



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΛΙΚΩΝ"

*Έλεγχος συνθηκών ηλεκτροχημικού διαχωρισμού
μεταλλικών στοιχείων από απόβλητα μπαταριών
λιθίου - ιόντων*

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΑΔΡΑΧΑΝΗ ΜΑΡΙΝΑ
Διπλωματούχου Φυσικού ΕΚΠΑ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2023



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΛΙΚΩΝ"

*Έλεγχος συνθηκών ηλεκτροχημικού διαχωρισμού
μεταλλικών στοιχείων από απόβλητα μπαταριών
λιθίου - ιόντων*

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΑΔΡΑΧΑΝΗ ΜΑΡΙΝΑ
Διπλωματούχου Φυσικού ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ.ΚΟΛΛΙΑ

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Η. ΧΑΤΖΗΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2023

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο της απόκτησης του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ.) στην “Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών” του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου Αθηνών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στους εργαστηριακούς χώρους της Σχολής των Ηλεκτρολόγων Μηχανικών υπό την επίβλεψη του καθηγητή κύριου Ευάγγελου Χριστοφόρου.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της εργασίας αυτής, ειδικότερα στον Καθηγητή κύριο Ευάγγελο Χριστοφόρου, που μου έδωσε τη δυνατότητα να εργαστώ πάνω στο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας και για τις οδηγίες και διευκρινίσεις του. Σημαντική ήταν η βοήθεια των Υ.Δ. Παναγιώτη Πρίφτη, Εμμανουέλα Μαγγιώρου και Αθανασία Χούσου, η οποία ήταν καταλυτικός παράγοντας στη διεκπεραίωσή της εργασίας, στην ασφαλή και σωστή διεξαγωγή των πειραμάτων στο εργαστήριο. Ευχαριστώ τα μέλη του εργαστηρίου για τη συνεργασία μας, το φιλικό κλίμα και την υπομονή τους που με τις γνώσεις τους με καθοδήγησαν και ολοκληρώθηκε η εκπόνηση της εργασίας αυτής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|----|
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | 7 |
| ABSTRACT | 10 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 | 12 |
| 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 12 |
| 1.2 ΛΙΘΙΟ | 17 |
| 1.3 ΚΟΒΑΛΤΙΟ | 18 |
| 1.4 ΝΙΚΕΛΙΟ | 20 |
| 1.5 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ | 21 |
| 1.6 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ | 27 |
| 1.7 ΤΥΠΟΙ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ | 30 |
| 1.7.1 Πρωτογενείς μπαταρίες | 31 |
| 1.7.2 Δευτερογενείς μπαταρίες ξηρού στοιχείου | 31 |
| 1.7.3 Δευτερογενείς μπαταρίες υγρού στοιχείου | 32 |
| 1.8 ΜΠΑΤΑΡΙΑ ΛΙΘΙΟΥ ΙΟΝΤΩΝ | 32 |
| 1.8.1 Ιστορία της μπαταρίας ιόντων λιθίου | 32 |
| 1.8.2 Μπαταρίες λιθίου - ιόντων | 33 |
| 1.8.3 Σχεδιασμός - Μορφές μπαταριών | 35 |
| 1.8.4 Σύσταση και λειτουργία μπαταρίας Li-ion | 37 |
| 1.8.5 Κάθοδος | 38 |
| 1.8.6 Άνοδος | 39 |
| 1.8.7 Ηλεκτρολύτης | 40 |
| 1.8.8 Συνδετικό υλικό | 41 |
| 1.8.9 Διαχωριστής | 42 |
| 1.8.10 Ηλεκτροχημεία και διαδικασία φόρτισης και εκφόρτισης | 42 |
| 1.8.11 Ασφάλεια | 45 |
| 1.9 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΙΟΝΤΩΝ – ΛΙΘΙΟΥ | 48 |
| 1.9.1 Παρουσίαση προσεγγίσεων για την ανακύκλωση αποσυρμένων LIB | 48 |
| 1.9.2 Υδρομεταλλουργική διαδικασία | 50 |
| 1.9.3 Πυρομεταλλουργική επεξεργασία | 55 |
| 1.9.4 Ανάκτηση Li σε διάφορες βιομηχανίες στον κόσμο | 56 |
| 1.10 ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ | 58 |
| 1.11 ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ | 59 |
| 1.11.1 Τεχνικές βολταμετρίας και θεωρητικές προσεγγίσεις τους | 59 |

| | |
|---|----|
| 1.12 Κυκλική βολταμετρία (CV)..... | 61 |
| 1.12.1 Βασικές αρχές της Κυκλικής Βολταμετρίας..... | 61 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 | 66 |
| 2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ..... | 66 |
| 2.2 ΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΗΣ..... | 69 |
| 2.2.1 Ηλεκτρόδιο Αναφοράς | 73 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 | 76 |
| 3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ | 76 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 | 88 |
| 4.1 ΣΥΝΟΨΗ..... | 88 |
| 4.2 ΚΥΚΛΟΣ ΖΩΗΣ ΤΗΣ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ..... | 89 |
| 4.2.1 Αξιολόγηση κύκλου ζωής των χρησιμοποιημένων LIB | 90 |
| 4.2.2 Οικονομική ανάλυση..... | 90 |
| 4.2.3 Τρέχουσες προκλήσεις της ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων LIB | 91 |
| 4.2.4 Μελλοντικές προοπτικές..... | 92 |
| 4.2.5 Τεχνικά ζητήματα και περιβαλλοντικές πτυχές | 93 |
| 4.2.7 Data driven Ανακύκλωση LIB..... | 94 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 95 |

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη σύγχρονη κοινωνία, οι μπαταρίες αποτελούν βασική πηγή ενέργειας, καθώς χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων και συσκευών από μεγάλο αριθμό καταναλωτών και επαγγελματιών. Η παγκόσμια αγορά μπαταριών αυξάνει τον κύκλο εργασιών της μέρα με τη μέρα και η τάση αυτή αναμένεται να συνεχιστεί, λόγω της ανάπτυξης ολοένα και πιο καινοτόμων ηλεκτρονικών συσκευών αλλά και αμαξιών.

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με τις μπαταρίες λιθίου ιόντων (Li – ion) οφείλονται κυρίως στα υλικά που περιέχουν. Οι κύριες περιβαλλοντικές επιπτώσεις εμφανίζονται τόσο κατά τα στάδια της παραγωγής όσο και κατά τη διαχείριση των αποβλήτων. Το πρόβλημα της διαχείρισης των στερεών αποβλήτων στις σύγχρονες κοινωνίες έχει μεγιστοποιηθεί, προκαλώντας διάφορες περιβαλλοντικές, κοινωνικές και αισθητικές επιβαρύνσεις στο περιβάλλον. Είναι πλέον σαφές ότι η αντιμετώπιση του προβλήματος έχει να κάνει σε μεγάλο βαθμό με την πρόληψη της ρύπανσης, δηλαδή την αποφυγή των στερεών αποβλήτων στην πηγή γέννησής τους. Άλλωστε, αυτή είναι η σύγχρονη αντίληψη διαχείρισης του περιβάλλοντος, όπως αποτυπώνεται και στη νομοθεσία της ΕΕ.

Οι χρησιμοποιημένες μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIB) θεωρούνται σημαντικός δευτερογενής πόρος για την υψηλή περιεκτικότητά τους σε πολύτιμα συστατικά, όπως το λίθιο και το κοβάλτιο. Επί του παρόντος, οι μελέτες επικεντρώνονται τόσο στην ανακύκλωση των ηλεκτροδίων καθόδου όσο και της ανόδου. Στην παρούσα εργασία, με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης της υψηλής ποσότητας λιθίου και κοβαλτίου που περιέχεται στο ηλεκτρόδιο καθόδου, εφαρμόστηκε η διαδικασία έκπλυσης με οξύ με απώτερο σκοπό την ανακύκλωση λιθίου από ηλεκτρόδια καθόδου χρησιμοποιημένων LIB. Πιο συγκεκριμένα, σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας ήταν μέσα από μια σειρά χημικών και ηλεκτροχημικών διαδικασιών να απομονωθεί μεταλλικό κοβάλτιο από απόβλητα μπαταριών. Υδροχλωρικό οξύ εισήχθη ως αντιδραστήριο έκπλυσης και υπεροξείδιο του υδρογόνου ως αναγωγικό μέσο. Ζητούμενο ήταν να βρεθούν η κατάλληλη διαδικασία και οι ακριβείς συνθήκες ηλεκτραπόθεσης κοβαλτίου από το διάλυμα που παρασκευάστηκε. Για να γίνει αυτό, διεξάχθηκαν πολλές αναγνωριστικές βολταμετρικές για έλεγχο συμπεριφοράς των διαλυμάτων, ύστερα βολταμετρικές για διαφορετικές τιμές pH σε διαφορετικές θερμοκρασίες, έτσι ώστε με αυτό τον τρόπο να επιλεγθούν οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης. Ύστερα, έγιναν ηλεκτροαποθέσεις για διαφορετικούς χρόνους και τρόπους επιβολής τάσης.

Το εναπομένον διάλυμα αναμένεται μετά την απομόνωση του κοβαλτίου να είναι πλέον πλούσιο σε ιόντα λιθίου, έτοιμο να ανακτηθούν με άλλες διαδικασίες.

Η εξάντληση των φυσικών πόρων και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι οι κύριοι λόγοι που οδήγησαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας. Σκοπός είναι να παρουσιαστεί μια μελέτη σχετικά με την ανακύκλωση των μπαταριών και των συσσωρευτών και επίσης να αναφερθούμε στους κινδύνους των υλικών που περιέχονται σε αυτές, παρουσιάζοντας τα αποτελέσματα και τις επιπτώσεις που μπορεί να προκύψουν στον άνθρωπο και το περιβάλλον αν δεν γίνεται ανακύκλωση.

ABSTRACT

In modern society, batteries are an essential energy source, used in a wide range of products and devices by a large number of consumers and professionals. The global market for batteries is increasing its turn over day by day and this trend is expected to continue, due to the development of new consumer electronics devices.

The environmental problems associated with Li – ion batteries are mainly due to the materials they contain. The main environmental impacts occur during the stages of production and waste management. The problem of solid waste management in modern societies with very high standard of living has been exploded causing various environmental, social and aesthetic burdens. It is now clear that addressing the problem has largely to do with the prevention of pollution, namely the avoidance of solid waste at the source of their birth. Besides, this is the modern management concept for the environment, as also illustrated in EU legislation.

Spent lithium-ion batteries (LIBs) are considered as an important secondary resource for its high contents of valuable components, such as lithium and cobalt. Currently, studies mainly focus on the recycling of cathode electrodes. In the present work, based on the results of the analysis of the high amount of lithium and cobalt contained in the cathode electrode, the acid leaching process was applied with the ultimate goal of recycling lithium from cathode electrodes of used LIBs.

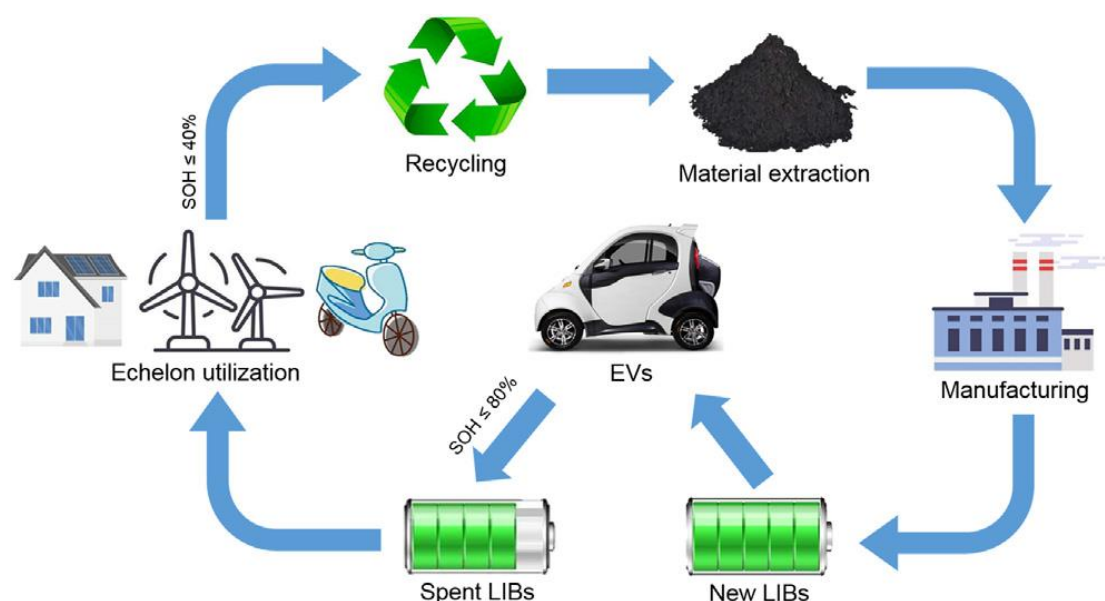
More specifically, the aim of this thesis was to isolate metallic cobalt from battery waste through a series of chemical and electrochemical processes. Hydrochloric acid was introduced as the leaching reagent and hydrogen peroxide as the reducing agent. The challenge was to find the appropriate procedure and the exact conditions for cobalt electrodeposition from this solution. In order to do this, several voltammetries were carried out to check the behavior of the solutions, and then voltammetries were done for different pH at different temperatures, so that we could decide on the optimum deposition conditions. After that electrodepositions were performed for different durations and modes of voltage application.

The depletion of natural resources and environmental impact are the main reasons that led to this study. Its purpose is to try to present crucial information on how to recycle batteries and the benefits of it, and also to mention the hazards of the materials contained in them, by showing the results and effects that can occur in humans and the environment from the improper recycling.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι μπαταρίες ιόντων - λιθίου (LIBs – Li ion batteries) χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές ηλεκτρονικές συσκευές και η ζήτησή τους σε ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα, καθώς και σε εφαρμογές που σχετίζονται με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αυξάνεται συνεχώς. Στις μέρες μας, η εξάντληση των πόρων σε ορυκτά καύσιμα και η ανάγκη μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων ωθεί τους ανθρώπους να αναπτύξουν βιώσιμη ενέργεια, συμπεριλαμβανομένων των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως: προηγμένες μπαταρίες, κυψέλες καυσίμου, ηλιακές κυψέλες ή αιολική ενέργεια. Οι μπαταρίες και ειδικά οι LIBs αποτελούν αναμφίβολα μια εναλλακτική λύση για τη μείωση της σημερινής εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα. Η παγκόσμια κατανάλωση μπαταριών είναι σημαντική και οι LIBs είναι ήδη παρούσες στην αγορά των τεχνολογιών, όπως τα κινητά τηλέφωνα και οι φορητοί υπολογιστές, αλλά και σε υβριδικά και ηλεκτρικά οχήματα. Ωστόσο, οι πράσινες ενέργειες συνεπάγονται την εξέταση του κύκλου ζωής ενός προϊόντος, απαιτώντας να δοθεί προσοχή στους διαθέσιμους τρόπους ανακύκλωσης για ασφαλή απόρριψη των αποβλήτων. Η ορθή ανακύκλωση των υλικών των μπαταριών είναι απαραίτητη για μια βιώσιμη βιομηχανία μπαταριών.



Εικόνα 1 Ανακύκλωση χρησιμοποιημένων μπαταριών ιόντων λιθίου (LIB) από ηλεκτρικά οχήματα

Η στροφή λοιπόν στην ηλεκτρική ενέργεια, σε τέτοια μεγάλη κλίμακα στο τομέα μεταφορών, δηλαδή σε ηλεκτρικά οχήματα (EV) είναι μια αποτελεσματική οδός για να μετριαστεί το φαινόμενο της αστικής ατμοσφαιρικής ρύπανση, οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και να επέλθει η απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα που προέρχονται από

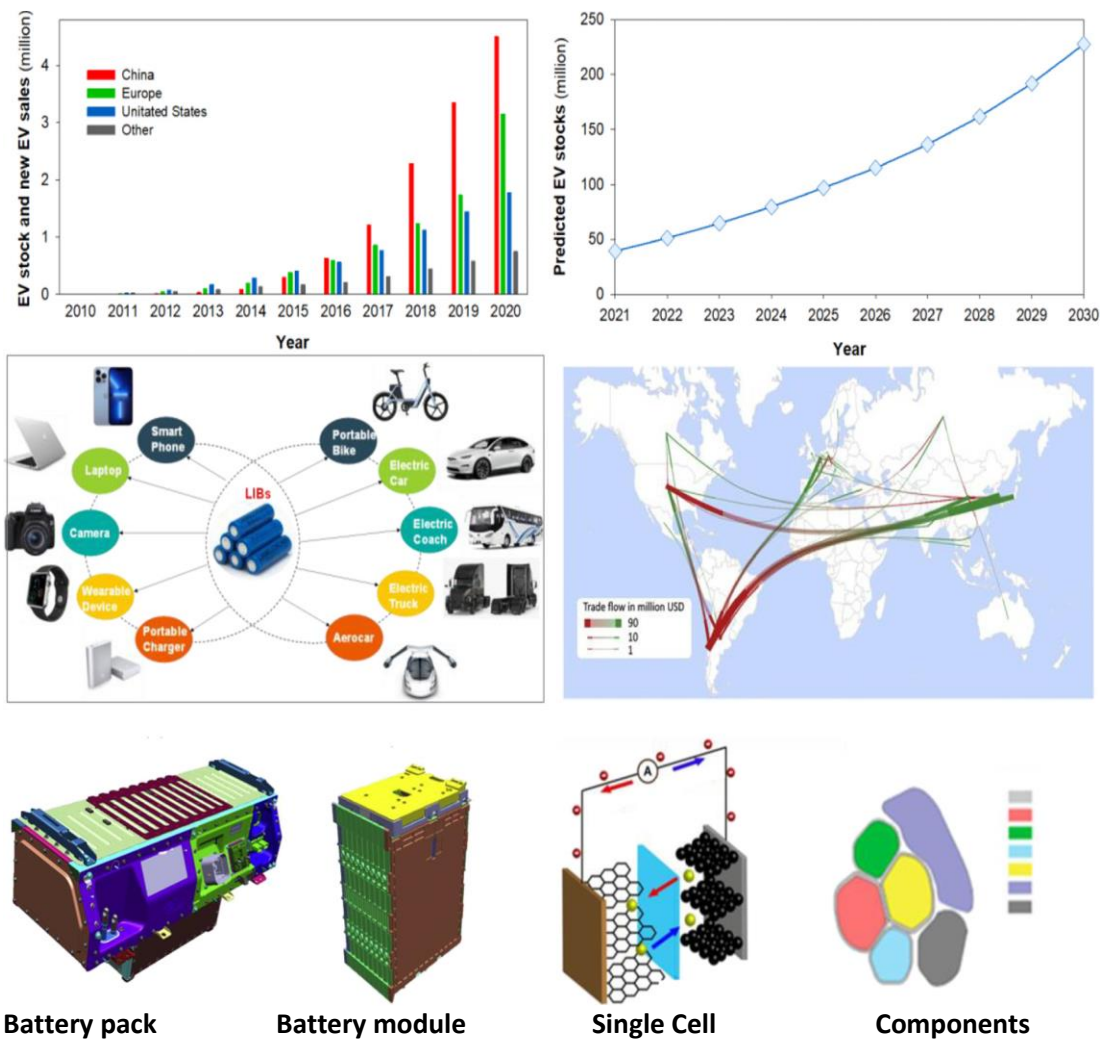
το πετρέλαιο. Κατά συνέπεια, τόσο οι ανεπτυγμένες όσο και οι αναπτυσσόμενες χώρες έχουν ανακοινώσει πολιτικές και κανονισμούς για την απαγόρευση των οχημάτων με κινητήρα εσωτερικής καύσης (MEK) και να γίνει μετάβαση στην ηλεκτροκίνηση αμιγώς μέσα στα επόμενα 10 έως 30 χρόνια. Με βάση τα στατιστικά στοιχεία, το παγκόσμιο απόθεμα ηλεκτρικών οχημάτων και τα υπόλοιπα όχι αμιγώς ηλεκτρικά οχήματα, συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτρικών οχημάτων με μπαταρία (BEVs) και τα υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα (PHEVs), ξεπέρασαν τα 11,6 εκατ. το 2020, παρά την πανδημία COVID-19, αύξηση σχεδόν 650 φορές σε σύγκριση με το 2010 (IEA, 2021). Ειδικότερα, η Κίνα, με περισσότερα από 4,5 εκατ. ηλεκτρικά αυτοκίνητα στους δρόμους το 2020, έχει το μεγαλύτερο σύνολο, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 45% του παγκόσμιου συνόλου, σε σύγκριση με το 31% για την Ευρωπαϊκή Ένωση και 17% για τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (εικόνα 2α) (IEA, 2021). Προβλέπεται ότι ο αριθμός των ηλεκτροκίνητων οχημάτων στους δρόμους θα φθάσει σχεδόν τα 250 εκατομμύρια στο πλαίσιο του προγράμματος EV30@30 μέχρι το 2030. ^{[1][2][3]}

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs), λόγω της υψηλής ενεργειακής τους απόδοσης, της υψηλής πυκνότητας ισχύος και της φιλικότητας προς το περιβάλλον, έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς στην επανάσταση των EV οχημάτων και σε άλλες ηλεκτρονικές συσκευές καθημερινής χρήσης. Οι εμπορικές LIB μπορούν να ταξινομηθούν σε πέντε κατηγορίες:

1. LiCoO_2 (LCO)
2. $\text{LiNi}_x\text{CoMnO}_2$ (NCM),
3. $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA),
4. LiMn_2O_4 (LMO) και
5. LiFePO_4 (LFP).

Η παγκόσμια ζήτηση στην αγορά για μπαταρίες LIB αναμένεται να έχει απότομη κορύφωση, φθάνοντας σε περίπου 100 δισεκατομμύρια δολάρια το 2025, με προβλεπόμενο όγκο περί τις 440 GWh. Αυτή η τεράστια ζήτηση θα επιβαρύνει σημαντικά την προσφορά πρώτων υλών, ιδίως του λιθίου, αλλά και για κοβάλτιο και νικέλιο που απαιτείται για την κατασκευή τους. Η εικόνα 2δ καταδεικνύει την αξιοσημείωτη ροή λιθίου από την Αμερική προς την Ασία, όπου πραγματοποιείται η πλειονότητα της κατασκευής μπαταριών. Η τιμή του Li_2CO_3 για μπαταρίες συνεχίζει να αυξάνεται εν μέσω περιορισμένης διαθεσιμότητας, φθάνοντας πάνω από 26.000 δολάρια ανά τόνο τον Σεπτέμβριο του 2021. Πρέπει να σημειωθεί ότι η διάρκεια ζωής των LIB κυμαίνεται από πέντε έως δέκα χρόνια, και ένας μεγάλος αριθμός LIB θα αποσυρθεί τα επόμενα χρόνια. Μια τυπική κυψέλη LIB αποτελείται από μια κάθοδο, μια άνοδο, ηλεκτρολύτη, διαχωριστή και εξωτερικό κέλυφος, εντός των οποίων τα

ηλεκτρόδια κυριαρχούν στη μάζα και το κόστος της κυψέλης. Ειδικότερα, διάφορες υψηλής αξίας και μεγάλης ενεργειακής πυκνότητας συστατικά, όπως το λίθιο (5-7%), το νικέλιο (5-7%), το κοβάλτιο (5-20%), οργανικά (15%) και πλαστικά (7%), περιέχονται στα χρησιμοποιημένα LIB, με τις συνθέσεις να διαφοροποιούνται ελαφρώς ανάλογα με τους κατασκευαστές. Ως εκ τούτου, η αποτελεσματική ανακύκλωση των αποσυρμένων LIB, γνωστών και ως "αστικών ορυχείων" (urban mines), έχει μεγάλη σημασία, λαμβάνοντας υπόψη τα δυνητικά περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη. Αναμένεται μέχρι το 2030, η παγκόσμια αγορά ανακύκλωσης LIB να φθάσει τα 23,72 δισεκατομμύρια δολάρια. Ενώ έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες τεχνολογίες για την επίτευξη χαμηλού κόστους και υψηλής αποδοτικότητας διαδικασιών ανακύκλωσης και την προώθηση της βιώσιμης αναβάθμισης της βιομηχανίας LIB, οι περισσότερες βέβαια από αυτές παραμένουν έρευνες σε «κλίμακα πάλκου» όπως αναφέρονται στα εργαστήρια λόγω της πολύπλοκης δομής των LIB.^{[4][5][6]}



Εικόνα 2 (α) Εξέλιξη των παγκόσμιων πωλήσεων αποθεμάτων EV από το 2010 έως το 2020. (β) Προβλεπόμενο παγκόσμιο απόθεμα EV σύμφωνα με το σενάριο EV30@30 από το 2021 έως το 2030. (γ) Καθημερινές εφαρμογές των LIBs. (δ) Παγκόσμιες συγκεντρωτικές

εμπορικές ροές λιθίου με βάση τα στοιχεία του UN Comtrade (για ροές μεγαλύτερες από 1 εκατ. δολάρια ΗΠΑ). Σημειώνεται ότι οι εισαγωγές σημειώνονται με πράσινο χρώμα και οι εξαγωγές με κόκκινο (τα πλάτη των ροών είναι ανάλογα με την αξία του εμπορίου). (ε) Σχηματική αναπαράσταση LIB pack, module, single cell και των συστατικών στοιχείων με βάση τη χρωματική σειρά από πάνω προς τα κάτω binder, Cu foil, graphite, metal oxide, Al foil, plastic, Fe foil).

Το περιβάλλον αποτελεί εδώ και χρόνια μείζον ζήτημα για την ΕΕ. Για το λόγο αυτό, το 2006, το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο εξέδωσαν μια οδηγία (2006/66/ΕΚ) με σκοπό την ελαχιστοποίηση των αρνητικών επιπτώσεων των μπαταριών στο περιβάλλον. Αυτό σημαίνει ότι όλοι οι τύποι χρησιμοποιημένων μπαταριών - συμπεριλαμβανομένων των μπαταριών ιόντων λιθίου - πρέπει να συλλέγονται και να ανακυκλώνονται, ώστε να επεκτείνεται η βιωσιμότητά τους. Ως τρόπο παρακολούθησης των προσπαθειών ανακύκλωσης των κρατών μελών της, η ΕΕ εισήγαγε την "αποδοτικότητα ανακύκλωσης", η οποία εκφράζει την αναλογία μεταξύ της μάζας των κλασμάτων εξόδου και της μάζας των κλασμάτων εισόδου. Με απλούστερους όρους, απαντά στο ερώτημα: ποιο ποσοστό ολόκληρης της μπαταρίας ανακυκλώθηκε πραγματικά. Για να αποδοθεί καλύτερα το πως υπολογίζεται η αποδοτικότητα της ανακύκλωσης μιας διεργασίας ανακύκλωσης αναφερόμαστε σε αυτό ως ο λόγος που προκύπτει από τη διαίρεση της μάζας των κλασμάτων εξόδου με τη μάζα των κλασμάτων εισόδου, εκφρασμένη ως ποσοστό. Τα κλάσματα εισόδου είναι τα συστατικά της μπαταρίας που εισέρχονται στη διαδικασία ανακύκλωσης. Σε αυτά περιλαμβάνονται τα υγρά, τα οξέα και η μάζα του εξωτερικού περιβλήματος της μπαταρίας. (Τα εξωτερικά περιβλήματα της μπαταρίας εξαιρούνται από τη διαδικασία ανακύκλωσης). Τα κλάσματα εξόδου είναι τα συστατικά που είναι κατάλληλα για ανακύκλωση μετά τη θραύση της μπαταρίας. Σε αυτά περιλαμβάνονται ο άνθρακας, το οξυγόνο και τα υλικά της μπαταρίας που περιέχονται στη σκωρία.

Για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, η τρέχουσα απαιτούμενη ελάχιστη απόδοση ανακύκλωσης είναι 50%, οπότε η μάζα των κλασμάτων εξόδου πρέπει να είναι τουλάχιστον η μισή της μάζας των κλασμάτων εισόδου. Με άλλα λόγια: η μισή μπαταρία πρέπει να ανακυκλωθεί. Η οδηγία ορίζει ότι οι διαδικασίες ανακύκλωσης πρέπει να επιτυγχάνουν τις ακόλουθες αποδοτικότητες ανακύκλωσης για παράδειγμα η ανακύκλωση του 65 % κατά μέσο βάρος των ηλεκτρικών σιγλών και συσσωρευτών μολύβδου-οξέος, συμπεριλαμβανομένης της ανακύκλωσης του περιεχομένου μολύβδου στον υψηλότερο βαθμό που είναι τεχνικά εφικτό, αποφεύγοντας παράλληλα το υπερβολικό κόστος, ανακύκλωση 75% κατά μέσο βάρος των ηλεκτρικών σιγλών και συσσωρευτών νικελίου-καδμίου, συμπεριλαμβανομένης

της ανακύκλωσης του περιεχομένου καδμίου στον υψηλότερο βαθμό που είναι τεχνικά εφικτό, αποφεύγοντας το υπερβολικό κόστος- και ανακύκλωση 50% κατά μέσο βάρος άλλων αποβλήτων ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών (οδηγία 2006/66/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου). Καθώς η οδηγία συντάχθηκε πριν από πολλά χρόνια, δεν υπάρχει ακόμη διακριτό ποσοστό για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, αλλά αναμένεται πολύ σύντομα η αναγκαία επικαιροποίηση. Προς το παρόν, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου εμπίπτουν στην κατηγορία των "άλλων μπαταριών", με απαιτούμενη απόδοση ανακύκλωσης 50%. Τέλος, οικονομικές, στρατηγικές, περιβαλλοντικές πτυχές και η ασφάλεια επιβάλλουν την ανακύκλωση των μπαταριών. Επί του παρόντος, οι περισσότερες ερευνητικές εργασίες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη εναλλακτικών υλικών καθόδου, κυρίως λόγω του κόστους, ζητημάτων ασφάλειας και λόγω της περιεκτικότητας σε μέταλλα μετάπτωσης, όπως νικέλιο ή μαγγάνιο, και για τη μερική ή ολική υποκατάσταση του κοβαλτίου.^{[7][8][9]}

Συνοψίζοντας λοιπόν, οι συνέπειες για τις επόμενες γενιές από τη διακοπή του κύκλου ζωής μιας μπαταρίας είναι σοβαρές. Αυτό συμβαίνει διότι τα χημικά που υπάρχουν μέσα σε αυτές, περνάνε στον υδροφόρο ορίζοντα και σαν αποτέλεσμα αυτού μπορούν να καταστούν πολύ επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία. Το σημείο μηδέν για τους συσσωρευτές όπου αρχίζει και η ρύπανση του περιβάλλοντος, είναι από τη στιγμή που κάποιος θα τους πετάξει σε σημεία μη ενδεδειγμένα, όπως χωράφια, παραλίες, στις άκρες των οδών. Για το λόγο αυτό, η ασφαλής συλλογή και σωστή επεξεργασία των χρησιμοποιημένων συσσωρευτών θα επιτρέψει μια μείωση των επικίνδυνων αποβλήτων προς το περιβάλλον από την απλή εγκατάλειψή τους σε διάφορα σημεία. Επιπρόσθετα δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι η ανακύκλωση των συσσωρευτών αποτελεί και εξοικονόμηση ενέργειας.

Σε αυτή την εργασία, θα γίνει μια επισκόπηση της κατάστασης των διεργασιών ανακύκλωσης LIB, εστιάζοντας ιδιαίτερα στην κλιμάκωση χρήσης αυτών, τις τεχνολογίες προεπεξεργασίας, τις μεθόδους έκπλυσης και διαχωρισμό πολύτιμων μετάλλων από αυτή τη διαδικασία. Θα συζητηθεί επίσης η βιωσιμότητα των σημερινών μεθόδων ανακύκλωσης των LIB, από την αξιολόγηση του κύκλου ζωής (LCA – life circle assessment) μέχρι και την οικονομική σκοπιμότητα. Τέλος, θα επισημανθούν οι υφιστάμενες προκλήσεις και δυνατότητες ανακύκλωσης των μπαταριών λιθίου - ιόντων LIB και μελλοντικές κατευθύνσεις που μπορούν να γεφυρώσουν το χάσμα, και από το εργαστήριο να εφαρμοστεί σε μεγαλύτερες κλίμακες, σε βιομηχανίες, μέσω αμοιβαίων προσπαθειών από την ακαδημαϊκή κοινότητα, τη βιομηχανία, και κυβέρνηση.

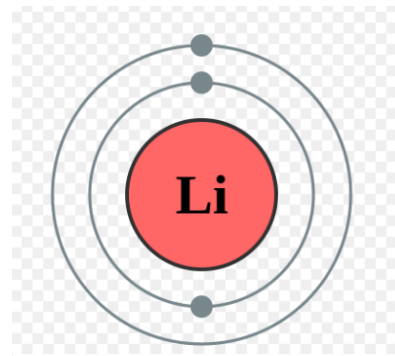
1.2 ΛΙΘΙΟ

Το λίθιο (από το αρχαίο ελληνικό λίθος (λίθος > 'πέτρα') είναι χημικό στοιχείο με το σύμβολο Li και ατομικό αριθμό 3. Είναι ένα μαλακό, αργυρόλευκο και ανήκει στην ομάδα των αλκαλίων (1^η κύρια ομάδα). Υπό κανονικές συνθήκες, είναι το λιγότερο πυκνό μέταλλο και το λιγότερο πυκνό στερεό στοιχείο. Όπως όλα τα στοιχεία που ανήκουν στα αλκάλια, το λίθιο είναι εξαιρετικά αντιδραστικό και εύφλεκτο και πρέπει να αποθηκεύεται σε κενό, αδρανή ατμόσφαιρα ή αδρανές υγρό, όπως καθαρισμένη κηροζίνη ή ορυκτέλαιο. Παρουσιάζει μεταλλική λάμψη. Διαβρώνεται γρήγορα στον αέρα σε ένα θαμπό ασημένιο γκρι και στη συνέχεια σε μαύρο αμαύρωμα. Δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση. Λόγω της διαλυτότητάς του ως ιόντος, υπάρχει στο νερό των ωκεανών και λαμβάνεται συνήθως από άλμες. Το μέταλλο λιθίου απομονώνεται ηλεκτρολυτικά από μείγμα χλωριούχου λιθίου και χλωριούχου καλίου. Ο πυρήνας του ατόμου του λιθίου αγγίζει τα όρια της αστάθειας, καθώς τα δύο σταθερά ισότοπα λιθίου που απαντώνται στη φύση έχουν από τις χαμηλότερες ενέργειες σύνδεσης ανά νουκλεόνιο από όλα τα σταθερά νουκλίδια. Λόγω της σχετικής πυρηνικής αστάθειάς του, το λίθιο είναι λιγότερο κοινό στο ηλιακό σύστημα από τα 25 πρώτα χημικά στοιχεία.^{[10][11][12]}

Τα ταυτοποιημένα παγκόσμια αποθέματα λιθίου βρίσκονται στη Νότια Αμερική, κατά μήκος της οροσειράς των Άνδεων. Η Χιλή είναι η πρώτη παραγωγός χώρα λιθίου παγκοσμίως. Δεύτερη είναι η Αργεντινή. Και οι δυο αυτές χώρες παίρνουν το λίθιο που παράγουν από αλυκές σε αλμυρές λίμνες. Στις ΗΠΑ το λίθιο επίσης λαμβάνεται από κάποιες αλυκές σε αλμυρές λίμνες στη Νεβάδα. Ωστόσο, το μισό των γνωστών παγκόσμιων αποθεμάτων βρίσκεται στη Βολιβία. Το 2009, η Βολιβία διαπραγματεύθηκε με Ιαπωνικές,



Εικόνα 4 Λίθιο που επιπλέει σε έλαιο



Εικόνα 3 Ηλεκτρονιακή δομή του στοιχείου του λιθίου Li(2,1)

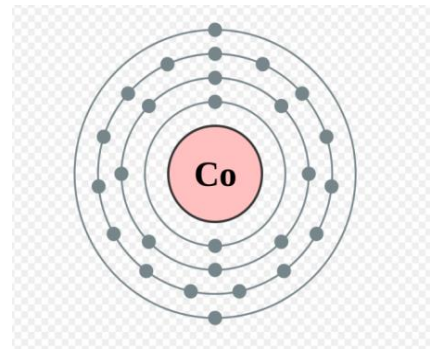
Γαλλικές και Κορεατικές επιχειρήσεις για την έναρξη εξόρυξης λιθίου. Σύμφωνα με την US Geological Survey, η έρημος Σαλάρ Ντε Ουγιούνι της Βολιβίας έχει αποθέματα 5,4 εκατομμυρίων τόνων λιθίου.

^{[13][14][15][16][17]}

1.3 ΚΟΒΑΛΤΙΟ

Το κοβάλτιο είναι χημικό στοιχείο με σύμβολο Co και ατομικό αριθμό 27. Βρίσκεται στο φλοιό της Γης με τη μορφή χημικών ενώσεων ή σε μικρά κοιτάσματα με μορφή κράματος φυσικού μετεωρικού σιδήρου. Είναι ένα σκληρό, στιλπνό, ασημένιο μέταλλο. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Οι μπλε χρωστικές ουσίες με βάση το κοβάλτιο (μπλε κοβάλτιο) χρησιμοποιούνται από την αρχαιότητα για κοσμήματα και χρώματα και για να προσδώσουν μια χαρακτηριστική μπλε απόχρωση στο γυαλί. Το κοβάλτιο είναι ένα ασθενώς αναγωγικό μέταλλο που προστατεύεται από την οξείδωση από ένα παθητικό φιλμ οξειδίου. Προσβάλλεται από αλογόνα και θείο. Η θέρμανση σε οξυγόνο παράγει Co_3O_4 το οποίο στους 900°C δίνει το μονοξείδιο CoO . Το μέταλλο αντιδρά με το φθόριο (F_2) στους 520 K για να δώσει CoF_3 , με χλώριο (Cl_2), βρώμιο (Br_2) και ιώδιο (I_2), παράγοντας αλογονίδια. Δεν αντιδρά με αέριο υδρογόνο (H_2) ή αέριο άζωτο (N_2) ακόμη και όταν θερμαίνεται, αλλά αντιδρά με βόριο, άνθρακα, φώσφορο, αρσενικό και θείο επίσης. Το κοβάλτιο ανευρίσκεται σε ορυκτά χαλκού και νικελίου και σε συνδυασμό με το θείο και το αρσενικό σε άλλα ορυκτά, όπως ο κοβαλτίτης (CoAsS) και ο ερυθρίτης ($\text{Co}_3\text{AsO}_4 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$).

Περισσότερο από το 50% της εξόρυξης του μετάλλου γίνεται στην Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό. Το μεγαλύτερο ποσοστό των εξορύξεων έχουν αναλάβει μεγάλες εταιρείες του κλάδου όπως οι Glencore και Eurasian Minerals Group, οι οποίες και προμηθεύουν τους κολοσσούς στον χώρο της τεχνολογίας. Ένα σημαντικό ποσοστό των εξορύξεων προέρχεται και από βιοτεχνίες – μικρής κλίμακας εξορύξεις, οι οποίες αποτελούν περίπου το 20% τις συνολικής παραγωγής κοβαλτίου. Ο συνδυασμός της ανοδικής τάσης στη ζήτηση του μετάλλου, λόγω της χρησιμότητάς του για την ανάπτυξη επαναφορτιζόμενων μπαταριών Li-ion, με την εξάρτηση της εξόρυξης από μια χώρα με ασταθές πολιτικό κλίμα, είναι πρόβλημα. Το ασταθές περιβάλλον μπορεί να οδηγήσει σε μείωση έως και διακοπή της προμήθειας του πολύτιμου μετάλλου, ενώ η εξάρτηση από μία μόνο χώρα μπορεί να οδηγήσει σε άνοδο των τιμών και κατά συνέπεια άνοδο στις τιμές των τελικών προϊόντων. Για τους λόγους αυτούς οι κολοσσοί στον χώρο της τεχνολογίας επενδύουν στην αναζήτηση



Εικόνα 5 Ηλεκτρονιακή δομή του στοιχείου του κοβαλτίου $\text{Co}(2,8,15,2)$



Εικόνα 6 Το κοβάλτιο σε μεταλλική μορφή

του μετάλλου σε διάφορες περιοχές του κόσμου, με σκοπό να διαφυλάξουν την ομαλή λειτουργία της παγκόσμιας οικονομίας.^[21]

Το κοβάλτιο χρησιμοποιείται κυρίως στις μπαταρίες ιόντων λιθίου και στην κατασκευή μαγνητικών, ανθεκτικών στη φθορά και υψηλής αντοχής κραμάτων. Οι ενώσεις του



Εικόνα 7 Cobalt blue

πυριτικού κοβαλτίου και του αργλικού κοβαλτίου (II) (CoAl_2O_4 , cobalt blue) δίνουν ένα χαρακτηριστικό βαθύ μπλε χρώμα σε γυαλί, κεραμικά, μελάνια, χρώματα και βερνίκια. Το κοβάλτιο εμφανίζεται στη φύση μόνο ως ένα σταθερό ισότοπο, το κοβάλτιο-59. Το οξείδιο του λιθίου-κοβαλτίου (LiCoO_2) χρησιμοποιείται ευρέως στις *καθόδους* μπαταριών ιόντων λιθίου. Το υλικό αποτελείται από στρώματα οξειδίου του κοβαλτίου με παρεμβαλλόμενο

λίθιο. Οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου (NiCd) και νικελίου-υδριδίου μετάλλου (NiMH) περιλαμβάνουν επίσης κοβάλτιο για να βελτιώσουν την οξείδωση του νικελίου στη μπαταρία. Αν και το 2018 το περισσότερο κοβάλτιο στις μπαταρίες χρησιμοποιήθηκε στις φορητές ηλεκτρικές συσκευές, μια πιο πρόσφατη εφαρμογή του κοβαλτίου είναι οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες για ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Ο κλάδος αυτός έχει πενταπλασιάσει τη ζήτηση κοβαλτίου, γεγονός που καθιστά επείγουσα την εξεύρεση νέων πρώτων υλών σε πιο σταθερές περιοχές του κόσμου. Η ζήτηση αναμένεται να αυξηθεί καθώς αυξάνεται η επικράτηση των ηλεκτρικών οχημάτων.

Δεδομένου ότι έχουν επανειλημμένα αναφερθεί φαινόμενα παιδικής και δουλεμπορικής εργασίας στην εξόρυξη κοβαλτίου, κυρίως στα βιοτεχνικά ορυχεία της ΛΔ Κονγκό, οι εταιρείες τεχνολογίας που αναζητούν μια ηθική αλυσίδα εφοδιασμού αντιμετώπισαν ελλείψεις αυτής της πρώτης ύλης και η τιμή του κοβαλτίου έφτασε πάνω από 30 δολάρια ΗΠΑ ανά λίβρα, έναντι 10 δολαρίων ΗΠΑ στα τέλη του 2015. Η Ευρωπαϊκή Ένωση διεξάγει έρευνα σχετικά με τη δυνατότητα εξάλειψης των απαιτήσεων κοβαλτίου στην παραγωγή μπαταριών ιόντων λιθίου. Από τον Αύγουστο του 2020 οι κατασκευαστές μπαταριών έχουν μειώσει σταδιακά την περιεκτικότητα της καθόδου σε κοβάλτιο και έχουν επίσης εισαγάγει την κάθοδο φωσφορικού σιδήρου - λιθίου χωρίς κοβάλτιο στις μπαταρίες ηλεκτρικών αυτοκινήτων όπως το Tesla Model 3 και τον Σεπτέμβριο του 2020, η Tesla περιέγραψε τα σχέδιά της να κατασκευάσει τα δικά της, χωρίς κοβάλτιο, στοιχεία μπαταριών.^{[18][19][20]}

1.4 ΝΙΚΕΛΙΟ

Το χημικό στοιχείο Νικέλιο (Ni) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 28. Έχει ηλεκτρονιακή δομή (2,8,16,2) και ανήκει στη κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του Περιοδικού πίνακα (1η κύρια σειρά). Το νικέλιο είναι αργυρόλευκο και κάτω από τους 385 βαθμούς ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Το νικέλιο είναι ένα από τα τέσσερα στοιχεία (τα άλλα είναι ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το γαδολίνιο) που είναι σιδηρομαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου περίπου. Είναι σκληρό όπως ο σίδηρος. Επίσης είναι ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στον αέρα, συμπαγές. Διαλύεται στο νιτρικό οξύ, ενώ στο υδροχλωρικό οξύ διαλύεται αργά και "εν βρασμό". Δεν αντιδρά με τα αλκάλια. Το νικέλιο απαντάται ως μεταλλικό μαζί με τον σίδηρο στους μετεωρίτες και ως ορυκτά νικελίου: ο νικελίνης, η παραλλαγή του μιλλερίτης NiS, το αρσενονικέλιο NiAs, το αντιμονονικέλιο NiSb, (Ni,Fe)AsS, NiSbS, (Ni,Co,Fe)As₂ κ.ά. Σημαντικές τοποθεσίες παραγωγής περιλαμβάνουν την περιοχή Sudbury, στον Καναδά (η οποία θεωρείται ότι είναι μετεωρικής προέλευσης), τη Νέα Καληδονία στον Ειρηνικό και το Norilsk, στη Ρωσία.^{[22][23]}

Εκτός της χρήσης του ως καταλύτη σε μικρές ποσότητες, σε μεγαλύτερες χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα με το χάλυβα για την αύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς του. Έτσι, από αυτό παρασκευάζονται πυροσωλήνες (πυροβόλα όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η χρήση του στις μπαταρίες ιόντων λιθίου και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση. Άλλες χρήσεις του είναι στη κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, στην Χημεία ως καταλύτης και, τέλος, στη παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου. Χρησιμοποιείται, επίσης, για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου (διαλύεται στο νικέλιο), ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο. Οι μόνιμοι μαγνήτες βασίζονται εν μέρει στο νικέλιο, είναι ενδιάμεσης ισχύος μεταξύ των μόνιμων μαγνητών με βάση τον σίδηρο και των μαγνητών σπάνιων γαιών.^[24]



Εικόνα 8 Μεταλλικό νικέλιο

1.5 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Η *ηλεκτροχημεία* είναι ο κλάδος της φυσικοχημείας που αφορά τη μελέτη χημικών αντιδράσεων που είτε καταναλώνουν, είτε παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Τέτοιου είδους χημικές αντιδράσεις καλούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Μια άλλη απόπειρα ετυμολογικής προσέγγισης της επιστημονικού πεδίου που περιγράφεται με τον όρο ηλεκτροχημεία, μπορούμε να πούμε πως στις ηλεκτροχημικές διεργασίες έχουμε είτε χημικές δράσεις που προκαλούνται από τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος είτε, αντίστροφα, ηλεκτρική ενέργεια παραγόμενη από αυθόρμητες χημικές δράσεις. Ο συνδετικός κρίκος μεταξύ χημείας (οξειδοαναγωγής) και ηλεκτρισμού είναι το ηλεκτρικό φορτίο (ιόντα, ηλεκτρόνια, οπές) που όπως θα δούμε παρακάτω μεταφέρεται ανάμεσα στα διάφορα μέρη ενός ηλεκτροχημικού συστήματος. *Οξείδωση* ενός στοιχείου είναι η *αποβολή* ηλεκτρονίων από αυτό. *Αναγωγή* ενός στοιχείου είναι η *πρόσληψη* ηλεκτρονίων από αυτό. Φυσικά οξείδωση και αναγωγή γίνονται πάντα *ταυτόχρονα* οπότε μπορούμε να πούμε ότι οξειδοαναγωγή είναι η μετακίνηση ηλεκτρονίων μεταξύ ατόμων.

Ηλεκτροχημικές διεργασίες πραγματοποιούνται σε μία πληθώρα βιομηχανικών και τεχνολογικών εφαρμογών. Η ηλεκτροχημική παραγωγή αλουμινίου από τα ορυκτά του, η παραγωγή χλωρίου και η παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση αποτελούν κλασικές βιομηχανικές μεθόδους παραγωγής. Η διάβρωση των μετάλλων και η προστασία τους είναι και αυτές ηλεκτροχημικές διεργασίες. Εφαρμογές της ηλεκτροχημείας αποτελούν η λειτουργία των συσσωρευτών, των κελιών καυσίμων (fuel cells) καθώς και η επιμετάλλωση. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται επίσης στην αναλυτική χημεία (ηλεκτροανάλυση) καθώς και στην οργανική σύνθεση και τη μελέτη οργανικών αντιδράσεων. Πολλές επίσης είναι οι εφαρμογές της ηλεκτροχημείας στην επιστήμη και τεχνική των υλικών (ηλεκτροαπόθεση κραμάτων, σύνθεση και μελέτη ημιαγωγών, αγώγιμων πολυμερών και νανοϋλικών). Ηλεκτροχημικές διεργασίες παρατηρούνται επίσης στη φύση. Η φωτοσύνθεση αποτελεί μία κατεξοχήν ηλεκτροχημική διεργασία. Η δημιουργία ηλεκτρικών παλμών στο νευρικό σύστημα βασίζεται επίσης στην κίνηση ιόντων μέσω των κυτταρικών μεμβρανών και τη μεταβολή του ηλεκτρικού τους δυναμικού.

Η κατανάλωση ή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργεια σχετίζεται πάντα με την δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή τη ροή ηλεκτρονίων, ή ροή φορτίου γενικότερα, προς μία ορισμένη κατεύθυνση.

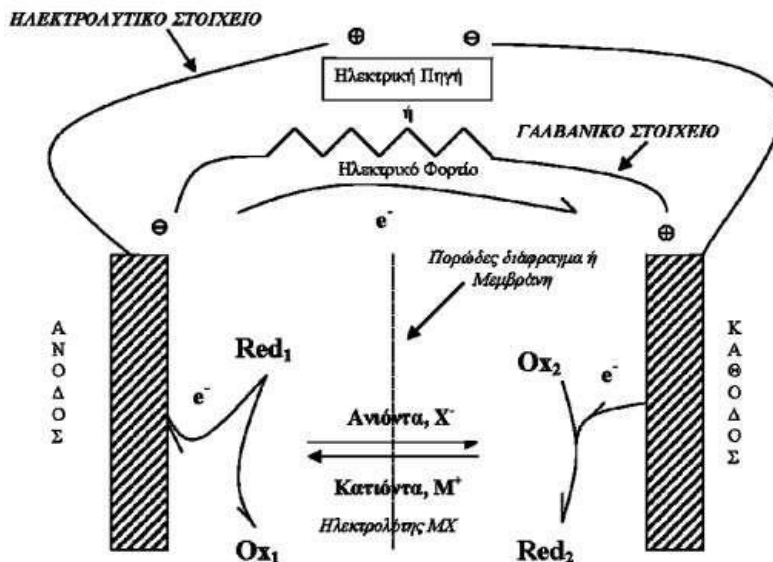
Ηλεκτροχημικά στοιχεία είναι οι συσκευές μέσα στις οποίες και διαμέσου των οποίων γίνονται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Διακρίνονται σε βολταϊκά και ηλεκτρολυτικά στοιχεία. *Βολταϊκά* ή γαλβανικά στοιχεία ή μπαταρίες: παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με μια αυθόρμητη αντίδραση οξειδοαναγωγής. Οι μπαταρίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα βολταϊκά στοιχεία. Από την άλλη, τα *ηλεκτρολυτικά* στοιχεία χρησιμοποιούν ηλεκτρική ενέργεια από εξωτερική πηγή συνεχούς ρεύματος για να πραγματοποιηθεί μια όχι αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση. Η διαδικασία ονομάζεται ηλεκτρόλυση.

Οι αντιδράσεις των ηλεκτροχημικών στοιχείων γίνονται σε ανοιχτά ή κλειστά δοχεία που περιέχουν μίγμα αντίδρασης αποτελούμενο από διάφορους ηλεκτρολύτες υπό τη μορφή τηγμάτων ή διαλυμάτων. Το ηλεκτρικό ρεύμα απάγεται ή φέρεται σε αυτά μέσω τεμαχίων μετάλλων ή αμετάλλων (μερικώς βυθισμένα μέσα στο μίγμα) τα οποία ονομάζονται ηλεκτρόδια. Το στοιχειώδες σύστημα μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας είναι η *ηλεκτροχημική κυψέλη* ή *ηλεκτροχημικό στοιχείο* (electrochemical cell). Στην εικόνα 9 παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση μιας απλής ηλεκτροχημικής κυψέλης όπου διακρίνονται τα βασικά συστατικά της πιο αναλυτικά:

- i. Δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος), αποτελούμενα από αγωγούς όπως μέταλλα, άνθρακα ή αγώγιμα πολυμερή ή ημιαγωγούς.
- ii. Δύο οξειδοαναγωγικά ζεύγη ουσιών (Ox_1/Red_1 και Ox_2/Red_2) όπου μια ουσία για κάθε ηλεκτρόδιο μεταπίπτει από την οξειδωμένη (Ox) στην ανηγμένη (Red) μορφή της, με ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή θετικά φορτισμένων οπών. Τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη (ηλεκτροενεργές ουσίες) είναι είτε διαλυτά στο ομογενές (bulk) ηλεκτρολυτικό μέσο είτε ακινητοποιημένα πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Το κάθε ηλεκτρόδιο μαζί με το οξειδοαναγωγικό του ζεύγος αποτελεί το ένα από τα δύο ημιστοιχεία της κυψέλης.
- iii. Ένα ηλεκτρολυτικό μέσο ή δύο, αλλά πάντα σε ηλεκτρολυτική - ιονική επαφή μεταξύ τους, όπου η μεταφορά φορτίου γίνεται με ιονική μεταφορά των ευκίνητων ιόντων του ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται/αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρολυτικό μέσο μπορεί να είναι είτε υγρό όπως διάλυμα οξέος, βάσης ή άλατος ή τήγμα άλατος ή σπανιότερα ιονικά αγώγιμο στερεό πολυμερές. Ο ηλεκτρολύτης δεν συμμετέχει στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις άμεσα, απλά άγει το ρεύμα μέσω ιονικής αγωγής.
- iv. Κάποιου είδους πορώδες διαχωριστικό ή ιονικά αγώγιμη μεμβράνη όπως πορώδες γυαλί ή πλαστικό, διάφραγμα ασβέστου, μεμβράνη πολυμερούς Nafion ή Gortex, που χρησιμοποιείται στις περισσότερες ηλεκτροχημικές εφαρμογές και παρεμποδίζει την

ανάμιξη των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων και των προϊόντων/αντιδρώντων γύρω από τα δύο ηλεκτρόδια.

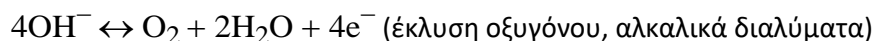
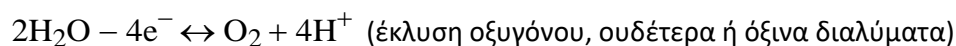
- v. Εξωτερικό κύκλωμα, απαρτιζόμενο από μεταλλικούς συλλέκτες ρεύματος, επαφές και σύρματα, όπως επίσης και πηγή συνεχούς ρεύματος ή ηλεκτρική συσκευή/συσσωρευτή.



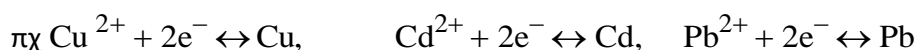
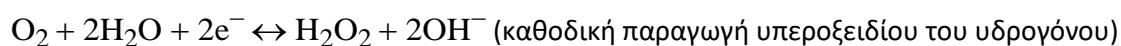
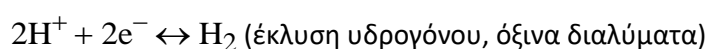
Εικόνα 9 Σχηματική απεικόνιση απλής ηλεκτροχημικής κυψέλης

Συνοψίζοντας, η ροή ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσω της κυψέλης εξασφαλίζεται με την κίνηση των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό μέσο, την ανταλλαγή ηλεκτρονίων (ή οπών) στην επιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και τη ροή ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 9, υπάρχουν δύο τρόποι λειτουργίας μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης: ως ηλεκτρολυτικό στοιχείο, όταν με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος επάγονται δράσεις στα ηλεκτρόδια, ή ως γαλβανικό στοιχείο, όταν αυθόρμητες χημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια έχουν σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος όπως αναφέραμε. Το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνουν χώρα οξειδώσεις χαρακτηρίζεται ως *άνοδος* ($\text{Red}_1 \leftrightarrow \text{Ox}_1 + n\text{e}^-$) και είναι ο θετικός πόλος ηλεκτρολυτικού στοιχείου αλλά ο αρνητικός γαλβανικού στοιχείου. Το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνουν χώρα αναγωγές χαρακτηρίζεται ως *κάθοδος* ($\text{Ox}_2 + n\text{e}^- \leftrightarrow \text{Red}_2$) και είναι ο αρνητικός πόλος ηλεκτρολυτικού στοιχείου αλλά ο θετικός γαλβανικού στοιχείου. Χαρακτηριστικές αντιδράσεις με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για ηλεκτροχημικές κυψέλες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι οι ακόλουθες:

- Στην άνοδο:



- Στην κάθοδο:



Σε μια ηλεκτροδιακή δράση υπάρχουν συνήθως τέσσερις παράμετροι που μπορούν να μεταβάλλονται:

- το δυναμικό ηλεκτροδίου (ή κυψέλης) E,
- το ρεύμα ή η επιφανειακή πυκνότητα ρεύματος, I ή $i = I/A$ όπου A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου,
- ο χρόνος, t, και
- η συγκέντρωση ηλεκτροενεργής ουσίας στο ομογενές διάλυμα, C_b .

Σε πολλές περιπτώσεις για τον χαρακτηρισμό της δράσης σχεδιάζονται πειράματα που η συγκέντρωση της ηλεκτροενεργής ουσίας μπορεί να θεωρηθεί αμετάβλητη κατά τη διάρκεια τους και άλλα που η συνολική συμπεριφορά του συστήματος να μη μεταβάλλεται με το χρόνο (πειράματα σταθερής κατάστασης). Στα πειράματα αυτά αναζητούνται σχέσεις που συνδέουν την πυκνότητα ρεύματος (ή το ρεύμα) με το δυναμικό δηλαδή συναρτήσεις της μορφής $i=f(E)$ (συνήθως για τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία) ή $E = g(i)$ (συνήθως για τα γαλβανικά στοιχεία). Το δυναμικό E_{cell} μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\text{cell}} = E_C - E_A + IR_{\text{cell}} \text{ (1)}$$

όπου E_C και E_A είναι τα δυναμικά των ημιστοιχείων / ηλεκτροδίων της καθόδου και ανόδου αντίστοιχα και η πτώση τάσης IR_{cell} εκφράζει τις ωμικές απώλειες λόγω της διέλευσης ρεύματος μέσα από τα συστατικά της κυψέλης, κυρίως μέσα από τον ηλεκτρολύτη και το διάφραγμα/μεμβράνη. Τα E_C και E_A δίνονται με τη σειρά τους από τις:

$$E_C = E_{C\,eq} - n_C \quad E_A = E_{A\,eq} + n_A \quad (2),(3)$$

όπου $E_{C\,eq}$ και $E_{A\,eq}$ είναι τα δυναμικά (θερμοδυναμικής) ισορροπίας των ηλεκτροδιακών δράσεων της καθόδου και της ανόδου και n_C , n_A το επιπλέον δυναμικό (υπέρταση) που πρέπει να καταβληθεί για να περάσει ρεύμα από την κυψέλη, δηλαδή για να υπερνικηθούν οι περιορισμοί που οφείλονται στην κινητική της μεταφοράς φορτίου (υπέρταση μεταφοράς φορτίου σε βραδείες, μη αντιστρεπτές δράσεις) ή στην μη επαρκή μεταφορά του ηλεκτροενεργού συστατικού προς το ηλεκτρόδιο (υπέρταση μεταφοράς μάζας). Τα δυναμικά ισορροπίας (δυναμικά Nernst) δίνονται για κάθε ηλεκτρόδιο από την εξίσωση:

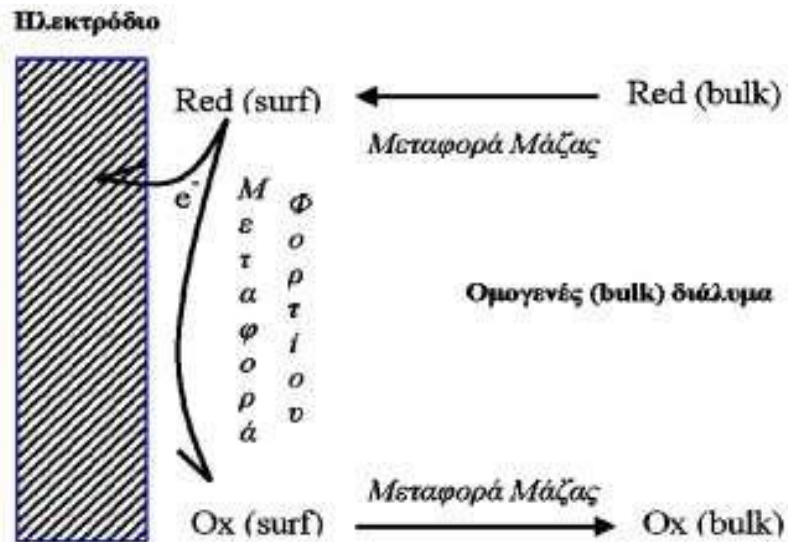
$$E_{C\,eq} = E_C^0 + \left(\frac{RT}{nF} + \ln \frac{C_{Ox1}}{C_{red1}} \right) \quad E_{A\,eq} = E_A^0 + \left(\frac{RT}{nF} + \ln \frac{C_{Ox2}}{C_{red2}} \right) \quad (4),(5)$$

όπου E_C^0 και E_A^0 είναι τα πρότυπα δυναμικά ισορροπίας καθόδου και ανόδου, όπως αυτά παρέχονται από θερμοδυναμικούς πίνακες δεδομένων, R η σταθερά των ιδανικών αερίων ($R = 8,314 \text{ J/K mol}$), T η απόλυτη θερμοκρασία, n ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων, η σταθερά του Faraday, η οποία εκφράζει το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο N_A ηλεκτρονίων και τέλος C οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των ηλεκτροενεργών συστατικών. Τέλος, οι υπερτάσεις στην κάθοδο και στην άνοδο εξαρτώνται προφανώς από την πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει την κυψέλη, δηλαδή ισχύει: $\eta_C = f(i)$, $\eta_A = g(i)$ (6).

Τα βασικά στάδια μιας ηλεκτροδιακής δράσης που λαμβάνει χώρα σε ένα ημιστοιχείο της κυψέλης είναι:

- Μεταφορά μάζας, του αντιδρώντος ηλεκτροενεργού συστατικού από το ομογενές διάλυμα ή τις επιφανειακές στιβάδες όπου αυτό βρίσκεται προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, όπως επίσης και των προϊόντων της δράσης μακριά από το ηλεκτρόδιο.
- Μεταφορά φορτίου, δηλαδή ετερογενής ανταλλαγή ηλεκτρονίων - ή οπών - μεταξύ του ηλεκτροενεργού συστατικού και του ηλεκτροδίου, πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.
- Επιφανειακές δράσεις, όπως προσρόφηση, φασικές μεταβολές (π.χ. απόθεση) κ.α.
- Ομογενείς χημικές δράσεις, δηλαδή αντιδράσεις των αρχικών αντιδρώντων ή προϊόντων της δράσης με συστατικά του διαλύματος.

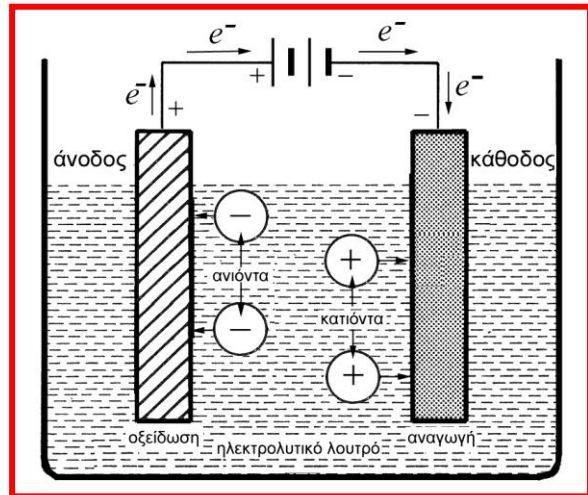
Από τα παραπάνω, τα δύο θεμελιώδη στάδια κάθε ηλεκτροδιακής δράσης είναι αυτά της μεταφοράς μάζας και της ετερογενούς μεταφοράς φορτίου. Στο εικόνα 10 δίνεται η σχηματική απεικόνιση αυτών των σταδίων για την περίπτωση μιας απλής ηλεκτροδιακής δράσης αναγωγής (του συστατικού Red σε Ox, όπου bulk και surf δηλώνουν το ομογενές διάλυμα και την ηλεκτροδιακή επιφάνεια αντίστοιχα). Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι κατά σύμβαση, τα ρεύματα οξείδωσης θεωρούνται θετικά, ενώ τα ρεύματα αναγωγής θεωρούνται αρνητικά. [25][26][27][28][29][30]



Εικόνα 10 Σχηματική αναπαράσταση των θεμελιωδών σταδίων μιας απλής ηλεκτροδιακής δράσης αναγωγής του συστατικού Red προς Ox.

1.6 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Έτσι λοιπόν πιο συγκεκριμένα, μια ηλεκτρολυτική κυψελίδα, δηλαδή το ηλεκτροχημικό στοιχείο της ηλεκτρόλυσης αποτελείται από ένα δοχείο, που περιέχει το ηλεκτρολυτικό λουτρό, δηλαδή ένα διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη. Σ' αυτό εμβαπτίζονται δύο ηλεκτρόδια, κατασκευασμένα συνήθως είτε από ένα αδρανές μέταλλο (π.χ. Pt) είτε από το μέταλλο, που προέρχεται από την αναγωγή των κατιόντων του ηλεκτρολύτη. Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται εξωτερικά μέσω μεταλλικού αγωγού με πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Κατά την επιβολή ηλεκτρικής τάσης, τα ιόντα του ηλεκτρολύτη έλκονται από τα αντιθέτως προς αυτά φορτισμένα ηλεκτρόδια.



Εικόνα 11 Ηλεκτρολυτικό κελί

Νόμοι της Ηλεκτρόλυσης (Faraday)

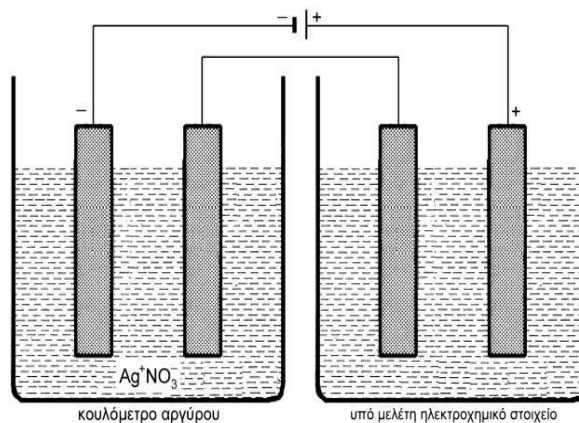
Στα πλαίσια της ποσοτικής περιγραφής της ηλεκτρόλυσης και του υπολογισμού των μαζών των ουσιών, που αποτίθενται στην άνοδο και στην κάθοδο, ο Michael Faraday το 1831-1832 διατύπωσε τους ακόλουθους δύο νόμους:

1. Οι μάζες (m) των ουσιών, που αποτίθενται στην άνοδο ή στην κάθοδο, είναι ανάλογες προς το ηλεκτρικό φορτίο (q), που διέρχεται από το ηλεκτρολυτικό λουτρό: $m = k \cdot q = k \cdot i \cdot t$, όπου k είναι σταθερά αναλογίας, i το διερχόμενο ηλεκτρικό ρεύμα και t η διάρκεια (χρόνος) της ηλεκτρόλυσης.
2. Οι μάζες (m) των ουσιών, που αποτίθενται στην άνοδο ή στην κάθοδο, όταν διέρχεται το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο (q) μέσα από διαφορετικά ηλεκτρολυτικά λουτρά, είναι χημικώς ισοδύναμες:

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot q = \frac{M}{n \cdot F} \cdot i \cdot t \quad (7)$$

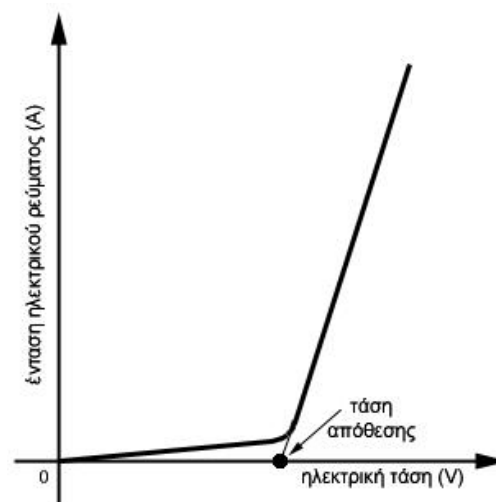
όπου M είναι το ατομικό βάρος του αποτιθέμενου στοιχείου, n ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων και F η σταθερά του Faraday.

Η έκφραση $\frac{M}{n \cdot F}$ ονομάζεται ηλεκτροχημικό ισοδύναμο και εκφράζει τη μάζα της ουσίας, που αποτίθεται από τη διέλευση ηλεκτρικού φορτίου ίσου με 1 C. Η μάζα μιας ουσίας, που αποτίθεται στην κάθοδο ή στην άνοδο μιας ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, προσδιορίζεται με ακριβή ζύγιση του αντίστοιχου ηλεκτροδίου πριν και μετά την απόθεση. Οι ηλεκτρολυτικές κυψελίδες, που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, ονομάζονται κουλόμετρα (από το Κουλόμπ). Συνήθως συνδέονται δύο κουλόμετρα σε σειρά, όπως στο εικόνα, στο ένα από τα οποία πραγματοποιείται μια γνωστή και στο άλλο η υπό μελέτη ηλεκτροχημική αντίδραση. Σύμφωνα με το 2ο νόμο του Faraday, σε ορισμένο χρόνο οφείλει να περάσει το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο και από τα δύο κουλόμετρα. Έτσι, είναι δυνατός ο υπολογισμός της χημικής ισοδύναμης μάζας της υπό μελέτη ουσίας.



Εικόνα 12 Κουλόμετρο

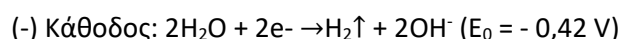
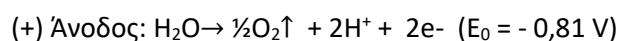
Τέλος, τάση απόθεσης είναι η ελάχιστη διαφορά δυναμικού, που πρέπει να επιβληθεί μεταξύ των ηλεκτροδίων μιας ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, ώστε να λάβει χώρα ορισμένη ηλεκτρόλυση. Η τάση απόθεσης (αναφερόμενη κάποτε και ως τάση διάσπασης, όταν η αντίστοιχη ημιαντίδραση αφορά στη διάσπαση ενός χημικού είδους, που περιέχεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, π.χ. H₂O) είναι απαραίτητη για την εξουδετέρωση της ΗΕΔ ορισμένων γαλβανικών στοιχείων, που αναπτύσσονται στα ηλεκτρόδια, αντιτιθέμενη στην τάση, που επιβάλλεται εξωτερικά για την πραγματοποίηση της ηλεκτρόλυσης (πόλωση των ηλεκτροδίων).



Εικόνα 13 Διάγραμμα έντασης ρεύματος συναρτήσει της διαφοράς δυναμικού με επισήμανση του σημείου τάσης απόθεσης

Τέλος, υπέρταση είναι η διαφορά ανάμεσα στην θεωρητική τιμή της τάσης απόθεσης (ίση με την ΗΕΔ του αναπτυσσόμενου στα ηλεκτρόδια γαλβανικού στοιχείου) και την πραγματική της τιμή, η οποία είναι πάντοτε μεγαλύτερη εξ αιτίας των υψηλών τιμών ενέργειας ενεργοποίησης των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στα δύο ηλεκτρόδια. Η συνολική υπέρταση είναι το άθροισμα των επιμέρους υπερτάσεων στο καθένα από τα δύο

ηλεκτρόδια. αυτή εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως: την πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος στα ηλεκτρόδια, τη φύση του υλικού κατασκευής των ηλεκτροδίων, τη φύση των αποτιθεμένων ουσιών, η οποία είναι εν γένει εντονότερη, όταν αυτά είναι αέρια. Επιπρόσθετα, είναι σημαντικό να γνωρίζει κανείς τη σειρά απόθεσης. Η γνώση της τάσης απόθεσης και της υπέρτασης είναι απαραίτητη για τον ακριβή καθορισμό των συνθηκών πραγματοποίησης ορισμένης ηλεκτρόλυσης. Κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτρόλυσης, εξάλλου, η οξειδωτική δράση της ανόδου και η αναγωγική δράση της καθόδου είναι δυνατό να επηρεάσει οποιαδήποτε χημικά είδη – ιόντα ή μόρια – τα οποία απαντώνται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και μπορούν να οξειδωθούν ή να αναχθούν. Έτσι για παράδειγμα, κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος, που περιέχει κατιόντα Zn^{2+} ($+2e^- \rightarrow Zn / E_0 = -0,76 V$) και Cu^{2+} ($+2e^- \rightarrow Cu / E_0 = +0,34 V$), αποτίθεται πρώτα ο Cu, αφού απαιτείται μικρότερο ποσό ενέργειας για την αναγωγή των ιόντων του, και ακολούθως – όταν εξαντληθούν τα ιόντα Cu^{2+} από το διάλυμα – αποτίθεται ο Zn. Αν το ηλεκτρόδιο της ανόδου δεν είναι κατασκευασμένο από ευγενές μέταλλο (όπως είναι ο Pt), αντί απόθεσης είναι δυνατό να λάβει χώρα οξείδωση – και διάλυση – του μετάλλου κατασκευής της. Η διαδικασία αυτή ενίοτε αναστέλλεται εξαιτίας του σχηματισμού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ενός λεπτού προστατευτικού στρώματος μιας ουσίας (συνήθως οξειδίου του μετάλλου). Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως παθητικοποίηση της ανόδου. Στην περίπτωση των υδατικών ηλεκτρολυτικών λουτρών, τα μόρια του νερού είναι δυνατό να οξειδωθούν ή να αναχθούν συνεπεία της δράσης της ανόδου ή της καθόδου αντίστοιχα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας:



Το συμπέρασμα είναι ότι κατά την ηλεκτρόλυση υδατικών διαλυμάτων, στην κάθοδο είναι δυνατό να αποτεθούν μόνο τα μέταλλα εκείνα, που έχουν δυναμικό αναγωγής μεγαλύτερο (λιγότερο αρνητικό) από το δυναμικό αναγωγής του νερού (-0,42 V). Κατά συνέπεια, δεν είναι δυνατή η παρασκευή με ηλεκτρόλυση από υδατικά διαλύματα των ιόντων τους των πολύ αναγωγικών μετάλλων και συγκεκριμένα του Al και όλων των ηλεκτροθετικότερων απ' αυτό μετάλλων (π.χ. K, Ba, Ca, Na, Mg & Al). Αντίθετα, είναι δυνατή η παρασκευή μετάλλων, όπως είναι ο Zn, το Ni, ο Cu, ο Ag, ο Au κ.ά. Στην άνοδο είναι δυνατό να αποτεθούν (ή να διασπασθούν) μόνο τα χημικά είδη εκείνα, τα οποία έχουν δυναμικό αναγωγής μικρότερο

(λιγότερο θετικό) από το δυναμικό αναγωγής του O_2 σε H_2O (+0,81 V), που οξειδώνονται, δηλαδή, ευκολότερα από το H_2O .^[30]

1.7 ΤΥΠΟΙ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Με τον όρο μπαταρία εννοούμε μια ηλεκτροχημική συσκευή, η οποία είναι ικανή να μετατρέψει τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια. Η ανάπτυξη των μπαταριών άρχισε με την κατασκευή της Βολταϊκής στήλης από τον Αλεσάντρο Βόλτα. Εικάζεται όμως ότι κάποια αντικείμενα, που χρονολογούνται γύρω στο έτος 600 και είναι γνωστά ως μπαταρίες της Βαγδάτης, είχαν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μικρής ποσότητας ηλεκτρισμού από παλαιότερα ακόμα.

Ο βασικός σκελετός μιας μπαταρίας αποτελείται από μια άνοδο, μια κάθοδο, έναν ηλεκτρολύτη, τους διαχωριστές και την εξωτερική θήκη. Η κυριότερη διαφορά μεταξύ των διαφορετικών συστημάτων συσσωρευτών είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια και ηλεκτρολύτες, τα οποία καθορίζουν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των συστημάτων. Οι διαχωριστές είναι κατασκευασμένοι από πολυμερή υλικά, χαρτί ή χαρτόνι. Η εξωτερική θήκη αποτελείται από χάλυβα, πολυμερή υλικά ή χαρτόνι. Τα ηλεκτρόδια και οι ηλεκτρολύτες διαφέρουν ως συνάρτηση των διαφορετικών εφαρμογών των μπαταριών. Οι τυπικές μπαταρίες οικιακού τύπου χρησιμοποιούνται σε καταναλωτικά αντικείμενα, όπως τηλέφωνα, φακοί, ραδιόφωνα και ρολόγια. Τα δυνητικά επικίνδυνα εξαρτήματα των μπαταριών περιλαμβάνουν υδράργυρο, μόλυβδο, χαλκό, κάδμιο, μαγγάνιο, ψευδάργυρο, νικέλιο και λίθιο. Η Διεθνής Ηλεκτροτεχνική Επιτροπή (IEC) αναπτύσσει πρότυπα που περιέχουν συγκεκριμένες απαιτήσεις σήμανσης για τις μπαταρίες. Με εξαίρεση τις μικρές μπαταρίες, σε κάθε μπαταρία θα πρέπει να αναγράφονται οι εξής σημάνσεις: α) η ονομασία IEC, β) η λήξη μιας προτεινόμενης περιόδου χρήσης ή ο χρόνος και ο μήνας ή η εβδομάδα παραγωγής, τα οποία μπορεί να αναγράφονται κωδικοποιημένα, γ) η πολικότητα του θετικού πόλου, δ) το μέγεθος της τάσης, ε) το όνομα ή το εμπορικό σήμα του κατασκευαστή ή του προμηθευτή, και στ) προειδοποιητική συμβουλή.^{[30][31][32]}

Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες μπαταριών, οι πρωτογενείς μπαταρίες ή αλλιώς μπαταρίες μιας χρήσεως και οι δευτερογενείς ή επαναφορτιζόμενες. Ωστόσο, οι δευτερογενείς διαχωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες, σε αυτές του ξηρού και του υγρού στοιχείου.

1.7.1 Πρωτογενείς μπαταρίες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα και χλωριούχου ψευδαργύρου, οι αλκαλικές μπαταρίες, οι μπαταρίες κουμπιά, και οι μπαταρίες ψευδαργύρου-αέρα. Οι μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα και χλωριούχου ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται σε συσκευές χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας, όπως τα ρολόγια και τα ραδιόφωνα. Οι αλκαλικές μπαταρίες χρησιμοποιούνται σε συσκευές όπως παιχνίδια, φακοί. Οι μπαταρίες αυτές έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από αυτές του ψευδαργύρου και είναι λιγότερο επιρρεπείς σε διαρροή. Οι μπαταρίες κουμπιά μπορεί να περιέχουν υδράργυρο, άργυρο, λίθιο ή άλλα βαρέα μέταλλα. Οι μπαταρίες κουμπιά που περιέχουν οξείδιο του υδραργύρου χρησιμοποιούνται για βηματοδότες, για ακουστικά βοηθήματα και φωτογραφικό εξοπλισμό. Οι μπαταρίες κουμπιά οξειδίου του αργύρου χρησιμοποιούνται για ρολόγια και αριθμομηχανές. Επίσης οι μπαταρίες κουμπιά λιθίου χρησιμοποιούνται κυρίως για ρολόγια και φωτογραφικό εξοπλισμό.

1.7.2 Δευτερογενείς μπαταρίες ξηρού στοιχείου

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, οι οποίες έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, ωστόσο κάποια στιγμή θα πρέπει να απορριφθούν. Τέτοιες είναι οι μπαταρίες νικελίου - καδμίου (NiCd), οι μπαταρίες νικελίου - υδριδίου μετάλλου (NiMH) και οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li - ion). Οι δευτερογενείς μπαταρίες είναι διαφορετικές από τις πρωτογενείς, διότι η διαδικασία μπορεί να αντιστραφεί και η μπαταρία μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Στις δευτερογενείς μπαταρίες τα ηλεκτρόδια μπορούν να αναγεννηθούν μετά την εξάντληση. Μια εξωτερική πηγή δυναμικού χρησιμοποιείται για να αντιστρέψει την κατεύθυνση της ροής του ρεύματος, διαμέσου του κελιού. Για να επαναφορτιστεί μια δευτερογενής μπαταρία, θα πρέπει η τάση της εξωτερικής πηγής να είναι μεγαλύτερη από αυτή της μπαταρίας στην αρχική κατάστασή της και αντίθετα στην πολικότητα. Οι μπαταρίες NiCd χρησιμοποιούνται για ιατρικό εξοπλισμό, για ασύρματα ηλεκτρικά εργαλεία, για συστήματα συναγερμού, καθώς και για φωτισμό κινδύνου. Επίσης, η Ευρωπαϊκή Ένωση απαγόρευσε τις μπαταρίες NiCd για κάθε άλλη εφαρμογή, καθώς το κάδμιο είναι επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Οι μπαταρίες NiMH χρησιμοποιούνται σε συσκευές όπως οι ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές, συσκευές GPS. Οι μπαταρίες Li - ion έχουν μεγαλύτερη χωρητικότητα αποθήκευσης ενέργειας από τις μπαταρίες NiCd και NiMH και χρησιμοποιούνται σε κινητά τηλέφωνα, κάμερες, και φορητούς υπολογιστές ακόμα και σε ηλεκτροκίνητα οχήματα (EVs).

1.7.3 Δευτερογενείς μπαταρίες υγρού στοιχείου

Ο πιο συνηθισμένος τύπος μπαταρίας υγρού στοιχείου είναι αυτή του μολύβδου-οξέος, που χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία οχημάτων, συμπεριλαμβανομένων και των αυτοκινήτων. Επίσης, η μπαταρία αυτή χρησιμοποιείται για συστήματα εφεδρικής ισχύος και για εξοπλισμό έκτακτης ανάγκης. Η μπαταρία μολύβδου-οξέος περιλαμβάνει γενικά τόσο θεϊκό οξύ, όσο και μεγάλη ποσότητα μολύβδου, η οποία δεν είναι μόνο διαβρωτική αλλά θεωρείται και φορέας σωματιδίων μολύβδου στο περιβάλλον. Τα πλεονεκτήματα του συγκεκριμένου τύπου είναι το χαμηλό κόστος παραγωγής και κατασκευής, η υψηλή λειτουργική ασφάλεια και η σχετικά καθιερωμένη τεχνολογία ανακύκλωσης σε σύγκριση με άλλα συστήματα μπαταριών. ^{[33][34][35]}

1.8 ΜΠΑΤΑΡΙΑ ΛΙΘΙΟΥ ΙΟΝΤΩΝ

1.8.1 Ιστορία της μπαταρίας ιόντων λιθίου

Η έρευνα για τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου χρονολογείται από τη δεκαετία του 1960 και ένα από τα πρώτα παραδείγματα είναι μια μπαταρία CuF_2/Li που αναπτύχθηκε από τη NASA το 1965. Η ανακάλυψη της πρώτης μορφής της σύγχρονης μπαταρίας ιόντων λιθίου έγινε από τον Βρετανό χημικό M. Stanley Whittingham το 1974, ο οποίος χρησιμοποίησε για πρώτη φορά δισουλφίδιο τιτανίου (TiS_2) ως υλικό καθόδου, το οποίο είχε μια στρωματοποιημένη δομή που ήταν ικανή να δεχθεί ιόντα λιθίου χωρίς σημαντικές αλλαγές στην κρυσταλλική του δομή.

Η Exxon προσπάθησε να εμπορευματοποιήσει αυτή τη μπαταρία στα τέλη της δεκαετίας του 1970, αλλά βρήκε τη σύνθεση ακριβή και πολύπλοκη, καθώς το TiS_2 είναι ευαίσθητο στην υγρασία και απελευθερώνει τοξικό αέριο υδρόθειο H_2S μόλις έρθει σε επαφή με το νερό. Πιο απαγορευτικό επίσης, ήταν ότι οι μπαταρίες ήταν επιρρεπείς στην αυθόρμητη ανάφλεξη λόγω της παρουσίας μεταλλικού λιθίου στα στοιχεία. Γι' αυτό, αλλά και για άλλους λόγους, η Exxon διέκοψε την ανάπτυξη της μπαταρίας διθειούχου λιθίου-τιτανίου του Whittingham.

Το 1980 δουλεύοντας σε ξεχωριστές ομάδες οι Ned A. Godshall και άλλοι, λίγο αργότερα, οι Koichi Mizushima και John B. Goodenough, αφού δοκίμασαν μια σειρά από εναλλακτικά υλικά, αντικατέστησαν το δισουλφίδιο του τιτανίου με οξείδιο του κοβαλτίου του λιθίου (LiCoO_2 , ή LCO), το οποίο είχε μια παρόμοια στρωματοποιημένη δομή αλλά προσέφερε υψηλότερη τάση και είναι πολύ πιο σταθερό στον αέρα. Αυτό το υλικό θα χρησιμοποιηθεί αργότερα στην πρώτη εμπορική μπαταρία ιόντων λιθίου, αν και δεν έλυσε, από μόνο του,

το επίμονο ζήτημα της αναφλεξιμότητας. Την ίδια χρονιά, ο Rachid Yazami κατέδειξε την αντιστρεπτή ηλεκτροχημική παρεμβολή λιθίου στον γραφίτη και εφηύρε το ηλεκτρόδιο (άνοδο) γραφίτη λιθίου.

Αυτές οι πρώτες προσπάθειες για την ανάπτυξη επαναφορτιζόμενων μπαταριών ιόντων λιθίου χρησιμοποίησαν μεταλλικές ανόδους λιθίου, οι οποίες τελικά εγκαταλείφθηκαν λόγω ανησυχιών για την ασφάλεια, καθώς το μεταλλικό λίθιο είναι ασταθές και επιρρεπές στο σχηματισμό δενδριτών, οι οποίοι μπορούν να προκαλέσουν βραχυκύκλωμα. Η τελική λύση ήταν να χρησιμοποιηθεί μια άνοδος παρεμβολής, παρόμοια με εκείνη που χρησιμοποιείται για την κάθοδο, η οποία αποτρέπει τον σχηματισμό μεταλλικού λιθίου κατά τη φόρτιση της μπαταρίας. Το 1987, ο Akira Yoshino δημιούργησε αυτό που θα γινόταν η πρώτη εμπορική μπαταρία ιόντων λιθίου, χρησιμοποιώντας μια άνοδο από "μαλακό άνθρακα" (ένα υλικό που μοιάζει με κάρβουνο) μαζί με την κάθοδο LCO του Goodenough που αναφέρθηκε προηγουμένως και έναν ηλεκτρολύτη με βάση ανθρακικό εστέρα. Το 1991, χρησιμοποιώντας το σχέδιο του Yoshino, η Sony άρχισε να παράγει και να πωλεί τις πρώτες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου στον κόσμο. Το επόμενο έτος, μια κοινοπραξία μεταξύ της Toshiba και της Asahi Kasei Co. κυκλοφόρησε την μπαταρία ιόντων λιθίου.

Σημαντικές βελτιώσεις στην ενεργειακή πυκνότητα επιτεύχθηκαν τη δεκαετία του 1990 με την αντικατάσταση της ανόδου από μαλακό άνθρακα αρχικά με σκληρό άνθρακα και αργότερα με γραφίτη, μια ιδέα που είχε αρχικά προταθεί από τον Jürgen Otto Besenhard το 1974, αλλά θεωρήθηκε ανέφικτη λόγω άλυτων ασυμβατοτήτων με τους ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνταν τότε. Το 2012 ο John B. Goodenough, ο Rachid Yazami και ο Akira Yoshino έλαβαν το μετάλλιο «Medal for Environmental and Safety Technologies» από το Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) για την ανάπτυξη της μπαταρίας ιόντων λιθίου. Στους Goodenough, Whittingham και Yoshino απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ Χημείας 2019 για την ανάπτυξη των μπαταριών ιόντων λιθίου επίσης.

1.8.2 Μπαταρίες λιθίου - ιόντων

Η μπαταρία ιόντων λιθίου ή λιθίου ιόντων είναι ένας τύπος επαναφορτιζόμενης μπαταρίας που χρησιμοποιεί την αντιστρεπτή μείωση των ιόντων λιθίου για την αποθήκευση ενέργειας. Η άνοδος (αρνητικό ηλεκτρόδιο) μιας συμβατικής κυψέλης ιόντων λιθίου είναι συνήθως γραφίτης από άνθρακα. Η κάθοδος (θετικό ηλεκτρόδιο) είναι συνήθως ένα μεταλλικό οξειδίο. Ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως ένα άλας λιθίου σε έναν οργανικό διαλύτη.

Η συντριπτική πλειονότητα των εμπορικών μπαταριών ιόντων λιθίου χρησιμοποιείται στα ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης και στα ηλεκτρικά οχήματα. Πιο συγκεκριμένα: φορητές συσκευές και σε αυτές περιλαμβάνονται κινητά τηλέφωνα και smartphones, φορητοί υπολογιστές και ταμπλέτες, ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές και βιντεοκάμερες, ηλεκτρονικά τσιγάρα, φορητές κονσόλες παιχνιδιών και φακοί. Επίσης οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούνται σε εργαλεία όπως τρυπάνια, πριόνια και σε άλλα εργαλεία κήπου. Οι μπαταρίες χρησιμοποιούνται και σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα, υβριδικά οχήματα, ηλεκτρικές μοτοσυκλέτες και σκούτερ, ηλεκτρικά ποδήλατα, προηγμένα ηλεκτρικά αναπηρικά αμαξίδια. Τέλος χρησιμοποιούνται σε κάποια μοντέλα αεροσκαφών. Πιο εξειδικευμένες χρήσεις περιλαμβάνουν εφεδρική ενέργεια σε τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου συζητούνται επίσης συχνά ως πιθανή επιλογή για την αποθήκευση ενέργειας σε επίπεδο εθνικού δικτύου, αν και δεν είναι ακόμη ανταγωνιστικές ως προς το κόστος.

Σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες επαναφορτιζόμενων μπαταριών, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν:

1. υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, δηλαδή με τον όρο αυτό αναφέρεται η ποσότητα ενέργειας που αποθηκεύεται σε ένα δεδομένο σύστημα ή περιοχή του χώρου ανά μονάδα όγκου,
2. χαμηλή αυτοεκφόρτιση, πρόκειται για ένα φαινόμενο στις μπαταρίες κατά το οποίο οι εσωτερικές χημικές αντιδράσεις μειώνουν το αποθηκευμένο φορτίο της μπαταρίας χωρίς καμία σύνδεση μεταξύ των ηλεκτροδίων ή οποιουδήποτε εξωτερικού κυκλώματος και
3. δεν παρουσιάζουν το «φαινόμενο μνήμης», επίσης γνωστό ως φαινόμενο μπαταρίας, φαινόμενο τεμπέλικης μπαταρίας ή μνήμη μπαταρίας. Είναι ένα φαινόμενο που παρατηρείται κυρίως στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-καδμίου και τις κάνει να διατηρούν λιγότερη φόρτιση. Πρόκειται για την κατάσταση κατά την οποία οι μπαταρίες χάνουν σταδιακά τη μέγιστη ενεργειακή τους χωρητικότητα εάν επαναφορτίζονται επανειλημμένα μετά από μερική μόνο εκφόρτιση. Η μπαταρία φαίνεται να "θυμάται" τη μικρότερη χωρητικότητα.

Η χημεία, οι επιδόσεις, το κόστος και τα χαρακτηριστικά ασφαλείας διαφέρουν μεταξύ των τύπων μπαταριών ιόντων λιθίου. Οι περισσότερες εμπορικές κυψέλες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούν ενώσεις παρεμβολής ως ενεργά υλικά. Η άνοδος είναι συνήθως γραφίτης, αν και χρησιμοποιείται επίσης όλο και περισσότερο πυρίτιο-άνθρακας. Οι φορητές

ηλεκτρονικές συσκευές χρησιμοποιούν ως επί το πλείστον μπαταρίες πολυμερούς λιθίου (με μια γέλη πολυμερούς ως ηλεκτρολύτη), οξειδίο του κοβαλτίου λιθίου (LiCoO_2) και μια άνοδο γραφίτη, τα οποία μαζί προσφέρουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Φωσφορικός-σίδηρος – λίθιο (LiFePO_4), οξειδίο του λιθίου μαγγανίου (LiMn_2O_4 spinel, ή Li_2MnO_3 , LMR-NMC), και οξειδίο του λιθίου νικελίου-μαγγανίου-κοβαλτίου (LiNiMnCoO_2 ή NMC) μπορούν να προσφέρουν μεγάλη διάρκεια ζωής. Το NMC και τα παράγωγά του χρησιμοποιούνται ευρέως με σκοπό τη στροφή των μεταφορών στον ηλεκτρισμό, μια από τις κύριες τεχνολογίες (σε συνδυασμό με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας) για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου από τα οχήματα. ^{[36][37][38][39][40]}

1.8.3 Σχεδιασμός - Μορφές μπαταριών

Το αρνητικό ηλεκτρόδιο ενός συμβατικού στοιχείου ιόντων λιθίου είναι γραφίτης από άνθρακα. Το θετικό ηλεκτρόδιο είναι συνήθως ένα οξειδίο μετάλλου. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα άλας λιθίου σε έναν οργανικό διαλύτη. Η άνοδος (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και η κάθοδος (θετικό ηλεκτρόδιο) εμποδίζονται από το βραχυκύκλωμα με έναν διαχωριστή.

Η πιο συνηθισμένη άνοδος που χρησιμοποιείται στο εμπόριο είναι ο γραφίτης, ο οποίος στην πλήρως δεσμευμένη από λίθιο κατάσταση LiC_6 , αντιστοιχεί σε μέγιστη χωρητικότητα 1339 C/g (372 mAh/g). Η κάθοδος είναι γενικά ένα από τρία υλικά: ένα πολυστρωματικό οξειδίο (όπως το οξειδίο κοβαλτίου λιθίου), ένα πολυανιόν (όπως το φωσφορικό σίδηρο λιθίου) ή ένα σπινέλιο (όπως το οξειδίο μαγγανίου λιθίου). Πιο πειραματικά υλικά περιλαμβάνουν ηλεκτρόδια που περιέχουν γραφένιο, αν και αυτά παραμένουν μακριά από την εμπορική τους βιωσιμότητα λόγω του υψηλού τους κόστους.

Το λίθιο αντιδρά έντονα με το νερό σχηματίζοντας υδροξείδιο του λιθίου (LiOH) και αέριο υδρογόνο. Έτσι, χρησιμοποιείται συνήθως ένας μη υδατικός ηλεκτρολύτης και ένα σφραγισμένο δοχείο αποκλείει αυστηρά την υγρασία από τη συστοιχία μπαταριών. Ο μη υδατικός ηλεκτρολύτης είναι συνήθως ένα μείγμα οργανικών ανθρακικών αλάτων όπως το ανθρακικό αιθυλένιο και το ανθρακικό προπυλένιο που περιέχουν σύμπλοκα ιόντων λιθίου.

Το άλας του ηλεκτρολύτη είναι σχεδόν πάντα 6-φθοροφωσφορικό λίθιο (LiPF_6), το οποίο συνδυάζει καλή ιοντική αγωγιμότητα με χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα. Το άλας αυτό είναι απαραίτητο για την παθητικοποίηση του αλουμινίου που παίζει το ρόλο του συλλέκτη ρεύματος και χρησιμοποιείται για την κάθοδο. Τέλος τιτάνιο συγκολλάται με υπερήχους στον συλλέκτη ρεύματος αλουμινίου.

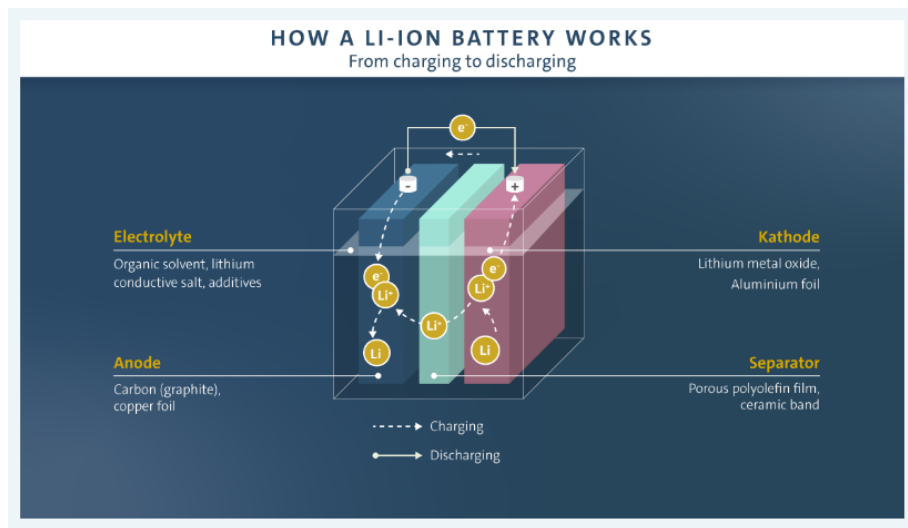
Άλλα άλατα όπως το υπερχλωρικό λίθιο (LiClO_4), τετραφθοροβορικό λίθιο (LiBF_4), και η ένωση $\text{LiC}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$) χρησιμοποιούνται συχνά στην έρευνα, αλλά δεν συνηθίζονται σε μεγαλύτερη κλίμακα, επειδή δεν είναι συμβατά με τον συλλέκτη ρεύματος αλουμινίου. Ως συλλέκτης ρεύματος ανόδου χρησιμοποιείται χαλκός. Ο σχεδιασμός του συλλέκτη ρεύματος και οι επιφανειακές επεξεργασίες μπορούν να λάβουν διάφορες μορφές: φύλλο, πλέγμα, αφρός, etching (εξ ολοκλήρου ή επιλεκτικά) και coating (με διάφορα υλικά) για τη βελτίωση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών.

Ανάλογα με τις επιλογές των υλικών, η τάση, η ενεργειακή πυκνότητα, η διάρκεια ζωής και η ασφάλεια μιας κυψέλης ιόντων λιθίου μπορούν να αλλάξουν δραματικά. Οι τρέχουσες προσπάθειες διερευνούν τη χρήση νέων αρχιτεκτονικών με τη χρήση νανοτεχνολογίας για τη βελτίωση των επιδόσεων. Οι τομείς ενδιαφέροντος περιλαμβάνουν υλικά ηλεκτροδίων σε νανοκλίμακα και εναλλακτικές δομές ηλεκτροδίων. Η αυξανόμενη ζήτηση για μπαταρίες έχει οδηγήσει τους προμηθευτές και τους ακαδημαϊκούς να επικεντρωθούν στη βελτίωση της ενεργειακής πυκνότητας, της θερμοκρασίας λειτουργίας, της ασφάλειας, της ανθεκτικότητας, του χρόνου φόρτισης, της ισχύος εξόδου, της εξάλειψης των απαιτήσεων κοβαλτίου και του κόστους της τεχνολογίας μπαταριών ιόντων λιθίου.

Οι κυψέλες ιόντων λιθίου διατίθενται σε διάφορα σχήματα, τα οποία μπορούν γενικά να χωριστούν σε τέσσερις ομάδες: μικρές κυλινδρικές, οι οποίες έχουν συμπαγές σώμα χωρίς ακροδέκτες, αυτές χρησιμοποιούνται στα περισσότερα ηλεκτρονικά ποδήλατα και στις περισσότερες μπαταρίες ηλεκτρικών οχημάτων, μεγάλες κυλινδρικές, και αυτές έχουν συμπαγές σώμα με μεγάλους ακροδέκτες με σπείρωμα, επίπεδου σχήματος με μαλακό σώμα, όπως αυτές που χρησιμοποιούνται στα κινητά τηλέφωνα και στους νεότερους φορητούς υπολογιστές και τέλος, άκαμπτου πλαστικού περιβλήματος με μεγάλους ακροδέκτες με σπείρωμα, τέτοιες είναι οι συστοιχίες ηλεκτρικών οχημάτων. Αξίζει να αναφέρουμε ότι κυψέλες με κυλινδρικό σχήμα κατασκευάζονται με τον χαρακτηριστικό τρόπο που πρόκειται για ένα ενιαίο μακρύ «ρολό» από το θετικό ηλεκτρόδιο, τον διαχωριστή, το αρνητικό ηλεκτρόδιο και τον διαχωριστή τυλιγμένο σε ένα ενιαίο καρούλι. Ένα πλεονέκτημα των κυλινδρικών κυψελών σε σύγκριση με τις κυψέλες με στοιβαγμένα ηλεκτρόδια είναι η μεγαλύτερη ταχύτητα παραγωγής. Ένα μειονέκτημα των κυλινδρικών κυψελών μπορεί να είναι η μεγάλη βαθμίδα θερμοκρασίας στο εσωτερικό των κυψελών που αναπτύσσεται σε υψηλά ρεύματα εκφόρτισης. Το 2014, η Panasonic δημιούργησε τη μικρότερη κυψέλη ιόντων λιθίου, η οποία είχε σχήμα καρφίτσας με διάμετρο 3,5 mm και βάρος 0,6 g.^{[41][42][43][44][45]}

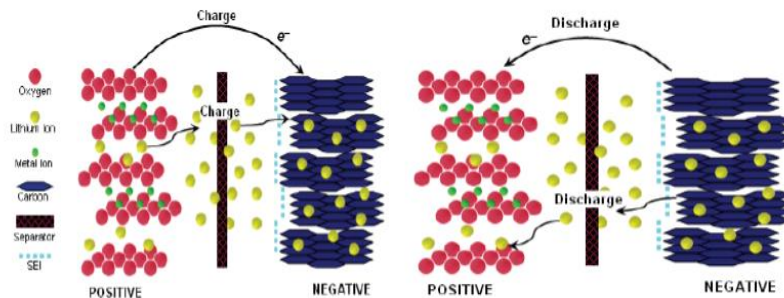
1.8.4 Σύσταση και λειτουργία μπαταρίας Li-ion

Η μπαταρία ιόντων - λιθίου αποτελείται από τέσσερα βασικά μέρη, το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος), το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος), το διαχωριστή και τον ηλεκτρολύτη όπως αναφέραμε παραπάνω. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι δότης ηλεκτρονίων, ηλεκτροθετικό στη φύση, όπως το μέταλλο του λιθίου. Το θετικό ηλεκτρόδιο το οποίο είναι έντονα ηλεκτραρνητικό είναι ένας δέκτης ηλεκτρονίων π.χ. LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$).



Εικόνα 14 Τρόπος λειτουργίας μιας μπαταρίας λιθίου που τροφοδοτεί ηλεκτρικά αυτοκίνητα

Κατά τη διαδικασία εκφόρτισης, το αρνητικό ηλεκτρόδιο οξειδώνεται ηλεκτροχημικά και απελευθερώνει ηλεκτρόνια. Αυτά τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω εξωτερικού κυκλώματος προς το θετικό ηλεκτρόδιο. Αντίθετα, κατά τη φόρτιση το ρεύμα μεταφέρεται μέσω των ιόντων λιθίου (Li^+) από το θετικό ηλεκτρόδιο προς το αρνητικό. Στην εικόνα 14 & 15 μπορούν να γίνουν αντιληπτά πολύ πιο εύκολα όσα περιγράψαμε με λόγια. Παρατηρούμε τη δομή μιας μπαταρίας λιθίου και διακρίνουμε τη διαδικασία της φόρτισης και εκφόρτισης της. Στη συνέχεια ακολουθούν οι χημικές αντιδράσεις πιο αναλυτικά για τη φόρτιση και την εκφόρτιση, όταν το θετικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιεί LiCoO_2 .

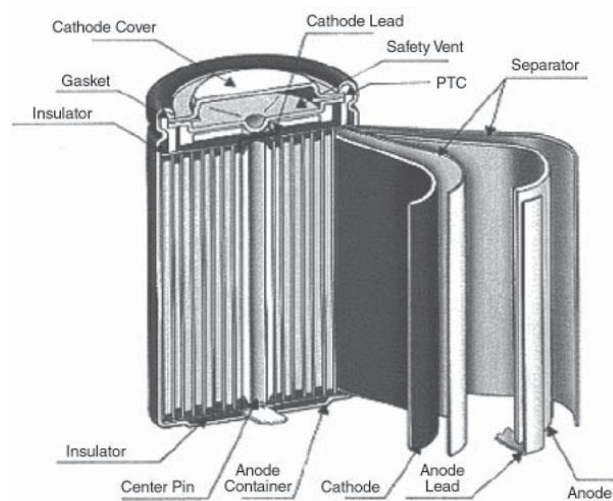


Εικόνα 15 Παρουσίαση του μηχανισμού αντίδρασης ιόντων λιθίου.

1.8.5 Κάθοδος

Το υλικό της καθόδου στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ένα οξειδίο μετάλλου της μορφής $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$, όπως LiCoO_2 ή LiMn_2O_4 , άνθρακας και συνδετικό υλικό PVDF επικαλυμμένο από λεπτό φύλλο αλουμινίου. Το LiCoO_2 είναι το πλέον συνηθισμένο και εύχρηστο υλικό, καθώς είναι σχετικά εύκολο να παρασκευάσει ένα ηλεκτρόδιο με μια πολυεπίπεδη δομή εξαιρετικά υψηλής ποιότητας. Οι μπαταρίες που χρησιμοποιούν LiCoO_2 έχουν πολύ υψηλές πυκνότητες ενέργειας και μεγάλη διάρκεια ζωής, ωστόσο όταν οι δε χρήζουν καλής μεταχείρισης είναι επιρρεπείς στην απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας που μπορεί να προκαλέσουν πυρκαγιά. Τα τελευταία χρόνια κερδίζει έδαφος ως

υλικό για τη σύνθεση της καθόδου σε μεγάλη κλίμακα, όπως για εφαρμογές σε ηλεκτρικά οχήματα, το LiFePO_4 . Το θετικό στην περίπτωση αυτού του υλικού είναι ότι όταν οι μπαταρίες με LiFePO_4 υφίστανται κακή χρήση, όπως υπερφόρτιση, απελευθερώνουν πολύ λίγη ενέργεια αλλά και λόγω του χαμηλού κόστους, της εξαιρετικής ασφάλειας και της μεγάλης διάρκειας κύκλου. Υλικά με βάση το κοβάλτιο



Εικόνα 16 Δομή κυλινδρικής φορητής μπαταρίας Li-ion.

αναπτύσσουν μια ψευδοτετραεδρική δομή που επιτρέπει τη δισδιάστατη διάχυση ιόντων λιθίου. Οι κάθοδοι με βάση το κοβάλτιο είναι ιδανικές για πολλούς λόγους, όπως λόγω της υψηλής θεωρητικής ειδικής θερμοχωρητικότητάς τους, της υψηλής ογκομετρικής χωρητικότητας, της χαμηλής αυτοεκφόρτισης, της υψηλής τάσης εκφόρτισης και της καλής απόδοσης σε κύκλους. Ορισμένοι περιορισμοί είναι το υψηλό κόστος του υλικού και τη χαμηλή θερμική σταθερότητα. Τα υλικά με βάση το μαγγάνιο κρυσταλλώνονται σε ένα κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα, το οποίο επιτρέπει την τρισδιάστατη διάχυση ιόντων λιθίου. Οι κάθοδοι με βάση το μαγγάνιο είναι ελκυστικές επειδή το μαγγάνιο είναι φθηνότερο και επειδή θεωρητικά θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μιας πιο αποδοτικής μπαταρίας μεγαλύτερης διάρκειας, αν μπορούσαν να ξεπεραστούν οι περιορισμοί της. Οι περιορισμοί περιλαμβάνουν την τάση του μαγγανίου να διαλύεται στον ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια του κύκλου, οδηγώντας σε χαμηλή σταθερότητα της καθόδου. Οι κάθοδοι με βάση το κοβάλτιο είναι οι πιο συνηθισμένες, ωστόσο ερευνώνται και άλλα υλικά με στόχο τη μείωση του κόστους και τη βελτίωση της διάρκειας ζωής των κυψελών.

1.8.6 Άνοδος

Η άνοδος περιλαμβάνει το ενεργό υλικό, συνδετικό υλικό PVDF, πρόσθετα και καλώδιο επικαλυμμένο με φύλλο χαλκού. Τα συνηθέστερα υλικά που χρησιμοποιούνται παραδοσιακά ως ενεργά υλικά είναι ο γραφίτης και ορισμένα κράματα λιθίου, όπως το $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Τα υλικά αυτά της ανόδου είναι απαραίτητα σε μια μπαταρία ιόντων λιθίου, λόγω του ότι το λίθιο σχηματίζει δενδρίτες, που μπορεί να προκαλέσουν βραχυκύκλωμα και στη συνέχεια ανάφλεξη της μπαταρίας. Συνήθως λοιπόν χρησιμοποιείται γραφίτης και άλλα υλικά άνθρακα, αν και χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο νεότερα υλικά με βάση το πυρίτιο. Το 2016, το 89% των μπαταριών ιόντων λιθίου περιείχαν γραφίτη (43% τεχνητό και 46% φυσικό), το 7% περιείχε άμορφο άνθρακα (είτε μαλακό άνθρακα είτε σκληρό άνθρακα), το 2% περιείχε τιτανικό λίθιο (LTO) και το 2% περιείχε υλικά με βάση το πυρίτιο ή τον κασσίτερο. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται επειδή είναι άφθονα, ηλεκτρικά αγωγίμα και μπορούν να παρεμβάλλονται ιόντα λιθίου για την αποθήκευση ηλεκτρικού φορτίου με μέτρια διαστολή όγκου (~10%). Ο γραφίτης είναι το κυρίαρχο υλικό λόγω της χαμηλής τάσης παρεμβολής και της εξαιρετικής απόδοσής του. Έχουν προταθεί διάφορα εναλλακτικά υλικά με υψηλότερες χωρητικότητες, αλλά συνήθως έχουν υψηλότερες τάσεις, γεγονός που μειώνει την ενεργειακή πυκνότητα. Η χαμηλή τάση είναι η βασική απαίτηση για τις ανόδους - διαφορετικά, η πλεονάζουσα χωρητικότητα είναι άχρηστη όσον αφορά την ενέργεια.

Για τη βελτίωση της σταθερότητας της ανόδου λιθίου έχουν προταθεί διάφορες προσεγγίσεις για την εγκατάσταση ενός προστατευτικού στρώματος. Το πυρίτιο έχει αρχίσει να εξετάζεται ως υλικό ανόδου επειδή μπορεί να φιλοξενήσει σημαντικά περισσότερα ιόντα λιθίου, αποθηκεύοντας έως και 10 φορές το ηλεκτρικό φορτίο, ωστόσο αυτός ο συνδυασμός λιθίου και πυριτίου, έχει ως αποτέλεσμα σημαντική διαστολή όγκου (περίπου 400%), η οποία προκαλεί καταστροφική αστοχία στην κυψέλη καθώς μπορεί να δημιουργήσει ρωγμές στο υλικό. Αυτές οι ρωγμές εκθέτουν την επιφάνεια Si σε έναν ηλεκτρολύτη, προκαλώντας αποσύνθεση και το σχηματισμό μιας ενδιάμεσης φάσης στερεού ηλεκτρολύτη (SEI) στη νέα επιφάνεια Si (συμπιεσμένα νανοσωματίδια Si εγκλωβισμένα σε γραφένιο). Αυτή η SEI θα συνεχίσει να γίνεται όλο και πιο παχιά, θα εξαντλήσει το διαθέσιμο Li^+ και θα υποβαθμίσει τη χωρητικότητα και τη σταθερότητα κύκλων της ανόδου. Εκτός από τα υλικά ανόδου με βάση τον άνθρακα και το πυρίτιο για μπαταρίες ιόντων λιθίου, αναπτύσσονται υλικά οξειδίων μετάλλων υψηλής εντροπίας, περιλαμβανομένων κράματα διαφόρων οξειδίων μετάλλων που επιτελούν διαφορετικές λειτουργίες.

1.8.7 Ηλεκτρολύτης

Σε μια επαναφορτιζόμενη μπαταρία ιόντων λιθίου, υπάρχουν δύο τύποι ηλεκτρολυτών: ο πολυμερικός και ο υγρός ηλεκτρολύτης. Μια βιώσιμη τεχνολογία μπαταρίας βασίζεται σε έναν καλό ηλεκτρολύτη, που περιλαμβάνει το συνδυασμό άλατος και διαλύτη. Αυτό αποτελεί μια πρόκληση, διότι υπάρχουν λίγα άλατα με βάση το λίθιο ή πολυμερή, ώστε να επιτευχθεί υψηλή αγωγιμότητα ιόντων. Για τους υγρούς ηλεκτρολύτες, υπάρχουν διάφοροι διαλύτες με συγκεκριμένες διηλεκτρικές σταθερές, που μπορούν να επιλεγούν για να επιτύχουν υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα.

Οι υγροί ηλεκτρολύτες στις μπαταρίες ιόντων λιθίου αποτελούνται από άλατα λιθίου, όπως το LiPF_6 , LiBF_4 ή LiClO_4 σε οργανικό διαλύτη, όπως ανθρακικό αιθυλένιο, ανθρακικό διμεθύλιο και ανθρακικό διαιθυλεστέρα. Οι τυπικές αγωγιμότητες του υγρού ηλεκτρολύτη σε θερμοκρασία δωματίου ($20\text{ }^\circ\text{C}$) είναι της τάξης των 10 mS/cm , αυξάνονται κατά περίπου 30-40% στους $40\text{ }^\circ\text{C}$ ($104\text{ }^\circ\text{F}$) και μειώνονται ελαφρώς στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ ($32\text{ }^\circ\text{F}$). Ο συνδυασμός γραμμικών και κυκλικών ανθρακικών αλάτων όπως το ανθρακικό αιθυλένιο (EC) και ανθρακικό διμεθύλιο (DMC), προσφέρει υψηλή αγωγιμότητα και ικανότητα σχηματισμού ενδιάμεσης φάσης στερεού ηλεκτρολύτη (SEI). Οι οργανικοί διαλύτες αποσυντίθενται εύκολα στα αρνητικά ηλεκτρόδια κατά τη διάρκεια της φόρτισης. Όταν χρησιμοποιούνται κατάλληλοι οργανικοί διαλύτες ως ηλεκτρολύτης, ο διαλύτης αποσυντίθεται κατά την αρχική φόρτιση και σχηματίζει ένα στερεό στρώμα που ονομάζεται ενδιάμεση φάση στερεού ηλεκτρολύτη, το οποίο είναι ηλεκτρικά μονωτικό, αλλά παρέχει σημαντική ιοντική αγωγιμότητα. Η ενδιάμεση φάση εμποδίζει την περαιτέρω αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη μετά τη δεύτερη φόρτιση. Για παράδειγμα, το ανθρακικό αιθυλένιο αποσυντίθεται σε σχετικά υψηλή τάση, $0,7\text{ V}$ έναντι του λιθίου, και σχηματίζει μια πυκνή και σταθερή διεπιφάνεια. Οι σύνθετοι ηλεκτρολύτες με βάση το POE (πολυ(οξυαιθυλένιο)) παρέχουν μια σχετικά σταθερή διεπιφάνεια. Μπορεί να είναι είτε στερεός, υψηλού μοριακού βάρους δηλαδή, και να εφαρμόζεται σε ξηρές κυψέλες Li-πολυμερών, είτε υγρός, χαμηλού μοριακού βάρους και να εφαρμόζεται σε κανονικές κυψέλες ιόντων λιθίου. Τα ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία δωματίου (RTIL) είναι μια άλλη προσέγγιση για τον περιορισμό της ευφλεκτότητας και της πτητικότητας των οργανικών ηλεκτρολυτών.

Οι πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία των μπαταριών περιλαμβάνουν τη χρήση ενός στερεού ως υλικού ηλεκτρολύτη. Οι πιο ελπιδοφόροι από αυτούς είναι τα κεραμικά. Οι στερεοί κεραμικοί ηλεκτρολύτες είναι κυρίως οξείδια μετάλλων λιθίου, τα οποία επιτρέπουν τη μεταφορά ιόντων λιθίου μέσω του στερεού ευκολότερα λόγω του εγγενούς λιθίου. Το κύριο πλεονέκτημα των στερεών ηλεκτρολυτών είναι ότι δεν υπάρχει κίνδυνος

διαρροών, ο οποίος αποτελεί σοβαρό ζήτημα ασφάλειας για τις μπαταρίες με υγρούς ηλεκτρολύτες. Οι στερεοί κεραμικοί ηλεκτρολύτες μπορούν να χωριστούν περαιτέρω σε δύο κύριες κατηγορίες: κεραμικοί και υαλώδεις. Οι κεραμικοί στερεοί ηλεκτρολύτες είναι ιδιαίτερα διατεταγμένες ενώσεις με κρυσταλλική δομή που συνήθως διαθέτουν κανάλια μεταφοράς ιόντων. Οι υαλώδεις στερεοί ηλεκτρολύτες είναι άμορφες ατομικές δομές που αποτελούνται από παρόμοια στοιχεία με τους κεραμικούς στερεούς ηλεκτρολύτες, αλλά έχουν συνολικά υψηλότερες αγωγιμότητες λόγω της υψηλότερης αγωγιμότητας στα όρια των κόκκων. Τόσο οι υαλώδεις όσο και οι κεραμικοί ηλεκτρολύτες μπορούν να γίνουν πιο ιοντικά αγώγιμοι αντικαθιστώντας το οξυγόνο με θείο. Η μεγαλύτερη ακτίνα του θείου και η υψηλότερη ικανότητά του να πολώνεται επιτρέπουν υψηλότερη αγωγιμότητα του λιθίου. Αυτό συμβάλλει στο να πλησιάζουν οι αγωγιμότητες των στερεών ηλεκτρολυτών την ισοτιμία με τις αντίστοιχες υγρές, με τις περισσότερες να είναι της τάξης του 0,1 mS/cm και τις καλύτερες στα 10 mS/cm.

Ένας αποτελεσματικός και οικονομικός τρόπος για τη ρύθμιση των στοχευμένων ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτών είναι η προσθήκη ενός τρίτου συστατικού σε μικρές συγκεντρώσεις, γνωστού ως πρόσθετο. Με την προσθήκη του πρόσθετου σε μικρές ποσότητες, οι ιδιότητες του συστήματος ηλεκτρολύτη δεν θα επηρεαστούν, ενώ η στοχευμένη ιδιότητα μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά. Τα πολυάριθμα πρόσθετα που έχουν δοκιμαστεί μπορούν να χωριστούν στις ακόλουθες τρεις διακριτές κατηγορίες: εκείνα που χρησιμοποιούνται για τροποποιήσεις της χημείας του SEI, εκείνα που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση των ιδιοτήτων ιοντικής αγωγιμότητας και εκείνα που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ασφάλειας του στοιχείου όπως αποτροπή υπερφόρτισης.

Οι εναλλακτικές λύσεις ηλεκτρολύτη έχουν επίσης διαδραματίσει σημαντικό ρόλο, για παράδειγμα η μπαταρία πολυμερούς λιθίου. Οι πολυμερείς ηλεκτρολύτες είναι πολλά υποσχόμενοι για την ελαχιστοποίηση του σχηματισμού δένδριτών του λιθίου. Τα πολυμερή υπόσχονται αποτροπή των βραχυκυκλωμάτων και διατήρηση της αγωγιμότητας.

1.8.8 Συνδεδετικό υλικό

Τα ενεργά υλικά των ηλεκτροδίων αποτελούνται από κόκκους οι οποίοι είναι προσαρμοσμένοι σε μια πλάκα χρησιμοποιώντας ένα συνδεδετικό υλικό. Το περιβάλλον εντός της μπαταρίας είναι πολύ αντιδραστικό και συνεπώς το συνδεδετικό υλικό θα πρέπει να είναι σε θέση να αντέχει τη θερμότητα που παράγεται, καθώς και την ηλεκτρική ενέργεια. Το πιο κοινό συνδεδετικό υλικό είναι το φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF), το οποίο προτιμάται συνήθως λόγω της καλής ηλεκτροχημικής σταθερότητας, της ικανότητας δέσμευσης, καθώς

και της ικανότητάς του να απορροφά τον ηλεκτρολύτη. Άλλα συνδεδετικά υλικά που είναι διαθέσιμα περιλαμβάνουν καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (MCM), πολυακρυλικό οξύ (PAA), πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG), τα οποία είναι φυσικά διαθέσιμα και ευδιάλυτα σε νερό, καθιστώντας τη διαδικασία παρασκευής ηλεκτροδίων οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον. Τα τελευταία χρόνια, τα υδατικά συνδεδετικά υλικά άρχισαν να αντικαθιστούν σταδιακά το συνδεδετικό PVDF, κυρίως για την άνοδο. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των υδατικών συνδεδετικών υλικών είναι το χαμηλό κόστος, ότι είναι φιλικά προς το περιβάλλον, καθώς επίσης και ότι είναι εύκολα επεξεργάσιμα για την κατασκευή ηλεκτροδίων.

1.8.9 Διαχωριστής

Ο διαχωριστής είναι συνήθως ένα μικροπορώδες φιλμ, που βρίσκεται ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο, κατασκευασμένο από πολυμερή, όπως το πολυαιθυλένιο (PE) ή το πολυπροπυλένιο (PP). Η λειτουργία του διαχωριστή έχει ως κύριο σκοπό την πρόληψη των άμεσων βραχυκυκλωμάτων, ενώ επίσης λειτουργεί και ως διάταξη ασφαλείας σε περίπτωση που το κελί υπερθερμανθεί. Αν λοιπόν το κελί υπερθερμανθεί, το πορώδες φιλμ θα πρέπει να λιώσει, ώστε να σφραγίσει τα ηλεκτρόδια.

1.8.10 Ηλεκτροχημεία και διαδικασία φόρτισης και εκφόρτισης

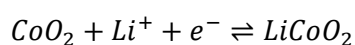
Τα αντιδρώντα στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις σε ένα στοιχείο ιόντων λιθίου είναι τα υλικά της ανόδου και της καθόδου, τα οποία είναι ενώσεις που περιέχουν άτομα λιθίου.

Κατά την εκφόρτιση, μια ημιαντίδραση οξειδωσης στην άνοδο παράγει θετικά φορτισμένα ιόντα λιθίου και αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια. Η ημιαντίδραση οξειδωσης μπορεί επίσης να παράγει μη φορτισμένο υλικό που παραμένει στην άνοδο. Τα ιόντα λιθίου κινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη, τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και στη συνέχεια επανασυνδέονται στην κάθοδο, με το υλικό της καθόδου, σε μια ημιαντίδραση αναγωγής. Ο ηλεκτρολύτης και το εξωτερικό κύκλωμα παρέχουν αγωγή μέσα για τα ιόντα λιθίου και τα ηλεκτρόνια, αντίστοιχα, αλλά δεν συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Κατά την εκφόρτιση δηλαδή, τα ηλεκτρόνια ρέουν από το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) προς το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Οι αντιδράσεις κατά την εκφόρτιση μειώνουν το χημικό δυναμικό του στοιχείου, οπότε κατά την εκφόρτιση μεταφέρεται ενέργεια από το στοιχείο σε όποιο σημείο το ηλεκτρικό ρεύμα διαχέει την ενέργειά του, κυρίως στο εξωτερικό κύκλωμα.

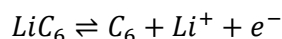
Κατά τη φόρτιση αυτές οι αντιδράσεις και οι μεταφορές γίνονται προς την αντίθετη κατεύθυνση: τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από το θετικό ηλεκτρόδιο στο αρνητικό

ηλεκτρόδιο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Για να φορτιστεί το στοιχείο πρέπει το εξωτερικό κύκλωμα να προσφέρει ηλεκτρική ενέργεια. Η ενέργεια αυτή αποθηκεύεται στη συνέχεια ως χημική ενέργεια στο κύτταρο με κάποιες απώλειες. Και τα δύο ηλεκτρόδια επιτρέπουν στα ιόντα λιθίου να μετακινούνται μέσα και έξω από τις δομές τους με μια διαδικασία που ονομάζεται εισαγωγή (παρεμβολή) (insertion, intercalation) ή εξαγωγή (αποεμβολή) (extraction, deintercalation), αντίστοιχα. Οι ακόλουθες εξισώσεις αποτελούν παράδειγμα της χημείας των μπαταριών.

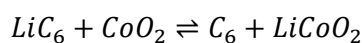
Η ημιαντίδραση του θετικού ηλεκτροδίου (κάθοδος) στο υπόστρωμα οξειδίου του κοβαλτίου με πρόσμιξη λιθίου είναι



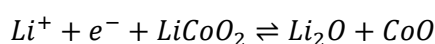
Η ημιαντίδραση του αρνητικού ηλεκτροδίου (άνοδος) για τον γραφίτη είναι



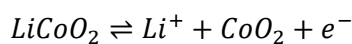
Η πλήρης αντίδραση (από αριστερά προς τα δεξιά: εκφόρτιση, από δεξιά προς τα αριστερά: φόρτιση) είναι



Η συνολική αντίδραση έχει τα όριά της. Η υπερεκφόρτιση (overdischarging) φέρνει σε κόρο το οξείδιο του λιθίου - κοβαλτίου, οδηγώντας στην παραγωγή οξειδίου του λιθίου, ενδεχομένως με την ακόλουθη μη αναστρέψιμη αντίδραση:



Η υπερφόρτιση (overcharging) μέχρι 5,2V οδηγεί στη σύνθεση οξειδίου του κοβαλτίου (IV), όπως αποδεικνύεται από την περίθλαση ακτίνων-χ:



Σε μια κυψέλη ιόντων λιθίου, τα ιόντα λιθίου μεταφέρονται από και προς τα θετικά ή αρνητικά ηλεκτρόδια με την οξείδωση του μετάλλου μετάπτωσης, του κοβαλτίου (Co), στο $Li_{1-x}CoO_2$ από Co^{3+} σε Co^{4+} κατά τη διάρκεια της φόρτισης, και την αναγωγή από Co^{4+} σε Co^{3+} κατά την εκφόρτιση. Η αντίδραση του ηλεκτροδίου κοβαλτίου είναι αντιστρεπτή μόνο για $x < 0,5$ (x σε μονάδες mole), περιορίζοντας το βάθος της επιτρεπόμενης εκφόρτισης. Αυτή η χημεία χρησιμοποιήθηκε στις κυψέλες ιόντων λιθίου που ανέπτυξε η Sony το 1990.

Η ενέργεια της κυψέλης είναι ίση με την τάση επί το φορτίο. Κάθε γραμμάριο λιθίου αντιπροσωπεύει τη σταθερά του Faraday/6,941 ή 13.901 coulomb. Στα 3 V, αυτό δίνει 41,7 kJ ανά γραμμάριο λιθίου ή 11,6 kWh ανά χιλιόγραμμο λιθίου. Αυτό είναι λίγο περισσότερο από τη θερμότητα που παράγεται κατά την καύση της βενζίνης, αλλά δεν λαμβάνονται υπόψη τα άλλα υλικά που περιέχονται σε μια μπαταρία λιθίου και τα οποία καθιστούν τις μπαταρίες λιθίου πολλές φορές βαρύτερες ανά μονάδα ενέργειας. Οι απώλειες ενέργειας που προκύπτουν από την ηλεκτρική αντίσταση επαφής στις διεπιφάνειες μεταξύ των στρωμάτων ηλεκτροδίου και στις επαφές με τους συλλέκτες ρεύματος μπορεί να φτάσουν το 20% της συνολικής ροής ενέργειας των μπαταριών υπό τυπικές συνθήκες λειτουργίας.

Οι διαδικασίες φόρτισης για μεμονωμένες κυψέλες ιόντων λιθίου και πλήρεις μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι ελαφρώς διαφορετικές: Μια απλή κυψέλη ιόντων λιθίου φορτίζεται σε δύο στάδια: σταθερό ρεύμα (CC) και σταθερή τάση (CV). Μια μπαταρία ιόντων λιθίου (ένα σύνολο κυψελών ιόντων λιθίου σε σειρά) φορτίζεται σε τρία στάδια: σταθερό ρεύμα, ισορροπία (απαιτείται μόνο όταν οι ομάδες κυψελών χάνουν την «ισορροπία τους κατά τη χρήση»), σταθερή τάση.

Κατά τη φάση σταθερού ρεύματος, ο φορτιστής εφαρμόζει σταθερό ρεύμα στη μπαταρία με σταθερά αυξανόμενη τάση, έως ότου επιτευχθεί το ανώτατο όριο τάσης φόρτισης ανά κυψέλη. Κατά τη φάση ισορροπίας, ο φορτιστής/μπαταρία μειώνει το ρεύμα φόρτισης ή ενεργοποιεί και απενεργοποιεί κυκλικά τη φόρτιση για να μειώσει το μέσο ρεύμα, ενώ η κατάσταση φόρτισης των επιμέρους κυψελών οδηγείται στο ίδιο επίπεδο από ένα κύκλωμα εξισορρόπησης, έως ότου η μπαταρία ισορροπήσει.

Η εξισορρόπηση αυτή πραγματοποιείται συνήθως κάθε φορά που ένα ή περισσότερα στοιχεία φτάνουν στην ανώτατη τάση φόρτισης πριν από τα άλλα, καθώς είναι γενικά ανακριβές να γίνει αυτό σε άλλα στάδια του κύκλου φόρτισης. Αυτό γίνεται συνηθέστερα με «παθητική» εξισορρόπηση, κατά την οποία διαχέει το πλεονάζον φορτίο μέσω αντιστάσεων που συνδέονται στιγμιαία στα προς εξισορρόπηση στοιχεία. Η «ενεργητική» εξισορρόπηση είναι λιγότερο διαδεδομένη, πιο ακριβή, αλλά πιο αποτελεσματική, αφού επιστρέφει την περίσσεια ενέργειας σε άλλες κυψέλες (ή σε ολόκληρο το πακέτο) μέσω ενός μετατροπέα DC-DC ή άλλων κυκλωμάτων. Ορισμένοι γρήγοροι φορτιστές παραλείπουν αυτό το στάδιο. Ορισμένοι φορτιστές επιτυγχάνουν την εξισορρόπηση φορτίζοντας κάθε κυψέλη ανεξάρτητα. Αυτό πραγματοποιείται συχνά από το λεγόμενο κύκλωμα προστασίας της μπαταρίας/σύστημα διαχείρισης μπαταρίας (BPC – battery protection circuit ή BMS – battery management system) και όχι από τον φορτιστή, ο οποίος συνήθως παρέχει μόνο το

ρεύμα μαζικής φόρτισης και δεν αλληλεπιδρά με το πακέτο σε επίπεδο ατομικής κυψέλης, τέτοιοι είναι οι φορτιστές ηλεκτρονικών ποδηλάτων. Η εξισορρόπηση γίνεται συχνότερα κατά τη διάρκεια του σταδίου σταθερής τάσης της φόρτισης, με εναλλαγή μεταξύ των τρόπων φόρτισης μέχρι να ολοκληρωθεί. Η συστοιχία φορτίζεται συνήθως πλήρως μόνο όταν ολοκληρωθεί η εξισορρόπηση, καθώς ακόμη και μια ομάδα κυττάρων με χαμηλότερη φόρτιση από τις υπόλοιπες θα περιορίσει την ωφέλιμη χωρητικότητα ολόκληρης της μπαταρίας σε αυτήν της δικής της. Η εξισορρόπηση μπορεί να διαρκέσει ώρες ή ακόμη και ημέρες, ανάλογα με το μέγεθος της ανισορροπίας στη μπαταρία.

Κατά τη φάση σταθερής τάσης, ο φορτιστής εφαρμόζει τάση ίση με τη μέγιστη τάση των κυττάρων επί τον αριθμό των κυττάρων σε σειρά στη μπαταρία, καθώς το ρεύμα μειώνεται σταδιακά προς το 0, έως ότου το ρεύμα είναι κάτω από ένα καθορισμένο όριο περίπου 3% του αρχικού ρεύματος σταθερής φόρτισης.

Η μη τήρηση των περιορισμών ρεύματος και τάσης μπορεί να οδηγήσει σε έκρηξη. Τα όρια θερμοκρασίας φόρτισης για τα ιόντα λιθίου είναι αυστηρότερα από τα όρια λειτουργίας. Η χημεία ιόντων λιθίου αποδίδει καλά σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά η παρατεταμένη έκθεση στη θερμότητα μειώνει τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου προσφέρουν καλές επιδόσεις φόρτισης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και ενδέχεται να επιτρέπουν ακόμη και "ταχεία φόρτιση" σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 5 έως 45 °C όπως έχουν δείξει κάποιες έρευνες. Η φόρτιση θα πρέπει να πραγματοποιείται εντός αυτού του εύρους θερμοκρασιών. Σε θερμοκρασίες από 0 έως 5 °C είναι δυνατή η φόρτιση, αλλά το ρεύμα φόρτισης θα πρέπει να μειωθεί. Οι εμπορικές μπαταρίες ιόντων λιθίου δεν πρέπει να φορτίζονται σε θερμοκρασίες κάτω των 0°C. Παρόλο που μια συστοιχία μπαταριών μπορεί να φαίνεται να φορτίζεται κανονικά, μπορεί να εμφανιστεί ηλεκτρολυτική επικάλυψη μεταλλικού λιθίου στο αρνητικό ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια μιας φόρτισης υπό το μηδέν και μπορεί να μην μπορεί να αφαιρεθεί ακόμη και με επανειλημμένες κύκλους. ^{[45]-[60]}

1.8.11 Ασφάλεια

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου μπορεί να αποτελέσουν κίνδυνο για την ασφάλεια, αν δεν σχεδιαστούν και κατασκευαστούν σωστά, καθώς οι κυψέλες έχουν εύφλεκτους ηλεκτρολύτες και αν υποστεί βλάβη ή αν η μπαταρία είναι ελαττωματική ή αν φορτιστεί λανθασμένα, να συμπιεστεί και να εκραγεί μέχρι και να δημιουργηθεί πυρκαγιά. Οι ακατάλληλα ανακυκλωμένες μπαταρίες μπορούν επίσης να επιφέρουν τοξικά απόβλητα, ιδίως από τοξικά μέταλλα και υπάρχει κίνδυνος πυρκαγιάς και τότε. Ένα κύτταρο

μπαταρίας που φορτίζεται πολύ γρήγορα μπορεί να προκαλέσει βραχυκύκλωμα, οδηγώντας σε εκρήξεις και πυρκαγιές. Μια πυρκαγιά σε μια μπαταρία ιόντων λιθίου μπορεί να προκληθεί γενικότερα λόγω: θερμικής κατάχρησης, για παράδειγμα λόγω κακής ψύξης ή εξωτερικής πυρκαγιάς, ηλεκτρικής κατάχρησης, για παράδειγμα λόγω υπερφόρτισης ή εξωτερικού βραχυκυκλώματος, μηχανικής κατάχρησης, όπως για παράδειγμα λόγω συντριβής σε κάποιο σημείο και τέλος λόγω εσωτερικού βραχυκυκλώματος, για παράδειγμα κατασκευαστικά ελαττώματα ή γήρανση.^{[61][62]}

Εξαιτίας αυτών των κινδύνων, τα πρότυπα δοκιμών είναι πιο αυστηρά από εκείνα για τις μπαταρίες οξέος-ηλεκτρολύτη, απαιτώντας τόσο ένα ευρύτερο φάσμα συνθηκών δοκιμής όσο και πρόσθετες δοκιμές ειδικά για τις μπαταρίες, ενώ υπάρχουν και περιορισμοί για την μετακίνηση τους (shipping limitations) που επιβάλλονται από τις ρυθμιστικές αρχές ασφαλείας. Έχουν υπάρξει ανακλήσεις που σχετίζονται με μπαταρίες από ορισμένες εταιρείες, συμπεριλαμβανομένης της ανάκλησης του Samsung Galaxy Note 7 το 2016 για πυρκαγιές μπαταριών. Οι ελαττωματικοί φορτιστές επίσης μπορούν να επηρεάσουν την ασφάλεια της μπαταρίας επειδή μπορούν να καταστρέψουν το κύκλωμα προστασίας της μπαταρίας. Κατά τη φόρτιση επίσης όπως αναφέραμε παραπάνω, σε θερμοκρασίες κάτω των 0 °C, το αρνητικό ηλεκτρόδιο των κυψελών επικαλύπτεται με καθαρό λίθιο, γεγονός που μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την ασφάλεια ολόκληρης της συστοιχίας. Το βραχυκύκλωμα μιας μπαταρίας μπορεί να προκαλέσει υπερθέρμανση του στοιχείου και πιθανώς πυρκαγιά. Ο καπνός από τις θερμικές απώλειες σε μια μπαταρία ιόντων λιθίου είναι εύφλεκτος και τοξικός.^{[63][64][655]}

Για να μειωθούν οι κίνδυνοι πυρκαγιάς, τα ερευνητικά έργα αποσκοπούν στην ανάπτυξη μη εύφλεκτων ηλεκτρολυτών. Εάν μια μπαταρία ιόντων λιθίου υποβληθεί σε υψηλότερο ηλεκτρικό φορτίο χωρίς να διαθέτει προστασία υπερφόρτισης, τότε μπορεί να προκύψουν προβλήματα. Το εξωτερικό βραχυκύκλωμα μπορεί να προκαλέσει έκρηξη της μπαταρίας. Εάν υπερθερμανθούν ή υπερφορτιστούν, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου μπορεί να υποστούν θερμική διαρροές και αυτό να αποφέρει ζημιά στην κυψέλη. Κατά τη διάρκεια της θερμικής αυτής διαρροής, οι εσωτερικές διεργασίες αποδόμησης και οξειδωσης μπορούν να διατηρήσουν τις θερμοκρασίες του κελιού πάνω από τους 500 °C, με πιθανότητα ανάφλεξης δευτερογενών καύσιμων ουσιών, καθώς και να οδηγήσουν σε διαρροή, έκρηξη ή πυρκαγιά σε ακραίες περιπτώσεις. Για να μειωθούν αυτοί οι κίνδυνοι, πολλές κυψέλες ιόντων λιθίου (και συστοιχίες μπαταριών) περιέχουν κυκλώματα ασφαλείας που αποσυνδέουν τη μπαταρία όταν η τάση της βρίσκεται εκτός του ασφαλούς εύρους των 3-

4,2 V ανά κυψέλη ή όταν υπερφορτίζεται ή εκφορτίζεται. Οι συστοιχίες μπαταριών λιθίου, από όποιους και αν κατασκευάζονται, χωρίς αποτελεσματικά κυκλώματα διαχείρισης της μπαταρίας (battery management circuits) είναι ευάλωτες σε αυτά τα προβλήματα.

Όσο αφορά τα όρια τάσεων, οι κυψέλες ιόντων λιθίου είναι επιρρεπείς στην καταπόνηση από περιοχές τάσης εκτός των ασφαλών μεταξύ 2,5 και 3,65 ή 4,1 ή 4,2 ή 4,35V (ανάλογα με τα στοιχεία της κυψελίδας). Η υπέρβαση αυτού του εύρους τάσης οδηγεί σε πρόωρη γήρανση και σε κινδύνους για την ασφάλεια λόγω των αντιδραστικών συστατικών των κυψελών. Όταν αποθηκεύεται για μεγάλα χρονικά διαστήματα η μπαταρία, η μικρή κατανάλωση ρεύματος από τα κυκλώματα προστασίας μπορεί να εξαντλήσει τη μπαταρία και να τη φέρει κάτω από την τάση απενεργοποίησής της και τότε οι κανονικοί φορτιστές μπορεί τότε να είναι άχρηστοι, καθώς το σύστημα διαχείρισης μπαταρίας (BMS) μπορεί να διατηρήσει αρχείο αυτής της "αποτυχίας" της μπαταρίας (ή του φορτιστή). ^{[66][67][68]}

1.9 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΙΟΝΤΩΝ – ΛΙΘΙΟΥ

1.9.1 Παρουσίαση προσεγγίσεων για την ανακύκλωση αποσυρμένων LIB

Η ανακύκλωση των μπαταριών λιθίου-ιόντων είναι σημαντική για τη διαχείριση των αποβλήτων και την προστασία του περιβάλλοντος. Οι μπαταρίες αυτές περιέχουν βαρέα μέταλλα και άλλες επιβλαβείς ουσίες, και η κατάλληλη διαχείριση των αποβλήτων είναι αναγκαία. Οι χρησιμοποιημένες μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIB) είναι πιο επικίνδυνες λόγω της παρουσίας πολλών τοξικών μετάλλων όπως κοβάλτιο, λίθιο, νικέλιο, μαγγάνιο κ.λπ. καθώς και ηλεκτρολύτες όπως LiPF_6 , LiBF_4 ή LiClO_4 . Ωστόσο, οι χρησιμοποιημένες LIBs είναι η δευτερεύουσα πηγή μετάλλων που μπορούν να εξαχθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν με πολλούς τρόπους για να μειώσουν τους πιθανούς περιβαλλοντικούς κινδύνους. ^[69]

Η ζήτηση των ηλεκτρονικών συσκευών αυξάνεται με παράλληλη αύξηση της ζήτησης των μπαταριών Li - ίον, ωστόσο οι πόροι των μεταλλευμάτων δεν είναι ανεξάντλητοι. Ο κίνδυνος εξάντλησης των αποθεμάτων σε μέταλλα, καθώς και της ρύπανσης του περιβάλλοντος, λόγω της αλόγιστης χρήσης και του λανθασμένου τρόπου απόρριψης των εξαντλημένων μπαταριών, καθιστούν απαραίτητη την ανακύκλωση. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου αποτελούνται από βαρέα μέταλλα, οργανικά χημικά προϊόντα και πλαστικά σε ποσοστό 5-20% κοβάλτιο, 5-10% νικέλιο, 5-7% λίθιο, 15% οργανικό προϊόν άμμο, και 7% πλαστικά. Όταν τα απόβλητα που παράγονται από τις χρησιμοποιημένες μπαταρίες ιόντων λιθίου υποβάλλονται σε σωστή επεξεργασία, τότε τα μέταλλα όπως το λίθιο μπορούν να ανακτηθούν. Ωστόσο παρά τις προσπάθειες ανακύκλωσης των μπαταριών ιόντων λιθίου ανά τον κόσμο, μόνο το 3% αυτών ανακυκλώνεται με σκοπό την ανάκτηση των μετάλλων.

Οι υπάρχουσες μέθοδοι ανακύκλωσης και αναγέννησης των συσσωρευτών Li - ίον περιλαμβάνουν κυρίως φυσικές και χημικές διεργασίες. Γενικότερα η ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων μπαταριών ιόντων λιθίου περιλαμβάνει συνήθως μηχανική επεξεργασία, υδρομεταλλουργική επεξεργασία, θερμικής προεπεξεργασίας, πυρομεταλλουργική επεξεργασία κ.ά. ^{[70][71]}

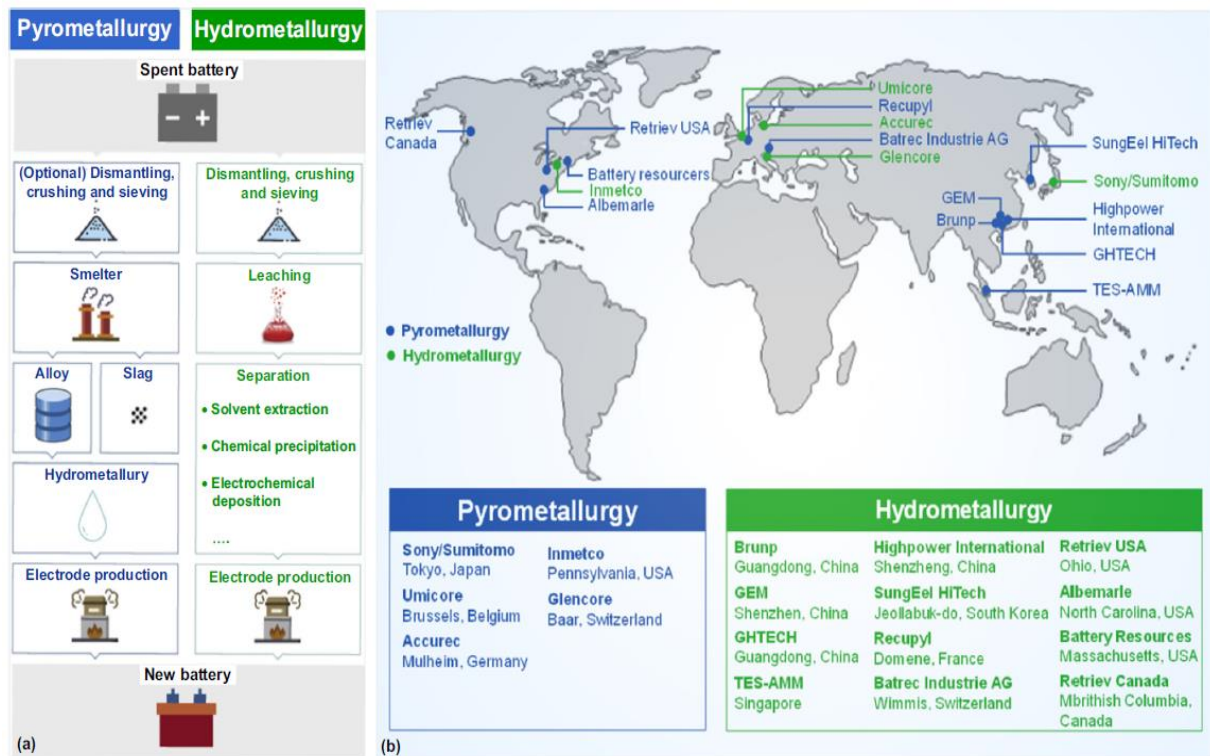
Επίσης υπάρχει και η προοπτική της άμεσης ανακύκλωσης, όπου πρόκειται για αφαίρεση της καθόδου ή της ανόδου από το ηλεκτρόδιο, η ανακατασκευή της και η επαναχρησιμοποίηση της σε μια νέα μπαταρία. Τα μικτά οξείδια μετάλλων μπορούν να προστεθούν στο νέο ηλεκτρόδιο με πολύ μικρή αλλαγή στη μορφολογία των κρυστάλλων. Η διαδικασία περιλαμβάνει γενικά την προσθήκη νέου λιθίου για την αναπλήρωση της απώλειας λιθίου στην κάθοδο λόγω υποβάθμισης από την ανακύκλωση. Οι λωρίδες καθόδου λαμβάνονται από τις αποσυναρμολογημένες μπαταρίες υποβάλλονται διάφορες

διαδικασίες για την απομάκρυνση των περιττών εναποθέσεων, επεξεργάζονται υδροθερμικά με διάλυμα που περιέχει $\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{SO}_4$ πριν από την ανόπτηση. Η μέθοδος αυτή είναι εξαιρετικά αποδοτική για μπαταρίες μη βασισμένες στο κοβάλτιο, καθώς οι πρώτες ύλες δεν αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του κόστους. Με την άμεση ανακύκλωση αποφεύγονται τα χρονοβόρα και ακριβά στάδια καθαρισμού, γεγονός που είναι εξαιρετικό για καθόδους χαμηλού κόστους, όπως LiMn_2O_4 και LiFePO_4 . Για αυτές τις φθηνότερες καθόδους, το μεγαλύτερο μέρος του κόστους, της ενσωματωμένης ενέργειας και του αποτυπώματος άνθρακα σχετίζεται με την κατασκευή και όχι με την πρώτη ύλη.^{[72][73]}

Το μειονέκτημα της μεθόδου έγκειται στην κατάσταση της αποσυρόμενης μπαταρίας. Στην περίπτωση που η μπαταρία είναι σχετικά υγιής, η άμεση ανακύκλωση μπορεί να αποκαταστήσει φθηνά τις ιδιότητές της. Ωστόσο, για μπαταρίες όπου η κατάσταση φόρτισης είναι χαμηλή, η άμεση ανακύκλωση μπορεί να μην αξίζει την επένδυση. Η διαδικασία πρέπει επίσης να προσαρμόζεται στη συγκεκριμένη σύνθεση της καθόδου και, ως εκ τούτου, η διαδικασία πρέπει να διαμορφώνεται για έναν τύπο μπαταρίας κάθε φορά. Τέλος, σε μια εποχή με ταχέως εξελισσόμενη τεχνολογία μπαταριών, ο σχεδιασμός μιας μπαταρίας σήμερα μπορεί να μην είναι πλέον επιθυμητός σε μια δεκαετία από τώρα, καθιστώντας την άμεση ανακύκλωση αναποτελεσματική.

Δύο κυρίαρχες λοιπόν, προσεγγίσεις έχουν εξεταστεί ευρέως για την ανακύκλωση αποσυρμένων LIB και θα παρουσιαστούν στην παρούσα ενότητα. Όπως ορίζεται από τους κατασκευαστές των EV, οι LIB είναι ακατάλληλες για χρήση όταν οι πυκνότητες ενέργειας ή ισχύος μειώνονται στο 80% περίπου της αρχικής τους χωρητικότητας. Για την αξιοποίηση της μέγιστης αξίας των LIB, η ιδανική στρατηγική ανακύκλωσης LIB θα περιελάμβανε κλιμακωτή χρήση πρώτα, ακολουθούμενη από ανάκτηση των ενεργών συστατικών όταν η ενεργειακή πυκνότητα των μπαταριών έπεφτε στο 40% της αρχικής χωρητικότητας. Η διαλογή των μπαταριών είναι απαραίτητη για την αξιολόγηση και τον έλεγχο των χρησιμοποιημένων LIBs. Οι διαδικασίες διαλογής γίνονται με διάφορα κριτήρια, όπως εσωτερική αντίσταση, υπολειπόμενη διάρκεια ζωής και εναπομένουσα χωρητικότητα και άλλα. Οι παραδοσιακές μέθοδοι ανίχνευσης, όπως η δοκιμή χωρητικότητας με πλήρη φόρτιση και εκφόρτιση, είναι χρονοβόρες και είναι δεν είναι κατάλληλες για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Επί του παρόντος, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι ταχείας ανίχνευσης και μπορούν να χωριστούν σε μεθόδους που βασίζονται σε μοντέλα (model driven) και σε μεθόδους που βασίζονται σε δεδομένα (data driven methods). Με βάση τα αποτελέσματα της διαλογής, οι συστοιχίες μπαταριών αποσυναρμολογούνται και επαναπροσδιορίζονται

για δευτερογενή χρήση. Αφού διαχωριστούν και συγκεντρωθούν τα μεταλλικά στοιχεία από τα χρησιμοποιημένα LIB, η εξαγωγή των χρήσιμων στοιχείων είναι το επόμενο βήμα. Επί του παρόντος, οι μέθοδοι μετατροπής των διαφόρων μεταλλικών στοιχείων σε διαλυτές ουσίες μπορούν να ταξινομηθούν κυρίως ως πυρομεταλλουργία και υδρομεταλλουργία, όπως φαίνεται στην εικόνα 17α. [74][75][76]



Εικόνα 17 (α) Διάγραμμα ροής των τυπικών πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών διεργασιών για διεργασίες ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων LIB. Σχήμα από την παραπομπή (Chen et al., 2019) (β) Εγκαταστάσεις ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων LIB παγκοσμίως. Σχήμα από την πηγή (Chen et al., 2019)

1.9.2 Υδρομεταλλουργική διαδικασία

Στην υδρομεταλλουργική επεξεργασία περιλαμβάνεται η διάλυση των χρησιμοποιημένων μπαταριών Li-ion και στη συνέχεια ο επιλεκτικός διαχωρισμός τους από το υγρό εκχύλισης, το οποίο στη συνέχεια καθαρίζεται για να ληφθούν τα απαραίτητα μέταλλα. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα σε χαμηλή θερμοκρασία, όπου τα υπάρχοντα μέταλλα που περιέχονται στη μπαταρία, μεταφέρονται σε υδατοδιαλυτή μορφή με εκχύλιση μέσω οξέων, βάσεων ή αλάτων. Το πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι η επιλεκτικότητα. Ο στοχευμένος διαχωρισμός και η ανάκτηση αρκετών υλικών επιτυγχάνουν υψηλή αποδοτικότητα. Ουσιαστικά στόχος είναι τα στερεά μεταλλικά στοιχεία να μετατρέπονται σε διαλυτές ουσίες μέσω διαφόρων διεργασιών. Στην υδρομεταλλουργία χρησιμοποιούνται οι εξής τεχνικές: α) εκχύλιση, β) κατακρήμνιση, γ) ανταλλαγή ιόντων, δ) ηλεκτροχημικός

διαχωρισμός. Η εκχύλιση εξαρτάται από τον τύπο των μέσων που χρησιμοποιούνται, είτε όξινα, είτε βασικά, βιοέκπλυση. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό έκπλυσης περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση του οξέος, το χρόνο, τη θερμοκρασία, την αναλογία στερεού προς υγρό και το αναγωγικό μέσο. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 δρα ως αναγωγικό μέσο για την επιτάχυνση του ρυθμού έκπλυσης μέσω της αντίδρασης. Ωστόσο, τα κύρια προβλήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι απαιτείται μεγάλος όγκος διαλύτη και το υψηλό κόστος της εξουδετέρωσης.

1.9.2.1 Όξινη έκπλυση

Η εκχύλιση είναι μια διαδικασία κατά τη διάρκεια της οποίας μία ή περισσότερες ουσίες εξαγονται από ένα στερεό, μέσω της χρήσης ενός υγρού διαλύτη. Οι δύο αυτές φάσεις συνδέονται, έτσι ώστε η διαλυμένη ουσία που χρησιμοποιείται να μπορεί να διαχέεται από τη στερεά προς την υγρή φάση, προκαλώντας διαχωρισμό των αρχικών συστατικών του στερεού. Το $LiCoO_2$ χρησιμοποιείται ως μια ενεργή κάθοδος και δεν διαλύεται εύκολα χρησιμοποιώντας κοινά χημικά αντιδραστήρια εκχύλισης. Η εκχύλιση ενός συγκεκριμένου υλικού είναι μια επιλεκτική διαδικασία, που εξαρτάται από τη σύσταση του μέσου εκχύλισης. Μία πλέον συνηθισμένη διαδικασία που χρησιμοποιείται σε πολλές διαδικασίες ανάκτησης μετάλλων είναι η εκχύλιση με χρήση οξέων. Η εκχύλιση με χρήση βάσεων μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί, ωστόσο δεν είναι συνηθισμένη. Η απόδοση της εκχύλισης εξαρτάται από τον τύπο των μέσων που χρησιμοποιούνται, είτε όξινα, είτε βασικά, αλλά μπορεί να εξαρτάται και από άλλους παράγοντες.

Έτσι η εκχύλιση του $LiCoO_2$ από τους χρησιμοποιημένους συσσωρευτές Li-ion πραγματοποιείται συνήθως χρησιμοποιώντας ανόργανα οξέα όπως H_2SO_4 , HCl και HNO_3 . Τα ανόργανα οξέα, όπως τα HCl , HNO_3 , H_3PO_4 και H_2SO_4 είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα οξέα έκπλυσης λόγω της ευρείας εφαρμοσιμότητας και του χαμηλού κόστους. Διαφορετικές λειτουργικές παράμετροι, συμπεριλαμβανομένης της ταχύτητας ανάδευσης, της θερμοκρασίας και του οξέος συγκέντρωση, μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση και την κινητική της έκπλυσης. Αναγωγικά μέσα όπως H_2O_2 , H_2SO_3 , NH_2OH και Fe^{2+} , και οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται για την επιτάχυνση της διαδικασίας έκπλυσης. Ωστόσο, τα συμβατικά ανόργανα οξέα ενδέχεται να δημιουργήσουν επικίνδυνα αέρια, όπως Cl_2 , SO_3 και NO_x , τα οποία απειλούν το περιβάλλον και τα την ανθρώπινη υγεία και είναι δύσκολο να διαχειριστούν. ^[77]

1.9.2.2 Εκχύλιση με οργανικό διαλύτη

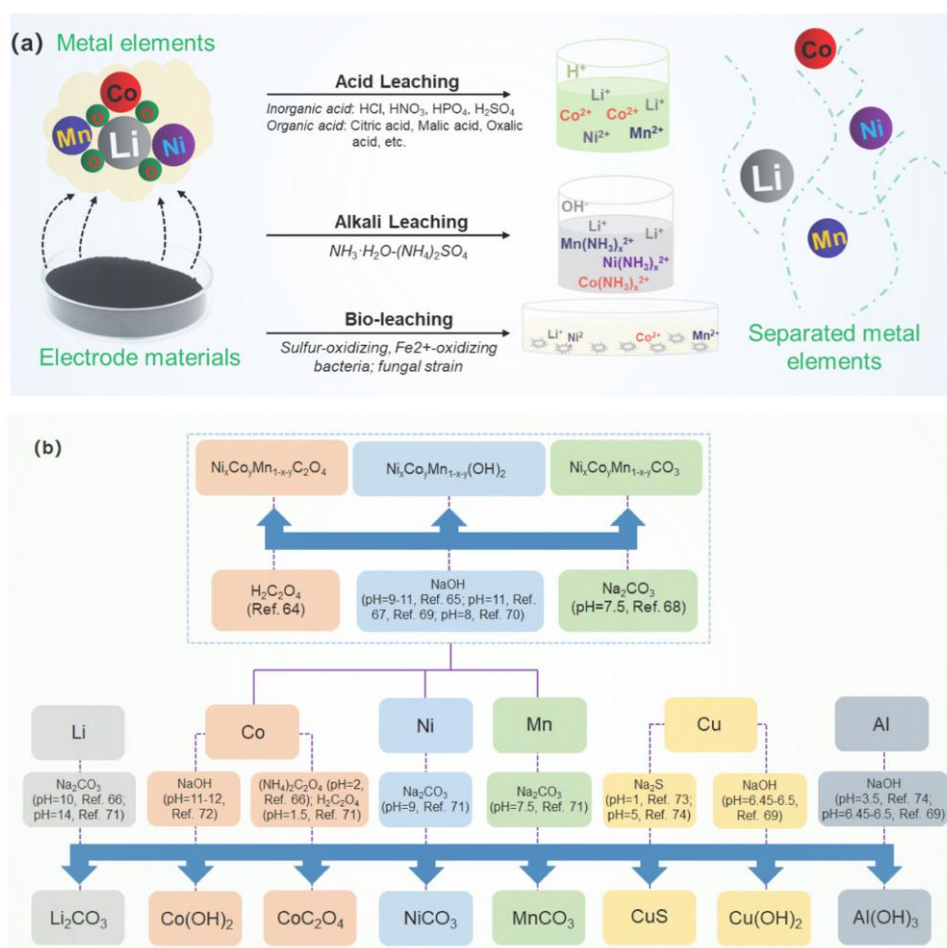
Η εκχύλιση με οργανικό διαλύτη περιλαμβάνει ένα σύστημα δύο φάσεων, μια οργανική φάση και μια υδατική φάση. Ο διαχωρισμός των συστατικών μπορεί να επιτευχθεί εξαιτίας της άνισης κατανομής τους μεταξύ των δύο φάσεων. Τα οργανικά οξέα όπως το κιτρικό οξύ, το μηλικό οξύ, ασπαρτικό οξύ, ασκορβικό οξύ, και οργανικό βασιλικό ύδωρ, αν και ασθενέστερα από τα ανόργανα οξέα, κερδίζουν ολοένα και μεγαλύτερη δημοτικότητα επειδή είναι πιο σταθερά από θερμική άποψη, έχουν μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, ανακυκλώνονται ευκολότερα και μπορούν να παράγουν ισχυρά χημικά άλατα με βαρέα μέταλλα. [Χηλικοποίηση είναι η δημιουργία δεσμών ιόντων ή μορίων με μεταλλοϊόντα.] Δεδομένου ότι τα οργανικά οξέα προέρχονται από μικροοργανισμούς δεν θεωρούνται επικίνδυνα για το περιβάλλον. Έτσι με τη χρήση των οργανικών οξέων στην εκχύλιση, αποφεύγεται η ρύπανση, η διάβρωση του εξοπλισμού καθυστερεί και μπορεί να γίνει επιλεκτική εκχύλιση μετάλλων. Οι οργανικοί παράγοντες είναι βιοαποδομήσιμοι, οπότε δεν παράγουν αέρια και τα απόβλητα που προκύπτουν από το στάδιο της εκχύλισης είναι εύκολα επεξεργάσιμα. Τα περισσότερα από τα οξέα διαχωρίζονται σε δύο στάδια, εκτός από τα οξικά, τα γαλακτικά και τα κιτρικά οξέα, που διαχωρίζονται σε ένα και τρία στάδια αντίστοιχα. Άλλα οργανικά οξέα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά την εκχύλιση είναι το οξικό οξύ, το γαλακτικό οξύ, το γλουκονικό οξύ, το μυρμηκικό οξύ, το ιμινοδιοξεικό οξύ, το μηλεϊνικό οξύ, το οξαλικό οξύ, το οξαλοοξικό οξύ, το ηλεκτρικό οξύ, το τρυγικό οξύ και το ισοκιτρικό οξύ.

Γενικότερα παρατηρείται ότι τα οργανικά οξέα παρουσιάζουν παρόμοιες αποδόσεις εκχυλίσεως με τα ανόργανα οξέα. Ωστόσο αν και τα οργανικά οξέα μπορούν να είναι αποτελεσματικά και φιλικά προς το περιβάλλον έναντι των ανόργανων οξέων, οι βιομηχανικές τους εφαρμογές καθίστανται απαγορευτικές, λόγω των υψηλών τιμών τους και των δυσκολιών που συνδέονται με το διαχωρισμό και την ανάκτηση των μετάλλων από το διάλυμα εκχύλισης. ^{[78][79][780]}

1.9.2.3 Βιολογική έκπλυση

Σε σύγκριση με την όξινη και αλκαλική έκπλυση, η βιοέκπλυση είναι μια ελκυστική εναλλακτική μέθοδος λόγω του χαμηλού κόστους της, χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και φιλικότητα προς το περιβάλλον. Χρησιμοποιείται για την επεξεργασία συμβατικών αποβλήτων, η οποία είναι ιδιαίτερα αποδοτική και έχει λίγες βιομηχανικές απαιτήσεις. Η βιοεκχύλιση είναι μια διαδικασία βιο-οξειδώσεως των μετάλλων, που επιταχύνεται χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς, οι οποίοι μετατρέπουν τις αδιάλυτες ενώσεις των μετάλλων σε υδατοδιαλυτές θεϊκές ενώσεις μετάλλων. Η μέθοδος της βιοεκχύλισης μπορεί

να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή του Li και του Co από τις χρησιμοποιημένες μπαταρίες Li-ion. Κατά τη διαδικασία, οι βιολογικοί μικροοργανισμοί και τα μεταβολικά τους προϊόντα χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή πολύτιμων μετάλλων από τις χρησιμοποιημένες LIB. Ορισμένα συστατικά, το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, η θερμοκρασία, η παροχή οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα, τοξικότητα μετάλλων, η πυκνότητα του ρευστού και πολλά ακόμα, μπορούν να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα της βιολογικής έκπλυσης. Μερικά από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα βακτηριακά στελέχη είναι τα εξής *Thiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospira ferrophila* και *Aspergillus niger*. Ενώ η βιοέκπλυση είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, εξακολουθεί να βρίσκεται σε εργαστηριακή κλίμακα λόγω των εξής μειονεκτημάτων της: η αργή κινητική, η χαμηλή απόδοση της έκπλυσης.^[81]



Εικόνα 18 (α) Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών έκπλυσης μετάλλων από τα υλικά ηλεκτροδίων. Σχήμα προσαρμοσμένο από την αναφορά (Χiao et al., 2019). (β) Τυπικές μέθοδοι για τη χημική καταβύθιση πολύτιμων μετάλλων (Παραδείγματα που συλλέχθηκαν από τις αναφορές (Gratz et al., 2014- Gu-Chun et al., 2011- He et al., 2018- Jingu Kang et al., 2010- Meshram et al., 2015- Sandhya et al., 2016- Shuva and Kurny, 2013- Weng et al., 2013- Yang and Xi, 2016- Zhang et al., 2018c- Zhu et al., 2012)). Σχήμα από αναφορά (Yao et al., 2018).

Μετά την έκπλυση των αποσυρόμενων LIB, τα περισσότερα από τα πολύτιμα μέταλλα μεταφέρονται στο διάλυμα έκπλυσης. Για τον διαχωρισμό και τον καθαρισμό των μετάλλων από πολύπλοκα διαλύματα, υπάρχουν πολυάριθμες τεχνικές, όπως η εκχύλιση με διαλύτη, χημική καταβύθιση και ηλεκτροχημική εναπόθεση (Εικόνα 18β), έχουν προταθεί.

1.9.2. 4 Εκχύλιση με διαλύτη

Η εκχύλιση με διαλύτη, εκμεταλλεζόμενη διαφορετικές διαλυτότητες των μεταλλικών ιόντων σε έναν οργανικό διαλύτη έναντι ενός υδατικού διαλύματος, έχει εφαρμοστεί σε διάφορες υδρομεταλλουργικές διεργασίες για τον επιλεκτικό διαχωρισμό πολύτιμων μεταλλικών στοιχείων από πολύπλοκες εκπλύσεις διαλυμάτων. Αυτή η εκχύλιση υγρού από υγρό έχει σχετικά σύντομο χρόνο αντίδρασης και μπορεί να ανακτήσει προϊόντα με υψηλή καθαρότητα. Πολυάριθμοι διαλύτες, έχουν δοκιμαστεί για διεργασίες εκχύλισης μετάλλων ωστόσο, απαιτούνται περισσότερες έρευνες για τη μείωση του κόστους αυτών των διαλυτών και της πολυπλοκότητας των διαδικασιών εκχύλισης.

1.9.2. 5 Χημική Κατακρήμνιση

Η χημική κατακρήμνιση ή καταβύθιση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση στοιχείων από το διάλυμα με την παραγωγή αδιάλυτων ενώσεων και ακολουθεί αμέσως μετά την εκχύλιση. Αυτό συμβαίνει συνήθως με την προσθήκη άλλων χημικών ουσιών, που είναι σε θέση να αντιδράσουν με εν διαλύσει ιόντα, σχηματίζοντας αδιάλυτα άλατα τα οποία κατακρημνίζονται. Το ίζημα μπορεί κατόπιν να διαχωριστεί με φυγοκέντριση ή διήθηση. Η χημική κατακρήμνιση λοιπόν, είναι άλλη μια επαληθευμένη προσέγγιση για το διαχωρισμό πολύτιμων μετάλλων με την προσθήκη ιόντων κατακρημνισμάτων όπως OH^- , S_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ και CO_3^{2-} στο διάλυμα έκπλυσης. Με βάση τις διαφορές στη διαλυτότητα των σχηματιζόμενων ιζημάτων, τα μέταλλα μπορούν να καθαριστούν και να ανακτηθούν από το σύνθετο διάλυμα. Οι Biswal και άλλοι διερεύνησαν την εφαρμογή του Na_2S ως μέσο για κατακρήμνιση για την ανάκτηση του Co από διάλυμα βιολογικής έκπλυσης χρησιμοποιημένων LIBs. Επιτεύχθηκε εξαιρετική απόδοση ανάκτησης του Co, με τελικό προϊόν το CoS .

1.9.2.6 Ανταλλαγή ιόντων

Στην ανταλλαγή ιόντων μια ρητίνη με υψηλή συγγένεια για ορισμένα ιόντα έρχεται σε επαφή με διάλυμα που περιέχει μέταλλα. Συνήθως η συγγένεια αυτή περιορίζεται είτε στα ανιόντα, είτε στα κατιόντα. Οι αδύναμες ρητίνες οξέος έχουν υψηλή συγγένεια για τα ιόντα υδρογόνου και επομένως αναγεννώνται εύκολα με ισχυρά οξέα.

1.9.2.7 Ηλεκτροχημικός διαχωρισμός

Για να εξαχθούν τα μεταλλικά συστατικά από το διάλυμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ηλεκτρολυτική εξαγωγή. Κατά την ηλεκτρολυτική εξαγωγή χρησιμοποιούνται δύο ηλεκτρόδια για την παροχή ενέργειας στο διάλυμα, ώστε να επιτευχθεί οξείδωση και αναγωγή. Η μέθοδος αυτή απαιτεί διαφορετικά αναγωγικά και οξειδωτικά δυναμικά για τα μέταλλα που υπάρχουν στο διάλυμα. Η εκχύλιση με διαλύτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διαχωριστούν τα μέταλλα σε διαφορετικά διαλύματα, επιτρέποντας έτσι την ηλεκτροχημική εναπόθεση να παράγει πολύ υψηλής καθαρότητας μέταλλα. Ενώ η ηλεκτροδιακή εναπόθεση είναι αποτελεσματική για την ανάκτηση μετάλλων, η προσέγγιση αυτή περιορίζεται από την υψηλή κατανάλωση ενέργειας και την πολύπλοκη λειτουργία.^{[82][83][84]}

1.9.3 Πυρομεταλλουργική επεξεργασία

Ο άλλος τρόπος επεξεργασίας και ανακύκλωσης των μπαταριών ιόντων λιθίου είναι η πυρομεταλλουργία. Σε κάθε πυρομεταλλουργική επεξεργασία περιλαμβάνεται κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών για να αναχθούν τα συστατικά των οξειδίων των μετάλλων της μπαταρίας σε κράμα Co, Cu, Fe και Ni. Αυτή είναι η πιο κοινή και εμπορικά καθιερωμένη μέθοδος ανακύκλωσης. Η πυρομεταλλουργία είναι μια διαδικασία που περιλαμβάνει δύο κύρια στάδια. Πρώτον, αφού περάσουν οι LIB κάποια αρχικά στάδια επεξεργασίας, αποτεφρώνονται στο μεταλλουργείο, εντός του οποίου οι ενώσεις θα διασπαστούν και τα οργανικά υλικά, π.χ. το πλαστικό και ο διαχωριστής, θα καούν. Τα μέταλλα θα μετατραπούν σε σχετικά σταθερά κράματα δηλαδή προϊόντα μετάλλων με βάση το Co, Fe και Ni, μέσω αναγωγής του άνθρακα σε περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας (1000 °C). Αυτά τα κράματα μετάλλων μπορούν να διαχωριστούν περαιτέρω για την εξαγωγή καθαρών υλικών μέσω υδρομεταλλουργίας. Το λίθιο, το πιο κρίσιμο στοιχείο για τις LIB, παραμένει στο κλάσμα της σκωρίας και μπορεί να ανακτηθεί με πρόσθετες διεργασίες. Στην πραγματικότητα, η άνοδος, ο ηλεκτρολύτης και το πλαστικό οξειδώνονται και παρέχουν ενέργεια για τον κλίβανο, μειώνοντας την απαίτηση για καύσιμα. Εν τω μεταξύ, το αλουμίνιο χρησιμεύει ως αναγωγικό μέσο κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Οι μεταλλικοί συλλέκτες ρεύματος βοηθούν τη διαδικασία τήξης, επιτρέποντας την ταυτόχρονη τήξη ολόκληρων κυψελών ή μονάδων. Το προϊόν αυτής της μεθόδου δηλαδή είναι ένας συνδυασμός μεταλλικού κράματος, σκωρίας και αερίων. Η σκωρία μπορεί να επεξεργαστεί περαιτέρω ή να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία τσιμέντου. Η διαδικασία είναι σχετικά ακίνδυνη και η εξώθερμη αντίδραση όπως αναφέραμε από την καύση των πολυμερών μειώνει την απαιτούμενη ενέργεια εισόδου.

Τα πλεονεκτήματα της πυρομεταλλουργίας είναι ότι είναι απλή, είναι περιττή η διαλογή και η μείωση του μεγέθους των μπαταριών. Ενώ η πυρομεταλλουργική διαδικασία έχει ήδη αναπτυχθεί στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική, εξακολουθεί να έχει προβλήματα, όπως υψηλή περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα και η κατανάλωση ενέργειας, η απαίτηση για περαιτέρω επεξεργασία των κραμάτων, και το γεγονός ότι υλικά όπως πλαστικά, γραφίτης, και το αλουμίνιο δεν ανακυκλώνονται. Κατά τη διαδικασία, τα πλαστικά, οι ηλεκτρολύτες και τα άλατα λιθίου χάνονται. Συνήθως για να διεξαχθεί επιτυχώς μια πυρομεταλλουργική επεξεργασία πρέπει να λάβουν χώρα και άλλες διαδικασίες όπως η πυρόλυση και η αναγωγή.

1.9.3.1 Πυρόλυση

Η διαδικασία της πυρόλυσης είναι η θερμοχημική αποσύνθεση της οργανικής ύλης, όταν οι θερμοκρασίες είναι αυξημένες, απουσία οξυγόνου. Οι οργανικές ενώσεις καταστρέφονται θερμικά και στη συνέχεια εξατμίζονται ως αέρια μαζί με υδρατμούς. Η πυρόλυση πραγματοποιείται σε συνθήκες κενού για να μειωθεί η θερμοκρασία βρασμού και ως εκ τούτου να αποτραπεί η πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης είναι οι εσωτερικές αντιδράσεις, που αφορούν μόνο το ίδιο υλικό. Όταν η θερμοκρασία φθάνει στους 700°C, τα οργανικά συστατικά αρχίζουν να αποσυντίθενται και εάν η ατμόσφαιρα είναι ελεγχόμενη, ο άνθρακας παραμένει ως υπόλοιπο των οργανικών, ενώ τα μεταλλικά συστατικά είναι σταθερά σε μεταλλική ή οξειδωμένη μορφή.

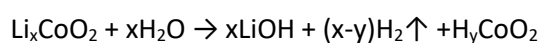
1.9.3.2 Αναγωγή - Τήξη

Όταν θερμαίνεται εκτεταμένα ένα υλικό, τήκεται. Δεδομένου ότι τα μέταλλα έχουν οξειδωθεί όταν σχηματίζονται χημικοί δεσμοί, η αντίστροφη αντίδραση πρέπει να παρέχει ηλεκτρόνια. Η προσθήκη αναγωγικών επιτρέπει την αναγωγή των δεσμευμένων μετάλλων σε μεταλλική μορφή.

1.9.4 Ανάκτηση Li σε διάφορες βιομηχανίες στον κόσμο

Αν και ορισμένες μεγάλες βιομηχανίες ανά τον κόσμο είναι γνωστές για την ανακύκλωση μπαταριών και ειδικότερα για ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων μπαταριών ιόντων λιθίου, όπως η Toxco Inc. στις Η.Π.Α, η BDC Inc. στον Καναδά, η Sony Corp. στην Ιαπωνία, η SNAM στη Γαλλία, η Umicore στο Βέλγιο και η AEA technology στο Ηνωμένο Βασίλειο, οι εταιρείες που προωθούν την ανάκτηση του Li είναι περιορισμένες. Λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας του λιθίου στον αέρα ή στην υγρασία, οι χρησιμοποιημένες μπαταρίες Li-ion υφίστανται επεξεργασία βιομηχανικά από την Toxco Inc. και την BDC Inc., χρησιμοποιώντας μονάδες ανακύκλωσης χαμηλής θερμοκρασίας μόνο στις Η.Π.Α και στον

Καναδά. Η Τοχσο ανακυκλώνει τις απορριπτόμενες μπαταρίες Li-ion μέσω ενός συνδυασμού διεργασιών, ψυχρής λειοτριβήσης (cryomilling) και πυρομεταλλουργίας. Σύμφωνα με τη διαδικασία της Τοχσο, τα απόβλητα των μπαταριών Li-ion αποθηκεύονται υπογειώς, εκφορτίζοντας τες. Κατά τη διαδικασία του ψυχρής λειοτριβήσης, οι απορριπτόμενες μπαταρίες, που περιέχουν λίθιο ψύχονται σε υγρό άζωτο στους -325°F και στη συνέχεια τεμαχίζονται μηχανικά. Μετά τον τεμαχισμό τα υλικά διαχωρίζονται και τότε η σκόνη αναμειγνύεται με νερό, όπου το λίθιο διαλύεται ως υδροξείδιο του λιθίου και παράγεται υδρογόνο. Με αυτή τη διαδικασία το κύριο προϊόν είναι το υδροξείδιο του λιθίου ακολουθούμενο από το Co, το Ni ή άλλα μέταλλα που ανακτώνται επίσης. Η ανάκτηση του υδροξειδίου του λιθίου μπορεί να εξηγηθεί μέσω της χημικής αντίδρασης:

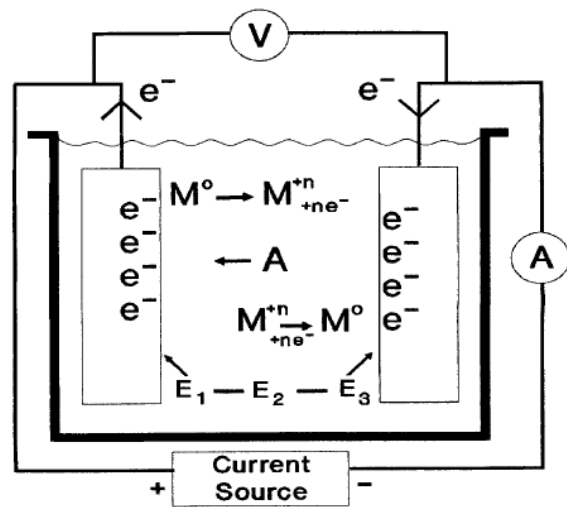


Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου υπόκεινται σε επεξεργασία στη Γαλλία (SNAM) ή στο Ηνωμένο Βασίλειο (AEA), με κύριο σκοπό την ανάκτηση ηλεκτρολύτη και πολύτιμων μετάλλων από την άνοδο. Στην εταιρεία AEA technology, ο ηλεκτρολύτης μπορεί να εξαχθεί με εμβάπτιση σε κατάλληλο διαλύτη για λίγες ώρες. Μετά το διαχωρισμό των υπολειμματικών στερεών, με εξάτμιση υπό μειωμένη πίεση, ο διαλύτης μπορεί να ανακτηθεί μέσω συμπύκνωσης, παραμένοντας καθαρός με αποτέλεσμα να συλλέγεται χωρίς περαιτέρω διαδικασία καθαρισμού. Αρκετά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαλύτες εκχύλισης, ωστόσο για να επιτευχθεί η σωστή ανάκτηση θα πρέπει να πληρούνται ορισμένες προϋποθέσεις. Θα πρέπει λοιπόν το σημείο βρασμού του διαλύτη υπό μειωμένη πίεση να είναι κάτω από τη θερμοκρασία αποσύνθεσης του άλατος λιθίου (~ 80 °C) και ο διαλύτης να βρίσκεται σε άνυδρη κατάσταση. Τα ηλεκτρόδια βυθίζονται στον διαλύτη, ο οποίος αναδεύεται, θερμαίνεται στους περίπου 50 °C για να διαχωρίσει τους ηλεκτρολύτες από τα υπολείμματα χαλκού, αλουμινίου, χάλυβα και πλαστικών. Τα σωματίδια του ηλεκτροδίου φιλτράρονται από το διάλυμα του συνδετικού υλικού και τα εναπομείναντα σωματίδια είναι το οξείδιο κοβαλτίου- λιθίου και οι διάφοροι τύποι άνθρακα.

Αν και η βιομηχανική ανάκτηση του λιθίου είναι περιορισμένη, οι δύο τεχνολογίες μεταλλουργικής επεξεργασίας που αναφέρονται συχνότερα για το σκοπό αυτό είναι η άμεση εξάτμιση υπό κενό του λιθίου, η οποία ακολουθείται από την ανάκτηση του μεταλλικού λιθίου δια αποστάξεως. Στη συνέχεια έχουμε την επιλεκτική εξάτμιση του Li, ακολουθούμενη από την ανάκτηση του οξειδίου του λιθίου. ^{[85][86][87][88][89]}

1.10 ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, επίσης γνωστή ως ηλεκτροχημική εναπόθεση ή ηλεκτροαπόθεση, είναι μια διαδικασία κατά την οποία τα ιόντα ενός διαλύματος μεταναστεύουν υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου και εναποτίθενται σε ένα ηλεκτρόδιο. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για μια μεταλλική επικάλυψη σε ένα στερεό υπόστρωμα μέσω της αναγωγής των κατιόντων του εν λόγω μετάλλου με τη βοήθεια συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος. Το προς επικάλυψη τμήμα λειτουργεί ως κάθοδος (αρνητικό ηλεκτρόδιο) ενός ηλεκτρολυτικού κελιού- ο ηλεκτρολύτης είναι διάλυμα άλατος του προς επικάλυψη μετάλλου- και η άνοδος (θετικό ηλεκτρόδιο) είναι συνήθως φτιαγμένη από αυτό το μέταλλο είτε από κάποιο άλλο αδρανές αγώγιμο υλικό. Το ρεύμα παρέχεται από εξωτερικό τροφοδοτικό. Θετικά ιόντα (κατιόντα) ταξιδεύουν προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) και τα αρνητικά ιόντα (ανιόντα) ταξιδεύουν προς το θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) όταν εφαρμοστεί δυναμικό και έτσι ολοκληρώνεται το ηλεκτρικό κύκλωμα. Οι αντιδράσεις καθόδου χαρακτηρίζονται ως αναγωγικές αντιδράσεις



Εικόνα 19 Ηλεκτρολυτικό κελί

αφού "καταναλώνονται" ηλεκτρόνια και ο αριθμός οξείδωσης μειώνεται. Οι αντιδράσεις ανόδου είναι αντιδράσεις οξείδωσης όπου απελευθερώνονται ηλεκτρόνια και ο αριθμός οξείδωσης αυξάνεται. Γενικά, τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά τις αντιδράσεις της ανόδου πρέπει να είναι ίσα σε αριθμό με τα ηλεκτρόνια που "καταναλώνονται" στις αντιδράσεις της καθόδου.

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία αλλά και διακοσμητικές τέχνες για τη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων των αντικειμένων - όπως η αντοχή στην τριβή και τη διάβρωση, η ανακλαστικότητα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα ή η εμφάνιση. Χρησιμοποιείται για τη δημιουργία πάχους σε αντικείμενα για λόγους προστασίας ή φθαρμένα μέρη ή για την κατασκευή μεταλλικών πλακών με πολύπλοκο σχήμα και άλλα. Χρησιμοποιείται για την εναπόθεση χαλκού και άλλων αγωγών κατά τη διαμόρφωση πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων και διασυνδέσεων χαλκού σε ολοκληρωμένα κυκλώματα. Χρησιμοποιείται επίσης για τον καθαρισμό μετάλλων. ^{[90][91][92]}

1.11 ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ

Ιστορικά, ο κλάδος της ηλεκτροχημείας που αποκαλούμε τώρα βολταμετρία αναπτύχθηκε από την ανακάλυψη της πολαρογραφίας το 1922 από τον Τσέχο χημικό Jaroslav Heyrovsky, για την οποία έλαβε το Βραβείο Νόμπελ Χημείας του 1959. Η βολταμετρία αναφέρεται στη μέτρηση του ρεύματος που προκύπτει από την εφαρμογή ενός δυναμικού. Σε αντίθεση με ποτενσιομετρικές μετρήσεις, οι οποίες χρησιμοποιούν μόνο δύο ηλεκτρόδια, οι βολταμετρικές μετρήσεις χρησιμοποιούν ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων. Η χρήση τριών ηλεκτροδίων (εργασίας, βοηθητικό και αναφοράς) μαζί με το όργανο του ποτενσιοστάτη επιτρέπει στοχευμένη εφαρμογή τάσεων και μέτρηση του προκύπτοντος ρεύματος.

Οι αναλυτικοί χημικοί συνήθως χρησιμοποιούν βολταμετρικές τεχνικές για τον ποσοτικό προσδιορισμό μεγάλης ποικιλίας διαλυμένων ανόργανων και οργανικών ουσιών. Οι χημικοί που ασχολούνται με την ανόργανη χημεία, τη φυσικοχημεία αλλά και τη βιοχημεία, χρησιμοποιούν ευρέως τις βολταμετρικές τεχνικές για διάφορους σκοπούς, όπως για παράδειγμα για τη μελέτη των διαδικασιών οξειδωσης και αναγωγής σε διάφορα μέσα, τις διεργασίες προσρόφησης στις επιφάνειες, τους μηχανισμούς μεταφοράς και αντίδρασης ηλεκτρονίων, την κινητική των διεργασιών μεταφοράς των ηλεκτρονίων.

1.11.1 Τεχνικές βολταμετρίας και θεωρητικές προσεγγίσεις τους

Οι διάφορες βολταμετρικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται διαχωρίζονται η μία από την άλλη πρωτίστως από την πιθανή λειτουργία που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας για την οδήγηση της αντίδρασης και από το υλικό που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο εργασίας.

Η βολταμετρία γραμμικής σάρωσης περιλαμβάνει την εφαρμογή μίας γραμμικής σάρωσης του δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας (ηλεκτρόδιο υπό μελέτη) ενώ παρακολουθείται ταυτόχρονα το ρεύμα που ρέει στο κύκλωμα. Μια γεννήτρια σήματος παράγει μια σάρωση τάσης από την E_i στην E_f και ένας ποτενσιοστάτης εφαρμόζει αυτό το πιθανό κύμα στο υπό μελέτη ηλεκτρόδιο. Η κατεύθυνση της σάρωσης μπορεί να είναι θετική ή και αρνητική. Δηλαδή, ο ρυθμός σάρωσης μπορεί να έχει οποιοδήποτε σταθερή τιμή όπου ταχύτητα σάρωσης = dE / dt . Αυτή η μέθοδος ανάλυσης χρησιμοποιείται συνήθως στην πολαρογραφία, όπου κάτω από καλά προσδιορισμένες συνθήκες, το ρεύμα που προέκυψε από μια διαδικασία οξειδοαναγωγής στο διάλυμα κατά τη διάρκεια της γραμμικής σάρωσης (LSV) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ηλεκτροενεργών συστατικών στο διάλυμα.

Μεταξύ των διαφόρων τεχνικών βολταμετρίας, εξαιρετική ευελιξία βρίσκεται στη μέθοδο που ονομάζεται βολταμετρία τετραγωνικού παλμού, η οποία είναι μια διαφορετική τεχνική στην οποία η πιθανή κυματομορφή, που αποτελείται από ένα συμμετρικό τετράγωνο κύμα σταθερού ύψους, υπερτίθεται σε ένα δυναμικό βάσης. Τα βασικά πλεονεκτήματα της SWV είναι ο εξαιρετικός διαχωρισμός κορυφών και η υψηλή ευαισθησία.

Η αναδιαλυτική βολταμετρία (ASV) είναι μια βολταμετρική τεχνική στην οποία χρησιμοποιούνται δύο στάδια: Το πρώτο στάδιο έχει να κάνει με την εναπόθεση της αναλυόμενης ουσίας από το διάλυμα επάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Στο στάδιο της εναπόθεσης, δημιουργείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας συγκέντρωση του αναλύτη πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση του στην κύρια μάζα του διαλύματος, το ηλεκτρόδιο δηλαδή «εμπλουτίζεται» με την αναλυόμενη ουσία. Ως αποτέλεσμα του σταδίου εναπόθεσης, οι αναδιαλυτικές τεχνικές παράγουν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης από όλες τις βολταμετρικές τεχνικές. Γενικά υπάρχουν δύο μέθοδοι εναπόθεσης, με ηλεκτρόλυση και με προσρόφηση. Η ηλεκτρόλυση συνοδεύεται από οξείδωση (ή αναγωγή) της υπό προσδιορισμό ουσίας στο ηλεκτρόδιο, ενώ στην εναπόθεση με προσρόφηση η υπό προσδιορισμό ουσία συμπλοκοποιείται με συμπλεκτικά αντιδραστήρια που προστίθενται στο διάλυμα. Στο δεύτερο στάδιο έχουμε τη βολταμετρική σάρωση, δηλαδή το σημείο κατά το οποίο επαναδιαλύεται το απόθεμα σαρώνοντας το δυναμικό είτε προς την καθοδική είτε προς την ανοδική κατεύθυνση οπότε έχουμε την καθοδική και την ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία αντίστοιχα. Η τεχνική της αναδιαλυτικής βολταμετρίας αναπτύχθηκε λόγω της ανάγκης ηλεκτροχημικού προσδιορισμού ουσιών με περιβαλλοντολογικό, κλινικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον σε πολύ μικρές ποσότητες. Τα χαρακτηριστικά που κάνουν την αναδιαλυτική βολταμετρία κατάλληλη μέθοδο για τέτοιες εφαρμογές είναι η μεγάλη ευαισθησία και τα χαμηλά όρια ανίχνευσης, η δυνατότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης, ο φθηνός εξοπλισμός και η ταχύτητα ανάλυσης.

Η κυκλική βολταμετρία ταχείας σάρωσης είναι μια τεχνική βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης στην οποία το διάγραμμα μας δίνει πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με το ηλεκτρολυμένα στοιχεία. Η απόκριση του ρεύματος σε ένα φάσμα τιμών δυναμικού μετρείται, κάνοντας την μια καλύτερη τεχνική για να διακρίνουμε τις πρόσθετες συνεισφορές ρεύματος από άλλα ηλεκτροστατικά στοιχεία. Η FSCV είναι μια σχετικά γρήγορη τεχνική με σαρώσεις που καταγράφονται συνήθως κάθε 100 ms. Ωστόσο, οι γρήγορες σαρώσεις μειώνουν τον λόγο του σήματος προς το θόρυβο.^{[93][94]}

1.12 Κυκλική βολταμετρία (CV)

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια μέθοδος για τη διερεύνηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς ενός συστήματος και είναι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε κατά κύριο λόγο σε αυτή τη διπλωματική για την εξαγωγή των συμπερασμάτων. Η κυκλική βολταμετρία είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την απόκτηση ποιοτικής πληροφορίας σχετικά με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Το δυνατό πλεονέκτημα της κυκλικής βολταμετρίας είναι η ικανότητά της να παρέχει γρήγορα σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμοδυναμική των οξειδοαναγωγικών διεργασιών, την κινητική των ετερογενών αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων και τις συζευγμένες χημικές αντιδράσεις ή διεργασίες προσρόφησης. Η κυκλική βολταμετρία είναι συχνά η πρώτη πειραματική προσέγγιση που διεξάγεται σε μια ηλεκτροαναλυτική μελέτη, καθώς προσφέρει γρήγορο υπολογισμό των οξειδοαναγωγικών δυναμικών των ηλεκτροδραστικών στοιχείων και αξιολόγηση της επίδρασης του οποιουδήποτε μέσου κατά τη διαδικασία οξειδοαναγωγής.

1.12.1 Βασικές αρχές της Κυκλικής Βολταμετρίας

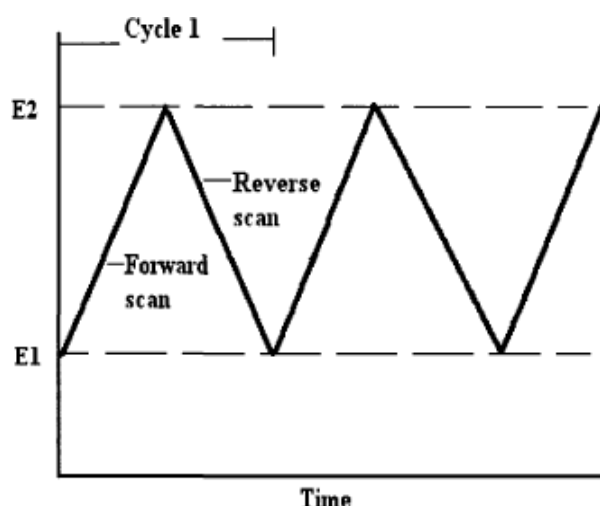
Ένα διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας λαμβάνεται εφαρμόζοντας μια γραμμική σάρωση δυναμικού, δηλαδή ένα δυναμικό που αυξάνει ή μειώνεται γραμμικά με το χρόνο, στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Καθώς το δυναμικό σαρώνεται πέρα από το τυπικό δυναμικό E° ενός αναλύτη, ένα ρεύμα ρέει μέσω του ηλεκτροδίου που είτε οξειδώνει είτε ανάγει τον αναλύτη. Το μέγεθος αυτού του ρεύματος είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση του αναλύτη στο διάλυμα, πράγμα που επιτρέπει στην κυκλική βολταμετρία να χρησιμοποιείται για τον αναλυτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης.

Ο απαιτούμενος εξοπλισμός για την εκτέλεση κυκλικής βολταμετρίας αποτελείται από ένα συμβατικό ποτενσιοστάτη τριών ηλεκτροδίων που συνδέεται με τρία ηλεκτρόδια (εργασίας, αναφοράς και βοηθητικό) βυθισμένα σε ένα διάλυμα. Ο ποτενσιοστάτης εφαρμόζει και διατηρεί το δυναμικό μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς ενώ ταυτόχρονα μετράει το ρεύμα στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Φορτίο ρέει μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Για την καταγραφή χρησιμοποιείται μια συσκευή εγγραφής (όπως ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής) και το διάγραμμα που προκύπτει είναι ένα γράφημα του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού.

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια τεχνική σάρωσης δυναμικού. Περιλαμβάνει τη σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου μεταξύ των ορίων E_1 και E_2 με ένα γνωστό ρυθμό σάρωσης. Αφού φτάσουμε το όριο E_2 , η σάρωση αντιστρέφεται με κατεύθυνση το E_1 για να επιτευχθεί μια κυκλική σάρωση. Η σάρωση κυκλικής βολταμετρίας είναι η γραφική παράσταση

απεικόνισης του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού και υποδεικνύει το δυναμικό στο οποίο συμβαίνει η διαδικασία οξειδοαναγωγής.

Ο άξονας του δυναμικού είναι επίσης ένας χρονικός άξονας που σχετίζεται με τον ρυθμό σάρωσης. Το σήμα διέγερσης για την κυκλική βολταμετρία είναι μια γραμμική σάρωση δυναμικού με τριγωνική κυματομορφή όπως φαίνεται στο σχήμα. Αυτό το τριγωνικό σήμα διέγερσης σαρώνει το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου



Εικόνα 20 Μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού ως συνάρτηση του χρόνου σε ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας.

μεταξύ δύο τιμών, που ορισμένες φορές ονομάζεται δυναμικό μεταγωγής. Το ρεύμα που μετρείται κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας συχνά κανονικοποιείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και αναφέρεται ως πυκνότητα ρεύματος. Η πυκνότητα ρεύματος τότε απεικονίζεται σε γράφημα συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού και το αποτέλεσμα αναφέρεται ως κυκλικό βολταμογράφημα. Μία κορυφή στο μετρούμενο ρεύμα παρατηρείται σε ένα δυναμικό που είναι χαρακτηριστικό για οποιοδήποτε αντίδραση λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο. Το πλάτος και το ύψος της κορυφής για μια συγκεκριμένη διαδικασία μπορεί να εξαρτάται από το ρυθμό σάρωσης, τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένο το ηλεκτρόδιο. ^{[95][96]}

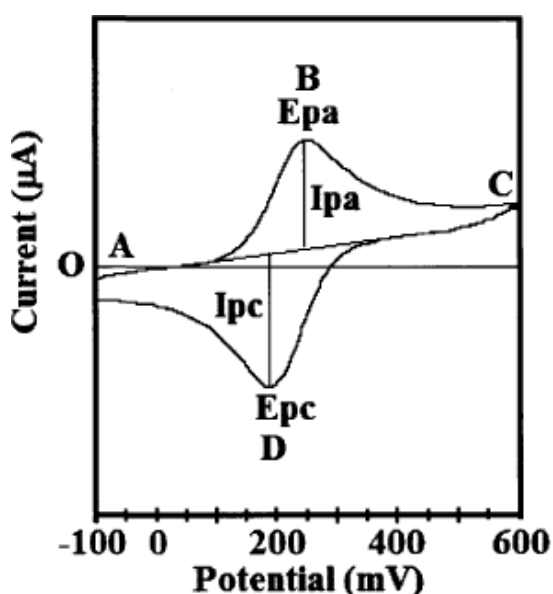
Για να διεξαχθεί μια διαδικασία οξείδωσης, εφαρμόζεται ένα θετικό δυναμικό. Σε μία τιμή θετικού δυναμικού, το στοιχείο που οξειδώνεται προσφέρει απότομα ηλεκτρόνια στο κύκλωμα (στο ηλεκτρόδιο) και αυτό εμφανίζεται ως μια απότομη αύξηση του ρεύματος, δημιουργεί μια ανοδική κορυφή ρεύματος (i_{pa}), το οποίο συνήθως δίνει κορυφή οξείδωσης σε ένα δεδομένο δυναμικό (E_{pa}). Καθοδικά ρεύματα (i_{pc}) παρατηρούνται όταν το δυναμικό εφαρμόζεται στην αρνητική κατεύθυνση και οδηγεί σε μια διαδικασία αναγωγής, ουσιαστικά δίνοντας μια κορυφή αναγωγής σε ένα δεδομένο δυναμικό (E_{pc}).

Στην κυκλική βολταμετρία, ένα στοιχείο που υφίσταται μια αναγωγή κατά τη διάρκεια μιας καθοδικής πόλωσης του ηλεκτροδίου εργασίας σε ένα διάλυμα που δεν έχει αναδευτεί, επαναοξειδώνεται εφαρμόζοντας αντίστροφη (ανοδική) σάρωση. Η συσχέτιση των καθοδικών και ανοδικών ρευμάτων κορυφής και οι διαφορές μεταξύ των καθοδικών και ανοδικών κορυφών δυναμικού με τις τιμές σάρωσης τάσης έχουν μελετηθεί μαθηματικά

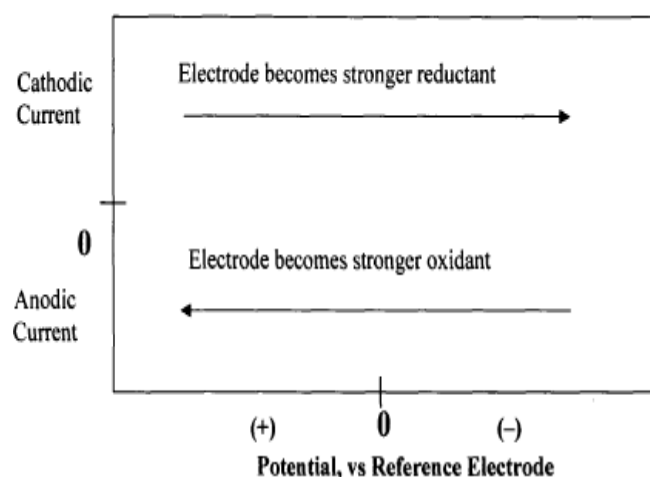
για διαφορετικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Τα ποσοστά σάρωσης στην κυκλική βολταμετρία μπορούν να είναι περίπου ίδια όπως και στην βολταμετρία μίας σάρωσης. Η κυκλική βολταμετρία καθιστά δυνατή την αποσαφήνιση της κινητικής των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Σε ένα τυπικό βολταμογράφημα, μπορεί να υπάρχουν αρκετές κορυφές. Από την εξάρτηση που έχει ο ρυθμός σάρωσης με τα πλάτη και τα δυναμικά των κορυφών που παρατηρούνται στο βολταμογράφημα, είναι δυνατόν να διερευνηθεί ο ρόλος της προσρόφησης, της διάχυσης και των μηχανισμών μιας χημικής αντίδρασης.

Οι σημαντικές παράμετροι ενός διαγράμματος κυκλικής βολταμετρίας είναι τα μεγέθη της κορυφής του ανοδικού ρεύματος (i_{pa}), της κορυφής του καθοδικού ρεύματος (i_{pc}), της κορυφής του δυναμικού της ανόδου (E_{pa}) και της κορυφής του δυναμικού της καθόδου (E_{pc}). Ένα τυπικό γράφημα του ρεύματος συναρτήσει της απόκρισης δυναμικού για ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας παρουσιάζεται παρακάτω. Στην αρχή του πειράματος, το κύριο μέρος του διαλύματος περιέχει μόνο την ανηγμένη μορφή του ζευγαριού οξειδοαναγωγής (R) έτσι ώστε στα δυναμικά χαμηλότερα από το δυναμικό οξειδοαναγωγής, δηλαδή το αρχικό δυναμικό, δεν υπάρχει καθαρή μετατροπή του R σε O, την οξειδωμένη μορφή (σημείο A). Όσο πλησιάζουμε το δυναμικό οξειδοαναγωγής, υπάρχει ένα καθαρό ανοδικό ρεύμα που αυξάνεται εκθετικά με το δυναμικό. Καθώς το R μετατρέπεται σε O, οι κλίσεις της συγκέντρωσης ρυθμίζονται τόσο για το R όσο και για το O, και άρα έχουμε διάχυση κάτω από αυτές τις κλίσεις συγκέντρωσης. Στην ανοδική κορυφή (σημείο B), το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι επαρκώς θετικό ώστε κάθε R που φθάνει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι στιγμιαία οξειδωμένο στο O. Επομένως, το ρεύμα εξαρτάται τώρα από το ρυθμό μάζας που μεταφέρεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και έτσι η εξάρτηση χρόνου δίνεται από την εξίσωση qf με αποτέλεσμα μία ασύμμετρη μορφή κορυφής. Με την αντιστροφή της σάρωσης (σημείο C), το ρεύμα συνεχίζει μειώνεται με qf έως ότου το δυναμικό πλησιάσει το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Σε αυτό το σημείο, συμβαίνει μια καθαρή αναγωγή του O έως το R, η οποία προκαλεί ένα καθοδικό ρεύμα το οποίο τελικά παράγει μια κορυφή απόκρισης (σημείο D). Εάν ένα σύστημα οξειδοαναγωγής παραμένει σε ισορροπία καθ' όλη τη σάρωση του δυναμικού, η ηλεκτροχημική αντίδραση λέγεται ότι είναι αναστρέψιμη. Με άλλα λόγια, η ισορροπία απαιτεί να διατηρηθούν οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του O και του R σε τιμές που απαιτούνται από την εξίσωση Nernst. Υπό αυτές τις συνθήκες, οι ακόλουθες παράμετροι χαρακτηρίζουν το κυκλικό βολταμογράφημα της διαδικασίας οξειδοαναγωγής. Ο διαχωρισμός των κορυφών δυναμικού ($E_{pa} - E_{pc}$) ισούται με $57/n$ mV για όλους τους

ρυθμούς σάρωσης, όπου n είναι ο αριθμός των ισοδυνάμων ηλεκτρονίων που μεταφέρονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οξειδοαναγωγής. Η κατάσταση είναι πολύ διαφορετική όταν η αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι μη αναστρέψιμη, όταν οι χημικές αντιδράσεις είναι συζευγμένες στη διαδικασία οξειδοαναγωγής ή όταν λαμβάνει χώρα προσρόφηση είτε αντιδραστηρίων είτε προϊόντων. Στην πραγματικότητα, είναι αυτές οι "μη ιδανικές" καταστάσεις οι οποίες συνήθως είναι μεγαλύτερου χημικού ενδιαφέροντος και για τις οποίες οι διαγνωστικές ιδιότητες της κυκλικής βολταμετρίας είναι ιδιαίτερα κατάλληλες. Αυτό είναι χρήσιμο για την καλύτερη κατανόηση των λειτουργιών της τεχνικής. Όπως φαίνεται στο σχήμα, η σάρωση του δυναμικού προς την αρνητική κατεύθυνση καθιστά το ηλεκτρόδιο ισχυρότερο αναγωγικό, ενώ η σάρωση του δυναμικού προς τη θετική κατεύθυνση το καθιστά καλύτερο οξειδωτικό.^{[97][98][99]}



Εικόνα 21 Τυπικό γράφημα κυκλικής βολταμετρίας του ρεύματος με το δυναμικό



Εικόνα 22 Άξονες ρεύματος και δυναμικού στην κυκλική βολταμετρία

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η ανακύκλωση των μπαταριών λιθίου - ιόντων περιλαμβάνει τη συλλογή τους από συγκεκριμένα σημεία συλλογής, την αποσυναρμολόγηση τους και μια σειρά διαδικασιών μέχρι την ανακύκλωση όλων των συστατικών τους υλικών. Η ανακύκλωση των μπαταριών λιθίου - ιόντων μπορεί να μειώσει την κατανάλωση πόρων και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου που συνδέονται με την εξόρυξη και την παραγωγή των υλικών για την κατασκευή τους. Επιπλέον, η ανακύκλωση των μπαταριών λιθίου - ιόντων μπορεί να αποτρέψει σε ένα μέρος τον κίνδυνο επιβλαβών ουσιών που απελευθερώνονται στο περιβάλλον από απόβλητα μπαταρίες.

Αρχικά έγινε η συλλογή χρησιμοποιημένων μπαταριών από διάφορες συσκευές όπως κινητά, λαπτοπ, ταμπλετ, όπως φαίνεται στην εικόνα παρακάτω.



Εικόνα 23 Μπαταρίες λιθίου ιόντων στο εργαστήριο

Πρώτο βήμα ήταν να γίνει μερικώς αποσυναρμολόγηση αυτών, αφαιρώντας τα πλαστικά προστατευτικά καλύμματα από τις άκρες, δηλαδή στο πάνω και κάτω μέρος της κάθε μπαταρίας, με σκοπό να απογυμνωθούν τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Στη συνέχεια, οι μπαταρίες βυθίζονταν σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου NaCl 10% w/v για τουλάχιστον 48 ώρες για να εξασφαλιστεί η πλήρης αποφόρτιση. Μετά από αυτό το στάδιο, οι μπαταρίες θα αποσυναρμολογηθούν χειροκίνητα για να ληφθούν η κάθοδος, η άνοδος και άλλα απορριπτόμενα υλικά. Για να εξασφαλιστεί η ασφάλεια, αυτές οι διαδικασίες πραγματοποιούνταν πάντα στον απαγωγό με ειδικά γάντια προστασίας από τη θερμότητα, μάσκα προσώπου για τα αέρια που απελευθερώνονται και προστατευτικά γυαλιά για τα μάτια.

Αφού βυθιστούν οι μπαταρίες σε αυτό το διάλυμα, παρατηρείται έντονη δημιουργία φυσαλίδων από τα ηλεκτρόδια, όπως αποτυπώνεται στην εικόνα. Οι φυσαλίδες οφείλονται στην ηλεκτρόλυση του νερού, το υδρογόνο, το οξυγόνο και ενδεχομένως σε χλώριο.



Εικόνα 24 Αποφόρτιση μπαταριών σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου.



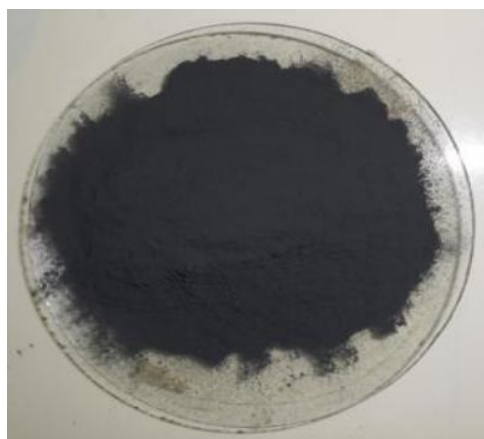
Εικόνα 25 Γλυκό ανόδου - καθόδου μετά την αποσυναρμολόγηση της μπαταρίας.

Μετά από 24 - 48 ώρες τουλάχιστον, αφαιρούνταν οι μπαταρίες από αυτό το διάλυμα και αφού ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό, συνεχιζόταν η αποσυναρμολόγηση. Αφαιρώντας την πλαστική θήκη, ουσιαστικά ξεδιπλωνόταν το εσωτερικό της μπαταρίας σαν δυο φαρδιές κορδέλες, η άνοδος, το κομμάτι με τον χαλκό και τη μαύρη αυτή επικάλυψη πάνω του, που αναφέρεται ως black mass και η κάθοδος από αλουμίνιο με τη δική του επικάλυψη (black mass) επίσης και το διαχωριστικό πλαστικό διάφανο φιλμ. Ξεχωρίζοντας τα φύλλα αλουμινίου με τη μαύρη επικάλυψη (κάθοδος) ακολουθούσε ο θρυμματισμός αυτού σε μικρά κομματάκια και η ζύγιση περί τα 10 g black mass.



Εικόνα 26 Black mass μετά το θρυμματισμό αυτού.

Έπειτα παρασκευαζόταν διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 3M, με την προσθήκη ορισμένης ποσότητας υδροξειδίου του νατρίου στερεάς μορφής σε απιονισμένο νερό. Περίπου 10 g υλικού καθόδου, τοποθετούνταν στο διάλυμα NaOH, για 2 ώρες στους 60°C με μαγνητική ανάδευση και το φύλλο αλουμινίου διαλυόταν πλήρως μετά από 10 λεπτά. Τα υπολείμματα στη συνέχεια υποβάλλονταν σε διήθηση υπό κενό, με σκοπό να διαχωριστεί η μαύρη μάζα από το διάλυμα. Το φιλτράρισμα γινόταν με κωνική φιάλη και φίλτρο με εφαρμοσμένο διηθητικό, δηλαδή πορώδες χαρτί και αντλία κενού που βοηθούσε στο να γίνει γρηγορότερα η διαδικασία.

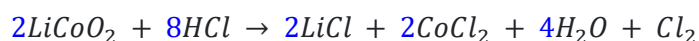


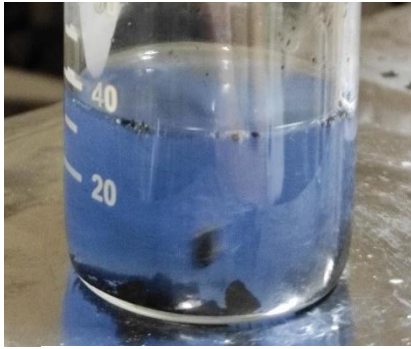
Εικόνα 27 Υλικό καθόδου μετά από φιλτράρισμα.

Στην συνέχεια, η σκόνη συλλέχθηκε και αφού ζυγίστηκε περί τα 8 g προστέθηκαν 30 ml απιονισμένο νερό (H₂O), μαζί με 7 ml υδροχλωρικού οξέος (HCl) 37% a.r. και 3,5 ml υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) 30% w/w σε νερό, σε ανάδευση για 1 ώρα στους 50°C. Αφού αποσυρόταν από τη θέρμανση και αφηνόταν η θερμοκρασία να πέσει, γινόταν έλεγχος του pH, το οποίο προέκυπτε μηδέν, λόγω υδροχλωρικού οξέος και στη συνέχεια λάμβανε χώρα πάλι διήθηση, με σκοπό αυτή τη φορά μετά το διαχωρισμό να αξιοποιηθεί το διάλυμα που προέκυπτε. Το διάλυμα χαρακτηριστικής απόχρωσης ερυθρού χρώματος σε αυτό το βήμα, είναι πλούσιο σε ιόντα λιθίου και κοβαλτίου, έχει παρασκευαστεί με διάλυση του υλικού της καθόδου, που ανακτήθηκε από εξαντλημένες μπαταρίες Li-ion, με υδροχλωρίο HCl και υπεροξειδίου του υδρογόνου H₂O₂ σε αυτή την κατάλληλη αναλογία όπως αναφέρθηκε. Συγκεκριμένα το διάλυμα που ελήφθη ήταν πλούσιο σε κοβάλτιο, του οποίου το κόκκινο χρώμα που λαμβάνουμε, οφείλεται στα ένυδρα ιόντα κοβαλτίου με φορτίο +2 (εικόνα 28^A). Επαλήθευση πραγματοποιήθηκε και με δεύτερο τρόπο, προσθέτοντας αλκοόλη. Έτσι δημιουργείται το σύμπλοκο CoCl₄ με φορτίο -2 με ιδιαίτερο γαλάζιο χρώμα, όπως φαίνεται στην (εικόνα 28^B). Παρακάτω παρατίθεται και η αντίδραση που περιγράφει το διάλυμα που παρασκευάστηκε.



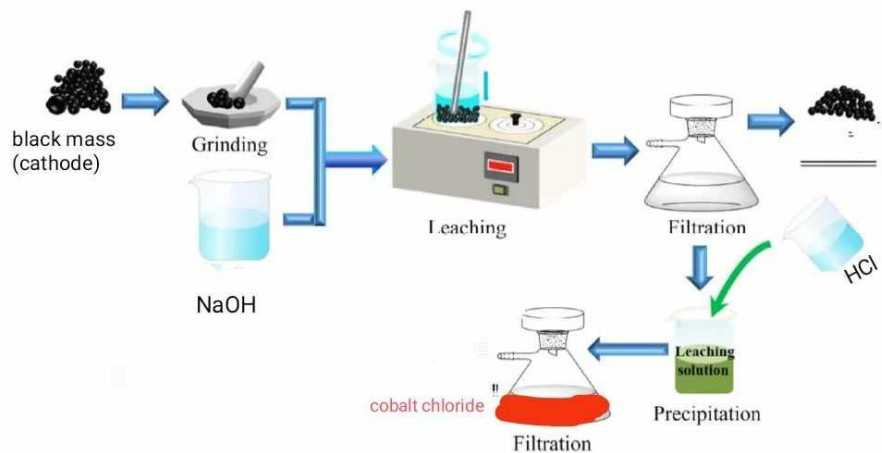
Εικόνα 28^A. Ένυδρη μορφή του Co·6H₂O





Εικόνα 28^B Μπλε Κοβάλτιο (Cobalt blue)

Το κλωριούχο κοβάλτιο (II) είναι ανόργανη ένωση του χλωρίου και του κοβαλτίου, με τύπο CoCl_2 . Συχνά απαντάται με την εξαένυδρη μορφή του $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, που είναι μία από τις πιο χρησιμοποιημένες ενώσεις κοβαλτίου στο εργαστήριο. Η εξαένυδρη έχει βαθύ βιολετί χρώμα, ενώ η άνυδρη μορφή CoCl_2 έχει χρώμα γαλάζιο. Η διαδικασία ολόκληρη περιγράφεται βήμα-βήμα στο παρακάτω σχήμα.^[100]



Εικόνα 29 Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

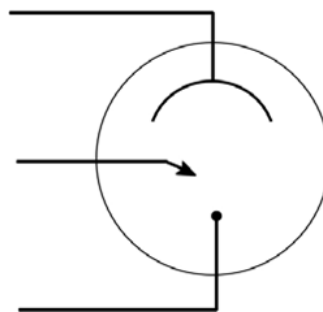
2.2 ΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΗΣ

Με τον όρο ποτενσιομετρία περιγράφεται ένα σύνολο ηλεκτροχημικών τεχνικών ανάλυσης, στις οποίες η αναλυτική πληροφορία προκύπτει με μέτρηση της ηλεκτρεγερτικής δύναμης (HEΔ) ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου. Ο ποτενσιοστάτης είναι δηλαδή ένα ηλεκτρονικό όργανο που μετράει και ελέγχει την διαφορά τάσης ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια που βρίσκονται μέσα σε μια ηλεκτροχημική κυψέλη. Συγκεκριμένα επιβάλλει κάποιο σταθερό δυναμικό ανάμεσα σε ένα ηλεκτρόδιο που ονομάζεται ηλεκτρόδιο Εργασίας (HE) ή working electrode (WE) και σε ένα άλλο ηλεκτρόδιο που ονομάζεται ηλεκτρόδιο Αναφοράς (HA) ή reference electrode (RE). Και τα δύο ηλεκτρόδια είναι μέρος της ηλεκτροχημικής κυψέλης. Ο ποτενσιοστάτης πραγματοποιεί τον έλεγχο αυτού του δυναμικού, εισάγοντας ρεύμα μέσα στην κυψέλη μέσω ενός τρίτου ηλεκτροδίου που ονομάζεται Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο (BH) ή auxiliary - counter electrode (CE).

Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο CE

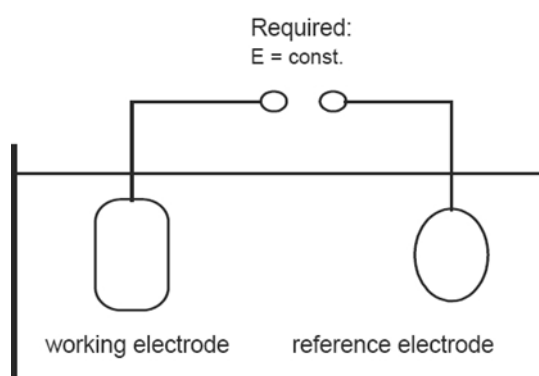
Ηλεκτρόδιο Αναφοράς RE

Ηλεκτρόδιο Εργασίας WE



Ο λόγος που χρησιμοποιούνται τα *Εικόνα 30 Συμβολισμός των ηλεκτροδίων της ηλεκτροχημικής κυψέλης* ηλεκτρόδια είναι γιατί κατά την μελέτη των

ηλεκτροχημικών αντιδράσεων είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε ή να μπορούμε να ελέγχουμε το δυναμικό της διαφασικής διπλοστιβάδας που σχηματίζεται ανάμεσα σε ένα ηλεκτρόδιο και το διάλυμα στο οποίο είναι βυθισμένο. Για να μπορούμε να μετράμε αυτό το δυναμικό, αλλά και να έχουμε την δυνατότητα να του επιβάλλουμε μια τιμή που εμείς επιθυμούμε, χρησιμοποιούμε το ηλεκτρόδιο αναφοράς (εικόνα 30). Το ηλεκτρόδιο αυτό, όμως δεν πρέπει να διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα καθώς αυτό μπορεί να καταστρέψει τον έλεγχο του επιβαλλόμενου δυναμικού και να μεταβάλει την τιμή του.

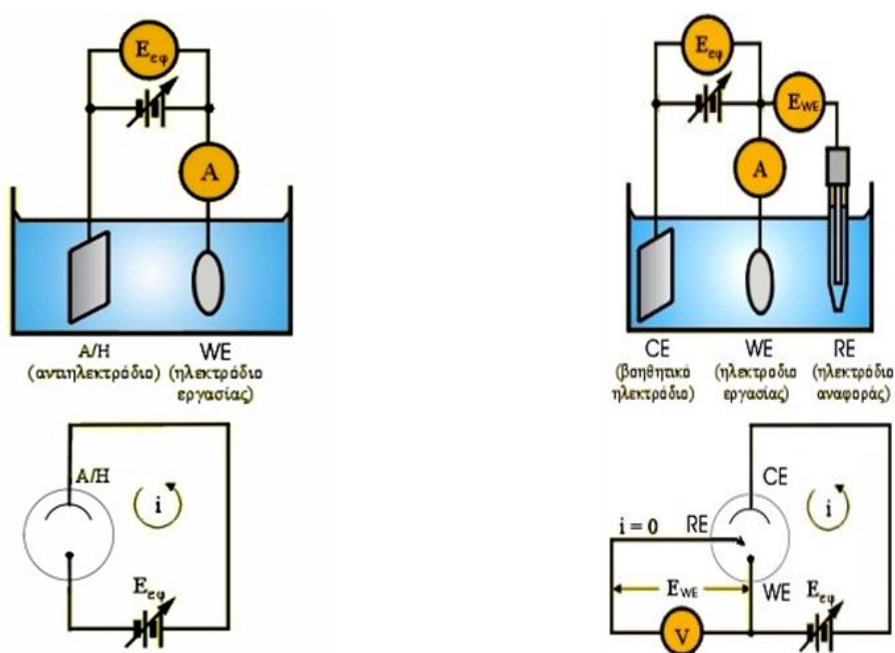


Εικόνα 31 Έλεγχος δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας

Για να είναι εφικτό λοιπόν να διατηρηθούν σταθερές οι τιμές των δυναμικών προστίθεται στην ηλεκτροχημική κυψέλη και το τρίτο ηλεκτρόδιο, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο, του οποίου ο ρόλος είναι ακριβώς να επιτρέπει την ροή του ρεύματος που εισέρχεται ή εξέρχεται από την κυψέλη.

Η ιστορική εξέλιξη του ποτενσιοστάτη, δείχνει την αναγκαιότητα και την χρησιμότητα των τριών ηλεκτροδίων. Η ηλεκτροχημεία ξεκίνησε να μελετάει κυψέλες με δύο ηλεκτρόδια μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα σε μελέτες για παράδειγμα ηλεκτρόλυσης. Ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια εφαρμόζεται μια σταθερή τάση $E_{εφ}$. Η διάταξη των ηλεκτροδίων στην κυψέλη και το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα παρουσιάζεται στο σχήμα 32 Το ένα ηλεκτρόδιο όπως βλέπουμε ονομάζεται τότε ηλεκτρόδιο εργασίας (και συνήθως αυτό είναι η κάθοδος) και το άλλο ηλεκτρόδιο ονομάζεται αντιηλεκτρόδιο (και είναι συνήθως η

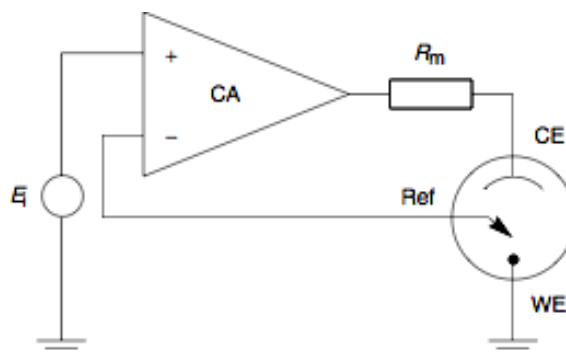
άνοδος). Το τελευταίο είναι αυτό που παίζει τον ρόλο του βοηθητικού ηλεκτροδίου στην διάταξη με τα τρία ηλεκτρόδια αφού από αυτό περνάει το ρεύμα στην κυψέλη. Για την διάταξη αυτήν ισχύει η σχέση $E_{εφ} = E_{αν} - E_{καθ} + iR$ με $E_{αν}$ το δυναμικό της ανόδου, $E_{καθ}$ το δυναμικό της καθόδου, i το ρεύμα που διαρρέει το ηλεκτρολυτικό στοιχείο και R την ωμική αντίσταση του στοιχείου έτσι ώστε iR να είναι η ωμική πτώση τάσης στο στοιχείο όπως έχει αναφερθεί και στον κεφάλαιο 1. Το άθροισμα των όρων $E_{αν}$, $E_{καθ}$ και iR όπως βλέπουμε διατηρείται σταθερό χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι και οι τιμές των επιμέρους όρων διατηρούνται σταθερές. Για να καταστεί δυνατή η παρακολούθηση και ο έλεγχος του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας είναι απαραίτητη η παρουσία ενός τρίτου ηλεκτροδίου.



Εικόνα 32 Διάταξη με δυο ηλεκτρόδια, διάταξη με τρία ηλεκτρόδια

Ο Hickling το 1942 για πρώτη φορά είχε την ιδέα να ελέγχει αυτόματα το δυναμικό της κυψέλης μέσω ενός τρίτου ηλεκτροδίου που ονομάστηκε ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η παραπάνω σχέση εξακολουθεί να ισχύει, μόνο που τώρα υπάρχει η δυνατότητα παρακολούθησης του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας. Εάν διαπιστωθεί ότι το δυναμικό αυτό πάει να "ξεφύγει" από την προκαθορισμένη ή προγραμματισμένη τιμή του, μεταβάλλεται η τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης ($E_{εφ}$) προς την κατεύθυνση που χρειάζεται, ώστε η τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας να επανέλθει στην επιθυμητή τιμή.

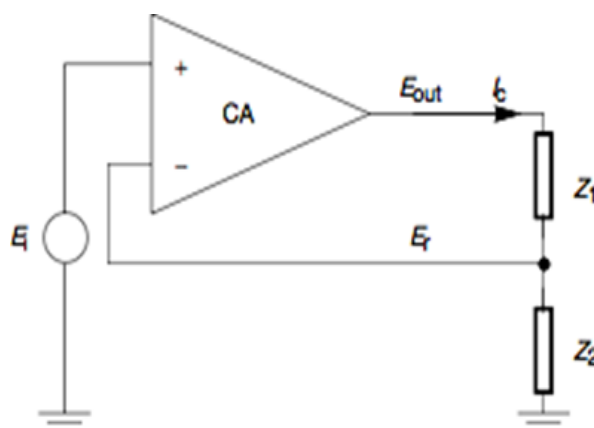
Όταν αλλάζουμε την εφαρμοζόμενη τάση $E_{εφ}$ αλλάζει το ρεύμα i που ρέει ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας WE και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο CE. Στις περισσότερες εφαρμογές ο ποτενσιοστάτης μετράει αυτό το ρεύμα και αλλάζει ανάλογα το δυναμικό ανάμεσα στα WE και RE. Έτσι η μεταβλητή που ελέγχεται με έναν ποτενσιοστάτη είναι το δυναμικό της κυψέλης ενώ η μετρούμενη μεταβλητή είναι το ρεύμα της



Εικόνα 33 Βασική διάταξη Ποτενσιοστάτη

κυψέλης. Η βασική αυτή αρχή έμεινε ίδια μέχρι σήμερα. Σε γενικές γραμμές λοιπόν, ο ποτενσιοστάτης μετράει την διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας WE και το ηλεκτρόδιο αναφοράς RE, εισάγει ρεύμα μέσω του βοηθητικού ηλεκτροδίου CE και μετράει αυτό το ρεύμα μέσω της πτώσης τάσης iR πάνω σε μια αντίσταση R_m η οποία βρίσκεται σε σειρά όπως βλέπουμε στο σχήμα. Ο ενισχυτής ελέγχου (control amplifier - CA) κρατάει την διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο εργασίας όσο το δυνατότερο πιο κοντά στην τάση της πηγής εισόδου E_i . Προσαρμόζει την έξοδο του ώστε να ελέγχει αυτόματα το ρεύμα της κυψελίδας έτσι ώστε αυτή η συνθήκη ισότητας να διατηρείται. ^{[101][102]}

Ένας ποτενσιοστάτης σήμερα, αποτελείται από ένα κύκλωμα που ελέγχει το δυναμικό κατά μήκος της κυψέλης με το να ανταποκρίνεται στις αλλαγές της αντίστασης κατά μήκος της κυψελίδας, η οποία αλλάζει ανάλογα με το ρεύμα που τροφοδοτείται το σύστημα. Μια υψηλότερη αντίσταση θα έχει ως αποτέλεσμα ένα μειωμένο ρεύμα, ενώ μια χαμηλότερη αντίσταση θα έχει ως αποτέλεσμα ένα αυξημένο ρεύμα, έτσι ώστε να διατηρήσουμε ένα σταθερό δυναμικό, όπως προκύπτει από τον νόμο του Ohm. Έτσι η μεταβλητή αντίσταση του συστήματος και το ελεγχόμενο ρεύμα είναι αντιστρόφως ανάλογα: $I_0 = E_c / R_v$, με I_0 να είναι το ηλεκτρικό ρεύμα εξόδου του ποτενσιοστάτη, E_c είναι η τάση την οποία κρατάμε σταθερή, και R_v είναι η ηλεκτρική αντίσταση η οποία μεταβάλλεται. Αν τις δούμε από ηλεκτρική πλευρά, η ηλεκτροχημική κυψελίδα και η αντίσταση μέτρησης ρεύματος R_m μπορούν να θεωρηθούν ως δύο εμπεδήσεις (εικόνα 34).



Εικόνα 34 Σχέδιο κυκλώματος ποτενσιοστατικού ελέγχου με την κυψελίδα αντικατεστημένη με δυο εμπεδήσεις.

Η Z_1 περιλαμβάνει την R_m σε σειρά με την διαφασική εμπέδηση του βοηθητικού ηλεκτροδίου και την αντίσταση του διαλύματος ανάμεσα στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η Z_2 αναπαριστά την διαφασική εμπέδηση του ηλεκτροδίου εργασίας σε σειρά με την αντίσταση του διαλύματος ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

2.2.1 Ηλεκτρόδιο Αναφοράς

Οι επιθυμητές ιδιότητες ενός ηλεκτροδίου αναφοράς είναι οι εξής:

1. Ανάπτυξη δυναμικού σταθερού και ανεξάρτητου συστάσεως του διαλύματος,
2. Διατήρηση δυναμικού σταθερού κατά τη διαρροή του από μικρό ρεύμα (τάξεως μερικών nA) για μεγάλα χρονικά διαστήματα (π.χ. όσο διαρκεί η μέτρηση της ΗΕΔ του στοιχείου) ή μεγαλύτερο ρεύμα (της τάξεως μερικών μ A) για πολύ σύντομα χρονικά διαστήματα (π.χ. κλάσμα s),
3. Εύκολη, χαμηλού κόστους κατασκευή, ο μικρός θερμικός συντελεστής δυναμικού και το ελάχιστο δυναμικό υγρού συνδέσμου.

Συνηθέστεροι τύποι ηλεκτροδίων αναφοράς είναι το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, ηλεκτρόδιο καλομέλανος και το ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου. Στην σειρά πειραμάτων σε αυτή τη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε το τελευταίο, ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου.

Το ηλεκτρόδιο αργύρου - χλωριούχου αργύρου $Ag|AgCl$ (κορ.), KCl (xM) είναι ανάλογο με το ηλεκτρόδιο καλομέλανος και αποτελείται από σύρμα ή έλασμα Ag , ηλεκτρολυτικά επικαλυμμένο με $AgCl$, που είναι βυθισμένο σε διάλυμα KCl γνωστής συγκεντρώσεως, κορεσμένο με $AgCl$. Η ηλεκτροδιακή ημιαντίδραση είναι $AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$. Είναι κατάλληλο για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες ($T < 275^\circ C$) ενώ παρέχει τη δυνατότητα κατασκευής μικροηλεκτροδίων. Χρησιμοποιείται κυρίως ως εσωτερικό ηλεκτρόδιο εκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων (EHI). Η λειτουργία των εκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων στηρίζεται στη χρήση καταλλήλων μεμβρανών που να αποκρίνονται σε ένα μόνο ιόν (ιδανικά). Το δυναμικό ενός EHI παρέχεται από τη σχέση $E_{EHI} = E' + S \log a_A$ όπου E' η χαρακτηριστική σταθερά και $S = 2,303 RT/z_A F$. Τα EHI έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά ποιότητας:

1. Καμπύλη αναφοράς (αποκρίσεως), πρόκειται για τη γραφική παράσταση της σχέσεως E (ΗΕΔ) ως συνάρτηση του $\log a_A$.
2. Όριο ανιχνεύσεως είναι η ενεργότητα στην οποία το δυναμικό ηλεκτροδίου αποκλίνει από την προέκταση του ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης αναφοράς κατά $18/z_A mV$

3. Απόκριση κατά Nernst. Ένα EHI αποκρίνεται κατά Nernst, όταν, δεκαπλασιασμός ή υποδεκαπλασιασμός της ενεργότητας του ιόντος A προκαλεί μεταβολή του δυναμικού του κατά $S = 2,303 RT/z_A F$ volts ($0,05916/z_A$ volts στους $25\text{ }^\circ\text{C}$). Ο προλογαριθμικός συντελεστής S ονομάζεται κλίση (slope) του EHI.

4. Ποτενσιομετρικός συντελεστής εκλεκτικότητας, δίνεται από την εξίσωση Nikolskii. Όσο μεγαλύτερη είναι η εκλεκτικότητα του EHI για το προσδιοριζόμενο ιόν τόσο μικρότεροι είναι οι ποτενσιομετρικοί συντελεστές εκλεκτικότητας των παρεμποδιζόντων ιόντων. Η τιμή του εξαρτάται από τις α_A, α_B με τις οποίες υπολογίστηκε και συνεπώς ενδιαφέρει η τάξη μεγέθους του και όχι η ακριβής τιμή του.

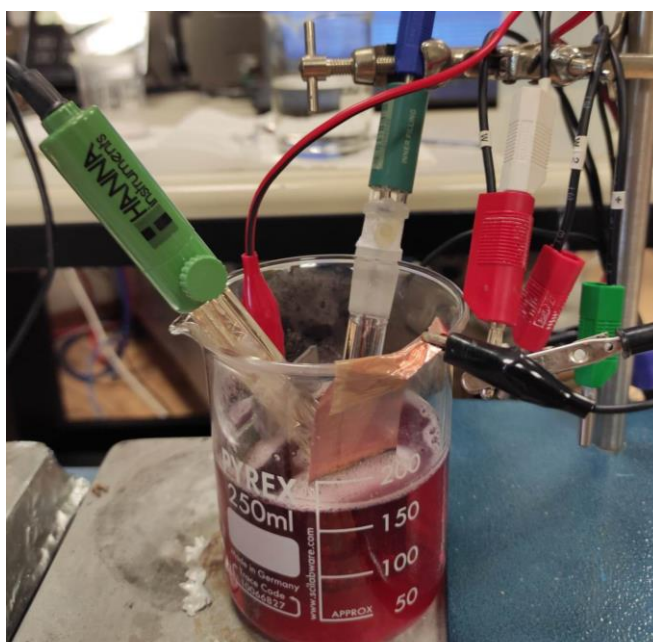
5. Πρακτικός χρόνος αποκρίσεως, είναι ο χρόνος που χρειάζεται η ΗΕΔ του ζεύγους EHI - ηλεκτροδίου αναφοράς να φθάσει σε τιμή που απέχει ± 1 mV από την τελική τιμή στη στατική κατάσταση, όταν γίνει μία απότομη μεταβολή στην ενεργότητα του μετρούμενου ιόντος ή από τη στιγμή επαφής του ζεύγους των ηλεκτροδίων με το διάλυμα.

Τα EHI πρέπει να χαρακτηρίζονται από σταθερότητα και επαναληπτικότητα (ικανοποιητική $\pm 0,1$ mV) και να είναι απαλλαγμένα από ολίσθηση (βραδεία, μη τυχαία μονοκατευθυνόμενη μεταβολή δυναμικού). Επίσης πρέπει να έχουν μικρή θερμική υστέρηση, χαμηλό κόστος και μεγάλο χρόνο ζωής. Η λειτουργία των EHI επηρεάζεται από παράγοντες όπως το pH, η ιοντική ισχύς και η θερμοκρασία.^{[103][104]}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: το διάλυμα από την έκπλυση της καθόδου μπαταριών ιόντων λιθίου με υδροχλωρικό οξύ το διατηρούσαμε σε ένα ποτήρι ζέσης και μέσα σε αυτό τοποθετούνταν τρία ηλεκτρόδια για να πραγματοποιηθούν οι βολταμετρικές μετρήσεις. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (working) ήταν ένα λεπτό φύλλο χαλκού καθαρότητας 99,99%, του οποίου η επιφάνεια αφού είχε καθαριστεί με μπράσσο και ξεπλυθεί με αλκοόλη και απιονισμένο νερό, σειρά είχε να τοποθετηθεί στο ηλεκτρολυτικό κελί, όπου και έπαιζε το ρόλο της καθόδου. Αυτός ο καθαρισμός γινόταν για να απομακρυνθεί το οξείδιο του χαλκού που ενδέχεται να έχει σχηματιστεί στην επιφάνεια του, καθώς και για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων. Για ένα πείραμα όμως σαν και αυτό, μια τέτοια επίστρωση δεν είναι επιθυμητή καθώς δεν θα βοηθήσει στο να γίνει μια ομοιόμορφη απόθεση πάνω στο υλικό. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter) είναι ουσιαστικά το μέσο για την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Σκοπός αυτών των ηλεκτροδίων είναι να ολοκληρώσουν το κύκλωμα και να επιτρέψουν τη ροή φορτίου, λειτουργεί σαν άνοδος. Σε αυτό το πείραμα επιλέχθηκε πλακίδιο κράματος νικελίου. Η πλατίνα και ο γραφίτης χρησιμοποιούνται συχνά ως υλικά για το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Η πλατίνα είναι ανθεκτική στη διάβρωση, ενώ ο άνθρακας είναι φθηνός και μπορεί να απορριφθεί μετά τη χρήση. Σε αυτή την εργασία, δοκιμάστηκαν και αυτά τα υλικά, με χειρότερες επιδόσεις να έχει ο γραφίτης ο οποίος δεν είχε αντοχή και διαλυόταν κατά την διάρκεια, με την πλατίνα να έχει μέτρια απόδοση σε σχέση με το πλακίδιο κράματος νικελίου, που τελικώς είχε τις καλύτερες επιδόσεις. Η δημοτικότητά του απορρέει από την καλή ηλεκτροκαταλυτική του δράση, την υψηλή θερμική σταθερότητα και ηλεκτρική αγωγιμότητα, την αντοχή στη διάβρωση και το χαμηλό κόστος. Γενικά, πρέπει να επιλέγεται ένας καλός ηλεκτρικός αγωγός γεγονός-προϋπόθεση σαφής, γιατί αν δεν είναι καλός αγωγός, αυτό σημαίνει ότι μια μικρή ποσότητα ρεύματος



Εικόνα 35 Πειραματική διάταξη (τα τοποθετημένα ηλεκτρόδια και το διάλυμα που παρασκευάσαμε)



Εικόνα 36 Κάτοψη Πειραματικής διάταξης

μπορεί να περάσει τη διεπιφάνεια του, η οποία στη συνέχεια θα καθορίσει το μετρούμενο ρεύμα του ηλεκτροχημικού στοιχείου. Στο πείραμα λοιπόν χρησιμοποιήθηκε πλακίδιο από νικέλιο αφού πρώτα τραχύνθηκε η επιφάνεια του με τη βοήθεια γυαλόχαρτου. Το τρίτο ηλεκτρόδιο ήταν το αναφοράς (reference), και συγκεκριμένα στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο αργύρου - χλωριούχου αργύρου $Ag|AgCl$ που φυλασσόταν μέσα σε διάλυμα χλωριούχου

καλίου, με τάση $V = -0,210 V$. Επίσης καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων υπήρχε συνδεδεμένο πεχάμετρο, το οποίο έδειχνε και την θερμοκρασία ταυτόχρονα. Η πειραματική διάταξη μπορεί να φανεί από τις εικόνες 35 & 36.

Πραγματοποιήθηκαν βολταμετρικές από τις οποίες ελήφθησαν διαγράμματα έντασης ηλεκτρικού ρεύματος συναρτήσει τάσης, διατηρώντας σταθερό το pH, ελέγχοντας τη συμπεριφορά του διαλύματος και εξετάζοντας την αντίδραση για διαφορετικές θερμοκρασίες. Ταυτόχρονα, αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας ήταν η απόθεση κοβαλτίου πάνω στο κομμάτι χαλκού. Η εικόνα του φαίνεται παρακάτω.



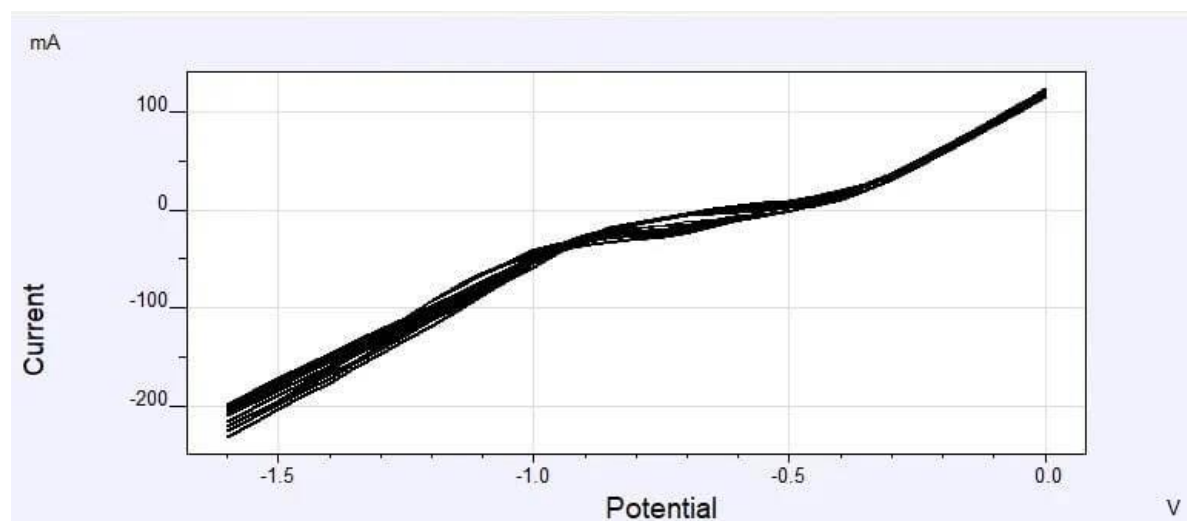
Εικόνα 37 Απόθεση κοβαλτίου πάνω σε φύλλο χαλκού

Για να γίνει έλεγχος ότι το στοιχείο που αποτέθηκε είναι κοβάλτιο, πέρα από το χρώμα του που το προδίδει, εξεταζόταν αν το μέρος του φύλλου χαλκού πάνω στο οποίο έχει αποτεθεί το υλικό έλκεται από ένα μαγνήτη. Αυτό συμβαίνει καθώς το κοβάλτιο είναι σιδηρομαγνητικό μέταλλο.

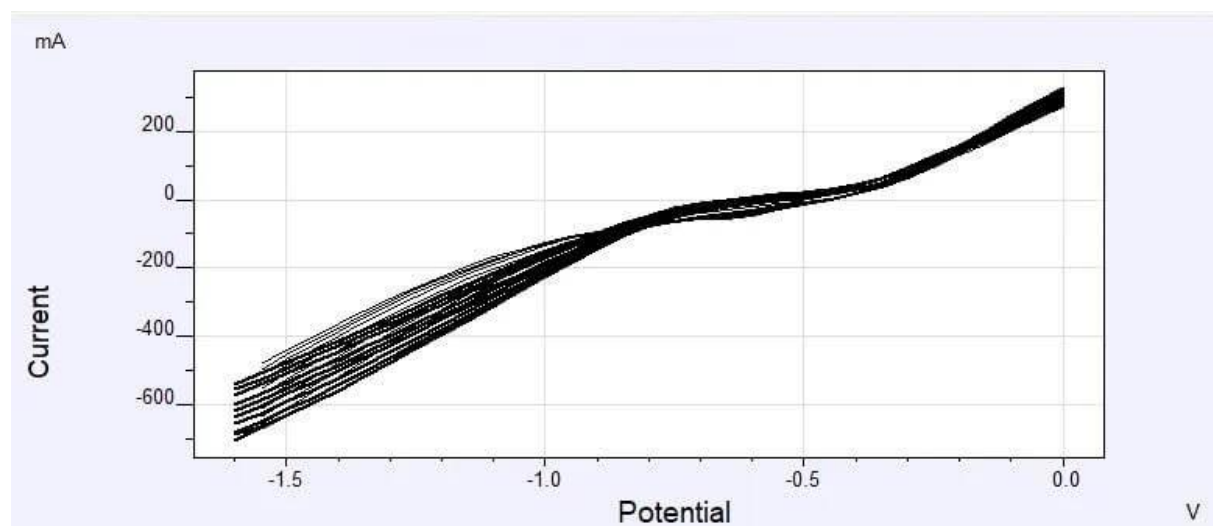
Σε αυτό το σημείο παρατίθενται τα γραφήματα των κυκλικών βολταμετριών. Αυτά παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη θερμοδυναμική των οξειδοαναγωγικών διεργασιών και την κινητική ετερογενών αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων. Προσφέρει επίσης

γρήγορο υπολογισμό των οξειδοαναγωγικών δυναμικών των ηλεκτροδραστικών στοιχείων. Στα κυκλικά βολταμογραφήματα εμφανίζονται δυο κορυφές, μια της ανοδικής και μια της καθοδικής δράσης.

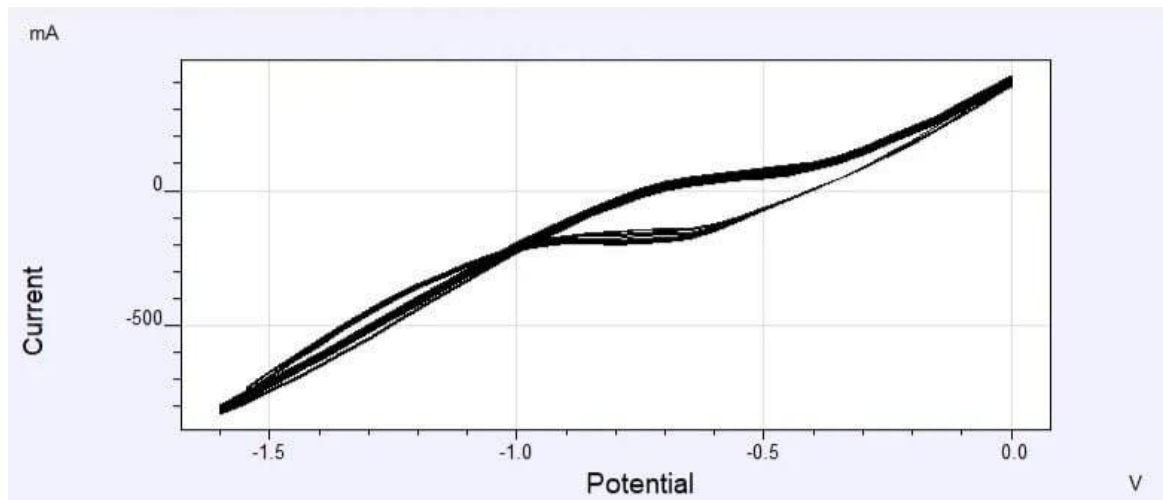
- Παρατίθενται τα διαγράμματα για $\text{pH}=2,5$ και θερμοκρασίες 25°C , 60°C , 80°C αντίστοιχα.



Διάγραμμα 1 Κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα με $\text{pH}=2,5$, θερμοκρασίας $T=25^\circ\text{C}$ με ρυθμό σάρωσης 50mV/s .



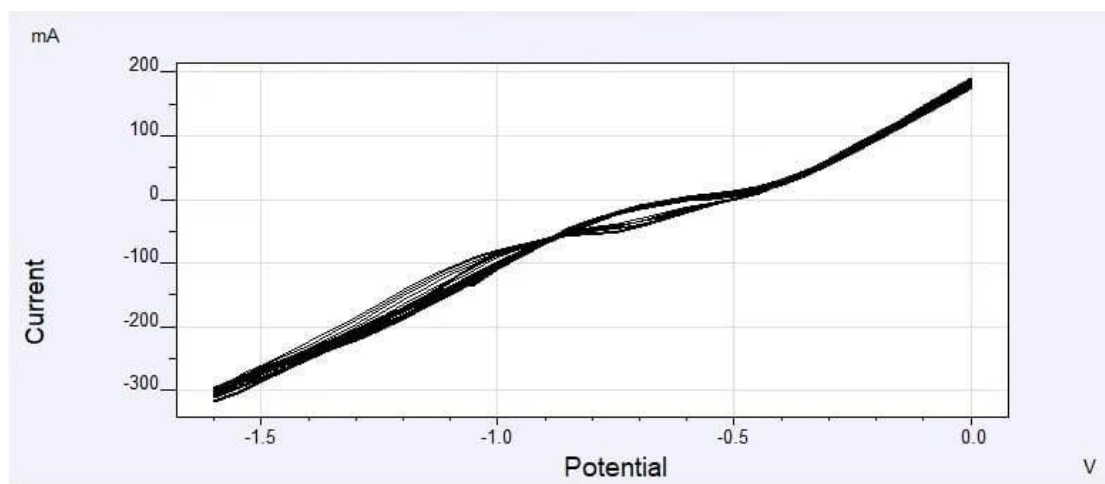
Διάγραμμα 2 Κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα με $\text{pH}=2,5$, θερμοκρασίας $T=60^\circ\text{C}$ με ρυθμό σάρωσης 50mV/s .



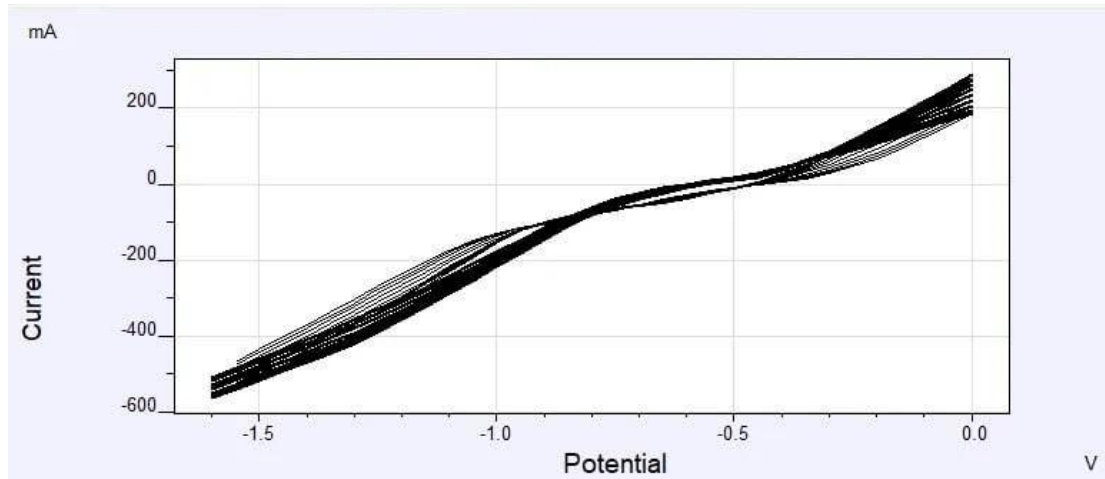
Διάγραμμα 3 Κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα με $pH=2,5$, θερμοκρασίας $T=80^{\circ}C$ με ρυθμό σάρωσης $50mV/s$.

Παρατηρείται ότι μικρές σχετικά τιμές ρευμάτων λαμβάνονται για αυτές τις συνθήκες, συγκεκριμένα από -800 mA έως 300 mA . Οι μεγαλύτερες τιμές εμφανίζονται στους $80^{\circ}C$ και είναι αναμενόμενο. Όταν $V = -0,7\text{ V}$ σχεδόν παρουσιάζει αλλαγή στη κλίση και έχουμε ένα πλατό. Το πλατό είναι περιοχή εξάντλησης. Αυτό σημαίνει ότι όσο και αν μεγαλώνει το δυναμικό, η ένταση του ρεύματος δεν αυξάνεται. Αυτό ισχύει μέχρι το $1V$. Άρα έτσι έγινε και η επιλογή αυτής τη περιοχή για να έχουμε καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας. Γενικότερα η αύξηση της θερμοκρασίας είναι η αιτία που επηρεάζει την κινητική της αντίδρασης.

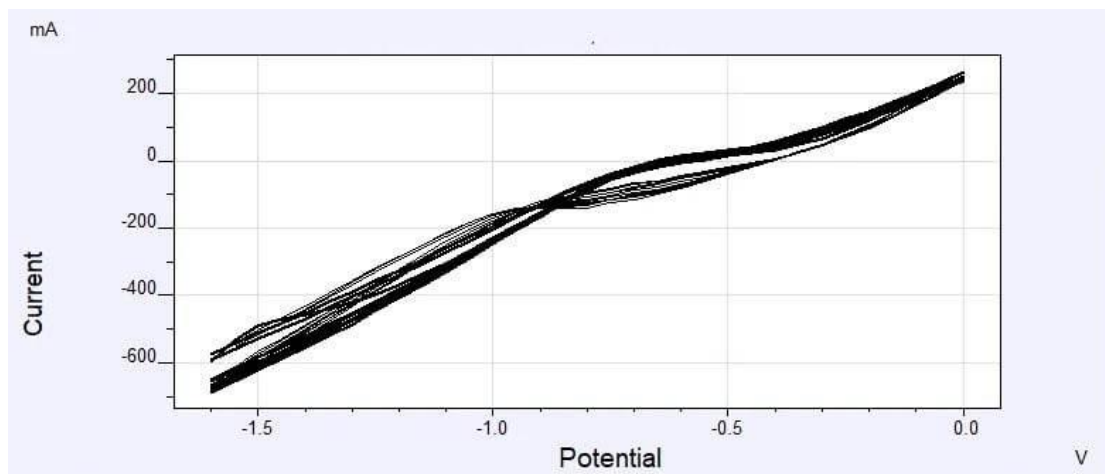
- Παρατίθενται τα διαγράμματα για $pH=3$ και θερμοκρασίες $25^{\circ}C$, $60^{\circ}C$, $80^{\circ}C$ αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4 Κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα με $pH=3$, θερμοκρασίας $T=25^{\circ}C$ με ρυθμό σάρωσης $50mV/s$.



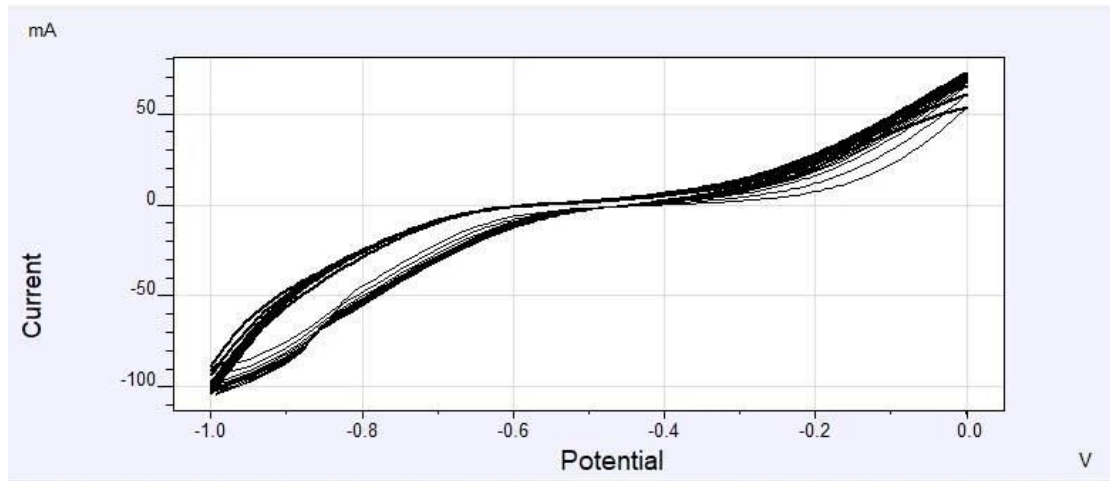
Διάγραμμα 5 Κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα με $pH=3$, θερμοκρασίας $T=60^{\circ}C$ με ρυθμό σάρωσης $50mV/s$.



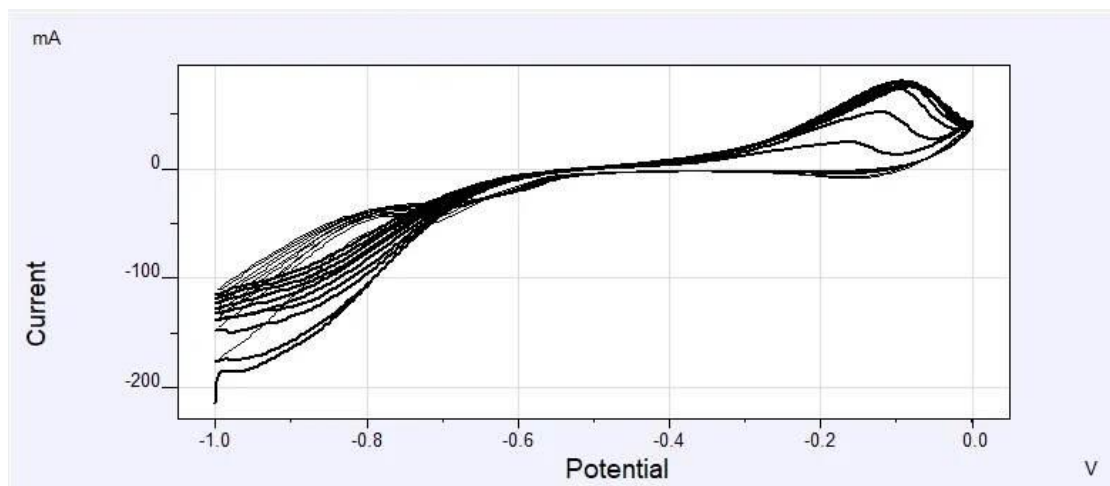
Διάγραμμα 6 Κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα με $pH=3$, θερμοκρασίας $T=80^{\circ}C$ με ρυθμό σάρωσης $50mV/s$.

Σε αυτά τα διαγράμματα, λαμβάνονται τιμές ρευμάτων -700 mA έως 300 mA . Όταν η βολταμετρία πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία $60^{\circ}C$, λαμβάνονταν ξανά πιο υψηλές τιμές ρεύματος. Η αντίδραση οξειδοαναγωγής όπως φαίνεται, πραγματοποιείται όταν το δυναμικό έχει την τιμή $V = -0,85\text{ V}$ για αυτή την τιμή pH , δηλαδή είναι ελαφρώς μετατοπισμένο από την πρώτη περίπτωση.

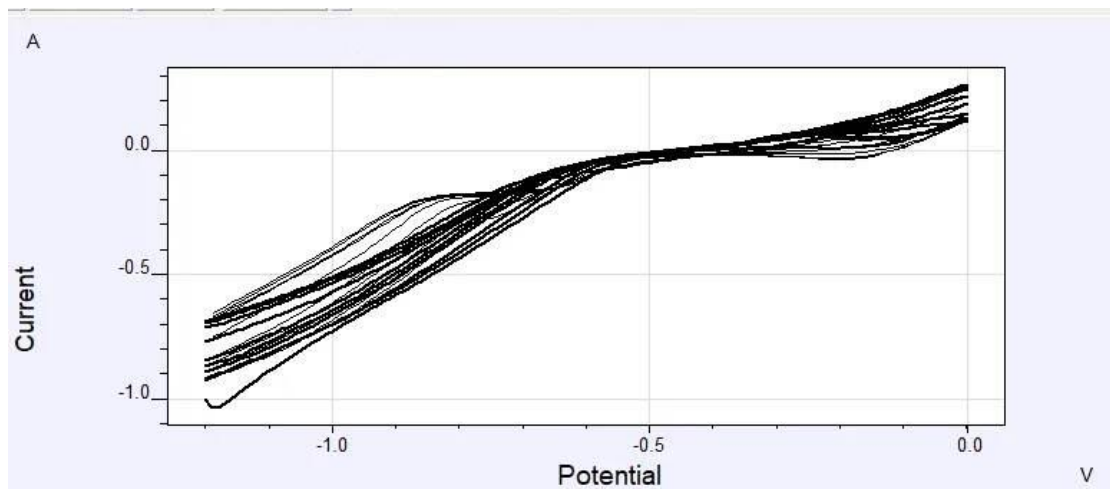
- Παρατίθενται τα διαγράμματα για $pH=4,5$ και θερμοκρασίες $25^{\circ}C, 60^{\circ}C, 80^{\circ}C$ αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7 Κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα με $pH=4,5$ και θερμοκρασίας $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό σάρωσης 50mV/s .



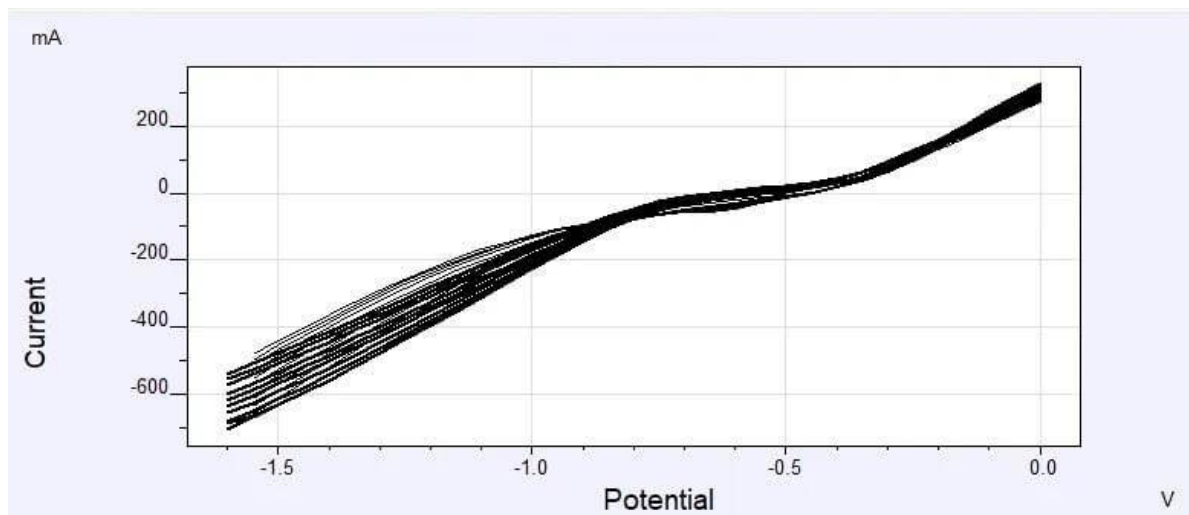
Διάγραμμα 8 Κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα με $pH=4,5$ και θερμοκρασίας $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό σάρωσης 50mV/s .



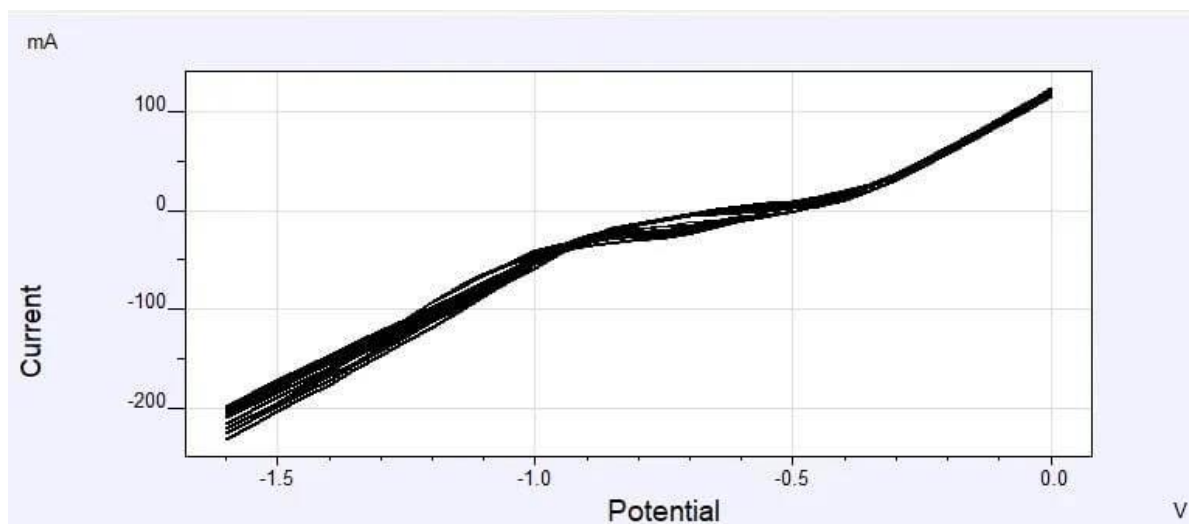
Διάγραμμα 9 Κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα με $pH=4,5$ και θερμοκρασίας $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό σάρωσης 50mV/s .

Σε αυτή την περίπτωση, παρατηρούνται τιμές ρευμάτων έως και -1000 mA δηλαδή -1 A και έως 300 mA . Όταν η βολταμετρία πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 80°C , παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες τιμές ρεύματος, όπως αναμενόταν. Η αντίδραση οξειδοαναγωγής όπως φαίνεται, πραγματοποιείται όταν το δυναμικό έχει την τιμή $V = -0,5$ για αυτή την τιμή pH.

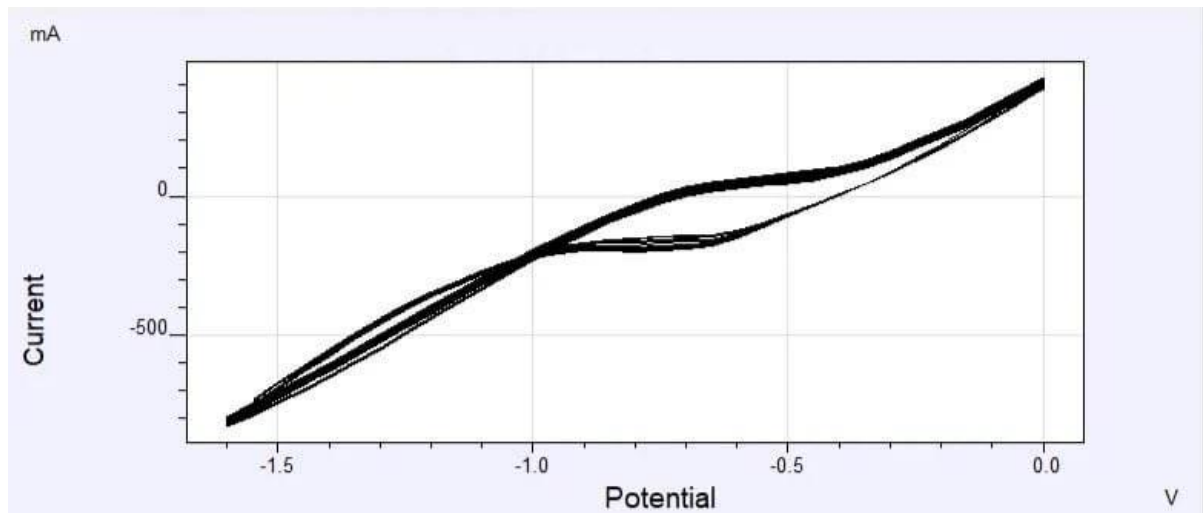
- Διαγράμματα για pH=5 και θερμοκρασίες 25°C , 60°C , 80°C αντίστοιχα



Διάγραμμα 10 Κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα με pH=5 και θερμοκρασίας $T=25^\circ\text{C}$ με ρυθμό σάρωσης 50mV/s .



Διάγραμμα 11 Κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα με pH=5 και θερμοκρασίας $T=60^\circ\text{C}$ με ρυθμό σάρωσης 50mV/s .



Διάγραμμα 12 Κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα με $pH=5$ και θερμοκρασίας $T=80^{\circ}C$ με ρυθμό σάρωσης $50mV/s$.

Τέλος σε αυτά τα διαγράμματα, το ρεύμα κυμαίνεται από -800 mA έως 400 mA . Όταν η βολταμετρία πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασία $80^{\circ}C$, σημειώθηκαν οι πιο υψηλές τιμές ρεύματος. Η αντίδραση οξειδοαναγωγής πραγματοποιείται όταν το δυναμικό έχει την τιμή γύρω στο $V = -0,8\text{ V}$ για αυτή την τιμή pH .

- Ηλεκτροαπόθεση

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν κάποιες ηλεκτροαποθέσεις σε επιλεγμένη τάση. Για το διάλυμα με $pH=2$ η εφαρμοζόμενη τάση που επιλέχθηκε ήταν με βάση τα βολταμογράμματα και ήταν $V=-0,9V$.

Αναγνωριστικές ηλεκτροαποθέσεις είχαν γίνει αρχικά και χωρίς τον ποτενσιοστάτη αλλά με την εξής απλή διάταξη: ένα φύλλο χαλκού (working electrode), γραφίτης (counter electrode) και μία γεννήτρια τάσης.

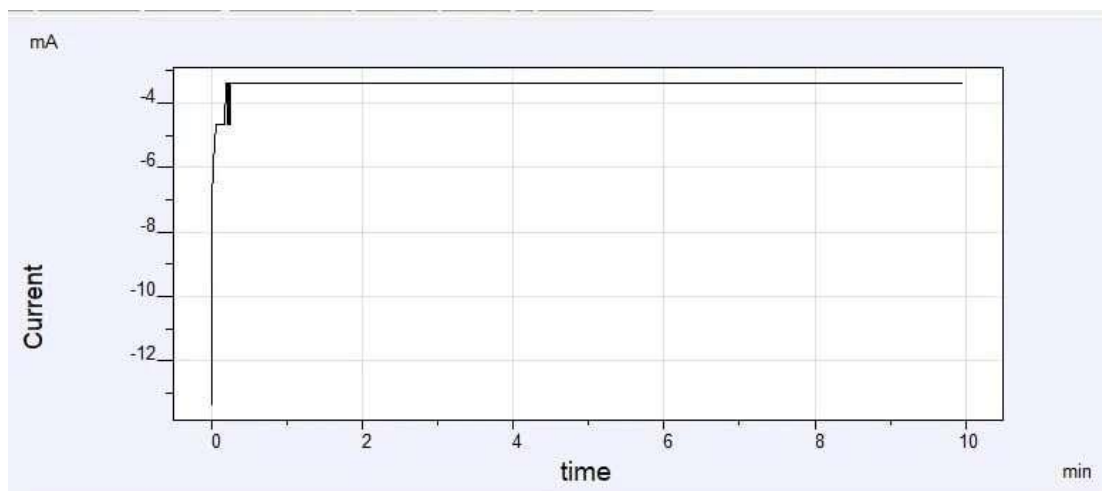


Εικόνες 38 & 39 Ηλεκτροαπόθεση (Διαδικασία – Αποτέλεσμα)

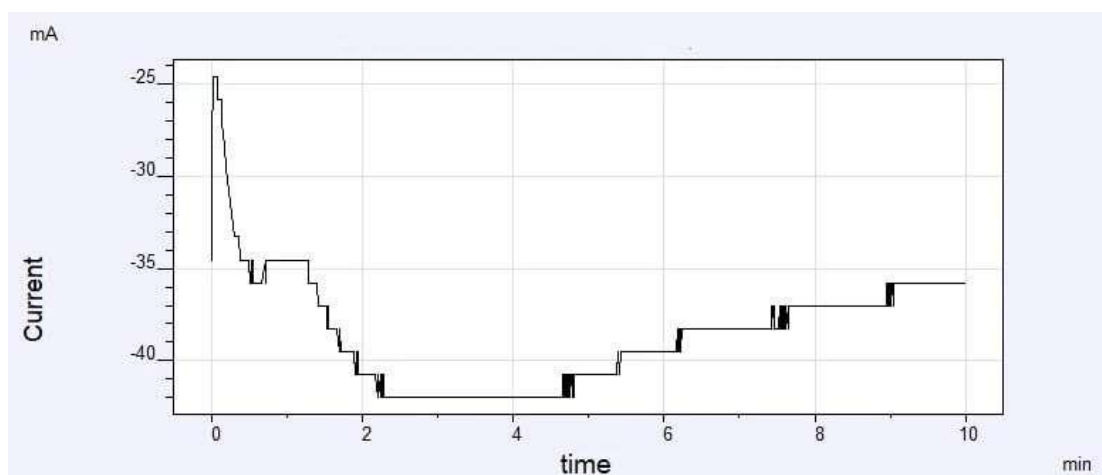
Το αποτέλεσμα που ελήφθη, ήταν αυτό στην δεξιά εικόνα. Επαληθεύτηκε και πειραματικά λοιπόν ότι το διάλυμα ήταν πλούσιο σε κοβάλτιο και ότι το υλικό που εναποτίθεται είναι μεταλλικό κοβάλτιο.

Στη συνέχεια έγιναν οι ίδιες αποθέσεις και με τη βοήθεια του ποτενσιοστάτη για τις εξής περιπτώσεις:

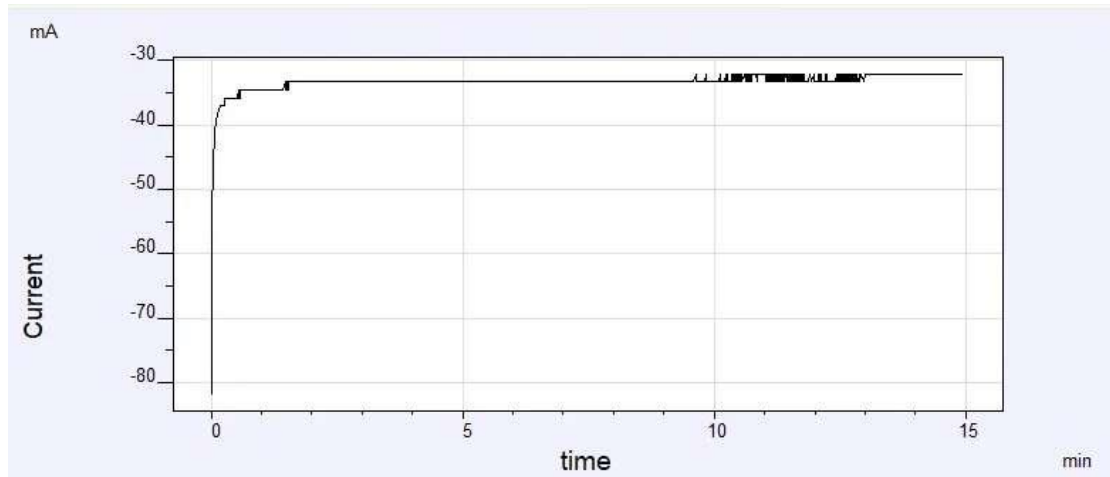
- Με συνεχές ρεύμα (direct current – DC)



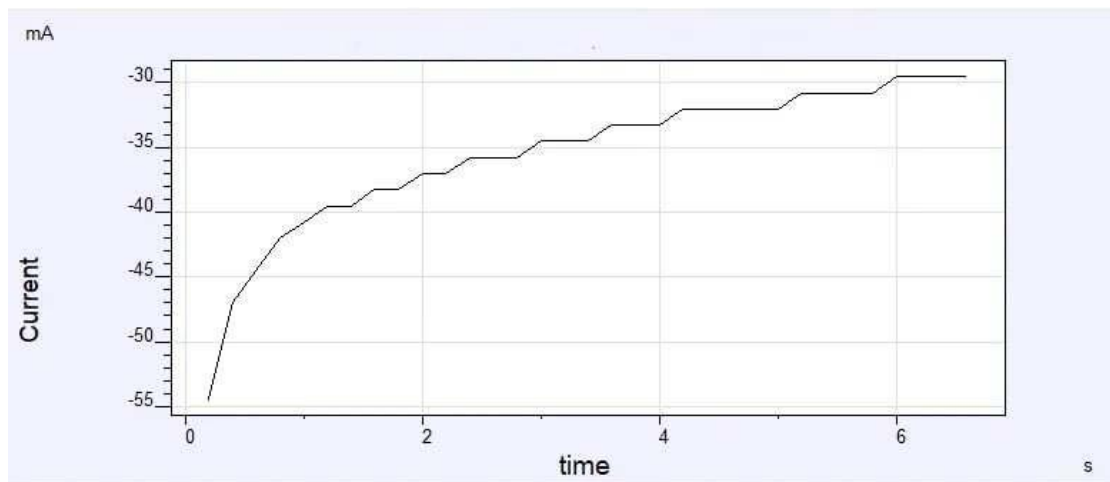
Διάγραμμα 13 Γράφημα έντασης ρεύματος συναρτήσει του χρόνου για ηλεκτροαπόθεση κοβαλτίου από διάλυμα με $pH=2$, με συνεχές (DC) ρεύμα, σε τάση $V=-0,9V$, χρόνος απόθεσης $t=10min$.



Διάγραμμα 14 Γράφημα έντασης ρεύματος συναρτήσει του χρόνου για ηλεκτροαπόθεση κοβαλτίου από διάλυμα με $pH=2$, με συνεχές (DC) ρεύμα σε τάση $V=-0,9V$, χρόνος απόθεσης $t=10min$.



Διάγραμμα 15 Γράφημα έντασης ρεύματος συναρτήσεως του χρόνου για ηλεκτροαπόθεση κοβαλτίου από διάλυμα με $pH=2$ και για συνεχές(DC) ρεύμα, τάση $V=-0,9V$, χρόνος απόθεσης $t=15min$.

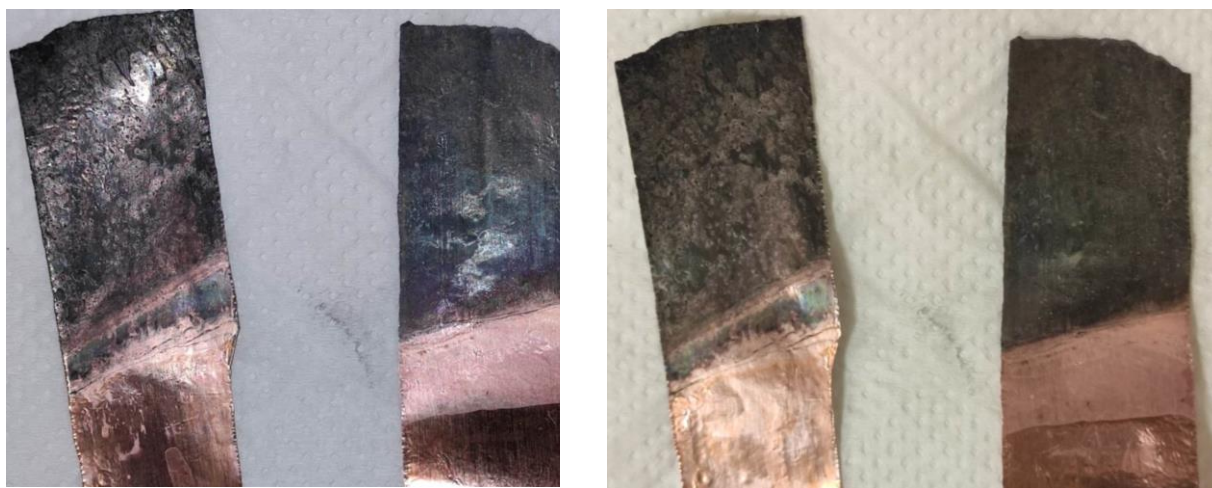


Διάγραμμα 16 Γράφημα έντασης ρεύματος Γράφημα έντασης ρεύματος συναρτήσεως του χρόνου για ηλεκτροαπόθεση κοβαλτίου από διάλυμα με $pH=2$ με παλμικό ρεύμα σε τάση $V=-0,9V$.

Να σημειωθεί πως η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μια πολύπλοκη διεργασία και επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους συνεπώς δεν είναι σχεδόν ποτέ δυνατό να επιτευχθούν οι ακριβείς αναλογίες και ίδια αποτελέσματα με τον εργαστηριακό εξοπλισμό. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να αναφερθεί ότι το διάλυμα είχε πολύ καλή συμπεριφορά και το γράφημα έχει τη μορφή που αναμενόταν.

Αξίζει να δοθεί έμφαση στην εικόνα του διαγράμματος 14. Στην αρχή το ρεύμα φαίνεται να μειώνεται κλιμακωτά, στη συνέχεια μένει για λίγο σταθερό και αυξάνεται κλιμακωτά και πάλι. Αυτό το βύθισμα που αποτυπώνεται, πιθανότατα οφείλεται στο σχηματισμό πυρήνων νέου υλικού πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας .

Παρακάτω έχουν προστεθεί δυο φωτογραφίες από τα κομμάτια χαλκού μετά τις αποθέσεις. Στα αριστερά είναι μετά την απόθεση με παλμικό ρεύμα ενώ στα δεξιά είναι μετά την απόθεση με συνεχές. Παρατηρείται ότι οπτικά η απόθεση με συνεχές ρεύμα δίνει μια εικόνα ομοιόμορφης κατανομής του υλικού, ενώ στην αριστερή εικόνα φαίνεται κατά τόπους να έχει αποτεθεί περισσότερο υλικό από άλλους.



Εικόνα 40 & 41 Φύλλο καθαρού χαλκού μετά την ηλεκτροαπόθεση με παλμικό (αριστερά) και συνεχές (δεξιά) ρεύμα.

Αυτά τα κομμάτια χαλκού ζυγίστηκαν πριν και μετά την απόθεση, οι μάζες όπως προέκυψαν, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

| | $m_{Cu, \text{ before}}$ | $m_{Cu, \text{ after electrodeposition}}$ |
|----------------------------|--------------------------|---|
| DC (direct current) | 0,35 g | 0,37 g |
| PC (pulsed current) | 0,35 g | 0,38 g |

Πίνακας 1 Μάζα φύλλου χαλκού πριν και μετά την απόθεση κοβαλτίου με συνεχές και παλμικό ρεύμα

Η διαφορά της μάζα του κομματιού χαλκού πριν και μετά δίνει ουσιαστικά τη μάζα κοβαλτίου που αποτέθηκε. Η ποσότητα που αποτέθηκε είναι πολύ μικρή όπως φαίνεται από τον πίνακα, 0,02g με συνεχές ρεύμα και 0,03 g με παλμικό. Συμπερασματικά, η απόθεση φαίνεται να είναι πιο αποδοτική με παλμικό ρεύμα, ωστόσο δεν είναι τόσο ομοιόμορφα κατανεμημένη όπως συμβαίνει με το συνεχές ρεύμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 ΣΥΝΟΨΗ

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs) διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην οικολογική μετάβαση προς ένα παγκόσμιο ενεργειακό σύστημα απαλλαγμένο από τις εκπομπές του άνθρακα. Μέχρι πρόσφατα, οι LIBs χρησιμοποιούνταν μόνο σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, αλλά τα χαρακτηριστικά τους τις έχουν καταστήσει ελκυστικές για ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Τα ηλεκτρικά οχήματα προβλέπεται να απαιτήσουν το 90% των μπαταριών. Μια τέτοια εκθετική αύξηση των LIBs' χρήσης συνοδεύεται από αύξηση της ζήτησης πρώτων υλών, όπως καθώς και με την αύξηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που συνδέονται με την κατασκευή των μπαταριών και τη διαχείριση των αποβλήτων τους. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή προσδιορίζει τον κατάλογο των κρίσιμων πρώτων υλών (CRMs) για την προώθηση της κυκλικής οικονομίας και τη μείωση της εξάρτησης από πρώτες ύλες. Ο πιο πρόσφατος κατάλογος περιλαμβάνει ορισμένες από τις πιο κοινές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στις LIB, όπως το κοβάλτιο, φωσφόρος, μαγνήσιο, φυσικός γραφίτης και λίθιο. Τα υλικά αυτά επομένως, αποτελούν σημεία κρίσιμα για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου παγκοσμίως. Ως εκ τούτου, η επιλεκτική ανάκτηση μετάλλων από τα υπολείμματα των LIBs θα πρέπει να προωθηθεί, για να μειωθεί η κρισιμότητα αυτών των υλικών και να ακολουθηθεί η προοπτική της κυκλικής οικονομίας. Για τη βιώσιμη ανάπτυξη των τεχνολογιών LIB, είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν αποτελεσματικές και αποδοτικές επεξεργασίες ανακύκλωσης.

Οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι λοιπόν, όπως φάνηκε και μέσα από αυτή την εργασία, είναι ίσως από τις πιο απλές μεθόδους για να διεξαχθούν αρκεί να έχουν γνωστοποιηθεί οι ακριβείς συνθήκες ηλεκτροχημικού διαχωρισμού ανάλογα το είδος της κάθε μπαταρίας. Σίγουρα, θα πρέπει να δοθεί προσοχή στο πως διεξάγεται αυτή η επιλεκτική ανάκτηση μετάλλων χωρίς ατυχήματα και με ασφάλεια. Είναι γνωστό ότι όταν διεξάγονται πειράματα με ισχυρά οξέα οι κίνδυνοι είναι πολλοί. Επίσης, προσοχή θα πρέπει να δοθεί στη διαχείριση του όγκου δευτερογενούς ρύπανσης, δηλαδή των υγρών έκπλυσης μετά την ανακύκλωση της μπαταρίας, ώστε να μην δημιουργηθεί περαιτέρω πρόβλημα λόγω αποβλήτων στο περιβάλλον.

Συμπερασματικά λοιπόν, το υδροχλωρικό οξύ ως υγρό έκπλυσης φάνηκε να λειτουργεί πολύ ικανοποιητικά σε συνδυασμό με το αναγωγικό μέσο υπεροξειδίου του υδρογόνου για δημιουργία διαλύματος πλούσιο σε ιόντα κοβαλτίου από την απόρριψη της καθόδου τέτοιων μπαταριών. Η εκχύλιση με ανόργανα οξέα είναι μια απλή σχετικά διαδικασία,

χωρίς να απαιτεί τη χρήση πολύπλοκων οργάνων, πολύπλοκων και πολύωρων διαδικασιών. Όμως, απαιτείται προσοχή στις αναλογίες και στην τήρηση των συνθηκών όπως ακριβώς ξεκίνησε το πείραμα (θερμοκρασία, pH), σωστή τοποθέτηση ηλεκτροδίων στο ηλεκτρολυτικό κελί χωρίς να βρίσκονται σε επαφή, αφού έχουν επιλεγθεί τα κατάλληλα ηλεκτρόδια για την κάθε περίπτωση. Το συμπέρασμα στο οποίο καταλήγουμε είναι ότι τα διαλύματα που παρασκευάζαμε ήταν πλούσια σε κοβάλτιο και η απόθεση ήταν επιτυχής σε εφαρμοζόμενη τάση $V=-0,9$ V. Το pH ουσιαστικά σημαίνει ενεργότητα, είναι συνάρτηση, δηλαδή συγκέντρωση κατιόντων υδρογόνου στο διάλυμα. Όσο υψηλότερο το pH τόσο χαμηλότερη η ενεργότητα ενώ όσο χαμηλότερο το pH, τόσο υψηλότερη η ενεργότητα. Επομένως για αυτό το λόγο επιλέχθηκε $pH=2,5$ ως βέλτιστη, καθώς ευνοεί την αντίδραση και είναι η βέλτιστη τιμή μεταξύ αυτών που εξετάστηκαν, ώστε να υπάρχει καλύτερος έλεγχος της αντίδρασης. Επίσης όσο αφορά τις διάφορες θερμοκρασίες που έγιναν οι δοκιμές, όπως είναι προφανές στις υψηλότερες θερμοκρασίες, στις αντιδράσεις λαμβάνονται οι πιο υψηλές τιμές ρευμάτων καθώς αυξάνεται η κινητική της αντίδρασης.

Τέλος, τόσο το λίθιο όσο και άλλα σημαντικά ορυκτά-κλειδιά που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες, έχουν δυσκολίες κατά την εξόρυξη, με το λίθιο να αντιδρά εύκολα με το νερό σε συχνά άνυδρες περιοχές και άλλα ορυκτά να είναι συχνά ορυκτά δυσεύρετα και αντικείμενα συγκρούσεων, όπως το κοβάλτιο. Τα περιβαλλοντικά ζητήματα έχουν αναγκάσει τους ερευνητές να ψάξουν για άλλες πρώτες ύλες και εναλλακτικές λύσεις. Οι ερευνητικοί τομείς για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων την παράταση της διάρκειας ζωής, την αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας, τη βελτίωση της ασφάλειας, τη μείωση του κόστους και την αύξηση της ταχύτητας φόρτισης. Η έρευνα βρίσκεται σε εξέλιξη στον τομέα των μη εύφλεκτων ηλεκτρολυτών ως μια οδός προς την αύξηση της ασφάλειας με βάση το πόσο εύφλεκτα και πτητικά είναι οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται τυπικά σαν ηλεκτρολύτης. Οι στρατηγικές περιλαμβάνουν υδατικές μπαταρίες ιόντων λιθίου, κεραμικούς στερεούς ηλεκτρολύτες, πολυμερείς ηλεκτρολύτες, ιοντικά υγρά και έντονα φθοριούχα συστήματα.

4.2 ΚΥΚΛΟΣ ΖΩΗΣ ΤΗΣ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ

Όλες οι μπαταρίες έχουν τον «κύκλο ζωής» τους, ο οποίος ξεκινάει από το εργοστάσιο κατασκευής και τελειώνει με τον τρόπο που θα επιλέξει ο καταναλωτής που την έχει στα χέρια του. Αφού η μπαταρία αδειάσει και πεταχτεί από κάποιον χρήστη στα σκουπίδια, ο κύκλος ζωής της θα διακοπεί απότομα, θα χαθούν πολύτιμες πρώτες ύλες και κατά συνέπεια ενέργεια, ενώ κάποια στοιχεία της μπορεί να περάσουν στον υδροφόρο ορίζοντα με επικίνδυνες επιπτώσεις για την υγεία του ανθρώπου. Από την άλλη πλευρά, εάν η

μπαταρία αυτή πεταχτεί σε ένα ειδικό κάδο συλλογής, το αποτέλεσμα θα είναι να συνεχιστεί ο κύκλος ζωής της και τα βασικά στοιχεία της να ανακυκλωθούν και με αυτό τον τρόπο να καταλήξουν για την παραγωγή νέων μπαταριών ή άλλων προϊόντων.

4.2.1 Αξιολόγηση κύκλου ζωής των χρησιμοποιημένων LIB

Στην πραγματικότητα, τόσο οι διαδικασίες παραγωγής, διάθεσης και ανακύκλωσης LIB έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον. Όσο πιο γρήγορα συνειδητοποιηθούν αυτά τα θέματα που αφορούν το περιβάλλον, τόσο το καλύτερο για την πρόληψη καταστάσεων. Σε αυτό το σημείο συνιστάται ιδιαίτερα να εξεταστεί και να αξιολογηθεί ο κύκλος ζωής των μπαταριών. Αυτή η ενέργεια μπορεί να συμβάλει στην αντιμετώπιση πιθανών περιβαλλοντικών ζητημάτων που προκύπτουν, όσον αφορά τα προϊόντα και τις υπηρεσίες σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής των μπαταριών. Θα διευκολύνουν τις κυβερνήσεις, τις βιομηχανίες και τους μη κυβερνητικούς οργανισμούς (ΜΚΟ) στη λήψη πιο τεκμηριωμένων και σωστών αποφάσεων. Μια τέτοια αξιολόγηση των LIB περιλαμβάνει τις πρώτες ύλες από την εξόρυξη, την κατασκευή της μπαταρίας, τη χρήση της μπαταρίας, την ανακύκλωση μέχρι και τη απόρριψη.^{[105][106][107]}

4.2.2 Οικονομική ανάλυση

Μια οικονομική ανάλυση είναι επίσης απαραίτητη για τις διαδικασίες ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων LIB, η οποία προσδιορίζει τις δυνατότητες βιομηχανικών εφαρμογών της ανακύκλωσης και των τεχνολογιών ανακύκλωσης. Η οικονομική ανάλυση λαμβάνει υπόψη ολόκληρη την αλυσίδα ανακύκλωσης, όπως η συλλογή των μπαταριών, η μεταφορά, η αποσυναρμολόγηση, η ανακύκλωση και τα έσοδα από τις ανακτημένες κυψέλες και τα υλικά συσκευασίας. Διάφοροι ερευνητές ανέλυσαν το κόστος της διαδικασίας ανακύκλωσης, συμπεριλαμβανομένων όλων των σταδίων, από την αποφόρτιση με χλωριούχο νάτριο, την αποσυναρμολόγηση, τη διήθηση, την πυρόλυση υπό κενό ή και έκπλυση, καθαρισμό και ότι άλλο χρειαστεί. Υποθέτοντας ότι 10 τόνοι/ημέρα χρησιμοποιημένων μπαταριών επεξεργάζονται, το κέρδος για τη διαδικασία ανακύκλωσης ήταν \$2108,35/ημέρα.

Στις υδρομεταλλουργικές διεργασίες, η κατανάλωση αντιδραστηρίων έκπλυσης, επηρεάζει το κόστος. Ανέλυσαν επίσης την επιλογή διαφορετικών αντιδραστηρίων έκπλυσης, όπως για παράδειγμα οργανικά οξέα και ανόργανα οξέα, τόσο από οικονομικής όσο και από περιβαλλοντικής άποψης. Διαπίστωσαν ότι τα **ανόργανα** οξέα, όπως αυτά που χρησιμοποιήσαμε και σε αυτήν εδώ την εργασία, έχουν πλεονεκτήματα όσον αφορά το κόστος, αλλά η δευτερογενής ρύπανση που προκαλείται από αυτά τα οξέα θα μπορούσε να αποτελέσει δυνητική επιβάρυνση. Αντίθετα, τα οργανικά οξέα, με H₂O₂ ως αναγωγικό

αντιδραστήριο, είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον, αν και το συνολικό κόστος θα μπορούσε να είναι ελαφρώς υψηλότερο.

Εν ολίγοις, ο τύπος, η διαδικασία κατασκευής, τα υλικά που χρησιμοποιούνται και άλλοι παράγοντες των LIBs έχουν αντίκτυπο στον κύκλο ζωής τους και την οικονομική τους αποδοτικότητα. Πολλές φορές, ο ομαλός κύκλος ζωής, η υψηλή οικονομική αποδοτικότητα και άλλες παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη, έρχονται ο ένας εις βάρος του άλλου. Για παράδειγμα, η αντικατάσταση των κοβαλτίου, που είναι μια από τις πρώτες ύλες στην κατασκευή των LIB, μπορεί να βοηθήσει στο πρόβλημα που δημιουργείται όσο αφορά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, το κόστος ως ένα βαθμό και να αποφευχθούν ελλείψεις στην προμήθεια κοβαλτίου. Ωστόσο, θα προκληθεί επίσης μεγάλη μείωση της οικονομικής αξίας λόγω της ανεπαρκούς προσφοράς κοβαλτίου.

4.2.3 Τρέχουσες προκλήσεις της ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων LIB

Ενώ πολυάριθμες τεχνολογίες ανακύκλωσης LIB έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες δύο δεκαετίες, υπάρχουν πολλές προκλήσεις που αντιμετωπίζει η βιομηχανία ανακύκλωσης LIB. Οι προκλήσεις αυτές συνοψίζονται ως εξής:

- Υψηλή κατανάλωση ενέργειας και περιβαλλοντικές εκπομπές.

Αν και οι μπαταρίες που αποσύρονται μπορούν να έχουν τεράστιο αντίκτυπο στο περιβάλλον, μπορούν επίσης να έχουν αρνητικό αντίκτυπο στο περιβάλλον εάν δεν είναι σωστές οι μέθοδοι ανακύκλωσης. Οι τρέχουσες τεχνολογίες ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων μπαταριών λιθίου – κοβαλτίου - οξέος για παράδειγμα, εκπέμπουν μεταξύ 6,89 και 11,72 εκατομμύρια μεγατόνους (Mt) αέριο διοξείδιο του άνθρακα CO₂ (eq) στο περιβάλλον. Οι καύσεις κατά τη διαδικασία της πυρομεταλλουργίας οδηγούν στην εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου (GHG) και στη δημιουργία τοξικών αερίων και επιβλαβών υπολειμμάτων αποβλήτων. Έτσι, η διαδικασία πυρομεταλλουργικής ανάκτησης μπορεί να ενέχει περιβαλλοντικούς κινδύνους όσον αφορά την υπερθέρμανση του πλανήτη, καρκινογόνες επιδράσεις και επηρεάζοντας και τη στοιβάδα του όζοντος. Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες που συγκρίνουν τις εκπομπές CO₂ από ανακυκλωμένες κυλινδρικές μπαταρίες με τη χρήση διαφορετικών μεθόδων, η υδρομεταλλουργία δεν εκπέμπει τόσα αέρια του θερμοκηπίου όσο η πυρομεταλλουργία. Ωστόσο, απαιτείται πρόσθετη επεξεργασία λυμάτων για να αποφευχθεί η πρόκληση προβλημάτων περιβαλλοντικής ρύπανσης στην υδρομεταλλουργική διαδικασία (π.χ. έκπλυση με ανόργανα οξέα και αλκαλικά). Έτσι, η υδρομεταλλουργική διαδικασία ανάκτησης μπορεί να δημιουργήσει περιβαλλοντικές κινδύνους όσον αφορά την οξύτητα των γλυκών υδάτων και του εδάφους.

- Προϊόντα χαμηλής ποιότητας.

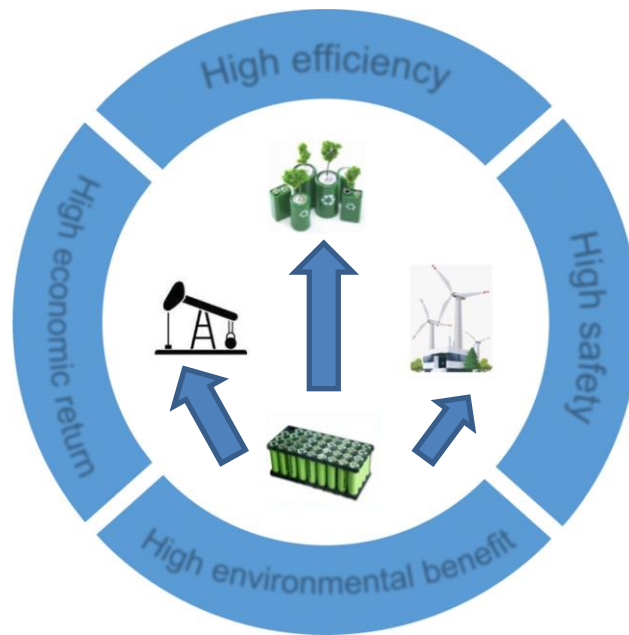
Λόγω της πολύπλοκης σύνθεσης των LIB, είναι δύσκολο να ληφθούν υψηλής καθαρότητας προϊόντα, γεγονός που θα μειώσει σημαντικά την αξία των ανακτώμενων προϊόντων.

- Έλλειψη εφαρμογών βιομηχανικής κλίμακας.

Η μέθοδοι ανακύκλωσης λιθίου μπορούν να εφαρμοστούν στη βιομηχανική πρακτική μόνες τους ή κάθε μία ή σε συνδυασμό. Για παράδειγμα, η Umicore Val'eastm, η Διεθνής Metals Reclamation Company (INMETCO) και η Sony-Sumitomo ανακυκλώνει μπαταρίες λιθίου με πυρομεταλλουργικές μεθόδους, η BatrecIndustrie AG (Ελβετία) και η Taxco ανακυκλώνουν μπαταρίες λιθίου με υδρομεταλλουργικές μεθόδους και η Glencore (Xstrata), Accurec χρησιμοποιούν πυρομεταλλουργία και υδρομεταλλουργία για την ανακύκλωση των αποσυρμένων LIB. Εκτός από αυτές τις μεθόδους, οι περισσότερες από τις υπάρχουσες εξακολουθούν να εφαρμόζονται σε κλίμακα εργαστηρίου. Πρέπει λοιπόν να δοθεί έμφαση και να διεξαχθούν περισσότερες έρευνες σε μεγαλύτερη κλίμακα και να μετατραπούν αυτές οι τεχνολογίες σε εμπορικές.^{[108][109]}

4.2.4 Μελλοντικές προοπτικές

Παρόλο που έχουν δοθεί πολλές καινοτόμες ιδέες για την αντιμετώπιση αυτών των αναπόφευκτων προβλημάτων, ο τομέας της ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων LIB νέας γενιάς παραμένει μια πρόκληση. Είναι σημαντικό και χρειάζεται να δοθεί έμφαση στη στρατηγική των 3R (Reduce, Reuse, Recycle) δηλαδή μείωση, επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση και στην αρχή των 4H (high efficiency, high economic return, high environmental benefit, and high safety) δηλαδή υψηλή απόδοση, υψηλή οικονομική απόδοση, υψηλό περιβαλλοντικό όφελος και μέγιστη ασφάλεια (Εικόνα) για τη βιώσιμη ανακύκλωση χρησιμοποιημένων LIB και για την ελαχιστοποίηση της δευτερογενούς ρύπανσης τόσο όσο και της μεγιστοποίησης του οικονομικού πλεονεκτήματος. Θα πρέπει να εξεταστούν διάφορα ζητήματα για την επίτευξη του στόχου.



Εικόνα 42 Προτεινόμενη στρατηγική των 3R και η αρχή 4H για τη μελλοντική ανακύκλωση αναλωμένων LIB

4.2.5 Τεχνικά ζητήματα και περιβαλλοντικές πτυχές

Λόγω της διαφορετικής σύνθεσης των χρησιμοποιημένων LIB, ακριβά αντιδραστήρια και πολύπλοκες διεργασίες απαιτούνται για την εξαγωγή πολύτιμων συστατικών ή την επαναχρησιμοποίηση των υλικών των ηλεκτροδίων. Ως εκ τούτου, οι περισσότερες τεχνολογίες σχετικά με την ανακύκλωση, επικεντρώνονται στην βελτιστοποίηση αποδοτικότητας της ανάκτησης των υλικών και της ποιότητας των τελικών προϊόντων, με έμφαση στη χαμηλή κατανάλωση χημικών και ενέργειας. Ωστόσο, θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι διάφορες εκπομπές αποβλήτων θα παράγονται αναπόφευκτα κατά τη διάρκεια των διαδικασιών ανάκτησης. Για τη μείωση της δευτερογενούς μόλυνσης και την επίτευξη φιλικών προς το περιβάλλον διεργασιών, συνιστάται η ανάπτυξη ενός ακριβούς και σαφούς συστήματος αποβλήτων σε κατηγορίες (στερεά, υγρά και αέρια απόβλητα), παρακολούθησης και διάθεσης. Επιπλέον, περισσότερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στις πηγές ρύπανσης, να χρησιμοποιούνται φθηνά, άφθονα και φιλικά προς το περιβάλλον αντιδραστήρια, και να διερευνηθούν λιγότερο σύνθετες διαδικασίες ανακύκλωσης LIB.

Επί του παρόντος, τόσο οι ανεπτυγμένες όσο και οι αναπτυσσόμενες χώρες, όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες ΗΠΑ, η Γερμανία, η Ιαπωνία και η Κίνα, έχουν ήδη καθιερώσει σχετικές πολιτικές για να καταστεί δυνατή η βιώσιμη ανακύκλωση LIB. Για την περαιτέρω ενίσχυση και ανάπτυξη στον τομέα της ανακύκλωσης των χρησιμοποιημένων LIB, πρέπει να προωθούνται συνεχώς νέες ιδέες και πολιτικές. Επιπλέον, οι κυβερνήσεις θα πρέπει να κινητοποιήσουν και να ευαισθητοποιήσουν τους πολίτες. Ο μηχανισμός επιβράβευσης - κυρώσεων θα μπορούσε να είναι μια βιώσιμη επιλογή πολιτικής, αλλά θα πρέπει να

προσαρμόζεται ανάλογα με την κατάσταση της αγοράς και τους πρωταρχικούς στόχους των κυβερνήσεων.

4.2.7 Data driven Ανακύκλωση LIB

Τέλος, με την ταχεία ανάπτυξη των λεγόμενων μεγάλων δεδομένων (big data), της τεχνητής νοημοσύνης (AI) και το Διαδίκτυο των πραγμάτων (Internet of Things), η ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων LIB εισέρχεται στην ψηφιακή και «έξυπνη» εποχή. Η ενσωμάτωση ενός έξυπνου συστήματος διαχείρισης μπαταριών (BMS – battery management system), των «δεδομένων νέφους» (cloud data) και της τεχνητής νοημοσύνης (AI - artificial intelligence) προάγει τον ακριβή έλεγχο των LIB σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής τους, γεγονός που καθιστά τη διαχείριση των μπαταριών ιδιαίτερα αποτελεσματική, καθώς σκιαγραφείται ολόκληρος ο κύκλος ζωής των LIB και όταν η μπαταρία αποσύρεται, μπορεί να ανιχνευθεί άμεσα και με ακρίβεια το στάδιο που βρίσκεται η μπαταρία σύμφωνα με την αξιολόγηση των δεδομένων.^{[110][111][112]}

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Zhao, Y., Wang, Z., Shen, Z.-J.M., Sun, F., *Assessment of Battery Utilization and Energy Consumption in the Large-scale Development of Urban Electric Vehicles*. (2021)
2. Olivetti, E.A., Ceder, G., Gaustad, G.G., Fu, X.J.J., *Lithium-ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals*. (2017)
3. Ordoñez, J., Gago, E.J., Girard, A.J.R., Reviews, S.E., 2016. *Processes and Technologies for the Recycling and Recovery of Spent Lithium-ion Batteries*.
4. Paulino, J.F., Busnardo, N.G., Afonso, J.C.Johm, *Recovery of Valuable Elements From Spent Li-batteries*. (2008)
5. Arshad, F., Li, L., Amin, K., Fan, E., Manurkar, N., Ahmad, A., et al., *A Comprehensive Review of the Advancement in Recycling the Anode and Electrolyte From Spent Lithium Ion Batteries*. (2020)
6. Asadi Dalini, E., Karimi, G., Zandevakili, S., Goodarzi, M., *A review on environmental, economic and hydrometallurgical processes of recycling spent lithium-ion batteries*. (2020)
7. Bankole, O.E., Gong, C., Lei, L.JoE, Ecology, 2013. *Battery Recycling Technologies: Recycling Waste Lithium Ion Batteries With the Impact on the Environment In-view*.
8. <https://www.reneos.eu/case/recycling-efficiency-for-lithium-ion-batteries-how-to-meet-the-eu-requirements>.
9. Πτυχιακή: «Ανακύκλωση συσσωρευτών και καινοτόμες προτάσεις», ΜΑΚΡΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, Καβάλα (2012).
10. Weeks, Mary, *Discovery of the Elements*. (2003)
11. Clark, Jim (2005). *Compounds of the Group 1 Elements*. Retrieved 10 August 2009.
12. Krebs, Robert E, *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*. Westport, Conn.: Greenwood Press. ISBN 0-313-33438-2. (2006)
13. Enghag, Per, *Encyclopedia of the Elements: Technical Data – History –Processing – Applications*. ISBN 978-3-527-30666-4. (2004)
14. U.S. Geological Survey, 2012, commodity summaries 2011: U.S. Geological Survey
15. *Lithium: The New California Gold Rush*, Forbes magazine
16. Romero, Simon "In Bolivia, a Tight Grip on the Next Big Resource". New York Times. (2 February 2009).
17. "USGS Mineral Commodities Summaries 2009". USGS.
18. Enghag, Per, "Cobalt". *Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications*. ISBN 978-3-527-30666-4. (2004).
19. Cobalt, Centre d'Information du Cobalt, Brussels (1966).
20. Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. (2007). "Cobalt". *Lehrbuch der Anorganischen Chemie (in German) (102nd ed.)*. de Gruyter. ISBN 978-3-11-017770-1.
21. Calvão, Filipe; McDonald, Catherine Erica Alexina; Bolay, Matthieu «Cobalt mining and the corporate outsourcing of responsibility in the Democratic Republic of Congo». (2021)

22. Anthony, John W.; Bideaux, Richard A.; Bladh, Kenneth W.; Nichols, Monte C., eds. (1990). "Nickel" (PDF). *Handbook of Mineralogy. Vol. 1*. Chantilly, VA, US: Mineralogical Society of America. ISBN 978-0962209703.
23. "Nickel: Nickel mineral information and data". Mindat.org. Archived from the original on March 3, 2016. Retrieved March 2, 2016.
24. *Nickel Use In Society*, Nickel Institute. Archived from the original on September 21, 2017.
25. D. Macdonald (editor). *Electrochemical Engineering*. Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 5. Wiley-VCH, 2007.
26. G.G. Botte. *Electrochemical manufacturing in the chemical industry*. (2014)
27. N. Perez. *Electrochemistry and Corrosion Science*. Kluwer Academic, 2004
28. Α. Καραντώνης, *Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας*, 2015.
29. W. Plieth. *Electrochemistry for materials science*. Elsevier, 2007.
30. Σημειώσεις Κ. Κόλλιας «Ηλεκτροχημεία», 2022.
31. Ballantyne A.D., Hallett J.P., Riley D.J., Shah N., Payne D.J., 2018. Lead acid battery recycling for the twenty-first century. Royal Society Open Science.
32. Energizer, 2018. Eveready Carbon Zinc (Zn/MnO₂) Application Manual http://data.energizer.com/pdfs/carbonzinc_appman.pdf
33. Energizer, 2018. Alkaline Manganese Dioxide, Handbook and Application Manual. http://data.energizer.com/pdfs/alkaline_appman.pdf
34. EPBA (EUROPEAN PORTABLE BATTERY ASSOCIATION), 2015. Product Information Primary and Rechargeable Batteries. https://www.epbaeurope.net/wp-content/uploads/2016/12/EPBA_Product-Information_10112015.pdf
35. EU, 2006. Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council. <https://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:266:0001:0014:en:PDF>
36. European Portable Battery Association, 2008, <http://www.epbaeurope.net>
37. EUROSTAT, 2016. Generation of Waste - Batteries and Accumulators Waste
38. Fricke J., 2007. The World of Batteries. Function, Systems, Disposal. Hamburg, Germany. http://www.grsbatterien.de/fileadmin/user_upload/Download/Wissenswertes/Infomaterial_2010/GRS_WDB_eng.pdf
39. Battery Types and Characteristics for HEV Archived 20 May 2015 at the Wayback Machine ThermoAnalytics, Inc., 2007. Retrieved 11 June 2010.
40. "Anode vs Cathode: What's the difference?". BioLogic. Retrieved 25 May 2023.
41. Silberberg, M. (2006). Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change, 4th Ed. New York (NY): McGraw-Hill Education. p. 935, ISBN 0077216504.
42. Li, Ao; Yuen, Anthony Chun Yin; Wang, Wei; De Cachinho Cordeiro, Ivan Miguel; Wang, Cheng; Chen, Timothy Bo Yuan; Zhang, Jin; Chan, Qing Nian; Yeoh, Guan Heng (January

- 2021). "A Review on Lithium-Ion Battery Separators towards Enhanced Safety Performances and Modelling Approaches". *Molecules*.
43. "Understanding memory effect in Lithium-ion batteries • EVreporter". 25 July 2022.
 44. Lain, Michael J.; Brandon, James; Kendrick, Emma (December 2019). "Design Strategies for High Power vs. High Energy Lithium Ion Cells". *Batteries*.
 45. Mauger, A; Julien, C.M. (28 June 2017). "Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable?" (PDF). *Ionics*.
 46. Mark Ellis, Sandy Munro (4 June 2020). Sandy Munro on Tesla's Battery Tech Domination (video). E for Electric. Event occurs at 3:53–5:50. Retrieved 29 June 2020 – via YouTube.
 47. Zhang, Runsen; Fujimori, Shinichiro (19 February 2020). "The role of transport electrification in global climate change mitigation scenarios". *Environmental Research Letters*.
 48. "The Nobel Prize in Chemistry 2019". Nobel Prize. Nobel Foundation. 2019. Retrieved 1 January 2020.
 49. Review: A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards, Elsevier Journal of Energy Chemistry Volume 59, August 2021, Pages 83-99.
 50. Eftekhari, Ali (2017). "Lithium-Ion Batteries with High Rate Capabilities". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.
 51. "Rising Lithium Costs Threaten Grid-Scale Energy Storage - News". *eepower.com*.
 52. Chawla, N.; Bharti, N.; Singh, S. (2019). "Recent Advances in Non-Flammable Electrolytes for Safer Lithium-Ion Batteries".
 53. Yao, X.L.; Xie, S.; Chen, C.; Wang, Q.S.; Sun, J.; Wang, Q.S.; Sun, J. (2004). "Comparative study of trimethyl phosphite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries". *Journal of Power Sources*. 144: 170–175. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.11.042.
 54. Fergus, J.W. (2010). "Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries". *Journal of Power Sources*.
 55. Li, Matthew; Lu, Jun; Chen, Zhongwei; Amine, Khalil (14 June 2018). "30 Years of Lithium-Ion Batteries". *Advanced Materials*.
 56. Naoki N., Feixiang W., Jung T. L., Gleb Y., 2015. Li-ion battery materials: present and future. *Materials today*, 18, 252-264.
 57. Nayl A., Hamed M., Rizk S.E., 2015. Selective extraction and separation of metal values from leach liquor of mixed spent Li-ion batteries. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55, 119-125.
 58. Ordoñez J., Gago E.J., Girard A., 2016. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
 59. Osiak M., Geaney H., Armstrong E., O'Dwyer C., 2014. Structuring materials for lithium ion batteries: advancements in nanomaterial structure, composition, and defined assembly on cell performance. *Journal of Materials Chemistry*.

60. Panasonic, 2007. Overview and features of lithium ion batteries, (<https://industrial.panasonic.com/ww/products/batteries/secondary-batteries/lithium-ion>)
61. Bisschop, Roeland; Willstrand, Ola; Rosengren, Max (1 November 2020). "Handling Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles: Preventing and Recovering from Hazardous Events". *Fire Technology*.
62. Bisschop, Roeland; Willstrand, Ola; Amon, Francine; Rosengren, Max (2019). *Fire Safety of Lithium-Ion Batteries in Road Vehicles*. RISE Research Institutes of Sweden. ISBN 978-91-88907-78-3.
63. Kwon, Jethro Mullen and K. J. (2 September 2016). "Samsung is recalling the Galaxy Note 7 worldwide over battery problem". *CNNMoney*. Retrieved 13 September 2019.
64. "Samsung recall for Galaxy Note 7". *news.com.au*. 2 September 2016. Archived from the original on 2 September 2016.
65. Kanellos, Michael (15 August 2006). "Can anything tame the battery flames?". *Cnet*. Retrieved 14 June 2013.
66. *Electrochem Commercial Power* (9 September 2006). "Safety and handling guidelines for Electrochem Lithium Batteries" (PDF). Rutgers University. Retrieved 21 May 2009.
67. Song X., Hu S., Chen D., Zhu B., 2016. Estimation of Waste Battery Generation and Analysis of the Waste Battery Recycling System in China. *Journal of Industrial Ecology*, 21(1), 57(13).
68. Swain, B., 2017. Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*.
69. Zeng X., Li J., Singh N., 2014. Recycling of Spent lithium-Ion Battery: Critical Reviews in *Environmental Science and Technology*.
70. Zeng X., Li J., Liu L., 2015. Solving spent lithium ion battery problems in China: Opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
71. Zhou X., He W-Z., Li G-M., Zhang X-J., Huang J-W., Zhu S-G., 2010. Recycling of electrode materials from spent lithium-ion batteries. *4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*.
72. Chen, M., Ma, X., Chen, B., Arsenault, R., Karlson, P., Simon, N., et al., 2019. Recycling End-of life Electric Vehicle Lithium-ion Batteries. 3, pp. 2622–2646.
73. Ciez, R.E., Whitacre, J.F., 2019. Examining different recycling processes for lithium-ion batteries. *Nat.Sustain*.
74. Contestabile, M., Panero, S., Scrosati, B. J. J. O. P. S., 2001. A Laboratory-scale Lithium-ion Battery Recycling Process. 92, pp. 65–69.
75. Deng, J., Bae, C., Denlinger, A., Miller, T.J.J., 2020. *Electric Vehicles Batteries: Requirements and Challenges*.
76. Duh, Y.-S., Liu, X., Jiang, X., Kao, C.-S., Gong, L., Shi, R. J. O. E. S., 2020. Thermal Kinetics on Exothermic Reactions of a Commercial LiCoO₂ 18650 Lithium-ion Battery and Its Components Used in Electric Vehicles: A Review.

77. Lv, W., Wang, Z., Cao, H., Sun, Y., Zhang, Y., Sun, Z.J.A.S.C., et al., 2018. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-ion Batteries. 6, pp. 1504–1521.
78. Bahaloo-Horeh, N., Mousavi, SMJWm, 2017. Enhanced Recovery of Valuable Metals From Spent Lithium-ion Batteries Through Optimization of Organic Acids Produced by *Aspergillusniger*.
79. Bankole, O.E., Gong, C., Lei, LJJ, *Ecology*, 2013. Battery Recycling Technologies: Recycling Waste Lithium Ion Batteries With the Impact on the Environment In-view. 4, pp. 14–28.
80. BCI, 2022. Battery Council International Home Page. <https://batteryCouncil.org/>. (Accessed 8 May 2022).
81. Biswal, B.K., Jadhav, U.U., Madhaiyan, M., Ji, L., Yang, E.-H., Cao, B.J.A.S.C., et al., 2018. Biological leaching and Chemical Precipitation Methods for Recovery of Co and Li From Spent Lithium-ion Batteries.
82. Ciez, R.E., Whitacre, J.F., 2019. Examining different recycling processes for lithium-ion batteries. *Nat.Sustain.* 2, 148–156.
83. Contestabile, M., Panero, S., Scrosati, BJJ, *PS*, 2001. A Laboratory-scale Lithium-ion Battery Recycling Process. 92, pp. 65–69.
84. Deng, J., Bae, C., Denlinger, A., Miller, T.J.J., 2020. Electric Vehicles Batteries: Requirements and Challenges. 4, pp. 511–515.
85. Makuza, B., Tian, Q., Guo, X., Chattopadhyay, K., Yu, D., 2021. Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: a comprehensive review. *J. Power Sources*
86. Georgi-Maschler, T., Friedrich, B., Weyhe, R., Heegn, H., Rutz, MJ, *Jops*, 2012. Development of a Recycling Process for Li-ion Batteries. 207, pp. 173–182.
87. Fan, E., Li, L., Lin, J., Wu, J., Yang, J., Wu, F., et al., 2019. Low-temperature Molten-salt-assisted Recovery of Valuable Metals From Spent Lithium-ion Batteries. 7, pp. 16144–16150.
88. Fan, E., Li, L., Wang, Z., Lin, J., Huang, Y., Yao, Y., et al., 2020. Sustainable Recycling Technology for Li-ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects. 120, pp. 7020–7063.
89. Paulino, J.F., Busnardo, N.G., Afonso, JJJ, *ohm*, 2008. Recovery of Valuable Elements From Spent Li-batteries. 150, pp. 843–849.
90. R.L.Mc Creery, K.K.Kline "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry" 2nd edition (P.T.Kissinger, and W.R.Heineman, New York Eds), 1995.
91. R.L.Mc Creery, "Electroanalytical Chemistry" Vol.17 (Dekker, New York Eds), 1991.
92. A.J.Bard, L.R.Faulkner "Electrochemical Methods Fundamentals and applications" 2nd edition (John Wiley and sons Eds), 2000
93. J.Wang, *Analytical Electrochemistry*" 2nd edition (VCH Publishers Inc New York Eds), 1994.
94. D.B.Hibbert, "Introduction to Electrochemistry" (Macmillan, London Eds), 1993
95. A.E.Kaifer, M.G.Kaifer, "Supramolecular Electrochemistry" (Willey, VCH, New York Eds), 1999.

96. D.G.Davis, in D. Dolphin, Ed., "Physical Chemistry The porphyrins", (Academic Press, NY Eds), 1978.
97. E.R.Brown, R.F.Large, "Physical Methods of Chemistry" Vol.1-Part IIA: Electrochemical Methods eds. (Willey-Interscience, New York Eds), 1971.
98. A.J.Bard, L.R.Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications" (John Wiley and Sons, New York Eds) 1980.
99. C.M.A.Brett, A.M.O.Brett, "Electrochemistry: Principles Methods and Applications" (Oxford University Press Eds), 1993.
- 100.Greenwood, Norman N.· Earnshaw, Alan (1997). Chemistry of the Elements (2nd έκδοση). Butterworth-Heinemann. ISBN 0080379419.
- 101.Bard, A.J.; Faulkner, L.R. (2000). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons, 2nd Edition.
- 102.Cynthia G. Zoski (Editor) (2007). Handbook of Electrochemistry. Elsevier.
- 103.Peter T. Kissinger, William R. Heineman (1996). Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. CRC Press.
- 104.Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman (1998). Principles of Instrumental Analysis. Harcourt Brace College Publishers
- 105.Ellingsen, L.A.W., Majeau-Bettez, G., Singh, B., Srivastava, A.K., Valøen, L.O., Strømman, AHJJoIE, 2014. Life Cycle Assessment of a Lithium-ion Battery Vehicle Pack.
- 106.Chen, X., Fan,B., Xu, L., Zhou,T., Kong, JJJoCP, 2016. An Atom-economic Process for the Recovery of High Value-added Metals From Spent Lithium-ion Batteries.
- 107.Zhang,W., Xu, C., He, W., Li, G., Huang, J.J.W.M., Research, 2018. A Review on Management of Spent Lithium Ion Batteries and Strategy for Resource Recycling of All Components From Them.
- 108.Zhang, X., Li, L., Fan, E., Xue, Q., Bian, Y., Wu, F., et al., 2018d. Toward Sustainable and Systematic Recycling of Spent Rechargeable Batteries.
- 109.Lander, L., Cleaver, T., Rajaeifar,M.A., Nguyen-Tien, V., Elliott, R.J., Heidrich, O., et al., 2021. Financial Viability of Electric Vehicle Lithium-ion Battery Recycling.
- 110.Li, L., Bian, Y., Zhang, X., Xue, Q., Fan, E., Wu, F., et al., 2018. Economical Recycling Process for Spent Lithium-ion Batteries and Macro-and Micro-scale Mechanistic Study.
- 111.Asadi Dalini, E., Karimi, G., Zandevakili, S., Goodarzi, M., 2020. A review on environmental, economic and hydrometallurgical processes of recycling spent lithium-ion batteries. Miner. Process. Extr. Metall. Rev.
- 112.Lai, X., Huang, Y., Gu, H., Deng, C., Han, X., Feng, X., et al., 2021c. Turning waste into wealth: A systematic review on echelon utilization and material recycling of retired lithium-ion batteries.