

RECYKLING AKUMULATORÓW LITOWO- JONOWYCH NA POTRZEBY GOSPODARKI O OBIEGU ZAMKNIĘTYM

LI-ION BATTERIES RECYCLING FOR CIRCULAR ECONOMY APPROACH

Karolina Charzewska

*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego,
ul. Gronostajowa 2,
30-387 Kraków
e-mail: k.charzewska55@gmail.com*

Abstract

Wprowadzenie

1. Baza surowców do produkcji i przechowywania energii – problemy pozyskiwania
2. Źródła pierwiastków ogniw litowo-jonowych
3. Ogniwa litowo-jonowe – podstawowe składniki i ich recykling
4. Perspektywy dla gospodarki o obiegu zamkniętym

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Lic. Karolina Charzewska – ukończyła studia pierwszego stopnia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, obecnie kontynuuje naukę na studiach magisterskich. Kierownik Minigrantu Talent Management POB Anthropocene „Recykling akumulatorów litowo-jonowych na potrzeby gospodarki o obiegu zamkniętym”.



<https://orcid.org/0000-0001-5811-4359>

ABSTRACT

Recycling of lithium-ion batteries is a response to the exploitation of natural resources of elements necessary for the production of energy storage devices and the desire to close the cycle of elements by reducing their loss. The replacement of fossil fuels by renewable energy sources will require batteries capable of storing significant amounts of energy. The effects of scientific projects on this subject are not limited to the research sphere, but have real economic, political and social consequences: independence from the supply of raw materials from distant areas or reduction of human rights violations in the case of conflict elements. Ethical and ecological supply of elements is regulated by the EU and the US, among others. Based on these premises, the article collects information on the recycling process and production of lithium-ion cells in order to illustrate the current market situation and highlight places where there are opportunities to introduce new solutions or improve processes with emphasis on the model of a circular economy.

Keywords: closed cycle of elements, recycling, Li-ion batteries, energy storage, circular economy, green chemistry

Słowa kluczowe: zamknięty obieg pierwiastków, recykling, akumulatory litowo-jonowe, magazynowanie energii, gospodarka o obiegu zamkniętym, zielona chemia

WPROWADZENIE

Badania nad możliwością ponownego wykorzystania składników ogniw są aktualnym tematem wymagającym uwagi ze względu na wiele czynników. Biorąc pod uwagę nieustanną eksploatację naturalnych zasobów pierwiastków niezbędnych do produkcji urządzeń magazynujących energię oraz chęć domknięcia cyklu obiegu pierwiastków - wykorzystanie metod recyklingu tych surowców wpłynie pozytywnie na środowisko i wiele aspektów naszego życia. Wprowadzenie nowych technologii pozyskiwania i recyklingu materiałów takich jak lit czy kobalt może wpłynąć pozytywnie na koszty produkcji przy odpowiednim zaprojektowaniu i optymalizacji tego procesu. Rozwiązania te odpowiadać będą również na potrzeby gospodarki o obiegu zamkniętym, modelu priorytetyzującego ekologiczne rozwiązania, odzysk i ponowne wykorzystanie zasobów. Obecnie najczęściej stosowany liniowy model gospodarczy sprawia, że utrata pierwotnej funkcji produktu kończy jego cykl życia co staje się coraz większym problemem. W kolejnej części artykułu omówione zostaną szczegółowo zagadnienia które należy brać pod uwagę rozważając rozpoczęcie badań lub poszerzenie swojej wiedzy na tematy związane z recyklingiem ogniw litowo-jonowych.

1. BAZA SUROWCÓW DO PRODUKCJI I PRZECHOWYWANIA ENERGII – PROBLEMY POZYSKIWANIA

Ze względu na dynamiczny rozwój technologiczny w ostatnich latach wzrasta produkcja i zapotrzebowanie na urządzenia korzystające z przenośnych źródeł energii. W związku z tym istnieje duże zapotrzebowanie na tanie i wytrzymałe ogniwa o stabilnych cyklach ładowania/rozładowania, dużej pojemności energetycznej oraz wysokim potencjale pracy. Wśród dostępnych na rynku możemy wyróżnić popularne obecnie ogniwa litowe (Li-ion/LIB) spełniające praktycznie wszystkie wymienione powyżej wymagania. Poszukiwane są jednak ciągle rozwiązania pozwalające obniżyć koszty ich produkcji [1].

Zastąpienie paliw kopalnych takich jak ropa naftowa, gaz ziemny czy węgiel kamienny odnawialnymi źródłami energii (OZE) będzie wiązało się z zapotrzebowaniem na ogniwa zdolne do przechowywania znacznych ilości energii. Energia produkowana w elektrowniach wiatrowych, wodnych czy z wykorzystaniem paneli fotowoltaicznych zależna jest od środowiska, nie zawsze dostarczana jest w jednolity i zrównoważony sposób. Aby wykorzystać jej pełny potencjał w okresach wzmożonej produkcji zależnych od warunków naturalnych powinno nastąpić magazynowanie wytworzonej energii w bezpieczny sposób tak, aby zasoby te były dostępne w wypadku okresów zastoju lub obniżonej produkcji [2].

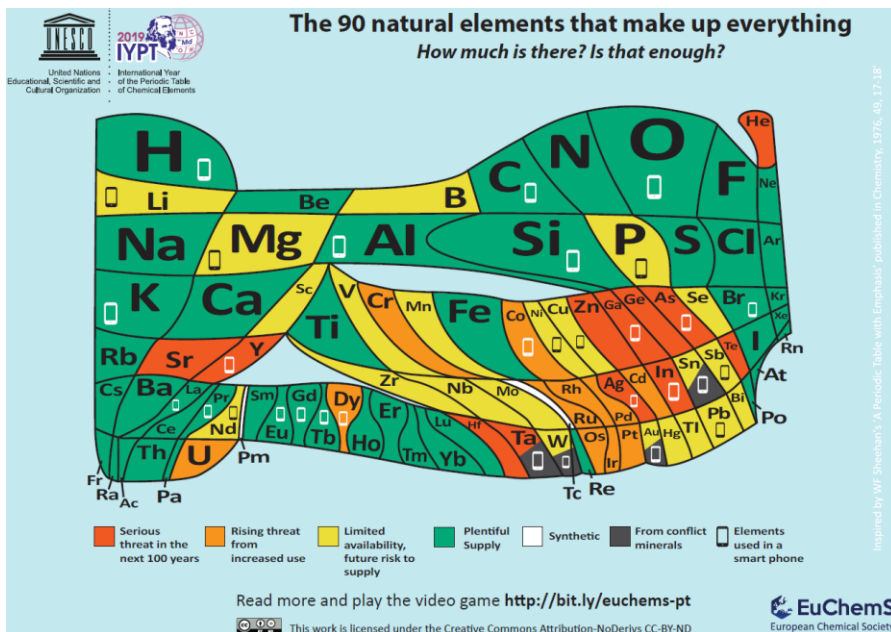
Poza korzyścią środowiskową wynikającą z wykorzystania odnawialnych źródeł energii istnieje również korzyść ekonomiczna i polityczna – państwo lub obszar pozostaje niezależny od dostaw paliw kopalnych lub surowców mineralnych z obszarów w nie bogatych. Przykładem pierwiastka który będzie mieć taki wpływ jest kobalt – może być czynnikiem limitującym rozwój technologii opartych o jego wykorzystanie, ze względu na jego wysoką cenę będącą skutkiem wydobycia przez nieliczne państwa. Ma potencjał do bycia wąskim gardłem produkcji ogniw litowo jonowych wykorzystywanych w przenośnych urządzeniach, pojazdach elektrycznych oraz układach magazynujących energię z OZE. Rosnące ceny wynikają ze skończonej ilości tych zasobów, firmy lub państwa mające monopol na jedno ze źródeł energii, na którą wciąż rośnie zapotrzebowanie, mogą wykorzystywać ją w celach politycznych lub ustalać jej ceny bez konkurencji na rynku. Międzynarodowe lub wewnętrzne konflikty zbrojne wywołane z powodu ropy naftowej czy gazu ziemnego, który jest główną kartą przetargową do władzy i wpływów na świecie, toczą się nieustannie. Jednym z przykładów mogą być wojny w Zatoce Perskiej rozpoczęte konfliktem Irak-Iran w latach 1980-1988, podczas którego złoża ropy usytuowane w regionie dały obu krajom możliwości finansowe do prowadzenia tak długiej wojny. Obie strony wielokrotnie próbowały uderzać w rurociągi eksportujące ropę do innych państw, aby zyskać przewagę. Po zakończeniu konfliktu osłabiony politycznie Irak dokonał inwazji na Kuwejt 1990-1991, w której dużą rolę odegrały drugie co do wielkości na świecie złoża ropy w tym państwie. Kuwejt i Arabia Saudyjska (państwo posiadające pierwsze co do wielkości złoża ropy naftowej na świecie) w czasie wcześniejszego konfliktu Iran-Irak udzielały pożyczek Irakowi, którego władze uznały to za gest dobrej woli, nie wymagający natychmiastowej spłaty. Żądania Kuwejtu związane ze zwrotem pieniędzy, spotkały się z negatywną reakcją Iraku, a dalej prowadząc do zbrojnej inwazji. Wywołany konflikt doprowadził do międzynarodowego bojkotu dostaw ropy naftowej z obu państw, który miał na celu upadek głównego źródła dochodu napędzającego maszynę wojenną. Jednak jeszcze większych szkód dokonał pożar pól naftowych zapoczątkowany przez Irackich żołnierzy, z których Kuwejt wychodził do roku 1993. Wojna zakończyła się dopiero interwencją zbrojną ONZ [3]. Wskazane wydarzenia pokazały że państwa posiadające kontrolę nad złożami ropy naftowej mogą wywołać wojny, które nie wydarzyłyby się w innych okolicznościach. Reakcja reszty świata w tej sytuacji może mieć niewielki wpływ na przebieg konfliktu, poza sankcjami w celu ograniczenia dochodu lub w ostateczności interwencją sił zbrojnych.

Warto również wspomnieć o pierwiastkach konfliktowych nazywanych również krwawymi minerałami, które wydobywane są na obszarach niestabilnych politycznie, więc handel nimi może prowadzić do finansowania ugrupowań zbroj-

nych, nasilać proceder prania pieniędzy, korupcję oraz naruszenia praw człowieka, jak np. przymusowa praca. Do tej grupy pierwiastków należą cyna, tantal, wolfram i złoto [4]. Pierwiastki te wykorzystywane są w elektronice, motoryzacji, materiałach budowlanych, opakowaniach, oświetleniu, biżuterii i przemyśle. Cyna wykorzystywana jest m.in. do produkcji często stosowanych rezystancyjnych ekranów dotykowych opartych o roztwór tlenku indu(III) i tlenku cyny(IV) (ITO – *Indium Tin Oxide*) [5]. Ma również zastosowania w przemyśle motoryzacyjnym i budowlanym do wytwarzania cienkiej warstwy antykorozyjnej na przedmiotach narażonych na warunki atmosferyczne. Obecna jest również jako składnik stopów lutowniczych wiążąc ją z przemysłem metalurgicznym i elektronicznym. Tantal pojawia się m.in. jako składnik kondensatorów tantalowych wykorzystywanych w elektronice [6]. Wolfram stosowany jest w dużej części jako jego związek, węgiel wolframu, wykorzystywany do wyrobu wytrzymałych przedmiotów lub narzędzi jako składnik kompozytowych powłok ochronnych [7]. Znajduje również zastosowanie jako dodatek do stopów metali (wolframowe stopy ciężkie) ze względu na jego wysoką gęstość $19,35 \text{ g/cm}^3$ oraz wysoką temperaturę topnienia $3422 \text{ }^\circ\text{C}$ [8]. Złoto ze względu na jego wysokie przewodnictwo elektryczne i odporność na korozję wykorzystywane jest w elektronice np. do pokrycia złącz elektrycznych. Stopy złota, cyny, lub wolframu są stosowane w wyrobie biżuterii ze względów estetycznych, węgiel wolframu również znajduje tutaj zastosowanie jako powłoka ochronna. Jak widać metale te mają szerokie zastosowania w postaci surowców, półproduktów lub ostatecznych produktów wykorzystywanych przez wiele firm na całym świecie, jednak ich zakup ze źródeł wątpliwych etycznie przyczynia się do cierpienia kolejnych pokoleń mieszkańców krajów objętych konfliktami. Jednym z przypadków opisanych w publikacji wyjaśniającej rozporządzenie Unii Europejskiej w sprawie odpowiedzialnego pozyskiwania minerałów [9], jest Demokratyczna Republika Konga, gdzie znajdują się duże zasoby koltanu – rudy tantalu oraz kasyterytu – rudy cyny. Wojna w tym obszarze trwa od 20 lat i pochłonęła ok. 5 milionów ofiar śmiertelnych, zyski z handlu tymi minerałami są jedną z przyczyn podsycających konflikt i prowadzących do przemocy skutkującej łamaniem praw człowieka wobec obywateli. Z tego powodu Unia Europejska [4] oraz Stany Zjednoczone (ustawa Dodda-Franka z 2010 r.) przyjmuje przepisy nakładające na firmy obowiązek kontroli łańcuchów transportu pozyskiwanych przez nie surowców tak, aby były otrzymywane w sposób etyczny.

Z okazji Międzynarodowego Roku Układu Okresowego Pierwiastków Chemicznych UNESCO oraz Europejskie Towarzystwo Chemiczne (EuChemS) przygotowały specjalny plakat ilustrujący na przykładzie telefonu komórkowego problem wyczerpywania się zasobów wybranych pierwiastków oraz pierwiastków konfliktowych (Rys. 1.) i jednocześnie zwracający uwagę na problem dalszego

rozwoju cywilizacyjnego opartego na nieograniczonym konsumpcjonizmie [10].



Rysunek 1. Ilustracja dostępności pierwiastków chemicznych na przestrzeni najbliższych dziesięcioleci (Element Scarcity – EuChemS Periodic Table). Licencja: Creative Commons Attribution NoDerivs CC BY-ND [11]

Figure 1. Illustration of the availability of chemical elements over the next decades (Element Scarcity – EuChemS Periodic Table). Licencja: Creative Commons Attribution NoDerivs CC BY-ND [11]

Według oficjalnego opracowania Parlamentu Nowej Południowej Walii, Australia może osiągnąć niezależność w wydobyciu wielu pierwiastków służących do produkcji elektroniki, w tym elementów baterii (Li, Co) [12]. Jednak nie każde państwo jest w tak dobrej sytuacji, z tego względu należy zwrócić uwagę na korzyści płynące z odzysku tych pierwiastków. Opisane powyżej procesy bezpośrednio wpływają na regulacje prawne oraz budowę strategii gospodarki o obiegu zamkniętym. Jednym z najważniejszych elementów tego procesu jest domknięcie cyklu obiegu pierwiastków.

2. ŹRÓDŁA PIERWIASTKÓW OGNIW LITOWO-JONOWYCH

W przypadku rozwoju technologii magazynowania energii ze źródeł odnawialnych, czy nawet wykorzystania ogniw w nowych wynalazkach technologicznych, powyższe problemy muszą być wzięte pod uwagę. Zastosowanie baterii litowo-jonowych (Li-ion) ze względu na ich dużą gęstość przechowywanej

energii, wysoki potencjał pracy i długi czas funkcjonowania w nowych technologiach wymaga szeroko dostępnych systemów magazynowania energii [2] pozyskiwanych w etyczny i ekologiczny sposób. O wzroście popularności nowych rozwiązań i zmianach zachodzących na świecie może świadczyć między innymi zjawisko widoczne nie tylko dla fanów motoryzacji – wzrost popularności samochodów elektrycznych funkcjonujących tylko w oparciu o baterie, których produkcja wzrosła w okresie od 2017 do 2020 roku o 42% [13] lub elektrycznych samochodów hybrydowych, których produkcja wzrosła w tym samym czasie o 56% [13].

Obecnie duża część materiałów wykorzystywanych w produkcji baterii litowych pozyskiwana jest na kilku ograniczonych obszarach. Może mieć to wpływ na wcześniej wspomniane problemy ekonomiczne i polityczne, windując ceny i ograniczając dostępność materiału. Według danych opublikowanych przez U.S. Geological Survey [14] największe zasoby litu posiada Chile, a zaraz po nim Australia, która była liderem jego wydobycia w roku 2019. Co więcej, ok. 65% globalnej produkcji tego pierwiastka wykorzystywane jest do produkcji baterii. Trend spadkowy cen litu w ostatnim roku wynikał z przekroczenia przez wydobycie globalnego zapotrzebowania, które było mniejsze niż przewidywane. Obecnie cena tony litu utrzymuje się na poziomie ok. 16 000 USD (wodorotlenek litu, 15 750 USD/t [15]). Jednym z niezbędnych metali wykorzystywanych obecnie do produkcji ogniw litowo-jonowych jest kobalt, którego największe zasoby i wydobycie w roku 2019 posiada Kongo. Ze względu na jego wysokie ceny ok. 52 000 USD (52 350 USD/t [16]) planowane jest ograniczenie jego zużycia przy produkcji baterii z jednoczesnym zwiększeniem wykorzystania niklu, jednak całkowita eliminacja nie jest możliwa ponieważ miałyby to konsekwencje w jakości produktu. Wzrost a następnie ponowna stabilizacja cen kobaltu w roku 2019 przypisywane są informacji o konserwacji i remoncie w tym czasie jednej z największych kopalni wydobywających kobalt w Szwajcarii [14]. Kolejnym często wykorzystywanym w ogniwach metalem jest mangan. Jego największe zasoby oraz produkcja w roku 2019 pochodzą z Afryki Południowej [14]. Największe zużycie manganu związane jest z produkcją stali, gdzie wykorzystywany jest jako dodatek zapobiegający korozji, jednak jego zastosowanie w materiałach katodowych również warte jest odnotowania. Cena za tonę manganu wynosi obecnie ok. 1000 USD (siarczan(VI) manganu(II), 1 352 USD/t [17]).

Lit występuje w składzie 120 minerałów oraz złóż solanek [18]. Niewielka część minerałów zawiera odpowiednio wysokie stężenia litu lub występuje na tyle często aby była zdalna do wykorzystania w przemysłowym procesie otrzymywania tego pierwiastka. Australia będąca obecnie największym producentem litu [18] wykorzystuje głównie minerał spodumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Inne minerały mają również

swoje specyficzne zastosowania, jak wykorzystywany do produkcji szkła ze względu na mniejszą zawartość żelaza, petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) – dzięki temu ma niższą temperaturę topnienia i ograniczone jest zużycie energii oraz toksycznych chemikaliów. Efektywność pozyskiwania litu ze spodumenu waha się o ok. 60% [18, 19]. Koszty zależą od wykorzystanych odczynników, zużytej energii i sytuacji na rynku. Lit znajduje się w solankach w postaci soli mineralnych. W tej postaci znajduje się 59% jego globalnych zasobów [20]. Duże złoża solanek o wysokich stężeniach litu znajdują się w Andach (w tym Chile) i południowo zachodnich Chinach [14]. Często przy produkcji napotykaną są przeszkody w postaci wysokich stosunków Mg/Li lub Na/Li. Jony magnezu mają podobne właściwości do jonów litu, ponieważ ich promień jonowy jest praktycznie taki sam, a jony sodu i jony litu mają tę samą wartościowość i podobne właściwości chemiczne [21]. Utrudnia to proces rozdzielania tych pierwiastków. Wysoka zawartość magnezu również utrudnia utworzenie chlorku litu będącego produktem wyjściowym w produkcji [22] węglanu litu. Aby rozwiązać te problemy wprowadzono metody stosujące adsorpcję [23,24], ekstrakcję [25] czy technikę membranową [26]. Minusami wymienionych metod są znaczne straty litu oraz duże ilości magnezu porzucane po produkcji węglanu litu, które mogłyby być wykorzystane w lepszy sposób przy użyciu procesu uwzględniającego magnez jako jeden z produktów.

Przykładowym materiałem wykorzystywanym do adsorpcji litu z solanek opracowanym w pracy Sun Y. i współpracowników [21] jest LiAl-LDHs – warstwowy podwójny wodorotlenek litu i glinu, jonoselektywny materiał pochłaniający jony Li^+ , które ulokowane są w wakacjach w strukturze gibbsytu, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Adsorpcja litu może zostać przeprowadzona za pomocą elektrokoagulacji z elektrodą glinową [27] ulegającą elektrolitycznemu rozpuszczaniu. Na anodzie generowane są jony metalu a na katodzie jony wodorotlenkowe, prowadzi to do powstania koagulantu, $\text{Al}(\text{OH})_3$, który będzie adsorbował jony Li. Czynniki niezbędnymi do osiągnięcia dobrej wydajności wytworzenia koagulantu jest utrzymanie pH w granicach 8-9, wysoka gęstość prądu, odpowiednia przewodność roztworu i odstęp między elektrodami. Elektrokoagulacja jest ekologiczną alternatywą dla metod wykorzystujących toksyczne odczynniki.

Materiałami wykorzystywanymi do adsorpcji litu z solanek zawierających duże ilości zanieczyszczeń są sita jonowe z tlenku manganu(III, IV) [28] np. $\text{H}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ i $\text{H}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ lub z tlenku tytanu(IV). Zostały one zaadaptowane w tym celu i wciąż prowadzone są badania w kierunku ich udoskonalania. Sita jonowe z tlenku manganu(III, IV) z domieszką żelaza np. $\text{Li}_{1,33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x = 0,15, 0,30, \text{ i } 0,40$) [28] zostały przebadane ze względu na nieliczne informacje na ich temat oraz perspektywę uczynienia z nich taniego adsorbentu o dobrych właściwościach adsorpcyjnych, ponieważ w mineralu z którego pozyskiwany jest

mangan występuje domieszka żelaza. Najbardziej efektywny był związek zawierający Fe/Mn w stosunku 0,1, który pochłaniał on ok. 31 mg/g [28] jonów litu z solanki z dodatkiem NaHCO_3 – wartość porównywalna do otrzymywanej dla $\text{H}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$. Najlepsze wyniki dały adsorbenty o tym stosunku syntezowane z prekursorów kalcynowanych w 450°C . Ważnym parametrem wpływającym na wielkość adsorpcji jest pH roztworu, optymalną wartość osiągnięto przy $\text{pH}=7,2$ [28] oraz w czasie 24 h. Pojemność adsorpcji sit jonowych z tlenku tytanu(IV) jest większa niż sit jonowych z tlenku manganu(III, IV), jako przykład może zostać podane modyfikowane litem sito jonowe z tlenku tytanu [29] $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ o zdolności adsorpcyjnej 76 mg/g w roztworze traktowanym LiOH. Tak samo jak dla sit jonowych z tlenku manganu przebadana została modyfikacja sit jonowych żelazem [30]. Najlepsze wyniki zostały uzyskane dla związku o stosunku Fe/Ti 0,15 syntezowanego z prekursora kalcynowanego w 600°C , zdolność adsorpcyjna wynosiła ok. 35 mg/g, a wydajność adsorpcji jonów litu osiągała 97% [30].

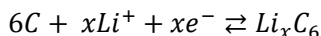
Proces adsorpcji rozpoczyna się pochłonięciem jonów litu z solanki, kolejno następuje oddzielenie solanki od materiału wiążącego lit, a na końcu z materiału pochłaniającego lit uwalniany jest w postaci soli. Proces ten często odbywa się z wykorzystaniem kolumn, powstający eluat zawierający lit oraz jony innych metali poddawany jest dalszej obróbce np. może zostać wytrącony jako słabo rozpuszczalny Li_2CO_3 przy wcześniejszym usunięciu jonów magnezu i wapnia. Jako eluent stosowany jest kwas solny – dzięki obecności jonów chlorkowych z roztworu nie wytrącają się sole mniej aktywnych metali, tylko pożądaný węglan litu. Efektywnym eluentem może być też kwas siarkowy(VI), który nie jest tak lotny jak stężony HCl, ale mimo dobrych wyników wprowadza komplikacje podczas zateżania i wytrącania z eluatu zawierającego jonu litu oraz jony siarczanowe wytrąca się również nierozpuszczalny siarczan sodu co utrudnia proces separacji i zmniejsza wydajność odzysku [31]. Autor cytowanej publikacji K. Ooi zauważając tą zależność zaproponował [32] wykorzystanie bezpośredniej krystalizacji $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ z eluatu przy użyciu odparowania pod wpływem wysokiej temperatury lub dodatku etanolu zamiast wytrącenia węglanu litu za pomocą dodatku węglanu sodu. Podczas ogrzewania krystalizacja przebiegała w temperaturze 50°C [32], a przy użyciu znanej ilości etanolu zakończyła się po 3h [32]. W obu przypadkach kryształy zawierające związek litu zostały odfiltrowane i wysuszone.

3. OGNIWA LITOWO-JONOWE – PODSTAWOWE SKŁADNIKI I ICH RECYKLING

Ogniwo litowo-jonowe składa się z anody, katody, elektrolitu oraz separatora. Anoda jest miedzianą płytką pokrytą mieszaniną grafitu, spoiwa np. poli(flouorku

winylidenu) (PVDF) oraz dodatków poprawiających jej właściwości. Katoda to płytką aluminiową pokrytą mieszkanką materiału katodowego, którym w tym wypadku jest jeden z tlenków litu, spoiwa i dodatków [29]. Najpopularniejszym materiałem katodowym jest warstwowy tlenek litowo-kobaltowy LiCoO_2 (LCO) ze względu na dużą gęstość energii oraz w miarę łatwą produkcję. Jednak rosnące koszty produkcji ze względu na cenę kobaltu oraz jego toksyczność sprawiają, że poszukiwane są nowe korzystniejsze rozwiązania.

Reakcja przebiegająca na anodzie to:



Reakcja przebiegająca na katodzie to:



Cykl ładowania jest procesem wymuszonym dostarczeniem energii z zewnątrz, wywołuje ruch jonów Li^+ z katody do anody. Rozładowanie to proces samorzutny wywołany ruchem jonów Li^+ z anody do katody. Przykłady innych składników stosowanych w tego typu ogniwach przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Materiały używane do budowy baterii litowych [34]

Table 1. Materials used in the construction of lithium batteries [34]

Katoda	LiMO_2 (M=Co, Ni, Mn), LiMn_2O_4 , $\text{LiFePO}_4/\text{Al}$
Anoda	Grafit / Cu
Elektrolit	Li_2SO_4 / LiPF_6 / LiClO_4 + organiczny rozpuszczalnik (EC= węgiel etyleny, DMC = węgiel dimetylu, EMC= węgiel etylu metylu, DEC=węgiel dietylu, etc.)
Separator	PE=polietylen/ PP= polipropylen
Kieszeń	Al-film polimerowy, Al, SS= stal nierdzewna

Tlenek LiNiO_2 mimo większej niż LCO gęstości magazynowania energii posiada strukturę o mniejszym uporządkowaniu w związku z czym jest niestabilny elektrochemicznie. Proponowano również wykorzystanie mieszanych tlenków warstwowych, gdzie jednocześnie występują atomy Co, Mn i Ni (NMC), tak aby wykorzystać zalety każdego z nich, większą pojemność, stabilność czy niższą cenę (poprzez zmniejszenie zawartości kobaltu). Wadą spinelowego materiału katodowego LiMn_2O_4 (LMO) jest mniejsza gęstość magazynowanej energii, jednak jest on tańszy od LCO, zapewnia większe bezpieczeństwo pracy i jest korzystniejszy dla środowiska. Materiałem katodowym godnym wspomnienia jest również fosforan litowo-żelazowy LiFePO_4 (LFP), który jest jednym ze związków o krystalicznej budowie oliwinu, charakteryzuje go większa od pozostałych stabilność i bardzo dobra wydajność cykli ładowanie/rozładowanie, jednak pojawiają się problemy z przewodnictwem rozwiązywane np. przez powlekanie

powierzchni materiału przewodzącą warstwą węglową [1, 33-35].

Recykling baterii litowych jest ważnym zagadnieniem które trzeba brać pod uwagę przy produkcji nowych ogniw ze względu na wymienione wcześniej problemy ekonomiczno-polityczne, ale również konsekwencje dla środowiska. Opracowane już metody recyklingu uwzględniają metody pyrometalurgiczne, hydrometalurgiczne oraz bio-hydrometalurgiczne [31, 32]. W przypadku wykorzystania procesów hydrometalurgicznych problemem są toksyczne odpady, ponieważ najczęściej używane są mocne kwasy nieorganiczne takie, jak kwas siarkowy(VI) lub kwas solny. Alternatywą może być bio-hydrometalurgia, gdzie mikroorganizmy produkują potrzebne do reakcji odczynniki, jednak poza plusami takimi, jak niższe koszty, mniejsze wymagania technologiczne i względy ekologiczne, istnieje znaczący minus jakim jest dużo dłuższy czas reakcji [37]. W pyrometalurgicznym procesie należy zwrócić uwagę na toksyczne gazy mogące powstawać w wyniku spalania fragmentów baterii oraz wysokie zużycie energii wymaganej do rozgrzania pieca. Przy spalaniu w wysokich temperaturach można pozbyć się węgla z anody i polimerowych substancji wiążących z separatora. Otrzymuje się stop materiału katodowego, który wciąż będzie wymagał kolejnych operacji chemicznych, aby oddzielić od niego pożądane pierwiastki.

Rozładowane zużyte baterie mogą zostać przygotowane do procesów hydrometalurgicznych na dwa sposoby. Jedno z proponowanych rozwiązań to rozdzielanie plastikowych i metalowych części zewnętrznych od płytek i folii pokrytych materiałem katodowym, a dalej ewentualne zmielenie w celu ułatwienia przebiegu procesu hydrometalurgicznego [34]. Drugie podejście uwzględnia zmielenie całych baterii i rozdzielanie materiałów przy użyciu sit [34, 38]. Przygotowany w jeden z tych sposobów materiał można poddać reakcjom z odpowiednimi odczynnikiemami przeprowadzającymi jony pożądanych pierwiastków do roztworu, z którego potem zostaną oddzielone. Procesy pyro- i hydrometalurgiczne często są ze sobą łączone w różnych kombinacjach ze względów bezpieczeństwa i optymalizacji procesu odzysku [33, 34, 36, 39-41]. Jako przykłady opatentowanych metod można podać tzw. procesy **Toxco** [42] zaproponowane przez kanadyjską firmę o tej samej nazwie, w których wykorzystywane jest traktowanie baterii ciekłym azotem w celu zmniejszenia reaktywności materiału, zanurzenie w roztworze wodnym wodorotlenku sodu i węglanu sodu po czym następuje miażdżenie. Aktywne składniki takie jak lit, przeprowadzane są do roztworu, aby następnie odzyskać je przez wytrącenie w postaci soli litu odsączonych z fazy ciekłej. Wodór wytworzony w reakcji doprowadza się do zapłonu na powierzchni roztworu. Pozostała z baterii mieszanina zostaje przekazana dalej w celu odzyskania kobaltu i miedzi oraz oddzielenia metalicznych fragmentów opakowań mogących ulec recyklingowi [40, 42, 43].

Kolejnym znanym przykładem może być proces opracowany w Japonii przez firmę **Sony Electronics Inc.** we współpracy z **Sumitomo Metal Mining Company**, mający na celu odzysk kobaltu. Podczas kalcynacji prowadzonej w temperaturze 1000°C plastikowe części celi oraz elektrolit są spalane, pozostawiając metalowe części do rozdziłu magnetycznego. Pozostałościami jest głównie proszek węglowy i materiał katodowy (LiCoO_2 lub $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$), które poddawane są procesom hydrometalurgicznym w celu otrzymania tlenku kobaltu o wysokiej jakości, zdatnego do ponownego wykorzystania w produkcji baterii [40, 42]. Proces **Umicore** skupia się na odzysku niklu i kobaltu pomijając lit, również łączy w sobie procesy pyro i hydrometalurgiczne. Wykorzystywany jest przez firmę o tej samej nazwie z siedzibą w Belgii, we współpracy z Szwecją. Baterie poddawane są działaniu wysokiej temperatury w piecu. Elektrolit, plastikowe części i grafit z anody zostają spalane. Pozostałe metalowe części oraz materiał katodowy opuszczają ten zabieg w postaci stopu zawierającego Co, Ni, Cu i Fe. Jest on następnie ochładzany i poddawany działaniu kwasu siarkowego(VI) umożliwiając przejście do roztworu pożądaných jonów metali, które następnie stręcane są w postaci soli: NiSO_4 i CoCl_2 , z których otrzymuje się LiCoO_2 i Ni(OH)_2 . Minusem tego procesu jest pominięcie odzysku litu, glinu i manganu, które taktowane są jako odpady [40, 41]. Można wspomnieć jeszcze o procesie **Accurec GmbH** stosowanym w Niemczech, gdzie celem jest odzyskanie chlorku litu oraz stopu kobaltu z manganem. Rozpoczyna go rozłożenie baterii oraz usunięcie elektroniki i plastikowych części. Kolejno materiał poddawany jest obróbce termicznej w próżni i pirolizie w celu usunięcia pozostałości elektrolitu oraz przewodzących soli. Po zmieleniu otrzymana masa przesiewana jest przez sita gdzie jednocześnie stosowana jest separacja magnetyczna i powietrzna. Oddzielona zostaje miedź, stal, aluminium oraz polimer wiążący. Pozostały proszek zawiera głównie materiał katodowy, połączony w pakiety za pomocą substancji wiążącej. Są one następnie wytapiane w piecach gdzie uzyskiwany jest stop kobaltu z manganem oraz żużel (stopiony popiół) zawierający lit. Lit może zostać strącony w formie chlorku litu lub węglanu litu z roztworu powstającego w wyniku traktowania żużla kwasem [40, 41]. Szwajcarska firma **Batrec Industries AG** zajmuje się głównie obróbką mechaniczną zużytych baterii. Są one mielone w atmosferze CO_2 gdzie uwalniany lit jest neutralizowany. Powstały gaz zostaje przepuszczony przez płuczkę gazową w celu redukcji emisji toksycznych produktów. Otrzymany materiał poddawany jest działaniu kwasów i w celu oddzielania jonów metali wchodzących z nimi w reakcję. Frakcja stała oddzielana jest od roztworu i przetwarzana dalej. Oba produkty sprzedawane są kolejnym przedsiębiorcom do dalszej obróbki [40, 41]. Stosowany we Francji proces **Recupryl** [44] rozpoczyna się mieleniem rozładowanych baterii w atmosferze obojętnego gazu tj. argonu lub tlenu

węgla(IV) – tak jak w powyższej metodzie pozwala to zapobiec gwałtownym reakcjom aktywnego litu. Plastik, miedź i stal są rozdzielane fizycznie przez przesiewanie. Drobnny proszek otrzymany w ten sposób w kontrolowany sposób zostaje wprowadzony do wody pod atmosferą beztlenową gdzie lit reaguje z wodą w wyniku czego wydzielany jest wodór. W tym kroku pH musi być utrzymane powyżej 12 za pomocą $\text{Li}(\text{OH})_2$. Część związków litu strącana jest przez wykorzystanie CO_2 użytego w pierwszym kroku procesu. Kolejno następuje rozdzielenie roztworu z solami litu od tlenków metali i węgla. Z roztworu strącane są sole litu przy użyciu kwasu fosforowego(V) lub węglanu sodu. Frakcja stała traktowana jest kwasem siarkowym(VI), miedź i inne zanieczyszczenia zostają usunięte. Przy użyciu podchlorynu sodu (NaClO) strącany jest wodorotlenek kobaltu(III), a pozostały w roztworze lit strącany jest również przy użyciu tlenku węgla(IV) wykorzystanego na początku procesu [40, 41].

4. PERSPEKTYWY DLA GOSPODARKI O OBIEGU ZAMKNIĘTYM

Gospodarka o obiegu zamkniętym jest modelem proponującym zrównoważony rozwój gospodarczy jednocześnie mając na uwadze ochronę środowiska i cele społeczne. W jego zakres wchodzi m.in. zwiększenie udziału recyklingu, odnawiania, napraw oraz zmiany w łańcuchu dostaw. Oferowane towary i usługi powinien cechować przemyślany design (dobór materiałów, sposób produkcji, cele użytkowe), który pozwala na jego ponowne wykorzystanie lub skuteczną utylizację. Alternatywa ta dla tradycyjnego linearnego modelu ma więc na celu wydłużenie cyklu życia produktu, przewidywanie rozwiązań EoL (*end of life*) umożliwiających odzysk zasobów, już w ramach projektowania produktu oraz wsparcie innowacyjnych modeli biznesowych nastawionych na ponowne wykorzystanie surowców w drugim obiegu [45]. Materiały, produkty oraz modele biznesowe zaprojektowane z myślą o gospodarce o obiegu zamkniętym mają na celu zmniejszenie ilości powstających odpadów, wykorzystanie odnawialnych źródeł energii oraz rozwiązań nastawionych na cele społeczne i ekologiczne korzystne dla środowiska i populacji ludzkiej.

Globalne zainteresowanie modelem gospodarki o obiegu zamkniętym rośnie, co można zauważyć poprzez nieustanne prace Unii Europejskiej nad wprowadzeniem cyrkularnych rozwiązań. Jako przykłady można wymienić: **Dyrektywę Ecodesign** [46] z 2009 roku, która reguluje kwestie efektywności energetycznej i niektórych cech obiegowości produktów związanych z energią, unijne oznakowanie ekologiczne [47] lub unijne kryteria dotyczące ekologicznych zamówień publicznych [48] mające szerszy zakres, jednak ich stosowanie jest dobrowolne. Przejście do takiego modelu będzie miało charakter systemowy

i transformacyjny oraz będzie wymagało od członków wspólnoty współpracy na poziomie krajowym, regionalnym oraz unijnym. Istotą inicjatywy przedstawianej w „*Circular Economy Action Plan*” [49] będzie podjęcie kroków legislacyjnych poszerzających zakres działania dyrektyw unijnych kolejne gałęzie przemysłu w latach 2020-2022. Jednym z kluczowych celów stawianych przez Komisję Europejską jest również wzmocnienie świadomości społecznej oraz dostępności informacji dotyczących zrównoważonych produktów. Planowane jest zachęcenie konsumentów do udziału w obiegowym modelu gospodarczym oferując m.in. niższe ceny – ze względu na ponowne wykorzystanie dostępnych w obiegu zasobów, wiarygodne informacje na temat produkcji i pochodzenia dóbr które kupują – zapobiegając tzw. *greenwashingowi* produktu oraz dostępności usług naprawczych w opozycji do zakupu nowego przedmiotu – zapobiegając sztucznemu postarzaniu sprzętu.

W dokumencie „*Circular Economy Action Plan*” [49] uwzględniono również przyszłościowe założenia dla powszechnie wykorzystywanych baterii litowo-jonowych oraz samochodów elektrycznych. Aby osiągnąć postęp w rozwoju zrównoważonego cyrkularnego obiegu materiałów wraz z rozwojem przemysłu Komisja Europejska proponuje w najbliższych latach:

- przepisy nt. materiałów otrzymanych z recyklingu oraz środki mające zwiększyć ilość zbieranych do recyklingu baterii zapewniając w ten sposób większy odzysk cennych materiałów oraz zwiększenie świadomości konsumentów w jaki sposób powinna przebiegać ich utylizacja,
- w jaki sposób zaadresować kwestię baterii nie nadających się do ponownego ładowania, wycofując je z użytku w przypadkach kiedy istnieją alternatywne rozwiązania,
- wymogi dotyczące trwałości, poziomu zrównoważenia oraz przejrzystości produkcji baterii uwzględniając np. ślad węglowy, etyczne pozyskiwanie surowców ułatwiające ponowne użycie,
- przegląd przepisów dotyczących pojazdów wycofywanych z eksploatacji w celu promowania bardziej cyrkulacyjnych modeli biznesowych poprzez powiązanie kwestii projektowych z postępowaniem po wycofaniu z obiegu,
- najskuteczniejsze środki zapewniające zbieranie i przyjazne dla środowiska przetwarzanie olejów odpadowych,
- strategię na rzecz zrównoważonej i inteligentnej mobilności zwiększającej przejście na model cyrkularny uwzględniając rozwiązania takie jak „produkt jako usługa”.

Śledząc zmiany prawne i społeczne jakich możemy spodziewać się w najbliższych latach, należy brać pod uwagę również modele biznesowe, które będą dawać bateriom litowo-jonowym drugie i trzecie życie. Aby nowe technologie

miały znaczący wpływ na świat i środowisko muszą najpierw zostać skutecznie wprowadzone do obiegu. Z tego powodu podczas projektowania technologii produkcji i recyklingu ogniw litowo-jonowych należy wytypować etapy cyklu życia produktu w których mogą zostać wprowadzone zmiany aby został on zawrócony do obiegu z korzyścią dla konsumenta i producenta.

Wynikiem rosnącego poziomu cyfryzacji społeczeństwa [46, 47] jest zapotrzebowanie na przenośne źródła energii więc ich recykling oraz ponowne wykorzystanie są kluczowymi elementami. W tym akapicie poruszone zostaną cechy oraz sposoby zagospodarowania produktu, które będą to umożliwiać na przykładzie samochodu elektrycznego. Główne cechy produktu są określane w fazie projektowania. **Design** samochodu elektrycznego powinien opierać się nie tylko na bezpieczeństwie i optymalizacji przestrzeni ale również ułatwiać ponowne użycie i wymianę części oraz ostateczną utylizację. Standaryzacja komponentów i odpowiednie oznaczanie produktów jak kody QR lub RFID pozwalające na jasną klasyfikację niebezpiecznej zawartości oraz odwracalność szkód i łatwość napraw [52]. **Ewaluacja łańcuchów dostaw** materiałów wykorzystywanych do produkcji baterii jest ważnym elementem udoskonalania technologii produkcji materiałów do budowy baterii. Odpowiedzialne nowoczesne przedsiębiorstwo powinno skupić się na etycznych i wydajnych metodach produkcji. Pozwala to ograniczyć skutki pracy nieletnich, korupcji, ubóstwa, zagrożeń zawodowych i toksycznych w miejscu pracy w krajach będących głównymi dostawcami surowców kluczowych dla przemysłu elektronicznego znajdujących się w trudnej sytuacji politycznej lub konflikcie zbrojnym. Aby uzyskać bardziej kompleksową perspektywę zrównoważonego rozwoju łańcucha dostaw, analiza ryzyka społecznego powinna być uzupełniona o rozważania ekonomiczne i środowiskowe. W artykule [53] zilustrowano powyższe wykłady metodologią S-LCA (*Social Life Cycle Assessment*) i wykazano, że w zależności od kategorii ryzyka i rozważanych środków, liczbę godzin ryzyka można zredukować o od 16% do 44%. Bez **efektywnego gromadzenia** baterii litowo-jonowych wychodzących z użytku pozostałe cele nie będą mogły zostać zrealizowane, jak wspomniano w poprzednim akapicie na przykładzie krajów Unii Europejskiej stosowane są w tym celu środki legislacyjne takie jak wymieniona wcześniej dyrektywa Ecodesign 2009/125/EC [46] czy dyrektywa 2006/66/EC [54] lub inne regulacje obowiązujące na tym terytorium [55]. Stany Zjednoczone nie posiadają regulacji obowiązujących na całym ich terenie ale działają tam organizacje takie jak Big Green Box program [56] czy Call2Recycle [53]. **Recykling** musi być nieustannie udoskonalany, procesy muszą być elastyczne - nadające się do przetwarzania wielu substancji wykorzystywanych w tym samym celu w obecności zanieczyszczeń. Mając na uwadze również bezpieczeństwo, wydajność oraz rozwiązania przyjazne dla środo-

wiska. Wykorzystując ponownie przykład samochodu elektrycznego baterie wycofane z eksploatacji przed etapem recyklingu lub składowania mogą być **ponownie wykorzystane** i poddane regeneracji dając im w ten sposób drugie życie. Znajdując zastosowanie w odnawialnych źródłach energii, zarządzaniu obciążeniami sieciowymi lub jako generatory awaryjne gdzie mogą wykonywać poprawnie swoje zadania ze względu na niższe wymagane parametry, jak również w maszynach czyszczących i rolniczych, sprzęcie budowlanym, wózkach widłowych oraz rowerach elektrycznych [54].

UWAGI KOŃCOWE

W ciągu najbliższych lat działania środowisk naukowych, rządowych oraz biznesowych koncentrować się będą na dostarczeniu społeczeństwu zasobów umożliwiających dalszy rozwój i utrzymanie lub poprawę poziomu życia. Działania te jednak muszą skupiać się nie tylko na celach krótkofalowych ale też na długoterminowych rozwiązaniach gospodarczych, konsekwencjach produkcji oraz edukacji społeczeństwa na tematy związane ze zrównoważonym stylem życia promującym rozwiązania *less* lub *zero waste*. Aby sukcesywnie wprowadzić innowacyjne technologie na rynek nie wystarczy samo *know-how*, potrzebna jest również atrakcyjna oferta biznesowa oraz znajomość kierunku w jakim zmierzają gospodarki światowe. Obecnie wiele wymienionych w tekście komercyjnych procesów recyklingu ogniw litowo-jonowych realizowanych jest celując w odzysk jednego typu surowca lub wykorzystując niekorzystne dla środowiska metody. Z pewnością udoskonalanie i rozwój metod recyklingu w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym może mieć pozytywny wpływ na dostępność surowców, sytuację geopolityczną i środowisko. Również produkcja nowych materiałów pozwalających na efektywniejsze magazynowanie energii mając na uwadze „koniec życia” produktu może przyczynić się pozytywnie do osiągnięcia tych samych celów. Artykuł ten prezentuje przegląd podstawowych zagadnień, które dają obraz obecnego stanu techniki, prawodawstwa oraz problemów jakie mogą pojawić się w ocenie cyklu życia ogniwa litowo-jonowego.

PODZIĘKOWANIA

Składam podziękowania dla zespołu POB Anthropocene UJ za wsparcie projektu w ramach inicjatywy Minigrantsy Talent Management oraz dla dr hab. Agnieszki Węgrzyn i prof. UJ dr hab. Marcina Molendy za merytoryczną pomoc i opiekę.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] M. Świętosławski, *Przem. Chem.*, 2016, **95**, 66.
- [2] J.T.S. Irvine, *J. Power Sources*, 2004, **136**, 203.
- [3] G. Luciani, *CEPS Working Doc.*, 2011, **352**, 21.
- [4] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2017/821 z dnia 17.05.2017*, *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej*, 2017, **L 130**, 30.
- [5] R. Downs, *Analog App. J.*, 2005, 58.
- [6] J.A. Romero, M.H. Azarian, M. Pecht, *Microelectron. Reliab.*, 2020, **104**, 113550.
- [7] J. Leżański, M. Madej, *Kompoz.*, 2003, **3**.
- [8] M. Czerwińska, *Probl. Tech. Uzbroy.*, 2012, **41**, 47.
- [9] E. Lorenz-Jakubowska, *Minerały konfliktu: wyjaśnienie rozporządzenia Unii Europejskiej w sprawie odpowiedzialnego pozyskiwania minerałów*, Instytut Globalnej Odpowiedzialności, 2016.
- [10] Chemical elements which make up mobile phones placed on 'endangered list. [online], University of St Andrews Communications Office, [dostęp:2020-06-20] Dostępny w internecie: <https://news.st-andrews.ac.uk/archive/chemical-elements-which-make-up-mobile-phones-placed-on-endangered-list/>
- [11] Element Scarcity – EuChemS Periodic Table. [online], European Chemical Society, [dostęp:2020-06-20] Dostępny w internecie: <https://www.euchems.eu/euchems-periodic-table/>
- [12] The periodic table of mobile phones. [online], The State of New South Wales Government, [dostęp: 2020-06-20] Dostępny w internecie: <https://www.resourcesregulator.nsw.gov.au/news/2016/the-periodic-table-of-mobile-phones>
- [13] D. Steward, A. Mayyas, M. Mann, *Procedia Manuf.*, Elsevier B.V., 2019, **33**, 272.
- [14] United States Geological Survey (USGS), *Mineral Commodity Summaries 2020*. U.S Department of The Interior, 2020.
- [15] *LME Lithium Hydroxide* [online], The London Metal Exchange [dostęp:13.08.21]. Dostępny w internecie: [https://www.lme.com/Metals/Minor-metals/LME-Lithium-Hydroxide-CIF-\(Fastmarkets-MB\)#tabIndex=0](https://www.lme.com/Metals/Minor-metals/LME-Lithium-Hydroxide-CIF-(Fastmarkets-MB)#tabIndex=0)
- [16] *LME Cobalt* [online], The London Metal Exchange [dostęp:13.08.21]. Dostępny w internecie: <https://www.lme.com/Metals/Minor-metals/Cobalt#tabIndex=0>
- [17] *Manganese Sulfate (Battery Level)*, [online], Shanghai Metals Market [dostęp:13.08.21]. Dostępny w internecie: <https://www.metal.com/Manganese/201805300001>
- [18] H. Vikström, S. Davidsson, M. Höök, *Appl. Energy*, 2013, **110**, 252.
- [19] M.M. Amarante, A.B. de Sousa, M.M. Leite, *Miner. Eng.*, 1999, **12**, 433.
- [20] B. Swain, *Sep. Purif. Technol.*, 2017, **172**, 388.
- [21] Y. Sun, X. Guo, S. Hu, X. Xiang, *J. Energy Chem.*, 2019, **34**, 80.
- [22] I. Wilkomirsky, *Production of Lithium Carbonate*, US Patent Number: 5,993,759, 1999.
- [23] M.P. Paranthaman, L. Li, J. Luo, T.Hoke, H. Ucar, B.A. Moyer, S. Harrison, *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**, 13481.
- [24] M. Moazeni, H. Hajjipour, M. Askari, M. Nusheh, *Mater. Res. Bull.*, 2015, **61**, 70.
- [25] W. Xiang, S. Liang, Z. Zhou, W. Qin, W. Fei., *Hydrometallurgy*, 2017, **171**, 27.
- [26] X. Y. Nie, S. Y. Sun, X. Song, J. G. Yu, *J. Memb. Sci.*, 2017, **530**, 185.
- [27] Y. Zhang, R. Xu, W. Sun, L. Wang, H. Tang, *Sep. Purif. Technol.*, 2020, **250**, 117234.
- [28] R. Chitrakar, Y. Makita, K. Ooi, A. Sonoda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 3682.
- [29] S. Wang, P. Li, W. Cui, H. Zhang, H. Wang, S. Zheng, Y. Zhang, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 102608.
- [30] S. Wang, X. Chen, Y. Zhang, Y. Zhang, and S. Zheng, *Particulogy*, 2018, **41**, 40.

- [31] K. Ooi, Y. Makita, A. Sonoda, R. Chitrakar, Y. Tasaki-Handa, T. Nakazato, *Hydrometallurgy*, 2017, **169**, 31.
- [32] K. Ooi, A. Sonoda, Y. Makita, R. Chitrakar, Y. Tasaki-Handa, T. Nakazato, *Hydrometallurgy*, 2017, **174**, 123.
- [33] J. Xu, H. R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang, and B. Liang, *J. Power Sources*, 2008, **177**, 512.
- [34] B. Huang, Z. Pan, X. Su, L. An, *J. Power Sources*, 2018, **399**, 274.
- [35] P. Górecki, *Elektronika Prakt.*, 2015, **3**.
- [36] M. K. Jha, A. Kumari, A. K. Jha, V. Kumar, J. Hait, B. D. Pandey, *Waste Manag.*, 2013, **33**, 1890.
- [37] D. Mishra, D. J. Kim, D. E. Ralph, J. G. Ahn, Y. H. Rhee, *Waste Manag.*, 2008, **28**, 333.
- [38] S. M. Shin, N. H. Kim, J. S. Sohn, D. H. Yang, Y. H. Kim, *Hydrometallurgy*, 2005, **79**, 172.
- [39] L. Li, J. Ge, R. Chen, F. Wu, S. Chen, X. Zhang, *Waste Manag.*, 2010, **30**, 2615.
- [40] P. Meshram, B.D. Pandey, T.R. Mankhand, *Hydrometallurgy*, 2014, **150**, 192.
- [41] G.C. Luzendu, Master's Degree Project: *Recovery of lithium from spent lithium ion batteries*, Luleå University of Technology 2016.
- [42] W. McLaughlin, T.S. Adams, *Li Reclamation Process*, US Patent Number: 5,888,463, 1999.
- [43] R. Danino-Perraud, *The Recycling of Lithium-Ion Batteries: A Strategic Pillar for the European Battery Alliance*, Études de l'Ifri, 2020.
- [44] F. Tedjar, J.-C. Foudraz, *Method for the mixed recycling of lithium-based anode batteries and cells*, US Patent No.: US 7820,317 B2, 2010.
- [45] *Gospodarka obiegu zamkniętego biznes i konsument na ścieżce zmiany. Reconomy*, Koalicja na Rzecz Gospodarki Obiegu Zamkniętego, 2017.
- [46] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/125/WE ustanawiająca ogólne zasady ustalania wymogów dotyczących ekoprojektu dla produktów związanych z energią*. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, 2009, 10.
- [47] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) NR 66/2010 w sprawie oznakowania ekologicznego UE*. 2010, **1**, 1.
- [48] Unijne kryteria dotyczące ekologicznych zamówień publicznych, [online], Komisja Europejska, [dostęp:2020-08-17] Dostępny w internecie: https://ec.europa.eu/environment/gpp/eu_gpp_criteria_en.htm
- [49] European Commission, *Circular Economy Action Plan*, 2020.
- [50] European Commission, *Digital Economy and Society Index (DESI) 2020: Thematic chapters*, 2020, 1.
- [51] European Commission, *Digital Economy and Society Index (DESI) Poland*, 2020, 12.
- [52] E. Mossali, N. Picone, L. Gentilini, O. Rodriguez, J. M. Pérez, M. Colledani, *J. Power Sources*, 2020, **264**.
- [53] C. Thies, K. Kieckhäfer, T. S. Spengler, M. S. Sodhi, *Procedia CIRP*, 2019, **80**, 292.
- [54] European Commission, *Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council, Fundamental Texts On European Private Law*, 2020, **58**, 1.
- [55] EU policies and directives for battery technology.[online] Komisja Europejska, [dostęp:2020-08-19] Dostępny w internecie: <https://www.eba250.com/legislation-market/eu-legislation/>
- [56] Big Green Box program - strona internetowa, [online], [dostęp:2020-08-19] Dostępny w internecie: <https://biggreenbox.com/>
- [57] Call2Recycle - strona internetowa, [online], [dostęp:2020-08-19] Dostępny w internecie: <https://www.call2recycle.org/>

- [58] Y. Kotak, C. Marchante Fernández, L.C. Casals, B. S. Kotak, D. Koch, Ch. Geisbauer, L. Trilla, A. Gómez-Núñez, H.G. Schweiger, *Energies*, 2021, **14**, 2217.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 października 2021 r.