



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΛΙΘΙΟΥ
ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΩΝ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κελαδίτης-Δέδες Ευάγγελος

Επιβλέπων: Ξενίδης Άνθιμος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα

Οκτώβριος 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΛΙΘΙΟΥ
ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΩΝ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κελαδίτης-Δέδες Ευάγγελος

Επιβλέπων: Ξενίδης Άνθιμος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή στις

Άνθιμος Ξενίδης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δημήτρης Πάνιας
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Πασχάλης Ουσταδάκης
ΕΔΙΠ Ε.Μ.Π.

Αθήνα

Οκτώβριος 2021

Copyright©, Κελαδίτης-Δέδες Ευάγγελος, 2021

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκτελέστηκε στο εργαστήριο Υδρομεταλλουργίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Ανθιμο Ξενίδη, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, επιβλέποντα της διπλωματικής, αρχικά για την ανάθεση αυτής της ερευνητικής εργασίας αλλά και για την πολύτιμη υποστήριξη και καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον Δρ. Πασχάλη Ουσταδάκη, ΕΔΙΠ ΕΜΠ, για την καθοδήγησή του κατά την πειραματική διαδικασία, για την παροχή υποστήριξης σε αναλώσιμα των πειραμάτων, για την παροχή τεχνικής υποστήριξης στον ηλεκτρονικό εξοπλισμό της πειραματικής διάταξης και τέλος για την βοήθειά του στην εκμάθηση χειρισμού συγκεκριμένων ερευνητικών διατάξεων του εργαστηρίου της Υδρομεταλλουργίας, αλλά και τις οδηγίες για την προετοιμασία και το χρόνο που διέθεσε για τη διόρθωση της διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ.ο Δημήτριο Πάνια, Καθ. ΕΜΠ και μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής για το χρόνο που διέθεσε και τις στοχευμένες παρατηρήσεις του επί του κειμένου της διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Ηλία Σαμμά, μέλος του ΕΔΙΠ του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων και τους καθηγητές Κωνσταντίνο Τσακαλάκη και Γεώργιο Αναστασάκη για τη διάθεση του εξοπλισμού και την βοήθεια στις ενέργειες προκατεργασίας (θραύση και λειοτρίβηση) των μπαταριών. Ευχαριστώ επίσης την κα Δήμητρα-Αδαμαντία Χαροκόπου για τη βοήθεια της στις χημικές αναλύσεις καθώς και τον ΥΔ Σγαρδέλη Δημήτριο για τη διαρκή και λεπτομερή καθοδήγησή του τόσο στην πειραματική διαδικασία όσο και στη σύνθεση της διπλωματικής αυτής.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω δύο εταιρίες που συνέβαλαν για την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην εταιρεία BEEV για την άμεση επικοινωνία και τη προμήθεια των μπαταριών ιόντων Λιθίου-

Σιδήρου-Φωσφόρου για την πραγματοποίηση των εργαστηριακών δοκιμών. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία POLYECO S.A. για την βοήθεια θραύσης των μπαταριών στα μηχανήματα του εργοστασίου της.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	11
ABSTRACT.....	13
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	15
1. ΛΙΘΙΟ	17
1.1 Γενικά.....	17
1.2 Χρήσεις Λιθίου.....	17
1.3 Αποθέματα Λιθίου και Παραγωγή	18
1.4 Τιμή Λιθίου	19
1.5 Ανακύκλωση Λιθίου	20
2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ.....	22
2.1 Γενικά.....	22
2.2 Τύποι Οχημάτων.....	22
2.2.1 Ηλεκτρικά Αυτοκίνητα.....	23
2.2.2 Υβριδικά Αυτοκίνητα.....	24
2.3 Κατηγοριοποίηση των τύπων οχημάτων αναλόγα με τον τύπο των μπαταριών τους	25
2.4 Πωλήσεις Υβριδικών και Ηλεκτρικών αυτοκινήτων (HEVs)	27
3. ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ	29
3.1 Γενικά.....	29
3.2 Είδη μπαταριών	30
3.3 Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου	32
3.4 Είδη μπαταριών Λιθίου και Χαρακτηριστικά	33
4. ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ-ΣΙΔΗΡΟΥ-ΦΩΣΦΟΡΟΥ (LFP)	36
4.1 Γενικά LFP	36
4.2 Λειτουργία Μπαταριών Λιθίου-Σιδήρου-Φωσφόρου (LiFePO ₄)	39
5. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ	40
5.1 Γενικά για την ανακύκλωση μπαταριών	40
5.2 Σημασία ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου	41
5.3 Τεχνολογίες Ανακύκλωσης	42
5.4 Μέθοδοι ανάκτησης μετάλλων μπαταριών LiFePO ₄	44

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	48
6.1 Γενική περιγραφή της μεθοδολογίας	48
6.2 Δείγμα μπαταριών - Αποσυναρμολόγηση	48
6.3 Προπαρασκευή Δείγματος	51
6.4 Έκπλυση με νερό- Καθαρισμός Δειγμάτων.....	53
6.5 Μηχανική Προπαρασκευή - 2 ^η Κοσκίνιση	55
6.6 Τελική προετοιμασία του υλικού	56
6.7 Χημική ανάλυση.....	56
6.7.1 Υγρή χημική ανάλυση.....	56
6.7.2 Χημική ανάλυση με XRF.....	57
6.8 Ορυκτολογική ανάλυση	57
6.9 Εκχύλιση με διάλυμα θεικού οξέος και υπεροξείδιο του υδρογόνου.....	58
6.10 Έκπλυση στερεών διήθησης	61
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	62
7.1 Χημική ανάλυση στερεών.....	62
7.2 Ορυκτολογική ανάλυση	62
7.3 Δοκιμές εκχύλισης.....	65
7.3.1 Μεταβολή της συγκέντρωσης του θεικού οξέος	66
7.3.2 Μεταβολή της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου	70
7.3.3 Χαρακτηρισμός στερεών εκχύλισης	73
7.3.4 Ορυκτολογική ανάλυση στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης.....	74
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	79
9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	83

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1. Ηλεκτρικό όχημα με κυψέλη καυσίμου [11].....	24
Εικόνα 2.2. Κατηγορίες οχημάτων με βάση τις απαιτήσεις των μπαταριών τους [15]	27
Εικόνα 3.1. Πρωτογενείς μπαταρίες οικιακής χρήσης [20]	31
Εικόνα 3.2. Δευτερογενής μπαταρία ιόντων λιθίου [23].....	32
Εικόνα 5.1. Πέντε εταιρείες ανακύκλωσης μπαταριών [39].....	43
Εικόνα 6.1. Μπαταρία LiFePO_4	50
Εικόνα 6.2. 4 μπαταρίες LiFePO_4 σε σειρά	50
Εικόνα 6.3. Τεμαχιστής (Shredder)	50
Εικόνα 6.4. Το υλικό μετά τον τεμαχισμό	51
Εικόνα 6.5. Μεταλλικά κελύφη και πλαστικά μετά τη χειροδιαλογή	51
Εικόνα 6.6. Διάταξη Pulveriser	52
Εικόνα 6.7. Τα 4 δείγματα του υλικού με το αντίστοιχο κόσκινο πάνω από το καθένα ξεκινώντας από αριστερά προς τα δεξιά από +5,6mm έως -0,5mm.....	52
Εικόνα 6.8. Τα τρία δείγματα μετά την έκπλυση	53
Εικόνα 6.9. Τα στερεά των τριών δειγμάτων που έχουν σχηματιστεί μετά την έκπλυση.....	54
Εικόνα 6.10. Στερεά των κλασμάτων Δ2 και Δ3	55
Εικόνα 6.11. Συσκευή Εκχύλισης	60
Εικόνα 6.12. Διάταξη διήθησης και διήθημα.....	60
Εικόνα 6.13. Συσκευή μέτρησης δυναμικού οξειδοαναγωγής.....	60
Εικόνα 7.1. Εικόνα SEM αρχικού υλικού.....	63
Εικόνα 7.2. Μικροαναλύσεις σε κόκκο LiFePO_4	64
Εικόνα 7.3. Μικροανάλυση σε σωματίδιο μεταλλικού χαλκού	64
Εικόνα 7.4. Μικροανάλυση σε περιοχή με κύρια φάση το LiFePO_4	65
Εικόνα 7.5. Μικροανάλυση περιοχής όπου συνυπάρχει μεταλλικό αλουμίνιο και LiFePO_4	65
Εικόνα 7.6. Μικροαναλύσεις σε υπολείμματα εκχύλισης με 0,1 M H_2SO_4	77
Εικόνα 7.7. Μικροαναλύσεις σε υπολείμματα εκχύλισης με 1 M H_2SO_4	78

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1. Οι χρήσεις του λιθίου το 2016 και μια πρόβλεψη για τις χρήσεις του λιθίου το 2026 [3]	18
Σχήμα 1.2. Διακύμανση τιμών ανθρακικού λιθίου και υδροξειδίου του λιθίου [6] ...	20
Σχήμα 1.3. Ανακύκλωση μπαταριών ιόντων λιθίου [7]	21
Σχήμα 2.1. Παγκόσμια ετήσιες πωλήσεις plug-in ηλεκτρικών υβριδικών αυτοκινήτων [18].....	28
Σχήμα 3.1. Μοντέλο κυκλικής οικονομίας [27].....	33
Σχήμα 4.1. Τύποι μπαταριών LiFePO ₄ [30].....	37
Σχήμα 4.2. Δομή μπαταριών LiFePO ₄ [32]	38
Σχήμα 4.3. Εσωτερική δομή μπαταρίας LiFePO ₄ [33].....	39
Σχήμα 5.1. Ανακύκλωση μπαταριών ιόντων λιθίου [38]	41
Σχήμα 6.1. Πειραματική διαδικασία.....	49
Σχήμα 7.1. XRD του αρχικού υλικού.....	63
Σχήμα 7.2. Εξαγωγή Li από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος (T=60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ 0,25 M).....	66
Σχήμα 7.3. Εξαγωγή Fe από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος (T=60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ 0,25 M).....	67
Σχήμα 7.4. Εξαγωγή Cu από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος (T=60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ 0,25 M).....	68
Σχήμα 7.5. Εξαγωγή Al από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος (T=60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ 0,25 M).....	69
Σχήμα 7.6. Εξαγωγή Li από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τις συγκεντρώσεις θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (T=60°C)	70
Σχήμα 7.7. Εξαγωγή Fe από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τις συγκεντρώσεις θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (T=60°C)	71
Σχήμα 7.8. Εξαγωγή Cu από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τις συγκεντρώσεις θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (T=60°C)	71
Σχήμα 7.9. Εξαγωγή Al από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τις συγκεντρώσεις θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (T=60°C)	72
Σχήμα 7.10. XRD του υπολείμματος εκχύλισης με 0,1M H ₂ SO ₄	75
Σχήμα 7.11. XRD του υπολείμματος εκχύλισης με 1M H ₂ SO ₄	75

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1. Οι χώρες με τα μεγαλύτερα κοιτάσματα λιθίου και η ετήσια παραγωγή τους το 2019 [1].....	19
Πίνακας 3.1. Σύγκριση χαρακτηριστικών διάφορων τύπων μπαταριών ιόντων λιθίου μεταξύ τους [28].....	35
Πίνακας 6.1. Βάρος κλασμάτων μετά την κοσκίνιση	53
Πίνακας 6.2. Συνθήκες Εκχύλισης.....	59
Πίνακας 7.1. Χημική ανάλυση του στερεού αρχικού δείγματος	62
Πίνακας 7.2. Τελικοί όγκοι και pH διαλυμάτων και μάζα διηθήματος	66
Πίνακας 7.3. Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης (1 ^{ης} σειράς, T=60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ 0,25 M).....	69
Πίνακας 7.4. Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης με μεταβολή της συγκέντρωσης θεικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (T=60°C)	73
Πίνακας 7.5. Χημική ανάλυση με XRF στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης (% κ.β.)	74

+

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η ανακύκλωση μπαταριών ιόντων λιθίου-σιδήρου-φωσφόρου (LiFePO_4), μπαταριών ηλεκτρικών και υβριδικών αυτοκινήτων με υδρομεταλλουργικές μεθόδους. Ο σκοπός ήταν η μέγιστη ανάκτηση μετάλλων όπως το Λίθιο (Li), το αλουμίνιο (Al), ο χαλκός (Cu) και ο σίδηρος (Fe). Πιο συγκεκριμένα, στη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δείγματα μπαταριών της εταιρείας BEEV. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η αποσυναρμολόγηση των μπαταριών και έπειτα η μηχανική προπαρασκευή με σκοπό την μείωση του μεγέθους τους. Στη συνέχεια, έγινε η χημική ανάλυση του αρχικού δείγματος με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων X (XRF). Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκαν διαλυτοποιήσεις του αρχικού δείγματος με υδροχλωρικό οξύ και τα υγρά δείγματα που προέκυψαν μετρήθηκαν με AAS-Flame και ICP-OES. Για τον προσδιορισμό των κύριων και δευτερευόντων ορυκτών φάσεων που περιέχονται στο δείγμα μπαταριών πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD). Επίσης για στοιχειακή μικροανάλυση χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αναλυτικού ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης εξοπλισμένο με φασματόμετρο ακτίνων X διασπαρμένης ενέργειας (SEM/EDS). Η υδρομεταλλουργική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την κατεργασία των μπαταριών είναι η εκχύλιση. Για τις δοκιμές εκχύλισης, επιλέχθηκε ως οξειδωτικό μέσο το θειικό οξύ (H_2SO_4) σε συνδυασμό με τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Συνολικά έγιναν έξι εκχυλίσεις μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις του θειικού οξέος και του υπεροξειδίου του υδρογόνου και διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους όπως τη θερμοκρασία, το χρόνο και την πυκνότητα πολφού. Η πρώτη σειρά πειραμάτων ήταν τέσσερις εκχυλίσεις, στις οποίες η συγκέντρωση του υπεροξειδίου παρέμενε σταθερή στα 0,25M, ενώ η συγκέντρωση του θειικού οξέος πήρε τις τιμές 0.1, 0.25, 0.5 και 1M. Στη δεύτερη πειραματική διαδικασία, έγιναν δύο εκχυλίσεις με τη συγκέντρωση υπεροξειδίου να διπλασιάζεται στα 0,5M και να έχει αυτή την τιμή και για τις δύο εκχυλίσεις. Το θειικό οξύ πήρε τιμές συγκέντρωσης 0,25M και 0,5M. Η θερμοκρασία, ο χρόνος και η πυκνότητα πολφού ήταν σταθερές παράμετροι και για τις έξι εκχυλίσεις με συνθήκες 60°C, 120min και 10% αντιστοίχως για το καθένα. Ως αποτέλεσμα των δοκιμών πραγματοποιήθηκε εξαγωγή 100% Li για συγκεντρώσεις θειικού οξέος μεγαλύτερες ή ίσες του 0,5 M. Όταν η συγκέντρωση του H_2SO_4 ήταν μικρότερη από 0,5 M για σταθερή συγκέντρωση H_2O_2 0,25 M, η εξαγωγή του Li ήταν μικρότερη και κυμαίνονταν σε τιμές περίπου 40-60%,

για συγκέντρωση οξέος 0,25 M και ακόμα μικρότερη, περίπου 20-40% για πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις 0,10 M. Η προσθήκη μεγαλύτερης (διπλάσιας) ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου οδηγεί σε μικρότερα ποσοστά εξαγωγής Li γεγονός που αποδίδεται στην μεγαλύτερη τιμή του τελικού pH του κυοφορούντος διαλύματος. Το ίδιο ισχύει και για το Fe, γεγονός που αποδίδεται κυρίως στο μεγαλύτερο βαθμό οξείδωσης του στην τρισθενή του μορφή από το περιεχόμενο σε μεγαλύτερη ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου.

ABSTRACT

In the present diploma thesis, the recycling of lithium-iron-phosphorus (LiFePO_4) batteries, batteries of electric and hybrid cars with hydrometallurgical methods was investigated. The aim was to recover metals such as Li, aluminium (Al), copper (Cu) and iron (Fe). More specifically, the study used samples of batteries of the company BEEV. Initially, the disassembly of the batteries was carried out and then the mechanical preparation in order to reduce their size. The chemical analysis of the original sample was then performed using the X-ray fluorescence method (XRF). In addition, solubilizations of the original sample with hydrochloric acid were carried out and the resulting liquid samples were measured with AAS-Flame and ICP-OES. To determine the main and secondary mineral phases contained in the battery sample, an X-ray peritalasic (XRD) analysis was performed. Also for elemental microanalysis, the contract was used for elemental microanalysis. In addition, for elemental microanalysis, the analytical electron Scanning Microscope system equipped with an X-ray spectrometer of dispersed energy (SEM/EDS) was used. The hydrometallurgical method used for the processing of the batteries is extraction. For the extraction tests, sulphuric acid (H_2SO_4) in combination with the use of hydrogen peroxide (H_2O_2) was selected as the oxidizing agent. A total of six extractions were made, altering the concentrations of sulfuric acid and hydrogen peroxide and keeping the rest of the parameters such as temperature, time and pulp density constant. The first series of experiments were four extractions, in which the concentration of peroxide remained stable at 0.25M, while the concentration of sulfuric acid took the values of 0.1,0.25,0.5 and 1M. In the second experimental procedure, two extractions were made with the peroxide concentration doubling to 0.5M and having this value for both extracts . Sulfuric acid took concentration values of 0.25M and 0.5M. Temperature, time and pulp density were constant parameters for all six extractions with conditions of 60°C, 120min and 10% respectively for each. As a result of the tests, 100% Li was extracted for sulphuric acid concentrations greater than or equal to 0,5 M. When the concentration of H_2SO_4 was less than 0,5 M for a constant concentration of H_2O_2 of 0,25 M, the extraction of Li was less and ranged from approximately 40 to 60%, for an acid concentration of 0,25 M and even lower, about 20-40% for much lower concentrations of 0,10 M. The addition of a greater (twice) amount of hydrogen peroxide leads to lower li extraction rates which is attributed to

the higher value of the final pH of the unborn solution. The same applies to Fe, which is mainly attributed to its greater degree of oxidation in its trivalent form than the content of a greater amount of hydrogen peroxide.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η κατάσταση του περιβάλλοντος στο πλανήτη σήμερα απαιτεί επείγοντως αλλαγή κατευθύνσης για την αντιμετώπιση των προκλήσεων της κλιματικής αλλαγής, την αντιστροφή της περιβαλλοντικής υποβάθμισης και τη διασφάλιση της μελλοντικής ευημερίας. Όσον αφορά την ατμοσφαιρική ρύπανση, το αυτοκίνητο, από τα μεταφορικά μέσα, κατέχει τη πρώτη θέση στη μόλυνση του περιβάλλοντος. Για αυτό το λόγο, η αυτοκινητοβιομηχανία προκειμένου να ανταποκριθεί στις μεγάλες περιβαλλοντικές προκλήσεις, ανέπτυξε μια καινοτόμος τεχνολογία για την κίνηση των αυτοκινήτων, την ηλεκτροκίνηση.

Ηλεκτρικά αυτοκίνητα ονομάζονται τα οχήματα που χρησιμοποιούν ηλεκτρική ενέργεια που αποθηκεύεται σε επαναφορτιζόμενες συστοιχίες συσσωρευτών (μπαταρίες). Σε αντίθεση με τα βενζινοκίνητα και τα πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα, τα ηλεκτρικά χρησιμοποιούν ηλεκτρικούς κινητήρες αντί των μηχανών εσωτερικής καύσης. Αντιθέτως, τα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν και τις δύο τεχνολογίες (ηλεκτρικές μηχανές και μηχανές εσωτερικής καύσης) καλούνται υβριδικά. Η διάταξη των υβριδικών αυτοκινήτων που εμφανίζεται σήμερα στην αγορά είναι συνδυασμός μηχανής εσωτερικής καύσης βενζίνης και ηλεκτρικής ενέργειας προερχόμενη από μια μπαταρία, η οποία κινεί τους τροχούς μέσω ενός ηλεκτροκινητήρα. Υπάρχουν πολλές τεχνολογίες μπαταριών, ανάλογα με τη σύνθεση της καθόδου, που χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρικά και υβριδικά αυτοκίνητα. Οι πιο διαδεδομένες τις μπαταρίες νικελίου υδριδίου μετάλλου (NiMHs) και τις μπαταρίες λιθίου (LiBs) να προτιμούνται λόγω της ικανότητας γρήγορης επαναφόρτισης, της καλής απόδοσης εκφόρτισης και της διάρκειας ζωής τους.

Όσον αφορά την αξιοποίηση αποβλήτων τέτοιων μπαταριών, τόσο η πυρομεταλλουργία όσο και η υδρομεταλλουργία διαθέτουν μεθόδους για την ανάκτηση κλασμάτων καθαρού μετάλλου.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η μέγιστη ανάκτηση μετάλλων από μπαταρίες λιθίου-σιδήρου-φωσφόρου (LiFePO₄) - ηλεκτρικών αυτοκινήτων, καθιστώντας έτσι σημαντικά μέρη της μπαταρίας επαναχρησιμοποιήσιμα.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΛΙΘΙΟ

1.1 Γενικά

Το λίθιο είναι το ελαφρύτερο μέταλλο ανάμεσα στα 32 πρώτα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, το τρίτο σε απλότητα πυρήνων, το 25^ο χημικό στοιχείο σε αφθονία στο πλανήτη και ανήκει στα αλκάλια, δηλαδή στην πρώτη ομάδα του περιοδικού πίνακα.

Η ονομασία του λιθίου προέρχεται από την ελληνική λέξη λίθος (λατινικά: lithium) και το χημικά καθαρό λίθιο είναι το ελαφρύτερο στερεό χημικό στοιχείο και σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος είναι μαλακό στερεό και αργυρόλευκο μέταλλο, με κανονική θερμοκρασία τήξης στους 180,50°C, κανονική θερμοκρασία βρασμού στους 1.330°C, πυκνότητα 534 kg/m³, σκληρότητα Mohs 0,6 και μέτρο ελαστικότητας 4,9 GPa. Όπως και τα υπόλοιπα αλκάλια, το λίθιο είναι πολύ δραστικό, εύφλεκτο και εν δυνάμει εκρηκτικό, όταν εκτίθεται στον αέρα και ιδιαίτερα στο νερό. Η αντίδραση λιθίου-νερού, σε κανονικές θερμοκρασίες, είναι έντονη, αλλά όχι βίαιη και το παραγόμενο υδρογόνο δεν αυτοαναφλέγεται. Σε περίπτωση που το μεταλλικό λίθιο αναφλεγεί είναι δύσκολο να κατασβεστεί. Έτσι, εξαιτίας της μεγάλης χημικής δραστηριότητας του, το λίθιο δεν έχει βρεθεί στη φύση σε καθαρή στοιχειακή κατάσταση, παρά μόνο με τη μορφή ενώσεών του, συνήθως ιονικών.

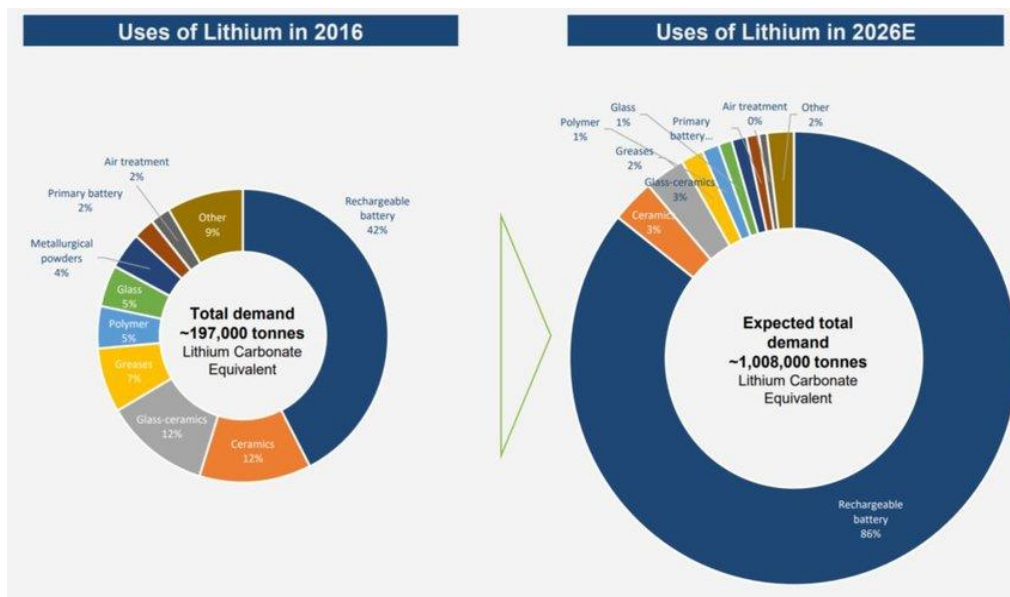
Το λίθιο έχει σημαντικές συνδέσεις στην πυρηνική φυσική και στην πυρηνική χημεία. Άλλωστε, η μετατροπή του λιθίου σε ήλιο (He) το 1932, ήταν η πρώτη πραγματικά ανθρωπογενής πυρηνική αντίδραση. Η ζήτηση του λιθίου αυξήθηκε σημαντικά κατά την διάρκεια του Ψυχρού Πόλεμου, με την παραγωγή θερμοπυρηνικών όπλων [1].

1.2 Χρήσεις Λιθίου

Το λίθιο διαθέτει πολλές και διαφορετικές εφαρμογές σε πολλούς τομείς αλλά το μεγαλύτερο ποσοστό των εφαρμογών του ανήκει στην κατασκευή μπαταριών για ηλεκτροκίνηση. Οι πιο σημαντικές χρήσεις του λιθίου είναι οι εξής:

- ♦ Η κύρια χρήση του λιθίου είναι για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες που προορίζονται για κινητά τηλέφωνα, ψηφιακές κάμερες, ηλεκτρονικούς υπολογιστές αλλά και για ηλεκτρικά οχήματα.

- ♦ Μια άλλη χρήση του λιθίου είναι στις μη επαναφορτιζόμενες μπαταρίες που χρησιμοποιούνται σε αντικείμενα όπως βηματοδότες καρδιάς, παιχνίδια και ρολόγια.
- ♦ Το λίθιο προστίθεται σε πολλά κράματα για να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητές τους. Π.χ. Σε ένα κράμα αλουμινίου-μαγνησίου με την προσθήκη λιθίου αυξάνεται η αντοχή του κράματος και ταυτόχρονα το κράμα γίνεται ελαφρύτερο.
- ♦ Το ανθρακικό λίθιο χρησιμοποιείται σε αντικαταθλιπτικά φάρμακα.
- ♦ Το οξειδίο του λιθίου χρησιμοποιείται σε ειδικά γυαλιά και σε γυάλινα κεραμικά.
- ♦ Το υδρίδιο του λιθίου χρησιμοποιείται ως τρόπος αποθήκευσης του υδρογόνου προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.
- ♦ Τέλος, το λίθιο βρίσκει εφαρμογές και σε άλλους τομείς όπως στην επεξεργασία του αέρα, σε μεταλλουργικές σκόνες, σε γράσα αλλά και στα πολυμερή [2].



Σχήμα 1.1. Οι χρήσεις του λιθίου το 2016 και μια πρόβλεψη για τις χρήσεις του λιθίου το 2026 [3]

1.3 Αποθέματα Λιθίου και Παραγωγή

Σύμφωνα με τα δημοσιεύματα του US Geological Survey (USGS), η παγκόσμια παραγωγή του λιθίου το 2019 ανέρχεται στους 77.000 τόνους, παρουσιάζοντας μια πτώση της τάξης του 19% από το προηγούμενο έτος. Αυτό συνέβη λόγω της υπερπαραγωγής το 2018, που είχε ως αποτέλεσμα και την μείωση της τιμής του εμπορεύματος. Δεδομένης της ραγδαίας ανάπτυξης της ηλεκτροκίνησης αλλά και της

μεγάλης ζήτησης ηλεκτρικών αυτοκινήτων, η ζήτηση το έτος 2024 υπολογίζεται πως θα είναι διπλάσια από την παραγωγή του 2019. Στο Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι χώρες με την μεγαλύτερη παραγωγή λιθίου και τα αποθέματά τους [1].

Πίνακας 1.1. Οι χώρες με τα μεγαλύτερα κοιτάσματα λιθίου και η ετήσια παραγωγή τους το 2019 [1]

ΧΩΡΑ	ΠΑΡΑΓΩΓΗ (2019)	ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ
Αυστραλία	51.000 tn	970.000 tn
Χιλή	16.000 tn	7.500.000 tn
Κίνα	8.000 tn	3.500.000 tn
Αργεντινή	6.200 tn	850.000 tn
Καναδάς	480 tn	180.000 tn
Βραζιλία	160 tn	64.000 tn
Πορτογαλία	820 tn	10.000 tn
Ζιμπάμπουε	470 tn	23.000 tn

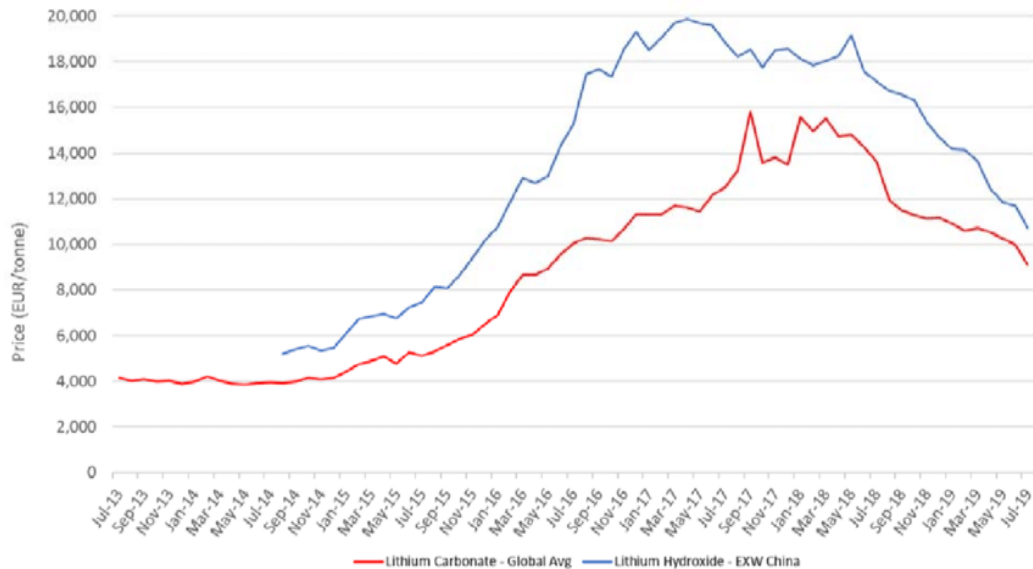
Η Κίνα αποτελεί το μεγαλύτερο καταναλωτή λιθίου παγκοσμίως από το 2019, με ποσοστό της τάξης του 39%, ενώ ακολουθεί η Νότια Κορέα και η Ιαπωνία στη δεύτερη και τρίτη θέση με ποσοστά κατανάλωσης λιθίου 20 και 18% αντιστοίχως. Και οι τρεις χώρες είναι σημαντικοί κατασκευαστές μπαταριών και ηλεκτρονικών συσκευών, γεγονός που εξηγεί το μεγάλο μερίδιο κατανάλωσης λιθίου.

Η Χιλή διαθέτει, όπως διαφαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, το μεγαλύτερο απόθεμα λιθίου παγκοσμίως, ενώ στη δεύτερη θέση έρχεται η Κίνα η οποία θεωρεί το λίθιο ως "λευκό πετρέλαιο" και επιδιώκει να κυριαρχήσει στην αλυσίδα ανεφοδιασμού του [1],[4].

1.4 Τιμή Λιθίου

Η τιμή του λιθίου, όπως και των υπόλοιπων μετάλλων, διαμορφώνεται σύμφωνα με τους κανόνες παγκόσμιας ζήτησης και προσφοράς κυρίως από το Χρηματιστήριο Αξιών και Μετάλλων στο Λονδίνο (LME-London Metals Exchange). Το λίθιο πωλείται με τη μορφή ανθρακικού λιθίου, υδροξειδίου του λιθίου και πιο σπάνια ως καθαρό μέταλλο. Το ανθρακικό λίθιο στις αρχές του 2019, κόστιζε 11.600\$ ανά τόνο ενώ στα τέλη του 2019 η τιμή του είχε πέσει στα 7.300\$ ανά τόνο. Το υδροξείδιο του

λιθίου στις αρχές του 2019, κόστιζε 15.500\$ ανά τόνο ενώ το Δεκέμβρη του 2019 η τιμή του έφτασε στα 8.000\$ ανά τόνο. Η τιμή του μεταλλικού λιθίου (99.9% Li) γνώρισε μια πτώση το 2019 από 120.000\$ ανά τόνο που ήταν στις αρχές σε 82.000\$ ανά τόνο όπως διακρίνεται στο Σχήμα 1.2 [5]

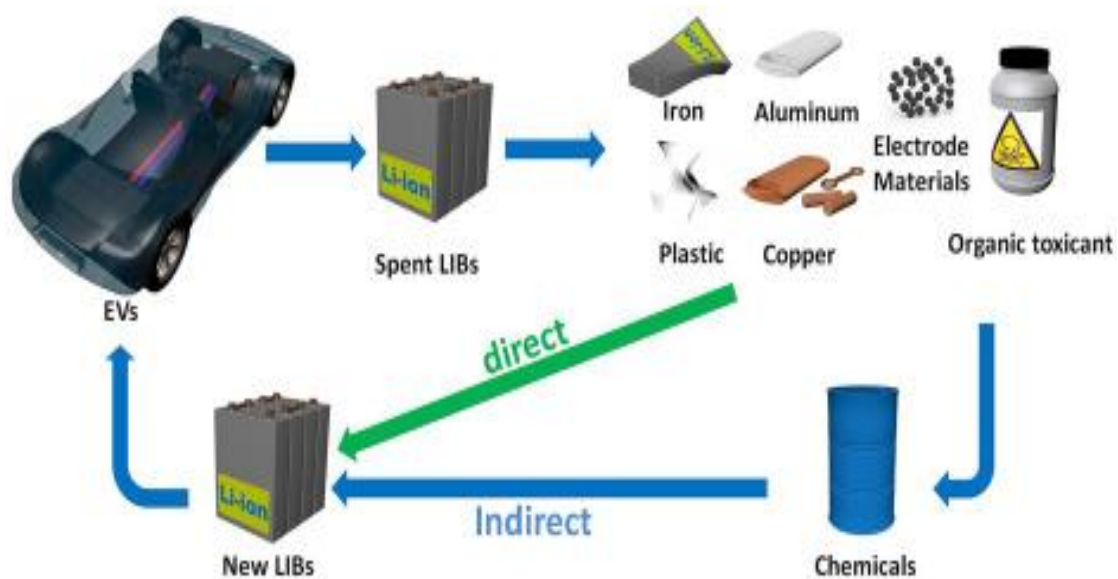


Σχήμα 1.2. Διακύμανση τιμών ανθρακικού λιθίου και υδροξειδίου του λιθίου [6]

1.5 Ανακύκλωση Λιθίου

Το λίθιο, πέρα από τις χρήσεις που αποτυπώθηκαν παραπάνω, χρησιμοποιείται κυρίως στις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Όσο τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα πληθαίνουν, γνωρίζοντας ραγδαία ανάπτυξη, τόσο πληθαίνουν και οι μπαταρίες ιόντων λιθίου που χρησιμοποιούνται. Έτσι, καθίσταται αναγκαίο να υπάρξει τρόπος ανακύκλωσης των μπαταριών, με σκοπό την εξαγωγή μετάλλων όπως το λίθιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο και ο σίδηρος και την επαναχρησιμοποίησή τους σε καινούργιες μπαταρίες.

Το λίθιο είναι πλήρως ανακυκλώσιμο και η εξαγωγή του μπορεί να οδηγήσει σε μεταλλικό λίθιο ή σε κάποια ένωση του, όπως παραδείγματος χάρη με το σίδηρο ή το φώσφορο. Η ανακύκλωση του λιθίου δεν επηρεάζει σε καμία περίπτωση την ποιότητα του και συμβάλλει στο μοντέλο κυκλικής οικονομίας (Circular Economy, CE). Η ανακύκλωση μετάλλων όπως το λίθιο είναι επικερδής διαδικασία τόσο για το περιβάλλον όσο και για την ίδια τη βιομηχανία. Οι τρόποι ανακύκλωσης του λιθίου από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου θα αναλυθούν παρακάτω εκτενέστερα [7].



Σχήμα 1.3. Ανακύκλωση μπαταριών ιόντων λιθίου [7]

2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ

2.1 Γενικά

Οι μπαταρίες στα ηλεκτρικά και υβριδικά αυτοκίνητα χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση και την παροχή ενέργειας. Υπάρχουν αρκετοί τύποι οχημάτων αναλόγως τον βαθμό υβριδισμού και της ηλεκτροκίνησης. Όσον αφορά την τεχνολογία των μπαταριών, υπάρχει μια πληθώρα διαφορετικών τεχνολογιών σε διάφορες εφαρμογές αυτοκινήτων. Απώτερος κοινός στόχος είναι να πληρούν οι κατασκευαστές τους στόχους της Ε.Ε. για μειωμένες εκπομπές CO₂ από τις μεταφορές [8].

2.2 Τύποι Οχημάτων

Τα οχήματα χωρίζονται στις παρακάτω υποκατηγορίες ανάλογα με το βαθμό υβριδισμού και ηλεκτροκίνησης τους. Αναλυτικότερα:

- ◆ Conventional vehicles - Συμβατικά οχήματα (ICE): Σε αυτή την κατηγορία αυτοκινήτων δεν υπάρχει ηλεκτρισμός. Η μπαταρία χρησιμοποιείται μόνο για την εκκίνηση της μηχανής εσωτερικής καύσης, για τα φώτα και την σήμανση του αυτοκινήτου (π.χ. φλάς).
- ◆ Start-stop vehicles: Σε αυτού του είδους τα οχήματα ο κινητήρας εσωτερικής καύσης απενεργοποιείται όταν το όχημα σταματάει και ενεργοποιείται όταν πρόκειται να ξαναξεκινήσει. Ο βαθμός ηλεκτροδότησης σε αυτά τα οχήματα είναι μικρός.
- ◆ Micro-hybrid και mild-hybrid οχήματα: Ο βαθμός ηλεκτροδότησης των οχημάτων είναι χαμηλός έως μεσαίος.
- ◆ Full hybrid electric vehicles (HEVs) - Πλήρως υβριδικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα: Ο βαθμός ηλεκτροδότησης είναι μεσαίος στα οχήματα αυτά. Διαθέτουν περίπου ίδια χαρακτηριστικά με τα mild-hybrid οχήματα, αλλά η αποθηκευμένη ενέργεια στην μπαταρία τους, χρησιμοποιείται για ένα συγκεκριμένο εύρος ηλεκτρικής οδήγησης.

- ◆ Plug-in υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα (PHEVs): Τα οχήματα αυτά, διαθέτουν υψηλό βαθμό ηλεκτροδότησης. Η μπαταρία τους χρησιμοποιείται ως κύρια πηγή ενέργειας για καθημερινές διαδρομές (π.χ. 20-50km), αλλά εάν είναι απαραίτητο τα PHEVs λειτουργούν σε υβριδική λειτουργία χρησιμοποιώντας ένα κινητήρα καύσης. Οι μπαταρίες έχουν τη δυνατότητα να φορτίζονται με ηλεκτρική ενέργεια εκτός του οχήματος.
- ◆ Electric vehicles (EVs) - Ηλεκτρικά αυτοκίνητα: Σε αυτή τη κατηγορία υπάρχει πλήρης ηλεκτροδότηση. Η μπαταρία αποτελεί την μοναδική πηγή ενέργειας του οχήματος και φορτίζεται με ηλεκτρική ενέργεια εκτός του οχήματος [8].

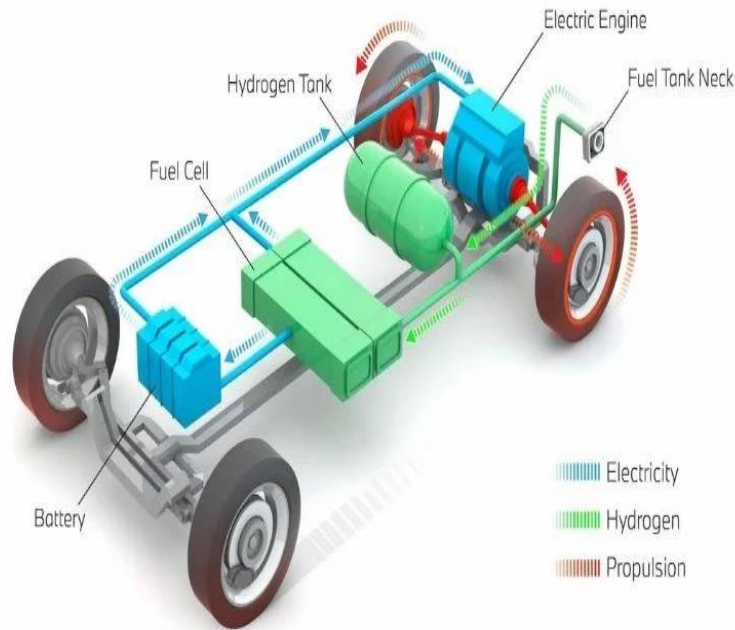
2.2.1 Ηλεκτρικά Αυτοκίνητα

Τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα χρησιμοποιούν ηλεκτρική ενέργεια που αποθηκεύεται σε επαναφορτιζόμενες συστοιχίες συσσωρευτών. Η τροφοδοσία του ηλεκτρικού κινητήρα πραγματοποιείται κατάλληλα από τον μετατροπέα ισχύος. Ο τελευταίος, μετατρέπει την ηλεκτρική ισχύ συνεχούς ρεύματος που του παρέχουν οι συσσωρευτές ή η κυψέλη υδρογόνου. Τα οχήματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την πηγή ηλεκτρικής ισχύος του οχήματος:

- ◆ Ηλεκτρικά οχήματα με συσσωρευτές (EVs): Τα οχήματα αυτά τροφοδοτούνται αποκλειστικά από την μπαταρία και μπορεί να έχουν ένα ή δύο ηλεκτρικούς κινητήρες. Δεν χρησιμοποιούν κανένα είδος καυσίμου και η μπαταρία τους είναι επαναφορτιζόμενη. Επίσης, έχουν την δυνατότητα να επαναφορτίζουν την μπαταρία τους κατά το φρενάρισμα καθώς αντί να χρησιμοποιηθούν τα φρένα, ο ηλεκτρικός κινητήρας επιβραδύνει το όχημα με σκοπό να πάρει την ενέργεια αυτή και να επανατροφοδοτήσει τη μπαταρία.
- ◆ Ηλεκτρικά οχήματα με κυψέλη καυσίμου (Fuel Cell Electric Vehicles- FCEVs): Τα οχήματα αυτά χρησιμοποιούν μια κυψέλη από την οποία παράγουν ηλεκτρική ενέργεια από υδρογόνο και οξυγόνο και τροφοδοτούν τον ηλεκτρικό κινητήρα.(9)

Τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα, έχοντας ως μόνη πηγή ενέργειας τον ηλεκτρικό κινητήρα, διαθέτουν πολλά πλεονεκτήματα σε αντίθεση με τα συμβατικά οχήματα που λειτουργούν με μηχανή εσωτερικής καύσης. Αρχικά, το μεγαλύτερο πλεονέκτημα τους είναι η μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης, καθώς λόγω του ηλεκτρικού κινητήρα έχουν μηδενικούς ρύπους. Επίσης, τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα παράγουν πολύ

χαμηλότερα ποσοστά θορύβου από τα συμβατικά οχήματα και λειτουργούν χωρίς προβλήματα σε πολύ υψηλότερες στροφές. Τέλος, τόσο το κόστος συντήρησής τους όσο και το κόστος κίνησης τους είναι χαμηλότερο από τα συμβατικά οχήματα [10].



Εικόνα 2.1. Ηλεκτρικό όχημα με κυψέλη καυσίμου [11]

2.2.2 Υβριδικά Αυτοκίνητα

Υβριδικά αυτοκίνητα καλούνται τα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν δύο ή περισσότερες διαφορετικές τεχνολογίες για την κίνηση τους. Τα υβριδικά αυτοκίνητα, σε αντίθεση με τα συμβατικά που κινούνται με κινητήρα εσωτερικής καύσης και τα ηλεκτρικά που κινούνται με ηλεκτροκινητήρα, κινούνται με ένα συνδυασμό των δύο. Οι κυριότεροι συνδυασμοί για την κίνηση των υβριδικών αυτοκινήτων είναι συνήθως η βενζίνη και η ηλεκτρική ενέργεια αλλά και το πετρέλαιο σε συνδυασμό με την ηλεκτρική ενέργεια. Τα υβριδικά οχήματα διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- ♦ Πλήρως Υβριδικά- Full Hybrid: Τα πλήρως υβριδικά οχήματα είναι ικανά να διανύουν μικρές αποστάσεις χρησιμοποιώντας μόνο την ηλεκτρική ενέργεια. Επιπροσθέτως, όταν το όχημα επιβραδύνει ή σταματάει, σταματάει η μηχανή εσωτερικής καύσης και λειτουργεί μόνο ο ηλεκτρικός κινητήρας με σκοπό την εξοικονόμηση καυσίμου και την μείωση ρύπων στην ατμόσφαιρα. Στην περίπτωση

της γρήγορης και άμεσης επιτάχυνσης χρησιμοποιείται το πετρέλαιο ή η βενζίνη, ανάλογα τον τύπο του αυτοκινήτου [12].

- ♦ Ελαφρώς Υβριδικά-Mild Hybrid: Τα οχήματα αυτά χρησιμοποιούν τον ηλεκτρικό κινητήρα για να βοηθήσουν τον κινητήρα εσωτερικής καύσης να επιταχύνει, εξοικονομώντας καύσιμο. Στόχος του ηλεκτρικού κινητήρα είναι να μειώσει την λειτουργία του κινητήρα εσωτερικής καύσης, πετυχαίνοντας μέγιστη εξοικονόμηση και μέγιστη επιτάχυνση.
- ♦ Plug-in: Τα plug-in οχήματα είναι παρόμοια στην λειτουργία με τα πλήρως υβριδικά με τη διαφορά του ότι δεν μπορούν να διανύσουν αποστάσεις άνω των 50 χιλιομέτρων. Επίσης, φορτίζουν πολύ γρήγορα και εύκολα και η ιδέα πίσω από την δημιουργία τους είναι να χρησιμοποιούνται για τις καθημερινές διαδρομές εξοικονομώντας χρήματα και καύσιμα [13-14].

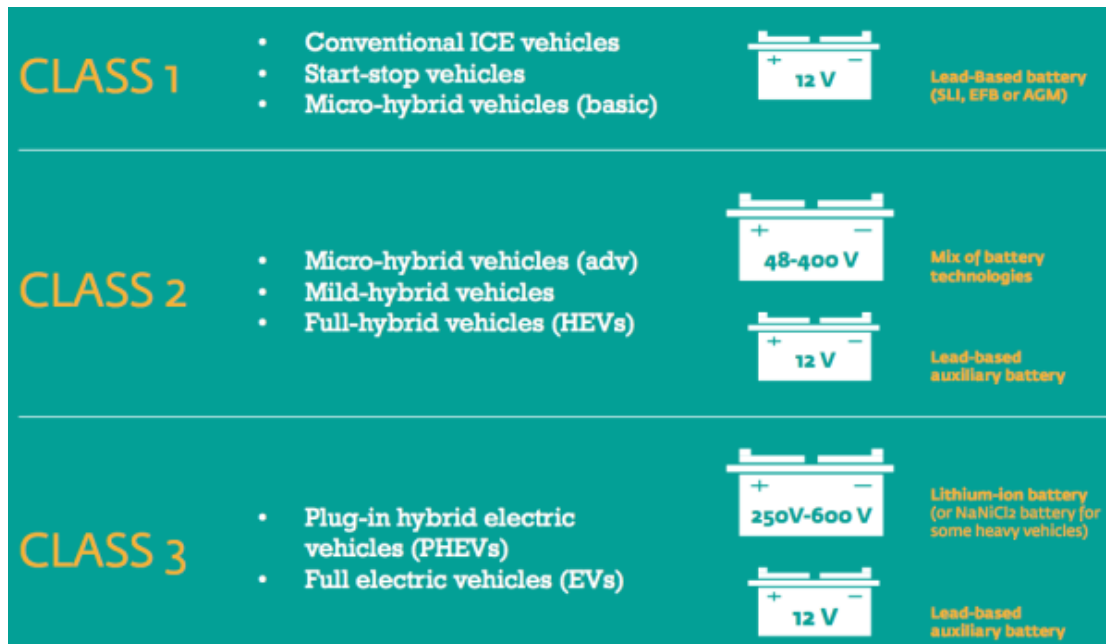
2.3 Κατηγοριοποίηση των τύπων οχημάτων αναλόγα με τον τύπο των μπαταριών τους

Οι τύποι ηλεκτρικών και υβριδικών οχημάτων που αναφέρθηκαν και παραπάνω, ομαδοποιούνται σε τρεις κλάσεις οχημάτων με βάση τις απαιτήσεις των μπαταριών που χρησιμοποιεί το καθένα. Έτσι, οι τρεις κατηγορίες είναι οι εξής:

- ♦ 1^η Κατηγορία οχημάτων: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα συμβατικά οχήματα, τα start-stop και τα micro-hybrid οχήματα. Τα παραπάνω οχήματα, χρησιμοποιούν μπαταρία μολύβδου 12V καθώς αποτελεί την μόνη διαθέσιμη τεχνολογία για τη μαζική αγορά.
- ♦ 2^η Κατηγορία οχημάτων: Στην κατηγορία αυτή υπάγονται τα υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα (συμπεριλαμβανομένων των Micro-hybrid οχημάτων, Mild-hybrid οχημάτων αλλά και τα Full hybrid οχήματα). Στους διάφορους τύπους υβριδικών αυτοκινήτων, η μπαταρία έχει ένα πιο ενεργό ρόλο καθώς αποθηκεύει ενέργεια κατά την διάρκεια του φρεναρίσματος και την διαθέτει για την ενίσχυση της επιτάχυνσης του αυτοκινήτου. Στα πλήρως υβριδικά, η μπαταρία εμπλέκεται στις περισσότερες χρήσεις που αφορούν την ηλεκτρική κίνηση του οχήματος. Υπάρχει μια πληθώρα μπαταριών, σε διαφορετικούς συνδυασμούς που μπορεί να προσφέρει αυτές τις λειτουργίες με τις πιο γνωστές να είναι οι μπαταρίες υδριδίου νικελίου-μετάλλου και οι μπαταρίες ιόντων λιθίου. Οι συγκεκριμένοι τύποι μπαταριών χρησιμοποιούνται λόγω της ικανότητας τους για γρήγορη

επαναφόρτιση, της καλής απόδοσης εκφόρτισης που παρουσιάζουν και το μεγάλο κύκλο ζωής. Στην αρχή οι μπαταρίες υδριδίου νικελίου-μετάλλου ήταν η κυρίαρχη τεχνολογία μπαταριών για πλήρως υβριδικά οχήματα αλλά στην συνέχεια το χαμηλό κόστος των συστημάτων των μπαταριών λιθίου δημιούργησε μεγάλο ανταγωνισμό. Τα οχήματα αυτά, χρησιμοποιούν ακόμα ένα δεύτερο ηλεκτρικό σύστημα της τάσης των 12V, προσδίδοντας χαρακτηριστικά μεγαλύτερης άνεσης και ασφάλειας. Το ηλεκτρικό σύστημα αυτό τροφοδοτείται από μπαταρία 12V με βάση το μόλυβδο.

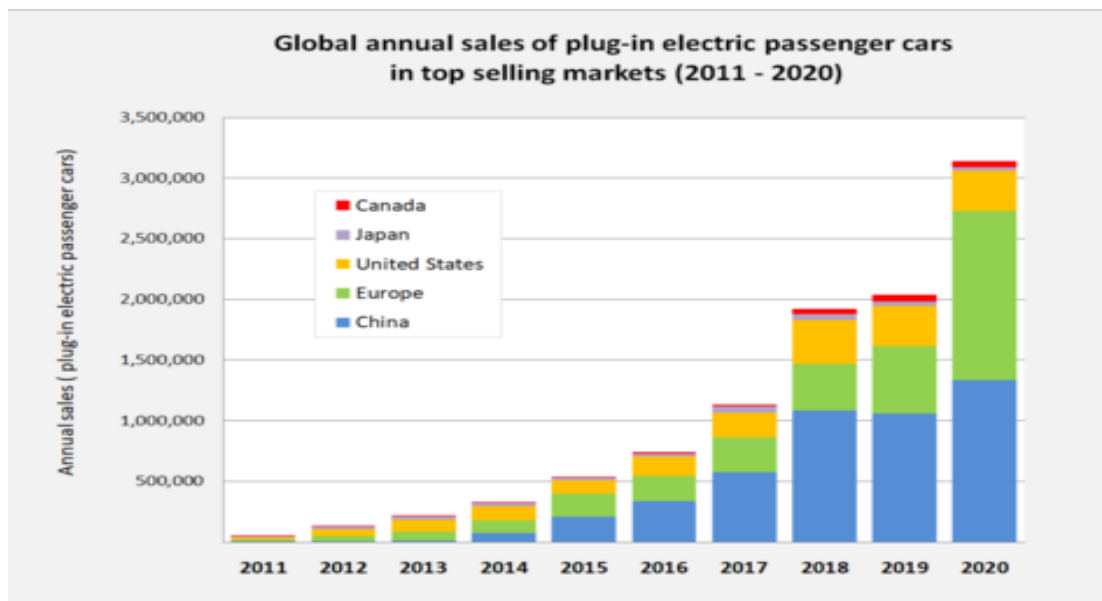
- ♦ 3^η Κατηγορία οχημάτων: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα Plug-in υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα (PHEV) και τα πλήρως ηλεκτρικά οχήματα (EV). Στα οχήματα αυτά, υπάρχουν συστήματα υψηλής τάσης και ενέργειας τουλάχιστον 15 kWh, τα οποία υπάρχουν για να παρέχουν την κατάλληλη προώθηση στα plug-in υβριδικά οχήματα για ημερήσιες διαδρομές από 20 έως και 50 χιλιόμετρα και στα πλήρη ηλεκτρικά οχήματα, ως μόνη πηγή ενέργειας αποδίδοντας παραπάνω από 100 χιλιόμετρα. Στα plug-in υβριδικά οχήματα, η μπαταρία πρέπει να λειτουργεί υβριδικές λειτουργίες, όταν δεν μπορεί να συμβάλει στην ηλεκτρική κίνηση λόγω εξάντλησης. Τα plug-in υβριδικά και τα ηλεκτρικά επιβατικά οχήματα κινούνται με συστήματα μπαταριών ιόντων λιθίου λόγω της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, της ικανότητας στη γρήγορη επαναφόρτιση και της υψηλής ισχύος εκφόρτισης. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι οι μόνες που μπορούν να καλύψουν αυτές τις απαιτήσεις. Αντίθετα, για εμπορικές εφαρμογές που απαιτούν βαρέα οχήματα και σκληρά περιβάλλοντα χρησιμοποιούνται μπαταρίες χλωρίου νατρίου-νικελίου. Όπως και στα υβριδικά οχήματα, σε όλα τα plug-in υβριδικά και ηλεκτρικά οχήματα είναι εγκατεστημένη μια βοηθητική μπαταρία 12V με βάση το μόλυβδο για την τροφοδοσία των ηλεκτρικών στοιχείων στα οποία περιλαμβάνονται και τα χαρακτηριστικά ασφάλειας [8],[12].



Εικόνα 2.2. Κατηγορίες οχημάτων με βάση τις απαιτήσεις των μπαταριών τους [15]

2.4 Πωλήσεις Υβριδικών και Ηλεκτρικών αυτοκινήτων (HEVs)

Το 2020 πωλήθηκαν 3.2 εκατομμύρια μονάδες από τις οποίες το 69.4% ήταν ηλεκτρικά αυτοκίνητα και το 30.3% ήταν plug-in υβριδικά αυτοκίνητα. Η Ευρώπη πέρασε για πρώτη φορά στην πρώτη θέση της παγκόσμιας αγοράς έχοντας ως μερίδιο αγοράς το 43.3% ενώ στη δεύτερη θέση ανέρχεται η Κίνα με μερίδιο αγοράς το 41.0%. Η Tesla και η Volkswagen ήταν οι δύο πρώτες εταιρείες με τις περισσότερες πωλήσεις αντιπροσωπεύοντας παραπάνω από 28.5% των πωλήσεων της παγκόσμιας αγοράς. Οι εγκαταστάσεις υποδομών για την φόρτιση των μπαταριών αυξήθηκαν σε 1.1 εκατομμύριο μονάδες, ενώ ένα έτος πριν, το 2019 ήταν στις 750 χιλιάδες. Έχοντας δει τα νούμερα των αγορών των ηλεκτρικών και υβριδικών αυτοκινήτων στην Ευρώπη, η χώρα που χρησιμοποιεί περισσότερο ηλεκτρικά αυτοκίνητα είναι η Νορβηγία με μέσο όρο ένα ηλεκτρικό αυτοκίνητο για κάθε 18,9 άτομα. Έπειτα ακολουθούν οι Η.Π.Α. με μέσο όρο ένα ηλεκτρικό όχημα για κάθε 46,8 άτομα. Οι ασιατικές χώρες κυριαρχούν στην αγορά μπαταριών ηλεκτρικών οχημάτων και επεκτείνουν την παραγωγική τους ικανότητα στην Ευρώπη, την Κίνα και τις Ηνωμένες Πολιτείες. Η Ιαπωνία είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός υβριδικών ηλεκτρικών αυτοκινήτων στο κόσμο με παραγωγή 7.5 εκατομμύρια από το Μάρτιο του 2018. Οι Ηνωμένες Πολιτείες πούλησαν 5.8 εκατομμύρια μονάδες το Δεκέμβριο του 2020, παίρνοντας την δεύτερη θέση μετά την Ιαπωνία [16-17].



Σχήμα 2.1. Παγκόσμια ετήσιες πωλήσεις plug-in ηλεκτρικών υβριδικών αυτοκινήτων [18]

3. ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

3.1 Γενικά

Η μπαταρία ή αλλιώς συσσωρευτής ηλεκτρικής ενέργειας είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή που έχει τη δυνατότητα να αποθηκεύει την χημική ενέργεια και να την αποδεσμεύει με τη μορφή ηλεκτρισμού. Το όνομα της προέρχεται από το ιταλικό *Batteria* που σημαίνει συστοιχία και αναφέρεται στη συστοιχία ηλεκτρικών στοιχείων ή αλλιώς συσσωρευτών.

Σύμφωνα με την οδηγία για τις μπαταρίες της Ε.Ε. οι μπαταρίες αυτοκινήτων ορίζονται ως « κάθε μπαταρία ή συσσωρευτής που χρησιμοποιείται για εκκίνηση αυτοκινήτου, φωτισμό ή ισχύ ανάφλεξης».

Η μπαταρία είναι μια πηγή ενέργειας που αποτελείται από ένα ή παραπάνω ηλεκτροχημικά κελιά καθώς και από δύο ηλεκτρόδια, τα οποία είναι η άνοδος (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και η κάθοδος (θετικό ηλεκτρόδιο). Τα ηλεκτροχημικά κελιά μετατρέπουν την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική. Στο εσωτερικό της μπαταρίας υπάρχει ένας ηλεκτρολύτης, που συνήθως αποτελείται από διαλυτά άλατα ή οξέα και λειτουργεί ως αγωγίμο μέσο, επιτρέποντας στο ηλεκτρικό φορτίο να κινείται δια μέσου της μπαταρίας. Όταν η μπαταρία είναι αποσυνδεδεμένη, το φορτίο στην κάθοδο και στην άνοδο είναι ίσο καθώς δεν υπάρχει καθόλου ηλεκτρικό ρεύμα. Μόλις υπάρξει σύνδεση της μπαταρίας με μια εξωτερική συσκευή ή αντίσταση, τότε παρουσιάζεται μια ανισορροπία στο φορτίο της μπαταρίας καθώς ωθούνται ηλεκτρόνια από το αγωγίμο υλικό της συσκευής προς το θετικό ηλεκτρόδιο της μπαταρίας. Καθώς τα ηλεκτρόνια-αρνητικό φορτίο- κινούνται κάνοντας το κύκλο, το ηλεκτρικό ρεύμα μετριέται ακολουθώντας την κατεύθυνση του θετικού φορτίου η οποία είναι από το θετικό στο αρνητικό ηλεκτρόδιο της μπαταρίας και το αντίστροφο έξω από αυτό.

Η μπαταρία αποτελείται από τέσσερα κύρια μέρη, τα οποία είναι η άνοδος, η κάθοδος, ο ηλεκτρολύτης που αναφέρθηκαν και παραπάνω, και τέταρτο και πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό της είναι ο διαχωριστής. Οι διαχωριστές είναι κατασκευασμένοι από πολυμερή υλικά, χαρτί ή χαρτόνι. Η κύρια διαφορά μεταξύ των

διαφορετικών συστημάτων μπαταριών είναι το υλικό που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο και ως ηλεκτρολύτης [12],[19].

3.2 Είδη μπαταριών

Οι μπαταρίες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, οι οποίες είναι οι πρωτογενείς και οι δευτερογενείς μπαταρίες. Υπάρχουν πολλές διαφορές ανάμεσα στις δύο αυτές κατηγορίες με την κυριότερη να είναι ότι οι πρωτογενείς μπαταρίες έχουν διάρκεια ζωής όσο είναι η μια φόρτιση τους. Αντίθετα, οι δευτερογενείς μπαταρίες είναι επαναφορτιζόμενες και διαθέτουν μεγαλύτερο κύκλο ζωής. Στις πρωτογενείς μπαταρίες, οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι μη αναστρέψιμες και καταναλώνονται με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Επομένως, όσο μεγαλύτερο είναι το κελί της μπαταρίας τόσο περισσότερη ενέργεια μπορεί να παραχθεί πριν εξαντληθεί. Για το λόγο αυτό, τα κελία των μπαταριών αυτών φτιάχνονται σε συγκεκριμένα μεγέθη και το σχήμα τους είναι κυλινδρικό, επίπεδο ή κομβιόσχημο με χωρητικότητα κάτω από 20 Ah. Οι πρωτογενείς μπαταρίες χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως οι ηλεκτρικές συσκευές, τα φορητά ηλεκτρονικά παιχνίδια, τα ρολόγια και ο φωτογραφικός εξοπλισμός. Έχουν μεγάλη αξιοπιστία και αποδεκτό κόστος συναρτήσει της καλής διάρκειας ζωής τους, της πυκνότητας ενέργειας και της ισχύος τους. Οι κυριότεροι τύποι πρωτογενών μπαταριών είναι οι εξής:

- ◆ Αλκαλικές Μαγγανίου

- ◆ Αργύρου

- ◆ Λιθίου

- ◆ Ψευδαργύρου – Αέρα

- ◆ Ψευδαργύρου – Άνθρακα

- ◆ Ψευδαργύρου – Χλωριδίου

- ◆ Υδραργύρου



Εικόνα 3.1. Πρωτογενείς μπαταρίες οικιακής χρήσης [20]

Όσον αφορά τις δευτερογενείς μπαταρίες, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις είναι αναστρέψιμες και τα χημικά αντιδρώντα μπορούν να αποθηκευτούν στην μπαταρία μέσω του ρεύματος που την διατρέχει. Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες είναι πιο ακριβές στην αγορά τους αλλά προσφέρουν μεγαλύτερη εξοικονόμηση από τις πρωτογενείς καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλές φορές. Σε αντίθεση με τις πρωτογενείς μπαταρίες που χρησιμοποιούνται σε συσκευές οικιακής χρήσης κυρίως, οι δευτερογενείς μπαταρίες είναι βιομηχανικής χρήσεως και λειτουργούν σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες, έχοντας πολύ υψηλή απόδοση στο μεγαλύτερο μέρος της λειτουργικής τους ζωής. Στην κατηγορία των επαναφορτιζόμενων μπαταριών ανήκουν [21-22]:

- ◆ Μπαταρίες Νικελίου – Υδριδίου Μετάλλου
- ◆ Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου
- ◆ Μπαταρίες Νικελίου – Καδμίου



Εικόνα 3.2. Δευτερογενής μπαταρία ιόντων λιθίου [23]

3.3 Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου

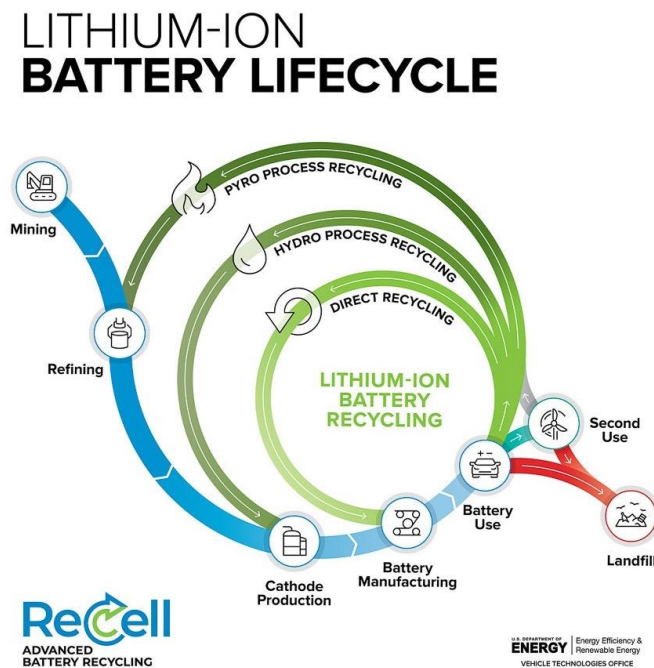
Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (LiBs) θεωρούνται μια καινοτόμος τεχνολογία, η οποία υιοθετήθηκε επιτυχώς σαν μια πηγή ενέργειας για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στις οποίες περιλαμβάνονται οι φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και τα ηλεκτρικά και υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα (EVs/HEVs). Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου βγήκαν στο εμπόριο για πρώτη φορά το 1991 από την ευρέως γνωστή εταιρεία Sony Corporation.

Σήμερα, αποτελούν τον τύπο μπαταρίας που χρησιμοποιείται περισσότερο, κατέχοντας ένα ποσοστό της τάξης του 40% της συνολικής τεχνολογίας μπαταριών που χρησιμοποιείται, το οποίο συνεχώς θα αυξάνεται λόγω της ανάπτυξης των ηλεκτρικών αυτοκινήτων. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου αποτελούν κύρια επιλογή για τα plug-in υβριδικά και για τα πλήρως ηλεκτρικά οχήματα. Όσον αφορά τα υβριδικά οχήματα, έχουν αρχίσει να ανταγωνίζονται τις μπαταρίες νικελίου-υδριδίου μετάλλου και έχουν μπει σε πλήρη εφαρμογή σε βιομηχανικό επίπεδο. Επιπροσθέτως, γίνονται έρευνες για την προσθήκη μιας μπαταρίας ιόντος λιθίου μαζί με την μπαταρία μολύβδου-οξέως των 12V στα micro-hybrid οχήματα. Σύμφωνα με τις έρευνες, αυτός ο συνδυασμός των δύο τύπων μπαταριών θα προσφέρει μεγαλύτερη κυκλική ικανότητα και περισσότερη ενέργεια [24].

Οι μπαταρίες αυτές, ανήκουν στις δευτερογενείς μπαταρίες, είναι επαναφορτιζόμενες και διαθέτουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, ξεπερνώντας τις τυπικές μπαταρίες μολύβδου-οξέος και νικελίου-καδμίου. Το γεγονός αυτό δίνει την δυνατότητα στους

κατασκευαστές να εξοικονομήσουν χώρο, μειώνοντας το συνολικό μέγεθος της μπαταρίας. Η σταθερότητα του κύκλου ζωής τους είναι από τα πιο βασικά κριτήρια για την αξιολόγηση της απόδοσης της τεχνολογίας της επαναφορτιζόμενης μπαταρίας. Την ίδια σημασία επίσης, έχει και η διάρκεια του κύκλου ζωής τους. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου, όπως όλες οι δευτερογενείς μπαταρίες παράγονται για επαναλαμβανόμενη χρήση και διαθέτουν συγκεκριμένο κύκλο ζωής. Μετά από κάποιες επαναφορτίσεις χάνει μέρος του ενεργού υλικού τους.

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου περιέχουν σημαντικές ποσότητες μετάλλων, πέρα από το λίθιο, όπως το νικέλιο, το κοβάλτιο, το αλουμίνιο, ο χαλκός, ο φώσφορος. Με την κατάλληλη επεξεργασία μπορεί να γίνει ανακύκλωση των στοιχείων αυτών, συμβάλλοντας έτσι στο μοντέλο της κυκλικής οικονομίας (Circular Economy, CE). Στο σχήμα που ακολουθεί δίδεται η γενική περιγραφή ενός μοντέλου κυκλικής οικονομίας [25-26].



Σχήμα 3.1. Μοντέλο κυκλικής οικονομίας [27]

3.4 Είδη μπαταριών Λιθίου και Χαρακτηριστικά

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου μπορούν να διαφοροποιηθούν ως προς τη χημεία τους με την διαφορά να είναι κυρίως στα υλικά της καθόδου της μπαταρίας. Οι διαφορετικοί τύποι των μπαταριών προσφέρουν διαφορετικά χαρακτηριστικά, με εναλλαγές μεταξύ της ειδικής ισχύος, της ειδικής ενέργειας, της ασφάλειας, της διάρκειας ζωής, του

κόστους και της απόδοσης τους. Οι έξι διαφορετικοί τύποι μπαταριών ιόντων λιθίου είναι οι παρακάτω:

- ◆ Οξειδίου Λιθίου-Κοβαλτίου (LCO)
- ◆ Οξειδίου Λιθίου-Μαγγανίου (LMO)
- ◆ Οξειδίου Λιθίου-Νικελίου-Μαγγανίου-Κοβαλτίου (NMC)
- ◆ Φωσφορικού Λιθίου- Σιδήρου (LFP)
- ◆ Οξειδίου Λιθίου-Νικελίου- Κοβαλτίου-Αλουμινίου (NCA)
- ◆ Οξειδίου Λιθίου-Τιτανίου (LTO)

Παρακάτω στον Πίνακα 3.1 δίδεται η αξιολόγηση των χαρακτηριστικών των έξι διαφορετικών τύπων μπαταριών έπειτα **από την μεταξύ τους σύγκριση ένα προς ένα** στον οποίο οι συμβολισμοί έχουν ως εξής [28]:

- ◆ H είναι για το υψηλό (high)
- ◆ M είναι για το μέτριο (moderate)
- ◆ L είναι για το χαμηλό (low)
- ◆ SP είναι για την ειδική ισχύ (specific power)
- ◆ SE είναι για την ειδική ενέργεια (specific energy)
- ◆ SF είναι για την ασφάλεια (safety)
- ◆ LS είναι για τη διάρκεια ζωής (lifespan)
- ◆ CS είναι για το κόστος (cost)
- ◆ PF είναι για την απόδοση (performance)

Πίνακας 3.1. Σύγκριση χαρακτηριστικών διάφορων τύπων μπαταριών ιόντων λιθίου μεταξύ τους [28]

Τύποι Μπαταριών Ιόντων Λιθίου	SP	SE	SF	LS	CS	PF
Οξειδίου Λιθίου-Κοβαλτίου	L	H	L	L	L	M
Οξειδίου Λιθίου-Μαγγανίου	M	M	M	L	L	L
Οξειδίου Λιθίου-Νικελίου-Μαγγανίου- Κοβαλτίου	M	H	M	M	L	M
Λιθίου- Σιδήρου- Φωσφόρου	H	L	H	H	L	M
Οξειδίου Λιθίου-Νικελίου-Κοβαλτίου-Αλουμινίου	M	H	L	M	M	M
Οξειδίου Λιθίου-Τιτανίου	M	L	H	H	H	H

Ο τύπος μπαταριών Λιθίου-Σιδήρου-Φωσφόρου (LFP), όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα, παρουσιάζει μόνο ένα μειονέκτημα και αυτό είναι η χαμηλή ειδική ενέργεια του. Εκτός από αυτό, τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του είναι από μέτρια έως καλά. Οι μπαταρίες Λιθίου-Σιδήρου-Φωσφόρου προσφέρουν υψηλή ειδική ισχύ, υψηλή ασφάλεια και υψηλή διάρκεια ζωής ταυτόχρονα με χαμηλό κόστος. Σημαντικότερο ρόλο έχουν η υψηλή διάρκεια ζωής και η υψηλή ασφάλεια λόγω της εφαρμογής του συγκεκριμένου τύπου των μπαταριών σε ηλεκτροκίνηση και ηλεκτρονικές εφαρμογές. Οι μπαταρίες του τύπου θα περιγραφούν στην συνέχεια αναλυτικότερα.

Όσον αφορά τις εργαστηριακές μελέτες, δοκιμάζονται νέοι τύποι μπαταριών λιθίου που ίσως θα έχουν εφαρμογή στο μέλλον. Ένας από αυτούς είναι μια μπαταρία Λιθίου-Φωσφόρου-Βαναδίου που έχει προταθεί και χρησιμοποιεί φωσφορικό βανάδιο στην κάθοδο του. Η συγκεκριμένη μπαταρία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για ένα μοντέλο της εταιρείας Subaru, διπλασιάζοντας την ενεργειακή πυκνότητα [28].

4. ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ-ΣΙΔΗΡΟΥ-ΦΩΣΦΟΡΟΥ (LFP)

4.1 Γενικά LFP

Οι μπαταρίες Λιθίου-Σιδήρου-Φωσφόρου (LiFePO_4) εφευρέθηκαν το 1996 σε ένα εργαστήριο ενός Πανεπιστημίου στο Τέξας από τον John Goodenough, στην προσπάθεια του να δημιουργήσει ένα νέο υλικό για τη κάθοδο των μπαταριών ιόντων λιθίου. Στόχος του ήταν το υλικό αυτό να είναι πιο φτηνό, λιγότερο τοξικό και να έχει υψηλότερη θερμική σταθερότητα.

Η τάση των μπαταριών LiFePO_4 είναι ίδια με την τάση που έχουν οι περισσότερες μπαταρίες τεχνολογίας ιόντων λιθίου. Ανάλογα με το μέγεθος της μπαταρίας, η τάση κυμαίνεται από 3.3V έως 3.8V. Χαρακτηριστικό των μπαταριών λιθίου-σιδήρου-φωσφόρου είναι η σταθερότητα τάσης που διαθέτουν και επομένως όταν συμμετέχουν σε κυκλώματα δεν υπάρχει η ανάγκη της συνεχούς ρύθμισης της τάσης. Η τάση σε πλήρη εκφόρτιση είναι 2V, το οποίο είναι το χαμηλότερο όριο για τη χορήγηση απαλλαγής που έχει καταχωρηθεί μεταξύ όλων των τεχνολογιών μπαταριών λιθίου. Οι μπαταρίες αυτές έχουν κύκλο ζωής ισοδύναμο με 2000 κύκλους σε φόρτιση και αποφόρτιση. Σε αντίθεση με άλλες μπαταρίες που υπόκεινται σε υπερβολική θέρμανση και φθορά, οι μπαταρίες LiFePO_4 , λόγω της χημικής δομής τους, μπορούν να φορτιστούν από ρεύμα με μεγάλη ένταση.

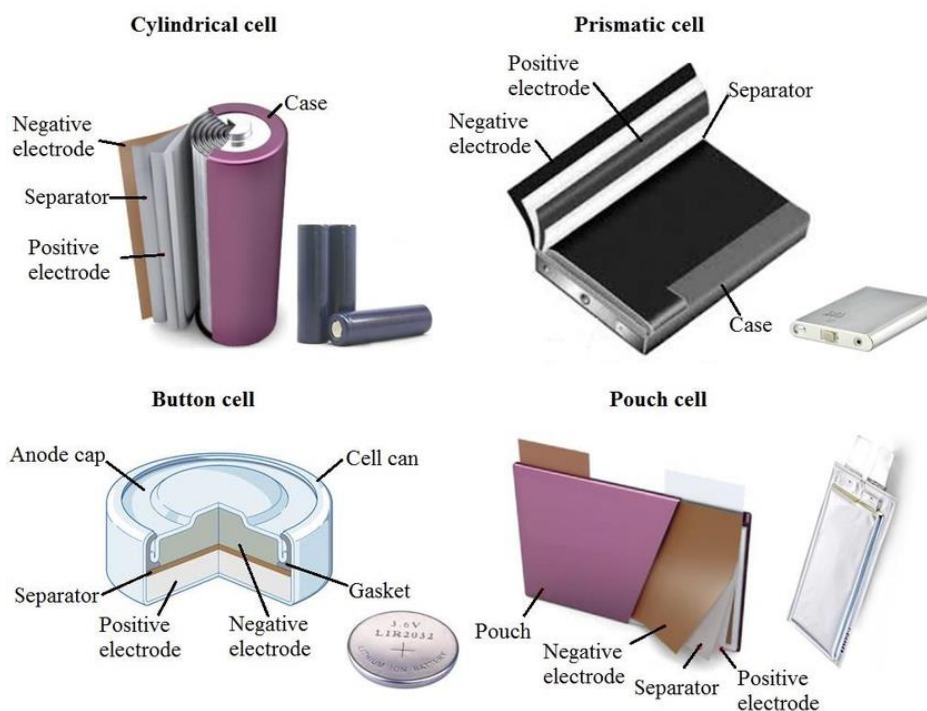
Όσον αφορά τη θερμοκρασία, πρόσφατες εξελίξεις έδειξαν πως οι μπαταρίες LiFePO_4 προσφέρουν βελτιωμένη περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας. Εάν οι τυπικές σειρές μπαταριών λιθίου λειτουργούν σε θερμοκρασίες από -20°C έως 20°C , οι μπαταρίες LiFePO_4 λειτουργούν σε θερμοκρασίες -30°C έως 55°C . Η φόρτιση της μπαταρίας σε θερμοκρασίες κάτω και άνω αντίστοιχα από τις παραπάνω θερμοκρασίες βλάπτει σοβαρά τις μπαταρίες.

Οι μπαταρίες LiFePO_4 έχουν μικρότερη επίδραση της γήρανσης σε σχέση με τις άλλες μπαταρίες λιθίου. Η επίδραση της γήρανσης είναι η φυσική απώλεια χωρητικότητας με την πάροδο του χρόνου, η οποία δεν εξαρτάται από το αν

χρησιμοποιείται η μπαταρία ή όχι. Όλες οι μπαταρίες λιθίου χάνουν περίπου 10% κάθε χρόνο, ενώ οι μπαταρίες LiFePO_4 μόλις 1,5%.

Αυτός ο τύπος μπαταριών θεωρείται ασφαλέστερος από όλα τα υπάρχοντα είδη μπαταριών. Οι μπαταρίες LiFePO_4 έχουν πολύ σταθερή χημεία και μπορούν να αντέξουν σε υψηλά φορτία κατά την διάρκεια της εκφόρτισης (σε λειτουργία με χαμηλή αντίσταση) και της φόρτισης (φόρτιση σε υψηλά ρεύματα). Λόγω του ότι τα φωσφορικά άλατα είναι χημικά ασφαλή, οι μπαταρίες αυτές είναι εύκολο να απορριφθούν χωρίς περαιτέρω διαδικασίες χωρίς σημαντικό περιβαλλοντικό κίνδυνο [29].

Οι κυριότεροι τύποι μπαταριών ιόντων λιθίου-σιδήρου-φωσφόρου παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1 και έχουν να κάνουν με τη μορφή και το σχήμα του κελιού της μπαταρίας:



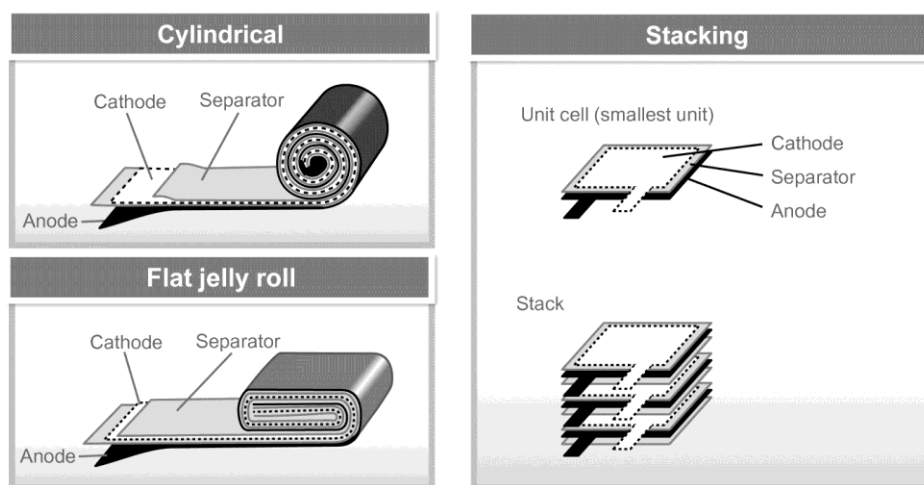
Σχήμα 4.1. Τύποι μπαταριών LiFePO_4 [30]

Τα κύρια μέρη των μπαταριών Λιθίου-Σιδήρου-Φωσφόρου (LiFePO_4), όπως και κάθε μπαταρίας, είναι η άνοδος, η κάθοδος, ο ηλεκτρολύτης, ο διαχωριστής και η μεταλλική θήκη της μπαταρίας (Σχήμα 4.2).

Η κάθοδος-θετικό ηλεκτρόδιο των μπαταριών αποτελείται από 90% φωσφορικό λίθιο-σίδηρο, 5% άνθρακα EBN-10-10 και 5% πολυβινυλιδενοφθόριο. Το θετικό ηλεκτρόδιο επιτυγχάνει τη μέγιστη χωρητικότητα όταν η μπαταρία φορτίζεται. Η κάθοδος όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.3, διαθέτει κάποια φύλλα αλουμινίου τα οποία λειτουργούν ως συλλέκτες ρεύματος. Τα φύλλα αλουμινίου είναι ιδανικά και αναντικατάστατα υλικά για τις μπαταρίες LiFePO_4 και είναι φτιαγμένα με ακρίβεια λεπτότητας 0.5 μm . Η άνοδος αποτελείται από γραφίτη ή από σκληρό άνθρακα από μεταλλικό λίθιο. Στην άνοδο, υπάρχουν φύλλα χαλκού τα οποία λειτουργούν και αυτά ως συλλέκτες ρεύματος και χρησιμοποιούνται λόγω της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους και της λειτουργικότητάς τους [31].

Ο ηλεκτρολύτης είναι πολύ σημαντικό μέρος της μπαταρίας παρέχοντας ιονική αγωγιμότητα και δίνοντας την δυνατότητα στα κατιόντα λιθίου να μεταφερθούν ανάμεσα στα ηλεκτρόδια καθώς δεν είναι αγωγή άμεσα μεταξύ τους. Οι ηλεκτρολύτες χωρίζονται σε υγρούς (υδατικοί και οργανικοί) και σε στερεούς (πολυμερή και κεραμικά). Ο ηλεκτρολύτης στις μπαταρίες LiFePO_4 είναι άλας του λιθίου, LiPF_6 και οργανικός διαλύτης, ανθρακικό διμεθύλιο [29].

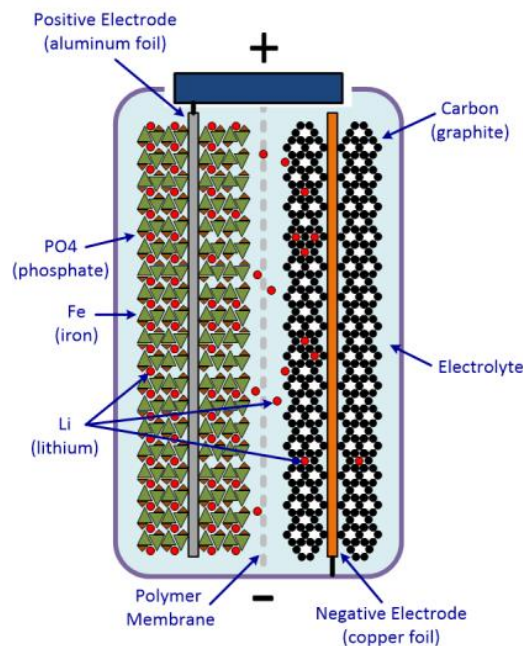
Οι διαχωριστές-μονωτές είναι φτιαγμένοι από μη υφασμένες ίνες υδροφιλούς πολυλεφίνης ($\text{C}_2\text{H}_2\text{n}$). Είναι πολυμερή πλαστικά που ανάλογα την μπαταρία και τη χρήση της προσαρμόζεται ανάλογα και η σκληρότητα κατά την κατασκευή των διαχωριστικών επιφανειών. Οι διαχωριστές είναι επίσης γνωστοί για τη διατήρηση της μοριακής τους δομής σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών [12].



Σχήμα 4.2. Δομή μπαταριών LiFePO_4 [32]

4.2 Λειτουργία Μπαταριών Λιθίου-Σιδήρου-Φωσφόρου (LiFePO₄)

Οι μπαταρίες ιοντών Λιθίου-Σιδήρου-Φωσφόρου λειτουργούν με συνεχή ανταλλαγή ιόντων κατά την φόρτιση και την εκφόρτιση τους. Πιο συγκεκριμένα, όταν φορτίζουν, ιόντα λιθίου μεταφέρονται από την κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο) στην άνοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και όταν εκφορτίζονται συμβαίνει η αντίστροφη διαδικασία. Στο Σχήμα 4.3 οι κόκκινες μπάλες παριστούν τα ιόντα λιθίου που μεταφέρονται συνεχώς από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο [33].



Σχήμα 4.3. Εσωτερική δομή μπαταρίας LiFePO₄ [33]

Στην αριστερή πλευρά είναι το θετικό ηλεκτρόδιο, κατασκευασμένο από LiFePO₄. Όταν η μπαταρία φορτίζεται, τα ιόντα λιθίου περνάνε μέσω της μεμβράνης, που βρίσκεται στην μέση, στην δεξιά πλευρά που είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Η μεμβράνη είναι φτιαγμένη από πλαστικό, με πολύ μικρούς μικροσκοπικούς πόρους που βοηθάνε το λίθιο να περάσει από την μια μεριά στην άλλη. Στην δεξιά πλευρά, υπάρχει ένα πλέγμα από άτομα άνθρακα τα οποία παγιδεύουν τα ιόντα λιθίου. Στην εκφόρτιση, συμβαίνει το ίδιο φαινόμενο με τη διαφορά ότι τα ιόντα λιθίου ακολουθούν την αντίθετη διαδρομή [33].

5. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

5.1 Γενικά για την ανακύκλωση μπαταριών

Οι μπαταρίες αποτελούν ένα σημαντικό και επικίνδυνο απόβλητο που δεν επιτρέπεται να εναποτίθεται οπουδήποτε. Ακόμα και οι μικρές μπαταρίες που χρησιμοποιούνται στις οικιακές συσκευές, περιέχουν χημικά τα οποία είναι επικίνδυνα εάν περάσουν στο περιβάλλον, καθώς απειλείται τόσο η ανθρώπινη υγεία όσο και η υγεία των ζώων. Η Ευρωπαϊκή νομοθεσία έχει ορίσει την ανακύκλωση υποχρεωτική, με σκοπό αφενός την βιώσιμη ανάπτυξη και την κυκλική οικονομία, και αφετέρου την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας [34].

Οι μπαταρίες, καθώς υπάρχουν πολλοί τύποι, διαχωρίζονται ανάλογα το μέγεθος, το σχήμα καθώς και τη χημεία τους. Καμία μέθοδος ανακύκλωσης δεν μπορεί να διαχειριστεί όλους τους τύπους μπαταριών. Για την ανακύκλωση των μπαταριών χρησιμοποιούνται διάφορες διεργασίες που περιλαμβάνουν τη μηχανική προπαρασκευή (θραύση, κοσκίνηση και λειοτρίβιση), την εφαρμογή μεθόδων εμπλουτισμού (μαγνητικός ή ηλεκτρικός διαχωρισμός, βαρυτομετρικοί διαχωρισμοί όπως δονούμενες τράπεζες, βαρέα ενδιάμεσα, επίπλευση), υδρομεταλλουργικές δράσεις με ή χωρίς θερμική προκατεργασία ή πυρομεταλλουργικές διεργασίες οι οποίες συνήθως συνοδεύονται από την υδρομεταλλουργία. Στην αρχή προηγείται η ταξινόμηση της μπαταρίας με βάση τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η ταξινόμηση μπορεί να γίνει με χειρωνακτικό τρόπο ή με σύστημα αυτόματης διαλογής (X-Track sorting principle TITECH) με σκοπό την απομάκρυνση ακαθαρσιών και την επίτευξη ομογένειας της τροφοδοσίας. Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει τον τεμαχισμό της μπαταρίας και την λεπτομερή κατάτμηση της με σκοπό την αποδέσμευση υλικών με μεγάλη ακρίβεια. Με βάση τον τύπο των μπαταριών, η διεργασία ελάττωσης μεγέθους έχει ως αποτέλεσμα να παράγονται διαφορετικά μίγματα μεταλλικών υλικών και μη.

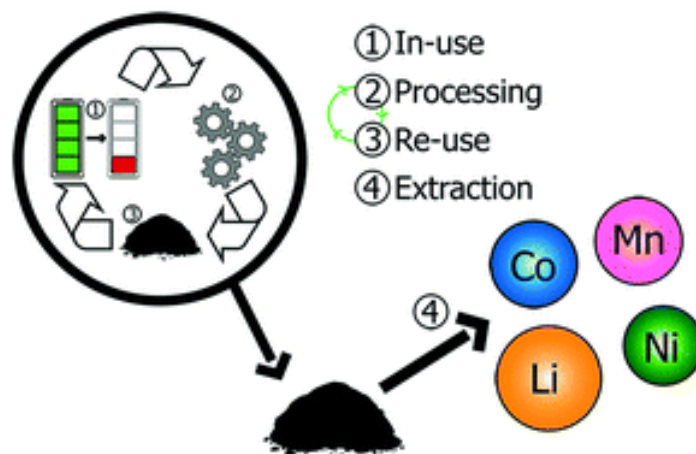
Όσο περισσότερο αναπτύσσεται η τεχνολογία των μπαταριών και δημιουργούνται συνεχώς νέοι τύποι στην αγορά, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ανάγκη εύρεσης

μεθόδων ανακύκλωσης των μπαταριών προκειμένου να επιτευχθούν οι στόχοι της Ε.Ε. για την προστασία του περιβάλλοντος και τη βιώσιμη ανάπτυξη [35-36].

5.2 Σημασία ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου

Το μεγαλύτερο μέρος των μπαταριών που ανακυκλώνεται είναι οι μπαταρίες μολύβδου-οξέων, μια παλιά τεχνολογία μπαταριών η οποία αντικαθίσταται από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση ανακυκλώνεται μόνο το 5% των μπαταριών ιόντων λιθίου που εξαντλούνται. Το συγκεκριμένο ποσοστό αυτό θεωρείται εξαιρετικά χαμηλό, σε σύγκριση με την τεράστια ανάπτυξη που γνωρίζουν τα ηλεκτρικά και υβριδικά αυτοκίνητα σε συνδυασμό με τα ηλεκτρικά αεροσκάφη που σχεδιάζονται για το μέλλον.

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι φτιαγμένες από υλικά όπως το κοβάλτιο, ο γραφίτης, το λίθιο, το αλουμίνιο, ο χαλκός κάποια από τα οποία θεωρούνται κρίσιμες πρώτες ύλες. Οι κρίσιμες πρώτες ύλες έχουν μεγάλο οικονομικό και στρατηγικό ενδιαφέρον καθώς η τροφοδοσία και η εύρεση τους είναι δύσκολη και δεν μπορούν να αντικατασταθούν από κάποιες άλλες. Επομένως, όταν οι μπαταρίες ιόντων λιθίου καταλήγουν στα σκουπίδια και αποσυντίθενται, οι κρίσιμες πρώτες ύλες χάνονται. Επίσης, η ανακύκλωση των μπαταριών συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών CO₂ και της κατανάλωσης ενέργειας, καθώς υποκαθιστά την πρωτογενή παραγωγή μπαταριών λιθίου. Πέρα από τα περιβαλλοντικά οφέλη, η ανακύκλωση αναμένεται να συνδράμει στη μείωση του κόστους κατασκευής των μπαταριών, διότι θα επιτρέψει την επαναχρησιμοποίηση των μετάλλων, κάτι που είναι πιο οικονομικό από την εξόρυξη και επεξεργασία νέων μετάλλων [37-38].



Σχήμα 5.1. Ανακύκλωση μπαταριών ιόντων λιθίου [38]

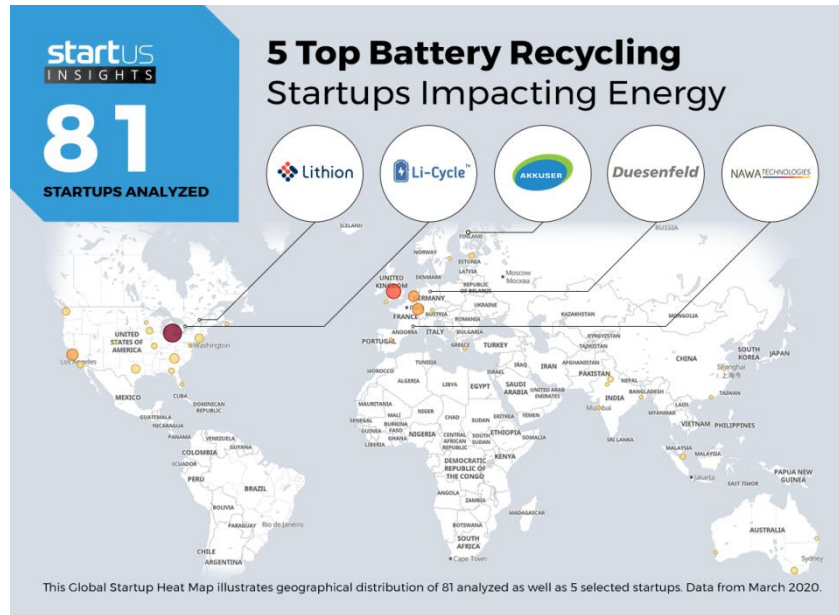
5.3 Τεχνολογίες Ανακύκλωσης

Τα μεταλλικά εξαρτήματα της μπαταρίας μπορούν να υποβληθούν σε διαφορετικές διαδικασίες ανακύκλωσης, συμπεριλαμβάνοντας τεχνικές επεξεργασίας των ορυκτών. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η ανακύκλωση γίνεται είτε με υδρομεταλλουργικές, είτε με πυρομεταλλουργικές μεθόδους, είτε με συνδυασμό και των δύο. Τα προϊόντα της διαδικασίας ανακύκλωσης είναι μεταλλικά κράματα ή ενώσεις ή διαλύματα που περιέχουν μεταλλικά ιόντα. Οι τεχνικές επεξεργασίας σκοπεύουν να διαχωρίσουν τα υλικά σύμφωνα με φυσικές ιδιότητες όπως η πυκνότητα, αγωγιμότητα, μαγνητική συμπεριφορά.

Για την ανακύκλωση μπαταριών απαιτούνται διάφορες διεργασίες που περιλαμβάνουν μηχανική προπαρασκευή, εφαρμογή μεθόδων εμπλουτισμού, υδρομεταλλουργικές μεθόδους ή πυρομεταλλουργικές μεθόδους σε συνδυασμό με τις υδρομεταλλουργικές. Η μηχανική προπαρασκευή εφαρμόζεται όταν συνήθως ακολουθούν μέθοδοι υδρομεταλλουργίας και περιλαμβάνει τη θραύση-κοσκίνηση-λειοτρίβιση του υλικού. Η εργασία αυτή πραγματοποιείται για την παραγωγή του κλάσματος στο οποίο θα γίνει η υδρομεταλλουργική επεξεργασία. Το υλικό μετά την μηχανική προπαρασκευή έχει μορφή σκόνης η οποία περιέχει όλα τα πολύτιμα στοιχεία όπως λίθιο, κοβάλτιο, νικέλιο κλπ.

Κατά την υδρομεταλλουργική επεξεργασία, τα μεταλλικά στοιχεία από τη σκόνη ηλεκτροδίων σε πρώτο στάδιο εκχυλίζονται στην υδατική φάση χρησιμοποιώντας συνήθως όξινα υδατικά διαλύματα. Τα τελευταία, στη συνέχεια επεξεργάζονται με μεθόδους καταβύθισης ή εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες ή ιοντοεναλλαγής για την ανάκτηση των μετάλλων ως μεταλλικά στοιχεία. Τα μεταλλικά στοιχεία είναι απλά ή σύνθετα οξείδια/ υδροξείδια ή άλατα που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε άμεσα είτε έμμεσα από κάποια κατεργασία στην παραγωγή νέων μπαταριών ή να διατεθούν για άλλες χρήσεις στη χημική βιομηχανία.

Στην Εικόνα 5.1 παρακάτω, παρουσιάζονται πέντε startups εταιρείες επεξεργασίας και ανακύκλωσης μπαταριών, κυρίως ιόντων λιθίου. Οι τρεις από αυτές έχουν έδρα στην Ευρώπη ενώ οι άλλες δύο προέρχονται από το Καναδά [12].



Εικόνα 5.1. Πέντε εταιρείες ανακύκλωσης μπαταριών [39]

- ♦ **Li-Cycle:** Είναι μια startup εταιρεία από τον Καναδά η οποία χρησιμοποιεί ένα συνδυασμό μηχανικής μείωσης μεγέθους και υδρομεταλλουργικές τεχνικές για ανάκτηση μετάλλων από μπαταρίες ιόντων λιθίου.
- ♦ **Lithion Recycling:** Είναι μια startup εταιρεία από τον Καναδά η οποία έχει αναπτύξει μια μέθοδο ανάκτησης στοιχείω από μπαταρίες ιόντων λιθίου σε ποσοστό έως 95% και αναπαράγει υλικά με υψηλή καθαρότητα.
- ♦ **AkkuSer:** Είναι μια startup εταιρεία από την Φιλανδία, η οποία ανακυκλώνει μπαταρίες και παράγει καθαρό, ασφαλές, ντόπιο και βιώσιμο μόλυβδο. Επίσης, διαθέτει υψηλή απόδοση ανακύκλωσης καθώς ανακτά πάνω από το 50% από τα υλικά της μπαταρίας
- ♦ **NAWA Technologies:** Είναι startup εταιρεία από την Γαλλία η οποία κάνει βιολογική ανακύκλωση στα απόβλητα των μπαταριών αναλόγως από την χημική τους σύσταση.
- ♦ **Duesenfeld:** Είναι startup εταιρεία με έδρα την Γερμανία, η οποία κάνει ένα συνδυασμό μηχανικών και θερμοδυναμικών κατεργασιών με σκοπό να εξοικονομήσει ενέργεια και να ανακυκλώσει πολύτιμα στοιχεία από τις μπαταρίες [39].

5.4 Μέθοδοι ανάκτησης μετάλλων μπαταριών LiFePO₄

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται αναφορά, σε ορισμένες μελέτες που έχουν γίνει στις μπαταρίες Λιθίου-Σιδήρου-Φωσφόρου με σκοπό την ανακύκλωση τους και την ανάκτηση σημαντικών μετάλλων όπως το λίθιο, ο χαλκός και το αλουμίνιο. Θα γίνει αναφορά στις τεχνικές ανακύκλωσης, στους παράγοντες κάθε φορά που αλλάζουν και στις τελικές ανακτήσεις κάθε μεθόδου.

Οι Li, Lu et al., [40] πραγματοποίησαν δοκιμές για ανάκτηση μετάλλων από τις καθόδους επαναφορτιζόμενων μπαταριών LiFePO₄ κάνοντας εκχύλιση με οξαλικό οξύ. Στην αρχή, έγινε η αποσυναρμολόγηση των μπαταριών και έπειτα ο διαχωρισμός της καθόδου και της ανόδου με την μέθοδο της χειροδιαλογής. Στη συνέχεια, το υλικό της καθόδου τοποθετήθηκε για μια ώρα στους 100°C σε μεθυλ-2-πυρρολιδόνη (NMP) προκειμένου να αποσπαστεί από τα υποστρώματα αλουμινίου και μετά ακολούθησε διήθηση και ξήρανση της σκόνης στους 400°C για μια ώρα με σκοπό την απομάκρυνση των ακαθαρσιών. Στο επόμενο στάδιο, έγινε η εκχύλιση του υλικού με διάφορες συγκεντρώσεις οξαλικού οξέος από 0.1-1.5 M για θερμοκρασία από 40-90°C και εύρος χρόνου από 10-120 λεπτά. Η αναλογία στερεού/υγρού κυμάνθηκε από 10-90 g/L. Μετά το τέλος των εκχυλίσεων, οι ιδανικές συνθήκες για την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης εκχύλισης ήταν συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0.3M, θερμοκρασία 80°C, Λόγος στερεού/υγρού 60 g/L και χρόνος αντίδρασης 60 λεπτά. Εφαρμόζοντας τις παραπάνω συνθήκες εκχύλισης μπαταριών LiFePO₄ με οξαλικό οξύ, το ποσοστό ανάκτησης λιθίου είναι 98% [40].

Οι Shentu, Xiang et al., [41] πραγματοποίησαν δοκιμές ανάκτησης μετάλλων από σκόνη καθόδου μπαταριών LiFePO₄ με τη μέθοδο της εκχύλισης. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε εκχύλιση με υπερθειούχο αμμώνιο. Ο ρόλος του υπερθειούχου αμμωνίου ήταν να οξειδώσει το δισθενές σίδηρο σε τρισθενές και να ληφθεί φωσφορικός σίδηρος. Με αυτή τη διαδικασία το λίθιο μένει με τη μορφή ιόντων και ο φωσφορικός σίδηρος καταβυθίζεται, επιτυγχάνοντας επιλεκτικό διαχωρισμό του λιθίου. Η ποσότητα του υπερθειούχου αμμωνίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεταξύ 0.8-1.5 της θεωρητικής ποσότητας, η θερμοκρασία ήταν σταθερά 25°C, ο χρόνος αντίδρασης μια ώρα και η αναλογία στερεού/υγρού 100:1. Όταν η ποσότητα του υπερθειούχου αμμωνίου ήταν 0.8 της θεωρητικής ποσότητας, η ανάκτηση του λιθίου ήταν 83.15% λόγω της ανεπαρκούς ποσότητας αντιδρώντων. Με αύξηση της ποσότητας του υπερθειούχου αμμωνίου σε 0.9 το

ποσοστό ανάκτησης του λιθίου αυξήθηκε φτάνοντας το 90%. Μετά το τέλος των εκχυλίσεων, οι ιδανικές συνθήκες για την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης εκχύλισης ήταν ποσότητα υπερθειούχου αμμωνίου 1.1 φορές του θεωρητικού όγκου, λόγος στερεού/υγρού 100 g/L, θερμοκρασία 40°C και χρόνος αντίδρασης 60 λεπτά. Εφαρμόζοντας τις παραπάνω συνθήκες εκχύλισης μπαταριών LiFePO₄ με υπερθειούχο αμμώνιο, το ποσοστό ανάκτησης λιθίου είναι 99.61% [41].

Οι Tang, Dai et al. [42] πραγματοποίησαν δοκιμές ανάκτησης μετάλλων από σκόνη καθόδου μπαταριών LiFePO₄ με εκχύλιση και καταβύθιση. Σε αυτή την πειραματική διαδικασία έγινε εκχύλιση υλικού της καθόδου μπαταριών LiFePO₄ με θειικό οξύ και στην συνέχεια προσθήκη ανθρακικού νατρίου για καταβύθιση. Αρχικά, γίνεται εκχύλιση του υλικού με ένα διάλυμα θειικού οξέος και υπεροξειδίου και ακολουθεί η αύξηση του pH με την προσθήκη αλκαλίου για να γίνει καταβύθιση του σιδήρου ως τρισθενές υδροξείδιο του σιδήρου. Στη συνέχεια, ρυθμίζεται το pH του διαλύματος από 5.0-8.0 για να απομακρυνθούν τα μεταλλικά ιόντα και να απομείνει διάλυμα θειικού λιθίου. Έπειτα γίνεται η προσθήκη συμπυκνωμένου ανθρακικού λιθίου προκειμένου να ποκτηθεί θειικό λίθιο.

Μετά το τέλος των εκχυλίσεων, οι ιδανικές συνθήκες για την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης εκχύλισης ήταν συγκέντρωση θειικού οξέος 1M, προσθήκη 25g ανθρακικό νάτριο ανά 100g πρώτης ύλης, λόγος στερεού/υγρού 5:1, θερμοκρασία 90°C και χρόνο αντίδρασης 60 λεπτά. Εφαρμόζοντας τις παραπάνω συνθήκες εκχύλισης μπαταριών LiFePO₄, το ποσοστό ανάκτησης λιθίου είναι 96.86% [42].

Οι Li, Liu et al., [43] πραγματοποίησαν δοκιμές για ανάκτηση μετάλλων από τις καθόδους επαναφορτιζόμενων μπαταριών LiFePO₄ με μεμβράνη ηλεκτρόλυσης. Με τη χρήση της μεμβράνης ηλεκτρόλυσης, δεν χρειάζεται η προσθήκη κάποιου χημικού συστατικού για την ανάκτηση του λιθίου. Ο ηλεκτρολύτης χωρίζεται σε δύο θαλάμους με την ανιονική μεμβράνη. Επιμεταλλωμένο τιτάνιο με ρουθίνιο και διάλυμα χλωριούχου νατρίου χρησιμοποιούνται σαν ηλεκτρόδια και βοηθούν τον ηλεκτρολύτη. Ο πολτός ανάδευσης χρησιμοποιείται μετά την ανάδευση του υλικού καθόδου της μπαταρίας. Στη συνέχεια, μετά τον πολύ ηλεκτρόλυσης, το εναιώρημα φιλτράρεται και η απόδοση της εκχύλισης των μετάλλων προκύπτει από την ανάλυση των υπολειμάτων στο φίλτρο με μέθοδο ICP-AES. Μετά το τέλος των εκχυλίσεων, οι ιδανικές συνθήκες για την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης εκχύλισης ήταν 50 g/L χλωριούχο νάτριο και 50g/L πυκνότητα πολφού LiFePO₄ και χρόνο αντίδρασης 8

ώρες. Εφαρμόζοντας τις παραπάνω συνθήκες εκχύλισης μπαταριών LiFePO_4 , το ποσοστό ανάκτησης λιθίου είναι 98% [43].

Οι Li, Xing et al., [44] πραγματοποίησαν δοκιμές για ανάκτηση μετάλλων από τις καθόδους επαναφορτιζόμενων μπαταριών LiFePO_4 με μεθόδους υδρομεταλλουργίας. Σε αυτή την πειραματική διαδικασία, έγινε εκχύλιση με θειικό οξύ και υπεροξείδιο προκειμένου να ανακτηθεί το λίθιο. Κατά την εκχύλιση, στόχος ήταν η οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενές σίδηρο με το υπεροξείδιο και έπειτα η αντίδραση με το φωσφορικό ανιόν PO_4^{3-} για να δημιουργηθεί FePO_4 για καταβύθιση. Όσο η συγκέντρωση του θειικού οξέος ήταν από 0.3-1.0M η ανάκτηση του λιθίου ήταν από 95.74-99.88%. Μετά το τέλος των εκχυλίσεων, οι ιδανικές συνθήκες για την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης εκχύλισης ήταν συγκέντρωση θειικού οξέος 0.3M, γραμμομοριακή αναλογία $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Li} = 2.07$ και $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Li} = 0.57$, θερμοκρασία εκχύλισης 60°C και χρόνος εκχύλισης 120 λεπτά. Εφαρμόζοντας τις παραπάνω συνθήκες εκχύλισης μπαταριών LiFePO_4 , το ποσοστό ανάκτησης λιθίου είναι 95.56% [44].

Η παραπάνω μέθοδος ανάκτησης λιθίου θα αναλυθεί εκτενέστερα στο πειραματικό μέρος καθώς αποτελεί πρότυπο για την πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

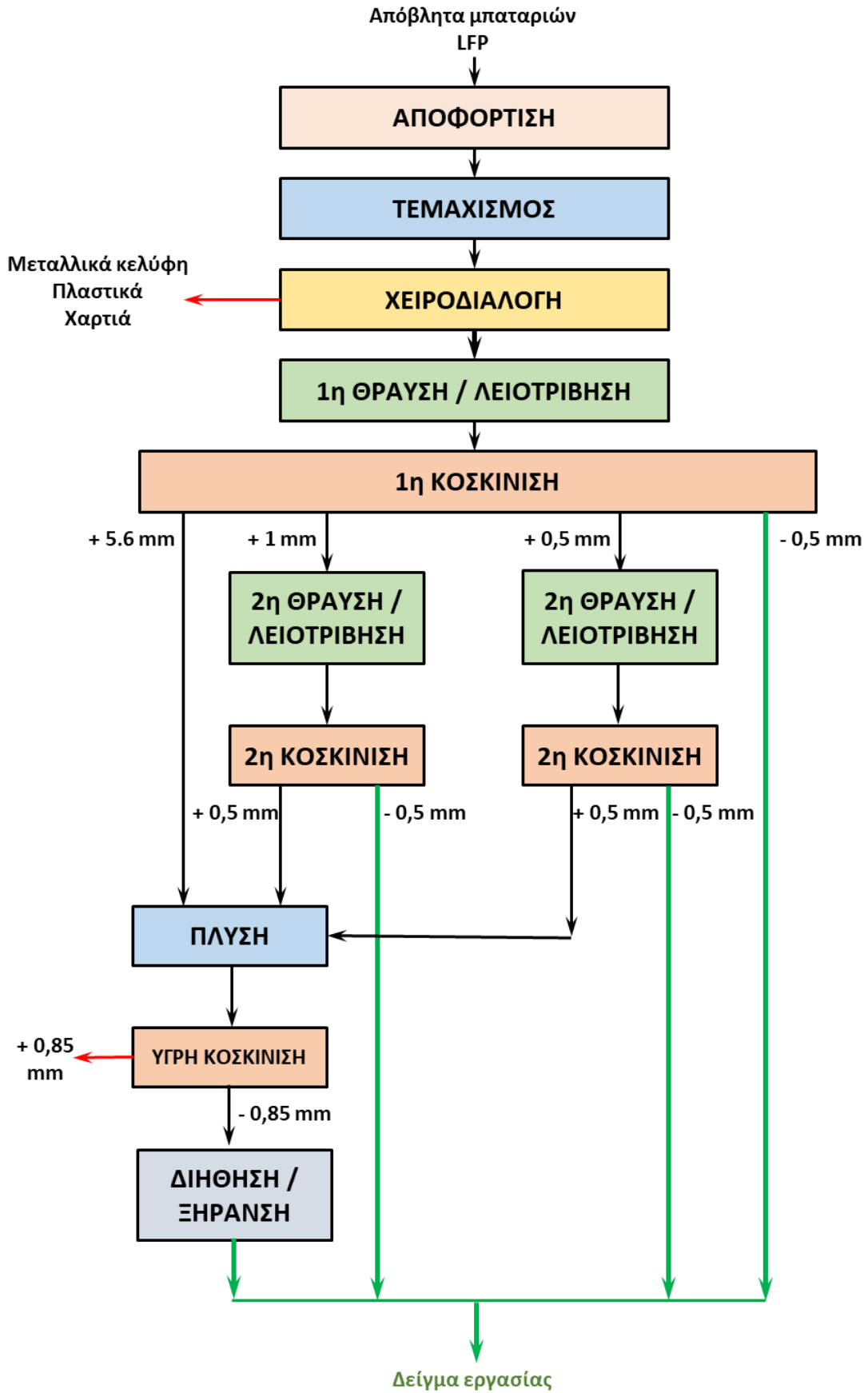
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1 Γενική περιγραφή της μεθοδολογίας

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας περιλαμβάνει διαφορετικά στάδια, τα οποία διακρίνονται στο Σχήμα 6.1. Αρχικά, έγινε η αποσυναρμολόγηση της μπαταρίας, έπειτα έλαβε χώρα η μηχανική προπαρασκευή του υλικού αποσυναρμολόγησης (θραύση, κοσκίνηση, έκπλυση) με σκοπό την ελάττωση του μεγέθους και στο διαχωρισμό και απομάκρυνση του μεταλλικού περιβλήματος, των πλαστικών και χάρτινων συστατικών και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η χημική επεξεργασία με υδρομεταλλουργικές μεθόδους. Παράλληλα έγινε δειγματοληψία του λεπτομερούς κλάσματος και λειοτρίβηση του για να γίνει χημική και ορυκτολογική ανάλυση. Η χημική σύσταση προσδιορίστηκε αφενός με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων (XRF) αλλά και με υγρές μεθόδους που περιλαμβάνουν διαλυτοποίηση του δείγματος και μέτρηση των μετάλλων με φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (AASFlame) και ICP-OES. Όσον αφορά την ορυκτολογική σύσταση της μπαταρίας, ο προσδιορισμός έγινε με περίθλασης Ακτίνων X (XRD). και με μικροσκοπία σάρωσης με ταυτόχρονη χρήση μικροαναλυτή (SEM).

6.2 Δείγμα μπαταριών - Αποσυναρμολόγηση

Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά δώδεκα μπαταρίες ιόντων Λιθίου-Σιδήρου-Φωσφόρου που είχαν ολοκληρώσει τον κύκλο ζωής τους, οι οποίες παραλήφθηκαν από την εταιρεία BEEV που εξειδικεύεται στην παραγωγή και εμπορία ηλεκτρικών αυτοκινήτων. Οι μπαταρίες αποφορτίστηκαν πλήρως με ευθύνη της εταιρείας. Μια μεγάλη μπαταρία αυτοκινήτου BEEV αποτελείται από 400 μπαταρίες σε σειρά. Στις εικόνες 6.1 και 6.2 παρουσιάζονται μια μπαταρία και 4 μπαταρίες σε σειρά αντιστοίχως. Η μια μπαταρία ζυγίζει 144.61g μαζί με τα πλαστικά και το μεταλλικό κέλυφός της ενώ οι 4 μπαταρίες ζυγίζουν 580.4g.



Σχήμα 6.1. Πειραματική διαδικασία



Εικόνα 6.1. Μπαταρία LiFePO₄



Εικόνα 6.2. 4 μπαταρίες LiFePO₄ σε σειρά

Αρχικά, ο τεμαχισμός των μπαταριών έγινε σε τεμαχιστή (shredder) με μαχαίρια διαμέτρου 15 χιλιοστών (Εικ. 6.3) σε συνεργασία με την εταιρεία POLYECO A.E..



Εικόνα 6.3. Τεμαχιστής (Shredder)

Στην Εικόνα 6.4 παρουσιάζεται το υλικό των δώδεκα μπαταριών μετά τον τεμαχισμό του που ζύγιζε 1.202g. Στη συνέχεια, ακολούθησε η χειροδιαλογή με σκοπό την απομάκρυνση του μεταλλικού κελύφους της θήκης των μπαταριών (Εικόνα 6.5), των

πλαστικών εξαρτημάτων και των χαρτιών. Μετά την απομάκρυνση των υλικών αυτών το υλικό ζύγιζε 952g.



Εικόνα 6.4. Το υλικό μετά τον τεμαχισμό



Εικόνα 6.5. Μεταλλικά κελύφη και πλαστικά μετά τη χειροδιαλογή

6.3 Προπαρασκευή Δείγματος

Μετά το τέλος του τεμαχισμού και της χειροδιαλογής του υλικού, ακολούθησε η μείωση του μεγέθους των τμημάτων της μπαταρίας. Η θραύση πραγματοποιήθηκε σε

ειδικό Pulverizer mill LM2 από την Labtechnics (Εικόνα 6.6) και έπειτα έγινε κοσκίνιση στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού και Μεταλλευμάτων του ΕΜΠ. Χρησιμοποιήθηκαν τρία κόσκινα με μέγεθος οπών 5,6mm, 1mm, 0,5mm και λήφθηκαν τέσσερα κλάσματα: Δ1 (+5,6mm), Δ2 (+1mm), Δ3 (+0,5mm), Δ4 (-0,5mm) (Εικόνα 6.7)



Εικόνα 6.6. Διάταξη Pulveriser



Εικόνα 6.7. Τα 4 δείγματα του υλικού με το αντίστοιχο κόσκινο πάνω από το καθένα ξεκινώντας από αριστερά προς τα δεξιά από +5,6mm έως -0,5mm

Το βάρος των κλασμάτων μετά την διαδικασία της κοσκίνισης φαίνεται στο παρακάτω Πίνακα 6.1.:

Πίνακας 6.1. Βάρος κλασμάτων μετά την κοσκίνιση

Κλάσματα Κοσκίνισης	Βάρος Κλασμάτων (g)
Δ1 (+5,6mm)	244,04
Δ2 (+1mm)	104,04
Δ3 (+0,5mm)	82,54
Δ4 (-0,5mm)	487,26
Σύνολο	917,88

Αμέσως μετά την κοσκίνιση, εφαρμόστηκε στο Δ1 (+5,6mm) μαγνητικός διαχωρισμός με σκοπό την τελική απομάκρυνση ότι μαγνητικού υλικού είχε απομείνει στο δείγμα. Τα αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού ήταν μαγνητικά: 38.78g, Μη μαγνητικά: 203.47g και Απώλεια: 1.79g.

6.4 Έκπλυση με νερό- Καθαρισμός Δειγμάτων

Επόμενο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας μετά την κοσκίνιση ήταν η έκπλυση με νερό υποδειγμάτων βάρους περίπου 5 g των Δ2 (+1mm), Δ3 (+0.5mm), Δ4 (-0.5mm) με 500ml απιονισμένο νερό σε τρία ποτήρια ζέσεως και υπό ανάδευση για 15 λεπτά (Εικόνα 6.8). Η έκπλυση με νερό έγινε για τον χαρακτηρισμό των υλικών έτσι ώστε να προσδιορισθούν οι αναλογίες σε πλαστικά και χάρτινα υλικά που είχαν περάσει κατά την κοσκίνιση, τα οποία ως ελαφρύτερα επιπλέουν.



Εικόνα 6.8. Τα τρία δείγματα μετά την έκπλυση



Εικόνα 6.9. Τα στερεά των τριών δειγμάτων που έχουν σχηματιστεί μετά την έκπλυση

Με το πέρας της έκπλυσης, παρατηρήθηκε πως στα δείγματα των Δ2 και Δ3 επέπλευσε στερεό στην επιφάνεια τους ενώ στο δείγμα του Δ4 παρατηρήθηκε στην επιφάνεια ένα σκούρο στερεό που πιθανόν να είναι γραφίτης αλλά δεν διαχωρίστηκε.

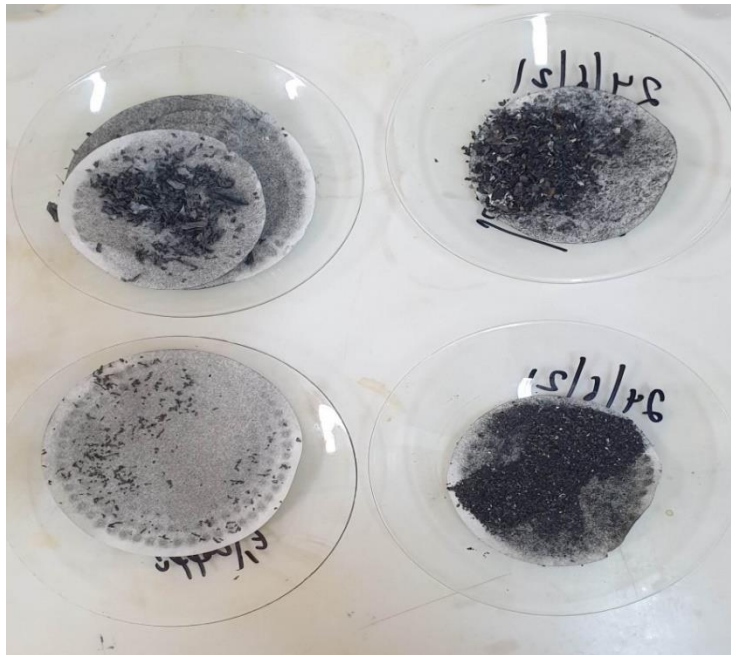
Επόμενο βήμα της πειραματικής διαδικασίας, είναι η διήθηση των παραπάνω δειγμάτων προκειμένου να ανακτηθούν για τα κλάσματα Δ2 και Δ3 τα ελαφριά (το στερεό που επέπλεε στην επιφάνεια) και τα βαρέα στερεά τους και η διήθηση για το Δ4, το οποίο εν τέλει είχε μόνο βαρύ στερεό καθώς στην επιφάνεια δεν σχηματίστηκε κάτι.

Τα δείγματα των Δ2 και Δ3 ήταν ιδιαίτερα δύσκολα κατά την διήθησή τους. Μετά το τέλος της διήθησης, τα νερά από κάθε δείγμα συγκεντρώθηκαν και μικρό δείγμα τους τοποθετήθηκε σε μπουκαλάκια. Τα στερεά της διήθησης μπήκαν σε ειδικό φούρνο για ξήρανση στους 100°C για 48 ώρες. Μετά το φούρνο ζυγίστηκαν τα στερεά και τα αποτελέσματα είναι:

Για το δείγμα του Δ3(+0.5mm), το βαρύ στερεό ήταν 4.55g (Εικόνα 6.10 κάτω δεξιά) και το ελαφρύ στερεό (Εικόνα 6.10 κάτω αριστερά) 0.04g. Επομένως, το βαρύ στερεό καταλάμβανε ένα ποσοστό της τάξης του 91.18% του συνολικού δείγματος ενώ το ελαφρύ ήταν στο 0.8%. Το υπόλοιπο είναι η απώλεια υλικού που υπήρξε κατά την διαδικασία.

Για το δείγμα του Δ2 (+1mm), το βαρύ στερεό ήταν 4,42g (Εικόνα 6.10 πάνω δεξιά) και το ελαφρύ στερεό (Εικόνα 6.10 πάνω αριστερά) 0,18g. Επομένως, το βαρύ στερεό καταλάμβανε ένα ποσοστό της τάξης του 88,58% του συνολικού δείγματος ενώ το ελαφρύ ήταν στο 3,61%. Το υπόλοιπο είναι η απώλεια υλικού που υπήρξε κατά την διαδικασία.

Για το δείγμα του Δ4 (-0,5mm), υπήρχε μόνο βαρύ στερεό το οποίο ζυγίστηκε στα 4,52g και καταλάμβανε το ποσοστό της τάξης του 90,58%.



Εικόνα 6.10. Στερεά των κλασμάτων Δ2 και Δ3

6.5 Μηχανική Προπαρασκευή - 2^η Κοσκίνιση

Έχοντας σκοπό να ελαττωθεί το μέγεθος των κλασμάτων Δ2 (+1mm) και Δ3 (+0,5mm) και να γίνει ακόμα καλύτερος διαχωρισμός του χρήσιμου από το μη χρήσιμο συστατικό τους ακολουθείται η ίδια διαδικασία με πριν, περνώντας τα δύο κλάσματα ξανά από το ειδικό Pulverizer mill LM2 από την Labtechnics, και στη συνέχεια κοσκίνιση των προϊόντων θραύσης. Για την κοσκίνιση των δειγμάτων Δ2 και Δ3, χρησιμοποιήθηκαν δύο κόσκινα με μέγεθος οπών 1 και 0.5mm. Το αποτέλεσμα της θραύσης και κοσκίνισης ήταν η δημιουργία τριών νέων κλασμάτων (+1, +0,5 και -0,5 mm) για κάθε ένα δείγμα το βάρος των οποίων ήταν: Δ'2(+1 mm): 16,36g, Δ'2(+0,5 mm): 9,4g, Δ'2(-0,5 mm): 65,2g, Δ'3(+1 mm): 1,6 g, Δ'3(+0,5 mm): 5g, Δ'3(-0,5 mm): 61,2g.

6.6 Τελική προετοιμασία του υλικού

Αμέσως μετά την δεύτερη κοσκίνιση, και για την παραλαβή χρήσιμου υλικού που πιθανόν να παρέμενε μαζί με τα αδρομερή κλάσματα, σε ένα δοχείο προστέθηκαν 6 λίτρα απιονισμένο νερό και τα παρακάτω κλάσματα, που αποτελούν ουσιαστικά τα αδρομερή των ως άνω ταξινομήσεων.

- ◆ Δ1 (+5,6mm) (αδρομερές από την πρώτη κοσκίνιση)
- ◆ Δ2' και Δ3' (+1mm) (αδρομερή κλάσματα από τη δεύτερη κοσκίνιση)
- ◆ Δ2' και Δ3' (+0.5mm) (αδρομερή κλάσματα από τη δεύτερη κοσκίνιση)

Στη συνέχεια, τα στερεά παρέμειναν εντός του νερού για μια εβδομάδα, στο τέλος της οποίας πραγματοποιήθηκε υγρό κοσκίνισμα σε κόσκινο 0.85mm. Στο επόμενο βήμα της πειραματικής διαδικασίας, έγινε διήθηση και το στερεό που προέκυψε, τοποθετήθηκε στο ειδικό φούρνο για ξήρανση. Έπειτα από 24 ώρες στο φούρνο, το στερεό ζυγίστηκε και ήταν 10.55g.

Η τελική πρώτη ύλη που αποτελεί ουσιαστικά το δείγμα εργασίας για τις εκχυλίσεις ήταν ένα μείγμα από λεπτομερή υλικά από τα παρακάτω τέσσερα κλάσματα:

- ◆ Το Δ4 (-0,5mm) που ζύγιζε 487,26g (λεπτομερές δείγμα της πρώτης κοσκίνισης)
- ◆ Το λεπτομερές στερεό υλικό μετά την 2^η λειοτρίβηση, υγρή έκπλυση, διήθηση και την ξήρανση που ζύγιζε 10,55g
- ◆ Το Δ2'(-0,5mm) που ζύγιζε 65,2g (λεπτομερές μετά τη 2^η λειοτρίβηση και κοσκίνιση, του κλάσματος +1 mm)
- ◆ Το Δ3'(-0,5mm) που ζύγιζε 61,2g (λεπτομερές μετά τη 2^η λειοτρίβηση και κοσκίνιση, του κλάσματος +0,5 mm)

Το παραπάνω μείγμα στερεών που ζύγιζε 618,01g ήταν το **τελικό δείγμα-εργασίας** σκόνης μπαταριών LiFePO₄ στο οποίο πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις με θειικό οξύ και υπεροξείδιο. Το δείγμα αυτό είναι γενικά γνωστό ως black mass.

6.7 Χημική ανάλυση

6.7.1 Υγρή χημική ανάλυση

Όσον αφορά την υγρή χημική ανάλυση του δείγματος εργασίας, πραγματοποιήθηκαν

τρεις συντήξεις σε τρία αντιπροσωπευτικά δείγματα του αρχικού υλικού. Για τις συντήξεις χρησιμοποιήθηκε τετραβορικό νάτριο και ανθρακικό νάτριο και το βάρος των δειγμάτων ήταν 0,1476g, 0,1475g και 0,1384g. Στη συνέχεια, για την διαλυτοποίηση χρησιμοποιήθηκε υδροχλωρικό οξύ (HCl) και το διάλυμα συλλέχθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml.

Υγρή χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε και σε δείγματα των υπολειμμάτων εκχύλισης αφού πρώτα έγιναν αραιώσεις της κλίμακας 1:10, 1:100 και 1:1000. Τα υγρά δείγματα που προέκυψαν μετρήθηκαν με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (PerkinElmer) με φλόγα και με Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-OES) για τα στοιχεία Li, Fe, Cu και Al.

6.7.2 Χημική ανάλυση με XRF

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος που επιτρέπει την ανάλυση στερεών και υγρών σωμάτων. Το δείγμα ακτινοβολείται με μια δέσμη ακτίνων X που προκαλεί την εκπομπή "δευτερογενών" ακτίνων X που μπορούν να ανιχνευτούν με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS). Η ενέργεια ή τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτίνων X χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο υπό ανάλυση δείγμα ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτίνων X.

Μετρήσεις XRF έγιναν και στο αρχικό δείγμα του υλικού αλλά και στα υπολείμματα των εκχυλίσεων χρησιμοποιώντας κάθε φορά για παρασκευή παστίλιας περίπου 4g του δείγματος και 1g συνεκτικό κερί. Οι μετρήσεις έγιναν στο Dispersive X-RAY Fluorescence Spectrometer του Εργαστηρίου Περιβάλλοντος και στο XRF τύπου Spectro Xepos του οίκου SPECTRO του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π.

6.8 Ορυκτολογική ανάλυση

Για τον προσδιορισμό των κύριων και δευτερευόντων φάσεων που περιέχονται στο δείγμα μπαταριών πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X που έγινε στο Ε.Μ.Π. με το περιθλασίμετρο Brucker D8 Focus. Για τη μορφολογική παρατήρηση των δειγμάτων και τη λήψη εικόνων μεγάλης ευκρίνειας καθώς επίσης και για στοιχειακή μικροανάλυση χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αναλυτικού

ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης τύπου JEOL6380LV εξοπλισμένο με φασματοόμετρο ακτίνων Χ διασπαρμένης ενέργειας (SEM/EDS).

6.9 Εκχύλιση με διάλυμα θειικού οξέος και υπεροξείδιο του υδρογόνου

Το δείγμα εργασίας που είναι η λεπτόκοκκη σκόνη μεγέθους < 0,85 mm στο σύνολό της και < 0,5 mm στο μεγαλύτερο τμήμα της, χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των δοκιμών εκχύλισης η οποία εστιάστηκε στη συμπεριφορά στοιχείων όπως το λίθιο, ο σίδηρος, το αλουμίνιο και ο χαλκός. Το κύριο μέσο εκχύλισης ήταν το θειικό οξύ (H₂SO₄) σε συνδυασμό με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) που δρα ως οξειδωτικό μέσο.

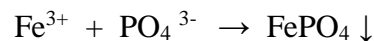
Κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ το περιεχόμενο LiFePO₄ στις μπαταρίες αρχικά μεταφέρεται στην υδατική φάση σύμφωνα με την αντίδραση:



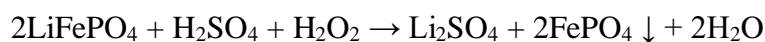
Στη συνέχεια ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται προς τρισθενή από το H₂O₂ σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα παραγόμενα ιόντα τρισθενούς σιδήρου μπορεί να σχηματίσουν στερεό φωσφορικό σίδηρο σύμφωνα με την αντίδραση:



Το παραγόμενο στερεό FePO₄ μπορεί να επαναδιαλυθεί στην υδατική φάση όταν το pH της είναι χαμηλό. Συνδυάζοντας τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει η τελική αντίδραση που περιγράφει την εκχύλιση του LiFePO₄ με θειικό οξύ υπό την παρουσία του H₂O₂.



Αποτέλεσμα της εκχύλισης αυτής είναι η διάσπαση του περιεχόμενου LiFePO₄ στα συστατικά του εκ των οποίων το Li παραμένει στην υδατική φάση ενώ ο σίδηρος καταβυθίζεται ως φωσφορικός σίδηρος. Απαραίτητη προϋπόθεση για αυτό είναι η διατήρηση του pH σε όχι πολύ μικρές τιμές.

Κατά την εκχύλιση χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένη ποσότητα στερεού δείγματος η οποία ήταν σταθερή σε κάθε εκχύλιση και ήταν 30g. Το στερεό δείγμα ήρθε σε επαφή με υδατικό διάλυμα εκχύλισης όγκου 300ml (πυκνότητα πολφού περίπου 10%),

συγκέντρωσης H_2SO_4 0,1 ή 0,25 ή 0,5 ή 1 M και συγκέντρωσης H_2O_2 0,25 και 0,5 M. Για την εκχύλιση, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας εκχύλισης (Εικόνα 6.11) τοποθετημένος σε θερμομανδύα για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, η οποία διατηρήθηκε σταθερή στους 60°C . Ο μέγιστος χρόνος αντίδρασης ήταν 120 λεπτά και χρησιμοποιήθηκε μηχανικός αναδευτήρας με ρυθμό ανάδευσης 500 rpm. Κατά την διάρκεια εκχύλισης του πολφού, έγινε λήψη τεσσάρων ενδιάμεσων δειγμάτων, όγκου 5 ml στα 15, 30, 60 και 80 λεπτά από την έναρξη της εκχύλισης. Μετά το τέλος της εκχύλισης, ο πολφός διηθήθηκε (Εικόνα 6.12) και το υγρό της διήθησης οδηγήθηκε για χημική ανάλυση στο φασματομέτρο ατομικής απορρόφησης. Για την ανάλυση του, λήφθηκε δείγμα των 3ml από το διάλυμα, στο οποίο έγιναν τρεις αραιώσεις σε λόγους 1:10, 1:100 και 1:1000. Στη συνέχεια, μετρήθηκε το τελικό pH του υγρού διήθησης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής των διαλυμάτων (Εικόνα 6.13) και ο τελικός όγκος του. Όλα τα στερεά (Εικόνα 6.12) που προέκυψαν από τις διηθήσεις τοποθετήθηκαν σε κλιβάνους για ξήρανση και στη συνέχεια ακολούθησε η ζύγιση και έκπλυση των στερεών προκειμένου να οδηγηθούν για ορυκτολογική ανάλυση XRD και παρατήρηση στο ηλεκτρικό μικροσκόπιο σάρωσης. Συνολικά διεξήχθησαν 6 πειραματικές δοκιμές εκχύλισης σε συνθήκες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2. Συνθήκες Εκχύλισης

Πειρ/κή Σειρά	Αριθμός Εκχύλισης	Συγκ. H_2SO_4 (M)	Συγκ. H_2O_2 (M)	Όγκος (ml)	Πυκνότητα Πολφού (ml/g)	Θερμοκρασία ($^\circ\text{C}$)	Χρόνος (min)
Μεταβολή συγκέντρωσης H_2SO_4	4	0.1	0.25	300	10	60	120
	2	0.25	0.25	300	10	60	120
	1	0.5	0.25	300	10	60	120
	3	1	0.25	300	10	60	120
Μεταβολή συγκέντρωσης H_2O_2	2*	0.25	0.25	300	10	60	120
	5	0.25	0.5	300	10	60	120
	1*	0.5	0.25	300	10	60	120
	6	0.5	0.5	300	10	60	120

* Τα πειράματα 2 και 1 επαναλαμβάνονται στον Πίνακα όπως και σε επόμενους για λόγους σύγκρισης και ομαδοποίησης



Εικόνα 6.11. Συσκευή Εκχύλισης



Εικόνα 6.12. Διάταξη διήθησης και διήθημα



Εικόνα 6.13. Συσκευή μέτρησης δυναμικού οξειδοαναγωγής

6.10 Έκπλυση στερεών διήθησης

Αμέσως μετά την διήθηση και την ξήρανση των στερεών σε ειδικό φούρνο, ακολούθησε η έκπλυση τους με σκοπό να γίνει ορυκτολογική ανάλυση XRD και παρατήρηση στο ηλεκτρικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Στην αρχή τα στερεά ζυγίστηκαν και τα βάρη τους φαίνονται στο Πίνακα 6.3. Στη συνέχεια ακολούθησε η ανάδευση των στερεών σε 900 ml νερό για 15 min. Έπειτα, έγινε νέα διήθηση στο διάλυμα με τα νέα στερεά να τοποθετούνται ξανά στον ειδικό φούρνο για ξήρανση και να είναι έτοιμα για ορυκτολογική ανάλυση XRD και παρατήρηση στο ηλεκτρικό μικροσκόπιο σάρωσης.

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1 Χημική ανάλυση στερεών

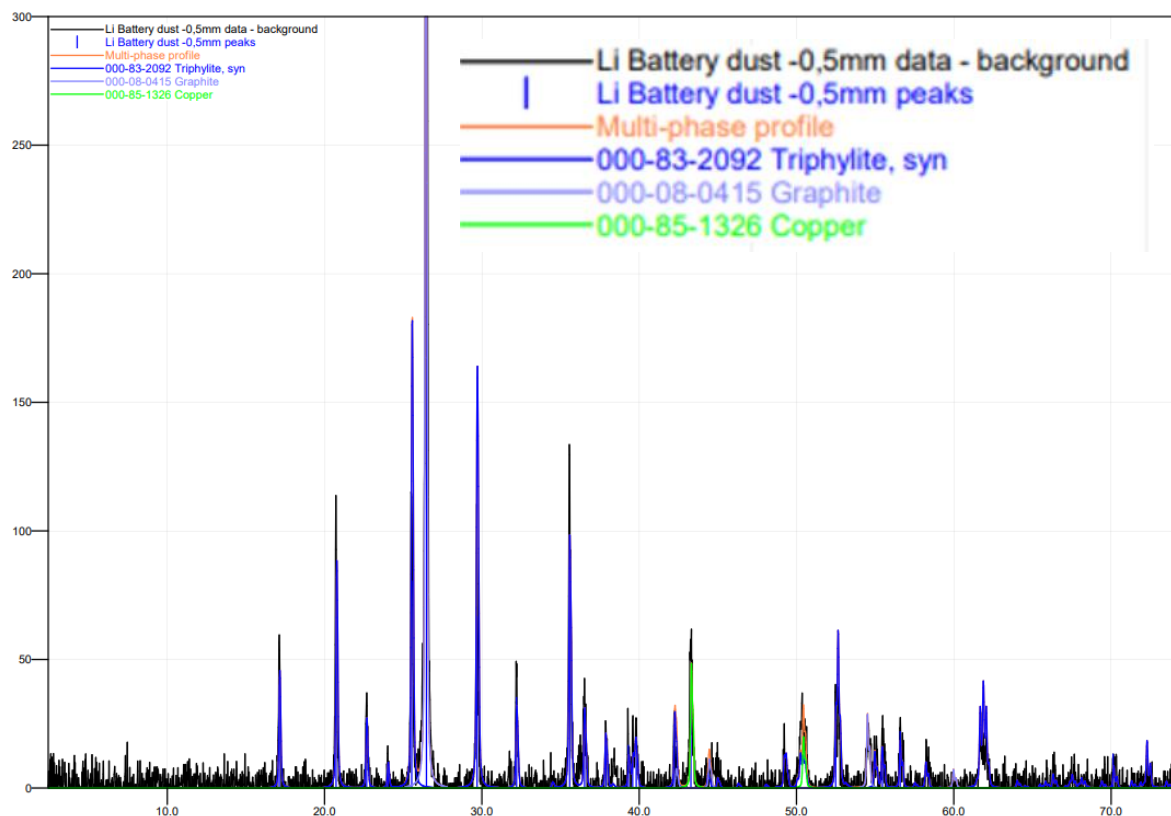
Η χημική ανάλυση του αρχικού στερεού δείγματος έγινε με δύο τρόπους: α) μετά από διαλυτοποίηση των στερεών και μέτρηση των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων με AAS και ICP OES και β) με XRF. Η απώλεια πύρωσης στους 1000°C για μια ώρα ήταν 29,39%. Στο πίνακα 7.1 παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα:

Πίνακας 7.1. Χημική ανάλυση του στερεού αρχικού δείγματος

Στοιχείο	Περιεκτικότητα, % κ.β.	
	XRF	Υγρή Ανάλυση
Li	-	1,90
Al	2,51	4,66
Fe	18,34	15,26
Cu	6,92	6,82
P	8,42	
S	0,248	
Cl	0,311	
K	0,616	
Ca	0,076	
Ti	0,445	
Mn	3,060	
Co	0,021	
Ni	0,085	
Zn	2,54	

7.2 Ορυκτολογική ανάλυση

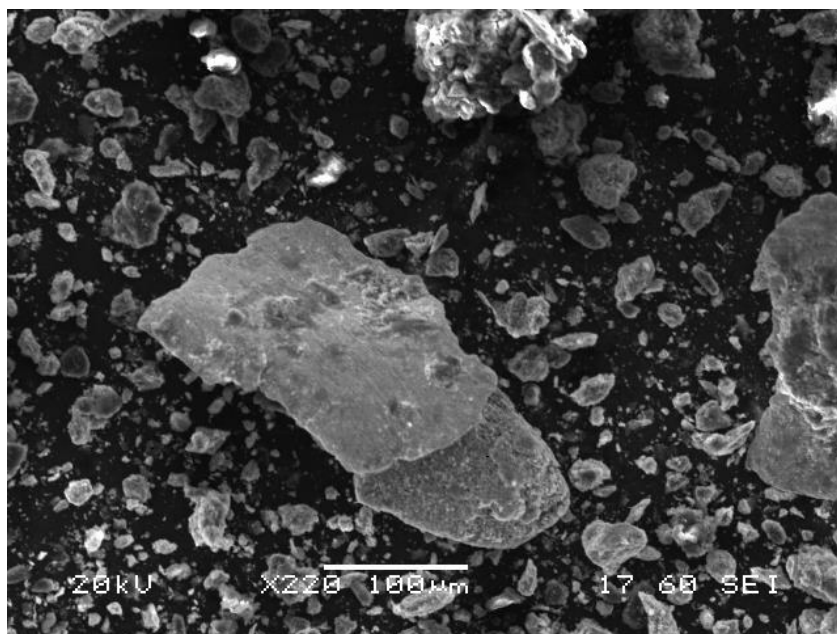
Για τον προσδιορισμό τόσο της ορυκτολογικής ανάλυσης του υλικού χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) και η μικροσκοπία σάρωσης με ταυτόχρονη χρήση μικροαναλυτή (SEM/EDS). Τα αποτελέσματα της περιθλασης ακτίνων X δίδονται στο επόμενο Σχήμα 7.1.



Σχήμα 7.1. XRD του αρχικού υλικού

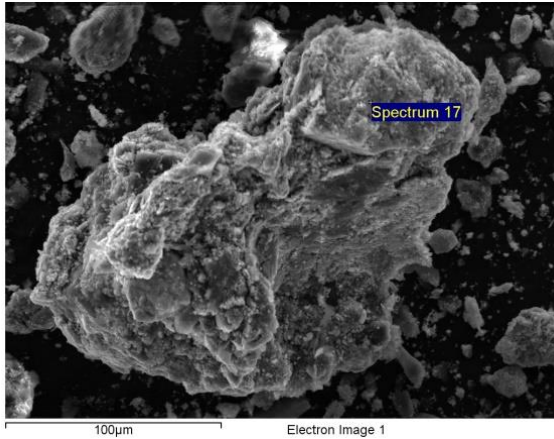
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.1 οι κύριες φάσεις που αναγνωρίστηκαν είναι ο τριφυλλίτης (LiFePO_4), γραφίτης και μεταλλικός χαλκός.

Τα αποτελέσματα του SEM/EDS φαίνονται στις παρακάτω εικόνες:

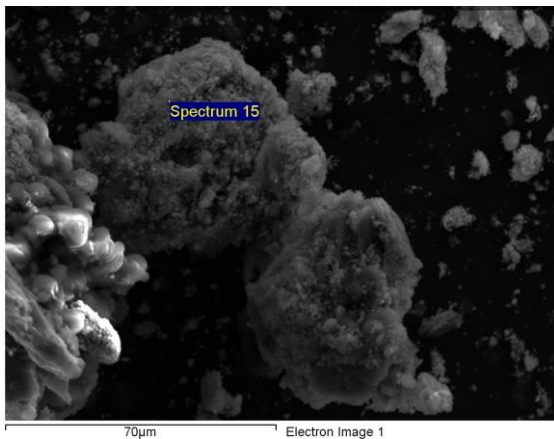


Εικόνα 7.1. Εικόνα SEM αρχικού υλικού

Όπως φαίνεται από την Εικόνα 7.1 το αρχικό υλικό απαρτίζεται από λεπτόκοκκα σωματίδια, περίπου 25μm αλλά και μεγαλύτερα με μέγεθος κοντά στα 500 μm. Οι μικροαναλύσεις που έγιναν έδειξαν την παρουσία αφενός LiFePO_4 σε διάφορα μεγέθη σωματιδίων αλλά και μεταλλικών στοιχείων όπως ο χαλκός συνήθως σε μεγαλύτερα μεγέθη.

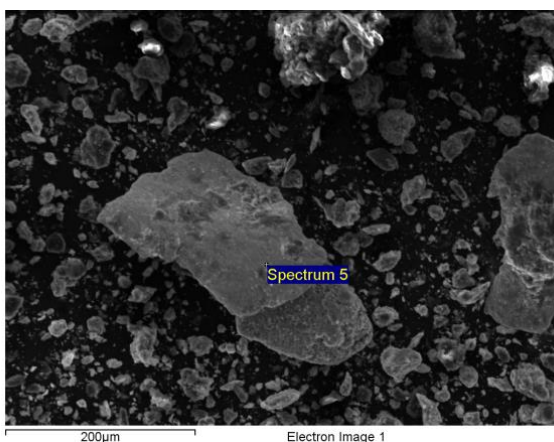


Element	Weight%	Atomic%
O K	34.41	58.01
P K	26.61	23.17
Fe K	38.98	18.82
Totals	100.00	



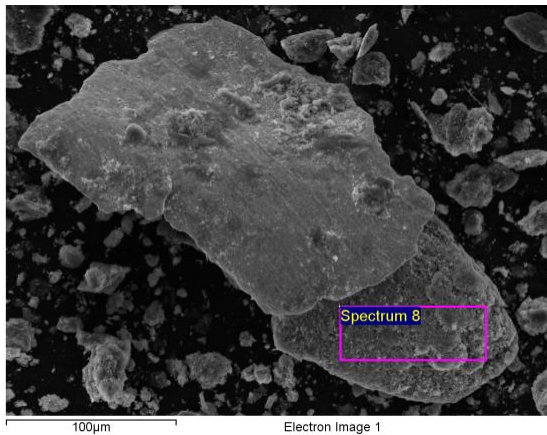
Element	Weight%	Atomic%
O K	29.68	53.39
Al K	2.62	2.80
P K	21.55	20.03
Fe K	46.15	23.79
Totals	100.00	

Εικόνα 7.2. Μικροαναλύσεις σε κόκκο LiFePO_4



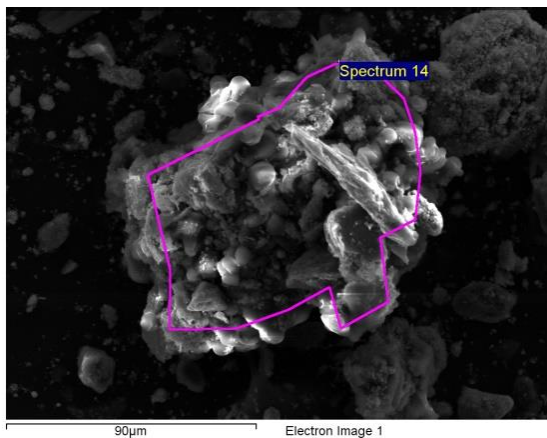
Element	Weight%	Atomic%
O K	1.74	6.52
Cl K	0.90	1.52
Cu K	97.36	91.96
Totals	100.00	

Εικόνα 7.3. Μικροανάλυση σε σωματίδιο μεταλλικού χαλκού



Element	Weight%	Atomic%
O K	37.43	61.15
P K	24.95	21.05
K K	0.59	0.39
Ti K	0.97	0.53
Fe K	36.06	16.87
Totals	100.00	

Εικόνα 7.4. Μικροανάλυση σε περιοχή με κύρια φάση το LiFePO_4



Element	Weight%	Atomic%
O K	41.78	61.53
Al K	21.66	18.91
P K	12.21	9.29
Fe K	24.35	10.27
Totals	100.00	

Εικόνα 7.5. Μικροανάλυση περιοχής όπου συνυπάρχει μεταλλικό αλουμίνιο και LiFePO_4

7.3 Δοκιμές εκχύλισης

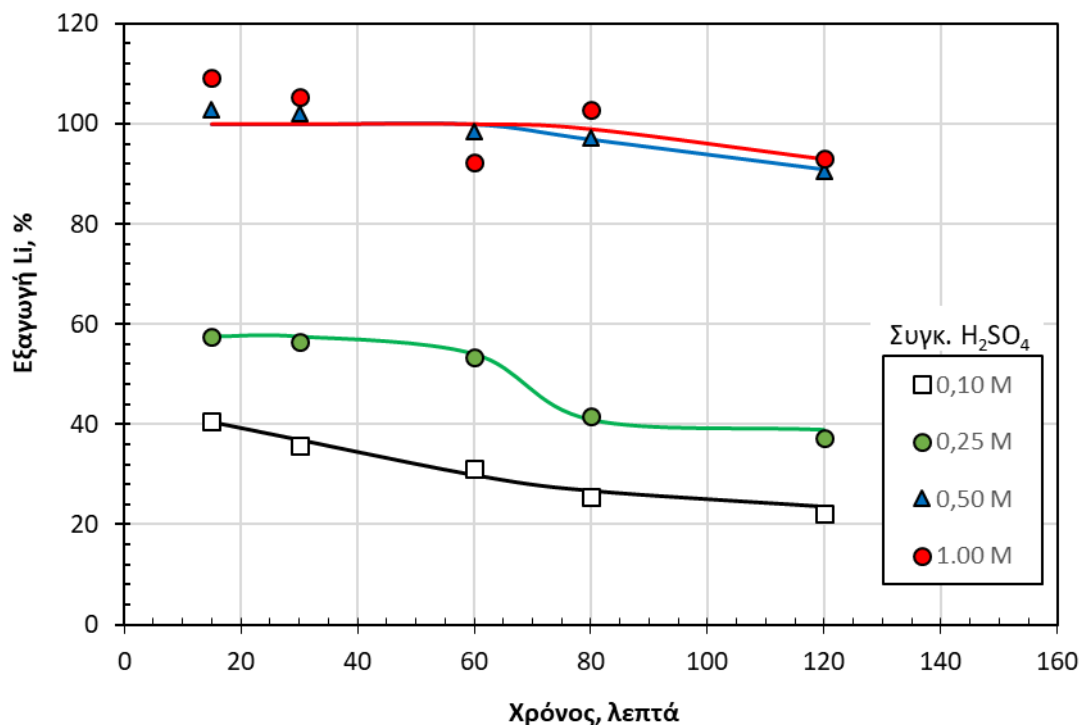
Στον Πίνακα 7.2 δίδονται οι τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης όσον αφορά τους τελικούς όγκους των παραγόμενων διαλυμάτων εκχύλισης, το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής του κυοφορούντος διαλύματος και τη μάζα του στερεού υπολείμματος της εκχύλιση. Όπως παρατηρείται η δοκιμή 3 που περιλάμβανε τη χρήση της μεγαλύτερης συγκέντρωσης οξέος είχε σαν αποτέλεσμα πολύ χαμηλή τιμή pH του κυοφορούντος διαλύματος και πολύ μεγάλη διαλυτοποίηση του στερεού, που έμμεσα υποδεικνύει την διαλυτοποίηση και του παραγόμενου φωσφορικού σιδήρου.

Πίνακας 7.2. Τελικοί όγκοι και pH διαλυμάτων και μάζα διηθήματος

Αρ.	Εκχυλιστικά μέσα Συγκ. H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂	Τελικός Όγκος ml	pH Διαλύματος	Δυναμικό Οξειδ/γής (mV)	Μάζα Στερεού g
4	0,1 – 0,25	255	4,61	237,3	23,78
2	0,25 – 0,25	260	3,3	279,1	23,39
1	0,5 – 0,25	265	2,1	176,2	14,26
3	1 – 0,25	270	0,89	266,5	9,18
5	0,25 – 0,5	275	4,18	205,9	24,97
6	0,5 – 0,5	253	2,38	203,3	25,63

7.3.1 Μεταβολή της συγκέντρωσης του θεικού οξέος

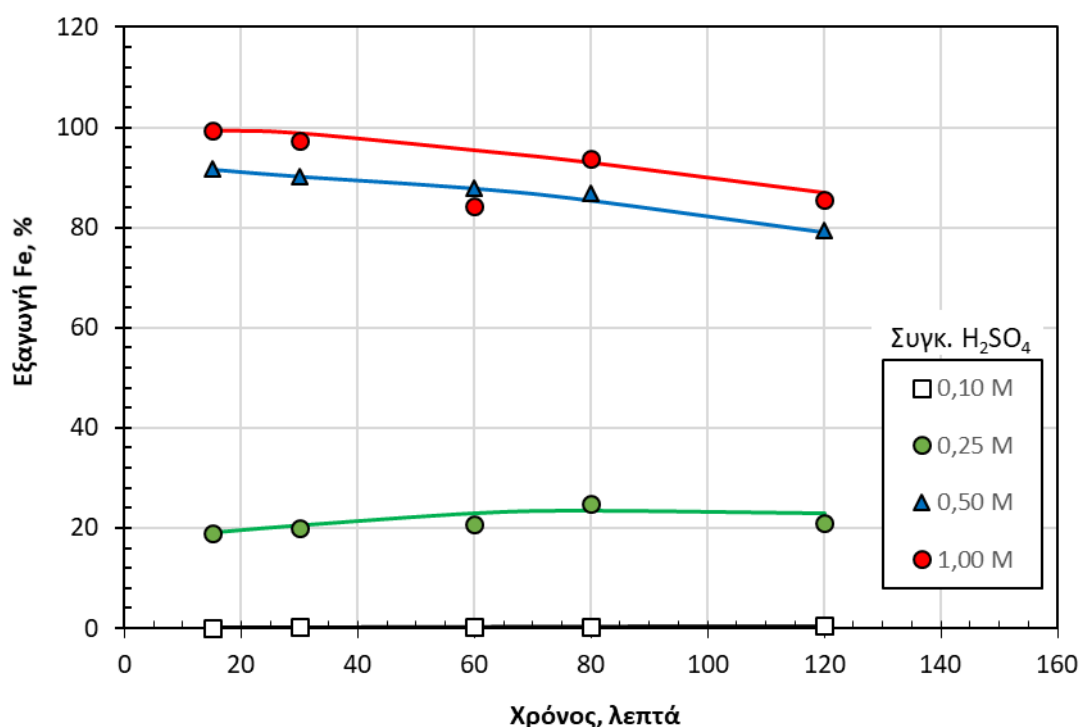
Τα αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης του θεικού οξέος στην εξαγωγή του Li, Fe, Cu και Al σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης δίδονται στα επόμενα σχήματα 7.2-7.5 και Πίνακα 7.3.



Σχήμα 7.2. Εξαγωγή Li από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος (T=60°C, Συγκ. H₂O₂ 0,25 M)

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 7.2 επιτυγχάνεται 100% εξαγωγή Li για συγκεντρώσεις θεικού οξέος μεγαλύτερες ή ίσες του 0,5 M. Σημειώνεται ότι προσδιορίστηκαν πειραματικές τιμές εξαγωγής Li ελαφρώς μεγαλύτερες από το 100% γεγονός που αποδίδεται σε πειραματικά σφάλματα μέτρησης του Li στην υδατική φάση αλλά και στο αρχικό δείγμα σκόνης κατεργασίας μπαταριών LFP. Όταν η συγκέντρωση του H_2SO_4 ήταν μικρότερη από 0,5 M για σταθερή συγκέντρωση H_2O_2 0,25 M, η εξαγωγή του Li ήταν μικρότερη και κυμαίνονταν σε τιμές περίπου 40-60% για συγκέντρωση οξέος 0,25 M και ακόμα μικρότερη, περίπου 20-40% για πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις 0,10 M.

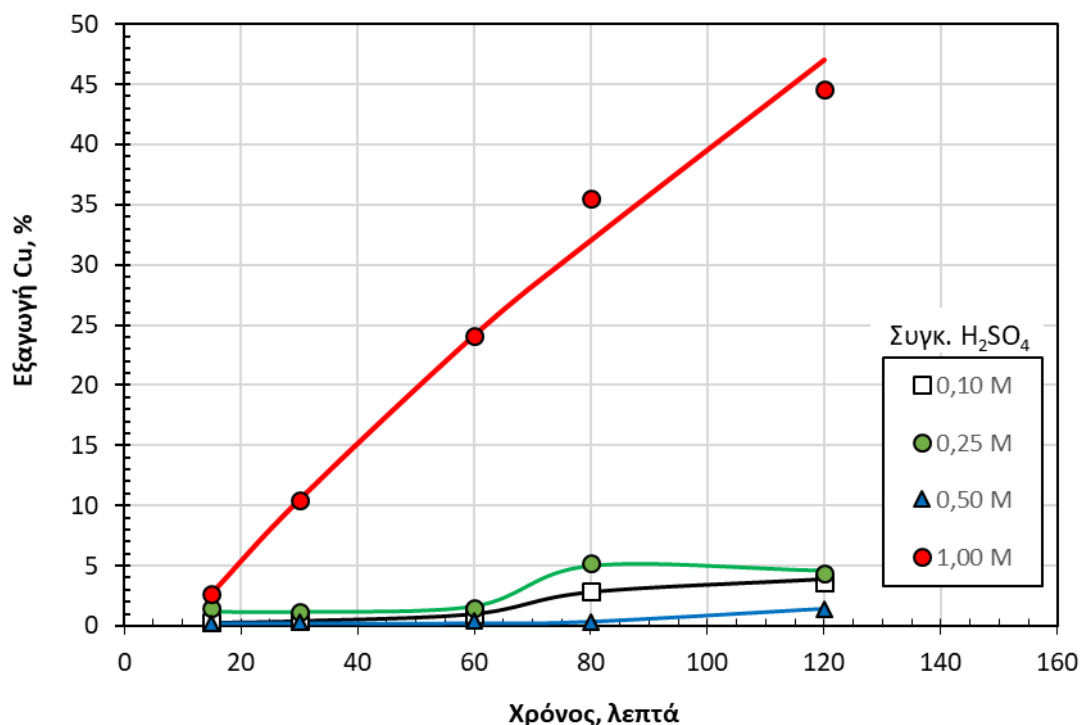
Επίσης, παρατηρείται ότι υπάρχει σε όλες τις περιπτώσεις μικρή ή μεγαλύτερη μείωση της εξαγωγής Li στα τελικά στάδια της δοκιμής. Αυτό πιθανόν να σχετίζεται με φαινόμενα προσρόφησης του Li στα δημιουργούμενα στερεά ή/και ένωση του με τον μη οξειδωμένο σίδηρο στο διάλυμα και επανακαταβύθιση του με τη μορφή του $LiFePO_4$.



Σχήμα 7.3. Εξαγωγή Fe από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος ($T=60^{\circ}C$, Συγκ. H_2O_2 0,25 M)

Οι μεγάλες συγκεντρώσεις του θεικού οξέος (0,5 και 1 M) δεν ευνόησαν την καταβύθιση του σιδήρου με την μορφή του $FePO_4$, αντίθετα, ευνόησαν την εξαγωγή

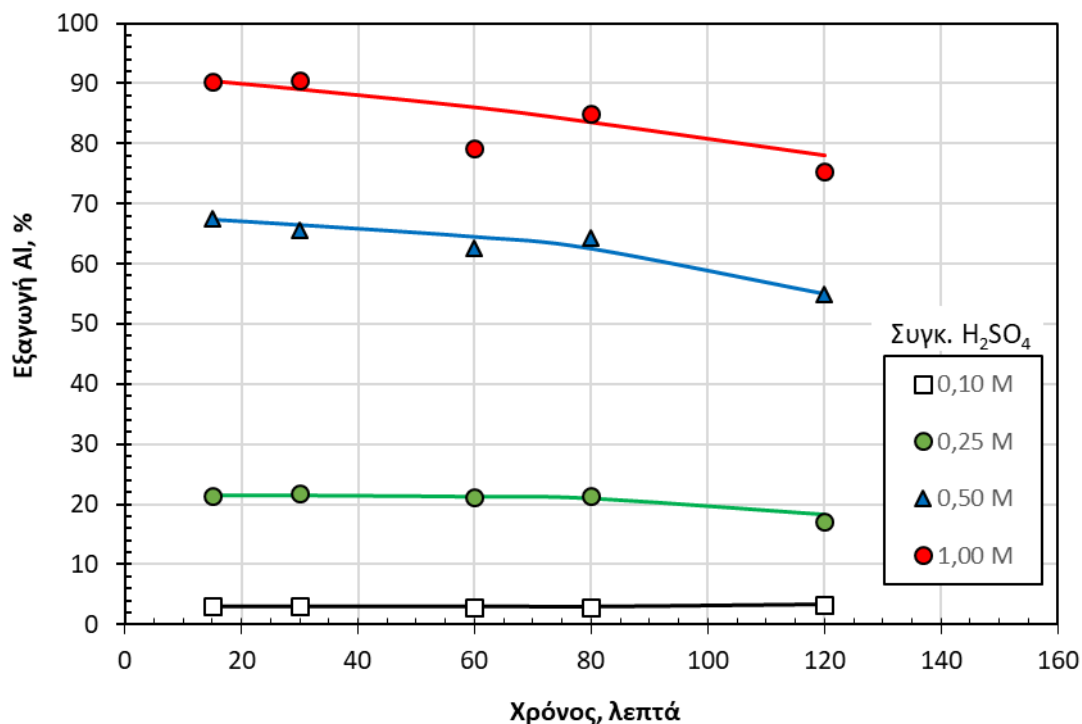
του στην υδατική φάση, καθόσον το pH του τελικού διαλύματος ήταν μικρότερο του 2.1. Αντίθετα, συγκεντρώσεις H_2SO_4 μικρότερες ή ίσες του 0,25 M οδήγησαν σε μικρό σχετικά βαθμό εξαγωγής του σιδήρου. Ο λόγος εξαγωγών του λιθίου ως προς το σίδηρο είναι για συγκέντρωση H_2SO_4 0,25 M στα αρχικά στάδια είναι περίπου 3, γεγονός που υποδεικνύει την καταβύθιση του σιδήρου με την μορφή του $FePO_4$.



Σχήμα 7.4. Εξαγωγή Cu από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος ($T=60^{\circ}C$, Συγκ. H_2O_2 0,25 M)

Η εξαγωγή του χαλκού είναι πάρα πολύ μικρή εκτός από την περίπτωση της εκχύλισης με 1 M H_2SO_4 στις οποίες προσεγγίζει το 50% σε χρόνο αντίδρασης 120 λεπτά, με ανοδική τάση. Επίσης, όπως φάνηκε και στην περίπτωση του Li η μεγάλη αυτή συγκέντρωση H_2SO_4 διέλυσε όλη σχεδόν την μάζα των δειγματος, δίδοντας υπόλειμμα εκχύλισης μόνον 9 περίπου γραμμάρια από τα 30 του αρχικού δείγματος, που κυρίως σχετίζεται με την μη αντίδραση του περιεχομένου γραφίτη και τη μη πλήρη αντίδραση του Cu.

Το Αλουμίνιο εξάγεται σε πολύ μεγάλα ποσοστά, 75-90%, σε συγκέντρωση H_2O_2 1 M (Εικόνα 7.5). Μικρότερα ποσοστά εξαγωγής, 55, 20 και 5% επιτυγχάνονται με μικρότερες συγκεντρώσεις 0.5, 0.25 και 0.10 M αντίστοιχα.



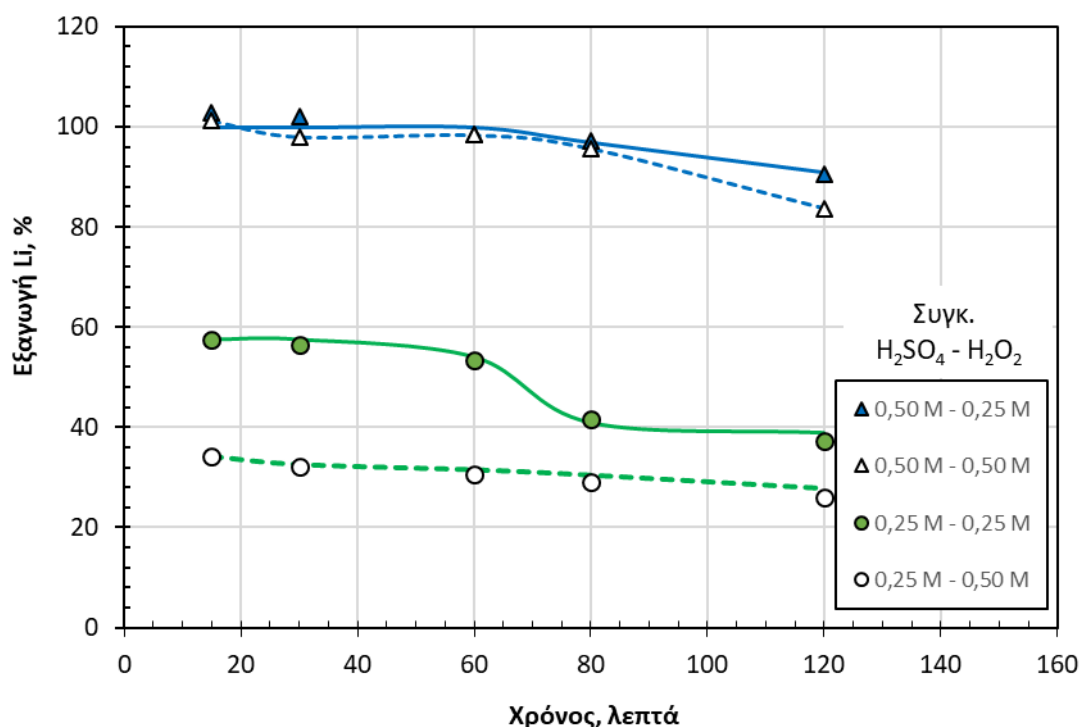
Σχήμα 7.5. Εξαγωγή Al από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος (T=60°C, Συγκ. H₂O₂ 0,25 M)

Πίνακας 7.3. Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης (1^η σειράς, T=60°C, Συγκ. H₂O₂ 0,25 M)

	Τελικός όγκος (L)	Χρόνος (min)	Συγκ. στην υδατική φάση (g/l)				Εξαγωγή (%)			
			Li	Fe	Cu	Al	Li	Fe	Cu	Al
Δοκιμή 4	0,255	15	0,77	0,02	0,0203	0,14	40,56	0,12	0,30	2,95
Συγκ. H ₂ SO ₄ 0,1 M		30	0,69	0,03	0,0302	0,14	35,74	0,18	0,44	2,94
Συγκ. H ₂ O ₂ 0,25 M		60	0,61	0,04	0,0699	0,14	31,06	0,28	0,99	2,90
Δείγμα 30 g		80	0,51	0,06	0,2100	0,14	25,52	0,36	2,92	2,79
Διάλυμα 300 ml		120	0,45	0,07	0,2625	0,16	22,12	0,45	3,59	3,24
Δοκιμή 2	0,26	15	1,09	2,90	0,0982	1,00	57,48	19,00	1,44	21,40
Συγκ. H ₂ SO ₄ 0,25 M		30	1,09	3,11	0,0829	1,03	56,52	20,04	1,20	21,74
Συγκ. H ₂ O ₂ 0,25 M		60	1,05	3,29	0,1036	1,02	53,52	20,84	1,47	21,17
Δείγμα 30 g		80	0,83	4,00	0,3771	1,05	41,53	24,90	5,25	21,41
Διάλυμα 300 ml		120	0,76	3,44	0,3202	0,85	37,36	21,04	4,38	17,10
Δοκιμή 1	0,265	15	1,95	13,99	0,0178	3,14	102,83	91,67	0,26	67,40
Συγκ. H ₂ SO ₄ 0,50 M		30	1,97	14,01	0,0222	3,11	102,15	90,27	0,32	65,65
Συγκ. H ₂ O ₂ 0,25 M		60	1,93	13,87	0,0283	3,02	98,38	87,85	0,40	62,67
Δείγμα 30 g		80	1,94	13,93	0,0217	3,15	97,18	86,71	0,30	64,24
Διάλυμα 300 ml		120	1,84	12,99	0,0992	2,74	90,56	79,44	1,36	54,90
Δοκιμή 3	0,27	15	2,07	15,18	0,1787	4,21	109,15	99,47	2,62	90,37
Συγκ. H ₂ SO ₄ 1,00 M		30	2,03	15,12	0,7217	4,29	105,26	97,42	10,41	90,56
Συγκ. H ₂ O ₂ 0,25 M		60	1,81	13,30	1,7000	3,82	92,26	84,24	24,10	79,27
Δείγμα 30 g		80	2,05	15,05	2,5500	4,17	102,69	93,68	35,52	85,04
Διάλυμα 300 ml		120	1,89	14,00	3,2600	3,76	93,02	85,62	44,62	75,33

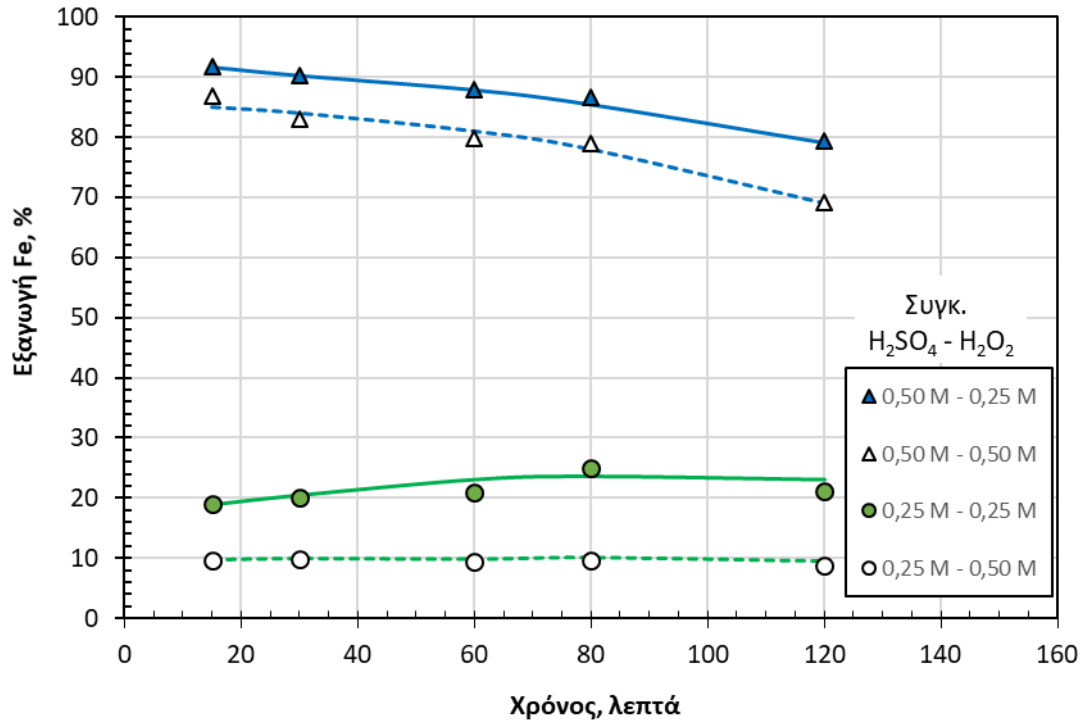
7.3.2 Μεταβολή της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου

Έγιναν πειραματικές δοκιμές εκχύλισης μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου από τα 0,25 στα 0,50 M για δύο στάθμες συγκέντρωσης του θεικού οξέος ίσης με 0,25 και 0,50 M. Τα αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης του θεικού οξέος και υπεροξειδίου στην εξαγωγή του Li, Fe, Cu και Al σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης δίδονται στα επόμενα σχήματα 7.6-7.9 και Πίνακα 7.4.

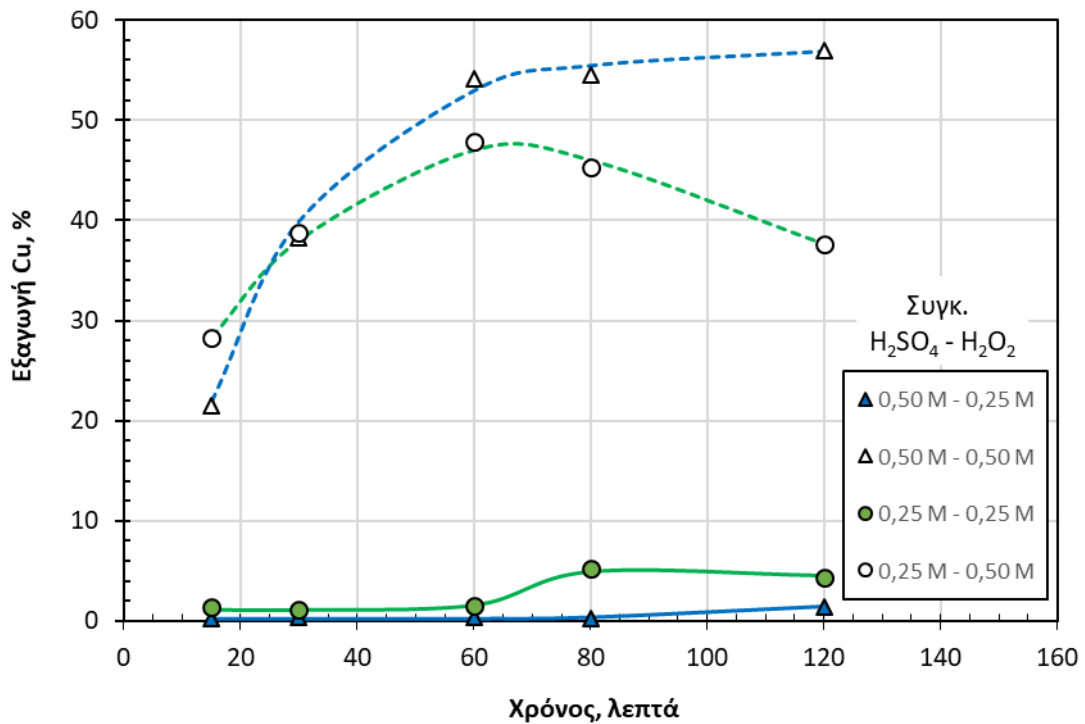


Σχήμα 7.6. Εξαγωγή Li από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τις συγκεντρώσεις θεικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (T=60°C)

Όπως παρατηρείται η προσθήκη διπλάσιας ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου οδηγεί σε μικρότερα ποσοστά εξαγωγής Li γεγονός που αποδίδεται στην μεγαλύτερη τιμή του τελικού pH του κυοφορούντος διαλύματος. Το ίδιο ισχύει και για το Fe, γεγονός που αποδίδεται κυρίως στο μεγαλύτερο βαθμό οξείδωσης του στην τρισθενή του μορφή από το περιεχόμενο σε μεγαλύτερη ποσότητα υπεροξείδιο του υδρογόνου.

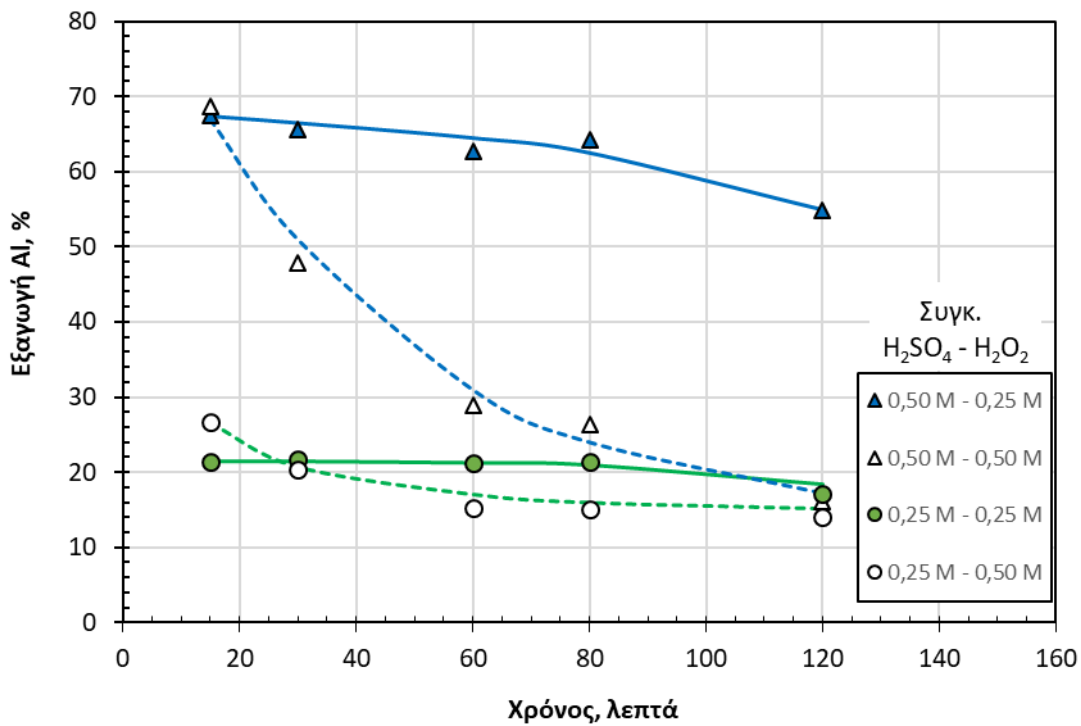


Σχήμα 7.7. Εξαγωγή Fe από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τις συγκεντρώσεις θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου ($T=60^{\circ}\text{C}$)



Σχήμα 7.8. Εξαγωγή Cu από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τις συγκεντρώσεις θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου ($T=60^{\circ}\text{C}$)

Η διαλυτοποίηση του Cu απαιτεί την πρότερη οξείδωση του. Για το λόγο αυτό η μεγαλύτερη προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου οδηγεί στην μεγαλύτερη οξείδωση του Cu και στην διαλυτοποίηση του στην υδατική φάση οδηγώντας στις μέγιστες τιμές εξαγωγής που μετρήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της εργασίας.



Σχήμα 7.9. Εξαγωγή Al από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τις συγκεντρώσεις θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (T=60°C)

Η εξαγωγή του Al μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στο διάλυμα εκχύλισης και για τα δύο επίπεδα συγκέντρωσης H₂SO₄ που μελετήθηκαν. Εκτιμάται ότι το H₂O₂ συνέβαλε στην οξείδωση του μεταλλικού Al και μετατροπή του σε οξείδιο η διαλυτοποίηση του οποίου από το H₂SO₄ είναι δυσχερέστερη.

Πίνακας 7.4. Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης με μεταβολή της συγκέντρωσης θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (T=60°C)

	Τελικός όγκος (L)	Χρόνος (min)	Συγκ. στην υδατική φάση (g/l)				Εξαγωγή (%)			
			Li	Fe	Cu	Al	Li	Fe	Cu	Al
Δοκιμή 2*		15	1,09	2,90	0,0982	1,00	57,48	19,00	1,44	21,40
Συγκ. H ₂ SO ₄ 0,25 M		30	1,09	3,11	0,0829	1,03	56,52	20,04	1,20	21,74
Συγκ. H ₂ O ₂ 0,25 M	0,26	60	1,05	3,29	0,1036	1,02	53,52	20,84	1,47	21,17
Δείγμα 30 g		80	0,83	4,00	0,3771	1,05	41,53	24,90	5,25	21,41
Διάλυμα 300 ml		120	0,76	3,44	0,3202	0,85	37,36	21,04	4,38	17,10
Δοκιμή 5		15	0,65	1,48	1,9300	1,24	34,24	9,70	28,30	26,62
Συγκ. H ₂ SO ₄ 0,25 M		30	0,62	1,52	2,6900	0,96	32,11	9,79	38,79	20,35
Συγκ. H ₂ O ₂ 0,50 M	0,275	60	0,60	1,50	3,3800	0,73	30,55	9,50	47,91	15,20
Δείγμα 30 g		80	0,58	1,55	3,2500	0,74	29,02	9,65	45,27	15,09
Διάλυμα 300 ml		120	0,53	1,44	2,7500	0,70	26,06	8,81	37,64	14,08
Δοκιμή 1*		15	1,95	13,99	0,0178	3,14	102,83	91,67	0,26	67,40
Συγκ. H ₂ SO ₄ 0,50 M		30	1,97	14,01	0,0222	3,11	102,15	90,27	0,32	65,65
Συγκ. H ₂ O ₂ 0,25 M	0,265	60	1,93	13,87	0,0283	3,02	98,38	87,85	0,40	62,67
Δείγμα 30 g		80	1,94	13,93	0,0217	3,15	97,18	86,71	0,30	64,24
Διάλυμα 300 ml		120	1,84	12,99	0,0992	2,74	90,56	79,44	1,36	54,90
Δοκιμή 6		15	1,92	13,26	1,4700	3,20	101,24	86,88	21,55	68,69
Συγκ. H ₂ SO ₄ 0,50 M		30	1,89	12,90	2,6500	2,27	98,00	83,12	38,21	47,92
Συγκ. H ₂ O ₂ 0,50 M	0,253	60	1,93	12,60	3,8200	1,39	98,38	79,81	54,15	28,84
Δείγμα 30 g		80	1,91	12,68	3,9100	1,29	95,68	78,93	54,47	26,31
Διάλυμα 300 ml		120	1,70	11,30	4,1600	0,80	83,67	69,11	56,93	16,07

* Οι δοκιμές 1 και 2 επαναλαμβάνονται για λόγους σύγκρισης

7.3.3 Χαρακτηρισμός στερεών εκχύλισης

Μετά την εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών, της διήθησης και της έκπλυσης των στερεών εκχύλισης προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα των στοιχείων σε αυτά με XRF.

Τα αποτελέσματα δίδονται στον επόμενο Πίνακα 7.5

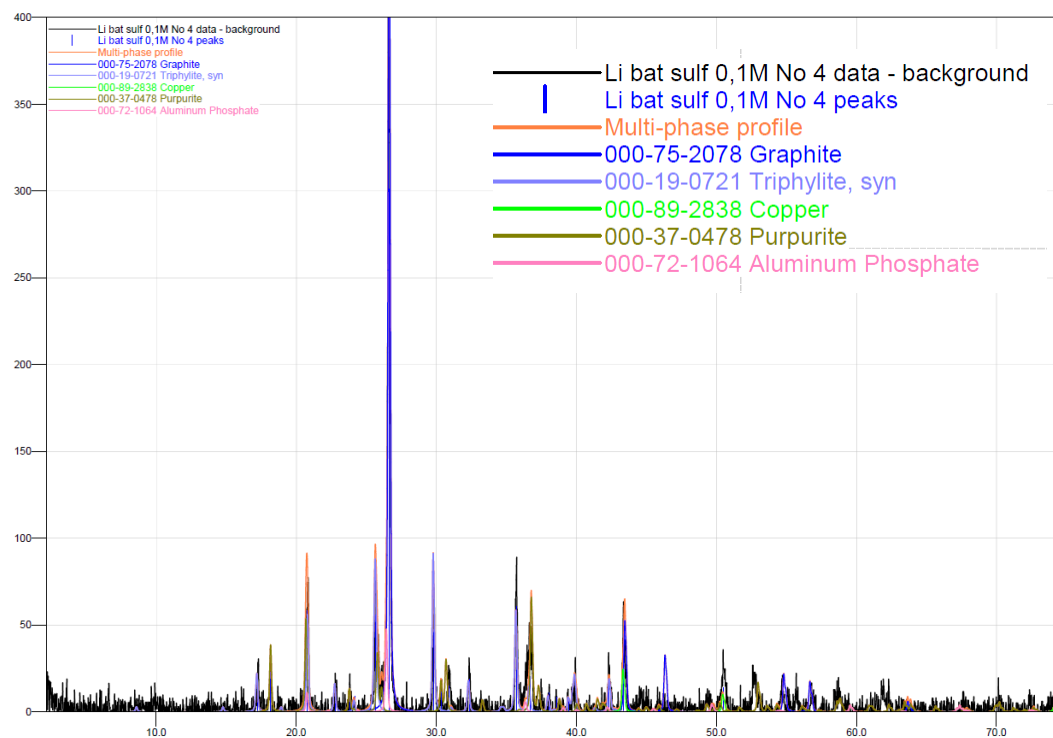
Πίνακας 7.5. Χημική ανάλυση με XRF στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης (% κ.β.)

Στοιχείο	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄ και H ₂ O ₂ (M – M)					
	0,1-0,25	0,25-0,25	0,5-0,25	1-0,25	0,25-0,5	0,5-0,5
Al	3,098	5,919	3,568	0,593	5,559	8,513
P	6,686	9,256	4,317	2,182	8,492	11,038
S	0,018	0,708	0,720	1,010	0,830	0,281
Cl	0,034	0,311	0,063	0,078	0,540	0,042
K	0,116	0,005	0,029	0,002	0,003	0,133
Ca	0,007	0,001	0,005	0,007	0,005	0,008
Ti	0,379	0,431	0,846	0,986	0,424	0,773
Mn	2,290	0,441	0,855	0,033	0,299	0,659
Fe	14,470	12,071	3,435	1,817	14,444	4,746
Co	0,043	0,024	0,012	0,008	0,222	0,013
Ni	0,099	0,022	0,025	0,025	0,241	0,028
Cu	5,257	6,640	>13,019	10,050	4,684	3,344
Zn	1,804	0,328	0,193	0,038	0,265	0,194

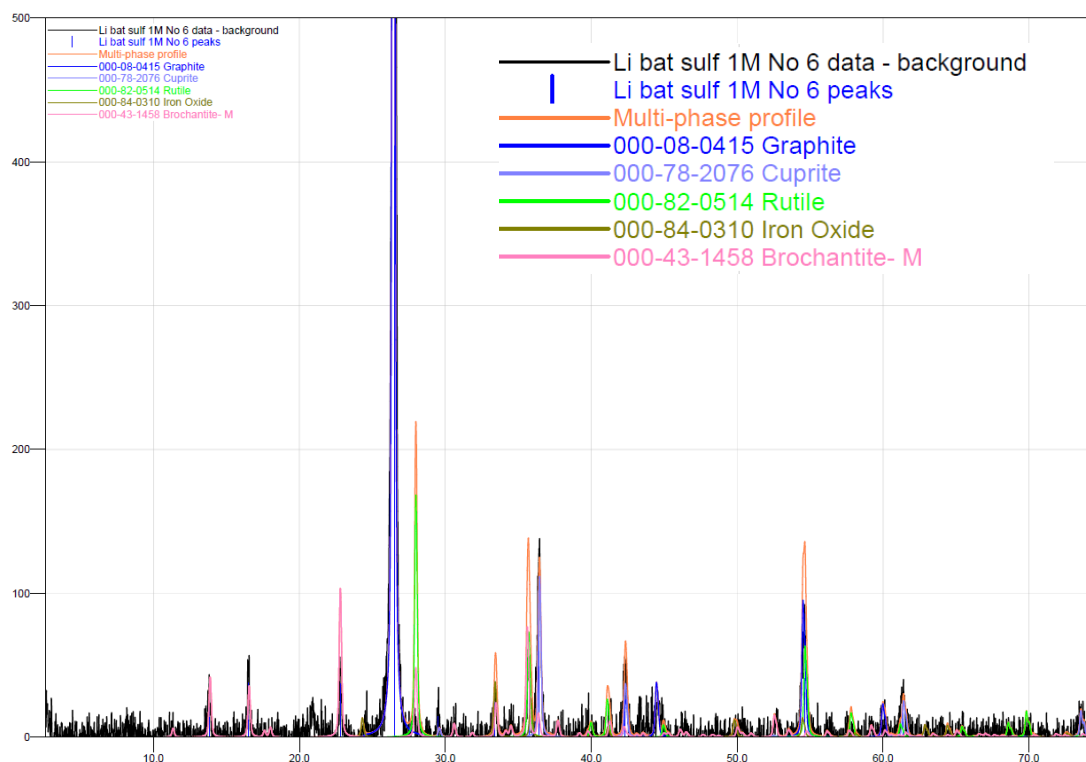
Με βάση τα αποτελέσματα της αρχικής χημικής ανάλυσης του προς εκχύλιση δείγματος (Πίνακας 7.1), της χημικής ανάλυσης των στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης (Πίνακας 7.5) αλλά και των τελικών βαρών τους (Πίνακας 7.2) και του κυοφορούντος διαλύματος (Πίνακες 7.3-7.4), εξετάστηκε το ισοζύγιο μάζας των τριών μόνο συστατικών (Cu, Fe, Al) δεδομένου ότι αφενός στα υγρά εκχύλισης προσδιορίστηκαν αυτά τα στοιχεία και το Li το οποίο όμως ως ελαφρύ στοιχείο δεν προσδιορίζεται με τη μέθοδο XRF. Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν ότι υπάρχει σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις ικανοποιητικές τιμές των ρευμάτων εξόδου (υγρά και στερεά υπολείμματα) ως προς το αρχικό δείγμα.

7.3.4 Ορυκτολογική ανάλυση στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης

Εκτελέστηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις μόνο στα δύο στερεά υπολείμματα στα οποία έγινε η εκχύλιση με 0,1M και 1,0 M H₂SO₄. Τα αποτελέσματα του XRD εμφανίζονται στα επόμενα σχήματα (Σχήμα 7.10 και 7.11).



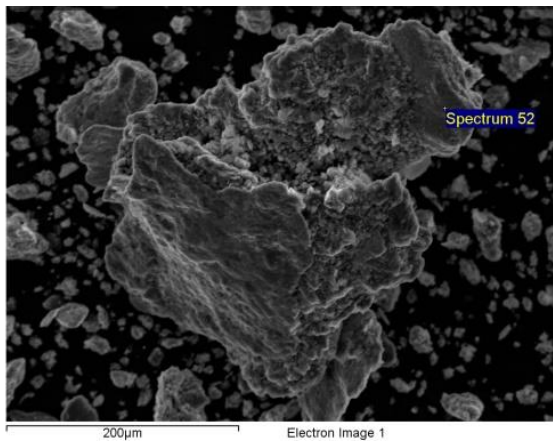
Σχήμα 7.10. XRD του υπολείμματος εκχύλισης με 0,1M H₂SO₄



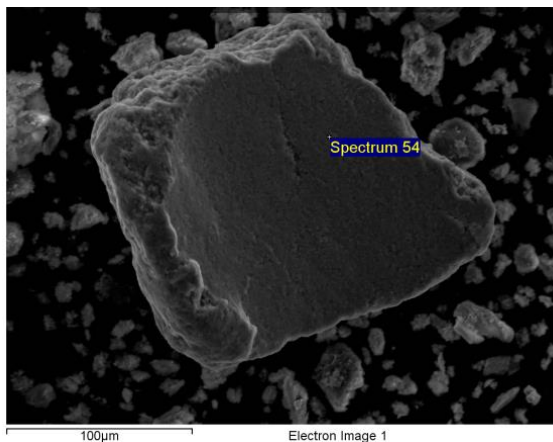
Σχήμα 7.11. XRD του υπολείμματος εκχύλισης με 1M H₂SO₄

Όπως φαίνεται από τα πιο πάνω σχήματα πέραν της φάσης του γραφίτη που συνυπάρχει και στις δύο περιπτώσεις, κατά την εκχύλιση με αραιό θειικό οξύ (0,1 M), εξακολουθεί να υπάρχει η φάση του τριφυλίτη (LiFePO_4) και του χαλκού, ενώ εμφανίστηκαν δύο ακόμα φάσεις που δεν ανιχνεύτηκαν στο αρχικό στερεό: ο πουργουρίτης (purpurite) με γενικό τύπο $(\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}})\text{PO}_4$ που αποτελεί ουσιαστικά, λόγω της παρουσίας του Mn, τη μορφή με την οποία καταβυθίζεται ο τρισθενής σίδηρος, και το φωσφορικό αλουμίνιο, λόγω της διάλυσης του αλουμινίου αλλά και των φωσφορικών που περιέχονται στο LiFePO_4 . Αντίθετα, κατά την εκχύλιση με πυκνότερο θειικό οξύ (1 M), δεν εμφανίζεται πλέον η φάση του τριφυλίτη (LiFePO_4) σε ποσοστά που να είναι ανιχνεύσιμα στο XRD, καθόσον στο σύνολο της έχει διαλυτοποιηθεί από το ισχυρό οξύ. Όμως εμφανίζεται οξειδίο του χαλκού (cuprite, Cu_2O) που το σθένος του υποδηλώνει την μη επαρκή οξειδωση του υλικού (μονοθενής χαλκός αντί του αναμενόμενου δισθενούς) και οξειδίο του τρισθενούς σιδήρου το οποίο λογικά θα αναμενόταν να καταβυθισθεί ως FePO_4 αλλά αφενός υπήρχε στο σύστημα έλλειψη φωσφορικών λόγω της δέσμευσης τους σε άλλες φάσεις (φωσφορικό αλουμίνιο ή μαγγάνιο) και αφετέρου το χαμηλό τελικό pH οδήγησαν στην θερμοδυναμική σταθερότητα και επομένως καταβύθιση του Fe_2O_3 . Ο Cu επίσης ανιχνεύτηκε και ως ένυδρο θειικό του άλας ως Brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης Cu και θεικών ιόντων στο διάλυμα. Επίσης ανιχνεύτηκε και ρουτίλιο.

Τα ίδια δείγματα υπολειμμάτων εκχύλισης με 0,1M και 1,0 M H_2SO_4 εξετάστηκαν στο SEM. Η μορφολογία τους και τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης δίδονται στις Εικόνες 7.6 και 7.7.



Element	Weight%	Atomic%
O K	31.21	53.41
Al K	5.33	5.41
P K	25.58	22.61
Fe K	37.88	18.57
Totals	100.00	

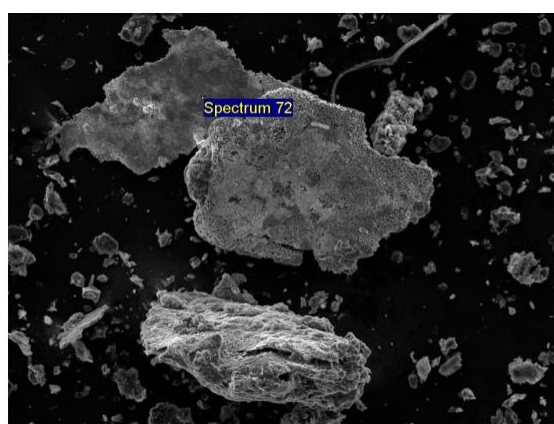


Element	Weight%	Atomic%
O K	28.05	46.99
F K	8.24	11.62
Al K	2.55	2.53
P K	24.69	21.36
Fe K	36.48	17.50
Totals	100.00	

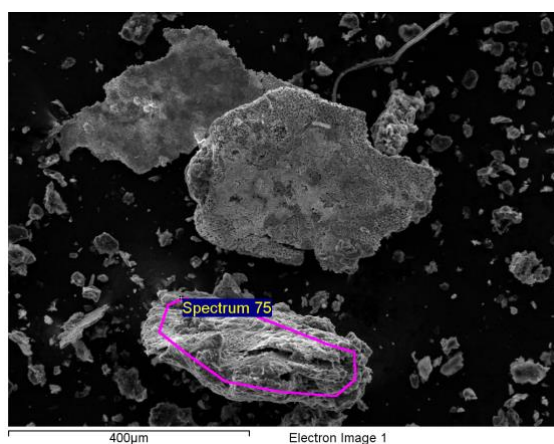
Εικόνα 7.6. Μικροανάλυσεις σε υπολείμματα εκχύλισης με 0,1 M H₂SO₄

Στις εικόνες αυτές φαίνεται η παρουσία Fe και P σε ατομική αναλογία περίπου 1:1 που υποδεικνύουν σε συνδυασμό με τα XRD την παρουσία του LiFePO₄. Σημειώνεται ότι ο μικροαναλυτής δεν ανιχνεύει ελαφρά στοιχεία όπως ο C και το Li.

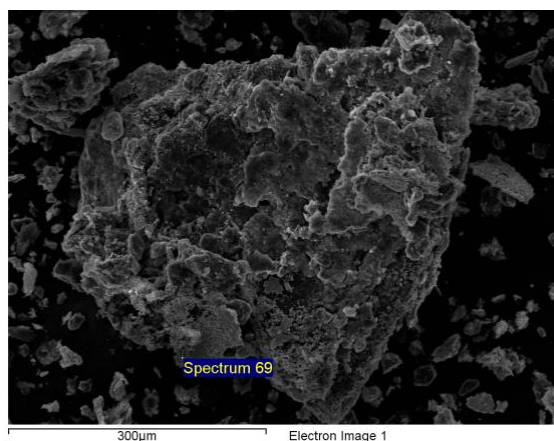
Όσον αφορά τα στερεά υπολείμματα της εκχύλισης σε συγκέντρωση θειικού οξέος 1,0 M, από την μικροανάλυση (Εικόνα 7.7) αναγνωρίζονται κυρίως φάσεις του Cu καθόσον τα περισσότερα από τα άλλα υπό μελέτη στοιχεία έχουν διαλυτοποιηθεί και εξήχθησαν στην υδατική φάση σε μεγάλα ποσοστά.



Element	Weight%	Atomic%
Cu K	100.00	100.00
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
O K	11.19	33.35
Cu K	88.81	66.65
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
O K	7.06	22.95
Cl K	1.50	2.21
Cu K	91.44	74.85
Totals	100.00	

Εικόνα 7.7. Μικροαναλύσεις σε υπολείμματα εκχύλισης με 1 M H₂SO₄

Όπως φαίνεται από την Εικόνα 7.7 αναγνωρίστηκαν κόκκοι καθαρού Cu (πάνω), κυπρίτη (Cu₂O) μόνο του (μέση) ή πιθανόν πάνω σε κόκκο καθαρού Cu (κάτω).

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η δυνατότητα κατεργασίας επαναφορτιζόμενων μπαταριών τύπου λιθίου-σιδήρου-φωσφόρου (Lithium Iron Phosphate Batteries, LFP) για την εξαγωγή των περιεχομένων χρήσιμων συστατικών με στόχο την ανακύκλωσή τους.

Οι μπαταρίες LFP περιέχουν Li, Fe, φωσφορικά αλλά και άλλα μέταλλα όπως φύλλα Cu και Al που χρησιμοποιούνται ως συλλέκτες ρεύματος, αλλά και πλαστικά και χάρτινα υλικά, αλλά και μεταλλικές θήκες για την τοποθέτηση των γαλβανικών κελιών. Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής εφαρμόστηκε μια ολοκληρωμένη μέθοδος προκατεργασίας των μπαταριών που περιλαμβάνει διάφορα στάδια τεμαχισμού, θραύσης/λειοτριβήσης, κοσκίνισης και έκπλυσης ώστε να απομονωθεί το ενεργό υλικό των καθόδων και των ανόδων που αποτελούν το γνωστό με τον όρο black mass υλικό.

Το υλικό αυτό αποτελείται κυρίως από LiFePO_4 που αποτελεί την κάθοδο και γραφίτη που αποτελεί την άνοδο των γαλβανικών κελιών. Επιπλέον, περιέχει Cu και Al. Η παρούσα εργασία εστιάστηκε στην ανάκτηση του περιεχομένου λιθίου αλλά και στην συμπεριφορά των άλλων συστατικών όπως του Fe, Cu και Al. Αποτελεί μέρος μιας συνολικής πειραματικής προσέγγισης για την διαλυτοποίηση του περιεχομένου στο καθοδικό υλικό Li και εξαγωγή του στην υδατική φάση με εκχύλιση με συνδυασμό θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Το υδατικό διάλυμα που θα προκύψει θα διαχωριστεί από μια στερεή φάση που θα περιέχει εκτός από τον γραφίτη και σίδηρο αλλά και φωσφορικά που θα έχουν αντιδράσει σχηματίζοντας FePO_4 .

Το θειικό οξύ αποτελεί το κύριο μέσο εκχύλισης, όμως για την παραγωγή FePO_4 και ουσιαστικά για το διαχωρισμό Li και Fe απαιτείται η μετατροπή του σιδήρου από την δισθενή στην τρισθενή του μορφή. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε επιπλέον του θειικού οξέος και υπεροξείδιο του υδρογόνου. Εξετάστηκαν συνδυαστικά τέσσερα (4) διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης θειικού οξέος (0.1, 0.25, 0.5 και 1 M) και δύο υδροξειδίου του υδρογόνου (0.25 και 0.5 M). Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από την εργασία αυτή συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Το αρχικό δείγμα περιείχε Li, Al, Fe, Cu και PO_4 σε ποσοστά 1,90, 4,66, 15,26, 6,82 και 20,5% αντίστοιχα.

- Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν είναι ο τριφυλλίτης (LiFePO_4), γραφίτης και μεταλλικός χαλκός
- Η εκχύλιση με οξύ είχε σαν συνέπεια την μείωση της τελικής μάζας του στερεού υπολείμματος, η οποία ήταν διαφορετική ανάλογα με την ισχύ του οξέος. Στις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις οξέος (1 M) η μείωση της μάζας του στερεού ανέρχονταν στο επίπεδο του 70% της αρχικής λόγω της διάλυσης των περισσότερων φάσεων.
- Το pH του κυοφορούντος διαλύματος στο τέλος της εκχύλισης διέφερε σημαντικά και όπως είναι λογικό μειώθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του θεικού οξέος. Για τα ίδια επίπεδα συγκέντρωσης οξέος, η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου είχε σαν αποτέλεσμα την μικρή αύξηση του pH.
- Επιτυγχάνεται 100% εξαγωγή Li για συγκεντρώσεις θεικού οξέος μεγαλύτερες ή ίσες του 0,5 M. Όταν η συγκέντρωση του H_2SO_4 ήταν μικρότερη από 0,5 M για σταθερή συγκέντρωση H_2O_2 0,25 M, η εξαγωγή του Li ήταν μικρότερη και κυμαίνονταν σε τιμές περίπου 40-60% για συγκέντρωση οξέος 0,25 M και ακόμα μικρότερη, περίπου 20-40% για πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις 0,10 M. Υπάρχει σε όλες τις περιπτώσεις μικρή ή μεγαλύτερη μείωση της εξαγωγής Li στα τελικά στάδια της δοκιμής.
- Οι μεγάλες συγκεντρώσεις του θεικού οξέος (0,5 και 1 M) δεν ευνόησαν την καταβύθιση του σιδήρου με την μορφή του FePO_4 , αντίθετα, ευνόησαν την εξαγωγή του στην υδατική φάση, καθόσον το pH του τελικού διαλύματος ήταν μικρότερο του 2.1. Συγκεντρώσεις H_2SO_4 μικρότερες ή ίσες του 0,25 M οδήγησαν σε μικρό σχετικά βαθμό εξαγωγής του σιδήρου. Ο λόγος εξαγωγών του λιθίου ως προς το σίδηρο είναι για συγκέντρωση H_2SO_4 0,25 M στα αρχικά στάδια είναι περίπου 3, γεγονός που υποδεικνύει την καταβύθιση του σιδήρου με την μορφή του FePO_4 .
- Η εξαγωγή του χαλκού είναι πάρα πολύ μικρή εκτός από την περίπτωση της εκχύλισης με 1 M H_2SO_4 στις οποίες προσεγγίζει το 50% σε χρόνο αντίδρασης 120 λεπτά, με ανοδική τάση. Επίσης, όπως φάνηκε και στην περίπτωση του Li η μεγάλη αυτή συγκέντρωση H_2SO_4 διέλυσε όλη σχεδόν την μάζα των δειγμάτων, δίδοντας υπόλειμμα εκχύλισης μόνον 9 περίπου

γραμμάρια από τα 30 του αρχικού δείγματος, που κυρίως σχετίζεται με την μη αντίδραση του περιεχομένου γραφίτη και τη μη πλήρη αντίδραση του Cu.

- Το Αλουμίνιο εξάγεται σε πολύ μεγάλα ποσοστά, 75-90%, σε συγκέντρωση H_2SO_4 1 M. Μικρότερα ποσοστά εξαγωγής, 55, 20 και 5% επιτυγχάνονται με μικρότερες συγκεντρώσεις 0.5, 0.25 και 0.10 M αντίστοιχα.
- Η προσθήκη μεγαλύτερης (διπλάσιας) ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου οδηγεί σε μικρότερα ποσοστά εξαγωγής Li γεγονός που αποδίδεται στην μεγαλύτερη τιμή του τελικού pH του κυοφορούντος διαλύματος. Το ίδιο ισχύει και για το Fe, γεγονός που αποδίδεται κυρίως στο μεγαλύτερο βαθμό οξείδωσης του στην τρισθενή του μορφή από το περιεχόμενο σε μεγαλύτερη ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου.
- Η μεγαλύτερη προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου οδηγεί στην μεγαλύτερη οξείδωση του Cu από αυτό και στην διαλυτοποίηση του στην υδατική φάση οδηγώντας στις μέγιστες τιμές εξαγωγής που μετρήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της εργασίας.
- Η εξαγωγή του Al μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στο διάλυμα εκχύλισης και για τα δύο επίπεδα συγκέντρωσης H_2SO_4 που μελετήθηκαν. Εκτιμάται ότι το H_2O_2 συνέβαλε στην οξείδωση του μεταλλικού Al και μετατροπή του σε οξείδιο η διαλυτοποίηση του οποίου από το H_2SO_4 είναι δυσχερέστερη.
- Τα στερεά υπολείμματα της εκχύλισης έχουν διαφορετική σύνθεση ανάλογα με τις συνθήκες εκχύλισης. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις εκχυλιστικού μέσου υπάρχουν ενώσεις της αρχικής πρώτης ύλης που εκχυλίζεται όπως του LiFePO_4 και του γραφίτη, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις οξέος εμφανίζονται σχεδόν αποκλειστικά γραφίτης και ενώσεις του χαλκού.

Γενικά, η μέθοδος αποδεικνύεται κατ' αρχήν ικανοποιητική για την εκχύλιση του λιθίου, το διαχωρισμό του από τη στερεή φάση και ανάκτηση από το διάλυμα σε επόμενη διεργασία, χρησιμοποιώντας συγκέντρωση θεικού οξέος τουλάχιστον 0.5 M. Η συνδιάλυση του σιδήρου σε αυτές τις συνθήκες αποτελεί ένα πρόβλημα που μπορεί να μετριαστεί από την ταυτόχρονη προσθήκη αυξημένης ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου (0.5 M), ωστόσο, εξακολουθεί να είναι υψηλή. Πιθανή

προσθήκη υπεροξειδίου σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορεί να ευνοήσει την καταβύθιση του σιδήρου και το διαχωρισμό του από το λίθιο.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Amperorio, «Λίθιο, παγκόσμια αποθέματα και ηλεκτροκίνηση», Μάρτιος 2020: <https://www.amperorio.gr/index.php/el/market-news/item/350-lithio-pagkosmia-apothemata-kai-ilektrokinisi.html>
- (2) Royal Society of Chemistry, «Lithium», 2017: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/3/lithium>
- (3) Vasconcelos C., Ribeiro T., «Geoethics' Syllabus and Geoethics in Geosources and Geoparks», 2019: https://www.researchgate.net/figure/Uses-of-Lithium-in-2016-and-previewed-in-2026-Retrieved-from-Lithium-2018-p-11_fig7_330684297
- (4) NS Energy Staff Writer, «Profiling the top six lithium-producing countries in the world», *NS Energy*, Νοέμβριος 2020: <https://www.nsenergybusiness.com/features/top-lithium-producing-countries/>
- (5) U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, «LITHIUM»: *Data in metric tons of lithium content unless otherwise noted*, Ιανουάριος 2020: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-lithium.pdf>
- (6) Huisman J., Ciuta T., Bobba S., «Raw materials in the Battery Value Chain-Final Content for the Raw Materials Information System-strategic value chain-batteries section», 2020: https://www.researchgate.net/figure/Lithium-carbonate-global-average-and-lithium-hydroxide-China-monthly-price-trends_fig6_342233500
- (7) Huang B., Pan Z., Su X., An L., «Recycling of lithium iron batteries: Recent advantages and perspectives », 2018: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775318308498>
- (8) «A REVIEW OF BATTERY TECHNOLOGIES FOR AUTOMOTIVE APPLICATIONS» https://www.acea.auto/files/Rev_of_Battery_technology_-_full_report.pdf
- (9) BC Hydro, Power smart, «Electric vehicle technologies and types», 2021: <https://electricvehicles.bchydro.com/learn/EV-technologies-and-PHEVs>

- (10) AUTODOC, «Τα προβλήματα των ηλεκτρικών αυτοκινήτων: πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα», Φεβρουάριος 2021: <https://club.autodoc.gr/magazin/ta-problhmata-twn-hlektrikwn-aytokinhtwn-pleonekthmata-kai-meionekthmata>
- (11) Evmojo, «FCEV-Fuel Cell Electric Vehicle», Σεπτέμβριος 2020: <https://evmojo.com/ev-glossary/term/fcev-fuel-cell-electric-vehicle/>
- (12) Πολυχρονοπούλου Ε.Δ. «Ανάπτυξη υδρομεταλλουργικών μεθόδων ανακτικής μετάλλων από μπαταρίες νικελίου-υδριδίου μετάλλου υβριδικών & ηλεκτρικών αυτοκινήτων», 2021, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- (13) Greenwood.S, «Hybrid Vehicles – a simple guide», AA THORNTON, Σεπτέμβριος 2017: <https://www.aathornton.com/hybrid-vehicles-simple-guide/>
- (14) Halshaw.E, «The Difference Between Full Hybrid, Mild Hybrid and Plug-in Hybrid Cars», Απρίλιος 2021: <https://www.evanshalshaw.com/blog/difference-between-full-mild-and-plug-in-hybrid/>
- (15) Green Car Congress, «Industry study finds lead-acid to remain most widespread automotive energy storage for foreseeable future; new chemistries continue to grow» Μαΐος 2014: <https://www.greencarcongress.com/2014/05/20140528-eurobat.html>
- (16) Eastern Daylight Time, «Global Electric Vehicle Outlook (2021 to 2030)- Europe Emerged as a Leader With 43.3% Market Share - ResearchAndMarkets.com», Αύγουστος 2021: <https://www.businesswire.com/news/home/20210812005625/en/Global-Electric-Vehicle-Outlook-2021-to-2030---Europe-Emerged-as-a-Leader-With-43.3-Market-Share---ResearchAndMarkets.com>
- (17) Carwow, «Which country is leading in the electric car race», Ιανουάριος 2021: <https://www.carwow.co.uk/blog/which-country-is-leading-in-the-electric-car-race#gref>
- (18) Wikipedia, «Electric car use by country», Ιούνιος 2020: https://en.wikipedia.org/wiki/Electric_car_use_by_country
- (19) Chakraborty.K, «Battery», *Technopedia*, Φεβρουάριος 2021: <https://www.techopedia.com/definition/16316/battery>

- (20) Mccord P., «Chembook», 2020: <https://mccord.cm.utexas.edu/chembook/page-nonav.php?chnum=7§=9>
- (21) Shepard.J, «The difference between primary and secondary battery chemistries», *Battery Power Tips*, Ιούλιος 2021: <https://www.batterypowertips.com/difference-between-primary-secondary-battery-chemistries-faq/>
- (22) Custom Power, Battery Systems and Energy Solutions, «Battery Chemistry Chart for Primary & Secondary Batteries» <https://www.custompower.com/battery-chemistry-chart>
- (23) Grepow Blog, «Why can't the maximum voltage of a lithium ion battery exceed 4.2V?», Οκτώβριος 2020: <https://www.grepow.com/blog/why-cant-the-maximum-voltage-of-a-lithium-ion-battery-exceed-4-2v/>
- (24) Zaheer.H, «Evolution of Li-ion Batteries: From the Garage to the Grid»: How the most dominant battery type will grow, *T&D WORLD*, Φεβρουάριος 2019: <https://www.tdworld.com/distributed-energy-resources/energy-storage/article/20972265/evolution-of-liion-batteries-from-the-garage-to-the-grid>
- (25) Mirzaeian.M, Abbas.Q, R.C.Hunt.M, Galeyeva.A, Raza.R, «Na-Ion Batteries», *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, *ScienceDirect*, Δεκέμβριος 2020: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128157329000528>
- (26) EDF, «All about electric car batteries»,2021: <https://www.edfenergy.com/electric-cars/batteries>
- (27) SciTechDaily, «Breakthrough Research Make Lithium Ion Batteries More Economical »,2021: <https://scitechdaily.com/breakthrough-research-makes-recycling-lithium-ion-batteries-more-economical/>
- (28) Nuamah.C, «A Simple Comparison of Six Lithium-ion Battery Types», *OWLICATION*, Αύγουστος 2021: <https://owlcation.com/stem/Comparing-6-Lithium-ion-Battery-Types>

- (29) Garynevillegasm, «LiFePO₄-Συσσωρευτές: Χαρακτηριστικά, Χαρακτηριστικά, Τυποι», 2018: <https://el.garynevillegasm.com/tehnologii/97595-lifepo4-akkumulatory-harakteristiki-osobennosti-vidy.html>
- (30) Murashko K., «Thermal modeling of commercial lithium ion batteries», 2016: https://www.researchgate.net/figure/The-most-common-lithium-ion-cell-types_fig2_304023316
- (31) UACJ Foil Corporation, «Lithium-ion battery Foil», 2021: <https://ufo.uacj-group.com/en/products/battery/>
- (32): PushEvs, «Cobalt free LFP battery cells to reach 210 kW/kg this year», Σεπτέμβριος 2020: <https://pushevs.com/2020/09/19/cobalt-free-lfp-battery-cells-to-reach-210-wh-kg-this-year/>
- (33) Solaricity Inc., «How to Find Happiness With LiFePO₄ (Lithium-Ion) Batteries», 2020: <https://www.solacity.com/how-to-keep-lifepo4-lithium-ion-batteries-happy/>
- (34) Nat Energy 4, «Recycle spent batteries»: *The rapid growth of lithium-ion batteries in many markets makes it increasingly urgent to address recycling of strategic materials from spent batteries*, Nature Energy, Απρίλιος 2019: <https://www.nature.com/articles/s41560-019-0376-4>
- (35) Integrated Skills, «The Importance Of Battery Recycling» <https://www.integrated-skills.com/en/2017/04/06/importance-of-battery-recycling/>
- (36) Korkmaz.K, Alemrajabi.M, Rasmuson.A, Forsberg.K, «Recoveries of Valuable Metals from Spent Nickel Metal Hydride Vehicle Batteries via Sulfation, Selective Roasting, and Water Leaching», *SpringerLink*, Σεπτέμβριος 2018: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40831-018-0169-1>
- (37) EPA, United States Environmental Protection Agency, «Used Lithium-Ion Batteries» <https://www.epa.gov/recycle/used-lithium-ion-batteries>
- (38) Green Chemistry, «Recycle spent batteries», Απρίλιος 2019: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/gc/d0gc00269k>

- (39) StartUs Insights Discovery Platforms, «5 Top Battery Recycling Startups Impacting The Energy Industry» <https://www.startus-insights.com/innovators-guide/5-top-battery-recycling-startups-impacting-the-energy-industry/>
- (40) Li.L, Lu.J, Zhai.L, Zhang.X, Curtiss.L, Jin.Y, Wu.F, Chen.R, Amine.K, «A facile recovery process for cathodes from spent lithium iron phosphate batteries by using oxalic acid», *IEEE Xplore*, CSEE, Ιούνιο 2018:
<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8386634>
- (41) Shentu.H, Xiang.B, Cheng.Y, Dong.T, Gao.J, Xia.Y, «A fast and efficient method for selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate battery»: *Environmental Technology & Innovation, ScienceDirect*, Απρίλιος 2021:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352186421002170>
- (42) Tang.H, Dai.X, Li.Q, Qiao.Y, Tan.F, «Selective Leaching of LiFePO₄ by H₂SO₄ in the Presence of NaClO₃», Αύγουστος 2020:
[https://www.researchgate.net/publication/343439984_Selective_Leaching_of_LiFePO₄ by H₂SO₄ in the Presence of NaClO₃](https://www.researchgate.net/publication/343439984_Selective_Leaching_of_LiFePO4_by_H2SO4_in_the_Presence_of_NaClO3)
- (43) Li Z., Liu D., Xiong J., He L., Zhao Z., Wang D., «Selective recovery of lithium and iron phosphate/carbon from spent lithium iron phosphate cathode material by anionic membrane slurry electrolysis », *ACS Publications*, Μάρτιος 2020:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X2030129X>
- (44) Li.H, Xing.S, Liu.Y, Li.F, Guo.H, Kuang.G, «Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System», *ACS Publications*, Αύγουστος 2017:
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.7b01594>
- (45) Britannica, , «Sulfuric acid», 2018:
<https://www.britannica.com/science/inorganic-compound>