε Ουγιούνι (**Εικ. 3**) της Βολιβίας έχει αποθέματα 5,4 εκατομμυρίων τόνων λιθίου (Romero, 2009). Ένα κοίτασμα λιθίου που ανακαλύφθηκε πρόσφατα βρίσκεται στο Wyoming's Rock Springs Uplift και εκτιμάται ότι περιέχει 228.000 τόνους λιθίου. Επιπλέον αποθέματα στον ίδιο σχηματισμό θεωρήθηκε ότι φθάνουν ως και τους 18 εκατομμύρια τόνους.



**Εικ. 3 :** Παγκόσμιος χάρτης παραγωγής λιθίου (πηγή: Review : Global lithium resources:Relative importance of pegmatites,brines and other deposits)

Υπάρχουν διαφορετικές γνώμες για τη δυναμική της ανάπτυξης της παραγωγής λιθίου. Το 2008, μια μελέτη κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η παραγωγή ανθρακικού λιθίου ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) μπορεί να είναι ικανοποιητική για μόλις ένα μικρό κλάσμα των μελλοντικών απαιτήσεων ζήτησης της παγκόσμιας αγοράς. Ωστόσο η ζήτηση λιθίου στη βιομηχανία αναμένεται να αυξηθεί ραγδαία. Παρ'όλα αυτά η μαζική παραγωγή ανθρακικού λιθίου δεν είναι περιβαλλοντολογικά ασφαλής.

Ωστόσο, σύμφωνα με άλλη μελέτη του 2011 που έγινε στο Lawrence Berkeley National Laboratory και στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας, Μπέρκλεϊ συμπεραίνεται ότι προς το παρόν εκτιμάται ότι τα βασικά αποθέματα λιθίου δεν πρέπει να αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για τη μαζική παραγωγή οχημάτων με μπαταρίες λιθίου, καθώς σύμφωνα με τη μελέτη εκτιμάται ότι μπορούν να παρέχουν ενέργεια της τάξης των 40 τρισεκατομμυρίων Wh, με 1 δισεκατομμύριο μπαταρίες λιθίου των 40 kWh. Μια άλλη μελέτη του 2011 που έγινε από ερευνητές του Πανεπιστημίου του Μίσιγκαν και της Ford Motor Company βρήκε ότι τα επιβεβαιωμένα αποθέματα λιθίου μπορούν να υποστηρίξουν την παγκόσμια ζήτηση μέχρι το 2100, συμπεριλαμβάνοντας τη ζήτηση για εν δυνάμει παγκόσμια χρήση των υβριδικών και ηλεκτρικών οχημάτων. Η μελέτη εκτίμησε τα παγκόσμια αποθέματα λιθίου σε 39 εκατομμύρια τόνους και τη συνολική ζήτηση λιθίου κατά την περίοδο

των 90 ετών που ανέλυσε σε 12 - 20 εκατομμύρια τόνους, ανάλογα με τα σενάρια που αφορούν την οικονομική ανάπτυξη σε αυτά τα 90 έτη και τους ρυθμούς ανακύκλωσης του χρησιμοποιημένου λιθίου.

Στις 9 Ιουνίου 2014, η δημοσίευση της *Financialist*, που παράχθηκε από την Credit Suisse Company δήλωσε ότι η ζήτηση για λίθιο μεγαλώνει κατά περισσότερο από 12% ανά έτος και ότι ο ρυθμός αυτός ξεπερνά την αντίστοιχη διαθεσιμότητα κατά 25%. Η έκδοση αυτή σύγκρινε την κατάσταση του 2014 για το λίθιο με αυτήν για το πετρέλαιο, όπου οι υψηλότερες τιμές του άρχισαν να επιτρέπουν την ακριβή απόκτησή του με τεχνικές από αποθέματα κάτω από βαθιές θάλασσες και από πισσούχες άμμους. Με ανάλογο τρόπο, η αυξανόμενη τιμή του λιθίου θα ενθαρρύνει την πιο ακριβή παραγωγή του, με μεθόδους που μπορούν να αυξήσουν την προσοχή των επενδυτών.

### 1.3.2. Κυριότερα κοιτάσματα

Country	Mine Production (tonnes)		Reserves
	2014	2015	
United States	Withheld	Withheld	38000
Argentina	3200	3800	2000000
Australia	13300	13400	1500000
Brazil	160	160	48000
Chile	11500	11700	7500000
China	2300	2200	3200000
Portugal	300	300	60000
Zimbabwe	900	900	23000
<b>World Total (rounded)</b>	<b>31700</b>	<b>32500</b>	<b>14000000</b>

Εικ. 4 : πίνακας παγκόσμιας παραγωγής λιθίου το έτος 2014 και 2015 (πηγή: The Lithium Supply and Demand Story . Junior Stock Review)

Τα αποθέματα λιθίου υπάρχουν σε πέντε ηπείρους: Βόρεια Αμερική, Νότια Αμερική, Αφρική, Ασία και Αυστραλία. Όπως δείχνει ο πίνακας της Εικ. 4, υπάρχουν αποθέματα σε πέντε ηπείρους αλλά η μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι στη Νότια Αμερική, όπου υπάρχει περίπου το 66% των παγκόσμιων αποθεμάτων.

Το τρίγωνο του λιθίου αναφέρεται στη Χιλή, Αργεντινή και Βολιβία. Ξεκινώντας από τη Χιλή, η οποία είναι δεύτερη στην κατάταξη παραγωγής λιθίου και πρώτη σε

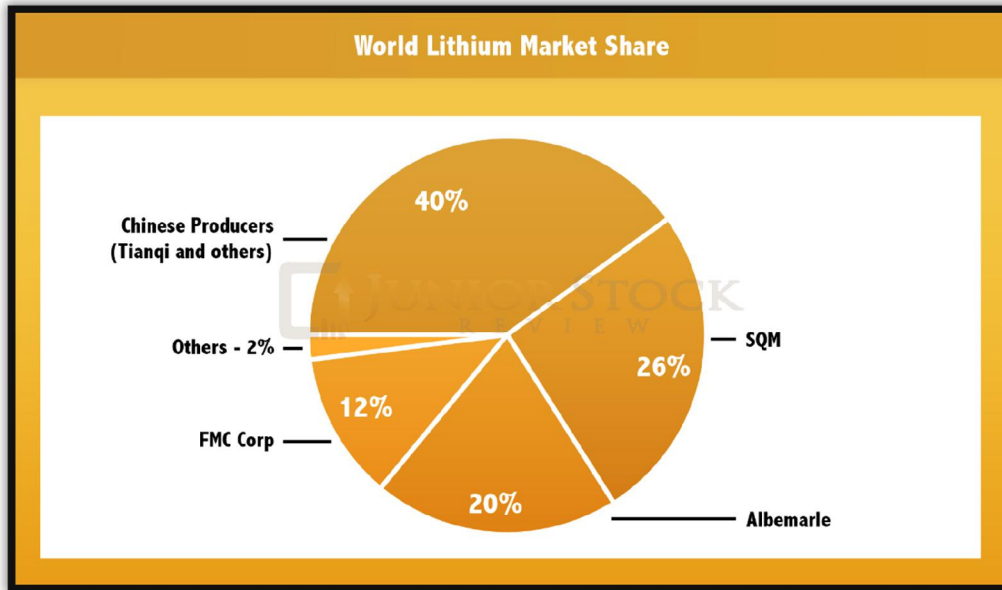
αποθέματα, τα αποθέματά της διατηρούνται σε αποθέματα άλμης. Η κύρια απόθεση άλμης είναι το Salar de Atacama, το οποίο βρίσκεται στην περιοχή Antofagasta. Το Salar de Atacama έχει έκταση περίπου 3000 τετραγωνικά χιλιόμετρα και εκτιμάται ότι έχει 6.8 Mt σε αποθέματα λιθίου.

Η άλλη περιοχή, που είναι και το κλειδί στο τρίγωνο του λιθίου, είναι η Αργεντινή, ο τρίτος σε κατάταξη παραγωγός λιθίου στον κόσμο και ο τρίτος σε αποθέματα. Η πηγή λιθίου της Αργεντινής, όπως και της Χιλής, βρίσκεται σε άλμη. Αν και σήμερα η Βολιβία καταλαμβάνει το μικρότερο τμήμα του τριγώνου του λιθίου, θεωρείται ότι έχει τη μεγαλύτερη, χωρίς να έχει εξορυχθεί ακόμη, ποσότητα λιθίου στον κόσμο στο Salar de Uyuni.

Η Κίνα βρίσκεται στην τέταρτη θέση στην παραγωγή λιθίου παγκοσμίως και δεύτερη σε αποθέματα. Το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής λιθίου της Κίνας προέρχεται από άλμες. Οι πλούσιοι σε λίθιο πηγματίτες της Κίνας βρίσκονται στις περιοχές Jiajika, Barkam, Altai, Koktokay και στην περιοχή Nanping, ενώ οι πλούσιες σε λίθιο άλμες, οι οποίες διαθέτουν την συντριπτική πλειοψηφία των αποθεμάτων, βρίσκονται κυρίως στο οροπέδιο Quighai, στο Θιβέτ.

Επί του παρόντος, η Αυστραλία είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός λιθίου στον κόσμο. Το λίθιο της Αυστραλίας βρίσκεται κατά βάση στην περιοχή Greenbushes, όπου η παραγωγή συνεχίζεται ακόμα και σήμερα. Τέλος, τα έργα που έχουν αρχίσει στις περιοχές Mount Cattlin και Mount Marion, αναμένεται να αποτελέσουν την κύρια πηγή εφοδιασμού της παγκόσμιας ζήτησης σε λίθιο.

Το λίθιο πωλείται (**Εικ. 5**) κατά κύριο λόγο μέσω ιδιωτικών συμβάσεων, οι οποίες ελέγχονται από 4 εταιρείες:



**Εικ. 5 :** Η πώληση λιθίου παγκοσμίως (πηγή: The Lithium Supply and Demand Story . Junior Stock Review)

## 2.ΓΕΩΛΟΓΙΑ-ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ Li

### 2.1.ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΙΘΙΟΥ

#### 2.1.1. Εισαγωγή

Το λίθιο βρίσκεται στον περιοδικό πίνακα στην πρώτη στήλη που είναι τα αλκάλια. Όλα τα αλκαλιμέταλλα είναι στερεά σε συνθήκες δωματίου, είναι μονατομικά και έχουν αργυρόλευκο χρώμα. Επίσης είναι ελατά, όλκιμα, καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού και σχετικά χαμηλής σκληρότητας. Παρουσιάζουν χαμηλό σημείο τήξης (Σ.Τ.) από 180 °C στην περίπτωση του λιθίου, μέχρι τους 28,5 °C. Κράματα, όμως, ορισμένων αλκαλίων παρουσιάζουν Σ.Τ. ακόμη χαμηλότερο π.χ. -78 °C.

Τα Αλκαλιμέταλλα σχηματίζουν την «Ομάδα I» ή «1η Ομάδα» του Περιοδικού πίνακα. Ονομάστηκαν έτσι (εκ της αραβικής λέξης Αλ Κάλι) γιατί αντιδρούν με το νερό και σχηματίζουν υδροξείδια. Καθένα τους έχει από ένα ηλεκτρόνιο στον εξωτερική στοιβάδα, γεγονός που τα κάνει εξαιρετικά δραστικά όπως π.χ. αντιδρούν ακόμη και εκρηκτικά με το νερό και τα οξέα. Για τον λόγο αυτό τα περισσότερα φυλάσσονται συνήθως σε ειδικά σφραγισμένα μεταλλικά δοχεία ή σε πετρέλαιο, όπου δεν μπορεί να τα φτάσει η υγρασία του αέρα.

Σημειώνεται ότι η δραστικότητά τους αυτή είναι και η κύρια αιτία που τα αλκάλια δεν απαντώνται ως ελεύθερα μέταλλα στη φύση, αλλά ενωμένα με άλλα στοιχεία σε μορφή απλών ή σύνθετων χημικών ενώσεων.

Επίσης με το αραβικό όνομα «αλ κάλγια» ονομάζονται όλες οι στάχτες φυτών από τις οποίες, με εκχύλιση με νερό λαμβάνονται άλατα, που αποτελούνται από ανθρακικά αλκάλια και των οποίων η αλκαλική γεύση ήταν γνωστή από την αρχαιότητα.

#### 2.1.2. Φυσική παρουσία

##### 2.1.2.1. Το λίθιο στο σύμπαν

Σύμφωνα με στη σύγχρονη κοσμολογική θεωρία, το λίθιο, με τη μορφή και των δυο σταθερών ισοτόπων του, λίθιο-6 ( ${}^6\text{Li}$ ) και λίθιο-7 ( ${}^7\text{Li}$ ), ήταν ανάμεσα στα τρία

χημικά στοιχεία που συνετέθησαν αρχικά από τη μεγάλη έκρηξη (Boesgaard & Steigman, 1985). Η ποσότητα λιθίου που παράχθηκε από την πυρηνοσύνθεση της μεγάλης έκρηξης εξαρτάται από την αναλογία φωτονίων ανά βαρυόνιο<sup>1</sup>. Υπάρχει ασυμφωνία για την ποσότητα του λιθίου στο σύμπαν, καθώς τα παλαιότερα άστρα φαίνεται ότι περιέχουν λιγότερο λίθιο από ότι θα έπρεπε και κάποια νεώτερα άστρα έχουν περισσότερο. Η έλλειψη λιθίου στα παλαιότερα άστρα φαινομενικά οφείλεται στην ανάμειξη λιθίου στο εσωτερικό των άστρων, όπου και καταστρέφεται (Cain, 2006). Επιπλέον, λίθιο παράγεται στα νεώτερα άστρα. Κάθε πυρήνας λιθίου που συγκρούεται με πρωτόνιο σε θερμοκρασίες πάνω από 2,4 εκατομμύρια βαθμούς Κελσίου (τα περισσότερα άστρα εύκολα ξεπερνούν αυτές τις θερμοκρασίες στο εσωτερικό τους) μετουσιώνεται σε δυο πυρήνες ηλίου (He). Το λίθιο όμως είναι πιο άφθονο από ότι προβλέφθηκε για τα άστρα μεταγενέστερης γενεάς, για λόγους που δεν είναι ακόμη τελείως κατανοητοί (Emsley, 2001).

Παρόλο που ήταν το ένα από τα τρία πρώτα χημικά στοιχεία, μετά το υδρογόνο (H) και το ήλιο (He), που συνετέθησαν από τη μεγάλη έκρηξη, το λίθιο, μαζί με το βηρύλλιο (Be) και το βόριο (B) είναι αξιοσημείωτα λιγότερο άφθονο από άλλα κοντινά (σε ατομικό αριθμό) χημικά στοιχεία. Αυτό είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού δύο γεγονότων: Πρώτον, είναι σχετικά χαμηλή η αναγκαία θερμοκρασία για την καταστροφή του λιθίου, και δεύτερον υπάρχει έλλειψη συνηθισμένων διεργασιών για την παραγωγή νέου λιθίου.

Το λίθιο έχει επίσης βρεθεί στους φαιούς νάνους, που είναι υποαστρικά σώματα, καθώς και σε ορισμένα ανώμαλα πορτοκαλί άστρα. Επειδή το λίθιο είναι παρόν στους ψυχρότερους και με μικρότερη μάζα φαιούς νάνους, αλλά καταστρέφεται στους θερμότερους ερυθρούς νάνους, η παρουσία του στο φάσμα των άστρων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως «τεστ» για τη διαφοροποίηση των δυο κατηγοριών ουρανίων σωμάτων, που είναι μικρότερα από τον Ήλιο (Emsley, 2001; Cain, 2009; Reid, 2002). Αρκετά πορτοκαλί άστρα μπορεί να έχουν επίσης υψηλή συγκέντρωση σε λίθιο. Αυτά τα πορτοκαλί άστρα (όπως το X-4 του Κενταύρου), τα οποία βρέθηκαν να έχουν υψηλότερη από το συνηθισμένο συγκέντρωση σε λίθιο, περιφέρονται γύρω από αντικείμενα υψηλής μάζας, όπως αστέρες νετρονίων και μαύρες τρύπες. Επομένως αυτή η υψηλή βαρυτική έλξη τους κάνει το λίθιο που περιέχουν να έλκεται πιο κοντά

---

<sup>1</sup> Τα βαρυόνια είναι υποατομικά σωματίδια τα οποία δημιουργούνται με συνδυασμούς τριών κουάρκ. Τα κουάρκ (quarks) θεωρούνται σήμερα βασικοί τύποι των στοιχειωδών σωματιδίων της ύλης.

στην επιφάνεια των άστρων που βρίσκονται σε τροχιά γύρω από τέτοια αντικείμενα και έτσι, αφενός μεν αποφεύγεται η καταστροφή του λιθίου και αφετέρου, δε, καθιστά ευκολότερη την παρατήρηση ύπαρξής του (Cain, 2006).

#### 2.1.2.2. Το λίθιο στον πλανήτη Γη

Το λίθιο έχει ευρεία διασπορά στη Γη, όμως δεν έχει βρεθεί στη φύση στη στοιχειακή του μορφή, εξαιτίας της υψηλής χημικής δραστητικότητάς του. Η σχετικά σταθερή συγκέντρωσή του υπολογίστηκε μεταξύ 140 και 250 ppb. Υψηλότερες συγκεντρώσεις, που πλησιάζουν τα 7 ppm έχουν βρεθεί κοντά σε υδροθερμικές αναβλύσεις (Krebs, 2006).

Εκτιμάται ότι στο φλοιό της Γης η συγκέντρωση του λιθίου κυμαίνεται από 20 ως 70 ppm. Το λίθιο (αν και σε μικρό ποσοστό κατά βάρος συμμετοχής) εντοπίζεται σε μαγματικά πετρώματα, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στους γρανίτες. Οι γρανιτικοί πηγματίτες παρέχουν και τη μεγαλύτερη αφθονία σε λιθιούχα ορυκτά, με το σποδούμενο και τον πεταλίτη να είναι οι πιο εκμεταλλεύσιμες εμπορικά πηγές. Ένα άλλο σημαντικό ορυκτό λιθίου είναι ο λεπιδόλιθος (Atkins, 2010).

Μια νέα πηγή λιθίου είναι ο εκτορίτης (πυριτικό ορυκτό που ανήκει στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών), που η μόνη ενεργή εγκατάσταση εκμετάλλευσής του βρίσκεται στις ΗΠΑ (Moore, 2007). Αυτή η αναλογία φέρνει το λίθιο στην 25<sup>η</sup> θέση σε αφθονία στον φλοιό του πλανήτη μας.

Σύμφωνα με το εγχειρίδιο του λιθίου και του φυσικού ασβεστίου (*Handbook of Lithium and Natural Calcium*) «Το λίθιο είναι σχετικά σπάνιο χημικό στοιχείο, παρόλο που βρίσκεται σε πολλά πετρώματα και σε κάποιες άλμες, γιατί πάντοτε βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Υπάρχει μεγάλος αριθμός λιθιούχων ορυκτών και κοιτασμάτων άλμης, αλλά σχετικά λίγα από αυτά έχουν ενεργή ή δυνητική εμπορική αξία. Πολλά κοιτάσματα είναι πολύ μικρά σε μέγεθος, ενώ άλλα έχουν πολύ χαμηλή συγκέντρωση λιθίου».

Τον Ιούνιο του 2010, οι New York Times ανέφεραν ότι Αμερικανοί γεωλόγοι έκαναν έρευνες στα άλατα των αποξηραμένων λιμνών του Δυτικού Αφγανιστάν, πιστεύοντας ότι εκεί βρίσκονται τα μεγαλύτερα αποθέματα λιθίου, με βάση εκτιμήσεις από παλιά δεδομένα που συνέλεξαν οι Σοβιετικοί κατά τη διάρκεια της κατοχής τους στο



Αφγανιστάν τη χρονική περίοδο 1979-1989 (Risen, 2010). Αν και ο Στέφεν Πέτερς, ο επικεφαλής της USGS's Afghanistan Minerals Project, είπε ότι δεν ήταν ενημερωμένος για εμπλοκή της υπηρεσίας του σε έρευνες για ορυκτά στο Αφγανιστάν γενικά, καθώς και ειδικά για ανακαλύψεις αποθεμάτων λιθίου.

### 2.1.2.3. Βιολογική παρουσία

Το λίθιο βρίσκεται σε ιχνοποσότητες σε πολλά φυτά, στο πλαγκτόν και σε ασπόνδυλα, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 69 ως 5.760 ppb. Σε σπονδυλωτά η συγκέντρωσή του λιθίου είναι λίγο μικρότερη, αν και σχεδόν όλοι οι ιστοί και τα σωματικά υγρά των σπονδυλωτών περιέχουν λίθιο σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 21 και 763 ppb. Οι θαλάσσιοι οργανισμοί τείνουν να βιοσυσσωρεύουν λίθιο περισσότερο από τους οργανισμούς της ξηράς. Δεν είναι γνωστό αν το λίθιο έχει κάποιον φυσιολογικό ρόλο σε αυτούς τους οργανισμούς, αλλά διατροφικές μελέτες σε θηλαστικά έχουν δείξει ότι έχει σημασία η παρουσία του για την υγεία τους, οδηγώντας στην υπόθεση ότι θα πρέπει να θεωρείται ιχνοστοιχείο, με διαιτητική πρόσληψη αναφοράς 1 mg/ημέρα (Schrauzer, 2002). Έρευνες παρατήρησης στην Ιαπωνία ανέφεραν το 2011 ότι η φυσική πρόσληψη πόσιμου νερού που περιέχει λίθιο ίσως αυξάνει το προσδόκιμο ανθρώπινης ζωής.

## 2.2. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ LI

### 2.2.1. Άλμες

Οι αποθέσεις άλμεων λιθίου (**Εικ. 6**) είναι συσσωρεύσεις αλατούχων υπόγειων υδάτων που είναι εμπλουτισμένα σε διαλυμένο λίθιο. Η άλμη είναι ένα διάλυμα άλατος σε νερό. Οι αποθέσεις άλμεων λιθίου είναι ηφαιστειακής προέλευσης και βρίσκονται συχνά σε τοποθεσίες στην έρημο όπως στην Αργεντινή, στη Βολιβία, τη Χιλή και την Κίνα.

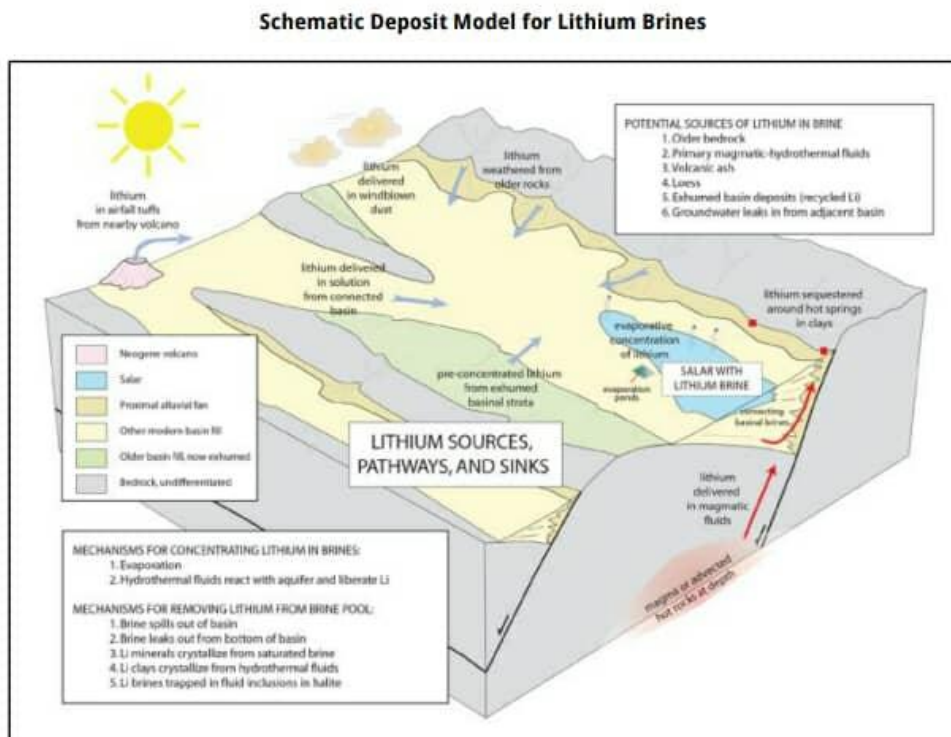
Όλες οι αποθέσεις άλμεων λιθίου έχουν κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως :

- Ξηρό κλίμα
- Τεκτονικά καθοδηγούμενη καθίζηση

- Υδροθερμική δραστηριότητα (συνδυασμένη μαγματική ή/και γεωθερμική)
- Ένα ή περισσότερα επαρκή υδροφόρα στρώματα

Οι οικονομικές άλμες έχουν συγκεντρώσεις λιθίου μεταξύ 200 και 4000 χιλιοστόγραμμα ανά λίτρο (mg/l). Άλλα στοιχεία εκτός του λιθίου που μπορούν να ανακτηθούν ως παραπροϊόντα είναι το βόριο και το κάλιο. Επιπλέον κάθε άλμη μπορεί να περιέχει ανεπιθύμητα στοιχεία που δημιουργούν προβλήματα στην επεξεργασία, όπως το μαγνήσιο ή άλλα τοξικά στοιχεία που απαιτούν προσοχή στη διάθεση των αποβλήτων.

Η παραγωγή λιθίου από άλμη έχει το χαμηλότερο κόστος από κάθε άλλη μέθοδο, πράγμα που έχει αυξήσει τις εισροές κεφαλαίων για την πραγματοποίησή της. Η διαδικασία της εκχύλισης του λιθίου από άλμη αποτελείται από το στάδιο της άντλησης της άλμης στην επιφάνεια και της συμπύκνωσης αυτής με εξάτμιση σε μια σειρά από τεχνητές λίμνες που διαδοχικά έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση λιθίου.



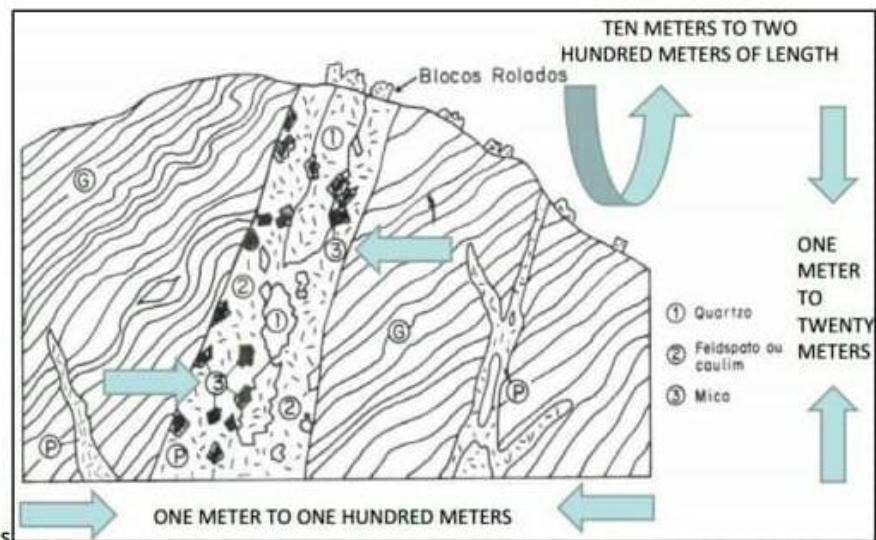
Εικ. 6: Άλμες λιθίου (πηγή: [www.dakotaminerals.com](http://www.dakotaminerals.com) )

### 2.2.2. Πηγματίτες

Ως πηγματίτες γενικά χαρακτηρίζονται πυριγενή πετρώματα τα οποία φέρουν ασυνήθιστα μεγάλους φαινοκρυστάλλους (μεγέθους άνω των 5 cm). Το λίθιο που προέρχεται από κοιτάσματα πηγματιτών αντιπροσωπεύει πάνω από το ένα τρίτο της παγκόσμιας παραγωγής λιθίου. Αν και το λίθιο εμφανίζεται σε περίπου 145 ορυκτά, το σποδουμένιο και ο πεταλίτης είναι τα κυριότερα ορυκτά από τα οποία παράγουμε μεταλλικό λίθιο.

Καθώς οι μέθοδοι επεξεργασίας είναι απλές, το λίθιο που προέρχεται από πηγματίτες, όπως ο πεταλίτης έχει ένα πλεονέκτημα, το πολύ μικρό χρονικό διάστημα ανάμεσα στην εξόρυξη και την παραγωγή.

Οι περισσότεροι πηγματίτες έχουν μια σύνθεση που είναι παρόμοια με γρανίτη με άφθονο χαλαζία, άστριο και μαρμαρυγίες. Η ορυκτολογία των πηγματιτών μπορεί να είναι απλή ή πολύ σύνθετη. Ένας απλός γρανιτικός πηγματίτης περιέχει μόνο χαλαζία, άστριο και μαρμαρυγίες. Οι πιο περίπλοκοι πηγματίτες (Εικ. 7) μπορούν να περιέχουν πολύ περισσότερα ορυκτά όπως τουρμαλίνη, γρανάτη, βήρυλλο, φθορίτη, λεπιδόλιθο και πολλά ακόμα.



Εικ. 7 : Σχηματική απεικόνιση κοιτάσματος Li σε πηγματίτη

## 2.3 ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΘΕΣΕΙΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΛΙΘΙΟΥ

### 2.3.1. Πηγματίτες

#### 2.3.1.1. Βόρεια και Νότια Αμερική

Οι μεγαλύτερες και σημαντικότερες διεισδύσεις πηγματιτών που περιέχουν λίθιο στη βόρεια Αμερική (Εικ. 3) βρίσκονται στη ζώνη πηγματιτών Kings Mountain, που είναι μια ζώνη πλάτους 0.5 έως 3 χιλιομέτρων και που εκτείνεται περίπου 50 χιλιόμετρα βορειοανατολικά από τα σύνορα Βόρειας και Νότιας Καρολίνας.

Αν και το αρχικό ενδιαφέρον για τους πηγματίτες στην περιοχή επικεντρώθηκε στην περιεκτικότητά τους σε κασσίτερο, το ενδιαφέρον μετατοπίστηκε στο λίθιο. Στην εναπόθεση Kings Mountain παρέχεται ποσότητα λιθίου περίπου στο 0.7% από 45.6 Mt εξορυχθείσας ύλης, δηλαδή 0,32 Mt λιθίου.

Άλλη περιοχή των ΗΠΑ με σημαντική ιστορία στην παραγωγή λιθίου είναι το Black Hills στην Νότια Ντακότα. Οι πηγματίτες της περιοχής αυτής διαφέρουν πάρα πολύ από αυτούς στο Kings Mountain διότι είναι πολύ αδρόκοκκοι και με έντονη διαστρωμάτωση, με το λίθιο να είναι συμπυκνωμένο στα ενδιάμεσα και κεντρικά στρώματα.

Άλλες περιοχές, λιγότερο σημαντικές από τις προαναφερθείσες, όπου ανακαλύφθηκαν πηγματίτες που περιέχουν λίθιο είναι στην περιοχή Pala στην Καλιφόρνια, στην περιοχή White Picacho στην Αριζόνα, Harding και Pidite στο Νέο Μεξικό και περιοχές με μικρότερες προοπτικές στο Colorado, στο Wyoming, στο Utah και στη Νέα Αγγλία.

#### 2.3.1.2. Αυστραλία και Αφρική

Το μεγαλύτερο κοίτασμα λιθίου στην Αυστραλία διαχειρίζεται η Greenbushes στη νοτιοδυτική περιοχή της Δυτικής Αυστραλίας.

Η κύρια ζώνη Greenbushes έχει μήκος σχεδόν 3 χιλιόμετρα και πλάτος 300 μέτρα. Οι πηγματίτες στη συγκεκριμένη περιοχή διαχωρίζονται σε πολύπλοκες ζώνες με 4 κύριες και 4 δευτερεύουσες ζώνες, αν και αυτές οι ζώνες δεν κατανέμονται με βάση τη συγκέντρωση.

Οι πηγματίτες που περιέχουν λίθιο είναι ευρέως διαδεδομένοι στην Αφρική, αν και το σύστημα που ερευνά και ανακαλύπτει καινούριες περιοχές όπου υπάρχουν τέτοιου είδους πηγματίτες υστερεί σε πολλούς τομείς. Η περιοχή Bikita στη Ζιμπάμπουε είναι γνωστή για περισσότερο από έναν αιώνα. Βέβαια στην αρχή έκαναν εξόρυξη ταντάλιου, κασσίτερου, βηρυλλίου και καΐσιου, αφήνοντας το εναπομείναν υλικό, που ήταν ουσιαστικά εμπλουτισμένο σε λίθιο, σε απορρίμματα.

Το αρχικό σώμα των πηγματιτών στην περιοχή Bikita ήταν τουλάχιστον μήκους 1,7 χιλιομέτρων και πάχους 40 έως 70 μέτρων. Ο διαχωρισμός των ζωνών ήταν πολύπλοκος καθώς υπήρχαν 13 ζώνες που είχαν χωριστεί σε εξωτερικές, ενδιάμεσες και κεντρικές.

### *2.3.1.3. Ασία και Ευρώπη*

Η παραγωγή λιθίου στις μέρες μας προέρχεται από την περιοχή 5000 τετραγωνικών χιλιομέτρων Fregeneda-Almendra στην Πορτογαλία και στην Ισπανία.

Επίσης η ζώνη Altai-Sayan στη Ρωσία περιέχει μεγάλες ποσότητες πηγματιτών που συμπεριέχουν λίθιο, συμπεριλαμβανομένων και των Goltzovoe και Vishnyakovskoe.

Το Vishnyakovskoe φιλοξενεί τρεις ομάδες ελαφρώς βυθισμένων πηγματιτών όπου καταλαμβάνουν έκταση πλάτους περίπου 1 έως 3 χιλιομέτρων και πάχους 500 μέτρων.

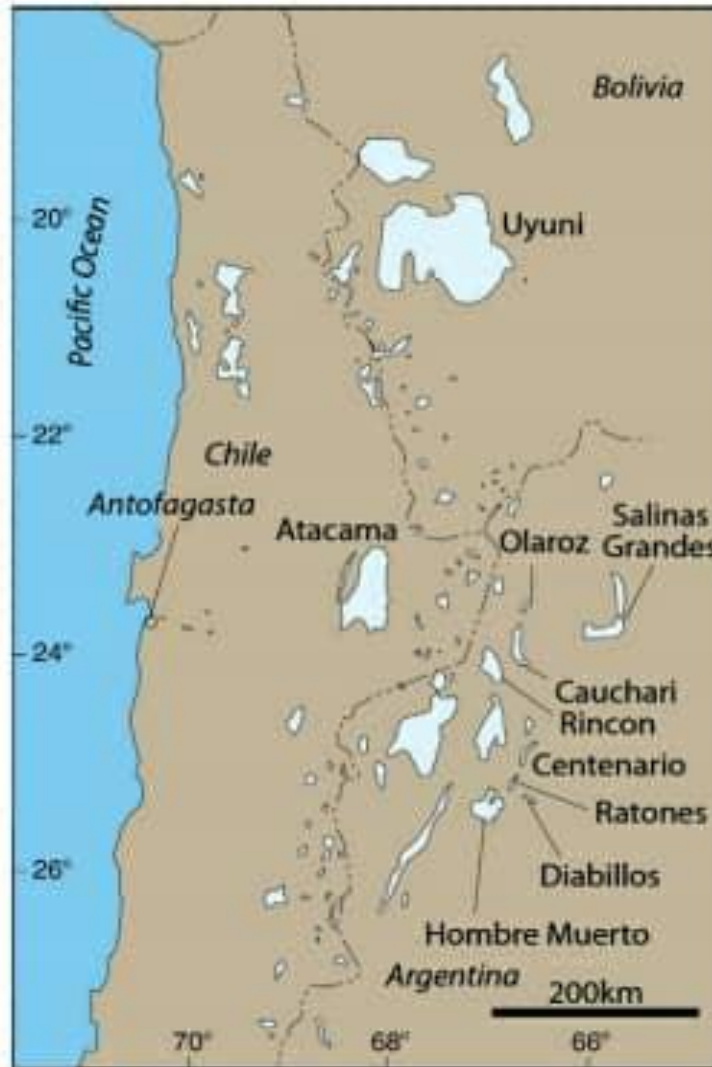
Ο μεγαλύτερος αναφερόμενος πηγματίτης που φέρει λίθιο στην Κίνα είναι στην περιοχή Jiajika στο ανατολικό τμήμα του οροπεδίου του Θιβέτ.

## **2.3.2. Άλμες**

Οι κυριότερες αποθέσεις άλμης που περιέχουν λίθιο βρίσκονται στις κεντρικές Άνδεις και την Κίνα, με μικρότερες αποθέσεις στις δυτικές Ηνωμένες Πολιτείες και τη βόρεια Αφρική.

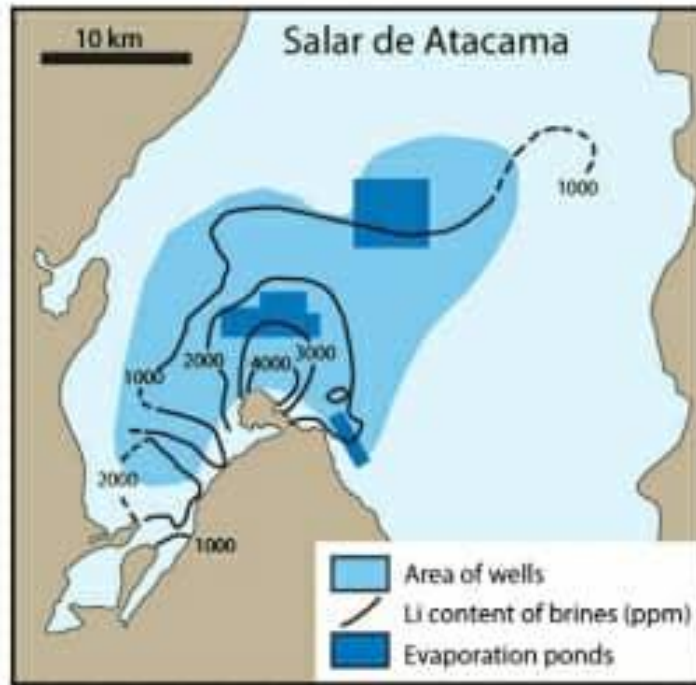
### *2.3.2.1. Νότια Αμερική*

Οι αποθέσεις άλμεων που περιέχουν λίθιο βρίσκονται κατά κύριο λόγο στο οροπέδιο Puna (**Εικ. 8**), περιοχή που καλύπτει περίπου 400.000 τετραγωνικά χιλιόμετρα και περιλαμβάνει την βορειοδυτική Αργεντινή, τη δυτική Βολιβία και τη βόρεια Χιλή.



**Εικ. 8 :** Περιοχή άλμeww λιθίου στο οροπέδιο Puna (πηγή: Review : Global lithium resources:Relative importance of pegmatites,brines and other deposits)

Η σημερινή παραγωγή λιθίου προέρχεται από το Salar de Atacama στη Χιλή (**Εικ. 9**) η οποία έχει επιφάνεια περίπου 3000 τετραγωνικών χιλιομέτρων.



**Εικ. 9 :** χάρτης άλμεων λιθίου στην περιοχή Salar de Atacama (πηγή: Review : Global lithium resources:Relative importance of pegmatites,brines and other deposits)

Μεταξύ των περιοχών που δεν έχουν εκμεταλλευτεί ακόμη είναι και το Salar de Uyuni στη Βολιβία, το οποίο έχει τραβήξει την προσοχή από την δημοσίευση άρθρων που δείχνουν το ασυνήθιστο μέγεθος και τη σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε λίθιο της εξορυκτέας ύλης (Kesler et al., 2012).

#### 2.3.2.2. Κίνα

Μια από τις κυριότερες εναποθέσεις άλμης που περιέχει λίθιο βρίσκεται στο Qinghai-Θιβέτ. Οι λίμνες στην συγκεκριμένη περιοχή ευνοούν πάρα πολύ την παραγωγή λιθίου, διότι έχουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε μαγνήσιο και έτσι το ανθρακικό λίθιο μπορεί να δεσμευτεί απευθείας από τις άλμες.

Η σημαντικότερη ποσότητα ανθρακικού λιθίου έχει αποδεικτεί ότι βρίσκεται στην λίμνη Zabuye. Η λίμνη αυτή είναι συνολικής επιφάνειας 243 τετραγωνικών χιλιομέτρων.

Επίσης στην λίμνη Dangxiongcuo, η οποία βρίσκεται 100 χιλιόμετρα ανατολικά της λίμνης Zabuye και έχει έκταση περίπου 55,5 km<sup>2</sup>, έχει παρατηρηθεί ότι υπάρχουν μεγάλες συγκεντρώσεις σε ανθρακικό λίθιο.

### 3. ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ Li

#### 3.1. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΛΙΘΙΟΥ ΑΠΟ ΑΛΜΗ

Εξόρυξη μέσω άλμης είναι η διαδικασία εκχύλισης χρήσιμων υλικών (στοιχείων ή ενώσεων) τα οποία διαλύονται φυσιολογικά σε άλμη. Η άλμη μπορεί να είναι θαλασσινό νερό, αλλά και επιφανειακά ή υπόγεια ύδατα. Η συγκεκριμένη μέθοδος διαφέρει από την εξόρυξη διαλύματος ή την επιτόπια απόπλυση καθώς οι μέθοδοι αυτές εγγέουν νερό ή χημικές ουσίες για τη διάλυση υλικών που βρίσκονται σε στερεή κατάσταση, εν αντιθέσει με την εξόρυξη άλμης όπου τα υλικά είναι ήδη διαλυτοποιημένα.

Γενικά η εκχύλιση λιθίου από άλμη έχει αποδειχθεί πιο οικονομική από την εξόρυξη λιθίου από κάποια ορυκτά όπως το σποδοουμένιο. Ενώ η κύρια πηγή λιθίου προερχόταν από την εξορυγή του από διάφορα ορυκτά όπως το σποδοουμένιο, τον πεταλίτη και τον λεπιδόλιθο, αυτό έχει αλλάξει και η πλειονότητα του λιθίου παράγεται από εναποθέσεις άλμης στη Λατινική Αμερική, κυρίως λόγω του χαμηλότερου κόστους παραγωγής. Ωστόσο, η μεγαλύτερη παραγωγή λιθίου εξακολουθεί να προέρχεται από την εξόρυξη σποδοουμένιου στην Αυστραλία.

Υπάρχουν τρεις τύποι εναποθέσεων άλμης λιθίου. Αυτές είναι η ηπειρωτική, η γεωθερμική και η πετρελαϊκή. Οι πιο συνηθισμένες είναι οι ηπειρωτικές λεκάνες άλμης, γνωστές και ως λίμνες αλατιού. Βρίσκονται σε περιοχές με γεωθερμική δραστηριότητα και αποτελούνται από άμμο, μέταλλα με άλμη και αλατούχο νερό με υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων αλάτων.

Οι εναποθέσεις άλμeww που περιέχουν λίθιο αντιπροσωπεύουν περίπου το 66% των παγκόσμιων πόρων λιθίου και εντοπίζονται κυρίως στη Χιλή, την Αργεντινή, την Κίνα και το Θιβέτ.



## Εναποθέσεις άλμεων που περιέχουν λίθιο :

### Ηπειρωτικές

Αυτή είναι η πιο κοινή μορφή άλμης που περιέχει λίθιο. Η πλειοψηφία της παγκόσμιας παραγωγής λιθίου προέρχεται από αυτού του είδους εναποθέσεων άλμης που είναι γνωστές ως το τρίγωνο λιθίου – μια περιοχή των βουνών Άνδεων που περιλαμβάνει τμήματα της Αργεντινής, της Χιλής και της Βολιβίας.

Το καλύτερο παράδειγμα είναι το 3.000 τετραγωνικών χιλιομέτρων Salar de Atacama στη Χιλή το οποίο περιέχει μια μέση συγκέντρωση λιθίου περίπου 0,14% κ.β. - από την υψηλότερη γνωστή συγκέντρωση - και εκτιμώμενα αποθέματα λιθίου 6,3 εκατομμυρίων τόνων.

### Γεωθερμικές

Οι γεωθερμικές εναποθέσεις άλμεων που περιέχουν λίθιο αποτελούν περίπου το 3% των γνωστών παγκόσμιων δυνητικών πρώτων υλών λιθίου και αποτελούνται από ένα θερμό, συμπυκνωμένο διάλυμα αλατόνευρου που κυκλοφορούσε μέσω πετρωμάτων σε περιοχές με εξαιρετικά υψηλή ροή θερμότητας και έτσι εμπλουτίστηκε με διάφορα στοιχεία όπως λίθιο, βόριο και κάλιο. Μικρές ποσότητες λιθίου περιέχονται σε άλμες τέτοιου τύπου όπως είναι η άλμη στο Wairakei, τη Νέα Ζηλανδία, στο Reykanes Field στην Ισλανδία και στο El Tatio στη Χιλή.

### Πετρελαϊκές

Οι πετρελαϊκές εναποθέσεις άλμεων που περιέχουν λίθιο μπορούν να βρεθούν σε κάποιες βαθιές δεξαμενές πετρελαίου που αντιπροσωπεύουν το 3% των γνωστών παγκόσμιων δυνητικών πρώτων υλών λιθίου. Ο σχηματισμός Smackover στην ακτή του Κόλπου των ΗΠΑ πιστεύεται ότι κατέχει περίπου 1 εκατομμύριο τόνους λιθίου με μια μέση συγκέντρωση περίπου 0,015%. Η Βόρεια Ντακότα, το Ουαϊόμινγκ, η Οκλαχόμα, το Αρκάνσας και το Ανατολικό Τέξας φιλοξενούν άλμη πετρελαίου με συγκεντρώσεις ύψους 700 χιλιοστογράμμων ανά λίτρο, σύμφωνα με τον γεωλόγο Keith Evans.

### 3.2. ΕΞΑΓΩΓΗ ΛΙΘΙΟΥ ΑΠΟ ΣΠΟΔΟΥΜΕΝΟ

Το λίθιο βρίσκεται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση στα πυριγενή πετρώματα. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις λιθίου σε ορυκτά βρίσκονται σε γρανιτικούς πηγματίτες. Τα πιο σημαντικά από αυτά είναι το σποδούμενο ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) και ο πεταλίτης ( $\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ ). Το σποδούμενο έχει θεωρητικά 8,03% περιεκτικότητα σε  $\text{Li}_2\text{O}$ . Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε λίθιο, το σποδούμενο θεωρείται το πιο σημαντικό ορυκτό λιθίου. Μια τυπική περιεκτικότητα μεταλλεύματος λιθίου μπορεί να περιέχει 1-2%  $\text{Li}_2\text{O}$ , ενώ ένα τυπικό συμπύκνωμα σποδούμενου κατάλληλο για παραγωγή ανθρακικού λιθίου περιέχει 6-7%  $\text{Li}_2\text{O}$  (75%-87% σποδούμενο). Τα συμπυκνώματα υψηλότερου επιπέδου που περιέχουν 7.6%  $\text{Li}_2\text{O}$  και έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο χρησιμοποιούνται σε κεραμικά και πιο απαιτητικές βιομηχανίες.

Κάνοντας ορυκτολογική ανάλυση μιας τυπικής απόθεσης πηγματιτών συμπεραίνεται ότι μπορεί να περιέχει χαλαζία, αλβίτη, σποδούμενο, λεπιδόλιθο, πεταλίτη, όπως και μοσχοβίτη (1-5%). Μπορεί επίσης κανείς να βρει ίχνη φάσεων Ta-Nb.

Τα μεταλλουργικά αποτελέσματα δείχνουν ότι μπορεί να επιτευχθεί συμπύκνωμα λιθίου υψηλού βαθμού (>7%).

Όσον αναφορά τον διαχωρισμό των ορυκτών λιθίου, μπορεί να επιτευχθεί αποτελεσματικά εκμεταλλευόμενοι τις φυσικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές τους ιδιότητες. Οι φυσικοί διαχωρισμοί εκτελούνται με υγρή και ξηρή διαλογή. Επίσης χρησιμοποιείται ο ηλεκτρομαγνητικός, ηλεκτροστατικός και μαγνητοϋδροστατικός διαχωρισμός και ο διαχωρισμός με βαρέα υγρά. Ο βαρυντικός διαχωρισμός χρησιμοποιείται μόνο στην περίπτωση που το σποδούμενο είναι χονδρόκοκκο. Ανάλογα με τον στόχο μας, το συμπύκνωμα επίπλευσης μπορεί στη συνέχεια να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία με τεχνικές υψηλής θερμοκρασίας (πυρομεταλλουργία) ή χημικές τεχνικές (υδρομεταλλουργία) για την παραγωγή ανθρακικού λιθίου ή άλλων επιθυμητών ενώσεων λιθίου.

Η επίπλευση χρησιμοποιείται για τη δημιουργία υψηλής ποιότητας συμπυκνώματος σποδούμενου (75-85% σποδούμενου) κατάλληλο για εκχύλιση λιθίου.

Το λίθιο μπορεί να εκχυλιστεί από τα συμπυκνώματα του σποδομένου (Εικ. 10) μετά από φρύξη<sup>2</sup> και όξινες διεργασίες φρύξης. Ένα συμπύκνωμα με τουλάχιστον 6% Li<sub>2</sub>O (περίπου 75% σποδομένο) είναι κατάλληλο για φρύξη. Η φρύξη πραγματοποιείται στους 1050 ° C, κατά τη διάρκεια της οποίας το σποδομένο θα περάσει από ένα μετασχηματισμό φάσης από α-σποδομένο σε β-σποδομένο. Το α-σποδομένο είναι ουσιαστικά ανθεκτικό στα θερμά οξέα.

Ως αποτέλεσμα του μετασχηματισμού φάσης, η κρυσταλλική δομή του σποδομένου διευρύνεται κατά περίπου 30% και γίνεται ανθεκτική στο θερμό θειικό οξύ. Λόγω αυτής της επέκτασης, το ειδικό βάρος του σποδομένου μειώνεται από 3,1 g/cm<sup>3</sup> (φυσικό α-σποδομένο) σε περίπου 2,4 g/cm<sup>3</sup> (β-σποδομένο). Μετά τη φρύξη, το υλικό ψύχεται και στη συνέχεια αναμειγνύεται με θειικό οξύ (95-97%). Το μίγμα υπόκειται σε φρύξη ξανά στους περίπου 200 ° C. Μια εξώθερμη αντίδραση αρχίζει στους 170 ° C και το λίθιο εκχυλίζεται από β-σποδομένο για να σχηματίσει θειικό λίθιο, το οποίο είναι διαλυτό στο νερό.



**Εικ.10 :** Διαδικασία λήψης λιθίου από σποδομένο (πηγή: SGS MINERALS SERVICE, 2010)

<sup>2</sup> Η φρύξη του μεταλλεύματος μοιάζει με την κοινή ξήρανση. Ωστόσο, η ξήρανση γίνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες για να απομακρυνθεί το νερό που περιέχει το μέταλλο. Η φρύξη γίνεται σε πιο υψηλές θερμοκρασίες έτσι ώστε οι κύριες στερεές φάσεις της τροφοδοσίας (μεταλλεύματος ή συμπυκνώματος) να μετατραπούν σε κάποιες άλλες φάσεις που είναι πιο ευκατέργαστες.

## **4. ΧΡΗΣΕΙΣ ΛΙΘΙΟΥ**

### **4.1. Κεραμικά και γυαλικά**

Το οξείδιο του λιθίου ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) χρησιμοποιείται για τη διεργασία ρευστοποίησης του διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), ελαττώνοντας τη θερμοκρασία τήξης του υλικού, καθώς και το ιξώδες του τήγματος, οδηγώντας σε υαλώματα με βελτιωμένες φυσικές ιδιότητες. Το οξείδιο του λιθίου είναι συστατικό πυρίμαχων σκευών για ψήσιμο σε φούρνο. Παγκοσμίως, αυτή είναι η μεγαλύτερη εφαρμογή κατανάλωσης λιθιούχων ενώσεων. Το ανθρακικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) γενικά χρησιμοποιείται γι' αυτή την εφαρμογή, γιατί όταν θερμαίνεται μετατρέπεται σε οξείδιο του λιθίου [με αποβολή διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ )] (Clark, 2005).

### **4.2. Λιπαντικά**

Η τρίτη πιο συνηθισμένη εφαρμογή του λιθίου είναι σε γράσα. Το υδροξείδιο του λιθίου ( $\text{LiOH}$ ) είναι μια ισχυρή βάση και όταν θερμαίνεται μαζί με ένα λίπος παράγει σάπωνα, όπως το στεατικό λίθιο. Οι λιθιούχοι σάπωνες έχουν την ικανότητα να πυκνώνουν τα έλαια και αυτή η ιδιότητα εφαρμόζεται για την παραγωγή υψηλής θερμοκρασίας λιπαντικών γράσων παντός σκοπού. (Totten et al., 2003; Rand, 2003).

### **4.3. Μεταλλουργία**

Όταν χρησιμοποιείται λίθιο ως ρευστοποιητικό για μεταλλουργικές διεργασίες, το μεταλλικό λίθιο διευκολύνει την τήξη των μετάλλων και εξουδετερώνει τον σχηματισμό οξειδίων, απορροφώντας προσμείξεις. Η ποιότητα της τήξης είναι επίσης σημαντική όταν το ρευστό χρησιμοποιείται για την παραγωγή κεραμικών και γυαλικών. Το λίθιο σχηματίζει κράματα με άλλα μέταλλα όπως το αλουμίνιο (Al), το κάδμιο (Cd), τον χαλκό (Cu) και το μαγγάνιο (Mn), εφαρμογή που αξιοποιείται για την παραγωγή τμημάτων αεροσκαφών ( Davis, 1993).

### **4.4. Πυροτεχνήματα**

Το λίθιο χρησιμοποιείται σε φωτοβολίδες και πυροτεχνήματα χρωματίζοντας ροζέ προς κόκκινες τις φλόγες. Ενώσεις του λιθίου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές και οξειδωτές σε κόκκινα πυροτεχνήματα και φωτοβολίδες (Wiberg et al., 2001).

#### 4.5. Καθαρισμός αέρα

Το χλωριούχο λίθιο ( $\text{LiCl}$ ) και το βρωμιούχο λίθιο ( $\text{LiBr}$ ) είναι υγροσκοπικές ενώσεις και χρησιμοποιούνται ως ξηραντικά σε ρεύματα αέρα. Το υδροξείδιο του λιθίου ( $\text{LiOH}$ ) και το υπεροξείδιο του λιθίου ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) είναι τα άλατα που χρησιμοποιούνται περισσότερο σε κλειστούς χώρους, όπως τα διαστημόπλοια και τα υποβρύχια, για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και τον καθαρισμό του αέρα, γενικότερα. Το υδροξείδιο του λιθίου απορροφά το διοξείδιο του άνθρακα από τον αέρα σχηματίζοντας ανθρακικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

Το υδροξείδιο του λιθίου είναι προτιμητέο σε σύγκριση με τα υδροξείδια των υπόλοιπων μετάλλων εξαιτίας του μικρότερου μοριακού βάρους του. Από την άλλη, το υπεροξείδιο του λιθίου, παρουσία υγρασίας, όχι μόνο απορροφά διοξείδιο του άνθρακα, αλλά επιπλέον εκλύει οξυγόνο.

Κάποιες άλλες ενώσεις του λιθίου, όπως για παράδειγμα το υπερχλωρικό λίθιο ( $\text{LiClO}_4$ ) χρησιμοποιείται σε κεριά οξυγόνου, που παρέχουν οξυγόνο σε υποβρύχια. Αυτά τα κεριά μπορεί, επίσης, να περιέχουν μικρές ποσότητες βορίου (B), μαγνησίου (Mg), αλουμινίου (Al), πυριτίου (Si), τιτανίου (Ti), μαγγανίου (Mn) και σιδήρου (Fe) (Mulloth, 2005).

#### 4.6. Οπτική

Το φθοριούχο λίθιο ( $\text{LiF}$ ), όταν αναπτύσσεται τεχνητά ως κρύσταλλος, είναι καθαρό και διαφανές και γι' αυτό χρησιμοποιείται για ειδικές οπτικές εφαρμογές υπέρυθρων (IR), υπεριώδους (UV) και υπεριώδους σε κενό (VUV). Έχει έναν από τους μικρότερους δείκτες ανάκλασης από όλα τα άλλα συνηθισμένα υλικά. Σκόνη φθοριούχου λιθίου σε καλή κατανομή χρησιμοποιήθηκε για τα δοσίμετρα Ακτινοβολίας Θερμοφωταύγειας (*ThermoLuminescent radiation Dosimetries, TLD*), όπου όταν ένα δείγμα του μετρούμενου υλικού εκτεθεί σε τέτοια ακτινοβολία παρέχει κρυσταλλικές ανταύγειες, που περιλαμβάνουν ένα γαλαζωπό φως που η πυκνότητά του είναι προαπαιτούμενη για την απορροφώμενη δόση, επιτρέποντας έτσι τη μέτρηση. Το φθοριούχο λίθιο μερικές φορές χρησιμοποιήθηκε σε φακούς εστίασης τηλεσκοπίων.

Το μη γραμμικό νιοβικό λίθιο ( $\text{LiNbO}_3$ ) είναι χρήσιμο σε μη γραμμικές οπτικές εφαρμογές. Χρησιμοποιείται ιδιαίτερα σε τηλεπικοινωνιακά προϊόντα όπως κινητά τηλέφωνα και οπτικούς κωδικοποιητές. Αυτές οι εφαρμογές λιθίου αξιοποιούνται κατά περισσότερο από 60% σε κινητά τηλέφωνα (Hobbs, 2009; Sinton, 1962).

#### 4.7. Οργανολιθιακές ενώσεις και πολυμερή

Οι οργανολιθιακές ενώσεις χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην παραγωγή πολυμερών και άλλων σημαντικών χημικών. Στη βιομηχανία πολυμερών, που αποτελεί τον κυρίαρχο καταναλωτή αυτών των αντιδραστηρίων, οι αλκυλολιθιακές ενώσεις χρησιμεύουν ως καταλύτες έναρξης στον ανιονικό πολυμερισμό μη ενεργοποιημένων ολεφινών. Για την παραγωγή άλλων χρήσιμων χημικών, οι οργανολιθιακές ενώσεις λειτουργούν ως ισχυρές βάσεις και ως αντιδραστήρια σχηματισμού δεσμών C-C. Οι οργανολιθιακές ενώσεις παράγονται με επίδραση μεταλλικού λιθίου σε αλκυλαλογονίδια (RX)

Πολλές άλλες ενώσεις του λιθίου χρησιμοποιούνται επίσης ως αντιδραστήρια για την παραγωγή οργανικών ενώσεων. Κάποιες πολύ γνωστές από αυτές περιλαμβάνουν το λιθιοαργιλιοϋδρίδιο ( $\text{LiAlH}_4$ ), το λιθιοτριαιθυλοβοριοϋδρίδιο [ $\text{LiBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ], το (κανονικό) βουτυλολίθιο ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) και το τριτοταγές βουτυλολίθιο [ $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ ], που συχνά χρησιμοποιούνται ως εξαιρετικά ισχυρές βάσεις, που ενίοτε αποκαλούνται «σουπερβάσεις» (*superbases*). (Yurkovetskii et al., 2005)

#### 4.8. Στρατιωτικές εφαρμογές

Το μεταλλικό λίθιο και σύμπλοκα υδρίδιά του, όπως το λιθιοαργιλιοϋδρίδιο ( $\text{LiAlH}_4$ ), χρησιμοποιήθηκαν ως υψηλής ενέργειας πρόσθετα σε προωθητικά πυραύλων. Ειδικά το λιθιοαργιλιοϋδρίδιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και μόνο του ως στερεό καύσιμο.

Η τορπίλη *Mark 50* με σύστημα προώθησης αποθηκευμένης χημικής ενέργειας (*Stored Chemical Energy Propulsion System, SCEPS*) χρησιμοποιεί μια μικρή δεξαμενή εξαφθοριούχου θείου ( $\text{SF}_6$ ), που ψεκάζεται πάνω σε μια μάζα στερεού (μεταλλικού) λιθίου. Ακολουθεί εξώθερμη αντίδραση, της οποίας η παραγόμενη θερμότητα χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού που προωθεί την τορπίλη σε έναν κλειστό κύκλο Rankine (Emsley, 2001; Hughes et al., 1983).

#### 4.9. Πυρηνικές εφαρμογές

Υδρίδιο του λιθίου που περιέχει λίθιο-6 ( ${}^6\text{Li}$ ) χρησιμοποιήθηκε σε υδρογονοβόμβες. Η βόμβα  ${}^6\text{LiH}$  τοποθετείται γύρω από έναν πυρήνα που περιέχει μια μικρή πυρηνική βόμβα (σχάσης).

Το  ${}^6\text{Li}$  αξιολογήθηκε ως υλική πηγή για την παραγωγή τρίτιου ( ${}^3\text{T}$ ) και ως απορροφητής νετρονίων για πυρηνική σύντηξη. Το φυσικό λίθιο περιέχει περίπου 7,5%  ${}^6\text{Li}$  από το οποίο μεγάλες ποσότητες  ${}^6\text{Li}$  παράχθηκαν με ισοτοπικό διαχωρισμό για χρήση τους σε πυρηνικά όπλα. Το  ${}^7\text{Li}$  κέρδισε το ενδιαφέρον για χρήση ως ψυκτικό πυρηνικού αντιδραστήρα.

Το δευτεριούχο λίθιο ( $\text{LiD}$ ) ήταν καύσιμο πυρηνικής σύντηξης στις πρώιμες εκδόσεις της υδρογονοβόμβας. Όταν βομβαρδίζεται με νετρόνια, τόσο το  ${}^6\text{Li}$ , όσο και το  ${}^7\text{Li}$ , παράγουν τρίτιο. Αυτή η αντίδραση, που δεν ήταν πλήρως κατανοητή όταν δοκιμάστηκαν οι πρώτες υδρογονοβόμβες, ήταν υπεύθυνη για την ανεξέλεγκτη απόδοση κατά την πυρηνική δοκιμή *Castle Bravo*. Το τρίτιο, με τη σειρά του, αντιδρά με δευτέριο ( ${}^2\text{D}$ ) με αντίδραση πυρηνική σύντηξης, μια αντίδραση που είναι σχετικά εύκολο να επιτευχθεί. Παρόλο που αρκετές λεπτομέρειες παραμένουν απόρρητες, το  ${}^6\text{LiD}$  ακόμη παίζει κάποιο ρόλο στα σύγχρονα πυρηνικά όπλα, ως καύσιμο πυρηνικής σύντηξης.

Το φθοριούχο λίθιο, όταν εμπλουτίζεται σε υψηλό ποσοστό σε  ${}^7\text{Li}$  σχηματίζει το βασικό συστατικό μίγματος  $\text{LiF-BeF}_2$ , που χρησιμοποιείται σε υγρή μορφή στους πυρηνικούς αντιδραστήρες. Το φθοριούχο λίθιο είναι εξαιρετικά σταθερό χημικά και τα μίγματα  $\text{LiF-BeF}_2$  έχουν πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τήξης. Επιπλέον, τα νουκλείδια  ${}^7\text{Li}$ ,  $\text{Be}$  και  $\text{F}$  είναι ανάμεσα στα λίγα νουκλείδια που παγιδεύουν θερμικά νετρόνια και παρουσιάζουν αρκετά χαμηλή «δηλητηρίαση» των πυρηνικών αντιδράσεων σχάσης μέσα σε έναν πυρηνικό αντιδραστήρα σχάσης. Σε ηλεκτροπαραγωγικές μονάδες πυρηνικής σύντηξης, το λίθιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραγάγει τρίτιο σε μαγνητικά σφραγισμένους αντιδραστήρες που θα χρησιμοποιούν δευτέριο και τρίτιο ως πυρηνικά καύσιμα. Το φυσικά υπάρχον τρίτιο είναι εξαιρετικά σπάνιο και πρέπει να παράγεται συνθετικά από το γύρω αντιδρόν πλάσμα, με ένα κάλυμμα που περιέχει λίθιο, όπου τα νετρόνια από την

πυρηνική αντίδραση δευτερίου - τριτίου στο πλάσμα θα επιδρούν στο λίθιο παράγοντας περισσότερο τρίτιο.

Το λίθιο, επίσης, χρησιμοποιήθηκε ως πηγή σωματιδίων  $\alpha$ , δηλαδή πυρήνων ηλίου (He). Όταν το  ${}^7\text{Li}$  βομβαρδίζεται με επιταχυνόμενα πρωτόνια σχηματίζεται  ${}^8\text{Be}$ , που διασπάται, με τη σειρά του, σχηματίζοντας δύο σωματίδια  $\alpha$ . Αυτή η αντίδραση διαχωρισμού ήταν η πρώτη πλήρως ανθρωπογενής πυρηνική αντίδραση. Συγκεκριμένα, παράχθηκε το 1932 από τους Κόκροφτ (*Cockroft*) και Γουάλτον (*Walton*). Βέβαια, πυρηνικές αντιδράσεις με ανθρωπογενώς κατευθυνόμενη πυρηνική μεταστοιχείωση είχαν ήδη επιτευχθεί από το 1917, αλλά απλώς χρησιμοποιώντας φυσικά υπάρχοντα ραδιοϊσότοπα με σωματίδια  $\alpha$ .

Οι πυρηνικοί αντιδραστήρες χρησιμοποιούν λίθιο ως αντίμετρο στις διαβρωτικές επιπτώσεις του βορικού οξέος ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) που προστίθεται στο νερό για να απορροφήσει το πλεόνασμα των νετρονίων. (Emsley, 2011; Makhijani et al., 2000; Barnaby, 1993; Baesjr, 1974)

#### 4.10. Ιατρικές εφαρμογές

Μια σημαντική συνέπεια της λεγόμενης διαγώνιας σχέσης (*diagonal relationship*) μεταξύ ορισμένων στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα, είναι η θεραπεία της διπολικής διαταραχής (*bipolar disorder*), κοινώς μανιακής κατάθλιψης, από ιόντα λιθίου. Έχει παρατηρηθεί από βιοχημικούς ότι το ιόν του λιθίου ( $\text{Li}^+$ ) δρα σε ενζυμικές διεργασίες αντικαθιστώντας εν μέρει το ιόν μαγνησίου ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

Περίπου το 1% του πληθυσμού υποφέρει από αυτή την εξαντλητική ασθένεια, κατά την οποία η διάθεση του ατόμου μεταβάλλεται συνεχώς, από ευφορία και υπερδραστηριότητα, σε κατάθλιψη και ατονία. Το ιόν του λιθίου είναι ένα φάρμακο που σταθεροποιεί τη διάθεση. Η ανακάλυψη της ευεργετικής αυτής δράσης του λιθίου έγινε μέσα από έναν συνδυασμό τυχαίου γεγονότος και επιστημονικής παρατήρησης, όταν, το 1938, ο Αυστραλός ψυχίατρος John Cade μελετούσε την επίδραση ενός ογκώδους οργανικού ανιόντος σε ζώα. Για να αυξήσει τη δοσολογία του ανιόντος χρειαζόταν ένα πιο ευδιάλυτο άλας. Για ογκώδη ανιόντα, η διαλυτότητα των αλάτων τους με αλκαλιμέταλλα αυξάνεται, καθώς μειώνεται η ιοντική τους ακτίνα. Έτσι, ο Cade επέλεξε το άλας του λιθίου. Όμως, όταν χορήγησε το άλας του λιθίου, τα ζώα άρχισαν να εμφανίζουν αλλαγές στη συμπεριφορά τους. Τότε



συνειδητοποίησε ότι το ιόν  $\text{Li}^+$  πρέπει να είναι αυτό που επηρεάζει κάποιες λειτουργίες του εγκεφάλου. Επιπλέον μελέτες έδειξαν ότι το ιόν του λιθίου έχει μια βαθιά επίδραση στους ασθενείς με διπολική διαταραχή.

Κατά ειρωνεία της τύχης, αυτή η ανακάλυψη θα μπορούσε να είχε γίνει πολύ νωρίτερα, επειδή ήταν ήδη γνωστό στην παραδοσιακή ιατρική ότι το νερό από ορισμένες πλούσιες σε λίθιο πηγές της Αγγλίας, βοηθούσε τους πάσχοντες από διπολική διαταραχή. Τελευταία, μια μελέτη στο Τέξας έδειξε ότι οι περιοχές με τα χαμηλότερα ποσοστά νοσηλευομένων με μανιακή κατάθλιψη, είχαν στο πόσιμο νερό τους υψηλή περιεκτικότητα σε ιόντα λιθίου.

Το αίτιο που προκαλεί τα συμπτώματα διπολικής διαταραχής είναι μια ιδιαίτερη έλλειψη ισορροπίας νευροδιαβιβαστών. Αυτή η έλλειψη ισορροπίας μπορεί να οφείλεται στο ένζυμο ινοσιτολμονοφωσφατάση (συντετμημένο IMPάση). Η IMPάση μετατρέπει τη μονοφωσφορική ινοσιτόλη (κυκλική πολυαλκοόλη), σε ελεύθερη ινοσιτόλη, μια διαδικασία που απαιτεί τη συμμετοχή δύο ιόντων μαγνησίου. Φαίνεται ότι δύο ιόντα λιθίου αντικαθιστούν εύκολα το ένα από τα δύο ιόντα μαγνησίου στην ενζυμική πορεία, γεγονός που επιβραδύνει τη διαδικασία. Αυτή ακριβώς η επιβράδυνση μετριάξει τις ταλαντεύσεις στην ψυχική διάθεση, τις οποίες προκαλεί αυτή η ασθένεια. Κάτι τέτοιο θεωρείται προτιμότερη λύση σε σχέση με τη χρήση συνδυασμού φαρμάκων που είτε καταστέλλουν τη μανιακή φάση, είτε εξουδετερώνουν τα καταθλιπτικά επεισόδια.

Παρ' όλα αυτά, η θεραπεία με λίθιο έχει κάποιες παρενέργειες, όπως έντονη αίσθηση δίψας, προβλήματα μνήμης και τρέμουλο στα χέρια. Επιπλέον, η λεγόμενη καμπύλη του κανόνα του Bertrand είναι πολύ στενή. Δηλαδή, υπάρχει μόνο μια πολύ μικρή περιοχή μεταξύ θεραπευτικής και τοξικής δόσης. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι μια μη επαρκής δόση μπορεί να είναι αναποτελεσματική, ενώ μια υπερβολική δόση μπορεί να είναι θανατηφόρα. Παρά τα προβλήματά της, η θεραπεία με λίθιο, ως αποτέλεσμα της διαγώνιας σχέσης του με το μαγνήσιο, έχει αποκαταστήσει την υγεία ενός τεράστιου αριθμού ατόμων σε όλο τον πλανήτη (Rayner-Canham & Overton, 2003).

## 5. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ

### 5.1 Αρχές λειτουργίας και κατασκευής συσσωρευτών

#### 5.1.1 Δομή και στοιχεία συσσωρευτών

Ένας συσσωρευτής (μπαταρία) αποτελείται από ένα ή περισσότερα στοιχεία (βασική ηλεκτροχημική μονάδα), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά ή παράλληλα ανάλογα με την επιθυμητή χωρητικότητα ή την επιθυμητή τάση εξόδου.

Ένα στοιχείο αποτελείται από τρία βασικά συστατικά:

1. την άνοδο ή το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο δίνει ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα και είναι αυτό που οξειδώνεται (αποβάλλει ηλεκτρόνια) κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση.
2. την κάθοδο ή θετικό ηλεκτρόδιο, το οποίο δέχεται ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα και ανάγεται (προσλαμβάνει ηλεκτρόνια) κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση.
3. τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος παρέχει το μέσο για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του στοιχείου μεταξύ ανόδου και καθόδου. Ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως ένα υγρό, όπως νερό ή κάποιος άλλος διαλύτης, με διαλυμένα άλατα, οξέα ή αλκάλια, που μεταδίδει την ιοντική αγωγιμότητα. Μερικοί συσσωρευτές χρησιμοποιούν στερεούς ηλεκτρολύτες, οι οποίοι είναι ιοντικοί αγωγοί στη θερμοκρασία λειτουργίας του στοιχείου.

Τα δύο ηλεκτρόδια δεν έρχονται ποτέ σε επαφή, αλλά είναι ηλεκτρικώς συνδεδεμένα μεταξύ τους μέσω του ηλεκτρολύτη.

Οι πιο επωφελείς συνδυασμοί των υλικών της ανόδου και της καθόδου είναι εκείνοι που θα δώσουν υψηλή τάση στο στοιχείο και θα είναι οι ελαφρύτεροι. Ωστόσο τέτοιοι συνδυασμοί μπορεί να μην είναι πάντα πρακτικοί εξαιτίας διαφόρων παραγόντων, όπως η αντίδραση του υλικού με άλλα υλικά του στοιχείου, η πόλωση, η δυσκολία στον χειρισμό και το υψηλό κόστος.

Η άνοδος επιλέγεται έχοντας υπόψη τις ακόλουθες ιδιότητες: αποτελεσματικότητα ως αναγωγικό μέσο (δηλαδή να προκαλεί αναγωγή, ενώ η ίδια οξειδώνεται), υψηλή απόδοση αμπερωρίων (Ah/g, πρακτική μονάδα μέτρησης του ηλεκτρικού φορτίου, εκφράζει την ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου που μεταφέρεται από έναν αγωγό όταν

διαρρέεται από ρεύμα έντασης ενός αμπερ σε χρόνο μίας ώρας), καλή αγωγιμότητα, σταθερότητα, ευκολία κατασκευής και χαμηλό κόστος. Κατάλληλα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί έως τώρα ως αρνητικά ηλεκτρόδια είναι το υδρογόνο, ο ψευδάργυρος και το λίθιο.

Η κάθοδος πρέπει να είναι ένας αποτελεσματικός οξειδωτικός παράγοντας (δηλαδή να προκαλεί οξείδωση, ενώ η ίδια ανάγεται), να είναι σταθερή όταν έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη και να έχει ικανοποιητική τάση λειτουργίας. Το οξυγόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας από ατμοσφαιρικό αέρα που έχει εισέλθει μέσα στο στοιχείο, όπως συμβαίνει στους συσσωρευτές ψευδαργύρου-αέρα. Βέβαια, τα πιο συνηθισμένα υλικά για την κάθοδο είναι μεταλλικά οξείδια, ενώ για ειδικά συστήματα συσσωρευτών χρησιμοποιούνται αλογόνο, θείο και τα οξείδιά του και άλλα χημικά συστατικά που περιέχουν οξυγόνο και υδρογόνο ενωμένα με κάποιο άλλο χημικό στοιχείο.

Τέλος, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει καλή ιοντική αγωγιμότητα, αλλά να μην είναι ηλεκτρικά αγώγιμος, καθώς τότε θα δημιουργούνταν εσωτερικά βραχυκυκλώματα. Επίσης, σημαντικό είναι ο ηλεκτρολύτης να μην αντιδρά με τα ηλεκτρόδια, να μην επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, να είναι ασφαλής και χαμηλού κόστους. Οι περισσότεροι ηλεκτρολύτες είναι υδατικά διαλύματα, αλλά υπάρχουν σημαντικές εξαιρέσεις, όπως για παράδειγμα οι «θερμικές μπαταρίες» ή οι συσσωρευτές με λίθιο στην άνοδο, όπου ο ηλεκτρολύτης είναι τήγμα άλατος ή άλλοι μη υδατικοί ηλεκτρολύτες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την αποφυγή αντίδρασης με την άνοδο.

Χωρικά, τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου είναι ηλεκτρικά απομονωμένα στα στοιχεία της μπαταρίας για να αποφεύγονται τα εσωτερικά βραχυκυκλώματα, αλλά περιβάλλονται από τον ηλεκτρολύτη. Σε πρακτικούς σχεδιασμούς των στοιχείων, υπάρχει μηχανισμός που διαχωρίζει τα δύο ηλεκτρόδια, με τον διαχωριστή να είναι διαπερατός από τον ηλεκτρολύτη για να διατηρείται η ιοντική αγωγιμότητα. Επίσης, ηλεκτρικοί αγωγοί με δομή πλέγματος μπορούν να προστεθούν στα ηλεκτρόδια για να μειώσουν την εσωτερική αντίσταση.

Κάθε στοιχείο μπορεί να κατασκευασθεί σε διάφορες διατάξεις και σχήματα (κυλινδρικό, επίπεδο, πρισματικό) και για αυτό τα ηλεκτρόδια και ο ηλεκτρολύτης κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να χωρούν στο επιθυμητό σχήμα του

στοιχείου του συσσωρευτή. Τα στοιχεία στη συνέχεια σφραγίζονται με διάφορους τρόπους για την αποφυγή διαρροής ή ξήρανσης των υλικών τους. Μερικά είναι εξοπλισμένα με συσκευές εξαερισμού ή άλλα μέσα που επιτρέπουν στα συγκεντρωμένα αέρια να διαφύγουν. Η κατασκευή των ηλεκτροχημικών στοιχείων ολοκληρώνεται με κατάλληλα κιβώτια ή δοχεία, με μέσα σύνδεσης του ακροδέκτη και με τη σήμανσή τους.

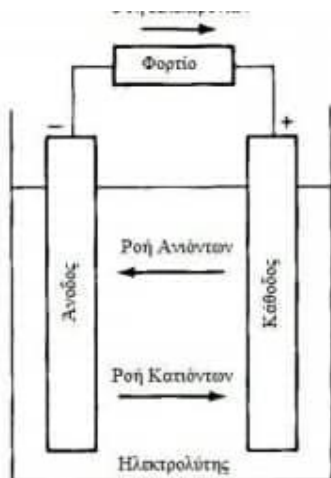
### *5.1.2 Αρχή λειτουργίας συσσωρευτών*

Ο συσσωρευτής ή μπαταρία είναι μια συσκευή που μετατρέπει τη χημική ενέργεια που εμπεριέχεται στο ενεργό υλικό του, απευθείας σε ηλεκτρική, μέσω μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης οξειδοαναγωγής. Αυτός ο τύπος αντίδρασης περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα υλικό στο άλλο μέσω ενός ηλεκτρικού κυκλώματος. Η διεργασία αυτή μπορεί να συνεχίζεται έως ότου διακοπεί το κύκλωμα ή κάποιο από τα αντιδρώντα στοιχεία εκλείψει. Καθώς η αντίδραση οξειδοαναγωγής στους συσσωρευτές γίνεται ηλεκτροχημικά, δεν υπόκειται στους περιορισμούς του κύκλου Carnot που διέπονται από τον δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής, με αποτέλεσμα οι μπαταρίες να έχουν υψηλότερη ενεργειακή απόδοση μετατροπής. Στις περιπτώσεις των επαναφορτιζόμενων συστημάτων, οι συσσωρευτές φορτίζονται ξανά, ακολουθώντας την αντίστροφη διαδικασία.

### *5.1.3 Διαδικασία εκφόρτισης*

Όταν το ηλεκτροχημικό στοιχείο (**Εικ. 11**) είναι συνδεδεμένο με ένα εξωτερικό φορτίο, ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του εξωτερικού φορτίου από την άνοδο, η οποία οξειδώνεται, προς την κάθοδο, όπου δέχεται τα ηλεκτρόνια. Το ηλεκτρικό κύκλωμα ολοκληρώνεται με τον ηλεκτρολύτη και τη ροή ανιόντων (αρνητικών ιόντων) και

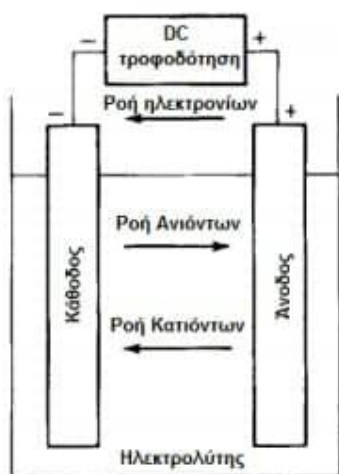
κατιόντων (θετικών ιόντων) προς την άνοδο και την κάθοδο, αντίστοιχα.



**Εικ. 11 :** Απλή απεικόνιση της διαδικασίας εκφόρτισης ενός στοιχείου

#### 5.1.4 Διαδικασία φόρτισης

Κατά τη διάρκεια της επαναφόρτισης (**Εικ. 12**) ενός επαναφορτιζόμενου στοιχείου, η ροή του ρεύματος (ροή των ηλεκτρονίων) αντιστρέφεται, η οξείδωση λαμβάνει χώρα στο θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) και αυτό που ανάγεται τώρα είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος). Καθώς εξ ορισμού, η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται η οξείδωση και η κάθοδος το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται η αναγωγή, το θετικό ηλεκτρόδιο είναι τώρα η άνοδος και το αρνητικό η κάθοδος.



**Εικ. 12 :** Απλή απεικόνιση της διαδικασίας φόρτισης ενός (επαναφορτιζόμενου) στοιχείου.

## 5.2 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΛΙΘΙΟΥ

Μερικά από τα χαρακτηριστικά των μπαταριών λιθίου είναι η υψηλή πυκνότητα ισχύος, η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και το μικρό βάρος. Η ανάπτυξή τους άρχισε τη δεκαετία του 1950 και συνεχίζεται ακόμη και σήμερα καθώς χρησιμοποιούνται κυρίως σε στρατιωτικές και διαστημικές εφαρμογές. Το μικρό τους βάρος είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα διαστημικά οχήματα, λόγω του υψηλού κόστους ανά γραμμάριο της εκτόξευσής τους σε τροχιά. Το μεταλλικό λίθιο έχει χαμηλή πυκνότητα και υψηλό δυναμικό, έτσι ήταν μια φυσική επιλογή για το υλικό του ακροδέκτη ανόδου. Οι μπαταρίες λιθίου χρειάζονται μη υδατικούς ηλεκτρολύτες, οι οποίοι αποτελούνται γενικά από οργανικούς διαλύτες. Οι ονομαστικές τάσεις των στοιχείων λιθίου μπορεί να βρίσκεται μεταξύ 1,5 V και 3,0 V, ανάλογα με τον τύπο του υλικού της καθόδου. Βασικό σημείο για την ανάπτυξη των μπαταριών λιθίου ήταν η εύρεση κατάλληλων διαλυτών και αλάτων για τους ηλεκτρολύτες, γεγονός που οδήγησε σε μια ποικιλία τύπων στις μπαταρίες λιθίου. Μία από τις πρώτες μπαταρίες λιθίου που ξεκίνησε εμπορικά τη δεκαετία του 1970 ήταν η μπαταρία λιθίου- διοξειδίου του θείου ( $\text{Li}/\text{SO}_2$ ). Στα τέλη ίδιας δεκαετίας οι μπαταρίες λιθίου - διοξειδίου του θείου αντικαταστάθηκαν σε μεγάλο βαθμό σε πολλές εφαρμογές από τις μπαταρίες λιθίου - χλωριούχου θειονύλιου ( $\text{Li}/\text{SOCl}_2$ ), λόγω της υψηλότερης ενεργειακής πυκνότητας τους, της μεγαλύτερης διάρκειας ζωής, και την ικανότητα τους να λειτουργούν καλά σε υψηλές θερμοκρασίες. Το διοξείδιο του θείου και το χλωριούχο θειονύλιο είναι υγρά υλικά καθόδου.

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960 και του 1970 αναπτύχθηκαν αρκετές ποικιλίες μπαταριών λιθίου στερεάς καθόδου, στηριζόμενες στο οξειδίο του χαλκού ( $\text{CuO}$ ), το σουλφίδιο του χαλκού ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), το δισουλφίδιο του σιδήρου ( $\text{FeS}_2$ ), τον χρωμικό άργυρο ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ), το πεντοξείδιο του βαναδίου ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), το διοξείδιο του μαγγανίου ( $\text{MnO}_2$ ), και τον μονοφθοριούχο άνθρακα ( $\text{CF}_x$ ). Τα δύο τελευταία συστήματα χρησιμοποιούνται συνήθως σήμερα από καταναλωτές των ιατρικών και βιομηχανικών εφαρμογών. Οι μπαταρίες λιθίου-ιωδίου ( $\text{Li}/\text{I}_2$ ) αντικατέστησαν τις μπαταρίες ψευδαργύρου- οξειδίου υδραργύρου ( $\text{Zn}/\text{Hg}_2\text{O}$ ) στους βηματοδότες το 1970.

### 5.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

Οι μπαταρίες λιθίου διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

1. Μπαταρίες μεταλλικού λιθίου, που είναι μη επαναφορτιζόμενες. Αυτές επίσης ονομάζονται πρωτοβάθμιες μπαταρίες λιθίου.
2. Μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li-ion), που είναι επαναφορτιζόμενες. Αυτές επίσης ονομάζονται και δευτερογενείς ή δευτεροβάθμιες μπαταρίες λιθίου.

#### 5.3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΛΙΘΙΟΥ

Οι πρωτοβάθμιες ηλεκτρικές μπαταρίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση τον τύπο του ηλεκτρολύτη σε υδατικές και μη υδατικές.

Στις μη υδατικές πρωτοβάθμιες ηλεκτρικές μπαταρίες, το στοιχείο λιθίου-ιωδίου ( $\text{Li/I}_2$ ) είναι το πιο συνηθισμένο από αυτά που είναι σήμερα διαθέσιμα στο εμπόριο. Η βασική τους εφαρμογή είναι στους βηματοδότες. Η άμεση αντίδραση της ανόδου λιθίου με την κάθοδο ιωδίου σχηματίζουν έναν στερεό ηλεκτρολύτη, το ιωδιούχο λίθιο ( $\text{LiI}$ ), το οποίο χρησιμεύει ως ηλεκτρολύτης και διαχωριστής.

Οι υδατικές μπαταρίες περιέχουν ηλεκτρολύτη που έχει βάση το νερό. Οι ηλεκτρολύτες μπορεί να είναι όξινοι, ουδέτεροι, ή πιο συχνά, αλκαλικοί ή βασικοί. Από αυτούς ο πιο κοινός τύπος των υδατικών μπαταριών είναι οι μπαταρίες με αλκαλικούς ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται σε φορητές συσκευές που χρειάζονται μεγάλη ισχύ. Το νερό είναι φθινό και εξαιρετος διαλύτης για πολλούς διαφορετικούς τύπους ιόντων ηλεκτρολυτών. Αυτό αντιστοιχεί σε υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, η οποία, μαζί με την σωστή επιλογή των άλλων ενεργών υλικών και το σχεδιασμό της μπαταρίας, επιτρέπει στην μπαταρία να παράγει ρεύματα υψηλής έντασης. Η χρήση ηλεκτρολυτών με βάση το νερό όμως περιορίζει τα είδη των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Το λίθιο σαν παράδειγμα δεν μπορεί να

χρησιμοποιηθεί επειδή αντιδρά χημικά γρήγορα και βίαια με το νερό του υδατικού ηλεκτρολύτη και σχηματίζεται αέριο υδρογόνο. Οι περισσότερες πρωτογενείς μπαταρίες με υδατικά διαλύματα αλκαλίων ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούν τον ψευδάργυρο ως υλικό ανόδου, λόγω της υψηλής πυκνότητας ενέργειας που παράγεται.

### 5.3.2 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

#### 5.3.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li-ion) αποτελούνται από κελιά (cells), στα οποία χρησιμοποιούνται συστατικά που περιέχουν λίθιο ως υλικό ανόδου και καθόδου. Καθώς μία τέτοια μπαταρία λειτουργεί, ιόντα λιθίου ( $\text{Li}^+$ ) ανταλλάσσονται μεταξύ του θετικού και του αρνητικού ηλεκτροδίου. Το θετικό ηλεκτρόδιο είναι συνήθως ένα μεταλλικό οξείδιο με πολυεπίπεδη δομή (όπως το οξείδιο του λιθίου – κοβαλτίου,  $\text{LiCoO}_2$ ) ή ένα υλικό με δομή σήραγγας (όπως το οξείδιο λιθίου-μαγνησίου,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) πάνω σε έναν συλλέκτη ρεύματος από φύλλο αλουμινίου. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι συνήθως γραφιτικός άνθρακας, επίσης πολυεπίπεδης δομής, πάνω σε έναν συλλέκτη ρεύματος χαλκού. Κατά τη διαδικασία φόρτισης ή εκφόρτισης, τα ιόντα λιθίου εισέρχονται ή εξάγονται από τον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ των ατομικών επιπέδων και των ενεργών στοιχείων.

Η μπαταρία τεχνολογίας ιόντων λιθίου χρησιμοποιείται κατά κόρον σήμερα στις φορητές συσκευές (κινητά τηλέφωνα, ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές, φορητοί υπολογιστές, κλπ.). Προτιμάται διότι υπερτερεί των άλλων επαναφορτιζόμενων συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας όσον αφορά την ασφάλεια, την ενέργεια, την πυκνότητα ισχύος, την αποτελεσματικότητα, τον κύκλο ζωής και τον ευέλικτο σχεδιασμό.

Εκτός από την ανώτερη ενεργειακή πυκνότητά τους, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου προσφέρουν επίσης και άλλα σημαντικά πλεονεκτήματα για μεγάλου μεγέθους εφαρμογές σε σχέση με τις συμβατικές επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Η υψηλή τάση ενός μόνο στοιχείου, περίπου 3,7 V, είναι πολύ υψηλότερη από ό,τι για μπαταρίες Ni-MH (Νικελίου – Υδριδίων Μετάλλου) και μπαταρίες μολύβδου-οξέος. Άρα αυτό



επιτρέπει μικρότερο συνολικό αριθμό στοιχείων στην μπαταρία για ίδια χαρακτηριστικά. Η απλή και ευθεία προς τα εμπρός αντίδραση των στοιχείων, επιτρέπει την ενεργειακή απόδοση να γίνει άνω του 95% σε μέτρια σχέση φόρτισης / εκφόρτισης. Επιπλέον, μια καλή δυνατότητα ελέγχου της θερμικής και ηλεκτρικής διαχείρισης προέρχεται από τη χαμηλή παραγωγή θερμότητας στις αντιδράσεις φόρτισης / αποφόρτισης.

Παρά τα πολλά πλεονεκτήματά της, η μπαταρία με τεχνολογία ιόντων λιθίου παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα. Αρχικά, είναι εύθραυστη και απαιτεί ένα κύκλωμα προστασίας για να διατηρηθεί η ασφαλής λειτουργία. Το κύκλωμα προστασίας που είναι ενσωματωμένο σε κάθε συσκευασία, περιορίζει την τάση αιχμής (μέγιστη τάση) κάθε στοιχείου κατά τη διάρκεια της φόρτισης και αποτρέπει την πολύ χαμηλή πτώση τάσης των στοιχείων κατά την εκφόρτιση. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι ότι ο έλεγχος της θερμοκρασίας του στοιχείου είναι απαραίτητος για να αποτραπούν ακραίες αλλαγές θερμοκρασίας.

Επιπλέον, ο βασικότερος λόγος για την περιορισμένη χρήση της είναι το κόστος των υλικών της μπαταρίας. Τα πιο ακριβά υλικά είναι ο εξειδικευμένος άνθρακας για την άνοδο, οι διαλύτες του ηλεκτρολύτη, τα άλατα του ηλεκτρολύτη, τα υλικά καθόδου και ο διαχωριστής.

Ως εκ τούτου, η σημερινή τεχνολογία μπαταρίας ιόντων λιθίου εξακολουθεί να επιδιώκει βελτιώσεις προκειμένου να πληροί τις απαιτήσεις για τις περισσότερες εφαρμογές της μπαταρίας σε φορητό και σταθερό εξοπλισμό, ιδίως όσον αφορά την ασφάλεια, την ενέργεια και την πυκνότητα ισχύος, το κόστος των υλικών των ηλεκτροδίων και τις επιδόσεις κάτω από απαιτητικές συνθήκες λειτουργίας (π.χ. ιδιαίτερα σε υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες, και σε υψηλή φόρτιση / εκφόρτιση κλπ.)

### 5.3.2.2 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

Η εξέλιξη των πρωτογενών μπαταριών λιθίου είναι οι μπαταρίες ιόντων λιθίου. Αυτή η εξέλιξη οφείλεται στην χρήση μεταλλικού λιθίου ως άνοδο. Μεταξύ των μετάλλων, το λίθιο προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα ως υλικό ηλεκτροδίων στον σχεδιασμό συστημάτων αποθήκευσης με υψηλή πυκνότητα ενέργειας, το χαμηλότερο ισοδύναμο βάρος ( $M = 6,94 \text{ g/mol}$ , που αντιστοιχεί σε  $3860 \text{ A h/kg}$ ) καθώς και υψηλή πυκνότητα ρεύματος. Εμπορικά, τα πρωτογενή στοιχεία λιθίου, που αναπτύχθηκαν αρχικά για το διάστημα και για στρατιωτικές εφαρμογές, εισήχθησαν στις αρχές του 1970. Η πρώτη κύρια μπαταρία του Li / (CF) έχει κατασκευαστεί από την Panasonic (Matsushita Electric Ind. Corp.). Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης σε μη υδατικό ηλεκτρολύτη μονο-φθοριούχου άνθρακα (CF), μειώνεται η επίδραση του άνθρακα και του κρυσταλλικού Φθοριούχου Λιθίου (LiF), έτσι ώστε τα θετικά ηλεκτρόδια της ανόδου να είναι αρκετά. Το 1975 το θερμικά επεξεργασμένο ηλεκτρολυτικό διοξείδιο του μαγγανίου (HEMD) εφαρμόστηκε ως κάθοδος για την πρωτοβάθμια μπαταρία λιθίου, και το σύστημα αναπτύχθηκε γρήγορα ως πηγή ενέργειας για τις αυτόματες φωτογραφικές μηχανές με φιλμ 35 χιλιοστών από τα μέσα της δεκαετίας του 1980. Σήμερα, οι πρωτογενείς μπαταρίες λιθίου/διοξειδίου του μαγγανίου είναι αρκετά δημοφιλείς σ' όλο τον κόσμο. Ο πιο κοινός τύπος των στοιχείων λιθίου για καταναλωτικές εφαρμογές χρησιμοποιεί μεταλλικό λίθιο ως άνοδο και διοξείδιο του μαγγανίου ως κάθοδο, με ένα άλας λιθίου διαλυμένο σε οργανικό διαλύτη. Ανάλογα με τον σχεδιασμό και τις χημικές ενώσεις του, τα στοιχεία λιθίου μπορούν να παράγουν τάσεις από 1,5 V έως 3,0 V περίπου, δύο φορές δηλαδή την τάση της συνηθισμένης μπαταρίας ψευδαργύρου-άνθρακα ή μιας αλκαλικής μπαταρίας.

Σε πολλές συσκευές, όπως βηματοδότες και άλλες εμφυτεύσιμες ιατρικές ηλεκτρονικές συσκευές, που απαιτούν πηγή ενέργειας με μεγάλη διάρκεια ζωής χρησιμοποιούνται οι μπαταρίες λιθίου. Οι συσκευές αυτές χρησιμοποιούν εξειδικευμένες ιωδιούχου - λιθίου μπαταρίες σχεδιασμένες να διαρκέσουν 15 και περισσότερα χρόνια. Οι μπαταρίες λιθίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη θέση των κοινών αλκαλικών μπαταριών, σε πολλές συσκευές, όπως ρολόγια και φωτογραφικές μηχανές. Αν και είναι πιο ακριβές, παρέχουν πολύ μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, ελαχιστοποιώντας έτσι την αντικατάσταση της μπαταρίας.

Μέχρι στιγμής, η πιο σημαντική εξέλιξη στον τομέα των μπαταριών λιθίου στα τελευταία 20 χρόνια ήταν η πραγματοποίηση και η εμπορευματοποίηση των δευτεροβάθμιων στοιχείων. Οι πρώτες προσπάθειες για την εμπορική εκμετάλλευση των επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου απέτυχαν λόγω της αστάθειας του μεταλλικού λιθίου που χρησιμοποιούνταν ως άνοδος.

Οι πρώτες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου στο εμπόριο εμφανίστηκαν από την Exxon στις αρχές της δεκαετίας του 1970. Το θετικό ηλεκτρόδιο ήταν  $TiS_2$ , (δισουλφίδιο τιτάνιου), μια σύνθετη πολυεπίπεδη δομή, ενώ το μεταλλικό λίθιο χρησιμοποιήθηκε ως άνοδος και το υπερχλωρικό λίθιο ως ηλεκτρολύτης. Το κύριο πρόβλημα ήταν η αστάθεια των μη υδατικών ηλεκτρολυτών σε επαφή με το λίθιο, οι οποίοι προκαλούν αναγωγή κατά τη διασύνδεση με το ηλεκτρόδιο λιθίου και τη διαμόρφωση μιας διαπερατής μεμβράνης λιθίου. Παράλληλα, η εναπόθεση μεταλλικού λιθίου που προκύπτει κατά τη διάρκεια του κύκλου, οδηγεί στον σχηματισμό των δενδριτών. Αυτοί μπορούν να τρυπήσουν το διαχωριστικό του στοιχείου λόγω ταχείας παραγωγής θερμότητας και μπορούν να προκαλέσουν πιθανές εκρήξεις και φωτιά λόγω του χαμηλού σημείου τήξης (περίπου  $180^{\circ}C$ ), της υψηλής δραστικότητας του λιθίου και της χαμηλής θερμικής σταθερότητας του όλου συστήματος. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης, η άνοδος λιθίου διαλύεται με δυνατότητα κοπής των δενδριτών και το σχηματισμό απομονωμένων περιοχών λιθίου στην επιφάνεια της ανόδου. Αυτή η «νεκρή μπαταρία» είναι ηλεκτροχημικά ανενεργή, αλλά χημικώς ενεργή και μπορεί να συσσωρεύεται στην άνοδο ή να επιπλέει στον ηλεκτρολύτη, μειώνοντας το υλικό της ενεργού ανόδου και αυξάνοντας την αντίσταση των στοιχείων. Λόγω της ανησυχίας για τη σταθερότητα και την ασφάλεια των στοιχείων με ηλεκτρόδια λιθίου, η έρευνα στράφηκε σε εναλλακτικές λύσεις προκειμένου να αναπτυχθούν ασφαλέστερα συστήματα. Συγκεκριμένα, οι δύο διαφορετικές προσεγγίσεις που επιδιώχθηκαν αφορούσαν την τροποποίηση είτε του ηλεκτρολύτη είτε του αρνητικού ηλεκτροδίου. Στην πρώτη περίπτωση, οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν κατευθυνθεί προς μια προσεκτική σχεδίαση του συστήματος του ηλεκτρολύτη, βελτιστοποιώντας τον σχηματισμό του στρώματος επικάλυψης. Αυτό αφορούσε την αντικατάσταση του υγρού ηλεκτρολύτη με έναν στεγνό πολυμερικό ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα οι μπαταρίες αυτές να ονομάζονται «μπαταρίες λιθίου με στερεάς κατάστασης πολυμερικό ηλεκτρολύτη (Li-SPE lithium solid polymer electrolyte)». Η εμπορευματοποίηση των συστημάτων αυτών δεν ήταν επιτυχής λόγω

θεμάτων ασφάλειας του μεταλλικού λιθίου. Οι ερευνητές ανέπτυξαν την πρώτη αξιόπιστη και πρακτικά επαναφορτιζόμενη μπαταρία ιόντων λιθίου HPE, που ονομάζεται πλαστική ιόντων λιθίου (PLiON) (plastic lithium ion). Μια πολύ λεπτή μπαταρία, η οποία προσφέρει μικρό σχήμα και ελαφρότητα, έχει αναπτυχθεί εμπορικά από το 1999, και έχει πολλά πλεονεκτήματα όσον αφορά την τάση προς την ηλεκτρονική μικρογράφηση (μινιατούρες ηλεκτρονικών). Τέλος, η «επόμενη γενιά» των στοιχείων ιόντων λιθίου που προέρχονται από το στοιχείο πλαστικό ιόντων λιθίου έχει αρχίσει να εισέρχεται στην αγορά. Αυτά τα νέα στοιχεία χρησιμοποιούν ένα τζελ σε λεπτό υμένιο για διαχωριστή συνδεδεμένο με τα ηλεκτρόδια.

Τα πολυμερή σε μορφή τζελ (gel) προσφέρουν αυξημένη ασφάλεια, μεγαλύτερες τιμές ενεργειακής πυκνότητας και μεγαλύτερη ευελιξία μορφών με μειωμένο κόστος κατασκευής.

Το πολυμερικό αυτό gel εξασφαλίζει συνεκτικότητα μεταξύ των μεμβρανών. Από αυτό απορρέουν και τα πλεονεκτήματα που προαναφέρθηκαν. Το πολυμερικό gel λόγω της δομής του εξασφαλίζει συνεκτικότητα μεταξύ της μεμβράνης του θετικού ηλεκτροδίου και αυτής του αρνητικού ηλεκτροδίου. Αυτό προσφέρει στον σχεδιαστή την ελευθερία να αντικαταστήσει το συμβατικό άκαμπτο μεταλλικό κάλυμμα με ευέλικτη και υδατοστεγή συσκευασία. Η υγρή φάση του ηλεκτρολύτη εμπεριέχεται εντός μιας μήτρας πολυμερούς, εξασφαλίζοντας μηχανική αντοχή. Το υγρό μέρος αποτελεί το 50 με 70% της συνολικής μάζας του ηλεκτρολύτη. Λόγω της περιεκτικότητάς τους σε υγρό, οι ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης εμφανίζουν ιοντική αγωγιμότητα που παραμένει κοντά σε αυτήν των υγρών ηλεκτρολυτών.

Συνεπώς:

- Το υγρό κομμάτι τους χαρίζει ιοντική αγωγιμότητα που προσεγγίζει αυτή των υγρών ηλεκτρολυτών.
- Η παρουσία της πολυμερικής μήτρας χαρίζει καλή μηχανική αντοχή.

Η δεύτερη προσέγγιση που ακολουθείται για την επίλυση των προβλημάτων της ασφάλειας των καταναλωτών σε στοιχεία με μεταλλικό λίθιο ξεκίνησε στις αρχές του 1980. Ο Armand, ο Scrosati και άλλοι ήταν οι πρώτοι που πρότειναν την ανάπτυξη μιας μπαταρίας στην οποία η άνοδος και η κάθοδος είναι κατασκευασμένες από υλικά που περιέχουν ιόντα λιθίου και η ιδέα αυτή οδήγησε στη λεγόμενη τεχνολογία

μπαταρίας «ιόντων λιθίου». Αν και είχαν προταθεί διάφορα υλικά μετάλλων μετάβασης και κραμάτων λιθίου για την αντικατάσταση του μεταλλικού λιθίου, τα πιο επιτυχημένα πρακτικά ηλεκτρόδια τα οποία έχουν προκύψει μέχρι τώρα, είναι αυτά με βάση τον άνθρακα ή τον γραφίτη. Η ικανότητα του γραφίτη να σχηματίζει ενώσεις με συμμετοχή λιθίου είχε προχωρήσει σημαντικά το 1980 και οδήγησε στην ανάπτυξη της πρώτης ανόδου από γραφίτη. Η πρώτη μπαταρία ιόντων λιθίου κυκλοφόρησε από τη Sony Corporation τον Ιούνιο του 1991. Αν και μικρότερες σε ενεργειακή πυκνότητα, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι εγγενώς ασφαλέστερες από αυτές με μεταλλικό λίθιο και χρησιμοποιούνται σε μεγάλο ποσοστό στις σημερινές φορητές ηλεκτρονικές συσκευές υψηλής απόδοσης.

Ιόντα λιθίου εξάγονται από την άνοδο και εισάγονται στην κάθοδο σε όλο τον ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκφόρτισης. Η αντίστροφη διαδικασία παρουσιάζεται όταν η μπαταρία φορτίζεται. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται «καρέκλα κήπου (rocking chair battery)» ή «κούνια (swing battery)» λόγω της κινητικότητας των ιόντων λιθίου σε αυτό το σύστημα, στο οποίο η τάση του στοιχείου καθορίζεται από τη διαφορά ενέργειας, μεταξύ των ιόντων λιθίου ανάμεσα στις κρυσταλλικές δομές των υλικών των ηλεκτροδίων.

Όταν οι μπαταρία φορτίζεται, ιόντα λιθίου κινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη από το θετικό ηλεκτρόδιο στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και συνδέονται με τον άνθρακα. Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης, τα ιόντα λιθίου κινούνται πίσω στο  $\text{LiCoO}_2$  από τον άνθρακα. Η κίνηση αυτών των ιόντων λιθίου συμβαίνει σε μια αρκετά υψηλή τάση, έτσι ώστε κάθε μπαταρία παράγει 3,7 V. Αυτή είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι τα 1,5 V που παράγει μια κλασική AA αλκαλική μπαταρία και βοηθά στο να γίνουν οι μπαταρίες ιόντων λιθίου πιο ιδανικές σε μικρές συσκευές, όπως κινητά τηλέφωνα.

#### **5.4. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ**

Κάποιες δικαιοδοσίες περιορίζουν την πώληση μπαταριών λιθίου, που είναι η πιο εύκολα διαθέσιμη πηγή λιθίου στους κοινούς καταναλωτές. Το λίθιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή της ψευδοεφεδρίνης και της εφεδρίνης σε μεθαμφεταμίνη με την αναγωγική μέθοδο Μπιρτζ, που εμπλέκει διαλύματα αλκαλιμετάλλων σε άνυδρη αμμωνία. Η μεταφορά και η αποστολή κάποιων ειδών μπαταριών λιθίου μπορεί να απαγορεύεται σε κάποια είδη μεταφορικών μέσων, στα αεροσκάφη ειδικότερα, επειδή έχουν την ικανότητα απότομης πλήρους εκφόρτισης, όταν βρεθούν σε βραχυκύκλωμα, οδηγώντας σε υπερθέρμανση και σε πιθανή θερμική έκρηξη. Οι περισσότερες μπαταρίες λιθίου καταναλωτικών προϊόντων έχουν προστασία θερμικής υπερφόρτωσης, κατασκευασμένες έτσι ώστε να αποφεύγεται κάποιο τέτοιο ατύχημα, ή σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να παρεμποδίζεται η δημιουργία βραχυκυκλώματος. Ωστόσο, κάποια εσωτερικά βραχυκυκλώματα είναι γνωστό ότι αναπτύσσονται εξαιτίας κατασκευαστικών αστοχιών ή βλαβών των μπαταριών που μπορούν να οδηγήσουν σε έντονη θερμική έκρηξη.

#### **5.5. ΠΡΟΦΥΛΑΞΕΙΣ**

Το λίθιο είναι διαβρωτικό και χρειάζεται ειδικό χειρισμό για να αποφευχθεί η επαφή με το δέρμα. Η αναπνοή σκόνης λιθίου ή λιθιούχων ενώσεων (που συχνά είναι αλκαλικές) αρχικά ερεθίζει τη μύτη και τον λαιμό, ενώ με υψηλότερα επίπεδα έκθεσης μπορεί να προκαλέσουν συσσώρευση υγρού στους πνεύμονες, που μπορεί να φθάσει ως το πνευμονικό οίδημα. Το ίδιο το μέταλλο είναι επικίνδυνο στον χειρισμό γιατί όταν έρχεται σε επαφή με την υγρασία του αέρα παράγει καυστικό υδροξείδιο του λιθίου. Το μεταλλικό λίθιο αποθηκεύεται με ασφάλεια κάτω από αδρανείς ενώσεις, όπως η νάφθα. (Furr, 2000).

## 5.6. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΖΗΤΗΜΑΤΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΛΙΘΙΟΥ

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στις ηλεκτρικές στήλες και τους συσσωρευτές, όσον αναφορά τον τρόπο που αποθηκεύονται για μελλοντική χρήση και στις μεθόδους απόρριψής τους όταν εξαντληθεί η ενέργειά τους. Αυτό συμβαίνει επειδή τα περισσότερα συστατικά τους είναι τοξικά, προκαλώντας πολλά προβλήματα στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Όσο μεγαλύτερες ποσότητες αυτών των αποβλήτων απορρίπτονται στο περιβάλλον, τόσο μεγαλύτερη επιβάρυνση έχουμε.

Η Βολιβία, η δεύτερη φτωχότερη χώρα της ηπείρου, θα παρέχει στον πλανήτη τις αναγκαίες ποσότητες λιθίου, το στοιχείο εκείνο που θεωρείται κρίσιμο για την εξάπλωση των ηλεκτρικών αυτοκινήτων. Και φυσικά πέραν της εξόρυξης, η ανάκτηση του λιθίου απ' τα ορυκτά στα οποία απαντάται, πραγματοποιείται με κατεργασία που δεν είναι καθόλου «φιλική προς το περιβάλλον». Για την ακρίβεια προκαλούνται τόσο από τη χημική κατεργασία όσο και από τα παραγόμενα απόβλητα, μη αναστρέψιμες ζημιές στο περιβάλλον, και η χρήση των ιόντων λιθίου (στις μπαταρίες) είναι ασύμβατη με την έννοια του «πράσινου αυτοκινήτου».

Από τις αρχές του 2010, στο παιχνίδι του λιθίου μπήκε και το Αφγανιστάν. Σύμφωνα μάλιστα με τους Αμερικανούς ειδικούς γεωλόγους που εξερεύνησαν το υπέδαφος, το Αφγανιστάν έχει μεγάλες ποσότητες λιθίου. Υπάρχουν περιβαλλοντικοί ενδιασμοί για τη διαχείριση του ορυκτού πλούτου αυτού και για το πώς τελικά θα αξιοποιηθεί και πού θα καταλήξει. Σύμφωνα με την κυβέρνηση των ΗΠΑ, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου δεν αποτελούν κίνδυνο για το περιβάλλον. Ενώ άλλα είδη μπαταριών περιλαμβάνουν τοξικά μέταλλα όπως το κάδμιο, τα μέταλλα σε μπαταρίες ιόντων λιθίου - κοβαλτίου, χαλκού, νικελίου και σιδήρου - θεωρούνται ασφαλή για τους χώρους υγειονομικής ταφής ή σε αποτεφρωτήρες (οι μπαταρίες ιόντων λιθίου περιέχουν μια ιοντική μορφή του λιθίου, αλλά όχι μεταλλικού λιθίου). Οι Ευρωπαίοι έχουν διαφορετική θέση σχετικά με την υγειονομική ταφή των μπαταριών ιόντων λιθίου. «Υπάρχει πάντα πιθανή μόλυνση του νερού, διότι περιέχουν μέταλλα», λέει ο Daniel Cheret, γενικός διευθυντής στο Βέλγιο σε μεγάλη εταιρεία ανακύκλωσης. Το μεγαλύτερο ζήτημα είναι ηθικό: τα προϊόντα έχουν μια αξία ανακύκλωσης. Έτσι, πετώντας 2 δισεκατομμύρια μπαταρίες ανά χρόνο, είναι απλά σπατάλη - ιδίως όταν τόσοι πολλοί χώροι υγειονομικής ταφής έχουν επάρκεια χώρων. «Είναι κρίμα να

οδηγείς σε χώρο υγειονομικής ταφής αυτό το υλικό που θα μπορούσε να ανακάμψει», λέει ο Cheret. Επίσης, υπολογίζει ότι περίπου 8.000 με 9.000 τόνοι κοβαλτίου χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μπαταριών ιόντων λιθίου κάθε χρόνο. Κάθε μπαταρία περιέχει 10 έως 13% κατά βάρος κοβάλτιο. Οι εταιρείες ανακύκλωσης, μπορούν να ανακυκλώσουν και τα τέσσερα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Ο λόγος για τον οποίο δεν ανακυκλώνονται περισσότερες μπαταρίες ιόντων λιθίου, συνοψίζεται σε απλά οικονομικά: η υπολειμματική αξία των μπαταριών είναι μικρή - ίσως και 100\$ ανά τόνο. Αντίθετα, το κόστος της συλλογής, διαλογής και μεταφοράς χρησιμοποιημένων μπαταριών σε ανακυκλωτές υπερβαίνει την υπολειμματική αξία, οπότε οι μπαταρίες έχουν την τάση να πεταχτούν. Δυστυχώς, η αγορά δεν βασίζεται στο κοινωνικό κόστος της διάθεσης, ούτε στον παράγοντα ότι η ανακύκλωση των μετάλλων όπως το κοβάλτιο έχει πολύ μικρότερο οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος από την εξόρυξη πρώτων υλών. Όπως σε πολλούς τομείς της προστασίας του περιβάλλοντος, η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι πολύ πιο μπροστά από τις ΗΠΑ, αφού πέρασε έναν νόμο για την ανακύκλωση μπαταριών που απαιτεί από τους πωλητές την επιστροφή για ανακύκλωση τουλάχιστον του 25% των μπαταριών που κατασκευάζουν και πωλούν, συμπεριλαμβανομένων και των μπαταριών ιόντων λιθίου.

Τα συστατικά των μπαταριών λιθίου μπορεί να προκαλέσουν διαφόρων ειδών παρενέργειες στους ανθρώπους όπως βήχα, πονόλαιμο, δύσπνοια, δερματικά εγκαύματα, κοιλιακές κράμπες, ναυτία, εμετούς, αδυναμία και σοκ ή κατάρρευση. Επίσης μπορεί να προκαλέσει οιδήματα στους πνεύμονες και φθείρει τα μάτια, το δέρμα και την αναπνευστική οδό.



## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Η ετήσια παραγωγή σε μπαταρίες λιθίου ανέρχεται σε πολλά δισεκατομμύρια. Η υπερβολική ζήτηση ήταν αυτή που έφτασε την ετήσια παραγωγή μπαταριών σε τόσο υψηλά επίπεδα. Αυτή η ζήτηση θα συνεχίσει να οδηγεί σε σημαντική ερευνητική δραστηριότητα για την ανάπτυξη και τη βελτίωση των μπαταριών αυτών. Επιπροσθέτως, η χρήση του λιθίου σε ποικίλες εφαρμογές στη βιομηχανία ήταν αυτή που το κατέστησε ένα από τα πιο σημαντικά στρατηγικά μέταλλα. Άρα είναι εξαιρετικά σημαντική η ανακάλυψη νέων πηγών λιθίου που θα «ικανοποιήσουν» την ζήτηση του λιθίου παγκοσμίως.

2. Αποθέματα λιθίου υπάρχουν στην Βόρεια Αμερική, στη Νότια Αμερική, στην Αφρική, στην Ασία και στην Αυστραλία. Η μέγιστη συγκέντρωση σε αποθέματα λιθίου βρίσκεται στη Νότια Αμερική, στο λεγόμενο τρίγωνο του λιθίου. Το τρίγωνο αυτό συντίθεται από τη Χιλή, την Αργεντινή και τη Βολιβία, με τη Χιλή να είναι πρώτη σε παραγωγή λιθίου παγκοσμίως.

3. Όσον αναφορά την κοιτασματολογία του, το λίθιο εξορύσσεται με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι η εκχύλιση λιθίου από άλμεις που είναι ηφαιστειακής προέλευσης και βρίσκονται συχνά σε τοποθεσίες στην έρημο όπως στην Αργεντινή, στη Βολιβία, τη Χιλή και την Κίνα. Ο δεύτερος τρόπος είναι η εξόρυξη από πηγματίτες, οι οποίοι είναι πυριγενή πετρώματα τα οποία φέρουν ασυνήθιστα μεγάλους φαινοκρυστάλλους. Ο πρώτος τρόπος είναι οικονομικότερος, αλλά στον δεύτερο τρόπο το χρονικό διάστημα μεταξύ εξόρυξης και παραγωγής είναι πολύ μικρότερο .

4. Το λίθιο στις μέρες μας έχει πολλές εφαρμογές, όπως στη βιομηχανία φαρμάκων, στην ιατρική και στη βιομηχανία γυαλικών και κεραμικών. Όμως η σημαντικότερη εφαρμογή του είναι στις μπαταρίες λιθίου. Οι μπαταρίες λιθίου διαχωρίζονται στις πρωτοβάθμιες ή μπαταρίες μεταλλικού λιθίου, οι οποίες είναι μη επαναφορτιζόμενες και στις δευτεροβάθμιες ή μπαταρίες ιόντων λιθίου, οι οποίες είναι επαναφορτιζόμενες και είναι αυτές που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο.

5. Η πιο πρόσφατη εξέλιξη της μπαταρίας ιόντων λιθίου είναι η μπαταρία ιόντων λιθίου πολυμερών, η οποία προσφέρει αυξημένη ασφάλεια, μεγαλύτερες τιμές ενεργειακής πυκνότητας και μεγαλύτερη ευελιξία μορφών με μειωμένο κόστος κατασκευής.

## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Lodders, K. (2003). "Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements".(PDF). The Astrophysical Journal (The American Astronomical Society). p.28
- 2) McKetta, J. J. (1988). Encyclopedia of Chemical Processing and Design: Volume 28 – Lactic Acid to Magnesium Supply-Demand Relationships.CRC Press. p.520
- 3) Boesgaard, A. M.; Steigman, G. (1985). "Big bang nucleosynthesis – Theories and observations". IN: Annual review of astronomy and astrophysics. Volume 23.
- 4) Cain, F. (2006). "Why Old Stars Seem to Lack Lithium".Universe Today.
- 5) Cain, F.(2009)."Brown Dwarf". Universe Today
- 6) Krebs, Robert E. (2006). The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide. Greenwood Press. p.475
- 7) Atkins, Peter (2010). Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry (5 ed.). New York: W. H. Freeman and Company. p. 296.
- 8) Taylor, S. R.; McLennan, S. M. . (1985) The continental crust: Its composition and evolution, Blackwell Sci. Publ., Oxford, 330 pp.
- 9) Garrett, D. (2004) Handbook of Lithium and Natural Calcium, Academic Press, p.488
- 10) Overhauser, A. W. (1984). "Crystal Structure of Lithium at 4.2 K". Physical Review Letters 53: 64–65.
- 11) Schwarz, U. (2004). "Metallic high-pressure modifications of main group elements". Zeitschrift für Kristallographie
- 12) Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1984). Chemistry of the Elements. Oxford: Pergamon Press. pp. 97–99. ISBN 0-08-022057-6.

- 13) Clark, Jim (2005). "Compounds of the Group 1 Elements"
- 14) Ober, Joyce A. (1994). "Minerals Yearbook 2007: Lithium". United States Geological Survey.
- 15) Kogel, Jessica Elzea (2006). "Lithium". Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses. Littleton, Colo.: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. p. 599
- 16) Emsley, John (2001). Nature's Building Blocks. Oxford: Oxford University Press.
- 17) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.(1997). Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann. p. 73.
- 18) Ober, J. A.(2007) "Lithium" (PDF). United States Geological Survey. pp. 77–78.
- 19) Tarascon, J. M. (2010). "Is lithium the new gold?". Nature Chemistry
- 20) Hammond, C. R. (2000). The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics 81st edition. CRC press.
- 21) Romero, S. (2009). "In Bolivia, a Tight Grip on the Next Big Resource". New York Times.
- 22) The Lithium Supply and Demand Story . Junior Stock Review
- 23) [www.webelements.com](http://www.webelements.com)
- 24) Emsley, J. (2001). Nature's Building Blocks. Oxford: Oxford University Press.
- 25) Atkins, P. (2010). Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry . New York: W. H. Freeman and Company. p. 296.
- 26) Taylor, S. R. & McLennan, S. M. (1985), The continental crust: Its composition and evolution, Blackwell Sci. Publ., Oxford, 312p.

- 27) Clarke, G.M. & Harben, P.W.,(2009) "Lithium Availability Wall Map".  
Referenced at International Lithium Alliance
- 28) Tahil, W.(2006) .The Trouble with Lithium . (PDF). Meridian International  
Research. p.14
- 29) Risen, J. (2010). "U.S. Identifies Vast Riches of Minerals in Afghanistan".  
The New York Times.
- 30) Schrauzer, GN (2002). "Lithium: Occurrence, dietary intakes, nutritional  
essentiality". Journal of the American College of Nutrition
- 31) [www.dakotaminerals.com](http://www.dakotaminerals.com)
- 32) Munk,L.A.; Hynek,S.A.; Bradley,D.C.; Boutt,D.; Labay, K. & Jochens H.  
(2016). Lithium Brines: A Global Perspective. p.27
- 33) Kesler &Gruber&Medina&Keoleian&Everson&Wallington , (2012), Review :  
Global lithium resources:Relative importance of pegmatites,brines and other  
deposits
- 34)Wikipedia (brine mining)
- 35) [www.investingnews.com](http://www.investingnews.com) (types of lithium brine deposits)
- 36) Clark, Jim (2005). "Some Compounds of the Group 1 Elements".
- 37) Totten, G. E.; Westbrook, S. R. & Shah, R. J. (2003). Fuels and lubricants  
handbook: technology, properties, performance, and testing, Volume 1. ASTM  
International. p. 559.
- 38) Rand, S.J. (2003). Significance of tests for petroleum products. ASTM  
International. pp. 150–152
- 39) Davis, J. R. (1993).Aluminum and aluminum alloys. ASM International. pp.  
121

- 40) Wiberg, E.; Wiberg, N. & Holleman, A. F. Inorganic chemistry, (2001) Academic Press p. 1089
- 41) Mulloth, L.M. & Finn, J.E. (2005). "Air Quality Systems for Related Enclosed Spaces: Spacecraft Air". The Handbook of Environmental Chemistry . pp. 383–404.
- 42) Hobbs, P. C. D. (2009). Building Electro-Optical Systems: Making It All Work. John Wiley and Sons. p. 149.
- 43) Sinton, W. M. (1962). "Infrared Spectroscopy of Planets and Stars". Applied Optics
- 44) Yurkovetskii, A. V.;Kofman, V. L.;Makovetskii, K.L.(2005). "Polymerization of 1,2-dimethylenecyclobutane by organolithium initiators". Russian Chemical Bulletin
- 45) Hughes, T.G.; Smith, R.B.&Kiely, D.H. (1983). "Stored Chemical Energy Propulsion System for Underwater Applications". Journal of Energy
- 46) Emsley, John (2011). Nature's Building Blocks.
- 47) Makhijani, A.& Yih, K. (2000). Nuclear Wastelands: A Global Guide to Nuclear Weapons Production and Its Health and Environmental Effects. MIT Press. pp. 59–60.
- 48) Barnaby,F.(1993). How nuclear weapons spread: nuclear-weapon proliferation in the 1990s. Routledge. p. 39.
- 49) Baesjr, C (1974). "The chemistry and thermodynamics of molten salt reactor fuels". Journal of Nuclear Materials
- 50) Δαφνομήλης Σ., (2012), Διπλωματική εργασία «Μπαταρίες Λιθίου»

