



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Selektyvus elektrocheminis ličio atgavimas iš panaudotų ličio jonų baterijų juodosios masės**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Algirdas Aleksandras Aniulis**

Projekto autorius

**Doc. Egidijus Griškoniš**

Vadovas

---

**Kaunas, 2026**



**Kauno technologijos universitetas**  
Cheminės technologijos fakultetas

# **Selektyvus elektrocheminis ličio atgavimas iš panaudotų ličio jonų baterijų juodosios masės**

Baigiamasis magistro projektas  
Chemijos inžinerija/Chemical Engineering (6211EX020)

---

**Algirdas Aleksandras Aniulis**  
Projekto autorius

**Doc. dr. Egidijus Griškonis**  
Vadovas

Prof. dr. Ingrida Ancutienė  
Recenzentas

---

**Kaunas, 2026**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Algirdas Aleksandras Aniulis

## **Selektyvus elektrocheminis ličio atgavimas iš panaudotų ličio jonų baterijų juodosios masės**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Algirdas Aleksandras Aniulis

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanas

Prof. dr. Vaida Kitrytė Syrpa

Suderinta:

Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra

Doc. dr. Kristina Kantminienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-13 2026 gegužės 14d.

2026 kovo 4 d.

## **Selektyvus elektrocheminis ličio atgavimas iš panaudotų ličio jonų baterijų juodosios masės**

Projekto tema

Selektyvus elektrocheminis ličio atgavimas iš panaudotų ličio jonų baterijų juodosios masės

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas:

Elektrocheminiu metodu selektyviai išgauti litį iš nikelio-mangano-kobalto (NMC) ličio jonų baterijų juodosios masės ir įvertinti proceso efektyvumą.

Darbo uždaviniai:

1. Fizikocheminiais metodais (ICP-OES, RFS) charakterizuoti gaunamą juodąją masę, tarpinį ličio jonų baterijų perdirbimo produktą, ir nustatyti jos elementinę sudėtį bei drėgmės ir dalelių dydžio pasiskirstymą.
2. Iš juodosios masės pagaminti presuotus elektrodus (tabletes) ir įvertinti jų elektrinį laidumą skirtingose geometrijose.
3. Ciklinės voltamperometrijos metodu charakterizuoti elektrocheminį ličio deinterkalacijos ir interkalacijos procesą.
4. Chronoamperometrijos eksperimentais žingsniniu potencialo metodu nustatyti ličio išskyrimo iš juodosios masės elektrodo kinetines sąlygas.
5. Įvertinti srovinę išeigą (Faradėjaus efektyvumą) ir nustatyti į elektrolito tirpalą išskirtą ličio kiekį.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2024 m. kovo 6 d. potvarkiu Nr. V25-02-10 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

---

Doc. dr. Egidijus Griškonis

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

2026 kovo 4 d.

(data)

Užduotį gavau: Algirdas Aleksandras Aniulis

(studento vardas, pavardė)

2026 kovo 4 d.

(parašas, data)

Aniulis Algirdas Aleksandras. Selektyvus elektrocheminis ličio atgavimas iš panaudotų ličio jonų baterijų juodosios masės. Magistro studijų baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Egidijus Griškonis; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: ličio jonų baterijos, juodoji masė, elektrocheminis ličio išskyrimas, NMC katodai, chronoamperometrija, srovinė išeiga, baterijų perdirbimas, ESLR.

Kaunas, 2024. 59 p.

### **Santrauka**

Darbe tiriamas elektrocheminis ličio selektyvaus išskyrimo metodas, naudojant iš panaudotų ličio jonų baterijų gautą juodąją masę kaip elektrodo medžiagą. Atliktas medžiagos fizikocheminis charakterizavimas: drėgmės, dalelių dydžio pasiskirstymo, ICP-OES ir RFS metodai, o ličio kiekis medžiagoje siekė 6,55 %. Iš juodosios masės presuotu būdu pagaminti elektrodai, kurių elektriniam laidumui įvertinti atlikta laidumo matavimų analizė. Elektrocheminiai tyrimai – ciklinė voltamperometrija ir žingsninė chronoamperometrija – atlikti trijų elektrodų elektrocheminėje celėje, naudojant 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitą. ICP-OES metodu nustatytas išskirtas ličio kiekis elektrolite siekė 19,6 mg/L (70 mL tirpalo tūryje), o iš šio matavimo apskaičiuota srovinė išeiga – 45 %. Gauti rezultatai patvirtina elektrocheminio ESLR proceso technologinį pagrįstumą ir atveria galimybes tolesnei proceso optimizacijai.

Aniulis Algirdas Aleksandras. Selective Electrochemical Recovery of Lithium from Spent Lithium-ion Battery Black Mass. Master's Final Degree Project / Supervisor doc. dr. Egidijus Griškonis; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering

Keywords: lithium-ion batteries, black mass, electrochemical lithium recovery, NMC cathodes, chronoamperometry, Faradaic efficiency, battery recycling, ESLR.

Kaunas, 2024. 59 pages.

### **Summary**

This study investigates an electrochemical method for the selective extraction of lithium, using black mass obtained from spent lithium-ion batteries as the electrode material. The material was characterized physicochemically using moisture content, particle size distribution, ICP-OES, and XRF methods, and the lithium content in the material was found to be 6.55%. Electrodes were manufactured from the black mass using a pressing method, and conductivity measurements were analyzed to assess their electrical conductivity. Electrochemical studies – cyclic voltammetry and step chronoamperometry – were performed in a three-electrode electrochemical cell using a 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte. The amount of lithium extracted, determined by ICP-OES analysis of the electrolyte, reached 19.6 mg/L (in a 70 mL volume of solution), yielding a calculated current efficiency of 45%. The results obtained confirm the technological feasibility of the electrochemical ESLR process and open up opportunities for further process optimization.

## Turinys

<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA.....</b>	<b>15</b>
1.1 Reguliacinis ir pramoninis kontekstai .....	15
1.2 Baterijų perdirbimo procesų palyginimas .....	16
1.2.1 Pirometalurginis ir hidrometalurginis procesai .....	16
1.3 Elektrocheminė ličio atpalaidavimo dinamika .....	18
1.3.1 Teorinis pagrindas ir reakcijų mechanizmai.....	18
1.3.2 Srovinė išeiga ir elektrolito pasirinkimas .....	20
1.3.3 Palyginamieji tyrimai .....	22
1.4 Pramoninės „juodosios masės" charakteristikos .....	23
1.4.1 Sudėtis ir kintamumas .....	23
1.4.2 Elektrochemiškai aktyvios priemonės .....	26
1.5 Elektrodo formato pagrindimas .....	27
1.5.1 Metodologinis pagrindas .....	27
1.5.2 Tiesioginio pramoninio anodo formato precedentai.....	28
<b>2. TIRIAMOJI (EKSPERIMENTINĖ) DALIS.....</b>	<b>31</b>
2.1 Pradinė medžiaga.....	31
2.2 Medžiagos charakterizavimas .....	31
2.2.1 Drėgmės nustatymas.....	31
2.2.2 Dalelių dydžio pasiskirstymas .....	32
2.2.3 Elementinė sudėtis rentgeno fluorescencijos metodu.....	32
2.3 Suspaustos tabletės darbinis elektrodas .....	33
2.3.1 Elektrodo paruošimas .....	33
2.4 Elektrocheminė sistema ir matavimų protokolas.....	36
2.4.1 Celės konfigūracija ir elektrolitas .....	36
2.4.3 Matavimo seka.....	37
2.4.4 Darbinis potencialų intervalas .....	38
2.5 Pradinės medžiagos charakterizavimas .....	39
2.5.1 Drėgmės kiekis ir dalelių dydžio pasiskirstymas .....	39
2.5.2 Elementinė sudėtis: RFS greitoji atranka ir ICP etaloninė analizė.....	40
2.6 Tabletės elektrodo laidumo charakterizavimas .....	42
2.7 Atvirosios grandinės potencialo stebėjimas .....	45

2.8	Tabletės elektrodų ciklinė voltamperometrija .....	46
2.8.1	Kontakto problema 1-ojoje serijoje ir pakartojimo pagrindimas .....	46
2.8.2	CV rezultatai: 3-ioji serija .....	47
2.8.3	CV rezultatai: 2-oji serija .....	48
2.9	Žingsninė chronoamperometrija.....	49
2.9.1	1-oji serija — 4,5 mm tabletė .....	50
2.9.2	2-oji serija — 2,2 mm tabletė .....	52
2.10	Faradėjaus efektyvumas ir ličio išskyrimas.....	55
2.10.1	Faradėjaus efektyvumo apibrėžimas .....	56
2.10.2	Krūvio nustatymas ir ICP ličio koncentracijos matavimas .....	56
2.10.3	Faradėjaus efektyvumo nustatymas.....	56
<b>3.</b>	<b>REKOMENDACIJOS (INŽINERINĖ DALIS) .....</b>	<b>57</b>
3.1	Proceso koncepcija ir pagrindimas .....	57
3.2	Siūloma proceso seka .....	57
3.3	Principinė proceso schema .....	59
3.4	Mastelio didinimo apribojimai ir optimizavimo kryptys.....	59
3.4.1	Elektrodo formato transformacija.....	59
3.4.2	Elektrolito valdymas.....	60
3.4.3	Energijos sąnaudų įvertinimas.....	60
3.4.4	Ličio produkto selektyvumas .....	60
<b>4.</b>	<b>DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA.....</b>	<b>62</b>
4.1.	Pavojingų medžiagų charakteristika ir ribinės poveikio vertės .....	62
4.2.	Profesinės rizikos veiksniai .....	63
4.2.1.	Cheminiai veiksniai .....	63
4.2.2.	Fizikiniai veiksniai .....	63
4.2.3.	Fiziniai (mechaniniai) veiksniai .....	63
4.2.4.	Ergonominiai veiksniai.....	64
4.2.5.	Rizikos vertinimo matrica .....	64
4.3.	Kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės .....	64
4.3.1.	Kolektyvinės apsaugos priemonės .....	64
4.3.2.	Asmeninės apsaugos priemonės (AAP) .....	65
4.4.	Pirmosios pagalbos priemonės .....	66

4.4.1. Odos arba akių kontaktas su NMC dulkėmis arba elektrolitu .....	66
4.4.2. Odos arba akių kontaktas su praskiestomis rūgštimis (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> ) .....	66
4.4.3. NMC dulkių įkvėpimas .....	66
4.4.4 Elektros smūgis (potenciostatas) .....	66
4.4.5 Asfiksija dėl Ar arba N <sub>2</sub> nutekėjimo.....	66
4.5. Priešgaisrinė sauga .....	66
4.5.1. Medžiagų gaisrinio pavojingumo įvertinimas .....	66
4.5.2. Gesintuvų parinkimas .....	67
4.5.3. Evakuacija ir prevencinės priemonės .....	67

## Lentelių sąrašas

<b>lentelė 1.</b> Apibendrinamas metalų atgavimo maršrutų palyginimas NMC juodosios masės apdorojimui.....	18
<b>lentelė 2.</b> Orientaciniai masės frakcijų intervalai NMC–grafito maišelių tipo ličio jonų elementams. ....	23
<b>lentelė 3.</b> Tipiški elementinės sudėties intervalai NMC tipo juodajai masei iš panaudotų ličio jonų baterijų.....	26
<b>lentelė 4.</b> Juodosios masės suspaustų tablečių elektrinio laidumo charakterizavimas.....	35
<b>lentelė 5.</b> Juodosios masės dalelių dydžio pasiskirstymas (sausasis sijojimas, bendra masė 30,370 g).....	40
<b>lentelė 6.</b> RFS elementinė sausos juodosios masės sudėtis (Niton XL3t, „Mining“ režimas, trys matavimai).....	41
<b>lentelė 7.</b> ICP elementinė sausos juodosios masės sudėtis (vienas matavimas, bandinio masė 0,251 g).....	41
<b>lentelė 8.</b> Juodosios masės miltelių laidumas (G) ir savitasis laidumas ( $\sigma_{app}$ ) kaip suspaudimo apkrovos, matavimo serijos ir užpildymo aukščio funkcija. ....	43
<b>lentelė 9.</b> Ekstrapoliuotas suspaustų tabletės elektrodų matomas laidumas ir varža esant 97,58 MPa. ....	44
<b>lentelė 10.</b> Žingsninės CA rezultatai 4,5 mm tabletei (1-oji serija): taikytas potencialas, pradinė ir galutinė srovė bei per žingsnį perduotas krūvis. ....	50
<b>lentelė 11.</b> Žingsninės CA rezultatai 2,2 mm tabletei (2-oji serija): atrinkti žingsniai. ....	53
<b>lentelė 12.</b> Naudojamos pavojingos medžiagos, jų klasifikacija ir ribinės poveikio vertės.....	62
<b>lentelė 13.</b> Profesinės rizikos veiksnių identifikavimas ir vertinimas.....	64
<b>lentelė 14.</b> Asmeninės apsaugos priemonės pagal operacijos tipą.....	65

## Paveikslų sąrašas

<b>1 pav.</b> Darbinio elektrodo laikiklis (tuščias) .....	33
<b>2 pav.</b> Darbinio elektrodo laikiklis su JM tablete .....	33
<b>3 pav.</b> Bandymuose naudotos elektrocheminės celės konfigūracija: A) darbinis; B) lyginamasis; C) pagalbinis elektrodas. ....	36
<b>4 pav.</b> Atviros grandinės potencialo matavimai (Set 1 – h = 4,5 mm; Set 2 – h = 2,2 mm) .....	45
<b>5 pav.</b> Ciklinės voltamperometrijos kreivės su h = 4,5 mm tablete (Set 1 ir Set 3) ir su h = 2,2 mm tablete (Set 2).....	46
<b>6 pav.</b> Chronoamperometrijos bandymų metu išmatuotas krūvio suvartojimas. ....	49
<b>7 pav.</b> h = 4,5 mm tabletės chronoamperometrijos bandymo metu stebėti parametrai.....	50
<b>8 pav.</b> h = 2,2 mm tabletės chronoamperometrijos bandymo metu stebėti parametrai. ....	52
<b>9 pav.</b> Šalutinių reakcijų padariniai: deguonies evoliucija ties ~1,3 V pagal AgCl/Cl <sup>-</sup> (sot. KCl) ir tabletės matricos irimas. ....	54
<b>10 pav.</b> JM tabletė: A) h = 2,2 mm po chronoamperometrijos; B) h = 4,5 mm po chronoamperometrijos bandymo; C) h = 4,5 mm prieš bandymus. ....	55
<b>11 pav.</b> Principinė selektyvaus ličio išgavimo proceso schema. ....	59

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

Ag/AgCl – sidabro/sidabro chlorido lyginamasis elektrodas;

AGP – atviros grandinės potencialas (angl. open circuit potential, OCP);

CA – chronoamperometrija (angl. *chronoamperometry*);

CV – ciklinė voltamperometrija (angl. *cyclic voltammetry*);

ESLR – ličio atgavimas ankstyvojoje stadijoje (angl. early-stage lithium recovery);

FE – Faradėjaus efektyvumas (srovinė išeiga);

ICP-OES – indukcinės plazmos optinė emisijos spektrometrija (angl. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*);

JM – juodoji masė;

LJB – ličio jonų baterija;

Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – ličio sulfatas;

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – natrio sulfatas;

NMC – nikelio-mangano-kobalto oksidas (katodinė aktyvioji medžiaga);

PVDF – polivinilidenfluoridas;

SEI – kietojo elektrolito sluoksnis (angl. *solid electrolyte interphase*);

SOC – įkrovos būseną (angl. *state of charge*);

TGA – termogravimetrinė analizė (angl. *thermogravimetric analysis*);

RFS – rentgeno fluorescencinė spektrometrija (angl. *X-ray fluorescence spectrometry*);

### Terminai:

Baterija – priklausomai nuo konteksto, gali būti apibūdinamas galvaninis elementas arba akumuliatorius. Šiame darbe naudojama kaip akumuliatoriaus sinonimas.

Delitinimas – elektrocheminis ličio jonų išskyrimas iš katodinės medžiagos kristalų gardelės, vykstantis anodo oksidacijos metu.

Elektrocheminė celė – trijų elektrodų sistema, sudaryta iš darbinio, lyginamojo (Ag/AgCl) ir pagalbinio (Pt) elektrodo, panardinta į elektrolito tirpalą.

Interkalic./Deinterkaliacija – grįžtamasis ličio jonų įterpimas (interkaliacija) arba ištraukimas (deinterkaliacija) iš sluoksninės katodo ar anodo struktūros.

Juodoji masė – po mechaninio baterijų apdorojimo gaunama smulki frakcija, susidedanti iš katodinės ir anodinės aktyviosios medžiagos, rišiklio bei laidžiojo priedėlio.

Potenciostatas – elektroninis prietaisas, palaikantis užduotą potencialų skirtumą tarp darbinio ir lyginamojo elektrodų bei registruojantis tekančią srovę.

Srovinė išeiga – Faradėjaus efektyvumas; išskirtų jonų kiekio ir teoriškai galimo kiekio (pagal suteiktą krūvį) santykis, išreikštas procentais.

Tabletės elektrodas – ašiniu būdu suspaustas juodosios masės miltelių diskas, naudojamas kaip darbinis elektrodas elektrocheminiuose matavimuose.

## Ivadas

Baterijų technologijos evoliucija turėjo didelę įtaką pramonės modernizavimui, ypač nešiojamosios elektronikos srityje. Atsiradus pirmąsioms ličio metalo galvaninėms baterijoms, jos greitai pradėtos vartoti buitiniuose prietaisuose, kur reikalinga ilgalaikė našė energija, pvz. fotoaparatuose, ir šios baterijos tapo dominuojančios šiuolaikiniuose pramonės gaminiuose. Technologijai tobulėjant, pradėjo augti efektyvių akumuliatorių (antrinių / įkraunamų baterijų) paklausa. Dėl to buvo sukurti nikelio-metalo hidrido (NiMH) akumuliatoriai, kurie laikui bėgant buvo pakeisti ličio jonų baterijomis; ši technologija iki šių dienų dominuoja baterijų/akumuliatorių rinkoje. Ličio jonų akumuliatorių naudojimas toliau auga visame pasaulyje – 2019 m. rinkos vertė pasiekė 120 mlrd. dolerių, o pasaulinė paklausa pagal prognozes kasmet augs po 7,8 % [11].

Spartus ličio jonų baterijų paplitimas lemia augančią antrinių žaliavų problemą. Eksploatacijos pabaigą pasiekę elementai kelia aplinkosauginę riziką dėl juose esančių sunkiųjų metalų – nikelio, kobalto, mangano – bei elektronikos atliekų kiekio augimo. Kartu tai yra vertingas žaliavų šaltinis: NMC katodų juodojoje masėje yra reikšmingos ličio, kobalto ir nikelio koncentracijos, kurių pirminė gavyba yra išteklių imli ir geopolitiškai priklausoma [1–3].

Tradiciniai hidrometalurginis ir pirometalurginis perdirbimo būdai nors ir plačiai naudojami, pasižymi dideliu energijos suvartojimu, agresyviais cheminiais reagentais bei nepakankamu selektyvumu atskiriant vertingus metalus [4–6]. Elektrocheminis ličio selektyvus išskyrimas, priskiriamas ankstyvojo etapo ličio atgavimo (ESLR, angl. early-stage lithium recovery) metodų grupei, siūlo alternatyvą – naudojant katodinio medžiagos elektrodo potencialo kontrolę galima selektyviai išskirti ličio jonus į elektrolito tirpalą, išvengiant kitų metalų perėjimo [7–10].

Šiame darbe tiriama galimybė tiesiogiai panaudoti susmulkintą NMC juodąją masę kaip presuoto elektrodo medžiagą elektrocheminiame ličio išskyrimo procese, išvengiant išankstinio cheminio valymo ar katodų medžiagos atskyrimo etapų. Tiriama elektrodo gamyba, elektrocheminė charakterizacija bei proceso efektyvumas.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 Reguliacinis ir pramoninis kontekstai

Europos Sąjunga nustatė privalomą medžiagų atgavimo tvarką ličio jonų baterijų atliekoms reglamentu (EU) 2023/1542, kuris įsigaliojo 2023 m. rugpjūčio 17 d. [1]. Reglamente nustatyti metalų atgavimo tikslai, išreikšti masės dalimis pagal aktyviosios medžiagos kiekį, esantį baterijose. Ličiui nustatytas privalomas atgavimo efektyvumas – ne mažiau kaip 50 % iki 2027 m. gruodžio 31 d. ir ne mažiau kaip 80 % iki 2031 m. gruodžio 31 d. Nikeliui, kobaltui ir variui reikalavimai yra griežtesni: ne mažiau kaip 90 % iki 2027 m., o 2031 m. reikalavimas keliamas iki 95 %. Be elementams būdingų tikslų, reglamente taip pat nustatyti bendrieji baterijų perdirbimo efektyvumo rodikliai: iki 2025 m. pabaigos turi būti perdirbta ne mažiau kaip 65 % vidutinės baterijos masės, o iki 2030 m. pabaigos – ne mažiau kaip 70 % [1]. Šie tikslai siunčia aiškų signalą, kad litis – istoriškai dažniausiai proceso paprastumo labai aukojamas nuostoliams ar atgaunamas paskutinis iš praskiestų, priemaišomis užteržtų nuotekų – per einamąjį dešimtmetį turi tapti pirminiu produktu Europos perdirbimo pramonėje.

Reguliacinis kontekstas neatsiejamas nuo medžiagų kritiškumo statuso, kuriuo jis grindžiamas. Europos Komisija litį, kobaltą ir nikelį priskiria strateginėms žaliavoms, kurioms taikomas Kritinių žaliavų aktas (CRMA, 2024), pripažindama, kad koncentruotos pasaulinės šių elementų tiekimo grandinės kelia struktūrinę grėsmę Europos pramoniniam konkurencingumui ir žaliajai energetikos pertvarkai [2]. Būtent ličio paklausos augimas, kaip prognozuojama, viršys bet kurio kito baterijoms naudojamo metalo paklausos augimą: Harper ir kt. (2019) apskaičiavo, kad iki 2030 m. vien baterijoms skirta metinė ličio paklausa galėtų siekti maždaug 250 000 tonų ličio karbonato ekvivalento, o tai sudarytų didelę naštą pirminio gavybos pajėgumams, jeigu antrinio (perdirbimo) būdais nepavyktų užtikrinti reikšmingos dalies [3]. Kritinės svarbos, paklausos augimo ir reguliacinių reikalavimų visuma papildoma aplinkosauginius motyvus baterijų perdirbimo veikose strateginiais žaliavų saugumo įsipareigojimais.

Europoje perdirbimui tinkamų ličio jonų baterijų (LJB) kiekiai auga nuo nedidelės pradinės bazės, tačiau iki dešimtmečio pabaigos tikimasi pramoninio masto. 2030 m. prognozės svyruoja nuo maždaug 270 kt/metus pagal konservatyvų scenarijų iki maždaug 420 kt/metus pagal didesnės paklausos scenarijų; didelio eksploatacijos pabaigą pasiekusių elektrinių transporto priemonių (EV) baterijų srauto tikimasi tik po 2035 m. [4]. Palyginti su šiais žaliavų vertinimais, skelbiami Europos perdirbimo pajėgumai – apimantys tiek išankstinio apdorojimo (angl. spoke), tiek rafinavimo (angl. hub) infrastruktūrą – iki 2030 m. numatomi atitinkamai maždaug 520 kt/metus ir 820 kt/metus [4]. Tai reiškia, kad apdorojimo pajėgumai ankstyvosiose 2030-aisiais tikėtinai viršys turimus žaliavų kiekius, todėl konkurencinis spaudimas teks ne žaliavos pralaidumui, o produktų atgavimo efektyvumui ir eksploatacinėms sąnaudoms.

Įstatyminiu ir rinkos kontekstuose pramoninio masto hidrometalurgijos perdirbimo įmonės jau pasiekia maždaug 80–90 % ličio atgavimo rodiklius, o lyderiaujantys operatoriai praneša apie 90–96 % [5]. Šie rezultatai pasiekiami daugiapakopėmis technologinėmis schemomis, kuriose litis atgaunamas kaip galutinis produktas – iš priemaišomis užteržto ir gausiai skiesto likutinio tirpalo, likusio po daugiapakopės tirpiklių ekstrakcijos laipsniškai išsodinant vertingesnius pereinamuosius metalus. Todėl tradicinė hidrometalurgija atitinka – o pirmaujančiose operacijose iš esmės viršija – 2027 m. reguliacinę ribą, tačiau tai pasiekama energijai imliomis technologijomis, kuriose litis yra ne pirminis gavybos tikslas, o tarpinių proceso etapų šalutinis produktas. Esminis aspektas: 2031 m. 80 % Li atgavimo tikslas reikalauja nuoseklios, patikimos visos technologinės schemos veiklos, įskaitant ankstyvuosius apdorojimo etapus; selektyvus ankstyvosios stadijos Li pašalinimas galėtų

struktūriškai užtikrinti šio tikslo pasiekimą, selektyviai atgaunant litį iki pereinamųjų metalų atskyrimo etapų, kuriuose atsiranda Li nuostoliai.

Reguliacinis spaudimas atgavimo efektyvumui, numatomos žaliavos kiekio ir perdirbimo pajėgumų disproporcijos bei struktūrinis neefektyvumas atgaunant litį ilgos atskyrimo schemos pabaigoje kartu sudaro pramoninį pagrindą tyrinėti selektyvų ankstyvosios stadijos ličio ekstrakciją kaip alternatyvų pirmąjį apdorojimo etapą. Šis pagrindas yra centrinis motyvas, skatinantis šiame darbe vertinti elektrocheminį metodą.

## 1.2 Baterijų perdirbimo procesų palyginimas

### 1.2.1 Pirometalurginis ir hidrometalurginis procesai

Pirometalurginiu maršrutu panaudotos ličio jonų elementai arba baterijų moduliai apdorojami aukštatemperatūriu lydymu 1400–1500 °C temperatūroje elektros lanko arba šachtos krosnyse, iš anksto su vandeniu nesusisiekiant elektrodo medžiagoms [6]. Proceso metu išnaudojamas pereinamųjų metalų Ni, Co ir Cu termodinaminį giminingumą metalinei lydiniui arba matinės fazei, kuri vėliau rafinuojama hidrometalurginiu etapu atskiriant atskirus metalus. Litis nesiskirsto į lydinio fazę – vietoj to jis iš esmės pereina į šlaką, kur yra stabilizuojamas struktūriškai sudėtinguose oksidų stikluose. Pramoninių ličio jonų baterijų perdirbimo šlake, susidariusiame Nickelhütte Aue įmonėje, vyraujanti ličio fazė yra  $\beta$ -eukriptitas ( $\text{LiAlSiO}_4$ ), kurio ličio koncentracija siekia 0,77–0,90 mas. % Li [7].  $\beta$ -eukriptito termodinaminis stabilumas ir ličio struktūrinis integravimas į aliumosilikatinio stiklo tinklą iš esmės neleidžia jo atgauti be atskiros, energetiškai imlaus hidrometalurginio tolesnio apdorojimo etapo. Daugiau nei 80 % viso ličio atsargų, patenkančių į lydyklą, pereina į šlaką [7], o tai reiškia beveik visišką ličio praradimą pirmajame perdirbimo etape tiems operatoriams, kurie neinvestuoja į šlako hidrometalurgiją.

Pirometalurginio apdorojimo energijos sąnaudos yra didelės: Machala et al. (2025) atlikta gyvavimo ciklo analizė rodo, kad pirometalurginio maršruto pirminė energijos paklause elektrinių transporto priemonių elementams NMC111 chemijos sudėties siekia 4,59 MJ kg<sup>-1</sup> baterijų [8]. Nors ši vertė yra mažesnė už hidrometalurginį etaloną paprastu skaičiavimo vieneto vienetui pagrindu, palyginimas yra klaidinantis, nes pirometalurginis produktas yra metalo lydinys, kuriam dar reikia visiško hidrometalurginio rafinavimo prieš kiekvieno metalo atgavimą baterijų kokybės grynumu. Atsižvelgiant į kombinuotą piro-hidro srauto schemą, Hanna et al. (2025) nurodo bendrą ličio atgavimo efektyvumą, siekiantį apytiksliai 70 % [9], patvirtindami, kad net moderniose kombinuotose srauto schemose nemaža ličio dalis yra neatgaunamai prarandama. Almahri ir An (2025) taip pat techniniu-ekonominiu gyvavimo ciklo analizės pagrindu parodė, kad pirometalurginis maršrutas sukuria didesnius specifinius CO<sub>2</sub> išmetimus ir didesnes gyvavimo ciklo aplinkosaugines sąnaudas nei gerai optimizuotos hidrometalurginės alternatyvos [10].

Įprastinis hidrometalurginis apdorojimas, priešingai, išvengia aukštatemperatūrio metalų lydymo, tačiau išskyla kita apibrėžiamoji savybė – bendras tirpumas.

Įprastinio hidrometalurginio apdorojimo atveju naudojamų NMC juodosios masės pirmasis žingsnis yra bendralydymas: susmulkinta juodoji masė susisiekia su lixiviantu – paprastai 1–2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, papildyta cheminiu redukuojančiu reagentu, pvz., H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – kuris vienu metu ištirpdo visus pagrindinius metalo komponentus [11, 12]. Li, Ni, Co ir Mn patenka į vieną rūgštinį išplovimo tirpalą, iš kurio vėliau turi būti atskiriami nuosekliomis pH laipsniuotu nusodinimo, tirpiklio ekstrakcijos ir bendro nusodinimo operacijomis. Litis, kaip vienas iš sunkiausiai nusodintinų katijonų pereinamųjų metalų buvimo pH vertėmis, paprastai atgaunamas paskiausiai – iš skiesto, priemaišomis nuskurdinto

galutinio tirpalo, kuriam prieš konversiją į baterijų kokybės  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  arba  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  reikalingas tolesnis koncentravimas, valymas ir kristalizacija.

Diaz et al. (2020) pateikia elektrochemiškai pagalbinį šio išplovimo metodo variantą – elektrochemiškai pagalbinį išplovimą (ECL) – kuriame  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ciklinimas naudojamas redukuojančiam reagentui regeneruoti in situ, pašalinant poreikį nuolat pridėti  $\text{H}_2\text{O}_2$  [11]. Valdant katodo potencialą  $-0,3$  V vs. Ag/AgCl 1 M KOH katodiniame elektrolite ir dirbant prieš nikelio tinklelio anodą su  $\text{Fe}^{2+}$  mediatoriumi 0,5–2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anodiniame elektrolite, nustatyta, kad išplovimo efektyvumas Li, Co, Mn ir Ni viršija 96 % esant pulpos tankiui iki 240 g/L; preliminari išlaidų analizė parodė apytiksliai 80 % energijos ir cheminių sąnaudų sumažėjimą, palyginti su įprastiniu peroksido pagrindu išplovimu [11]. Šis metodas iliustruoja platesnę elektrochemiškai pagalbinių bendrųjų kategoriją, kuri išlaiko įprastos hidrometalurgijos selektyvumo apribojimus – visi metalai patenka į vieną išplovimo tirpalą – mažindama reagentų sąnaudas. Jis mechanizmo ir tikslo požiūriu skiriasi nuo elektrocheminio selektyvaus Li atgavimo metodo, kuris yra šio disertacinio darbo objektas.

Įprastinio hidrometalurginio apdorojimo energijos sąnaudos iš viso apytiksliai siekia 22–44 MJ  $\text{kg}^{-1}$  NMC ekvivalento visiškiems žiediniams perdirbimo srauto schemoms [8]. Pagrindiniai energijos poreikiai tenka išankstiniam terminiam apdorojimui (kai taikoma), aukštatemperatūriam rūgšties virškinimui ir išgarinimui koncentruojant ličio druskų kristalizacijai skirtus skystus nuoplovus. Kim et al. (2021) šiuos maršrutus įvertina platesnę elektrochemiškai tarpininkautų atskyrimo technologijų apimtį, pažymėdami, kad įprastas rūgšties išplovimas, po kurio seka daugiapakopis elektrocheminis atgavimas iš nuoplovų, yra technologiškai brandi, tačiau daug reagentų reikalaujanti kryptis, su kuria vis labiau konkuruoja metodai, integruojantys elektrocheminį selektyvumą ankstesnėse stadijose [13].

### 1.2.2 Selektivus išplovimas ir „pirmiausia litis“ koncepcija

Alternatyvi apdorojimo metodų kategorija – bendrai vadinama ankstyvojo etapo ličio atgavimu (ESLR, angl. Early Stage Lithium Recovery) arba selektyviu išplovimu – siekia pirmuoju apdorojimo etapu pirmumą atiduoti ličio išgavimui, paliekant pereinamųjų metalų matricą nepažeistą arba minimaliai sutrikdytą. Cheminiai ESLR metodai apima selektyvų kaitintų juodųjų masių vandeninį išplovimą (išnaudojant pirolizinę redukciją NMC konvertuoti į TM oksidus ir vandenyje tirpų  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), oksalo rūgšties išplovimą kontroliuojama stochiometrija ir ekstrakcijos giluminiais eutektiniais tirpikliais [14]. Šie metodai gerina Li selektyvumą mažinant bendrąjį, palyginti su įprastiniu rūgšties išplovimu, tačiau dauguma jų reikalauja pakelto temperatūros, išankstinio terminio apdorojimo etapų, o TM praturtintąjį kietąjį likutį vis tiek reikia apdoroti rūgšties procesais. Cheminių ESLR metodų gautas pereinamaisiais metalais praturtintas kietasis produktas traukia susidomėjimą kaip beveik stochiometrinės pirmtako katodo medžiagos (pCAM) žaliava, galinti apeiti bendro nusodinimo etapą – labiausiai reagentų reikalaujančią vienetinę operaciją įprastinėje pCAM sintezėje.

Elektrocheminis ESLR konceptas yra tolesnis šio selektyvumo principo vystymas. Vietoj cheminio tirpiklio anodinis poliarizavimas tiesiogiai deinterkaluoja  $\text{Li}^+$  iš sluoksniuoto NMC ir grafito mišinio, perduodamas jį į vandeninį elektrolitą neištirpinant jokie tikslinio komponento. Mechaninis selektyvumo pagrindas yra struktūrinis: litis užima mobilias tarp sluoksnes vietas R-3m gardelėje, pasiekiamas esant nedidelei anodinio poveikio jėgai, o Ni, Co ir Mn užima struktūriškai fiksuotas oktaedrinės vietas pereinamųjų metalų sluoksniuose ir viso proceso metu išlieka kietojoje fazėje. Šis mechanizmas išsamiai nagrinėjamas 1.3 skyriuje.

Trys pagrindiniai metodai iš esmės skiriasi savo selektyvumo profiliu, tolesnio proceso sudėtingumu ir mechanistine svirtimi, naudojama metalų pasiskirstymui valdyti (1 lentelė).

**lentelė 1.** Apibendrinamas metalų atgavimo maršrutų palyginimas NMC juodosios masės apdorojimui.

Kriterijus	Įprastinis HM (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> išplovimas)	Cheminis ESLR	Elektrocheminis ESLR (šis darbas)
Li atgavimas (pateiktas intervalas)	~91–100 %	~60–99 % (priklausomai nuo iš anksto apdorojimo) [14]	TBD; mineraliniai analogai: ~50,7 % srovinė išeiga (FE) [15]
Ni/Co/Mn bendralydymas	Didelis – vienu metu, pagal planą	Mažas iki vidutinio; TM nukreipiami į kietąjį likutį	Teoriškai minimalus; TM išlieka kietojo elektrodo fazėje
Selektyvumo svertas	pH, redukuojančio reagento dozė	Temperatūra, rūgšties koncentracija, kaitinimo sąlygos	Taikomo potencialo langas, srovės tankis
Tolesnio proceso sudėtingumas	Didelis – tirpiklio ekstrakcija, laipsniuotas nusodinimas	Vidutinis – TM turtingas kietasis produktas vis tiek reikalauja rūgšties išplovimo	Potencialiai mažas – TM nepatenka į Li turintį tirpalą
Darbo temperatūra	40–80 °C (išplovimas); aplinkos temperatūra (SX)	60–200 °C (kaitinimas/išplovimas)	Aplinkos temperatūra
Reagentų poreikis	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> arba lygiavertis redukuojantis reagentas	Rūgštis arba DES; kaitinimo dujos	Jokio cheminio lixivianto; vandeninis elektrolitas
Pirminės energijos nuoroda	23,73 MJ/kg NMC111 [8]	Kintama; apima kaitinimo šiluminę sąnaudą	Maža; proporcinga $Q \times E_{cell}$

Įprastinis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> išplovimas pasiekia beveik visišką visų pagrindinių metalų bendrą išgavimą, tačiau sukuria sudėtingą mišrių metalų tirpalą, kuriam reikalinga plati atskyrimo grandinė. Elektrocheminis maršrutas pašalina agresyvaus tirpiklio dozavimą ir veikia kambario temperatūroje; pagrindinis neatsakytas klausimas – technologinio pasirengimo lygyje, kuriame vykdomas tiriamasis darbas – yra kiekybinis Li išgavimo pajamingumas ir srovinė išeiga, pasiekiami heterogeninėje pramoninėje juodojoje masėje potenciostatinėmis sąlygomis. Elektrocheminio metodo specifiniai iššūkiai aiškiai pripažįstami: ličio išgavimo srovinė išeiga turi konkuruoti su parazitinėmis reakcijomis (DER (deguonies evoliucijos reakcijos), Cu oksidacija, anglies oksidacija), kurios išsamiau aprašomos 1.3 skyriuje. Tokios sistemos efektyvumo vertinimas didinant mastelį nuo 100 mL laboratorinio reaktoriaus iki kg h<sup>-1</sup> pajėgumo naudojant siūlomą tabletės formatą viršija šio darbo apimtį. Šie iššūkiai tinkamai suprantami kaip inžinerinio etapo problemos ir nesilpnina selektyvumo demonstravimo laboratoriniame mastelyje pagrįstumo.

### 1.3 Elektrocheminė ličio atpalaidavimo dinamika

#### 1.3.1 Teorinis pagrindas ir reakcijų mechanizmai

NMC katodo medžiagos elektrocheminis ličio atpalaidavimas konceptualiai yra elektrocheminis baterijos įkrovimo proceso analogas. Veikiančioje ličio jonų celėje anodinis srovės impulsas išstumia

litį iš sluoksniuotosios NMC struktūros įprastinio ciklo metu; tas pats mechanizmas čia taikomas tikslingai – iš baterijų išskirtai juodajai masei vandeniname elektrolite. Vykstantis procesas –  $\text{Li}^+$  deinterkaliacija iš romboedrinio R-3m sluoksniuotojo tinklo: esant anodinei poliarizacijai, ličio jonai, užimantys oktaedrinius 3b tarp sluoksnius, patenka į elektrolitą kaip  $\text{Li}^+$ , tuo tarpu Ni, Co ir Mn jonai oktaedrinių 3a pereinamųjų metalų sluoksniuose struktūriškai išlieka. Aktyviosios medžiagos stochiometrija kinta nuo  $\text{LiMO}_2$  link  $\text{MO}_2$ , atitinkdama įkrauto katodo būseną. Kadangi rūgštinis išplaunamas tirpalas nenaudojamas, pereinamieji metalai niekada nesusiduria su tirpinančia terpe; jų sulaikymas kietojoje fazėje yra pagrindinis mechanizmas, lemiantis selektyvumo pranašumą, lyginant su rūgštinu išplovimu.

NMC111 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ) atveju deinterkaliacija vyksta dviem nuosekliais etapais, kurių kiekvienas siejamas su atskira redokso pora:  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  oksidacija žemesniame potenciale lemia maždaug 2/3 viso Li kiekio pašalinimą, o  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  oksidacija aukštesniame potenciale – likusio 1/3 pašalinimą. Schiavi et al. (2024) tiesiogiai išmatuoja šiuos požymius neutraliame vandeniniame sulfatiniame elektrolite, nustatydami oksidacijos smailę ties +0,52 V vs. Ag/AgCl ( $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ , atitinkančią 3,77 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) ir +1,15 V vs. Ag/AgCl ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ , atitinkančią 4,39 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) grynai NMC111 0,1 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , pH ≈ 7 [16]. Šie potencialų verčių dydžiai apibrėžia elektrocheminį langą, kuriame galima varyti Li ekstrakcija, nesinaudojant potencialais, kuriuose anodinę srovę dominuoja vandens oksidacija arba anglies korozija.

Aukštesnio Ni kiekio NMC, aktualaus šiuolaikiniams EV baterijų blokams – NMC622 ir NMC811 – Ni dominuojami redokso perėjimai šiek tiek pasislenka į žemesnius potencialus, lyginant su NMC111. Taikant nusistovėjusią Li/Li<sup>+</sup> → Ag/AgCl konversiją (apytiksliai −3,23 V, esant 25 °C) prie operando XRD ir dQ/dV smailių pozicijų, kurias Strauss et al. (2019) nurodė NMC811 nevandeniame elektrolite ( $\text{H1} \rightarrow \text{H2} \rightarrow \text{H3}$  heksagonaliniai fazių perėjimai ties ≈3,68; 4,00 ir 4,21 V vs. Li/Li<sup>+</sup> [17]), gaunamos apytikslės padėtyš +0,4–0,5 V, +0,7–0,8 V ir +0,9–1,0 V vs. Ag/AgCl neutralioje vandeninėje terpėje. Praktinę prieinamo lango viršutinę ribą lemia anglies oksidacijos pradžia ties maždaug +1,3 V vs. Ag/AgCl [16], paliekant naudingą darbo diapazoną nuo maždaug 0 iki +1,2 V vs. Ag/AgCl, apimančią pagrindines visų trijų NMC chemijų Ni-redokso ypatybes ir vengiant pagrindinių parazitinių procesų.

Tačiau praktinis šių redokso reakcijų požymių identifikavimas pramoninėje juodojoje masėje yra iš esmės apsunkintas dėl didelės kondensacinio fono srovės, kurią sukuria grafitas - pagrindinis anodinės aktyviosios medžiagos (AAM) komponentas.

Atskirtų faradinių smailių, priskirtinų NMC Li atpalaidavimui, nustatymas vandeninėje ciklinėje voltamperometrijoje yra iš esmės sudėtingesnis nei nevandeniame elektrolite dėl dviejų susijusių priežasčių: vandeninių elektrolitų darbinis potencialų intervalas yra apytiksliai 1,5–2,0 V, lyginant su maždaug 4 V organiniams karbonatų elektrolitams; be to, pramoninėje juodojoje masėje yra didelės grafito ir laidžiosios anglies frakcijos, kurių talpinio fono srovė didėja tiesiškai su nuskaitymo greičiu, tuo tarpu NMC faradinė srovė kinta kaip  $v^{1/2}$  (Randles–Ševčík, difuzijos kontroliuojama interkaliacija). Todėl NMC požymių signalo ir fono santykis sparčiai prastėja didėjant nuskaitymo greičiui, ir oksidacijos smailės tampa neatpažįstamos grafito dominuojamame srovės fone, išskyrus labai lėtus nuskaitymus.

Schiavi et al. (2024) CV nuskaitymo greitį fiksavo ties 0,1  $\text{mV s}^{-1}$  visuose juodosios masės matavimuose, motyvuodami tai poreikiu atskirti interkaliavimo požymius nuo talpinio fono srovės [16]. Šiuo greičiu grynasis NMC111 parodo dvi gerai apibrėžtas oksidacijos smailės; pramonei juodajai masei tomis pačiomis sąlygomis NMC priskirtinas požymis pasirodo kaip plati anodinė kuprinė, o ne aiški smailė, parodant, kaip stipriai kompozicinė matrica išlygina faradinį atsaką. Virš

maždaug  $1 \text{ mV s}^{-1}$  grafito capacityvinė srovė dominuoja ir NMC požymiai tikrojoje juodojoje masėje tampa neatpažįstami; pačiame  $1 \text{ mV s}^{-1}$  greityje smailės dar identifikuojamos, tačiau su sumažėjusia skyra. Šis masto dėsningumas patvirtintas šio darbo preliminariuose eksperimentuose (2.6 poskyris): CV  $1 \text{ mV s}^{-1}$  greičiu  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  leido identifikuoti anodines ypatybes, nustatant  $1 \text{ mV s}^{-1}$  kaip praktinę viršutinę nuskaitymo greičio ribą smailių identifikavimui šioje sistemoje, tuo tarpu analitinė CV programa naudota  $0,75 \text{ mV s}^{-1}$  aukščiausios skyros apibūdinimui.

Prieš voltamperometrinį apibūdinimą, supresuoto tabletės elektrodo pradinis elektrocheminis būvis turi būti įvertintas stebint atvirosios grandinės potencialą (AGP; angl. OCP – Open-Circuit Potential).

Atvirosios grandinės potencialo (AGP) stebėjimas prieš elektrocheminius eksperimentus yra esminis elektrodo pradinio elektrocheminio būvio apibūdinimui ir sąsajos kvazistacionarios būklės įvertinimui. Supresuotai juodosios masės tabletei ore prisotintame  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , AGP stebėjimas atskleidė nenutrūkstamą poslinkį neigiamų verčių kryptimi, greičiu apytiksliai  $-0,1 \text{ V}$  per 40 minučių be stabilizacijos. Šis elgesys skiriasi nuo palyginti stabilaus AGP, nustatyto tirpalais patepto gryno NMC katodo elektrodams  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , pasiekus pusiausvyrą [16].

Šiame darbe stebėtas AGP dreifas kiekybiškai patvirtintas abiejose tabletės serijose (2.7 poskyris):  $4,5 \text{ mm}$  tabletei pradinė AGP sudarė  $+0,093 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag/AgCl}$  (sat.  $\text{KCl}$ ), per  $7200 \text{ s}$  nuslinkusi iki  $+0,019 \text{ V}$  (bendras slinkimas  $\Delta = -0,074 \text{ V}$ );  $2,2 \text{ mm}$  tabletei – nuo  $+0,080 \text{ V}$  iki  $-0,017 \text{ V}$  per  $3800 \text{ s}$  ( $\Delta = -0,097 \text{ V}$ ). Abiem atvejais stebimas monotoniškas, neriukšmingas slinkimas neigiamų potencialų kryptimi, nerodantis stabilizacijos per matavimo laikotarpį neišvartytame elektrolite. Šis elgesys atitinka difuzijos ribotos DDR hipotezę – kaip potencialo slinkimo varomoji jėga mažėja, artėjant vietiniam  $\text{O}_2$  aktyvumui prie nulio elektrodo paviršiaus srityje.

Šio dreifo mechanistinis pagrindas – ištirpusio deguonies redukcija ant tabletės grafito ir natūralios anglies paviršiaus. Grafito kraštiniai sluoksniai yra žinomi deguonies redukcijos katalizatoriai neutralioje vandeningoje terpėje; Shen et al. (2014) demonstravo aiškiai išreikštas DDR bangas ant grafito, su iš esmės didesniu aktyvumu kraštinėse paviršiaus dalyse, lyginant su bazinio plokštumos paviršiumi, neutraliame elektrolite [18]. Storoje, poringoje supresuotoje tableteje ištirpęs  $\text{O}_2$  lėtai difunduoja iki vidinių grafito paviršių ir palaiapsniui sunaudojamas katodinės reakcijos  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ , poslenkdamas mišrų potencialą į neigiamas vertes, mažėjant vietiniam  $\text{O}_2$  aktyvumui. Šį procesą stiprina lėtas anglies paviršiaus redokso porų (chinono/hidrochinoninių paviršiaus funkcinų grupių tipo) pusiausvyrėjimas ir vietinis pH kilimas dėl  $\text{OH}^-$  susidarymo porose. Stebėto dreifo monotonas, nertriukšmingas pobūdis – atitinkantis vienintelį katodinį procesą, kurio varomoji jėga silpsta mažėjant reagento vietiniam kiekiui – tvirtai pagrindžia difuzijos ribotos DDR, kaip dominuojančio mechanizmo, hipotezę.

Praktinė išvada – elektrolitui bent  $30$  minučių prieš elektrodo panardimą būtina taikyti  $\text{Ar}$  arba  $\text{N}_2$  išvalymą, išlaikant inertinių dujų blanketą viso matavimo metu, siekiant slopinti DDR sukeltą AGP dreifą ir gauti kvazistabilią atvirosios grandinės potencialą kaip bazinę liniją vėlesniems CV ir potenciostatiniams eksperimentams. Šis protokolai priimtas visuose vėlesniuose šio darbo eksperimentuose.

### 1.3.2 Srovinė išeiga ir elektrolito pasirinkimas

Srovinė išeiga (FE)  $\text{Li}$  ekstrakcijos atžvilgiu apibrėžiama kaip bendrai pridėto krūvio dalis, duodanti grynąją ličio desinterkaliaciją:

$$\text{FE}_{\text{Li}} = \frac{Q_{\text{Li,eff}}}{Q_{\text{tot}}} \times 100 \%$$

čia  $Q_{Li,eff}$  – krūvis, ekvivalentiškas ekstrahuotų Li molių kiekiui (kiekybiškai nustatytam ICP-OES tirpalo fazėje), o  $Q_{tot}$  – bendras integruotas krūvis iš chronoamperometrijos. Šis apibrėžimas, priimtas iš Schiavi et al. (2024) [16] ir atitinkantis platesnį produktu grįsto srovinės išėigos atskaitomybės principą, suformuluotą Wygant et al. (2023) [19], reikalauja nepriklausomo Li kiekio tirpale nustatymo ICP-OES metodu; integruota srovė viena negali atskirti Li ekstrakcijos krūvio nuo DER, vario oksidacijos ar anglies oksidacijos įnašų.

Pagrindiniai parazitiniai procesai, mažinantys FE\_Li pramoninėje juodojoje masėje, yra:

Vario oksidacija. Metalinis varis, kilęs iš liekamųjų anodo nuotakų smulkmenų, anodinę pradžią turi ties maždaug +0,14–0,25 V vs. Ag/AgCl neutralioje vandeninėje terpėje [16, 21]. Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>2+</sup> pora šiame potencialame yra termodinamiškai žemiau pirminio NMC delitinimo lango, todėl vario oksidacija yra neišvengiamas parazitinis procesas esant bet kokiam potencialui, pakankamam Li ekstrakcijai varyti. Esant maždaug 1,3 masės % Cu (kaip Schiavi 2024 EV juodojoje masėje [16]) arba maždaug 1,7 masės % Cu (kaip šiame darbe tiriamojame medžiagoje), teorinis visiško vario oksidacijos krūvis yra apytiksliai 40 C g<sup>-1</sup> juodosios masės, sudarantis apytiksliai 9 % teorinio vieno elektrono Li ekstrakcijos krūvio. Speck ir Cherevko (2020) pateikia Cu elektrocheminio tirpimo mechanistinę analizę, aktualią šiam kontekstui [20].

Anglies oksidacija. Pramoninė juodoji masė sudaro grafito anodo likutį (~20–30 masės %) ir laidžiąją anglies priedą (Super P arba analogas, ~2–5 masės %). Anglies oksidacijos pradžia nustatyta ties potencialais virš maždaug +1,3 V vs. Ag/AgCl, susidaro grafito oksidas, kuriam būdingas naujas mažų kampų XRD refleksija (~12° 2θ) ir padidėjęs Raman D/G intensyvumo santykis [16]. Tai nustatyta kaip pagrindinis parazitinis procesas, ribojantis FE tikrojoje juodojoje masėje, sudarantis didžiąją dalį Li išėigos nuokrypio, lyginant su gryno NMC elektrodais. Atskyrimas tarp grafito oksidacijos ir Super P (amorfines anglies) oksidacijos yra aktualus: Schiavi et al. stebi grafito oksido susidarymą, tačiau negali tiksliai priskirti anglies oksidacijos nė vienai iš fazių, pažymėdami, kad amorfinė anglis gali būti jautresnė elektrocheminei oksidacijai nei gerai kristalizuotas grafitas šiomis sąlygomis [16].

Vandens oksidacija (DER). Potencialams artėjant prie arba viršijant DER pradžią, elektronai sunaudojami  $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$  reakcijoje. Neutraliame Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite DER ant grafito/anglies paviršių neduoda reikšmingos srovės iki maždaug +1,7–1,8 V vs. Ag/AgCl dėl didelio viršįtampio ant anglies. Vis dėlto šiame darbe atliktas preliminarus eksperimentas ties +1,8 V vs. Ag/AgCl patvirtino DER kaip dominuojantį srovę sunaudojantį procesą šiame potencialame, pateikdamas preliminarų FE įvertį apytiksliai 45 %, – atitinkantį teorinį vaizdą, tačiau parodantį, kad darbas ženkliai virš +1,3 V yra kontraproduktyvus. Ši pastaba tiesiogiai paskatino darbo potencialų lango keitimą iki 0→+1,2 V vs. Ag/AgCl.

Aliuminio tirpimas. Al iš katodo nuotakų smulkmenų yra elektrochemiškai inertiškas 0→+1,2 V lange esant neutraliam pH [16]. Schiavi et al. nurodo, kad iki ~40 % Al gali ištirpti ties potencialais, artimais 2 V, esant dideliame krūvio pertekliui, pirmiausia dėl šarminio vietinio pH prie priešelektrodo, o ne dėl tiesioginės anodinės oksidacijos. Priimtame potencialų lange Al tirpimas tikimasi bus nereikšmingas ir vertinamas kaip stebėjimo, o ne projektavimo kintamasis.

DER pradžia ties ~+1,2 V vs. Ag/AgCl (termodinaminė) ir anglies oksidacijos pradžia ties +1,3 V kartu apibrėžia griežtą viršutinę darbo potencialų lango ribą. Apatinę ribą nustato vario oksidacijos pradžia ties maždaug +0,14–0,15 V, kuri yra neišvengiama, tačiau valdoma. Langas nuo 0 iki +1,2 V vs. Ag/AgCl apima pagrindines visų aktualių NMC chemijų Ni-redokso ypatybes, išvengiant

dominuojančių FE praradimo mechanizmų. Šis langas priimtas visuose analitinės CV ir potenciostatiniuose šio darbo eksperimentuose.

Elektrolito pasirinkimas yra ne mažiau svarbus analitiniam aiškumui ir prieinamam elektrocheminio stabilumo langui.

Schiavi et al. (2024) naudojo 0,1 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  kaip elektrolitą, palaikydami foninę  $\text{Li}^+$  koncentraciją tirpale. Šiame darbe priimtas 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dėl dviejų priežasčių. Pirma, Li neturintis elektrolitas pašalina foninį  $\text{Li}^+$  signalą ir leidžia tiesiogiai, nedviprasmiškai ICP-OES nustatyti kiekybiškai iš juodosios masės į elektrolitą perkeliama Li kiekį potenciostatinių eksperimentų metu, be diferencinės analizės ar fono koncentracijos korekcijos. Tai ypač svarbu pirmosios kartos perspektyvumo demonstravimui, kur analitinis metodas turi būti skaidrus. Antra, 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pasižymi didesniu jonų laidumu ( $\kappa \approx 54,2$  mS/cm), lyginant su 0,1 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ( $\kappa \approx 45$  mS/cm), mažinant nekompensuotos omės celės varžą ir gerinant srovės tolygumą per supresuotą tabletės elektrodą. Abu elektrolitai palaiko neutralų pH ir ekvivalentišką sulfatinio anjono struktūrą, išlaikydami tą patį elektrocheminio stabilumo langą ir tą patį faradinį procesą. 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  elektrocheminis langas patvirtintas blankiniais eksperimentais (be juodosios masės tabletės), kurie yra stabilus iki bent +1,8 V vs. Ag/AgCl, o DER tampa reikšminga tik ties maždaug +1,7–1,8 V esamomis eksperimentinėmis sąlygomis.

### 1.3.3 Palyginamieji tyrimai

Pagrindinis literatūros šaltinis šiame darbe priimtai metodologijai – Schiavi et al. (2024), kurie aprašo realių eksploatacijos pabaigos katodų medžiagų – įskaitant  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC111) ir realią EV juodąją masę – vandeninę elektrocheminę delitinimą 0,1 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  elektrolite (pH  $\approx 7$ ), trijų elektrodų celėje su grafito folijos priešelektrodu ir Ag/AgCl (3 M KCl) palyginamuoju elektrodu [16]. Visuose matavimuose naudoti tirpalais patepto sluoksnio darbo elektrodai (aktyviosios medžiagos: Super P anglies: PVDF rišiklio santykis 8:1:1 ant titano folijos, aktyviosios masės  $\approx 30$  mg, plotas  $3 \times 3$  cm<sup>2</sup>). Visa ciklinė voltamperometrija atlikta 0,1 mV s<sup>-1</sup> nuskaitymo greičiu, siekiant atskirti faradines interkaliavimo smailes nuo capacityvinės fono srovės. Potenciostatiniai delitinimo eksperimentai vykdyti ties 1,5 ir 2,0 V vs. Ag/AgCl, kontroliuojant krūvį (0, 20 %, 100 % ir 200 % perteklius teorinio vieno elektrono delitinimo krūvio atžvilgiu).

Grynosioms komercinėms katodų medžiagoms nustatyti šie srovinės išeigos esant 2,0 V su teoriniu krūviu:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  – 95 % (Li ekstrakcijos išeiga 95 %);  $\text{LiCoO}_2$  – apytiksliai 80 % (Li ekstrakcijos išeiga 97 % esant 20 % krūvio pertekliui); NMC111 – 98 % (Li ekstrakcijos išeiga iki 98–99 %) [16]. Šie artimi vienetui efektyvumai pasiekiami grynosioms, stochiometrinėms katodų miltelėms, nes vandens oksidacija lieka kinetiškai slopinama ant darbo elektrodo jų sąlygomis neutraliame sulfate, o nedidelis laidžioji anglis, pridedama elektrodo ruošimo metu, neoksidaciškai nereaguoja reikšmingai 0–1,5 V potencialų diapazone grynosioms katodų terpėms.

Schiavi et al. (2024) tiriama pramoninė EV juodoji masė – mechaniškai perdirbta iš elektrinių transporto priemonių baterijų bloką – turėjo tokią sudėtį, nustatytą ICP: Co  $75 \pm 3$  mg/g, Ni  $92 \pm 1$  mg/g, Mn  $88 \pm 6$  mg/g, Li  $31 \pm 1$  mg/g, Al  $6 \pm 5$  mg/g, Cu  $13 \pm 1$  mg/g, Fe  $1 \pm 0,2$  mg/g [16]. Co:Ni:Mn santykis, apytiksliai 1:1,2:1,2, rodo šioje konkrečioje partijoje vyraujančią NMC111 tipo katodo chemiją. Juodosios masės ciklinė voltamperograma esant 0,1 mV s<sup>-1</sup> (straipsnio 4a pav.) parodo vario oksidacijos smailę ties maždaug +0,15 V vs. Ag/AgCl, platų anodinį požymį, sutelktą apie +0,9 V vs. Ag/AgCl, priskiriamą NMC oksidacijai / Li desinterkalicijai (teigiamai pasislinkusį, lyginant su grynuoju NMC111, dėl dalinio delitinimo ir sendintos katodo medžiagos oksidacijos eksploatacijos metu), bei eksponentiškai augančią srovę virš +1,3 V nuo laidžiosios anglies oksidacijos [16].

Potenciostatiniam juodosios masės delitinimui ties 1,5 V vs. Ag/AgCl su teoriniu delitinimo krūviu Li ekstrakcijos išeiga sudarė apytiksliai 70 %, padidėdama iki maždaug 83 % esant 200 % krūvio pertekliui – tačiau esminis pastebėjimas: srovinė išeiga esant 200 % krūvio pertekliui krenta iki maždaug 40 %, nes papildomas krūvis sunaudojamas pirmiausia parazitinių procesų (anglies oksidacijos ir vandens oksidacijos), o ne tolesnės Li ekstrakcijos reikmėms [16]. Šis rezultatas – didesnė Li išeiga, bet mažesnis FE esant per dideliu krūviu – yra svarbus projektavimo principas: pramoninei juodajai masei darbas arčiau teorinio krūvio žemesniame potenciale yra efektyvesnis krūvio panaudojimo požiūriu, nei didelių krūvio perteklių taikymas aukštesniuose potencialuose. Schiavi et al. taip pat parodo, kad vario oksidacija, nors ir elektrochemiškai aptinkama (smailė ties +0,15 V), sudaro tik apytiksliai 9 % teorinio delitinimo krūvio (apytiksliai 40 C g<sup>-1</sup> juodosios masės esant 1,3 masės % Cu) ir todėl savaime negali paaiškinti 17–30 % FE trūkumo, lyginant su grynu NMC; likutis pirmiausia priskiriamas laidžiosios anglies oksidacijai virš +1,3 V vs. Ag/AgCl, patvirtintai XRD (naujas mažų kampų refleksijas ~12° 2θ, būdingas grafito oksido susidarymui) ir Raman spektroskopija (padidėjęs D/G intensyvumo santykis po delitinimo) [16]. Nereikšminga Co, Ni ir Mn koekstrakcija į Li turintį elektrolitą (koncentracijos žemiau 0,01 mg/L, ekstrakcijos išeiga žemiau 0,03 %) patvirtina pagrindinį elektrocheminio kelio selektyvumą, net pramoninei juodajai masei.

Pagrindinis šio darbo metodologinis pakeitimas lyginant su Schiavi et al. (2024) yra elektrodo formatas – supresuota juodosios masės tabletė (16 mm skersmuo, 97,58 MPa sutankinimo slėgis, be rišiklio ar priedų), o ne tirpalais patepto plono sluoksnio elektrodas – ir elektrolitas – 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (be Li) vietoje 0,1 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Abiejų pasirinkimų mokslinis pagrindimas plėtojamas 1.3.2 ir 1.5 skyriuose.

## 1.4 Pramoninės „juodosios masės“ charakteristikos

### 1.4.1 Sudėtis ir kintamumas

Ličio jonų elementas – nepriklausomai nuo formato (cilindrinė, prizminė ar maišelių konstrukcija) – sudarytas iš apibrėžto funkcionalių komponentų rinkinio, kurių masės frakcijos NMC–grafito chemijoje yra gana pastovios. Günter ir Wassiliadis (2022), atlikę detalų 78 Ah NMC–grafito VW ID.3 maišelių tipo elemento ardymo tyrimą, nustatė šį graviometrinį pasiskirstymą: katodo danga – 43,7 masės %, anodo danga – 32,0 masės %, Al folija (katodo srovės kolektorius) – 2,8 masės %, Cu folija (anodo srovės kolektorius) – 5,9 masės %, separatorius – 3,8 masės %, maišelių pakuotė – 4,6 masės %, elektrolitas – 6,8 masės % [21]. Harper et al. (2019), apžvelgę platesnę EV elementų formatų imtį, pateikė palyginamas masės frakcijas ir pažymėjo, kad katodo ir anodo dangos kartu sudaro apytiksliai 55–65 % viso elemento masės – priklausomai nuo elemento energijos tankio [3]. Sommerville et al. (2021), sistemingai palyginus cilindrinus, prizminius ir maišelių tipo elementų formatus, nustatyta, kad kiekvieno komponento masės frakcijų variacijos ±3–5 procentiniais punktais yra būdingos skirtingų konstrukcijų ir chemijų elementams [22].

Katodo aktyvioji medžiaga (KAM) – pats NMC oksidas, neįskaitant rišiklio ir laidaus anglies priedo – sudaro apytiksliai 25–35 % viso elemento masės, o grafitas (įskaitant anodo anglies priedą) – apytiksliai 20–28 %. Šios frakcijos nustato teorinį juodosios masės išeigą iš duotos elemento masės ir sudaro pagrindą skaičiuoti teorinį Li kiekį ir specifinį Li ištraukimo krūvį bet kuriai duotai JM partijai.

**lentelė 2.** Orientaciniai masės frakcijų intervalai NMC–grafito maišelių tipo ličio jonų elementams.

Komponentas	Medžiaga	Masės frakcija (masės %)
Katodo danga	NMC + suodžiai (3–5 %) + PVDF rišiklis (3–5 %)	30–43
Anodo danga	Grafitas + suodžiai (~2 %) + CMC/SBR rišiklis (~3 %)	22–32
Katodo srovės kolektorius	Aliuminio folija (15–20 μm)	2,8–12
Anodo srovės kolektorius	Vario folija (8–12 μm)	5,9–15
Elektrolitas	LiPF <sub>6</sub> EC/DMC/EMC karbonatų mišinyje	6,8–15
Separatorius	Mikroporinis poliolefinas (PE, PP arba trijų sluoksnių)	3–5
Elementų pakuotė / korpusas	Al laminato maišelio plėvelė arba plieno/Al skardinė	3–7

Sudaryta remiantis ardymo duomenimis, paskelbtais [3, 22, 23]; atskirų elementų konstrukcijoms būdingos  $\pm 3$ –5 procentinių punktų variacijos kiekvienam komponentui.

Juodoji masė, susidariusi mechaniškai išardžius šiuos elementus, paveldi šį kompozicinį sudėtingumą perdirta, koncentruota forma.

Juodoji masė (JM) – tai smulkių dalelių tarpinis produktas, gaunamas mechaniškai išardžius panaudotus ličio jonų elementus ar baterijos modulius. Tipiniame pramoniniame technologiniame procese ji gaunama: (i) iškraunant arba kontroliuotai trumpai jungiant saugos sumetimais, (ii) mechaniškai smulkinant arba trupinant, (iii) terminiu apdorojimu arba tirpiklio plovimu elektrolito liekanoms pašalinti (taikoma pasirinktinai, priklausomai nuo gamintojo), bei (iv) fizine atskirtimi – sietojimu, pneumatiniu klasifikavimu arba tankio atskirtimi – siekiant atskirti smulkiąją elektrodo medžiagų frakciją nuo stambių srovės kolektorių folijų, korpuso fragmentų ir plastikinių komponentų. Iš pradinio elemento masės mechaniškai gaunami JM frakcijai, naudojant 250 μm sijojimo ribą, paprastai tenka apytiksliai 40–55 masės % [22, 23]; likutis – stambios Al ir Cu folijos, separatorius ir korpuso fragmentai – atskiriamas atskiruose srautuose.

Pramoninio JM sudėties kintamumas kyla iš keturių šaltinių: katodo chemijos variacijų (NMC111, NMC622, NMC811 ir mišrios chemijos sumaišytuose atliekų srautuose); šaltinių elementų sveikatos ir įkrovos būsenos (iš dalies delitijuotas NMC pasižymės skirtingu Li kiekiu masės vienetu lyginant su visiškai litijuota medžiaga); terminio išankstinio apdorojimo buvimo ar nebuvimo (pirolizė pašalina organinius rišiklius ir elektrolitą, praturtindama metalų ir anglies kieki); bei mechaninio proceso efektyvumo, nulemiančio, kaip išsamiai srovės kolektorių smulkiosios dalelės prasijojamos į JM frakciją. Dėl šių kintamumo šaltinių pramoninio JM elementinės sudėties neįmanoma patikimai prognozuoti tik remiantis katodo chemija – kiekviena partija turi būti charakterizuojama atskirai.

Gaunami JM elementinei sudėčiai nustatyti atlikti tyrimai su įvairaus NMC chemijos ir perdirtimo metodų mėginiais.

NMC tipo juodosios masės elementinė sudėtis charakterizuota daugelyje tyrimų naudojant ICP-OES, ICP-MS ir RFS [16, 22, 23, 24]. Tipiški pranešti intervalai apibendrinti 1.3 lentelėje.

JM esantis Ni:Co:Mn stochiometrinis santykis tiesiogiai atspindi šaltinio elementų katodo chemiją. Trimis dominuojančioms NMC sudėtims: NMC111 JM teikia  $Ni \approx Co \approx Mn$ ; NMC622 –  $Ni \gg Co \approx Mn$ ; NMC811 –  $Ni \gg Mn > Co$ . Ličio kiekis JM yra mažesnis nei teorinė stochiometrinė reikšmė – apytiksliai 7,1 masės % visiškai litijuotame NMC ( $LiMO_2$ , kai vidutinė M molinė masė  $\approx 96$  g/mol) – dėl dviejų priežasčių: (i) elementai eksploatacijos pabaigoje yra iš dalies iškrauti (t. y. iš dalies delitijuoti), ir (ii) išankstinis plovimas arba atsiktinis kontaktas su vandeniu perdirbimo metu ištirpdo dalį liekaninių ličio druskų iš elektrolito irimo produktų. Schiavi et al. (2024) nustatyta, kad jų pramoninio JM partijos išankstinis plovimas dejonizuotu vandeniu 50 °C temperatūroje 6 valandas pašalina apytiksliai 13 % viso Li atsargų kiekio kaip tirpių irimo produktų [16]; ši frakcija yra būtina korekcija skaičiuojant elektrocheminę Li ištraukimo išeigą iš iš anksto išplautos medžiagos.

**lentelė 3.** Tipiški elementinės sudėties intervalai NMC tipo juodajai masei iš panaudotų ličio jonų baterijų.

Elementas / fazė	Tipinis intervalas (masės %)	Šis darbas (masės %)	Pagrindinis šaltinis JM
Ni	5–25	13,546 (ICP-OES)	NMC katodinė aktyvioji medžiaga
Co	3–25	7,231 (ICP-OES)	NMC katodinė aktyvioji medžiaga
Mn	3–10	6,395 (ICP-OES)	NMC katodinė aktyvioji medžiaga
Li	3–7	6,549 (ICP-OES)	NMC katodas ( $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ ) + nedideli elektrolito irimo produktai
C (iš viso)	20–35	–	Grafito anodas (~18–25 %) + laidus anglies priedas (~2–5 %)
Cu	0,5–2,5	1,679 (ICP-OES)	Anodo srovės kolektoriaus folijų smulkiosios dalelės
Al	0,5–3,0	2,589 (ICP-OES)	Katodo srovės kolektoriaus folijų smulkiosios dalelės; nedidelis kiekis iš korpuso
Fe	0,1–3,0	2,583 (ICP-OES)	Korpuso fragmentai, separatoriaus atramos, kontaktinės skirtelės
F	0,5–2,5	–	PVDF rišiklio irimo produktai; $\text{LiPF}_6$ hidrolizės produktai ( $\text{LiF}$ )
P	pėdsakai–0,5	0,189 (RFS)	$\text{LiPF}_6$ hidrolizė ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )

Intervalai atspindi variacijas tarp NMC111, NMC622 ir NMC811 šaltinių chemijų bei skirtingų perdirbimo metodų. Stulpelis „Šis darbas“ pateikia išmatuotas reikšmes iš šiame darbe naudotos pramoninės partijos charakterizavimo (3.1 skyrius). Pagrindiniai metalų (Ni, Co, Mn, Li, Cu, Al, Fe) duomenys gauti ICP-OES metodu; P – RFS metodu; C ir F šioje partijoje nebuvo tiesiogiai matuoti (žymima „–“).

#### 1.4.2 Elektrochemiškai aktyvios priemonės

Trys pramoniniame JM esančių komponentų grupės turi tiesioginių ir kiekybiškai reikšmingų padarinių šiame darbe aprašytiems elektrocheminio delitijavimo eksperimentams: metalinis varis, anglinės fazės ir aliuminis.

Varis. Metalinis varis pirmiausia kyla iš liekaninių anodo srovės kolektoriaus folijų smulkiųjų dalelių, praeinančių per mechaninę atskirtį. Praneštas Cu kiekis pramoniniame NMC juodojoje masėje paprastai yra 0,5–2,5 masės % ribose; Schiavi et al. (2024) charakterizuotoje EV partijoje nustatytas apytiksliai 13 mg g<sup>-1</sup> Cu (1,3 masės %) [16]. Elektrocheminė Cu reikšmė – jo žemas anodinio ištirpimo pradžios potencialas: Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>2+</sup> pusiausvyros potencialas neutralioje vandeninėje terpėje yra apytiksliai +0,14 V prieš Ag/AgCl (sot. KCl), o matomas Cu ištirpimas prasideda +0,15–+0,25 V prieš Ag/AgCl intervale [16, 21]. Ši pradžia yra žemesnė už NMC Li de-interkaliacijos langą (≥ +0,3 V prieš Ag/AgCl), vadinasi, Cu oksidacija yra neišvengiamas parazitinis anodinis procesas bet kokiame potencialu, pakankamame Li ištraukimui varyti. Li ištraukimo metu į tirpalą išlaisvinti Cu jonai, principu, gali būti redukuojami ant priešelektrodo ir nusodinti kaip metalinis varis – tai sudaro įdomią galimybę vienalaikiam Cu atgavimui, kaip pastebėta Schiavi et al. [16] – tačiau jų buvimas Li turinčiame elektrolite kompromituoja Li grynumą, jei priešelektrodas nuo darbinio elektrodo nėra atskirtas jonų mainų membrana.

Anglinės fazės. Pramoniniame JM yra du skirtingi angliniai komponentai: grafito anodo liekanos (~20–30 masės % JM) ir laidus anglies priedas (Super P ar analogiškas, ~2–5 masės %). Grafitas suteikia didelį pseudokapacitacinių srovių foną, kuris dominuoja voltamperometrinėse atsakose, kai skenavimo greitis viršija apytiksliai 1 mV s<sup>-1</sup>, ir užmaskuoja NMC faradinius smailės signalus, kaip aptarta 1.3.1 skyriuje. Esant anodiniams potencialams aukščiau apytiksliai +1,3 V prieš Ag/AgCl, laidus anglis patiria negrįžtamą oksidaciją iki grafito oksido, identifikuojamo pagal būdingus XRD ir Ramano spektroskopijos požymius [16]. Ši anglies oksidacija yra pagrindinis parazitinis procesas, ribojantis srovinę išėigą pramoniniame juodojoje masėje, nes sugeria reikšmingą krūvio kiekį ir sudaro didžiąją FE nuostolių dalį lyginant su grynojo NMC elektrodo etalonais. Grafito frakcija taip pat prisideda prie katodinio ištirpusio deguonies redukcijos fono, atsakingo už atvirosios grandinės potencialo dreifą (1.3.1 skyrius).

Aliuminis. Aliuminis JM kyla iš katodo srovės kolektoriaus folijų smulkiųjų dalelių ir, mažesniu mastu, iš elementų korpuso fragmentų. Praneštas Al kiekis svyruoja nuo 0,5 iki 3 masės % [22, 23]. Potencialų lange 0→+1,2 V prieš Ag/AgCl neutraliame Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al ištirpimas tikėtina bus nereikšmingas: Al<sup>3+</sup>/Al<sup>0</sup> formalusis potencialas yra gerokai žemiau operacinio lango, o pasyvacija per Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apsaugo nuo reikšmingo anodinio ištirpimo esant neutraliam pH. Schiavi et al. (2024) ciklinės voltamperometrijos kreivėje neaptiko atskiro Al smailės signalo ir nedidelį Al ištirpimą, stebimą aukštuose potencialuose (iki ~40 % esant 2 V su dideliu krūvio pertekliumi), priskyrė pH sąlygotam šarminiam ištirpimui ant priešelektrodo [16]. Al ištirpimas šiame darbe stebimas ICP-OES metodu, tačiau nelaikomas pagrindiniu proceso kintamuoju.

## 1.5 Elektrodo formato pagrindimas

### 1.5.1 Metodologinis pagrindas

Suspaustos juodosios masės tabletės naudojimas kaip darbinio elektrodo – vietoj sluoksniuoto plėvelės formato, tapusio standartu baterijos tyrimų srityje – yra apgalvotas metodologinis pasirinkimas, kuriam reikalingas aiškus mokslinis pagrindimas. Pagrindinis principas toks: kiekvienas elektrodo paruošimo etapas, nebūtinai elektrinio kontakto sudarymui, įveda nepriklausomus kintamuosius, kurie painioja paruošimo chemijos poveikį su pačios medžiagos elgsena, taip mažindamas, o ne didindamas gautų rezultatų mokslinį interpretuojamumą.

Elektrodo paruošimas tepiniu reikalauja polimerinės jungiklio medžiagos (PVDF su NMP tirpikliu) ištirpinimo, aktyviosios medžiagos dispersijos jungiklio matricoje, užtepimo ant metalinio srovės surinktuvo doktoriniu peiliu ir terminio džiovavimo tirpikliui pašalinti. Kiekvienas etapas įveda

nepriklausomus kintamuosius: jungiklis keičia vietinę dielektrinę aplinką ir gali iš dalies dengti elektroaktyvius paviršius; NMP poveikis gali keisti paviršiaus oksidų chemiją; tepimas lemia aktyviosios masės kiekį ir elektrodo storį; o džiovinimo sąlygos veikia likusio tirpiklio kiekį ir poringumą. Siekiant apibūdinti savaiminę pramoninės NMC juodosios masės anodinę elektrocheminę elgseną – tai yra heterogeninės, daugiafazės medžiagos, kurios paviršiaus chemija ir yra tyrimo objektas – tokio lygio paruošimo chemija yra metodologiškai nepageidautina.

Suspausta tabletė pašalina visus šiuos paruošimo kintamuosius, išsaugodama pirminę fazių pasiskirstymą, grafito anglies tinklą, metalinius priemaišų fazes ir pramoninės žaliavos paviršiaus chemiją. Vienintelis paruošimo kintamasis – gniuždymo slėgis – yra visiškai kontroliuojamas ir išmatuojamas. Tabletės formato elektrinis laidumas patikrintas šiame darbe: matavimai su 5,8 mm skersmens tabletėmis, esant 9,5 mm gniuždymo aukščiui, rodo determinacijos koeficientą  $R^2 > 0,9999$  visiems taikomiems apkrovoms (50–500 g), o matomas laidumas  $\sigma_{app} = 0,038\text{--}0,101$  S/m su santykinę standartine paklaida žemiau 10 % pakartotinių matavimų metu. Ši validacija patvirtina, kad tabletės formatas užtikrina atkuriamą, gerai apibrėžtą elektrinę sąsają su srovės rinktuvu, tinkamą kiekybiniais elektrocheminiams matavimams.

Šis metodologinis principas turi ryškiausią istorinį precedentą supresuotų granulių ir anglies pastos elektrodų tradicijoje mineralų perdirbimo elektrochemijoje.

Supresuotų granulių ir anglies pastos elektrodų taikymas mineralinių sulfidų elektrocheminiam tyrimui yra pirminis metodologinis kontekstas, iš kurio suspausto tabletės formatas semia savo pagrįstumą. Nuo 1990-ųjų pradžios standartinis požiūris į chalkopirito ( $\text{CuFeS}_2$ ), piritą ( $\text{FeS}_2$ ), galeno ( $\text{PbS}$ ) ir susijusių sulfidų mineralų anodinį elektrocheminį tyrimą hidrometalurginiame kontekste buvo suspausti milteliais ištrintą mineralą – tiek atskirai, tiek anglies pastos matricoje – į granulę ar disko elektrodą, užuot ištirpinus ar perlietus medžiagą kaip plonąją plėvelę [25, 26, 27].

Lázaro ir kt. (1995) nustatė anglies pastos elektrodų su nelaidžiu jungiamaisiais ryšiu naudojimą chalkopirito elektrocheminiam tyrimui, parodydami, kad šis formatas tiksliai atkuria mineralo paviršiaus chemiją, tokią, kokia ji egzistuoja realiose išplovimo sistemose [24]. Lázaro ir kt. pateikiamas metodologinis argumentas yra tiesiogiai analogiškas pagrindimui, kuriam remiasi suspaustos juodosios masės tabletė: plonojo sluoksnio reformulavimas sunaikina tą paviršiaus chemiją, kuri yra tyrimo objektas, įskaitant kristalinių defektų struktūrą, natūralius paviršiaus oksidų sluoksnius, grūdelių ribas ir puslaidininkines mineralo fazės savybes. Ahlberg ir Ásbjörnsson (1993), lygiagrečiame galeno anglies pastos elektrodų tyrime, demonstruoja tą patį principą kitam sulfidų mineralui, patvirtindami supresuotų granulių požiūrio universalumą mineralų elektrochemijos literatūroje [25]. Šie tyrimai nustato metodologinę tradiciją, tęsiančią daugiau nei tris dešimtmečius, kurios tiesioginiu pirmtaku laikoma ir suspausto juodosios masės tabletė.

### 1.5.2 Tiesioginio pramoninio anodo formato precedentai

Aktualesnis ir tiesiogiai susijęs precedentas yra Haddad ir kt. (2024) darbas, kuriame demonstravo elektrocheminį ličio išgavimą iš natūralios hektorito rūdos – ličio turinčio trioktoedralinio smektito molio mineralo – naudojant anglies juodžio kompozitinių granulių elektrodus vandeniniame elektrolite. Hektorito granulė buvo pagaminta suglaudinant sumaltos hektorito rūdos ir anglies juodžio mišinį į cilindrinę granulę – iš principo tiesiogiai palyginamą formatą su juodosios masės tablete. Vandeninė potenciostatinė anodinė poliarizacija perkėlė  $\text{Li}^+$  iš hektorito matricos į elektrolito tirpalą, o po eksperimento atlikta ICP tirpalo analizė leido kiekybiškai įvertinti Li išgavimą. Haddad ir kt. nurodo  $50,7 \pm 4,4$  % srovinę išėigą grynajam anodiniam ličio išgavimui iš hektorito–anglies juodžio kompozitinio elektrodo [15].

Šis rezultatas turi dvi implikacijas, tiesiogiai susijusias su šiuo darbu. Pirma, granulės elektrodo formatas yra techniškai ir elektrochemiškai tinkamas anodinei delitijacijai realioje, heterogeninėje daugiakompozitinėje mineralinėje matricoje. Hektorito sistemoje yra sudėtingas fazių ansamblis – silikatinis molis, geležies priemaišos ir litis struktūriškai įvairiose koordinacinėse aplinkose – analogiškas savo sudėties sudėtingumu pramoninei NMC juodajai masei (sluoksninė NMC oksidų fazė, grafitas, Super P anglis, Cu ir Al metalo priemaišos bei PVDF jungiklio liekanos). Granulės formato sėkmė hektorito sistemoje patvirtina tą patį formatą juodajai masei.

Antra, ir lygiai taip pat svarbu: 50,7 % srovinė išeiga nėra prastų rezultatų rodiklis. Tai yra tikėtinas rezultatas heterogeniniam mineraliniam anodui, turinčiam kelias elektroaktyvias fazes, parazitinių reakcijų vietas ir atsparines nefaradines sudedamąsias dalis. Šis rezultatas nustato, kad substeichiometrinė srovinė išeiga yra norma realiems mineraliniams anodams, o ne prasto eksperimentinio protokolo įrodymas. Pramoninės juodosios masės srovinės išeigos lūkesčiai turėtų būti kalibruojami pagal Haddad ir kt. etaloną, o ne pagal artimą vienetui efektyvumą, nurodytą grynam, steichiometriniam NMC katodo materialui idealizuotose plonojo sluoksnio elektrodo konfigūracijose.

Konceptualiai artimesnis precedentas – kuriame pramoninė medžiaga tiesiogiai tarnauja kaip anodas be jokio priemaiša anglies jungiklio – pateikiamas Xu ir kt. (2020) darbe.

Konceptualiai artimiausias precedentas suspausto juodosios masės tabletės metodui yra realios, neapdorotos pramoninės medžiagos naudojimas kaip masyvaus anodo su mechaniniu kontaktu. Xu ir kt. (2020) tiesiogiai naudojo Nd–Fe–B nuolatinis magnetus kaip anodus trijų elektrodų elektrocheminiame elemente retųjų žemių elementų (RŽE) selektyviam ištirpinimui iš nusidėvėjusių magnetų laužo [27]. Magnetą buvo mechaniškai įtvirtintas elemente be jokio išankstinio ištirpinimo, malimo ar cheminio modifikavimo. Elektrolitas – amonio sulfato, natrio citrato ir praskiesto sieros rūgšties mišinys – buvo sukurtas selektyviai ištirpinti RŽE frakciją, iš esmės neveikiant pereinamojo metalo matricos (daugiausia Fe). Gauta RŽE produkto tirpalo grynumas siekė 99,4 % [27]. Šis darbas Kim ir kt. (2021, iScience) cituojamas kaip elektrochemiškai selektyvaus išgavimo iš sudėtingų pramoninių medžiagų pavyzdys [13].

Lygiagretiškumas su suspausto juodosios masės tablete yra struktūriškai tikslus: heterogeninė, daugiakompozitinė pramoninė medžiaga naudojama tiesiogiai kaip anodas su mechaniniu kontaktu, vandeniniame elektrolite, sukurtame selektyviai išgauti vieną komponentą (Li) paliekant kitus (Ni, Co, Mn) kietoje fazėje. Xu ir kt. (2020) rezultatas parodo, kad šis požiūris gali duoti aukšto grynumo selektyvius ekstraktus iš sudėtingos sudėties pramoninių medžiagų be jokio išankstinio anodo reformulavimo.

Tiesioginio tyrimo aplinkoje šio darbo kontekste supresuotų kompozitinių elektrodų naudojimas vandeniniuose sulfatų elektrolituose papildomai pagrindžiamas prižiūrinčiosios grupės darbais.

Elektrodo metodologijos kontekstas šiame darbe papildomai pagrindžiamas prižiūrinčiosios mokslinių tyrimų grupės darbais. Griškonis ir bendraautorai tyrė kompozitinių elektrodų medžiagas – konkrečiai vario sulfidą ir grafito veltinio kompozitus – kaip anodinę medžiagą natrio jonų elektrocheminiams sistemoms, taikydami supresuotų kompozitinių elektrodų formatus ir vertindami elektrocheminį efektyvumą vandeniniuose sulfatų elektrolituose [28]. Nors taikymo kontekstas (natrio jonų energijos kaupimas) skiriasi nuo šio darbo ličio perdirbimo taikymo, supresuotų kompozitinių elektrodų naudojimas vandeniniuose sulfatų elektrolituose ir apibūdinimo metodika (ciklinė voltamperometrija, EIS, galvanostatinis ciklavimas) yra tiesiogiai svarbūs šio darbo metodologiniam pagrindui.

Kartu šie trys precedentų lygiai nustato nuoseklų metodologinį pagrindą. Supresuoti granulių ir pastos elektrodai yra nusistovėjęs standartas mineralinių sistemų elektrocheminiams tyrimams, kur natūrali paviršiaus chemija yra mokslinis tyrimo objektas (Lázaro ir kt. 1995; Ahlberg ir Ásbjörnsson 1993 [25, 26]). Granulės formatas techniškai patvirtintas anodiniam Li išgavimui iš realių, heterogeninių daugiakompozitinių mineralinių matricių, o substeichiometrinė srovinė išeiga (~50,7 %) yra fizikiškai tikėtinas tokių sistemų rezultatas – nustatantis tinkamą veiklos etaloną (Haddad ir kt. 2024 [15]). Be to, neapdorotos pramoninės heterogeninės medžiagos gali būti tiesiogiai naudojamos kaip masiniai anodai su mechaniniu kontaktu, pasiekiant selektyvų išgavimą esant aukštam produkto grynumui be išankstinio reformulavimo (Xu ir kt. 2020 [27]).

Todėl suspausta juodosios masės tabletė nėra metodologinis kompromisas ar praktinis supaprastinimas, priimtas dėl patogumo. Tai moksliskai pageidautinas elektrodo formatas anodinei elektrocheminei elgsenai apibūdinti pramoninėje NMC juodojoje masėje, nes tai vienintelis formatas, išsaugantis medžiagos elektrocheminę tapatybę tokią, kokia ji realiai egzistuoja pramoniniame perdirbimo sraute. Kiekvienas papildomas paruošimo etapas – jungiklio ištirpinimas, tepimas sluoksniu, malimas iki kontroliuojamo dalelių dydžio dispersijai – įvestų naujus nepriklausomus kintamuosius, painiojančius paruošimo chemiją su savaimine medžiagos elgsena, taip mažindamas rezultatų mokslinį interpretuojamumą. Pagrindinis šio darbo teiginys – kad Li gali būti selektyviai perkeltas elektrochemiškai iš pramoninės juodosios masės į vandeninį elektrolitą – turi remtis faktinės pramoninės medžiagos elgsena, o ne laboratorijoje reformuotu jos atitikmeniu.

## 2. TIRIAMOJI DALIS

### 2.1 Pradinė medžiaga

Juodoji masė, naudota šiame tyrime, buvo gauta iš Lietuvoje veikiančios baterijų perdirbimo įmonės. Medžiaga buvo mechaniškai susmulkinta ir fiziškai atskirta – įskaitant magnetinį rūšiavimą ir vakuuminį džiovinimą – iki perdavimo nebuvo atliktas jokie pobūdžio apdorojimas: nei pirolizė, nei terminis išankstinis apdorojimas, nei cheminis išplovimas. Taigi, ji pilnai atitinka „kaip gautą“ (angl. as-received) pramoninę žaliavą: smulkiają frakciją, likusią pašalinus stambius korpuso komponentus, terminalų jungtis ir separatoriaus foliją, tačiau išlaikiusią visą pradinio elektrodų paketo cheminį sudėtingumą. Šioje būsenoje pateikiama žaliava lemia tiek praktinį darbo aktualumą, tiek analitinį iššūkį – visi čia pateikti apibūdinimo ir elektrocheminiai duomenys atspindi natūralią medžiagos sudėtį, o ne analitinės klasės susintetintą junginį.

Sudėties požiūriu juodąją masę sudaro keturi pagrindiniai komponentai. Didžiausią masės dalį sudaro katodinė aktyvioji medžiaga (KAM), identifikuota kaip NMC tipo sluoksninis ličio nikelio mangano kobalto oksidas (R-3m erdvinė grupė; trigonalinė, romboedrinė sandara) – fazės priskyrimas patvirtintas atlikus gautos medžiagos rentgeno miltelių difrakciją (mėginio žyma AAA-0) ir pagrįstas pereinamųjų metalų sudėties profiliu, gautu rentgeno fluorescencijos metodu (2.2.3 skyrelis). Antroji pagal svarbą sudedamoji dalis yra grafitinis anglis iš anodo, esantis iš dalies degalituoto grafito pavidalu, atsižvelgiant į mišrų įkrovos būvį tarp eksploatacijos pabaigą pasiekusių elementų pramoninėje žaliavos srauto frakcijoje. Laidžioji anglies priedinė medžiaga (Super P arba analogiškas didelio savitojo paviršiaus anglies juodžis) yra trečioji sudedamoji dalis, įterpta pirminės elektrodo gamybos metu ir neatskiriama nuo KAM frakcijos gautos miltelinės medžiagos sudėtyje. Galiausiai medžiagoje pasiskirsčiusios minorinės metalo priemaišų fazės – daugiausia metalinis arba oksiduotas varis ir aliuminis, susidarę iš likusių srovės kolektoriaus folijos fragmentų, kartu su pėdsakiniais geležies kiekiais. Kiekybinė elementinė partijos, naudotos elektrocheminiams eksperimentams, sudėtis pateikta 2.5 poskyryje.

Gauta medžiaga buvo tvarkoma kaip maždaug 20 kg partija, kuri prieš bandinių paėmimą buvo kruopščiai homogenizuota pakartotinai maišant ir ketvirčiuojant, kad atskiri eksperimentiniai ėminiai būtų laikomi sudėties požiūriu reprezentuojančiais visą partiją. Dalelių dydžio atitikčiai patikrinti ir bet kokiems stambiems fragmentams, kurie galėjo užsilikti dėl procesų neefektyvumų atskyrimo etape, pašalinti buvo atliktas mechaninis siojimas per 250 μm nerūdijančio plieno sietą; visai partijai patvirtintas visiškas persėjimas (100 % praėjimas, jokios sulaikytos frakcijos). Drėgnis nustatytas naudojant KERN DBS halogeninį drėgmės analizatorių (105°C kylančios temperatūros režimas); pirminė reikšmė, gauta pradinio partijos apibūdinimo metu, pateikta 2.5 poskyryje.

### 2.2 Medžiagos charakterizavimas

Pradinė medžiaga buvo nuosekliai charakterizuojama siekiant nustatyti jos fizikines ir chemines savybes prieš elektrocheminį apdorojimą. Išsamūs šio charakterizavimo skaitiniai rezultatai pateikiami 2.5 poskyryje, šiame poskyryje aprašomi naudoti prietaisai, metodai ir protokolai.

#### 2.2.1 Drėgmės nustatymas

Drėgmės kiekis buvo nustatytas naudojant KERN DBS serijos halogeninį drėgmės analizatorių. Paimti 3 po maždaug 10 g reprezentatyvūs ėminiai iš homogenizuotos partijos ir paskleisti ant petri lėkštutės, prietaisas buvo paleistas pagal kontroliuojamą temperatūros kėlimo programą, kurios galutinė temperatūra siekė 105 °C. Matavimas buvo laikomas baigtu, kai masės nuostolių greitis sumažėjo žemiau 0,01 % per 60 sekundžių ties tiksline temperatūra. Rezultatai buvo išreikšti masės

procentais (m/W %). Pakartojamumui patvirtinti, minimi trys ėminiai buvo surinkti iš skirtingų homogenizuotos medžiagos sričių.

### **2.2.2 Dalelių dydžio pasiskirstymas**

Dalelių dydis buvo vertinamas mechaniniu sijojimu per 250; 125; 63  $\mu\text{m}$  nerūdijančio plieno sietus naudojant vibracinį sietų purtytuvą Fritsch ANALYSETTE 3 SPARTAN. Sijojimas atliktas vertikaliosios amplitudės režimu, taikant 1 mm vibracijos amplitudę 5 minučių trukmės intervalais. Po automatinio sijojimo ciklo likutinės frakcijos buvo papildomai sijojamos rankiniu būdu, kol per sietą nustojo berti smulkesnės dalelės. Kiekviena frakcija ( $>250 \mu\text{m}$ , 125–250  $\mu\text{m}$ , 63–125  $\mu\text{m}$  ir  $\leq 63 \mu\text{m}$ ) buvo sveriamas atskirai; pasiskirstymo rezultatai pateikti 2.5 poskyryje.

### **2.2.3 Elementinė sudėtis rentgeno fluorescencijos metodu**

Bendroji elementinė sudėtis buvo nustatyta naudojant nešiojamąjį Niton XL3t GOLDD+ rentgeno fluorescencijos (RFS) analizatorių, veikusį kasybos Cu/Zn matavimo režimu. Kiekvienam mėginiui buvo atlikti trys nuoseklūs matavimai, neperstatant prietaiso tarp matavimų; kaip pranešama vertė pateikiamas trijų rodmenų aritmetinis vidurkis, o pakartojimų standartinis nuokrypis naudojamas kaip vidinės imties tikslumo matas. Kiekybiškai buvo nustatyti šie elementai: Ni, Co, Mn, Cu, Al, Fe, Ca, Pb, As, S, Si ir P. Kadangi RFS jautrumas staigiai mažėja esant mažiems atominių skaičiams, litis ( $Z = 3$ ) yra žemiau prietaiso aptikimo ribos ir šiuo metodu negali būti kiekybiškai įvertintas. Ličio koncentracija kietojoje ir skystojoje fazėse atitinkamai nustatoma induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrija (ICP-OES), atliekant elektrocheminių eksperimentų metu paimtų elektrolito mėginių analizę, kaip aprašyta 2.4.3 skyrelyje ir 3.1 poskyryje.

## 2.3 Suspaustos tabletės darbinis elektrodas

### 2.3.1 Elektrodo paruošimas



1 pav. Darbinio elektrodo laikiklis (tuščias).



2 pav. Darbinio elektrodo laikiklis su JM tablete

Visiems elektrocheminiams eksperimentams darbinis elektrodas buvo paruoštas ašiniu būdu suspaudžiant išdžiovintus juodosios masės miltelius į cilindrinę tabletę. Naudotos nerūdijančio plieno formos, kurios vidinis skersmuo buvo 16 mm, todėl geometrinis skerspjūvio plotas sudarė 201,06 mm<sup>2</sup>. Spaudimo stūmokliui taikyta 19 620 N suspaudimo jėga, iš kurios gautas nominalus gniuždymo slėgis  $p = F/A = 19\,620\text{ N} / 201,06\text{ mm}^2 \approx 97,58\text{ MPa}$ . Nenaudota jokia polimerinė rišamoji, laidžioji, elektrolitą brinkinanti ar kita priedinė medžiaga. Tabletė buvo suformuota iš 2.2 poskyryje apibūdintos medžiagos, prieš suspaudimą 48h džiovintos esant 105°C ir paliktas atvėsti iki aplinkos temp., iki naudojimo išdžiovinta juodoji masė laikyta sandariame inde aplinkos sąlygomis.

Elektrinis kontaktas tarp tabletės ir išorinės grandinės buvo užtikrintas inertiniu srovės kolektoriaus paviršiumi, mechaniškai prispaustu prie viršutinio tabletės paviršiaus. Kontakto geometrija visų eksperimentų metu buvo atkartota taikant pastovią prispaudimo konfigūraciją; jokio cheminio

apdoravimo – pavyzdžiui, užnešto metalo sluoksnio ar laidžiųjų klijų – nei tabletės paviršiui, nei srovės kolektoriaus paviršiui nebuvo taikyta. Tokia schema užtikrina, kad matuoto atsako kintamumas atspindi tikrą medžiagos variaciją, o ne priedų sukuriama foną ar neefektyvų jų paskirstymą po juodąją masę.

Mokslinis suspaustos tabletės formato pasirinkimo pagrindimas – vietoj įprastų lietinių plonųjų sluoksnių elektrodų, paruoštų iš elektrodų tepalo, kuriame yra polivinilideno fluorido rišiklis ir N-metilpirolidono tirpiklis – yra tas, kad tabletė yra minimalios intervencijos metodas pramonei juodajai masei tirti jos natūralioje būklėje. Suspaudimas išsaugo natūralų daugiafazės miltelių pasiskirstymą, palaiko grafitinį anglies tinklą (užtikrinantį tabletės vidinį elektroninį laidumą be papildomo laidžiojo priedo), ir išlaiko metalines priemaišų fazes tokios būklės, kokios jos gautos, kad jų elektrocheminis indėlis galėtų būti tiesiogiai charakterizuotas, o ne maskuojamas paruošimo artefaktų. Šio požiūrio precedentinis pagrindimas – apimantis tradicinius elektrocheminius mineralų ekstrakcijos procesus, Haddad et al. (2024) taikymą hektorito rūdos granulėms ir Xu et al. (2020) tiesioginį pramoninės anodo medžiagos naudojimą – išplėtotas 1.5 poskyryje ir čia nekartojamas.

### 2.3.2 Elektrinio laidumo patikra

Pagrindinė sąlyga, kad suspausta miltelių tabletė galėtų būti naudojama kaip darbinis elektrodas kiekybinėje voltamperometrijoje ir potenciostatiniėje elektrolizėje, yra ta, kad tabletė turėtų atkuriamą ir išmatuojamą elektrinį laidumą visame tūryje. Be šios savybės potencialų skirtumas, taikomas per tabletę, sudarytų neapibrėžtą ir erdviškai nevienalytį lokalių potencialų pasiskirstymą medžiagoje, o visi elektrocheminiai matavimai tabletės ir elektrolito sąsajoje taptų neišaiškinami. Dėl šios priežasties prieš pagrindinę elektrocheminę programą buvo atlikta speciali suspaustų juodosios masės tablečių elektrinio laidumo charakterizacija.

Laidumo matavimui taikyta dviejų elektrodų schema, kur JM milteliai buvo suspausti tarp potenciostato darbinio ir pagalbinio elektrodų, sudarydami trumpąjį jungimą ir suformuodami vieną grįžtamojo ryšio kontaktą. Šiam tarpiniam eksperimentui naudota mažesnė matrica, kurios kontakto skersmuo buvo 5,8 mm, todėl geometrinis skerspjūvio plotas  $A = \pi \times (2,9 \text{ mm})^2 = 26,42 \text{ mm}^2 = 26,42 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ . Buvo vertinti du tabletės aukščiai –  $h = 9,5 \text{ mm}$  ir  $h = 12,0 \text{ mm}$  – bei taikytos keturios suspaudimo apkrovos: 50, 100, 200 ir 500 g. Šios apkrovos reikšmės nurodo spaudimo stūmokliui taikytą masę.

Laidumas buvo charakterizuotas taikant ciklinę voltamperometriją (CV) siaurame potencialų intervale  $\pm 50 \text{ mV}$ . Šiame intervale faradinės reakcijos nevyksta – nei NMC delitijacija, nei grafito interkalacijos procesai nėra elektrochemiškai aktyvūs – todėl išmatuotas srovės atsakas daugiausia priklauso nuo suspausto miltelių stulpelio omninės varžos. Gautos I–V priklausomybės tiesiškumas buvo naudojamas laidumui  $G$  (siemensais) nustatyti kaip nuolydžiui:  $G = dI/dV$ . Tada matomas elektrinis laidumas apskaičiuotas kaip  $\sigma_{\text{app}} = G \times (h/A)$ , kur  $h$  yra tabletės aukštis, o  $A$  – skerspjūvio plotas. Šis metodas atitinka Griškonis ir Usovienė (2024) aprašytą varžinio charakterizavimo metodą CuS kompozitinių elektrodo medžiagų atveju [28].

Laidumo patikros rezultatai pateikti 2.1 lentelėje. Juodoji masė, kurios  $h = 9,5 \text{ mm}$ , tiesinė pritaikymo kokybė buvo puiki visoms apkrovoms, visais atvejais pasiekus  $R^2 \geq 0,9999$ . Matomas laidumas tiesiškai didėjo didėjant apkrovai nuo  $\sigma_{\text{app}} = 0,038 \text{ S m}^{-1}$  esant 50 g iki  $\sigma_{\text{app}} = 0,101 \text{ S m}^{-1}$  esant 500 g – tai visiškai suderinama su geresniu dalelių tarpusavio kontaktu didesnio gniuždymo slėgio vienetiniame plote sąlygomis. Tuo tarpu tabletėms, kurių  $h = 12,0 \text{ mm}$ , esant mažoms apkrovoms omninis tiesiškumas buvo gerokai prastesnis:  $R^2 = 0,851$  esant 50 g ir  $R^2 = 0,971$  esant 100 g, abu dydžiai buvo mažesni už ribą, reikalingą patikimam omninio nuolydžio nustatymui. Tik esant

didžiausiai 500 g apkrovai  $h = 12,0$  mm matrica priartėjo prie priimtino tiesiškumo ( $R^2 = 1,0000$ ,  $\sigma_{app} = 0,068$  S m<sup>-1</sup>). Tai tiesiogiai atitinka fizinius dėsnius, esant pastoviam matricos skerspjūviui, aukštesniam miltelių stulpeliui reikia proporcingai didesnės suspaudimo jėgos, kad būtų pasiektas toks pat dalelių kontaktinis slėgis; esant 50 ir 100 g, 12,0 mm atveju stulpelio slėgis yra mažesnis už perkolacinio laidumo per visą tabletės aukštį ribą.

**lentelė 4.** Juodosios masės suspaustų tablečių elektrinio laidumo charakterizavimas.

h (mm)	Apkrova (g)	Protokolas	G (μS)	R <sup>2</sup>	σ <sub>app</sub> (S m <sup>-1</sup> )
9,5	50	v0	106,06	0,9999	0,038
9,5	100	v0	132,27	1,0000	0,048
9,5	100	v0-1	49,55	1,0000	0,018
9,5	200	v0	163,04	1,0000	0,059
9,5	200	v0-1	96,79	1,0000	0,035
9,5	500	v0	280,04	1,0000	0,101
9,5	500	v0-1	221,29	1,0000	0,080
12,0	50	v0	0,12	0,851	0,000055
12,0	100	v0	0,83	0,971	0,000377
12,0	200	v0	8,31	0,9995	0,0038
12,0	500	v0	150,52	1,0000	0,068

Matricos skersmuo: 5,8 mm ( $A = 26,42$  mm<sup>2</sup>). v0 protokolas: kylanti apkrovų seka (50 → 100 → 200 → 500 g). v0-1 protokolas: kita apkrovų seka (500 → 300 → 200 g).

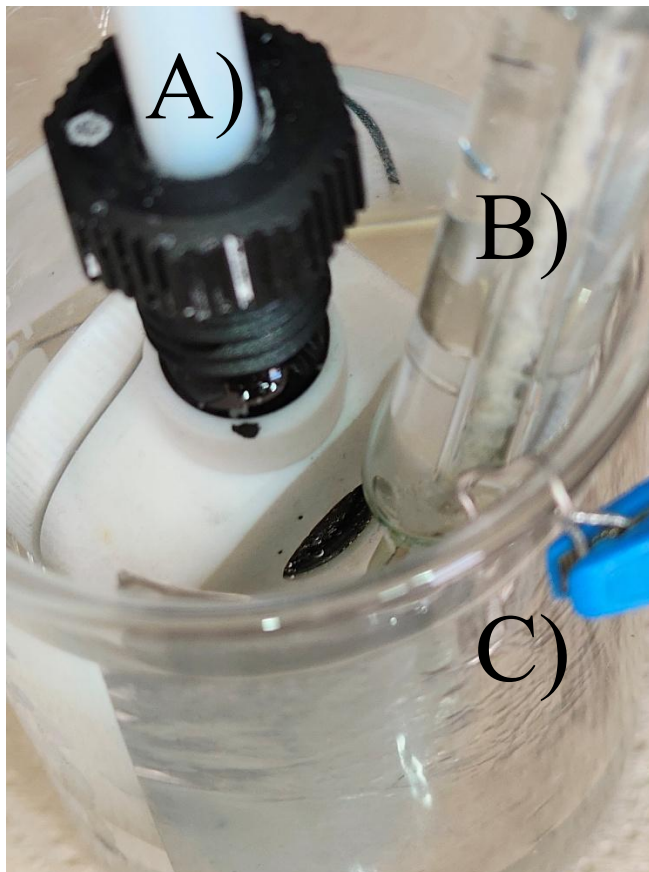
Laidumo charakterizavimas parodė, kad patikimi omniniai I–V atsakai gali būti gaunami iš suspaustų juodosios masės tablečių, kai tabletės aukštis ir suspaudimo apkrova yra tinkamai suderinti: esant  $h = 9,5$  mm, visoms taikytoms apkrovoms (50–500 g) pasiektas nuoseklus tiesiškumas ( $R^2 \geq 0,9999$ ), o  $h = 12,0$  mm geometrijai prirėkė mažiausiai 500 g apkrovos, kad būtų pasiektas panašus tiesiškumas. Pažymėtina, kad šių charakterizavimo matavimų metu taikytos apkrovos (50–500 g) apibrėžia paties laidumo eksperimento sąlygas ir neatitinka 97,58 MPa formavimo slėgio, naudoto tabletėms ruošti pagrindiniam elektrocheminiam tyrimui. Šiame darbe pateikti AGP stebėjimo, ciklinės voltamperometrijos (CV) ir potenciostatinės chronoamperometrijos (CA) eksperimentai buvo atlikti su  $h = 4,5$  mm tabletėmis.

Tiesioginiai  $h = 4,5$  mm tabletės laidumo matavimai 5,8 mm matricoje nebuvo atlikti. Vietoje to, remiantis  $h = 9,5$  mm v0 serijos duomenimis, sudaryta galiavardė ekstrapoliacija iki faktinio tabletės formavimo slėgio 97,58 MPa (žr. 3.2 poskyrį). Ekstrapoliuotas matomas savitasis laidumas ties 97,58 MPa yra  $\sigma_{app} \approx 1,75$  S/m, atitinkantis omninę varžą  $R \approx 12,8$  Ω standartinei 4,5 mm / 16 mm tabletei

– pakankamą, kad omninis kritimas išliktų mV skalėje esant  $\mu\text{A}$ – $\text{mA}$  srovėms ir nedarytų reikšmingos įtakos CV bei CA matavimams (2.6 poskyris).

## 2.4 Elektrocheminė sistema ir matavimų protokolai

### 2.4.1 Celės konfigūracija ir elektrolitas



**3 pav.** Bandyuose naudotos elektrocheminės celės konfigūracija: A) darbinis; B) lyginamasis; C) pagalbinis elektrodas.

Visi elektrocheminiai matavimai buvo atliekami trijų elektrodų stiklinėje celėje kambario temperatūroje (maždaug 22–25°C). Darbinis elektrodas buvo suspausta juodosios masės tabletė, paruošta kaip aprašyta 2.3.1 skyrelyje (16 mm matrica, 97,58 MPa nominalus gniuždymo slėgis). Lyginamasis elektrodas buvo Ag/AgCl elektrodas su prisotintu KCl užpildo tirpalu; visi šiame darbe pateikiami potencialai, jei nenurodyta kitaip, išreiškiami Ag/AgCl (sat. KCl) skalėje. Pagalbinis elektrodas buvo platinos folija, parinkta dėl jos elektrocheminio inertiškumo dominančiame potencialų intervale ir dėl to, kad joje nėra elemento, kuris apsunkintų ICP-OES elektrolito analizę; anodinėmis sąlygomis darbinio elektrodo atžvilgiu pagalbinis elektrodas skatina katodinę reakciją (daugiausia protonų redukciją ir ištirpusio deguonies redukciją), kuri į tirpalą neišskiria platinos ar kitų interferentų koncentracijomis, reikšmingomis eksperimentui.

Elektrolitas buvo 1 M vandeninis natrio sulfato ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) tirpalas, paruoštas iš analitinės kokybės reagentų, ištirpintų šviežiai paruoštame dejonizuotame vandenyje. Elektrolito tūris (~70 mL) visų eksperimentų metu buvo palaikytas pastovus, kad ICP-OES koncentracijų reikšmės būtų galima tiesiogiai palyginti absoliučia moline baze.

### 2.4.2 Elektrolito parinkimo pagrindimas

1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kaip foninio elektrolito pasirinkimą nulėmė keturi nepriklausomi, tačiau vienas kitą sustiprinantys veiksniai. Pirmasis ir svarbiausias yra ličio nebuvimas foniniame elektrolite. Kadangi Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neturi ličio, bet koks Li, aptiktas elektrolite po elektrolizės, neabejotinai priskirtinas juodosios masės darbinio elektrodo tirpimui; nėra jokio ne nulinio Li fono, kurį reikėtų koreguoti kiekviename mėginių ėmimo laiko taške. Priešingai, Schiavi et al. (2024), kurie kaip foninį elektrolitą naudoja Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kiekvieno ICP-OES matavimo metu turi atimti laike kintančią fono dedamąją [16]. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> taikymas pašalina šį sisteminio neapibrėžtumo šaltinį, supaprastina masės balansą ir padidina srovinės išėigos skaičiavimų patikimumą – tai ypač svarbu ankstyvojo įgyvendinamumo demonstravimo etape (technologinės parengties 2–3 lygio) šiame darbe, kai analitinės dviprasmybės mažinimas padeda vienareikšmiškai interpretuoti pagrindinius eksperimentinius stebėjimus.

Antrasis veiksnys yra joninis laidumas. 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalas pasižymi maždaug 80 mS cm<sup>-1</sup> joniniu laidumu (esant 1 M), kuris yra gerokai didesnis už 15 mS cm<sup>-1</sup> (esant 0,1 M), būdingą 0,1 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Net esant vienodai 0,5 M koncentracijai, pranašumas išlieka: Gao et al. nurodo  $\kappa \approx 54,2$  mS cm<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atveju ir  $\kappa \approx 45$  mS cm<sup>-1</sup> Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atveju, o atitinkamos nekoreguotos EIS tirpalo varžos yra  $R_s = 4,84 \Omega$  ir  $6,58 \Omega$  [30]. Didesnis laidumas mažina voltametrinių pikų padėčių ir formų omninių iškreipimą ciklinėje voltamperometrijoje ir mažina nekompensuotos varžos  $R_s$  indėlį, gerinant srovės tolygumą per supresuotą tabletės elektrodą.

Trečiasis veiksnys yra elektrolito komponentų elektrocheminis stabilumas darbo potencialų intervale. Sulfato anijonas yra elektrochemiškai inertiškas +0,2 iki +1,5 V vs Ag/AgCl intervale, svarbiame NMC delitijacijai; šiame intervale jis nevykdo nei redukcijos, nei oksidacijos. Natrio katijonas vandeninėmis sąlygomis kambario temperatūroje nesikoncentruoja į sluoksnines NMC ar grafito struktūras – Na<sup>+</sup> įterpimo į vandeninę elektrocheminę aplinką solvatuotos energijos barjeras yra gerokai didesnis nei Li<sup>+</sup> atveju, o natrio įterpimas į NMC vandeninės elektrochemijos literatūroje nėra aprašytas. Tang et al. (2016) patvirtina Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> terpės cheminį inertiškumą ličio pereinamųjų metalų oksidų matricoms, parodydami visišką elektrocheminį LiFePO<sub>4</sub> jonų mainą į NaFePO<sub>4</sub> 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale be elektrolito skilimo ar sulfato dalyvavimo elektrodo reakcijoje [31]. Nors LiFePO<sub>4</sub> ir NMC skiriasi kristaline chemija, šis demonstravimas parodo, kad Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitas yra nekenksmingas ličio turinčioms sluoksninėms ir olivinėms oksido struktūroms vandeninėmis anodinėmis sąlygomis.

Ketvirtasis veiksnys yra empirinė stabilumo lango patikra šioje celės konfigūracijoje. Pasiruošiamųjų eksperimentų metu elektrocheminį stabilumą pavyko išlaikyti bent iki +1,8 V vs Ag/AgCl, o reikšmingas deguonies išsiskyrimas tapo pastebimas tik virš maždaug +1,7–1,8 V. Tai atitinka Li et al. pateiktą literatūrinę vertę, kurioje deguonies evoliucijos pradžia ant anglies paviršių 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale nurodyta maždaug +1,7 V vs Ag/AgCl [32]. Tyrimo metu palaikytas maždaug 0,5 V stabilumo rezervas virš pasirinkto +1,2 V viršutinio darbinio intervalo (2.4.4 skyrelis) užtikrina, kad esant pagrindinių eksperimentų sąlygoms elektrolito skilimas neturėtų prisidėti prie matuojamos srovės.

### 2.4.3 Matavimo seka

Pirmasis žingsnis buvo atvirosios grandinės potencialo (AGP) stebėjimas apibrėžto nusistovėjimo periodo metu prieš taikant bet kokią trikdį. 1-os serijos eksperimentams nusistovėjimo laikotarpis buvo 7200 s (120 min), 2-os serijos eksperimentams – 3800 s (apytiksliai 63 min). Preliminariuose bandymuose pastebėta, kad suspaustos JM tabletės AGP ore prisotintame elektrolite nuolat slenka į labiau neigiamas vertes maždaug –0,1 V per keturiasdešimt minučių. Šis slinkimas priskirtas ištirpusio deguonies redukcijai (DDR, angl. Oxygen Reduction Reaction), vykstančiai didelio paviršiaus ploto grafito kraštinėse vietose, atidengtose tabletės ir elektrolito sąsajoje (1.3.1 skyrelis): DDR dalinė reakcija paslenka mišrų daugiakomponentės tabletės potencialą katodine kryptimi, tolyn nuo NMC redokso poros termodinaminės pusiausvyros potencialo. Siekiant nuslopinti šį artefaktą,

elektrolitas prieš elektrodo įdėjimą buvo deguonies pašalinamas mažiausiai trisdešimt minučių leidžiant argoną arba azotą, o inertinių dujų sluoksnis buvo palaikomas virš celės dujinės fazės visų vėlesnių matavimų metu. Esant šioms deguonies pašalintomis sąlygomis, AGP slinkimas sumažėjo iki priimtino lygio ir pusiausvyros potencialą buvo galima atkurti atkuriamai.

Antrasis žingsnis buvo ciklinė voltamperometrija (CV) potencialų intervale nuo 0 iki +1,2 V vs Ag/AgCl. Buvo taikyti du skenavimo greičiai skirtingiems analitiniams tikslams: 1 mV s<sup>-1</sup> – praktiniams atrankiniams bandymams, suteikiantiems operatyvią informaciją apie bendruosius JM elektrocheminio atsako bruožus, ir 0,75 mV s<sup>-1</sup> – tikslesniam smulkios NMC redokso atsako struktūros stebėjimui, ypač atskiras Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup> tranzicijas. Remiantis literatūros precedentais buvo identifikuotos trys būdingos potencialų sritys ir joms priskirtos šios reikšmės: Cu oksidacijos požymis ties maždaug +0,14–0,25 V vs Ag/AgCl, pagrindiniai NMC delitijacijos ir relitijacijos požymiai ties maždaug +0,5–1,1 V ir negrįžtamos anglies oksidacijos pradžia ties maždaug +1,3 V. Šių požymių priskyrimas ir darbinio potencialų intervalo pasirinkimas išsamiau aptariami 2.4.4 skyrelyje.

Trečiasis žingsnis buvo potenciostatinė chronoamperometrija (CA) su laiko rezoliucijos ICP-OES mėginių ėmimu. Buvo taikyta žingsninė chronoamperometrija: 30 minučių trukmės potencialų žingsniai darbinio intervalo ribose (1-os serijos eksperimentams: 0,2–1,2 V, 6 žingsniai; 2-os serijos eksperimentams: 0,0–1,2 V, 13 žingsnių), o paeiliui paimtos elektrolito porcinės dalys buvo surenkamos nurodytais laiko intervalais ir analizuojamos ICP-OES metodu. Kiekvienoje dalyje kiekybiškai nustatyti elementai buvo Li, Ni, Co, Mn, Cu ir Fe. Šis duomenų rinkinys yra pagrindinis kiekybinis rezultatas: remiantis laiko atžvilgiu išmatuotomis ličio ir perėjimo metalų koncentracijomis, apskaičiuojama ličio ekstrakcijos srovinė išeiga (FE), ličio atgavimo selektyvumas (Li tirpimas, palyginti su bendru metalų tirpimu) ir pereinamųjų metalų ko-ištirpimo vertinimas kaip taikomo potencialo bei elektrolizės trukmės funkcija, o rezultatai pateikiami 2.9 poskyryje.

#### 2.4.4 Darbinis potencialų intervalas

Elektrocheminis stabilumo langas, kuriame vandeniniame elektrolite galima selektyviai pašalinti litį iš NMC, yra apribotas dviem skirtingais veiksniais: viršutine riba, kurią lemia anglies oksidacija ir deguonies išsiskyrimas, ir apatine riba, kurią nustato metalinio Cu priemaišų Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>2+</sup> oksidacijos pradžia juodosios masės sudėtyje.

Termodinaminis deguonies išsiskyrimo potencialas esant pH 7 yra 1,23 V pagal vandenilio elektrodą (RHE, angl. Reversible Hydrogen Electrode), o neutralioje terpėje tai atitinka maždaug +0,52 V vs Ag/AgCl, naudojant ryšį  $E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,706 \text{ V}$  [33]. Tačiau deguonies evoliucija ant anglies paviršių yra kinetiškai inhibuojama ir reikalauja taikyti didelį viršitampį: Li et al. 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale ant anglies OER pradžia nurodo ties maždaug +1,7 V vs Ag/AgCl [32], todėl ši riba nėra praktiškas apribojimas NMC ličio ekstrakcijai pasiekiamame intervale. Griežtesnę viršutinę ribą nustato negrįžtama grafitinės anglies elektrocheminė oksidacija, kurią Schiavi et al. (2024) identifikuoja vykstančią virš maždaug +1,3 V vs Ag/AgCl [16]. Šis procesas suformuoja grafito oksidą – tai patvirtina naujo XRD atspindžio atsiradimas ties maždaug 12° 2θ ir padidėjęs Raman D/G intensyvumo santykis – ir sunaudoja krūvį įtakodamas ličio atpalaidavimo procesą, todėl srovinė išeiga mažėja bei negrįžtamai keičia elektrodo struktūrą. Diagnostinis šio darbo bandymas ties +1,8 V vs Ag/AgCl parodė preliminarų maždaug 45 % srovinę išėigą, patvirtindamas, kad esant anodiškai poliarizuotam elektrodai, kai jo potencialas > +1,7 V vs Ag/AgCl, vyksta deguonies išsiskyrimo reakcija (DER) oksiduojantis H<sub>2</sub>O molekulėms; darbas šiame regione nėra produktyvus selektyviam ličio išgavimui. Srovinės išėigos skaičiavimas ir ličio išskyrimo kiekybinis įvertinimas pateikiami 2.10 poskyryje.

Apatinę potencialo ribą nustato  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$  oksidacijos pradžia ties maždaug  $+0,14-0,25$  V vs Ag/AgCl, suderinama su standartiniu  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  poros elektrodiniu potencialu, pakoreguotu pagal aktyvumo efektus šiame darbe naudotame praskiestame sulfato elektrolite [16]. Žemiau maždaug  $+0,3-0,4$  V vs Ag/AgCl anodinė srovė yra dominuojama vario oksidacijos, o ne NMC ličio atpalaidavimo, todėl elektrocheminis atsakas atspindi juodosios masės metalinių priemaišų kiekį, o ne katodinės aktyviosios medžiagos ličio kiekį.

Todėl šiame darbe visiems analitiniams ciklinės voltamperometrijos ir potenciostatinės elektrolizės eksperimentams taikomas darbinis potencialų intervalas yra nuo 0 iki  $+1,2$  V vs Ag/AgCl. Šis intervalas apima pagrindinius  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  redokso požymius, būdingus visoms NMC katodų chemijoms (NMC111, NMC532, NMC622, NMC811), kartu išlikdamas maždaug 100 mV žemiau Schiavi et al. nurodytos anglies oksidacijos pradžios. 0 V apatinė CV intervalo riba nereiškia darbo ties Cu oksidacijos potencialu; priešingai, visas intervalas skenuojamas tam, kad būtų gautas pilnas JM atsako voltametrinis „piršto atspaudas“, o sritis žemiau  $+0,3$  V priskiriama Cu ir interpretuojama atitinkamai, o ne eliminuojama iš analizės. Potenciostatinei elektrolizei taikomi potencialai parenkami iš intervalų, kurie vaizduoja NMC redokso požymius ir kartu minimizuoja tiek Cu tirpimą, tiek anglies oksidaciją, remiantis prieš tai atlikta CV charakterizacija.

## 2.5 Pradinės medžiagos charakterizavimas

### 2.5.1 Drėgmės kiekis ir dalelių dydžio pasiskirstymas

Juodosios masės (JM) bandinys pirmiausia buvo įvertintas likutinės drėgmės atžvilgiu, naudojant KERN DBS halogeninį drėgmės analizatorių  $105$  °C temperatūroje. Trys lygiagrečiai atlikti matavimai parodė  $0,97\%$ ,  $1,11\%$  ir  $1,01\%$  reikšmes, kurių vidurkis sudarė  $1,03 \pm 0,07$  masės %. Šis lygis atitinka aplinkos sąlygomis laikomą išdžiovintą pramoninę juodąją masę ir yra pakankamai mažas, kad elektrodo vandeninis užterštumas vėlesniuose elektrocheminiuose eksperimentuose būtų nereikšmingas.

Vis dėlto pažymėtina, kad  $105$  °C temperatūroje nustatyta masės netektis neatspindi išimtinai adsorbuoto vandens. Ličio jonų baterijų elektrolituose yra organinių karbonatų tirpiklių – tarp jų dietilo karbonato (DEC,  $T_b = 126$  °C), vilenileno karbonato (VC,  $T_b \approx 162$  °C), fluoretileno karbonato (FEC,  $T_b \approx 212$  °C) ir etileno karbonato (EC,  $T_b \approx 248$  °C) – kurių kai kurių virimo temperatūra yra artima matavimo temperatūrai arba ją viršija, o po elemento išardymo ant elektrodo paviršių lieka kietojo elektrolito tarp sluoksnio (SEI) liekanų. Todėl dalis išmatuotos  $1,03$  masės % masės netekties gali kilti iš lakiųjų organinių liekanų, o ne tik iš adsorbuoto vandens. Šis skirtumas aktualus interpretuojant AGP slinkties elgseną, aptariamą 2.7 poskyryje.

Dalelių dydžio pasiskirstymas buvo nustatytas sausuoju siojimo metodu, atliktu po drėgmės nustatymo ir elementinės analizės (RFS ir ICP), siekiant užtikrinti, kad siojama masė atspindi kietosios medžiagos frakciją be su drėgme susijusių masės iškraipymų tarp frakcijų. Homogenizuotos sausos medžiagos reprezentatyvus  $30,370$  g alikvotinis mėginys buvo atrinktas elementinei analizei RFS ir ICP metodais, o vėliau siojamas per tris standartines tinklelių frakcijas; rezultatai apibendrinti 2.1 lentelėje.

**lentelė 5.** Juodosios masės dalelių dydžio pasiskirstymas (sausasis sijojimas, bendra masė 30,370 g).

Frakcija	Masė (g)	Masės dalis (%)
>250 $\mu\text{m}$	1,933	6,36
125–250 $\mu\text{m}$	5,634	18,55
63–125 $\mu\text{m}$	5,354	17,63
$\leq 63$ $\mu\text{m}$	17,449	57,45

$\leq 63$   $\mu\text{m}$  frakcija dominuoja masės pasiskirstyme – 57,45 % – ir rodo smulkų miltelį, būdingą mechaniškai susmulkintai ir klasifikuotai NMC/grafito ličio jonų baterijų juodajai masei. Stambiosios >250  $\mu\text{m}$  frakcijos masės dalis sudaro 6,36 %; ši frakcija atspindi per didelius aglomeratus arba fragmentus, išlikusius apdorojimo metu, kurie, nepašalinti sijoiant prieš tabletės paruošimą, gali sukelti lokalinę sudėties nevienalytę. Elektrochemine prasme smulki dalelių dydis yra iš esmės palankus: mažesnės dalelės suteikia didesnę savitąjį paviršiaus plotą ir trumpesnius ličio kietfazio difuzijos kelius. Tačiau platus pasiskirstymas – apimantis mažiausiai tris eilutes nominalaus dalelių dydžio – rodo, kad matricos preso suformuotos tabletės elektrodas turės nevienalytę sancaupų struktūrą, kurioje smulkios grafito ir NMC dalelės užpildys tarpus tarp stambesnių fragmentų. Atsižvelgiant į pramoninei žaliavai būdingą nevienalytumą, šios stambiosios frakcijos sąmoningai išlaikytos tabletės matricoje. Ši nevienalytumas laikomas vienu iš veiksnių, lemiančių platų, o ne smailų faradinį atsaką CV atsake (2.8 poskyris).

### 2.5.2 Elementinė sudėtis: RFS greitoji atranka ir ICP etaloninė analizė

Rentgeno fluorescencija (RFS). Sudėties atranka buvo atlikta naudojant Niton XL3t nešiojamąjį RFS analizatorių „Mining“ režimu, su trimis nepriklausomais to paties bandinio matavimais. Rezultatai pateikti 2.2 lentelėje. Tarpbandinių pakartojimų standartiniai nuokrypiai daugumai elementų yra maži (pvz., Co  $\pm$  0,06 masės %, Fe  $\pm$  0,07 masės %), patvirtindami gerą analitinį atkuriamumą RFS matavime. Nikelis ir manganas rodo šiek tiek didesnę santykinę išsisklaidymą (Ni  $\pm$  0,56 masės %, Mn  $\pm$  0,15 masės %), priskiriamą nedideliame paviršiaus nevienodumui granulės skalėje. Svarbiausia tai, kad RFS nustato ličio; apytikslė ~57,97 masės % „likutis“ apima grafitinę anglį, gardelėje surištą litį, deguonį NMC oksido karkasuose ir PVDF jungiklio liekanas.

**lentelė 6.** RFS elementinė sausos juodosios masės sudėtis (Niton XL3t, „Mining“ režimas, trys matavimai).

Elementas	1-as matavimas (masės %)	2-as matavimas (masės %)	3-ias matavimas (masės %)	Vidurkis (masės %)	±SD
Ni	17,487	16,724	17,813	17,34	0,56
Co	9,182	9,071	9,109	9,12	0,06
Mn	9,191	9,199	9,457	9,28	0,15
Cu	1,268	1,264	1,477	1,34	0,12
Al	0,733	0,742	0,654	0,71	0,05
Fe	3,390	3,260	3,383	3,34	0,07
P	0,186	0,185	0,195	0,189	0,005
S	0,060	0,060	0,066	0,062	0,003
Likutis (~C, Li, O, priedai)	–	–	–	~57,97	–

Induktyviai susieta plazma (ICP). Vienos 0,251 g to paties suvestinio bandinio ištirpinto alikvoto analizė ICP metodu suteikė kiekybinę etaloninę sudėtį (2.3 lentelė). ICP yra pagrindinis šios medžiagos tyrimo metodas, nes tiesiogiai kiekybiškai nustato visus ištirpusių metalų katijonus – įskaitant litį, kurio RFS neaptinka.

**lentelė 7.** ICP elementinė sausos juodosios masės sudėtis (vienas matavimas, bandinio masė 0,251 g).

Elementas	ICP (masės %)
Li	6,549
Ni	13,546
Co	7,231
Mn	6,395
Cu	1,679
Al	2,589
Fe	2,583

RFS ir ICP palyginimas bei sisteminių paklaidų aptarimas. Palyginant RFS vidurkines reikšmes su ICP etalonu, nustatyta nuosekli ir reikšminga sisteminė paklaida: Ni RFS metodas pervertina maždaug +28 %, Co – +26 %, Mn – +45 %, Fe – +29 %. Tuo tarpu Al yra smarkiai neįvertinamas (RFS: 0,71 masės %; ICP: 2,589 masės %; paklaida –73 %), o Cu – neįvertinamas –20 %. Šios paklaidos būdingos nešiojamajam RFS, taikomam smulkiems, daugiasluoksnio matrikso milteliams: „Mining“ režimo matrikso korekcijos algoritmai yra kalibruoti geologinėms medžiagoms, o ne baterijų klasės kompozitams, turintiems lengvųjų elementų matricas (grafitas, PVDF,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Didelis anglies kiekis sistemiškai keičia sunkesniųjų elementų matomo intensyvumo reikšmes, o PVDF buvimas (fluorų matrica) dar labiau iškraipo Al signalą. Todėl RFS duomenys išlaikomi kaip greitoji neardančioji atrankos priemonė – naudinga patvirtinti pereinamųjų metalų buvimą ir apytikslę eilę – tačiau visi kiekybiniai apibendrinimai, įskaitant NMC stochiometrijos nustatymą, grindžiami ICP duomenimis.

NMC stochiometrijos nustatymas. Remiantis ICP duomenimis, NMC katodo fazės trijų pereinamųjų metalų moliniai santykiai apskaičiuoti taip:

- Ni:  $13,546 / 58,693 = 0,2308$  mol 100 g JM
- Co:  $7,231 / 58,933 = 0,1227$  mol 100 g JM
- Mn:  $6,395 / 54,938 = 0,1164$  mol 100 g JM

Normavus iki vieneto: Ni = 0,491, Co = 0,261, Mn = 0,248. Tai apytiksliai atitinka NMC532 stochiometriją ( $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ ), nors Co dalis yra šiek tiek didesnė nei nominalūs 0,20, o tai rodo tikrą nuokrypį nuo nominalios sudėties arba šiek tiek skirtingų NMC ar LCO klasių mišinių perdurbimo žaliavoje. Mišrių chemijų NMC mišiniai yra įprasti iš mišrių pramoninių atliekų srautų gaunamoje juodojoje masėje, ir NMC532 priskyrimas turėtų būti suprantamas kaip apytiksliai.

Ličio kiekio reikšmė. ICP nustatytas 6,549 masės % ličio kiekis yra reikšmingas. Teorinis Li kiekis visiškai lituotoje NMC532 gardelėje sudaro maždaug 7,0–7,5 masės % tik NMC frakcijoje; atsižvelgiant į grafito praskiedimą ir nemenką Cu bei Al priemaišų indėlį, 6,55 masės % Li, skaičiuojant nuo bendros juodosios masės, rodo, kad didžioji ličio dalis gali išlikti katodo gardelėje (t. y. elementai nebuvo giliai iškrauti prieš susmulkinimą) – net ir atsižvelgiant į litį iš baterijų priedų, kurių dalis sudaro mažiau nei 2 % bendros baterijos masės. Šis radinys yra svarbus elektrocheminės delitijacijos eksperimentams: elektrochemiškai prieinamam Li išgauti yra gausiai, o atitinkamas delitijacijos varomasis potencialas yra aukštas.

Vario kiekio reikšmė. ICP nustatytas 1,679 masės % vario kiekis taip pat yra reikšmingas. Metalinis varis kilęs iš srovės kolektoriaus folijos fragmentų, susimaišiusių su aktyviaja medžiaga mechaninio smulkinimo metu. Cu yra elektrochemiškai aktyvus NMC charakterizavimui naudojamame potencialų intervale: jis oksiduojamas ( $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ) maždaug ties +0,14–0,34 V vs SHE neutraliame sulfato elektrolite. Šis požymis tiesiogiai pastebimas CV rezultatuose (2.8 poskyris) ir turi būti atsižvelgiamas interpretuojant voltamogramos žemos potencialų srities rezultatus. Be to, anodinių skenavimų metu į tirpalą išsiskiriantis  $\text{Cu}^{2+}$  gali vėl nusodintis ant grafito paviršių katodinių skenavimų metu, komplikuodamas elektrodo chemiją per kelis ciklus.

## 2.6 Tabletės elektrodo laidumo charakterizavimas

Tikslios suspaustosios tabletės elektrodo elektroninio laidumo žinios yra būtinos aiškinant ominių nuostolių įtaką CV ir chronoamperometrijos eksperimentuose. Laidumas buvo matuojamas dviejų elektrodų ciklinės voltamperometrijos metodu specialioje 5,8 mm vidinio skersmens nerūdijančio

plieno matricoje, kintant suspaudimo apkrovoms, dviem matricos užpildymo aukščiams:  $h = 9,5$  mm ir  $h = 12$  mm. Rezultatai pateikti 2.4 lentelėje.

**lentelė 8.** Juodosios masės miltelių laidumas ( $G$ ) ir savitasis laidumas ( $\sigma_{app}$ ) kaip suspaudimo apkrovos, matavimo serijos ir užpildymo aukščio funkcija.

h (mm)	Apkrova (g)	Serija	G ( $\mu$ S)	R <sup>2</sup>	$\sigma_{app}$ (mS/m)
9,5	50	v0	106,1	0,99993	38,1
9,5	100	v0	132,3	0,99999	47,6
9,5	100	v0-1	49,6	0,99998	17,8
9,5	200	v0	163,0	0,99999	58,6
9,5	200	v0-1	96,8	0,99999	34,8
9,5	500	v0	280,0	0,99999	100,7
9,5	500	v0-1	221,3	0,99999	79,6
12,0	50	v0	0,12	0,851	0,055
12,0	100	v0	0,83	0,971	0,377
12,0	200	v0	8,31	0,9995	3,77
12,0	500	v0	150,5	0,99999	68,4

Esant  $h = 9,5$  mm, laidumas monotoniškai didėja nuo  $106,1 \mu$ S esant  $50$  g apkrovai iki  $280,0 \mu$ S esant  $500$  g apkrovai, o tai atitinka matomo savitojo laidumo reikšmes  $38,1$ – $100,7$  mS/m. Visų  $h = 9,5$  mm matavimų  $R^2 \geq 0,9999$ , kas rodo itin tiesinę I–V elgseną ir patvirtina, kad išmatuotas atsakas yra dominuojamas omninio laidumo, o ne faradinių ar talpinių artefaktų. Esant  $h = 9,5$  mm buvo taikytos dvi nepriklausomos apkrovų sekos (2.4 lentelėje pažymėtos v0 ir v0-1): v0 serija sekė didėjančia apkrovų tvarka ( $50 \rightarrow 100 \rightarrow 200 \rightarrow 500$  g), o v0-1 serija apkrovas taikė kita seka ( $500 \rightarrow 300 \rightarrow 200$  g). V0-1 reikšmės yra nuosekliai mažesnės nei atitinkamos v0 reikšmės esant tai pačiai nominaliai apkrovai (pvz.,  $49,6 \mu$ S prieš  $132,3 \mu$ S esant  $100$  g), kas tikėtinai atspindi negrįžtamą miltelių sluoksnio sutankinimą pradinio didelės apkrovos žingsnio v0-1 serijoje metu, kuris keičia tarpdalelių kontakto geometriją vėlesniems matavimams. Toliau pateiktai ekstrapoliacijai ir visiems lyginamiesiems aptarimams v0 (didėjančioji) serija laikoma etalonu, nes ji atspindi labiau kontroliuojamą ir atkuriamą apkrovimo istoriją.

$H = 12$  mm geometrija pasižymi gerokai prastesniu laidumu esant mažoms apkrovoms:  $G = 0,12 \mu$ S esant  $50$  g ( $R^2 = 0,851$ ) ir tik  $0,83 \mu$ S esant  $100$  g ( $R^2 = 0,971$ ). Šios mažos  $R^2$  reikšmės rodo, kad šiomis sąlygomis atsakas nėra patikimai omninis – elektroninis kontaktas yra ribotas, o matavimą dominuoja triukšmas arba neomninio jungties efektai. Tik esant  $500$  g  $h = 12$  mm geometrija duoda priimtina laidumą ( $150,5 \mu$ S,  $R^2 = 0,9999$ ), kuris vis tiek mažesnis už atitinkamą  $9,5$  mm reikšmę –

280  $\mu\text{S}$  esant tai pačiai apkrovai. Tam pačiam skerspjūvio plotui ilgesnis miltelių stulpelis (12 mm prieš 9,5 mm) sudaro ilgesnį varžinį kelią ir daugiau grūdelių ribų elektronų pernašai. Todėl duomenys pagrindžia trumpesnių stulpelių geometrijų pasirinkimą praktinėms tabletės elektrodams.

$\sigma_{\text{app}}$  ir  $G$  ekstrapoliacija pagal faktines tabletės geometrijas. Aukščiau pateikti laidumo matavimai buvo atlikti 5,8 mm vidinio skersmens matricoje esant 50–500 g apkrovoms, atitinkančioms 0,019–0,186 MPa suspaudimo slėgiams (apskaičiuota kaip  $P = F/A$ , kur  $A = \pi(2,9 \text{ mm})^2 = 26,42 \text{ mm}^2$ ). Faktiniai suspausti tabletės elektrodai, naudoti visuose elektrocheminiuose eksperimentuose, buvo paruošti 16 mm vidinio skersmens matricoje esant 97,58 MPa (2.3 poskyris) – tai maždaug 526 kartus didesnis slėgis nei viršutinis kalibracijos taškas.

Siekiant įvertinti matomo savitojo laidumo reikšmę tabletės spaudimo slėgyje,  $h = 9,5 \text{ mm}$ ,  $v_0$  serijos duomenys buvo pritaikyti pagal laipsnio dėsnio modelį:

$$\sigma_{\text{app}} = a \cdot P^b$$

kur  $P$  yra suspaudimo slėgis MPa, o  $\sigma_{\text{app}}$  – mS/m. Netiesinė mažiausiųjų kvadratų regresija keturiuose kalibracijos taškuose parodė:

$$a = 213 \pm 28 \text{ mS/m} \cdot \text{MPa}^{-b}, b = 0,459 \pm 0,055, R^2 = 0,975$$

Pritaikymo kokybė kalibracijos intervale yra patenkinama. Ekstrapoliuojant iki  $P = 97,58 \text{ MPa}$  gaunama:

$$\sigma_{\text{app}}(97,58 \text{ MPa}) = 213 \cdot (97,58)^{0,459} \approx 1750 \text{ mS/m} (1,75 \text{ S/m})$$

Atitinkamas laidumas ( $G$ ) ir omninė varža ( $R$ ) dviem tabletės geometrijoms (16 mm matrica,  $A = 201,1 \text{ mm}^2$ ) apskaičiuojami kaip  $G = \sigma_{\text{app}} \cdot A / h$ :

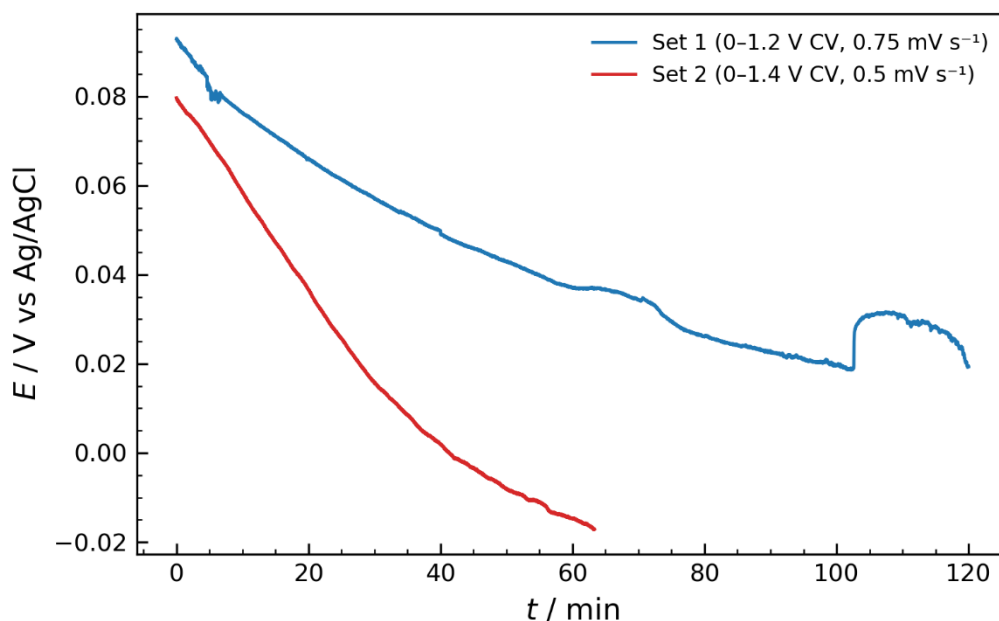
**lentelė 9.** Ekstrapoliuotas suspaustų tabletės elektrodų matomas laidumas ir varža esant 97,58 MPa.

Tabletės geometrija	$h$ (mm)	$A$ (mm <sup>2</sup> )	$G$ ( $\mu\text{S}$ )	$R$ ( $\Omega$ )
Standartinė tabletė	4,5	201,1	~78 200	~12,8
Plonoji tabletė	2,2	201,1	~159 900	~6,3

Šios reikšmės rodo, kad abiejų tabletės geometrijų omninė varža naudotomis spaudimo sąlygomis yra ~10  $\Omega$  eilės, kas yra nereikšminga elektrinėje celėje tikėtinų faradinių ir krūvio perdavimo varžų atžvilgiu. Tai pagrindžia 3.4 ir 3.5 poskyriuose pateikiamą interpretaciją, kad omninis kritimas tabletės storyje nereikšmingai iškraipo stebimus CV ar CA atsakus.

Pastaba: Ši ekstrapoliacija apima maždaug tris slėgio dydžius, viršijančius kalibracijos intervalą. Laipsnio dėsnio modelis atspindi bendrą tarpdalelių kontakto augimo tendenciją suspaudimo metu, tačiau negali atsižvelgti į galimus prisotinimo efektus ar miltelių struktūrinę pertvarką esant aukštiesiems slėgiams. Todėl ekstrapoliuotos  $\sigma_{\text{app}}$  ir  $G$  reikšmės turėtų būti laikomos tik eilės dydžio įverčiais, o ne tiksliais matavimais.

## 2.7 Atvirosios grandinės potencialo stebėjimas



4 pav. Atviros grandinės potencialo matavimai (Set 1 –  $h = 4,5$  mm; Set 2 –  $h = 2,2$  mm)

Prieš ciklinę voltamperometriją kiekvienos tabletės elektrodo atvirosios grandinės potencialas (AGP) buvo stebima 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aplinkos sąlygomis, siekiant įvertinti elektrocheminį ramybės potencialą ir elektrodo–elektrolito sąsajos stabilumą. Buvo tirtos dvi tabletės konfigūracijos: standartinė 4,5 mm tabletė (stebėta 7200 s) ir plonesnė 2,2 mm tabletė (stebėta 3800 s).

AGP 1-oji serija ( $h \approx 4,5$  mm, 7200 s). Elektrodo pradinė AGP buvo +0,0929 V vs. lyginamasis elektrodas. Per 7200 s (2 val.) stebėjimo periodą potencialas monotoniškai slinko iki galutinės +0,0194 V reikšmės, kas sudaro bendrą neigiamą slinkimą  $-0,0735$  V. Pasiektas minimalus potencialas buvo +0,0186 V, suderinamas su galutine reikšme, ir tai rodo, kad stebėjimo periodo pabaigoje potencialas beveik nusistovėjo.

AGP 2-oji serija ( $h \approx 2,2$  mm, 3800 s). Plonesnės tabletės pradinė reikšmė buvo +0,0797 V, o per 3800 s ji slinko iki galutinės  $-0,0171$  V reikšmės – bendras slinkimas sudarė  $-0,0967$  V. Pasiektas minimalus potencialas buvo  $-0,0172$  V.

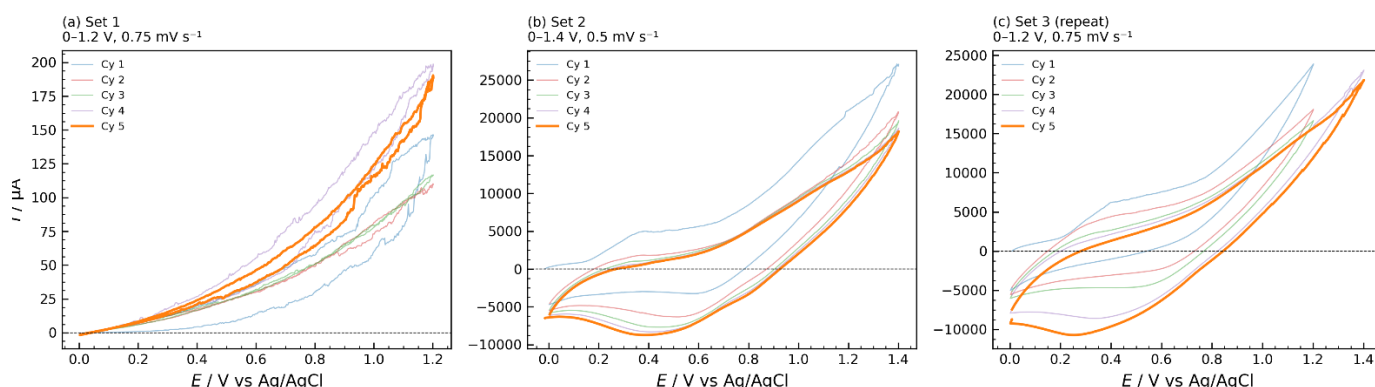
Abiejose tabletėse stebimas neigiamas AGP slinkimas, t. y. ramybės potencialas laikui bėgant evoliucionuoja link labiau redukuojančių (katodinių) reikšmių. Juodosios masės elektrodas yra NMC oksido, grafito, metalinio vario ir metalinių priemaišų – tarp jų Al ir Fe fragmentų – kompozitas. Pradinė AGP atspindi visų šių redokso aktyvių komponentų mišrų potencialą. Grafito kraštinių plokštumų vietos katalizuoja ištirpusio deguonies redukciją (DDR), generuodamos katodinę dalinę srovę, kuri traukia mišrų potencialą į labiau neigiamas reikšmes ore pusiausvyriniam elektrolite. Šiuose eksperimentuose inertinių dujų plovimas nebuvo taikomas; elektrolitui visą laiką buvo leidžiama sąveikauti su aplinkos  $\text{O}_2$ .

Šiuose eksperimentuose stebimas slinkimas ( $-74$  mV per 7200 s 1-ojoje serijoje,  $-97$  mV per 3800 s 2-ojoje serijoje) interpretuojamas medžiagos charakteristikų kontekste. Liekamasis slinkimas turi du tikėtinus indėlius: (i) DDR ant grafito kraštinių vietų, kurią skatina ištirpęs deguonis ir kuri mažėja artimajame elektrodo paviršiaus  $\text{O}_2$  suvartojimo metu; bei (ii) reaktyvių metalinių priemaišų

stambiosios dalelių frakcijoje (Al ir Fe fragmentai) anodinė korozija ir oksidacija, galinčios sudaryti galvanines poras su grafito matrica ir katodinę kryptį stumti mišrų potencialą. Sijoto bandinio gana smulki dalelių dydžio pasiskirstymo struktūra (57 % sub-63  $\mu\text{m}$  frakcija) sumažina, tačiau nepašalina tokių metalinių fragmentų indėlio. Ankstesni preliminarius eksperimentai su nesijotu arba mažiau homogenizuotu bandiniu parodė didesnius slinkimo dydžius, kas atitinka šią medžiagos charakteristikų interpretaciją.

Galutinės AGP reikšmės, maždaug +0,02 V (1-oji serija) ir -0,02 V (2-oji serija) vs. lyginamasis elektrodas, yra gerokai žemiau NMC delitijacijos plokščiakalnio potencialo ( $\sim 0,5-1,1$  V vs. lyginamasis, kaip tikimasi NMC šioje elektrolito sistemoje), patvirtindamos, kad elektrodas yra ramybės būklėje, kuri dar neatspindi pusiausvyros NMC redokso potencialo. Plonesnė tabletė (2-oji serija) nusistovi šiek tiek neigiamesnėje reikšmėje – galbūt todėl, kad plonesnė geometrija proporcingai daugiau grafito kraštinės plokštės ploto atskleidžia granulės perimetro srityje, arba todėl, kad mažesnė bendra masė lemia greitesnę pusiausvyrą su likusiu ištirpusiu deguonimi. Šie skirtumai yra nedideli ir nereikšmingai veikia vėlesnių CV duomenų interpretavimą, nes CV skenavimas pradedamas nuo apatinės potencialo ribos (0 V), nepaisant galutinės AGP reikšmės.

## 2.8 Tabletės elektrodų ciklinė voltamperometrija



5 pav. Ciklinės voltamperometrijos kreivės su  $h = 4,5$  mm tablete (Set 1 ir Set 3) ir su  $h = 2,2$  mm tablete (Set 2).

Ciklinė voltamperometrija buvo taikyta juodosios masės tabletės elektrodų elektrocheminiam aktyvumui tirti ir potencialų sritims, susijusioms su vario oksidacija, NMC delitijacija ir anglies oksidacija, nustatyti. Surinkti trys CV duomenų rinkiniai; jų kilmė ir 3-iosios serijos pakartojimo kaip pagrindinio rezultato pasirinkimo pagrindimas aptariami toliau.

### 2.8.1 Kontakto problema 1-ojoje serijoje ir pakartojimo pagrindimas

Pirmasis CV eksperimentas su 4,5 mm sausa tablete buvo atliktas iš karto po AGP 1-osios serijos. Srovės dydžių patikrinimas atskleidė, kad 1-oji serija davė srovės tik -0,002 iki +0,199 mA intervale per visą 0–1,2 V langą – maždaug dviem eilėmis žemiau nei tikimasi iš  $\sim 2,1$  g NMC juodosios masės tabletės ir nesuderinama su atskirai išmatuotomis laidumo reikšmėmis. AGP kreivė, prieš 1-osios serijos CV stebėjimo pradžią, eksperimento pabaigoje parodė anomaliją, rodančią struktūrinę tabletės ir srovės kolektoriaus kontakto pokytį. Daroma išvada, kad AGP stebėjimo laikotarpiu tabletė iš dalies prarado mechaninį kontaktą su nerūdijančio plieno srovės kolektoriaus stūmokliu, dėl ko susidarė iš esmės varžinė (didelės varžos) grandinė ir stipriai slopintos CV srovės.

Po šios diagnozės tabletė buvo vėl priveržta prie srovės kolektoriaus, o CV eksperimentas buvo pakartotas identiškomis sąlygomis (3-ioji serija). 3-iosios serijos rezultatai naudojami visuose kiekybiniuose 4,5 mm tabletės CV atsako aptarimuose.

### 2.8.2 CV rezultatai: 3-ioji serija

Galiojantis pakartojimo CV (3-ioji serija) pateikė aiškiai apibrėžtus srovės atsakus per penkis nuoseklius ciklus 0–1,2 V lange esant 0,75 mV s<sup>-1</sup> skenavimo greičiui. Bendrasis srovės intervalas per visus ciklus apėmė nuo -10,72 mA (katodinė) iki +23,88 mA (anodinė), patvirtindamas visišką elektrinį kontaktą ir didelės varžos artefakto, stebėto 1-ojoje serijoje, nebuvimą.

Voltamogramoje identifikuotos trys elektrochemiškai skirtingos sritys:

I sritis – Vario oksidacija (~0,10–0,30 V). Pirmojo anodinio skenavimo metu +0,10–0,30 V intervale stebimas srovės požymis, kylantis iš talpinio fono, ir 1-ame cikle pasiekiantis didžiausią anodinę srovę +3,95 mA maždaug ties +0,30 V. Šis požymis priskiriamas metalinio vario oksidacijai ( $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ ), esančio juodojoje masėje kaip srovės kolektoriaus fragmentai. ICP patvirtintas 1,679 masės % Cu kiekis suteikia tiesioginį sudėties pagrindą šiam priskyrimui. Katodiniame grįžtamajame skenavime būtų tikimasi atitinkamo, bet palyginti silpno katodinio požymio dėl  $\text{Cu}^{2+}$  persodinimo; asimetrija tarp anodinių ir katodinių Cu požymių pakartotinių ciklų metu gali rodyti, kad tirpus  $\text{Cu}^{2+}$  iš dalies difunduoja nuo elektrodo paviršiaus į masinio elektrolito tūrį, o ne visiškai persodinamas, palapsniui išėkvodamas Cu atsargas elektrode.

II sritis – NMC delitijacija ir relitijacija (~0,45–1,15 V). Dominuojantis juodosios masės elektrodo elektrocheminis požymis yra plati anodinė kuprinė, apimanti 0,45–1,15 V sritį. 1-ame cikle anodinė srovė šioje srityje pasiekia didžiausią reikšmę +21,73 mA maždaug ties +1,15 V. Ši plati kuprinė priskiriama nuoseklioms  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$  oksidacijos perėjimams, lydymams ličio ištraukimo iš NMC gardelės (delitijacijos). Atsakas yra platus, o ne diskretūs smailai, dėl šių priežasčių: (i) elektrodas yra geometriškai nesutvarkyta kompozitinė medžiaga su dalelių dydžių ir kontakto varžų pasiskirstymu, lemiančiu efektyvių viršįtampių pasiskirstymą; (ii) NMC stechiometrija yra apytikriai NMC532, kurioje Ni, Co ir Mn prisideda su persidengančiomis ir ne visiškai išskiriamomis redokso perėjimomis; ir (iii) skenavimo greitis (0,75 mV s<sup>-1</sup>), nors ir palyginti lėtas, nėra lygus nuliui – kietafazės difuzijos apribojimai platina ir slopina smailų atsaką.

Katodiniame grįžtamajame skenavime minimali srovė NMC srityje (1 ciklas) yra -0,70 mA, rodanti labai ribotą Li reinterkaliaciją taikomomis skenavimo sąlygomis. Ši asimetrija tarp didelės anodinės delitijacijos srovės ir mažos katodinės reinterkaliacijos srovės atitinka lūkesčius: ličio reinterkaliacijos iš vandeninio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolito negalima tikėtis efektyvios, nes elektrolite nėra ištirpusio Li<sup>+</sup> šaltinio relitijacijai palaikyti. Stebimas katodinis signalas greičiausiai kyla iš talpinio iškrovimo ir dalinio paviršiaus redokso procesų atsiskrimo, o ne iš tikros tūrinės relitijacijos.

5-ame cikle didžiausia anodinė srovė NMC srityje sumažėjo iki +14,51 mA, tai yra ~33 % sumažėjimas nuo 1-ojo ciklo. Šis srovės mažėjimas per nuoseklius ciklus priskiriamas laipsniškai vykstančiam elektrochemiškai prieinamų paviršinių Li atsargų ištraukimui iš NMC dalelių, kai gilesnės Li atsargos reikalauja ilgesnių difuzijos kelių ir todėl yra mažiau prieinamos esant šiam skenavimo greičiui. Pereinamųjų metalų (ypač Mn) dalinis tirpimas elektrolite ir paviršiaus pasyvavimas taip pat gali prisidėti. Monotoniškas srovės mažėjimas atitinka negrįžtamą delitijacijos procesą – pageidautinas rezultatas juodosios masės apdorėjimui, nes rodo, kad iš gardelės pašalinamas neto litio kiekis.

III sritis – Anglies oksidacijos pradžia (matoma  $>1,25$  V 2-ojoje serijoje). 3-iosios serijos 0–1,2 V lange srovė toliau kyla artėjant prie viršutinės potencialo ribos, 1-ame cikle siekdama reikšmės artimas  $+23,88$  mA ties 1,2 V. Tai rodo papildomo negrįžtamo anodinio proceso pradžią šalia skenavimo ribos. Tai patvirtina 2-osios serijos diagnostinis eksperimentas (žr. 3.4.3 skyrelį žemiau), kuris praplečia langą iki 1,4 V ir aiškiai atskleidžia tolesnę srovės augimą, prasidedantį maždaug nuo 1,25 V.

### 2.8.3 CV rezultatai: 2-oji serija

Diagnostinė CV ant plonesnės 2,2 mm tabletės (2-oji serija) išplėtė anodinę potencialo ribą iki 1,4 V ir naudojo šiek tiek mažesnę  $0,5$  mV  $s^{-1}$  skenavimo greitį. Šis eksperimentas tarnavo dviem tikslams: (1) tirti anglies oksidacijos sritį virš 1,2 V; ir (2) įvertinti, ar plonesnė tabletės geometrija pagerina elektrocheminį signalo kokybę, palyginti su 4,5 mm tablete.

Bendras 2-osios serijos srovės intervalas buvo nuo  $-8,74$  iki  $+27,11$  mA. Trys 3-iojoje serijoje identifikuotos elektrocheminės sritys 2-ojoje serijoje taip pat yra ir kokybiškai yra panašios:

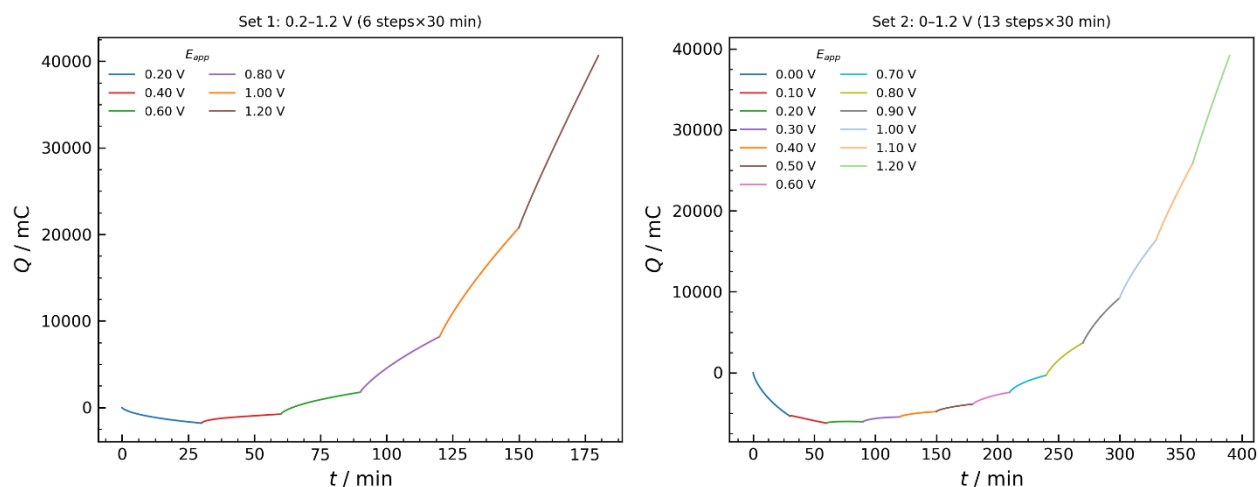
- Cu oksidacijos sritis (0,10–0,30 V): didžiausia anodinė srovė 1-ame cikle  $+3,80$  mA ties  $\sim+0,30$  V, artima 3-iosios serijos reikšmei.
- NMC delitijacijos sritis (0,45–1,15 V): didžiausia anodinė srovė 1-ame cikle  $+19,10$  mA ties  $\sim+1,15$  V, šiek tiek mažesnė nei 3-iojoje serijoje nepaisant mažesnio skenavimo greičio (kuris iš esmės turėtų suteikti daugiau laiko Li ištraukimui ir todėl generuoti didesnes sroves, jei procesas yra kinetiškai ribotas). Mažesnė absoliuti srovė greičiausiai atspindi mažesnę tabletės masę (1,015 g prieš 2,146 g), kuri perpus sumažina bendrą NMC atsargas.
- Anglies oksidacijos pradžia ( $>1,25$  V): virš 1,25 V srovė toliau ženkliai kyla, 1-ame cikle siekdama  $+27,11$  mA ties  $+1,39$  V. Šis požymis priskiriamas grafito kraštų ir defektų vietų elektrocheminei oksidacijai – gerai dokumentuotam procesui grafitą turinčiuose elektroduose virš  $\sim 1,2$ – $1,3$  V vs. SHE vandeniniuose elektrolituose. Ši negrįžtama oksidacija yra nepageidautina selektyviai NMC delitijacijai, nes lemia nereikalingą anglies degradaciją ir  $CO_2$  išsiskyrimą. Todėl 2-osios serijos duomenys patvirtina, kad standartinis 0–1,2 V langas, naudotas 3-iojoje serijoje, yra tinkama viršutinė riba selektyviam NMC apdorojimui.

5-ame cikle didžiausia anodinė srovė NMC srityje 2-ojoje serijoje sumažėjo iki  $+11,92$  mA –  $\sim 38$  % sumažėjimas nuo 1-ojo ciklo, suderinamas su  $\sim 33$  % sumažėjimu, stebėtu 3-iojoje serijoje per tą patį ciklą skaičių. Šis išblukimo elgsenos suartėjimas rodo, kad delitijacijos mechanizmas ir jo greičio ribojantis žingsnis yra savybė, būdinga pačioms NMC dalelėms, o ne labai priklausoma nuo tabletės storio (bent jau 2,2–4,5 mm intervale).

3-iosios serijos (4,5 mm) ir 2-osios serijos (2,2 mm) palyginimas: Plonesnė tabletė neparodo ženkliai aiškesnių ar geriau išskirtų NMC požymių talpinio fono atžvilgiu. Abiem atvejais NMC oksidacijos kuprinė išlieka plati, rodantis, kad elektrocheminis platinimas nėra pirmiausia sukeltas omninio kritimo per tabletės storį, o veikia – savaiminiu NMC dalelių aplinkų pasiskirstymu ir kietafazės difuzijos kinetika. Tai atitinka 2.6 poskyryje pateiktus laidumo duomenis, kurie parodė, kad net  $h = 9,5$  mm tabletė pasiekia 38–101 mS/m matomą savitąjį laidumą esant praktinėms apkrovoms – pakankamą, kad omninis kritimas išliktų mV skalėje esant šiuose CV eksperimentuose tipinėms  $\mu A$ –mA srovėms. Pagrindinis tabletės storio sumažinimo nuo 4,5 mm iki 2,2 mm poveikis yra proporcingas bendros elektrocheminės aktyviosios masės sumažinimas, kuris skaičiuoja absoliutų srovės atsaką maždaug proporcingai masei, kaip ir tikimasi. Pagrindiniams elektrocheminėms

delitijacijos eksperimentams 4,5 mm tabletės geometrija (3-iosios serijos sąlygos) yra pageidautina konfigūracija, suteikianti didesnę bendrą Li atsargą kiekvienam eksperimentui.

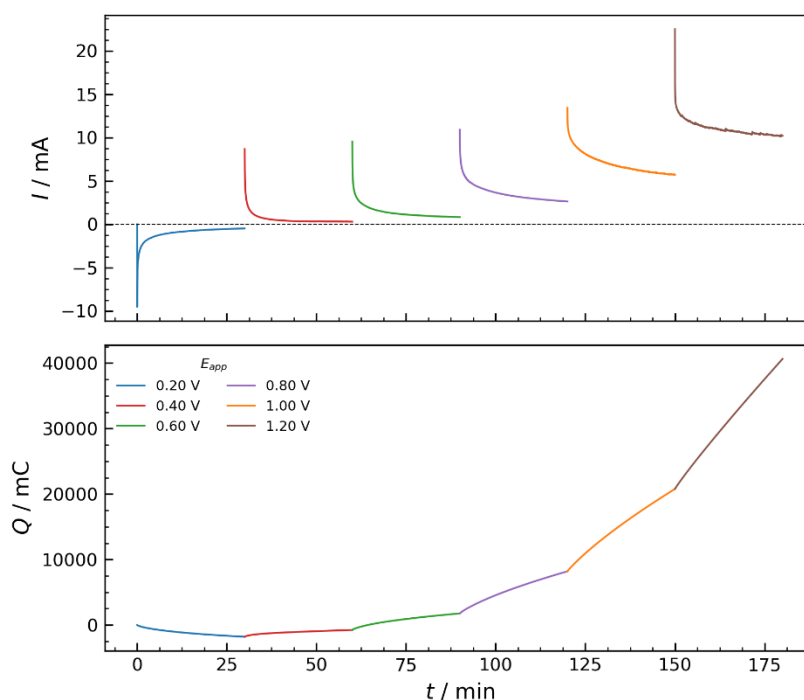
## 2.9 Žingsninė chronoamperometrija



6 pav. Chronoamperometrijos bandymų metu išmatuotas krūvio suvartojimas.

Po ciklinės voltamperometrinės charakterizacijos abiejų tipų tablečių elektrocheminis atsakas buvo toliau tiriamas taikant žingsninę chronoamperometriją (CA). Šiame protokole darbinio elektrodo potencialas buvo didinamas laipsniškai nuo mažos pradinės reikšmės link viršutinės darbinės ribos, t. y. +1,2 V vs. Ag/AgCl, o kiekviename žingsnyje potencialas buvo palaikomas 30 min. Gauti srovės ir laiko perėjimai kiekviename potencialo žingsnyje suteikia informacijos apie krūvio perdavimo kinetiką ir elektrocheminio aktyvumo pasiskirstymą potencialų diapazone, nepriklausomai nuo CV būdingų skenavimo greičio efektų.

## 2.9.1 1-oji serija — 4,5 mm tabletė



7 pav.  $h = 4,5$  mm tabletės chronoamperometrijos bandymo metu stebėti parametrai.

Žingsninė CA 4,5 mm sausai tabletei (2,146 g) apėmė šešis potencialo žingsnius nuo +0,2 V iki +1,2 V kas 0,2 V, kiekvieną išlaikant 1800 s (30 min). Kiekvieno žingsnio srovės ir laiko elgsena bei sukauptas krūvis apibendrinti 2.6 lentelėje.

**lentelė 10.** Žingsninės CA rezultatai 4,5 mm tabletei (1-oji serija): taikytas potencialas, pradinė ir galutinė srovė bei per žingsnį perduotas krūvis.

Žingsnis	$E_{\text{taikytas}}$ (V)	$I_{\text{pradinė}}$ (mA)	$I_{\text{galutinė}}$ (mA)	$\Delta Q$ per žingsnį (C)
0	0,200	-8,38	-0,47	-1,80
1	0,400	+6,99	+0,30	+1,04
2	0,600	+7,86	+0,84	+2,52
3	0,800	+9,62	+2,63	+6,42
4	1,000	+12,44	+5,72	+12,58
5	1,200	+16,10	+10,22	+19,85

Bendras perduotas anodinis krūvis:  $\sim 42,4$  C

0 žingsnis (0,2 V). Pradinė reakcija ties +0,2 V yra katodinė ( $I_{\text{pradinė}} = -8,38$  mA) ir per 30 min palaiptui mažėja iki nulio. Šis katodinis pereinamasis procesas priskiriamas likusiai ištirpusio deguonies redukcijai ir, galimai, paviršinių oksidų rūšių redukcijai ant metalinių Cu ir Fe fragmentų judosios masės sudėtyje, kurie po sąlyčio su oru yra iš dalies oksiduotoje būsenoje. Šiame žingsnyje

sukauptas krūvis yra neigiamas (-1,80 C), rodantis, kad žemiausiame taikomame potenciale vyrauja katodiniai procesai.

1–2 žingsniai (0,4–0,6 V). Ties +0,4 V ir +0,6 V srovė nuo pradžių yra anodinė ( $I_{\text{pradinė}} = +7,0$  mA ir +7,9 mA atitinkamai), kas atitinka  $\text{Cu}^0$  oksidacijos pradžia (patvirtintą CV ties ~0,15–0,30 V) ir žemesnio potencialo su NMC siejamo redokso aktyvumo pradžia. Abiem žingsniais srovė iki 30 min pabaigos sumažėja iki mažų reikšmių (0,30 mA ir 0,84 mA atitinkamai), rodydama, kad šiame potencialų diapazone prieinamos oksiduojamos rūšys per laikymo laiką iš esmės išsenka.

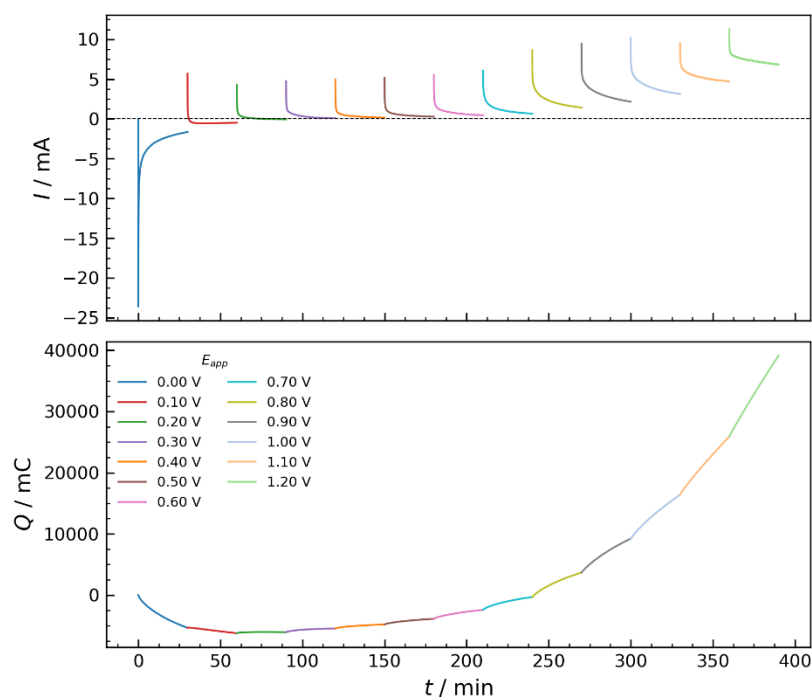
3–5 žingsniai (0,8–1,2 V). Taikant vis didesnę potencialą srovė reikšmingai didėja:  $I_{\text{pradinė}}$  kyla nuo +9,6 mA ties 0,8 V iki +16,1 mA ties 1,2 V. Krūvis per žingsnį staigiai didėja: 6,4 C ties 0,8 V, 12,6 C ties 1,0 V ir 19,9 C ties 1,2 V. Svarbu tai, kad srovė iki 30 min laikymo pabaigos šiuose aukštesniuose potencialuose visiškai nenuslūgsta iki nulio ( $I_{\text{galutinė}} = 2,6, 5,7$  ir 10,2 mA 3, 4 ir 5 žingsniuose atitinkamai). Šis liekamasis srovės komponentas po 30 min rodo, kad elektrocheminiai procesai 0,8–1,2 V diapazone per žingsnio trukmę nepasibaigia. Šiuose potencialuose pagrindinis faradinis procesas yra NMC delitijacija ( $\text{Li}^+$  ištraukimas iš NMC gardelės), kuriai būtina kietafazė Li difuzija iš NMC dalelių – palyginti lėtas procesas, palaikantis srovę ilgesnėmis laiko skalėmis. Tolygi liekamosios srovės didėjimo su potencialu tendencija taip pat rodo vis didesnę foninių procesų indėlį (pvz., lėta dvigubo elektrinio sluoksnio pertvarka ar nedidelės parazitinės oksidacijos reakcijos).

Bendras krūvis ir Li ištraukimo įvertis. Bendras per visus šešis žingsnius perduotas anodinis krūvis yra apie 42,4 C. Jei šis krūvis būtų visiškai priskirtas  $\text{Li}^+$  deinterkalicijai, esant 100 % srovinei išeigai (FE), ekvivalentiška ištraukto Li masė būtų:

$$m_{\text{Li}} = Q \times M(\text{Li}) / (n \times F) = 42,4 \text{ C} \times 6,941 \text{ g mol}^{-1} / (1 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}) \approx \mathbf{3,05 \text{ mg Li}}$$

Bendras Li kiekis 2,146 g tabletėje yra  $2,146 \text{ g} \times 0,0655 = 140,5 \text{ mg Li}$ . Apytikslis ~3,05 mg ištraukimas sudaro tik ~2,2 % viso Li kiekio, kas atitinka diagnostinį šio žingsninio protokolo pobūdį (trumpi laikymo laikai, žemi arba vidutiniai potencialai kai kuriuose žingsniuose, reikšmingas katodinis indėlis žemiausiame žingsnyje). Faktinis Li kiekis, nustatytas ICP-OES metodu elektrolite po eksperimento, dar laukiamas ir nustatys tikrąją kiekvieno potencialo žingsnio srovinę išeigą (FE).

## 2.9.2 2-oji serija — 2,2 mm tabletė



pav. 8 h = 2,2 mm tabletės chronoamperometrijos bandymo metu stebėti parametrai.

Žingsninė CA 2,2 mm sausai tabletei (1,015 g) apėmė trylika potencialo žingsnių nuo 0,0 V iki +1,2 V kas 0,1 V, kiekvieną išlaikant 1800 s. Ši smulkesnė žingsnių skiriamoji geba leidžia detaliau žemėlapiuoti nuo potencialo priklausantį elektrocheminį aktyvumą. Atrinkti kiekvieno žingsnio rezultatai pateikti 2.7 lentelėje.

**lentelė 11.** Žingsninės CA rezultatai 2,2 mm tabletei (2-oji serija): atrinkti žingsniai.

Žingsnis	E_taikytas (V)	I_pradinė (mA)	I_galutinė (mA)	ΔQ per žingsnį (C)
0	0,000	-20,78	-1,64	-5,35
2	0,200	+3,39	-0,06	+0,17
4	0,400	+3,97	+0,16	+0,66
6	0,600	+4,62	+0,45	+1,45
8	0,800	+6,22	+1,43	+3,99
10	1,000	+7,92	+3,13	+7,18
12	1,200	+10,39	+6,83	+13,23

Bendras perduotas anodinis krūvis: ~45,4 C

0 žingsnis (0,0 V). Pradinė katodinė reakcija ties 0 V yra ryški ( $I_{pradinė} = -20,78$  mA) ir gerokai didesnė nei atitinkamas 1-osios serijos žingsnis. Tai priskiriama didesnei  $O_2$  redukcijos varomajai jėgai ties 0 V, palyginti su +0,2 V, kartu su didesniu plonesnės tabletės elektrodo paviršiaus ploto ir masės santykiu.

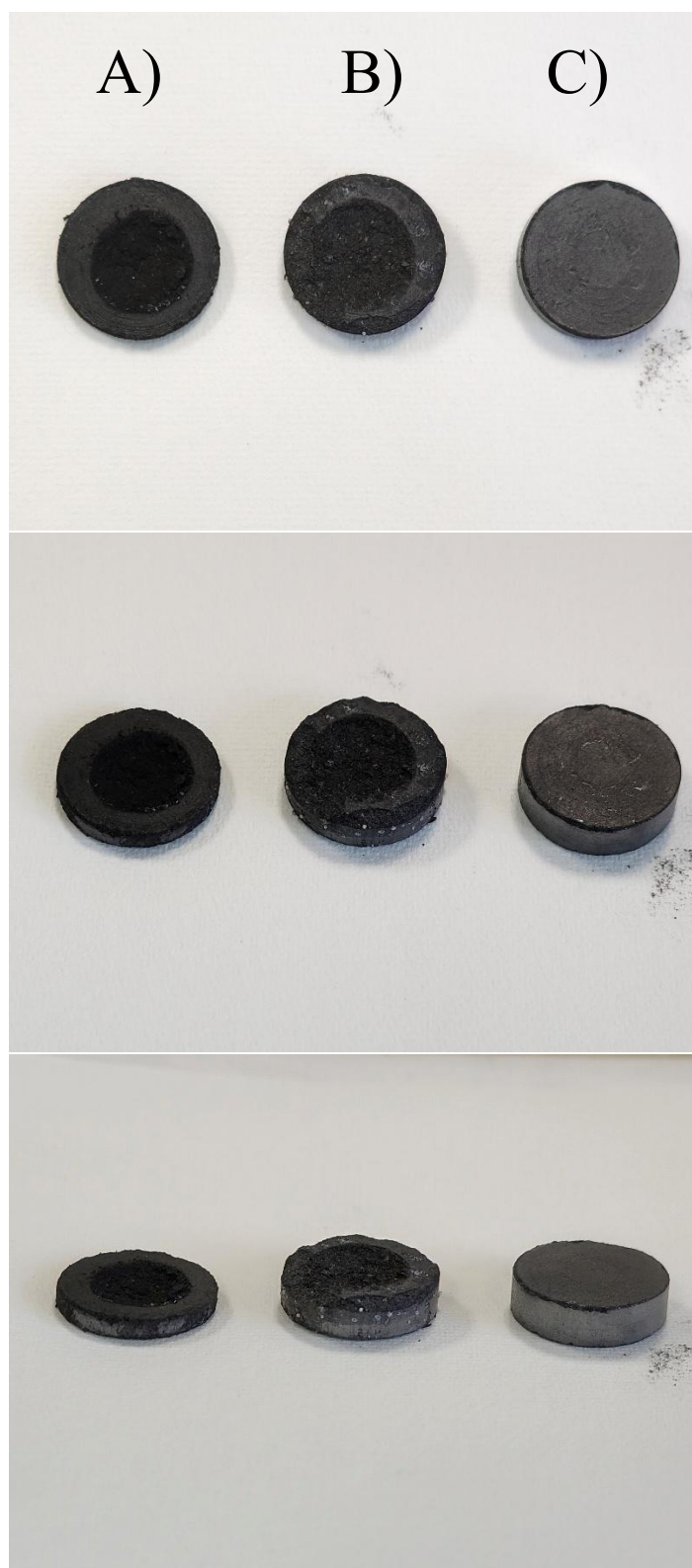
Tendencija per žingsnius. Krūvis per 0,1 V žingsnį sistemingai didėja nuo ~0,17 C ties +0,2 V iki ~13,23 C ties +1,2 V, atkartodamas nuo potencialo priklausantį elektrocheminio aktyvumo modelį, stebėtą 1-ojoje serijoje, ir derėdamas su CV „piršto atspaudu“. Ryškiausias augimas nustatytas tarp +0,8 V ir +1,2 V, patvirtinant, kad ši sritis yra pagrindinė NMC delitijacijos reakcijos elektrocheminio aktyvumo zona.

1-osios ir 2-osios serijų palyginimas. Nepaisant tabletės masės skirtumo (2,146 g prieš 1,015 g), bendri anodiniai krūviai yra palyginami (42,4 C prieš 45,4 C). Normalizavus masę, 2-oji serija perduoda maždaug dvigubai daugiau krūvio vienam gramui (~44,7 C/g) nei 1-oji serija (~19,8 C/g). Šis didesnis savitasis krūvis plonesnėje tabletėje dera su geresniu elektrolito įsiskverbimu į plonesnį elektrodą ir didesne JM medžiagos dalimi, prieinama elektrolitui vienam masės vienetui. Tai taip pat sustiprina CV palyginimo (2.8.3 poskyris) interpretaciją, kad plona tabletė leidžia efektyviau elektrochemiškai panaudoti turimą NMC kiekį vienam medžiagos gramui.



**9 pav.** Šalutinių reakcijų padariniai: deguonies evoliucija ties  $\sim 1,3$  V pagal  $\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  (sot.  $\text{KCl}$ ) ir tabletės matricos irimas.

## 2.10 Faradėjaus efektyvumas ir ličio išskyrimas



**10 pav.** JM tabletė: A)  $h = 2,2$  mm po chronoamperometrijos; B)  $h = 4,5$  mm po chronoamperometrijos bandymo; C)  $h = 4,5$  mm prieš bandymus.

### 2.10.1 Faradėjaus efektyvumo apibrėžimas

Faradėjaus efektyvumas (FE) apibrėžia, kokia dalis į sistemą patiekto elektrinio krūvio realiai nuėjo į tikslinę elektrodinę reakciją – šiuo atveju ličio deinterkaliaciją iš NMC gardelės – palyginti su bendru patiektu krūviu:

$$FE = (n_{Li} \cdot F) / (Q) \cdot 100\%$$

čia:

- $n_{Li}$  – išskirtų ličio molių skaičius (nustatytas ICP-OES elektrolito mėginiuose, mol),
- $F = 96\,485\text{ C mol}^{-1}$  – Faradėjaus konstanta,
- $Q$  – bendras patiektas elektrinis krūvis, integruotas iš I–t kreivės (C).

Šis apibrėžimas atitinka Schiavi et al. (2024) [16] ir Wygant et al. (2023) [19] rekomenduojamą produktą grįstos srovinės išėigos metodiką: FE skaičiuojamas pagal faktiškai išmatuotą Li kiekį tirpale (ICP-OES), o ne pagal teorinę srovę, nes integruota srovė negali išskirti Li deinterkaliavimo krūvio nuo parazitinių procesų (vario oksidavimo, anglies oksidavimo, deguonies evoliucijos) įnašų.

### 2.10.2 Krūvio nustatymas ir ICP ličio koncentracijos matavimas

1-osios serijos žingsninė CA (4,5 mm tabletė, 2,146 g; 2.9.1 poskyris) suteikė bendrą anodinį krūvį:

$$Q = 42,4\text{ C}$$

Šis krūvis gautas integruojant I–t kreives visų šešių potencialo žingsnių (0,2–1,2 V) metu.

Po chronoamperometrijos eksperimento elektrolito mėginys ( $V = 70\text{ mL}$ ) buvo analizuotas ICP-OES metodu. Išmatuota ličio koncentracija elektrolite:

$$c_{Li} = 19,6\text{ mg L}^{-1}$$

### 2.10.3 Faradėjaus efektyvumo nustatymas

Remiantis ICP-OES išmatuota ličio koncentracija elektrolite  $c_{Li} = 19,6\text{ mg L}^{-1}$  ir žinomu elektrolito tūriu  $V = 70\text{ mL}$ , apskaičiuojama faktiškai išskirto ličio masė, molių skaičius ir Faradėjaus efektyvumas.

1 žingsnis – išskirto ličio masė:

$$m_{Li} = c_{Li} \cdot V = 19,6\text{ mg L}^{-1} \times 0,070\text{ L} = 1,37\text{ mg} = 1,373 \times 10^{-3}\text{ g}$$

2 žingsnis – ličio molių skaičius, naudojant  $M(Li) = 6,941\text{ g mol}^{-1}$ :

$$n_{Li} = m_{Li} / M_{Li} = 1,373 \times 10^{-3}\text{ g} / 6,941\text{ g mol}^{-1} = 1,977 \times 10^{-4}\text{ mol}$$

3 žingsnis – Faradėjaus efektyvumas (FE):

$$FE = (n_{Li} \cdot F) / (Q) \times 100\% = (1,977 \times 10^{-4} \times 96\,485) / (42,4) \times 100\% \approx 45\%$$

Ši reikšmė atspindi tipinį efektyvumą heterogeniniams pramoniniams anodams, analogiškai Haddad et al. (2024) nustatytam 50,7 % efektyvumui hektorito–anglies granulėms [15]. Diagnostinis eksperimentas ties +1,8 V vs. Ag/AgCl (aprašytas 2.4.4 skyrelyje) patvirtino, kad darbas ženkliai virš +1,3 V yra kontraproduktyvus, nes didžiąją dalį krūvio sunaudoja deguonies išsiskyrimo reakcija.

### 3. INŽINERINĖ DALIS

#### 3.1 Proceso koncepcija ir pagrindimas

Šiame darbe sukurta elektrocheminė delitijacijos metodika pasižymi išskirtiniu selektyvaus ličio išgavimo iš panaudotos ličio jonų baterijų juodosios masės keliu. Skirtingai nuo įprastų hidrometalurginių metodų, kuriuose visos metalo sudedamosios dalys tirpinamos vienu metu naudojant stiprias mineralines rūgštis ir susidaro mišrūs išplovos tirpalai, reikalaujantys sudėtingo daugiapakopio atskyrimo, elektrocheminis metodas išnaudoja konkretų termodinaminį langą, kuriame litis gali būti deinterkaliuotas iš NMC katodo aktyviosios medžiagos, neištirpinant pereinamųjų metalų, sudarančių juodosios masės ekonominį branduolį [1, 2, 16]. Pagal šiame darbe patvirtintą 0 iki +1,2 V vs Ag/AgCl darbinį potencialų intervalą anodinė oksidacija išstumia  $\text{Li}^+$  iš sluoksninės NMC struktūros į elektrolito fazę, o Ni, Co ir Mn išlieka kietajame elektrode oksiduotose (+3/+4) valencinėse būsenose. Šį selektyvumą patvirtina Schiavi et al. (2024) darbas, kuriame analogiškame potencialų intervale pranešama apie mažesnę nei 0,03 % pereinamųjų metalų ko-ištirpimą [16].

Šis laboratorinis darbas atitinka 2–3 technologinės parengties lygį (TPL): elektrocheminis principas buvo pademonstruotas trijų elektrodų stiklinėje celėje, naudojant suspaustą juodosios masės tabletes kaip darbinį elektrodą, o sistema šiuo metu charakterizuojama pagal elektrocheminį „piršto atspaudą“ ir preliminarų faradinį atsaką. Šiame skyriuje siūloma konceptuali mastelio didinimo proceso schema iki TPL 4–5 lygio, t. y. validuoto laboratorinio masto nepertraukiamo arba pusiau nepertraukiamo proceso, remiantis nustatyta metodika ir tirtos juodosios masės sudėties duomenimis (Li ~6,5 masės %, Cu ~1,68 masės %, Al ~2,59 masės %, Ni:Co:Mn  $\approx$  1,92:1:,08 moliniu santykiu).

Pagrindinis šio elektrocheminio kelio inžinerinis motyvas šiame etape yra analitinis aiškumas kartu su proceso paprastumu: elektrolitas be ličio (1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) užtikrina, kad visas po elektrolizės ICP-OES metodu aptiktas Li neabejotinai priskirtinas deinterkaliacijai iš juodosios masės ir nereikalauja jokios fono korekcijos. Pramoniniu mastu tai reiškia tikrai selektyvų pirmojo ličio išgavimo etapą, leidžiantį pereinamųjų metalų vertę juodojoje masėje atgauti vėlesniame etape iš gerai charakterizuotos, nuo Li išsekusios žaliavos [3, 5].

#### 3.2 Siūloma proceso seka

Siūlomą pramoninę įgyvendinimo schemą sudaro penkios nuoseklios vienetinės operacijos, aprašytos toliau. Visos darbo sąlygos ekstrapolijuotos iš patvirtintų laboratorinių parametrų; nuo mastelio priklausantys veiksniai identifikuojami 3.4 poskyryje.

##### 1 žingsnis – Išankstinis apdorojimas

Funkcija: Dalelių dydžio klasifikavimas, drėgmės pašalinimas ir partijos homogenizavimas. Išankstinio praplovimo metodikos taikymas turėtų būti įvertintas dėl įtakos efektyvumui, tačiau ši užduotis buvo už šio darbo ribų.

Įranga: Vibruojantis sietas (tinklelio dydis 250  $\mu\text{m}$ , nerūdijantis plienas), drėgmės analizatorius (halogeninio arba konvekcinės krosnies tipo, 105°C), maišymo indas su mentiniu maišikliu arba būgninis maišytuvas.

Darbo parametrai: Aplinkos temperatūra ir slėgis. Drėgmės tikslas: <1 masės % (siekiant išvengti elektrolito praskiedimo ir BM aglomeracijos reaktoriuje).

Įeinančios srovės: Juodoji masė (mišraus dalelių dydžio, kaip gauta). Išeinantys srautai: Išsijota BM frakcija <250 μm (proceso žaliava); stambioji frakcija >250 μm (antrinis malimas arba atmetimo srautas); drėgmės matavimo įrašas.

## 2 žingsnis – Elektrocheminis delitijacijos reaktorius

Funkcija: Selektyvus Li<sup>+</sup> perkėlimas iš NMC gardelės į vandeninę elektrolito fazę kontroliuojamos anodinės oksidacijos būdu.

Mastelio didinimo koncepcija: Laboratorinis suspaustos tabletės darbinis elektrodas pakeičiamas užpildyto sluoksnio arba fiksuoto sluoksnio srauto elektrocheminiu reaktoriumi, kuriame juodosios masės milteliai supilami tarp dviejų srovę surenkančių elektrodų (perforuoto arba tinklelinio formato). Elektrolitas cirkuliuoja per sluoksnį. Tokia geometrija išsaugo tiesioginį elektrinį kontaktą tarp srovės kolektoriaus ir BM dalelių, kartu leisdamą Li<sup>+</sup> masės pernašą iš kietosios fazės į tekančią elektrolitą.

Įranga: Srautinio tipo elektrocheminis reaktorius (vamzdinė arba plokštelių-rėmo konfigūracija); srovės kolektoriaus medžiaga: grafito veltinis, išplėstasis grafitas arba Ti tinklelis; pagalbinis elektrodas: dimensine prasme stabilus anodas (DSA, RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ant Ti) arba platinuotas titano tinklelis; potenciostatas/galvanostatas su kelių kanalų galimybe; elektrolito recirkuliacijos siurblys; Ag/AgCl arba lygiavertis lyginamasis elektrodas potencialui kontroliuoti.

Darbo parametrai:

Elektrolitas: 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vandeninis), pH ≈ 7, paruoštas iš analitinės kokybės reagentų dejonizuotame vandenyje

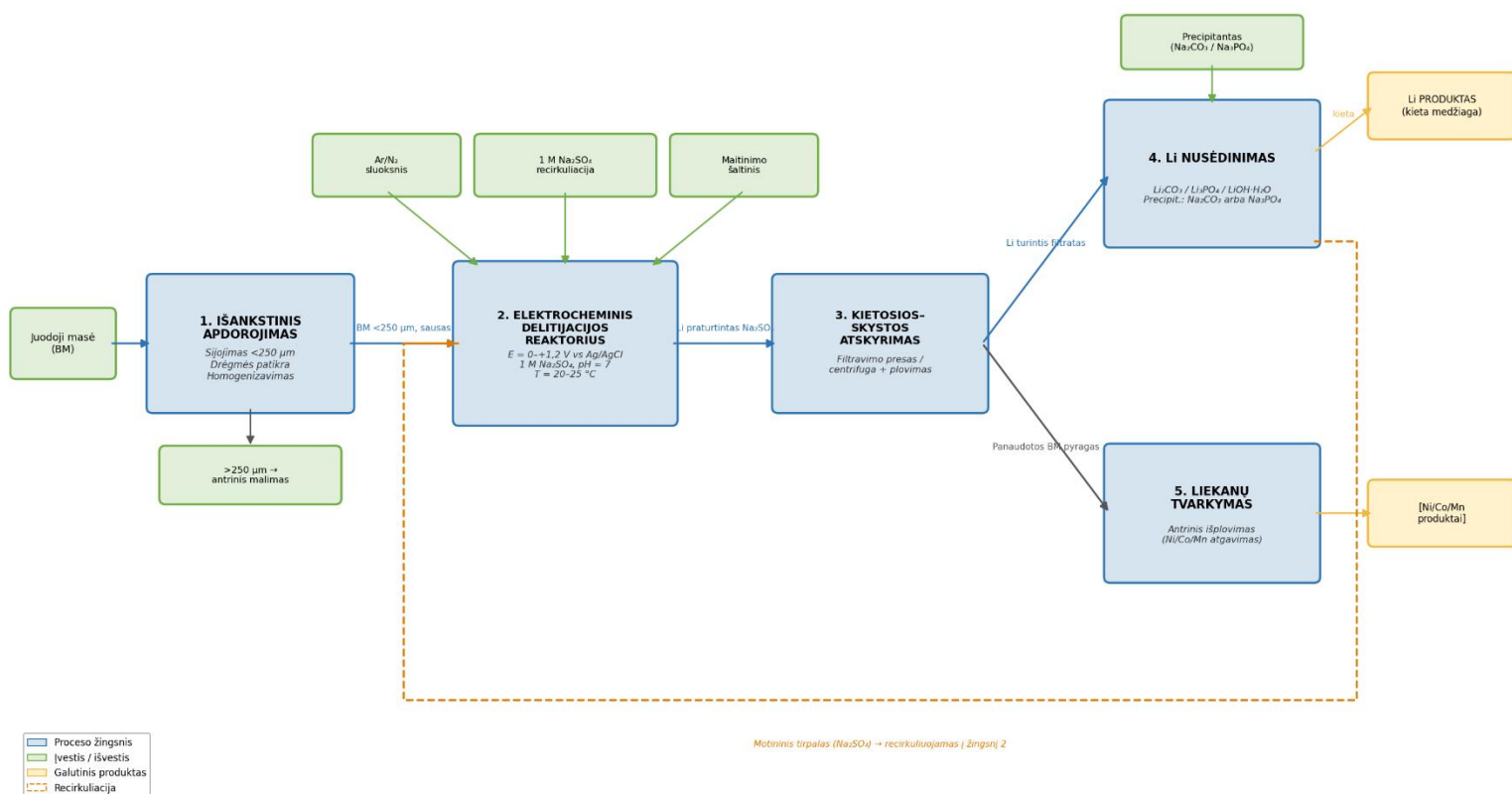
Taikomas potencialas: 0 iki +1,2 V vs Ag/AgCl (patvirtintas darbinis intervalas)

Temperatūra: aplinkos (20–25°C)

Inertinių dujų sluoksnis: Ar arba N<sub>2</sub> virš elektrolito rezervuaro, siekiant slopinti ištirpusį deguonį ir sumažinti AGP slinktį atviros grandinės sąlygomis

Elektrolito srautas: optimizuotinas masės pernašos ribotam Li<sup>+</sup> pašalinimui iš sluoksnio

### 3.3 Principinė proceso schema



11 pav. Principinė selektyvaus ličio išgavimo proceso schema.

Aukščiau pateikta schema rodo visiškai integruotą procesą su elektrolito recirkuliacija. Pagrindinis uždaras ciklas yra  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  motininis tirpalas iš 4 žingsnio, grąžinamas į 2 žingsnį, taip mažinant reagentų sąnaudas ir atliekų susidarymą.

### 3.4 Mastelio didinimo apribojimai ir optimizavimo kryptys

#### 3.4.1 Elektrodo formato transformacija

Laboratorinis elektrodas (16 mm skersmens suspausta tabletė, 2,2–4,5 mm aukščio) turi būti perkeltas į reaktoriaus geometriją, kuri kilogramų–tonų mastu palaikytų artimą elektrinį kontaktą su juodoja mase. Tinkamiausia analogija yra užpildyto sluoksnio reaktorius: BM milteliai dedami tarp dviejų srovę surenkančių tinklų (grafito veltinio arba išplėsto metalo), o elektrolitas teka per sluoksnį kartu arba priešpriešiniu režimu. Kritinis mastelio didinimo iššūkis yra išlaikyti elektrinį kontaktą visame sluoksnyje, nes BM dalelės dalinai oksiduoja ir keičia tūrį. Dalelių dydžio pasiskirstymas yra esminis parametras: smulkesnės dalelės (<math><100 \mu\text{m}</math>) suteikia didesnę elektrochemiškai aktyvų paviršiaus plotą, tačiau didina slėgio kritimą ir sutankėjimo riziką; stambesnės dalelės (100–250  $\mu\text{m}$ ) gerina sluoksnio pralaidumą, bet gali riboti  $\text{Li}^+$  difuziją iš dalelės vidaus į elektrolitą.

Masės pernaša atskirose BM dalelėse pramoniniu mastu gali tapti greitį ribojančiu veiksniumi.  $\text{Li}^+$  difuzija per NMC gardelę (kietafazės difuzijos koeficientas  $D_{\text{Li}} \approx 10^{-11}\text{--}10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  NMC atveju [16]) nustato mažiausią kiekvieno taikomo potencialo žingsnio trukmę; dėl to laboratorinis CA protokolas kiekvienam potencialo lygiui naudoja 30 min žingsnius. Mastelyje reikės optimizuoti

žingsnio trukmę ir potencialo programą, kad būtų užtikrinta pilna deinterkaliacija be per didelės OER ar anglies oksidacijos kiekvieno žingsnio pabaigoje.

### 3.4.2 Elektrolito valdymas

1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitas yra chemiškai stabilus visame darbinio potencialų intervalo ruože ir yra pigesnis už alternatyvius elektrolitus. Kartotiniuose partijų cikluose ištirpęs Cu<sup>2+</sup> (dėl Cu oksidacijos ties +0,14–0,25 V) ir pėdsakiniai Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> (jei darbas vykdomas virš jų tirpimo slenksčių) kaupsis recirkuliuojančiame elektrolite. Esant mažoms koncentracijoms, šios priemaišos elektrocheminio proceso reikšmingai neveikia, tačiau jos užterš Li produktą, jei prieš nusodinimą nebus pašalintos. Rekomenduojama priemonė – selektyvus metalų pašalinimo papildomas etapas tarp 3 ir 4 žingsnių: Cu<sup>2+</sup> cementacija ant geležies metalo laužo (Cu<sup>0</sup> + Fe → Fe<sup>2+</sup> + Cu<sup>0</sup>) arba selektyvus vario elektrodažymas kontroliuojamu neigiamu potencialu, po kurio atliekamas pH suregulavimas ir Mn/Ni/Co hidroksidų nusodinimas prieš Li nusodinimą.

### 3.4.3 Energijos sąnaudų įvertinimas

Teorinis minimalus savitasis krūvis visiškai vieno elektrono Li deinterkaliacijai iš šiame darbe tirtos juodosios masės apskaičiuotas pagal Faradėjaus dėsnį:

- Li kiekis: 6,5 masės % = 0,065 g Li viename BM grame
- Li molinė masė: 6,941 g mol<sup>-1</sup>
- Li molių skaičius viename BM grame: 0,065 / 6,941 = 9,37 × 10<sup>-3</sup> mol g<sup>-1</sup>
- Teorinis krūvis: 9,37 × 10<sup>-3</sup> mol g<sup>-1</sup> × 96485 C mol<sup>-1</sup> = 904 C g<sup>-1</sup> BM = 904 As g<sup>-1</sup>

Esant vidutinei veikimo elemento įtampai 1,0 V (konservatyviai; faktinis darbinio elektrodo potencialas yra +0,5–1,2 V vs lyginamasis, tačiau įskaitant pagalbinio elektrodo viršįtampį ir omnius nuostolius, bendra elemento įtampa įvertinta ~1,0–1,5 V):

- Teorinė energija: 904 C g<sup>-1</sup> × 1,0 V = 904 J g<sup>-1</sup> = 0,251 kWh kg<sup>-1</sup> BM (esant 1,0 V)
- Vienam kg Li: 0,251 kWh / 0,065 = 3,86 kWh kg<sup>-1</sup> Li (teorinis minimumas)

Taikant praktinį 2 kartų efektyvumo koeficientą, įvertinant omnius nuostolius, parazitinę srovę (Cu oksidacija, nedidelė OER) ir BM–srovės kolektoriaus kontakto varžą mastelyje:

- Praktinis įvertis: ~0,5 kWh kg<sup>-1</sup> BM, ~7,7 kWh kg<sup>-1</sup> Li

Palyginimui, tradicinio hidrometalurginio baterijų juodosios masės perdirbimo (išplovimo, tirpiklinės ekstrakcijos, nusodinimo, garinimo) energijos poreikis literatūroje vertinamas 15–35 kWh kg<sup>-1</sup> Li ekvivalento [3, 5]. Todėl elektrocheminis kelias gali sumažinti proceso energijos poreikį 2–5 kartus vien tik Li išgavimo etape, darant prielaidą, kad Li atgavimo išėigos yra panašios.

Patikrintinos prielaidos: (1) faktinė elemento įtampa mastelyje – reikalingas bandomojo reaktoriaus matavimas; (2) parazitinės srovės dalis – reikalingi ICP-OES duomenys iš CA eksperimentų Li ištraukimo krūviui atskirti nuo bendro krūvio; (3) pagalbinio elektrodo viršįtampis – priklauso nuo DSA katalizatoriaus pasirinkimo ir srovės tankio.

### 3.4.4 Ličio produkto selektyvumas

0–+1,2 V darbiniam potencialų intervale Al<sup>3+</sup> tirpimas yra termodinamiškai slopinamas (Al neutraliame pH šiame intervale yra pasyvus [16]), o Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup> tirpimas – kinetiškai

nereikšmingas. Pagrindinė neorganinė priemaiša Li turinčiame elektrolite yra  $\text{Cu}^{2+}$  (dėl Cu oksidacijos ties +0,14–0,25 V, kuri persidengia su apatine CV lango dalimi). Esant BM Cu kiekiui ~1,68 masės %, didžiausias teorinis Cu išsiskyrimas yra ~24 mg Cu vienam gramui BM. Net ir be atskiro Cu šalinimo etapo  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  nusodinimas (B kelias, 3.2 poskyris) pasižymi dideliu selektyvumu  $\text{Li}^+$  atžvilgiu, palyginti su  $\text{Cu}^{2+}$ , dėl didelio tirpumo sandaugos ( $K_{sp}$ ) skirtumo tarp  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ( $3,2 \times 10^{-9}$ ) ir  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $1,4 \times 10^{-37}$ ); pastarasis visiškai ko-nusėda bet kuriame pH, kuriame susidaro  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , todėl praktiškai Cu tarša pašalinama iš Li produkto tuo pačiu metu. Galutinio produkto grynumas bus patvirtintas ICP-OES metodu analizuojant ištirpintą  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  produkto charakterizavimo etape.

#### 4. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA

Šiame skyriuje vertinama darbuotojų sauga ir sveikata atliekant elektrocheminių eksperimentų darbus su NMC juodąja mase (angl. black mass) laboratorinėmis sąlygomis. Nagrinėjami cheminiai, fizikiniai ir ergonominiai profesinės rizikos veiksniai, kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės, pirmosios pagalbos protokolai bei priešgaisrinės saugos reikalavimai. Vertinimas grindžiamas Lietuvos Respublikos teisės aktais, ES direktyvomis ir galiojančiomis higieninėmis normomis.

##### 4.1. Pavojingų medžiagų charakteristika ir ribinės poveikio vertės

Eksperimentiniame darbe naudojamos arba susidaro kelios potencialiai kenksmingos medžiagos. Žemiau pateikiamos kiekvienos medžiagos pagrindinės charakteristikos, GHS/CLP pavojingumo klasifikacija bei ribinės profesinio poveikio vertės (RPV, angl. OEL – Occupational Exposure Limit).

lentelė 12. Naudojamos pavoingos medžiagos, jų klasifikacija ir ribinės poveikio vertės

Medžiaga	CAS Nr.	GHS/CLP pavojingumo klasifikacija	RPV (TWA)	RPV šaltinis
Nikelis (Ni), dalelės (NMC sudėtyje)	7440-02-0	Carc. 2, Resp. Sens. 1, Skin Sens. 1; H351, H334, H317	0,01 mg/m <sup>3</sup> (įkvepiama frakcija)	Dir. 2017/164/ES (privalomoji)
Kobaltas (Co), dalelės (NMC sudėtyje)	7440-48-4	Carc. 1B, Repr. 2, Resp. Sens. 1; H350i, H361f, H334	0,02 mg/m <sup>3</sup> (įkvepiama frakcija)	Dir. 2017/164/ES (indikatyvioji)
Manganas (Mn), dalelės (NMC sudėtyje)	7439-96-5	STOT RE 1; H372 (nervų sistema)	0,2 mg/m <sup>3</sup> (kvėpuojamoji frakcija)	Dir. 2017/164/ES (privalomoji)
Natrio sulfatas Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M vandeninis tirpalas)	7757-82-6	Klasifikuojamas kaip neklasifikuotinas (odos/akių dirginimas – nedidelis)	Nenustatyta	—
Sieros rūgštis H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (praskiesta, ICP-OES paruošimui)	7664-93-9	Skin Corr. 1A, Eye Dam. 1; H314, H318	0,05 mg/m <sup>3</sup> (torakalinė frakcija)	Dir. 2017/164/ES (privalomoji)
Azoto rūgštis HNO <sub>3</sub> (praskiesta, ICP-OES paruošimui)	7697-37-2	Ox. Liq. 3, Skin Corr. 1A; H272, H314	0,26 mg/m <sup>3</sup> (= 0,1 ppm)	Dir. 2000/39/EB (indikatyvioji)
Argonas Ar (suspaustos dujos)	7440-37-1	Press. Gas; H280	Nenustatyta (paprastasis dusliklis)	—
Azotas N <sub>2</sub> (suspaustos dujos)	7727-37-9	Press. Gas; H280	Nenustatyta (paprastasis dusliklis)	—

NMC juodoji masė ( $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_2$  + grafitas + PVDF + Cu/Al/Fe dalelės) yra sudėtinė medžiaga. Jos pagrindinis profesinis pavojus – įkvėpamos respiracinės dalelės, kurių sudėtyje yra Ni, Co ir Mn junginių. Visi trys metalai ES CLP reglamento [Regl. (EB) Nr. 1272/2008] kontekste priskiriami CMR kategorijoms (kancerogenai, mutagenai arba reprodukcinei sistemai toksiškos medžiagos). Mn ryžiai veikiant kvėpavimo takams gali sukelti mangangizmą (neurologinį sutrikimą). Co sukelia profesinę astmą ir plaučių fibrozę. Ni yra patvirtintas žmogaus kancerogeninis agentas (IARC 1 grupė) įkvėpus jo junginių. PVDF ir grafitas santykinai mažai toksiški, tačiau smulkios jų dalelės taip pat kelia kvėpavimo takų dirginimo riziką.

## 4.2. Profesinės rizikos veiksniai

Profesinės rizikos veiksniai nustatomi pagal Profesinės rizikos bendrųjų vertinimo nuostatų reikalavimus. Identifikuojami cheminiai, fizikiniai, fiziniai (mechaniniai) ir ergonominiai veiksniai.

### 4.2.1. Cheminiai veiksniai

Pagrindinis cheminis pavojus – NMC juodosios masės dulkės, kuriose yra Ni, Co ir Mn. Rizika ypač aktuali:

- tabletavimo operacijos metu – spaudžiant juodąją masę hidrauliniu presu (~10 t jėga): smulkios dalelės gali patekti į aplinką, kai medžiaga pilama į matricą arba išimama iš jos;
- ICP-OES mėginių paruošimo metu – dirbant su praskiesta  $\text{H}_2\text{SO}_4$  arba  $\text{HNO}_3$ : gali susidaryti rūgščių garai bei aerozoliai;
- elektrolito (1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) naudojimo metu – rizika nedidelė (silpnas dirginimas).

Argono ir azoto naudojimas trijų elektrodų elektrocheminėje celėje siekiant pašalinti deguonį sudaro asfiksijos riziką prastai ventiliuojamose patalpose. Šios dujos nėra toksiškos, tačiau išstumiamos deguonį gali sukelti deguonies koncentracijos sumažėjimą iki pavojingo lygio (< 18 % tūrio).

### 4.2.2. Fizikiniai veiksniai

Elektros srovė: Potencio statas/galvanostatas veikia žema įtampa (DC), tačiau yra valdomos srovės prietaisai. Esant elektrocheminės celės izoliacijos gedimui, darbuotojas gali patirti elektros smūgį. Prietaisas turi būti įžemintas ir eksploatuojamas pagal gamintojo instrukcijas. Patalpa pagal elektros srovės pavojingumą vertinama kaip pavojinga patalpa, nes jose yra elektrai laidžių (metalinų arba drėnažinių) konstrukcijų.

### 4.2.3. Fiziniai (mechaniniai) veiksniai

Hidraulinis presas: Spaudžiant tabletes ~10 t jėga, egzistuoja rizikas, susijusios su:

- trauminiu sužalojimu, jei rankos ar pirštai atsiduria spaudimo zonoje;
- apvalkalo lūžimu ar mėginio išpuodimu iš matricos.

Presas turi būti eksploatuojamas laikantis gamintojo saugos instrukcijų, o spaudimo zona – atvira tik tuomet, kai presas nenaudojamas.

Suspaustos dujų balionai: Argonas ir azotas laikomi aukšto slėgio balionuose. Balionai tvirtinami prie sienos arba stendo grandinėmis, kad nenukristų. Baliono vožtuvo gedimas gali sukelti greitą slėgio išleidimą.

#### 4.2.4. Ergonominiai veiksniai

Elektrocheminiai eksperimentai apima ilgalaikį darbą prie kompiuterio (duomenų sekimas, analizė), pasikartojančius rankų judesius (pipetavimas, mėginių paruošimas), stovimą arba sėdimą darbą prie dūmų traukos spintos. Visa tai sukelia raumenų ir kaulų sistemos apkrovą (pečių, riešų zona).

#### 4.2.5. Rizikos vertinimo matrica

Rizika vertinama naudojant tikimybės  $\times$  sunkumo metodą. Tikimybės lygiai: **1** – labai mažai tikėtina, **2** – tikėtina, **3** – dažna. Sunkumo lygiai: **1** – lengva žala, **2** – vidutinė žala, **3** – sunki/negrižtama žala. Rizikos lygis = Tikimybė  $\times$  Sunkumas.

lentelė 13. Profesinės rizikos veiksmų identifikavimas ir vertinimas

Rizikos veiksnys	Veikimo vieta	Tikimybė (1–3)	Sunkumas (1–3)	Rizikos lygis	Prevencija būtina?
NMC dulkių įkvėpimas (Ni, Co, Mn)	Tabletavimo zona, dūmų traukos spinta	2	3	6 (aukšta)	Taip
Rūgščių (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> ) kontaktas su oda/akimis	ICP-OES mėginių paruošimas	2	2	4 (vidutinė)	Taip
Elektros smūgis (potenciostatas)	Elektrocheminė celė	1	2	2 (žema)	Rekomenduojama
Asfiksija (Ar/N <sub>2</sub> nutekėjimas)	Elektrocheminės celės zona	1	3	3 (vidutinė)	Taip
Mechaninis sužalojimas (hidraulinis presas)	Tabletavimo zona	1	3	3 (vidutinė)	Taip
Raumenų ir kaulų sistemos perkrova	Kompiuterinė darbo vieta, pipetavimas	2	1	2 (žema)	Rekomenduojama

### 4.3. Kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės

#### 4.3.1. Kolektyvinės apsaugos priemonės

Dūmų traukos spinta (cheminis traukos spinta): Visi darbai su sausu NMC juodosios masės milteliu (svėrimas, pilimas į matricą) ir visi darbai su praskiestomis rūgštimis (ICP-OES mėginių paruošimas) atliekami išskirtinai dūmų traukos spintoje su veikiančia ištrauka. Oro srauto greitis prie spintos angos turi būti ne mažesnis kaip 0,5 m/s pagal EN 14175 standartą.

Laboratorijos vėdinimas: Laboratorinė patalpa turi turėti veikiančią mechaninio vėdinimo sistemą, užtikrinančią pakankamą oro kaitą ( $\geq 6$ –10 kart/val.). Tai ypač svarbu naudojant Ar/N<sub>2</sub> dujų balionus: šios inertinės dujos yra sunkesnės arba panašaus tankio kaip oras ir gali kauptis prie grindų (argonas) arba lygiuose paviršiuose (azotas).

Deguonies koncentracijos stebėjimas: Jei argonas ar azotas naudojamas reguliariai arba dideliais kiekiais, patalpoje rekomenduojama įrengti stacionarų O<sub>2</sub> jutiklį su garsiniu aliarmu, sureaguojančiu, kai O<sub>2</sub> koncentracija krinta žemiau 19,5 % tūrio.

Potenciostatų ir elektrocheminių celių įžeminimas: Visi elektros prietaisai turi būti prijungti prie įžeminto (PE) elektros tinklo lizdo. Elektrocheminė stiklinė celė turi turėti izoliuotas jungtis, siekiant išvengti srovės nuotėkio. Patalpoje su metalinėmis grindimis ar vamzdynu patalpa priskiriama pavojingai pagal elektros srovės pavojingumą.

Suspaustos dujų balionų laikymas: Balionai laikomi vertikaliai, pritvirtinti grandinėėmis prie sienos arba specialaus stovo. Ant balionų turi būti aiškiai pažymėtos dujų rūšis. Nenaudojami balionai laikomi su uždarytu vožtuvu ir uždėtu apsauginiu dangteliu.

#### 4.3.2. Asmeninės apsaugos priemonės (AAP)

Asmeninės apsaugos priemonės parenkamos pagal konkrečią operaciją vadovaujantis Darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsauginėmis priemonėmis nuostatais.

**lentelė 14.** Asmeninės apsaugos priemonės pagal operacijos tipą

Operacija	Pirštinės	Akių apsauga	Kvėpavimo apsauga	Kita
NMC juodosios masės svėrimas ir tabletavimas	Nitrilinės pirštinės (keičiamos)	Apsauginiai akiniai + veido skydelis (spaudimo metu)	Respiratorius ≥ FFP2	Laboratorinis chalatas
Elektrocheminė celė (elektrolito pilimas, elektrodo montavimas)	Nitrilinės pirštinės	Apsauginiai akiniai	Nereikalaujama (garų trūksta)	Laboratorinis chalatas
Ar/N <sub>2</sub> dujų balionų jungimas/atjungimas	Nitrilinės pirštinės	Apsauginiai akiniai	Nereikalaujama (inertinės dujos)	Atkreipti dėmesį į ventilaciją
ICP-OES mėginių paruošimas (rūgščių darbas)	Nitrilinės pirštinės	Apsauginiai akiniai + veido skydelis	Respiratorius su dujų filtru (A tipo) arba dirbama išskirtinai dūmų traukos spintoje	Laboratorinis chalatas, rūgščioms atspari prijuostė
Kompiuterinis darbas / duomenų analizė	—	—	—	Reguliaros pertraukos

Pirštinių keitimas: Nitrilinės pirštinės keičiamos po kiekvienos operacijos, ypač pereinant nuo NMC dulkių darbo prie elektrochemijos ar ICP-OES. Latekso pirštinių naudojimas nerekomenduojamas dėl galimos alergijos.

Respiratoriaus naudojimas: Dirbant su sausu NMC milteliu, privaloma naudoti respiratorių ne žemesnį kaip FFP2 klasės (pagal EN 149). Atsižvelgiant į Co (CMR Carc. 1B), rekomenduojama FFP3 klasės respiratorius arba pusiau veido kaukė su P3 filtru.

#### **4.4. Pirmosios pagalbos priemonės**

Laboratorijoje turi būti lengvai prieinamas pirmosios pagalbos rinkinys su akių plovimo įranga (akių dušas arba plovimo buteliukai). Pirmosios pagalbos protokolai sudaromi pagal kiekvienos medžiagos saugos duomenų lapą (SDL).

##### **4.4.1. Odos arba akių kontaktas su NMC dulkėmis arba elektrolitu**

Jei NMC milteliai ar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpalas patenka ant odos – nedelsiant nuplauti odą gausiu tekančiu vandeniu ne trumpiau kaip 15 minučių. Nusivilkti užterštus drabužius. Jei dirginimas tęsiasi – kreiptis į gydytoją.

Jei medžiaga patenka į akis – nedelsiant plauti akis gausiu tekančiu vandeniu (arba naudoti akių dušą) ne trumpiau kaip 15 minučių, laikant vokas atidarytus. Kreiptis į medicinos pagalbą.

##### **4.4.2. Odos arba akių kontaktas su praskiestomis rūgštimis ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ )**

Nedelsiant nuplauti paveiktą odos vietą gausiu tekančiu vandeniu ne trumpiau kaip 20 minučių. Neneutralizuoti rūgštis chemiškai ant odos. Nusivilkti užterštus drabužius. Kreiptis į medicinos pagalbą net ir esant nedideliam odos paraudimui, nes rūgštys sukelia galias žaizdas. Jei rūgštis pateko į akis – elgtis kaip nurodyta aukščiau ir skubiai vykti į ligoninę.

##### **4.4.3. NMC dulkių įkvėpimas**

Nedelsiant išvesti nukentėjusį į gryną orą. Jei kvėpavimas yra sutrikęs – paguldyti poilsio padėtyje, paskirti deguonį (jei yra). Kreiptis į medicinos pagalbą net ir nesant akivaizdžių simptomų, nes Ni, Co, Mn junginiai gali sukelti vėlyvus plaučių pažeidimus. Informuoti gydytoją apie poveikio pobūdį (CMR dulkės).

##### **4.4.4 Elektros smūgis (potenciostatas)**

Atjungti maitinimą arba patį prietaisą nespaudžiant rankų prie nukentėjusiojo, kol srovė teka. Naudoti elektrai nelaidų objektą arba maitinimo automato jungiklį. Patikrinti nukentėjusiojo sąmonę ir kvėpavimą. Esant širdies sustojimui – pradėti gaivinimą (KPR). Nedelsiant iškviešti greitąją pagalbą (112). Net ir nesant matomų žaizdų – kreiptis į gydytoją dėl galimų vidinių pažeidimų.

##### **4.4.5 Asfiksija dėl Ar arba $\text{N}_2$ nutekėjimo**

Jei įtariamas Ar arba  $\text{N}_2$  nutekėjimas ir darbuotojas neteko sąmonės arba jaučia galvos svaigimą – nedelsdami palikti patalpą, kvėpuoti grynu oru, uždaryti baliono vožtuvą (jei tai galima saugiai padaryti iš išorės). Izolijuoti patalpą, išvėdinti. Nukentėjusiojo patys nekelti į patalpos vidų be kvėpavimo aparato. Iškviešti greitąją pagalbą. Teikti dirbtinį kvėpavimą, jei aukos pačios nekvėpuoja.

#### **4.5. Priešgaisrinė sauga**

##### **4.5.1. Medžiagų gaisrinio pavojingumo įvertinimas**

NMC juodoji masė ( $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_2$  + grafitas + PVDF): Pagrindinė oksido fazė nėra lengvai degi kambario temperatūroje. Tačiau milteliniai grafito komponentai gali degti esant aukštai temperatūrai. Svarbu: ličio junginiai tam tikromis sąlygomis (ypač kaitinant ar kontaktuojant su vandeniu dideliuose kiekiuose) gali reaguoti, todėl gėsinant vandeniu reikia elgtis atsargiai. Laboratorijoje naudojami nedideli kiekiai (keli gramai), todėl gaisro apkrova minimali.

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M vandeninis tirpalas): Nedegus. Gaisro nekelianti medžiaga.

Argonas ir azotas: Nedegia. Palaiko degimą tik azotas – ne; argonas – ne. Tačiau aukšto slėgio balionai turi sproginimo riziką esant gaisrui.

Praskiestos rūgštys (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>): Praskiesta H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nėra degi. HNO<sub>3</sub> yra oksidatorius – susilietus su degiosiomis medžiagomis (pvz., celiuloze, organiniu tirpikliu) gali sukelti savaiminį užsidegimą. Laboratorijoje saugoma tik maža kiekio.

Patalpos kategorija pagal sproginimo ir gaisro pavojų: Atsižvelgiant į naudojamą medžiagą (vyrauja vandeninius tirpalus, nedegios inertinės dujos, mažų kiekių degiosios kietos medžiagos), laboratorija priskiriama Eg kategorijai (nedegios ir mažai degios medžiagos, gaisro apkrova < 42 MJ/m<sup>2</sup>) pagal Gaisrinės saugos pagrindinių reikalavimų taisyklę.

#### 4.5.2. Gesintuvų parinkimas

Laboratorijoje turi būti bent vienas ABC miltelių gesintuvas arba CO<sub>2</sub> dujų gesintuvas, tinkami:

- A klasės gaisrams (kietosios medžiagos: grafitas, PVDF, popieriaus/medienos aplinka);
- B klasės gaisrams (skysčiai: rūgštys, jei yra organinių tirpiklių);
- C klasės gaisrams (elektros įrenginiai: potenciostatas, kompiuteriai).

Gesintuvais be įtampos neišjungiant elektros įrenginių turi būti tinkamas ne mažiau kaip 50 % gesintuvų [DSS, 5 skyrius]. CO<sub>2</sub> gesintuvais ypač rekomenduojamas prie potenciostatų ir kitų elektros prietaisų, nes nepalieka liekanų.

Pastaba dėl ličio: Jei eksperimentuojama su ličio metaliniais elektrodais (ne šiame darbe, bet galimi ateities eksperimentai), vandenį ir putas naudoti kategoriškai draudžiama – Li reaguoja su vandeniu išsiskirdamas H<sub>2</sub> ir keldamas papildomą gaisro riziką. Tokiu atveju naudoti sausą smėlį arba D klasės gesintuvą.

#### 4.5.3. Evakuacija ir prevencinės priemonės

Laboratorijoje turi būti aiškiai pažymėti evakuaciniai išėjimai ir evakuacijos planas. Iš kiekvieno aukšto turi būti ne mažiau kaip du evakuaciniai išėjimai. Evakuacijos keliai turi būti laisvi ir neužkrauti.

Priešgaisrinės prevencinės priemonės:

- Draudžiama naudoti atvirus liepsnos šaltinius šalia Ar/N<sub>2</sub> balionų ir rūgščių;
- Elektros prietaisai išjungiami paliekant laboratoriją;
- Rūgštys ir kitos pavojingos cheminės medžiagos laikomos uždarytuose spintelėse, pažymėtuose GHS pavojingumo ženklais pagal Saugos ir sveikatos apsaugos ženklų naudojimo darbovietėse nuostatus;
- Patalpa pažymima įspėjamaisiais ženklais apie cheminę riziką, privalomą AAP naudojimą bei rūkymo/atvirų liepsnų draudimą.

## Išvados

1. ICP-OES ir RFS analizė parodė, kad naudota NMC/grafito juodosios masės  $\leq 250$   $\mu\text{m}$  frakcija yra turtinga vertingų metalų: Li – 6,55 %, Ni – 13,55 %, Co – 7,23 %, Mn – 6,40 %. Dalelių dydžio analizė patvirtino, kad mechaninio sijojimo būdu atskirta frakcija yra homogeniškesnė ir tinkamesnė elektrodo gamybai.
2. Iš juodosios masės pagaminti 4,5 mm ir 2,2 mm storio presuoti elektrodai (tabletės). Palyginimui su literatūra ekstrapoliuotas laidumas esant 97,58 MPa slėgiui siekia  $\sim 1,75$  S/m, kas patvirtina pakankamą elektroninį laidumą elektrocheminiams eksperimentams be papildomų laidumo priedų.
3. Ciklinės voltamperometrijos pagalba buvo identifikuoti grįžtantys ličio interkaliacijos/deinterkaliacijos procesai, būdingi NMC tipo katodų medžiagoms. Rezultatai patvirtina, kad juodosios masės elektrodas išlaiko elektrocheminį aktyvumą nepaisant netobulo dalinio valymo.
4. Žingsninės chronoamperometrijos eksperimentai su 4,5 mm ir 2,2 mm tabletėmis parodė, kad taikant laipsniškai kintantį potencialą galima kontroliuoti ličio išskyrimo greitį ir kiekį. Procesu metu Ag/AgCl elektrodas demonstravo nedidelį potencialo dreifą (iki  $-0,097$  V per eksperimento trukmę), kuris buvo atsižvelgtas vertinant rezultatus.
5. ICP-OES analizė po chronoamperometrijos eksperimento parodė, kad į 70 mL elektrolito tirpalą išskirta 19,6 mg/L Li (atitinka  $\sim 1,37$  mg). Remiantis šiuo matavimu ir suteiktu elektriniu krūviu  $Q = 42,4$  C, apskaičiuota srovinė išeiga  $FE = 45$  %. Šis rezultatas patvirtina proceso selektyvumo potencialą, tačiau rodo, kad proceso optimizavimui – ypač krūvio perdavimo efektyvumo didinimui – reikalingi tolesni tyrimai.

## Literatūros sąrašas

- [1] EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL. Regulation (EU) 2023/1542 of 12 July 2023 concerning batteries and waste batteries, amending Directive 2008/98/EC and Regulation (EU) 2019/1020 and repealing Directive 2006/66/EC. Official Journal of the European Union, L 191, 28.7.2023, pp. 1–117.
- [2] EUROPEAN COMMISSION. Critical Raw Materials Act – Regulation (EU) 2024/1252 of 11 April 2024. Official Journal of the European Union, L, 2024.
- [3] HARPER, G., SOMMERVILLE, R., KENDRICK, E., DRISCOLL, L., SLATER, P., STOLKIN, R., WALTON, A., CHRISTENSEN, P., HEIDRICH, O., LAMBERT, S., ABBOTT, A., RYDER, K., GAINES, L., and ANDERSON, P. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, 2019, 575, pp. 75–86. DOI: 10.1038/s41586-019-1682-5.
- [4] FRAUNHOFER INSTITUTE FOR SYSTEMS AND INNOVATION RESEARCH ISI. Battery Recycling in Europe: Capacities and Demand – Update 2025. Fraunhofer ISI Battery Update, 2025. Available at: [https://www.isi.fraunhofer.de/en/blog/themen/batterie-update/batterie-recycling\\_europa\\_kapazitaeten\\_bedarf\\_update\\_2025.html](https://www.isi.fraunhofer.de/en/blog/themen/batterie-update/batterie-recycling_europa_kapazitaeten_bedarf_update_2025.html) [Accessed: May 2026].
- [5] TRANSPORT & ENVIRONMENT. From Waste to Value: The Potential for Battery Recycling in Europe. Transport & Environment / BloombergNEF, 2024. Available at: <https://www.transportenvironment.org/articles/from-waste-to-value-the-potential-for-battery-recycling-in-europe> [Accessed: May 2026].
- [6] ACCUREC RECYCLING GmbH. Comparative Study: Pyrometallurgical vs. Hydrometallurgical Battery Recycling. Accurec, 2021. Available at: <https://accurec.de/wp-content/uploads/2021/04/Accurec-Comparative-study.pdf>.
- [7] GANTZ, P.C., PANJIYAR, L., NEUMANN, A., NEUMANN, M., ROGGENDORF, H., WEHRSPHON, R., STÖBER, S., and STEPHAN-SCHERB, C. Lithium-Phase Identification in an Industrial Lithium-Ion-Battery Recycling Slag: Implications for the Recovery of Lithium. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2025, 6(5), 2400338. DOI: 10.1002/aesr.202400338.
- [8] MACHALA, M.L., CHEN, X., et al. Life cycle comparison of industrial-scale lithium-ion battery recycling and mining supply chains. *Nature Communications*, 2025, 16, 988. DOI: 10.1038/s41467-025-56063-x.
- [9] HANNA, R., et al. Life cycle assessment of lithium-ion battery recycling: evaluating the impact of recycling methods and energy systems. *Environmental Science & Technology*, 2025. DOI: .
- [10] ALMAHRI, R., AN, H. Evaluating economic and environmental viability of recycling lithium-ion battery for electric vehicles in the Middle East: a case study in the UAE. *Humanities and Social Sciences Communications*, 2025, 12, 508. DOI: 10.1057/s41599-025-04629-x.
- [11] DIAZ, L.A., STRAUSS, M.L., ADHIKARI, B., KLAEHN, J.R., MCNALLY, J.S., and LISTER, T.E. Electrochemical-assisted leaching of active materials from lithium ion batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 161, 104900. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104900.
- [12] ZHONG, K., KANG, M., YE, Z., MENG, B., HOU, X., TIAN, Z., YANG, K., WANG, Q., and FANG, Z. Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Mediated synergistic electrochemical leaching of spent lithium-ion batteries under low voltage: a green chemistry approach. *Green Chemistry*, 2025, 27, 5531–5545. DOI: 10.1039/d5gc00852b.
- [13] KIM, K., CANDEAGO, R., RIM, G., RAYMOND, D., PARK, A.-H.A., and SU, X. Electrochemical approaches for selective recovery of critical elements in hydrometallurgical processes of complex feedstocks. *iScience*, 2021, 24, 102374. DOI: 10.1016/j.isci.2021.102374.
- [14] LOMBARDO, G., et al. Selective lithium recovery from spent lithium-ion batteries: Chemical ESLR methods. Chalmers University of Technology, 2021. <https://research.chalmers.se/publication/525282>.
- [15] HADDAD, A.Z., CHA, H., MCDONOUGH, L., DUN, C., POHLMAN, G., URBAN, J.J., and KOSTECKI, R. Electrochemical lithium extraction from hectorite ore. *Communications Chemistry*, 2024, 7, 285. DOI: 10.1038/s42004-024-01378-x.
- [16] SCHIAVI, P.G., MARRANI, A.G., RUSSINA, O., D'ANNIBALE, L., AMATO, F., PAGNANELLI, F., and ALTIMARI, P. Aqueous electrochemical delithiation of cathode materials as a strategy to selectively recover lithium from waste lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 88, pp. 144–153. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.09.040.
- [17] STRAUSS, F., SCHLADT, T.D., BECKERS, J., et al. Evolution of structure and lithium dynamics in LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (NMC811) cathode material during electrochemical cycling. *Chemistry of Materials*, 2019, 31, 8630–8640. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00140.

- [18] SHEN, A., ZOU, Y., WANG, Q., DRYFE, R.A.W., HUANG, X., NIU, S., QU, L., and JIA, Y. Oxygen reduction reaction in a droplet on graphite: direct evidence that the edge is more active than the basal plane. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53, pp. 10804–10808. DOI: 10.1002/anie.201406695.
- [19] WYGANT, B.R., KAWASHIMA, K., and MULLINS, C.B. Reliable reporting of Faradaic efficiencies for electrocatalysis research. *Nature Communications*, 2023, 14, 1090. DOI: 10.1038/s41467-023-36880-8.
- [20] SPECK, F.D., and CHEREVKO, S. Electrochemical copper dissolution: a benchmark for stable CO<sub>2</sub> reduction on copper electrocatalysts. *Electrochimica Acta*, 2020, 341, 136066. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136066.
- [21] GÜNTER, F.J., and WASSILIADIS, N. State of the Art of Lithium-Ion Pouch Cells in Automotive Applications: Cell Teardown and Characterization. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022, 169, 030515. DOI: 10.1149/1945-7111/ac4b2f.
- [22] SOMMERVILLE, R., SHAW-STEWART, J., GOODSHIP, V., ROWSON, N., and KENDRICK, E. A physical comparison of lithium-ion battery formats. *Journal of Energy Storage*, 2021, 36, 102390. DOI: 10.1016/j.est.2021.102390.
- [23] ZOU, H., et al. Leaching of NMC industrial black mass in the presence of LFP. *Scientific Reports*, 2024. DOI: 10.1038/s41598-024-61569-3.
- [24] LÁZARO, I., MARTÍNEZ-MEDINA, N., RODRÍGUEZ, I., ARCE, E., and GONZÁLEZ, I. The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 1995, 38(3), pp. 277–287. DOI: 10.1016/0304-386X(94)00070-J.
- [25] AHLBERG, E., and ÁSBJÖRNSSON, J. Carbon paste electrodes in mineral processing: An electrochemical study of galena. *Hydrometallurgy*, 1993, 34(2), pp. 171–185. DOI: 10.1016/0304-386X(93)90033-A.
- [26] KHEZRI, M., REZAI, B., ABDOLLAHZADEH, A.A., WILSON, B.P., MOLAEINASAB, M., and LUNDSTRÖM, M. Cyclic voltammetry and potentiodynamic polarization studies of chalcopyrite concentrate in glycine medium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(2), pp. 545–554. DOI: 10.1016/S1003-6326(21)65516-4.
- [27] XU, X., STURM, S., SAMARDZIJA, Z., SCANCAR, J., MARKOVIC, K., and ZUZEK ROZMAN, K. A facile method for the simultaneous recovery of rare-earth elements and transition metals from Nd–Fe–B magnets. *Green Chemistry*, 2020, 22, pp. 1105–1112. DOI: 10.1039/C9GC03047J.
- [28] GRIŠKONIS, E., et al. Copper sulfide and graphite felt composites as promising electrode materials for sodium-ion electrochemical systems. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024. DOI: 10.1021/acsami.3c18260.
- [29] GAO, Q., et al. Neutral aqueous electrolytes for supercapacitors: comparative study of Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. HAL open archive, hal-03486289. Available at: <https://hal.science/hal-03486289/document>.
- [30] TANG, W., et al. Electrochemical ion-exchange of LiFePO<sub>4</sub> to NaFePO<sub>4</sub> in aqueous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016. DOI: 10.1039/C6TA01111J.
- [31] LI, W., et al. Electrochemical stability of carbon electrodes in 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH ≈ 6.5): OER onset ≈ +1.7 V vs Ag/AgCl. Utah State University Digital Commons. Available at: [https://digitalcommons.usu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1751&context=chem\\_facpub](https://digitalcommons.usu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1751&context=chem_facpub).
- [32] CHEN, L., et al. *ACS Energy Letters*, 2020. DOI: 10.1021/acsenerylett.0c00321. (E<sub>RHE</sub> = E<sub>Ag/AgCl</sub> + 0.706 V in neutral Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at pH 7.)