



UNIVERSITATEA POLITEHNICA BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
DEPARTAMENTUL DE INGINERIA ȘI MANAGEMENTUL OBȚINERII MATERIALELOR
METALICE

REZUMAT AL TEZEI DE DOCTORAT
STUDII ȘI CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND
RECUPERAREA ÎN SCOPUL VALORIFICĂRII A METALELOR
CONȚINUTE ÎN PASTA CATODICĂ A BATERIILOR LI-ION UZATE

Autor: Drd.Ing. Ionuț Nicușor Bratosin

Coordonator științific: Prof. Habil.Dr.Ing. Valeriu-Gabriel Ghica

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte Prof. Dr. Ing. Nicolae Constantin

Universitatea Politehnica din București

Conducător științific Prof. Habil.Dr.Ing. Valeriu-Gabriel Ghica

Universitatea Politehnica din București

Referenți științifici Prof.Dr.Ing. Ioan Vida-Simiti

Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Prof.Dr.Ing. Ana Virginia Socalici

Universitatea Politehnica din Timișoara

Prof.Dr.Ing. Ioana Csaki

Universitatea Politehnica din București

București 2021

CUPRINS

INTRODUCERE	4
Prezentarea temei: „Studii și cercetări experimentale privind recuperarea în scopul valorificării a metalelor conținute în pasta catodică a bateriilor Li-ion uzate”.....	4
1. Stadiul actual al cercetării în tematica tezei produse.....	6
2. Justificarea alegerii temei de cercetare a tezei.....	7
3. Proiectul programului de cercetare științifică în vederea realizării tezei de doctorat cu titlul: „Studii și cercetări experimentale privind recuperarea în scopul valorificării a metalelor conținute în pasta catodică a bateriilor Li-ion uzate”.....	8
4.	
PARTEA I	
ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE PRIVIND SITUAȚIA VALORIFICĂRII BATERIILOR LI- ION UZATE	11
Capitolul 1. Bateria electrică / bateria Li-ion – denumire, definiție, compoziție, principii de funcționare, clasificare.....	11
Capitolul 1.1. Definiții.....	11
Capitolul 1.2. Istoricul bateriilor Li-ion.....	13
Capitolul 1.3. Descrierea tipurilor de baterii Li-ion funcție de compoziția chimică a pastei catodice active.....	15
Capitolul 2. Strategia Uniunii Europene privind bateriile: crearea unui ecosistem durabil, competitiv și inovativ.....	18
Capitolul 3. Procese și tehnologii de reciclare a bateriilor Li-ion uzate.....	23
Capitolul 3.1. Clasa procedeelelor de reciclare fizică a bateriilor Li-ion uzate.....	23
Capitolul 3.1.1. Separarea mecanică.....	24
Capitolul 3.1.2. Tratamentul termic.....	25
Capitolul 3.1.3. Separarea mecano-chimică.....	26
Capitolul 3.1.4. Metoda de dizolvare.....	27
Capitolul 3.2. Procedee de reciclare chimică.....	27
Capitolul 3.2.1. Leșierea în mediu acid.....	27
Capitolul 3.2.2. Bioleșierea.....	28
Capitolul 3.2.3. Extracția solvenților.....	28
Capitolul 3.2.4. Precipitare chimică.....	29
Capitolul 3.2.5. Metoda electrochimică.....	30
Capitolul 3.3. Procedee combinate de reciclare a bateriilor Li-ion.....	31
Capitolul 3.3.1. Procedeele zdrobire-leșiere în mediu acid-tratament termic-precipitare chimică.....	32
Capitolul 3.3.2. Procedeele separare manuală-tratament termic-etapă hidrometalurgică-soluție gel..	32
Capitolul 3.3.3. Procedeele demontare-leșiere în mediu acid-precipitare chimică-extracție solvent..	33
Capitolul 3.3.4. Procedeele separare manuală-tratament termic-tratament electrochimic.....	34
Capitolul 3.3.5. Procedeele demontare-depunere chimică-extracție solvent.....	36
Capitolul 3.3.6. Procedeele demontare-leșiere în mediu acid-extracție solvent-precipitare chimică	37
Capitolul 3.3.7. Procedeele leșiere-extracție solvent-electroextracție.....	38
Capitolul 3.3.8. Procedeele mărunțire mecanică-extracție electrolit-disoluție-reducere electrochimică.....	39
Capitolul 3.3.9. Procedeele disoluție-tratament termic-leșiere în mediu acid-precipitare chimică.....	40
Capitolul 3.3.10. Procedeele dizolvare selectivă-precipitare chimică.....	40

PARTEA II
CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND RECUPERAREA
METALELOR UTILE CONȚINUTE ÎN PASTA CATODICĂ A
BATERIILOR LI-ION UZATE..... 42

Capitolul 4.	Cercetări experimentale privind recuperarea metalelor conținute în pasta catodică a bateriilor Li-ion uzate, în scopul valorificării.....	42
Capitolul 4.1.	Metodica de lucru.....	42
Capitolul 4.2.	Calculul randamentului de recuperare.....	44
Capitolul 4.3.	Materiale folosite.....	45
Capitolul 4.4.	Aparatura de cercetare utilizată.....	45
Capitolul 5.	Cercetări privind recuperarea pastei active cu conținut de cobalt de pe catodul de aluminiu, utilizând o baie de ultrasonare și acid lactic ca mediu de leșiere.....	49
Capitolul 5.1.	Mecanismul curățării ultrasonice.....	49
Capitolul 5.2.	Procedura experimentală.....	50
Capitolul 5.3.	Influența parametrilor tehnologici (T, t, ρ, pH, P) asupra randamentului de recuperare	51
Capitolul 6.	Modelarea matematică a procesului de recuperare, prin procedeul de ultrasonare în mediu de acid lactic, a bateriilor Li-ion uzate.....	63
Capitolul 7.	Caracterizarea pastei active recuperate prin procedeul de ultrasonare în mediu de acid lactic a bateriilor LI-ION/LCO uzate.....	74
Capitolul 8.	acid lactic a bateriilor LI-ION/NMC uzate.....	80
Capitolul 9.	Obținerea pigmentului albastru de cobalt (CoAl_2O_4) în scopul valorificării pastei active recuperate din bateriile LI-ION uzate.....	90

PARTEA III
CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE, DIRECȚII DE
CONTINUARE A CERCETĂRILOR..... 99

Capitolul 10.	Concluzii finale, contribuții originale, direcții de continuare a cercetărilor.....	99
Capitolul 10.1.	Concluzii finale.....	99
Capitolul 10.2.	Contribuții originale.....	102
Capitolul 10.3.	Direcții de continuare a cercetărilor.....	103
Bibliografie	105
Anexe		
	Diseminarea rezultatelor/Citări.....	109
	Lucrări publicate.....	111
	Opis figuri.....	117
	Opis tabele.....	121
	Listă abrevieri.....	123

STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT

Teza de doctorat este împărțită în zece capitole și organizată în trei părți:

- i. analiza literaturii de specialitate privind situația valorificării bateriilor Li-ion uzate;
- ii. cercetarea experimentală privind recuperarea metalelor utile conținute în pasta catodică a bateriilor Li-ion uzate și
- iii. concluzii, contribuții originale și direcții de continuare a cercetărilor.

INTRODUCERE

Obiectivele cercetării sunt :

- identificarea modalităților de descărcare completă a bateriilor Li-ion uzate;
- stabilirea unei tehnologii de recuperare a pastei active cu conținut de metale utile și deficitare de pe catodul de aluminiu, utilizând ultrasonarea în mediu de acid lactic ($C_3H_6O_3$);
- optimizarea procesului (determinarea condițiilor optime de desfășurare a procesului de separare și recuperare a metalelor utile de pe catodul bateriilor Li-ion uzate);
- caracterizarea pastei active recuperate prin procedeul de ultrasonare în mediu de acid lactic, pentru identificarea compușilor metalici obținuți, în scopul stabilirii modalităților de valorificare.

JUSTIFICAREA ALEGERII TEMEI DE CERCETARE A TEZEI

- (a) Tema propusă abordează o problemă de stringentă actualitate și maximă importanță: protecția mediului și conservarea resurselor pe parcursul derulării ciclului de înlocuire a bateriilor Li-ion uzate;
- (b) În Uniunea Europeană există preocupări intense în acest domeniu, astfel că în octombrie 2017, Comisia Europeană a lansat platforma de cooperare „Alianța Europeană pentru Baterii” (EBA – European Battery Alliance) în scopul valorificării unei piețe a bateriilor de până la 250 miliarde Euro pe an, începând din 2025, și creării unui lanț valoric complet al bateriilor, necesar unei tranziții energetice curate și competitivității industriale;
- (c) În România, a intrat în vigoare Hotărârea nr. 478/2020 (5 iulie 2020) pentru modificarea HG nr. 1132/2008 privind regimul bateriilor, acumulatorilor și al deșeurilor de baterii și acumulatori, care are ca obiective: a) îmbunătățirea practicilor de gestionare a deșeurilor; b) stimularea inovării în reciclare; c) limitarea utilizării depozitelor de deșeuri și d) crearea de stimulente pentru schimbarea comportamentului consumatorilor;
- (d) La 30 septembrie 2020, UE a lansat Alianța Europeană pentru Materii Prime (ERMA), care vizează autonomia strategică asupra materiilor prime critice, concentrându-se pe metale și pământuri rare care sunt folosite la producerea bateriilor și a dispozitivelor electrice și electronice. Obiectivul este de a permite UE să devină independentă în ceea ce privește aprovizionarea cu materie primă (Li, Co) pentru producerea bateriilor Li-ion, până în 2025.

PROIECTUL DE CERCETARE

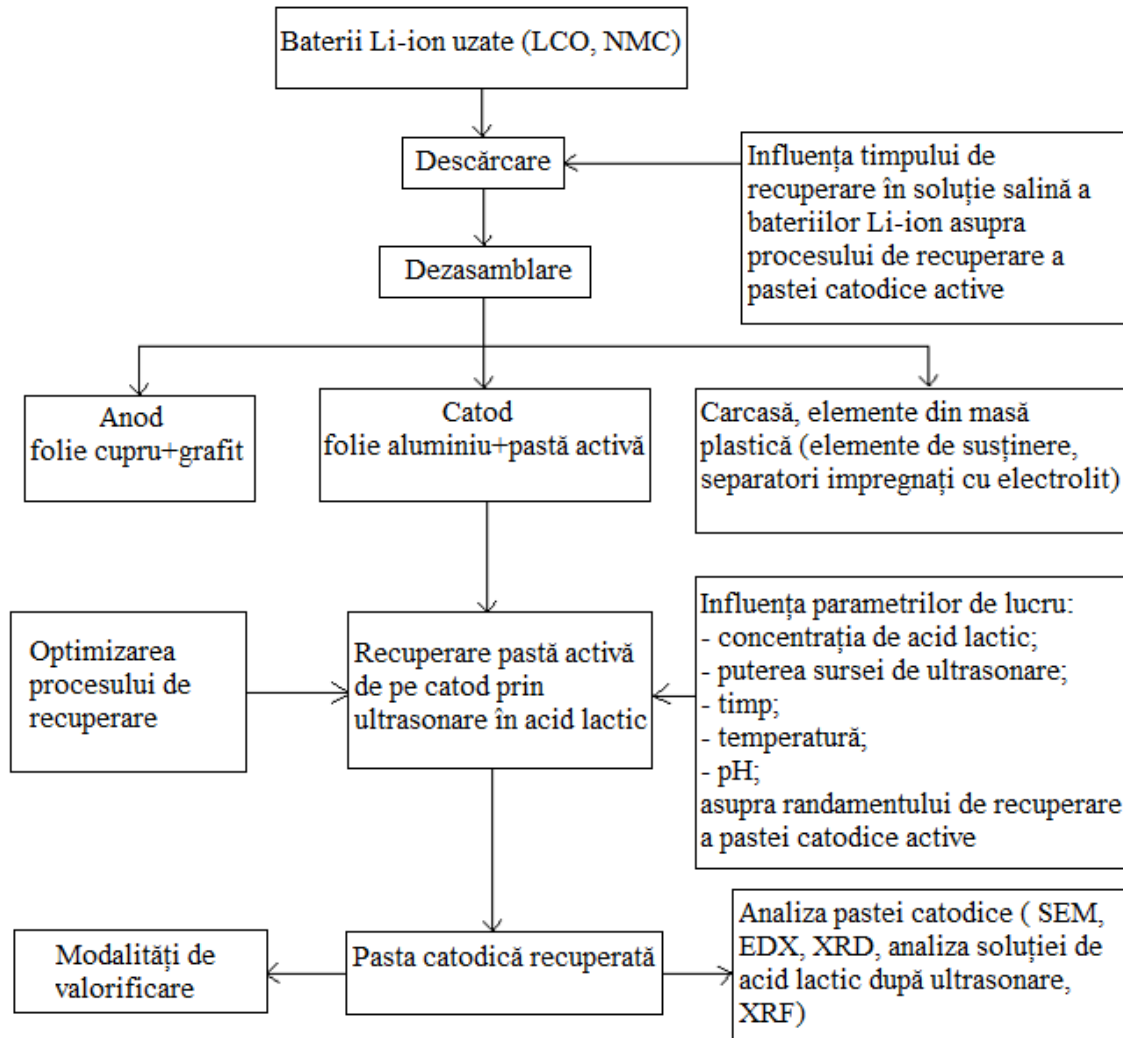


Fig.1. Schema proiectului de cercetare

PARTEA I

ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE PRIVIND SITUAȚIA VALORIFICĂRII BATERIILOR LI- ION UZATE

Capitolul 1 – cuprinde definiții, istoricul bateriilor Li-ion, compoziții, principii de funcționare, clasificare.

Sunt prezentate principalele tipuri de baterii Li-ion aflate în uz:

- (a) **LCO** – abreviere a compusului chimic LiCoO_2 (oxid de litiu-cobalt), aplicabilitate în telefoane mobile, laptopuri sau camere digitale;
- (b) **LMO** – denumirea provine de la LiMn_2O_4 (oxidul de litiu-mangan), destinată dispozitivelor medicale, sculelor electrice sau propulsiei autovehiculelor electrice;
- (c) **LFP** – compoziția pastei catodice este LiFePO_4 (fosfatul de litiu-fier), utilizate cu preponderență în propulsia autobuzelor electrice;
- (d) **LTO** – compoziția materialului activ catodic este Li_2TiO_3 (titanatul de litiu), folosite în UPS-uri și sisteme de iluminare stradală, bazate pe conversia energiei fotovoltaice în energie electrică;
- (e) **NCA** – bateria al cărei material activ catodic este LiNiCoAlO_2 (oxidul de litiu-nichel-cobalt-aluminiu), utilizată în alimentarea dispozitivelor medicale și industriale, dar și în industria vehiculelor propulsate integral electric (Tesla);
- (f) **NMC** – bateria Li-ion care a înregistrat cel mai mare succes pe piață datorită performanțelor energetice ridicate, siguranței sporite și a duratei de viață îndelungate, utilizând LiNiMnCoO_2 (oxidul de litiu-nichel-mangan-cobalt) drept compus chimic catodic.

Există mai multe posibilități de clasificare a bateriilor Li-ion. O clasificare a tipurilor de baterii Li-ion se poate face funcție de energia specifică a acestora. Astfel, se disting bateriile tip LCO, NCA și NMC, care înregistrează cele mai ridicate valori ale energiei specifice ($\geq 200 \text{Wh/kg}$). O altă caracteristică importantă funcție de care se pot ierarhiza bateriile Li-ion este durata de viață, sau ciclurile maxime de încărcare/descărcare suportate. Performererele acestui capitol sunt bateriile tip LTO, motiv pentru care sunt folosite cu preponderență în sistemele neîntreruptibile de alimentare cu energie electrică (UPS).

Topul parametrilor importanți în clasarea bateriilor Li-ion este completat de stabilitatea termică a acestora. Îmbunătățirea siguranței este unul dintre cele mai importante aspecte la care lucrează continuu producătorii de baterii. Nu de puține ori s-au înregistrat cazuri în care bateriile s-au autoaprinș în timpul funcționării și nu numai (ex. bateriile telefoanelor Samsung; mașinile Tesla). Se disting bateriile tip LTO, performante la temperaturi cu mult sub 0°C . Per ansamblu, bateriile Li-ion prezintă un indice de performanță bun comparativ cu bateriile convenționale, evidențiindu-se bateriile tip LTO, LCO, NMC și NCA. Însă este loc și de mai bine, iar viitorul se anunță promițător dacă aducem în discuție bateriile cu electroliți în stare solidă.

Capitolul 2. Strategia Uniunii Europene privind bateriile: crearea unui ecosistem durabil, competitiv și inovativ

Preocupările Comisiei Europene în domeniul economiei prevăd (ca limită 2050) o trecere accelerată către o economie durabilă, sigură, competitivă și neutră din punct de vedere al impactului asupra climei, sub deviza „o planetă curată pentru toți”;

În vederea reducerii emisiilor de dioxid de carbon, producția bateriilor Li-ion este un factor cheie; scopul UE îl reprezintă realizarea unui „ecosistem al bateriilor în Europa” pentru sporirea autonomiei față de Asia. Acest lucru se poate realiza prin luarea unor măsuri coerente și ample de-a lungul întregului lanț strategic al bateriilor: extracție – procurare – rafinare materii prime – producție – reutilizare – reciclare.

La nivel mondial, cererea de baterii Litiu-ion va crește spectaculos de la 77 GWh în 2018 la circa 4.000 GWh în 2040. Se estimează că UE va dezvolta o capacitate de 207 GWh până în 2023 la o cerere de 400 GWh până în 2028, numai pentru autovehiculele electrice.

Capitolul 3. Procese și tehnologii de reciclare a bateriilor Li-ion uzate

Tehnologiile de reciclare a bateriilor Li-ion au la bază următoarele tipuri de procedee:

- i) procedee de reciclare fizică;
- ii) procedee de reciclare chimică;
- iii) procedee combinate.

În clasa procedeelelor de reciclare fizică a bateriilor Li-ion uzate sunt cuprinse: separarea mecanică, tratamentul termic, separarea mecano – chimică și diferite metode de dizolvare.

În categoria procedeelelor de reciclare chimică sunt cuprinse: leșierea în mediu acid, bio-leșierea, extracția cu solvent, precipitarea chimică și metode electrochimice.

Există procedee combinate de reciclare a bateriilor Li-ion. Dintre cele zece procedee combinate de reciclare analizate, amintim: zdrobire-leșiere în mediu acid – tratament termic – precipitare chimică; separare manuală – tratament termic – etapă hidrometalurgică – soluție-gel; demontare – leșiere în mediu acid – extracție solvent – precipitare chimică; dizolvarea selectivă – precipitare chimică.

PARTEA II CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND RECUPERAREA METALELOR UTILE CONȚINUTE ÎN PASTA CATODICĂ A BATERIILOR LI-ION UZATE

Partea a II-a cuprinde șase capitole (capitolele 4÷9) și prezintă cercetările proprii efectuate în laboratorul de hidrometalurgie din cadrul Departamentului de Ingineria și Managementul Obținerii Materialelor Metalice al Facultății de Știința și Ingineria Materialelor.

Capitolul 4. Cercetări experimentale privind recuperarea metalelor conținute în pasta catodică a bateriilor Li-ion uzate, în scopul valorificării

Capitolul 4.1. Metodica de lucru

Dintre cele șase tipuri de baterii Li-ion aflate pe piață (LCO, LMO, NMC, LFP, NCA și LTO), inițial ne-am îndreptat atenția către bateriile uzate $\text{LiCoO}_2/\text{LCO}$, însă cercetarea a continuat și cu bateriile $\text{LiNiMnCoO}_2/\text{NMC}$.

Tipul de baterie NMC s-a născut din încercarea de a utiliza cât mai puțin cobalt (metal scump și deficitar) posibil la catodul bateriilor Li-ion.

Cercetarea experimentală a avut drept punct de pornire tehnologiile de recuperare a metalelor utile conținute în pasta catodică a bateriilor Li-ion uzate, prezentate în Tabelul 1.

Tabel 1. Compararea eficienței de separare a materialelor catodice și a foliei de Al prin diferite metode

Referință	Metode separare	Condiții operare	Număr etape	Eficiență (%)
L-P He et al. (2015) [1]	Disoluție PVDF*	Curățare ultrasonică, T=70°C, agitat 90min	3	~99
Hanish et al. (2011) [2]	Disoluție NMP**	T=90°C, agitat 15min	6	90
Song et al. (2013) [3]	Disoluție DMF***	T=70°C, agitat 2h	2	88.6
Li et al. (2009) [4]	Tratament mecanic	Zdrobire, curățare ultrasonică, T=25°C, agitat 15min	1	92
Ferreira et al. (2009) [5]	Dizolvare Al cu soluție alcalină	T=30°C, 10 M NaOH, S/L ratio 1:3 g ml ⁻¹	2	Leșiere selectivă Al 80
Chen et al. (2011) [6]	Tratament termic	T=150÷200°C, t=2÷3h	1	Fără mențiuni

* PVDF – Fluorură de poliviniliden - (C₂H₂F₂)_n-

**NMP – N-metil-2-pirolidonă (C₅H₉NO)

***DMF – Dimetilformamidă C₃H₇NO

Din analiza articolelor publicate de predecesori, s-au observat următoarele:

- utilizarea ultrasunetelor ca metodă de curățare a pastei active de folia de Al a catodului bateriilor Li-ion (LCO) uzate, a fost precedată de un atac cu diferiți solvenți (NMP, DMF);
- ultrasonarea s-a realizat la început într-un mediu acid sau alcalin folosind dizolvanți poluanți (HCl, H₂SO₄, NaOH);
- utilizarea acizilor organici, prietenoși cu mediu (acid citric, acid lactic, acid acetic, acid malic) este recentă, iar parametrii de lucru neîncurajatori (timp de ultrasonare îndelungat, temperatura ridicată, putere mare a sursei de ultrasonare);
- cu toate că nu se specifică, articolele studiate au avut în vedere reciclarea bateriilor Li-ion de tip LCO, deoarece la data efectuării experimentelor, doar acestea ajunseseră la epuizarea resurselor; între timp, compoziția bateriilor s-a schimbat (conținutul de cobalt a scăzut, fiind înlocuit cu Ni, Mn, Ti). Nu este de neglijat nici faptul că cercetările sunt întreprinse pe baterii a căror compoziție chimică nu este publică, fiind informație confidențială.

În toate studiile experimentale realizate, au fost utilizate baterii Li-ion uzate provenite de la telefoane mobile din cele doua categorii, LCO si NMC. Primul pas a constat în introducerea bateriilor Li-ion într-o soluție salină de NaCl (200 g/l) timp de o oră, cu scopul descărcării complete a acestora;

Bateriile Li-ion au fost apoi dezmembrate manual, iar conținutul a fost separat pe componente (anod – folie de cupru acoperită cu grafit, respectiv catod – folie de aluminiu acoperită cu pastă activă cu conținut de cobalt);

Metoda folosită pentru a recupera pasta activă de pe catodul bateriilor Li-ion este ultrasonarea în mediu acid.

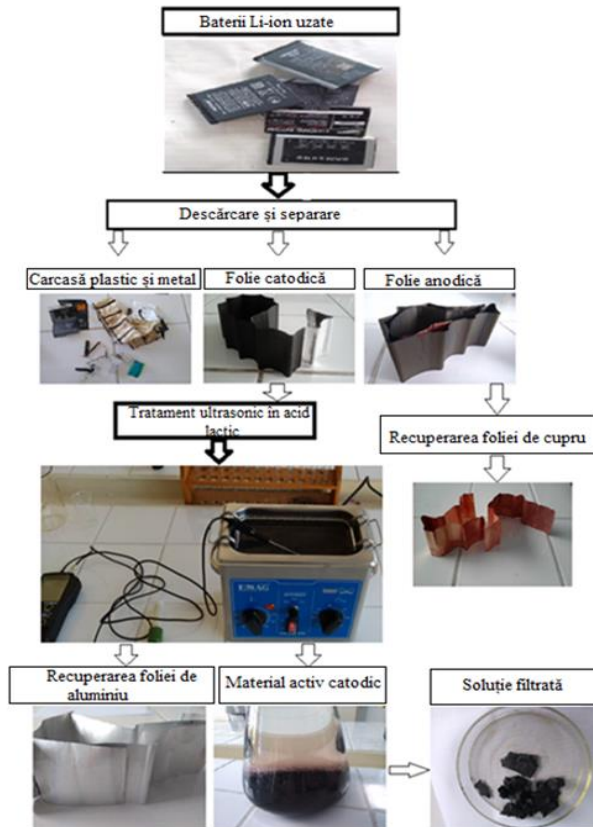


Fig.5. Metoda de recuperare a pastei active de pe catodul bateriilor Li-ion uzate, prin ultrasonare în mediu acid [7]

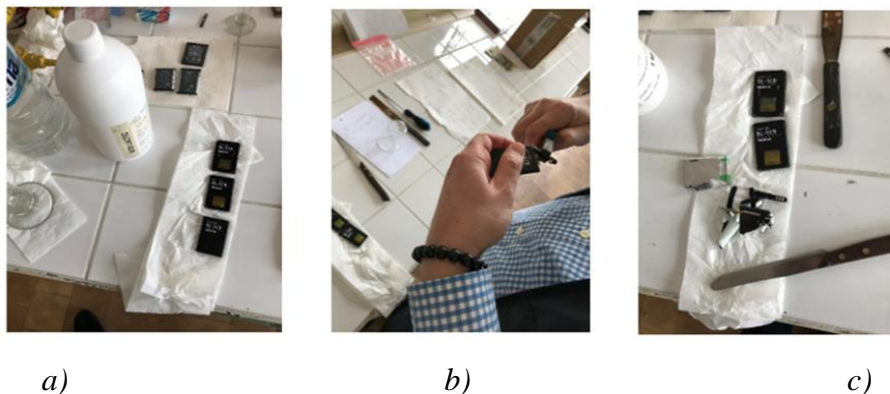


Fig.6. Demontarea manuală a bateriilor Li-ion uzate (a, b, c) [9]

Capitolul 4.2. Calculul randamentului de recuperare

Randamentul de recuperare a pastei active cu conținut de metale utile (eficiența de curățare) va fi calculat cu următoarea formulă:

$$\eta = \frac{m_o - m_f}{m_o} \times 100 \quad 4.1.$$

unde:

m_o = masa inițială a foliei catodice (folie de aluminiu + pastă)

m_f = masa finală – folia de aluminiu după ultrasonare în mediu de acid lactic.

Capitolul 4.3. Materiale folosite

În experimente am folosit baterii Litiu-ion uzate, provenite din telefoane mobile tip BL-4S (LCO) și tip BL-5CB (NMC); la startul experimentărilor, compozițiile chimice ale celor două tipuri de baterii utilizate nu erau cunoscute – producătorii cataloghează acest lucru drept informație confidențială;

Bateriile tip BL-4S sunt baterii reîncărcabile Li-ion cu capacitatea de 860 mAh, tensiune 3,7 V, dimensiuni: 50mm x 38mm x 4,8mm (Î,L,l), greutate ~28g. Acest tip de baterie a fost produs între 1997 – 2009 și apoi din 2017 până în prezent (baterii de tip I);

Bateriile de tip BL-5CB sunt baterii reîncărcabile, care oferă o înaltă densitate de energie într-un format plat și ușor. Producția acestor baterii a început după anul 2011 (mai noi decât tipul I), fiind încă produse și utilizate ca sursă de alimentare a telefoanelor mobile. Ca și specificații tehnice, bateriile sunt de tip Li-ion, durată de încărcare 1h 35 min., au capacitatea de 800 mAh, tensiune 3,7 V, dimensiuni: 53mm x 34mm x 5,8mm (L, l, h), greutate 21÷24g (baterii de tip II).



Fig.7. Baterie BL-4S (tip I) [8]



Fig.8. Baterie BL-5CB (tip II)[9]

Capitolul 4.4. Aparatura de cercetare utilizată

Experimentele au fost efectuate atât în Laboratorul de Hidrometalurgie din Departamentul de Inginerie și Managementul Obținerii Materialelor Metalice, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor – Universitatea Politehnica din București, cât și în alte laboratoare din Universitatea Politehnica din București. Pentru efectuarea experimentelor de cercetare în laboratorul de hidrometalurgie, s-au utilizat: balanță electronică tip EMB 200-3, Kern; baie de ultrasonare tip Emmi-12HC; phmetru HI 8314. Calcinarea amestecului de pastă recuperată cu alumină (corindon), pentru obținerea pigmentului albastru de cobalt, s-a realizat într-un cuptor de tip NABERTHERM N17/HR.

Analiza structurală și microstructurală a materialelor a fost realizată în laboratoarele Universității Politehnica din București, utilizând: sistem de difracție de raze X, model: X'Pert PRO MPD; microscop electronic cu baleiaj (SEM), model: QUANTA 450 FEG.

Analiza soluției de acid lactic după ultrasonare, în scopul identificării elementelor metalice, s-a realizat prin spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES), model ICAP 6300 DUO.

Analizele de spectroscopie de fluorescență cu raze X (XRF) au fost determinate cu analizorul de mână XRF Oxford X-MET 5000.

Capitolul 5. Cercetări privind recuperarea pastei active cu conținut de cobalt de pe catodul de aluminiu, utilizând o baie de ultrasonare și acid lactic ca mediu de leșiere

Capitolul 5.1. Mecanismul curățării ultrasonice

Ultrasunetele (unde cu frecvență $>16\text{kHz}$), prin particularitățile manifestate datorită frecvenței ridicate [transportă energii mai mari decât sunetele, accelerația particulelor este mai mare ($106g$), poate fi amplificată în direcția dorită], sunt ideale pentru crearea fenomenului de cavitație;

Cavitația este un fenomen care constă în ruperea unui lichid în anumite zone și refacerea imediată sub acțiunea unor tensiuni mari ce apar în urma destinderilor și comprimărilor succesive ale mediului sub efectul propagării undelor;

Pasta catodică este compactă și prinsă de folia suport de aluminiu cu ajutorul PVDF (difluorura de poliviniliden – $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$), un polimer termoplastic foarte nereactiv, obținut prin polimerizarea difluorurii de viniliden, cu proprietăți remarcabile (utilizare până la $T=157^\circ\text{C}$, bun izolator, rezistă transferului termic la cald, la rece, la conductanța electrică, rezistență foarte bună la acizi oxidanți, solvenți, halogeni, alcoolii, săruri și baze slabe);

Ultrasunetele sunt generate de un traductor conectat la un generator. Când undele ultrasonore ating frecvențe mari, apare fenomenul de cavitație: ultrasunetele realizează o compresie, urmată de o expansiune bruscă a moleculelor, care compun lichidul (mediul). Ultrasunetele accelerează și amplifică mișcarea convectivă a solventului, conducând la creșterea vitezei de dizolvare a PVDF-ului;

Mecanismul desprinderii pastei active de folia de aluminiu prin unde de șoc se explică prin apariția unor vârfuri de presiune foarte ridicată ($104\text{-}105\text{ atm}$), care acționează pe suprafețe foarte mici (circa 1 mm^2) pentru un timp foarte scurt (microsecunde). De asemenea cavitația produsă de ultrasunete generează forțe de frecare mari, care sparg particulele aglomerate în particule fine, dispersate.



(a)

(b)

Fig.8. Mecanismul desprinderii pastei active de folia de aluminiu prin ultrasonare în mediu de acid lactic (a), (b) [9]

Capitolul 5.2. Procedura experimentală

Bateriile au fost complet descărcate prin menținerea într-o soluție salină de NaCl (200g/l) timp de 1h, uscate și dezmembrate. Catodul constituit din folia de aluminiu pe care este fixată pasta cu conținut de cobalt a fost decupat în 10÷12 secțiuni, cu care s-au efectuat primele încercări, ajungându-se în final să se folosească întregul catod. S-a utilizat baia de ultrasonare de tip Emmi-12HC cu o capacitate de 1,2 l și o putere maximă de ultrasonare de 80W; s-a lucrat cu secvențe de putere de 50/75/100%. Experimentele au fost efectuate la temperatura camerei ($T=20^{\circ}\text{C}$), fără a fi nevoie de surse de căldură suplimentare; coșul băii de ultrasunete cu secțiunea catodică a fost poziționat și menținut la o înălțime de 1,5 cm de generatorul de ultrasunete aflat pe fundul cuvei; s-a urmărit ca pasta catodică să fie detașată în întregime de pe folia de aluminiu într-un timp cât mai scurt și cu un consum cât mai redus de energie; dacă la început s-a introdus în baia de ultrasonare o secțiune din folia catodului (1/10 sau 1/12), în final s-a lucrat cu catozi întregi. S-au folosit mai multe concentrații de acid lactic ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ – un acid organic slab), urmărindu-se un randament de recuperare a pastei active cât mai mare, într-un interval de timp cât mai scurt și cu o putere cât mai mică; s-au utilizat concentrații de acid lactic între 1,35 M și 1,6 M.

Capitolul 5.3. Influența parametrilor tehnologici (temperatură, timp, concentrație acid lactic, pH, puterea sursei de ultrasonare) asupra randamentului de recuperare

A fost studiată influența concentrației de acid lactic, a adaosului de apă oxigenată (H_2O_2), a puterii sursei de ultrasonare, a temperaturii și a duratei de ultrasonare asupra eficienței de recuperare a pastei active cu conținut de metale utile (cobalt, nichel), de pe catodul bateriilor Li-ion uzate; s-au folosit câte cinci probe (folie acoperită cu pastă catodică) pentru fiecare concentrație avută în vedere. Concentrația de acid lactic a fost cuprinsă între 1,35 M și 1,6 M, iar intervalul de ultrasonare s-a situat între 4 și 12 minute. Puterea sursei de ultrasonare a fost menținută constantă $P=40\text{W}$, temperatura de lucru a fost menținută la $T=20^{\circ}\text{C}$, iar raportul S/L a fost de 0,60g/l.

Table 2. Centralizator privind evoluția eficienței de recuperare a pastei catodice active funcție de timpul de ultrasonare la concentrații acid lactic cuprinse între 1,35÷1,6 M (raportul S/L:0,60 g/l; puterea sursei de ultrasonare $P=40\text{W}$; temperatura procesului $T=20^{\circ}\text{C}$)

Concentrații acid lactic 1,35÷1,6 M		
Probe	Timp [min]	Eficiența [%]
P1	11.4	50
P2	7.2	58.8
P3	5.4	89.6
P4	8.6	63

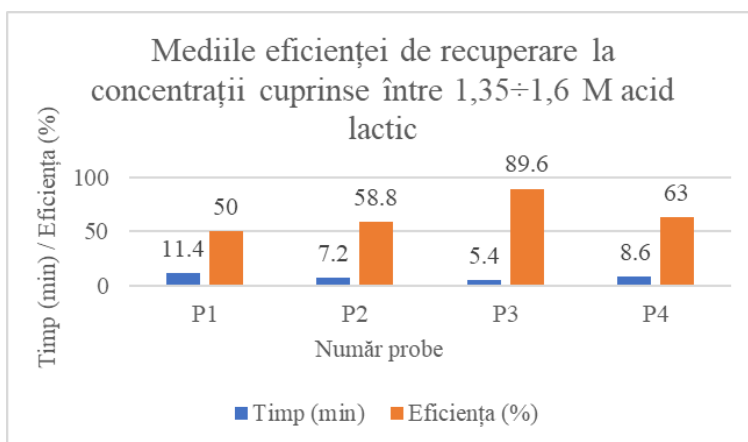


Fig.9. Grafic centralizator privind evoluția eficienței de recuperare a pastei catodice active funcție de timpul de ultrasonare la concentrații acid lactic cuprinse între 1,35÷1,6 M (raportul S/L:0,60 g/l; puterea sursei de ultrasonare $P=40\text{W}$; temperatura procesului $T=20^{\circ}\text{C}$)

Din analiza experimentală s-a constatat că:

- valoarea maximă de recuperare a pastei catodice s-a obținut pentru o concentrație de acid lactic de 1,5 M, când s-a atins o eficiență de recuperare de circa 91% într-un timp foarte scurt de ultrasonare ($t=6$ minute), în condiții de lucru menținute constant: raportul S/L:0,60 g/l; puterea sursei de ultrasonare $P=40W$; temperatura procesului $T=20^{\circ}C$;
 - în scopul îmbunătățirii randamentului de recuperare a pastei active de pe folia catodică a bateriilor Li-ion uzate, prin ultrasonare în mediu de acid lactic, s-a introdus în mediul de lucru și apă oxigenată (H_2O_2), însă adaosul de apă oxigenată crește foarte puțin eficiența de recuperare a pastei catodice de pe folia de aluminiu și, prin urmare, utilizarea acesteia nu se justifică, crescând inutil cheltuielile.
- ❖ Tabelul 3 și Figura 10 ilustrează efectul eficienței de recuperare a pastei catodice active, **funcție de puterea de ultrasonare** la concentrație acid lactic 1,5 M (fără adaos de apă oxigenată 5%; raportul S/L:0,60 g/l; temperatura procesului $T=20^{\circ}C$);
 - ❖ Era de așteptat ca odată cu creșterea puterii băii de ultrasonare, eficiența separării pastei active de folia de aluminiu să crească datorită amplificării efectului de cavitație. S-a observat că eficacitatea de curățare a crescut odată cu puterea băii de ultrasonare de la 20W la 40÷50W, după care a început să scadă; această scădere a eficienței de curățare se explică prin faptul că măbind puterea sursei, prin cavitație se vor genera și cantități mari de bule nevalide, care pot forma o bariera sonică ce atenuează dispersarea ultrasunetelor și provoacă scăderea eficienței de curățare a pastei active de pe folia de aluminiu;
 - ❖ Astfel, puterea ultrasonică optimă a fost stabilită ca fiind cuprinsă între $P=40\div 50W$.

Tabel 3. Evoluția eficienței de recuperare a pastei catodice active funcție de puterea de ultrasonare la concentrație acid lactic 1,5 M (fără concentrație de apă oxigenată 5%; raportul S/L:0,60 g/l; temperatura procesului $T=20^{\circ}C$)

Timp: 6÷12 min		
Probe	Putere [W]	Eficiența [%]
P1	20	51
P2	30	56
P3	40	85
P4	50	90
P5	60	76

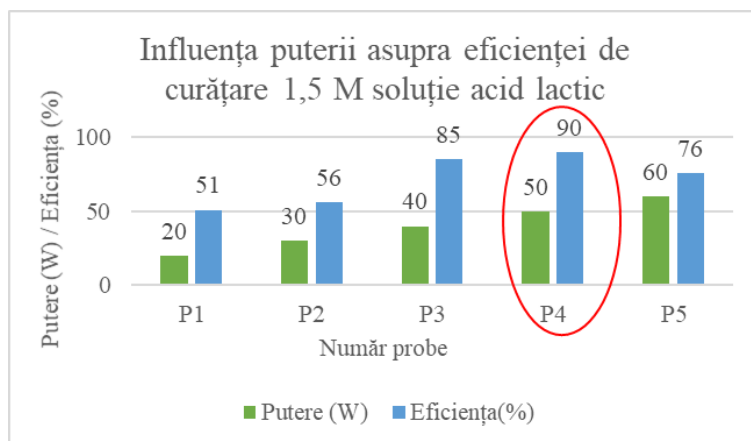


Fig.10. Graficul evoluției eficienței de recuperare a pastei catodice active funcție de puterea de ultrasonare la concentrație acid lactic 1,5 M (fără adaos de apă oxigenată 5%; raportul S/L:0,60 g/l; temperatura procesului $T=20^{\circ}C$)

- ❖ Tabelul 4 și Figura 11 prezintă efectul eficienței de recuperare a pastei catodice active, **funcție de temperatura de ultrasonare** la concentrație acid lactic 1,5 M (fără adaos de apă oxigenată 5%; raportul S/L:0,60 g/l; puterea sursei de ultrasonare $P=40W$; temperatura procesului cuprinsă între $T=20\div 60^{\circ}C$);

- ❖ Eficiența de recuperare crește odată cu temperatura în intervalul studiat – crește solubilitatea PVDF în soluția de acid lactic și agitarea soluției prin ultrasonare. Până la $T=50^{\circ}\text{C}$, creșterea eficienței este semnificativă, după care creșterea temperaturii băii de ultrasonare de la $T=50^{\circ}\text{C}$ la $T=60^{\circ}\text{C}$ provoacă o creștere a eficienței neesențială (de la 92% la 93%);
- ❖ Mai mult, deși punctul de fierbere al acidului lactic este de $T=122^{\circ}\text{C}$, s-a observat că volatilizarea acidului lactic devine mai accentuată la o temperatură mai ridicată, deoarece viteza de evaporare sporește odată cu creșterea temperaturii;
- ❖ Prin urmare, pentru a obține o eficiență relativ ridicată de materiale utile catodice și volatilizare scăzută a $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, optimul de temperatură a fost considerat atins la $T=50^{\circ}\text{C}$.

Table 4. Evoluția eficienței de recuperare a pastei catodice active funcție de temperatura de ultrasonare la concentrație acid lactic 1,5 M (fără adaos de apă oxigenată 5%; raportul S/L:0,60 g/l; puterea sursei de ultrasonare $P=40\text{W}$; temperatura procesului $T=20\div 60^{\circ}\text{C}$)

Timp: 6÷12 min		
Probe	Temp [$^{\circ}\text{C}$]	Eficiența [%]
P1	20	57
P2	30	61
P3	40	71
P4	50	92
P5	60	93

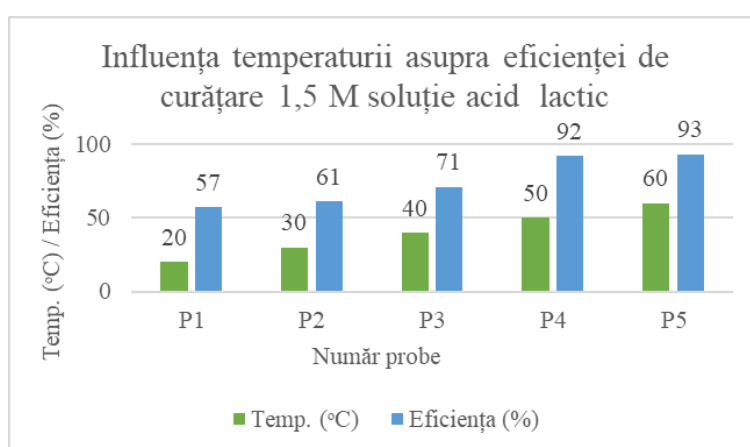


Fig. 11. Grafic privind evoluția eficienței de recuperare a pastei catodice active funcție de temperatura băii de ultrasonare la concentrație acid lactic de 1,5 M cu apă oxigenată 5% (raportul S/L:0,60 g/l; puterea sursei de ultrasonare $P=40\text{W}$; temperatura procesului $T=20\div 60^{\circ}\text{C}$)

- ❖ Efectul **duratei de ultrasonare** asupra eficienței de curățare a pastei catodice de pe folia de aluminiu este prezentat în Tabelul 5 și Figura 12;
- ❖ Eficiența de desprindere a pastei catodice crește odată cu durata de ultrasonare a băii, atingând un procent de 90÷91%, când timpul a fost de $t=4$ minute;
- ❖ Cu toate acestea, o prelungire suplimentară a timpului de ultrasonare nu mai contribuie la creșterea eficienței de curățare, în schimb se soldează cu atacarea foliei de aluminiu (desprinderea particulelor de aluminiu din folia suport), care contaminează pasta cu conținut de cobalt, îngreunând procesul de valorificare a acesteia;
- ❖ Prin urmare, timpul optim a fost stabilit la $t=4$ minute.

Table 5. Evoluția eficienței de recuperare a pastei catodice active funcție de timpul de ultrasonare la concentrație acid lactic 1,5 M (fără adaos de apă oxigenată 5%; raportul S/L:0,60 g/l; puterea sursei de ultrasonare $P=40\text{W}$; temperatura procesului $T=20^{\circ}\text{C}$)

Putere: 40÷50W		
Probe	Timp [min]	Eficiența [%]
P1	1	20
P2	2	40
P3	3	88
P4	4	91
P5	6	90

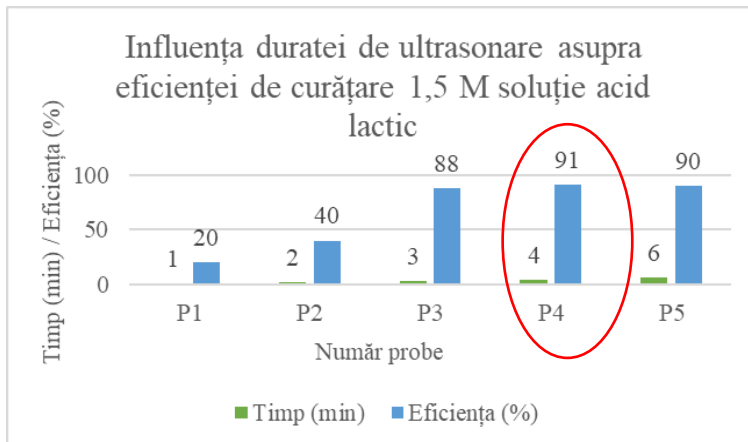


Fig.12. Grafic privind evoluția eficienței de recuperare a pastei catodice active funcție de timpul de ultrasonare la concentrație acid lactic de 1,5 M (fără apă oxigenată 5%; raportul S/L:0,60 g/l; puterea sursei de ultrasonare P=40W; temperatura procesului T=20°C)

Concluzii privind procesul de separare/recuperare a pastei active de pe catodul din folie de aluminiu, în mediu de acid lactic:

- ❖ Randamentul maxim, de peste 90%, a fost atins utilizând o soluție de acid 1,5 M după expunerea la ultrasunete în următoarele condiții: volum V=1,2 l; frecvența de curățare f=45 kHz; temperatura de încălzire T=50°C; putere ultrasonică P= 40÷50 W; timp de curățare t= 4÷5 min;
- ❖ Compozițiile chimice ale pastelor recuperate din celor două tipuri de baterii au fost determinate prin spectroscopie de fluorescență cu raze X.

Tabel 6. (a) Compoziția pastei catodice a unei baterii Li-ion uzate BL-4S

Element	%	STD
Ti	ND	0,0527
Cr	0,071	0,0200
Co	78,114	0,1997
Ni	ND	0,0166
Cu	ND	0,0305
Zn	ND	0,0246
Zr	0,022	0,0043
Nb	ND	0,0080
Mo	ND	0,0083
Ag	ND	0,0166
Cd	ND	0,0245
W	ND	0,0564
Pt	ND	0,0230
Au	ND	0,0101
Hg	ND	0,0204
Fe	ND	0,0032
Ca	0,174	0,0051
V	ND	0,0532
Mn	ND	0,0316
Pb	ND	0,0103

(a)

Element	%	STD
Ti	ND	0,0551
Cr	0,071	0,0367
Co	54,174	0,1856
Ni	12,936	0,855
Cu	ND	0,0374
Zn	ND	0,0249
Zr	ND	0,0068
Nb	ND	0,0073
Mo	ND	0,0074
Ag	ND	0,0200
Cd	0,020	0,0109
W	ND	0,0596
Pt	ND	0,0208
Au	ND	0,0256
Mn	7,569	0,0690

(b)

Tabel 6. (b) Compoziția pastei catodice a unei baterii Li-ion uzate BL-5CB [10]

Capitolul 6. Modelarea matematică a procesului de recuperare, prin procedeul de ultrasonare în mediu de acid lactic, a bateriilor Li-ion uzate

- Modelarea matematică s-a efectuat în scopul optimizării procesului de recuperare a pastei catodice active;
- Optimizarea s-a efectuat în următoarele condiții (identificate în urma cercetărilor experimentale): mediu de acid lactic la un pH constant de 1,5 M; durata de ultrasonare a fost menținută constantă $t=4$ minute;
- S-a urmărit obținerea valorilor optime ale **temperaturii** și ale **puterii băii de ultrasonare** în scopul eficientizării operației de separare a pastei de pe folia catodică;
- S-a ales drept bază de pornire temperatura $T=65^{\circ}\text{C}$ și puterea sursei $P=75\text{W}$;
- Modelul inițial (model liniar), calculat cu ajutorul unei matrice factoriale, nu concordă cu procesul analizat – nu îndeplinește Criteriul Fischer și, drept urmare, s-a trecut la determinarea unui model neliniar, completându-se matricea factorială cu următoarele experimentele efectuate ($5 \div 9$), necesare programării central-compozițional-ortogonale PCCO de ordinul II;
- Modelul neliniar a verificat Criteriul Fisher calculat, iar pentru a-l optimiza, modelul s-a adus la forma canonică sau forma standard;
- Stabilirea regimului optim s-a realizat prin metoda analizei Ridge (regresie liniară), bazată pe metoda multiplicatorilor Lagrange;
- Valorile optime găsite au fost: **$T=59,86^{\circ}\text{C}$** ; **$P=46\text{W}$** și, luând în considerare eroarea de calcul a performanței procesului, limita inferioară a randamentului are valoarea **$\eta=80,15$**

Capitolul 7. Caracterizarea pastei active recuperate prin procedeul de ultrasonare în mediu de acid lactic a bateriilor LI-ION/LCO uzate

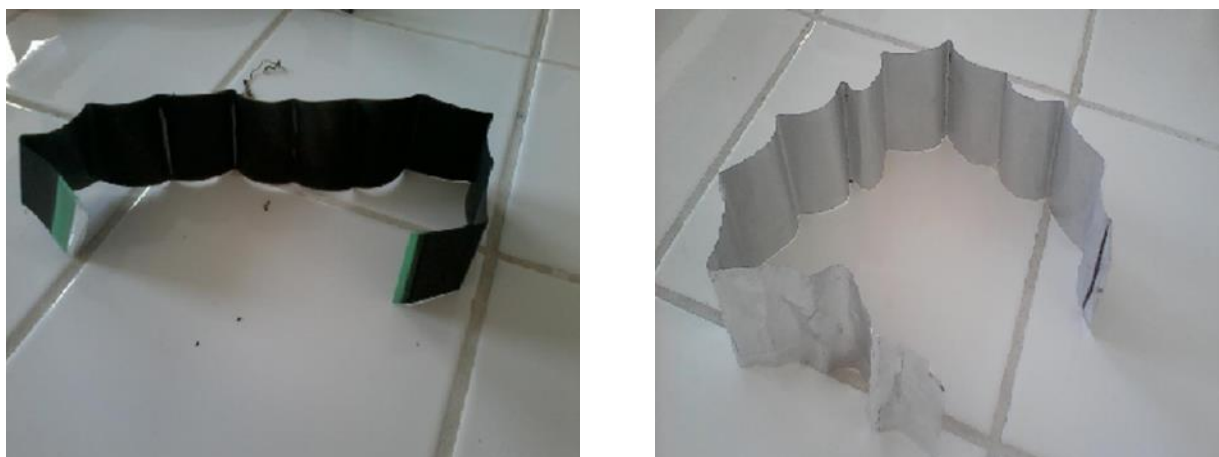


Fig.13. Catod baterie uzată: (a) folie de aluminiu acoperită cu pastă activă $\text{MnO}_2+\text{LiCoO}_2$; (b) folia de aluminiu curățată în urma procesului de ultrasonare în mediu de acid lactic 1,5 M – se obține folia de aluminiu de înaltă puritate – (lățime folie catod = 4.5 cm)

A priori procesului de ultrasonare, s-a efectuat o analiză de difracție de raze X pe catodul bateriilor LCO uzate [Fig. 13 (a)] pentru identificarea compușilor prezenți. Difracția de raze X a permis obținerea distanțelor interplanare – Fig.14.(a) și, pe baza acestora, s-au putut identifica compușii prezenți Fig.14.(b).

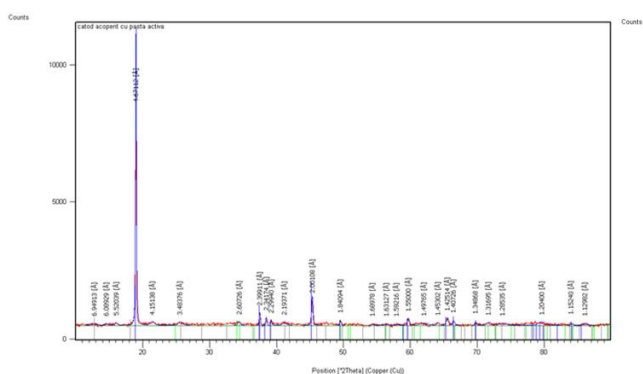


Fig.14. (a) Analiza de difracție de raze X efectuată înainte începerii procesului de ultrasonare (a – distanțe interplanare)

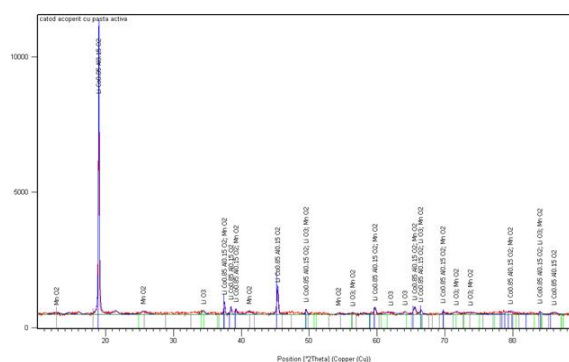


Fig.14. (b) Analiza de difracție de raze X efectuată înainte începerii procesului de ultrasonare (b – compuși identificați)



Fig.15. Pasta activă curățată și recuperată în urma procesului conturată de ultrasonare în mediu de acid lactic 1,5 M

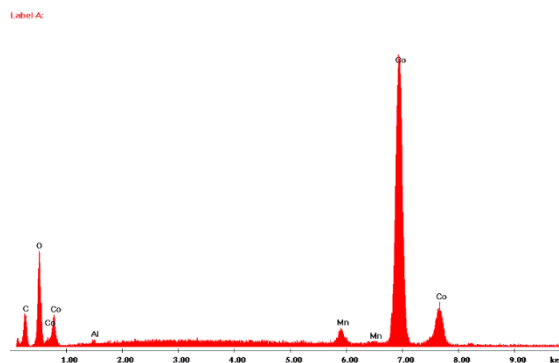


Fig.16. Analiză EDX; prezența Co și Mn este bine

- Din analiza EXD (Fig.16.) efectuată pe pasta recuperată (Fig.15.), se observă că matricea pastei active este pe bază de cobalt. Manganul identificat, după la interfața pastei active/folie de aluminiu, are scopul de a mări conductibilitatea electrică a sistemului electrochimic; după dezagregare, folia de aluminiu de înaltă puritate a fost recuperată, perfect curățată de pasta catodică. Pasta catodică recuperată a fost uscată și analizată ulterior pentru identificarea compușilor cobaltului, în scopul valorificării.

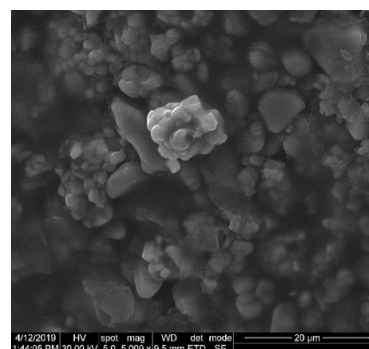
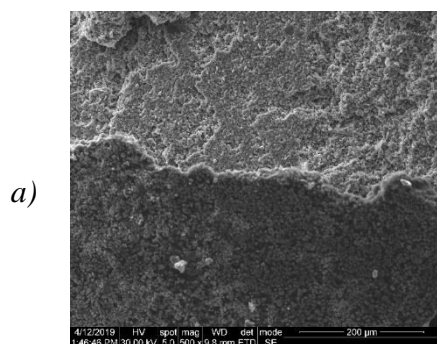


Fig.17. Aspect morfologic al suprafeței pastei catodice după operația de curățare: (a) Imagine SEI (x500); (b) Imagine SEI (x5.000)

- Din imaginea de microscopie electronică SEI [Fig.17. (a) și (b)], morfologia suprafeței indică faptul că pasta activă se desprinde cu ușurință de folia de aluminiu, condițiile de ultrasonare în mediu de acid lactic fiind identificate corect.
- Investigațiile prin difracție de raze X efectuate pe pasta recuperată, a permis identificarea compusului LiCoO_2 (Fig.18).

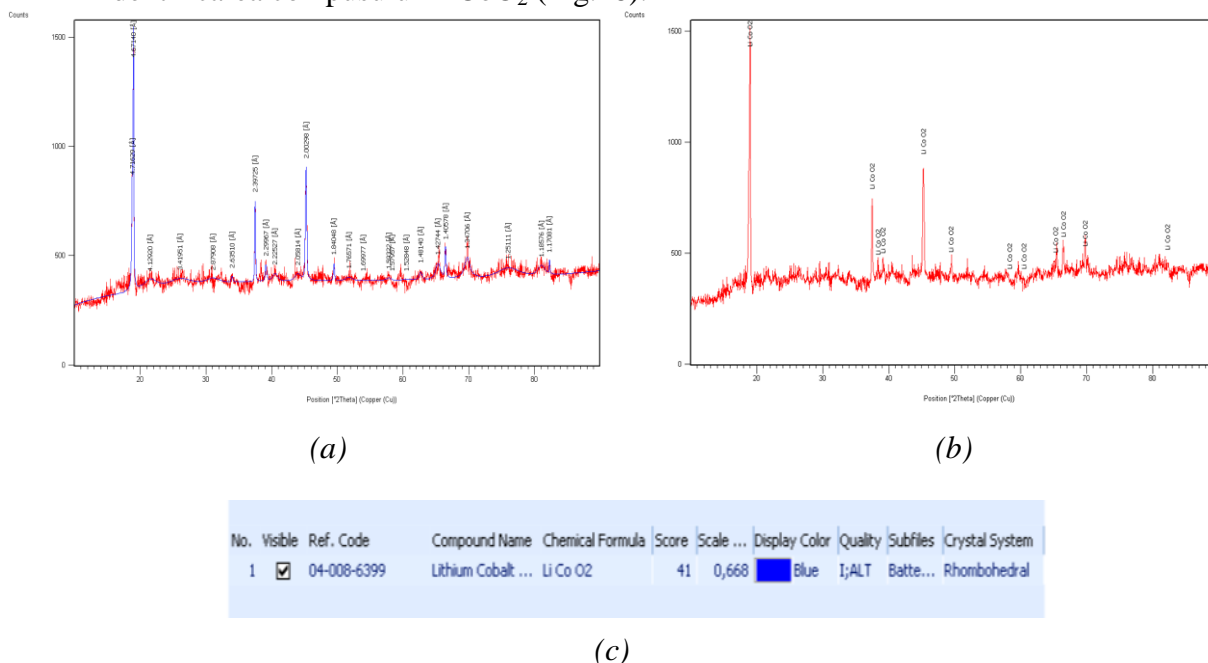


Fig.18. Rezultatele investigației prin difracție de raze X pe pasta catodică recuperată: (a) distanțe interplanare; (b) compuși caracteristici; (c) fișa bazei de date



Fig.19. Soluția rezultată după tratamentul de curățare prin ultrasonare

- Soluția rezultată în urma procesului de ultrasonare în mediu de acid lactic (Fig.19.) a fost analizată utilizând spectroscopia de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv, în urma căreia sunt obținute următoarele rezultate:

Nr. crt.	Element analizat	Limita de detecție (LD)	Limita de cuantificare (LQ)	Rezultate $\mu\text{g/g}$
1	Litiu	0,015	0,050	42,72
2	Mangan	0,003	0,010	1,308
3	Cobalt	0,750	2,500	323,68

Capitolul 8. Caracterizarea pastei active recuperate prin procedeul de ultrasunare în mediu de acid lactic a bateriilor LI-ION/NMC uzate

- Pasta catodică a fost recuperată și analizată atât pe parcursul procesului de dezagregare, cât și la finalul acestui proces.
- Imaginea de microscopie electronică din Fig.20. SEI (x100) indică faptul că, datorită condițiilor de ultrasunare și a mediului de leșiere ales, pasta activă se desprinde cu ușurință de folia de aluminiu; imaginea surprinde desprinderea de pe folia de aluminiu a unor secțiuni destul de mari (L=1,5 mm, l=1 mm);
- Imaginile de microscopie electronică (SEI) Fig.21. (a)÷(d), surprind la diferite rezoluții (x500÷x5.000) un fragment de pastă activă desprins de pe folia de aluminiu;
- Se poate observa că particulele au fost omogenizate și bine compactate (cu un liant cel mai probabil - PVDF).

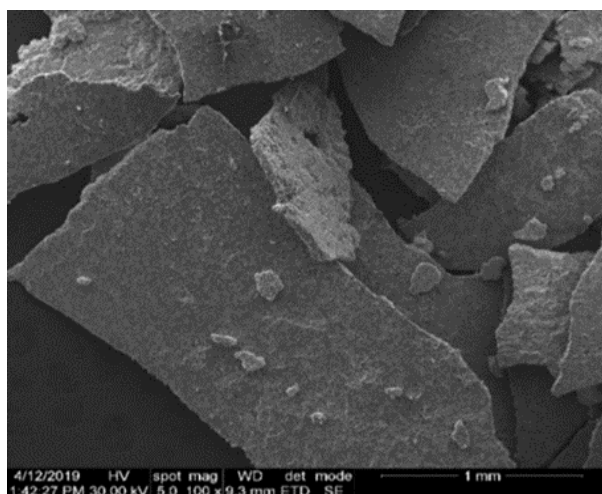
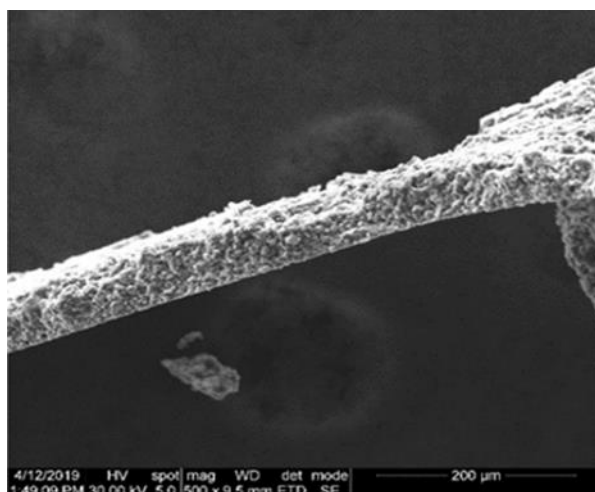
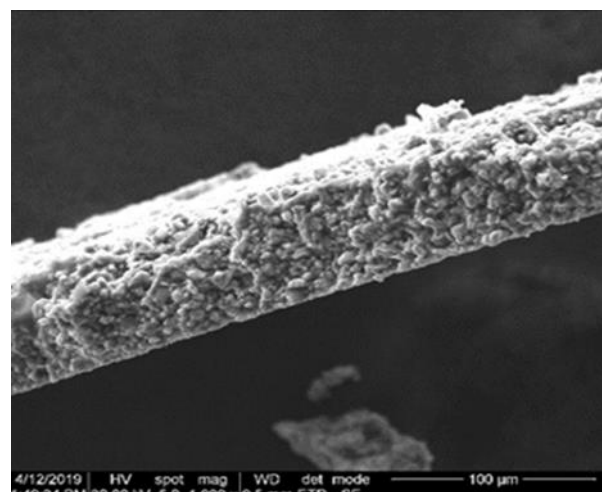


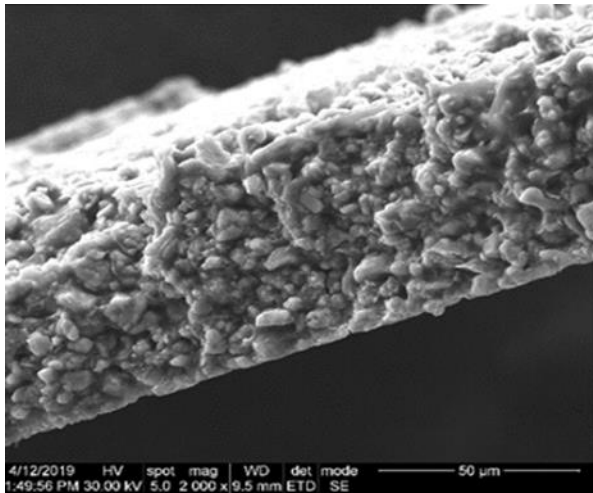
Fig.20. Imagine SEI (x100) – începutul procesului de dezagregare



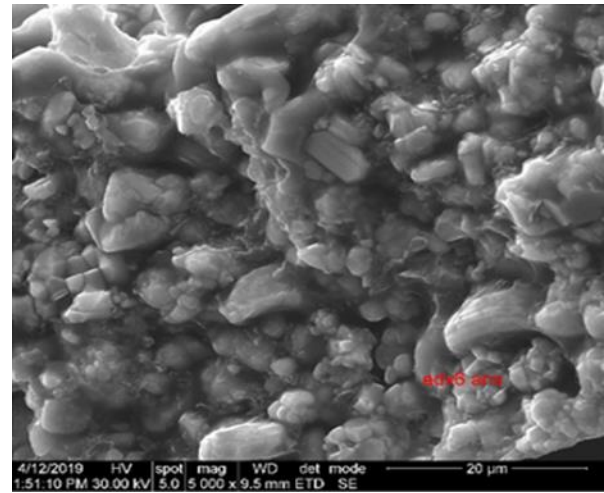
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.21. Aspect morfologic al suprafeței pastei catodice după operația de curățare: (a) Imag. SEI (x500); (b) Imag. SEI (x1.000); (c) Imag. SEI (x2.000); (d) Imag. SEI (x5.000)

- Din analiza EDX pe pasta recuperată, s-a identificat prezența cobaltului, a nichelului și a manganului (Fig.22).

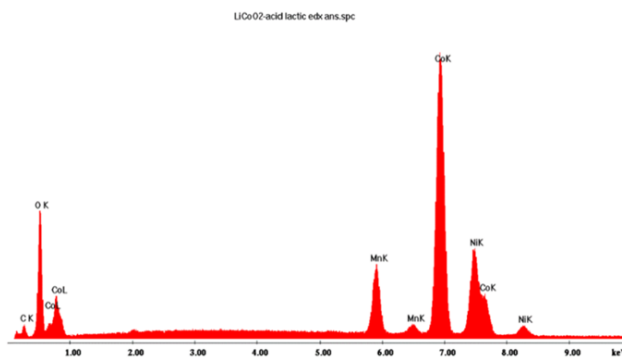


Fig.22. Analiza EDX; prezența Co, Ni și Mn este bine conturată

- Analiza EDX (spectroscopia de raze X cu dispersie de energie) efectuată pe secțiunea fragmentului (Fig.22.), indică prezența manganului, nichelului și a cobaltului; particulele au dimensiuni variabile;
- Din analiza imaginilor prezentate în Fig.23. și Fig.24. se observă că particulele de cobalt sunt de dimensiuni cuprinse între 6÷8μm, iar particulele de nichel și mangan au dimensiuni mai reduse, cuprinse între 0,5÷1μm [edx1: Co=17.23; Ni=36.75; Mn=15.18; edx2: Co=23.83; Ni=36.56; Mn=14.6; edx3: Co=72.67; Ni=1.58; Mn=0.94 (Wt % - procente masice)].

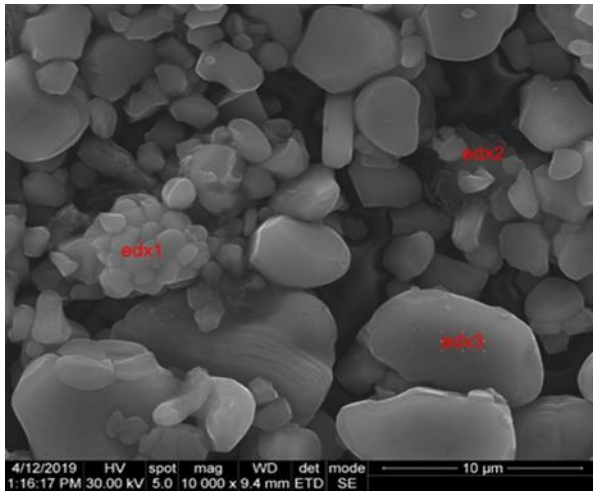


Fig.23. Imagine SEI (x10.000)

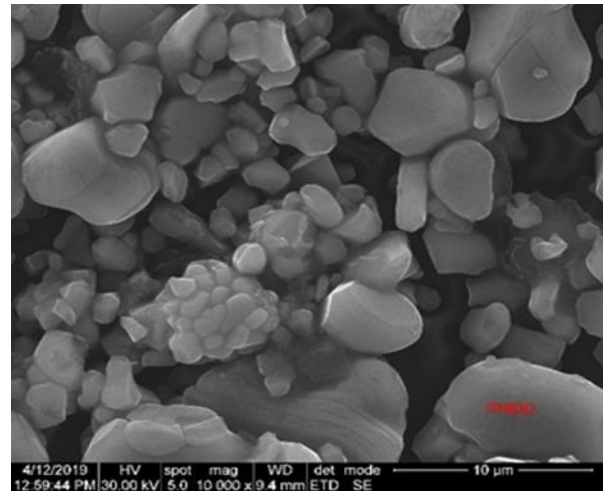


Fig.24. Imagine SEI (x10.000)

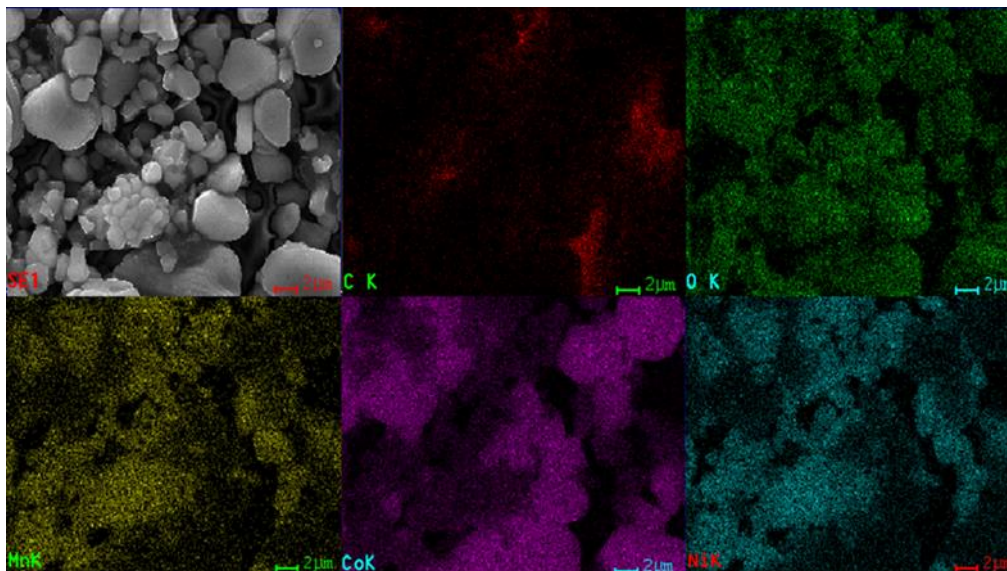


Fig.25. Distribuția pe suprafața analizată a elementelor Mn, Co, Ni

Urmărind distribuția elementelor (Fig.25), se constată că amprentele nichelului și manganului se suprapun; cobaltul acoperă spațiile neocupate de Ni și Mn.

Analiza de difracție de raze X a unei pulberi cristaline este caracteristică pentru o substanță dată, fiecare component din amestecul analizat producând figura sa caracteristică;

Datele de difracție, sistematizate sub egida JCPDS (Joint Committee for Power Diffraction Standards – ASTM) în sensul ordonării după d -uri (distanța între diferite familii de plane cristaline) și intensitățile relative ale maximelor de difracție, au evidențiat principalii compuși – LiCoO_2 și LiCoNiO_2 (dioxid de nichel-cobalt se formează în timpul procesului de încărcare a bateriei), alcătuind soluția solidă $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$, în care ionii de cobalt sunt înlocuiți cu ioni de nichel (Figura 26.).

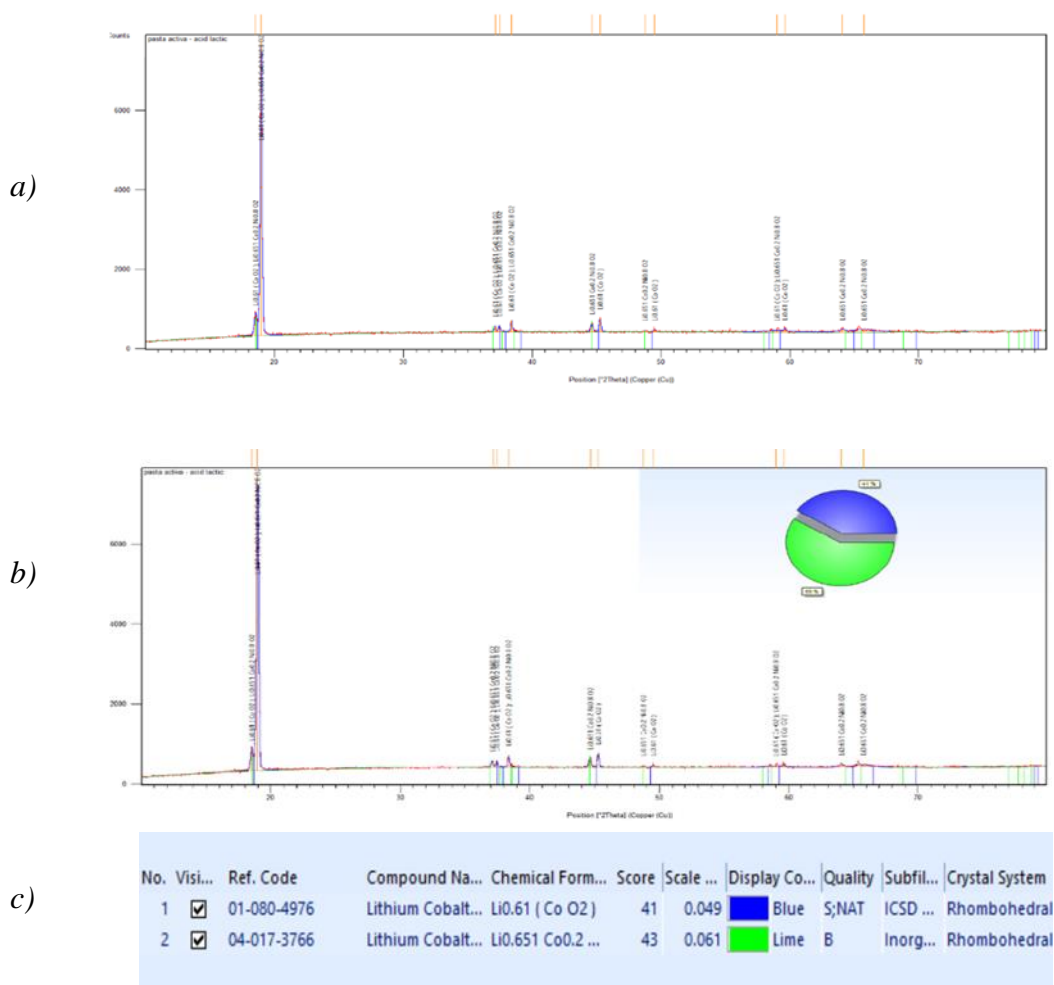


Fig.26. Rezultatele investigației prin difracție de raze X: (a) distanțe interplanare; (b) compuși caracteristici; (c) fișa bazei de date

- Datele obținute în urma investigațiilor de difracție de raze X pe pulberea recuperată de pe catodul bateriilor NMC uzate au fost comparate cu datele publicate de Maxime Blangero [11] în teza sa de doctorat susținută la Universitatea din Bordeaux în 2008 (Fig.27.) pentru compusul LiCoO_2 și cu cele publicate de Haider, A.J. și colaboratorii [12] pentru compusul LiCoNiO_2 (Fig.28.);
- Primele trei cele mai importante maxime (I%), înregistrate în Fig.26., corespund planelor (003), (104) și (101) atât pentru compusul LiCoO_2 (Fig. 27.), cât și pentru compusul LiCoNiO_2 (Fig.28.);
- Softul a permis și o analiză cantitativă, astfel încât a rezultat că prezența compusului LiCoNiO_2 este de 51% în timp ce LiCoO_2 reprezintă 41% din masa analizată. Acest lucru arată că prin această metodă s-a reușit, în oarecare măsură, scăderea ponderii cobaltului în pasta activă.

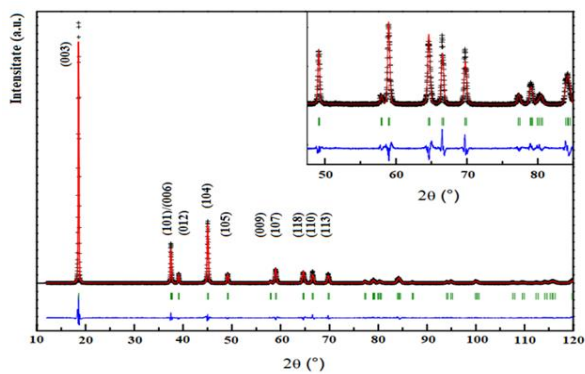


Fig.27. Rezultatul investigației prin difracție de raze X pentru compusul LiCoO_2 ($\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$) identificat de M. Blangero [13]

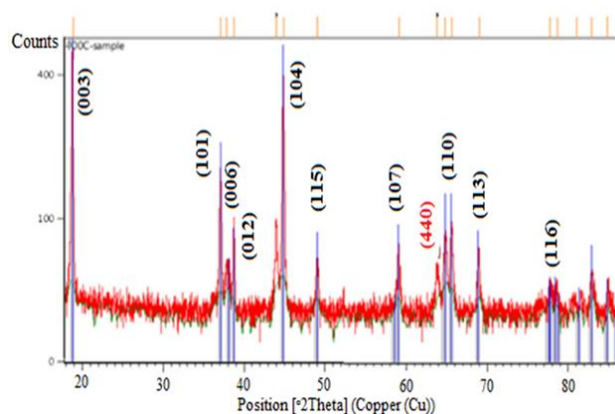


Fig.28. Rezultatul investigației prin difracție de raze X pentru compusul LiCoNiO_2 ($\text{Li}_{0.651}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$) identificat de Haider, A.J. et al. [14]

Tabel 8.7. Fișa de indexare comparativă a difracției de raze X (d -urile comparate) pentru $\text{Li}_{0.651}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$, cod referință 04-017-3766 (marcat verde), respectiv ai $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$, cod referință 01-080-4976 (marcat albastru)

No.	h	k	l	d (Å)	2Theta (deg)	I (%)
1	0	0	3	4.76830	18.593	100.0
2	0	0	3	4.73760	18.715	100.0
3	1	0	1	2.42830	36.990	30.7
4	1	0	1	2.39660	37.497	29.0
5	0	0	6	2.38420	37.699	3.8
6	0	0	6	2.36880	37.954	3.7
7	0	1	2	2.32970	38.616	8.7
8	0	1	2	2.30050	39.126	7.8
9	1	0	4	2.02910	44.621	58.7
10	1	0	4	2.00660	45.149	48.2
11	0	1	5	1.86710	48.732	7.9
12	0	1	5	1.84770	49.278	7.5
13	0	0	9	1.58940	57.979	0.9
14	0	0	9	1.57920	58.389	0.9
15	1	0	7	1.57300	58.642	10.0
16	1	0	7	1.55850	59.242	10.1

Tabel 8.8. Parametrii cristalografici ai $\text{Li}_{0.651}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ cod referință 04-017-3766 (marcat verde), comparativi cu ai compusului $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ cod referință 01-080-4976 (marcat albastru)

Parametrii cristalografici	$\text{Li}_{0.651}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$
Sistem de cristal		Romboedric
Grup spațiu		R-3m
Număr grup spațiu		166
a (Å)	2.8453	2.8076
b (Å)	2.8453	2.8076
c (Å)	14.3050	14.2129
Alpha (°)		90.0000
Beta (°)		90.0000
Gamma (°)		120.0000
Volumul celulei (10^6pm^3)	100.29	97.03
Z		3.00
RIR	4.50	5.29

Tabelul 8.7. prezintă *d*-urile comparate pentru $\text{Li}_{0.651}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ (verde), respectiv $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ (albastru), iar Tabelul 8.8. prezintă parametrii cristalografici pentru cei doi compuși.

Se poate observa cu ușurință cât de mult se aseamănă cele două structuri.

Concluzii:

- Cobaltul este un metal rar și scump, astfel că orice modalitate de a-l înlocui în compoziția catodică a bateriilor Li-ion este binevenită. Recuperarea cobaltului și a altor metale prezente în bateriile Li-ion uzate (ex: Ni, Mn și Li) este o necesitate economică și o responsabilitate ecologică;
- A fost investigată o cale ecologică pentru recuperarea materialului catodic activ din bateriile Li-ion uzate. Tehnologia cu ultrasunete propusă are avantajele de a fi ușor de utilizat, folosește un acid organic, nepoluant, operează la temperatura camerei, fără a fi nevoie de căldură suplimentară, durata și consumul energetic fiind reduse la minimum prin optimizarea procesului.
- Analizând prin SEM-EDX probele de pastă catodică recuperată, au fost evidențiate compoziția și morfologia acesteia. Analizele de difracție de raze X au identificat compușii prezenți în pasta activă recuperată și a confirmat apropierea structurală a acestora.

Capitolul 9. Obținerea pigmentului albastru de cobalt (CoAl_2O_4) în scopul valorificării pastei active recuperate din bateriile LI-ION uzate

Albastrul de cobalt (CoAl_2O_4) sau aluminatul de cobalt face parte din oxizii complecși cu structură tip spinel (AB_2O_4); pigmentul este de o culoare albastră, numeroase aplicații – materiale ceramice, pigmenți, anticoroziv.

Tehnologia clasică de obținere a albastrului de cobalt o constituie calcinarea oxidului de cobalt (CoO) amestecat în proporții bine stabilite cu alumină (Al_2O_3) la 1200°C .

În cadrul cercetărilor proprii, am reușit obținerea albastrului de cobalt plecând de la compusul LiCoO_2 recuperat din bateriile LI-ION/LCO uzate, parcurgând următoarele etape:

- La temperatura de 400°C : $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ 1.
- La temperatura de 900°C : $2\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{CoO} + \text{O}_2$ 2.
- La temperatura de 1200°C : $\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 3.



Fig.29. Albastru de cobalt (CoAl_2O_4)

Albastru de cobalt (CoAl_2O_4) a fost identificat la început prin analize de difracție de raze X, alături de Al_2O_3 (nereacționată) în Fig.30. (a) și (b), respectiv Fig.31. (a) și (b).

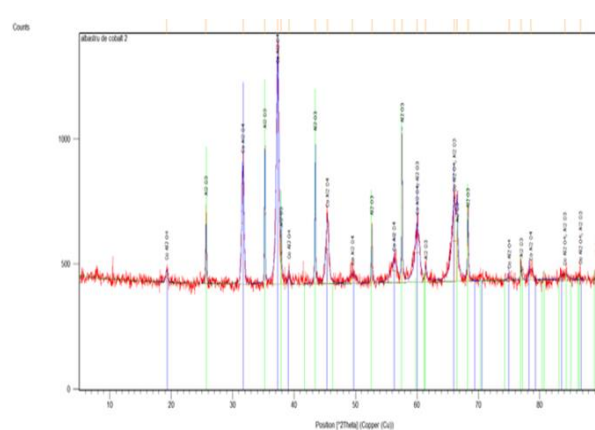
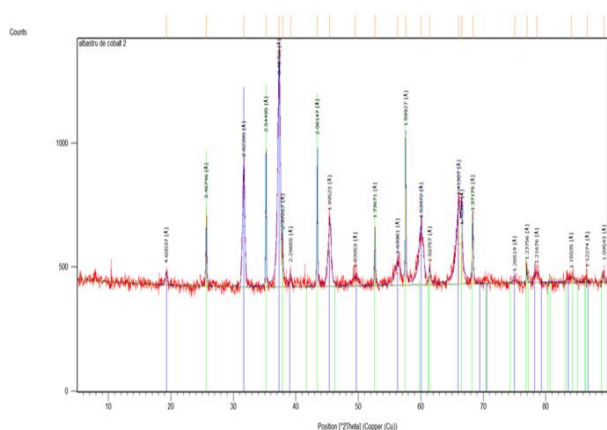
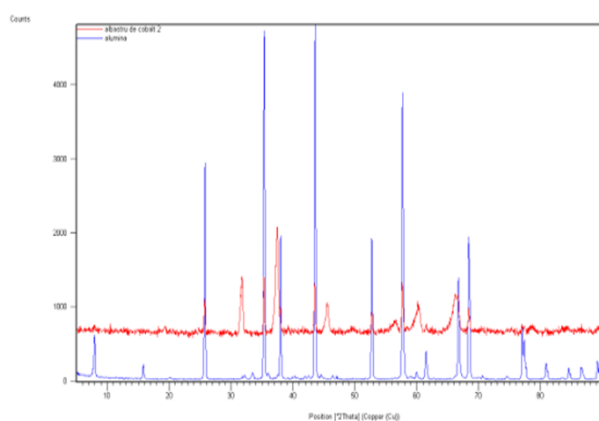
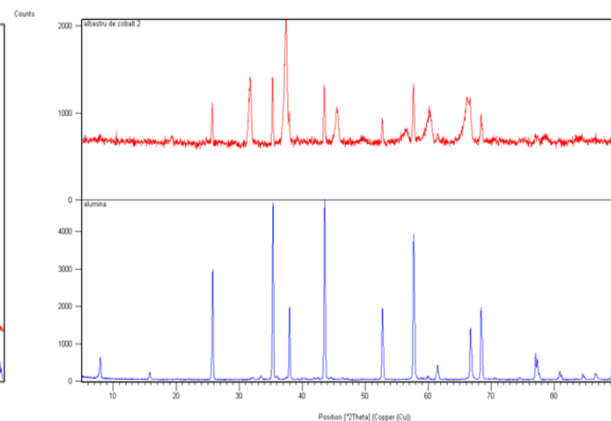


Fig.30. (a) Rezultatele investigației prin difracție de raze X a albastrului de cobalt (CoAl_2O_4); sunt marcate distanțele interplanare

Fig.30. (b) Rezultatele investigației prin difracție de raze X a albastrului de cobalt; sunt marcați compușii identificați



(a)



(b)

Fig.31. Rezultatele investigației prin difracție de raze X: (a) CoAl_2O_4 (marcaj roșu) și (b) Al_2O_3 (marcaj albastru)

- ❖ Caracterizarea compușilor de reacție a continuat prin analiza EDX. Acest lucru a permis identificarea prezenței Al, Co și Mn;
- ❖ Concentrația Mn este mult diminuată față de cea prezentă pe catodul bateriilor Li-ion/LCO uzate, înainte de ultrasonare;
- ❖ Manganul a fost localizat alături de cobalt, în general pe aglomerări mici de particule. Particulele de alumina de dimensiuni mai mari de $3\mu\text{m}$, au reacționat mai puțin cu cobaltul.

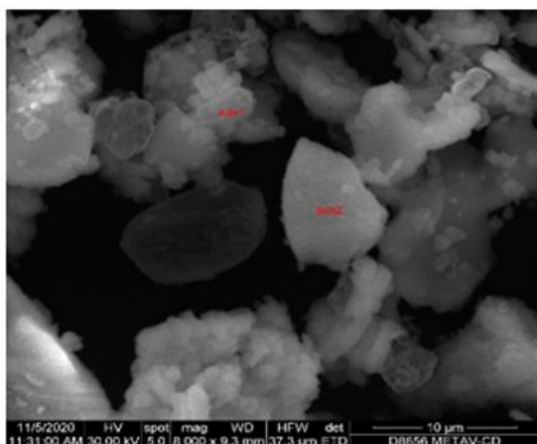


Fig.32. Analiza SEI (x8.000) și localizarea analizei EDX-1 și EDX-2 pe albastru de cobalt

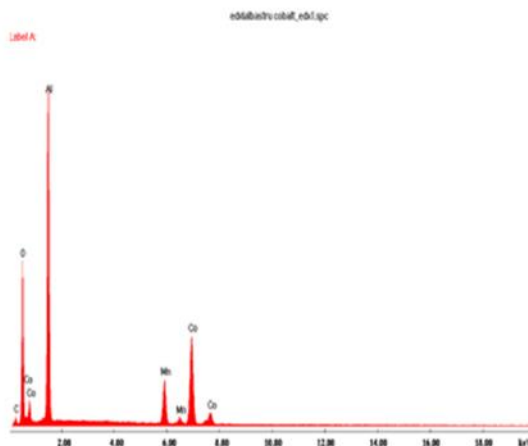


Fig.33. Analiza EDX-1; prezența Al, Co și Mn este bine conturată pe particulele de mici dimensiuni ($\leq 1\mu\text{m}$)

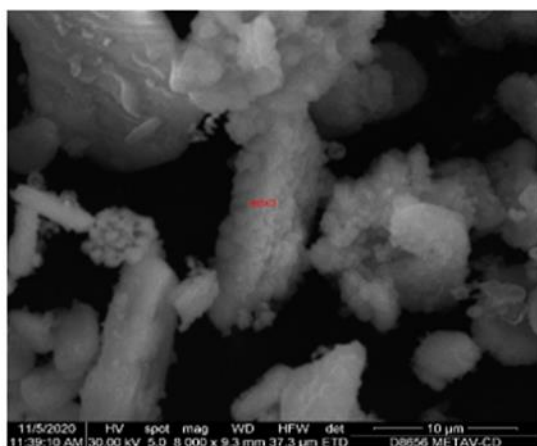


Fig.34. Analiza SEI (x8.000) și localizarea analizei EDX-3 pe albastru de cobalt

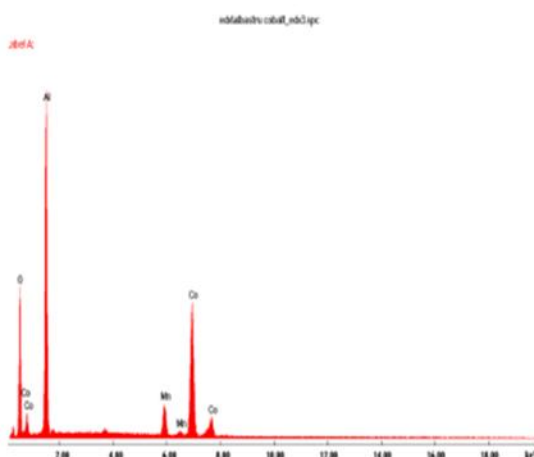


Fig.35. Analiza EDX-3; prezența Co și Mn este mai slab conturată pe particulele de alumină de mici dimensiuni ($\leq 1\mu\text{m}$)

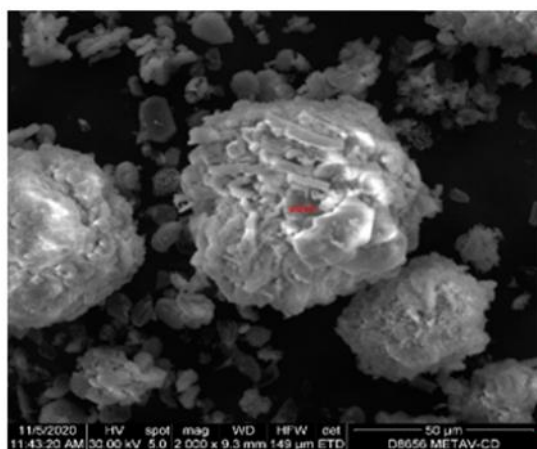


Fig.36. Analiza SEI (x2.000) și localizarea analizei EDX-4 pe albastru de cobalt

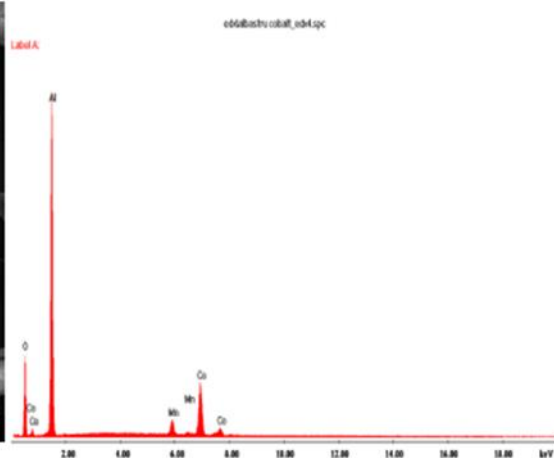


Fig.37. Analiza EDX-4; prezența Co și Mn este identificată pe particulele de alumină de mari dimensiuni ($\leq 40\mu\text{m}$)

Putem concluziona:

- pasta bateriilor Li-ion/LCO uzate, cu conținut de cobalt, poate fi recuperată eficient și valorificată printr-un produs vandabil – albastru de cobalt (CoAl_2O_4);
- s-a constatat că pasta bateriilor LCO conține Co într-un procent ridicat (78,114%), în timp ce în pasta bateriilor NMC, conținutul de cobalt scade la 54,174%, locul său fiind luat de Ni (12,936%) și Mn (7,569%);
- prețul cobaltului a crescut pe piețele de profil cu 24.355 USD/MT (~76%) de la începutul anului 2021, potrivit tranzacționării pe contracte pentru diferențe (CFD) [13];
- prin reciclarea unei baterii Li-ion/ LCO uzate se obțin aproximativ 1,4 g pigment albastru de cobalt (50% alumină), fiind necesare circa 72 baterii Li-ion uzate pentru obținerea a 100 g pigment CoAl_2O_4 .

PARTEA III

CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE, DIRECȚII DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR

Capitolul 10.1. Concluzii finale

În această teză am propus o metodă de separare a pastei active cu conținut de cobalt (în principal compusul LiCoO_2) de folia catodică din aluminiu, prin ultrasonare în mediu de acid lactic și transformarea ei într-un produs vandabil – pigmentul albastru de cobalt (CoAl_2O_4). La momentul actual există numeroase încercări de recuperare a metalelor utile (Co, Ni, Ti) din bateriile Li-ion uzate, dar o tehnologie unanim-acceptată nu există. Bateriile Li-ion sunt destul de diverse din punct de vedere compozițional, motiv pentru care ne-am concentrat atenția asupra a două tipuri: LCO și NMC. Tratarea ambelor tipuri de baterii într-o baie de ultrasonare, în mediu de acid lactic, a demonstrat viabilitatea metodei. Au fost întreprinse numeroase experimente pentru a se stabili influența concentrației de acid lactic, a adaosului de apă oxigenată (H_2O_2), a puterii sursei de ultrasonare, a temperaturii și a duratei de ultrasonare asupra eficienței de recuperare a pastei active cu conținut de metale utile (cobalt, nichel) de pe catodul bateriilor Li-ion uzate. S-a stabilit că valoarea optimă a concentrației de acid lactic este de 1,5 M. La această concentrație obținem timp de recuperare scăzut și eficiență de recuperare ridicată, în comparație cu celelalte concentrații încercate. Randamentul maxim, de peste 90%, a fost atins utilizând o soluție de acid 1,5 M după expunerea probelor la ultrasunete, în următoarele condiții: volum $V=1,2$ l; frecvența de curățare $f=45$ kHz; temperatura de încălzire $T=50^\circ$ C; putere ultrasonică $P= 20\div 100$ W; timp de curățare $t= 4\div 5$ min. În continuare a urmat modelarea matematică a procesului de recuperare prin procedeul de ultrasonare în mediu de acid lactic a bateriilor Li-ion/LCO și Li-ion/NMC uzate, în scopul optimizării procesului. Optimizarea operației de separare a pastei active cu conținut de cobalt de pe folia de aluminiu ce constituie catodul bateriei, s-a efectuat în următoarele condiții: mediu acid (acid lactic) la un pH constant de 1,5 M; durata de ultrasonare a fost menținută constantă $t=4$ minute. S-a urmărit **obținerea valorilor optime ale temperaturii și ale puterii băii de ultrasonare** în scopul eficientizării operației de separare a pastei de pe folia catodică. Pornind de la determinarea liniară de forma $\hat{y}_1 = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2$, modelul s-a calculat cu ajutorul matricei factoriale 2^2 . Întrucât modelul liniar nu a concordat cu procesul analizat, s-a trecut la determinarea unui model neliniar, completându-se

matricea cu experimentele 5÷9, necesare programării central-compozițional-ortogonale PCCO de ordinal II ($\alpha=1$; $n_0=1$). Modelul neliniar verifică Criteriul Fisher calculat și are forma:

$$\hat{y} = 51,98 + 13,56x_1 + 17,22x_2 + 4,16x_1x_2 + 6,98x_2^2$$

Pentru a-l optimiza, modelul neliniar se aduce la forma canonică sau forma standard.

Ecuția sub forma canonică este: $\tilde{Y} - 70 = 7,55X_1^2 - 0,57X_2^2$. Stabilirea regimului optim s-a realizat prin metoda analizei Ridge (regresie liniară), bazată pe metoda multiplicatorului Lagrange. Valorile optime găsite au fost: $\hat{z}_1 = z_1^0 + \hat{x}_1 \cdot \Delta z_1 = 59,86^\circ\text{C}$ (T); $\hat{z}_2 = z_2^0 + \hat{x}_2 \cdot \Delta z_2 = 46\text{W}$ (P), și, luând în considerare eroarea de calcul a performanței procesului ($\delta_{\hat{y}}$), limita inferioară a randamentului are valoarea $\eta=80,15$. Lucrarea a continuat printr-o analiză laborioasă a pastei active recuperate prin procedeul de ultrasonare în mediu de acid lactic a bateriilor uzate: Li-ion/LCO, respectiv Li-ion/NMC. Compozițiile chimice ale celor două tipuri de baterii au fost determinate prin spectroscopie de fluorescență cu raze X. Spectroscopia de fluorescență cu raze X (XRF) a fost realizată cu analizorul de mână XRF Oxford X-MET 5000. S-a constatat ca pasta bateriilor LCO conține Co (78,114%), în timp ce în pasta bateriilor NMC, conținutul de cobalt scade la 54,174%, dar apare Ni (12,936%) și Mn (7,569%). Aceste valori confirmă tendința agreată de producătorii de baterii Li-ion de a reduce conținutul de cobalt în bateriile de fabricație mai recentă, cu scopul scăderii prețului și al reducerii dependenței de singurul producător important – Republica Democratică Congo (Zair). Plecând de la această analiză, pasta catodică activă provenită de la fiecare tip de baterie (LCO, respectiv NMC), a fost analizată amănunțit în etapele următoare. Analiza s-a efectuat prin difracție de raze X, microscopie electronică SEI/EDX, iar soluția reziduală obținută după îndepărtarea pastei, a fost analizată prin spectroscopie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv. La bateriile LCO, pasta colectată după spălare și uscare este constituită, practic, din compusul LiCoO_2 . Această pastă poate fi valorificată prin transformarea în pigmentul albastru de cobalt, produs finit, vandabil. În privința bateriilor Li-ion de tip NMC (provenite din telefoane mobile, tip BL-5CB, baterii mai recent fabricate), caracterizarea pastei active recuperate prin procedeul de ultrasonare în mediu de acid lactic a evidențiat informații interesante. Este cunoscut faptul că, din păcate, compoziția bateriilor Li-ion este considerată informație confidențială, fapt ce crește gradul de dificultate al alegerii tehnologiei de reciclare. Se cunoaște doar că pasta catodică a acestui tip nou de baterie este constituită dintr-un amestec de oxizi de Li, Ni, Mn și Co ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$). Bateria NMC s-a născut din încercarea de a utiliza cât mai puțin cobalt (metal scump și deficitar) la catodul bateriilor Li-ion. Prezența nichelului alături de cobalt, îngreunează procesul de reciclare. Principalii compuși – LiCoO_2 și LiCoNiO_2 (dioxid de nichel-cobalt se formează în timpul procesului de încărcare), formând soluția solidă $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$, în care ionii de cobalt sunt înlocuiți cu ioni de nichel. Parametrii cristalografici ai compusului $\text{Li}_{0.651}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.802}$ comparativi cu ai compusului $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ sunt foarte apropiați, iar separarea cobaltului de nichel este dificilă. În capitolul 10.3., în scopul continuării cercetărilor, este prezentată o variantă de separare prin leșiere selectivă a litiului, nichelului și cobaltului din pasta bateriilor NMC, în vederea valorificării Ni și Co. În scopul valorificării compusului LiCoO_2 obținut din pasta catodică recuperată din bateriile LCO uzate, s-a propus și s-a reușit cu succes transformarea acestuia în albastru de cobalt. Albastrul de cobalt (CoAl_2O_4) sau aluminatul de cobalt face parte din oxizii complecși cu structură tip spinel (AB_2O_4), care își găsesc numeroase aplicații – materiale ceramice, pigmenți, materiale magnetice, agent anticoroziv s.a.. Pigmentul este de o culoare albastră, extrem de stabil. Acest pigment a putut fi obținut prin omogenizarea compusului LiCoO_2 cu alumină/corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) și transformată, prin calcinare, în albastru de cobalt CoAl_2O_4 . Materiile prime folosite au fost analizate. A fost stabilită diagrama de tratament termic și caracterizat produsul de reacție. Având în vedere prețul ridicat al pigmentului (~27 USD/100g) [14], cheltuielile cu materialele (alumina, acidul lactic) și baza de lucru (baia de

ultrasonare cu putere scăzută și timp de lucru redus), deschid perspective favorabile valorificării cobaltului din bateriile LCO uzate.

Capitolul 10.2. Contribuții originale

Am realizat o metodă originală și ecologică de separare și recuperare a pastei active cu conținut de metale scumpe și deficitare (Co, Ni) prin ultrasonare în mediu acid (acid lactic) a catodului bateriilor Li-ion uzate. Printr-un program amplu de cercetare, am stabilit influența concentrației de acid lactic, a adaosului de apă oxigenată, a temperaturii și duratei de ultrasonare, a puterii sursei de ultrasonare, asupra eficienței de recuperare a pastei active. Am reușit optimizarea procesului de separare a pastei active, alegând factorii de influență semnificativi – temperatura de lucru și puterea sursei de ultrasonare. Acești factori li s-au atribuit două niveluri de variație (superior și inferior) în jurul cărora s-a realizat modelarea EFC (experiment factorial complex) 2^k . Deoarece modelul liniar nu concorda cu modelul propus (conform repartiției F – Fischer-Snedecor $F_c < F_{Fischer}$), s-a determinat un model neliniar. Asupra modelului neliniar s-a verificat ipoteza concordanței (verificarea criteriului Fischer calculat), care a exprimat o bună aproximație a procesului analizat. Modelul a fost adus sub forma canonică în vederea stabilirii regimului optim. Regimul optim a fost stabilit utilizând metoda Ridge, bazată pe multiplicatorul Lagrange. Acest lucru a permis determinarea condițiilor optime ale procesului de ultrasonare în mediu de acid lactic: $T=59,80^\circ\text{C}$; $P=46,35\text{W}$). Am realizat caracterizarea pastei active recuperate, utilizând o gamă variată de metode de investigație: analize XRF, analize de microscopie electronică (SEM, EDX), difracție de raze X și analiza soluției reziduale prin spectroscopie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv. Aceste analize au permis identificarea prezenței compusului LiCoO_2 în pasta recuperată din bateriile Li-ion uzate de tip LCO și prezența compușilor LiCoNiO_2 (51%) și LiCoO_2 (41%) în pasta recuperată din bateriile Li-ion uzate de tip NMC. Aceste informații au fost apreciate de cercetători, lucrarea publicată (2021 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 1037 012039; [doi:10.1088/1757-899X/1037/1/012039](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1037/1/012039)), fiind citată în revista Coatings 2021, 11 (7), Article Number: 744, Impact Factor: 2,881 (2020), la câteva luni de la apariție. Un alt element de originalitate a constat în transformarea pastei recuperate din bateriile Li-ion uzate de tip LCO într-un produs vandabil – albastru de cobalt (CoAl_2O_4). În acest scop, am amestecat în proporții bine stabilite (pe cale experimentală) pasta recuperată din catodul bateriilor uzate Li-ion/LCO cu alumină (Al_2O_3) și am calcinat-o la $T=1200^\circ\text{C}$. Am obținut un albastru de cobalt omogen, de diferite nuanțe, care poate fi utilizat ca pigment în industria ceramicii, a sticlei sau pentru protecție anticorozivă. În încheiere, am propus modalități de continuare a cercetărilor: (a) adaptarea tehnologiei de recuperare a pastei active cu conținut de Co, Ni, Li – din bateriile Li-ion nou create (mai ieftine și mai eficiente), având în vedere dezvoltarea exponențială a vehiculelor electrice și a bateriilor de stocare; (b) depunerea și testarea albastrului de cobalt obținut pe diferite suprafețe metalice, în scopul stabilirii proprietăților sale anticorozive.

DISEMINAREA REZULTATELOR/CITĂRI

- Articole publicate în domeniul tezei de doctorat:

1.(a) Ionuț Bratosin, Valeriu Gabriel Ghica, Mircea Ionuț Petrescu, Mihai Buzatu, Alina Daniela Necșulescu, Gheorghe Iacob – **”Recycling Li-ion batteries in eco-friendly environments”** - ICCECIP 2019 – International Conference on Central European Critical Infrastructure Protection (Conferință Internațională privind protecția infrastructurilor critice central-europene), 18-19 noiembrie 2019. Budapesta, Ungaria; Citări: [Vol. 54 No. 2 \(2020\): Haditehnika 2020/2 /](#); **(b) Ionuț Bratosin**, Valeriu Gabriel Ghica, Mircea Ionuț Petrescu, Mihai Buzatu, Alina Daniela Necșulescu, Gheorghe Iacob - **”Recycling Li-ion batteries in eco-friendly environments”**, HADITECHNIKA, 54 (5). pp. 8-14. ISSN 0230-6891; doi.org/10.23713/HT.54.5.02;
2.Ionuț Bratosin, Valeriu-Gabriel Ghica, Mihai Buzatu, Mircea-Ionuț Petrescu, Gheorghe Iacob, Tünde Anna Kovács, Alina-Daniela Necșulescu – **”Separation process optimization of the paste from the aluminum cathode, in the process of recovery of cobalt from used batteries”**, University Politehnica of Bucharest,

Scientific Bulletin Series B-Chemistry and Materials Science (WoS) - Volume 82; Issue: 3; Pages: 199-210; Published 2020; [WoS:000610098500017](#);

3. Ionuț Bratosin, C.M. Toma, E Vasile, V. G. Ghica, M. Buzatu, M. I. Petrescu, T. A. Kovács, A. D. Necșulescu and G. Iacob – "Recovery of LiCoO₂ compound from cathodic paste of waste LIBs by ultrasonography in lactic acid solution", International Conference on Innovative Research – ICIR EUROINVENT 2019, 16-17 May, Iași, România, **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering** – International Conference on IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 572 (2019) 012053 IOP Publishing; [doi:10.1088/1757-899X/572/1/012053](#);

4. Ionuț Bratosin, V. G. Ghica, M. I. Petrescu, M. Buzatu, G. Iacob, A.D. Necșulescu – "Researches on the recovery of useful metals from spent Li-ion batteries", 24th edition of IMan EE 2020 International Conference – Innovative Manufacturing Engineering and Energy 2020, 14-15 December, Heron Polytechniou, 15780, Athens, Greece; 2021 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 1037 012039; [doi:10.1088/1757-899X/1037/1/012039](#); paper quoted in "A Comparative Review of Metal Oxide Surface Coatings on Three Families of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries" - Thabang Ronny Somo, Tumiso Eminence Mabokela, Daniel Malesela Teffu, Tshepo Kgokane Sekgobela, Brian Ramogayana, Mpitloane Joseph Hato and Kwena Desmond Modibane - Coatings 2021, 11 (7), Article Number: 744, Impact Factor: 2,881 (2020); 5-Year Impact Factor: 3,038 (2020); <https://doi.org/10.3390/coatings11070744>; [WoS:000676408300001](#);

5. Ionuț Bratosin, Ghica Valeriu Gabriel, Cristina Madalina Toma, Petrescu Ionuț, Iacob Gheorghe, Buzatu Mihai, Alina Daniela Necșulescu – "Obtaining the CoAl₂O₃/Al₂O₃ pigment from spent Lithium-Cobalt-Oxide (LCO) batteries", lucrare prezentată la International Conference RoMAT 2020, November 27th, 2020 Scientific Session I.2 Materials Obtaining, Processing and Characterization; în curs de apariție la Universitatea Politehnica București.

6. Valeriu-Gabriel Ghica, Gheorghe Iacob, Mircea-Ionuț Petrescu, Ionuț Bratosin, Ana Vasile, Irina-Gabriela Scarlat – "Li-ion batteries - an important component in critical infrastructure protection", submitted and accepted as an attendee to the SATCIP 2021 conference (August 27-28, 2021); lucrare acceptată spre publicare, în curs de apariție la Springer Nature B.V.

BIBLIOGRAFIE (selecție)

- [1] Li-Po He, Shu-Ying Sun, Xing-Fu Song, Jian-Guo Yu, Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning, Waste Management Volume 46 (2015) 523-528.
- [2] Hanisch, C., Loellhoeffe, T., Diekmann, J., Markley, K.J., Haselrieder, W., Kwade, A., Recycling of lithium ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes, Journal of Cleaner Production (108), Part A, Dec. 2015, Pages 301-311.
- [3] Song, B., Liu, H., Liu, Z. et al. High rate capability caused by surface cubic spinels in Li-rich layer-structured cathodes for Li-ion batteries. Sci Rep 3, 3094 (2013).
- [4] Li, H., Wang, Z., Chen, L., Huang, X. Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries. Ad.Ma. 200901710.
- [5] Ferreira, D.A., Prados, L.M.Z., Majuste, D., Mansur, M.G. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. J. Power Sources 187 (2009), 238-246.
- [6] Chen, L., Tang, X., Zhang, Y., Li, L., Zeng, Z., Zhang, Y. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries, Hydrometallurgy 108 (2011), 80-86.
- [7] I. Bratosin, C.M. Toma, E Vasile, V. G. Ghica, M. Buzatu, M. I. Petrescu, T. A. Kovács, A. D. Necșulescu and G. Iacob – "Recovery of LiCoO₂ compound from cathodic paste of waste LIBs by ultrasonography in lactic acid solution", International Conference on Innovative Research – ICIR EUROINVENT 2019, 16-17 May, Iași, România.
- [8] http://www.cpkb.org/wiki/Nokia_BL-4S_battery, accesat la 9 mai 2019.
- [9] https://www.tsbohemia.cz/nokia-bl-5cb-800-mah_d173906.html, accesat la 9 mai 2019.
- [10] Li Yang, Guoxi Xi, Yuebin Xi, Recovery of Co, Mn, Ni, and Li from spent lithium ion batteries for the preparation of LiNi_xCo_yMn_zO₂ cathode materials, Volume 41, Issue 9, Part A, November 2015, Pages 11498-11503.
- [11] Maxime Blangero. Cobaltites lamellaires d'alcalins : cristallographie et thermoélectricité. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008. Français.
- [12] Haider, A.J., AL-Rsool, R.A. & Haider, M.J. Morphological and Structural Properties of Cathode Compound Material for Lithium-Ion Battery. Plasmonics 13, 1649–1657 (2018).
- [13] Trading Economics, Cobalt (USD/T), 2021, <https://tradingeconomics.com/commodity/cobalt>, accesat la 30 septembrie 2021.
- [14] Protter, Murray H.; Morrey, Charles B., Jr. (1985). I. C. (II ed.). New York: Springer. p. 267. ISBN 0-387-96058-9.