

Research Paper

An Overview on the Recycling of Lithium-Ion Batteries via Hydrometallurgical Method

Shirin Khanmohammadi¹, *Mehdi Ojaghi-Ilkhchi², Morteza Farrokhi-Rad³

1- PhD student, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

2- Assistant Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

3- Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Azarbaijan Shahid Madani University

Citation: Khanmohammadi Sh, Ojaghi-Ilkhchi M, Farrokhi-Rad M. An Overview on the Recycling of Lithium-Ion Batteries via Hydrometallurgical Method. Metallurgical Engineering 2017; 19(4) 260-272 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.47407.1092>

doi: <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.47407.1092>

ABSTRACT

During recent years recycling of lithium-ion batteries has attracted a lot of attention due to their extensive applications in various electric and electronic vehicles. Recycling of these batteries is of a great importance due to environmental issues and metal sources content, so this paper is to review the current status of these batteries' recycling technologies. Among different recycling methods, hydrometallurgical based route is an optimized method to separate and recover metals and it has three steps as pre-treatment, leaching and deep recovery. In addition to brief description of these batteries' structure and components, this paper has summarized the chemical and physical processes utilized in all steps of pre-treatment, leaching and metal recovery. Heat treatment, ultrasonic, dissolving and mechanical treatment are the common methods in the pre-treatment step and crystallization, solvent extraction, electrochemical deposition and precipitation are accounted most used methods in the recovery step. Finally all investigations operated over the recycling issue also have been summarized in this paper. These categorized studies include both research and optimization into each triple step of hydrometallurgical route and new electrodes synthesis.

Keywords: Recycling, Lithium-ion battery, Hydrometallurgy

■ ■

* **Corresponding Author:**

Mehdi Ojaghi Ilkhchi, PhD

Address: Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Tel: +98 (41) 33459432

E-mail: m_ojaghi@sut.ac.ir

مروری بر بازگردانی باتری‌های لیتیوم-یون به روش هیدرومتالورژی

شیرین خانمحمدی^۱، مهدی اجاقی ایلخچی^۲، مرتضی فرخی راد^۳

- ۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.
- ۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.
- ۳- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران.

چکیده

در سال‌های اخیر به دلیل ازدیاد مصرف باتری‌های لیتیوم-یون در تجهیزات مختلف الکترونیکی و الکترونیکی، بازگردانی آنها توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. بازگردانی این باتری‌ها از دو دیدگاه زیست محیطی و منابع فلزی موجود در آنها امری ضروری تلقی شده و هدف این مقاله نیز مروری بر جایگاه فناوری‌های بازگردانی این باتری‌ها می‌باشد. در کنار انواع روش‌های بازگردانی، روش هیدرومتالورژی فرآیند تثبیت شده‌ای برای جداسازی و بازگردانی فلزات بوده و روند بازگردانی با این روش دارای سه مرحله پیش‌عملیات، لیچینگ و بازیابی نهایی می‌باشد. در این مقاله علاوه بر توضیح مختصر ساختار و اجزا باتری، انواع روش‌ها اعم از روش‌های شیمیایی و فیزیکی مورد استفاده در مراحل پیش‌عملیات، لیچینگ و بازیابی و همچنین ترکیب این روش‌ها توضیح داده شده است. عملیات حرارتی، ترانسونیک، انحلال و روش‌های مکانیکی از جمله روش‌های رایج در پیش‌عملیات بوده و استخراج حلالی، رسوب‌دهی، تبلور و بازیابی الکتروشیمیایی نیز از پرکاربردترین روش‌ها در بخش بازیابی به شمار می‌روند. در نهایت دسته‌بندی انواع تحقیقات انجام شده در زمینه بازگردانی این نوع باتری‌ها در این مقاله گزارش شده است. تقسیم‌بندی پژوهش‌ها دربرگیرنده مطالعات در زمینه بررسی و بهینه‌سازی هر کدام از مراحل سه‌گانه روش هیدرومتالورژی و همچنین سنتز الکترودهای جدید است.

واژه‌های کلیدی: بازگردانی، باتری لیتیوم-یون، هیدرومتالورژی

۱. مقدمه

امروزه اتمام منابع سوخت فسیلی و مشکلات زیست محیطی زمینه را برای استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر مانند باتری‌ها، سلول‌های خورشیدی و پیل‌های سوختی فراهم کرده است. باتری‌ها متشکل از یک یا چند سل الکتروشیمیایی با قابلیت تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی بوده و یک منبع انرژی رایج در بسیاری از کاربردهای صنعتی و خانگی محسوب می‌شوند.

انواع باتری‌های حاوی لیتیوم برای اولین بار در دهه ۱۹۹۰ وارد بازار شده و امروزه نیز به‌طور گسترده در تجهیزات زندگی مدرن مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱، ۲، ۳، ۴ و ۵]. باتری‌های حاوی لیتیوم به دو نوع قابل شارژ و غیرقابل شارژ دسته‌بندی شده و باتری لیتیومی اولیه از نوع غیر قابل شارژ و باتری لیتیوم-یون گونه قابل شارژ آن هستند. در بین انواع باتری‌های قابل شارژ، باتری‌های لیتیوم-یون (LIBs) دارای چگالی انرژی بالا، ولتاژ سل بالا، اثر حافظه^۱ کمتر،

خود تخلیه‌شوندگی کمتر^۲، طول عمر بالا و محدوده عملکرد دمایی بالا هستند [۵ و ۶].

بازگردانی این باتری‌ها از دیدگاه‌های مختلف دارای اهمیت می‌باشد که در اینجا به‌طور خلاصه آورده شده‌اند:

۱. مقدار زیاد باتری‌های مصرفی: افزایش تولید سالانه این باتری‌ها و به دنبال آن افزایش ضایعات، توجه را به سمت توسعه فرایندهای بازگردانی سوق داده است. طبق داده‌های سازمان ملل در سال ۲۰۲۰ مقدار و وزن باتری‌های دور ریخته شده از مرز ۲۵ میلیارد سل و ۵۰۰ هزار تن خواهد گذشت [۱، ۶، ۷، ۸ و ۹].

۲. اهمیت زیست محیطی باتری‌های مصرفی: بازگردانی LIBs به خاطر حضور عناصر سمی و قابل اشتعال به سرعت به مسئله مهمی تبدیل شده است [۴ و ۱۰]. حتی در صورت مقرون به صرفه نبودن اقتصادی، بازگردانی به خاطر خطرات مذکور ضروری می‌باشد [۱۱]. لیتیوم فلزی همواره در هنگام شارژ این باتری‌ها بر روی آند گرافیتی تجمع یافته و منجر به واکنش این فلز با آب و

2. Low self-discharge

1. Memory effect

* نویسنده مسئول:

مهدی اجاقی ایلخچی

نشانی: تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی مواد
تلفن: ۳۳۴۵۹۴۳۲ (۴۱) ۰۹۸-

پست الکترونیکی: m_ojaghi@sut.ac.ir

جدول ۱. دسته‌بندی باتری لیتیوم-یون بر حسب مواد کاتدی [۲۴]

فرمول شیمیایی	ماده
LiCoO_2	اکسید لیتیوم کبالت (LCO)
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	نیکل کبالت آلومینیوم (NCA)
$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$	نیکل منگنز کبالت (NMC)
LiMn_2O_4	اکسید لیتیوم منگنز (LMO)
LiFePO_4	فسفات لیتیوم آهن (LFP)

آند

در حالت کلی در آند ماده فعال آندی که کربن می‌باشد با استفاده از چسب پلیمری به صفحه هادی مسی چسبیده است. مواد آندی دیگر بجز کربن در حال حاضر زیاد رایج نبوده، [۱، ۲۲ و ۲۳] ولی احتمال جایگزینی قلع و سیلیسیم به جای گرافیت به دلیل چگالی انرژی و طول چرخه بالا وجود دارد [۱۱].

کاتد

در کاتد نیز همانند آند، ماده فعال کاتدی توسط چسب به ورق آلومینیومی متصل می‌شود. در مقایسه با باتری لیتیومی اولیه (PLB) که فلز لیتیوم کاتد است، باتری لیتیوم-یون انواع متنوعی از مواد کاتدی را داشته و دسته‌بندی آنها عمدتاً بر حسب ترکیبات موجود در کاتد صورت می‌گیرد. براین اساس انواع کاتدهای رایج برای این گروه از باتری‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

LiCoO_2 علی‌رغم هزینه بالا، منابع محدود کبالت و سمیت، معمولاً به عنوان کاتد برای تمام باتری‌های لیتیوم-یون به دلیل چگالی انرژی بالا، سهولت تولید و ماندگاری استفاده می‌شود [۲۱، ۲۴، ۲۵].

چسب

ماده فعال الکترودها از گرانول‌هایی تشکیل شده است که بر روی صفحه جمع‌کننده^۲ بوسیله چسب متصل شده‌اند. به دلیل محیط انفجالی داخل باتری، ماده سازنده چسب باید در برابر حرارت و الکتریسیته مقاوم باشد. معمولاً فلورید پلی وینیلیدن (PVDF) به دلیل خواص غیرانفجالی و مقاوم بودن در برابر حرارت استفاده می‌شود [۱ و ۲۳]. به دلیل عدم هدایت الکتریکی و یونی PVDF، افزودنی‌های کربن و استیلن بلک برای ایجاد هدایت در آن بکار برده می‌شوند [۲۶]. این ماده خاصیت واکنشگری با اکثر اسیدها، بازها، اکسیدکننده‌های قوی و هالوژن‌ها را نداشته و در دمای محیط در ترکیبات آلی مانند هیدروکربن‌های روغنی و آروماتیک، آلدئیدها و الکل‌ها

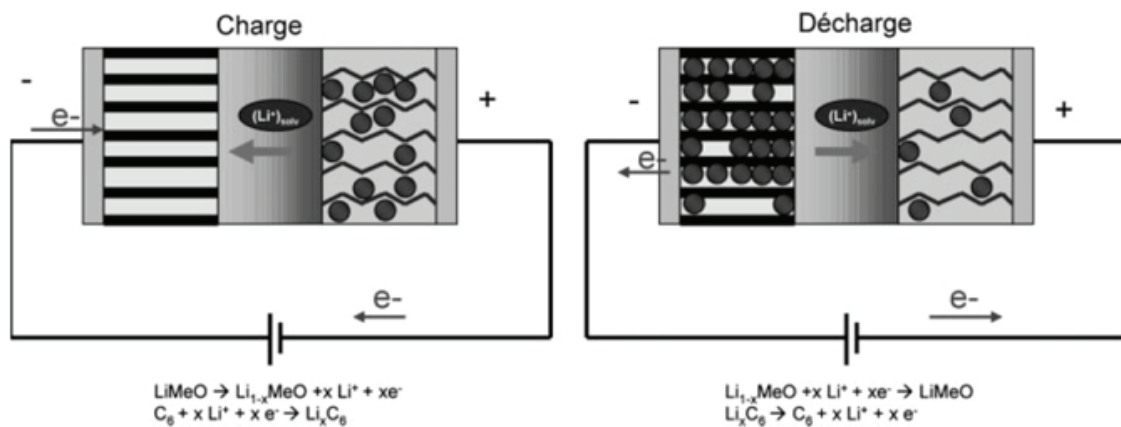
نهایتاً تولید هیدروکسید لیتیوم و گاز هیدروژن می‌شود. علاوه بر خطرات لیتیوم، مضرات دیگر ناشی از سمیت و اشتعال‌پذیری الکترولیت باتری نیز وجود دارد [۱، ۹ و ۱۲].
۳. منابع موجود در باتری‌های مصرفی: علاوه بر سود اقتصادی موجود در بازگردانی برخی فلزات (کبالت، نیکل، منگنز، لیتیوم)، منابع طبیعی محدود کبالت و لیتیوم دلیل توجیه‌پذیر دیگری برای بازگردانی این باتری‌ها است [۱، ۹ و ۱۱].

با توجه به منابع علمی موجود، مسئله بازگردانی باتری‌های لیتیوم-یون در سال‌های ۱۹۹۹ و ماقبل در کشورهای آمریکا، کانادا و برخی کشورهای اروپایی آغاز و تحقیقات مربوطه در مقیاس آزمایشگاهی تاکنون ادامه داشته است. هم‌اکنون برخی شرکت‌ها به طور صنعتی در حال انجام بازگردانی با روش‌های مختلف هستند. از جمله این شرکت‌ها Recupyl، Inmetco، Toxco، Umicore می‌باشند [۱۳، ۱۴ و ۱۵]. در بازگردانی تمام باتری‌ها جمع‌آوری، مرتب‌سازی و شناسایی ترکیب شیمیایی آنها موضوع اصلی بوده و وجود یک سیستم کارآمد برای جمع‌آوری باتری‌های مصرف شده و بازگردانی آنها ضروری به نظر می‌رسد [۱، ۴، ۸، ۱۶ و ۱۷]. مروری بر منابع موجود نشان می‌دهد که بازگردانی انواع باتری‌های لیتیوم-یون اکثراً در حوزه استخراج فلزات باارزشی نظیر کبالت، نیکل، لیتیوم و ترکیبات آنها تمرکز داشته و مطالعات کمی در زمینه گرافیت و الکترولیت صورت گرفته است. به موازات تغییرات روزافزون در صنعت باتری‌های لیتیوم-یون، فناوری بازگردانی این باتری‌ها نیز دچار تحول می‌گردد [۱۸].

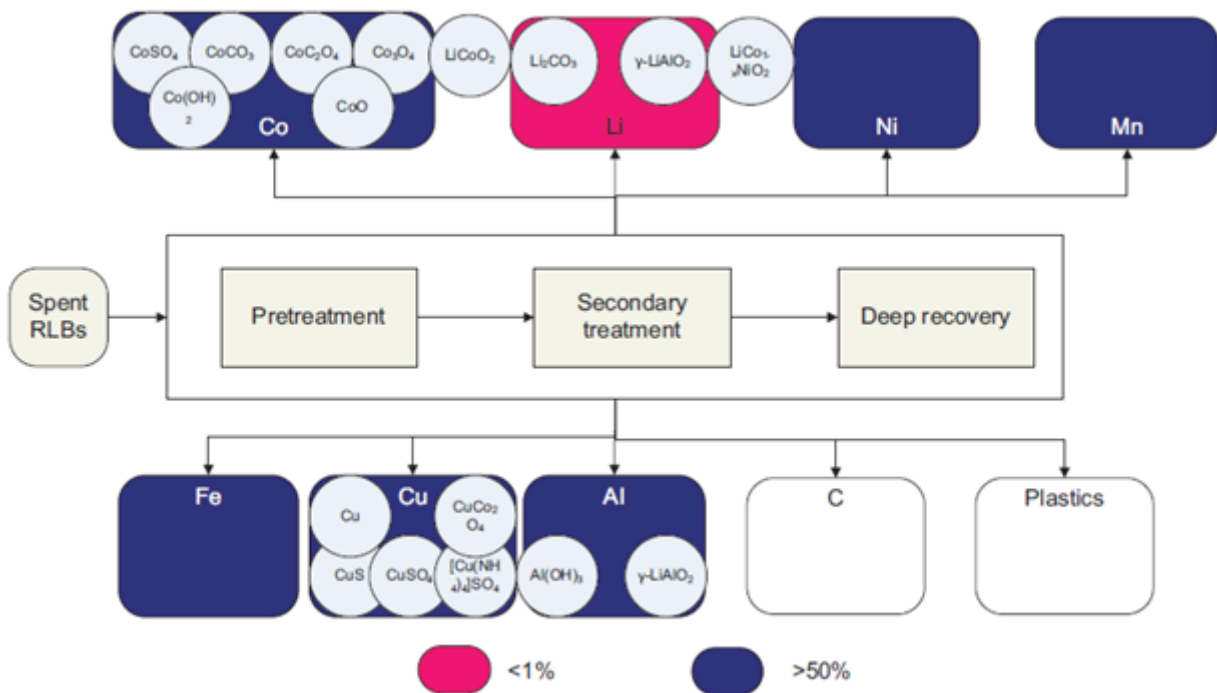
۲. ساختار باتری لیتیوم-یون

برخلاف باتری‌های معمولی، LIBs به جای استفاده از واکنش اکسایش-کاهش برای تولید الکتریسیته، از حرکت یون‌های لیتیوم بین آند و کاتد برای جابجایی الکترون‌ها استفاده می‌کنند [۱]. این باتری‌ها شامل فلزات سنگین، مواد آلی و پلاستیک‌ها با نسبت ۲۰-۵٪ کبالت، ۱۰-۵٪ نیکل، ۷-۵٪ لیتیوم، ۱۵٪ مواد آلی و ۷٪ پلاستیک می‌باشند که این مقادیر برای تولیدکننده‌های مختلف، متفاوت می‌باشند [۱۹، ۲۰ و ۱۲].

3. Collector



شکل ۱. فرآیند شارژ و دشارژ باتری یونی-لیتیومی [۱۱]



شکل ۲. فرآیند کامل بازگردانی باتری های یونی-لیتیومی [۱]

باتری لیتیوم-یون (حدود ۳/۶ ولت) از ولتاژ استاندارد تجزیه آب (۱/۲۳ ولت در دمای ۲۵)، یک حلال غیرآبی با دی الکتریک بالا مورد نیاز است. حلال های رایج کربنات پروپیلن (PC)، کربنات اتیلن (EC) و سولفو کسیددی متیل (DMSO) می باشند که دارای قابلیت انحلال نمک های لیتیومی هستند. ویسکوزیته بالای این حلال ها منجر به کم تحرکی یون ها و در نتیجه هدایت یونی پائین شده و برای غلبه بر این مشکل، الکترولیت دارای افزودنی های ویسکوزیته پایین نظیر کربنات دی متیل (DMC) یا کربنات متیل اتیل (MEC) نیز می باشد [۲۳ و ۲۷].

نامحلول است. PVDF تنها کمی در اولئوم^۴، کتون ها و اترهای خاص قابلیت انحلال دارد [۴].

الکترولیت

به منظور انتقال و نفوذ یون ها بین دو الکتروود و تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی، وجود یک الکترولیت آلی با مواد محلول مورد نیاز می باشد. از جمله نمک های الکترولیت رایج LiPF₆، LiBF₄، LiCF₃SO₃ یا Li(SO₂CF₃)₂ هستند که با داشتن یون لیتیوم، هادی یونی بوده و از بین آنها LiPF₆ بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد. به دلیل بالا بودن ولتاژ

4. Oleum

بعد از انجام پیش عملیات و مراحل ثانویه و بازیابی، فلزاتی مانند آهن، مس و آلومینیوم موجود در باتری معمولاً به حالت عنصری و فلزاتی نظیر کبالت، لیتیوم، نیکل و منگنز موجود به صورت ترکیبی استخراج می‌شوند. به عنوان مثال محصول نهایی کبالت شامل CoSO_4 ، CoCO_3 ، CoC_2O_4 ، Co_3O_4 و LiCoO_2 و محصول نهایی لیتیومی شامل Li_2CO_3 و LiCoO_2 خواهد بود. نرخ بازگردانی فلزات نیز در شکل ۲ نشان داده شده است [۱].

پیش عملیات معمولاً به منظور جداسازی براساس خواصی نظیر چگالی، هدایت و رفتار مغناطیسی قبل از ادامه فرآیند به صورت هیدرومتالورژیکی، پیرومتالورژیکی یا بیومتالورژیکی انجام می‌گیرد [۱۸ و ۲۰]. فرآیندهای پیرومتالورژیکی دما بالا با وجود بازده بالا، معمولاً همراه با انتشار بالای گازها بوده و به دلیل تولید دیوکسین، ترکیبات کلریدی و جیوه نیازمند استانداردهای دقیق فیلتراسیون می‌باشند [۱۸ و ۲۹]. فرآیند بیومتالورژیکی بواسطه بازده بالا، هزینه پایین و خطرات زیست محیطی کمتر، جایگزین روش‌های هیدرومتالورژیکی شده ولی دارای معایبی چون زمان طولانی عملیات، سرعت پایین و دشواری پرورش باکتری می‌باشد [۱ و ۳۰]. در این فرآیند، میکروارگانیسم‌ها (باکتری و قارچ) با انجام واکنش‌های مهم فیزیولوژیکی رشد و تولیدمثل کرده و محصولات متابولیکی حاصل نظیر اسیدهای آلی و معدنی، منجر به لیچینگ فلزات خواهد شد [۱۸ و ۳۱]. در کنار این روش‌ها، هیدرومتالورژی فرآیند تثبیت شده‌ای برای جداسازی و بازگردانی یون‌های فلزی با بازده و خلوص بالا، مصرف انرژی و آب پایین و بدون انتشار گاز است. این فرآیند متشکل از لیچینگ اسیدی و بازی، رسوب شیمیایی، استخراج حلالی، تبلور، روش الکتروشیمیایی، روش هیدروترمال و ... می‌باشد [۲۹، ۳۱ و ۳۲]. در ادامه روش‌های انجام پیش عملیات و روش هیدرومتالورژیکی به صورت مجموعی از فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی شرح داده خواهد شد.

مرحله پیش عملیات

دشارژ کردن باتری‌ها

در باتری‌های مصرفی در اثر زیاد شارژ شدن، فلز لیتیوم بر روی آند گرافیتی رسوب غیرعادی داده و لذا اکسیداسیون شدید فلز لیتیوم در تماس با رطوبت و هوا در حین عملیات مکانیکی خطر ساز می‌شود. از این رو در حین بازگردانی به دلیل اکسید شدن رادیکالی فلز لیتیوم تولید شده، احتمال انفجار LIBS نیز وجود دارد. لذا انجام پیش عملیات قبل از انجام هر گونه عمل بازگردانی هیدرومتالورژیکی ضروری بوده و علاوه بر این، پیش عملیات با هدف کاهش حجم ضایعات، جداسازی اجزا باتری و غنی سازی فلزات صورت می‌گیرد [۲۰ و ۲۹]. برای جلوگیری از اتصال کوتاه در اثر تماس آند و کاتد و آتش‌سوزی، باتری‌ها ابتدا باید دشارژ شوند و رایج‌ترین روش آن قراردادن باتری‌ها

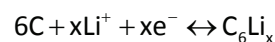
جداساز

جداساز معمولاً به صورت فیلم میکرومتخلخل پلیمری از جنس پلی اتیلن (PE) یا پلی پروپیلن (PP) می‌باشد [۱]. این فیلم همزمان با ایجاد امکان عبور یون‌های لیتیوم از بین حفرات خود [۱۱]، بین آند و کاتد فاصله ایجاد کرده و از اتصال کوتاه آنها جلوگیری می‌کند. یک کارکرد دیگر جداساز به عنوان یک وسیله حفاظتی در صورت گرم شدن پیل است که با ذوب شدن، الکترودها را از همدیگر جدا می‌کند [۲۷ و ۲۸].

علیرغم متفاوت بودن باتری‌های لیتیوم-یون بر حسب کاربرد، تولیدکننده، ماده کاتدی و شکل، فرآیند شارژ و دشارژ همه آنها مشابه بوده و با فرض LiCoO_2 به عنوان کاتد واکنش‌های شیمیایی در دو الکترودها به طور خلاصه به صورت زیر می‌باشند [۴ و ۱]:

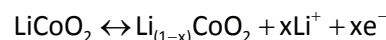
واکنش کاتدی:

معادله ۱-۲.



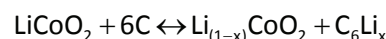
واکنش آندی:

معادله ۲-۲.



واکنش در هر دو معادله ۱-۲ و ۲-۲ در جهت رفت بیانگر همان عمل شارژ و واکنش برگشت همان عمل دشارژ است. انرژی در این باتری‌ها مطابق شکل ۱ با حرکت یون‌های لیتیوم از کاتد به سمت آند (عمل شارژ) و یا برعکس (عمل دشارژ) ذخیره می‌شود که توسط واکنش کلی زیر بیان می‌شود [۴ و ۲۸]:

معادله ۳-۲.



۳. فرآیند بازگردانی باتری‌های لیتیوم-یون

مقدمه

به طور خلاصه، فرآیند بازگردانی باتری‌های لیتیوم-یون مصرفی مطابق شکل ۲ به سه مرحله تقسیم شده است:

۱. مرحله پیش عملیات^۵ که بر روی حذف مواد خطرناک و جدا کردن اجزا باتری تمرکز دارد.
۲. مرحله ثانویه^۶ که هدف از آن افزایش جداسازی اجزا و انحلال ترکیبات باتری می‌باشد.
۳. مرحله بازیابی کامل^۷ که برای استخراج محصولات با ارزش بکار گماشته می‌شود.

5. Pretreatment

6. Secondary treatment

7. Deep recovery

محصول با آب وجود دارد. در این روش واکنش بین LiCO_2 و PVC برای تشکیل کلریدهای محلول در آب صورت می‌گیرد. کلرید پلی وینیل یک منبع مهم کلریدی به شمار رفته و خردایش نیز نقش مهمی در بازده فرآیند ایفا می‌کند. در حین فراهم بودن شرایط واکنش مکانیکی-شیمیایی با بیشتر کردن میزان خردایش، بازده استحصال لیتیوم و کبالت نیز افزایش پیدا خواهد کرد [۴].

روش انحلال

ان متیل پیرولیدون (NMP) یک ترکیب شیمیایی زرد رنگ دارای ساختار لاکتان حلقوی^۸ و با قابلیت انحلال در آب و حلال‌هایی نظیر استات اتیل، کلروفرم، بنزن و کتونها است. در این روش علاوه بر سهولت جدا شدن LiCO_2 ، امکان بازگردانی آلومینیوم و کبالت و بازگردانی خود NMP نیز فراهم است. ولی در عین حال به دلیل گران بودن حلال NMP روش مناسبی نبوده و هدف ایجاد حلال ارزان با قابلیت استفاده مجدد می‌باشد [۴].

عملیات التراسونیک

این عملیات معمولاً به عنوان یک فرآیند کمکی و موثر برای جدا کردن کاتد از فویل آلومینیومی محسوب می‌شود. با استفاده از تلاطم و همزدن و شستشوی التراسونیک هر کدام به تنهایی، اکثر ماده کاتدی چسبیده به صفحه باقی مانده و فقط بخشی از ماده جدا می‌شود؛ ولی با استفاده همزمان از هر دو روش، تقریباً کل ماده کاتدی از آلومینیوم جدا می‌شود. اثر کاویتاسیون^۹ ناشی از امواج التراسونیک با ایجاد فشار بالا، سبب از بین رفتن و پخش مواد نامحلول در آب می‌شود [۱].

پیرولیز در خلا

این روش گزینه‌ای برای انجام پیش عملیات در بازگردانی باتری‌های لیتیوم-یون می‌باشد. در فرآیند پیرولیز (سوختن در غیاب اکسیژن)، مواد آلی شامل الکترولیت و چسب به مولکول‌های کوچک، گازها و مایعات تجزیه شده و امکان استفاده به عنوان سوخت و مواد شیمیایی را دارند. از این رو لایه نازک اکسید فلزات بر روی صفحه آلومینیومی به راحتی قابل جدا شدن شده و به این ترتیب فلزات قابل بازگردانی خواهند بود. امکان جمع آوری و استفاده مجدد محصولات پیرولیز و مواد فرار، در کنار جداسازی فلزات با ارزش در این روش فراهم می‌باشد [۳۶ و ۳۷].

عملیات ثانویه

لیچینگ اسیدی

ذرات حاصل جدا شده از پلاستیک و آهن بعد از انجام عملیات

8. membered lactam structure

9. Cavitation

در محلول نمکی (NaCl) است [۴ و ۲۱]. بعد از اتمام فرایند دشارژ، اجزا باتری‌ها باید بوسیله روش مکانیکی یا دستی تفکیک شوند [۲۱]. نکات ایمنی در حین انجام عملیات دستی بر روی باتری‌های لیتیوم-یون باید در نظر گرفته شود: ابتدا پوسته پلاستیکی باتری‌ها باید با استفاده از چاقوی کوچک و پیچ‌گوشتی جدا شده و سپس برای برداشتن پوشش فلزی، باتری به مدت ۴ دقیقه در نیتروژن مایع قرار گیرد. چنین روش سرمایه‌ی به منظور رعایت احتیاط به دلیل اکتیویته محتویات داخل صورت می‌گیرد و در غیر اینصورت احتمال گرم شدن باتری به دلیل اتصال کوتاه داخلی وجود خواهد داشت [۴ و ۱۶]. در مرحله بعد، پوشش فلزی به کمک اهر بریده شده، بدین‌صورت که انتهاهای پوشش فلزی اول جدا شده و برش طولی جهت دسترسی به مواد داخل باتری به کمک انبر، زده می‌شود. سپس آند و کاتد خارج شده و در دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت خشک می‌شوند. در طی اجرای مراحل استفاده از دستکش، عینک و ماسک جهت رعایت ایمنی لازم می‌باشد [۴]. گازهای سمی ناشی از تجزیه الکترولیت و حلال نیز در طی جداسازی اجزای باتری باید تمیز شوند [۱۶].

جداسازی مکانیکی

ترتیبی از کارهای مکانیکی شامل خرد کردن، الک کردن، جدایش مغناطیسی و پنوماتیک [۱، ۳۳ و ۳۴]، غربال لرزشی، خردایش ریز و دسته بندی جهت حصول به ذرات غنی شده اکسید کبالت لیتیوم انجام می‌شوند. خردایش و مرتب‌سازی در اکثر فرآیندهای بازگردانی به منظور افزایش سطح ویژه، جدا کردن اجزای سازنده و بهبود بازده، با هزینه و اثرات محیطی کم انجام می‌گیرد [۳۵]. عدم امکان جدایش تمام اجزا از همدیگر در LIBS به دلیل وجود مواد مختلف و ساختار پیچیده و حجم کم آنها، از معایب روش جداسازی مکانیکی به شمار می‌رود [۱۸].

عملیات حرارتی

بقایای حاصل از لیچینگ LIBS حاوی مخلوط کبالت، آهن، هیدروکسید نیکل و هیدروکسید منگنز و... در کوره به منظور حذف کربن و ترکیبات آلی تحت عملیات حرارتی قرار داده می‌شوند. روش حرارتی با وجود مناسب و ساده بودن، امکان بازگردانی ترکیبات آلی را نداشته و از این رو نیازمند تجهیزاتی برای تصفیه دود و گازهای حاصل از سوختن کربن و مواد آلی می‌باشد [۴ و ۳۴].

روش مکانیکی- شیمیایی

در این روش امکان بازگردانی لیتیوم و کبالت با خردایش LiCO_2 به کمک کلرید پلی وینیل (PVC) در آسیاب سیاره‌ای و تشکیل کلریدهای لیتیوم و کبالت و در نهایت لیچینگ

این روش دارای مزایایی همچون شرایط سهل عملیاتی، مصرف انرژی پایین، اثر جداسازی خوب، بازده بازیابی بالا و خلوص بالای فلزات تولیدی است. در عین حال معایبی نیز به دلیل گرانی استخراج‌کننده و هزینه بالای عملیات صنعتی داشته و لذا استفاده از استخراج‌کننده ارزان و مناسب به منظور کاهش هزینه‌ها دارای اهمیت بالایی است [۴].

رسوب‌دهی شیمیایی

اساس این روش بر مبنای استفاده از عوامل رسوب‌دهنده مانند اسید سیتریک، اگزالات آمونیوم، هیدروکسید آمونیوم و پرمنگنات پتاسیم برای رسوب فلزاتی نظیر کبالت و منگنز است [۳۲ و ۴۲]. کبالت با افزودن NaOH به داخل محلول لیچینگ قابلیت رسوب به صورت Co(OH)_2 در محدوده pH=۶-۸ را داشته و علاوه بر NaOH آمونیاک نیز به عنوان یک باز ضعیف رسوب‌دهنده برای هیدروکسید کبالت محسوب می‌شود. آمونیاک به دلیل تشکیل کمپلکس پایدار با کبالت و انحلال هیدروکسید، از بازیابی کامل جلوگیری کرده و NaOH گزینه مناسب‌تری خواهد بود. در صورت انتخاب رسوب‌دهنده مناسب، این روش در مقایسه با استخراج حلالی ساده‌تر بوده و بازده بازیابی بالاتر و محصولات خالص‌تری را به همراه خواهد داشت [۱۸].

روش الکتروشیمیایی

از این روش می‌توان برای رسوب کبالت موجود در محلول لیچ بر روی الکتروده به صورت پتانسیواستاتیکی استفاده کرد. کبالت به شکل هیدروکسید کبالت بر روی الکتروده تیتانیومی یا الکتروده شیشه‌ای با پوشش اکسید تیتانیوم دوپ شده با ایندیوم رسوب داده می‌شود. در ادامه با انجام عملیات حرارتی و آزدایی تشکیل اکسید کبالت میسر می‌گردد. در بازیابی الکتروشیمیایی پارامترهایی نظیر جنس کاتد، زمان رسوب‌دهی، دما، غلظت یون موجود در محلول، چگالی جریان و کیفیت رسوب با استفاده از آزمون‌های گالوانواستاتیک و پتانسیواستاتیک مورد بررسی قرار می‌گیرد [۳۴]. در مقایسه با دیگر روش‌های هیدرومتالورژیکی برای بازگردانی فلزات از باتری‌های لیتیوم-یون، رسوب الکتروشیمیایی دستیابی به ترکیب کبالت با خلوص بسیار زیاد را بدون ورود هر گونه ناخالصی ممکن ساخته و در مقابل، مصرف زیاد الکتریسیته از معایب این روش به‌شمار می‌رود [۴ و ۴۴].

تبلور

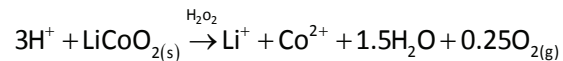
در این روش از تبخیر آب محلول لیچ شده برای بازیابی بلورهای اکسید فلزات استفاده می‌شود و سرعت تبخیر بالا سبب تسریع تبلور شده ولی این تسریع به بهای ورود ناخالصی‌ها می‌باشد. مطالعات دقیق بر روی تبلور با هدف

اولیه، به منظور انتقال یون‌های فلزی موردنظر به داخل محلول، توسط محلول اسیدی لیچ می‌شوند [۴ و ۱۸]. عامل لیچ‌کننده به دو دسته اسیدهای معدنی مانند اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک، اسید نیتریک و اسیدهای آلی مانند اسید سیتریک و اسید اگزالیک تقسیم می‌شوند. نحوه تاثیرگذاری مرحله لیچ بر بازگردانی فلزات از روی بازده یا سرعت لیچینگ بررسی می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\text{سرعت لیچینگ} = \frac{\text{جرم حل شده در محلول}}{\text{جرم کل در ماده کاتدی اولیه}}$$

سرعت لیچینگ عمدتاً به نوع و غلظت عامل لیچ و عامل احیایی، دما، زمان واکنش و نسبت جامد به مایع بستگی دارد. مکانیزم لیچینگ اسیدی برای LiCoO_2 به صورت زیر است [۱]:

معادله ۳-۱.



طبق مطالعات انجام شده با استفاده از اسیدهای قوی معدنی، بیشتر از ۹۹٪ کبالت و لیتیوم قابل بازگردانی بوده ولی در طی عملیات لیچ Cl_2 ، SO_3 ، NO_x تولید شده و اسید باقیمانده نیز تهدیدی برای سلامت و محیط زیست به‌شمار می‌رود. لذا در مقایسه با اسیدهای معدنی، اسیدهای آلی در عین تجزیه پذیر بودن و داشتن بازده لیچینگ بالا، سبب ایجاد آلودگی ثانویه نمی‌شوند [۲۹ و ۳۷].

بازیابی نهایی

استخراج حلالی

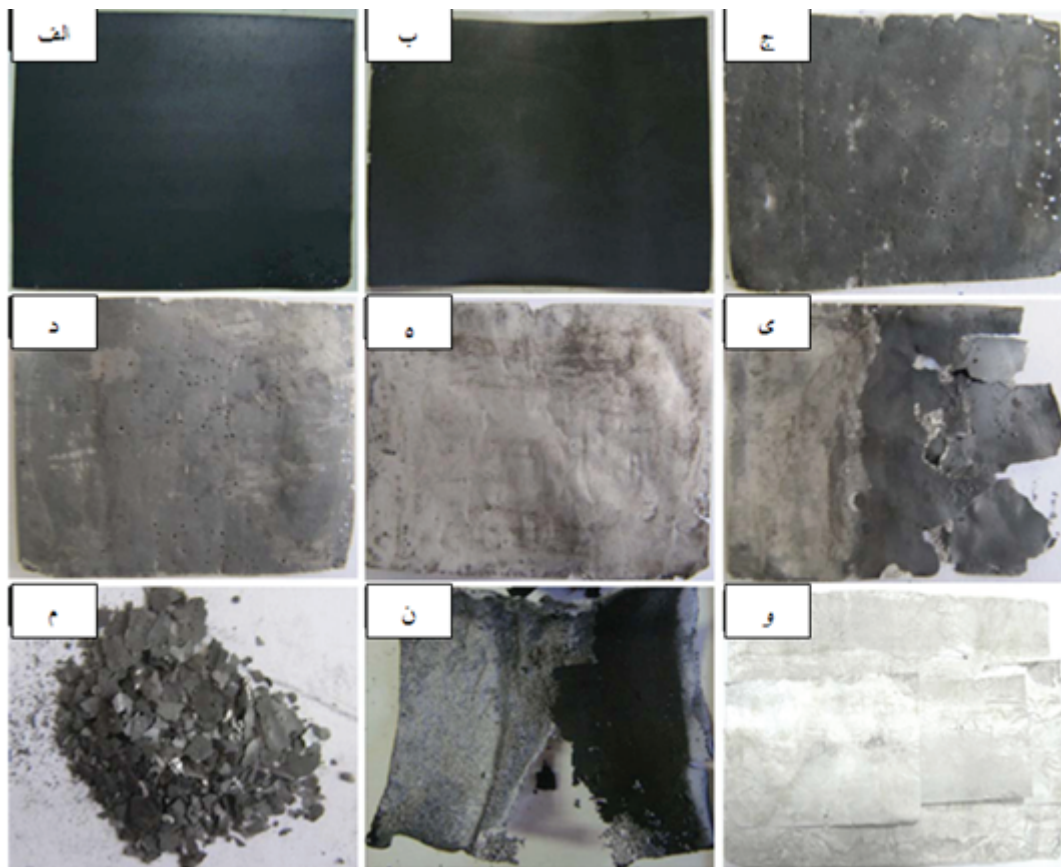
معمولاً قبل از استخراج حلالی محلول لیچینگ، Fe^{3+} و Al^{3+} می‌توانند بوسیله رسوب‌دهی خارج شوند و لذا استخراج حلالی برای نیکل، کبالت، مس و لیتیوم بسیار مهم می‌باشند. از انواع استخراج‌کننده‌ها می‌توان اکورگا M5640^{۱۰}، دی دو اتیل هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA)، ۴،۴،۲-تری متیل پنتیل فسفینیک اسید (Cyanex272)، تری اکتیل امین (TOA)، دی اتیل هگزیل فسفریک اسید (DEHPA) یا دو اتیل هگزیل فسفریک اسید مونو دو اتیل هگزیل استر (PC-88A) و تترا بوتیل آمونیوم بیس (۲-اتیل هگزیل)- فسفات (DEHP) را نام برد که برای جداسازی فلزات در فرایند هیدرومتالورژیکی استفاده می‌شوند [۲۹ و ۴۱].

استخراج حلالی فلزات می‌تواند براساس سازوکار زیر صورت گیرد [۱]:

معادله ۳-۲.



10. Acorga M5640



شکل ۳. تصویر کاتد جدا شده در شرایط مختلف: الف) الکتروکاتد بعد از جداسدن از باتری، صفحه آلومینیومی بعد از پیرولیز در خلا و در دمای 450°C ، ج) 500°C ، د) 550°C ، ه) 600°C ، ی) 650°C ، م) 700°C ، ن) صفحه آلومینیومی بعد از پیرولیز در 600°C در فشار اتمسفر، و) صفحه آلومینیومی بعد از لیچینگ اسیدی [۳۶]

نهایی کبالت به شکل بلورهای CoSO_4 به کمک فرآیند تبلور و تبخیر آب صورت گرفته است.

ترکیب فرآیندهای جداسازی، لیچینگ بازی و اسیدی، رسوب شیمیایی و استخراج حلالی

نان^{۱۲} و همکاران [۵۴] یک فرآیند هیدرومتالورژیکی شامل مراحل زیر را برای بازگردانی کبالت از باتری‌های LIBS و جدا کردن فلزات لیتیوم و مس و در نهایت سنتز کاتد به کار بردند: بعد از جدا کردن اجزای باتری و لیچینگ بازی برای انحلال آلومینیوم، در نهایت لیچینگ اسیدی با اسید سولفوریک صورت گرفت. بخش عمده کبالت (حدود ۹۰٪) با روش شیمیایی به صورت اگزالات و با ناخالصی کمتر از ۰/۵٪ رسوب داده شده و Acorga M5640 و Cyanex272 به ترتیب برای استخراج حلالی ۹۸٪ مس و ۹۷٪ کبالت استفاده شد. لیتیوم نیز با افزودن کربنات سدیم به شکل رسوب کربناتی جدا شده و به همراه اگزالات کبالت برای تهیه کاتد LiCoO_2 مورد استفاده قرار گرفته است.

کنترل درجه فوق اشباعیت محلول و میزان خلوص محصول قابل انجام می‌باشد [۴۲].

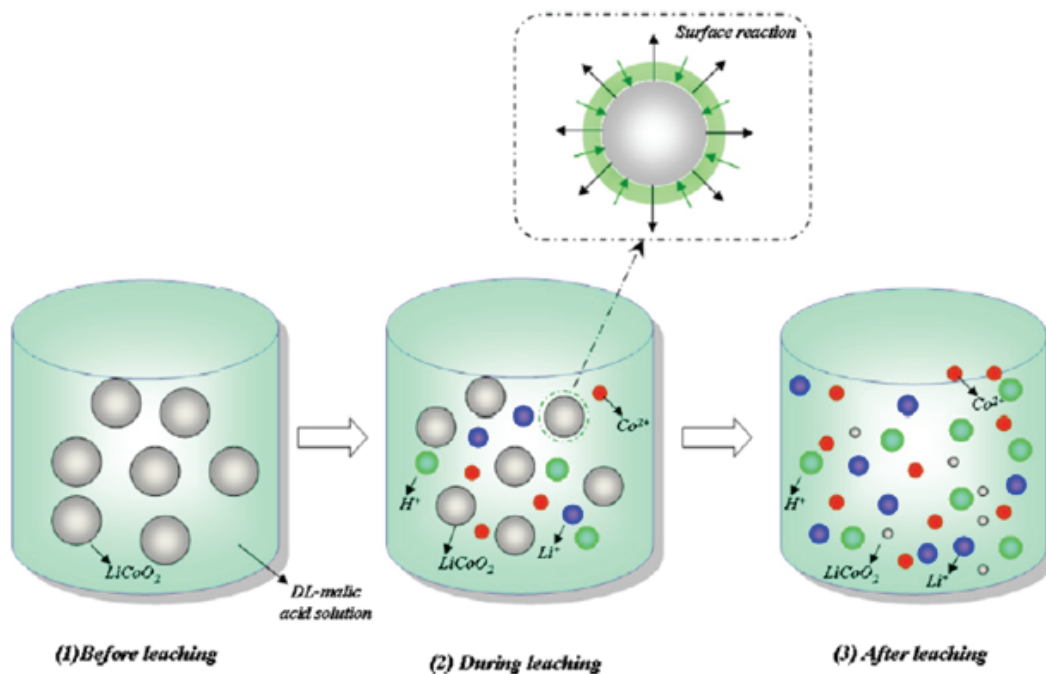
با توجه به اینکه فرآیندهای جداسازی اجزا، عملیات حرارتی، لیچینگ اسیدی، استخراج حلالی، رسوب شیمیایی و روش الکتروشیمیایی هر کدام به تنهایی قادر به تکمیل فرآیند بازگردانی باتری‌ها نیستند، لذا ترکیب‌های متفاوتی از این روش‌ها قادر به استخراج فلزات مورد نظر خواهند بود. در ادامه مثال‌هایی از ترکیب این روش‌های بازگردانی آورده شده است که به کمک آنها هم امکان دسترسی به فلزات و کامپوزیت‌های آنها و هم سنتز دوباره مواد کاتدی و آندی فراهم می‌شود.

ترکیب فرآیندهای جداسازی، لیچینگ بازی و اسیدی و تبلور

فریرا^{۱۱} و همکارانش [۴۲] در تحقیقی از روش هیدرومتالورژی بر پایه لیچینگ-تبلور برای جداسازی فلزات Al ، Co ، Cu و Li از باتری‌های لیتیوم-یون استفاده کردند. جداسازی اجزای پلاستیکی، فلزی، آند و کاتد به صورت دستی انجام شده و لیچینگ بازی با NaOH و لیچینگ اسیدی با اسید سولفوریک به ترتیب برای انحلال Al ، Li و Co استفاده شده است. بازیابی

12. Nan

11. Ferreira



شکل ۴. واکنش چند فازی ممکن بین ذرات LiCoO_2 و محلول اسید مالیک [۵۲]

آزمایش، سل آماده شده در داخل محفظه آرگون با اکسیژن و رطوبت مشخص قرار داده می‌شود [۴۸ و ۴۹].

پیش-عملیات

سان^{۱۵} و همکاران [۳۶] پیش‌عملیات پیرولیز را برای بازگردانی باتری لیتیوم-یون مورد بررسی قرار دادند. نتیجه بررسی تأثیر دمای پیرولیز در محدوده دمایی ۷۰۰-۴۵۰ به طور خلاصه در شکل ۳ نشان داده شده است. پیرولیز در دمای 450°C تغییر چندانی را نسبت به حالت قبل از پیرولیز ایجاد نکرده و این امر حاکی از عدم تجزیه و تبخیر کامل مواد آلی در این دما می‌باشد. با تغییر دما از 500°C تا 600°C بازده جداسازی به تدریج افزایش یافته و در دمای بالاتر از 600°C صفحه آلومینیومی شکننده شده و جدا کردن ماده فعال به سختی قابل انجام بوده است. با توجه به تشدید شکنندگی آلومینیوم در 700°C دمای 600°C به عنوان دمای بهینه برای جداسازی انتخاب شده و با تجزیه کامل مواد آلی و چسب، ماده فعال به طور رضایت‌بخشی از زیرلایه جدا شده است. انجام پیرولیز در فشار اتمسفر و دمای 600°C سبب جدا شدن ماده فعال شده ولی به دلیل اکسیداسیون، تغییر شکل و ترد بودن صفحه آلومینیومی وجود خلا برای انجام پیرولیز ضروری بوده است. میزان LiCoO_2 جدا شده از آلومینیوم نیز به نوع چسب و روش لوله کردن الکترود بستگی داشته و فویل Al نیز مطابق شکل ۳- و به کمک لیچینگ، عاری از ماده کاتدی شده و بدون خردایش به صورت فلزی قابل بازگردانی است.

۴. پژوهش‌های انجام شده در زمینه بازگردانی باتری‌های لیتیوم-یون

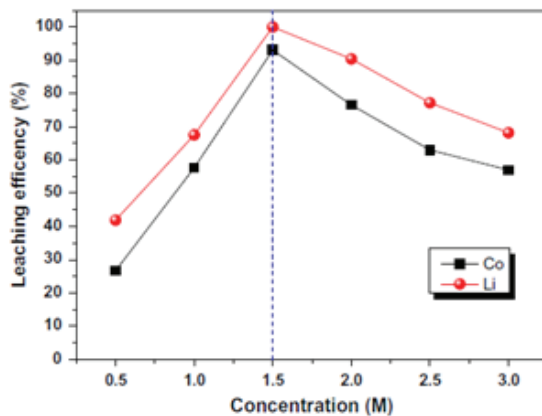
تحقیقات در زمینه بازگردانی باتری‌های لیتیوم-یون با اهداف گوناگون در سه مرحله پیش‌عملیات، لیچینگ و بازیابی نهایی و همچنین اصلاح و تولید کاتد و آندهای جدید صورت می‌گیرند. در این بخش از مقاله نویسندگان پژوهش‌های مربوطه و داده‌های گزارش شده را در چندین بخش تقسیم بندی کرده و چندین مطالعه موردی را به اختصار برای هر کدام ذکر کرده‌اند.

در بین تمامی تحقیقات مربوط به بازگردانی باتری‌های لیتیوم-یون انجام آنالیز و شناسایی ترکیب ماده فعال کاتدی بعد از جداسازی مشترک می‌باشد. روش‌های آنالیز در این مرحله اکثراً شامل ^{13}C ICP، XRD، SEM، EDS، ^{14}AAS می‌باشند [۴۶]. در بقیه مراحل بسته به هدف تحقیق آنالیزهای مربوطه صورت گرفته است [۳۴، ۴۱، ۴۴ و ۴۷]. به عنوان مثال عملکرد الکترودهای سنتز شده با آزمون الکتروشیمیایی و با سل دو الکترودی مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای آماده سازی الکترود مورد نیاز در این روش، دوغابی از ماده فعال سنتز شده به همراه افزودنی‌های کربن و چسب (PVDF) و حلال (NMP) در آسیاب گلوله‌ای تهیه شده و روی صفحه آلومینیومی پوشش داده می‌شود. پس از خشک شدن در خلا، الکترود کاری آماده انجام آزمون می‌باشد. الکترود مجاور از جنس صفحه لیتیومی و الکترولیت نیز ترکیب LiPF_6 در دی متیل کربنات و اتیلن کربنات می‌باشد. به منظور انجام

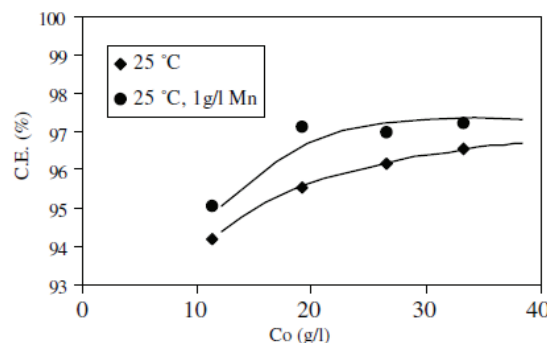
13. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

14. Atomic absorption spectroscopy

15. Sun



شکل ۵. تاثیر غلظت اسید مالیک بر لیچینگ LiCoO_2 در 90°C به مدت 40 دقیقه. ($\text{H}_2\text{O}_2=2\%$, $\text{S:L}=20$ g/L, سرعت همزدن = 300 rpm) [۵۲]



شکل ۶. نتایج آزمایش رسوبدهی الکتریکی کبالت با محلول حاوی غلظت‌های متفاوت کبالت به همراه منگنز و عاری از منگنز در چگالی جریان 250 A/m² [۴۳]

الکتریکی کبالت داشته و علاوه بر این سبب ریزدانه‌گی و یکنواختی مورفولوژی رسوب مطابق شکل ۷ شده است.

اصلاح و سنتز کاتد و آند جدید

سنتز دوباره ماده کاتدی و آندی به طور مستقیم از LIBS در برخی تحقیقات مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر تحقیقات مربوط به کاتد، نانوذرات اکسید فلزات انتقالی برای استفاده به عنوان آند و جایگزین گرافیت مورد مطالعه قرار گرفته است و از بازگردانی LIBS می‌توان برای تهیه آند خود این باتری‌ها بهره جست. در بین اکسیدهای فلزی، اکسید کبالت (Co_3O_4) دارای عملکرد بهتر و ظرفیت بالاتری به عنوان آند می‌باشد. هو^{۱۸} و همکاران [۵۳] با استفاده از اگزالات کبالت حاصل از بازگردانی باتری لیتیوم-یون و به کمک روش سل-ژل، نانوذرات اکسید کبالت را به عنوان آند سنتز کردند. بعد از جداسازی اجزای باتری و خردایش آند و کاتد، با استفاده از حلال NMP ماده فعال از فویل جدا شده و پس از خشک شدن در دمای 120°C نهایتاً به کمک آسیاب به صورت پودر ریزدانه با ابعاد

لیچینگ

اکثر تحقیقات انجام شده در مورد لیچینگ باتری‌ها در دو بخش زیر متمرکز بوده است [۵۰ و ۵۱]:

۱. بررسی پارامترهای مختلف و تاثیرات آنها بر روی بازده لیچینگ و بهینه سازی شرایط لیچ
۲. بررسی ترمودینامیک و سینتیک فرآیند لیچ و تعیین مکانیزم کنترل کننده

در پژوهش انجام شده توسط لی^{۱۶} و همکاران [۲۵] ماده کاتدی باتری لیتیوم-یون توسط اسید مالیک ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6$) به منظور بررسی تاثیر غلظت اسید بر بازده فرآیند تحت لیچینگ واقع شده است. اسید مالیک از خانواده اسیدهای کربوکسیلیک بوده و به راحتی در آب حل و سازگار با محیط زیست می‌باشد. واکنش بین اسید مالیک و LiCoO_2 واکنش چندفازی بوده و سازوکار انجام آن در شکل ۴ نشان داده شده است. واکنش در سطح مشترک جامد و مایع صورت گرفته و سرعت آن متاثر از غلظت اسید و دیگر ویژگی‌های آن و ذرات LiCoO_2 است. واکنش شیمیایی و انتقال یون در محلول تعیین کننده سازوکار واکنش‌های چند فازی بوده و کندترین مرحله کنترل کننده سرعت لیچینگ بوده است.

با توجه به نمودار بدست آمده در شکل ۵، با افزایش غلظت اسید در محدوده $0/5-1/5$ مولار در دما، زمان و درصد ماده جامد ثابت، بازده لیچینگ کبالت از 26% به 93% و بازده لیچینگ لیتیوم از 42% به 99% افزایش یافته است. در مقابل با ادامه افزایش غلظت از $1/5$ تا 3 مولار، بازده لیچ کبالت و لیتیوم به ترتیب از 93% تا 75% و 99% تا 68% کاهش پیدا کرده است. با افزایش اولیه غلظت، سرعت واکنش شیمیایی زیاد شده و در ادامه با افزایش بیشتر غلظت، سرعت انتقال یون در محلول افت پیدا کرده و عامل کنترل کننده لیچینگ از واکنش شیمیایی به انتقال یون تغییر پیدا کرده است. ادامه مطالعات با غلظت $1/5$ مولار اسید مالیک انجام شده و پارامترهای دیگر موثر بر بازده لیچینگ براساس آن بهینه‌سازی شده است.

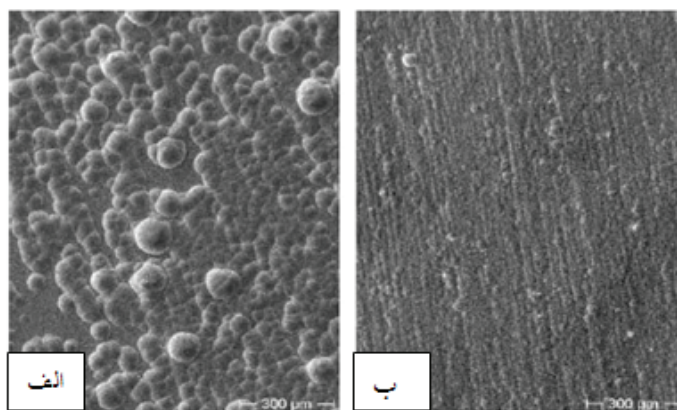
بازیابی فلزات

بازیابی فلزات نیکل و کبالت با استفاده از الکترولیت‌های حاوی یون‌های این دو فلز با روش الکتروشیمیایی توسط لویی^{۱۷} و همکاران [۴۳] صورت گرفته است. برای بازیابی کبالت، به دلیل کیفیت پایین رسوب بر روی کاتد فولاد زنگ نزن، آلومینیوم به عنوان کاتد و چگالی جریان 250 A/m² با هماهنگی مناسب بین سینتیک و پایداری رسوب انتخاب شده است. با توجه به تاثیر غلظت کبالت موجود در الکترولیت بر روی بازده رسوب، $33/3$ g/l به عنوان غلظت بهینه انتخاب شده است. با توجه به نمودار ۶ حضور ناخالصی منگنز با افزایش بازده جریان، تاثیر مثبت بر روی رسوبدهی

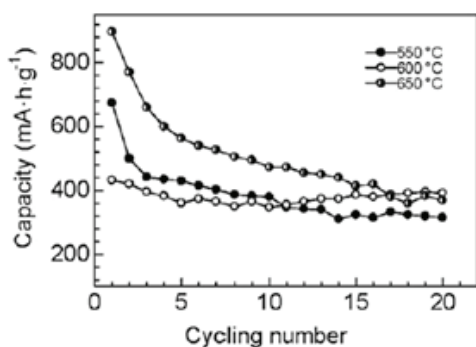
16. Li

17. Lupi

18. Hu



شکل ۷. تصاویر SEM رسوب کبالت از الکترولیت (الف) عاری از منگنز (ب) حاوی منگنز [۴۳]

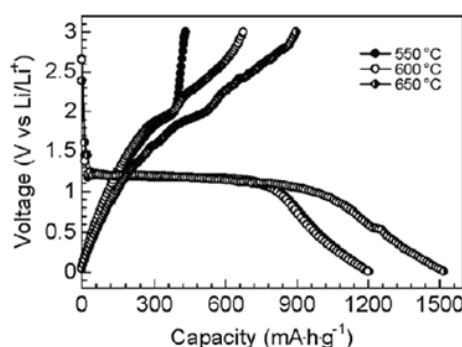


شکل ۹. عملکرد سیکلی الکترود Co_3O_4 در دماهای کلسیناسیون متفاوت به مدت ۱ ساعت در چگالی جریان 250 mA/g [۵۳]

مطابق شکل ۹ عملکرد سیکلی ذرات سنتز شده نیز حاکی از نتیجه مناسب الکترود سنتز شده در دماهای کلسیناسیون 600°C و 650°C بوده و ظرفیت برگشت پذیر بعد از ۲۰ دوره در چگالی جریان 250 mA/g به ترتیب مقادیر $392/2$ و $362/4$ را نشان داده است.

۵. نتیجه گیری

تاکنون تحقیقات زیادی در حوزه بازگردانی باتری‌های لیتیوم-یون با در نظر گرفتن مسایل اقتصادی و زیست محیطی انجام شده‌اند. مطالعات و گزارش‌های ارائه شده در منابع عمدتاً بر پایه روش هیدرومتالورژی و بهینه‌سازی و بررسی مراحل مختلف پیش عملیات، لیچینگ و بازیابی است. با توجه به تمرکز فلزات با ارزش و نادر در ساختار کاتد باتری، عمدتاً مسئله بازگردانی برای نیکل، کبالت و لیتیوم مطرح بوده است. در زمینه استفاده از میکروارگانوسم‌ها تحقیقات بسیار کمی انجام شده است و همچنین نیاز به توسعه روش‌های سنتز دوباره و اصلاح مواد کاتدی با استفاده از مراحل ساده پیش عملیاتی بیشتر احساس می‌گردد. از این رو در سال‌های آتی با پیشرفت فناوری باتری‌های لیتیوم-یون، روش‌های بازگردانی آنها نیز تحت تاثیر قرار خواهند گرفت.



شکل ۸. منحنی شارژ-دشارژ نانو ذرات Co_3O_4 در دماهای کلسیناسیون متفاوت به مدت ۱ ساعت در چگالی جریان 125 mA/g [۵۳]

$500-100 \text{ nm}$ در آمده است. به ترتیب از NaOH و اسید سولفوریک و پراکسید هیدروژن به عنوان عوامل لیچینگ و از $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ به عنوان رسوب‌دهنده برای ایجاد رسوب CoC_2O_4 استفاده شده است. محصول بازیابی بعد از عملیات شستشو و خشک شدن برای تولید نانو ذرات اکسید کبالت مورد استفاده قرار گرفته است. به منظور سنتز نانوذرات، پودر تولیدی CoC_2O_4 توسط اسید نیتریک و اسید سیتریک حل شده و با ایجاد ژل و کلسیناسیون آن در محدوده $500-650^\circ\text{C}$ Co_3O_4 تشکیل شده است.

نتایج عملکرد الکتروشیمیایی آزمون گالوانوستاتیک شارژ/دشارژ بین $3-7$ در چگالی جریان ثابت 125 mA/g برای دماهای مختلف کلسیناسیون در شکل ۸ نشان داده شده است. ظرفیت دشارژ Co_3O_4 در 650°C ، $1517/9 \text{ mAh/g}$ بوده و بازده کولمبی نیز در سیکل اول و با چگالی جریان 125 mA/g ، $59/1\%$ بدست آمده است. بازده کولمبی عبارت است از نسبت ظرفیت شارژ به ظرفیت دشارژ. سطح ویژه بالای نانوپودر با ایجاد سطح تماس بیشتر بین Co_3O_4 و الکترولیت علاوه بر تامین مکان‌های بیشتر برای دریافت Li^+ ، ظرفیت دشارژ اولیه بالاتری را نیز تامین کرده است.

References

- [1] Zenga,X.,Lia N.Singh,J., "Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol.44, PP.1129-1165 (2014).
- [2] Georgi-Maschlara,T., Friedricha,B., Weyheb,R., Heegnc,H., Rutzc,M., "Development of a recycling process for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol.207, PP.173- 182 (2012).
- [3] Zhang,X., Cao,H., Xie,Y., Ning,P., An,H., You,H., Nawaz,F., "A closed-loop process for recycling LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 from the cathodescraps of lithium-ion batteries: Process optimization and kinetics Analysis", *Separation and Purification Technology*, Vol.150, PP.186-195 (2015).
- [4] Xu,J., Francis,H.R. T.R.W., Lum,K. R., Wang,J., Liang,B., "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries", *Journal of Power Sources*, Vol.177, PP.512-527 (2008).
- [5] Scrosati,B., Garche,J., "Lithium batteries: status, prospects and future", *Journal of Power Sources*, Vol.195, PP.2419-2430 (2010).
- [6] Wang,J., Chen,M., Chen,H., Luo,T., Xu,Z., "Leaching study of spent Li-ion batteries", *Procedia Environmental Sciences*, Vol.16, PP.443-450 (2012).
- [7] Shin,S.,Kim,N., Sohn,J.,Yang,D.H., Kim,Y.H., "Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes", *Hydrometallurgy*, Vol.79, PP.172- 181 (2005).
- [8] Sarath,P., Bonda,S., Mohanty,S., Nayak,S. K., "Mobile phone waste management and recycling: view and trends", *Waste Management*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.09.013>(2015).
- [9] Boyden,A., Soo,V. K., Doolan,M., "The environmental impacts of recycling portable lithium-ion batteries", *Procedia CIRP*, Vol.48, PP.188-193 (2016).
- [10] Joulié,M., Laucournet,R., Billy,E., "Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol.247, PP.551-555 (2014).
- [11] Chagnes,A., Pospiech,B., "A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol.88, PP.1191-1199 (2013).
- [12] Sun,L., Qiu,K., "Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.194, PP.378-384 (2011).
- [13] Knights,B.D.H., Saloojee,F., "Lithium battery recycling – keeping the future fully charged. Green Economy Research report", *Green Fund, Development Bank of Southern Africa, Midrand*, Vol.1, PP.1-43 (2015).
- [14] Contestabile,M., Panero,S., Scrosati,B., "A laboratory-scale lithium battery recycling process", *Journal of Power Sources*, Vol.83, PP.75-78 (1999).
- [15] Sonoc,A., Jeswiet,J., Soo,V.K., "Opportunities to improve recycling lithium ion batteries", *Procedia CIRP*, Vol.29, PP.752-757 (2015).
- [16] Contestabile,M., Panero,S., Scrosati,B., "A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process", *Journal of Power Sources*, Vol.92, PP.65-69 (2001).
- [17] Swain,B., Jeong,J., Lee, J.C., Lee,G. H., Sohn,J.S., "Waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol.167, PP.536-544 (2007).
- [18] Ordenez,J., Gago,E.J., Girard,A., "Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.60, PP195-205 (2016).
- [19] Nayaka,G.P., Pai,K.V., Santhosh,G., Manjanna, J., "Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.4, PP.2378-2383 (2016).
- [20] Thyabat,S.Al., Nakamura,T., Shibata,E., Lizuka,A., "Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review", *Minerals Engineering*, Vol.45, PP.4-17 (2013).
- [21] Li,J.,Wang,G., Xu,Z., "Generation and detection of metal ions and volatile organic compounds (VOCs) emissions from the pretreatment process for recycling spent lithium-ion batteries", *Waste Management*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03011>(2016).
- [22] Ra,D., Han,K., "Used lithium ion rechargeable battery recycling using Etoile-Rebatt technology", *Journal of Power Sources*, Vol.163, PP.284-288 (2006).
- [23] Bresser,D., Paillard,E., Passerini,S., "Advances in batteries for medium- and large-scale energy storage", *Woodhead Publishing*, PP.125-211 (2014).
- [24] Lithium-ion battery overview, Technical note, *Lighting global*, Vol.10, PP.1-16(2012).
- [25] Ohzuku,T.,Brodd,R.J., "An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol.174, PP.449-456 (2007).
- [26] Grillet,A.M., Humplik,T., Striup, E.K., Roberts, S.A., Barringer, D.A., Snyder, C.M., Janvrin,M.R., Ablett,C.A., "Conductivity degradation of polyvinylidene fluoride composite binder during cycling: measurements and simulations for lithium-ion batteries", *Journal of Electrochemical Society*, Vol.163, PP.1859-1871 (2016).
- [27] Latin, M. J., "Recycling of lithium ion cells and batteries", *Journal of Power Sources*, Vol.97-98, PP.736-738 (2001).
- [28] Jha, M., Kumari, A., Kumari Jha, A., Kumar, V., Hait, J., Pandey, B., "Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone", *Waste Management*, Vol.33, PP.1890-1897 (2013).
- [29] Bernardes, A.M., Espinosa,D.C.R., Tenório, J.A.S., "Recycling of batteries: a review of current processes and technologies", *Journal of Power Sources*, Vol.130, PP.291-298 (2004).
- [30] Zhang, X., Xie, Y., Lin, X., Li, H., Cao, H., "An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries", *Journal of Materials Cycles and Waste Management*, Vol.15, PP.420-430 (2013).
- [31] Zheng,Y., Long,H.L., Zhou,L., Wu,Z.S., Zhou,X., You,L., Yang, Y., Liu, J.W., "Leaching procedure and kinetic studies of cobalt in cathode materials from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant", *International Journal of Environmental Research*, Vol.10, PP.159-168 (2016).
- [32] Huang,Y., Han,G., Liu,J., Chai,W., Wang,W., Yang,S., Su,S., "A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process", *Journal of Power Sources*, Vol.325, PP.555-564 (2016).

- [33] Zhang,T., He,Y., Ge,L., Fu,R., Zhang,X., Huang,Y., "Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol.240, PP.766-771 (2013).
- [34] Granata,G., Pannanelli,F., Moscardini,E., Takacova,Z., Havlik,T., Toro,L., "Simultaneous recycling of nickel metal hydride, lithium ion and primary lithium batteries: Accomplishment of European Guidelines by optimizing mechanical pre-treatment and solvent extraction operations", *Journal of Power Sources*, Vol.212, PP.205-211 (2012).
- [35] Wang,X., Gaustad,G., Babbitt,C.W., "Targeting high value metals in lithium-ion battery recycling via shredding and size-based separation", *Waste Management*, Vol.51, PP.204-213 (2016).
- [36] Sun,L., Qiu,K., "Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.194, PP.378-384 (2011).
- [37] Sun,L., Qiu,K., "Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries", *Waste Management*, Vol.32, PP.1575-1582 (2012).
- [38] Chen,L., Tanf,X., Zahng,Y., Li,L., Zeng,Z., Zhang,Y., "Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries", *Hydrometallurgy*, Vol.108, PP.80-86 (2011).
- [39] Li,L., Ge,J., Wu,F., Chen,R., Chen,S., Wu,B., "Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.176, PP.288-293 (2010).
- [40] Kursunoglu,S., Kaya,M., "Recovery of manganese from spent batteries using guar meal as a reducing agent in a sulfuric acid medium", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol.52, PP.18076-18084 (2013).
- [41] Shi,C., Jing,Y., Xiao,J., Wang,X., Yao,Y., Jia,Y., "Solvent extraction of lithium from aqueous solution using non-fluorinated functionalized ionic liquids as extraction agents", *Separation and Purification Technology*, Vol.172, PP.473-479 (2017).
- [42] Ferreira,D., Prados,L., Majuste,D., Mansur,M., "Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol.187, PP.238-246 (2009).
- [43] Lupi,C., Pasquali,M., Era,A.D., "Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes", *Waste Management*, Vol.25, PP.215-220 (2005).
- [44] Barbieri,E.M.S., Lima,E.P.C., Cantarino,S.J., Lelis,M.F.F., Freitas,M.B.J.G., "Recycling of spent ion-lithium batteries as cobalt hydroxide, and cobalt oxide films formed under a conductive glass substrate, and their electrochemical properties", *Journal of Power Sources*, Vol.269, PP.158-163 (2014).
- [45] Nan,J., Han,D., Zuo,X., "Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction", *Journal of Power Sources*, Vol.152, PP.278-284 (2005).
- [46] Ku,H., Jung,Y., Jo,M., Park,S., kim,S., Yang,D., rhee,K., An,E.M., Sohn,J., Kwon,K., "Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.313, PP.138-146 (2016).
- [47] Ganter,M.J., Landi,B.J., Babbitt,C.W., Ancil,A., Gaustad,G., "Cathode refunctionalization as a lithium ion battery recycling alternative", *Journal of Power Sources*, Vol.256, PP.274-280 (2014).
- [48] Yao,L., Yao,H., Xi,G., Feng,Y., "Recycling and synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries using D, L-malic acid", *The Royal Society of Chemistry*, Vol.6, PP.17947-17954(2016).
- [49] Lu,M., Zhang,H., Wang,B., Zheng,X., Dai,C., "The re-synthesis of LiCoO_2 from spent lithium ion batteries separated by vacuum-assisted heat-treating method", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol.8, PP.8201 - 8209 (2013).
- [50] Takacova,Z., Havlik,I., Kukurugya,F., Orac,D., "Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach", *Hydrometallurgy*, Vol.163, PP. 9-17 (2016).
- [51] Shuva,M., Kurny,A.S.W., "Dissolution kinetics of cathode of spent lithium ion battery in hydrochloric acid solutions", *Journal of Institution Engineers(India) Series D*, Vol.94, PP.13-16 (2013).
- [52] Li,L., Ge,J., Chen,R.,Wu,F.,Chen,S., Zhang,X., "Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries", *Waste Management*, Vol.30, PP.2615-2521 (2010).
- [53] Hu,C., Guo,J., Wen,J., Peng,Y., "Preparation and electrochemical performance of nano- Co_3O_4 anode materials from spent li-ion batteries for lithium-ion batteries", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol.29, PP.215-220 (2013).