T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KULLANIM ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ LİTYUM DEMİR FOSFAT PİL ATIKLARINDAN LİTYUM FOSFATIN HİDROMETALURJİK GERİ KAZANIMI

Arzu NEŞELİ ALTINTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Burak BİROL

Ağustos, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KULLANIM ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ LİTYUM DEMİR FOSFAT PİL ATIKLARINDAN LİTYUM FOSFATIN HİDROMETALURJİK GERİ KAZANIMI

Arzu NEŞELİ ALTINTAŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 14.08.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Burak BİROL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Burak BİROL, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Metin GENÇTEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Cansu NOBERİ, Üye
İstanbul Gelişim Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Burak BİROL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Kullanım Ömrünü Tamamlamış Lityum Demir Fosfat Pil Atıklarından Lityum Fosfatın Hidrometalurjik Geri Kazanımı" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Arzu NEŞELİ ALTINTAŞ

İmza

Aileme

ve

eşime

TEŞEKKÜR

Öncelikle, tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Burak BİROL'a, araştırmam boyunca bana sağladığı değerli rehberlik, destek ve sabrı için minnettarım. Onun bilgi ve tecrübeleri, bu çalışmanın her aşamasında yol gösterici olmuştur.

Ayrıca, bu tez çalışması kapsamındaki deneyleri EIT tarafından finanse edilen ReLife (22020) projesi kapsamında TU Bergakademie Freiberg Üniversitesi'nde yürütmeme olanak tanıyan Prof. Dr. Alexandros CHARITOS'a ve süreç boyunca beni cesaretlendiren danışmanım Daniel REYES MARTINEZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte manevi desteklerini esirgemeyen biricik aileme ve özellikle her an yanımda olan sevgili eşim Mert ALTINTAŞ'a teşekkürlerimi sunuyorum. Onların sabrı, anlayışı ve sürekli destekleri, bu zorlu süreci daha katlanılabilir hale getirmiştir.

Bu çalışmanın bilimsel araştırmalara ve literatüre katkı sağlamasını temenni ederim.

Arzu NEŞELİ ALTINTAŞ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR iv
SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ xi
ÖZET xii
ABSTRACT xiv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 4
2 LİTYUM İYON PİLLER 5
2.1 Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi 8
2.2 Lityum İyon Pil Bileşenleri 9
2.2.1 Anot Malzemesi 9
2.2.2 Separatör (Ayırıcı) 10
2.2.3 Elektrolit 11
2.2.4 Katot Malzemesi 12
3 LİTYUM-İYON PİLLERİN GERİ DÖNÜŞÜMÜ 19
3.1 Lityum İyon Pillerin Geri Kazanımında Yapılan Ön İşlemler 21
3.2 Lityum İyon Pillerin Geri Kazanımında Uygulanan Pirometalurjik Prosesler 24
3.3 Lityum İyon Pillerin Geri Kazanımında Uygulanan Hidrometalurjik Prosesler 26
3.4 LFP Katot Malzemelerinin Geri Dönüşüm Çalışmaları 29
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 37
4.1 Kullanılan Hammadde, Kimyasal Malzemeler ve Cihazlar 37
4.1.1 Kullanılan Hammadde ve Kimyasal Malzemeler 37
4.1.2 Kullanılan Cihazlar 37
4.2 Deneylerin Yapılışı 38
4.2.1 Atık LFP Pillerin Parçalanması ve Katot Plakaların Elde Edilmesi 39
4.2.2 Katot Plakalarının Ön Isıl İşlemi 40
4.2.3 Çözeltiye Alma (Liç) Deneyleri 40
4.2.4 Yüklü Çözeltilerin Saflaştırılması ve Lityum Çöktürme 42

4.3 Karakterizasyon Çalışmaları 44
4.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 44
4.3.2 X-Işını Kırınımı (XRD) 44
4.3.3 Kimyasal Karakterizasyon 44
5 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 46
5.1 Yapılan Ön Isıl İşlemin LFP üzerindeki Etkisi 46
5.1.1 SEM İncelemeleri ve EDX Analizi 47
5.1.2 XRD Analizi 51
5.1.3 Kimyasal Karakterizasyon Sonuçları 53
5.2 LFP ve O-LFP'nin Liç Parametrelerinin İncelenmesi 54
5.2.1 Ön Isıl İşlem ve Asit Konsantrasyonunun Liç Verimine Etkisi 54
5.2.2 Sıcaklığın Liç Verimine Etkisi 57
5.2.3 Sürenin Liç Verimine Etkisi 58
5.2.4 Sıvı/Katı Oranının Liç Verimine Etkisi 59
5.3 Çözeltiye Alınan LFP ve O-LFP'nin Saflaştırma ve Çöktürme İşlemlerinin İncelenmesi 61
6 SONUÇ 67
KAYNAKÇA 70
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 83

SİMGE LİSTESİ

Al	Alüminyum
Cu	Bakır
dak	Dakika
Fe	Demir
^{o}	Derece
F	Flor
P	Fosfor
g	Gram
g mol^{-1}	Gram / mol
g cm^{-3}	Gram / santimetre küp
pH	Hidrojen potansiyeli
Sn	Kalay
C	Karbon
Co	Kobalt
Cr	Krom
L	Litre
Li	Lityum
Mg	Magnezyum
M	Molarite
mAh g^{-1}	Miliamper saat/ gram
mg	Miligram
ml	Mililitre
mV	Milivolt
Ni	Nikel
sa	Saat
s	Saniye
cm^{2} s^{-1}	Santimetre kare / saniye
V	Volt
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

DMAC	Dimetilasetamid
DMC	Dimetil karbonat
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
EC	Etilen karbonat
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit
HF	Hidrojen florür
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
LCO	$LiCoO_2$
LFP	$LiFePO_4$
LIB	Lityum İyon Pil
LMO	$LiMn_2O_4$
LNO	$LiNiO_2$
LTO	$Li_4Ti_5O_{12}$
NCA	$LiNi_xCo_yAl_zO_2$
NCM	$LiNi_xCo_yMn_zO_2$
NMP	N-Metil-2-Pirolidon
O-LFP	Oksitlenmiş $LiFePO_4$ Katot Malzemesi
PC	Propilen karbonat
PE	Polietilen
PMMA	Polimetil metakrilat
PP	Polipropilen
PVDF	Poliviniliden florür
PVDF-HFP	Poliviniliden florür-heksafloropropilen
SEI	Katı elektrolit arayüzü/pasivasyon tabakası
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobisi
SHE	Standart hidrojen elektrodu
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Yıllara göre Li iyon pil talebi tahmini [4] 2

Şekil 1.2 2017'den 2025'e kadar toplam küresel lityum talebi [14] 2

Şekil 2.1 LIB şematik diyagramı (deşarj sırasında) [31] 6

Şekil 2.2 Lityum iyon pillerin çalışma prensibi [21] 8

Şekil 2.3 Katmanlı $LiCoO_2$'nin kristal yapısı 13

Şekil 2.4 Kübik spinel $LiMn_2O_4$ ün kristal yapısı [34] 15

Şekil 2.5 $LiFePO_4$'ün kristal yapısı [50] 16

Şekil 2.6 LFP katoda sahip bir lityum iyon hücresinin yapısı ve temel çalışma prensibi [51] 16

Şekil 3.1 LIB aktif malzemelerinin geri kazanımı için doğrudan, pirometalurjik ve hidrometalurjik tipik geri dönüşüm rotaları [56] 21

Şekil 3.2 Endüstriyel ölçek ve laboratuvar ölçeği perspektiflerinden LIB'lerin ön işlem süreçleri ve teknolojileri [61] 22

Şekil 3.3 25 ºC'deki Li-Fe-P-H_2O sistemine ait Pourbaix diyagramı [22] 29

Şekil 4.1 Deneysel süreçlerin akış şeması 38

Şekil 4.2 Kullanım ömrü tamamlanmış LFP pillerinden sökülen farklı parçaların görselleri: (a) atık LFP piller (b) plastik kılıf ve metal kabuklar (c) sırasıyla katot plaka, anot plaka ve separatör (d) kesilmiş katot plakalar 39

Şekil 4.3 Ön ısıl işlem için kullanılan kül fırının (a) dış görünümü (b) iç görünümü 40

Şekil 4.4 Liç deney düzeneği 41

Şekil 4.5 Vakum filtrasyon düzeneği 42

Şekil 4.6 Çöktürme deneylerinde kullanılan titrasyon düzeneği 44

Şekil 5.1 Ön ısıl işlem sonrası LFP katot plakalarındaki renk değişimi 46

Şekil 5.2 LFP malzemesine ait (a) 10000x büyütmedeki SEM görüntüsü (b) 20000x büyütmedeki SEM görüntüsü (c) EDX analizi 48

Şekil 5.3 LFP malzemesine ait (a-g) elementel haritalama görüntüleri 49

Şekil 5.4 O-LFP malzemesine ait (a) 10000x büyütmedeki SEM görüntüsü (b) 20000x büyütmedeki SEM görüntüsü (c) EDX analizi 50

Şekil 5.5 Öğütülmüş O-LFP katot malzemesine ait (a-g) elementel haritalama görüntüleri 51

Şekil 5.6 O-LFP malzemesine ait XRD paterni 52

Şekil 5.7 LFP malzemesine ait XRD paterni 53

Şekil 5.8 Asit konsantrasyonu ve ön ısıl işlemin liç verimi üzerindeki etkisi (Sıvı/katı oranı: 120 ml/g, sıcaklık: 25 °C, süre: 60 dakika) 55

Şekil 5.9 O-LFP malzemesinin sülfürik asit liç artığına ait XRD paterni (0.5 M H_2SO_4, sıvı/katı oranı: 120 ml/g, sıcaklık: 25 ºC, süre: 60 dakika) 57

Şekil 5.10 Sıcaklığın liç verimine etkisi (0.5 M H_2SO_4, sıvı/katı oranı: 120 ml/g, süre: 60 dakika) 58

Şekil 5.11 Liç süresinin liç verimi üzerine etkisi (0.5 M H_2SO_4, sıcaklık: 25 ºC, sıvı/katı oranı: 120 mL/g) 59

Şekil 5.12 Sıvı/katı oranının liç verimine etkisi (0.5 M H_2SO_4, sıcaklık: 25 ºC, süre: 60 dakika) 60

Şekil 5.13 Sıvı/katı oranının liç verimine etkisi (0.1 M H_2SO_4, süre: 60 dakika, sıcaklık: 25 °C) 61

Şekil 5.14 Farklı pH değerlerinde metallerin çökme verimleri 62

Şekil 5.15 Farklı pH değerlerinde Li kaybı 63

Şekil 5.16 (a) Li ve P yüklü başlangıç solüsyonu (b) Çökelmenin başlaması ile solüsyon renginin beyaza dönmesi (c) İşlem sonunda beherde çökelen tuz 64

Şekil 5.17 Çöktürülen LP ve FLP malzemesine ait XRD paterni 66

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Yaygın lityum iyon pillerin katot bileşimine göre kapsamlı karşılaştırması [1].....7

Tablo 4.1 Deneylerde kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları.....37

Tablo 4.2 Deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları.....37

Tablo 4.3 Liç deney parametreleri ve değerleri 41

Tablo 4.4 Saflaştırma ve çöktürme deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan stok solüsyonları ve liç parametreleri 43

Tablo 5.1 LFP ve O-LFP malzemesinin kimyasal bileşimi 53

ÖZET

Kullanım Ömrünü Tamamlamış Lityum Demir Fosfat Pil Atıklarından Lityum Fosfatın Hidrometalurjik Geri Kazanımı

Arzu NEŞELİ ALTINTAŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Burak BİROL

Bu tez çalışmasında, kullanım ömrünü tamamlamış $LiFePO_4$ (LFP) pillerinden lityumun hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımı araştırılmıştır. İlk olarak, atık LFP piller manuel olarak sökülerek katot plakaları elde edilmiştir. Bu katot plakaları, elektrolit, organik bağlayıcı ve karbonu uzaklaştırmak ve demiri oksitleyerek lityumun seçici liçini artırmak amacıyla 640°C'de, 150 L/saat hava akışı altında 90 dakika süreyle ön ısıl işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen malzemeler SEM, XRD ve kimyasal karakterizasyon yöntemleriyle incelenmiştir. XRD analizi, ön ısıl işlem sonrasında malzemenin yapısının $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ ve Fe_2O_3 olmak üzere iki ana faza dönüştüğünü göstermiştir. Bu süreçte, elektrolit, organik bağlayıcı ve karbonun başarıyla uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir. İkinci aşamada çözeltiye alma (liç) deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde ısıl işlem uygunlanmış ve uygulanmamış malzemeler kullanılmıştır ve liç ajanı olarak H_2SO_4 tercih edilmiştir. Deneyler, süre (60, 90, 180, 300 dak), sıcaklık (25, 50 °C), asit konsantrasyonu (0.1, 0.3, 0.5 M) ve sıvı/katı oranı (20, 50, 120 ml/g) gibi

parametrelerin liç verimliliği üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla farklı koşullarda gerçekleştirilmiştir. 0.5 M asit konsantrasyonu, 120 ml/g sıvı/katı oranı, 25 °C ve 60 dakika liç koşullarında, O-LFP malzemesinde lityumun liç verimliliği %99.8 iken ön ısıl işlem sayesinde Fe^{+2}'nin Fe^{+3}'e yükseltgenmesinden dolayı Fe'nin liç oranı LFP'dekine kıyasla %34.4 oranında azalarak %65.4 olarak bulunmuştur. Bu durum, ön ısıl işlemin seçici Li liçine katkıda bulunduğunu göstermektedir. Son aşamada lityumun geri kazanımı, liç çözeltisindeki safsızlıkların giderilmesi ve Li_3PO_4 olarak yerinde (in-situ) çöktürülmesi şeklinde iki adımda gerçekleştirilmiştir. Safsızlıkların uzaklaştırılması için liç çözeltilerine NaOH ilavesi yapılmış ve farklı pH değerlerinde metallerin çökme davranışları önceden incelenmiş; en uygun pH aralığı 8.0-8.5 olarak belirlenmiştir. Çöktürülen safsızlıklar vakum filtrasyonu ile ayrılmış ve Li ve P yüklü çözeltileri elde edilmiştir. Bu çözeltilerin pH'ı 11-12 aralığına yükseltilmiş ve 85 °C'de 300 devir/dak hızında 1 saat karıştırılarak, ilave bir fosfat kaynağı kullanmadan Li_3PO_4 tuzu çöktürülmüştür. XRD analizi, elde edilen ürünlerin saf Li_3PO_4 olduğunu doğrulamıştır. Ön ısıl işlem uygulanmış malzemeden elde edilen lityumun toplam geri kazanım oranı %70.37, tuzun saflığı ise %99.96 olarak belirlenmiştir. Ön ısıl işlem uygulanmamış malzemeden elde edilen lityumun geri kazanım oranı ise %57.78 ve tuzun saflığı %99.92 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Lityum iyon pil, ısıl işlem, hidrometalurji, geri dönüşüm, lityum kazanımı

ABSTRACT

Hydrometallurgical Recovery Of Lithium Phosphate From End-Of-Life Lithium Iron Phosphate Battery Waste

Arzu NEŞELİ ALTINTAŞ

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Burak BİROL

In this thesis, the recovery of lithium from end-of-life $LiFePO_4$ (LFP) batteries using hydrometallurgical methods was investigated. Initially, cathode plates were obtained by manually disassembling the end-of-life LFP batteries. The LFP cathode plates were subjected to a thermal pre-treatment at 640°C for 90 minutes with an air flow of 150 L/hour to remove the electrolyte, organic binder, and carbon, and to oxidize iron to enhance the selective leaching of lithium. SEM, XRD, and chemical characterization studies were conducted on the obtained materials. XRD analysis showed that after the pre-treatment, the material's structure transformed into two main phases: $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ and Fe_2O_3. The process successfully removed the electrolyte, organic binder, and carbon. In the second stage, leaching experiments were carried out using both thermally treated and untreated materials with H_2SO_4 as the leaching agent. The experiments were conducted under various conditions to examine the effects of parameters such as duration (60, 90, 180, 300 minutes), temperature (25, 50°C), acid concentration (0.1, 0.3, 0.5 M), and liquid/solid ratio (20, 50, 120 ml/g) on leaching efficiency. Under the leaching conditions of 0.5 M acid concentration, 120 ml/g liquid/solid ratio, 25°C, and 60 minutes, the lithium leaching efficiency for the O-LFP material was 99.8%, while the iron leaching rate decreased by 34.6% compared to that of LFP, resulting in 65.4% due to the

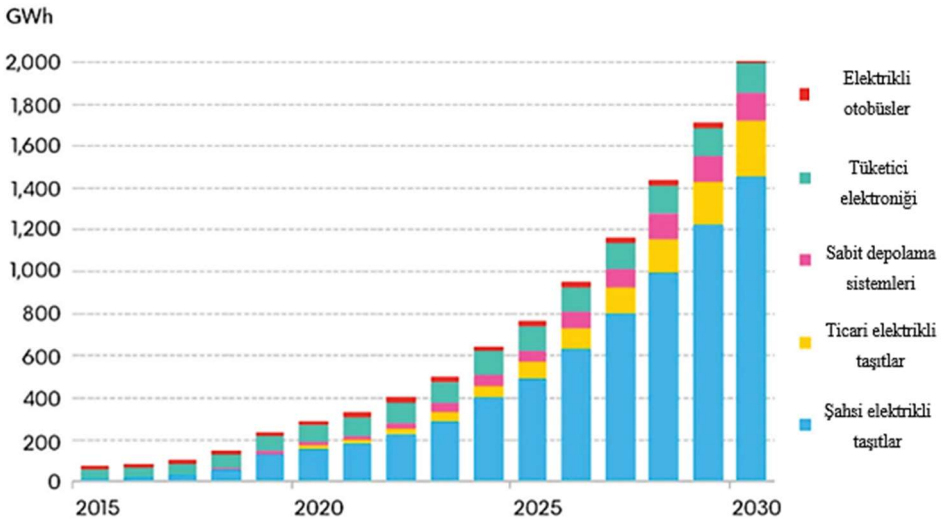
oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} by the thermal pre-treatment. This indicates that the pre-heating process contributes to the selective leaching of lithium. In the final stage, lithium recovery was carried out in two steps: removal of impurities from the leach solution and in-situ precipitation of Li_3PO_4. The behavior of metal precipitation at different pH values was pre-examined by adding NaOH to the leach solutions, and the optimal pH range for impurity removal was determined to be 8.0-8.5. The precipitated impurities were separated by vacuum filtration, and solutions enriched with Li and P were obtained. The pH of these solutions was then adjusted to 11-12, and Li_3PO_4 was precipitated by stirring at 85 °C for 1 hour at 300 rpm, without the need for an additional phosphate source. XRD analysis confirmed that the resulting product was pure Li_3PO_4. The total lithium recovery rate from the thermally treated material was 70.37%, with the Li_3PO_4 purity at 99.96%. For the untreated material, the lithium recovery rate was 57.78%, and the purity of the Li_3PO_4 was 99.92%.

Keywords: Lithium ion battery, pre-heat treatment, hydrometallurgy, recycling, lithium recovery

1
GİRİŞ

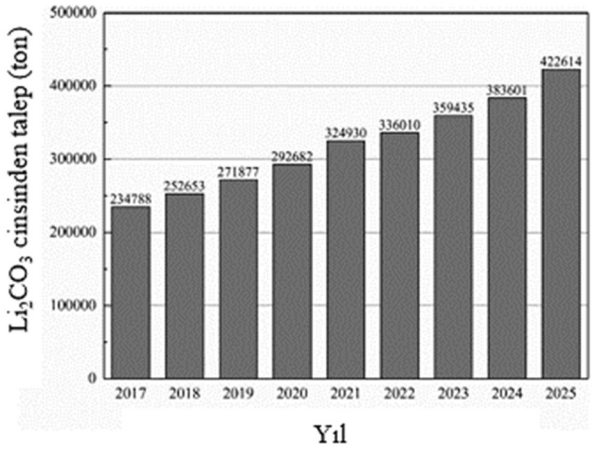
1.1 Literatür Özeti

Küresel ekonominin hızla gelişmesiyle birlikte enerji talebi ve tüketimi her geçen gün artmaktadır. Sağlam ve ölçeklenebilir enerji depolama çözümleri, değişken enerji üretimi ile sürekli artan enerji talebi arasındaki boşluğu kapatmak için çok önemlidir. Yüksek enerji dönüşüm verimliliği sayesinde, piller en yaygın kullanılan enerji depolama yöntemlerinden biri haline gelmiştir [1]. Lityum iyon pillerin (LIB'lerin) yüksek çalışma voltajı, yüksek enerji yoğunluğu, düşük kendiliğinden deşarj, uzun çevrim ömrü, kolay kullanım ve hafıza etkisi göstermemesi gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Bu nedenle, LIB'ler tüketici elektroniği, elektrikli araçlar ve elektrik depolama istasyonları gibi alanlarda geniş çapta kullanılmaktadır [2–7]. Şekil 1.1, 2015'ten bu yana LIB'lerin artan talebini göstermektedir. Bu artış, büyük miktarda atık LIB'lerin oluşumu ve özellikle kobalt (Co) ve lityum (Li) gibi kritik metallerin kıtlığı gibi sorunları ortaya çıkarmaktadır. Atık LIB'lerdeki kritik metallerin yüksek içeriği, kaynak tedarikinin önemini arttırmış ve etkili geri dönüşüm teknolojilerinin geliştirilmesine dünya çapında ilgi çekmiştir [2,3,8–12]. Atık LIB'lerin geri dönüşümü, Co, Li gibi değerli metallerin geri kazanılması sayesinde ekonomik faydalar sağlayacak ve bu metaller için istikrarlı bir tedarik zinciri oluşturacaktır. Aynı zamanda olası kirlilik ve çevresel tehlikelerin önlenmesinde de kritik bir rol oynamaktadır [2,3,8–11].



Şekil 1.1 Yıllara göre Li iyon pil talebi tahmini [4]

Lityum, enerji açısından kritik bir element olarak stratejik bir hammaddeye dönüşmüştür [13]. 2010-2021 yılları arasında, Li'nin küresel tüketimi 20.000 tondan 93.000 tona yükselmiş ve Li'nin LIB'lerdeki oranı %23'ten %74'e yükselerek Li tüketiminin en yüksek olduğu alan haline gelmiştir. LIB'lerin üretimindeki artış, pozitif elektrot hazırlığı için aktif malzeme olarak kullanılan Li gibi değerli metal kaynaklarının tükenmesine neden olmakta, bu da Li minerallerinin talebini dramatik bir şekilde arttırmaktadır [3,8,10]. 2017-2025 için toplam küresel Li talebi tahminlerine göre, 2025'e gelindiğinde, Li talebinin Şekil 1.2'de gösterildiği gibi 400.000 ton lityum karbonat (Li_2CO_3) eşdeğerine ulaşması beklenmektedir [14]. Gelecekteki arz krizinin önlenmesi yalnızca %100 LIB geri dönüşümü ve en az %90 Li geri kazanımı ile mümkün olabilir [15].



Şekil 1.2 2017'den 2025'e kadar toplam küresel lityum talebi [14]

Li tedarik zinciri, madencilik (tuzlu su veya spodümenden çıkarma), zenginleştirme ve Li_2CO_3'e rafine etme işlemlerini kapsar. Rafine Li_2CO_3, daha sonra aktif katot malzemesi ve elektrolit üreticileri tarafından kullanılan pil öncüllerine saflaştırılır [16].

Geleneksel lityum çıkarma yöntemlerinin enerji ve asit tüketimi yüksek olması, lityum cevherlerinin hızla tükenmesi, deniz suyundaki düşük Li konsantrasyonunun ve ekonomik açıdan verimsiz olması gibi sınırlamalar, hızla artan lityum talebini karşılama sürecinde önemli engeller oluşturmaktadır [14].

Atık LIB'lerdeki değerli metallerin konsantrasyonu, birincil doğal cevherlerden çok daha yüksektir ve ayırma işlemi birincil kaynaklardan daha kolaydır. Bu nedenle, atık LIB'lerin geri dönüştürülmesi, yeni pil üretim zincirine besleme yapmak için ikincil bir malzeme kaynağı sağlayabilir [11,12,15,17].

Genellikle, LIB'lerdeki ana bileşen, pilin güvenliğini ve performansını doğrudan etkileyen, aynı zamanda LIB malzeme maliyetinin büyük bir kısmını oluşturan katot malzemesidir [18]. Toplam pil maliyetinin %75'e kadar olan kısmı malzemelere ve malzeme maliyetinin de %50'si özellikle katota aittir [19]. Li, Co, nikel (Ni) ve manganez (Mn) gibi değerli metallerle zenginleştirilmiş katot malzemesi, sınırlı küresel rezervler nedeniyle, atık LIB'lerin geri dönüşümü açısından daha fazla dikkat çekmiş ve önemli bir ikincil metal kaynağı haline gelmiştir [20].

Katot malzemesine dayalı beş çeşit LIB bulunmaktadır, bunlar; $LiCoO_2$ (LCO), $LiMn_2O_4$ (LMO), $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ (NCM), $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ (NCA) ve $LiFePO_4$ (LFP) serisidir [3,8,18,21]. Ticari LIB'lerdeki kristal yapılar, katmanlı (LCO, NCA ve NMC), spinel (LMO) ve olivin (LFP) olarak kategorize edilmektedir [21,22]. LFP tabanlı katot malzemeleri, elektronik pazarında rekabetçi katot malzemelerine göre önemli bir paya sahiptir. 2015 yılına kıyasla, LFP tipi pillerin pazar hacminin artması ve önümüzdeki yıllarda yüksek talep görmesi beklenmektedir [22,23].

LIB'lerin yaygın ve sürekli artan kullanımı hem üretim aşamasında hem de kullanım ömrünün sonunda pil hurdası miktarının artmasına neden olmaktadır. Bu atıkların çevresel ve ekonomik sürdürülebilirlik açısından geri dönüştürülmesi gerekmektedir [24]. Atık LIB'lerin geri dönüşüm yöntemleri genellikle pirometalurji ve hidrometalurji işlemlerini içerir. Pirometalürjik geri dönüşüm

süreci, atık LIB'leri 1200 °C ile 1500 °C arasında bir sıcaklıkta fırına vererek bir alaşım elde eder. Metal alaşımları, metalleri arıtmak ve geri kazanmak için daha sonra hidrometalurjik bir işleme tabi tutulur ve saflaştırılır. Hidrometalurjik işlem, aktif malzemeden metalleri liç etmek için güçlü kimyasal reaktifler içeren sulu çözeltiler kullanan kimyasal bir işlemdir. Liç işlemine inorganik veya organik asitlerin uygulanmasıyla ilgili birçok çalışma olmasına rağmen, sülfürik asit, kolay bulunabilirliği, düşük fiyatı ve yüksek aşındırıcı özelliği gibi avantajları nedeniyle genellikle tercih edilmektedir. Liç işleminden sonra, metaller düşük sıcaklıklarda saflaştırma, çöktürme ve çözücü ekstraksiyonu yoluyla geri kazanılır. Hidrometalurji işlemi, pirometalurji işlemine göre hafif işletme koşulları ve yüksek metal geri kazanımı gibi avantajları nedeniyle geniş çapta tercih edilmektedir [1,2,5,10,11,25].

1.2 Tezin Amacı

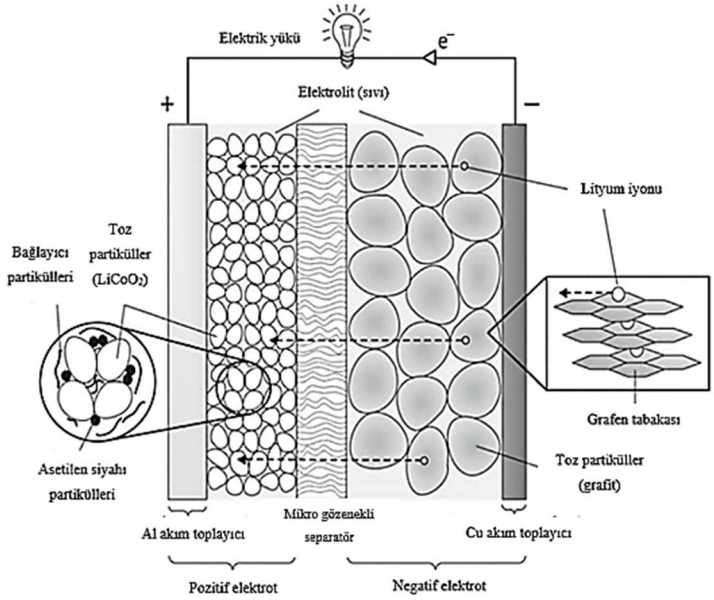
Bu tezin temel amacı, atık LFP katot malzemesine uygulanan ön ısıl işlemin, seçici liç üzerindeki etkilerini incelemek ve liç işleminden sonra yüklü çözeltide kalan lityum ve fosforun (P), herhangi bir ek madde kullanılmadan lityum fosfat (Li_3PO_4) formunda yerinde (in-situ) çöktürülerek verimli ve sürdürülebilir bir şekilde geri kazanılmasını sağlamaktır.

2
LİTYUM İYON PİLLER

Pil, elektrokimyasal bir oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonu aracılığıyla, aktif materyallerinde depolanan kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir cihazdır [26,27].

Li'nin hafif molar ağırlığı (6.94 g mol^{-1}) ve düşük yoğunluğu (0.53 g cm^{-3}) ile çok düşük standart indirgeme potansiyeline sahip olması (Li^+/Li çifti -3.04 V, standart hidrojen elektroduna karşı), araştırmacıları tarih boyunca Li metal anot tabanlı pil teknolojilerini incelemeye yönlendirmiştir. Li metali anotlarını kullanan birincil pil teknolojileri, örneğin Li/MnO_2 ve Li/$Ag_2V_4O_{11}$, saatler, hesap makineleri ve tıbbi defibrilatörler gibi cihazlarda hala yaygın olarak kullanılmakta olup 1970'lerde ticarileştirilmişlerdir. Li'nin katmanlı yapılara yerleştirilmesi ve ardından geri dönüşümlü olarak çıkarılması, elektrot malzemesinin yüksek potansiyellerde ve kapasitelerde döngülenmesi konsepti ilk kez Li_xTiS_2 (katmanlı yapı TiS_2) üzerinde gösterilmiştir. Bu keşiften sonra, MoS_3, MoO_3, V_2O_5 ve $NbSe_3$ gibi hem düşük hem de yüksek potansiyellere sahip birçok katmanlı yapı, çeşitli araştırma grupları tarafından incelenmiştir. Bu pil yapılandırmalarında, saf Li metal anotlar ve oksitlenmiş katot malzemeleri kullanılmıştır. Lityumlanmış pozitif elektrot malzemesinin (deşarj edilmiş durumda) kullanımı, ilk kez 1980'lerde Goodenough ve diğerleri tarafından ortaya konulmuştur. Katmanlı bileşikler Li_xMO_2 (M = Co, Mn ve Ni), Li^+/Li'ye karşı 4 V'a kadar çalışma potansiyeli sergilemiştir ve lityumlanmış pozitif elektrot malzemelerinin kullanılması, Li metal anotları olmadan şarj edilebilir LIB'lerin keşfinin yolunu açmıştır [28].

LIB'in temel yapısı, katot (pozitif elektrot), anot (negatif elektrot) ve bunların arasına yerleştirilmiş bir separatörden oluşur (Şekil 2.1). Bu bileşenler sıvı elektrolit içine daldırılır ve paslanmaz çelik veya alüminyum kasa ve plastik kılıf içinde sızdırmaz şekilde kapatılır [29,30].



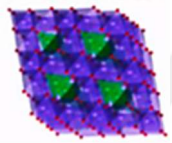
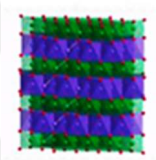
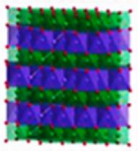
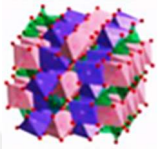
Şekil 2.1 LIB şematik diyagramı (deşarj sırasında) [31]

Anot, aktif madde olarak grafit tozu içerir, bu toz tipik olarak poliviniliden florür (PVDF) ile karıştırılır ve bir bakır (Cu) folyo akım toplayıcı üzerine uygulanır. Katot ise çeşitli aktif malzemeler içerebilir; bunlar arasında LCO, LMO, NCM, NCA ve LFP gibi Li metal oksitleri veya fosfatlar bulunmaktadır. Bu malzemeler, iletken ajan olarak asetilen siyahı ve bağlayıcı olarak PVDF ile birlikte bir alüminyum (Al) akım toplayıcı üzerine kaplanır. Ticari LIB'lerdeki kristal yapılar, katmanlı (LCO, NCA ve NMC), spinel (LMO) ve olivin (LFP) olarak kategorize edilmektedir. Tablo 2.1'de yaygın LIB'lerin katot bileşimine göre kapsamlı karşılaştırması görülmektedir. Katmanlı tip Li-metal oksitler, LCO, NCM ve NCA gibi, yüksek özgül enerjileri nedeniyle LIB'lerde en yaygın kullanılan katotlardır. Ancak, katmanlı LCO katotların birçok dezavantajı vardır; bunlar arasında kısa ömür, yapısal kararsızlık ve yüksek sıcaklıklarda güvenlik riski bulunmaktadır. NCM ve NCA katmanlı Li-metal oksit serisi, metal açısından zengin katotlar olarak da bilinir. NCM ve NCA katmanlı bileşikler, düşük kendiliğinden ısınma oranları ve yüksek özgül enerji kapasiteleri nedeniyle yüksek güçlü araçlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, enerji depolama alanında Co kullanımına olan bağımlılığın artması, bu katot malzemelerinin maliyetlerinin önemli ölçüde yükselmesine neden olmuştur [32].

Öte yandan, LMO tipi spinel bileşiğin; LCO, NCM ve NCA tip katmanlı bileşiklere göre maliyeti ve toksisitesi daha düşüktür. Ancak, bu tip katotların yüksek

sıcaklıkta güvenlik riskleri ve düşük özgül güç nedeniyle pazar payları düşüktür. Olivin katot malzemeleri, özellikle LFP tipi bileşik katotlar, dikkate değer bir alternatif olarak görülmektedir. LFP'lerin güçlü bağ yapısı, özellikle uzun ömürlü ve güvenli olmalarını sağlar, bu da enerji depolama çözümleri için umut verici bir seçenek haline getirir. Ayrıca, Co'nun aksine, LFP'nin ana hammadde elementleri daha ucuzdur ve dünya genelinde doğal bir kaynak olarak bol miktarda bulunurlar [32] .

Tablo 2.1 Yaygın lityum iyon pillerin katot bileşimine göre kapsamlı karşılaştırması [1]

Katot Türü	**Spinel Bileşikler**	**Katmanlı Bileşikler**		**Olivin Bileşikler**
Kimyasal Formül	$LiMn_2O_4$	$LiCoO_2$	$LiNi_xCo_yMn_zO_2$ $LiNi_xCo_yAl_zO_2$	$LiFePO_4$
Kristal Yapı				
Pazar Payı	Azınlık	Düşüşte	Baskın	Hızla Yükselişte
Özellikler	Düşük maliyet, orta güvenlik, düşük yaşam ömrü	Yüksek maliyet, düşük güvenlik, orta yaşam ömrü	Orta maliyet, orta güvenlik, yüksek yaşam ömrü, yüksek enerji yoğunluğu	Düşük maliyet, yüksek güvenlik, orta enerji yoğunluğu, yüksek sıcaklık stabilitesi
Tipik uygulamalar	Elektrikli otomobil ve el aletleri	Taşınabilir elektronik cihazlar	Taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli taşıtlar	Elektrikli taşıtlar ve enerji depolama sistemleri

1991 yılında Sony tarafından ilk ticari LIB hücrelerinin piyasaya sürülmesinden bu yana, LIB'lerin pazarı sürekli olarak büyümektedir [33]. LIB'ler, yüksek enerji verimliliği, bellek etkisinin olmaması, uzun çevrim ömrü, yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek güç yoğunluklarıyla taşınabilir elektronik cihazlar, elektrikli aletler ve hibrit/tam elektrikli araçlar için tercih edilen teknoloji haline gelmiştir [29][30].

2.1 Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

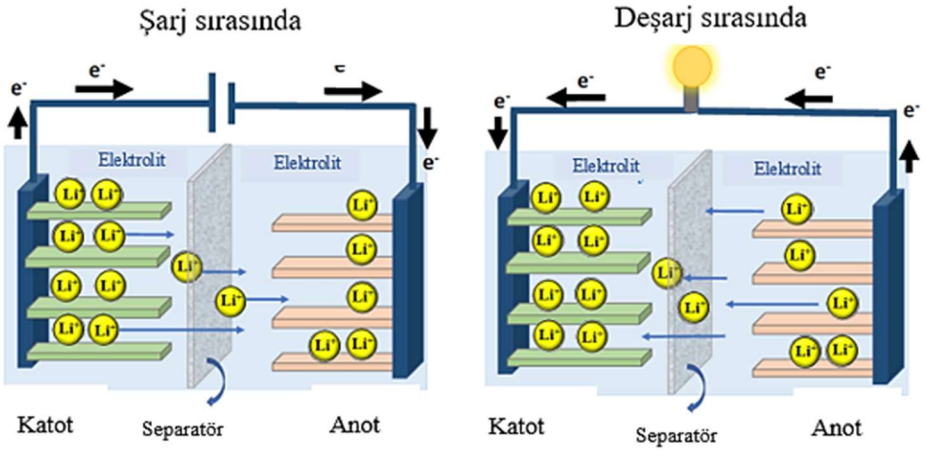
Şarj edilebilir LIB'lerin çalışma prensibi, şarj döngüsünde elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürmek ve deşarj döngüsünde kimyasal enerjiyi tekrar elektrik enerjisine dönüştürmeye dayanır. Bu pillerin önemli bir özelliği, şarj ve deşarj döngüsünün birçok kez gerçekleştirilebilmesidir. Pil, katot (oksidant) ve anot (redüktant) arasında gerçekleşen geri dönüşümlü redoks reaksiyonları ile çalışır. İşlem sırasında Li iyonları interkalasyon ve de-interkalasyon döngüsünden geçer ve sonuç olarak elektrolit boyunca elektrotlar arasında ileri geri hareket eder (sallanan sandalye modeli). Elektrotlarda gerçekleşen redoks reaksiyonları, bir akım üretmek için harici elektrik devresi boyunca seyahat eden elektronlar oluşturur. Li iyonları ise yük taşıyıcıları olarak iç devre (elektrolit) boyunca hareket eder [28,34,35].

Şarj sırasında, katot malzemesindeki Li iyonları, elektrotu terk eder ve elektrolit aracılığıyla anota ulaşmak için hareket eder, anot malzemesinde ara yerlere yerleşerek enerji depolanmasını sağlar. Deşarj sırasında ise, Li iyonları anottan ayrılır ve elektrolit aracılığıyla katoda geri hareket ederek pilin gücünü sağlar (Şekil 2.2) [21].

Genel olarak, bir LIB'deki katot ve anotta gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 2.1 ve 2.2 ile ifade edilebilir [36,37]. Eşitlikte 2.1'deki M geçiş metallerini temsil etmektedir.

$$\text{Katodik reaksiyon; } LiMO_2 \leftrightarrow Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^- \quad (2.1)$$

$$\text{Anodik reaksiyon; } 6C + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow 6CLi_x \quad (2.2)$$



Şekil 2.2 Lityum iyon pillerin çalışma prensibi [21]

2.2 Lityum İyon Pil Bileşenleri

2.2.1 Anot Malzemesi

Ticari LIB'lerde kullanılan temel iki anot türü, lityum titanat ($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO) ve karbon bazlı elektrotlardır. Yeni geliştirilen elektrot türleri arasında, metalik lityum ve lityum-metal alaşımları da bulunmaktadır [38]. Grafit, 370 Ah kg^{-1} gibi yüksek bir özgül kapasiteye ve Li/Li^+ karşısında 150 mV düşük ortalama voltaja sahiptir. Yüksek elektriksel iletkenliği, düşük maliyeti, kolay üretimi ve bol miktarda bulunması nedeniyle LIB uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir [22,28].

LTO, grafitin yerine negatif elektrotta kullanılarak malzemeyi bir spinel yapısına dönüştürür. Bu yapı, pil soğumasını teşvik eder ve grafit kullanılan formlara kıyasla daha az ısı salınımına neden olur. Ancak, bu malzemenin düşük elektronik iletkenliği ve düşük Li^+ difüzyon katsayısı, yüksek güç seviyelerinde zayıf performansa neden olabilir [38,39].

Metalik lityum anotlara sahip lityum pilleri, tüm lityum pilleri içinde en yüksek teorik kapasiteye ve enerji yoğunluğuna sahip olmaları beklenir, çünkü lityum metalinin çok yüksek özgül kapasiteye (3860 mAh g^{-1}) ve daha düşük negatif redoks potansiyeline (-3.04 V, standart hidrojen elektroduna göre) sahip olduğu bilinmektedir. Bu avantajlara rağmen, ikincil pillerde Li'yi anot malzemesi olarak kullanmanın ana engeli güvenlik endişeleridir. Bu durum, tekrarlanan şarj/deşarj döngüleri sırasında Li dendritlerinin büyümesinden kaynaklanır ve bu dendritler, kısa devrelere neden olarak termal kaçağa ve yangın/patlama riskine yol açar [38,40,41].

Oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda Li ile elektrokimyasal olarak alaşım oluşturan metallerden negatif elektrotun yapılması, geleneksel grafit elektrotlardan sunulan özgül kapasiteden daha yüksek kapasiteli LIB'lerin oluşturulması için fırsatlar sunar. Bu nedenle, Al, kalay (Sn) ve silikon (Si) gibi birçok metal ve metaloid, Li ile elektrokimyasal süreçlerle alaşım oluşturarak kısmen tersine çevrilebilir reaksiyonlar gerçekleştiren maddeler arasında incelenmektedir. Ancak, yapıda bu kadar fazla lityumu barındırmak, ana metalde büyük hacim değişikliklerine ve faz geçişlerine neden olur. Alaşım oluşturma/alaşımdan çıkarma süreçlerinde oluşan mekanik gerilim, metal elektrodun çatlamasına ve dağılmasına yol açar ve birkaç döngü boyunca şarj depolama kapasitesinde belirgin bir kayba neden olur [38].

2.2.2 Separatör (Ayırıcı)

Separatör, anot ve katot arasında elektriksel temasını engelleyen ve aynı zamanda şarj ve deşarj esnasında Li iyonlarının katottan anoda geçişini sağlayan ince, gözenekli bir zar olarak tanımlanabilir [27,40].

Ayırıcı, elektriksel kısa devreyi önlemek için tasarlanmış önemli bir güvenlik özelliği olup elektrotlar arasında yer almaktadır. Ayırıcının gözenekli yapısı, aynı zamanda, Li^+ iyonlarının engelsiz akışını destekleyen bir Li^+ iyonu rezervuarı görevi görür. Ayırıcının LIB içindeki temel görevleri ve özellikleri şu şekilde özetlenebilir: (1) anot ve katot arasında doğrudan temasın önlenmesi için fiziksel bir bariyer sağlayarak kısa devre riskini azaltmak. Bu amacı gerçekleştirmek için ayırıcının kimyasal olarak stabil olması, küçülmeye karşı direnç göstermesi ve şarj ve deşarj döngüleri sırasında yırtılmayı önlemek için yeterli mekanik mukavemete sahip olması gerekmektedir; (2) Li^+ iyonlarının göçüne izin veren, ancak aynı zamanda elektrolit içinden elektron akışını önleyen gözenekli bir yapıya sahip olmak. Bu nedenle, ayırıcı yüzeyi elektrolite karşı yüksek ıslanabilirlik özelliklerine sahip olmalı ve böylece en düşük dirençle optimal Li^+ iyon akışını teşvik etmelidir, (3) Li^+ iyonlarının en kısa difüzyon yollarını teşvik etmek için mümkün olduğunca ince olmalıdır. Dolayısıyla bir ayırıcının özellikleri, LIB'lerde genel performansı artırmak için son derece önemlidir [34,42].

Pillerde kullanılan dört tip separatör bulunmaktadır: tek/katmanlı polimerler, polimer karışımları, kompozitler ve katı separatörler [43].

Tek katmanlı polimerler, PE ve PP gibi poliolefinlerin tek katmanından oluşan ayırıcılardır. Bu polimer malzemeler, ticari LIB'lerde yaygın olarak tercih edilir; çünkü elektrolitlerle uyumlu olmaları, sağlam mekanik dayanıklılık sunmaları, Li^+ iyonları için kısa difüzyon yolları sağlamaları, elektrokimyasal kararlılık sağlamaları ve maliyet açısından etkin olmaları gibi özelliklere sahiptirler [43].

Polimer karışımları genellikle PE ve PP'nin kombinasyonundan oluşur ve PE/PP veya PP/PE/PP gibi çok katmanlı yapılar oluşturur. Bu tür ayırıcılar genellikle "kapanma (shut down) ayırıcıları" olarak adlandırılır. Hücre sıcaklığı PE'nin erime noktasına ulaştığında (135 ^oC), filmdeki mikro gözenekleri kapatmak için erir, Li iyonlarının difüzyonunu engeller ve elektrokimyasal reaksiyonları durdurur. Ancak, ayırıcı, cihazın güvenliğini sağlamak için kapanma sıcaklığının üzerinde

mekanik bütünlüğünü korumalıdır; aksi takdirde, elektrotlar doğrudan temas edebilir ve kimyasal olarak reaksiyona girerek termal kaçak oluşturabilir. Bu nedenle, ayırıcının kapanma sıcaklığının üzerinde de yapısal bütünlüğünü korumasını sağlamak için daha yüksek ergime noktasına sahip PP malzemesi (165 °C) kullanılır [26,43].

Seramik kaplı separatörler, geliştirilmiş fiziksel özellikleri, termal kararlılığı ve maliyet etkinliği nedeniyle ticari uygulamada öne çıkar. Bu separatörler, poliolefin ayırıcıları (PE ve PP) üzerine seramik malzemelerin (Alüminyum oksit (Al_2O_3), Magnezyum oksit (MgO), Silisyum dioksit (SiO_2) ve Gama lityum alüminat (γ-$LiAlO_2$)) kaplanmasıyla oluşan bir kompozit membrandır. Seramik malzemenin poliolefin membran üzerine kaplanmasında polimerik bağlayıcılar (poliviniliden florür-heksafloropropilen (PVDF-HFP), polimetil metakrilat (PMMA) ve PVDF gibi) kullanılır. Yukarıda belirtilen avantajlara rağmen, bağlayıcıların düşük erime noktası hala güvenlik endişelerine yol açmaktadır. Bu durum, seramik tabakanın dökülmesine ve toplam ayırıcı maliyetinin artmasına neden olabilir [22].

2.2.3 Elektrolit

Li^+ iyonları, pillerin operasyonu sırasında iyon transferi için ortam olarak adlandırılan elektrolitler aracılığıyla pozitif ve negatif elektrotlar arasında ileri geri hareket ederler [44]. Elektrolit, batarya performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. LIB'lerin hız kapasitesi, çevrim ömrü, Coulomb kapasitesi, çalışma sıcaklılığı aralığı ve güvenliği genellikle elektrolit bileşimi tarafından belirlenir [45]. İdeal bir elektrolit, LIB için kritik olan termal stabilite, toksik olmama, çevresel uyum, yeterli iyonik iletkenlik ve elektrokimyasal stabilite gibi birkaç spesifik özelliğe sahip olmalıdır [27]. Şarj edilebilir LIB'lerde, polimer bazlı elektrolit ve sıvı elektrolitler sıkça tercih edilmektedir.

Sıvı elektrolitlerin iki ana bileşeni tuz ve çözücüdür. Lityum hekzaflorofosfat ($LiPF_6$), Lityum perklorat ($LiClO_4$), Lityum heksafluoroarsenat ($LiAsF_6$) ve Lityum tetrafloroborat ($LiBF_4$) gibi birkaç tuz bataryalar için keşfedilmiş olsa da, $LiPF_6$, toksik olmaması ve termal kararlılığı nedeniyle LIB'lerde sıklıkla kullanılmaktadır. Çözücü, etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) gibi alkil karbonat karışımlarından oluşur [45]. Karbonat bazlı elektrolitler, Li tuzlarını çözebilme yetenekleri, geniş bir potansiyel aralığında

(4.7-1.0 V) oldukça stabil olmaları ve grafit anot malzemelerinde koruyucu pasivasyon tabakaları (SEI) oluşturabilme yetenekleri nedeniyle tercih edilmektedir [22,28]. Ayrıca, üreticiler genellikle hücre performansını artırmak için çeşitli elektrolit katkı maddeleri kullanır. Katkı maddeleri, grafit üzerinde SEI oluşumunu kolaylaştırabilir, SEI oluşumundan ve uzun süreli döngü sırasında meydana gelen geri dönüşümsüz kapasite kaybını azaltabilir. Ayrıca $LiPF_6$'nın organik çözücülere karşı termal stabilitesini artırabilir, pozitif malzemelerin çözünmesini (özellikle Mn bazlı malzemeler) engelleyebilir ve elektrolit özelliklerini (viskozite, iyonik iletkenlik ve poliolefin separatörün ıslanabilirliği) iyileştirebilir [46].

Polimer elektrolitler iletken özelliklere sahiptir ve seramik nanoparçacıklarla bileşikler oluşturarak yüksek voltaj direncine neden olur. Bu elektrolitler, yüksek viskozite ve neredeyse katı niteliklerinden dolayı metalik Li anotlarla birlikte kullanılabilirler ve ayrıca Li dendritlerinin oluşma eğilimini azaltırlar. Polimer bazlı elektrolitlerin elektrokimyasal sürdürülebilirliği, çoğunlukla elektrolitteki polimer içeriğine bağlıdır. Bu tür elektrolitlerde yetersiz iyon iletimi büyük bir problem doğurur. Polimer bazlı elektrolitlerin seçim kriterlerini belirlemek, yüksek iyon iletimine sahip Li bazlı tuz veya polimerin sınırlı olması nedeniyle daha da karmaşık hale gelir [27].

2.2.4 Katot Malzemesi

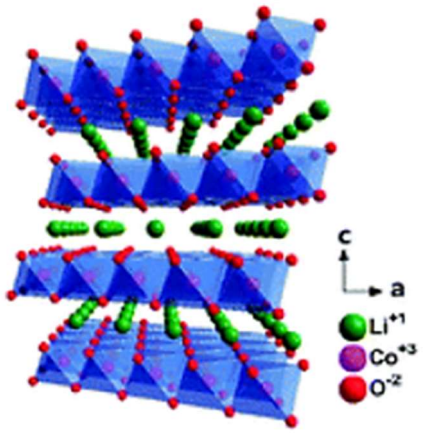
Katot, aktif malzemenin Al folyoya kaplanmasıyla oluşturulmuş kompozit bir malzemedir. Aktif malzemenin Al folyoya bağlanması genellikle PVDF kullanılarak gerçekleştirilir [43]. İletkenliği arttırmak için karbon gibi katkı maddeleri kullanılır [27,43].

Katot, Li metal oksitler veya fosfatlar gibi farklı türde aktif malzemeler içerebilir. Katot malzemesine dayalı beş çeşit LIB bulunmaktadır, bunlar; LCO, LMO, NCM, NCA ve LFP serisidir [3,8,18,21]. Ticari LIB'lerdeki kristal yapılar, katmanlı (LCO, NCA ve NMC), spinel (LMO) ve olivin (LFP) olarak kategorize edilmektedir [21,22].

2.2.4.1 Katmanlı Katotlar

$LiCoO_2$, ticarileştirilen ilk katmanlı geçiş metali oksitlerinden biridir ve günümüzde hala tüketici cihazlarının pillerinde kullanılmaktadır. Şekil 2.3'te katmanlı LCO'ya ait kristal yapı görülmektedir. Burada, Co ve Li atomları oktahedral pozisyonlarda

yer alır ve kübik sıkı paketlenmiş (ccp) oksijen dizisi içinde 111 düzlemleri boyunca katmanlar şeklinde dizilmiştir. Bu düzenleme, genel olarak altıgen simetriye sahip bir yapı oluşturur ve uzay grubu R-3m olarak tanımlanır. O3 katman notasyonuyla tanımlanan bu yapıda, her bir birim hücrede üç geçiş metal katmanı bulunur ve Li iyonları oktahedral koordinasyon yapısına sahiptir.



Şekil 2.3 Katmanlı $LiCoO_2$'nin kristal yapısı

Geleneksel katmanlı LCO yirmi yıldır LIB katodu olarak ticarileşmiş olmasına rağmen, teorik kapasitesinin yarısı olan yaklaşık 140 mAh g^{-1} kapasite sağlayabilmektedir. Derin çevrim (4.2 V üzerinde delitasyon, yani yaklaşık %50 veya daha fazla Li ekstraksiyonu) hekzagonal simetriden monoklinik simetriye geçiş nedeniyle kafes distorsiyonuna neden olur ve bu değişiklik çevrim performansını bozar [1,30]. Öte yandan, LCO'da bulunan toksik ve pahalı Co iyonları çevresel sorunlar yaratmış ve LIB maliyetini artırmıştır [35].

$LiNiO_2$ (LNO), yerkabuğunda doğal olarak bulunan Ni'nin çok daha büyük miktarlarda bulunması nedeniyle, Co'ya göre önemli ölçüde daha ucuzdur. Diğer avantajları arasında, LCO'ya kıyasla daha yüksek tersinir kapasite (240 mAh g^{-1}) ve daha yüksek elektriksel iletkenlik bulunur. Ancak, LNO'nun sentezi zordur çünkü Ni^{+3}'ün yüksek sıcaklıklarda (700–800 °C) kararsız olması, onun Ni^{+2}'ye indirgenmesine ve $Li_{1-y}Ni_{1+y}O_2$ oluşumuna yol açar. Ni^{+2} iyonları, iki iyon türü arasındaki boyut benzerlikleri nedeni ile sentez sırasında Li^+ iyonlarının yerini alarak, şarj ve deşarj döngüleri sırasında Li iyonlarının hareketini kısıtlar. Bu durum, Li difüzyon yollarını engelleyerek pil performansının düşmesine neden olur [34,40,47]. Kapasite kaybına yol açan bir diğer olumsuz özellik ise, şarj ve deşarj döngüleri sırasında LNO'da meydana gelen yapısal değişikliklerdir. Bu

değişiklikler sırasında, atomik yeniden düzenlemeler, malzemenin yapısal bütünlüğünü tehlikeye atabilecek büyük gerilmeler yaratır [34].

$LiMnO_2$, Mn'nin hem Co hem de Ni'den daha az toksik ve daha ucuz olması nedeniyle umut verici bir katot malzemesidir. Böylece, $LiMnO_2$, LCO veya LNO'ya daha çevre dostu bir alternatif oluşturur. Özellikle, yaklaşık 220 mAh g^{-1}'lik yüksek başlangıç şarj kapasitesi, bilimsel açıdan büyük ilgi uyandırmıştır, ancak $LiMnO_2$'nin kapasitesi çevrim sayısı arttıkça hızla azalır ve katmanlı yapısı spinel $LiMn_2O_4$'e dönüşür. Katmanlı yapıdan spinel $LiMn_2O_4$'e olan faz değişiklikleri, hızlı kapasite kaybının nedeni olarak tanımlanmıştır. Ayrıca, şarj ve deşarj döngüleri sırasında $LiMnO_2$ katotundan Mn çözülmesi de meydana gelir. Katottan serbest bırakılan Mn^{+2}, hem elektrolit hem de anotun pasivasyon tabakasında birikir. SEI'de biriken Mn^{2+} tabakayı kararsız hale getirir ve anot direncini artırır. Bu dezavantajlar $LiMnO_2$'nin geniş çapta ticarileşmesini engellemiştir [34].

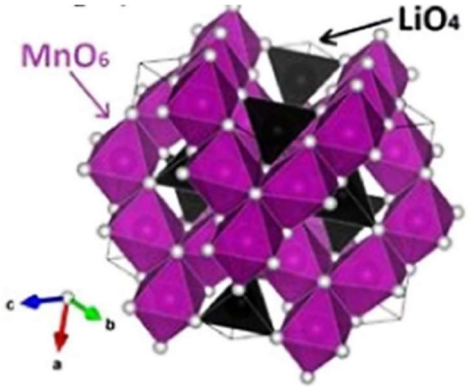
Yüksek kapasiteye, iyi termal stabiliteye ve düşük maliyete sahip olan katmanlı NCM, LIB'ler için gelecek nesil katot malzemesi olarak dikkat çekici bir aday olarak geniş kapsamlı olarak incelenmiş ve LCO'nun yerini almak için önerilmiştir [48]. NCM, LCO ile benzer veya daha yüksek özgül kapasiteye sahiptir ve benzer çalışma voltajına sahiptir ancak Co içeriği azaltıldığından daha düşük maliyetlidir. $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$, NMC'nin yaygın bir formudur ve pil piyasasında geniş ölçüde kullanılmaktadır [30].

NCA, özel uygulamalar için 1999'dan beri kullanılmaktadır. Yüksek özgül enerji ve özgül güç ile NCM'ye benzerlikler sergiler ve uzun ömürlüdür. Ancak, NCA diğerleri kadar güvenli değildir ve bu nedenle elektrikli araçlarda kullanımı için özel güvenlik takip önlemlerinin uygulanmasını gerektirir. Ayrıca, üretim maliyetleri daha yüksektir ve bu da diğer uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır [38].

2.2.4.2 Spinel Katotlar

Bir diğer katot malzemesi sınıfı, AB_2O_4 formülüne sahip spinel oksitlerdir. Bu gruptaki en yaygın bileşik $LiMn_2O_4$ olup, spinel yapısı Li iyonlarının hareketini teşvik eden üç boyutlu bir iskelet oluşturur (Şekil 2.4). LMO, 100 ila 120 mAh g^{-1} aralığında bir kapasite sunar (teorik özgül kapasitesi 148 mAh g^{-1}'dir); ancak, geri dönüşümlü kapasitesi LCO veya LNO'nun altındadır. LMO'nun benzersiz avantajı,

şarj/deşarj döngüleri sırasında tabakalı yapıya kıyasla daha az hasar görmesidir, çünkü spinel yapısındaki sürekli iki yönlü Li iyonu taşıma, oda sıcaklığında büyük bir hacim değişikliğine neden olmaz [21].

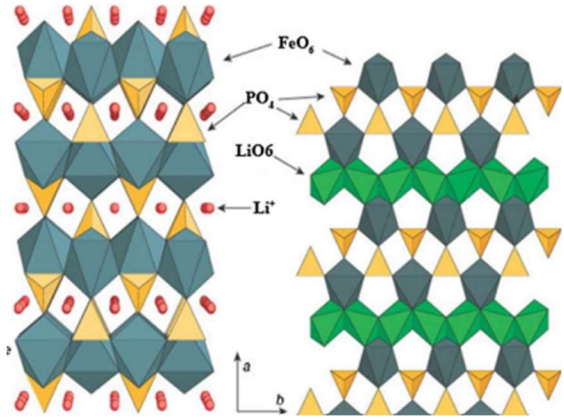


Şekil 2.4 Kübik spinel $LiMn_2O_4$ ün kristal yapısı [34]

LMO'daki Li iyonlarının kimyasal difüzyon katsayısı 10^{-6} ila 10^{-10} cm^2/s arasında değişebilir. LMO'nun kapasitesi, tekrarlanan döngülerde özellikle 55 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, esas olarak elektrokimyasal olarak aktif Mn^{3+} iyonunun kararsızlığından dolayı azalır. Bu tür durumlar için, belirli metal iyonlarının (Al, Co, Cr, Fe, Mg, Ni vb.) dopingi ve LMO üzerine asit dirençli malzemelerin kaplanması gibi yöntemlerle farklı yapısal stabilite elde edilebilir [21,26,37].

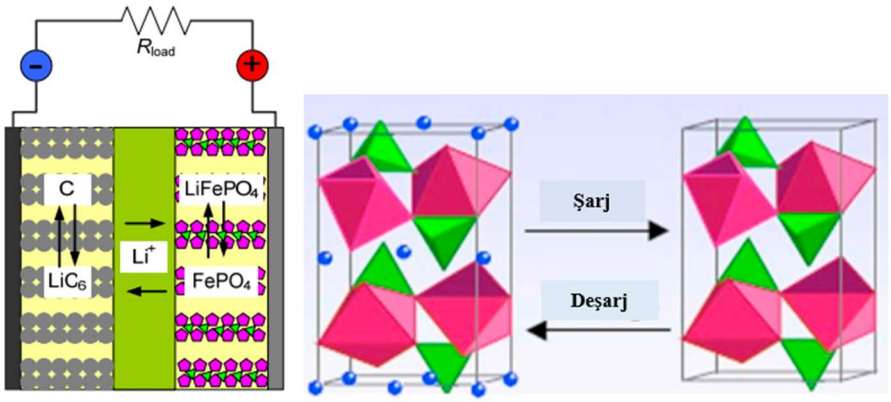
2.2.4.3 Olivin Katotlar : $LiFePO_4$

LFP, düşük maliyet, bol bulunabilirlik, düşük toksisite, düşük hacim genişlemesi, nispeten yüksek spesifik kapasite, düşük kapasite kaybı ve yüksek güvenlik gibi birçok doğal avantajı nedeniyle umut verici bir katot malzemesi olarak kabul edilmektedir [47]. LFP, Pnma uzay grubunda, tetrahedral 4c bölgelerinde P atomları (PO_4) ve oktahedral 4c ve 4a bölgelerinde Fe ve Li katyonları (FeO_6 ve LiO_6) içeren düzenli bir olivin (ortorombik kafes) yapısına sahiptir (Şekil 2.5). LFP'nin kristal yapısı, Li, Fe ve P'nin oktahedral ve tetrahedral alanların bir alt kümesini oluşturduğu bir ABAB oksijen alt örgüsüdür. PO_4 tetrahedronu, LFP'nin yapısında LiO_6 oktahedronu ile FeO_6 oktahedronu arasında yer alır [49]. LFP, 3.4 V'de oldukça sabit bir deşarj platosuna sahip olup, 150-160 mAh g^{-1} (teorik kapasite 170 mAh g^{-1}) arasında orta düzeyde bir kapasite sunar [26,34].



Şekil 2.5 $LiFePO_4$'ün kristal yapısı [50]

LFP, Li^+ iyonlarını ve elektronları eş zamanlı olarak çıkarıp ekleyerek diğer tüm LIB malzemeleri gibi enerjiyi depolar ve serbest bırakır (Şekil 2.6) [49].



Şekil 2.6 LFP katoda sahip bir lityum iyon hücresinin yapısı ve temel çalışma prensibi [51]

LFP'nin reaksiyon mekanizması Eşitlik 2.3 ve 2.4'teki gibi ifade edilebilir [49]:

$$\text{Şarj sürecinde: } LiFePO_4 - xLi^+ - xe^- \rightarrow xFePO_4 + (1-x)LiFePO_4 \quad (2.3)$$

$$\text{Deşarj sürecinde: } FePO_4 + xe^- + xLi^+ \rightarrow LiFePO_4 + (1-x)FePO_4 \quad (2.4)$$

Şarj sürecinde, $LiFePO_4$'ün ortorombik yapısı trigonal kuvars benzeri bir yapıya sahip $FePO_4$'e dönüşür (Şekil 2.6). Yapısal değişim, iki fazlı geçiş bölgesinin ($LiFePO_4$ ve $FePO_4$) oluşturulmasıyla gerçekleşir ve deşarj profili üzerinde yaklaşık 3.4 V'lik bir voltaj platosu gözlemlenir. Dolayısıyla, şarj/deşarj süreçlerinde iki faz bir arada bulunur ve her ikisi de aynı uzay grubu konfigürasyonuna (Pnma) sahiptir. Ve faz değişimi sırasında meydana gelen hacim

değişikliklerinin (%6.8 azalma) az olması nedeniyle çevrim kararlılığı çok daha iyidir [34,47].

LFP olivinler, termal kararlılıkları ve yüksek güç kapasiteleri nedeniyle büyük ilgi gören polianyonik bileşiklerdir. $(PO_4)^{-3}$ içindeki güçlü kovalent P-O bağı, tüm olivin yapısını stabilize eden ve şarj ve deşarj sırasında O_2 salınımını azaltan ana faktördür. Malzemenin iskelet yapısının korunması, döngüsel işlemlerde sıcaklık sınırlamaları olmadan stabil kalmasını sağlar, oksijen kaybı olmaması malzemenin güvenliğini artırır ve termal kaçak yaşama olasılıkları çok düşüktür [38,50].

Ancak, bu tür katotlar düşük Li^+ difüzyonu ve elektronik iletkenlik nedeniyle kapasite kaybına uğrarlar. LFP'nin Li^+ difüzyonu kenar paylaşımlı LiO_6 üniteleri boyunca gerçekleştiği tek boyutlu (1D) bir kanala dayanır. Bu nedenle, LFP'deki Li^+ difüzyonu, 1D difüzyon yolunda bulunan nokta kusurları veya safsızlıklardan kolayca etkilenebilir [52]. FeO_6 oktahedralarının PO_4 polianyonları tarafından ayrılması, elektrik iletkenliğini önemli ölçüde azaltır (~10^{-9} S/cm oda sıcaklığında). Düşük elektrik iletkenliği ayrıca, sıkı paketlenmiş altıgen oksijen atomları tarafından sınırlanan Li iyonlarının yavaş tek boyutlu göçü nedeniyle ortaya çıkar [47].

Hem elektriksel iletkenliği hem de iyonik iletkenliği artırmak için üç strateji araştırılmıştır. İlk strateji, partikül boyutunun azaltılmasıdır ve çalışmalar, dar bir boyut dağılımına sahip küçük partiküllerden oluşan LFP'nin hem elektriksel hem de iyonik difüzyon mesafelerini azaltarak genel malzeme iletkenliğini iyileştirebileceğini göstermiştir. İkinci strateji, partiküller ve elektrot arasındaki elektriksel iletkenliği artırmak için karbon gibi iletken yüzey kaplamalarının kullanılmasıdır. İletken karbon, etkinliği kanıtlanmış popüler kaplama malzemelerinden biridir. Üçüncü strateji ise, LFP'nin elektriksel iletkenliğinin metalik elementler ile katkılanmasıdır. Genellikle, bu stratejilerin bir kombinasyonu, LFP'nin genel elektriksel iletkenliğini ve iyonik iletkenliğini iyileştirmek için kullanılır [26,34,35,47].

Olivin yapısı, Fe dışındaki Mn, Co ve Ni gibi geçiş metali iyonlarıyla da oluşturulabilir [35]. Ancak, geçiş metalleriyle olivin sentezi zor olabilir ve kapasitede sınırlamalar yaşanabilir; buna karşın, yüksek deşarj potansiyeli ve enerji

çıkışı sağlarlar [26,37]. Farklı aktif redoks çiftlerine göre, $LiMnPO_4$ için 4.1 V, $LiCoPO_4$ için 4.8 V ve $LiNiPO_4$ için 5.1 V voltaj değerlerine sahiptir [35].

3
LİTYUM-İYON PİLLERİN GERİ DÖNÜŞÜMÜ

LIB'lerin elektronik cihazlar ve elektrikli araçlarda enerji depolamak için kullanımı hızla artmaktadır. Küresel LIB talebindeki keskin artış nedeniyle, ham batarya malzemeleri tedarik zinciri üzerinde artan bir yük bulunmaktadır.

Li, mobil cihazlar ve elektrikli araçlarda kullanılan şarj edilebilir pillerin önemli bir bileşenidir ve katot ile bazı elektrolit malzemelerinde yer alır. Li, elementler arasında en düşük indirgeme potansiyeline sahip olmasıyla en yüksek hücre potansiyelini sağlar. Aynı zamanda en hafif üçüncü elementtir ve tek yüklü iyonlar arasında en küçük iyonik yarıçapa sahiptir. Bu özellikler, Li'nin pillerde kritik bir rol oynamaya devam edeceğini gösterir [53]. Pil endüstrisi Li'nin en büyük tüketicilerinden biridir ve 2025 yılına gelindiğinde Li_2CO_3 talebinin 400.000 tonu aşması beklenmektedir, bu 2015 yılına kıyasla talebin 2 kat artacağı anlamına gelmektedir. Artan Li_2CO_3 talebi, Li tedarik zinciri üzerinde büyük bir baskı oluşturmakta olup, 2030 yılına kadar emtia piyasasının Li tedarikinde bir düşüşle karşı karşıya kalacağı tahmin edilmektedir [54]. Li tedarik zinciri, madencilik (tuzlu su veya spodümen), zenginleştirme ve Li_2CO_3'e rafine etme işlemlerini kapsar. Rafine Li_2CO_3, daha sonra katot aktif malzemesi ve elektrolit üreticileri tarafından kullanılan pil öncüllerine saflaştırılır. Li genellikle tuzlu su veya spodümen gibi sert kayaçlardan elde edilir. Tuzlu sudan Li'nin geri kazanımı, yeraltındaki tuzlu suyu sondaj ve pompalama yoluyla buharlaşma havuzlarına taşımayı içerirken, sert kayaçlardan Li'nin geri kazanımı, Li'nin cevherden çıkarılmasını gerektirir [16]. Ancak, Li minerallerinin yerkabuğundaki düzensiz dağılımı ve tuzlu sulardaki düzensiz konsantrasyonu, Li madenciliğinde ciddi kısıtlamalara yol açmıştır [55]. Kayaç, kil ve tuzlu su gibi birincil kaynaklardan Li üretim kapasitesi, geleneksel Li endüstrileri tarafından sürekli artan Li talebini karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Gelecekteki arz krizinin önlenmesi yalnızca %100 LIB geri dönüşümü ve en az %90 Li geri kazanımı ile mümkün olabilir [15].

Atık LIB'lerde değerli metallerin konsantrasyonu, birincil doğal cevherlerden çok daha yüksektir ve ayırma işlemi birincil kaynaklardan daha kolaydır. Bu nedenle, atık LIB'lerin geri dönüştürülmesi, yeni pil üretim zincirine besleme yapmak için ikincil bir malzeme kaynağı sağlayabilir [11,12,15,17,56]. Atık LIB'lerin geri

dönüşümü, Co, Li ve Ni gibi değerli metallerin geri kazanılması sayesinde ekonomik faydalar sağlayacak ve bu, LIB üretimi için hayati öneme sahip olan bu metaller için istikrarlı bir tedarik zinciri oluşturacaktır [2,3,8–11].

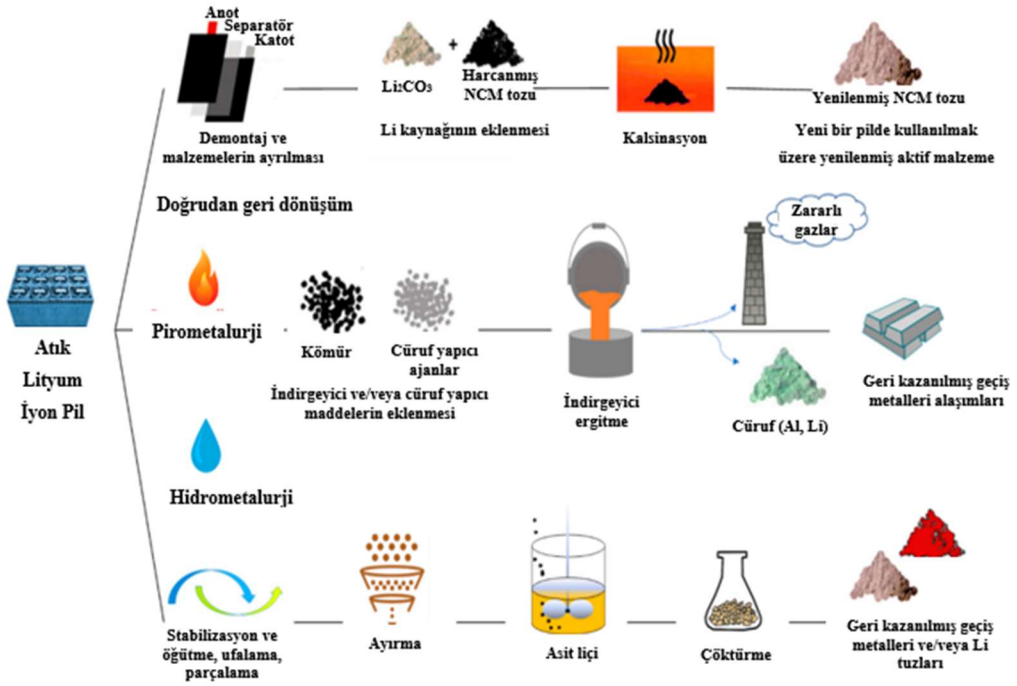
Sürdürülebilirlik boşluğunu çözmek için değerli metallerin geri dönüşüme katılması dışında, LIB'ler önemli miktarda toksik kimyasallar içerir. Atık LIB'ler uygun şekilde işlenemezse, önemli miktarda atık LIB çevresel sorunlara neden olabilir, özellikle yanlış işlenmiş atık LIB'lerden Co, Ni, Mn ve hidrojen florür (HF) gibi ağır metaller ve toksik gazlar çevreye salınabilir. Büyük miktarda atık LIB'lerin birikmesi ve yanlış işlenmesi, aynı zamanda önemli bir yangın ve patlama tehlikesi oluşturabilir. Dolayısıyla LIB geri dönüşümü, olası kirlilik ve çevresel tehlikeleri önlemek için de önem taşımaktadır [11,12,15,17].

Atık LIB'lerin geri dönüşümü, hidrometalürji, pirometalürji ve doğrudan geri dönüşüm gibi çeşitli teknikler kullanılarak gerçekleştirilir [11,14,17,19,57–59]. Şu anda, mevcut ticari operasyonların çoğu, LIB atıklarından ikincil hammadde geri kazanımı için pirometalurjik ve hidrometalurjik süreçlerin bir kombinasyonunu kullanmaktadır [11,14,19].

Pirometalurjik geri dönüşüm süreci, bileşen metal oksitlerini Co, Cu, Fe ve Ni alaşımına indirgemek için yüksek sıcaklıklı bir fırın kullanır. Pirometalurjik süreçten elde edilen ürünler metal alaşımlar, cüruf ve gazlardır. Pirometalurjik yöntemin bir avantajı, atık pillerin stabilizasyon ve konsantrasyonu gibi ön işleme ihtiyaç duymadan büyük miktarda atık pilin işlenebilmesidir. Hidrometalürji, önce atık pillerin ön işlenmesini içerir, ardından değerli metallerin ekstraksiyonu için bir liç işlemi ve bu metallerin yüklü liç çözeltisinden ayrılması ve geri kazanılması işlemini içerir. Pirometalurjik teknolojilerle karşılaştırıldığında, hidrometalurjik olanlar daha sürdürülebilir olarak kabul edilir, çünkü sınırlı atık emisyonu ve yüksek metal seçiciliği, geri dönüşüm verimliliği ve katma değerli ürünlerin içeriği gibi özelliklere sahiptir. Doğrudan geri dönüşüm, atık bir pilin ön işlem sürecinden sonra bileşenlerin doğrudan yeni bir LIB için kullanıldığı bir geri dönüşüm yaklaşımıdır [59]. Şekil 3.1, LIB'ler için genel geri dönüşüm rotasını göstermektedir. LIB'ler genellikle çok karmaşık ve hassas yapılara sahip olduklarından, pirometalurji ve hidrometalurji yöntemlerinin doğrudan uygulanması son derece verimsiz olmaktadır. Bu nedenle, değerli malzemelerin kaybını önlemek amacıyla pillere ilk olarak ön işlem uygulanmaktadır [60]. Bu

işlemler, sonraki pirometalurjik veya hidrometalurjik geri dönüşüme hazırlık sağlar [61].

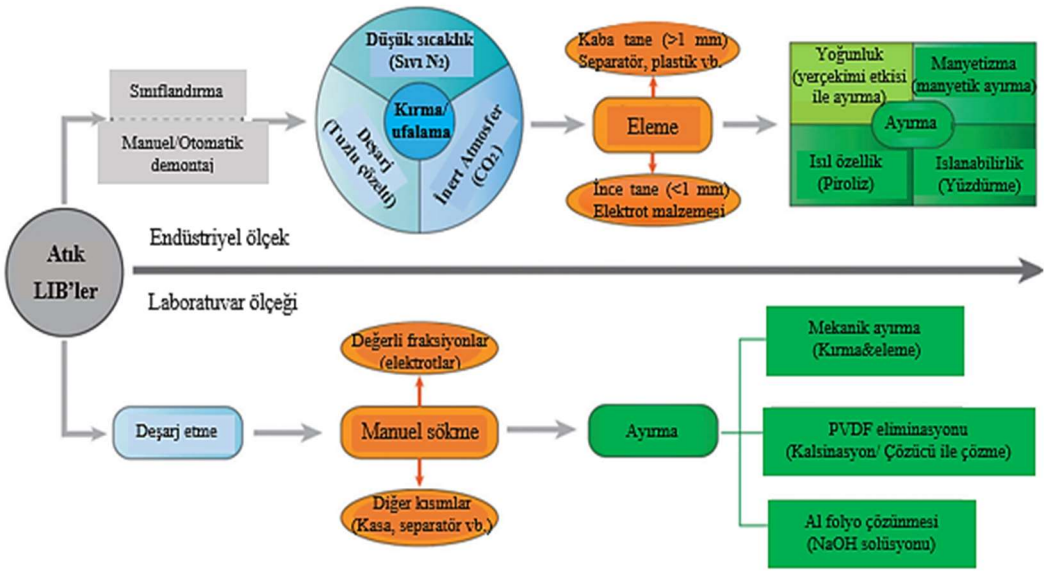
LIB'lerin geri dönüşümü için geliştirilen teknolojiler, genellikle değerli metallerin yüksek içeriği ve görece basit geri kazanım yöntemleri sayesinde özellikle katot malzemelerine odaklanmıştır. Metal geri kazanımı için uygun yöntemin seçimi genellikle katot bileşimine bağlı olsa da, literatürde mevcut olan birçok teknoloji genellikle farklı pil kimyalarının çeşitli katot malzemeleri için kullanılabilir [28].



Şekil 3.1 LIB aktif malzemelerinin geri kazanımı için doğrudan, pirometalurjik ve hidrometalurjik tipik geri dönüşüm rotaları [56]

3.1 Lityum İyon Pillerin Geri Kazanımında Yapılan Ön İşlemler

Atık LIB'lerin bileşimi oldukça karmaşıktır ve farklı bileşenlerin ayrılması ve katot malzemesinin elde edilmesi için ön işlem süreci hayati öneme sahiptir [62,63]. Genellikle ön işleme süreci şu adımları içerir: deşarj, sökme, ayırma ve katot malzemesinin ayrılması [63,64]. Bu işlemler, sonraki pirometalurjik veya hidrometalurjik geri dönüşüme hazırlık sağlar. Ön işlem süreçleri, laboratuvar ölçeğinde ve endüstriyel ölçekte farklılık gösterir ve bu farklılıklar Şekil 3.2'de detaylı bir şekilde gösterilmiştir [61].



Şekil 3.2 Endüstriyel ölçek ve laboratuvar ölçeği perspektiflerinden LIB'lerin ön işlem süreçleri ve teknolojileri [61]

Kullanım ömrünü tamamlamış LIB'lerde, ön işlem sürecinde kısa devre veya patlamaya neden olabilecek kalıntı enerji bulunabileceğinden, pillerin genellikle önce stabilize edilmesi gerekir. Tuzlu su işlemi ve ohmik deşarj, en sık kullanılan stabilizasyon teknikleridir. Tuzlu su işlemi, LIB'lerin sodyum klorür (NaCl) veya sodyum sülfat (Na_2SO_4) gibi bir çözücü içinde yeterince uzun bir süre bekletilerek düzgün bir şekilde deşarj edilmesini içerir. Pili harici bir yük devresi ile deşarj etmek, ohmik deşarj işlemi olarak adlandırılır [65]. Deşarj adımını takiben, LIB'ler, mekanik ayırma veya manuel sökme işleminden geçirilir. Bu adımın amacı, plastik veya metal kılıfları çıkarmak ve harcanmış LIB'lerin iç bileşenlerini (örneğin, anot, katot ve ayırıcı) ayrıştırmak ve sonraki geri dönüşüm işlemi için hazırlamaktır [66]. Bireysel pil hücreleri laboratuvar ölçeğinde deneysel amaçlarla genellikle pense, testere ve bıçak gibi aletler kullanılarak elle sökülür ve tüm adımlar güvenlik önlemleri alınarak gerçekleştirilir [25,67,68]. Manuel sökme genellikle katot, anot ve diğer bileşenleri izole etmek için kullanılır. Bu işlemin temel zorluğu, PVDF veya PTFE bağlayıcı ile Al folyoya sıkıca kaplanmış katot malzemesinin Al folyodan ayrılmasıdır. Sonuç olarak, katot aktif malzemesini Al folyodan ayırmak için alkali liç, organik çözücü yöntemi ve termal işlem geliştirilmiştir [61].

Kimyasal işlemlerle yapılan ayrılma genellikle alüminyum folyonun alkali çözeltide çözünmesini veya PVDF'in organik çözücüde çözünmesini içerir [69].

Ayırma sürecinde yaygın bir yöntem olan alkali liç işleminde, Al folyoyu çözmek ve katot malzemelerini izole etmek için tipik olarak bir sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılır. Alkali liç yönteminin basit olması ve düşük maliyet gibi avantajları vardır, bu da büyük ölçekli üretim için uygun olmasını sağlar. Ancak, işlem yalnızca alüminyum akım toplayıcı ve katot malzemesinin ayrılmasını sağlar. Bazı bağlayıcılar ve iletken maddeler katot malzemesine kısmen yapışık kalabilir, bu da kirliliklerin giderilmesi için kalsinasyon gibi ilave işlemleri gerektirir [17,70]. PVDF organiktir ve benzeri benzer çözer prensibinden hareketle, organik bir çözelti bağlayıcıyı çözmek ve aktif katot malzemesini Al levhalardan ayırmak için etkili olabilir. Yaygın olarak kullanılan organik çözücüler N-metil pirolidon (NMP), dimetilformamid (DMF), dimetilasetamid (DMAC) ve dimetilsülfoksit (DMSO)'dur [25,70]. Bu çözücüler arasında NMP endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Katot malzemelerini ayırmak için organik çözücülerin kullanımı yüksek verimlilik sağlar. Ancak, bunların pahalı olmaları ve uçuculuğu operatör sağlığı ve çevre korumasına yönelik zorluklar oluşturur [25]. NMP ile muamelesinden sonra kurtarılan katot malzemeleri, karbon ve artık PVDF'yi gidermek için kalsinasyonla daha da arıtılabilir [70].

Ön ısıl işlem, elektrolitleri ve bağlayıcıları uzaklaştırmak ve safsızlıkları gidermek için kullanılır. Farklı sıcaklık seviyelerinde uygulandığında, organik bağlayıcılar yaklaşık 350 °C'de parçalanırken diğer organik bileşenler 600 °C'nin üzerinde bozunur. Bu işlem, katot malzemesi ile bağlayıcı arasındaki bağlanma kuvvetini azaltarak, malzemelerin ayrılmasını kolaylaştırır. Ön ısıl işlem, laboratuvar ve endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılmakta olup, temel amacı karbon ve organik bileşenleri uzaklaştırmaktır [17].

Manuel ön işlem ile elde edilen aktif malzemelerin saflığı nispeten yüksektir çünkü diğer bileşenler bütünüyle ayrılabilir. Ancak, manuel ön işlem düşük işleme verimi nedeniyle endüstriyel uygulamalar için uygun değildir [61].

Modern geri dönüşüm tesisleri, işleme kapasitesinin daha yüksek olması nedeniyle mekanik ayırma işlemini tercih eder, mekanik ayırma ekonomik ve endüstriyel açıdan daha avantajlıdır [68,70]. Mekanik ön işlem, deşarj edilmiş atık LIB'lerin fiziksel boyut küçültme (parçalayıcılar, bıçaklı öğütücüler vb. ile kırma ve çekiç değirmenleri ile öğütme) ve sınıflandırma (eleme ve ayırma ile) işlemlerini içeren etkili bir yöntemdir [67]. Sökülmüş LIB'lerin elektrot aktif malzemelerini serbest

bırakmak için parçalama ve öğütme ile boyut küçültme gereklidir ve bu boyut küçültme aşaması özellikle hidrometalürjik işlem için önemlidir. Öğütme işlemi, LIB hücrelerine penetrasyon sırasında patlama, yangın ve toksik gaz emisyonu risklerini azaltmak amacıyla kriyojenik soğutma veya inert atmosfer altında gerçekleştirilir. Bu yöntem, Li/Li^+'ın reaktivitesini azaltarak organik çözücüler, florofosfatlar ve HF buharı gibi zararlı gazların salınımını önler. Öğütme işleminden sonra, pil hurdası genellikle bir dizi titreşimli elek kullanılarak yerçekimi yardımı ile ayrılır [71]. LIB'in kırma ürünlerinin sınıflandırılmasından sonra, yani parçacık boyutuna dayalı kaba ayrımdan sonra, daha rafine ayrım yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler arasında manyetik ayırma, girdap akımı, elektrostatik ayırma, gravitasyonel ayırma ve köpük flotasyonu (yüzdürme) yer alır [2].

Ön işlemler, aktif elektrot malzemelerini diğer bileşenlerden ayırarak geri dönüşüm süreçlerini kolaylaştırır. Bu işlem sonrasında elde edilen aktif katot malzemesi, pirometalurjik veya hidrometalurjik işlemlere tabi tutularak yüksek değerli metallerin geri kazanılmasına olanak tanır [70].
Ön işlem süreci, geri kazanım verimliliğini artırabilir ve sonraki geri dönüşüm süreçlerinde enerji tüketimini azaltabilir [2,72].

3.2 Lityum İyon Pillerin Geri Kazanımında Uygulanan Pirometalurjik Prosesler

Pirometalurji, yüksek sıcaklıklarda (500 °C'nin üzerinde) hedef metallerin geri kazanımı için iyi bilinen bir süreçtir. LIB atıklarının yüksek sıcaklıkta fırınlarda ısıtılması, metal oksitlerin Cu, Co, Fe ve Ni içeren metal alaşımlarına indirgenmesine neden olur. Plastik, organik çözücüler ve grafit, yanma sırasında bozunur ve ısı sağlar. Dolayısıyla, pirometalurjik işlemin ürünleri, metal alaşımları, cüruf ve gazlardır. Metal alaşımı, metallerin arıtılması ve geri kazanılması için hidrometalurjik bir işlemle işlenir ve saflaştırılır [11,62]. Atık LIB'lerin geri dönüşümü için başlıca pirometalurjik seçenekler piroliz, yakma, kavurma/kalsinasyon ve ergitme işlemleridir [11,17,22].

Pil malzemesi, geri dönüşüm için seçilen pirometalürjik yönteme bağlı olarak, aktif katot malzemesini kurtarmak üzere ön işleme tabi tutulabilir veya doğrudan fırına

verilebilir. Aktif katot malzemesini kurtarmak için kullanılan ön ısıl işlem yöntemleri arasında yakma, kalsinasyon ve piroliz bulunmaktadır [17].

Geleneksel bir ergitme işlemi sırasında, katodik metallerin indirgenmesi için yüksek sıcaklıklar (1400-1700 °C) uygulanır. Tükenmiş LIB'ler doğal cevherler gibi işlem görür; karbon ve cüruf yapıcı metal oksitler eklenerek ısıtılırlar. Bu süreç, bir Ni-Fe-Co-Cu alaşımı ve Al, Mn ve Li içeren bir cüruf oluşumuna neden olur. Ancak, ergitme yönteminin ana dezavantajlarından biri Li geri kazanımıdır, çünkü bu element cüruf fazına geçer ve bu da asit liçi ile bile geri kazanımını zorlaştırır. Ayrıca, 1650 °C'nin üzerinde Li, uçucu bileşikler oluşturarak baca tozuna karışır ve bu da Li kaybını artırır [73]. Ergitme yöntemi genellikle sadece Cu, Co, Ni ve az miktarda Fe'yi geri kazanmak için kullanılır. Ticari LIB'lerde Co'nun yeri doldurulamaz bir rolü vardır ve termal metalurji, Co'yu Li'den daha yüksek verimle geri kazandığından, bu geri kazanım yönteminin ekonomisi büyük ölçüde kullanılmış LIB'lerdeki Co miktarına ve Co'nun piyasa değerindeki dalgalanmalara bağlıdır. Ancak Co'nun maliyeti ve çevresel sorunları göz önünde bulundurularak, son yıllarda $LiMn_2O_4$ ve $LiFePO_4$ gibi Co içermeyen bazı malzemeler geliştirilmiş ve ticarileştirilmiştir. Li kaynaklarının sınırlılığı göz önüne alındığında, bu geleneksel yöntemin gelişim potansiyeli yoktur [74].

Piroliz, organik malzemelerin termokimyasal olarak ayrıştırılması için kullanılan bir yöntemdir. Son yıllarda, bu yöntem özellikle LIB'lerden katot ve anot malzemelerinin geri kazanılmasında önemli bir yer edinmiştir. Pirolizin en yaygın uygulaması, elektrot malzemelerinin ek maddeler olmadan inert bir atmosferde doğrudan 800 °C'den yüksek bir sıcaklıkta ısıtılmasıdır. Bu işlem sırasında organik bağlayıcılar ve elektrolitler ayrışır, buharlaşır ve elektrot içindeki katot ve anot malzemeleri ilgili akım toplayıcı levhalardan ayrılır. Piroliz süreci ayrıca flor bileşikleri içeren gazlar üretir, bu gazlar uygun sistemler tarafından geri kazanılabilir [73].

Yakma işlemi, oksidatif bir ortamda gerçekleştirilen termal bir işlemdir ve LIB'lerin geri kazanımı için ön hazırlık aşamasında da kullanılabilir. Batarya bileşenlerini ayırmak ve organik bileşenleri gidermek için optimal yakma sıcaklığı yaklaşık 550°C'dir. Hem yakma hem de piroliz benzer miktarda florür üretir. Bununla birlikte, yakma, CO ve CO_2 emisyon seviyelerinin daha yüksek olması nedeniyle pirolize göre daha ciddi çevresel etki göstermiştir. Öte yandan, aktif katot

malzemesi ile alüminyum folyo arasında etkili bir ayrım sağlamak amaçlandığında, en maliyet etkin enerji işlemi yakmadır. Yakma işlemi, pirolize kıyasla daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde organik bağlayıcıyı parçalayabilme kabiliyetini sergilemiştir [73].

Kalsinasyon tekniği, 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda katı-gaz dönüşümünü sağlayan bir işlemdir. Ergitmeye kıyasla, bu işlem metal oksitlerin erime noktasının altında indirgenmesini amaçlar ve liç verimliliğini artırmayı hedefler [22].

Pirometalurjik geri dönüşümün avantajları, basit bir işlem olması, yüksek teknik olgunluğa sahip olması ve büyük miktarda atık pilin ön işlem gerektirmeden işlenebilmesi gerçeğinde yatmaktadır. Ancak, bu yöntemin ana dezavantajları, malzemelerin düşük geri kazanım oranları, lityum ve manganez gibi metallerin cürufa kaybı, tehlikeli gazların salınımı, yüksek enerji tüketimi ve saf metallerin geri kazanılması için ek işleme ihtiyaç duyulmasıdır [11,62].

Ön işlem olarak uygulanan ısıl işlem ve pirometalürjik işlemler arasındaki farkı net bir şekilde ayırt etmek önemlidir. Ön ısıl işlem, genellikle 200 ila 800 °C arasında gerçekleştirilen ısıl işlemleri ifade eder ve çoğunlukla elektrolitin ve organik maddelerin gaz fazında oksidasyon yoluyla uzaklaştırılmasına neden olur. Bu, 1000 °C'nin üzerindeki ultra yüksek sıcaklıkta eritme işlemlerini ifade eden pirometalürjiden farklıdır, bu süreçte tüm elementler sıvı halde bulunmaktadır. Bu durum, soy ve daha az soy elementler arasında ayrım yapılabilmesine olanak tanır ve sonuç olarak, bunlar sırasıyla alaşım ve cüruf olarak rapor edilir. Ön ısıl işlem adımı ayrıca PVDF bağlayıcısını bozduğu için katot aktif malzemeleri (Ni, Co, Mn ve Li) ile katot folyoları (Al) arasındaki ayrımı iyileştirir. Bu nedenle, üretilen kara kütlenin hidrometalurjik işlemesini kolaylaştırmak esastır. Pirometalurjiye kıyasla, bu yöntem daha düşük enerji tüketimi, yüksek Li seçiciliği ve az miktarda Li kaybı avantajları sunar [14].

3.3 Lityum İyon Pillerin Geri Kazanımında Uygulanan Hidrometalurjik Prosesler

Hidrometalürji, katot malzemelerin geri kazanımını içeren ön işlemi kapsar, ardından metallerin çözeltilerde iyon formlarına liç edilmesi ve değerli metallerin kazanılması için seçici çöktürme, iyon değişimi ve çözücü ekstraksiyonu gibi

ardışık arıtma ve geri kazanma teknikleriyle devam eder [17]. Hidrometalürjik işlem, değerli bileşenlerin yüksek saflıkta geri kazanılması ve düşük enerji tüketimi gibi avantajlar sunması nedeniyle, LIB'lerin geri dönüşümü için tercih edilen teknolojidir. Hidrometalürjik işlemlerde daha az atık gaz yayılır ve daha az katı atık üretilir. Bununla birlikte, liç, kopresipitasyon ve yıkama işlemleri sebebiyle üretilen büyük miktarda atıksu dikkate alınmalıdır. İnorganik asitlerle metal iyonlarının çıkarılması sürecinde, Cl_2, SO_3 ve NO_x gibi toksik gazlar salınır, bu da çevre için ciddi bir tehdit oluşturur. Atık çözelti zararlıdır ve nötralizasyon gerektirir, bu da geri dönüşüm maliyetlerini artırır [72].

Asit liçi, atık LIB'lerden değerli metallerin ekstrakte edilmesinde en etkili ve yaygın kullanılan yöntemlerden biri olarak kabul edilir. Son yıllarda, birçok araştırmacı atık LIB'lerden metal ekstrakte etmek için hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3) ve H_2SO_4 gibi farklı inorganik asitler kullanarak asit liç süreci üzerinde çalışmıştır [23]. H_2SO_4, endüstriyel uygulamalar için uygun fiyatlı ve yaygın bulunabilirliği nedeniyle inorganik asitler arasında öne çıkmaktadır. İnorganik asitlerle yapılan liç çalışmalarının yanı sıra, literatür organik asitlerin bulunabilirliği ve biyouyumluluğu nedeniyle tercih edildiğini göstermektedir. Özellikle sitrik asit, oksalik asit ve malik asit gibi organik asitler, çevrede bol miktarda bulunmaları ve geniş kullanım alanlarıyla dikkat çekmektedir [22]. Organik asitler, kolay bozunabilme, geri dönüştürülebilme ve çevre kirliliği yapmama avantajlarına sahiptir. Organik asit liçi, endüstriyel uygulamalarda yüksek maliyeti ve yavaş liç hızı nedeniyle daha az yaygındır [63]. Liç işlemi; asit konsantrasyonu, indirgeme ajanı konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı ve katı-sıvı (S/L) oranı gibi çeşitli parametrelere bağlıdır [23].

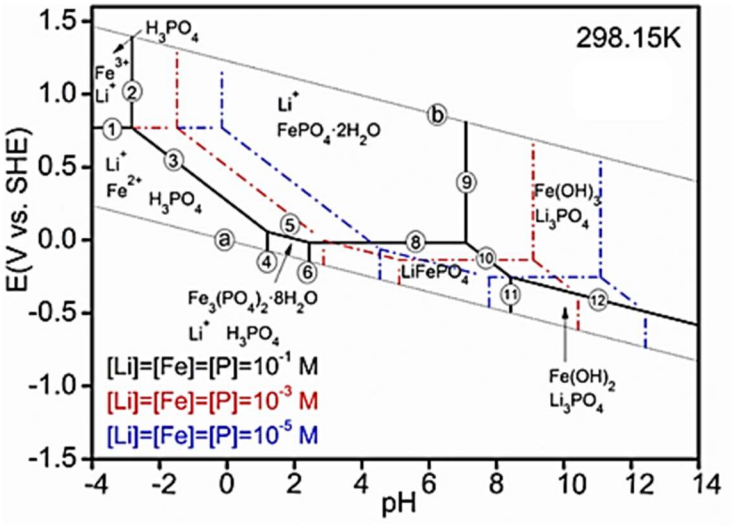
Liç işleminden sonra, çözeltiye geçen metaller seçici çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, iyon değişimi veya elektrolitik biriktirme gibi işlemlerle çözeltiden geri kazanılır [2,3,17,23].

Çözücü ekstraksiyonu, birbirine karışmayan sıvılardaki (organik faz ve sulu faz) bileşiklerin farklı çözünürlüklerinden yararlanarak birbirlerinden ayrılmasını sağlayan bir sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemidir [1,17]. En yaygın kullanılan çözücü ekstraktantlar, Co için Cyanex 272, Mn için D_2EHPA ve Co ve Ni için PC-88A'dır [17,62,63]. Solvent ekstraksiyonu genellikle yüksek saflıkta metal tuzları üretmek için bir çöktürme süreci ile birleştirilir [63]. Seçici çöktürme ile Li, Co, Ni ve Mn

gibi metaller, Li_2CO_3, $Co(OH)_2$, CoC_2O_4, $NiCO_3$ ve $MnCO_3$ gibi formlarda çözelti fazından çöktürülebilir [62]. Ancak çözücü ekstraksiyonunun yüksek maliyeti ve karmaşık süreçleri, atık LIB'lerin geri dönüşümünde uygulanmasını sınırlamıştır [5,63].

Elektrolitik biriktirme, metal elektrot potansiyel farkından yararlanarak metallerin çözeltiden seçici olarak ayrılmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntem, özellikle bakır, çinko ve kurşun gibi metallerin elektrodepozisyonunda yaygın olarak kullanılır. Elektrodepozisyon yöntemi basit ve uygulanması kolay olsa da, yüksek enerji tüketimi, maliyetlerin yüksek olması ve elde edilen metalin saflığının düşük olması gibi dezavantajları bulunmaktadır [63].

Çöktürme yöntemi, hidrometalürjik işlemler için en güvenli, en ucuz ve en verimli rafinaj işlemidir [67]. Kimyasal çöktürme, farklı pH koşullarında metal iyonlarının çözünürlük farkını kullanarak uygun çözelti ile çökelti oluşturma teknolojisidir. NaOH, sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum fosfat (Na_3PO_4), amonyum oksalat [$(NH_4)_2C_2O_4$)] gibi çöktürü ajanlar farklı metallerle birleştirilerek çözünmeyen çökeltiler oluşturabilir [1,75]. Bu süreçte liç çözeltisinin sıcaklığı ve konsantrasyonu da çökeltmeyi etkiler, bu nedenle uygun çöktürücü ajanların seçilmesi ve çökeltme koşullarının kontrolü önemlidir [1]. pH, redoks potansiyeli, iyonik aktiviteler ve sıcaklık, çözünmeyen türlerin oluşumunu etkiler. Sulu ortamdaki çökeltme, standart Gibbs Serbest Enerjisi ($G_f°$) tarafından kontrol edilir. $G_f°$'ye dayanarak, Pourbaix Diyagramı çizilebilir ve oluşan baskın türleri ve olası katı ürünleri gösterebilir. Şekil 3.3, 25 °C'deki Li–Fe–P–H_2O sisteminin Pourbaix Diyagramını göstermektedir. 0 V'nin üzerindeki redoks potansiyellerinde, Fe öncelikle pH 2'de $FePO_4$ formunda veya pH 7'de $Fe(OH)_3$ formunda çöker. Na_2CO_3 veya Na_3PO_4 reaktiflerinin eklenmesiyle Li_2CO_3 ve Li_3PO_4 gibi çözünmeyen Li bileşikleri elde edilebilir [22].



Şekil 3.3 25 ºC'deki Li-Fe-P-H_2O sistemine ait Pourbaix diyagramı [22]

Çöktürme yöntemi basit işlem ve düşük maliyet avantajlarına sahiptir. Bununla birlikte, çöktürme işleminde birlikte çökelme meydana gelmesi kolaydır ve bu da ürünün saflığını azaltır. Bu nedenle, uygun bir çöktürücü madde seçmek çok önemlidir.

3.4 LFP Katot Malzemelerinin Geri Dönüşüm Çalışmaları

Farklı piller arasında, çoğunlukla elektrikli araçlarda ve akıllı şebekelerde kullanılan LFP pilleri, maliyet, güvenlik ve dayanıklılık avantajları nedeniyle kritik bir pazar payına sahiptir ve katlanarak artmaya devam edecektir. Yollarda hızla artan EV sayısı ile, kullanım ömrünü tamamlayan milyonlarca ton LFP pilin sorumlu bir şekilde ele alınması ve imha edilmesi gerekmektedir [76]. Atık LFP piller stratejik bir ikincil kaynak olarak önem taşımaktadır. LFP atığının bileşenleri arasında, Li en değerli olanıdır. Bu atıklar, Li minerallerindeki çıkarılabilir Li oranını aşan ve daha basit bir bileşime sahip olan Li içeriğiyle dikkat çekmektedir. Atık LFP pillerin geri dönüşümü, Li kimyasal tedarik zincirini genişletebilme potansiyeline sahip olup, Li kaynaklarının yetersizliği sorununu hafifletme veya aşma yolunda umut verici bir adım olarak değerlendirilmektedir. Ancak, gelecek yıllarda Li talebindeki yıllık %10'luk artış öngörülmekte olup, mevcut doğal Li kaynaklarının sınırlı rezervleri, pil kalitesindeki Li tuzlarının tedarikini sınırlamaktadır. Ancak, kullanılmış LFP pillerin geri dönüşümü, kaynak sorununa uygun bir çözüm olarak ortaya çıkmakta ve önemli faydalar sağlamaktadır [77]. Li

geri kazanımı için, pirometalurji, hidrometalurji, mekanokimya ve elektrokimya gibi birçok geçerli teknoloji başarıyla geliştirilmiştir [76].

Pirometalurji, LFP katot malzemelerinden organik bileşenleri ve iletken karbonu uzaklaştırmak ve katot aktif malzemesini Al folyodan ayırmak için görece düşük sıcaklıklarda ön işlem adımı olarak kullanılır.

Doğrudan yenileme yöntemi, katot malzemelerinin kristal yapısını doğrudan geri kazandırır. Bu yöntem, Li kaybı ve yapısal hasar gibi temel bozulma mekanizmalarını hedef alarak katot malzemelerini yeniler ve ömürlerini uzatır. Son zamanlarda, katot malzemelerine Li ilavesi için katı hâl yöntemi, hidrotermal yöntem ve elektrokimyasal yeniden lityumlama yöntemi gibi çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir [78]. Doğrudan yenileme yöntemi, LFP'nin güvenilir bir şekilde geri kazanılmasının bir yoludur, ancak katot metal yapılarını yeniden birleştirmek için uygun sıcaklık aralıklarına ulaşmak için gereken önemli enerji tüketimi, sürdürülebilir ve verimli geri dönüşüm için bir engeldir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda (800 °C'den fazla), yeniden oluşturulan LFP malzemeleri $LiFe(P_2O_7)$, Fe_xP, Li_3PO_4 ve P_2O_5 gibi kirleticilere ayrışır, bu da zayıf elektrokimyasal özelliklere neden olur. Ek olarak, bu yaklaşım büyük miktarlarda ikincil atık (gazlar) oluşturur, bu da çevresel bir endişe oluşturur [23,79,80].

Geleneksel hidrometalurji süreci, ön işlemeyi, metal iyonlarının çözeltide liç edilmesini, çözeltinin reaktiflerle saflaştırılmasını ve metal bileşiklerinin ayrılmasını içerir. Geleneksel hidrometalurji süreçleri, liç türüne göre dört kategoriye ayrılır: organik asit liçi, inorganik asit liçi, mekanokimyasal destekli liç ve amonyaklı liç. Liç işlemi, liç edilen elementlere bağlı olarak seçici liç ve seçici olmayan liç olarak sınıflandırılabilir. Seçici olmayan liç, katotun tamamını iyonlar halinde liç çözeltisine kazandırır. Seçici liç ise, Fe^{+2}'yi okside ederek Li'yi liç etmeyi ve $FePO_4$ kalıntısı oluşturmayı hedefler. Seçici liç yaklaşımı, demir türlerinin oksidasyonundan faydalanır. $Fe^{+2,}$ Fe^{+3}'e oksitlendiğinde değerlik durumunun korunması gerektiğinden (yani, bileşiğin toplam değerliğinin 0 olması gerektiğinden), Li^+ orijinal bileşik yapısından ayrılır ve çözeltiye girer, LFP yapısının kafes parametreleri hafifçe değişir ve dikdörtgen LFP altıgen $FePO_4$'e dönüşür. Bu oksidasyon işlemi, kimyasal oksidanların etkisiyle (hidrojen peroksit (H_2O_2), ozon, oksijen, hava, persülfat, hipoklorit vb.) veya Fe^{2+}'nin elektrokimyasal veya termal oksidasyonu yoluyla gerçekleştirilerek seçici liç sağlanabilir [77].

H_2O_2, H_2SO_4 ile birlikte LIB geri dönüşümünde yaygın olarak kullanılır. H_2SO_4 ile H_2O_2 eklendiğinde, LFP içindeki Fe^{+2} Fe^{+3}'e oksitlenir ve ardından PO_4^{-3} ile reaksiyona girerek $FePO_4$ çökeltisi oluşur. Bu nedenle, Li ve Fe, çözünür Li_2SO_4 çözeltisi ve çözünmeyen $FePO_4$ formunda ayrılabilir [81]. LFP'nin H_2SO_4 içindeki seçici olmayan ve seçici liç işlemlerini gösteren reaksiyonlar, Eşitlik 3.1 ve 3.2'de verilmiştir [22].

$$2LiFePO_4(s)+3H_2SO_4(aq)\rightarrow FeSO_4(aq)+Li_2SO_4(aq)+2H_3PO_4(aq) \quad (3.1)$$

$$2LiFePO_4(s)+H_2SO_4(aq)+H_2O_2(aq)\rightarrow FePO_4(s)\downarrow+Li_2SO_4(aq)+2H_2O(aq) \quad (3.2)$$

Birçok yazar, metallerin ekstraksiyon yüzdesini kontrol ederek LFP katot liç parametrelerini incelemiştir. Zheng vd., elektrot levhalarının ayrılması için LFP pilini deşarj etmiş ve sökmüştür. Daha sonra, katot levhası PVDF bağlayıcının ve iletken karbonun termal bozunması için 450-650 °C'de ısıtılmış ve öğütülmüştür. Katot tozu, salınımlı eleme yöntemi ile Al folyodan ayrılmış ve H_2O_2 olmadan H_2SO_4 ile liç edilmiştir. Optimal liç koşulları 2.5 mol/L H_2SO_4 konsantrasyonu, katı-sıvı oranı 10 mL/g, 60 °C ve 4 saat olarak belirlenmiştir. PEG-6000 yüzey aktif madde olarak kullanılmış ve pH değeri 2'ye ayarlanarak $FePO_4$ çökelmesi sağlanmıştır. Li içeren çözelti yoğunlaştırılarak kaynama noktasına kadar ısıtılmış ve Na_2CO_3 eklenerek Li, Li_2CO_3 olarak çökeltilmiştir [7].

Lou ve diğerleri, Al folyoyu ile birlikte öğütülmüş LFP katot malzemesini liç etmiştir. Hücreler, katot levhasını ayırmak ve öğütmek için sökülmüştür. Optimize edilmiş liç koşulları 20 °C, 0.35:1 AMR (analitik derece H_2SO_4 hacmi/aktif madde kütlesi), 90 dakikalık liç süresi, 5:1 sıvı oranı ve 800 devir/dak karıştırma hızı olarak belirlenmiştir. Liç verimlilikleri %92.19 Li, %91.53 Fe, %91.01 P ve %15.8 Al olarak elde edilmiştir [82].

Mekanokimyasal aktivasyon yöntemi, mekanik kuvvet kullanarak parçacık boyutunu küçültme ve kristal yapısını bozma işlemine dayanır. Geleneksel mekanokimyasal aktivasyon işlemi, katot malzemelerinin geri dönüşümü için bir ön işlem olarak kullanılır ve bunu asit liçi süreci takip eder. Mekanokimyasal aktivasyon işleminden sonra kristal yapıların yıkımı ve aktif bölgelerin artırılması, liç verimliliğini önemli ölçüde artırır. Bu nedenle, mekanik kuvvet ve kimyasal liç kombinasyonuyla $LiFePO_4$ geri dönüşümünde aşırı asit kullanımını minimize etmek mümkündür [78].

Yang ve diğerleri, mekanokimyasal aktivasyon sürecinin atık LFP pillerinden metal geri kazanımı üzerine etkisini incelemişlerdir. LFP katot tozu, EDTA-2Na ile birlikte öğütülerek mekanokimyasal olarak aktive edilmiştir ve liç ajanı olarak H_3PO_4 kullanılmıştır. Optimize koşullar altında (aktivasyon süresi 2 saat, katot tozu ile EDTA-2Na'nın kütlesi oranı = 3:1, 0.6 M H_3PO_4, S/L oranı 50 g/L ve liç süresi 20 dakika) %97.67 Fe ve %94.29 Li liç verimliliği sağlanmıştır. Liç işleminden sonra, Fe'nin yaklaşık %93.05'i $FePO_4 \cdot 2H_2O$ ve Li'nin %82.55'i Li_3PO_4 olarak seçici çöktürme yöntemiyle geri kazanılmıştır [83].

Yukarıda belirtilen çalışmalar, LFP pillerde hedef materyaller (Li, Fe, PO_4 ve Al folyolar) için %90'ın üzerinde liç yüzdeleri elde ederek seçici olmayan geri kazanıma odaklanmıştır. Seçici olmayan liç ile çalışacak şekilde tasarlanmış bir süreç, asit atıklarının birikimi açısından daha fazla ikincil atık üretebilir. Öte yandan, çözeltiden metallerin ayrılması için ardışık saflaştırma adımları, pH nötralizasyonu için reaktif tüketimini artırır ve büyük miktarda kirli su oluşur [22].

Li ve diğerlerinin yaptığı çalışmada, harcanmış LFP pillerinin katot malzemelerinden Li, Fe ve P'nin geri kazanılması için seçici bir liç süreci önerilmiştir. Bu süreçte, düşük konsantrasyonda stokiyometrik H_2SO_4'ün liç ajanı olarak kullanılması ve oksitleyici olarak H_2O_2'nin kullanılmasıyla Li'nin çözeltiye seçici olarak alınması sağlanırken, Fe ve P'nin $FePO_4$ formunda liç artığında kalması sağlanmıştır. Bu, tüm elementleri çözeltiye almak için aşırı asit kullanılan geleneksel süreçten farklı bir yaklaşımdır. Optimize edilmiş koşullar altında (0.3 M H_2SO_4, H_2O_2/Li mol oranı 2.07, H_2SO_4/Li mol oranı 0.57, 60 °C ve 120 dakika), Li için %96.85, Fe için %0.027 ve P için %1.95 oranlarında liç verimleri kaydedilmiştir. Çözeltideki Li, Na_3PO_4 ilavesi yapılarak %95.56 verim ile Li_3PO_4 formunda çöktürülmüştür. Ayrıca, liç artığında bulunan $FePO_4$, karbon artıklarını uzaklaştırmak için 600 °C'de 4 saat boyunca yakılarak doğrudan geri kazanılmıştır [84].

Zhang ve diğerleri, LFP katot malzemelerini izole etmek için yenilikçi bir soyma yöntemi geliştirmiş ve düşük konsantrasyonlu asit kullanarak Li ve $FePO_4$'nin geri dönüşümü için seçici liç H_2SO_4-H_2O_2 sistemi kullanmışlardır. Seçici liç için optimize koşullar 0.3 M H_2SO_4, H_2SO_4/Li ile H_2O_2/Li mol oranları sırasıyla 0.52 ve 1.03, sıcaklık 25 °C, süre 1.5 saat, karıştırma hızı 500 devir/dakika olarak belirlenmiştir. Geliştirilen liç süreci, Li için yüksek seçicilik göstermiş ve Li liç

oranı %99.99'a ulaşmıştır; demir ve fosfor liç verimleri ise sırasıyla %0.02 ve %1.5 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen liç çözeltisindeki Li, Na_2CO_3 çözeltisi kullanılarak %96.71 saflıkta Li_2CO_3 olarak çöktürülmüştür. Ayrıca, liç kalıntısındaki $FePO_4$, organik safsızlıkları gidermek için 600 °C'de 4 saat süreyle kalsinasyon işlemi uygulanarak başarıyla geri kazanılmıştır [81].

Organik asit liçi, inorganik asit liçiyle benzer saflaştırma ve ayrıştırma süreçlerine sahip olmasına rağmen, liç özellikleri açısından belirgin farklılıklar gösterir. Asetik asit, formik asit, sitrik asit, oksalik asit gibi organik asitler, düşük biyobozunurlukları ve egzoz gazı oluşturmamalarıyla inorganik asitlerden ayrılır. Bu organik asitler, değerli metallerin çıkarılmasını sağlar ve çevrede daha az ikincil kirlilik oluşturur. Ancak, asidite düzeyleri inorganik asitlere göre daha düşük olduğundan, daha etkili metal çıkarma için yardımcı ajanlar gerekebilir.

Yi ve diğerlerinin çalışmasında, Li iyonlarının seçici liçi için bir formik asit (HCOOH)-H_2O_2 sistemi kullanılmıştır. HCOOH konsantrasyonu 0.8 mol/L, katı-sıvı oranı 50 g/L, başlangıçtaki H_2O_2 hacim fraksiyonu %8, sıcaklık 60 °C ve reaksiyon süresi 1 saat optimal değerler olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, Li'nin liç oranı %99.9'a ulaşırken, Fe'nin ki yalnızca %0.05'tir. Liç çözeltisinden Li iyonlarını geri kazanmak için Na_2CO_3 kullanılarak, Li ürününün birincil çöktürme oranı ve saflığı sırasıyla %85.05 ve %99.9'a ulaşmaktadır [80].

Mahandra ve diğerleri, kullanılmış LFP pillerinin katot atıklarından Li'yi seçici olarak geri kazanmak için liç ajanı olarak HCOOH ve oksitleyici ajan olarak H_2O_2 kullanmıştır. Li'nin seçici liçi için optimize edilmiş koşullar (%10 posa yoğunluğu, HCOOH/Li molar oranı = 3.23, %50 H_2O_2'nin %10 (v/v) çözeltisi, 30 °C'de 30 dakika) kullanılmış ve Li, iki aşamada Li_3PO_4 olarak çökeltilmiştir; ilk aşamada, ham liç çözeltisinden pH = 12.5, 90 °C'de yerinde (in-situ) çökelme ve ardından doymuş Na_3PO_4 çözeltisi kullanılarak pH = 12.5, 60 °C'de çökelme işlemi gerçekleştirilmiştir [9].

Zhang ve diğerleri, atık LFP katot malzemesinden Li'nin seçici olarak geri kazanılması için yeni bir süreç bildirmiştir. Yaptıkları çalışmada, sodyum persülfat ($Na_2S_2O_8$) ile oksidatif liç yöntemiyle Li'nin %99'unu seçici olarak geri kazanmışlardır. Yang vd., kullanılmış LFP katodundan Li'nin seçici olarak geri kazanımını rapor etmişlerdir. Çalışmalarında, %6 H_2O_2 içeren 0.8 mol/L asetik asit

kullanarak 50 ºC'de %94.54 Li çözünme oranı ve %1'den az Fe çözünme oranı elde etmişlerdir. Kumar vd., organik asit kullanarak atık LFP katot hurdasından doğal Li ve $FePO_4$'ün seçici geri kazanımını bildirmişlerdir. Çalışmalarında, doğal bir organik asit olan limon suyunun yüksek seçici Li geri kazanım oranı sağladığını gözlemlemişlerdir [8].

Tao ve diğerleri, harcanmış LFP pillerden elde edilen katot malzemesinin büyük ölçekli geri kazanımı için pratik bir süreç geliştirmişlerdir. Yüksek sıcaklıklı oksidatif aktivasyonun ardından düşük konsantrasyonlu H_2SO_4 ile yapılan asit liçi, atık LFP'den metal geri kazanımını sağlamıştır. Çalışma, yüksek sıcaklık aktivasyonunun safsızlıkları giderme ve LFP'yi oksitleme sürecinde kritik bir rol oynadığını göstermiştir. Isı ile aktive edilmiş harcanmış LFP'nin morfolojisinin, orijinal LFP'ye göre daha yüksek gözenekliliğe sahip pürüzsüz yüzeylere dönüştüğü ve bu sayede asit konsantrasyonunu azalttığı düşünülmektedir. H_2SO_4 seçici liç süreci, optimize edilmiş düşük tüketimli koşullarda (0.28 M H_2SO_4, nLi/nH_2SO_4 = 2.63, 85 °C ve 240 dakika) %98.48 Li ve %0.01 Fe çözünme oranlarına ulaşmıştır. Daha sonra, çözeltideki Li, bir uzaklaştırma reaktifi olarak NaOH ve çöktürücü olarak Na_3PO_4 eklenerek geri kazanılmıştır. Optimum deney koşullarında %85.56 oranında Li, Li_3PO_4 formunda çökeltilerek geri kazanılmıştır. Ek olarak, liç kalıntısı mekanik bilyalı değirmende H_3PO_4 ile karıştırılmış ve 600 °C'de 1 saat yakılarak $FePO_4$ formunda geri kazanılmıştır [79].

Benzer şekilde, Chen ve diğerleri, atık LFP katot malzemelerinden Fe ve P'nin ayrılması için yenilikçi bir yaklaşım geliştirmiştir. Li'nin seçici olarak ayrılması, oksidatif kavurma ve ardından düşük asit basıncında liç işlemi ile gerçekleştirilebilir. Oksidatif kavurma aşamasında, neredeyse tüm stabil LFP katot malzemeleri öncelikle $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ ve Fe_2O_3'e dönüştürülmüş ve en uygun oksidatif kavurma sıcaklığının 550°C olduğu belirlenmiştir. Daha sonra, %96'dan fazla Li'nin, 0.5 mol/L H_2SO_4 kullanılarak 110°C'de 1 saat boyunca 150 g/L L/S oranında çıkarılabildiği; buna karşın, Fe'nin liç oranının %0.03 olduğu tespit edilmiştir. Liç kalıntılarının mineral faz bileşimi genellikle $FePO_4 \cdot 2H_2O$, Fe_2O_3 ve C içermekte olup, bunlar pil kalitesinde $FePO_4$ üretimi için ham madde olarak kullanılabilir [85].

Alkalin liç, asit liçine benzer şekilde, LFP katotlarından seçici Li geri kazanımını sağlayabilir. Zhang vd., $Na_2S_2O_8$ örneğini ele alarak, atık LFP materyalinden Li ve

$FePO_4$'ü seçici olarak geri kazanmak için kapalı devre bir geri dönüşüm yöntemi tasarlamıştır. Neredeyse tüm Li (%99.9) $Na_2S_2O_8$ bazlı oksidatif liç yöntemiyle ortam sıcaklığında ekstrakte edilirken, $FePO_4$ kalıntı olarak elde edilmiştir. Mekanizma olarak, $Na_2S_2O_8$, oksidasyon reaksiyonu sırasında liçte Li iyonu ile kolayca etkileşime giren ve Li_2SO_4 oluşturan SO_4^{-2} iyonlarına indirgenir. Aynı zamanda $Fe^{2+,}$ Fe^{3+}'e oksitlenir ve $FePO_4$ olarak kalıntıda kalır ve teorik kimyasal reaksiyon Eşitlik 3.3'teki şekilde tanımlanabilir:

$$2LiFePO_4 + Na_2S_2O_8 \rightarrow 2FePO_4 + Li_2SO_4 + Na_2SO_4 \quad (3.3)$$

Bu çalışmada, Li liç verimliliği %99'un üzerine ulaşmış olup, liç çözeltisindeki Fe miktarı ihmal edilebilir düzeydedir. Li_2SO_4, Na_2CO_3 kullanılarak Li_2CO_3 formunda çöktürülmüş ve %99 saflıktadır [23].

Wu vd., oksitleyici ajan olarak O_2 kullanarak H_2SO_4'ün seçiciliğini artırdığını bildirmiştir. Atık LFP pilleri, Al ve Cu'nun uzaklaştırılması için ön işlem görmüş ve H_2SO_4 ile O_2 kabarcıklandırılmıştır. Optimal koşullar altında (0.6 mol/L H_2SO_4, 0.525:1 H_2SO_4/Li molar oranı, 1.3 MPa O_2 kısmi basıncı, 120 °C ve 90 dakika) Li'nin liç verimi %97.82'dir ve Fe'nin %99'undan fazlası $FePO_4$ veya $Fe_5(PO_4)_4(OH)_3.2H_2O$ olarak kalıntıdan geri kazanılmıştır. Çözeltide bulunan Li, Na_3PO_4 kullanılarak %95.74 geri kazanım oranıyla yüksek saflıkta Li_3PO_4 olarak çöktürülmüştür.

Wen ve diğerlerinin yürüttüğü çalışmada, atık LFP pillerinin katot malzemesinden Li'yi seçici bir şekilde çıkarmak için kavurma ön işlemi-su liçi süreci önerilmiştir. En uygun kavurma koşulları; $LiFePO_4/NaHSO_4$ mol oranı 1:1.25, kavurma sıcaklığı 400°C ve kavurma süresi 5 saat olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında, saf suyun liç ortamı olarak kullanılmasıyla, Li için %99.08, Fe için ise %0.12 liç verimi elde edilmiş ve Li seçici olarak ekstrakt edilmiştir [57].

W.Yang ve diğerleri tarafından yapılan bir araştırmada, atık LFP'nin geri kazanım işlemi için NaOH bazlı oksidatif liç yaklaşımı önerilmiştir. İyi tasarlanmış liç koşulları olan 2 mol/L NaOH, L/S oranı 50:1, 50°C ve 2 saatte, Li ve P'nin liç verimlilikleri sırasıyla %98.2 ve %99.9'a ulaşabilir. Aynı zamanda, tüm Fe, Fe_3O_4 çökeltisine dönüştürülür, bu da yüksek verimli seçici Li ekstraksiyonu sağlar. Kinetik deneyler, liç tepkimesinin 20°C ila 50°C arasında kimyasal reaksiyon kontrolünde olduğunu göstermektedir. NaOH, hem oksitleyici ajan hem de liç ajanı

olarak çift rol oynar. Atık LFP, OH^- ile Fe_3O_4'e oksitlenirken, OH^- H_2'ye indirgenir ve serbest bırakılır. OH^- içindeki O, atık LFP'nin liç sürecinde oluşan oksijen boşluklarını doldurabilir, böylece atık LFP'nin Fe_3O_4'e dönüşümünü teşvik eder. Geleneksel bir hidrometalurjik teknik olarak, NaOH ile oksidatif liç yaklaşımı atık LFP geri dönüşümü için yeni bir seçenek sunabilir ve çevresel etkiyi azaltabilir [86].

4
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Hammadde, Kimyasal Malzemeler ve Cihazlar

4.1.1 Kullanılan Hammadde ve Kimyasal Malzemeler

Tez çalışması kapsamında hammadde olarak kullanılan katot plakalarının (alüminyum folyo üzerine kaplanmış LFP katot aktif malzemesi) elde edildiği atık silindirik LFP piller Sunlight Group SA adlı firmadan temin edilmiştir. Yapılan deneylerde kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları Tablo 4.1'de listelenmiştir.

Tablo 4.1 Deneylerde kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları

Malzeme Adı	Marka	Kullanım amacı
Sülfürik asit (H_2SO_4) (%98)	Merck	Sulu çözeltilerinin hazırlanmasında liç ajanı olarak kullanılmıştır.
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck	Yüklü çözeltilerin pH'ını ayarlamak için kullanılmıştır.
Ultra saf su	Stakpure Deiyonizasyon Sistemleri	Sulu çözeltilerinin hazırlanmasında ve yıkama işlemlerinde kullanılmıştır.

4.1.2 Kullanılan Cihazlar

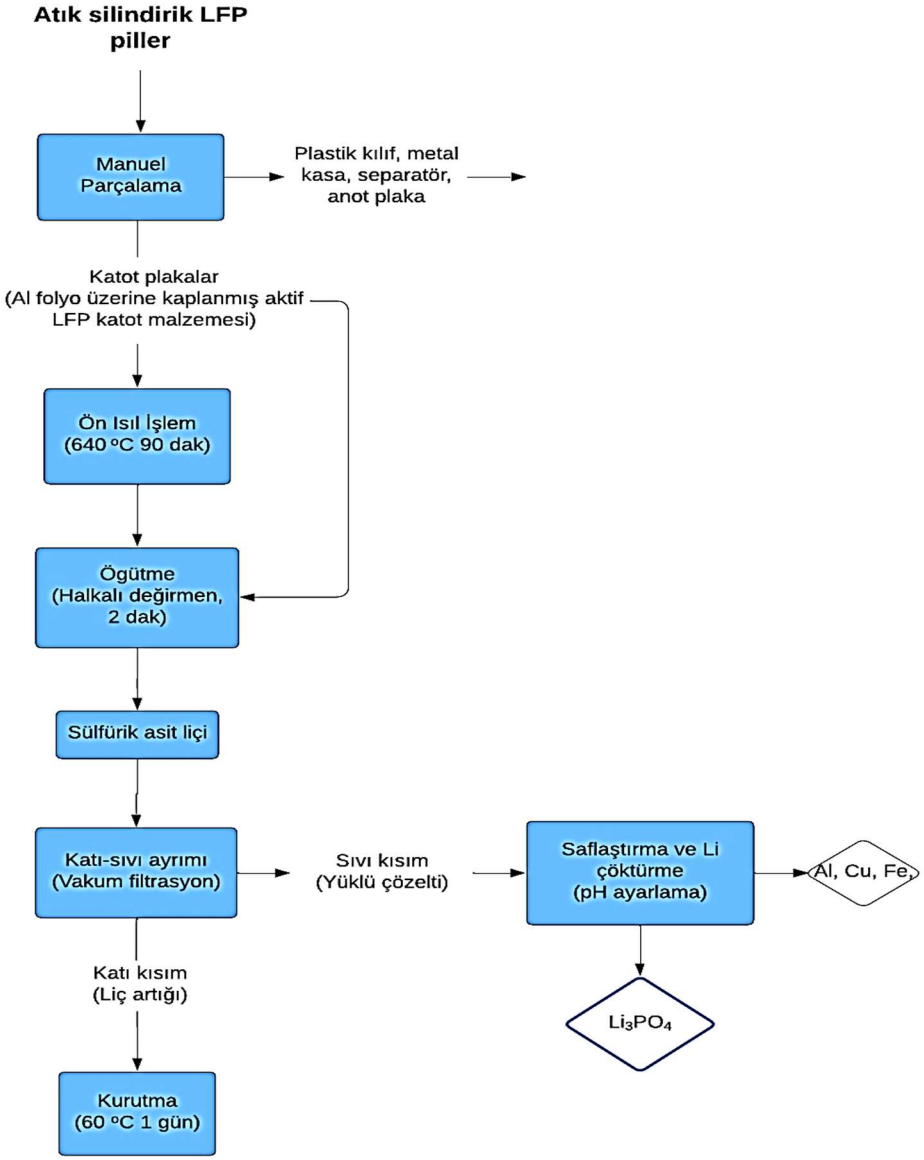
Deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları Tablo 4.2'de listelenmiştir.

Tablo 4.2 Deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Cihaz adı	Marka/Model	Kullanım Amacı
Kül fırını	Nabertherm/ HT 16-17	Atık LFP katot plakalarının termal ön işlemi için kullanılmıştır.
Halkalı değirmen	BHK Albert Funk Freiberg / MSL 2	Katot plakaların öğütülmesinde kullanılmıştır.
Manyetik karıştırıcı/ısıtıcılı tabla	Witeg/ SMHS-3 ve Wiggens/ WH620	Liç deneylerinin yapılmasında kullanılmıştır.
Etüv	Memmert/ ULE 500	Liç artığı ve çöktürülen Li_3PO_4'ün kurutulmasında kullanılmıştır.
pH metre	WTW/ pH-ion 340i	Saflaştırma ve çökeltme işlemlerinde yüklü çözeltilerin pH'ını ölçmek için kullanılmıştır.
Hassas terazi	VWR Science Education	Toz numunelerin tartılmasında kullanılmıştır.

4.2 Deneylerin Yapılışı

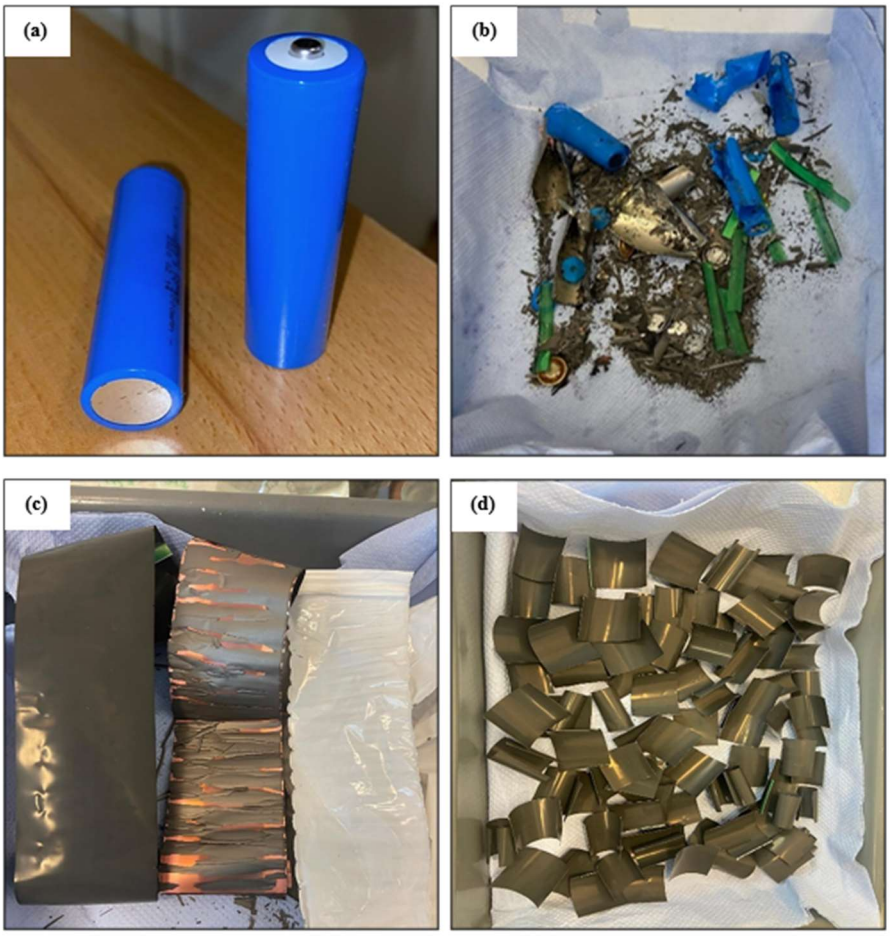
Deneysel çalışmalar, atık LFP pilinin manuel parçalanması sonucu elde edilen katot plakalarına ön ısıl işlem uygulanması, orijinal LFP ve oksitlenmiş LFP katot malzemesinin sülfürik asit liçine tabi tutulması, yüklü çözeltilerin saflaştırılması ve lityumun Li_3PO_4 olarak çöktürülüp geri kazanılması adımlarını içermektedir (Şekil 4.1)



Şekil 4.1 Deneysel süreçlerin akış şeması

4.2.1 Atık LFP Pillerin Parçalanması ve Katot Plakaların Elde Edilmesi

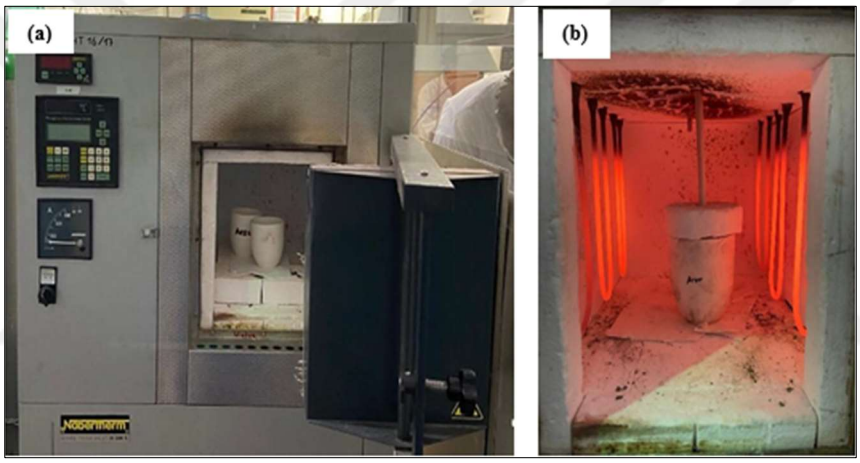
Kullanım ömrü tamamlanmış atık LFP piller mengene ile sıkıştırılarak çelik testere ile boylamasına kesilmiş, pense yardımıyla manuel olarak parçalanmıştır. Atık LFP pillerin parçalanması sonucunda ortaya çıkan pil bileşenleri ve deneysel çalışmaların hammaddesi olan katot plakaları Şekil 4.2'de görülmektedir. Elde edilen katot plakaları küçük parçalara kesilmiş, bir gece boyunca çeker ocakta bekletilmiş ve sonraki işlemler için toplanmıştır. Tüm bu işlemler Trox marka çeker ocak içerisinde gerçekleştirilmiş ve elektrolit gazının ortama yayılması engellenmiştir.



Şekil 4.2 Kullanım ömrü tamamlanmış LFP pillerinden sökülen farklı parçaların görselleri: (a) atık LFP piller (b) plastik kılıf ve metal kabuklar (c) sırasıyla katot plaka, anot plaka ve separatör (d) kesilmiş katot plakalar

4.2.2 Katot Plakalarının Ön Isıl İşlemi

Ön ısıl işlem aşamasında, kesilmiş LFP katot plakaları alümina (Al_2O_3) potalara yerleştirilip hassas terazide tartıldıktan sonra kül fırınına yerleştirilmiştir. Şekil 4.3'te bu işlemin gerçekleştirildiği kül fırınının iç ve dış yapısı görülmektedir. Malzemeler, 150 L/sa hava üfleme debisi ve 10 °C/dak ısıtma hızı ile 640 °C'de 90 dakika boyunca ön ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu sürenin sonunda, oksitlenmiş malzemeler oda sıcaklığında soğutulmuş ve yeniden tartılarak ağırlık değişimleri kaydedilmiştir. Elde edilen numune, halkalı değirmende 2 dakika boyunca öğütülerek toz haline getirilmiştir. Katot plakalarının bir kısmı ise ısıl işlem uygulanmadan doğrudan öğütülmüştür. Bundan sonraki bölümlerde, ön ısıl işlem uygulanan malzeme O-LFP, uygulanmayan malzeme ise LFP olarak anılacaktır.



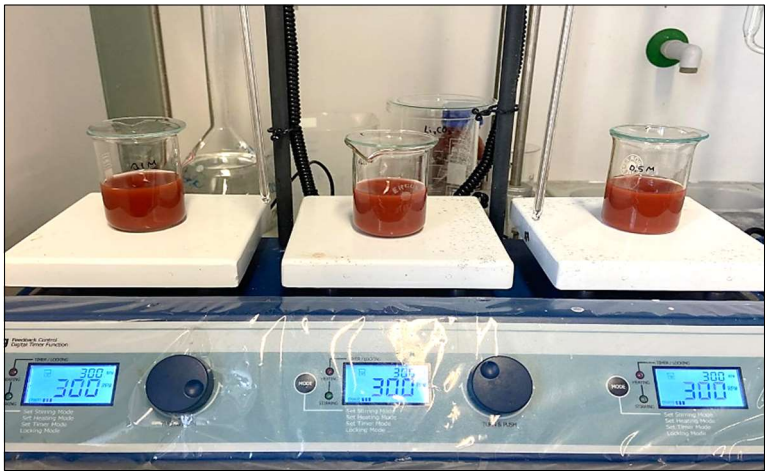
Şekil 4.3 Ön ısıl işlem için kullanılan kül fırının (a) dış görünümü (b) iç görünümü

Kütle kaybı Eşitlik 4.1'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Eşitlikte w yüzde olarak kütle kaybını, m_0 katot plakalarının başlangıç kütlesini, m_1 ise ön ısıl işlem sonrası katot plakalarının kütlesini ifade etmektedir.

$$w\ (\%) = (m_0\text{-}m_1/m_0)\ x100 \qquad (4.1)$$

4.2.3 Çözeltiye Alma (Liç) Deneyleri

LFP ve O-LFP malzemesi sülfürik asit liçine tabi tutulmuştur. Liç deneyleri, 100 ml'lik beherler kullanılarak üçlü ısıtıcılı manyetik karıştırıcı tabla üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bütün deneylerde karıştırma hızı 300 devir/dak olarak sabit tutulmuştur. Liç deney düzeneği Şekil 4.4'te görülmektedir.



Şekil 4.4 Liç deney düzeneği

Çözeltiye alma deneylerinde; ilk aşamada asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin metallerin çözünmesi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bu deney grubundan elden edilen veriler ışığında sıvı/katı oranının (ml/g) etkileri incelenmiştir. Deney parametreleri ve bunların değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 Liç deney parametreleri ve değerleri

Parametre	**Uygulanan Değerler**			
H_2SO_4 asit konsantrasyonu (M)	0,1	0,3	0,5*	
Reaksiyon sıcaklığı (^oC)	25*	50		
Sıvı/katı oranı (ml/g)	20	50	120*	
Reaksiyon süresi (dak)	60*	90	180	300

*Diğer parametreler incelenirken sabit tutulan değer

Her beherden belirlenmiş deney sürelerinde 5 ml'lik süzüntü örnekleri alınmış ve şırınga ucu filtresi (por açıklığı 0.45 µm) ile filtre edilmiştir. Süzüntü örneklerinin elementel analizleri için her biri, 10 ml'lik balon joje içerisinde 1:500 oranında seyreltilmiştir. (20 µl numune, 1 ml H_2SO_4 (1:5), geri kalan kısmı saf su ile tamamlanmıştır.)

Metallerin çözünme verimleri Eşitlik 4.2'den faydalanılarak hesaplanmıştır:

$$\%E_i = (C_i * V)/(m * w_i)\ 100\% \qquad (4.2)$$

E_i= i elementinin çözünme verimi (%)

m_0= Çözeltiye eklenen katot tozunun kütlesi (g)

w_i= Katot tozundaki i elementinin miktarı (%)

V= Çözelti hacmi (ml)

C_i= Çözeltiye geçmiş i elementi miktarı (g/ml)

Liç deneyleri tamamlandığında katı-sıvı ayrımı PTFE (por açıklığı 1.2 µm) filtre kağıdı kullanılarak vakum pompası yardımı ile yapılmıştır ve filtre kağıdı üzerinde kalan liç artığı 1 gün boyunca etüv fırınında 60 °C'de kurutulmuştur. Katı-sıvı ayrımı için kullanılan vakum filtrasyon düzeneği Şekil 4.5'te görülmektedir.



Şekil 4.5 Vakum filtrasyon düzeneği

4.2.4 Yüklü Çözeltilerin Saflaştırılması ve Lityum Çöktürme

Liç deneyleri sonucunda elde edilen yüklü çözeltiler Li ile birlikte Al, Cu, Fe gibi empüriteler içerir. Yüksek saflıkta Li_3PO_4 tuzu elde edebilmek için yüklü çözeltiden empüritelerin uzaklaştırılması gerekir ve bu işlem kimyasal çöktürme ile gerçekleştirilmiştir. Çöktürme deneylerinde kullanılan titrasyon düzeneği Şekil 4.6'da verilmiştir. Öncelikle, liç deneylerinden elde edilen verilere dayanarak çöktürme deneylerinde kullanılmak üzere stok solüsyonlar hazırlanmıştır. Stok solüsyonlarına ait liç parametreleri Tablo 4.4'te yer almaktadır.

Tablo 4.4 Saflaştırma ve çöktürme deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan stok solüsyonları ve liç parametreleri

Numune adı	Kullanılan malzeme	Asit konsantrasyonu (mol/L)	Sıvı-katı oranı (ml/g)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)
O-LFP120	O-LFP	0.5	120	25	60
O-LFP20	O-LFP	0.5	20	25	60
LFP20	LFP	0.5	20	25	60

İlk olarak 30 ml'lik O-LFP120 stok solüsyonuna yavaşça 10 M NaOH ilave edilmiş ve pH metre ile pH değişiklikleri gözlemlenmiştir. Çözeltideki elementlerin çökme davranışlarını incelemek ve uzaklaştırma oranlarını belirlemek için farklı pH değerlerinde çözeltilerden numuneler alınmış, bunlar şırınga ucu filtresi (por açıklığı 0.45 μm) ile filtrelenerek Al, Fe, Cu gibi safsızlıkların konsantrasyonları ICP cihazı ile analiz edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, safsızlıkları uzaklaştırmak için en uygun pH değeri belirlenmiş ve sonraki çöktürme deneylerinde bu pH ayarı kullanılmıştır. Empüritelerin çöktürülmesinin ardından çözelti vakum filtrasyona tabi tutulmuştur. Li içeren çözeltinin pH'ı NaOH ilavesi ile 11-12 olacak şekilde ayarlanmış ve 1 saat boyunca 85 °C'de 300 devir/dak hızında karıştırılmıştır. İşlem sonrasında katı-sıvı ayrımı vakum filtrasyonu ile yapılmış ve elde edilen çökeltiler saf su ile yıkanmıştır. Kurutma işlemi ise çökeltilerin 1 gün boyunca 60 °C'de etüv fırınında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6 Çöktürme deneylerinde kullanılan titrasyon düzeneği

4.3 Karakterizasyon Çalışmaları

4.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

LFP ve O-LFP malzemelerinin mikroyapı ve yüzey morfolojileri Zeiss marka Ultra 55 Gemini model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak analiz edilmiştir. Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) analizi ile elementel haritaları çıkarılmış, yapıda mevcut elementler ve stokiyometrileri hakkında bilgi edinilmiştir.

4.3.2 X-Işını Kırınımı (XRD)

LFP ve O-LFP malzemelerinin, liç artığının ve çöktürülen Li_3PO_4 tuzunun faz analizleri Bruker marka D2 Phaser model X-ışını Kırınım (XRD) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3.3 Kimyasal Karakterizasyon

LFP ve O-LFP malzemesi ve çöktürülen Li_3PO_4 tuzları uygun analitik tekniklerle çözüldükten sonra kimyasal yapı analizleri İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) yöntemi kullanılarak Varian marka 725-ES model ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

LFP ve O-LFP malzemelerinin karbon-kükürt analizleri Eltra marka CS 580 model karbon-kükürt analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Liç deneylerinden elde edilen süzüntülerin elementel derişim tayinleri İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) yöntemi kullanılarak Varian marka 725-ES model ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

5
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Yapılan Ön Isıl İşlemin LFP üzerindeki Etkisi

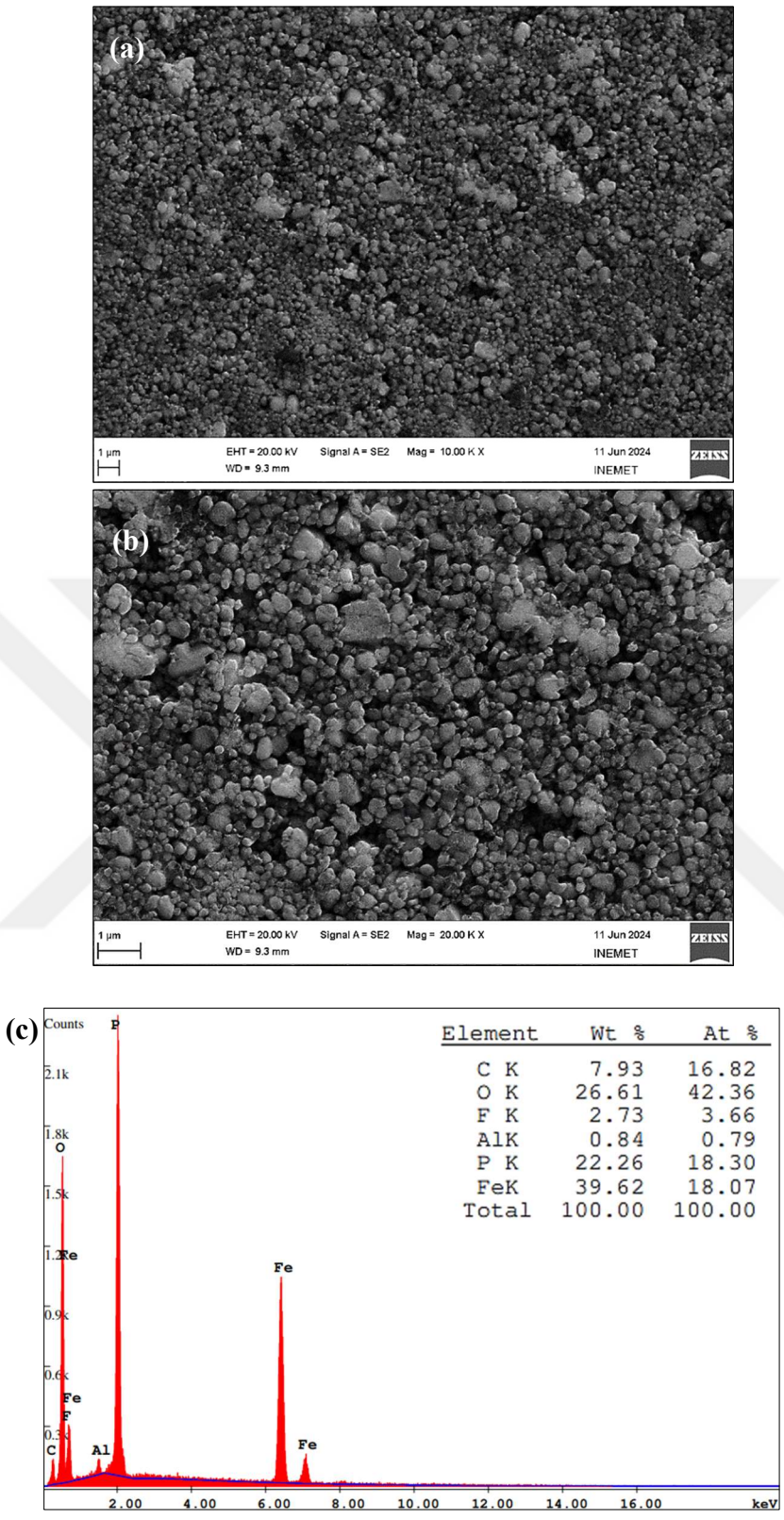
LFP katot plakaları, karbon ve bağlayıcı maddeleri uzaklaştırmak ve malzemeyi oksitlemek amacıyla 640 °C'de, 150 L/sa debide hava üflemesi ile 90 dakika süreyle ön ısıl işleme tabi tutulmuştur. Literatürde farklı işletme sıcaklıkları kullanılarak ön işlem için çeşitli ısıl işlem süreçleri geliştirilmiştir. Yang ve diğerleri, ısıl işlem sıcaklığının 550 °C'nin üzerinde ancak Al folyolarının erime noktası olan 650 °C'nin altında kontrol edilmesi gerektiğini bulmuşlardır [87]. Bir başka çalışmada PVDF bağlayıcının 350 °C'de bozunmaya başladığı fakat 550 °C'den daha düşük sıcaklıklarda bozunma işleminin tamamlanmadığı belirtilmiştir. Ayrıca sıcaklık 650 °C'ye ulaştığında XRD analizlerinde Al_2O_3'e ait pikler gözlemlenmiştir [7]. Bu sebeple işlem sıcaklığı 640 °C olarak seçilmiştir. Orijinal durumda siyah olan katot plakalar, ön ısıl işlem sonrasında tuğla kırmızısı rengini almıştır (Şekil 5.1). Bu renk değişimi, ön ısıl işlem sırasında Fe^{+2}'nin Fe^{+3}'e oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır [7,88]. Ön ısıl işlem sonrası %2.1'lik bir kütle azalması tespit edilmiştir ve bu değişim, bağlayıcı ve organik bileşenlerin uzaklaştırılması ile ilişkilendirilebilir. Bir sonraki bölümde verilen analiz sonuçları bu durumu desteklemektedir.



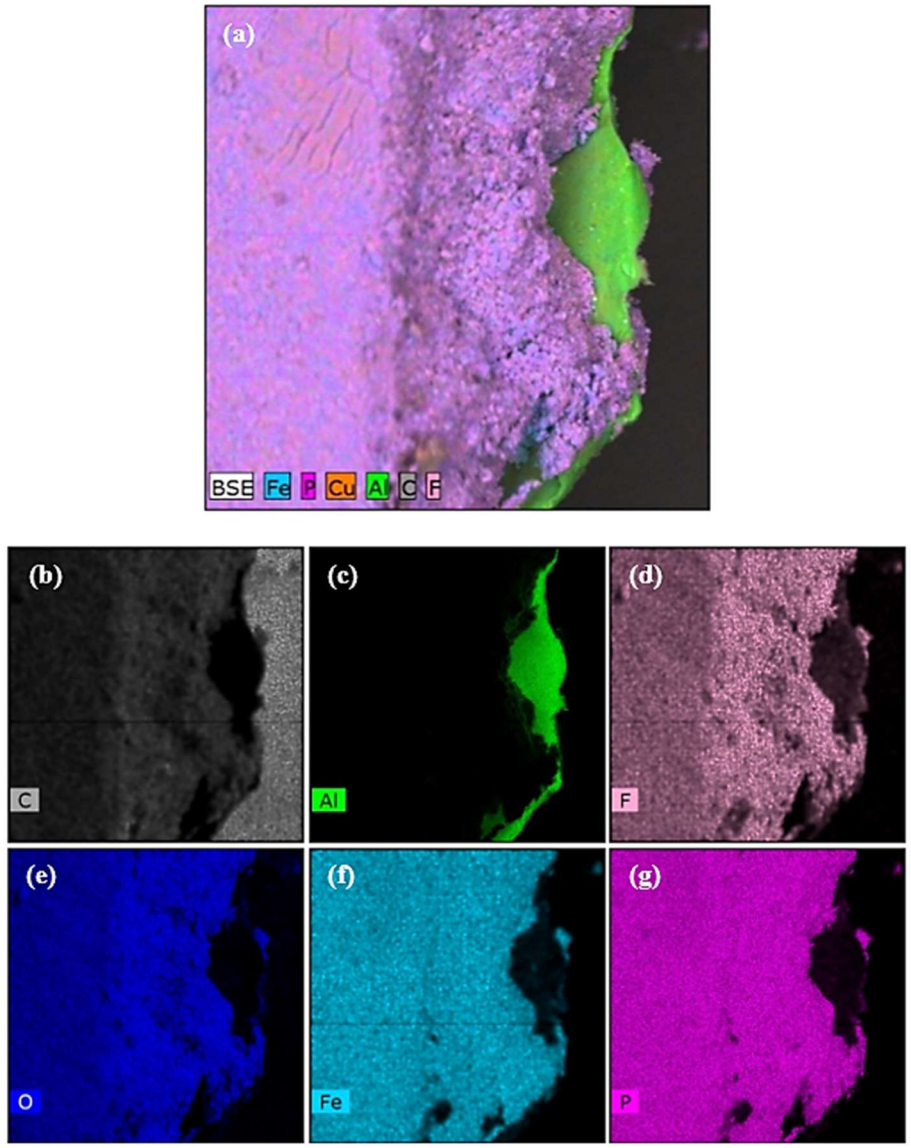
Şekil 5.1 Ön ısıl işlem sonrası LFP katot plakalarındaki renk değişimi

5.1.1 SEM İncelemeleri ve EDX Analizi

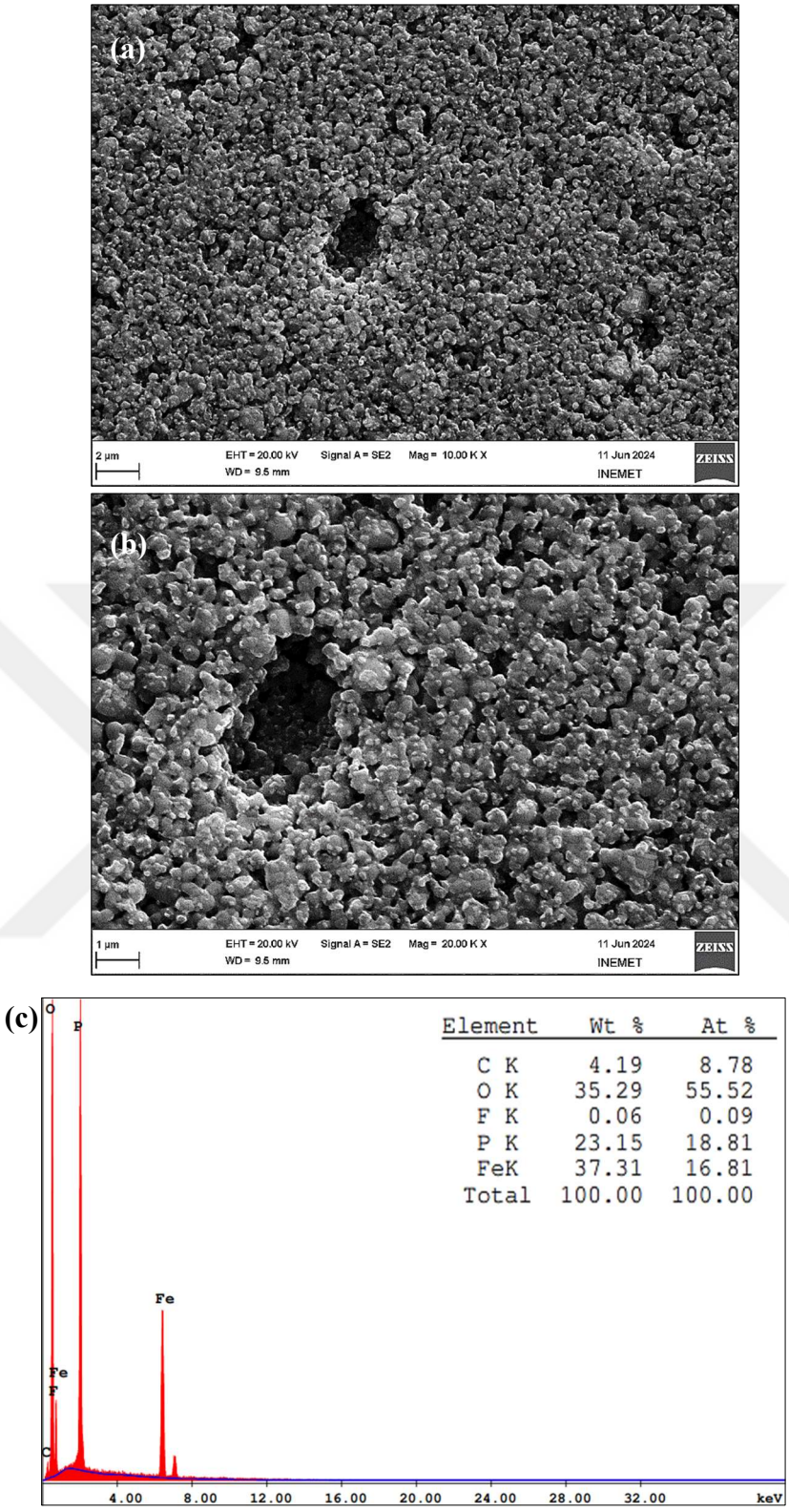
Şekil 5.2(a-c)'de LFP katot plakasına ait SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları ve elementel haritalama görüntüleri görülmektedir. LFP'deki düzensiz morfolojiye rağmen, bağlayıcı maddenin etkisiyle ana partiküller aglomere olmuş haldedir. EDX analizinden elde edilen veriler, katot malzemelerinin başlıca C, O, F, P ve Fe'den oluştuğunu göstermiştir (Şekil 5.2c). Elementel haritalama görselleri, Fe, P ve O'nun dağılım alanlarının önemli ölçüde örtüştüğünü ortaya koyarak, orijinal örneğin esas olarak $LiFePO_4$ formunda olduğunu göstermektedir ve F ile bu üç elementin dağılımı daha yoğundur (Şekil 5.3(a-g)). Bu durum, elektrolitteki F'nin katot malzemesine nüfuz ederek F ve $LiFePO_4$'ün bağlanmasına neden olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, C elementinin dağılımı nispeten dağınıktır ve diğer elementlerin dağılımıyla örtüşmez, bu da onun karbon (asetilen siyahı) ve bağlayıcı (PVDF) formunda olduğunu göstermektedir [57]. Daha spesifik olarak, C ve F'nin molar fraksiyonları sırasıyla %16.82 ve %3.66 olup, bu da katot malzemelerinde bağlayıcı PVDF ve iletken katkı maddeleri gibi büyük miktarlarda florokarbon malzemenin bulunduğunu işaret etmektedir. LFP plakalarına kıyasla, önceden belirlenmiş koşullar altında oksitlenmiş O-LFP plakaları çok daha az aglomere olmuştur (Şekil 5.4a-b). Ayrıca, büyük taneler çeşitli küçük düzensiz ve pürüzlü parçacıklarla kaplanmıştır ve EDX analizi sonucunda bu parçacıkların O, P ve Fe olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.4c). C ve F içeriği keskin bir şekilde azalmıştır. Bu farklar, ısıl işlem sırasında yapıdaki elektrolitin uzaklaştırılması ve bağlayıcı PVDF'ın oksidatif bozunması ile açıklanabilir [88]. O-LFP'ye ait EDX analizinde Al tespit edilmemesinin sebebi, analiz edilen malzemenin Al folyodan ayrılmış olup yalnızca LFP aktif malzemesinden oluşmasıdır (Şekil 5.4c). O-LFP'ye ait elementel haritalama görüntüleri öğütülmüş O-LFP tozu kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 5.5(a-g)). Elementel haritalama görüntülerinde C'nin diğer elementlerle örtüşmemesi ve diğer elementlerin yer aldığı bölgelerin aksine kısımlarda yer alması karbon altlık kullanımından kaynaklanmaktadır.



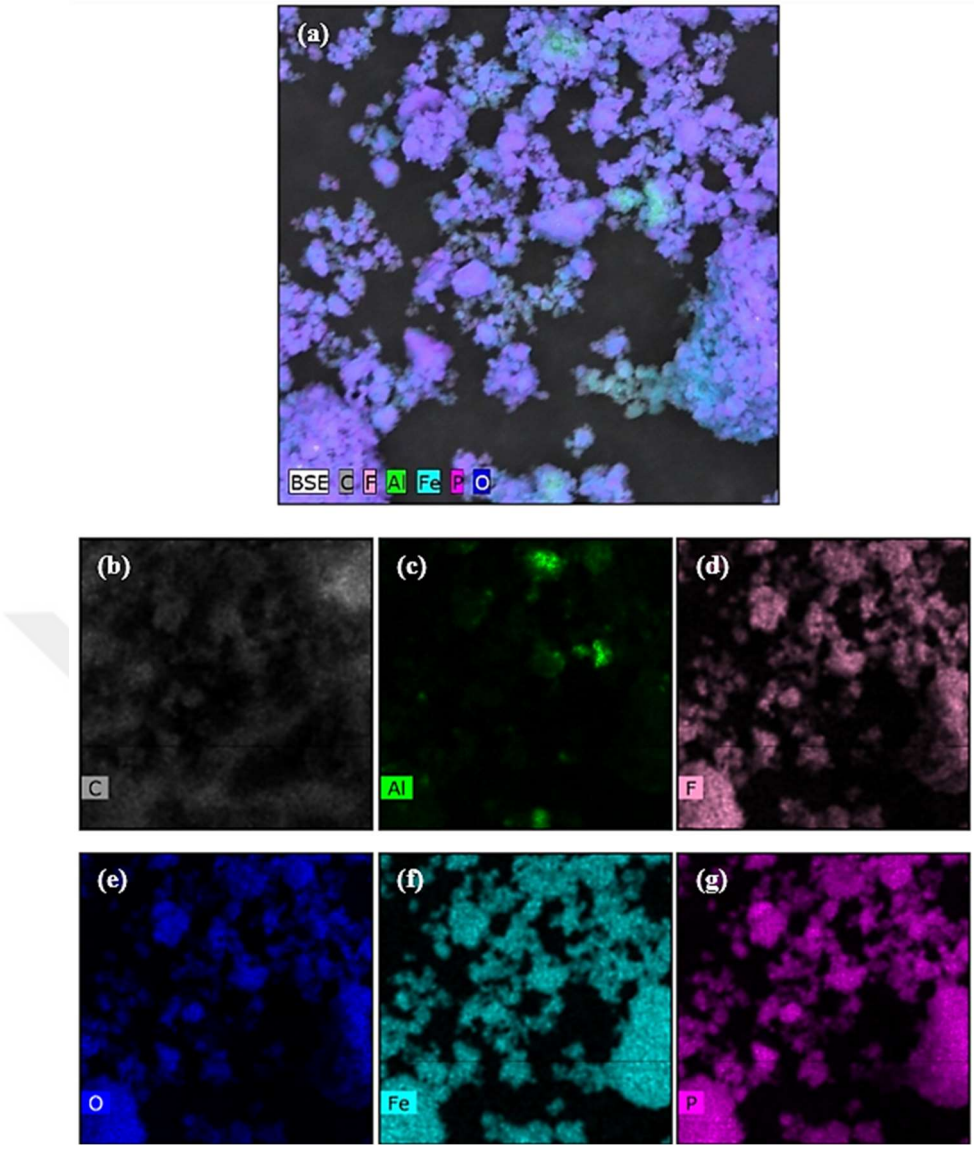
Şekil 5.2 LFP malzemesine ait (a) 10000x büyütmedeki SEM görüntüsü (b) 20000x büyütmedeki SEM görüntüsü (c) EDX analizi



Şekil 5.3 LFP malzemesine ait (a-g) elementel haritalama görüntüleri



Şekil 5.4 O-LFP malzemesine ait (a) 10000x büyütmedeki SEM görüntüsü (b) 20000x büyütmedeki SEM görüntüsü (c) EDX analizi



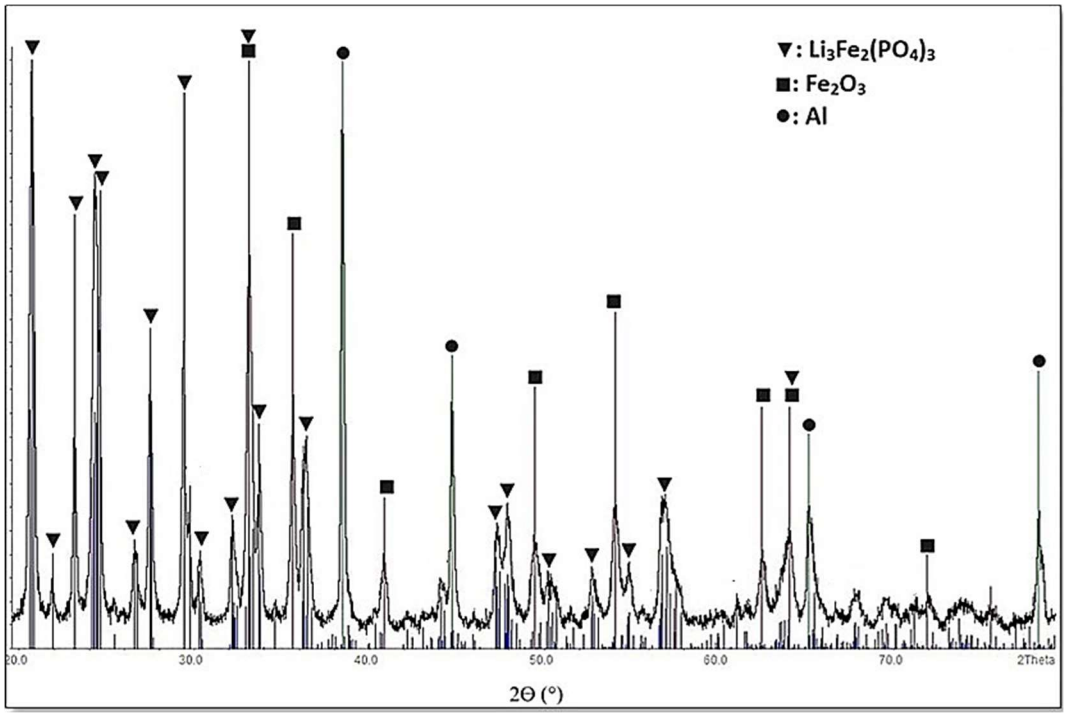
Şekil 5.5 Öğütülmüş O-LFP katot malzemesine ait (a-g) elementel haritalama görüntüleri

5.1.2 XRD Analizi

Ön ısıl işlem sonrası öğütülmüş O-LFP'deki faz değişimlerini tespit etmek amacıyla XRD yöntemi kullanılmıştır. Şekil 5.6'da O-LFP malzemesine ait XRD paterni görülmektedir. O-LFP'deki iki ana faz, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ (PDF: 01-074-3235) ve Fe_2O_3 (PDF: 00-033-0664) olarak tespit edilmiş olup elde edilen sonuç literatürle uyumludur [7,88,89]. XRD paterninde olivin $LiFePO_4$ fazına ait piklerin tespit edilmemiş olması malzemenin tamamının oksitlendiğini işaret etmektedir. Bu sonuca göre, $LiFePO_4$ katot malzemelerinin oksidasyonu Eşitlik 5.1 ile ifade edilebilir [7,79,88].

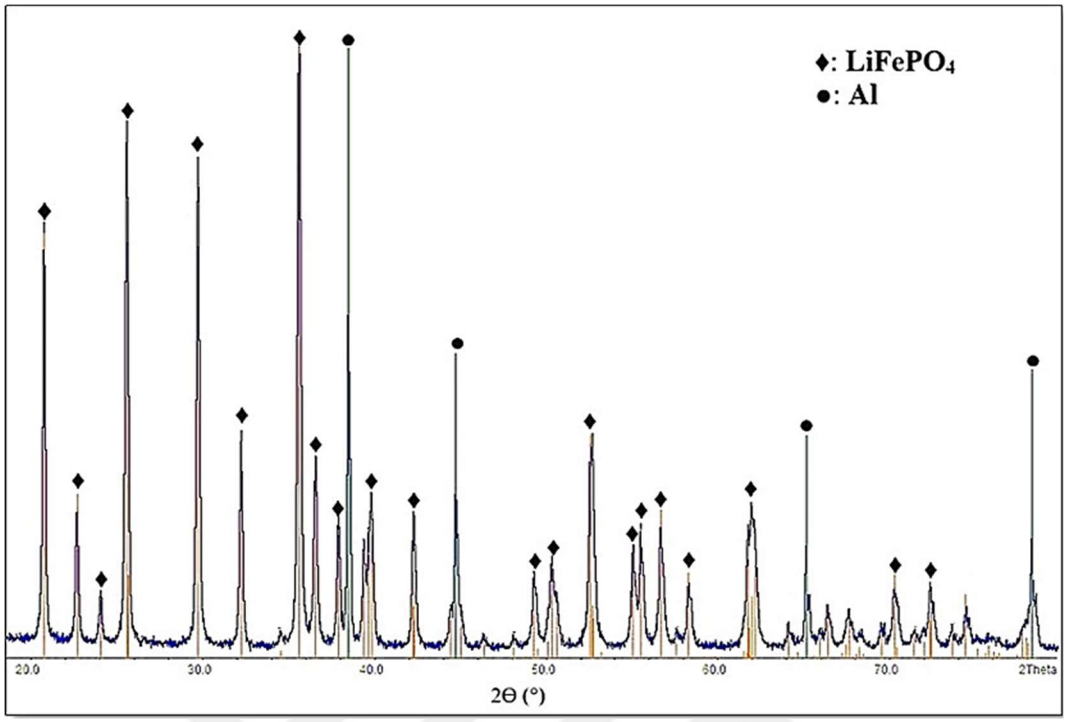
$$12LiFePO_4 + 3O_2 \rightarrow 4Li_3Fe_2(PO_4)_3 + 2Fe_2O_3 \quad (5.1)$$

Ön ısıl işlem sonrası aktif katot malzemesi Al folyo ile birlikte öğütüldüğü için alüminyuma (PDF: 01-071-4622) ait kırınım pikleri de XRD paternlerinde tespit edilmiştir.



Şekil 5.6 O-LFP malzemesine ait XRD paterni

LFP malzemesine ait XRD paterni ise başlangıç malzememizin $LiFePO_4$ (PDF: 81-1173) olduğunu kanıtlar şekilde $LiFePO_4$ ve Al folyodan gelen Al piklerini göstermiştir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7 LFP malzemesine ait XRD paterni

5.1.3 Kimyasal Karakterizasyon Sonuçları

LFP ve O-LFP malzemelerinin kimyasal bileşimi, ICP yöntemi ile analiz edilmiştir. Karbon ve kükürt analizleri ise karbon-kükürt analiz cihazı ile yapılmıştır. Her iki tozun kimyasal bileşimleri Tablo 5.1'de görülmektedir. Ön ısıl işlem sonrası malzemedeki Cu, Fe, Li ve P konsantrasyonlarında küçük değişiklikler gözlenmiştir. Ancak C miktarı %3.5'dan %0.1'in altına düşmüştür. Dolayısıyla LFP malzemesine uygulanan ön ısıl işlem ile karbonun uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir.

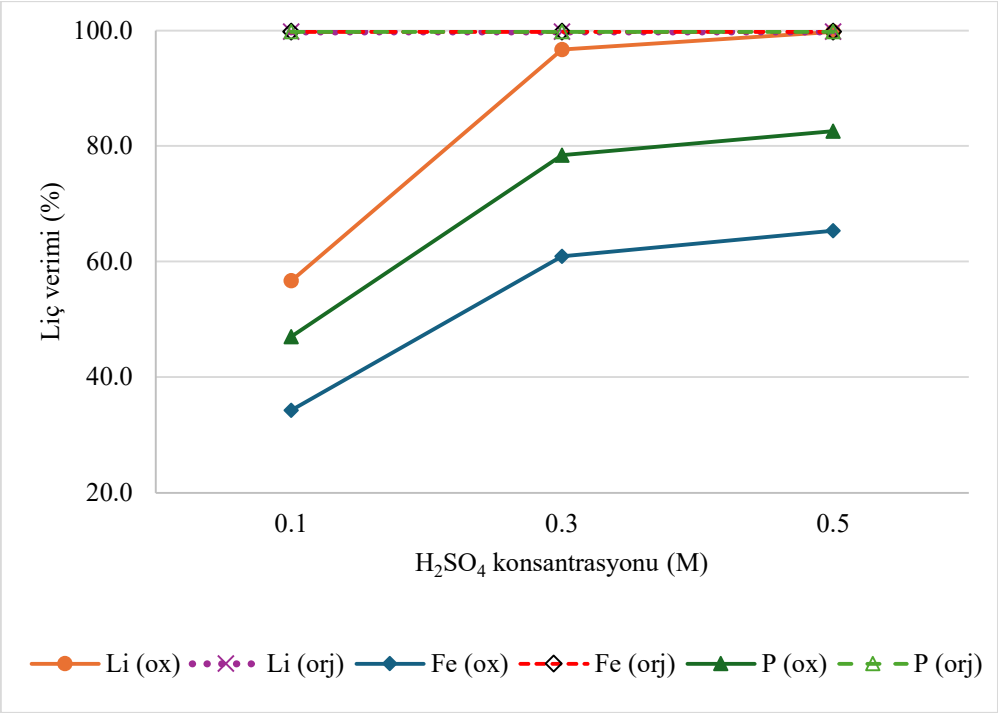
Tablo 5.1 LFP ve O-LFP malzemesinin kimyasal bileşimi

	Al(%)	**Cu(%)**	**Fe(%)**	**Li(%)**	**P(%)**	**C(%)**	**S(%)**
LFP	10.3	0.2	26.4	3.7	15.3	3.5	-
O-LFP	8.5	0.3	28.1	3.8	16.3	<0.1	-

5.2 LFP ve O-LFP'nin Liç Parametrelerinin İncelenmesi

5.2.1 Ön Isıl İşlem ve Asit Konsantrasyonunun Liç Verimine Etkisi

Asit konsantrasyonunun ve ön ısıl işlemin liç üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, LFP ve O-LFP malzemesi, sıvı/katı oranı 120 ml/g olacak şekilde 0.1, 0.3 ve 0.5 M asit konsantrasyonlarında 25 °C'de 60 dakika süreyle sülfürik asit liçine tabi tutulmuştur. Belirlenen şartlarda LFP malzemesindeki Li, Fe ve P %99.8 verimle çözeltiye alınmıştır ve liç verimleri asit konsantrasyonundan etkilenmemiştir. Bu durum yüksek sıvı/katı oranı ile ilişkilendirebilir. O-LFP malzemesindeki Li, Fe ve P için en düşük liç verimi sırasıyla %56.7, %34.3 ve %47 olacak şekilde 0.1 M asit konsantrasyonunda elde edilmiştir. Dolayısıyla 0.1 M asit konsantrasyonu liç verimliliği açısından düşük kaldığı belirlenmiştir. Literatürde belirtildiği gibi [7,81,90–92] artan asit konsantrasyonu metal çözünme verimlerini artırmıştır. 0.3 M asit konsantrasyonunda Li, Fe ve P için sırasıyla %96.7, %60.9 ve %78.4 olan liç verimleri, asit konsantrasyonu 0.5 M'ye çıkarıldığında %99.6, %65.4 ve %82.6'ya yükselmiştir. H_2SO_4 konsantrasyonu arttıkça, çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonunun artması nedeniyle Li^{+}, Fe^{+3} ve PO_4^{-3} liç hızı artmıştır. Bu durum, artan asit konsantrasyonunun liç sistemindeki metal bileşiklerine bağlanan proton miktarını artırmasıyla açıklanabilir [9,79,93].



Şekil 5.8 Asit konsantrasyonu ve ön ısıl işlemin liç verimi üzerindeki etkisi (Sıvı/katı oranı: 120 ml/g, sıcaklık: 25 °C, süre: 60 dakika)

Şekil 5.8'deki grafikten görülebileceği üzere, 0.3 M asit konsantrasyonundaki Li liç verimi %96.7 olup, ısıl işlemin belirlenen liç koşullarında Li'nin çözeltiye geçişini bir miktar zorlaştırdığı anlaşılmaktadır. Asit konsantrasyonu 0.1 M seviyesine düştüğünde, Li'nin %56.7 verim ile çözeltiye alınmasının daha da zorlaştığı görülmüştür.

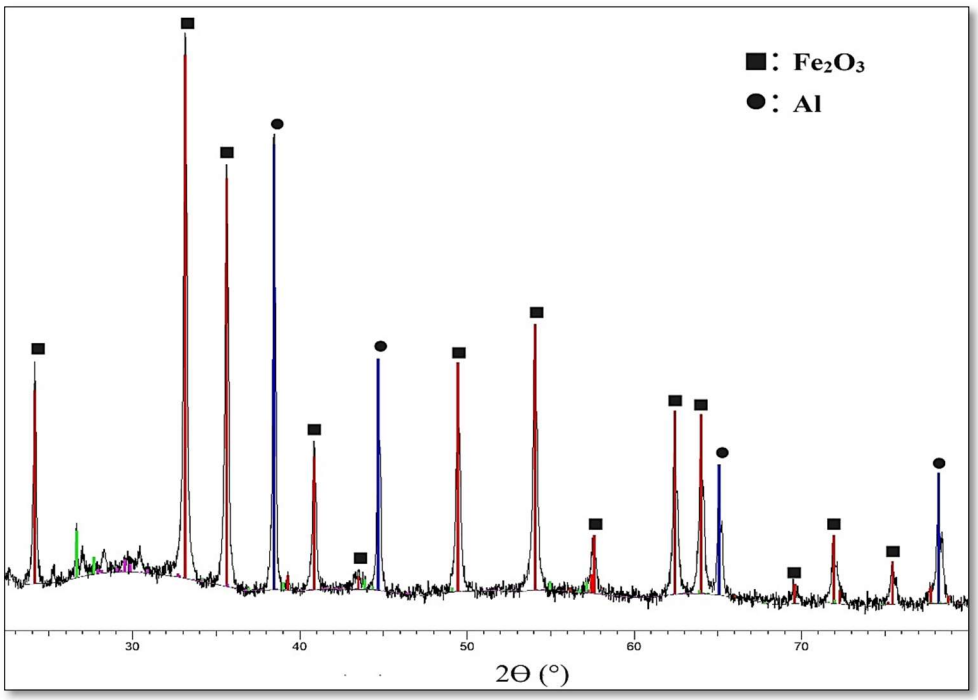
Literatürde yapılan bir çalışmada, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ön işlemin LFP malzemesinin liçi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kavurma sıcaklığı 400 °C'den 600 °C'ye yükseldiğinde, belirlenen liç koşulları altında Li'nin liç oranı %89.29'dan %79.69'a düşmüştür [57]. Bir başka çalışmada, 300 °C ve 400 °C sıcaklıklarda yapılan ön işlemler sonucu elde edilen malzemelerde neredeyse tam çözünme elde edilmiştir. Bununla birlikte, ısıl işlem 500 °C'ye ulaştığında daha düşük bir liç verimi gözlemlenmiştir, bu durumun daha yüksek sıcaklıklarda daha stabil oksit yapılarının oluşmasından kaynaklanmış olabileceği bildirilmiştir [58].

Şekil 5.8'de görüldüğü üzere, ön ısıl işlem Fe'nin liç davranışını önemli ölçüde etkilemiştir. O-LFP malzemesindeki Fe'nin liç verimliliği LFP katot malzemesindeki Fe'nin liç verimine kıyasla önemli ölçüde azalmıştır. LFP katot malzemesindeki Fe'nin liç verimi 3 farklı asit konsantrasyonunda %99'un üzerinde

sabit kalmıştır. O-LFP katot malzemesindeki Fe liç verimleri ise 0.1, 0.3 ve 0.5 M asit konsantrasyonlarında sırası ile %34.3, %60.9 ve %65.4'tür. Isıl işlem sırasında Fe^{+2}'nin Fe^{+3}'e yükseltgenmesi Fe^{+3} iyonunun sülfürik asit sisteminde daha zor çözeltiye alındığını göstermektedir.

Bir çalışmada 450–700 °C aralığındaki kavurma sıcaklıklarının LFP'nin liçi üzerine etkisi incelenmiştir. Benzer şekilde ısıl işlemin Fe'nin liç davranışı üzerinde önemli bir etkisi olmuştur. 450 °C'de Fe'nin liç verimliliği %96.6 iken, sıcaklık 700 °C'ye yükseldiğinde %73.02'ye düşmüştür. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, kavurma sıcaklığının artmasının $LiFePO_4$ katot malzemelerinin oksidasyonunu hızlandırdığı çıkarımı yapılabilir. Bu süreçte büyük miktarda Fe_2O_3 üretilmiş ve bu da seyreltilmiş sülfürik asit liç sistemi tarafından liç edilen Fe miktarının azalmasına neden olmuştur [88].

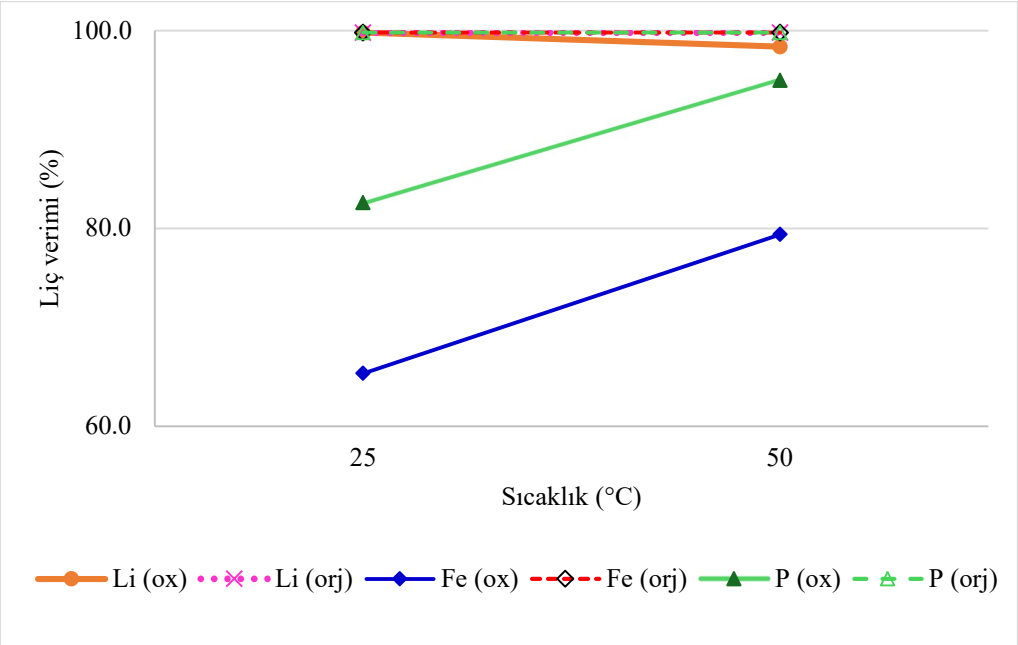
Liç işlemi sonrasında katı sıvı ayrımı yapıldıktan sonra kalan liç artığına yapılan XRD analizleri de bu durumu doğrulamaktadır. XRD sonuçlarına göre liç artığı yüksek oranda Fe_2O_3 ve Al'den oluşmaktadır (Şekil 5.9). Fe_2O_3 fazının varlığı, yüksek değerlikli ferrik oksitin indirgenmesinin zor olduğunu kanıtlamaktadır [88].



Şekil 5.9 O-LFP malzemesinin sülfürik asit liç artığına ait XRD paterni (0.5 M H_2SO_4, sıvı/katı oranı: 120 ml/g, sıcaklık: 25 ºC, süre: 60 dakika)

5.2.2 Sıcaklığın Liç Verimine Etkisi

Sıcaklığın liç verimine etkisini belirlemek için, LFP ve O-LFP malzemeleri, sıvı-katı oranı 120 ml/g olacak şekilde, 0.5 M H_2SO_4 konsantrasyonunda 60 dakika süre ile 25 ºC ve 50 ºC sıcaklıklarda liç işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.10'da görülmektedir.



Şekil 5.10 Sıcaklığın liç verimine etkisi (0.5 M H_2SO_4, sıvı/katı oranı: 120 ml/g, süre: 60 dakika)

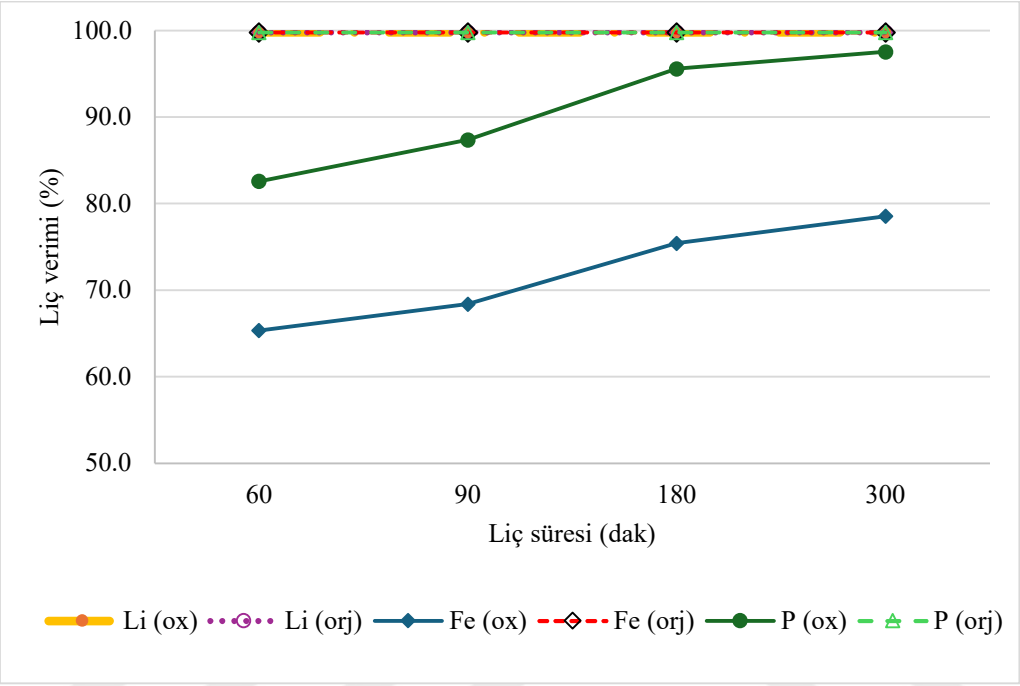
LFP malzemesinin liç verimliliği, sıcaklık artışından etkilenmemiş olup, belirtilen koşullarda yapılan deneyler sonucunda Li, Fe ve P liç verimlilikleri %99'un üzerindedir. O-LFP'de ise, Li liç verimi 25°C'de %99.8 olarak tespit edilmiş ve sıcaklığın artmasıyla literatürle uyumlu şekilde hafifçe azalarak %98.4'e gerilemiştir [82]. Reaksiyon sıcaklığı 25°C iken %65.4 ve %82.6 olan Fe ve P liç verimleri, sıcaklığın 50°C'ye çıkarılmasıyla sırasıyla %79.4 ve %95'e yükselmiştir.

Sıcaklığın artması, daha düşük enerjiye sahip bazı moleküllerin aktif hale gelmesine neden olur, bu da reaktantlardaki aktif molekül sayısını artırarak liç verimliliklerinin yükselmesine yol açar [86]. Liç işlemi sırasında, sıcaklık artışı, sıvı fazdaki reaktanların difüzyon hızını artırarak kütle transferini hızlandırır [91].

5.2.3 Sürenin Liç Verimine Etkisi

Sürenin liç verimi üzerindeki etkisini araştırmak için, LFP ve O-LFP malzemeleri, 120 ml/g sıvı katı oranında ve 0.5 M asit konsantrasyonunda 25 °C'de 300 dakika boyunca sülfürik asit liçine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.11'da görülmektedir. Yapılan deneylerde LFP malzemesi için 60 dakika sonunda %99.8 liç verimi elde edilmiş ve bu verim süreye bağlı olarak değişmemiştir. Her iki malzeme için de 60 dakika sonunda Li liç verimi neredeyse %100'e ulaşmıştır. O-LFP'deki Fe ve P liç oranları ise zamanla artmıştır. 60 ve 90 dakika sonunda elde

edilen liç oranları arasında büyük farklar gözlenmemiştir. 60 dakika sonunda Fe ve P liç verimleri sırasıyla %65.4 ve %82.6 iken, 180 dakika sonunda bu değerler %75.4 ve %95.6'ya yükselmiştir. 300 dakika sonunda liç oranları hafifçe artarak maksimum seviyeye ulaşmıştır. Ancak, Li 60 dakika sonunda zaten neredeyse %100 oranında çözeltiye geçtiği için daha uzun reaksiyon süreleri gereksizdir.



Şekil 5.11 Liç süresinin liç verimi üzerine etkisi (0.5 M H_2SO_4, sıcaklık: 25 °C, sıvı/katı oranı: 120 mL/g)

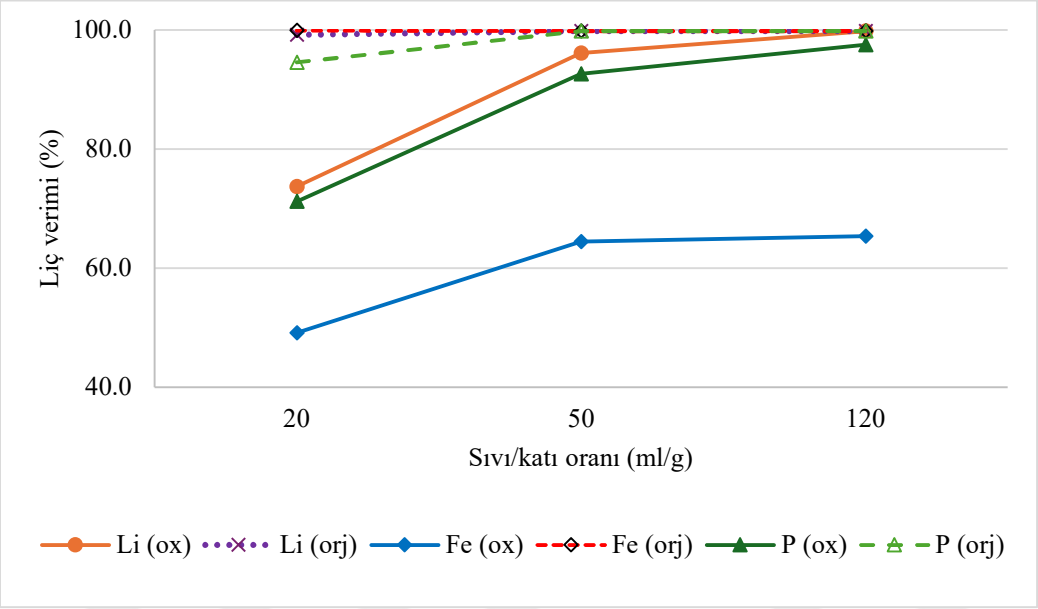
5.2.4 Sıvı/Katı Oranının Liç Verimine Etkisi

Sıvı/katı oranının liç verimi üzerindeki etkisini anlamak için, LFP ve O-LFP katot malzemeleri, 0.5 M asit konsantrasyonunda 60 dakika boyunca sülfürik asit liçine tabi tutulmuştur. Liç işlemi 25 °C'de gerçekleştirilmiş ve süreç için sıvı/katı oranları 20, 50 ve 120 ml/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.12'de görülmektedir.

Sıvı/katı oranı 20 ml/g iken, O-LFP'deki Li liç verimi %73.7 olarak bulunmuştur. Ancak, sıvı/katı oranı 50 ml/g'a yükseltildiğinde %96.1'e çıkmıştır. En yüksek Li liç verimi sıvı/katı oranı 120 ml/g olduğunda elde edilmiş ve %99.8'e ulaşmıştır. Bu artış trendi aynı zamanda Fe ve P liç verimlerinde de gözlenmiştir. Örneğin, 20 ml/g sıvı/katı oranında Fe ve P için sırasıyla %49.1 ve %71.2 gibi düşük verimler elde edilmiştir. Ancak, sıvı/katı oranı 50 ml/g'de bu değerler sırasıyla %64.4 ve

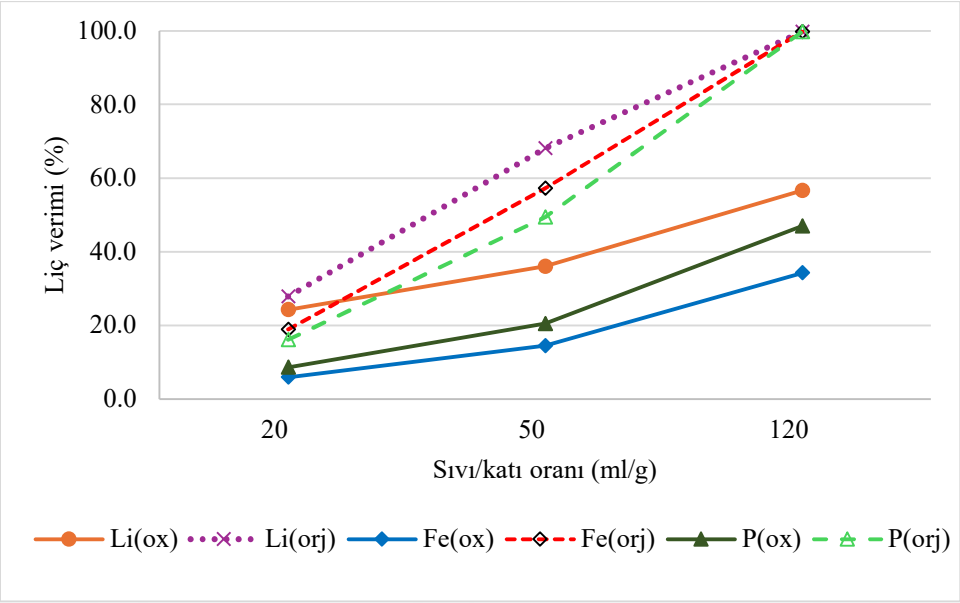
%92.6'ya yükselmiştir. Sıvı/katı oranı 120 ml/g'ye çıktığında ise liç verimlerinde belirgin bir fark olmamış, yalnızca hafif bir artış gözlenmiştir.

Bu sonuçlar yüksek sıvı/katı oranlarının daha yüksek liç verimliliklerini ortaya koyduğunu göstermektedir. Çünkü oranlar yüksek olduğunda, katot tozu ile liç çözeltisindeki sülfürik asit arasında daha fazla temas alanı oluşur, bu da liç verimliliğini artırır [9,94–97].



Şekil 5.12 Sıvı/katı oranının liç verimine etkisi (0.5 M H_2SO_4, sıcaklık: 25 °C, süre: 60 dakika)

Öte yandan, LFP malzemesindeki elementlerin liç oranlarının belirlenen koşullarda sıvı/katı oranından büyük ölçüde etkilenmediği ve üç farklı koşulda da liç verimlerinin %90'ın üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek asit konsantrasyonunun etkisiyle açıklanabilir. Bunu doğrulamak için, 0.1 M asit konsantrasyonunda ek deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.13'te gösterilmektedir.



Şekil 5.13 Sıvı/katı oranının liç verimine etkisi (0.1 M H_2SO_4, süre: 60 dakika, sıcaklık: 25 °C)

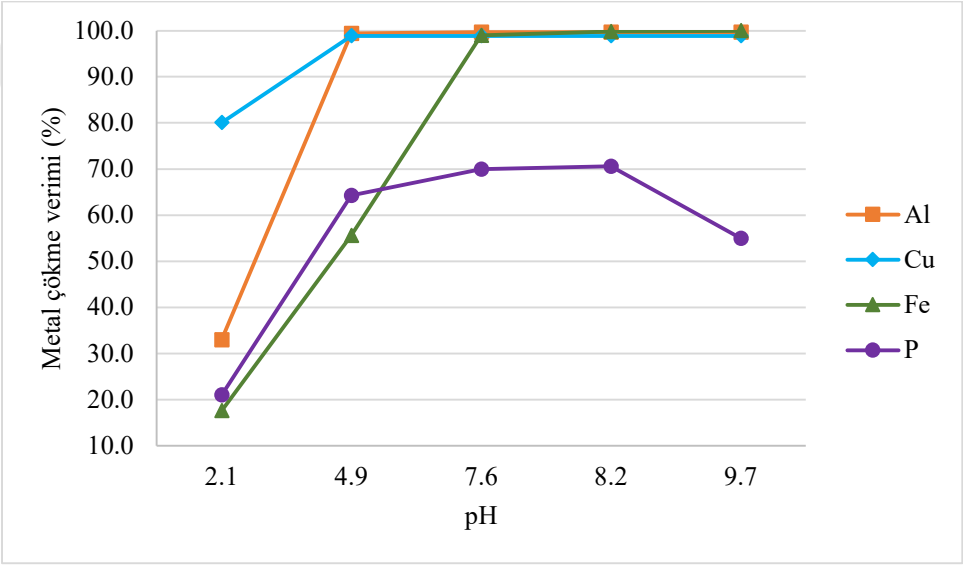
Bu sonuçlar, ön ısıl işlem uygulanmamış numunelerde düşük asit konsantrasyonunda (0.1 M) sıvı/katı oranının liç verimi üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermektedir. Sıvı/katı oranı arttıkça liç verimleri önemli ölçüde artmaktadır. Özellikle 120 ml/g değerinde verimler neredeyse %100'e ulaşmaktadır.

5.3 Çözeltiye Alınan LFP ve O-LFP'nin Saflaştırma ve Çöktürme İşlemlerinin İncelenmesi

Liç deneyleri sonucunda elde edilen yüklü çözeltiler Li ile birlikte Al, Cu, Fe gibi empüriteler içerir. Yüksek saflıkta Li_3PO_4 tuzu elde edebilmek için yüklü çözeltiden öncelikle empüritelerin uzaklaştırılması gerekir ve bu işlem kimyasal çöktürme ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için ilk olarak Al, Fe, Cu gibi safsızlıklar giderilmiş ve ardından lityum, Li_3PO_4 olarak çöktürülmüştür.

Yapılan ön deneyde, O-LFP120 solüsyonundan 30 ml'lik çözeltiye yavaşça 10 M NaOH eklenmiştir ve pH metre ile pH değişimleri gözlemlenmiştir. pH 2.1, 4.9, 7.6, 8.2, ve 9.7 olduğunda çözeltiden numuneler alınmış ve 0.45 µm por açıklığına sahip şırınga ucu filtresi ile filtrelenmiştir. Numunelerin konsantrasyonları ICP cihazı ile analiz edilmiştir. Şekil 5.14'te farklı pH değerlerinde metallerin çöktürme verimleri görülmektedir. Çöktürme verimleri, asidik liç solüsyonundaki başlangıç metal konsantrasyonu ile pH ayarlaması sonrası filtre edilen solüsyondaki metal

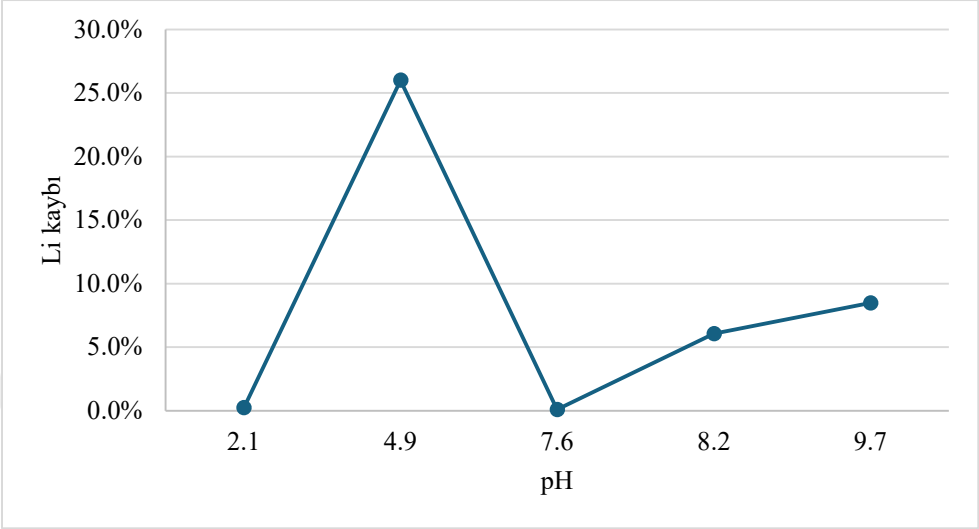
konsantrasyonu arasındaki farkın, başlangıç metal konsantrasyonuna bölünmesiyle hesaplanmıştır. Artan pH ile birlikte metal çöktürme verimleri de artmaktadır. Verim tüm metaller için pH 7.6'da maksimum seviyeye ulaşmıştır. Literatürle uyumlu şekilde fosforun çökme verimi pH 8.2'den sonra düşmüş yani sıvıdaki konsantrasyonu artmıştır [98]. Cai ve diğerlerinin yaptığı çalışmada pH 8'den sonra ana sıvıdaki PO_4^{-3} konsantrasyonu artmış ve toplanan katıların ağırlığı azalmıştır. Bunun nedeni, karışımın $FePO_4 \cdot 2H_2O$ ve $Fe(OH)_3$'nin çift doygunluk bölgesine girmesidir; bu bölgede çökelmiş $FePO_4 \cdot 2H_2O$ kısmen çözünür ve $Fe(OH)_3$ olarak çökelir. $Fe(OH)_3$, $FePO_4 \cdot 2H_2O$'dan daha düşük moleküler ağırlığa sahip olduğundan, toplanan katıların ağırlığının azalmasına neden olur [98].



Şekil 5.14 Farklı pH değerlerinde metallerin çökme verimleri

Li kaybı, pH değeri arttıkça artış göstermiştir fakat pH 4.9'da %26 ile en yüksek seviyededir (Şekil 5.15). Benzer şekilde, Chernyaev vd. NaOH ve LiOH ile yaptıkları deneylerin sonuçlarında, $Al(OH)_3$ tortusunda Li^+ kaybının pH 3.5 ve 4'te en yüksek olduğu sonucuna varmışlardır. Bu durum, Fe ve Al çökelmesi sırasında önemli miktarda Li^+ kaybı olabileceğini öne sürmektedir, ancak pH arttıkça Li^+ kaybı önemli ölçüde azalmaktadır. Hamzaoui ve diğerleri alüminyum hidroksit kullanarak doğal tuzlu sulardan Li geri kazanımı üzerine yaptıkları çalışmada benzer bir olgu gözlemlemişlerdir. Örneğin, pH 4.3'te, Li^+'nnn %30'u alüminyum hidroksit tarafından emilmiştir ve tortudaki Li içeriği pH 5.5'e kadar artan pH ile azalmış ve bu noktada Li tamamen çözeltiye salınmıştır. pH 4'teki Li kaybı, taze amorf alüminyum hidroksitin Li^+ iyonları için etkili bir sorbent olmasına

bağlanabilir çünkü küçük Li^+ iyonları hidroksit bileşiğine interkale olabilir. pH'ın daha da artması, jel kalınlaşmasını ve kristalleşmesini teşvik edebilir, bu da sorptif özelliklerini azaltarak lityum iyonlarının alüminyum hidroksitten deinterkale olmasına ve serbest kalmasına neden olur [99].



Şekil 5.15 Farklı pH değerlerinde Li kaybı

Ön deneyden elde edilen sonuçlara göre Li'yi en yüksek saflık ve en az kayıpla geri kazanmak için en uygun pH değeri 7.6 gibi görünmektedir. Ancak, bu pH değerindeki çözeltinin bir gün sonra sarımtırak bir renk aldığı gözlemlenmiştir, bu da çözeltide hala safsızlık olabileceğini göstermektedir. Öte yandan, 8.2 ve 9.7 pH değerlerine sahip çözeltiler tamamen berraktır. pH 9.7 değerinde daha yüksek Li kayıpları gözlemlendiği için uygun pH aralığı 8.0-8.5 olarak belirlenmiştir.

Shin ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, başlangıç Li konsantrasyonu, çözeltinin başlangıç pH değeri, sıcaklık ve Na_3PO_4'ün mol eşdeğer oranı gibi çeşitli deneysel koşullar altında lityumun Na_3PO_4 eklenerek Li_3PO_4 olarak çöktürülmesi incelenmiştir. 17 g/L lityum içeren çözeltideki Li'nin %96.6'sı çökerken, 1.7 g/L Li içeren çözeltideki Li'nin %89.2'si çökmüştür. Li konsantrasyonu arttıkça Li çökelme verimliliğinin arttığı bildirilmiştir [100].

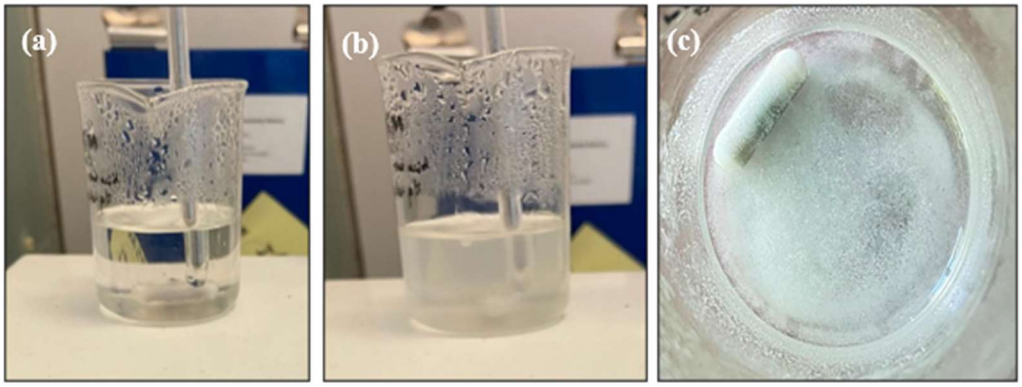
Bir başka çalışmada düşük Li başlangıç konsantrasyonlarına sahip liç çözeltilerinin, çöktürme sürecinde daha düşük bir konsantrasyon gradyanına ve daha yavaş kinetiğe yol açtığı bildirilmiştir [101].

O-LFP120 stok solüsyonunun Li konsantrasyonu düşük olduğundan (314.7 mg/L) daha yüksek Li konsantrasyonuna sahip çözeltiler elde etmek amacıyla sıvı/katı

oranı 20 ml/g olacak şekilde hem LFP malzemesi hem de O-LFP malzemesi kullanılarak liç solüsyonları hazırlanmıştır. 987.8 mg/L Li ve 3994 mg/L P konsantrasyonuna sahip 35 ml'lik O-LFP20 stok solüsyonuna yavaşça 10 M NaOH eklenerek pH 8.0-8.5 aralığına getirilmiş ve safsızlıkların çöktürülmesi sağlanmıştır. Çözelti 1 saat boyunca bekletildikten sonra katı-sıvı ayrımı vakum filtrasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir ve elde edilen çözeltinin elementel konsantrasyonları ICP cihazı ile analiz edilmiştir. 851 mg/L Li ve 1271 mg/L P içeren yüklü çözelti, Li'yi Li_3PO_4 olarak çöktürmek için kullanılmıştır. Li_3PO_4'ün çöktürme reaksiyonu Eşitlik 5.2 ile ifade edilir [91].

$$3Li^{+} + PO_4^{-3} \rightarrow Li_3PO_{4(katı)} \quad (5.2)$$

Teorik olarak çözeltideki Li ve P konsantrasyonları Li_3PO_4 çöktürmek için gerekli olan 3:1 mol oranını sağlamaktadır. Bu sebeple ek bir fosfat kaynağı kullanılmadan deneyler devam ettirilmiştir. Literatüre göre Li_3PO_4 çökelmesi için en uygun pH aralığı 11-13'tür [102]. Bu bağlamda başlangıç pH'ı 8.0-8.5 olan çözeltinin pH'ı, 0.1 ml 10 M NaOH eklenerek 11-12 aralığına getirilmiştir. Artan sıcaklık, Li_3PO_4'ün çözünürlüğünü azaltarak çökelme verimini artırmaktadır. Bu nedenle, çözeltinin 85 °C'ye ısıtılması ve 300 devir/dak hızında 1 saat boyunca karıştırılması sağlanmıştır. Çökelme sürecinin başladığı, çözeltinin beyazımsı bir renk almasıyla gözlemlenmiştir (Şekil 5.16). Sıcaklık artışı, Li_3PO_4'ün çözünürlüğünü azaltmanın yanı sıra, reaksiyon kinetiğini de artırarak daha hızlı bir çökelme süreci sağlamaktadır [101].



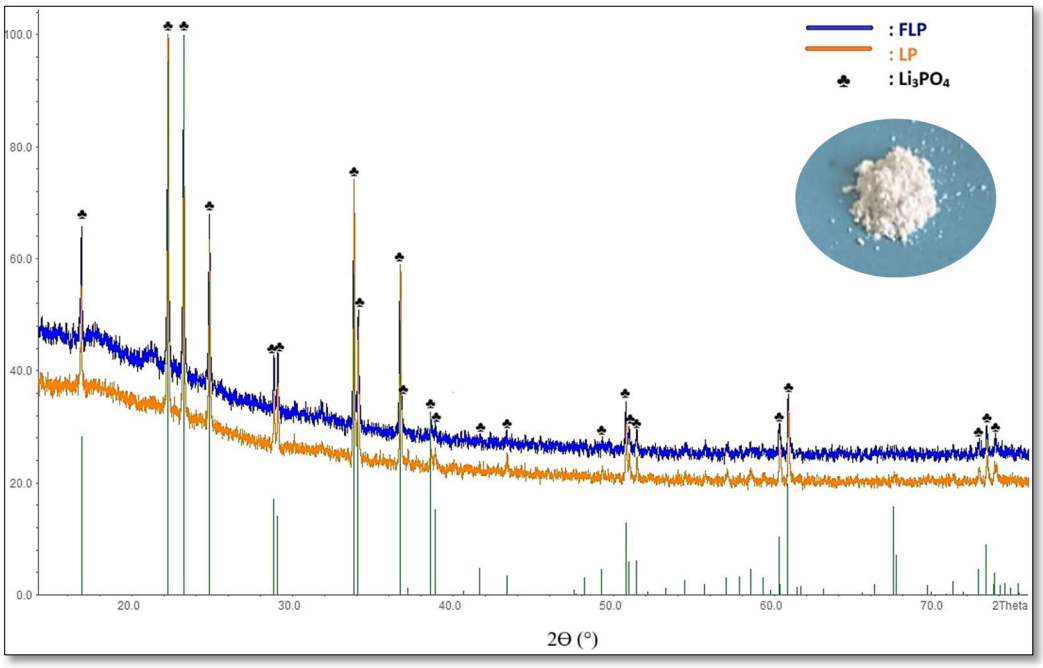
Şekil 5.16 (a) Li ve P yüklü başlangıç solüsyonu (b) Çökelmenin başlaması ile solüsyon renginin beyaza dönmesi (c) İşlem sonunda beherde çökelen tuz

Deney sırasında çözelti hacminin önemli bir kısmı buharlaşmış ve nihai hacim 8 ml olarak ölçülmüştür. Katı-sıvı ayrımı vakum filtrasyonu kullanılarak yapılmış ve çökelti saf su ile yıkanmıştır. Ardından, elde edilen çökelti 60 °C'de bir gün boyunca etüvde kurutulmuştur. Filtrasyon sonrası kalan çözeltideki Li içeriği ICP analizleriyle 579.4 mg/L olarak belirlenmiştir. Başlangıç ve son Li değerleri karşılaştırıldığında, tuz çöktürme verimi %81.84 olarak hesaplanmıştır. Liç ve saflaştırma adımlarında meydana gelen kayıplar dikkate alındığında, ön ısıl işlem uygulanmış malzemeden elde edilen lityumun toplam geri kazanım oranı %70.37 olarak bulunmuştur.

Elde edilen çökelti "LP" olarak adlandırılmış ve 0.111 gram olarak tartılmıştır. Teorik çöktürme verimi hesaplanırken, saflaştırma sonrası kalan 30 ml çözeltideki Li ve P miktarları sırasıyla 25.53 mg ve 38.13 mg olarak belirlenmiştir. Bu değerler, lityum ve fosforun molar kütleleri göz önünde bulundurulduğunda, 3.69 mmol Li ve 1.23 mmol P'ye karşılık gelir. Bu hesaplamalar, teorik olarak 0,142 gram Li_3PO_4 elde edilmesi gerektiğini gösterir. Teorik çöktürme verimi, bu verilere dayanarak %78.16 olarak bulunmuştur. Deneysel verim ile teorik verim arasındaki uyum, her iki hesaplama yönteminin birbirini doğruladığını ve kullanılan yöntemlerin güvenilirliğini gösterir niteliktedir.

Aynı işlemler ön ısıl işlem uygulanmamış malzeme ile hazırlanan 35 ml'lik LFP20 solüsyonuna da uygulanmıştır. Çöktürülen tuz FLP olarak adlandırılmıştır ve çöktürme verimi %84.90 olarak hesaplanmıştır. Ancak, ön ısıl işlem uygulanmamış malzemeden elde edilen lityumun toplam geri kazanım oranı %57.78 olarak belirlenmiştir, bu da ısıl işlemin geri kazanım üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir.

Elde edilen tuzların faz analizleri XRD yöntemiyle yapılmış ve her iki tuz için elde edilen XRD paternleri saf Li_3PO_4 (PDF: 01-086-3942) paterniyle uyumlu bulunmuştur (Şekil 5.17). Bu durum, elde edilen tuzların yüksek saflıkta olduğunu göstermektedir. Daha sonra elde edilen tuzlar 3 M HNO_3 içinde çözülmüş, uygun şekilde seyreltilmiş ve kimyasal bileşimleri ICP cihazıyla analiz edilmiştir. LP tuzu %99.96 saflıkta olup içinde %0.04 Fe safsızlığı bulunmaktadır. FLP tuzu ise %99.92 saflıkta olup %0.02 Al ve %0.06 Fe safsızlıklarını içermektedir.



Şekil 5.17 Çöktürülen LP ve FLP malzemesine ait XRD paterni

Shin ve diğerlerine göre çöktürme sonrası çözeltide kalan Li'nin varlığı, Na_3PO_4 ile 1 mol eşdeğer oranında reaksiyona girmeyen Li iyonlarının bulunduğu varsayımına dayandırılır. Na_3PO_4'ün tamamı Li ile reaksiyona girmez. Li_3PO_4 çöktürme verimliliği, 1 mol eşdeğer Na_3PO_4 oranı, 7 g/L başlangıç Li konsantrasyonu, çözeltinin başlangıç pH'ı 9.5 ve 90°C sıcaklık koşullarında maksimum %95.4 değerine ulaşmıştır. Bu durum, Li_3PO_4 çöktürme reaksiyonuna katılması gereken, ayrışmış PO_4^{3-} iyonları hidroliz reaksiyonu ile kaybolduğundan, Li_3PO_4 çöktürme verimliliğini sınırlandırmaktadır şeklinde açıklanmıştır [100].

6
SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında kullanım ömrünü tamamlamış silindirik LFP pillerinden Li geri kazanımı hidrometalurjik yöntemlerle üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Öncelikle atık silindirik LFP pillerinin manuel olarak sökülmesi sonucu katot plakaları elde edilmiştir.

İlk aşamada, LFP katot plakaları, elektrolit, organik bağlayıcı ve karbonu uzaklaştırmak ve malzemedeki Fe^{2+}'yi Fe^{3+}'e oksitleyerek Li'nin seçiciliğini artırmak amacıyla ön ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem için parametreler 640°C, 150 L/sa hava akışı ve 90 dakika olarak belirlenmiştir. İşlem sonucunda %2.1'lik bir kütle azalması tespit edilmiştir. XRD, SEM ve kimyasal karakterizasyon çalışmaları yapılmış olup, ön ısıl işlem ile elektrolit, organik bağlayıcı ve karbonun uzaklaştırıldığı doğrulanmıştır. XRD analizi ile ön ısıl işlem sonucunda malzemenin orijinal LFP yapısının bozularak $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ ve Fe_2O_3 olmak üzere iki ana faza dönüştüğü tespit edilmiştir.

İkinci aşamada çözeltiye alma (liç) deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde hem O-LFP malzemesi hem de LFP malzemesi kullanılmış ve H_2SO_4 liç ajanı olarak tercih edilmiştir. Deneyler, süre (60, 90, 180, 300 dak), sıcaklık (25, 50 °C), asit konsantrasyonu (0.1, 0.3, 0.5 M) ve sıvı/katı oranı (20, 50, 120 ml/g) gibi parametrelerin liç verimliliği üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla farklı koşullarda gerçekleştirilmiştir.

LFP malzemesinin liç verimliliği, belirlenen koşullar altında sıvı/katı oranı dışında asit konsantrasyonu, süre ve sıcaklık gibi değişkenlerden büyük ölçüde etkilenmemiştir. Bu koşullarda, malzemedeki Li ve P'nin liç verimliliği %99'un üzerinde gerçekleşmiştir. Bununla birlikte, Fe'nin çözeltiye geçiş oranı %99.8 gibi yüksek bir değerde kalmış olup, Fe^{+2}'nin çözeltide çözünme eğiliminin oldukça yüksek olduğunu ortaya koymaktadır.

O-LFP malzemesinin liç davranışı, LFP malzemesine göre belirgin şekilde farklılık göstermiştir. 0.5 M asit konsantrasyonunda ve 25 °C'de 60 dakika sonunda, LFP malzemesindeki Fe liç oranı %99.8 iken, O-LFP malzemesindeki Fe liç oranı %65.4 olarak bulunmuştur. Bu durum, ön ısıl işlemin seçici Li liçine katkıda

bulunduğunu ve LFP malzemesindeki Fe^{2+}'nin Fe^{3+}'e yükseltgenmesinden kaynaklandığını göstermektedir. Liç işlemi sonrasında elde edilen liç artığının XRD analizi sonucuna göre, artığın Fe_2O_3 ve Al'dan oluşması Fe^{+3} iyonunun sülfürik asit sisteminde çözeltiye alınmasının daha zor olduğunu teyit etmektedir. Artan asit konsantrasyonu, sıcaklık, süre ve sıvı/katı oranının liç verimliliğini artırdığı deneysel olarak gözlemlenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen veri seti, H_2O_2 ile yapılan geleneksel seçici liç işlemi ile oksidatif ön ısıl işlem kullanan yeni yöntemin çevresel etkilerini değerlendirmek için simülasyon tabanlı bir Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi (LCA) karşılaştırması için önemli bir referans oluşturmaktadır.

Son aşamada saflaştırma ve çöktürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ön deneylerde liç çözeltilerine NaOH ilavesi yapılarak farklı pH değerlerinde metallerin çökme davranışları incelenmiş ve safsızlıkların (Al, Cu, Fe) uzaklaştırılması için en uygun pH aralığı 8.8-5 olarak belirlenmiştir. Çöktürülen safsızlıklar vakum filtrasyonu ile ayrılmış ve sonunda Li ve P yüklü çözeltiler elde edilmiştir. Saflaştırma adımında, ön ısıl işlem uygulanmış malzeme kullanılarak hazırlanan çözeltideki Li kaybı %13.84 ön ısıl işlem uygulanmamış malzeme kullanılarak hazırlanan çözeltideki Li kaybı ise %31.81 olarak hesaplanmıştır.

Tuz çöktürme aşamasında, Li ve P içeren LFP ve O-LFP liç çözeltilerinin pH değeri NaOH ilavesiyle 11-12 aralığına getirilmiştir. Daha sonra çözeltiler 85°C'de 300 devir/dak hızında 1 saat boyunca karıştırılarak Li_3PO_4'ün çökmesi sağlanmıştır. XRD analizi, elde edilen ürünlerin saf Li_3PO_4 olduğunu doğrulamıştır. Kimyasal karakterizasyon sonucunda LP ve FLP tuzlarının sırası ile %99.96 ve %99.92 saflıkta olduğu belirlenmiştir.

Isıl işlemin etkisi, geri kazanım oranları ve çöktürme verimleri arasında belirgin bir fark yaratmıştır. Isıl işlem uygulanmış malzemeden elde edilen LP tuzunun çökme verimi %81.84 iken, ön ısıl işlem uygulanmamış malzemeden elde edilen FLP tuzunun çökme verimi %84.90 olarak hesaplanmıştır. Ancak, lityumun toplam geri kazanım oranlarında daha dikkat çekici bir fark gözlenmiştir: Oksitlenmiş malzemeden (O-LFP) elde edilen lityumun toplam geri kazanım oranı %70.37 iken, ısıl işlem görmemiş malzemeden (LFP) elde edilen lityumun geri kazanım oranı %57.78 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, ısıl işlemin lityum geri kazanımını

önemli ölçüde etkilediğini ve bu farkın geri kazanım verimliliğinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

Li_3PO_4 çöktürme işlemi literatürde sınırlı sayıda çalışma ile belirtilmiş olup, bu sürecin optimize edilmesi gerekmektedir. Özellikle çökme süresi, karıştırma hızı, çöktürme sıcaklığı gibi faktörlerin deneysel olarak incelenmesi, sürecin endüstriyel uygulamalar için daha uygun hale getirilmesine olanak tanır. Atık LFP katot plakalarının geri dönüşümü ile elde edilen saf Li_3PO_4, yeni LFP katot malzemesi üretimi için uygun bir başlangıç malzemesi olarak kullanılabilir. Bu yeni malzeme, elektrokimyasal özellikleri ve performansı açısından detaylı bir şekilde değerlendirilmelidir.

Atık LIB'ler, içerdikleri yüksek miktarda değerli metaller nedeniyle günümüzde geri dönüşüm açısından son derece önemlidir. Bu çalışma, atık LFP katot malzemelerinden lityumun hidrometalurjik yöntemlerle başarılı bir şekilde geri kazanılabileceğini ve elde edilen saf Li_3PO_4 ürününün enerji depolama teknolojileri için önemli bir başlangıç malzemesi olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir. Bu geri dönüşüm süreci, lityum kaynaklarının sürdürülebilir yönetimi ve çevresel zararların azaltılması açısından önemli bir adım olarak düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

[1] Y. Xu, B. Zhang, Z. Ge, S. Zhang, B. Song, Y. Tian, W. Deng, G. Zou, H. Hou, X. Ji, Advances and perspectives towards spent LiFePO4 battery recycling, J Clean Prod 434 (2024). https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140077.

[2] S. Kim, J. Bang, J. Yoo, Y. Shin, J. Bae, J. Jeong, K. Kim, P. Dong, K. Kwon, A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling, J Clean Prod 294 (2021) 126329. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126329.

[3] R. Kumar, C. Liu, G.S. Ha, Y.K. Park, M. Ali Khan, M. Jang, S.H. Kim, M.A. Amin, A. Gacem, B.H. Jeon, Downstream recovery of Li and value-added metals (Ni, Co, and Mn) from leach liquor of spent lithium-ion batteries using a membrane-integrated hybrid system, Chemical Engineering Journal 447 (2022). https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137507.

[4] S.K. Sharma, G. Sharma, A. Gaur, A. Arya, F.S. Mirsafi, R. Abolhassani, H.-G. Rubahn, J.-S. Yu, Y.K. Mishra, Progress in electrode and electrolyte materials: path to all-solid-state Li-ion batteries, Energy Advances 1 (2022) 457–510. https://doi.org/10.1039/D2YA00043A.

[5] X. Yang, Y. Zhang, Q. Meng, P. Dong, P. Ning, Q. Li, Recovery of valuable metals from mixed spent lithium-ion batteries by multi-step directional precipitation, RSC Adv 11 (2020) 268–277. https://doi.org/10.1039/d0ra09297e.

[6] S. Kumawat, D. Singh, A. Saini, Recycling of spent lithium-iron phosphate batteries: toward closing the loop, Materials and Manufacturing Processes 38 (2023) 135–150. https://doi.org/10.1080/10426914.2022.2136387.

[7] R. Zheng, L. Zhao, W. Wang, Y. Liu, Q. Ma, D. Mu, R. Li, C. Dai, Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method, RSC Adv 6 (2016) 43613–43625. https://doi.org/10.1039/C6RA05477C.

[8] N. Fatima, N. Solangi, F. Safdar, J. Kumar, A short overview of recycling and treatment of spent LiFePO4 battery, North American Academic Research 5 (2022) 76–87. https://doi.org/10.5281/zenodo.6970023.

[9] H. Mahandra, A. Ghahreman, A sustainable process for selective recovery of lithium as lithium phosphate from spent LiFePO4 batteries, Resour Conserv Recycl 175 (2021) 105883. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105883.

[10] W. Lv, X. Zheng, L. Li, H. Cao, Y. Zhang, R. Chen, H. Ou, F. Kang, Z. Sun, Highly selective metal recovery from spent lithium-ion batteries through stoichiometric hydrogen ion replacement, Front Chem Sci Eng 15 (2021) 1243–1256. https://doi.org/10.1007/s11705-020-2029-3.

[11] A.M. Domingues, R.G. de Souza, Review of life cycle assessment on lithium-ion batteries (LIBs) recycling, Next Sustainability 3 (2024) 100032. https://doi.org/10.1016/j.nxsust.2024.100032.

[12] X. Ma, L. Azhari, Y. Wang, Li-ion battery recycling challenges, Chem 7 (2021) 2843–2847. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.09.013.

[13] M. Bertau, G. Martin, Integrated Direct Carbonation Process for Lithium Recovery from Primary and Secondary Resources, Materials Science Forum 959 (2019) 69–73. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.959.69.

[14] Q. Cheng, Z. Wang, Y. Wang, J.-T. Li, H. Fu, Recent advances in preferentially selective Li recovery from spent lithium-ion batteries: A review, J Environ Chem Eng 12 (2024) 112903. https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112903.

[15] B. Swain, Recovery and recycling of lithium: A review, Sep Purif Technol 172 (2017) 388–403. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031.

[16] T. Igogo, D. Sandor, A. Mayyas, J. Engel-Cox, Supply chain of raw materials used in the manufacturing of light-duty vehicle lithium-ion batteries, 2019. www.nrel.gov/publications.

[17] B. Makuza, Q. Tian, X. Guo, K. Chattopadhyay, D. Yu, Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review, J

Power Sources 491 (2021) 229622. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229622.

[18] W. Wang, Y. Wu, An overview of recycling and treatment of spent LiFePO4 batteries in China, Resour Conserv Recycl 127 (2017) 233–243. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.019.

[19] N. Akhmetov, A. Manakhov, A.S. Al-Qasim, Li-Ion Battery Cathode Recycling: An Emerging Response to Growing Metal Demand and Accumulating Battery Waste, Electronics (Basel) 12 (2023) 1152. https://doi.org/10.3390/electronics12051152.

[20] C. Pan, Y. Shen, Pyrometallurgical recycling of spent lithium-ion batteries from conventional roasting to synergistic pyrolysis with organic wastes, Journal of Energy Chemistry 85 (2023) 547–561. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.06.040.

[21] E. Kamali Heidari, A. Kamyabi-Gol, M. Heydarzadeh Sohi, A. Ataie, Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review, Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials 51 (2018) 1–12. https://doi.org/10.22059/JUFGNSM.2018.01.01.

[22] D. da S. Vasconcelos, J.A.S. Tenório, A.B. Botelho Junior, D.C.R. Espinosa, Circular Recycling Strategies for LFP Batteries: A Review Focusing on Hydrometallurgy Sustainable Processing, Metals (Basel) 13 (2023) 543. https://doi.org/10.3390/met13030543.

[23] J. Kumar, R.R. Neiber, J. Park, R. Ali Soomro, G.W. Greene, S. Ali Mazari, H. Young Seo, J. Hong Lee, M. Shon, D. Wook Chang, K. Yong Cho, Recent progress in sustainable recycling of LiFePO4-type lithium-ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery, Chemical Engineering Journal 431 (2022) 133993. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133993.

[24] T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz, Development of a recycling process for Li-ion batteries, J Power Sources 207 (2012) 173–182. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.152.

[25] S. Luo, Y. Wang, Q. Liu, P. Li, Z. Wang, S. Yan, F. Teng, Recent progress and perspective of cathode recycling technology for spent LiFePO4 batteries,

Journal of Industrial and Engineering Chemistry 133 (2024) 65–73. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.12.013.

[26] A. Shukla, P. Kumar, Materials for Next-Generation Lithium Batteries, Curr Sci 94 (2008).

[27] S. Mahmud, M. Rahman, M. Kamruzzaman, M.O. Ali, M.S.A. Emon, H. Khatun, M.R. Ali, Recent advances in lithium-ion battery materials for improved electrochemical performance: A review, Results in Engineering 15 (2022) 100472. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100472.

[28] J. Piątek, S. Afyon, T.M. Budnyak, S. Budnyk, M.H. Sipponen, A. Slabon, Sustainable Li-Ion Batteries: Chemistry and Recycling, Adv Energy Mater 11 (2021). https://doi.org/10.1002/aenm.202003456.

[29] Y. Ding, Z.P. Cano, A. Yu, J. Lu, Z. Chen, Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives, Electrochemical Energy Reviews 2 (2019). https://doi.org/10.1007/s41918-018-0022-z.

[30] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, Materials Today 18 (2015) 252–264. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040.

[31] R. Korthauer, ed., Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-662-53071-9.

[32] J. Kumar, R.R. Neiber, J. Park, R. Ali Soomro, G.W. Greene, S. Ali Mazari, H. Young Seo, J. Hong Lee, M. Shon, D. Wook Chang, K. Yong Cho, Recent progress in sustainable recycling of LiFePO4-type lithium-ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery, Chemical Engineering Journal 431 (2022). https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133993.

[33] S. Orangi, N. Manjong, D.P. Clos, L. Usai, O.S. Burheim, A.H. Strømman, Historical and prospective lithium-ion battery cost trajectories from a bottom-up production modeling perspective, J Energy Storage 76 (2024) 109800. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109800.

[34] T. Wulandari, D. Fawcett, S.B. Majumder, G.E.J. Poinern, Lithium-based batteries, history, current status, challenges, and future perspectives, Battery Energy 2 (2023). https://doi.org/10.1002/bte2.20230030.

[35] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y.S. Meng, Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, Materials Science and Engineering: R: Reports 73 (2012) 51–65. https://doi.org/10.1016/j.mser.2012.05.003.

[36] T. Yazı, B. Deniz, Ö. Keleş, Lityum İyon Pil Teknolojisi, n.d.

[37] Y. Mekonnen, A. Sundararajan, A.I. Sarwat, A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries, in: SoutheastCon 2016, IEEE, 2016: pp. 1–6. https://doi.org/10.1109/SECON.2016.7506639.

[38] Y. Miao, P. Hynan, A. von Jouanne, A. Yokochi, Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements, Energies (Basel) 12 (2019) 1074. https://doi.org/10.3390/en12061074.

[39] P.H. Camargos, P.H.J. dos Santos, I.R. dos Santos, G.S. Ribeiro, R.E. Caetano, Perspectives on Li-ion battery categories for electric vehicle applications: A review of state of the art, Int J Energy Res 46 (2022) 19258–19268. https://doi.org/10.1002/er.7993.

[40] H.-J. Kim, T. Krishna, K. Zeb, V. Rajangam, C.V.V.M. Gopi, S. Sambasivam, K.V.G. Raghavendra, I.M. Obaidat, A Comprehensive Review of Li-Ion Battery Materials and Their Recycling Techniques, Electronics (Basel) 9 (2020) 1161. https://doi.org/10.3390/electronics9071161.

[41] K. Amine, R. Kanno, Y. Tzeng, Rechargeable lithium batteries and beyond: Progress, challenges, and future directions, MRS Bull 39 (2014) 395–401. https://doi.org/10.1557/mrs.2014.62.

[42] J.-H. Liu, P. Wang, Z. Gao, X. Li, W. Cui, R. Li, S. Ramakrishna, J. Zhang, Y.-Z. Long, Review on electrospinning anode and separators for lithium ion batteries, Renewable and Sustainable Energy Reviews 189 (2024) 113939. https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113939.

[43] D. da S. Vasconcelos, J.A.S. Tenório, A.B. Botelho Junior, D.C.R. Espinosa, Circular Recycling Strategies for LFP Batteries: A Review Focusing on

Hydrometallurgy Sustainable Processing, Metals (Basel) 13 (2023). https://doi.org/10.3390/met13030543.

[44] J. Piątek, S. Afyon, T.M. Budnyak, S. Budnyk, M.H. Sipponen, A. Slabon, Sustainable Li-Ion Batteries: Chemistry and Recycling, Adv Energy Mater 11 (2021). https://doi.org/10.1002/aenm.202003456.

[45] J. Heelan, E. Gratz, Z. Zheng, Q. Wang, M. Chen, D. Apelian, Y. Wang, Current and Prospective Li-Ion Battery Recycling and Recovery Processes, JOM 68 (2016) 2632–2638. https://doi.org/10.1007/s11837-016-1994-y.

[46] M.M. Kabir, D.E. Demirocak, Degradation mechanisms in Li-ion batteries: a state-of-the-art review, Int J Energy Res 41 (2017) 1963–1986. https://doi.org/10.1002/er.3762.

[47] C. Daniel, D. Mohanty, J. Li, D.L. Wood, Cathode materials review, in: 2014: pp. 26–43. https://doi.org/10.1063/1.4878478.

[48] Y. Zhang, Y. Li, X. Xia, X. Wang, C. Gu, J. Tu, High-energy cathode materials for Li-ion batteries: A review of recent developments, Sci China Technol Sci 58 (2015) 1809–1828. https://doi.org/10.1007/s11431-015-5933-x.

[49] G. AVCI, A. ÖZDEMİR, Atık LFP Bataryaların Geri Dönüşümü, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji 11 (2023) 997–1023. https://doi.org/10.29109/gujsc.1332596.

[50] L.-X. Yuan, Z.-H. Wang, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, J.-T. Chen, Y.-H. Huang, J.B. Goodenough, Development and challenges of LiFePO4 cathode material for lithium-ion batteries, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 269–284. https://doi.org/10.1039/C0EE00029A.

[51] T.V.S.L. Satyavani, A. Srinivas Kumar, P.S.V. Subba Rao, Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review, Engineering Science and Technology, an International Journal 19 (2016) 178–188. https://doi.org/10.1016/j.jestch.2015.06.002.

[52] T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L.K. Ono, Y. Qi, Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies, J Mater Chem A Mater 7 (2019) 2942–2964. https://doi.org/10.1039/C8TA10513H.

[53] A. Mayyas, D. Steward, M. Mann, The case for recycling: Overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries, Sustainable Materials and Technologies 19 (2019) e00087. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00087.

[54] M. Sarkar, R. Hossain, V. Sahajwalla, Sustainable recovery and resynthesis of electroactive materials from spent Li-ion batteries to ensure material sustainability, Resour Conserv Recycl 200 (2024) 107292. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107292.

[55] K.H. Chan, J. Anawati, M. Malik, G. Azimi, Closed-Loop Recycling of Lithium, Cobalt, Nickel, and Manganese from Waste Lithium-Ion Batteries of Electric Vehicles, ACS Sustain Chem Eng 9 (2021) 4398–4410. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06869.

[56] Z.J. Baum, R.E. Bird, X. Yu, J. Ma, Lithium-Ion Battery Recycling─Overview of Techniques and Trends, ACS Energy Lett 7 (2022) 712–719. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02602.

[57] Q. Wen, Q. Liu, High-Selective Lithium Extraction from Spent LiFePO4 by Battery Roasting-Water Leaching Method, JOM 75 (2023) 3655–3662. https://doi.org/10.1007/s11837-023-05980-7.

[58] H.E. Obuz, F. Tekmanli, L.N. Mettke, M. Müller, B. Yagmurlu, Investigation of Recycling Behavior of Lithium Iron Phosphate Batteries with Different Thermal Pre-Treatments, in: MDPI AG, 2023: p. 68. https://doi.org/10.3390/materproc2023015068.

[59] W. Kim, S. Park, G. Ko, J. Lee, K. Kwon, Optimizing pH conditions for impurity removal in closed-loop Li-ion battery recycling, Chemical Engineering Journal 475 (2023) 146121. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146121.

[60] M. Bukvic, R. Janjić, B. Stojanovic, M. Bukvić, RECYCLING LITHIUM-ION BATTERY, 2016. https://www.researchgate.net/publication/321483410.

[61] X. Zhang, L. Li, E. Fan, Q. Xue, Y. Bian, F. Wu, R. Chen, Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries, Chem Soc Rev 47 (2018) 7239–7302. https://doi.org/10.1039/c8cs00297e.

[62] Y. Wang, N. An, L. Wen, L. Wang, X. Jiang, F. Hou, Y. Yin, J. Liang, Recent progress on the recycling technology of Li-ion batteries, Journal of Energy Chemistry 55 (2021) 391–419. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.05.008.

[63] G. Tian, G. Yuan, A. Aleksandrov, T. Zhang, Z. Li, A.M. Fathollahi-Fard, M. Ivanov, Recycling of spent Lithium-ion Batteries: A comprehensive review for identification of main challenges and future research trends, Sustainable Energy Technologies and Assessments 53 (2022) 102447. https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102447.

[64] C. Yang, J. liang Zhang, Q. kun Jing, Y. bo Liu, Y. qiang Chen, C. yan Wang, Recovery and regeneration of LiFePO4 from spent lithium-ion batteries via a novel pretreatment process, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials 28 (2021) 1478–1487. https://doi.org/10.1007/s12613-020-2137-6.

[65] M. Shahjalal, P.K. Roy, T. Shams, A. Fly, J.I. Chowdhury, Md.R. Ahmed, K. Liu, A review on second-life of Li-ion batteries: prospects, challenges, and issues, Energy 241 (2022) 122881. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122881.

[66] T. Tawonezvi, M. Nomnqa, L. Petrik, B.J. Bladergroen, Recovery and Recycling of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review and Analysis, Energies (Basel) 16 (2023) 1365. https://doi.org/10.3390/en16031365.

[67] M. Kaya, State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies, Circular Economy 1 (2022) 100015. https://doi.org/10.1016/j.cec.2022.100015.

[68] Y. Yao, M. Zhu, Z. Zhao, B. Tong, Y. Fan, Z. Hua, Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review, ACS Sustain Chem Eng 6 (2018) 13611–13627. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545.

[69] H. Bi, H. Zhu, L. Zu, Y. Gao, S. Gao, J. Peng, H. Li, Low-temperature thermal pretreatment process for recycling inner core of spent lithium iron phosphate batteries, Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy 39 (2021) 146–155. https://doi.org/10.1177/0734242X20957403.

[70] D. Yu, Z. Huang, B. Makuza, X. Guo, Q. Tian, Pretreatment options for the recycling of spent lithium-ion batteries: A comprehensive review, Miner Eng 173 (2021) 107218. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107218.

[71] T. Or, S.W.D. Gourley, K. Kaliyappan, A. Yu, Z. Chen, Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook, Carbon Energy 2 (2020) 6–43. https://doi.org/10.1002/cey2.29.

[72] K. Giza, B. Pospiech, J. Gęga, Future Technologies for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries (LIBs) from Electric Vehicles—Overview of Latest Trends and Challenges, Energies (Basel) 16 (2023) 5777. https://doi.org/10.3390/en16155777.

[73] A. Cornelio, A. Zanoletti, E. Bontempi, Recent progress in pyrometallurgy for the recovery of spent lithium-ion batteries: A review of state-of-the-art developments, Curr Opin Green Sustain Chem 46 (2024) 100881. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2024.100881.

[74] L.-F. Zhou, D. Yang, T. Du, H. Gong, W.-B. Luo, The Current Process for the Recycling of Spent Lithium Ion Batteries, Front Chem 8 (2020). https://doi.org/10.3389/fchem.2020.578044.

[75] V. Chandran, A. Ghosh, C.K. Patil, V. Mohanavel, A.K. Priya, R. Rahim, R. Madavan, U. Muthuraman, A. Karthick, Comprehensive review on recycling of spent lithium-ion batteries, Mater Today Proc 47 (2021) 167–180. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.744.

[76] S. Yasa, O. Aydin, M. Al-Bujasim, B. Birol, M. Gencten, Recycling valuable materials from the cathodes of spent lithium-ion batteries: A comprehensive review, J Energy Storage 73 (2023) 109073. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109073.

[77] T. Zhao, W. Li, M. Traversy, Y. Choi, A. Ghahreman, Z. Zhao, C. Zhang, W. Zhao, Y. Song, A review on the recycling of spent lithium iron phosphate batteries, J Environ Manage 351 (2024) 119670. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119670.

[78] M. Shan, C. Dang, K. Meng, Y. Cao, X. Zhu, J. Zhang, G. Xu, M. Zhu, Recycling of LiFePO4 cathode materials: From laboratory scale to industrial production, Materials Today 73 (2024) 130–150. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.12.012.

[79] S. Tao, J. Li, L. Wang, L. Hu, H. Zhou, A method for recovering Li3PO4 from spent lithium iron phosphate cathode material through high-temperature activation, Ionics (Kiel) 25 (2019) 5643–5653. https://doi.org/10.1007/s11581-019-03070-w.

[80] Y. Li, L. Dong, P. Shi, Z. Ren, Z. Zhou, Selective recovery of lithium from lithium iron phosphate, J Power Sources 598 (2024) 234158. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234158.

[81] Z. Zhang, J. Tang, M. Su, J. Xu, K. Shih, Design and Optimization of an Economically Viable and Highly Efficient Strategy for Li Recycling from Spent LiFePO $_4$ Batteries, ACS Sustain Chem Eng 11 (2023) 16124–16132. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c03797.

[82] W. LOU, Y. ZHANG, Y. ZHANG, S. ZHENG, P. SUN, X. WANG, J. LI, S. QIAO, Y. ZHANG, M. WENZEL, J.J. WEIGAND, Leaching performance of Al-bearing spent LiFePO4 cathode powder in H2SO4 aqueous solution, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 31 (2021) 817–831. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65541-3.

[83] Y. Yang, X. Zheng, H. Cao, C. Zhao, X. Lin, P. Ning, Y. Zhang, W. Jin, Z. Sun, A Closed-Loop Process for Selective Metal Recovery from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries through Mechanochemical Activation,

ACS Sustain Chem Eng 5 (2017) 9972–9980. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01914.

[84] H. Li, S. Xing, Y. Liu, F. Li, H. Guo, G. Kuang, Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent $LiFePO_4$ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System, ACS Sustain Chem Eng 5 (2017) 8017–8024. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01594.

[85] Z. Chen, C. Shen, F. Liu, J. Wang, Selective Separation and Recovery of Li from Spent LiFePO4 Cathode Materials by Oxidation Roasting Followed by Low-Acid Pressure Leaching, Metals (Basel) 13 (2023) 1884. https://doi.org/10.3390/met13111884.

[86] W. Yang, X. Liu, X. Zhou, J. Tang, F. Su, Z. Li, J. Yang, Y. Ma, Mechanism of selective lithium extraction from spent LiFePO4 cathodes in oxidizing alkaline leaching system, Sep Purif Technol 329 (2024) 125237. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125237.

[87] Y. Yang, G. Huang, S. Xu, Y. He, X. Liu, Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, Hydrometallurgy 165 (2016) 390–396. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.025.

[88] Y. Jie, S. Yang, Y. Li, D. Zhao, Y. Lai, Y. Chen, Oxidizing roasting behavior and leaching performance for the recovery of spent lifepo4 batteries, Minerals 10 (2020) 1–16. https://doi.org/10.3390/min10110949.

[89] J. Ni, Y. Wang, Temperature-driven structural evolution of carbon modified $LiFePO_4$ in air, RSC Adv 5 (2015) 30537–30541. https://doi.org/10.1039/C5RA04744G.

[90] Y. Song, B. Xie, S. Song, S. Lei, W. Sun, R. Xu, Y. Yang, Regeneration of $LiFePO_4$ from spent lithium-ion batteries *via* a facile process featuring acid leaching and hydrothermal synthesis, Green Chemistry 23 (2021) 3963–3971. https://doi.org/10.1039/D1GC00483B.

[91] J. Chen, T. Tran, M. Lee, Recovery of pure lithium phosphate from sulfuric acid leaching solutions of spent LiFePO4 batteries by solvent extraction and

chemical precipitation, Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy (2024) 13–13. https://doi.org/10.2298/JMMB231213013C.

[92] C. Yang, J. Zhang, Q. Jing, Y. Liu, Y. Chen, C. Wang, Recovery and regeneration of LiFePO4 from spent lithium-ion batteries via a novel pretreatment process, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials 28 (2021) 1478–1487. https://doi.org/10.1007/s12613-020-2137-6.

[93] S. Sakultung, K. Pruksathorn, M. Hunsom, Simultaneous recovery of valuable metals from spent mobile phone battery by an acid leaching process, Korean Journal of Chemical Engineering 24 (2007) 272–277. https://doi.org/10.1007/s11814-007-5040-1.

[94] Y. Yang, X. Meng, H. Cao, X. Lin, C. Liu, Y. Sun, Y. Zhang, Z. Sun, Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: a sustainable process, Green Chemistry 20 (2018) 3121–3133. https://doi.org/10.1039/C7GC03376A.

[95] M.K. Jha, A. Kumari, A.K. Jha, V. Kumar, J. Hait, B.D. Pandey, Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone, Waste Management 33 (2013) 1890–1897. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.008.

[96] L. Li, W. Qu, X. Zhang, J. Lu, R. Chen, F. Wu, K. Amine, Succinic acid-based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries, J Power Sources 282 (2015) 544–551. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.073.

[97] Y. WANG, J. WU, G. HU, W. MA, Recovery of Li and Fe from spent lithium iron phosphate using organic acid leaching system, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 34 (2024) 336–346. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66402-7.

[98] G. Cai, K.Y. Fung, K.M. Ng, C. Wibowo, Process development for the recycle of spent lithium ion batteries by chemical precipitation, Ind Eng Chem Res 53 (2014) 18245–18259. https://doi.org/10.1021/ie5025326.

[99] A. Chernyaev, B.P. Wilson, M. Lundström, Study on valuable metal incorporation in the Fe–Al precipitate during neutralization of LIB leach solution, Sci Rep 11 (2021) 23283. https://doi.org/10.1038/s41598-021-02019-2.

[100] D.J. Shin, S. Joo, D. Lee, S.M. Shin, Precipitation of lithium phosphate from lithium solution by using sodium phosphate, Can J Chem Eng 100 (2022) 3760–3767. https://doi.org/10.1002/cjce.24368.

[101] E. Gerold, R. Lerchbammer, C. Strnad, H. Antrekowitsch, Towards a sustainable approach using mineral or carboxylic acid to recover lithium from lithium iron phosphate batteries, Hydrometallurgy 222 (2023) 106187. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106187.

[102] C. Xiao, L. Zeng, Thermodynamic study on recovery of lithium using phosphate precipitation method, Hydrometallurgy 178 (2018) 283–286. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.001.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. A. N. Altıntaş, B. Birol, D. R. Martinez, A. Charitos, The Effect of Thermal Oxidationon the Selective Leaching of $LiFePO_4$ Cathode Materials, 4th International Congress of Engineering and Natural Sciences Studies (2024) 175.