

НАДІЇ МАЙБУТНЬОГО

**ПРОБЛЕМИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТА УТИЛІЗАЦІЇ ЛІТІЄВИХ
АКУМУЛЯТОРІВ В УМОВАХ ГЛОБАЛЬНОГО ПОТЕПЛІННЯ**

АННОТАЦІЯ

Актуальність Учені в усьому світі згодні з тим, що підвищення рівня вуглекислого газу призводить до нагрівання планети до неприйнятних рівнів і температур - явище, що зазвичай називають «зміною клімату». З початку промислової революції дослідники спостерігали значну кількість вуглецю, що викидається в атмосферу, при цьому концентрація вуглекислого газу на сьогоднішній день знаходиться на рекордно високому рівні. Стабілізація клімату передбачає скорочення викидів вуглекислого газу до обсягів, які в змозі абсорбувати біосфера. При подальшому збільшенні викидів діоксиду карбону імовірна хаотизація кліматичних процесів. З метою скорочення викидів діоксиду карбону необхідні технології використання альтернативної енергетики, які вимагають надійних способів її акумуляції і зберігання та мобільності. Ми проаналізували результати наукових досліджень літій-іонних акумуляторів нового покоління, які пропонують набагато більший запас енергії, більш тривалий термін служби та потребують менших фінансових витрат. Цікавим є літій-металевий акумулятор, який може містити приблизно в два рази більше електроенергії на кілограм, ніж сучасний літій-іонний акумулятор. Літій-металеві батареї дуже перспективні для електромобілів, де вага і обсяг яких мають велике значення. Однак під час роботи в літій-металевих батареях анод з металевого літію вступає в реакцію з рідким електролітом. Необхідна розробка додаткової технології, яка спрямована на підвищення їх безпеки.

Мета наших досліджень: проаналізувати екологічні проблеми, пов'язані з виробництвом, експлуатацією та утилізацією літій-іонних акумуляторів та шляхи їх вирішення.

Об'єктом наших досліджень є літій-іонний (Li-ion) акумулятор як популярний накопичувач портативної електроенергії і як екологічна проблема сучасності.

Загальна характеристика роботи Багато досліджень спрямовано на пошуки ефективних і недорогих систем зберігання енергії. Зокрема, отримані експериментальні результати про можливість використання батареї на основі кальцію, які обіцяють досягти високої щільності енергії при низьких виробничих витратах. Однак при використанні наявних електролітів зарядка кальцієвих батарей при кімнатній температурі до сих пір була неможлива. В даний час синтезований новий електроліт кальцію тетракіс [гексафторізопропілоксі] борат. Новий клас електролітів є важливою основою для перенесення кальцієвих батарей з лабораторії в область застосування.

Цікавим є кремнієвий анод як альтернатива нинішньому графітовому аноду. Кремній здатний зберігати майже в десять разів більше енергії ніж графіт. Привабливість кремнію є в його низькій вартості, але, на жаль, кремнієвий анод в літій-іонному елементі стає хімічно активним по відношенню до електроліту, і цей процес згодом руйнує елемент, викликаючи скорочення терміну служби акумуляторів.

Розробили унікальну стратегію додавання в електроліт - невелика кількість другої солі, що містить будь-який з декількох двох або трьохзарядних катіонів металів (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} або Al^{3+}) звані «MESA». Вони дають кремнієвим анодам підвищену поверхневу і об'ємну стабільність, що дозволить подовжити цикли і термін служби літій-іон акумуляторів. Науковцями було розроблено технологію твердотільних літій-металевих акумуляторів, в яких використовується твердий електрод і твердий електроліт, можуть забезпечити високу щільність енергії в поєднанні з надійною безпекою. Ми також аналізували останні дослідження і публікації, які присвячені вирішенню проблем утилізації акумуляторів. Багато дослідників прийшли до висновку, що в процесі управління відходами повторне використання краще рециклінгу. Запропоновано способи моніторингу та оцінки літій-іонних акумуляторів з метою їх повторного використання. Однак, навіть якщо будуть реалізовані всі переваги вторинного використання, переробка (якщо не поховання) - це неминуча доля всіх батарей.

Аналізи життєвого циклу показали, що застосування поточних процесів рециркуляції до нинішнього покоління літій-іонних батарей для електромобілів є більш витратним у порівнянні з первинним виробництвом. Терміново потрібні більш ефективні процеси для підвищення як екологічної, так і економічної життєздатності переробки, яка в даний час сильно залежить від вмісту кобальту. Без вирішення екологічних проблем експлуатації і утилізації літій-іонних акумуляторів неможлива широкомасштабна акумуляція, зберігання і використання альтернативної енергетики, в тому числі неможливе використання альтернативної енергетики в транспортному секторі, що є одним з найскладніших завдань сучасності.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1. ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ, ВИКЛИКАНІ ЛІТІЙ-ІОННИМИ АКУМУЛЯТОРАМИ.....	7
2. АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ ЩОДО УДОСКОНАЛЕННЯ АКУМУЛЯТОРІВ.....	9
3. ПРОБЛЕМИ ЧУТЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОМОБІЛІВ ДО КЛІМАТИЧНИХ УМОВ І ШЛЯХИ ЇХ ВИРІШЕННЯ.....	13
4. АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ ЩОДО ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМ З УТИЛІЗАЦІЇ АКУМУЛЯТОРІВ.....	14
4.1 Соціальні та екологічні наслідки ЛІБ (літій-іонних батарей).....	14
4.2 Оцінка і розбір акумулятора.....	14
4.3 Способи утилізації літій-іонних акумуляторів.....	19
4.4 Пірометалургійне відновлення.....	21
4.5 Рекультивація металів в гідрометалургії.....	22
4.6 Пряма переробка.....	23
4.7 Рекультивація металів за допомогою мікроорганізмів.....	24
ВИСНОВКИ.....	26
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	27

ВСТУП

Екстремальна спека на Землі досягла нового рівня. Останні 6 років, є найтеплішими за всю історію спостережень, проте потепління атмосфери є нестійким через його хаотичний характер. Океан поглинає більше 90% тепла з атмосфери, що є результатом глобального потепління. Океан демонструє більш стійку тенденцію поглинання з поміж інших. Дослідники виявили, що 2020 рік став рекордним, так як у верхніх шарах океану міститься на 20 зеттаджоулей (1021 джоулів) тепла більше, ніж в 2019 році, і це підвищення вдвічі перевищує типовий річний приріст.

Відзначається поглиблення тепла в океані та його прямування до полюсів. Тепло контролюється на глибині 2000 метрів флотом, оснащеним 4000 робототизованими зондами. Сильна спека стала одним із надзвичайних негативних кліматичних факторів в північній частині Тихого океану, що спричинило часткове знищення флори та фауни. Вперше було помічено, що теплі атлантичні води проникають у Північний Льодовитий океан, в наслідок чого виникло танення морського льоду та скорочення його протяжності майже до рекордно низького рівня[1]. Через потепління океану і танення крижаних щитів рівень моря піднімається на 4,8 міліметра в рік, і ця швидкість збільшується з кожним роком[2].

Стабілізація клімату передбачає скорочення викидів вуглекислого газу до обсягів, які в змозі абсорбувати біосфера. Однак сьогодні спостерігається стрімке зростання викидів парникових газів. Транспортні викиди складають приблизно 1/4 викидів діоксиду карбону в усьому світі. Скорочення викидів CO₂ в транспортному секторі - одне з найскладніших завдань. Це пов'язано з мобільністю і численністю транспортних засобів [3]. При використанні альтернативних джерел енергії в процесі експлуатації водного транспорту, а також електропоїздів, електромобілів з'являється можливість, суттєво зменшити викиди діоксиду карбону. Однак при впровадженні альтернативних джерел енергії в процесі експлуатації транспортних засобів виникають проблеми пов'язані з акумуляцією альтернативної енергії. Найпопулярніший

тип електричного акумулятора, в різноманітних портативних енергетичних системах є літій-іонний акумулятор (Li-ion).

Об'єктом наших досліджень є літій-іонний (Li-ion) акумулятор як популярний накопичувач портативної електроенергії і як екологічна проблема сучасності.

Мета наших досліджень: проаналізувати екологічні проблеми, пов'язані з виробництвом, експлуатацією та утилізацією літій-іонних акумуляторів та шляхи їх вирішення.

1. ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ, ВИКЛИКАНІ ЛІТІЙ-ІОННИМИ АКУМУЛЯТОРАМИ

Літієві акумулятори, здатні включати в себе іони літію при розряді акумулятора і екстрагувати їх при зарядці, були запропоновані в 1970 році британо-американським хіміком Майклом Стенлі Уїткінгемом. Істотним недоліком таких акумуляторів була низька напруга – 2,3 В і висока пожежонебезпека. У 1996 році американський вчений Джон Гуденаф, фахівець в області фізики і матеріалознавства, створив літій-іонний акумулятор з катодом з кобальтату літію (LiCoO_2) і анодом з феррофосфату літію LiFePO_4 . Літій-іонні акумулятори з анодом з графіту і катодом з кобальтиту літію винайшов в 1991 році Акіра Йосіно. Сьогодні при виробництві літій-іонних акумуляторів використовуються графітовий анод і три класи катодних матеріалів: кобальтат літію LiCoO_2 і тверді розчини на основі ізоструктурних йому нікелата літію, літій-марганцева шпінель LiMn_2O_4 і літій-феррофосфат LiFePO_4 [4].

Літій-іонні акумулятори характеризуються здатністю працювати тривалий період без підзарядки. Термін служби акумуляторів, може сягати до 2000 циклів заряду-розряду. Напруга літій-іонних акумуляторів майже в два рази перевищують напругу, свинцево-кислотних акумуляторів. Спочатку ці акумулятори були призначені виключно для живлення портативних приладів, але останнім часом розглядається питання про їх застосування в різних видах транспорту і стаціонарних накопичувачах енергії. Li-ion-акумулятори найбільш оптимальні для акумуляції енергії в галузі альтернативної енергетики.

Акумуляція і використання альтернативних джерел енергії є одним з перспективних напрямів вирішення екологічної проблеми глобального потепління.

Одним з недоліків експлуатації є висока вага потужних акумуляторів (400 кг), а також наявність високотоксичних компонентів, що входять до складу батарей, в тому числі літій, сполуки нікелю, міді, алюмінію та кобальту, які є набагато небезпечнішими, ніж вихлопні гази. Не менш важливим є проблема

утилізації акумуляторів, що викликана коротким терміном їх служби (до п'яти років). Процедура утилізації є складною, трудомісткою та потребує значних фінансових витрат і при постійному збільшенню обсягів виробництва електромобілів у світі виникає загроза порушення технології утилізації. Утилізація акумуляторів – це енерговитратний технологічний процес, і, навіть, дотримуючись норм, величезні обсяги робіт при утилізації загрожують ризиками забруднення навколишнього середовища. Недосконалість акумуляторів викликає появу проблем в процесі розвитку електротранспорту, що перешкоджає вирішенню екологічної проблеми глобального потепління.

2. АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ ЩОДО УДОСКОНАЛЕННЯ АКУМУЛЯТОРІВ

Дослідження багатьох лабораторій світу спрямовані на вдосконалення літій-іонних акумуляторів. У порівнянні з їх сухими аналогами, значне зниження ємності в процесі повторюваних циклів заряду-розряду, під час плаваючого заряду обмежує їх практичне застосування. Основними причинами зменшення терміну експлуатації є: структурна нестійкість оксидів перехідних металів Li (наприклад, LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , і LiMnPO_4) і електрохімічне окислення провідного вуглецю в катоді. З метою введення штучної міжфазної фази твердого електроліту в водні системи, були використані графенові плівки в якості штучної SEI (G-SEI), які суттєво покращують загальні характеристики водно-літєвої батареї і суперконденсатора, і значно підвищують період експлуатації літій-іонних акумуляторів [5]. Графен – двовимірний алотропний модифікація вуглецю, що складається з атомів карбону завтовшки в один атом[6].

Вченими була розроблена літій-іонна батарея, яка заряджається при підвищеній температурі (для збільшення швидкості реакції), але при збереженні елемента охолодженням під час розряду, що в результаті додає 200 миль пробігу до електромобіля за 10 хвилин. У разі впровадження цих батарей, проект стане однією з оптимальних ймовірних стратегій, щодо подолання електромобілями більших дистанцій без додаткового підзарядження.

На думку багатьох дослідників, загальнонаціональний перехід на мобільність і енергопостачання з нульовим рівнем викидів, забезпечать ефективні і недорогі системи зберігання енергії. Науковці впевнені, що нинішня домінуюча літій-іонна технологія не в змозі вирішити це завдання в глобальному масштабі, так як в середньостроковій перспективі літій-іонні батареї досягнуть своїх меж з точки зору продуктивності і деяких ресурсів, які використовуються для їх виробництва. Зокрема, на Землі обмежені ресурси кобальту, літію і нікелю[5].

Ведуться інтенсивні дослідження кальцієвих батарей і інших технологій зберігання енергії. Технологія виготовлення кальцієвих батарей передбачає використання більш поширеної сировини. Кальцій може вивільняти і приймати два електрони на атом на відміну від літію і при цьому він подає напругу, подібно до літію. Крім цього кальцій є п'ятим найбільш поширеним елементом у земній корі. Він рівномірно розподілений по Землі та є безпечним, нетоксичним і недорогим [7]. Перешкодою в дослідженнях даного напрямку є відсутність практичних електролітів для виробництва кальцієвих батарей, які перезаряджаються. Протягом декількох років вченими були досліджені експериментальні прототипи електролітів кальцієвої батареї, але ці електроліти можуть заряджатися тільки при температурі вище 75 градусів Цельсія, і схильні до небажаних побічних реакцій.

В результаті численних досліджень вдалося синтезувати клас нових електролітів на основі спеціальних органічних солей кальцію. Ці електроліти дозволяють заряджатися при кімнатній температурі. Використовуючи новий електроліт кальцію тетракіс [гексафторізопропілокси] борат, дослідники продемонстрували можливості кальцієвих батарей з високою щільністю енергії, ємністю зберігання і здатністю швидкої зарядки. Дослідження нового класу електролітів знаходяться на стадії лабораторних досліджень, проте є важливою основою для перенесення кальцієвих батарей з лабораторії в область застосування [7].

В усьому світі ведуться дослідження електродних матеріалів і електролітів акумуляторів нового покоління, що характеризуються великим запасом енергії, більш тривалим терміном служби, меншими витратами та більшою безпекою.

Для вчених, що розробляють сучасні акумулятори, кремнієвий анод був основним кандидатом на заміну графітового анода. Кремній володіє перевагою щодо акумулювання енергії в порівнянні з графітом, так як здатний зберігати майже в десять разів більше літію, ніж графіт. Також перевагою використання кремнію є його низька вартість. На жаль, кремнієвий анод в літій-іонному

елементі стає хімічно активним по відношенню до електроліту, і цей процес згодом руйнує елемент, викликаючи скорочення терміну служби акумуляторів.

Представляють інтерес результати досліджень Аргонської Національної лабораторії Міністерства енергетики США (DOE), які розробили унікальну стратегію додавання в електроліт невеликої кількості другої солі, що містить будь-який з двох або трьохзарядних катіонів металів (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} або Al^{3+}). Ці поліпшені суміші електролітів, названі «MESA», дають кремнієвим анодам підвищену поверхневу і об'ємну стабільність, що дозволить подовжити цикли і термін служби літій-іонних акумуляторів. Суміші електролітів «MESA» можуть стати складовою частиною літій-іонних батарей нового покоління. Для розробки технологічних процесів виробництва акумуляторів з кремнієвим анодом необхідне проведення додаткових досліджень [8].

Дослідники Стенфордського університету, запропонували новий електроліт, який підвищує продуктивність літій-металевих батарей. Літій-металевий акумулятор може містити приблизно в два рази більше електроенергії на кілограм, ніж сучасний літій-іонний акумулятор. В літій-металевих батареях графітовий анод замінений металевим літієм, який може зберігати значно більше енергії. Літій-металеві батареї є перспективним впровадженням в галузь виробництва електромобілів, де має значення вага готового виробу. Однак, в літій-металевих батареях є певний недолік: під час роботи анод з металевого літію вступає в реакцію з рідким електролітом, що викликає зростання мікроструктур літію, званих дендритами, на поверхні анода, і може призвести до займання акумулятора і виходу його з ладу [9].

Дослідники з Національної лабораторії Лоуренса Берклі Міністерства енергетики США (Berkeley Lab) у співпраці з Університетом Карнегі-Меллона створили новий клас м'яких твердих електролітів, що складаються з полімерів і кераміки, які пригнічують дендрити на ранній стадії виникнення, перш ніж вони зможуть поширитися і викликати вихід батареї з ладу. Технології твердотілих літій-металевих акумуляторів, в яких використовується твердий електрод і твердий електроліт, можуть забезпечити високу щільність енергії в

поєднанні з надійною безпекою. Однак вивчення технології знаходиться на стадії лабораторних досліджень[10].

Вчені й інженери Університету Пердью створили сітчасту структуру – «наноколо», з сурьми, металоїда, який підвищує ємність заряду літій-іонного акумулятора. При порівнянні наноколових і графітових електродів, було виявлено, що батарейки типу "таблетка" з наноколовим електродом заряджалися лише протягом 30 хвилин з подвоєною ємністю літій-іонного акумулятора за 100 циклів зарядки-розрядки. У деяких типах комерційних акумуляторів вже використовуються вуглець-металеві композити, подібні анодам на основі сурьми, але матеріал має тенденцію збільшуватися в три рази в порівнянні з іонами літію, що робить його небезпечним при зарядці акумулятора. Впровадження сітчастої структури «наноколо» може зробити використання приладів більш безпечним. Наноколо також підтримує стабільність літій-іонної ємності як мінімум протягом 100 циклів зарядки-розрядки [11,12].

3. ПРОБЛЕМИ ЧУТЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОМОБІЛІВ ДО КЛІМАТИЧНИХ УМОВ І ШЛЯХИ ЇХ ВИРІШЕННЯ

Звичайні літій-іонні акумулятори не можуть бути швидко заряджені при температурі нижче 50 градусів за Фаренгейтом. Команда інженерів штату Пенсільванія США розробила акумулятор, який може самостійно нагріватися, забезпечуючи швидку зарядку при низьких температурах.

Власники можуть заряджати автомобільні акумулятори протягом 15 хвилин на зарядній станції і заправка електромобіля стає практично еквівалентною за часом заправки бензином. Раніше дослідники розробили акумулятор, який може самостійно нагріватися, щоб уникнути витоку енергії нижче нуля. Знову запропонований принцип, може забезпечити 15-хвилинну швидку зарядку акумуляторів при будь-яких температурах, навіть до мінус 45 градусів за Фаренгейтом. У цих батареях використовується тонка нікелева фольга, один кінець якої прикріплений до негативного виводу, а інший виходить за межі елемента, щоб створити третій вивід. Датчик температури, прикріплений до перемикача, змушує електрони проходити через нікелеву фольгу, щоб завершити контур, якщо температура нижче кімнатної. Це швидко нагріває нікелеву фольгу, за допомогою резистивного нагрівання, та внутрішню частину батареї. Коли внутрішня температура батареї стає вище кімнатної, вимикач повертається, і електричний струм тече в батарею, щоб швидко зарядити її. Однією з унікальних особливостей середовища є те, що воно буде нагрівати, а потім автоматично перемикатися на зарядку. В результаті тестування виявлено, що ця батарея може витримати 4500 циклів 15-хвилинної зарядки при 32 градусах за Фаренгейтом з втратою ємності всього на 20 відсотків. Це забезпечує приблизно 280 000 миль водіння і термін служби 12,5 років, що довше, ніж більшість гарантій запропонованих сьогодні [13].

4. АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ ЩОДО ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМ З УТИЛІЗАЦІЇ АКУМУЛЯТОРІВ.

4.1 Соціальні та екологічні наслідки ЛІБ (літій-іонних батарей).

До складу літій-іонних акумуляторів входять літій, кобальт, нікель і інші рідкоземельні метали. Для виробництва однієї тони літію потрібно 250 тон мінеральної руди. Видобуток руди включає в себе буріння свердловини в соляній рівнині і закачування багатого мінералами розчину на поверхню. Однак ця гірничодобувна діяльність виснажує рівень ґрунтових вод [14], [15], [16].

Більш серйозну заклопотаність викликають запаси кобальту [17], які географічно сконцентровані в Демократичній Республіці Конго. Видобуток кобальту викликають численні соціальні, етичні та екологічні проблеми. Однією з найгостріших є робота нелегальних рудників з використанням дитячої праці [19], [18].

Враховуючи глобальний характер галузі та необхідність використання великих обсягів сировини, науковці вважають необхідним спільне міжнародне координування та організацію підприємств з переробки літій-іонних батарей і впровадження економіки замкнутого циклу в галузі переробки та виробництва акумуляторів[19].

4.2 Оцінка і розбір акумулятора

У процесі управління відходами повторне використання переважно рециклінгу. Оскільки в літій-іонних акумуляторах закладена велика вартість, запропоновано їх використання каскадно, через ієрархію додатків для оптимізації використання матеріалів і впливу на життєвий цикл [20].

Складування відпрацьованих батарей потенційно небезпечно і небажано з екологічної точки зору, якщо пряме повторне використання модуля літій-іонних батарей неможливе, його необхідно відремонтувати або переробити. Переробка батарей після завершення терміну експлуатації може забезпечити деякі економічні вигоди: відсутність потреби у видобутку нових мінералів; стабільність в постачанні акумуляторів, виключаючи ризики збоїв в поставках [21], [22], [23].

Для більшості процесів збирання та вторинного використання акумуляторні блоки повинні бути розібрані як мінімум до рівня модуля. Однак небезпеки, пов'язані з розбором акумулятора, також численні [24], [25]. Для демонтажу акумуляторних блоків з автомобільних додатків необхідні знання та навички роботи з пристроями під високою напругою, а також використання ізольованих інструментів для запобігання ураження електричним струмом або короткого замикання акумулятора. Коротке замикання призводить до швидкого розряду, що, в свою чергу, може призвести до нагрівання і тепловому виходу з ладу. Тепловий вплив може призвести до утворення особливо шкідливих побічних продуктів, в тому числі газу HF [26], який в підсумку може призвести до вибуху осередків. Елементи також представляють хімічну небезпеку через легкозаймисті електроліти, токсичні і канцерогенні електролітних добавки, а також потенційно токсичні або канцерогенні матеріали електродів[26].

Діагностика акумуляторної батареї, модулів і осередків – це визначення ступеня відповідності батареї до первинних проектних характеристик. В процесі експлуатації батарея розряджається, і її робочі характеристики відрізняються від вихідних параметрів. Одиницями виміру є процентні точки, при цьому 100% вказують на стан, ідентичний стану нової батареї, що відповідає її проектним характеристикам (деякі нові батареї можуть бути вироблені з відхиленнями від проектних специфікацій і мати менше 100% працездатність).

«Стан заряду» - це ступінь, до якої батарея заряджена або розряджена.

Переробка акумуляторів – це повторне використання блоків, модулів і осередків в інших додатках, таких як зарядні станції і стаціонарні накопичувачі енергії, - вимагає точної оцінки технічного стану, можливості застосування акумуляторів для повторного використання, відновлення або переробки, а також рівень заряду акумулятора для безпечного технологічного процесу переробки. Оптимальний підхід до високопродуктивного сортування і міжмережевого тестування акумуляторів включає в себе методи для місцевого

моніторингу працюючих осередків для забезпечення вчасного інформування про можливу заміну елементів та ремонту модуля або блоку[27].

Електрохімічна імпедансна спектроскопія може дати інформацію про стан осередків, модулів і, потенційно, повних упаковок, а також інформацію про стан приладу. Такі вимірювання можуть бути використані в матриці рішень для повторного використання або розбору та обробки і, що важливо, для виявлення потенційних небезпек, які можуть мати подальші наслідки для подальшої обробки. Електрохімічна імпедансна спектроскопія була досліджена при тестуванні шлюзів в первинному виробництві, наприклад, на великому заводі з виробництва акумуляторів у Великобританії [27], [28], [29]. Ряд виробників електромобілів планує використовувати аналогічні технології для управління і обслуговування акумуляторних батарей електромобілів шляхом виявлення і заміни несправних модулів на місці. Очікуються істотні фінансові переваги, переваги в безпеці і часу проходження, якщо цей процес може бути в основному або повністю автоматизований. У майбутньому в системи управління батареями будуть вбудовані досконаліші діагностичні функції, щоб забезпечити отримання даних, які можна буде отримати після завершення терміну експлуатації [28], [30].

Різні виробники транспортних засобів застосовують різні підходи до живлення своїх транспортних засобів, а представлені на ринку електромобілі володіють великою різноманітністю фізичних конфігурацій, типів осередків і хімічного складу елементів.

Наприклад, Пакети Nissan від Automotive Energy Supply Corporation (AESC) демонструють змішаний хімічний склад катода зі значним вмістом марганцю і відносно низьким вмістом кобальту. Циліндричні елементи 18650 Tesla від Panasonic і призматичні елементи BMW від Samsung SDI містять високий рівень кобальту.

У кожного осередку є свої проблеми з переробкою. Циліндричні елементи часто з'єднують в модуль за допомогою епоксидної смоли; запобіжники на кожному кінці можуть перегоріти, що утруднить розряд

елемента; і геометрія осередку створює труднощі при розбиранні для прямої переробки. Призматичні осередки вимагають «відкриття банки» для видалення вмісту. Ці осередки знаходяться під великим тиском, і тому їх відкриття може бути небезпечним, якщо вміст дегазувати. Високий вміст марганцю в осередках пакета Nissan робить пірометалургійну переробку менш рентабельною, оскільки марганець дешевий, але ці елементи найлегше відкрити і фізично відокремити для прямої переробки.

Основна концепція літій-іонних батарей полягає в тому, що літій може впроваджуватися в відкриту структуру, що складається з «шарів» або «тунелів». Зазвичай анодом є графіт, але матеріал катода може мати різний хімічний склад і структуру, що призводить до різних характеристик, але кожна технологія має свої переваги та недоліки. Катодний хімічний склад літій-іонних батарей має великий вплив на їх характеристики, і цей хімічний склад еволюціонував і поліпшувався. В результаті виникають проблеми при утилізації акумуляторів [26].

Автомобільні акумуляторні батареї в наш час розбираються вручну. Такі недоліки як вага та висока напруга тягових акумуляторів, потребують для демонтажу кваліфікованих співробітників та спеціалізованих інструментів. Це є основною проблемою в галузі, яка перебуває на перехідному етапі і відчуває нестачу потрібних вмінь та навичок. У конструкції транспортного засобу необхідно знайти компроміс між безпекою при зіткненні, центром тяжіння і оптимізацією простору, що має бути збалансованим зі зручністю обслуговування. При проектуванні часто конструкції не оптимізовані з точки зору можливості повторного використання, а ручне розбирання може зайняти багато часу.

Автоматизація розбирання акумуляторних батарей за допомогою роботів могла б усунути ризик заподіяння шкоди людям, знизити витрати і збільшити економічну вигоду. Автоматизація може поліпшити механічне розділення матеріалів і компонентів, підвищивши чистоту сегрегованих матеріалів і зробивши подальші процеси поділу та переробки більш ефективними. Але

автоматизація демонтажу автомобільних акумуляторів являє собою серйозну проблему. Так як робототехніка та автоматизація в виробничому секторі виконує заздалегідь запрограмований цикл дій до точно відомих об'єктів в фіксованих положеннях. Розробка робототизованих систем, які можуть бути впроваджені до об'єктів і справлятися з невизначеністю, залишається серйозною проблемою в області штучного інтелекту[26].

В наш час не існує стандартизації дизайну акумуляторних блоків, модулів або елементів в автомобільному секторі, і малоімовірно, що це станеться в найближчому майбутньому. Для інших продуктів, що використовують батареї, таких як мобільні телефони, за останні два десятиліття спостерігається експоненціальне поширення батарей різних розмірів, форм і типів. Зараз велика частина заводської збірки цих батарей виконується людьми і залишається неавтоматизованою. Технологія розбору акумуляторів і їх переробки, утилізації відходів пов'язана з середовищем низької структурованості з великим процентом невизначених факторів, більшим ніж на виробничій складальній лінії [31].

Але все ж, деякий прогрес в автоматизованому сортуванні споживчих батарей був досягнутий. Система Optisort використовує алгоритми комп'ютерного зору для розпізнавання етикеток на батареях, а потім пневматичні приводи для поділу батарей в різні бункери в залежності від типу хімії. Нещодавно розроблені алгоритми комп'ютерного зору володіють деякою здатністю розпізнавати об'єкти і матеріали на основі таких характеристик, як розмір, форма, колір і текстура. Для вторинної переробки необхідно впровадити QR-коди, мітки RFID або інші машинозчитувані функції в ключові компоненти і підконструкції акумуляторних батарей, що сприятиме оптимізації роботи з батареями.

Автоматизований розбір інших електротоварів реалізований на певному рівні. Наприклад фірма Apple реалізувала автоматизовану лінію для своїх телефонів, яка може обробити 1,2 мільйонів телефонів. Лінія складається з 22 станцій, з'єднаних конвеєром, і здатна розібрати телефон за 11 секунд.

Акумуляторні батареї електромобілів мають складну конструкцію і містять джгути проводів, шини, електроніку, модулі, елементи та інші компоненти. Також існує безліч різних типів пристроїв і кріплень, включаючи гвинти, болти, клеї, герметики і припої, які не призначені для видалення за допомогою роботів [35]. Через складність автомобільних акумуляторних блоків була запропонована можливість спільної роботи людини і робота з використанням нового покоління чутливих до сили роботів [34, 35]. На відміну від промислових роботів, ці роботи можуть безпечно ділити робочий простір з людьми. Однак такий підхід не захищає людину від небезпек, пов'язаних з акумулятором, і навіть завдання пошуку болта, переміщення інструменту для взаємодії з ним, відгвинчування і видалення його представляє собою передову дослідницьку задачу в області робототехніки і машинного зору. Використовуючи сучасні методи промислової робототехніки, проблема можна розв'язати за умови, що положення головки болта завжди точно фіксується у відомій позі щодо робота з дуже високою точністю.

4.3 Способи утилізації літій-іонних акумуляторів

Стабілізація і пасивація розряджених батарей

При утилізації літій-іонних акумуляторів задіяні три основні процеси, які складаються з стабілізації, відкриття і поділу. Ці процеси можуть виконуватися окремо або спільно. Стабілізація досягається за допомогою розсолу або омичного розряду. Стабілізація в процесі відкриття є кращим способом в промисловості, так як вона зменшує витрати. Вона складається з подрібнення або дроблення акумуляторів в інертному газі, такому як N_2 , CO_2 або суміш CO_2 і Ar [15] [36], [37]. У великомасштабних європейських процесах не використовуються методи стабілізації перед відкриттям осередків, натомість перевага віддається відкриттю в інертній атмосфері CO_2 або Ar (з менш ніж 4% молекулярним киснем). Відкриття під CO_2 дозволяє сформувати пасивуючий шар карбонату літію на будь-якому відкритому металевому літії. В процесі стабілізації методом *Retriev* на етапі відкриття використовується розпилення

води. Вода гідролізує незахищений літій і діє як радіатор, запобігаючи тепловому виходу з ладу при відкритті [36].

Вивантаження через сольові розчини або «розсіл» - альтернативний метод, який забезпечує осередки за рахунок корозії і подальшого вилугування води в середовищі, що пасивує хімічний склад внутрішніх елементів. Було показано, що водні розчини галогенідних солей викликають значну корозію на кінцях клем акумулятора, тоді як солі лужних металів, такі як фосфат натрію, викликають набагато меншу корозію без проникнення води, що дає можливість оцінки елементів і їх повторного використання [39]. Це являє собою значно більш безпечний метод скидання, ніж використання морської води; однак конкуруючі електрохімічні реакції все ж відбуваються. Час для повної розрядки залежить від розчинності солі і, отже, провідності розчину; підвищення температури також скоротить час розряду. По закінченню розряду компоненти середовища можуть бути розділені на потоки різних матеріалів для подальшої обробки: сталеву банку або багат шаровий алюміній, сепаратор, анод (графіт, мідь, які входять до складу додатку), сполучення і катод (активний матеріал, алюміній, технічний вуглець). Метод розряду сольового розчину не підходить для високовольтних модулів і блоків через високу швидкість електролізу і сильного виділення газів. Однак для низьковольтних модулів і осередків метод розряду є оптимальним. Водень і кисень може бути рекуперований для інших застосувань, що підвищить рентабельність процесу [40]. Але забруднення вмісту комірки загрожує ускладнити подальші хімічні процеси або поставити під загрозу цінність потоків, матеріалів, які обробляються.

Осередки літій-іонних батарей можуть бути подрібнені при різному рівні заряду, при цьому попередній розбір батареї перед подрібненням збільшить вартість процесу. Залишається не уточненим оптимальний рівень розряду батареї. В залежності від хімічного складу елементів і глибини розряду надмірний розряд елементів може призвести до розчинення міді в електроліті. Домішки міді негативно впливають на утилізацію продуктів розбору, так як забруднюються потоки цих матеріалів, включаючи катод і сепаратор. Це може

бути небезпечно, тому що мідь може повторно осідати по всьому елементу, збільшуючи ризики короткого замикання і теплового розгону [41]. Сучасні технології обробки ЛПБ обходять ці проблеми, подаючи батареї, які відпрацювали, безпосередньо в подрібнювач або високотемпературний реактор. Технології промислового подрібнення можуть пасивувати акумулятори безпосередньо. Процеси пірометалургічної переробки в масштабі можуть дозволити прийняти цілі модулі електромобіля без подальшого розбирання. Однак при цьому ускладнюються процеси хімічного поділу, оскільки матеріали батареї перемішуються.

4.4 Пірометалургійне відновлення

При пірометалургії металів використовується високотемпературна піч для відновлення оксидів металів до сплаву Co, Cu, Fe і Ni. Це особливо вигідно для переробки звичайних споживчих ЛПБ, які в даний час орієнтуються на недосконалу відсортовану сировину для осередків, що можна застосовувати і по відношенню до ЛПБ електромобілей. Продуктами пірометалургійного процесу є фракція металевих сплавів, шлак і газ. Газоподібні продукти, які одержують при більш низьких температурах ($<150^{\circ}\text{C}$), містять летючі органічні речовини з компонентів електроліту і сполучення. При більш високих температурах полімери розкладаються і вигоряють. Металевий сплав може бути розділений за допомогою гідрометалургійних процесів на складові метали, а шлак зазвичай містить метали, алюміній, марганець і літій, які можна утилізувати шляхом подальшої гідрометалургійної обробки, але можна також використовувати в інших галузях, наприклад, в цементній промисловості. У цьому процесі відносно невеликий ризик для безпеки, оскільки всі елементи і модулі нагріваються до екстремальних температур з відновником для відновлення металу - основним елементом, що зумовлює нагрівання є алюміній з електродної фольги і упаковки. Таким чином, небезпека обмежена самою технологією. Крім того, горіння електролітів і пластмас є екзотермічним і знижує споживання енергії, необхідне для цього процесу. Звідси впливає, що в пірометалургійних процесах зазвичай не враховується регенерація електролітів і

пластмас (приблизно 40-50 відсотків ваги батареї) або інших компонентів, таких як солі літію. Незважаючи на екологічні недоліки (такі як утворення токсичних газів, які необхідно вловлювати або усувати, а також необхідність подальшої гідрометалургійної обробки), високі електродні покриття (оксиди металів і вуглець), вуглець може бути відділений від оксидів металів з пінною флотацією, яка використовує гідрофобність вуглецю, щоб відокремити його від більш гідрофільних оксидів металів [43]. Багато виробників батарей переходять на альтернативні сполучення на аноді, такі як карбоксиметилцелюлоза, яка є водорозчинною, і бутадієнстірольний каучук, який не розчиняється у воді, але застосовується у вигляді емульсії. Також ведуться дослідження по системам сполучень на водній основі для катодів, але це є більш складним завданням. В інших дослідженнях використовувалися сполучення на основі целюлози та лігніну, хоча багато хто з них все ще знаходяться на стадії лабораторних випробувань [44].

4.5 Рекультивация металів в гідрометалургії

Гідрометалургійні обробки включають використання водних розчинів для вилуговування бажаних металів з катодного матеріалу. Найбільш поширеною комбінацією реагентів є H_2SO_4 / H_2O_2 [45]. Було проведено ряд досліджень для визначення найбільш ефективного набору умов для досягнення оптимальної швидкості вилуговування. До них відносяться: концентрація кислоти, яка витравлюється, час, температура розчину, співвідношення твердої і рідкої фаз і додавання відновника [46]. У більшості цих досліджень було виявлено, що ефективність вилуговування підвищується при додаванні H_2O_2 . Аналогічні методи відновлення з модифікаціями, такими як додаткові стадії екстракції розчинником [47], молочна кислота або сечовина в якості альтернативи сірчаній кислоті, а також дослідження впливу магнію в повторно синтезованому матеріалі [48]. Невирішеними проблемами для всіх соле-металургійних процесів є необхідність використання великих обсягів розчинників, швидкість розшарування, вартість нейтралізації і ймовірність перехресного забруднення матеріалів. Подрібнення - це швидкий і ефективний

метод забезпечення безпеки матеріалів батареї, змішування матеріалів анода і катода на початку процесу рециркуляції ускладнює подальшу переробку. Спосіб, в якому анодні і катодні вузли можуть бути розділені перед механічним поділом або поділом на основі розчинника, значно поліпшить поділ матеріалів [48].

4.6 Пряма переробка

Видалення матеріалу катода або анода з електрода для відновлення і повторного використання у відновленій ЛІБ – пряма переробка. Катодні матеріали з змішаних оксидів металів можуть бути повторно включені в новий катодний електрод з мінімальними змінами морфології кристалів активного матеріалу. Як правило, це потребує поповнення вмісту літію, щоб компенсувати втрати через руйнування матеріалу під час використання батареї, а також тому, що матеріали не можуть бути відновлені з батареї в повністю розрядженому стані з повністю літійованими катодами. До сих пір робота в цій області була зосереджена в першу чергу на акумуляторах для ноутбуків і мобільних телефонів, в результаті того, що їх велика кількість підлягала переробці [32]. Катодні смужки, отримані після розбирання відпрацьованих батарей, просочували NMP перед обробкою ультразвуком. Порошок регенерували за допомогою простого твердофазного синтезу з додаванням свіжого Li_2CO_3 , або обробляли гідротермальним розчином, що містить LiOH / Li_2SO_4 , перед відпалом.

Для катодів з високим вмістом кобальту, таких як оксид літію-кобальту (LiCo), звичайні пірометалургічні або гідрометалургійні процеси рециркуляції дозволяють відновити близько 70% катодної цінності [49]. Але для інших катодних хімічних сполук, які не такі багаті кобальтом, цей показник помітно знижується [49]. Катодний матеріал повинен бути безпосередньо перероблений для отримання достатньої цінності. Пряма переробка дозволяє уникнути тривалих і дорогих етапів очищення. Це особливо вигідно для катодів з більш

низькою вартістю, таких як LiMn_2O_4 і LiFePO_4 , де виробництво катодних оксидів є основним джерелом витрат на катод, споживаної енергії і викидів вуглекислого газу [50]. При прямій переробці всі компоненти [51] батареї можуть бути відновлені і повторно використані після обробки (крім сепараторів). Дослідження по вторинному використанню графітового анода обмежені через його більш низький ступінь вилучення. Але, було продемонстровано успішне повторне використання механічно відділених графітових анодів від відпрацьованих батарей з властивостями, аналогічними властивостями чистого графіту [52]. Незважаючи на потенційні переваги прямої рециркуляції, ще належить подолати значні перешкоди, перш ніж вона реалізується. Ефективність процесів прямої рециркуляції корелює з технічним станом батареї і може не мати переваг при низькому рівні заряду [53]. Також існують потенційні проблеми, пов'язані з гнучкістю цих способів поводження з оксидами металів різного складу. Для максимальної ефективності процеси прямої рециркуляції повинні бути адаптовані до конкретних складів катодів, що вимагає застосування різних процесів для різних катодних матеріалів [53]. Пряма переробка катодних покриттів також дуже чутлива до забруднення іншими металами, такими як алюміній, що призводить до поганих електрохімічних характеристик [54]. Зокрема, існують методи відновлення матеріалів для подальшого фізичного або хімічного поділу, що включають високий ступінь подрібнення та утворюють дрібні частинки Al і Cu, які важко відокремити від електродних покриттів. З цієї причини процеси, які не викликають механічної напруги електродної фольги, що переважають при прямій рециркуляції, а поділ потоків матеріалів перед механічним сортуванням найбільш прийнятний.

4.7 Рекультивация металів за допомогою мікроорганізмів

Це нова технологія рециркуляції ЛПБ і утилізації металів, яка потенційно може доповнювати гідрометалургійні і пірометалургічні процеси, які використовуються в наш час для вилучення металів [55], [56]; Зокрема, кобальт і нікель важко розділити, і вони вимагають додаткових стадій екстракції

розчинником. В процесі використовуються мікроорганізми для виборчого перетравлення оксидів металів з катода [57] і для відновлення цих оксидів з утворенням металевих наночастинок [58], [59]. Однак кількість досліджень, які були виконані до сих пір, відносно невелика, і є багато можливостей для подальших досліджень в цій області.

ВИСНОВКИ

З метою зберігання енергії використовуються літій-іонні батареї, які характеризуються високою щільністю енергії, низьким саморозрядом, майже нульовим ефектом пам'яті і тривалим терміном служби. Спочатку літій-іонні акумулятори були призначені виключно для живлення портативних приладів, але останнім часом розглядається питання про їх застосування в різних видах транспорту і стаціонарних накопичувачах енергії. Li-ion-акумулятори найбільш оптимальні для акумуляції альтернативної енергетики. Однак при впровадженні альтернативних джерел енергетики в процесі експлуатації транспортних засобів виникають проблеми пов'язані з необхідністю акумуляцією великих обсягів енергії. Виникла крайня необхідність вдосконалення літій-іонних акумуляторів. Дослідження щодо вдосконалення літій-іонних акумуляторів ведуться в багатьох країнах світу і характеризуються різнонаправленістю. Багато досліджень зосереджені на продовженні періоду експлуатації. З цією метою запропоновано графенові плівки в якості штучної SEI (G-SEI), які суттєво покращують загальні характеристики водно-літійової батареї і суперконденсатора, та значно підвищують період експлуатації літій-іонних акумуляторів.

Ведуться інтенсивні дослідження щодо здешевлення акумуляторів. Досліджуються можливості використання кальцієвих батарей та інших технологій зберігання енергії. Ці технології засновані на більш поширених ресурсах. Кальцій може вивільняти і приймати два електрона на атом на відміну від літію і тому, що він подає напругу, подібно до літія. Крім цього кальцій є п'ятим найбільш поширеним елементом у земній корі.

Для вчених, що розробляють сучасні акумулятори, кремнієвий анод був основним кандидатом на заміну нинішнього графітового анода. Кремній володіє перевагою щодо акумуляування енергії в порівнянні з графітом, так як здатний зберігати майже в десять разів більше літію, ніж графіт. Також перевагою кремнію є його низька вартість. На жаль, кремнієвий анод в літій-іонному елементі стає хімічно активним по відношенню до електроліту, і цей

процес згодом руйнує елемент, викликаючи скорочення терміну служби акумуляторів. Розроблена унікальна стратегія додавання в електроліт - невелика кількість другої солі, що містить будь-який з декількох двох або трьохзарядних катіонів металів (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} або Al^{3+}). Ці поліпшені суміші електролітів, в сукупності названі «MESA». Вони дають кремнієвим анодам підвищену поверхневу і об'ємну стабільність, що дозволить подовжити цикли і термін служби літій-іонних акумуляторів. Суміші електролітів «MESA» можуть стати складовою частиною літій-іонних батарей нового покоління. Технології твердотілих літій-металевих акумуляторів, в яких використовується твердий електрод і твердий електроліт, можуть забезпечити високу щільність енергії в поєднанні з надійною безпекою. Однак вивчення технології знаходиться на стадії лабораторних досліджень.

Створено новий клас м'яких твердих електролітів, що складаються з полімерів, і з кераміки, які пригнічують дендрити ранній стадії освіти, перш ніж вони зможуть поширитися і викликати вихід батареї з ладу.

Розроблено акумулятор, який може самостійно нагріватися, забезпечуючи швидку зарядку незалежно від зовнішнього холоду.

Також ведуться дослідження спрямовані на вдосконалення процесів утилізації літійових акумуляторів. Удосконалення вторинної переробки дозволять уникнути захоронення сміття і забезпечать безпеку і рециркуляцію хімічних елементів. Необхідні більш ефективні технологічні процеси для забезпечення екологічної та економічної життєздатності переробки, яка в даний час сильно залежить від вмісту кобальту. Без вирішення екологічних проблем експлуатації і утилізації літій-іонних акумуляторів неможлива широкомасштабна акумуляція, зберігання і використання альтернативної енергетики.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Paul Voosen et al, New feedbacks speed up the demise of Arctic sea ice *Science* 28 Aug 2020:Vol. 369, Issue 6507, pp. 1043-1044 DOI:10.1126/science.369.6507.1043
2. Paul Voosen et al, Seas are rising faster than ever *Science* 20 Nov 2020: Vol. 370, Issue 6519, pp. 901 DOI: 10.1126/science.370.6519.901
3. Richard Stone et al, Siberia's 'gateway to the underworld' hit by heat wave *Science* 07 Aug 2020:Vol. 369, Issue 6504, pp. 612-613 DOI: 10.1126/science.369.6504.612
4. https://uk.wikipedia.org/wiki/Літій-іонний_акумулятор
5. Цзянь Чжи е alt. Искусственный твердый электролит между фазами для хранения энергии литиевых водных систем *Science Advances* 8 сентября 2017 г. :Vol. 3, вып. 9, e1701010 DOI: 10.1126 / sciadv.170101
6. Graphene <https://www.explainthatstuff.com/graphene.html>
7. Calcium batteries: New electrolytes, enhanced properties <https://techxplore.com/news/2019-10-calcium-batteries-electrolytes-properties.html> DOI: 10.1039 / c9ee01699f
8. New electrolyte stops rapid performance decline of next-generation lithium battery. <https://techxplore.com/news/2019-10-electrolyte-rapid-decline-next-generation-lithium.html> DOI: 10.1021/acsami.9b07270
9. Zhiao Yu et al, Molecular design for electrolyte solvents enabling energy-dense and long-cycling lithium metal batteries, *Nature Energy* (2020). DOI: [10.1038/s41560-020-0634-5](https://doi.org/10.1038/s41560-020-0634-5)
10. Chengyin Fu et al, Universal chemomechanical design rules for solid-ion conductors to prevent dendrite formation in lithium metal batteries, *Nature Materials* (2020). DOI: [10.1038/s41563-020-0655-2](https://doi.org/10.1038/s41563-020-0655-2)
11. Литий-ионный аккумулятор <https://phys.org/tags/lithium+ion/> DOI: 10.1021 / acsanm.9b01316

12. Химическое соединение. <https://phys.org/tags/chemical+compounds/>
DOI: 10.1021 / acsanm.9b01316
13. <https://techxplore.com/news/2018-06-self-heating-fast-charging-battery-electric-vehicles.html>; www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1807115115
14. Meshram, P., Pandey, B. D. & Mankhand, T. R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: a comprehensive review. *Hydrometallurgy* 150, 192–208 (2014).
15. Tedjar, F. in *Challenge for Recycling Advanced EV Batteries* <https://congresses.icmab.es/iba2013/images/files/Friday/Morning/Farouk%20Tedjar.pdf> (2013).
16. Katwala, A. The spiralling environmental cost of our lithium battery addiction. *Wired* <https://www.wired.co.uk/article/lithium-batteries-environment-impact> (2018).
17. Schmuch, R., Wagner, R., Hörpel, G., Placke, T. & Winter, M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat. Energy* 3, 267 (2018).
18. Nkulu, C. B. L. et al. Sustainability of artisanal mining of cobalt in DR Congo. *Nat. Sustain.* 1, 495 (2018).
19. Gür, T. M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy Environ. Sci.* 11, 2696–2767 (2018).
20. Sun, S. I., Chipperfield, A. J., Kiaee, M. & Wills, R. G. A. Effects of market dynamics on the time-evolving price of second-life electric vehicle batteries. *J. Energy Storage* 19, 41–51 (2018).
21. Gaines, L. The future of automotive lithium-ion battery recycling: charting a sustainable course. *Sustain. Mater. Technol.* 1–2, 2–7 (2014).
22. Jaffe, S. Vulnerable links in the lithium-ion battery supply chain. *Joule* 1, 225–228 (2017).
23. Helbig, C., Bradshaw, A. M., Wietschel, L., Thorenz, A. & Tuma, A. Supply risks associated with lithium-ion battery materials. *J. Clean. Prod.* 172, 274–

286 (2018). Focusing on six battery systems (LCO-C, LMO-C, NMC-C, NCA-C, LFP-C and LFP-LTO) this research evaluates the relative supply risk for individual elements (Li, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, P and graphite) in LIBs.

24. Diekmann, J. et al. Ecological recycling of lithium-ion batteries from electric vehicles with focus on mechanical processes. *J. Electrochem. Soc.* 164, A6184–A6191 (2017).

25. Nedjalkov, A. et al. Toxic gas emissions from damaged lithium ion batteries—analysis and safety enhancement solution. *Batteries* 2, 5 (2016).

26. Elwert, T., Römer, F., Schneider, K., Hua, Q. & Buchert, M. in *Behaviour of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles* (eds Pistoia, G. & Liaw, B.) 289–321 (Springer, 2018). This article describes the recycling and value chain of LIBs from vehicles and the different industrial approaches currently used for cell recycling, discussing the economic and ecological aspects briefly and highlighting current challenges of LIB recycling.

27. Lambert, S. M. et al. Rapid nondestructive-testing technique for in-line quality control of Li-ion batteries. *IEEE Trans. Ind. Electron.* 64, 4017–4026 (2017).

28. Attidekou, P. S., Wang, C., Armstrong, M., Lambert, S. M. & Christensen, P. A. A New Time Constant Approach to Online Capacity Monitoring and Lifetime Prediction of Lithium Ion Batteries for Electric Vehicles (EV). *J. Electrochem. Soc.* 164, A1792–A1801 (2017).

29. Attidekou, P. S. et al. A study of 40 Ah lithium ion batteries at zero percent state of charge as a function of temperature. *J. Power Sources* 269, 694–703 (2014).

30. Cerdas, F. et al. in *Recycling of Lithium-Ion Batteries* 83–97 (Springer, 2018).

31. Arora, S. & Kapoor, A. in *Behaviour of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles* (eds Pistoia, G. & Liaw, B.) 175–200 (Springer, 2018).

32. Chen, H. & Shen, J. A degradation-based sorting method for lithium-ion battery reuse. *PLoS One* 12, e0185922 (2017).

33. *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles* (eds Bruno Scrosati, B., Jürgen Garche, J. & Werner Tillmetz, W.) 245–263 (Elsevier, 2015).

34. Wegener, K., Chen, W. H., Dietrich, F., Dröder, K. & Kara, S. Robot assisted disassembly for the recycling of electric vehicle batteries. *Proc. CIRP* 29, 716–721 (2015).
35. Luca, A., Albu-Schaffer, A., Haddadin, S. & Hirzinger, G. in 2006 IEEE/RSJ Int. Conf. on Intelligent Robots and Systems 1623–1630 (IEEE, 2006).
36. Pudas, J., Erkkila, A. & Viljamaa, J. Battery recycling method. US Patent No. 8, 979, 006 (2010).
37. Hanisch, C. Recycling method for treating used batteries, in particular rechargeable batteries, and battery processing installation. US Patent Application 2019/0260101A1 (2019).
38. Smith, W. N. & Swoffer, S. Recovery of lithium ion batteries. US Patent 8, 616, 475 (2013).
39. Shaw-Stewart, J. et al. Aqueous solution discharge of cylindrical lithium-ion cells. *Sustain. Mater. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00110> (2019).
40. Al-Thyabat, S., Nakamura, T., Shibata, E. & Iizuka, A. Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: critical review. *Miner. Eng.* 45, 4–17 (2013).
41. Guo, R., Lu, L., Ouyang, M. & Feng, X. Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries. *Sci. Rep.* 6, 30248 (2016).
42. Wang, X., Gaustad, G. & Babbitt, C. W. Targeting high value metals in lithium-ion battery recycling via shredding and size-based separation. *Waste Manag.* 51, 204–213 (2016).
43. Zhan, R., Oldenburg, Z. & Pan, L. Recovery of active cathode materials from lithium-ion batteries using froth flotation. *Sustain. Mater. Technol.* 17, e00062 (2018).
44. Nirmale, T. C., Kale, B. B. & Varma, A. J. A review on cellulose and lignin based binders and electrodes: small steps towards a sustainable lithium ion battery. *Int. J. Biol. Macromol.* 103, 1032–1043 (2017).

45. Ferreira, D. A., Prados, L. M. Z., Majuste, D. & Mansur, M. B. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *J. Power Sources* 187, 238–246 (2009).
46. He, L.-P., Sun, S.-Y., Song, X.-F. & Yu, J.-G. Leaching process for recovering valuable metals from the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode of lithium-ion batteries. *Waste Manag.* 64, 171–181 (2017).
47. Yang, Y., Xu, S. & He, Y. Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes. *Waste Manag.* 64, 219–227 (2017).
48. Nithya, C., Thirunakaran, R., Sivashanmugam, A. & Gopukumar, S. High-performing $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode material for lithium rechargeable batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 4040–4046 (2012).
49. Gaines, L. Lithium-ion battery recycling processes: research towards a sustainable course. *Sustain. Mater. Technol.* 17, e00068 (2018). The net impact of LIB production can be greatly reduced if more materials can be recovered from end-of-life LIBs, in as usable a form as possible.
50. Dunn, J. B., Gaines, L., Sullivan, J. & Wang, M. Q. Impact of recycling on cradle-to-gate energy consumption and greenhouse gas emissions of automotive lithium-ion batteries. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12704–12710 (2012). This paper was one of the first to report the environmental burdens of material production, assembly and recycling of automotive LIBs in hybrid electric, plug-in hybrid electric, and battery electric vehicles.
51. Gaines, L. The future of automotive lithium-ion battery recycling: charting a sustainable course. *Sustain. Mater. Technol.* 1–2, 2–7 (2014).
52. Sabisch, J. E. C., Anapolsky, A., Liu, G. & Minor, A. M. Evaluation of using pre-lithiated graphite from recycled Li-ion batteries for new LiB anodes. *Resour. Conserv. Recycling* 129, 129–134 (2018). Whereas most papers focus on the recycling of valuable cathode materials, this examines the direct recycling of anode material.
53. Editorial. Recycle spent batteries. *Nat. Energy* 4, 253 (2019).

54. Li, X., Zhang, J., Song, D., Song, J. & Zhang, L. Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO₄ batteries. *J. Power Sources* 345, 78–84 (2017).
55. Horeh, N. B., Mousavi, S. M. & Shojaosadati, S. A. Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*. *J. Power Sources* 320, 257–266 (2016).
56. Xin, Y. et al. Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery. *J. Clean. Prod.* 116, 249–258 (2016).
57. Mishra, D., Kim, D.-J., Ralph, D. E., Ahn, J.-G. & Rhee, Y.-H. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Waste Manag.* 28, 333–338 (2008).
58. Pollmann, K., Raff, J., Merroun, M., Fahmy, K. & Selenska-Pobell, S. Metal binding by bacteria from uranium mining waste piles and its technological applications. *Biotechnol. Adv.* 24, 58–68 (2006).
59. Macaskie, L. E. et al. Today's wastes, tomorrow's materials for environmental protection. *Hydrometallurgy* 104, 483–487 (2010)