

**Tekniikan kandidaatintyö**

**Nikkelin kierrätys bioliuottamalla kiinteästä  
litiumioniakkujätteestä**

Lappeenranta 2022

Annu Kaukonen

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Annu Kaukonen

**Nikkelin kierrätys bioliuottamalla kiinteästä litiumioniakkujätteestä**

Kandidaatintyö

2022

Työn ohjaaja ja tarkastaja:

Dos. TkT. Sami Virolainen

## TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Annu Kaukonen

### **Nikkelin kierrätys bioliuottamalla kiinteästä litiumioniakkujätteestä**

Kandidaatintyö 2022

24 sivua, 4 kuvaa, 3 taulukkoa

Työn ohjaaja: Dos. TkT, Sami Virolainen

Hakusanat: bioliuotus, nikkeli, koboltti, litium, akkumetallit, litiumioniakku, kierrätys, biohydrometallurgia, hydrometallurgia

Litiumioniakkujen käyttö yleistyy koko ajan ja käytettyjen litiumioniakkujen määrä kasvaa sen myötä. Litiumioniakkujen kierrättäminen olisi yksi vaihtoehto korvaamaan akkumetallien louhintaa ja säästämään primaariresursseja. Tässä työssä tutkittiin, miten nikkeliä voidaan kierrättää kiinteästä litiumioniakkujätteestä. Tarkoituksena oli myös selvittää, onko bioliuotus kannattavaa nikkelipitoisten käytettyjen litiumioniakkujen katodimetallien liuottamiseen.

Työ on toteutettu kirjallisuuskatsauksena, jossa perehdytään litiumioniakkuihin, niiden kierrätykseen ja esikäsittelyprosesseihin, sekä erilaisiin hydrometallurgisiin prosesseihin, joista pääasiassa bioliuotukseen. Sopivilla prosessiolosuhteilla ja parametreilla voidaan saavuttaa konventionaalista liuotusta vastaavat saantoprosentit. Haasteena bioliuotuksessa on hidas kineetiikka. Työssä pohditaan myös, miksi biohydrometallurgisia prosesseja kannattaa kehittää, vaikka konventionaaliset hydrometallurgiset prosessit toimivat yleisesti erittäin hyvin.

## SISÄLLYS

SYMBOLILUETTELO .....	5
1. JOHDANTO .....	6
2. LITIUMIONIAKKU .....	7
2.1. Litiumioniakkujen rakenne .....	8
2.2. Litiumioniakkujen ympäristövaikutukset .....	8
2.3. Uusiokäyttö .....	9
3. KIERRÄTYSPROSESSIN ESIKÄSITTELY .....	9
4. HYDROMETALLURGINEN PROSESSI .....	11
5. BIOHYDROMETALLURGIA .....	12
5.1. Bioliuotus .....	13
5.1.1. Happolyysi .....	13
5.1.2. Redoksolyysi .....	14
5.1.3. Kompleksolyysi .....	15
5.1.4. Käytetyn väliaineen bioliuotus .....	15
6. BIOLIUOTUKSEN PARAMETRIEN KARAKTERISOINTI .....	16
6.1. Katodimetallioksidin karakterisointi .....	16
6.2. Mikrobin ja hapon karakterisointi .....	17
6.3. Bioliuotuksen ja konventionaalisen hydrometallurgisen liuotuksen vertailu .....	20
7. JOHTOPÄÄTÖKSET .....	20
LÄHTEET .....	22

## SYMBOLILUETTELO

Al	alumiini
Co	koboltti
Cu	kupari
e <sup>-</sup>	elektroni
Fe <sup>2+</sup>	rauta(II)ioni
Fe <sup>3+</sup>	rauta(III)ioni
FeSO <sub>4</sub>	rauta(II)sulfaatti
H <sup>+</sup>	protoni/ vetyioni
H <sub>2</sub> O	vesi
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rikkihappo
HNO <sub>3</sub>	typpihappo
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	vetyperoksidi
LiCoO <sub>2</sub>	litiumkobolttioksidi
LiNiO <sub>2</sub>	litiumnikkelioksidi
LiNi <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> Mn <sub>z</sub> O <sub>2</sub>	litiumoksidi, joka sisältää nikkeliä, kobolttia ja mangaania
Mn	mangaani
Mn <sup>2+</sup>	mangaani-ioni
MnO <sub>2</sub>	mangaanioksidi
NaOH	natriumhydroksidi
Ni	nikkeli
Ni <sup>2+</sup>	nikkeli-ioni
NiO	nikkelioksidi
HCl	suolahappo
NMC	nikkeli-, koboltti- ja mangaanipitoinen litiumioniakkuliuos
O <sub>2</sub>	happimolekyyli
PE	polyeteeni
PP	polypropeeni
PVDF	polyvinyylidifluoridi
S	rikki
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sulfaatti-ioni

## 1. JOHDANTO

Akkuteknologian kysyntä on voimakkaassa kasvussa maailmanlaajuisesti, ja vuonna 2014 akkuteknologian markkinat olivat noin 62 miljardia dollaria (USD). Vuoteen 2019 mennessä markkinat ovat kaksinkertaistuneet noin 120 miljardiin dollariin. Vuonna 2020 on arvioitu, että akkujen kulutuksen määrä kasvaisi seuraavan kymmenen vuoden aikana viisinkertaiseksi. (Zhao, Yanyan et al., 2021.) Akkuteknologian kasvu vaikuttaa myös akkumetallien kysyntään, joka on kasvanut niin paljon, että metalleista on jo pulaa.

Akkujen käytön lisääntyessä, myös käytettyjen akkujen ja niistä muodostuvan jätteen määrä kasvaa. Litiumioniakkujen jätteitä pidetäänkin metallikaivoksina, sillä ne sisältävät monia arvokkaita metalleja, kuten kobolttia, nikkeliä, litiumia, kuparia, mangaania (Zhao, Siqi et al., 2019). Metallurgisen prosessin kannalta metallien kierrättäminen käytetyistä litiumioniakuista on paljon helpompaa ja ekologisempaa, kuin kaivamalla malmeista. (Xiao et al., 2020.) Tämä aiheuttaa sen, että prosessin pullonkaula muodostuu metallien keräämiseen, jolloin olisi järkevää suunnata katse metallien louhinnasta niiden uusiokäyttöön ja kierrättämiseen. Uusiokäytön ja kierrättämisen kasvun myötä päästäisiin lisäämään kiertotaloutta, mikä olisi päästöjen kannalta suotuisaa, sekä myös vähentäisi metallien primaariresurssien käyttöä (Kaksonen et al., 2018).

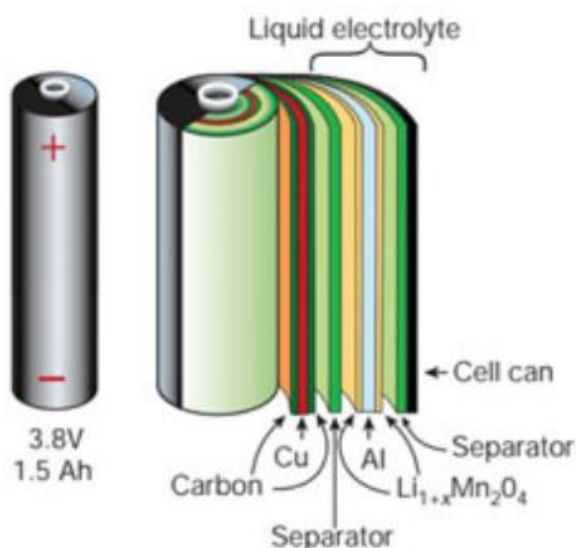
Kiertotalouden lisäksi myös biometallurgian laajempi tutkiminen ja hyödyntäminen ovat askel kohti ekologisempaa akkujen kierrättämistä. Biometallurgia on noussut suureen huomiioon metallien talteenotossa pyro- ja hydrometallurgian rinnalla, johtuen sen alhaisista hinnoista ja päästöistä. Bioliuotuksessa käytetään arvokkaiden metallien selektiiviseen liuottamiseen pääasiassa mikrobien aineenvaihduntaprosesseja. (Sun et al., 2021.)

Koboltin tarve litiumioniakuissa on niin suuri, että akkujen tuotanto kärsii koboltin puutteesta ja koboltin hinnan noususta. Näin ollen rinnalle olisi hyvä selvittää, mitä muita metalleja litiumioniakuissa pystyttäisiin käyttämään, jotta voitaisiin vastata tuotannon ja kysynnän tarpeisiin paremmin. Tilanteen ratkaisemiseksi on kehitetty litiumioniakkuja, joissa katodimetalliliuoksessa kobolttia korvattaisiin nikkelillä. (Ojanperä, 2020.)

Tässä työssä keskitytään tarkastelemaan kiinteän litiumioniakkujätteen katodimetallien, pääasiassa nikkelin bioliuottamista, sekä verrataan sitä konventionaaliseen liuottamiseen. Työssä myös selvitetään, kuinka selektiivisesti bioliuotuksella voidaan liuottaa nikkeli- ja kuparimetalliliumista ja kuinka se eroaa konvektionaalista liuotuksesta. Tutkimusmenetelminä käytetään kirjallisuuskatsausta sekä perehtymistä erilaisiin hydrometallurgisiin erotusmenetelmiin, kuten bio- ja konventionaaliseen liuotukseen.

## 2. LITIUMIONIAKKU

Litiumioniakkuja on käytetty kaupallisesti 1990-luvulta alkaen erilaisissa kannettavissa sähkölaitteissa ja sähköverkkoenergian varastoinnissa (Zhao et al., 2019). Myös Suomessa valmistetaan katodimateriaaleja ja niiden raaka-aineita eli prekursoreita (Työ- ja elinkeinoministeriö, 2021). Litiumioniakut ovat ladattavia akkuja, joissa on grafiittipohjainen anodi. Kuva 1 on esitetty litiumioniakun rakenne eli katodi, elektrolyytti, separaattori, kuori, alumiinia, kuparia ja useita muita komponentteja. (Zhao et al., 2019.)



Kuva 1 Käytetty litiumioniakku, jossa näkyy hiilen grafiitti eli anodi, kupari ja alumiinikerrokset, separaattori, katodi eli litiumia sisältävä metallioksidi ja pariston ulkokuori. Kaikki kerrokset muodostavat yhdessä nestemäisen elektrolyytin. (Zhao et al., 2019.)

## 2.1.Litiumioniakkujen rakenne

Tässä työssä käsitellään pääasiassa nikkeliä sisältävien katodimetallien kierrätystä. Näitä katodimetalleja ovat litiumnikkelioksidi ( $\text{LiNiO}_2$ ) ja  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  (Zhu & Chen, 2020).  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  katodi on siis NMC-litiumioniakun katodimetalli. Katodi sisältää litiumpohjaisia seosmetallioksideja, kuten ( $\text{LiNiO}_2$ ), litiumoksidi, joka sisältää nikkeliä, kobolttia ja mangaania ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ) eli NMC tai litiumkobolttioksidi ( $\text{LiCoO}_2$ ). Katodi sijaitsee litiumioniakussa alumiinifolion molemmin puolin tasaisena kerroksena, kuten Kuva 1, jota pitää paikallaan sideaineena toimiva polyvinyylifluoridi (PVDF). Yksi yleisimmin käytetyistä katodimetalleista on  $\text{LiCoO}_2$ . Esimerkiksi kaupallisessa käytössä olevassa litiumkobolttioksidiakussa on 90 % litiumkobolttioksidia, 8 % johtavaa väliainetta ja 4 % PVDF:ia. (Zhao et al., 2019.)

Litiumioniakun anodi on suurimmaksi osaksi grafiittia, joka on katodin tapaan kiinnitetty PVDF:n avulla kuparifolion molemmin puolin. Vaihtoehtoisia litiumioniakkujen anodimateriaaleja on kehitetty, mutta edelleen yleisimmin anodimateriaalina käytetään grafiittia. Elektrolyytti toimii katodin ja anodin välillä kuljettaen latausta ja mahdollistaa akun toiminnan. Litiumioniakuissa käytetään neljää erilaista elektrolyyttiä, jotka ovat nestemäinen, polymeeri, kolloidinen ja keraaminen elektrolyytti. (Zhao et al., 2019.) Separattorin tehtävä on estää akkua menemästä oikosulkuun, eli käytännössä se erottaa katodin ja anodin toisistaan. Suurin osa separattoreista on polyolefiinipohjaisista (PP tai PE) materiaaleista valmistettuja. (An, 2019.)

## 2.2.Litiumioniakkujen ympäristövaikutukset

Ympäristön kannalta litiumioniakut ovat hyvin haitallisia. Katodi sisältää vaarallisia raskasmetalleja, kuten kobolttia ja epäpuhtauksina lyijyä, sekä haitallisia orgaanisia elektrolyyttejä, jotka voivat esimerkiksi saastuttaa ympäristöä. Toisaalta käytetyt litiumioniakut sisältävät arvokkaita metalleja, joista litium, koboltti ja nikkeli esiintyvät paljon runsaampina pitoisuuksina käytetyissä litiumioniakuissa, kuin luonnosta löytyvissä malmeissa. (An, 2019.)



Tämän lisäksi litiumioniakkuotteiden keskimääräinen käyttöaika on tuotteesta riippuen 1–3 vuotta. Litiumioniakkujen käyttöikä voisi olla paljon pidempi, mutta nykyinen kulutusyhteiskunta ei edesauta sen toteutumista. Jatkuvalle syötöllä valmistettavien uusien elektronikalaitteiden tavoittelu aiheuttaa siirtymisen tuotteesta toiseen, ennen kuin tuote olisi oikeasti käyttökänsä päässä. (Sun et al., 2021.) Käytettyjen litiumioniakkujen ja tuotteiden kierrätystä tulisivat lisätä ja käyttöaika pidentää. Nykyisin litiumioniakkuotteiden, kuten älypuhelimien ja tietokoneiden kierrätys ja korjausmahdollisuudet ovat onneksi lisääntymässä. Litiumioniakkujen päättymistä ympäristöön tulisi välttää esimerkiksi kehittämällä myös erilaisia panttisysteemejä akkujen palauttamisen lisäämiseksi.

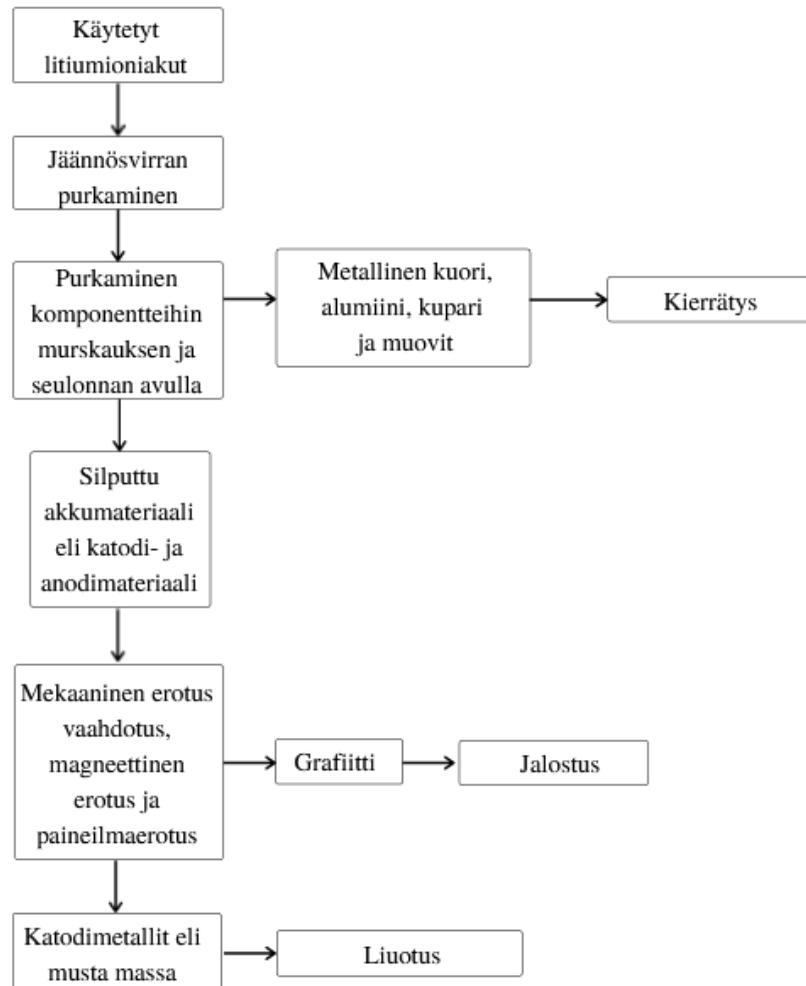
### **2.3. Uusiokäyttö**

Kestävän kehityksen ja kiertotalouden lisäämiseksi litiumioniakkujen uusiokäyttö on keskeisessä asemassa. Litiumioniakut voidaan jakaa virtalähteisiin sekä kulutustuotteissa ja energian varastoinnissa käytettäviin litiumioniakkuihin. Kun virtalähteinä käytettävien litiumioniakkujen jäljellä oleva kapasiteetti on alle 80 % alkuperäisestä kapasiteetista, akun on oletettu saavuttavan käyttökänsä lopun. Kuitenkin virtalähteinä käytettyjä akkuja voidaan vielä hyödyntää muissa vähemmän tehoa vaativissa laitteissa, ennen kuin niiden kapasiteetti on käytetty kokonaan loppuun. Tällaisia laitteita ovat esimerkiksi rakennuksissa olevat aurinkopaneelit, sähkölaitteiden latauspisteiden virtalähteet ja liikuteltavat sähkögeneraattorit. Tämän jälkeen akut päätyvät kierrätykseen. (Sun et al., 2021.)

## **3. KIERRÄTYSPROSESSIN ESIKÄSITTELY**

Kierrätysprosessin ensimmäinen vaihe on litiumioniakkujen esikäsitteily. Esikäsitteilyprosessissa pystytään erottamaan eri aineita toisistaan fysikaalisten ominaisuuksien, kuten liukoisuuden, magneettisuuden tai tiheyden avulla. Kuva 2 on esitetty esikäsitteilyprosessin eteneminen. Esikäsitteily aloitetaan purkamalla akkujen jäännösvirta. Jos akkuihin jää virtaa, on mahdollista, että akut aiheuttavat palo- tai räjähdysvaaran kierrätysprosessin aikana, esimerkiksi akkujen murskauksessa. Sen jälkeen akku puretaan ja erotetaan mekaanisesti komponentteihin murskauksen ja seulonnan avulla. (Jegan Roy, Cao et al., 2021.) Tässä

vaiheessa saadaan erotettua metallinen kuori (Fe), alumiini, separaattori, sideaine ja muut muovit (Zhao, Yanlan et al., 2020).



Kuva 2 Käytetyn litiumioniakun esikäsittelyn ja kierrätysprosessin eri vaiheet.

(Sun et al., 2021), (Zhang et al., 2018), (An, 2019), (Roy et al., 2021)

Jäljelle jäävät elektrodimateriaalit etenevät edelleen mekaaniseen erotukseen, johon kuuluu vaahdottaminen, magneettinen erotus ja paineilmaerotus. Vaahdottamalla pystytään erottamaan grafiitti ja katodimetallit eri fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien mukaan, kuten hydrofobisuuden avulla. Ennen vaahdotusta, on tärkeää varmistaa, ettei orgaanista sideainetta päädy mukaan. Se hankaloittaisi hydrofobisten ja hydrofiilisten partikkelien erotusta eli heikentäisi vaahdotuksen onnistumista. Magneettista erotusta voidaan hyödyntää

esimerkiksi raudalle, jotta saadaan erotettua kaikki pienimmätkin rautapartikkelit pois. (Sun et al., 2021.)

Magneettinen erotus ja paineilman avulla tapahtuva erotus ovat partikkelikoon mukaan erotelua. Se on tärkeää käytetyn litiumioniakkujätteen kierrätyksessä, sillä katodi ja anodimateriaalit ovat pääasiassa mustaa jauhetta, sisältäen esimerkiksi  $\text{LiCoO}_2$ :a ja grafiittijauhetta, jotka tulee erotella tarkasti toisistaan. Tähän mustaan jauheeseen viitataan usein termillä musta massa (*black mass*). Tässä työssä keskitytään tarkastelemaan esikäsittelyä ja mekaanista erotusta seuraavaa kemiallisen erotuksen prosessivaihetta tarkemmin. (Sun et al., 2021.)

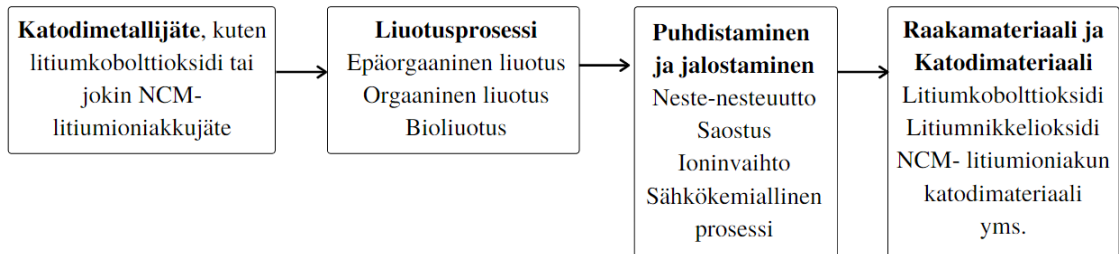
#### 4. HYDROMETALLURGINEN PROSESSI

Hydrometallurgiaa käytetään esikäsiteltyjen litiumioniakkujen katodimetallien sekä käytettyjen litiumioniakkujen jätteen liuottamiseen happo- ja emäsluoksissa. Hydrometallurgian tarkoituksena on erottaa arvokkaat metallit erilleen muista komponenteista ja toisistaan. (Sun et al., 2021.)

Hydrometallurgista teknologiaa on käytetty esimerkiksi litiumkobolttioksidin ( $\text{LiCoO}_2$ ) teollistamisessa. Kuva 3 on esitetty hydrometallurgisen prosessin eteneminen. Ensimmäisenä prosessissa yleensä lisätään jotain pelkistintä, esimerkiksi vetyperoksidia, natriumhydroksidia, rikki- tai typpihappoa. Käytetyin näistä on rikkihappo. Pelkistävä aine lisätään, jotta katodimetallijätteen metalli-ionit saadaan liuotettua. Sen tarkoituksena on saada muutettua liuoksen pH sellaiseksi, että halutut metallit siirtyvät haluttuun faasiin. Käytettyjen litiumioniakkujen katodimateriaalien tapauksessa kyseessä on heterogeeninen prosessi liuoksen ja kiintofaasin välillä. Liuotukseen kuuluu siis metallien siirtymistä mustasta massasta liuokseen, rajapinnalla tapahtuvia kemiallisia reaktioita sekä diffuusiota happoliuoksen ionien välillä. (Frimodig, 2019.)

Tämän jälkeen metalli-ionit erotetaan halutulla puhdistusmenetelmällä, kuten saostamalla, neste-nesteuutolla, ioninvaihdolla tai sähkökemiallisella prosessilla. Näiden vaiheiden

jälkeen katodimetallijätteestä on saatu tehtyä raakamateriaalia ja katodimateriaalia, kuten  $\text{LiCoO}_2$  tai  $\text{LiNiO}_2$ . (Wang, J. & Guo, 2019.)



Kuva 3 Hydrometallurginen prosessi, kun käytössä on kierrätettyä litiumioniakkujätettä.  
Mukailten (Wang & Guo, 2019)

Yli puolet litiumioniakkujen kierrätysprosesseista hyödyntävät hydrometallurgista menetelmää. Näin ollen se on suuressa roolissa jätteiden kierrätyksessä. Kuitenkin hydrometallurgiaa käytetään pääasiassa katodimetallien talteenottoon, sillä katodimetallit ovat taloudellisesti hyvin arvokkaita, mikä näkyy liuotuskustannuksien huomioinnissa. (Sun et al., 2021.) Tästä huolimatta käytettyjen litiumioniakkujen kierrättäminen hydrometallurgisilla menetelmillä on koko ajan yhä ajankohtaisempaa, kun käytettyjen akkujen määrä kasvaa ja luonnonvarat hupenevat.

Verrattaessa hydrometallurgista prosessia pyrometallurgiseen prosessiin, hydrometallurgisille prosesseille löytyy paljon enemmän hyötyjä. Näitä ovat esimerkiksi metallien korkeat selektiivisyydet ja kierrätystehokkuudet sekä matala energiankulutus ja alhaiset pääomakustannukset. Prosessissa muodostuu myös hyvin vähän vaarallisia kaasupäästöjä. (An, 2019.)

## 5. BIOHYDROMETALLURGIA

Biohydrometallurgia on mikrobien avulla tapahtuva metallurginen prosessi, kuten uutto tai liuotus, jossa metalleja kerätään talteen malmista, rikasteista, kierrätetystä tai jäännösaineena olevasta materiaalista. Tässä työssä perehdytään erityisesti mikrobien avulla tapahtuvaan nesteliuotukseen, jossa metalleja kerätään talteen kierrätetystä tai jäännösaineena

olevasta litiumioniakkujätteestä. Biohydrometallurgian avulla voidaan hyödyntää köyhtyneempiä malmeja ja aiemmin epätaloudellista raaka-ainetta. Näin ollen voidaan vastata niiden hyödyntämisen liittyviin haasteisiin sekä kerätä metallit talteen taloudellisesti. (Kaksonen et al., 2018.)

Perinteisesti biohydrometallurgiaa on hyödynnetty esimerkiksi alkalimetallien ja uraanin bioliuottamisessa. Lähiaikoina kiinnostus biohydrometallurgiaa kohtaan on kasvanut erityisesti oksidimalmien ja jätteiden käsittelyssä. Kiinnostuksen kasvaessa myös tutkimus on lisääntynyt. Ymmärrys mikrobeista ja niiden käyttökävyydestä prosesseissa on lisääntynyt mikrobien karakterisointimenetelmien kehittymisen myötä. (Kaksonen et al., 2018.) Koska akkujätteen käsittelyssä bioliuotus on hyvin uusi menetelmä, on vielä tutkimatta, mitkä kaikki vaikuttavat mikrobien tehokkuuteen ja niiden optimointiin. Esimerkiksi korkean pH:n ja orgaanisten jäämien vaikutusta mikrobien tehokkuuteen ei vielä tiedetä tarkasti. (Frimodig, 2019.)

## **5.1. Bioliuotus**

Bioliuotusprosessi perustuu myös paljon bakteerien aineenvaihduntaan, mistä seuraa epävakautta metallien talteenoton tehokkuudessa (Sun et al., 2021). Tästä huolimatta biohydrometallurgiset prosessit ovat alkaneet syrjäyttää perinteisiä erotusprosesseja, kuten tavallisia hydro- ja pyrometallurgisia prosesseja.

Yleisimpiä bioliuotuksen alaluokkia on happolyysi, redoksolyysi ja kompleksolyysi. Näiden lisäksi bioliuotuksen voi luokitella kolmeen kategoriaan, jotka ovat suora eli yksivaiheinen tai kontaktillinen bioliuotus, epäsuora eli kaksivaiheinen tai kontaktiton bioliuotus ja käytetyn väliaineen bioliuotus. Näistä kolmesta kategoriasta vain käytetyn väliaineen bioliuotusta on hyödynnetty litiumioniakkujätteelle. (Moazzam et al., 2021.) Näin ollen suora ja epäsuora bioliuotus on tarpeetonta käydä tässä työssä läpi.

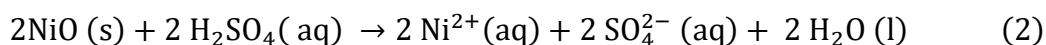
### **5.1.1. Happolyysi**

Happolyysissä käytetään apuna protoneja tai happoja, jotta saadaan hajotettua kriittisiä ioneidoksia ja liuotettua metalleja (Sethurajan & Gaydardzhiev, 2020), (Bahaloo-Horeh et al.,

2019). Happolyysi on mekanismiltaan samanlainen kuin konventionaalinen liuotus (Bahaloo-Horeh et al., 2019). Erona on, että happolyysissä käytettävät hapot ovat biogeenisesti mikrobien tuottamia eli kyseessä on bioliuotus. Biogeenistä rikkihappoa voidaan tuottaa esimerkiksi *Acidithiobacillus thiooxidans* mikrobin avulla, joka muodosta rikkihappoa käyttämällä alkuainemuodossa olevaa rikkiä. (Sethurajan & Gaydardzhiev, 2020.) Yhtälöissä (1) on esitetty Sethurajanin ja Gaydardzhievin (2020) mukaan reaktio, jolla rikistä saadaan muodostettua *Acidithiobacillus thiooxidans* mikrobin avulla biogeenistä rikkihappoa.

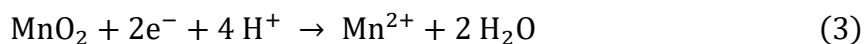


Kun rikkihappo tämän jälkeen reagoi yhtälön (2) mukaisesti esimerkiksi nikkelioksidin kanssa protonoimalla nikkelioksidin hapen, saadaan tuotteeksi nikkeli-ioneja sekä sivutuotteeksi sulfaatti-ioneja ja vettä.

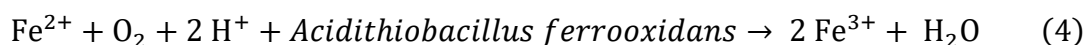


### 5.1.2. Redoksolyysi

Redoksolyysi on bakteerien avulla tapahtuva hapetus-pelkistysreaktio, ja bioliuotuksen yhteydessä sitä hyödyntämällä on tarkoituksena saada liuotettua haluttuja metalleja (Frimodig, 2019). Redoksolyysiä käytetään koboltin liuottamisessa litiumioniakuista (Sethurajan & Gaydardzhiev, 2020). Redoksolyysissä on yleisimmin käytössä joko sieni (*fungus*) tai kemoliautotrofinen (*chemolithioautotrophic*) bakteeri (Bahaloo-Horeh et al., 2019). Kemoliautotrofinen bakteeri selviää ympäristössä, jossa ei ole happea. Se pystyy hyödyntämään ympärillä olevaa epäorgaanista materiaalia ja yhteyttämään hiilidioksidin avulla, jolla se tuottaa orgaanista materiaalia. (Dobrinski et al., 2005.) Mikrobit pyrkivät kiinnittymään mineraalin pintaan solunulkoisten polymeerien (EPS) ja muodostuneen biofilmin avulla. Tämän jälkeen mikrobit vastaanottavat elektroneja, jolloin mineraalin ioneja vapautuu ioneja liuokseen. Yhtälössä (3) näkyy redoksolyysin hapetus-pelkistysreaktio, jossa mangaanidioksidi hapetuu mangaani-ioniksi ja vetyionit pelkistyvät vedeksi. (Sethurajan & Gaydardzhiev, 2020.)



Toinen tapa redoksolyysille on hapettaa alkuainemuodossa oleva rauta  $\text{Fe}^{2+}$ -ioniksi ja edelleen  $\text{Fe}^{3+}$ -ioniksi.  $\text{Fe}^{3+}$ -ioni toimii hapettimena mineraaleja kohtaan ja tehostaa metallien liukenemistä. Mikrobeina voidaan käyttää esimerkiksi *Acidithiobacillus ferrooxidans*- bakteereja, jotka edesauttavat  $\text{Fe}^{2+}$ -ionien muuttumista  $\text{Fe}^{3+}$ -ioneiksi. Mikrobit ovat epäsuorassa kontaktissa mineraaleihin.  $\text{Fe}^{3+}$ -ionit hapettavat pelkistyneen mineraalin, jonka jälkeen rautaioni pelkistyy jälleen  $\text{Fe}^{2+}$ -ioniksi. Tämä rautaionien hapetuspelkistysreaktio on esitetty yhtälössä (4). Redoksolyysissä halutaan muuttaa rautaioni erityisesti  $\text{Fe}^{3+}$ -ioniksi, sillä se on parempi hapetin ja näin ollen liuottaa hyvin mineraalin sisältämiä metalleja. (Sethurajan & Gaydardzhiev, 2020.)



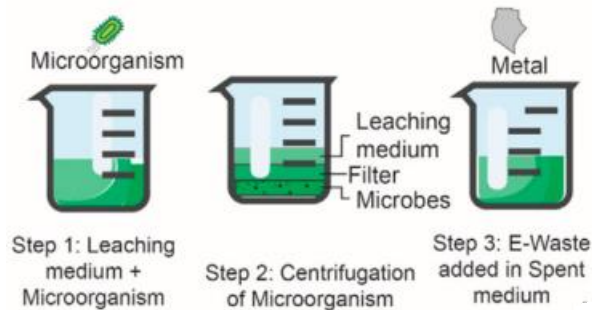
### 5.1.3. Kompleksolyysi

Kompleksolyysissä mikrobien ja metalli-ionien välille muodostuu kelaatti. Metallionit muodostavat liukoisen kompleksin mikrobien kanssa. Kompleksolyysissä *Chromobacterium violaceum*, *Pseudomonas aeruginosa* ja *Pseudomonas fluorescences* muodostavat biogeenistä syanidia. Sitä käytetään bioliuotuksessa liuottamaan kultaa kultasyanidikompleksiksi. Myös platiniinia, palladiumia ja rhodiumia voi kullaa lisäksi erottaa kompleksolyysin avulla. Kompleksolyysin avulla voidaan myös tuottaa erilaisia orgaanisia happoja, kuten oksaali-, omena- tai sitruunahappoa. Orgaanisten happojen tuottaminen on mahdollista, kun kompleksolyysissä käytetään sientä, esimerkiksi *Aspergillus niger*-sientä ja heterotrofisia bakteereja, voidaan käyttää hyväksi orgaanista ainetta, esimerkiksi glukoosia, josta saadaan hyödynnettyä hiiltä. (Sethurajan & Gaydardzhiev, 2020.)

### 5.1.4. Käytetyn väliaineen bioliuotus

Käytetyn väliaineen bioliuotus koostuu kolmesta eri vaiheesta, jotka on esitetty Kuva 4. Ensimmäisessä vaiheessa mikrobit reagoivat väliaineessa muodostaen liuotusseoksen. Toisessa vaiheessa mikrobit erotetaan valmistetusta seoksesta sentrifugoimalla. Vasta kolmannessa

vaiheessa lisätään kiinteä jäte mukaan ja aloitetaan varsinainen mustan massan liuotus. (Moazzam et al., 2021.)



Kuva 4 Mustan massan bioliuotuksen kolme eri vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa valmistetaan biogeeninen liuotusseos mikrobien avulla. Toisessa vaiheessa mikrobit sentrifugoidaan pois väliaineen seasta. Kolmannessa vaiheessa itse musta massa lisätään väliaineeseen ja itse bioliuotus alkaa. (Moazzam et al., 2021.)

## 6. BIOLIUOTUKSEN PARAMETRIEN KARAKTERISOINTI

### 6.1. Katodimetallioksidin karakterisointi

Tavoitteena on selvittää, kuinka voitaisiin saada liuotettua nikkeliä selektiivisesti, joten sopivia katodimetallioksideja ovat esimerkiksi  $\text{LiNiO}_2$  tai NMC- akkumetalliliuos, joka sisältää tarpeeksi nikkeliä. Yleisimmin litiumioniakkujätteen pitoisuuksien on ilmoitettu olevan: nikkeli 2–15 %, koboltti 15–30 %, litium 2–10 %, orgaaninen aines (anodi) 15 % ja muovisia materiaaleja 75 %. (Sethurajan & Gaydardzhiev, 2020.)

Taulukko I on esitetty erilaisten NMC-litiumioniakkujen katodimetallipitoisuuksia. Katodimetallipitoisuudet on määritetty sähköauton litiumioniakun mukaan. Litiumioniakku painaa kokonaisuudessaan 300 kg, josta katodimateriaalien osuus on esitetty jokaisen sarakkeen alimpana arvona.



Taulukko I Wangin ja Yun (2021) mukaan yleisimmät NMC-litiumioniakkumateriaalit. Katodimetallien osuudet sähkökäyttöisessä henkilöautossa, jonka litiumioniakku painaa 300 kg, on arvioitu olevan taulukon mukaiset.

Prosentti [%]	NMC 111	NMC 523	NMC 622	NMC 811
<b>Nikkeli</b>	27,0	40,5	48,6	64,8
<b>Koboltti</b>	27,0	16,2	16,2	8,1
<b>Mangaani</b>	27,0	24,3	16,2	8,1
<b>Litium</b>	19,0	4,8	19,0	19,0
<b>Katodimateriaalien massa [kg]</b>	75,52	75,48	69,21	66,45

Taulukko I voidaan päätellä, että NMC-litiumioniakkumateriaaliksi kannattaa valita NMC 811, sillä siinä on enemmän nikkeliä ja vähemmän kobolttia, kuin muissa NMC- yhdistelmissä.

## 6.2. Mikrobin ja hapon karakterisointi

Mikrobin määrittämiseen vaikuttaa liuotettava metalli. Koska liuotettava metalli eli nikkeli on tiedossa, pystytään mikrobi päättämään pH:n avulla. Tämä johtuu siitä, että eri mikrobit toimivat eri pH-alueilla (Jegan Roy et al., 2021). Mikrobin tehokkuuden arvioinnissa on otettava myös huomioon, kuinka litiumioniakkujätteen matriisi ja muidenkin metallien pitoisuudet, emäksisyys sekä epäpuhtaudet vaikuttavat siihen. (Frimodig, 2019).

Jegan Roy, Srinivasan ja Cao (2021) ovat tutkineet NMC- pohjaisten litiumioniakkujen metallien talteenottoa bioliuotuksen avulla, sillä mustalla massalla on ollut korkea metallipitoisuus. Mustan massan metallit NMC-metallijätteessä olivat nikkeli 15,96 %, mangaani 9,10 % koboltti 7,44 % litium 5,16 %, kupari 2,82 %, alumiini 0,62 % ja rauta 0,97 %. Mikrobinä käytettiin *Acidithobacillus ferrooxidans* -bakteeria, jonka avulla valmistettiin biogeeninen rikkihappo.

*Acidithobacillus ferrooxidans* - bakteerin viljelyn stabiloiduttua seitsemän päivän jälkeen indikoi logaritmista vaihetta. Yleensä se syntyy kyseiselle bakteerille kolmen päivän kuluttua viljelyn aloittamisesta, mutta tässä tapauksessa se viivästyí korkean FeSO<sub>4</sub> pitoisuuden (150 g/l) vuoksi. Kun logaritminen vaihe saavutettiin, oli mahdollista aloittaa bioliuotus. Akkumetallijauheen liuottamiseen osallistui pitoisuudeltaan korkeita rautaioneja ja biogeenistä rikkihappoa. Biogeenisen rikkihapon tehtävänä oli päästä akkumetallijauheen sisälle, jotta liuottaminen ei tapahtuisi vain jauheen pinnalla. (Jegan Roy et al., 2021.)

Taulukko II on esitelty bioliuotuskokeiden parametrit liuotuskokeen lopussa. Bioliuotuksen pH:n avulla voidaan päätellä, että nikkelille sopiva pH olisi 1,8–2,7 välillä. Tällä välillä esiintyy esimerkiksi mesofiilit *Acidithobacillus thiooxidans* ja edellisessä kokeessa käytetty *Acidithobacillus ferrooxidans*. Niille sopiva lämpötila on 28–37 °C. Termofiileistä, joita käytetään 40–60 °C lämpötilassa sopivia olisivat esimerkiksi *Leptospirillum ferriphilum*, joka soveltuu pH välille 1,5–2,5. (Jegan Roy et al., 2021.)

Taulukko II Bioliuotuskokeiden parametrit 14. päivän kohdalla eli liuotuksen lopussa eri massatiheyksillä kuvaajista arvioituina. (Jegan Roy et al., 2021)

Koe	Massatiheys [g/l]	pH	Hapetus-pelkistyspotentiaali [mv]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/l]	Fe <sup>3+</sup> [g/l]	Liuenneen nikkelin määrä
<b>Alkuarvo</b>	-	1,9	580	0,54	37,82	0
<b>1</b>	0	1,8	630	0,6	36	-
<b>2</b>	20	1,9	770	0,47	31	37
<b>3</b>	50	2,0	770	0,33	20	39
<b>4</b>	70	2,1	750	0,25	12	37
<b>5</b>	100	2,4	700	0,12	2	37
<b>6</b>	120	2,7	630	0,1	1	37

Liuottamisessa käytettäviä happoja ovat rikkihappo, typpihappo ja suolahappo. Tarkastellaan käytettävän hapon konsentraatiota. Taulukossa III on esitetty eri liuotusmenetelmien parametreja ja niillä saatuja saantoprosentteja nikkelille ja litiumille.

Taulukko III Eri liuotusmenetelmien parametreja ja niillä saatuja saantoprosentteja nikkelille ja litiumille.

Liutusmenetelmä	Liutusmateriaali	Liutin/liuottimet	Mikrobi	Lämpötila [°C]	Aika [h]	Kiintoainepitoisuus	Saanto [%]	Lähde
Käytetyn liuottimen bioliuotus	Käytetty litiumioniakkujäte	Biogeeninen rauta, 1000mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Jatkuvatoiminen liuotus	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans.</i> <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	22	1h x 4	10 %	1. Ni 48,7; Li 60,0 2. Ni 51,7; Li 58,0 3. Ni 41,4; Li 51,1	(An, 2019)
Bioliuotus	Musta massa		<i>Acidithiobacillus ferrooxidans.</i>	30	24 h x 3	100 g/l	1. Ni 36,5; Li 39,3 2. Ni 38,2; Li 34,9 3. Ni 15,8; Li 14,6 Kokonais. Ni 90,4; Li 88,8	(Jegan Roy et al., 2021)
Epäorgaaninen, yksivaiheinen liuotus	NMC	4 mol/L HCl	-	80	1	20 g/l	Ni 97	(Chen et al., 2019)
Epäorgaaninen konventionaalinen liuotus	NMC	1 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Pelkistävänä aineena H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	95	4	20 g/l	Ni 96,4 Li 96,7	(Sun et al., 2021)

### **6.3. Bioliuotuksen ja konventionaalisen hydrometallurgisen liuotuksen vertailu**

Bioliuotuksen tutkimus on ollut viime aikoina kasvussa, joka on lisännyt kiinnostusta myös litiumioniakkujätteiden tutkimukselle. Bioliuotuksen avulla voidaan saavuttaa ympäristöystävällisempi ja turvallisempi prosessi, kun prosessilämpötilat ovat alempia. Bioliuotuksen heikkouksia konventionaaliseen liuotukseen nähden on välillä hyvin pitkä reaktioaika, joka voi olla useiden päivien tai jopa viikkojen mittainen. Bioliuotuksessa esiintyy myös epästabiiliutta, sillä prosessi on hyvin paljon bakteereista riippuva. Konventionaalinen liuotus sen sijaan voidaan toteuttaa jopa tunnissa.

Bioliuotuksella saadaan alennettua liuotuslämpötiloja, jotka ovat konventionaalisisessa liuotuksessa vaarallisia, koska liuottimien ja katodimetallioksidiliuosten höyryt ovat myrkyllisiä ihmiselle. Konventionaalisisessa liuotuksessa lämpötilat nousevat 80–95 asteeseen, mikä eroaa huomattavasti bioliuotuksen 22–30 asteisesta liuotuslämpötilasta. Bioliuotuksessa saadaan parhaimmaksi saantoprosentiksi nikkelille 90,4 %, kun bioliuotus kestää yhteensä noin 72 tuntia, kun liuotetaan kolme kertaa 24 tunnin ajan. Litiumin saantoprosentti on tällöin 88,8 %. Konventionaalinen liuotus saavuttaa hyviä saantoprosentteja 96–97 % nikkelille ja litiumille epäorgaanisessa liuotuksessa.

Liuotusmenetelmän lisäksi myös kierrätyksen esikäsittelyvaiheetta pystyy parantamaan ja muokkaamaan. Esikäsittelyssä tehdyt muutokset vaikuttavat niin seuraaviin prosessin vaiheisiin, kuin myös prosessin ekologisuuteen.

## **7. JOHTOPÄÄTÖKSET**

Tässä työssä on käytetty menetelmänä kirjallista tutkimusta. Ensimmäiseksi tietoa haettiin Googlen kautta, josta etsittiin uutisia ja muuta ajankohtaista litiumioniakkuihin ja niiden kierrättämiseen liittyen. Kun taustatietoa oli kerätty tarpeeksi, alkoi tieteellinen tiedonhaku. Tietokantana on käytetty Scopusta. Ensimmäisinä hakusanoina oli akkumetalli (*battery metal*) ja kierrätys (*recycling*). Näille hakusanoille Scopuksesta löytyi yhteensä 22 tulosta.

Otsikoiden perusteella näistä relevantteja tuloksia oli 21 kappaletta. Tiivistelmien perusteella valittiin kymmenen artikkelia tarkempaan tarkasteluun. Muita käytettyjä hakusanayhdistelmiä olivat bioliuotus ja koboltti, bioliuotus ja nikkeli, bioliuotus ja litiumioniakut. Tiivistelmien lukemisen jälkeen valituista artikkeleista luettiin lisäksi johdanto. Jos johdanto oli myös aiheeseen liittyvää, valittiin teksti aiheelliseksi tarkastella läpi, sekä tarkistaa, onko se kriittinen lähde.

Työn tavoitteena oli saada selville, kuinka nikkeliä voidaan kierrättää kiinteästä litiumioniakkujätteestä bioliuottamalla. Menetelmänä käytettiin kirjallisuuskatsausta. Tutkimuksen johtopäätöksinä voidaan todeta, että konventionaalisella liuotuksella saadaan parempi saanto, mutta biohydrometallurgia on kehittymässä koko ajan saantoprosenttiltaan paremmaksi ja prosessiltaan ekologisempaan ja turvallisempaan suuntaan. Turvallisen bioliuotuksesta konventionaaliseen liuotukseen verrattuna tekee alhainen 22–30 asteinen liuotuslämpötila. Se vähentää prosessin energiankulutusta, joka puolestaan parantaa prosessin taloudellisuutta ja pienentää hiilidioksidipäästöjä.

Tulosten perusteella nikkeliä voitaisiin käyttää litiumioniakkumetalleissa koboltin tilalla enemmän. Sen toteuttamiseksi voitaisiin lisätä nikkelin pitoisuutta katodimetallipitoisuuksilta vastaamaan NCM 622 ja NCM 811 litiumioniakkuja ja vähitellen nostamalla nikkeli-pitoisuutta suuremmaksi. Biohydrometallurgian käyttö on vielä melko uutta tutkimusaluetta litiumioniakkujätteen kierrätyksessä, ja varsinkin nikkelin kohdalla, mikä näkyi tutkimusaineiston niukkuutena. Nikkelin kohdalla ongelmia tuotti myös tavallinen liuottaminen, sillä monet kokeet tehdään edelleen litiumkobolttioksidilla, eikä nikkeli-pitoisilla litiumioniakku. Jatkotutkimuskohteina voisi verrata muiden metallien bioliuotukseen litiumioniakkujätteestä tai hapetuspelkistymispotentiaalin ja massan tiheyden vaikutusta litiumioniakkujätteen liuotukseen.

## LÄHTEET

- An, L., 2019. *Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries* [e-kirja]. Springer [viitattu 4.6.2021]. Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-31834-5> .
- Bahaloo-Horeh, N. Vakilchap, F. and Mousavi, S.M., 2019. *Bio-Hydrometallurgical Methods for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries* [tieteellinen artikkeli]. Springer International Publishing [viitattu 20.7.2021]. Saatavilla: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-31834-5\\_7](http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-31834-5_7) .
- Boxall, N.J. Cheng, K.Y. Bruckard, W. and Kaksonen, A.H., 2018. *Application of Indirect Non-Contact Bioleaching for Extracting Metals from Waste Lithium-Ion Batteries* [tieteellinen artikkeli]. Scopus [viitattu 21.6.2021]. Saatavilla: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85052000021&doi=10.1016%2Fj.jhazmat.2018.08.024&partnerID=40&md5=8902802892cda7183763fd0d54cef340> .
- Chen, X. Kang, D. Cao, L. Li, J. Zhou, T. and Ma, H., 2019. *Separation and Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium Ion Batteries: Simultaneous Recovery of Li and Co in a Single Step* [tieteellinen artikkeli]. Elsevier B.V [viitattu 30.7.2021]. Saatavilla: <https://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.072> .
- Dobrinski, K.P. Longo, D.L. and Scott, K.M., 2005. *The Carbon-Concentrating Mechanism of the Hydrothermal Vent Chemolithoautotroph Thiomicrospira Crunogena* [tieteellinen artikkeli]. American Society for Microbiology [viitattu 21.7.2021]. Saatavilla: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16077123> .
- Frimodig, J. , 2019. *Platinan, Palladiumin Ja Rodiumin Selektiivinen Talteenotto* [pro gradu -tutkielma]. Jyväskylän yliopisto [viitattu 15.8.2021]. Saatavilla: <https://jyx.jyu.fi/bitstream/handle/123456789/65350/1/URN%3ANBN%3Afi%3Aju-201908283956.pdf> .
- Jegan Roy, J. Cao, B. and Madhavi, S., 2021. *A Review on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries (LIBs) by the Bioleaching Approach* [tieteellinen artikkeli]. Elsevier Ltd [viitattu 31.8.2021]. Saatavilla: <https://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130944> .

- Jegan Roy, J. Srinivasan, M. and Cao, B., 2021. *Bioleaching as an Eco-Friendly Approach for Metal Recovery from Spent NMC-Based Lithium-Ion Batteries at a High Pulp Density* [tieteellinen artikkeli]. American Chemical Society [viitattu 21.7.2021]. Saatavilla: <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06573> .
- Kaksonen, A.H. Boxall, N.J. Gumulya, Y. Khaleque, H.N. Morris, C. Bohu, T. Cheng, K.Y. Usher, K.M. and Lakaniemi, A., 2018. *Recent Progress in Biohydrometallurgy and Microbial Characterisation* [tieteellinen artikkeli]. Elsevier B.V [viitattu 21.7.2021]. Saatavilla: <https://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.06.018> .
- Moazzam, P. Boroumand, Y. Rabiei, P. Baghbaderani, S.S. Mokarian, P. Mohagheghian, F. Mohammed, L.J. and Razmjou, A., 2021. *Lithium Bioleaching: An Emerging Approach for the Recovery of Li from Spent Lithium Ion Batteries* [tieteellinen artikkeli]. Elsevier Ltd [viitattu 22.7.2021]. Saatavilla: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130196> .
- Ojanperä, V., 2020. *Nikkeli Korvaa Koboltin Akuissa* [artikkeli]. ETN [viitattu 20.7.2021]. Saatavilla: <https://etn.fi/index.php/tekniset-artikkelit/13-news/11087-nikkeli-korvaa-koboltin-akuissa> .
- Pagnanelli, F. Moscardini, E. Altimari, P. Abo Atia, T. and Toro, L., 2015. *Cobalt Products from Real Waste Fractions of End of Life Lithium Ion Batteries* [tieteellinen artikkeli]. Elsevier Ltd [viitattu 31.8.2021]. Saatavilla: <https://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.003> .
- Sethurajan, M. and Gaydardzhiev, S., 2020. *Bioprocessing of Spent Lithium Ion Batteries for Critical Metals Recovery – A Review* [tieteellinen artikkeli]. Elsevier B.V [viitattu 10.6.2021]. Saatavilla: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105225> .
- Sun, S. Jin, C. He, W. Li, G. Zhu, H. and Huang, J. 2021. *Management Status of Waste Lithium-Ion Batteries in China and a Complete Closed-Circuit Recycling Process* [tieteellinen artikkeli]. Elsevier B.V [viitattu 26.5.2021]. Saatavilla: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145913> .
- Työ- ja elinkeinoministeriö, 2021. *Kansallinen Akkustrategia 2025* [strategia]. Työ- ja Elinkeino ministeriö [viitattu 15.6.2021]. Saatavilla: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-327-635-2> .

- Wang, J. and Guo, Z., 2019. *Hydrometallurgically Recycling Spent Lithium-Ion Batteries* [tieteellinen artikkeli]. Springer International Publishing [viitattu 10.7.2021]. Saatavilla: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-31834-5\\_2](http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-31834-5_2) .
- Wang, S. and Yu, J., 2021. *A Comparative Life Cycle Assessment on Lithium-Ion Battery* [tieteellinen artikkeli]. Elsevier B.V. [viitattu 24.5.2021]. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145913> .
- Xin, Y. Guo, X. Chen, S. Wang, J. Wu, F. and Xin, B., 2016. *Bioleaching of Valuable Metals Li, Co, Ni and Mn from Spent EV LIBs for the Purpose of Recovery* [Journal Article]. Elsevier [viitattu 15.7.2021]. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.001> .
- Zhao, S. He, W. and Li, G., 2019. *Recycling Technology and Principle of Spent Lithium-Ion Battery* [tieteellinen artikkeli]. Springer International Publishing [viitattu 16.7.2021]. Saatavilla: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-31834-5\\_1](http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-31834-5_1) .
- Zhao, Y. Yuan, X. Jiang, L. Wen, J. Wang, H. Guan, R. Zhang, J. and Zeng, G., 2020. *Regeneration and Reutilization of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries* [tieteellinen artikkeli]. Elsevier B.V [viitattu 28.7.2020]. Saatavilla: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.123089> .
- Zhao, Y. Pohl, O. Bhatt, A.I. Collis, G.E. Mahon, P.J. Rüther, T. and Hollenkamp, A.F., 2021. *A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling* [tieteellinen artikkeli]. MDPI AG [viitattu 16.7.2021]. Saatavilla: <https://search.proquest.com/docview/2521486364> .
- Zhu, L. and Chen, M., 2020. *Research on Spent LiFePO<sub>4</sub> Electric Vehicle Battery Disposal and its Life Cycle Inventory Collection in China* [Journal Article]. MDPI [viitattu 23.5.2021]. Saatavilla: <https://search.proquest.com/docview/2466294721> .