

UNIVERSITATEA POLITEHNICA BUCUREȘTI
Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor
Școala Doctorală Știința și Ingineria Materialelor



REZUMAT AL TEZEI DE DOCTORAT
CERCETĂRI TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE PRIVIND
RECUPERAREA ȘI VALORIFICAREA COBALTULUI DIN
PASTA ACTIVĂ A BATERIILOR LI-ION/LCO UZATE

Autor: Drd. Cristina-Mădălina TOMA

Conducător de doctorat: Prof.dr.ing. Valeriu-Gabriel GHICA

Conducător științific:

Prof.dr.ing. Valeriu-Gabriel GHICA
de la Universitatea Politehnica București

Referenți științifici:

Prof.dr.ing. Mihai BUZATU
de la Universitatea Politehnica București

Prof.dr.ing. Rodica Mariana ION
de la Universitatea Valahia Târgoviște

Prof.dr.ing. Ana Virginia SOCALICI
de la Universitatea Politehnica Timișoara

BUCUREȘTI,

2020

PREFAȚĂ

Creșterea cererii de dispozitive electronice pe piață, efect al progresului tehnologic din ultimii ani și al creșterii populației, a influențat creșterea prețului metalelor utilizate în aceste dispozitive, ceea ce a determinat ca reciclarea acestora să devină un subiect de din ce în ce mai interesant în domeniul științei materialelor, cu efecte asupra protecției mediului înconjurător și cu implicații economice. Metodele de reciclare a bateriilor uzate provenite de la telefoanele mobile trebuie să se orienteze pe tehnologii practice pe scară largă, cu impact redus asupra mediului înconjurător și cu posibilitatea reutilizării materialelor obținute în alte domenii industriale. Această lucrare se axează în principal pe recuperarea cobaltului de pe catodul bateriilor uzate Li-ion provenite de la telefoane mobile.

Teza de doctorat este împărțită în 4 capitole și organizată în 2 părți: studiul literaturii de specialitate și cercetarea experimentală.

În primul capitol este prezentată legislația UE privind colectarea și sortarea bateriilor Li-ion uzate cu transpunerea acesteia în legislația națională, alături de o clasificarea a bateriilor Li-ion.

Al doilea capitol se axează pe clasificarea tehnicilor de reciclare a bateriilor uzate Li-ion și a necesității recuperării cobaltului din aceste baterii.

Cel de-al treilea capitol prezintă aparatura de laborator utilizată și pașii urmați în recuperarea cobaltului de pe catodul bateriilor uzate Li-ion. Acesta prezintă și rezultatele experimentale obținute, care s-au coroborat cu rezultatele obținute în urma modelării matematice.

Ultimul capitol prezintă concluziile aferente studiului teoretic și rezultatelor experimentale, contribuțiile personale și perspectivele viitoare de cercetare.

Cercetările efectuate pe toată durata stagiului doctoral au avut în vedere îndeplinirea următoarelor obiective:

- Studiul teoretic cu privire la tehnologiile de reciclare a bateriilor uzate Li-ion provenite de la telefoane mobile.
- Stabilirea direcției de cercetare cu privire la recuperarea cobaltului, ținând cont de reglementările impuse de Uniunea Europeană în domeniul bateriilor uzate reciclate.
- Realizarea experimentelor în legătură cu recuperarea cobaltului. Determinarea și interpretarea factorilor de influență ai procesului de recuperare (timp, putere, concentrația acidului) asupra randamentului de leșiere, cu scopul recuperării cobaltului.
- Modelarea matematică a valorilor obținute la recuperarea prin procedeul ultrasonarii în mediu acid a cobaltului din bateriile Li-ion uzate, în scopul optimizării procesului.
- Obținerea din cobaltul recuperat din bateriile Li-ion uzate a pigmentului de albastru de cobalt, produs intens solicitat în industria coloranților și cu preț ridicat de valorificare.
- Propuneri de direcții de îmbunătățire ale procesului de recuperare a materialului catodic activ provenit de la bateriile Li-ion uzate.

Cercetările experimentale și prelucrarea datelor obținute au fost realizate în Laboratorul de Hidrometalurgie al Departamentului de Inginerie și Management al Materialelor Metalice din cadrul Facultății de Știința și Ingineria Materialelor.

Cu ocazia definitivării tezei de doctorat, doresc să adresez mulțumiri tuturor celor care m-au îndrumat, sprijinit și corectat pe tot parcursul elaborării tezei.

În primul rând doresc să mulțumesc membrilor familiei care m-au sprijinit și încurajat permanent să-mi valorific potențialul și oportunitățile.

Doresc să-mi exprim recunoștința și gratitudinea față de conducătorul de doctorat, domnul Prof.dr.ing. Valeriu-Gabriel GHICA, pentru atitudinea determinantă în realizarea tezei, pentru îndrumarea la înalt nivel științific pe întreaga durată a stagiului doctoral, până la finalizarea tezei de doctorat.

Mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare Prof. dr.ing. Mihai BUZATU, Prof.dr.ing. Augustin SEMENESCU, Conf.dr.ing. Mihai BUȚU, pentru informațiile furnizate pentru pregătirea cercetărilor experimentale, la prelucrarea și interpretarea datelor obținute, pentru sugestiile referitoare la elaborarea lucrărilor științifice publicate.

Aduc mulțumiri cadrelor didactice și personalului administrativ din Departamentul de Ingineria și Managementul Obținerii Materialelor Metalice, pentru buna colaborare avută pe toată durata elaborării tezei de doctorat.

Mulțumesc Birourilor ERASMUS din cadrul Universității Politehnica din București și din cadrul Universității Obuda din Budapesta (în mod deosebit Conf. dr.ing. TÜNDE ANNA KOVÁCS), care mi-au facilitat desfășurarea unui stagiu de documentare și cercetare la Faculty of Mechanical and Safety Engineering, Obuda University, Budapesta, Ungaria.

Doresc să aduc mulțumirile mele conducerii Universității Politehnica București, Facultății de Ingineria Materialelor, pentru asigurarea bazei materiale și a nivelului academic pe întreaga durată a elaborării tezei.

CUPRINS

Introducere	7
1. Prezentarea temei tezei de doctorat cu titlul: „Cercetări teoretice și experimentale privind recuperarea și valorificarea cobaltului din pasta activă a bateriilor Li-ion/LCO uzate”.....	7
2. Studiul actual al cercetării în tematica tezei de doctorat cu titlul: „Cercetări teoretice și experimentale privind recuperarea și valorificarea cobaltului din pasta activă a bateriilor Li-ion/LCO uzate”.....	8
3. Justificarea alegerii temei de cercetare a tezei de doctorat cu titlul: „Cercetări teoretice și experimentale privind recuperarea și valorificarea cobaltului din pasta activă a bateriilor Li-ion/LCO uzate”.....	9
4. Proiectul programului de cercetare științifică în vederea realizării tezei de doctorat cu titlul: „Cercetări teoretice și experimentale privind recuperarea și valorificarea cobaltului din pasta activă a bateriilor Li-ion/LCO uzate”.....	10
 PARTEA I ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE PRIVIND SITUAȚIA VALORIFICĂRII BATERIILOR LI- ION UZATE	
Capitolul 1. Gestionarea bateriilor Li-ion	13
Capitolul 1.1. Legislația Uniunii Europene privind bateriile uzate și transpunerea ei în legislația națională.....	13
Capitolul 1.2. Bateriile electrice. De la pila voltaică la telefonul mobil și automobilul electric.....	16
Capitolul 1.3. Componentele bateriei Li-ion.....	20
Capitolul 1.4. Clasificarea bateriilor Li-ion.....	23
Capitolul 1.5. Necesitatea recuperării cobaltului din bateriile Li-ion uzate.....	29
Capitolul 2. Tehnologii de reciclare a bateriilor Li-ion uzate	31
Capitolul 2.1. Procedee mecanice de reciclare a bateriilor Li-ion.....	33
Capitolul 2.2. Procedee chimice de reciclare a bateriilor Li-ion.....	37
Capitolul 2.3. Procedee electrochimice de reciclare a bateriilor Li-ion.....	42
Capitolul 2.4. Procedee combinate de reciclare a bateriilor Li-ion.....	44
 PARTEA II CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII PRIVIND RECUPERAREA ȘI VALORIFICAREA COBALTULUI CONȚINUT ÎN PASTA CATODICĂ A BATERIILOR LI-ION/LCO UZATE	
Capitolul 3. Cercetări experimentale privind recuperarea și valorificarea cobaltului conținut în pasta catodică a bateriilor LCO uzate	50
Capitolul 3.1. Materiale utilizate în cercetările experimentale.....	50
Capitolul 3.2. Aparatura de lucru și de investigație utilizată. Mod de lucru. Calculul randamentului de recuperare.....	53

Capitolul 3.3.	Metoda recuperării pastei active cu conținut de cobalt de pe catodul de aluminiu utilizând o baie de ultrasonare și acidul citric ca mediu de leșiere.....	60
Capitolul 3.3.1	Influența parametrilor tehnologici (temperatură, timp, concentrație acid citric, ș.a.) asupra randamentului de recuperare.....	62
Capitolul3.3.2.	Caracterizarea pastei active cu conținut de cobalt recuperate prin procedeul de ultrasonare în mediu de acid citric a bateriilor LCO uzate; observații și concluzii.....	65
Capitolul3.3.3.	Modelarea matematică a procesului de recuperare prin procedeul de ultrasonare în mediu de acid citric a bateriilor LCO uzate.....	67
Capitolul 3.4.	Metoda recuperării pastei active cu conținut de cobalt de pe catodul de aluminiu utilizând o baie de ultrasonare și acidul acetic ca mediu de leșiere.....	79
Capitolul3.4.1.	Influența parametrilor tehnologici (temperatură, timp, concentrație acid acetic,ș.a.) asupra randamentului de recuperare.....	81
Capitolul3.4.2.	Caracterizarea pastei active cu conținut de cobalt recuperate prin procedeul de ultrasonare în mediu de acid acetic a bateriilor LCO uzate; observații și concluzii.....	84
Capitolul 3.5.	Valorificarea cobaltului rezultat de la separarea pastei active de catodul bateriilor Li-ion cu obținerea pigmentului de albastru de cobalt (CoAl_2O_4).....	87

PARTEA III

Capitolul 4.	Concluzii și contribuții originale.....	95
Bibliografie	99

Anexe

Diseminarea rezultatelor/Citări	105
Lucrări publicate	107
Opis figuri	115
Opis tabele	117
Listă abrevieri	118
Curriculum Vitae	118

Cuvinte cheie:

- **Baterii Li-ion uzate**
- **Baie de ultrasonare**
- **Material catodic**
- **Albastru de cobalt**
- **Leșiere**
- **Acid acetic**
- **Acid citric**

1. Justificarea alegerii temei de cercetare a tezei de doctorat cu titlul: „Cercetări teoretice și experimentale privind recuperarea și valorificarea cobaltului din pasta activă a bateriilor Li-ion/LCO uzate”

Cobaltul, alături de litiu sunt cele două metale strategice folosite la realizarea bateriilor litiu-ion care alimentează smartphone-urile, laptopurile și mașinile electrice produse de companii ca Apple, Samsung și marii constructori auto; Cobaltul este însă de cinci ori mai scump decât Litiu (80000\$/t -2018). Cererea pentru cobalt s-a triplat la nivel global în ultimii cinci ani și se estimează că acest ritm de creștere va continua și în viitor, în special ca urmare a accelerării producției de mașini electrice.

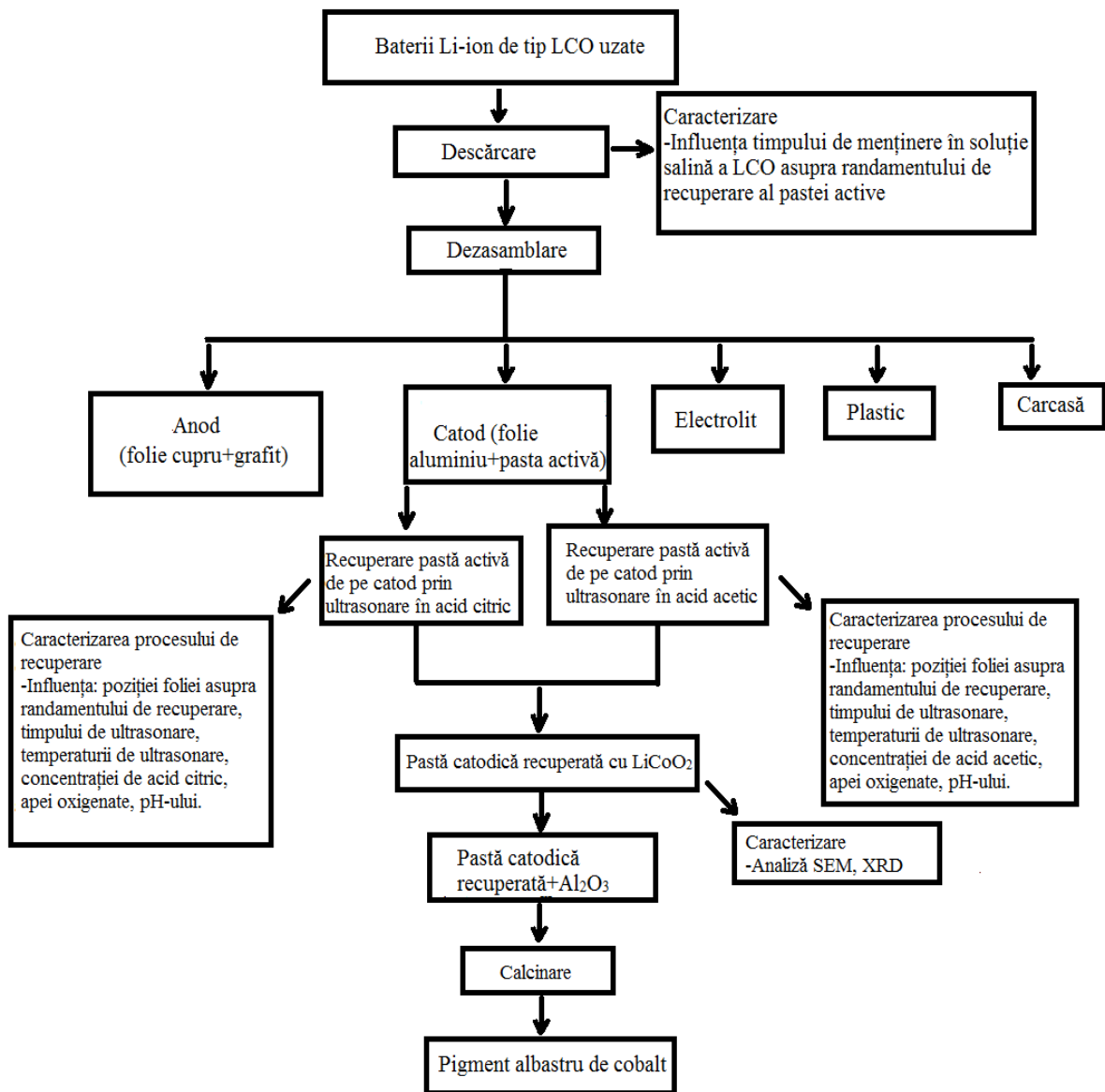
Studiul geologic al Statelor Unite estimează rezervele mondiale de cobalt la 7,100,000 de tone metrice. Republica Democratică Congo (RDC) produce separat 63% din cobaltul mondial. Această cotă de piață poate atinge 73% până în 2025, dacă extinderea planificată de către producătorii mineri precum Glencore Plc are loc așa cum este de așteptat. Iar până în 2030, cererea la nivel mondial ar putea fi de 47 ori mai mare decât în 2017 [2]. Cererea de cobalt pune o presiune foarte mare pe cercetători pentru găsirea de soluții de recuperare și reciclare a bateriilor Li-ion cu conținut de cobalt. Soluțiile actuale oferite sunt la nivel de laborator, cel mult pilot. Principalele uzine de reciclare a bateriilor Li-ion sunt în China și Coreea de Sud (care sunt și principalii producători de astfel de baterii) și momentan mai mult stochează decât prelucrează aceste baterii în așteptarea unor soluții mai viabile de reciclare.

Concentrarea metalurgiei extractive a acestui metal într-un perimetru restrâns, instabil politic, cu condiții dure și inumane de folosire a forței de muncă (problemelor morale ridicate de utilizarea copiilor de către companiile miniere chineze care câștigă teren în RDC și în Africa, în general), au determinat cercetătorii, care lucrează în domeniul bateriilor Li-ion, să încerce să limiteze proporția acestui metal în compoziția pastei catodice și să o înlocuiască cu alte metale precum Ni, Ti.

Un motiv la fel de important, care justifică cercetările în acest domeniu, îl reprezintă protecția mediului. Este cunoscut faptul că bateriile Li-ion uzate, nedescărcate complet, ajunse la groapa de gunoi pot provoca incendii devastatoare, greu de stins. Acest lucru se produce din cauza interacțiunii aerului cu electoliții inflamabili din baterii, atunci când bateria nu este complet descărcată și carcasa cedează.

În 2018, cantitatea de baterii, care a ajuns la reciclarea, a fost estimată la 97.000 de tone. Dintre acestea, peste 67.000 de tone au fost procesate în China și 18.000 de tone în Coreea de Sud. În 2018, peste 14.000 de tone de cobalt, echivalentul a peste 10 la sută din aprovizionarea din surse minate, au fost disponibile prin reciclare. În viitor, valoarea de piață a industriei de reciclare a bateriilor cu litiu-ion se estimează, că se va ridica la o valoare de 2,6 miliarde USD (2025) la prețurile metalelor din decembrie 2018. Din aceasta, cobaltul va reprezenta 58% și litiu 17%.

Dacă luăm în calcul pentru a justifica alegerea acestei teme numai aceste motive, putem considera că, recuperarea metalelor utile din surse secundare (impropriu denumite deșeuri) reprezintă o necesitate economică și o obligație ecologică.



4. Schema proiectului de cercetare

Partea I. Analiza literaturii de specialitate privind situația valorificării bateriilor uzate

Li-ion

Capitolul 1.3. Componentele bateriei Li-ion

Bateria este prin definiție orice sursă de energie electrică generată prin conversia directă a energiei chimice și este compusă din una sau mai multe celule primare (nereîncărcabile) sau din una sau mai multe celule secundare (reîncărcabile). Bateria portabilă sau acumulatorul se definește ca orice tip de baterie sau acumulator care este sigilat, și poate fi transportabil; a nu de confunda cu bateria (acumulatorul) industrială sau bateria (acumulatorul) auto. [5]

O baterie secundară Li-ion este alcătuită în principal din: anod, catod, electrolit organic și un separator, carcasă, elemente de închidere (Figura 1.6).[34]

Printre metalele conținute de bateriile Li-ion se află cobaltul și litiul, elemente principale de interes din cauza prețului și a epuizării resurselor de aceste minereuri. Conținuturile de cobalt și litiu din bateriile uzate Li-ion se află în procent de 5-15% în cazul cobaltului și respectiv, 2-7% în cel al litiului; aceste procente sunt deosebit de mari în comparație cu procentele de cobalt și litiu din minereurile naturale.

Bateria funcționează pe baza mișcării permanente a ionilor de litiu între cei doi electrozi. Catodul reprezintă o folie de aluminiu acoperită cu un material activ, care în majoritatea cazurilor este LiCoO_2 , adezivi - PVDF și conductori electrici. Anodul este o folie de cupru acoperită cu un amestec de grafit, conductori electrici și adezivi PVDF. Electrolitul constă într-o sare de litiu aflată într-un amestec de solvenți organici. Separatorul este o peliculă microporoasă alcătuită din polimeri, care separă cei doi electrozi unul de celălalt prevenind scurt-circuitul acestora la un contact direct, iar carcasa este alcătuită dintr-un amestec de aluminiu și plastic.[34, 35, 36]

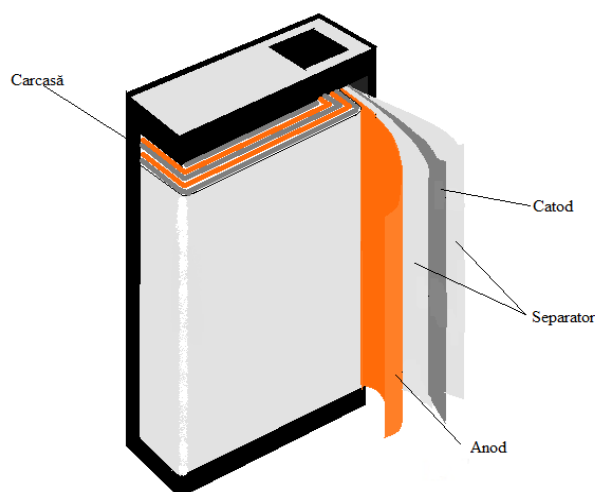


Fig. 1.6. Componentele unei baterii Li-ion

Bateriile cu litiu sunt folosite pe scară largă ca surse de energie electrochimică în dispozitivele moderne de zi cu zi. Ele sunt preferate adesea în locul sistemelor convenționale cu electroliți apoși, ca de exemplu bateriile reîncărcabile Ni-Cd.[37] Majoritatea sistemelor Li-ion folosesc un material tip LiXMA_2 la electrodul pozitiv și grafit la electrodul negativ.

Materialele folosite la catod includ LiCoO_2 , LiNiO_2 și LiMn_2O_4 . Bateriile Li-ion conțin electroliți toxici și flamabili și un lichid organic din substanțe dizolvabile precum LiClO_4 , LiBF_4 și LiPF_6 . [38]

Bateriile Litiu-ion conțin în principal metale (5-20% Co, 5-10% Ni, 5-7% Li), materiale plastice (în proporție de 7%), substanțe chimice organice (15%); compoziția poate varia ușor în funcție de diferiții fabricanți. [39]

Capitolul 2. Tehnologii de reciclare a bateriilor Li-ion uzate

Procesul de reciclare poate fi definit ca procesul, care începe după colectarea și posibilă sortare și/sau pregătirea pentru reciclare a deșeurilor de baterii și acumulatori obținuți de o instalație de reciclare și care se finalizează atunci când fracțiile de ieșire sunt produse pentru a fi utilizate în scopul lor inițial sau în alte scopuri, fără a fi supuse unei tratări ulterioare și care au încetat să mai fie deșeuri.

Procesele de reciclare a bateriilor Li-ion uzate trebuie să își propună obligatoriu reciclarea a 50% din greutatea medie a bateriilor Li-ion uzate. [52] Procesul de reciclare a bateriilor uzate Li-ion presupune parcurgerea a 2 etape: separarea fracțiilor ce aparțin bateriei și recuperarea de metale, compuși metalici, plastic, a tuturor produșilor utili. Procesul de reciclare începe după operația de pregătire pentru reciclare a bateriilor uzate și se termină după obținerea unor compuși de recuperare. [52].

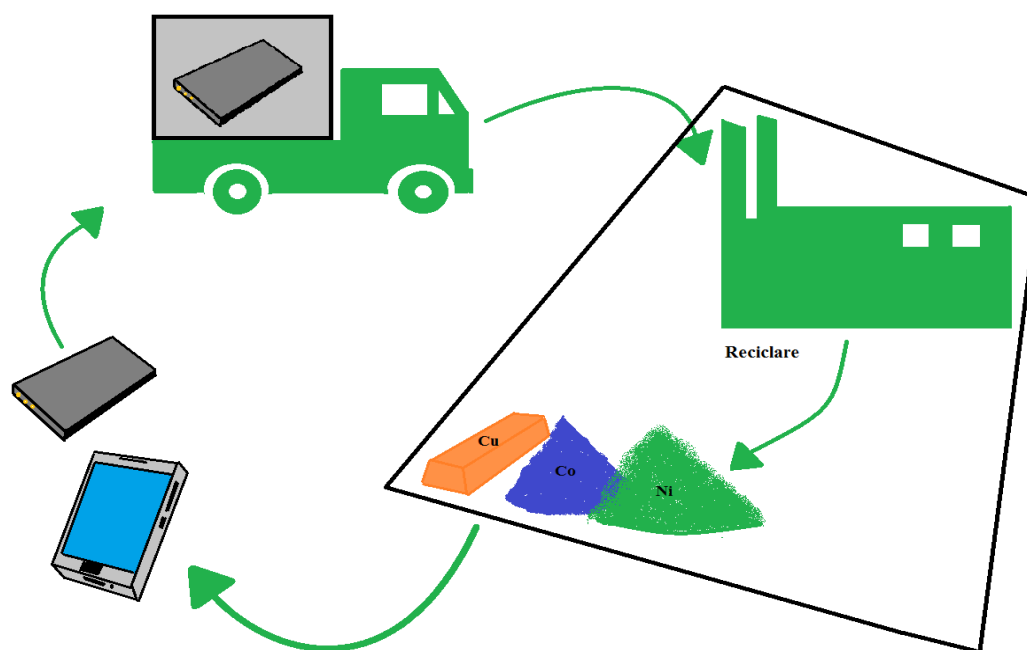


Fig.2.1. Etapele procesului de reciclare

Principalele procese, care stau la baza acestor tehnologii, sunt fie procese fizice, fie procese chimice, dar cel mai adesea este necesară combinarea mai multor metode pentru obținerea rezultatului dorit. Tehnologiile clasice de reciclare a bateriilor uzate Li-ion impun la început descărcarea completă a bateriei, demontarea acesteia și în final aplicarea unor metode fizice și chimice avantajoase de prelucrare. [53][54]

PARTEA II

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII PRIVIND RECUPERAREA ȘI VALORIFICAREA COBALTULUI CONȚINUT ÎN PASTA CATODICĂ A BATERIILOR LI-ION/LCO UZATE

Capitolul 3.1. Materiale utilizate în cercetările experimentale

În Tabelul 3.1. sunt prezentate câteva tipuri de baterii utilizate în experimentele realizate în cadrul Laboratorului de Hidrometalurgie din cadrul Departamentului de Ingineria și Managementul Obținerii Materialelor Metalice, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor din cadrul Universității Politehnica din București.

Înainte de a fi dezmembrate, bateriile au fost complet descărcate pentru a evita aprinderea electrolitului în contact cu aerul.

Bateriile au fost cântărite înainte și după dezmembrare, pe componente (Tabelul 3.2.) și valorile determinate sunt în concordanță cu cele publicate de alți cercetători [82].

Tabelul 3.1.Caracteristicile bateriilor utilizate în etapa experimentală

Tipul bateriei	Capacitatea, [mAh]	Tensiunea electrică, [V]	Energia, [Wh]
NOKIA BL-45	860	3.7	3.2
NOKIA BL-5CB	800	3.7	3.0
NOKIA BR-5C		3.7	
NOKIA BL-5B	890	3.7	
SAMSUNG MODEL:AB043446BE		3.7	2.96
SAMSUNG MODEL:AB463446BU	800	3.7	
NOKIA BL-5CA	1050	3.7	
NOKIA BL-5C	1020	3.7	3.8
ALCATEL	400	3.7	1.48
SAMSUNG BST3958SE		3.7	
SAMSUNG X480	600	3.7	

Tabelul 3.2.Masa medie a componentelor bateriilor Li-ion utilizate.

Componentă	Material	Greutate	Greutate
		g/baterie	%
Carcasă		5,290	29,21
Elemente din plastic	Plastic	0,919	5,07
Electrod negativ	Grafit	5,020	27,72
Electrod pozitiv	LiCoO ₂	6,881	37,99
TOTAL	-	18,11	100
Baterie întregă	-	19,29	
Pierderi desfacere	-	1,18	

În toate studiile experimentale realizate au fost utilizate baterii Li-ion uzate provenite de la telefoane mobile (Fig.3.1).

Din motive de siguranță, bateriile uzate de tip LCO folosite în cercetări, au fost mai întâi descărcate complet prin menținere într-o soluție salină de NaCl (200g/l) timp 1 h, altfel existând pericolul aprinderii electrolitului la contactul cu aerul.

În Fig.3.2. sunt prezentate catodul – folie de aluminiu acoperită cu pastă activă (a), respectiv anodul – folie de cupru acoperită cu grafit (b), după dezmembrarea unei baterii LCO.

În Fig.3.3. sunt prezentate restul elementelor rezultate din dezmembrarea unei baterii LCO (carcasă, separatori).



Fig.3.1. Tipuri de baterii folosite pentru recuperarea cobaltului.

Componentele bateriilor Li-ion sunt prezentate în figurile 3.2, 3.3.



a)

b)

Figura 3.2. Electrozi baterii Li-ion/LCO - a) electrod pozitiv (catod) b) electrod negativ (anod)



Figura 3.3. Carcasă, elemente din masa plastică (elemente susținere, separatori) provenite din dezmembrarea unei baterii LCO.

Capitolul 3.2. Aparatura de lucru și de investigație utilizată.

Mod de lucru. Calculul randamentului de recuperare

Pentru efectuarea lucrărilor de cercetare experimentale la nivel de laborator pentru recuperarea pastei active de pe catodul bateriilor Li-ion uzate, s-au folosit următoarele dispozitive, după cum urmează:

- **Balanță electronică tip EMB 200-3, Kern** (Fig.3.4), pe care se pot cântări max. 200 g.
Reproductibilitate=0.001 g ; Liniaritatea=+/-0.005 g ; Dimensiunile carcasei=170 x 240 x 54 mm ; Ecran LCD mare cu o dimensiune a cifrelor de 15 mm.



Fig.3.4. Balanța electronică EMB 200-3, Kern.

Baie de ultrasonare tip Emmi-12HC (Fig.3.5) cu următoarele caracteristici :
Material carcasă – oțel inoxidabil ; frecvență de curățare = 45 kHz ; timpul de curățare = 1-60 min ; volum = 1,2 l ; temperatura de încălzire = 20 – 80° C ; dimensiune baie 200x100x65 mm; putere ultrasonică maximă = 80 W ; regulatorul de putere

ultrasonică = 50/75/100 %; dimensiuni L x l x l 260 x140 x 180 mm; temperatura de încălzire 20-80 °C.



Fig. 3.5. Baie de ultrasonare Emmi-12HV.

Phmetru HI 83141

Phmetru HI 83141 (Fig.3.6) capabil să măsoare pH-ul și temperatura cu un grad de acuratețe ridicat și un timp de răspuns rapid. Folosește electrodul de pH HI 1230B și sonda de temperatură HI 7669AW, cu următoarele caracteristici :

intervalul de măsurare 0,00 la 14,00 pH, +/- 1999 mV, 0,0 la 100,0 ° C

rezoluția 0,01 pH/1 mV/0,1 ° C

acuratețea +/- 0,01 pH, +/- 1 mV, +/- 0,4 ° C

dimensiuni 145x 80x 36 mm

greutate 230 g



Fig. 3.6. Phmetru HI 83141

Analiza structurală și microstructurală Sistem de difracție cu raze X(Fig.3.7)

Producător :PANalytical
Model : X'Pert PRO MPD
Anul de producție : 2008



Fig. 3.7. Sistem de difracție cu raze X de tip X'Pert PRO MPD.

Descriere[83]

Sursa de raze X : tub de raze X cu anod de Cu, focalizare liniară și punctiformă ;
Goniometru : vertical theta-theta ;
Detector : proporțional cu un canal ;
Etape probe : pentru lucrul în reflexie și transmisie ;
Sistem 14parate14re14or pentru controlul măsurărilor și a componentelor electrice;
Generator de înaltă tensiune ;
Tub ceramic în care se află tubul de raze X(cu alpha) ;
Module PREFIX.

Microscop electronic cu baleiaj(SEM)(Fig.3.8)

Producător : FEI
Model : QUANTA 450 FEG
Anul de producție : 2015



Fig. 3.8.Microscop electronic cu baleiaj(SEM)

Descriere[84]

Rezoluția minimă în imagistica cu electroni secundari la 30kV :

- 1 nm sau mai bună în mod de lucru la vid înalt ;
- 5 nm sau mai bună în mod de lucru la vid scăzut.

Controlul temperaturii cu precizie pe un domeniu de temperatură între -20°C și 60°C.

Mixarea color a imaginilor direct achiziționate de la 2 sau 3 detectori independenți pentru obținerea unei imagini în pseudocolori pentru evidențierea semnalului de împrăștiere unghiulară sau energetică.

Achiziția simultană, la o singură scanare, a 4 imagini cu surse diferite (detectori sau segmentele aceluiași detector) pentru scăderea timpului de scanare.

- 1) Detector convențional Everhart-Thornley (SED) pentru detecția semnalului de electroni secundari (SE), poate funcționa în două moduri-SE și BSE-funcție de polarizare.
- 2) Detector de electroni secundari în mediul gazos cu câmp larg de vizionare Large Field Detector-Gaseous Secondary Electrons Detector (LF-GSED) pentru imagistică în vid scăzut, atât la tensiuni înalte cât și joase.
- 3) Detectorul Gaseous Secondary Electrons Detector (GSED) optimizat pentru imagistica de electroni secundari în vid ultra-scăzut (ESEM) și mediu gazos.
- 4) Detectorul direcțional de electroni retro-împrăștiați Solid State-Directional Back-Scattered Detector (DBS) optimizat pentru lucrul în High Vacuum și Low Vacuum pentru imagistică de compoziție și topografie a suprafeței studiate prin detecția electronilor retroîmprăștiați de probă sub unghiuri diferite, de la 0° până la 90°.
- 5) Detector de electroni secundari (SE) montat în coloană In-Column Detector (ICD) este un detector cu scintilație care are posibilitatea ca în modul de lucru cu decelerare de fascicul în vid înalt să detecteze semnalul SE cu o rezoluție de 1.0 nm.
- 6) Detector STEM cu semiconductori pentru imagistică de înaltă rezoluție în câmp luminos și în câmp întunecat pentru probele de densitate joasă preparate pentru TEM și măsurarea dimensiunilor critice.
- 7) Detector WetSTEM și controlerul de 15 separate 15re Peltier/Heating Stage Control Kit care oferă posibilitatea analizelor probelor subțiri sau groase (bulk) complet hidratate, oferind posibilitatea controlului atât al temperaturii cât și al presiunii pe timpul vizualizării și analizării probelor studiate.
- 8) Detectorul EDS cu tehnologia Silicon Drift (SDD)- EDAX Octane Plus
- 9) Cameră IR-CCD pentru vizualizarea și poziționarea în siguranță a probei.
- 10) Cameră optică CCD color, denumită Nav-Cam 450, pentru vizualizarea globală a probei în vederea realizării unei navigări ușoare și intuitive.

Cuptorul NABERTHERM N17/HR(Fig.3.9)

Specificație [85]

Tip de controler C440

Dimensiuni interioare (lungime x adâncime x înălțime) 250 x 500 x 140 mm

Dimensiuni exterioare (lungime x adâncime x înălțime) 800 x 900 x 600 mm

Model de masă

Controlul temperaturii : Minute până la Tmax : 120

Capacitate : 17 L

Temperatura (maximă) 1280 ° C



Fig.3.9.Cuptor pentru Preîncălzire Materiale Metalice și pentru Tratamente Termice

Modul de lucru

În toate studiile experimentale realizate, au fost utilizate baterii Li-ion uzate provenite de la telefoane mobile. Primul pas a constat în introducerea bateriilor Li-ion într-o soluție salină de NaCl (200 g/l) timp 1 h, cu scopul descărcării complete a acestora.

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

Metoda folosită pentru a recupera pasta activă de pe catodul bateriilor Li-ion este cea de ultrasonare în mediu acid. Așa cum se poate observa în Fig.3.10., ultrasunetele joacă un rol important în procesul de curățare al pastei active de pe folia catodică, deoarece acestea trimit impulsuri foliei, care ajută la desprinderea pastei active în bucăți de diferite mărimi. [86]

Reciclarea materialului catodic LiCoO_2 prin tehnologia cu ultrasunete a fost folosită pentru prima oară în 2009 de către Jinhui Li și colaboratorii săi [87], care au dezvoltat un proces combinat (spălarea cu ultrasunete și agitarea soluției). Jinhui Li și colaboratorii săi au stabilit că prin utilizarea atât a agitării, cât și a spălării cu ultrasunete, un procent ridicat din materialul catodic a fost separat de foliile de Al. Ei au studiat, de asemenea, influența temperaturii asupra eficienței de recuperare. Rezultatul a fost că, odată cu creșterea temperaturii, eficiența recuperării pastei active scade (la temperatura camerei, raportul de îndepărtare a fost mai mare de 90%).

În 2014, L. Li și colab. [39] au utilizat de asemenea un procedeu de extracție asistată cu ultrasunete pentru a îndepărta pasta activă de pe catodul bateriilor LCO uzate. Ei au investigat efectul puterii de ultrasonare, a duratei de ultrasonare și temperaturii asupra procesului de recuperare a materialelor active în scopul optimizării procesului. Pentru a obține

cel mai bun rezultat, aceștia au utilizat diferiți reactivi acizi și au ajuns la concluzia că acidul citric a fost mai eficient și ecologic în același timp.

Curățarea cu ultrasunete a fost investigată și prezentată în literatura de specialitate în 2015 de către Li-Po He și colab. [88], care au propus, de asemenea, un proces ecologic pentru reciclarea materialelor catodice din bateriile Li-ion uzate. Ei au utilizat mecanismul de curățare cu ultrasunete folosind diferiți solvenți cu scopul de a obține o eficiență ridicată de desprindere, care depinde de dizolvarea PVDF provocată de ultrasunete. Procesul propus de Li-Po He și colab. nu este prea ecologic, deoarece în experimentele efectuate, utilizează pentru desprinderea pastei active de folia de aluminiu tratarea cu ultrasunete în prezența NMP (N-metil-2-pirolidonă), substanță toxică, poluantă și cu regim de utilizare controlat.

În figura 3.10. este prezentată schematic desfășurarea procesului de separare a pastei active cu conținut de cobalt de folia de aluminiu; în figura 3.11. este prezentat în detaliu efectul de cavitație produs la ultrasonare.

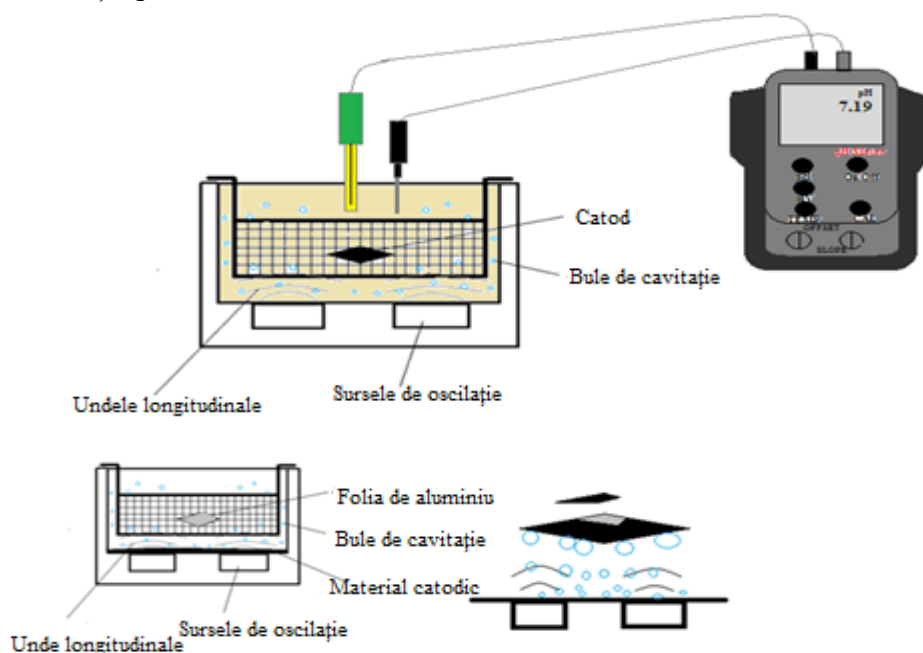


Fig. 3.10. Schema procesului de separare a pastei active cu conținut de cobalt de folia de aluminiu

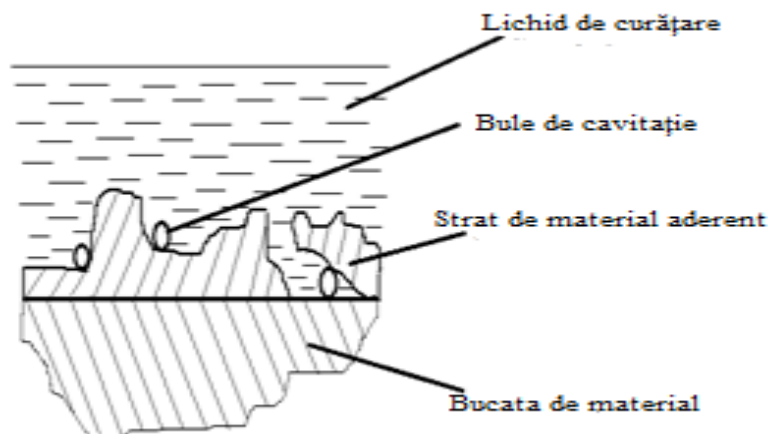


Fig.3.11. Vizualizarea efectului de cavitație asupra foliei catodice [89]

O instalație de curățare cu ultrasunete este compusă din următoarele elemente : carcasă, baie de ultrasonare, traductor, așa cum se poate vedea și în figura 3.12.[90].

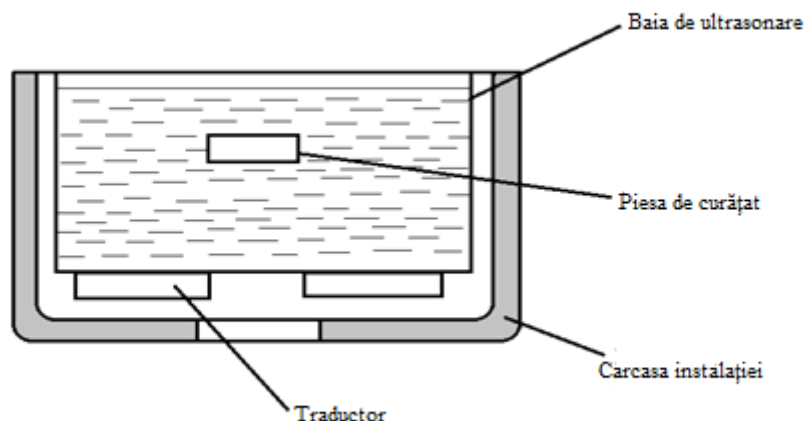


Fig. 3.12. Componentele unui aparat de curățare ultrasonică [91]

În experimentele proprii am utilizat o baie de ultrasonare de tip Emmi-12HV, iar ca mediu de leșiere, soluții acide organice (acid citric și acid acetic).

Calculul randamentului de recuperare a pastei active

Eficiența de leșiere poate fi calculată după următoarea formulă:

$$\eta = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

în care:

m_0 = masa inițială a foliei catodice (folie Al + pastă),

m_f = masa finală (folie Al), după ultrasonare în mediu acid (acid citric)

Capitolul 3.3. Metoda recuperării pastei active cu conținut de cobalt de pe catodul de aluminiu utilizând o baie de ultrasonare și acidul citric ca mediu de leșiere

Bateriile au fost complet descărcate prin menținerea într-o soluție salină de NaCl (200g/l) timp de 1h, uscate și dezmembrate; catodul constituit din folia de aluminiu pe care este fixată pasta cu conținut de cobalt a fost decupat în 10-12 secțiuni, cu care s-au efectuat primele încercări.

- S-a utilizat baia de ultrasonare de tip Emmi-12HC cu o capacitate de 1,2 l și o putere maximă de ultrasonare de 80W ; s-a lucrat cu secvențe de putere de 50/75/100% ;
- Experimentele au fost efectuate la temperatura camerei, fără a fi nevoie de surse de căldură suplimentare;
- Coșul băii cu ultrasunete cu secțiunea catodică a fost poziționat și menținut la o înălțime de 1,5 cm de generatorul de ultrasunete aflat pe fundul cuvei;

- S-a urmărit ca pasta catodică să fie detașată în întregime de pe folie de aluminiu într-un timp cât mai scurt și cu un consum cât mai redus de energie;
- S-au folosit mai multe concentrații de acid citric ($C_6H_8O_7$, cunoscut sub denumirea de sare de lămâie), urmărindu-se un randament de recuperare a pastei cât mai mare, într-un interval de timp cât mai scurt și cu o putere cât mai mică; s-au înregistrat trei concentrații - 1,2 M, 1,23 M, 1,25 M. S-a aflat că valoarea optimă a concentrației de acid citric este de 1,25 M. La această concentrație obținem timp de recuperare scăzut și eficiență ridicată de recuperare în comparație cu celelalte concentrații încercate;
- Randamentul maxim de peste 90% a fost atins utilizând o soluție de acid citric 1,25 M după expunerea la ultrasunete în următoarele condiții:
 - volum = 1,2 l;
 - frecvența de curățare = 45 kHz;
 - temperatura de încălzire = 20° C;
 - putere ultrasonică = 50 W.
 - timp de curățare = 8 min;

Capitolul 3.3.3. Modelarea matematică a procesului de recuperate prin procedeu de ultrasonare în mediu de acid citric a bateriilor LCO uzate

Recuperarea metalelor utile provenite de la bateriile Li-ion uzate reprezintă o strategie economică și un angajament luat pentru protejarea mediului înconjurător. În acest capitol este prezentat modelul matematic al procesului de separare al pastei active de pe folia catodică utilizând o soluție de acid citric într-o baie de ultrasonare. Utilizând un program ortogonal de ordinul 2 s-au confirmat condițiile optime de lucru, pe care le-am obținut în urma rezultatelor experimentale. Pentru ușurința calculelor și obținerea suprafeței de răspuns am utilizat versiunea trial a programului MathCAD 14.

Studiile experimentale au arătat că eficiența de separare a pastei active cu conținut de cobalt de folia catodică, exprimată prin η [%], este influențată de 3 parametrii principali:

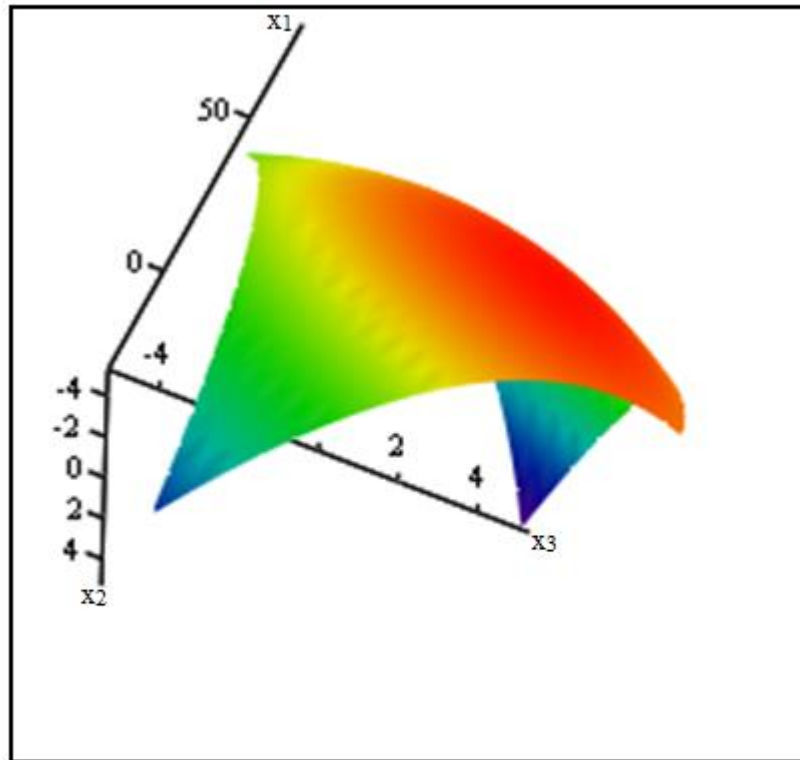
- puterea ultrasonică a băii (z_1) [W];
- concentrația de acid citric (z_2) [mol/l];
- timp (z_3) [min].

Alți parametrii, precum temperatura de lucru, poziția coșului în baia ultrasonică față de generatorul de ultrasunete ($h = 3$ cm), adaosul de apă oxigenată (1 g / l), au fost menținuți la valoare constantă.

Pentru determinarea condițiilor optime a procesului de separare a pastei active de pe catodul bateriilor Li-ion în soluție de acid citric s-a utilizat un program experimental activ, numit program ortogonal secundar (PO2).

Predicția în cazul eficienței maxime a fost $\eta(x_{1op}, x_{2op}, x_{3op}) = 93.283$;
 $\eta(x_{1op}, x_{2op}, x_{3op}) - \delta y = 83.492$.

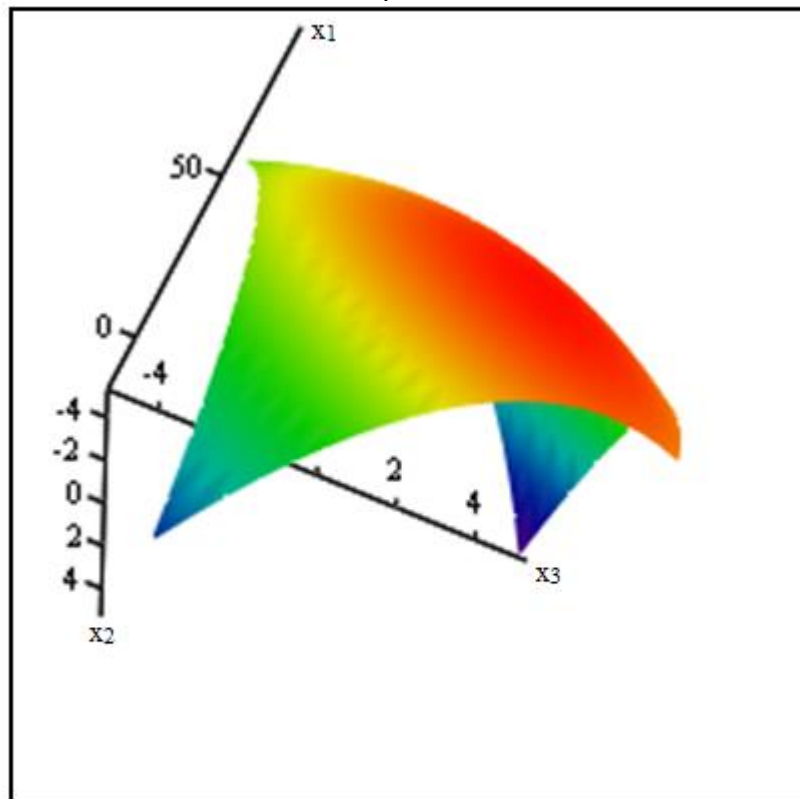
Eficiența de recuperare:



η

$$\eta(x_1, x_3); x_2 = -1$$

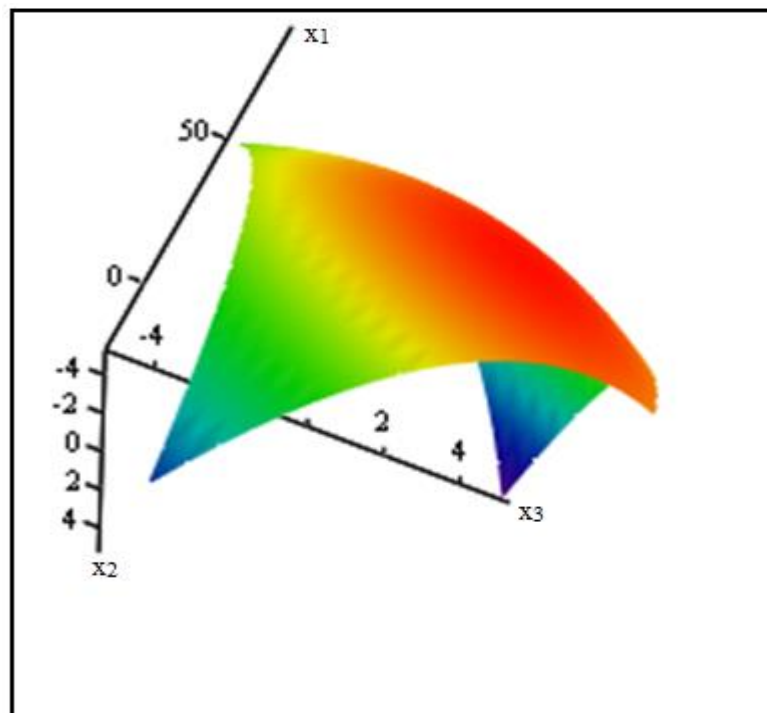
$$\eta = 75.9$$



η

$$\eta(x_1, x_3); x_2 = 0$$

$$\eta = 91.745$$



η

$$\eta(x_1, x_3); x_2 = 1$$

$$\eta = 84.689$$

Fig.3.27. Suprafețele de răspuns $\eta(x_1, x_3)$ pentru concentrația găsită (z_2): a) $x_2 = -1$; b) $x_2 = 0$; c) $x_3 = 1$

Capitolul 3.4. Metoda recuperării pastei active cu conținut de cobalt de pe catodul de aluminiu utilizând o baie de ultrasonare și acidul acetic ca mediu de leșiere

Bateriile au fost complet descărcate prin menținerea într-o soluție salină de NaCl (200g/l) timp de 1h, uscate și dezmembrate; catodul constituit din folia de aluminiu pe care este fixată pasta cu conținut de cobalt a fost decupat în 10-12 secțiuni, cu care s-au efectuat primele încercări, ajungându-se în final să se folosească întregul catod. (Fig. 3.28).

- S-a utilizat baia de ultrasonare de tip Emmi-12HC cu o capacitate de 1,2 l și o putere maximă de ultrasonare de 80W ; s-a lucrat cu secvențe de putere de 50/75/100% ;
- Experimentele au fost efectuate la temperatura camerei, fără a fi nevoie de surse de căldură suplimentare;
- Coșul băii cu ultrasunete cu secțiunea catodică a fost poziționat și menținut la o înălțime de 1,5 cm de generatorul de ultrasunete aflat pe fundul cuvei;
- S-a urmărit ca pasta catodică să fie detașată în întregime de pe folie de aluminiu într-un timp cât mai scurt și cu un consum cât mai redus de energie;
- Dacă la început s-a introdus în baia de ultrasonare o secțiune din folia catodului (1/10 sau 1/12), în final s-a lucrat cu catodi întregi;

- S-au folosit mai multe concentrații de acid acetic ($C_2H_4O_2$ – un acid slab) , urmărindu-se un randament de recuperare a pastei cât mai mare, într-un interval de timp cât mai scurt și cu o putere cât mai mică; s-au utilizat concentrații de acid acetic între 1,2 M și 1,6 M. S-a aflat că valoarea optimă a concentrației de acid acetic este de 1,5 M. La această concentrație obținem timp de recuperare scăzut și eficiență ridicată de recuperare în comparație cu celelalte concentrații încercate;
- Randamentul maxim de peste 90% a fost atins utilizând o soluție de acid acetic 1,5 M după expunerea la ultrasunete în următoarele condiții:
 - volum = 1,2 l;
 - frecvența de curățare = 45 kHz;
 - temperatura de încălzire = 20° C;
 - putere ultrasonică = 50 W.
 - timp de curățare = 6 min;

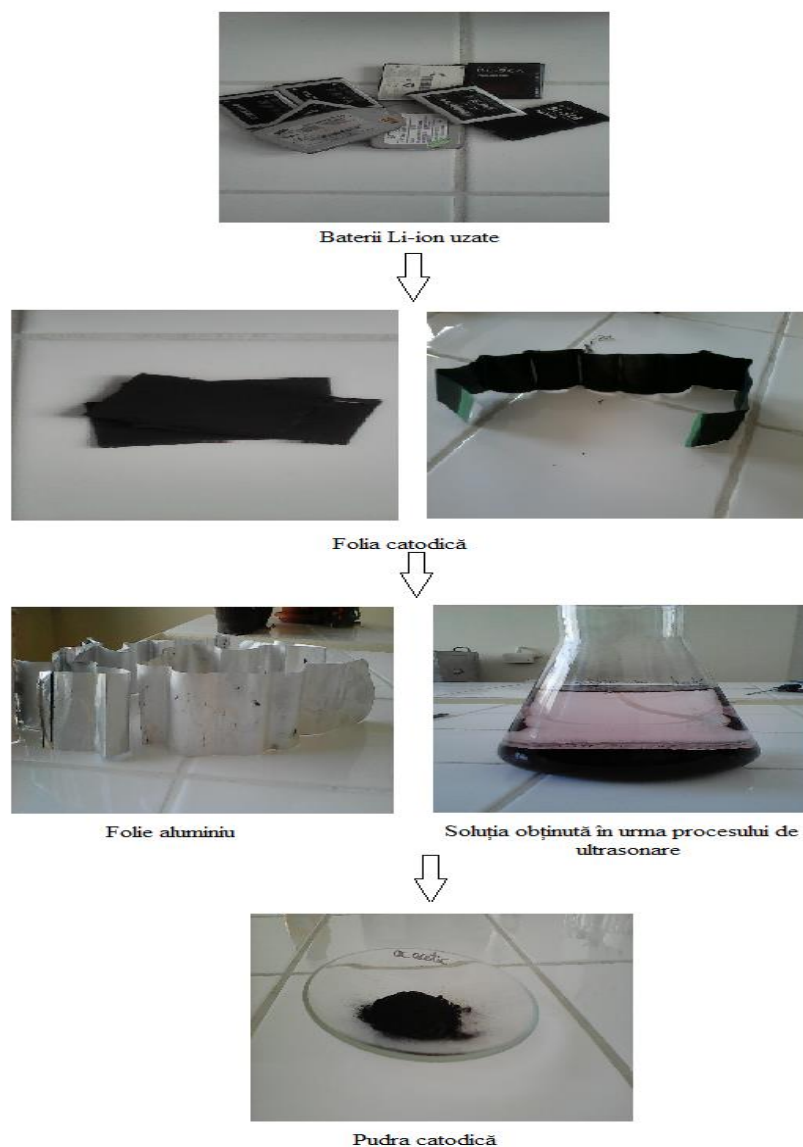


Fig. 3.28. Imagini surprinse pe parcursul derulării procesului de recuperare a pastei catodice în baia de ultrasonare în soluție de acid acetic.[97]

Capitolul 3.5. Valorificarea cobaltului rezultat de la separarea pastei active de catodul bateriilor Li-ion cu obținerea pigmentului de albastru de cobalt (CoAl_2O_4)

Pigmenții sunt prin definiție pulberi insolubile folosite în procesul de colorare. Aceștia se împart în organici și anorganici. Pigmenții anorganici au un conținut scăzut de culoare, o putere de colorare destul de mică, o putere de corecție mare, o rezistență chimică bună și costuri scăzute.

Pigmenții de albastru sunt definiți ca oxizi de cobalt combinați cu aluminiu sau siliciu.

Albastrul de cobalt este un pigment anorganic având o culoare albastru intens, fiind compus dintr-un spinel de aluminat de cobalt. Albastrul de cobalt se caracterizează prin stabilitate termică și chimică și este folosit pe scară largă pentru colorarea ceramicelor, plasticului și fibrelor.

Albastrul de cobalt se poate sintetiza cu ajutorul următoarelor metode: sol-gel, hidrotermală și de combustie cu temperatură scăzută. Reacțiile în stare solidă sunt cele mai utilizate metode folosite în practica industrială cu scopul sintetizării albastrului de cobalt. Acestea prezintă următoarele avantaje: proces simplu de producție și cost al performanței ridicat. Hidroxidul de aluminiu și alumina sunt folosite ca surse de aluminiu în obținerea albastrului de cobalt.

Rețeta de obținere a albastrului de cobalt presupune mixarea aluminiului și cobaltului în procent de 1:2, urmată de calcinarea timp de 2h la o temperatură de 1200°C la o rată de încălzire de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. [98].

CoAl_2O_4 face parte din categoria oxizilor complecși de tip spinel (MgAl_2O_4 , $\text{TiFe}_2^{2+}\text{O}_4$); spinel - mineral cristalizat divers colorat, întrebuințat ca piatră prețioasă (conform uneia din definițiile DEX). În principal, acești oxizi sunt folosiți ca pigmenți, având însă și alte aplicații (materiale magnetice, materiale sensibile la gaze, catalizatori).

Schema tehnologiei de obținere a CoAl_2O_4 (albastru de cobalt) din pasta activă recuperată din bateriile Li-ion uzate este prezentată în Fig. 3.36.

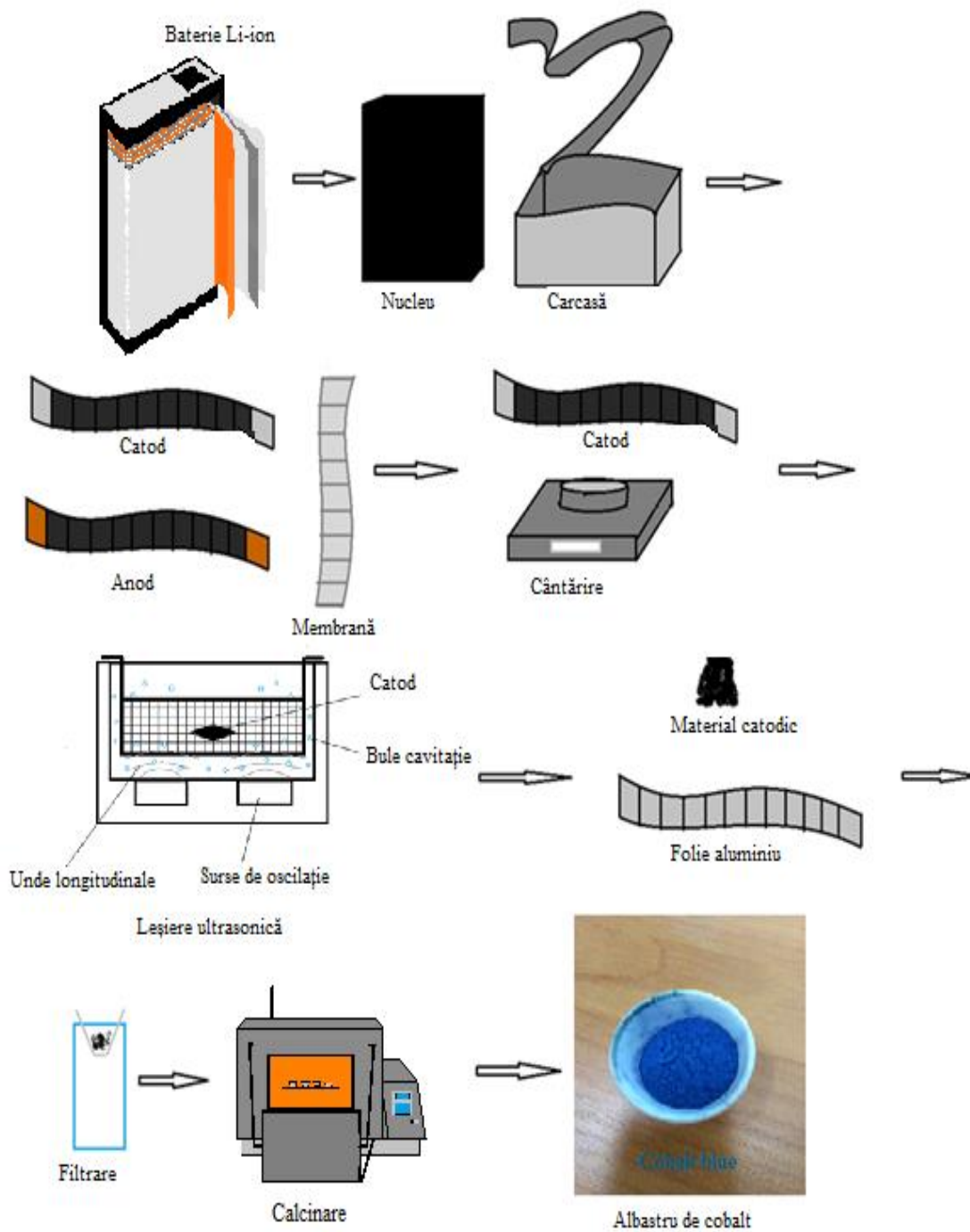


Fig.3.36. Schema tehnologică de recuperare a pigmentului de cobalt din catodul bateriilor uzate Li-ion

Aluminatul natural de magneziu face parte din categoria oxizilor de magneziu care cristalizeaza in sistemul cubic avand formula chimica $MgAl_2O_4$; este un mineral care a dat numele tipului de structura cu formula generala AB_2O_4 (Aluminiu –spinel, Fier (III) spinel; Crom-spinel; Titan-spinel; Cobalt-spinel).

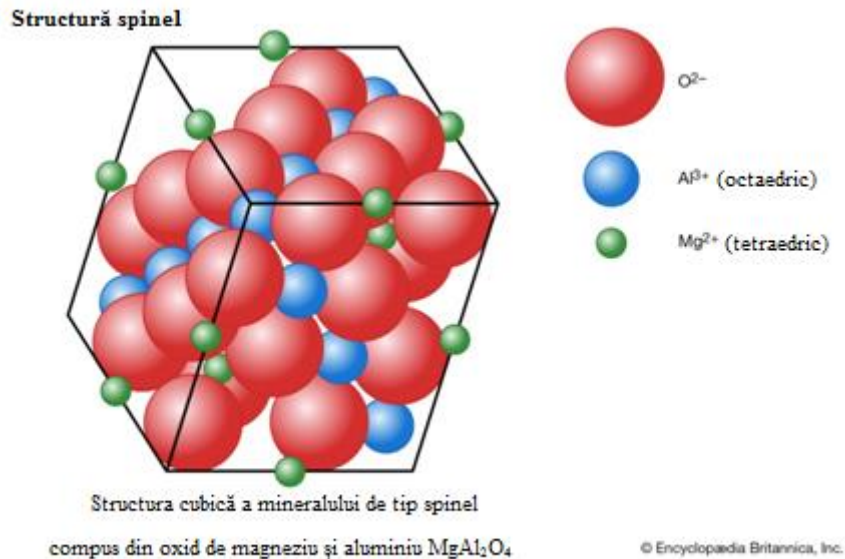


Fig.3.37. Structura tip spinel [99]

$CoAl_2O_4$, adică aluminatul de cobalt este cel mai cunoscut spinel, are aplicații în domeniul ceramicii, sticlei, picturii, ca pigment albastru intens, stabil, dar și foarte scump.

Metoda clasică de obținere a pigmentului albastru de cobalt o constituie calcinarea CoO și Al_2O_3 la circa o temperatură de 1200-1300 °C.

Pasta catodică recuperată de pe catodul bateriilor LCO uzate a fost calcinată inițial la 400°C și s-a obținut Co_3O_4 (Fig.3.38) și analizată prin difracție de raze X (Fig. 3.39.)



Fig. 3.38. Pasta catodică calcinată la 400°C.

În funcție de conținutul de Al_2O_3 utilizat s-au obținut diverse nuanțe de albastru de cobalt (Fig. 3.42. a, b, c, d).



Pastă catodică spălată cu alcool, filtrată și uscată, amestecată cu 40% alumina și calcinată la 1200 °C timp de 1 h

a)



Pastă catodică spălată cu alcool, filtrată și uscată, amestecată cu 50% alumina și calcinată la 1200 °C timp de 1 h

b)



Pastă catodică spălată cu alcool, filtrată și uscată, amestecată cu 60% alumină și calcinată la 1200 °C timp de 1 h

c)



Pastă catodică spălată cu alcool, filtrată și uscată, amestecată cu 80% alumină și calcinată la 1200 °C timp de 1 h

d)

Fig. 3.42.Albastru de cobalt (CoAl_2O_4) obținut din pasta catodică recuperată de la baterii uzate de tip LCO amestecată cu diferite procente de alumină (a, b, c, d)

Concluzii

Prețul cobaltului este foarte ridicat (Fig. 3.43.), și în plus, producția este concentrată într-o țară : RPD Congo (fostul Zair) furnizează peste 50% din producția minieră de cobalt cu tendință de creștere până la 68% în viitorii ani. În aceste condiții sursele secundare de cobalt sunt mai valoroase chiar decât cele primare. Astăzi cea mai mare parte a BLI-urilor scoase din uz sunt cele de tip LCO cu conținut ridicat de cobalt. Din cauză că astăzi nu există o tehnologie consacrată de recuperare a cobaltului din bateriile LCO uzate, o mare cantitate din aceste baterii sunt conservate/tezurizate. Foarte multe laboratoare depun eforturi în încercarea de a recupera metalele utile din bateriile LCO uzate și în primul rând a cobaltului.

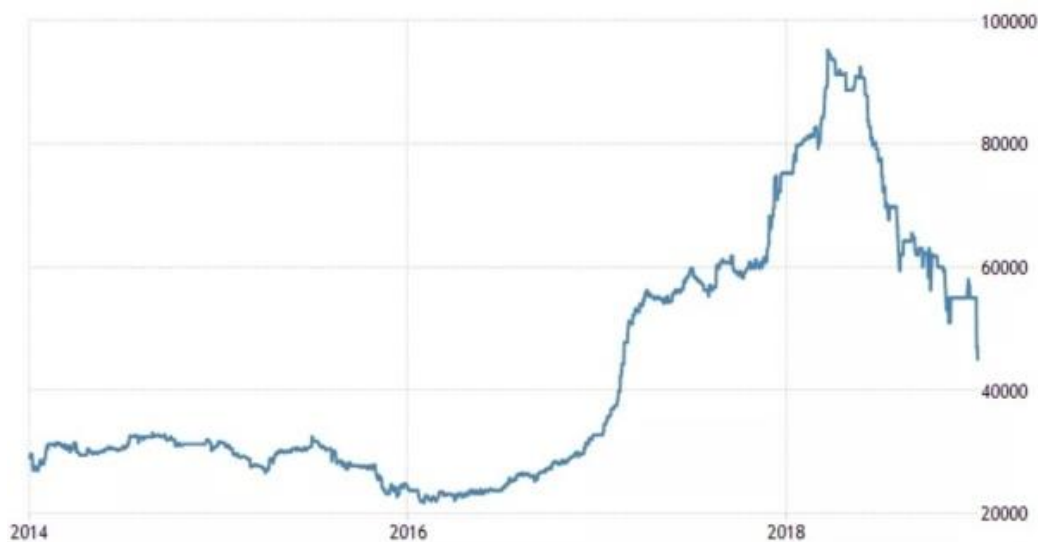


Fig. 3.43. Evoluția prețului cobaltului în ultimii șase ani [\$/tona].
[102]

Conform [103], prețul pigmentului Cobalt Blue Dark (Fig.3.44) este de 86/100g.



Fig.3.44. Cobalt Blue Dark

Dacă o baterie conține circa 0,7g LiCoO_2 care se transformă în 1,4 g albastru de cobalt (CoAl_2O_4), ar fi nevoie de 100 de baterii uzate pentru a obține 100 g pigment.

Lucrurile se schimbă însă dacă vorbim de bateriile auto cu conținut de cobalt (la o mașină electrică, Tesla 3 de exemplu, bateriile cântăresc 600 kg).

Capitolul 4. Concluzii și contribuții originale

Obiectivele tehnico-științifice ale tezei de doctorat propuse:

- recuperarea pastei catodice active cu conținut de cobalt din BLI-urile uzate, prin dezmembrarea bateriilor (în condiții de siguranță, adică complet descărcate), separarea pe componente și separarea pastei active de folia din aluminiu prin ultrasonare în mediu acid (acid citric, acid acetic);
- utilizarea pastei catodice active cu conținut de cobalt recuperate din BLI-urile uzate, la obținerea pigmentului – albastru de cobalt, produs scump, utilizat în industria chimică.

Au fost îndeplinite.

1. Recuperarea metalelor utile din bateriile uzate este o necesitate economică și o obligație ecologică. Pentru multe metale, resursele primare se apropie de epuizare sau devin greu accesibile.
2. Cantitate mare de baterii Li-ion uzate va avea un impact negativ asupra mediului și va conduce în lipsa unor măsuri adecvate de reciclare la risipirea unor resurse deficitare.
3. Industria auto a mașinilor electrice este în prag de maturizare; Bateria electrică este piesa de rezistență, a cărei soluție se lasă așteptată. Bateriile vor fi la fel de importante pentru industria de autovehicule din secolul XXI, precum a fost motorul cu ardere pentru secolul XX. Dacă în cazul bateriilor Pb-acid, avem un metal de recuperate și reciclarea Pb este bine realizată, existând tehnologii adecvate și legislație reglementată, în cazul bateriilor Li-ion problemele sunt mult mai complexe (materiale diverse, baterii de forme și mărimi de o mare varietate). Conținutul de metale cu valoare ridicată (Li, Co, Ni, Cu, Al) este cuprins în bateriile uzate între 5-15% din greutatea bateriilor, în timp ce în minereuri, conținutul este de 2-7%. În acest context, în octombrie 2017, Comisia Europeană a lansat platforma de cooperare „Alianța europeană pentru baterii” (EBA – *European Battery Alliance*), împreună cu principalele părți interesate din industrie, cu statele membre interesate și cu Banca Europeană de Investiții.
4. Bateriile Li-ion reprezintă prezentul; Li și Co sunt metale strategice (zăcămintele de Li sunt concentrate în America Latină (triunghiul litiului) și probabil Afganistan; zăcămintele de Co sunt concentrate în RPD Congo (Zair) – zonă instabilă politic, motiv pentru care se încearcă înlocuirea Co cu alte metale (Ni, Ti).
5. Procesele mecanice de separare, sortare, concentrare sunt folosite în etapa pregătitoare de reciclare a BLI-urilor uzate, pentru prelucrarea carcaselor exterioare și concentrarea fracției metalice.
6. Măcinarea LiCoO_2 cu PVC în mediu umed pentru formarea clorurilor de Li și Co, și ulterior extragerea Co și Li este o alternativă de recuperare primară ce merită testată.

7. Tratarea cu N-metilpirolidona (NMP) la 100°C timp de 1 h permite ca LiCoO_2 să fie separat eficient de substratul suport și recuperat. Dezavantajul acestui proces este faptul ca N-metilpirolidona folosită pentru dizolvarea PVDF este un agent adeziv, scump și poluant.
8. Tehnologiile actuale bio-hidrometalurgice nu sunt folosite la scară largă pentru reciclarea bateriilor uzate Li-ion deoarece se află în stadiu de cercetare în acest moment – de exemplu prin metoda de precipitare chimică, Co dizolvat în soluția hidroclorică poate fi recuperat ca hidroxid de cobalt prin adăugarea unei soluții de NaOH 4 M;
9. Prelucrarea prin leșiere cu diverși reactanți este îmbunătățită prin folosirea ultrasunetelor; procedeul este viabil, dar necesită un studiu amănunțit.
10. Metoda de recuperare a pastei catodice cu conținut de cobalt din bateriile LCO uzate prin ultrasonare în acid citric este o metodă viabilă; este adevărat că dezmembrarea manuală și separarea pe componente este greoaie (și la acest aspect se lucrează încă), dar trebuie avut în vedere că odată cu trecerea BLI/LCO pe mașinile electrice care au alte dimensiuni, bateriile se vor standardiza și modalitățile de dezmembrare se vor simplifica;
11. Procesul de curățare a pastei active de pe catodul LCO prin ultrasonare utilizează ca și mediu - acidul citric, acid organic, biodegradabil, prietenos cu mediul; procesul se desfășoară la temperatura camerei, nefiind necesară sursă de căldură, iar puterea băii de ultrasonare este folosită la nivelul minim, deci consumul de electricitate este redus;
12. La un timp de curățare de 8 minute și o concentrație de 1,25 M acid citric s-a obținut un randament de curățare de peste 90%;
13. Pentru determinarea condițiilor optime de recuperare a pastei catodice cu conținut de cobalt din bateriile LCO uzate prin ultrasonare în acid citric s-a utilizat un program orthogonal de grad 2 (PO2). Modelul matematic obținut folosind acest program prezentat sub forma unei ecuații polinomiale de gradul 2 a fost analizat statistic și verificat cu criteriul Fischer. Pentru stabilirea erorilor de calcul a fost utilizat programul MathCAD (Free Trial). Suprafețele de răspuns au fost determinate pe baza coeficienților canonici și a programului MathCAD.
14. Rezultatele experimentale obținute la recuperarea pastei catodice cu conținut de cobalt din bateriile LCO uzate prin ultrasonare în acid citric au dus la concluzia că o influență semnificativă asupra eficienței de separare a pastei active de pe folia catodică o are: puterea băii ultrasonice (z_1) [W]; concentrația acidului citric (z_2) [mol / l]; timpul (z_3) [min]. Ceilalți parametrii, precum temperatura de lucru, poziția foliei în cuvă, aditia de apă oxigenată, nu au o influență semnificativă asupra procesului.
15. Concentrația acidului citric joacă rolul principal în procesul de recuperare a pastei active cu conținut de cobalt; timpul și puterea băii de ultrasonare au o influență limitată asupra eficienței de recuperare.
16. Metoda de recuperare a pastei catodice cu conținut de cobalt din bateriile LCO uzate prin ultrasonare în acid acetic este o metodă viabilă și mai rapidă decât în cazul utilizării acidului citric;

17. Procesul de curățare a pastei active de pe catodul LCO prin ultrasonare utilizează ca și mediu acidul acetic, acid organic, biodegradabil, prietenos cu mediul; Procesul se desfășoară la temperatura camerei, nefiind necesară sursă de căldură;
18. Puterea băii de ultrasonare este folosită la un nivel minim de 40W, deci consumul de electricitate este redus;
19. La un timp de curățare de 6 minute și o concentrație de 1,5 M acid acetic s-a obținut un randament de curățare de peste 90%;
20. Alabastrul de cobalt se poate sintetiza cu ajutorul reacțiilor în stare solidă (cele mai utilizate metode folosite în practica industrială); acestea prezintă următoarele avantaje: proces simplu de producție și cost al performanței ridicat. Hidroxidul de aluminiu și alumina sunt folosite ca surse de aluminiu în obținerea alabastrului de cobalt.
21. Rețeta de obținere a alabastrului de cobalt folosită pentru valorificarea pastei active cu conținut de cobalt presupune mixarea pastei cu alumina în procent de 1:2, urmată de calcinarea timp de 2h la o temperatură de 1200°C la o rată de încălzire de 1°C/min.
22. Pigmentul albastru de cobalt poate fi utilizat fie în protecția anticorozivă, fie ca pigment albastru în ateliere de pictură, sticlărie; prețul pigmentul albastru de cobalt este de 86\$/100g.

Contribuții originale

1. Analiza structurală a bateriilor LCO uzate cu conținut ridicat de cobalt.
2. Caracterizarea structurală a bateriilor LCO uzate cu conținut ridicat de cobalt.
3. Separarea pastei active cu conținut de cobalt (sub formă de LiCoO_2) de folia catodică de aluminiu prin ultrasonare în mediu de acid citric și acid acetic.
4. Optimizarea procesului de separare a pastei active cu conținut de cobalt de folia de aluminiu prin ultrasonare în mediu de acid citric.
5. Recuperarea cobaltului din bateriile LCO uzate prin transformarea pastei recuperate în albastru de cobalt (CoAl_2O_4); procesul se desfășoară prin calcinare la 1200°C a amestecului de pastă recuperată cu alumină.

Bibliografie

- [1] **Meng-Meng Wang, Cong-Cong Zhang, Fu-Shen Zhang**, *Recycling of spent lithium-ion battery with polyvinyl chloride by mechanochemical process*, *Waste Management*, 67, 2017, p. 232–239
- [2] <https://www.bloomberg.com/news/articles/2017-10-26/battery-boom-relies-on-one-african-nation-avoiding-chaos-of-past>
- [3] **Directiva 91/157/CEE** privind bateriile și acumulatorii ce conțin anumite tipuri de substanțe periculoase: Hg, Cd, Pb
- [4] **Directiva 2006/66/EC** a Parlamentului European și a Consiliului European adoptată la Strasburg în 6 septembrie 2006 privind bateriile, acumulatorii și deșeurile de baterii și acumulatori
- [5] **HG nr. 1132/2008** care transpune integral prevederile **Directivei 2006/66/CE**
- [6] **HG nr. 1079/2011** (MO nr. 780/3.11.2011)
- [7] **REGULAMENTUL (UE) NR. 1103/2010** AL COMISIEI din 29 noiembrie 2010 de stabilire, în conformitate cu **Directiva 2006/66/CE** a Parlamentului European și a Consiliului, a normelor de etichetare privind capacitatea pentru bateriile și acumulatorii portabili secundari (reîncărcabili) și auto
- [8] **Directiva (UE) 2018/849** a Parlamentului European și a Consiliului din 30 mai 2018 de modificare a **Directivei 2000/53/CE** privind vehiculele scoase din uz, a **Directivei 2006/66/CE** privind bateriile și acumulatorii și deșeurile de baterii și acumulatori și a **Directivei 2012/19/UE** privind deșeurile de echipamente electrice și electronice.
- [9] **Directiva 2013/56/UE** a Parlamentului European și a Consiliului din 20 noiembrie 2013 de modificare a Directivei 2006/66/CE a Parlamentului European și a Consiliului privind bateriile și acumulatorii
- [10] **Hotărârea nr.478/2020** pentru modificarea **HG nr.1132/2008** privind regimul bateriilor și acumulatorilor și al deșeurilor de baterii și acumulatori
- [11] https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/ro/IP_18_6114
- [12] https://ec.europa.eu/energy/topics/technology-and-innovation/batteries-europe/projects_en
- [13] <https://smartcitiesofromania.ro/>
- [14] **Caroline Santana dos Santos, Joao Carlos Alves, Stephany Pires da Silva, Lucas Evangelista Sita, Paulo Rogerio Catarini da Silva, Lucio Cesar de Almeida, Jair Scarminio**, *A closed-loop process to recover Li and Co compounds and to resynthesize LiCoO₂ from spent mobile phone batteries*, *Journal of Hazardous Materials*, 362 (2019), p. 458–466
- [15] **Feng Jiang, Yuqian Chen, Shaohua Ju, Qinyu Zhu, Libo Zhang, Jinhui Peng, Xuming Wang, Jan D. Miller**, *Ultrasound-assisted leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries*, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 48 (2018), p. 88–95
- [16] **Bin Huang, Zhefei Pan, Xiangyu Su, Liang An**, *Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives*, *Journal of Power Sources*, 399 (2018), p. 274–286
- [17] **Sergio Trasatti**, *1799-1999: Alessandro Volta's 'Electric Pile', Two hundred years, but it doesn't seem like it*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 460 (1999), pag. 1-4
- [18] [http://www.bbc.co.uk/ahistoryoftheworld/objects/-ZClk5X_Sj-ytwQi64xE8A]
- [19] <https://www.upsbatterycenter.com/blog/voltaic-pile-first-electric-battery/>

- [20] **Piero Cotti**, *The discovery of the electric current*, Physica B: Condensed Matter, Volume 204, Issues 1–4, 1 January 1995, Pages 367-369
- [21] <https://nationalmaglab.org/education/magnet-academy/watch-play/interactive/daniell-cell>
- [22] **Borvon, Gérard** (September 10, 2012), "History of the electrical units". *Association S-EAU-S*
- [23] **P.Kurzweil**, *Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery*, Journal of Power Sources, Volume 195, Issue 14, 15 July 2010, Pages 4424-4434
- [24] <https://nationalmaglab.org/education/magnet-academy/history-of-electricity-magnetism/museum/plante-battery>
- [25] <https://www.batterypoweronline.com/markets/batteries/the-world-of-alkaline-batteries/>
- [26] http://titu.ro/utile/diverse/echivalente-baterii-dimensiuni-tensiune_i19
- [27] <https://www.thoughtco.com/martin-cooper-history-of-cell-phone>
- [28] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>
- [29] <https://batteryuniversity.com/>
- [30] **Lutz Wuschke, Hans-Georg Jäckel, Thomas Leißner, Urs A. Peuker**, *Crushing of large Li-ion battery cells*, *Waste Management*, 85 (2019), p. 317–326
- [31] <https://www.bloomberg.com/news/articles/2020-04-24/europe-beats-china-in-electric-vehicle-sales-study-shows>
- [32] <https://www.strategyand.pwc.com/de/de/studie/2020/e-mobility-sales-review-q4.html>
- [33] **T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz**, *Development of a recycling process for Li-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 207 (2012), p. 173–182
- [34] **Eric Gratz, Qina Sa, Diran Apelian, Yan Wang**, *A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 262, 2014, p. 255-262
- [35] **Xianlai Zeng, Jinhui Li & Narendra Singh**, (2014), *Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44:10, 1129-1165, DOI: 10.1080/10643389.2013.763578
- [36] **Jinqiu Xu, H.R. Thomas, Rob W. Francis, Ken R. Lum, Jingwei Wang, Bo Liang**, *A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries*, *Journal of Power Sources*, 177 (2008), p. 512–527
- [37] **T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz**, *Development of a recycling process for Li-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 207 (2012), p. 173–182
- [38] **Jo Dewulf, Geert Van der Vorst, Kim Denturck, Herman Van Langenhove, Wouter Ghyoot, Jan Tytgat, Kurt Vandeputte**, *Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings*, *Resources, Conservation and Recycling*, 54, 2010, p. 229-234
- [39] **L. Li, J. Ge, R. Chen, F. Wu, S. Chen, X. Zhang**, *Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries*, *Waste Management*, 30, 2010, p. 2615-2621.
- [40] **M.B.J.G. Freitas, E.M. Garcia**, *Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 171 (2007), p. 953–959
- [41] **D. Larcher and J-M. Tarascon**, *Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage*, *Nature Chemistry*, DOI: 10.1038/NCHEM.2085
- [42] https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_battery_sizes
- [43] <http://batteryuniversity.com>

- [44]Yuhan Liang, Jing Su, Beidou Xi, Yajuan Yu, Danfeng Ji, Yuanyuan Sun, Chifei Cui, Jianchao Zhu, *Life cycle assessment of lithium-ion batteries for greenhouse gas emissions*, Resources, Conservation and Recycling, 117 (2017), p. 285–293
- [45]Chao Peng, Fupeng Liu, Zulin Wang, Benjamin P. Wilson, Mari Lundström, *Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li₂CO₃) from spent Li-ion batteries in nitrate system*, Journal of Power Sources, 415 (2019), p. 179–188
- [46]<https://www.economist.com/the-americas/2017/06/15/a-battle-for-supremacy-in-the-lithium-triangle>;
- [47]<https://schott.blogs.nytimes.com/2010/06/23/the-saudi-arabia-of-lithium>
- [48] Page, Jeremy; Evans, Michael (15 June 2010). *"Taleban zones mineral riches may rival Saudi Arabia says Pentagon"*. The Times. London. Archived from the original on 14 May 2011;
- [49] Ober, Joyce A., *"Lithium"* (PDF), United States Geological Survey. pp. 77–78. Archived (PDF) from the original on 11 July 2007. Retrieved 19 August 2007.
- [50] <https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt>
- [51] <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/cobalt/>.
- [52]Linda Gaines, *Lithium-ion battery recycling processes: Research towards a sustainable course*, Sustainable Materials and Technologies, 17 (2018), e00068
- [53]TOMA Cristina-Mădălina, GHICA Valeriu Gabriel, PETRESCU Mircea Ionuț, IACOB Gheorghe, *Tehnologii de reciclare a bateriilor uzate Li-ion/ Recycling technologies of spent Li-ion batteries*, Revista de turnătorie, 2016, nr. 5-6/mai-iunie, pp. 22-28, CZU 621.74 (051) ISSN 1224-21-44; Editura SEMNE;
- [54]Jiangang Li, Rusong Zhao, Xiangming He, Huachen Liu, *Preparation of LiCoO₂ cathode materials from spent lithium-ion batteries*, Ionics, 15 (2009), p.111–113
- [55]Thomas Abo Atia , Giuseppe Elia, Robert Hahn, Pietro Altimari, Francesca Pagnanelli, *Closed-loop hydrometallurgical treatment of end-of-life lithium ion batteries: Towards zero-waste process and metal recycling in advanced batteries*, Journal of Energy Chemistry, 35 (2019), p. 220–227
- [56] O.E. Bankole, C. Gong, L. Lei, *Battery recycling technologies: Recycling waste lithium ion batteries with the impact on the environment in-view*, J. Environment and Ecology, 4, 1, 2013, p. 14-28
- [57] S.M. Shin, N.H. Kim, J.S. Sohn, D.H. Yang, Y.H. Kim, *Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes*, Hydrometallurgy 79 (2005) 172-181.
- [58] S. Saeki, J. Lee, Q.W. Zhang, F. Saito, *Co-grinding LiCoO₂ with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product*, Int. J. Miner. Process, 74, 2004, p. 373-378.
- [59] M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati, *A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process*, J. Power Sources, 92, 2001, p. 65-69.
- [60]Meng-Meng Wang, Cong-Cong Zhang, Fu-Shen Zhang, *Recycling of spent lithium-ion battery with polyvinyl chloride by mechanochemical process*, Waste Management, 67, 2017, p. 232–239
- [61] L. Li, L. Zhai, X. Zhang, J. Lu, R. Chen, F. Wu, K. Amine, *Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process*, J. Power Sources, 262, 2014, p. 380-385.

- [62] **Jinhui Li, Pixing Shi, Zefeng Wang, Yao Chen, Chein-Chi Chang**, *A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries*, *Chemosphere*, 77 (2009), p. 1132–1136
- [63] **Nayl, A.A. et al.**, *Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries*, *Arabian Journal of Chemistry* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.001>
- [64] **Zheming Zhang, Wenzhi He, Guangming Li, Jing Xia, Huikang Hu and Juwen Huang**, *Ultrasound-assisted Hydrothermal Renovation of LiCoO₂ from the Cathode of Spent Lithium-ion Batteries*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014), p. 3691 – 3700
- [65] **Xiangping Chen, Duozhi Kang, Ling Cao, Jiazhu Li, Tao Zhou, Hongrui Ma**, *Separation and recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries: Simultaneous recovery of Li and Co in a single step*, *Separation and Purification Technology*, 210 (2019), p. 690–697
- [66] **Jinqiu Xu, H.R. Thomas, Rob W. Francis, Ken R. Lum, Jingwei Wang, Bo Liang**, *A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries*, *Journal of Power Sources*, 177 (2008), p. 512–527
- [67] **Christian Hanisch, Thomas Loellhoeffel, Jan Diekmann, Kely Jo Markley, Wolfgang Haselrieder, Arno Kwade**, *Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes*, *Journal of Cleaner Production*, 108 (2015), p. 301-311
- [68] **P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, K. Inoue**, *Hydrometallurgy*, 47 (1998), p. 259–271.
- [69] **D.P. Mantuano, G. Dorella, R.C.A. Elias, M.B. Mansur**, *J. Power Sources*, 159 (2006), p. 1510–1518.
- [70] **C.K. Lee, K.I. Rhee**, *Hydrometallurgy* 68 (2003) 5–10.
- [71] **L. Li, J. Ge, F. Wu, R. Chen, S. Chen, B. Wu**, *Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant*, *J. Hazardous Materials*, 176, 2010, p. 288-293.
- [72] **J. Nan, D. Han, X. Zuo**, *Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction*, *J. Power Sources*, 152, 2005, p. 278-284.
- [73] **Y. Pranolo, W. Zhang, C.Y. Cheng**, *Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system*, *Hydrometallurgy*, 102 (2010), p. 37–42
- [74] **Debaraj Mishra, Dong-Jin Kim, D.E. Ralph, Jong-Gwan Ahn, Young-Ha Rhee**, *Biorecovery of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans**, *Waste Management*, 28 (2008), p. 333–338
- [75] **M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati**, *A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process*, *J. Power Sources*, 92, 2001, p. 65-69.
- [76] **J. Myoung, Y. Jung, J. Lee, Y. Tak**, *J. Power Sources*, no. 112 (2002), p.639–642.
- [77] <https://ro.wikipedia.org/wiki/Piroliz%C4%83>.
- [78] **L. Sun, K. Qiu**, *Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries*, *J. Hazardous Materials*, 194, 2011, 378-384.
- [79] **S. Castillo, F. Ansart, C. Laberty-Robert, J. Portal**, *J. Power Sources*, 112 (2002), pag. 247–254.
- [80] **G. Dorella, M.B. Mansur**, *J. Power Sources*, 170 (2007), p. 210–215
- [81] **J. Nan, D. Han, X. Zuo**, *J. Power Sources*, 152 (2005), p. 278–284.
- [82] **T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz**, *Development of a recycling process for Li-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 207 (2012), p. 173– 182

[83]<https://www.malvernpanalytical.com/en/products/>

[84]http://www.fei.co.jp/documents/DS0005-05-2015_Quanta_450_FEG-WEB.pdf

[85]<https://www.nabertherm.com/>

[86]**I Bratosin, C M Toma, E Vasile, V G Ghica, M Buzatu, M I Petrescu, T A Kovács, A D Necşulescu and G Iacob**, *Recovery of LiCoO₂ compound from cathodic paste of waste LIBs, by ultrasonography in lactic acid solution*, International Conference on Innovative Research - ICIR EUROINVENT 2019 16–17 May 2019, Iasi, Romania; International Conference on Innovative Research - Published under licence by IOP Publishing Ltd ;IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering- International Conference on IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 572 (2019) 012053 IOP Publishing
doi:10.1088/1757-899X/572/1/012053;<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/572/1/012053/pdf>

[87]**Jinhui Li, Pixing Shi, Zefeng Wang, Yao Chen, Chein-Chi Chang**, *A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries*, *Chemosphere*, 77 (2009), p. 1132–1136

[88]**Li-Po He, Shu-Ying Sun, Xing-Fu Song, Jian-Guo Yu**, *Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning*, *Waste Management*, 46 (2015), pag. 523–528

[89]**Ghica, VG; Toma, CM; Buzatu, M; Petrescu, MI; Iacob, G; Antoniac, IV; Vasile, E; Veglio, F.**, *Recovery of active cathode material containing Co and Li from waste Li-ion batteries*, *University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series B-Chemistry and Materials Science*, Volume 79; Issue: 3; Pages: 75-86; Published: 2017 ; Accession Number: WOS: 000416417800008 ;
https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/full7a3_239383.pdf

[90]**Scheffel, M., Stiuca, P., Gr.**, *Dispozitive ultraacustice si optice*, vol.1, Editura Tehnica, Bucuresti 1996, ISBN 973-31-0795-6.

[91]**Toma Cristina-Madalina, Janos NOVAK, Valeriu-Gabriel GHICA, Tunde Anna KOVACS, Gheorghe IACOB, Mihai BUZATU, Mircea-Ionut PETRESCU, Eugenia VASILE**, *Ultrasound separation in acidic solutions of the cathode active paste from aluminum cathode in the recycling process of spent Li-ion batteries*, XI. Orszagos Anyagtudományi Konferencia, 2017. Oktober 15-17 Telekom Hotel, Balatonkenese, P-40; pg.16; <http://2017.oatk.hu/>

[92]**C.M.Toma, G.V.Ghica, G.Iacob, M.Buzatu, M.I. Petrescu, E. Vasile**, *Research on useful metal recovery from spent Li-ion batteries*, *Proceedings Sixth National Conference with National Participation Materials Science, Hydro- and Aerodynamics 2017*, pp.86-90, ISSN 1313-8308; Published in *Journal of Materials Science and Technology*, (Institute of Metal Science, Equipment and Technologies with Hydro-and Aerodynamics Center „Acad. A.Balevski” Bulgarian Academy of Sciences Sofia) 2017, vol.25, no.2, pp.71-79, ISSN 0861-9786; <http://www.bas.bg/en/portfolio/journal-of-materials-science-and-technology/>
<http://jmst.ims.bas.bg/>

[93]**DRAGOS TALOI, ION CONSTANTIN, LIANA MARIA VLĂDUȚIU, LILIANA TALOI, TEODOR VELEA, VASILE PREDICĂ**, *Mathematical Modelling for Optimisation of Lead Electrodeposition from Alkaline Solutions*, *REV. CHIM. (București)*, 60, Nr. 7,2009

[94]**TALOI, D.**, *Optimizarea proceselor tehnologice – aplicații în metalurgie*, *Romanian Academy, Bucharest*, 1987, p. 374.

[95] BUZATU, M., GEANTA, V., STEFANOIU, R., BUTU, M., PETRESCU, M.I., BUZATU, M., GHICA, S.I., ANTONIAC, I., IACOB, G., NICULESCU, F., MARCU, D.F., MOLDOVAN, H., U.P.B. Sci. Bull., Series B, **81**, no. 1, 2019, p. 183.

[96]Traian BUZATU, *Mathematical modeling of the process of cementation of the lead acetate solution with iron*, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 73, Iss. 4, 2011

[97]C M Toma, G V Ghica, M Buzatu, M I Petrescu, E Vasile and G Iacob, *A Recovery Process of Active Cathode Paste from Spent Li-Ion Batteries* ; International Conference on Innovative Research - ICIR Euroinvent 2017, 25–26 May 2017, Iasi, Romania ; Published under license by IOP Publishing Ltd ;IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 209 (2017) 012034 doi:10.1088/1757-899X/209/1/012034 ;Accession Number: WOS:000423732100034 ;<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/209/1/012034/meta>

[98]Mika Yoneda, Kuniaki Gotoh, Makoto Nakanishi, Tatsuo Fujii, Toshiyuki Nomura, *Influence of aluminum source on the color tone of cobalt blue pigment*, Powder Technology, 323 (2018), p. 574–580

[99]<https://www.britannica.com/science/spinel-group>

[100]<https://chemiday.com/en/reaction/3-1-0-4421>

[101]<https://echa.europa.eu/ro/registration-dossier/-/registered-dossier/15286>

[102]tradingeconomics.com

[103]https://www.foitadeaur.ro/pigmenti_culori-albastre.htm