

## Recycling of Spent LFP Batteries

Gizem AVCI<sup>1</sup> , Alp ÖZDEMİR<sup>1\*</sup> 

<sup>1</sup>Eskişehir Technical University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, 26555, Eskişehir, Turkey

### Article Info

Review article  
Received: 25/07/2023  
Revision: 03/10/2023  
Accepted: 27/10/2023

### Keywords

Lithium-Ion Batteries  
Lithium Iron Phosphate  
Batteries  
Lithium Recovery  
Waste Battery Recycling

### Makale Bilgisi

Derleme makalesi  
Başvuru: 25/07/2023  
Düzeltilme: 03/10/2023  
Kabul: 27/10/2023

### Anahtar Kelimeler

Lityum-İyon Bataryalar  
Lityum Demir Fosfat  
Bataryalar  
Lityum Geri Kazanımı  
Atık Batarya Geri  
Dönüşümü

### Graphical/Tabular Abstract (Grafik Özet)

In this study, current steps, and procedures for LFP battery recycling are given as a graphic summary below. / Bu çalışmada, LFP batarya geri dönüşümü için mevcut adımlar ve süreçler aşağıda grafik özet olarak verilmiştir.

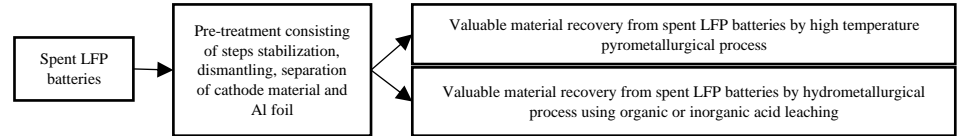


Figure A: Steps and procedures for spent LFP battery recycling flow chart / Şekil A: Atık LFP batarya geri dönüşüm akış şeması için adımlar ve süreçler

### Highlights (Önemli noktalar)

- Selective recovery of valuable metals from spent LFP batteries is examined. / Atık LFP bataryalardan değerli metallerin seçici olarak geri kazanımı incelenmiştir.
- Certain recycling technologies of LFP batteries were investigated. / LFP bataryalarının çeşitli geri dönüşüm teknolojileri araştırılmıştır.

**Aim (Amaç):** It is aimed to examine the recovering valuable materials from spent LFP batteries by different recycling methods. Our aim here is provide information about recycling technologies in the literature, compare the results and evaluate the environmental effects of recycling processes. / Atık LFP bataryalardan farklı geri dönüşüm yöntemleri ile değerli malzemelerin geri kazanımının incelenmesi amaçlanmıştır. Buradaki amacımız literatürdeki geri dönüşüm teknolojileri hakkında bilgi vermek, sonuçları karşılaştırmak ve geri kazanım süreçlerinin çevresel etkilerini değerlendirmektir.

**Originality (Özgünlük):** Spent LFP batteries are first pre-treated and then the valuable materials in the batteries are recovered by applying pyrometallurgical or hydrometallurgical methods. The study explains how and with which methods these processes are performed and is supported by the literature. / Atık LFP bataryalar ilk olarak ön-ışlemden geçirilir ve daha sonra bataryalardaki değerli malzemeler pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemle geri kazanılır. Çalışma, bu işlemlerin nasıl ve hangi yöntemlerle gerçekleştirildiğini açıklamakta ve literatürle desteklenmektedir.

**Results (Bulgular):** When the methods were analyzed, it was found that the pyrometallurgical recycling are not suitable for the recycling of spent LFP batteries. Generally, recovery methods consisting of a pre-treatment step and hydrometallurgy of separated active electrode materials by inorganic or organic acid leaching are adaptable to LFP chemistry. / Yöntemler analiz edildiğinde, pirometalurjik geri dönüşümün atık LFP bataryaların geri dönüşümü için uygun olmadığı görülmüştür. Genel olarak, bir ön-ışlem aşaması ve ayrılmış aktif elektrot malzemelerinin inorganik veya organik asit liçi ile hidrometalurjisinden oluşan geri kazanım yöntemleri LFP kimyasına uyulanabilir.

**Conclusion (Sonuç):** The current review article reports the recycling problems of spent LFP batteries, the need to extract the valuable metals and possible procedures for battery recycling. Due to the low content of precious and costly metals, the cost-effectiveness of the methods and their benefits are a significant barrier to LFP recycling. Recovering Li, the most important element in LIB production, by hydrometallurgical method and reusing it for production may provide an opportunity to make waste LFP recycling economical. In addition, the environmental hazards caused by waste LFPs should be considered, appropriate recycling strategies should be developed, and processes should be evaluated according to Circular Economy principles. / Bu derleme makalesi, atık LFP bataryaların geri dönüşüm sorunlarını, değerli metallerin ayrılması ihtiyacını ve batarya geri dönüşümü için olası prosedürleri rapor etmektedir. LIB üretiminde en önemli element olan Li'nin hidrometalurjik yöntemle geri kazanılması ve üretim için yeniden kullanılması, atık LFP geri dönüşümünü ekonomik hale getirmek için bir fırsat sağlayabilir. Ayrıca, atık LFP'lerin neden olduğu çevresel tehlikeler göz önünde bulundurulmalı, uygun geri dönüşüm stratejileri geliştirilmeli ve süreçler Döngüsel Ekonomi ilkelerine göre değerlendirilmelidir.



## Recycling of Spent LFP Batteries

Gizem AVCI<sup>1</sup> , Alp ÖZDEMİR<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Eskişehir Technical University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, 26555, Eskişehir, Turkey

### Article Info

Review article  
Received: 25/07/2023  
Revision: 03/10/2023  
Accepted: 27/10/2023

### Keywords

Lithium-Ion Batteries  
Lithium Iron Phosphate  
Batteries  
Lithium Recovery  
Waste Battery Recycling

### Abstract

In recent years, recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries (LIBs) has become important because of their high potential for environmental impacts and inability to use metallic resources sustainably. The amount of spent lithium iron phosphate (LFP) batteries is increasing daily as the use of LFP batteries from different LIBs types has become widespread due to low cost and high-security advantages. Accordingly, recovering valuable metals in spent LFP batteries is very important as most manufacturing and automotive companies are moving toward LFP materials. Spent LFP batteries have received less attention due to the small number of valuable metals they contain, although spent battery recycling methods have improved the economy, the environment, and human health. Developing economical Li recovery technologies is crucial for the long-term growth and benefits of the electric vehicle and spent LFP battery industries. The current review article reports the problems related to the recycling process of batteries, the need to extract valuable metals and possible procedures for battery recycling. Methods such as mechanical pre-treatment of cells, and hydrometallurgical process of the active cathode material appear to be the most efficient method option for spent LFP battery recycling. In addition, recovery of components and metals from active materials after discharge methods, safe removal, and pre-treatment is predominantly carried out by hydrometallurgical methods. The need for further scaling up of these technologies and the main challenges are presented and discussed here. It is believed the conducted review would be helpful in understanding the overall spent LFP battery recycling approach.

## Atık LFP Bataryaların Geri Dönüşümü

### Makale Bilgisi

Derleme makalesi  
Başvuru: 25/07/2023  
Düzeltilme: 03/10/2023  
Kabul: 27/10/2023

### Anahtar Kelimeler

Lityum-İyon Bataryalar  
Lityum Demir Fosfat  
Bataryalar  
Lityum Geri Kazanımı  
Atık Batarya Geri  
Dönüşümü

### Öz

Son yıllarda, atık lityum iyon bataryalardan (LIB'lerden) değerli metallerin geri kazanımı, yüksek çevresel etki potansiyelleri ve metalik kaynakların sürdürülebilir şekilde kullanılamaması nedeniyle önemli hale gelmiştir. Düşük maliyet ve yüksek güvenlik avantajları nedeniyle farklı LIB türlerinden biri olan lityum demir fosfat (LFP) bataryalarının kullanımı artmakta ve bununla birlikte atık LFP bataryaların oluşum miktarı da her geçen gün artmaktadır. Buna bağlı olarak, atık LFP bataryalardaki değerli metallerin geri kazanılması, üretim ve otomotiv şirketlerinin çoğu LFP malzemelerine yöneldiği için çok önemlidir. Atık LFP bataryalar, içerdikleri az sayıda değerli metal nedeniyle daha az ilgi görmüştür, ancak atık batarya geri dönüşüm yöntemleri ekonomi, çevre ve insan sağlığını iyileştirmiştir. Ekonomik lityum (Li) geri kazanım teknolojilerinin geliştirilmesi, elektrikli araç ve atık LFP batarya endüstrilerinin uzun vadeli büyümesi ve faydaları için çok önemlidir. Mevcut derleme makalesi, bataryaların geri dönüşüm süreciyle ilgili sorunları, değerli metallerin çıkarılması ihtiyacını ve batarya geri dönüşümü için olası yöntemleri irdelemektedir. Hücrelerin mekanik ön arıtımı, aktif katot malzemesinin hidrometalurjik işlemi gibi yöntemler, atık LFP batarya geri dönüşümü için en verimli yöntem seçeneği olarak görülmektedir. Buna ek olarak, deşarj yöntemlerinden sonra aktif malzemelerden bileşenlerin ve metallerin geri kazanılması, güvenli bir şekilde uzaklaştırılması ve ön işlemden geçirilmesi ağırlıklı olarak hidrometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Bu teknolojilerin daha fazla ölçeklendirilmesi ihtiyacı ve temel zorluklar bu çalışmada sunulmakta ve tartışılmaktadır. Yapılan incelemenin, atık LFP batarya geri dönüşüm süreçlerinin anlaşılmasına yardımcı olacağına inanılmaktadır.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde ileri teknolojiye olan ilgi ve teknolojik süreçlerin güvenilirliğindeki artış enerjiye olan talebin artmasına sebep olmuştur. Küresel ekonomi,

fosil yakıtların öngörülenden daha hızlı bir şekilde tükenmesine sebep olan teknolojik süreçlere bağlıdır. Bu durum, çevreye salınan sera gazları ile sonuçlanmış olup insan sağlığını tehlikeye atarak

olumsuz iklim koşullarına sebebiyet vermiştir. Küresel ısınma gibi önemli bir sorun haline gelmiş iklim değişikliği etkilerini sınırlayabilmek ve fosil yakıtların neden olduğu sera gazlarından kurtulabilmek için enerji sektöründe önemli değişiklikler yapılması gerekmektedir [1]. Küresel ısınmanın oluşturduğu tehdidi azaltmak amacıyla birçok ülke güneş, rüzgâr ve su gibi yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmakta olup bu kaynaklardan elektrik üretiminin, gelecekte küresel sıfır karbonlu enerjinin baskın kaynağı haline geleceği beklenmektedir [2]. Yenilenebilir enerjinin yaygın kullanımı ve uygulama kolaylığının yanı sıra bu kaynakların etkin kullanılmayacağı zamanlarda belirli süre boyunca enerji depolamak amacıyla pil gibi elektrokimyasal enerji depolama cihazı uygun bir seçenek olarak kabul edilmektedir [3]. Şarj edilebilir piller olarak hem taşınabilir hem de sabit depolama dahil üzere elektrokimyasal enerji depolama sistemleri çeşitli uygulamalar için en verimli uygulamalar olarak kullanılmaktadır [4]. Taşınabilir elektronik cihazların şarj edilebilir pilleri, kurşun-asit, nikel-kadmiyum, nikel-metal hidrit, lityum-iyon bataryalar olarak sınıflandırılmakta olup spesifik enerjileri ve spesifik güçleri zaman geçtikçe önemli ölçüde artmaktadır [5]. Lityum iyon bataryaların (LIB'lerin) taşınabilir cihazlarda, elektrik şebekelerinde ve ulaşımda kullanılmasının devamlı olarak artmasıyla, bu bataryalara gün geçtikçe daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır [6]. Bu bataryaların özellikle elektrikli araçlardaki kullanımı çevre dostu olmaları nedeniyle yüksek fosil yakıt kullanımlarını kontrol etmek için mükemmel bir alternatif olarak görülmektedir.

LIB'ler, birincil katot ve elektrolit bileşeni olarak lityum (Li) içeren çeşitli kimyalardan oluşan bir pil kategorisidir [7]. Öte yandan, sahip oldukları yüksek voltaj, yüksek enerji yoğunluğu, çevrim ömrü, yüksek şarj verimliliği, yüksek ve düşük sıcaklıklarda kararlılığı, hızlı şarj/deşarj oranları, yüksek çalışma performansları ve çevresel anlamda gösterdikleri düşük toksisite gibi avantajlarla, kurşun-asit ve diğer pillere göre gelişmiş ve yaygın kullanılan enerji depolama kaynakları olarak kullanılmaktadır [8-11]. Mevcutta kullanılan ticari LIB'ler yapısındaki katot bileşenine göre; lityum kobalt oksit ( $\text{LiCoO}_2$ , LCO), lityum nikel kobalt alüminyum oksit, ( $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Al}_c\text{O}_2$ , NCA,  $a+b+c=1$ ), lityum nikel kobalt manganez oksit,  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ , NCM,  $a+b+c=1$ ), lityum manganez oksit, ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , LMO) ve lityum demir

fosfat, ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP) olmak üzere beş tipte sınıflandırılmakta olup LFP ve NCM bataryaları, günümüz küresel elektrik araç endüstrisinde kullanılan en yaygın bataryalardır [10,12,13].

LIB'ler anot (negatif aktif anot elektrot), katot (pozitif aktif katot elektrot), sıvı elektrolit ve ayırıcı olmak üzere başlıca dört ana bileşenden oluşmakta ve elektrotlar, genellikle alüminyum (Al) ve bakır (Cu) folyo olan akım toplayıcı üzerine yerleştirilmektedir. Bataryaların şarj edilmesi esnasında katottan ayrılan Li iyonları, iyonik elektrolit tarafından anoda interkalasyona taşınmakta vedeşarj sırasında geri dönmektedir [14]. Aktif bir tabaka olan katot, Al folyonun her iki yüzüne yapıştırılan malzeme karışımından oluşur. Tipik aktif malzemeler, metal oksit tozu (nikel (Ni), manganez (Mn), kobalt (Co), demir (Fe), Li, vb.), poliviniliden florür (PVDF) bağlayıcı ve asetilen siyahı/karbon siyahı içerir [15]. Tablo 1'de elektrikli araç batarya paketlerinin malzeme listesi yer almaktadır.

Anot, esas olarak grafit, asetilen siyahı ve organik bağlayıcıdan oluşan bir aktif malzeme macunu ile kaplanmış bir Cu folyodan oluşur [17,18]. Anot ve katot malzemeleri, aralarında iyonik geçişe izin vermek için tipik olarak elektrolit tuzu ile karıştırılır. Tuz ve organik solvent, sıvı elektrolitlerin iki ana bileşenidir [8]. Elektrolitte kullanılan lityum hekzaflorofosfat ( $\text{LiPF}_6$ ), lityum perklorat, lityum hekzafloroarsenat ve lityum tetrafloroborat ( $\text{LiBF}_4$ ) tuzlarından  $\text{LiPF}_6$ , termal kararlılığı ve toksik olmaması nedeniyle en yaygın kullanılanıdır [19]. Organik çözücü oluşturmak için propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC) ve düşük viskoziteye sahip doğrusal karbonatlar, yani dietil karbonat ve dimetil karbonat (DMC) kullanılır. LIB'lerin kullanım ömrünü ve güvenliğini artırmak için viniliden karbonat gibi elektrolit katkı maddeleri de kullanılmaktadır. Yalıtkan bir malzeme olarak ayırıcı, hem elektrotlar arasında doğrudan teması ve kısa devreyi önlemek hem de sıvı elektrolit için bir iyonik iletim kanalı sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Gözenekli poliolefin membranlar, sahip oldukları tam performans, güvenlik ve ekonomik avantajlarından dolayı sıvı elektrolitten oluşan LIB'lerde kullanılan en yaygın ayırıcı olarak kullanılmaktadır [20]. Düşük maliyetleri, yüksek güvenli durumları ve uzun çevrim ömürleri nedeniyle, LFP bataryalar genellikle elektrikli araçlarda ve elektrik depolama sistemlerinde kullanılmaktadır [21]. LFP'lerin tipik bileşimleri Tablo 2'de yer almaktadır.

**Tablo 1. Elektrikli Araç Batarya Paketlerinin Malzeme Listesi [16] (Material List of Electrical Vehicle Battery Packs)**

Batarya Bileşeni (%)	Elektrikli Araç Bataryası						
	LCO	LMO	NMC (111)	NMC (622)	NMC (811)	LFP	NCA
KAM	35,30	40,80	34,70	32,40	31,10	32,70	30,60
Grafit	18,50	14,10	19,40	21,00	20,60	16,80	22,10
Karbon Siyahı	2,40	2,70	2,30	2,20	1,70	2,20	2,10
Bağlayıcı: PVDF	3,00	3,00	3,00	2,90	3,60	2,70	2,90
Cu	16,10	15,00	15,70	16,10	15,70	13,90	16,70
Al	8,10	7,80	8,20	8,40	8,20	7,50	8,60
Elektrolit	14,20	14,40	14,60	14,80	17,00	22,20	14,90
Plastik	2,40	2,10	2,10	2,20	2,10	1,90	2,30

**Tablo 2. Bir LFP Pilinin Genel Bileşimi [21] (General Composition of a LFP Battery)**

Batarya Bileşeni	Malzeme ve Bileşenler	Ağırlık Yüzdesi (%)
Kasa ve kabuk	Çelik (vidalar dahil)	7,3
	Kablolama	1,1
	Elektrikli ve elektronik ekipman	2,1
	Plastikler	5,7
	Al	22,2
Hücre kasası	Al	8,1
Anot	Karbon	10,9
	Cu folyo	10,5
Katot	Al folyo	6,1
	Li	0,4
	Fe	3,1
	P	1,7
	O	3,5
Ayırıcılar	Plastikler	9,7
Plakalar	Cu	0,6
	Al	0,0
Elektrolit	Çözücü	7,0

LIB'lerin kullanıldığı birçok uygulama alanı mevcuttur. Cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, tabletler gibi taşınabilir elektronik cihazlar, hibrit, şarjlı hibrit veya tamamen pille çalışan olmak üzere elektrikli araçlar, sabit enerji depolama sistemleri, dronlar ve daha birçok elektrikli cihazlar için LIB uygulaması en uygun teknolojidir [22,23]. Şekil 1'de enerji depolama cihazlarında kullanımları sonrası ömrünü tamamlamış bazı atık LIB örnekleri yer almaktadır. Elektrikli araç piyasasında temel bir bileşen haline gelmiş ve buna bağlı olarak elektrikli araçlara güç veren LIB'lerin, küresel elektrikli araç filosunun (hibritler ve tam elektrikli araçlar dahil) 2030'a kadar 15-25 milyona ulaşması beklenmektedir [24].

LIB'lerin elektrikli depolama cihazlarındaki kullanım ömürlerinin 5-8 yıl (100-150 bin km) olmasından dolayı ticari LIB üretimindeki artışın sürekliliği sonucu ömrünü tamamlamış LIB sayısı da her geçen gün artmaktadır [25]. LIB'lerin

üretiminde kullanılan metallerin rezervlerinin gün geçtikçe azalmasına bağlı olarak uzun süreli ekonomik uygulanabilirlik ve sürdürülebilir kaynak kullanımı durumları endişe yaratmaktadır [26]. Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Jeoloji Araştırmaları Kurumu verilerine göre dünya genelindeki toplam Li rezervlerinin 2020 yılında yarısından fazlası Şili'den gelmekteydi [31]. Devam eden araştırmalar sayesinde, belirlenen Li kaynakları dünya çapında önemli ölçüde artarak toplamda yaklaşık 98 milyon tona ulaşmıştır. Şekil 2'de 2023 yılında ülkelerdeki tanımlanmış Li kaynaklarının miktarları milyon ton cinsinden yer almaktadır. Li talebi ve fiyatlarındaki hızlı artış nedeniyle, dünya çapındaki yerleşik Li işletmeleri üretim kapasitelerini artırmış ya da artırma sürecinde olmuştur [145]. Mevcutta kullanılan elektrikli araç bataryalarının ömrünü tamamlaması sonucunda oluşacak atık LIB'lerin geri dönüştürülmesi önem arz etmekte ve küresel LIB

geri dönüşüm pazarının 2030 yılına kadar 23,7 milyar dolar değerinde olması beklenmektedir [27]. Bu verilere bağlı olarak artan talep katot elektrot hazırlamada aktif malzeme olarak kullanılan değerli metal kaynaklarının, özellikle de Li'nin tükenmesine yol açmakta ve bu da Li ile ilgili tüm minerallere olan talebi önemli ölçüde artırmaktadır [28]. Şekil 3'te 2019-2030 yılları arasında ABD'de ömrünü tamamlayarak atık haline gelen elektrikli araç LIB miktarlarının adet cinsinden ön tahmini yer almaktadır. Bu veriler, 2030 yılında ABD'de 918.000'den fazla atık elektrikli araç bataryasının oluşması beklendiğini göstermektedir [146]. Buna bağlı olarak, küresel anlamda üretim maliyetlerini ve kaynak tüketimini azaltmak için atık LIB'lerden değerli malzemeleri geri dönüştürmek büyük stratejik öneme sahiptir [29,30]. Şekil 4'te LIB'lerin hammadde çıkarma ve malzeme üretimi, hücre ve batarya paketi üretimi, nakliye, bataryaları şarj etmek ve batarya durumunu düzenlemek için gerekli enerji, ikinci yaşam kullanım olanakları ve batarya bertarafı veya geri dönüşüm aşamalarından oluşan yaşam döngüsü yer almaktadır. LIB malzemelerinin geleneksel yolu döngüsel olmadığından ve tüm adımlar boyunca enerji gerektiğinden, LIB'lerin geri dönüşümü gibi faydalı adımlar atılması önem arz etmektedir [147]. Atık LIB'ler için olası geri dönüşüm rotaları Şekil 5'te yer almaktadır. Atık LIB'lerin toplama ve taşıma aşamalarının ardından bu bataryalara pirometalurji metal geri kazanım yöntemi veya ön-işlem adımı uygulanmaktadır. Pirometalurji yöntemi hem kapalı döngü olmadığı için hem de saflaştırma gerektirdiğinden elde edilen metal alaşımlar hidrometalurjik metal geri kazanım yöntemine aktarılır. Bu yöntem Li'nin geri kazanıldığı ve yüksek oranda geri dönüşümün sağlandığı bir uygulamadır. Öte yandan, toplanan atık LIB'lere ön-işlem adımları uygulanmaktadır. Mekanik ön-işlem süreçlerinde Fe içeren/içermeyen maddeler, plastikler, Cu ve Al gibi malzemeler siyah kütleden ayrılmaktadır. Elde edilen siyah kütleye, içerisindeki değerli metallerin geri kazanımı için hidrometalurji yöntemi uygulanmaktadır. Değerli metallerin geri kazanımının yanı sıra buradan elde edilen metal tuzlar katot sentezi için kullanılabilir. Ek olarak, elde edilen metal konsantreleri batarya üretimi veya metal endüstrisi için metal konsantreleri olarak kullanılabilir [149,150].

Atık LIB'lerin laboratuvar ölçekli metal geri kazanım proseslerinin yanı sıra değerli metallerin

geri kazanımı için birçok endüstriyel ölçekli uygulamaları da bulunmaktadır. Bu uygulamaların bazıları hidrometalurji ve pirometalurji geri dönüşüm teknolojilerini ayrı ayrı kullanırken bazıları da bu yöntemleri birbirine entegre ederek kullanmaktadır. Hidrometalurjik yöntemin kullanıldığı Recupyl (Fransa) prosesinde fiziksel ve kimyasal proseslerin birleştirilmesi ile Li, lityum karbonat ( $Li_2CO_3$ ) olarak çöktürülmektedir. Batarya türlerinin işlenmesi amacıyla tasarlanan Toxco (Kanada) uygulamasında Li içeren çözelti  $Li_2CO_3$  üretmek amacıyla karbonatlaştırılmaktadır. Hidrometalurji ve pirometalurji kombinasyonunun kullanıldığı Umicore (Belçika) uygulamasında ise öncelikle sıcaklık uygulaması ile metallerin yer aldığı cüruf elde edilmekte ve ardından hidrometalurjik yöntemdeki asit liçi ve solvent ekstraksiyonu ile bu üründeki değerli metaller geri kazanılmaktadır [150].

Günümüzde LIB katot kimyalarından NCA, NCM ve LFP en yaygın kullanılan teknolojilerdir [31]. Özellikle LFP ve NCM bataryalar, küresel elektrikli araç endüstrisindeki iki ana ürün olup, LFP bataryalarının kurulu kapasitesi NCM bataryalarının kapasitesini aşmıştır [10,13]. LFP bataryalar, bazı endüstri firmaları tarafından kullanılmalarının kabul edilip uygulamalarının artması sebebiyle yakın gelecekte gelişmeye hazır ve otomotiv sektöründeki konumu giderek artan bir teknoloji haline gelmiştir. Üretim şirketleri, devamlılık ve güvenlik avantajlarından dolayı farklı katotlar arasında esas olarak LFP'yi tercih etmektedir. Çin'de Co gibi diğer metallerin kaynakları sınırlı olduğundan ve metalin çoğunun ithal edilmesi gerektiğinden şirketler alternatif kaynaklara yönelmiştir. LFP katot malzemesinde, katotun daha uzun ömürlü, daha yüksek güvenli, düşük maliyetli olduğu ve çevre kirliliğini azalttığı kanıtlanmıştır. Powerwall, Powerpack ve Megapack gibi bazı pil sistemlerinde kullanılabilen LFP bataryalar, sahip oldukları avantajlardan dolayı son yıllarda dünyanın en büyük elektrikli araç üreticisi olan Tesla'nın dikkatini çekmiştir. Daimler ve Ford da bu teknolojiyi daha düşük menzilli elektrikli araçlar için kullandılar [28,32]. Çinli üreticilerin çoğu, elektrikli araçlara yönelik NCM veya NCA bataryalarına kıyasla daha üstün güvenlik performansına ve daha düşük üretim maliyetlerine sahip LFP bataryalar geliştirmek için çalışmalar gerçekleştirmektedir. Ancak LFP bataryalar, NCM ve NCA bataryalara göre daha düşük enerji yoğunluğuna ve daha kısa elektrikli

sürüş menziline sahip olduğundan bu teknolojinin geliştirilmesi kaçınılmazdır [31].

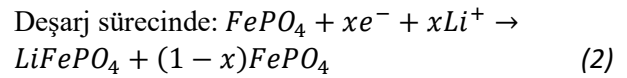
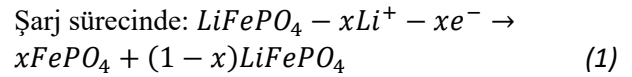
Olivin tipi LFP bataryalar ilk olarak 1996 yılında sentezlenmiş [33] ve düşük hammadde maliyeti, uzun ömür, termal kararlılık, zehirli olmama, patlama tehlikesini azaltma, mükemmel elektrokimyasal performans özellikleri ve daha iyi çevresel performansları ve orta ve düşük menzilli araçlarda yaygın olarak kullanımları nedeniyle enerji depolama, elektronik ekipman ve elektrikli araçlar gibi bazı uygulamalarda oldukça önem kazanmıştır [34-39]. Şekil 6'da enerji depolama cihazlarında kullanımları sonrası ömrünü tamamlamış atık LFP batarya örnekleri yer almaktadır. LFP bataryaları, Li, grafit ve fosfor (P) varlığı nedeniyle stratejik bir malzeme kaynağı olmakla birlikte içerisinde yer alan malzemeler Avrupa Komisyonu tarafından kritik hammaddeler listesine dahil edilmiştir [40].

Kullanım ömrünü tamamlayarak atık haline gelmiş LIB'lerin geri dönüşümü hakkında birçok makale ve rapor bulunmaktadır. Ancak üstün performansları, çevre dostu nitelikleri ve gelecekteki elektrikli araç piyasasında tercih edilecek olmalarından dolayı LFP bataryaların kullanımlarının artarak hammadde tedarik zinciri sorunlarına sebep olması ve bu artışa bağlı olarak atık miktarlarının da giderek artması sonucu odaklanılması gereken atık LFP bataryalardan değerli metallerin geri kazanımına ilişkin nadir çalışma mevcuttur. Bu derleme makalenin teşvik edici amacı, LFP bataryaların geri dönüşüm yöntemlerinin yanı sıra değerli metallerin geri dönüştürülmesi ve seçici olarak geri kazanılması için kullanılan çok sayıda yaklaşım hakkında entegre ve sistematik bir inceleme sağlamaktır. Mevcut derleme çalışmasında, literatürün gözden geçirilmesi için LIB'lerin geri dönüşümü, LFP'lerin geri dönüşümü, LFP'lerde geri dönüşüm konuları giderek daralan huni yaklaşımı ile araştırılmıştır. Çalışmanın amacı, ön işlemden farklı malzemelerin geri kazanımına kadar atık LFP bataryaların işlenmesindeki en son gelişmelerin kapsamlı bir incelemesini sunmaktır. İnceleme, 1996 ile 2023 yılları arasındaki yayın dönemini dikkate almış ve web sitelerinden elde edilen bilimsel makaleleri ve kamuya açık bilgileri içermiştir. Tüm bilimsel makaleler Akademik Arama Motorları (Google Scholar, ScienceDirect vb.) ve çevrimiçi veri tabanları (Web of Science gibi) aracılığıyla taranmıştır. Atık LFP bataryaların geri dönüşümü

için bu incelemede makalelerin taranmasına farklı LIB'lerin geri dönüştürülmesinden başlanmıştır. Devamında, günümüzde elektrikli araçlarda üstel kullanım göstermelerinden dolayı LIB'lere özgü LFP bataryaların geri dönüşümüne odaklanılmıştır. Batarya üreticilerinin ve otomotiv şirketlerinin çoğu LFP malzemelerine yöneldiği için bu incelemede, atık LFP bataryaların geri dönüşümüne odaklanılmıştır. Bu çalışma, alanda daha fazla araştırma yapmak ve teknolojiyi sektörel boyuta yaklaştırmak için eksiklikleri ve olası çözümleri belirlemede bir rehber olarak kullanılabilir.

## 2. LFP BATARYALARA GENEL BAKIŞ (LFP BATTERIES OVERVIEW)

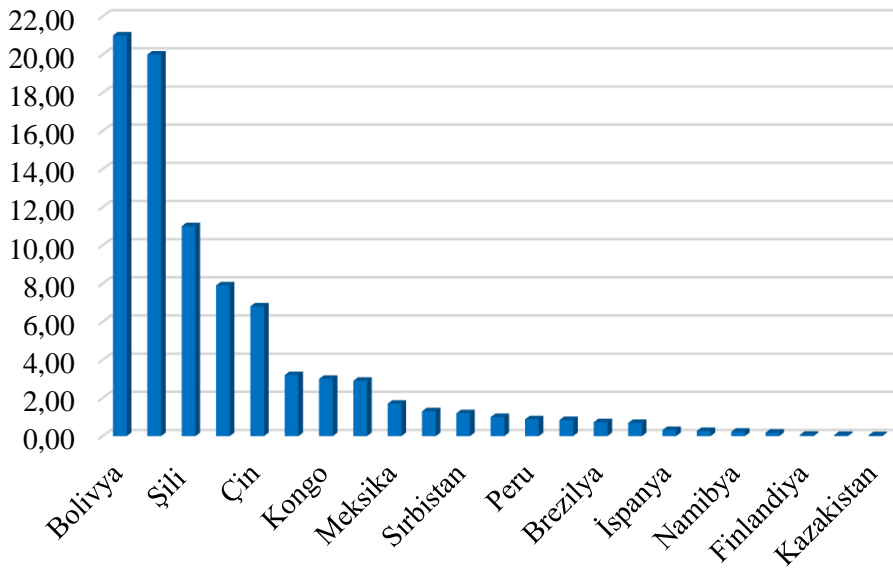
LFP, tetrahedral 4c bölgelerinde P atomları (PO<sub>4</sub>) ve oktahedral 4c ve 4a bölgelerinde Fe ve Li katyonları (FeO<sub>6</sub> ve LiO<sub>6</sub>) ile Pnma uzay grubunda düzenli bir olivin (ortorombik kafes) yapısına sahiptir [41]. LFP kristal yapısı, Li, Fe ve P'nin oktahedral ve tetrahedral alanların bir alt kümesini oluşturduğu bir ABAB oksijen alt örgüsüdür [38]. Li deinterkalasyonu sırasındaki yüksek faz stabilitesi, PO<sub>4</sub> tetrahedral yapısından kaynaklanmaktadır. PO<sub>4</sub> tetrahedron, LFP'nin yapısında LiO<sub>6</sub> oktahedronu ile FeO<sub>6</sub> oktahedronu arasında konumlandırılmıştır. Li iyon difüzyonu için sadece tek boyutlu delikler oluşturulmuştur. Bu durum şarj ve deşarj sırasında Li<sup>+</sup> interkalasyonunu ve deinterkalasyonunu sınırlar [42]. LFP, Li<sup>+</sup> iyonlarını ve elektronları aynı anda çıkararak ve ekleyerek diğer herhangi bir Li pil malzemesi gibi enerjiyi emer ve serbest bırakır [43]. LFP reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir:



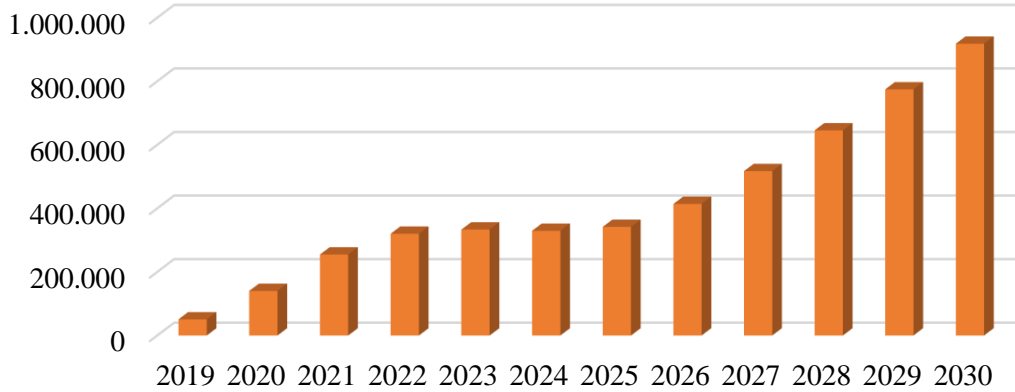
Şarj-deşarj reaksiyonu, LiFePO<sub>4</sub> ve demir (III) fosfat (FePO<sub>4</sub>) olmak üzere iki faz arasında gerçekleşir. Li-iyonu, LiFePO<sub>4</sub>'ten çıkar ve şarj işlemi sırasında FePO<sub>4</sub> fazını oluşturur. Deşarj işlemi sırasında ise FePO<sub>4</sub>'ü içine yerleştirerek LiFePO<sub>4</sub> fazına neden olur. Li-iyon indirgeme ile geç şarj sırasında akünün iç direnci ve terminal voltajı hızla artar. Bataryanın terminal voltajı şarj kesme voltajına ulaştığında, batarya voltajı şarj kesme voltajını aşmayacak şekilde şarj akımı düşürülür [44,45].



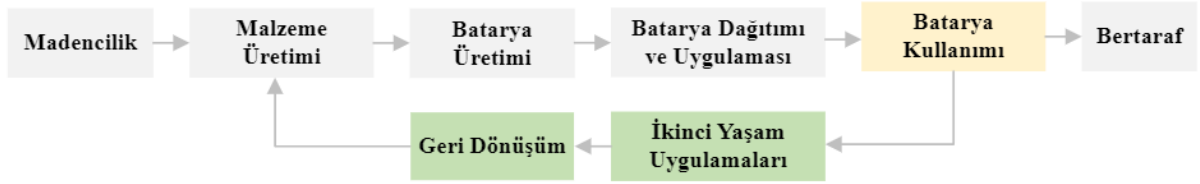
Şekil 1. Atık LIB'ler (Yazarlar Tarafından Temin Edilmiştir) (Waste LIBs (Provided by the Authors))



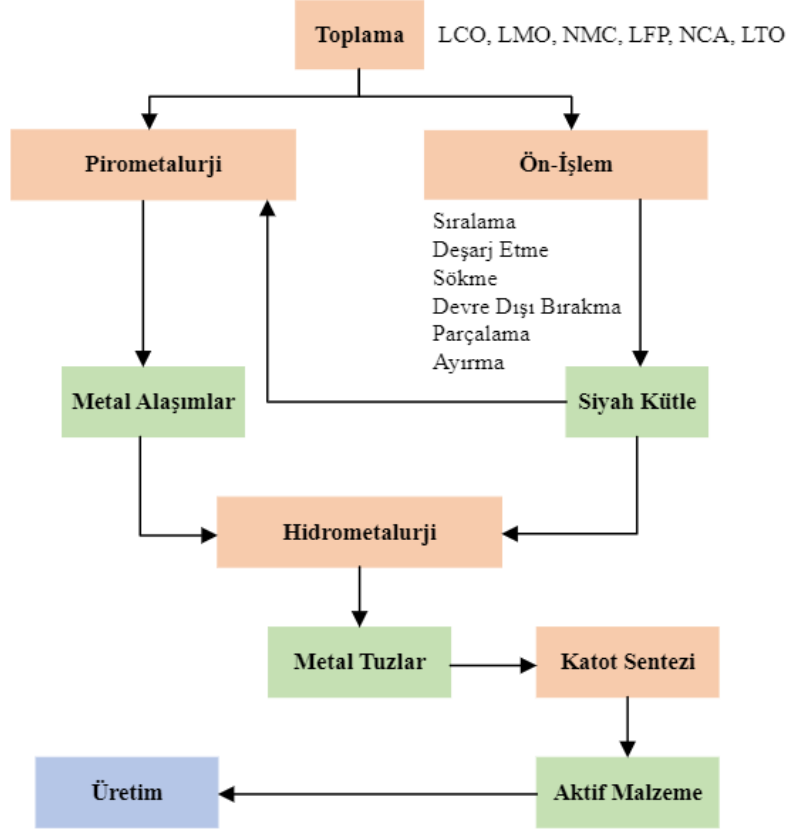
Şekil 2. Ülkelerdeki Tanımlanmış Lityum Kaynaklarının Miktarları, 2023 (Kaynak [145]'ten oluşturulmuştur) (Amounts of Identified Lithium Resources in Countries, 2023 (Derived from Source [145]))



Şekil 3. ABD'deki Elektrikli Araç Atık LIB Miktarları (Kaynak [146]'dan oluşturulmuştur) (Electrical Vehicle Spent LIB Amounts in the United States (Derived from Source [146]))



Şekil 4. LIB'lerin Yaşam Döngüsü (Kaynak [147]'den oluşturulmuştur) (Life Cycle of LIBs (Derived from Source [147]))



Şekil 5. Atık LIB'ler için Olası Geri Dönüşüm Rotaları (Kaynak [148] ve [149]'den oluşturulmuştur) (Possible Recycling Routes for Spent LIBs (based on Sources [148] and [149]))



Şekil 6. Atık LFP Batarya (Yazarlar Tarafından Temin Edilmiştir) (Spent LFP Battery (Provided by the Authors))



### 3. LFP BATARYALARDAN LİTYUM GERİ KAZANIMI (LITHIUM RECOVERY FROM LFP BATTERIES)

LFP bataryalar cıva, kadmiyum, kurşun ve diğer zararlı ağır metalleri içermediği için genellikle 'yeşil' bataryalar olarak bilinseler de bu durum LFP bataryaların tamamen zararsız ve çevre dostu olduğu anlamına gelmez. Zehirli elektrolitler, metaller, organik bileşikler ve polimerler içeren atık LFP bataryalara uygun şekilde toplama, depolama ve arıtım işlemleri uygulanmadığı takdirde önemli derecede çevre ve güvenlik sorunları oluşmaktadır [46]. Li elementi, LFP'lerin ağırlıkça %1,1'ini oluştursa da bu tür atık bataryaların devamlı geri dönüşümünü sağlamak için etkili bir geri dönüşüm stratejisinin yanı sıra kurallar ve mevzuat gereklidir [47]. Wang ve Wu (2017), Çin'deki atık LFP bataryaların geri dönüşümünün mevcut durumunu incelemiş, ön-işlem ve bataryadaki bileşenlerin geri kazanımındaki son durumu tartışmıştır, ancak çalışma belirli bir coğrafi alanla sınırlı kalmıştır [48]. Elwert vd. (2019), LFP bataryaların geri dönüşümünde endüstriyel ölçekli yaklaşımlara odaklanmış ve sadece birkaç araştırma çalışması örneği sunmuştur [49].

Geri dönüşümde en büyük sorunlardan biri değişkenlik gösteren atık akışıdır. Bu durumun temeli, enerji depolama cihazlarına olan talebin her geçen gün artması ve bunun sonucunda LIB elektrot malzemelerindeki çeşitliliğe [50]. Literatürde pirometalurji, hidrometalurji ve elektrokimyasal ekstraksiyonu içeren ön-işlem ve birincil işleme olmak üzere ayrılabilen birçok farklı geri dönüşüm süreci vardır [51,52]. Atık bataryaların çok çeşitli malzemelere sahip olması ve her aşamada yöntemin dikkatli bir şekilde uygulanması nedeniyle geri dönüşüm süreci karmaşık kabul edilmektedir [53]. Bu nedenle, ilk adım olan ön-işlem aşamasındaki fiziksel ve kimyasal ayırma adımları geri dönüşümde dikkat edilmesi ve odaklanması gereken ilk aşamadır [54]. Ön-işlemin amacı, geri kazanım oranlarını artırmak, atık akışını bir sonraki işlem adımına hazır hale getirmek ve buna bağlı olarak pirometalurjik, hidrometalurjik veya elektrokimyasal geri dönüşüm işlemlerindeki enerji kullanımını azaltmaktır [55,56]. Bataryaların geri dönüştürülmesinde sürdürülebilir bir yol uygulanması için geri dönüşüm sürecinin ekonomik, verimli ve en önemli ilkelerden biri olan çevre dostu olması gerekmektedir. Bu sürdürülebilirlik unsurlarına göre, LCO bataryalarda yaygın olarak uygulanan pirometalurjik ve hidrometalurjik geri dönüşüm

yöntemleri LFP bataryalar için geçerli değildir. LFP bataryalarda uygulanan geleneksel geri dönüşüm yöntemleri, enerji kullanımı, malzeme tüketimi ve önemli çevresel sorunlar nedeniyle Co'nun yokluğunda ekonomik olarak uygun değildir [31]. LFP bataryaların ekonomik geri dönüşümü, yapılarındaki değerli metallerin az olması nedeniyle bir zorluk teşkil etse de geri dönüş akışlarının artması durumundan dolayı bu bataryaların geri dönüşümlerinin ele alınması gerekir [57]. Ek olarak, LFP bataryalar, düşük toksisite nedeniyle genellikle çevre dostu bataryalar olsa da çevresel sorunlara neden olabilmektedirler [58]. Bu duruma örnek olarak, atık LFP bataryalar içerdikleri zehirli  $LiPF_6$  ve metal iyonları içeren organik elektrolitleri nedeniyle doğrudan bertaraf edildiğinde veya uygun olmayan yollarla geri dönüştürüldüğünde yavaş yavaş toprağa ve yeraltı suyuna karışmaktadır [59]

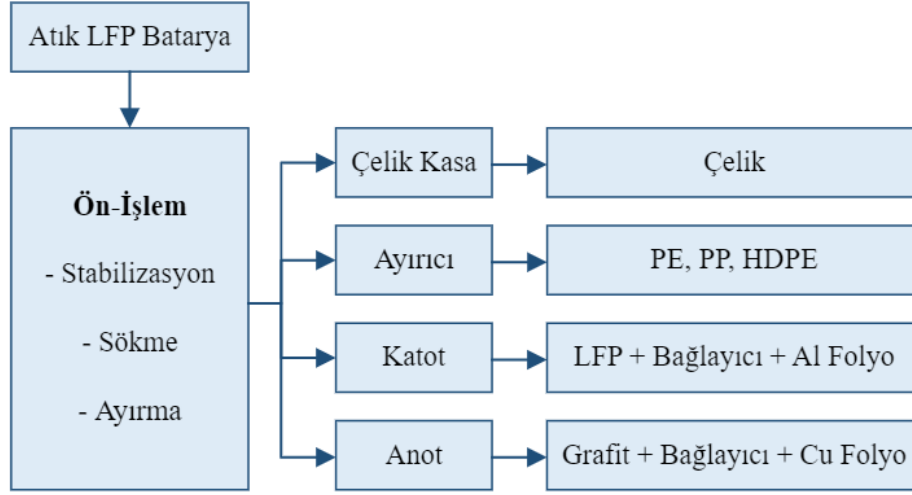
#### 3.1. Ön-işlem (Pre-treatment)

LIB'lerin geri dönüşümünün ilk aşaması olan ön-işlem aşaması, aktif katot bileşenlerini pil hücrelerinin kabuğundan, elektrolitten, karbonlu bileşenlerden, ayırıcıdan ve akım toplayıcıdan ayırmak amacıyla uygulanmaktadır. Şekil 7'de atık LFP batarya ön-işleminin akım şeması yer almaktadır. Katot bileşeninin Al akım toplayıcıdan, bağlayıcı malzemedan ve iletken katkı maddesinden ayrılmasının ardından geriye kalan kütle katot aktif malzeme (KAM) olarak ifade edilmektedir. Literatürde kullanılan yöntemler laboratuvar ölçeği ve endüstriyel ölçek olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır. Laboratuvar ölçeğindeki yöntemler, iyi bir KAM ayırımı ve bu ayırımın verimliliğini sağlar. Gövde daha sonra katot ve Al akım toplayıcı tabakayı almak için elle sökülür. Bu yöntemler liç (KAM'daki bileşenlerin uygun asit, baz, tuz vb. reaktiflerle etkileşmesi sonucunda metallerin çözeltiye geçerek çözünmesi işlemi) ve metal geri kazanımı dahil olmak üzere araştırmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Diğer yandan, endüstriyel ölçekli yöntemler, daha yüksek işlem hacmi ve kapasitesine sahip olmasına rağmen daha az verime hedef metal ayırımı gerçekleştirmektedir [60]. Katot malzemesini atık LFP'lerden güvenli bir şekilde geri kazanmak için ön-işlem işlemi, geri dönüşüm sürecinde atılan ilk adımdır [61]. Geri dönüşüm işlemleri sırasında pil hücrelerinde meydana gelebilecek kısa devreleri önlemek için, atık bataryaların depolanması ve deşarj işlemleri sırasında uygulamanın güvenli ve doğru bir şekilde yapılması gerekmektedir. Sonuç olarak, bataryada

bulunan elektrik yükünün neden olduğu kısa devre veya yangın riskini azaltmak ve pildeki elektrik yükünün tamamen uzaklaştırıldığı doğrulamak için önce deşarj etme adımı gerçekleştirilir [31].

Atık LFP'lerden farklı bileşenlerin sökülmesi veya ayrılmasının ardından öğütme, eleme, ince kırma, manyetik ayırma ve sınıflandırma gibi mekanik ön-ışlem işlemleri gerçekleştirilir [62,63]. Diğer yandan, mekanik ayırma prosedürleri atık bataryanın tüm bileşenlerini tamamen ayıramaz

[64-66]. Bu aşamanın avantajı metal kasa ve plastiğin otomatik olarak ayrılabilmesidir. Diğer yandan, katot malzemelerinin yapısı sağlam ve dayanıklı olduğu için, kırma aşamasında atmosfere zehirli gaz salımı gerçekleşmekte ve LFP katot aktif bileşeni metalik olmayan kısma yapıştığı için değerli malzemeler kaybolabilmektedir. Bu sebeple, atık LIB'lerden değerli metallerin geri dönüştürülmesinde ön-ışlem aşaması kaçınılmazdır [48,67].



**Şekil 7.** Atık LFP Batarya Ön-İşlemi Akım Şeması (Kaynak [31]'den oluşturulmuştur) (Spent LFP Battery Pre-treatment Flow Chart (Created from Source [31]))

### 3.1.1. Stabilizasyon (Stabilization)

LIB'ler yüksek voltaj değerlerine sahip olduklarından düşük voltajlarda enerji depolayamazlar ve bataryanın enerji depolayabilmesi için gerekli voltajın altında deşarjını önlemek için bir devre koruma modülüne sahiptirler [68]. Çevrim ömrü açısından, %80 deşarj derinliğinde 1000 çevrime kadar bir kullanım ömrü talep edilmektedir. Bu nedenle, atık LIB bataryaları fazladan bir kapasiteye sahiptir ve kısa devre ya da kendiliğinden tutuşma kaynaklı patlamaları önlemek amacıyla diğer herhangi bir adımdan önce tamamen deşarj edilmelidir [69]. Atık bataryanın deşarj edilmesi için yöntemler mevcuttur. Bataryaların kısa devre yapmasını sağlayarak tam deşarj işleminin gerçekleşmesi için bataryaları tuzlu su çözeltisinde bekletmek veya pil takımının elektrik yükünün uzaklaştırılması için doğrudan şarj ve deşarj ekipmanı kullanmak en yaygın yöntemlerdir [48]. Kendiliğinden tutuşmayı ve kısa devreyi önlemek için, piller ağırlıkça %5 sodyum klorür (NaCl) çözeltisi içeren ve iletken olmayan bir kap içerisinde bekletilir ve bu iyonlar kısa devre yapar. Böylece LFP'lereki elektriksel yük uzaklaştırılarak tamamen deşarj gerçekleştirilir

[31,58,70]. Bir başka yöntem ise atık bataryanın yüksek bir sıcaklıkta (300 °C gibi) devre dışı bırakıldığı termal ön işlemdir. Büyük ölçekli Avrupa süreçleri, genellikle hücreleri açmadan önce bu stabilizasyon tekniklerini kullanmaz ve atıl bir atmosfer altında sökme işlemini tercih eder. Özellikle karbondioksit altında pilin açılması işlemi, bu ortamdaki herhangi bir Li metali üzerinde pasifleştirici bir  $Li_2CO_3$  tabakasının oluşmasına izin verir. Ek olarak, literatürde yer alan çalışmalar ile elektrolit deaktivasyon işleminin soğutulması sonucu donma koşullarının atık LFP'lerin elektriksel yüklerinin uzaklaştırılmasına neden olduğu düşünülmektedir [15,61,71].

### 3.1.2. Sökme (Dismantling)

Mekanik ayırma işlemi, atık LFP bataryaların elektriksel yüklerinin tamamen uzaklaştırılmasının ardından gerçekleştirilen adımdır [72]. Bu ön-ışlem sürecinde plastik kasa, baskılı devre kartları, kablolar, Al ve Cu folyolar, ayırıcı gibi farklı bileşenleri ayırmak için atık batarya bir sökme aşamasına tabi tutulur ve uygulanacak geri dönüşüm yollarıyla daha fazla geri kazanılır. Endüstriyel ölçekte, daha fazla geri kazanım

verimleri için farklı bileşenleri ayırmayı amaçlayan kırma, manyetik ve mekanik ayırma gibi üniteleri içeren mekanik bir işlem uygulanır [15]. Parçalama ve kırma işlemleri, Li'nin şiddetli reaksiyonlarını önlemek ve organik çözücülerin oluşturduğu riskleri en aza indirmek için bazen inert veya kriyojenik atmosferlerde gerçekleştirilir. Metalik Li ile su veya nem arasındaki temas, yoğun ekzotermik reaksiyonlara sebebiyet vererek H ve O oluşturur ve bu durum da yüksek patlama tehlikesine yol açar [73]. Bir başka endüstriyel ölçekli işlemde, bataryalar herhangi bir ön işlem aşaması olmaksızın fırına beslenir [15]. Laboratuvar ölçeğinde en yaygın uygulanan sökme yöntemi manuel sökmedir [74-77]. Atık LFP bataryanın anot bağlayıcısının etkisi önemsizdir ve Cu folyo mekanik olarak ezilebilir veya grafit tozundan ayrılması için suda bekletilebilir. En yaygın katot bağlayıcı olan PVDF'nin folyo ile etkileşiminin kuvvetli olmasından dolayı PVDF'nin Al folyodan ayrılması zordur. Bir Al folyodan katot malzemesinin ayrılması, atık LFP bataryaların işlenmesinde önemli bir sorun oluşturmaktadır [65]. Song vd. (2017), deşarj edilmiş LFP bataryaları çelik testere ile söküp, pil ana iskeletini çıkarmıştır. Ardından, iskeletin en dış katmanında yer alan yumuşak ambalajı makasla keserek katot ve anot plakaları elde etmiş ve son olarak bu plakaları küçük bir bıçak kullanarak ayırıştır [77]. Yang vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada, plastik kasalar çıkarıldıktan sonra çelik kasa mekanik olarak çıkarılmış ve daha sonra anot ve katot manuel olarak ayrılarak Cu ve Al folyolar ayrı ayrı geri dönüşüm için toplanmıştır [78]. Chen vd. (2016), özel ekipman kullanarak ayırıcıyı ve katot ve anot plakalarını ayırmış ve proseslerini kapalı bir kutu içinde gerçekleştirerek elektrolit gazının çevreye karışmasını engellemiştir [62]. Elektrolit içerdiği zehirli ve buhar ve gazlardan dolayı atmosfere karışma gibi tehlikelere sahiptir. Otomobil bataryalarındaki hücrenin ağırlıkça %12-14'ünü oluşturan elektrolit, genellikle EC ve PC karışımı gibi bir organik çözücü içinde çözülmüş tipik olarak LiPF<sub>6</sub> olan bir Li tuzundan oluşur. LiPF<sub>6</sub>, suda toksik hidrojen florür (HF) salarak hidrolize olur. EC ve PC hem yanıcı hem de cildi tahriş edicidir. Bu sebeple, bataryaların elektriksel yükleri tamamen uzaklaştırılmış olsa bile, elektrolitin neden olduğu yanıcılık ve zehirli gazlar içerme özelliklerinden dolayı sökme aşamasındaki tehlikeleri en aza

indirmek için bataryalar kıvılcım içermeyen ve iyi havalandırılan bir alanda açılmalıdır [73].

### 3.1.3 Katot malzeme ve alüminyum folyonun ayrılması (Separation of cathode material and aluminum foil)

LFP bataryanın katot malzemesi, katot elektrotunu oluşturmak için organik bir bağlayıcı karıştırılmış ve Al folyo üzerine kaplanmış durumdadır. Bu nedenle, katot malzemesinin Al folyodan etkin bir şekilde ayrılması ve metallerin geri kazanılması kritik öneme sahiptir. Organik bağlayıcıların görevi, katot malzemesi ile Al folyo arasındaki kimyasal bağı korumaktır ve bu bağlayıcılar PVDF, poliimid ve PVDF'nin en yaygın olarak kullanıldığı poliakrilik asit içermektedir [10,79,80]. PVDF'nin kimyasal yapısı, katot malzemesinin ve Al folyonun ayrılmasını zorlaştırabilmekte ve potansiyel olarak zehirli organik flor (F) bileşiklerinin üretimine de yol açabilmektedir [81,82]. Katot malzemesinin ve Al folyonun ayrılması, Al folyonun geri kazanılmasıyla birlikte metal geri kazanım sürecini de basitleştirmektedir. Ek olarak, PVDF'nin geri kazanılması, halojenli malzemelerin çevresel risklerini ortadan kaldırabilmektedir [83]. Atık LFP bataryalardan metal geri kazanım sürecinde, Al folyo katot malzemelerinden fiziksel ayırma, yüksek sıcaklıkta ayırma, çözelti ayırma ve çözücü ayırma yöntemleriyle ayrılmaktadır [10].

Katot malzemesinin ve Al folyonun ayrılması teknik bir zorluk olmasa da yukarıda belirtilen teknolojilerin bazı eksiklikleri vardır. Örneğin, fiziksel ayırma işleminde gerçekleşen grafit tozunun uçması, yüksek sıcaklıkta ayırmadaki enerji tüketiminin geri kazanım maliyetini artırması ve Li kaybına neden olması ve çözelti ve çözücü ayırma yöntemlerinde kolay uygulanabilirlik olmaması temel eksikliklerdir. Yüksek sıcaklıkta ve sıvı fazda Li kaybı göz önüne alındığında, fiziksel ayırma daha verimli bir yol olarak kabul edilse de toz oluşumundan kaynaklanan kirlilik uygun şekilde kontrol edilmelidir [10]. Pil hücrelerinde bulunan farklı malzemelerin ayrılması yüksek verimlilikteki geri kazanım için farklı tekniklerle gerçekleştirilebilir. Tablo 3'te katot malzemelerinin ayrılması için yöntemler yer almaktadır.

**Tablo 3. LFP Katot Malzemelerinin Ayrılması için Yöntemler** (Methods for Separation of LFP Cathode Materials)

Yöntem	Koşullar	Referans
Kimyasal Ayırma	Distile su, 4 saat (sa) ve 100 °C	[84]
	N-metil-2-pirolidon (NMP), 1 sa ve 100 °C	[74]
	0,4 mol/L sodyum hidroksit (NaOH), 30 dakika (dk), katı/sıvı (K/S) oranı 100 g/L ve ultrasonik destekli	[85]
	Dimetilasetamid (DMAC), 30 dk, 30 °C ve K/S oranı 50 g m/L	[77]
	Su, 1 sa ve ultrasonik destekli	[78]
	10 mol/L NaOH ve ultrasonik destekli	[86]
	Seyreltik NaOH	[62]
Isıl Ayırma	550 °C ve N <sub>2</sub> ortamında piroliz	[76]
	2 sa ve 550 °C'de piroliz	[70]
	1 sa ve 600 °C	[87]
	300 °C'de piroliz	[88]

KAM, Al folyoyu uygun bir çözücüye batırarak, aktif malzemeyi süzme, ardından bir yıkama aşaması ve kurutma yoluyla toplayarak kimyasal işlemlerle ayrılabilir. Bataryadaki bağlayıcıları veya Al folyoyu ayırmak için bir alkali çözelti veya organik çözücü kullanılabilir. Örneğin, NMP [74] ve DMAC, bağlayıcıları çözmek ve katot bileşenlerini Al folyodan ayırmak için organik çözücüler olarak kullanılmıştır [77]. Li vd. (2018), KAM Al folyodan 100 °C'de 1 saat bekleterek ayırmak için NMP kullanmıştır. Süzme ve kurutmadan sonra, asetilen siyahı ve PVDF bağlayıcı gibi safsızlıkları gidermek için katot tozu 400 °C'de 1 saat kalsine edilmiş ve ardından bilyalı değirmende 30 dk öğütülmüştür [74]. Song vd. (2017) çalışmasında, katot plakasını keserek 1x1 cm boyutlarına getirmiş ve daha sonra katot materyallerini ve Al folyoyu ayırmak için 30 °C'de ve 30 dk DMAC içerisinde bekletmiştir. Katot tozu süzildikten sonra toplanmış ve 60 °C'de 24 saat kurutulmuştur [77]. Al folyonun kimyasal olarak ayrıldığı çalışmalarda ultrasonik destekli su [78] ve distile su [84] kullanılan koşullar da mevcuttur. Yang vd. (2017), suda ultrasonik destekli ve mekanik iyileştirme tekniği ile katot malzemelerini 1 saat içerisinde Al folyodan ayırdı [78]. Jiang vd. (2019), kesilerek 3x3 cm boyutlarına getirilmiş atık LFP'lerin pozitif plakalarını, 30 dk oda sıcaklığındaki distile suda bekletmiş ve aktif malzemeleri Al folyodan ayırmak için bir cam çubuk kullanmıştır. Karışımı süzüp 100 °C'de 4 saat kurutmuş ve geri kazanım için aktif malzemeyi toz haline getirmiştir [84]. Ek olarak, Al folyoyu ve katot bileşenlerini ayırmak için sulu bir NaOH çözeltisi kullanılmakta [62], NaOH sulu çözeltisi ve ultrasonik yardımıyla KAM Al folyodan uzaklaştırılmaktadır [86,85] Bian vd. (2016) tarafından yapılan çalışmaya göre, katot

malzemelerinin ultrason yardımı ile 10 mol/L NaOH sulu çözeltisinde bekletilmesi sonucu katot Al folyodan ayrılmıştır. Çalışmada folyo metalik formunda geri kazanılmış ve atık LFP malzemeleri süzülerek, sırasıyla deiyonize su ve etanol ile yıkanarak ve 80 °C'de kurutulmuş toplanmıştır [86]. Li vd. (2017), katot plakalarını Al folyolardan ayırmak için 100 g/L katı-sıvı (K/S) oranı ile ultrason altında 30 dk boyunca 0,4 mol/L NaOH çözeltisine daldırmıştır. Deiyonize su ile yıkama aşaması ve 120 °C'de 4 saat kurutmanın ardından, katot malzemelerini ezerek sonraki liç aşaması için eleme işlemi uygulamıştır [85]. Mekanik ayırma sonrasında, folyolar gibi metalik parçaları, ayırıcıyı içeren bileşenler, elektrot malzemelerini ve siyah kütle olarak adlandırılan elektrolit gibi organik bileşenleri içeren diğer kısımlar olmak üzere bileşenler ayrılmakta ve bu parçacıklar eleme ile iki tür parçacık boyutuna ayrılmaktadır [89].

KAM'ı Al folyodan ayırmanın başka bir yöntemi, bağlayıcıyı yüksek sıcaklıklarda [87] ayrıştırmak için kullanılan ve piroliz adı verilen yüksek sıcaklıkların uygulandığı [70,76] ısıl arıtım yöntemidir ve piroliz işlemi genellikle azot (N<sub>2</sub>) atmosferinde gerçekleştirilmektedir [90]. Zheng vd. (2016), elektroliti süperkritik bir yöntemle topladıktan sonra katot malzemeyi yaklaşık 2x2 cm boyutlarına getirip 450-650 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda 1 saat termal işleme tabii tutmuştur. Bu işlem ile elektrottaki bağlayıcıların ve karbonun uzaklaştırılması sağlanmış ve sonraki geri kazanım adımını kolaylaştıran Fe (II), Fe (III)'e oksitlenmiştir. Elde edilen toz ise eleme ile Al toplayıcıdan ayrılmıştır [87]. Bi vd (2021), katot malzemeleri ve Al folyoyu ayırmak için düşük sıcaklıkta ısıl işlem ve 300 °C'de mekanik ezmeyi birlikte uyguladıkları yöntemde, asetilen siyahı ve PVDF'nin tamamen ayrışmasını sağlamıştır [88]. Atık LFP bataryaları geri dönüştürmek için fiziksel

ayırma ve pirolizden oluşan bir süreç öneren Zhong vd. (2019), organik elektrolitlerin neredeyse tamamını geri dönüştürmüş ve  $\text{LiPF}_6$ 'yı uzaklaştırmıştır. Aktif maddeler,  $\text{N}_2$  gazı ile 550 °C'de 2 saat boyunca piroliz işleminin ardından akım toplayıcılardan etkin bir şekilde ayrılmıştır. Piroliz sonrası elde edilen katı ürünler renk ayırma, yüksek basınçlı su ile temizleme ve yuzdürme işlemleri ile geri dönüştürülmüş ve KAM geri kazanılmıştır [70]. Atık LFP'lerdeki ana bileşenlerin piroliz sürecini ve piroliz davranışlarını izokonversiyon yöntemi kullanarak araştıran Liu vd. (2019), elektrolit, ayırıcı ve PVDF'yi pirolitik gaz ve yağa dönüştürmüştür. Piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin karbon tozu, florokarbon, hidrokarbonlar, aktif maddeler, Cu ve Al folyolardan oluştuğunu bildirmişlerdir. Çalışmada LFP ve C içeren aktif maddelerin pirolizden sonra yok olmadığı ve yeni piller üretmek için hammadde olarak yeniden kullanılabilceği bildirilmiştir [70,76]. Ayrıca, elektrokimyasal teknikte katot plakaları, KAM'ı Al folyolardan ayırmak için elektroliz edilir. Katot ve anot aktif malzemelerini ayırmanın başka bir yolu, üç elektrot arasındaki elektrik deşarjlarının ortam boyunca yayılan şok dalgaları oluşturduğu elektrohidrolik parçalanma kullanmaktır. Bu parçalanma sayesinde katot ve anot malzemelerinin (siyah kütle) elektrot folyosundan basit ve yavaş bir şekilde sıyrılması sağlanmaktadır [91].

### 3.2. Lityum geri kazanım teknolojileri (Lithium recovery technologies)

Atık LFP bataryalardaki en değerli metal Li elementidir. Geri dönüşüm teknolojilerinde Li, seçici olarak ekstrakte edilebilmekte ve geri kazanım için yüksek değerli Li bileşiklerine dönüştürülebilmektedir [92]. Li geri kazanımı için pirometalurji, hidrometalurji, mekanokimya ve elektrokimya gibi birçok teknoloji [10] geliştirilmiş olsa da atık batarya geri dönüşümü için yaygın olarak iki geri dönüşüm stratejisi uygulanmaktadır. KAM tozu ayrıldıktan sonra, biri yaygın olarak kullanılan hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemlerle malzeme geri kazanımını ve diğeri aktif malzemenin kendisini yeniden üretmeyi amaçlayan iki ana yol uygulanabilir [15]. LIB'lerin pirometalurji sürecinde, katot malzemelerine yüksek sıcaklık uygulanmasıyla Li'nin dönüştürülmesi ve geri kazanılması gerçekleştirilmektedir. Yöntemde, yüksek enerji girişi ve florürün ( $\text{F}^-$ 'nin) buharlaşma kirliliği yöntemin uygulanabilirliğini sınırlamaktadır. Diğeri yöntemde, atık LIB'lerden Li, Co, Mn, Ni ve Fe gibi değerli metalleri liç etmek için hidrometalurjik işlem kullanılır. Ayrıca, atık LIB'lere asit, alkali

veya doğal organik asit gibi uygun bir çözücü ile liç işlemi uygulanır, ardından çöktürme veya elektrokimyasal ayırma yöntemi ile liç çözeltisinden metaller geri kazanılır. Hidrometalurji, asit liçi ve kimyasal çöktürme ile birlikte kullanıldığında Li liç edilebilir, ancak çözeltiden kaynaklanan ve kimyasal içeren atıksu yöntemi sınırlamaktadır [93-95]. Yaygın kullanılan bu yöntemler dışında mekanokimya ve elektrokimya gibi teknolojiler, Li geri kazanımı için çevre dostu seçenekler sunmasına rağmen yüksek enerji tüketimi dezavantajına sahiptir [96,97].

### 3.2.1. Pirometalurjik yöntem (Pyrometallurgical method)

Pirometalurjik süreç, LIB bileşenlerinin fiziksel olarak ayrıştırılması için atık LIB'lerin yüksek sıcaklıkta işlendiği fiziksel işlem olarak bilinmektedir. Bu yöntemde ilk olarak elektrolitten kaynaklanacak patlama risklerinin en aza indirilmesi için düşük sıcaklık sağlanır. İkinci adımda ise, atık LIB malzemesinin yeniden kristalleşmesi için daha yüksek bir sıcaklık uygulanır. Yöntem eritme, kalsinasyon, kavurma ve rafinasyon olmak üzere başlıca dört kategoriden oluşmaktadır [28]. Pirometalurji, metal oksitlerin liç ile ayrılabilen bir Co, Cu, Fe ve Ni alaşımına dönüştürülmesinde pilleri eritmek için genellikle 1400 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıkları içermektedir [98]. Pil tasarımlarına karşı esnek ve yüksek miktarda Ni ve Co içeren piller için uygun maliyetlidir. Daha az pahalı malzemelerden (LMO ve LFP) yapılmış piller için avantaj sağlamaz. Buna ek olarak toksik emisyonlar ve enerji tüketimi, endişe konusudur [99]. Literatürdeki pirometalurji çalışmalarına bakıldığında, Zhang vd. (2022), belirli sıcaklıkta (<1000 °C) karbotermik indirgemenin, Li metal oksitlerini geçiş metallerine ve  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ürününe dönüştürerek Li ve geçiş metallerini geri kazanmanın etkili bir yolu olduğunu kanıtlamıştır. Ancak LFP, kararlı olivin yapısı nedeniyle karbon ile indirgenemediği için LFP'nin kimyasal bağlarını kırmak ve böylece karbotermik indirgemeyi sağlamak için sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ile Fe ve Li tuzları oluşturulmuştur. Aktive edici kimyasal olarak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanıldığında %99,2'lik bir Li geri kazanım oranı ve NaOH kullanıldığında ise yaklaşık %93 Li geri kazanım oranı elde edilmiştir [100].

Pirometalurjik süreçlerde ilk yatırım maliyetlerinin yüksek olması, yüksek miktarda enerji tüketimi (ve sera gazı emisyonları), pil malzemelerinin sınırlı geri kazanımı ve ayrıca operasyon için gereken

büyük hacimdeki bataryalar ana zorluklardır. Buna ek olarak, yöntem yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirildiğinden aktif Li'nin uçması ve böylece Li geri kazanımında istenen verimliliğin sağlanamaması dezavantajdır. Co içeriğini azaltma eğilimi, pirometalurjik geri dönüşüm ekonomisini önemli ölçüde etkileyecektir. Al ve Cu gibi bazı pil malzemelerinin ön işlem ile uzaklaştırılması da işleme ekstra bir maliyet getirmekte ve mevcut tesisin enerji tüketimini artırmaktadır [10,101]. Son olarak pirometalurjik adımdan elde edilen Küresel Isınma Potansiyeli etkisi, hidrometalurjiden daha yüksektir [99].

### 3.2.2. Hidrometalurjik yöntem (Hydrometallurgical method)

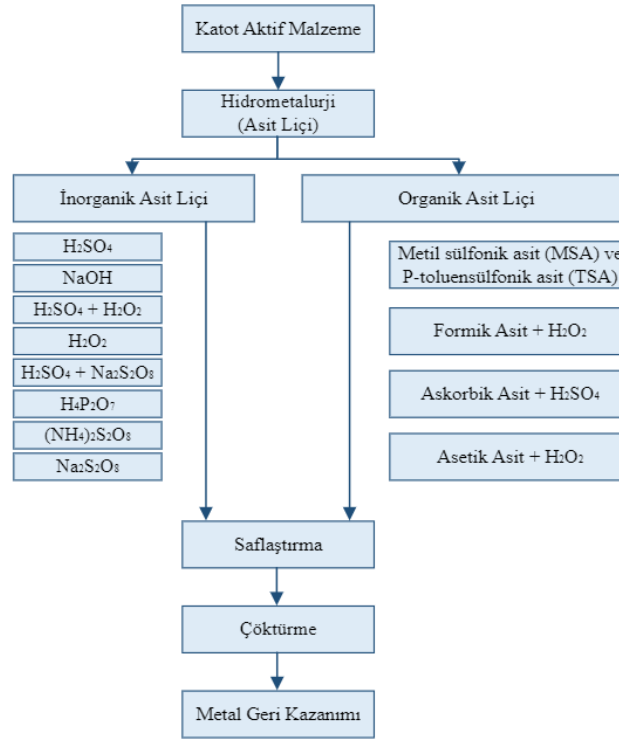
Ön-işlem aşamasının ardından uygulanan adımda siyah kütleden değerli bileşenlerin liç edilmesi için güçlü asit çözeltileri kullanılmaktadır [102,103]. Geri kazanım aşaması, KAM'ı üretmek amacıyla kalsine edilebilen değerli metalin tuz formunda ekstraksiyonu için çöktürme, solvent ekstraksiyonu, yeniden çöktürme ve kristalleştirmeyi içermektedir [104-107]. Ayrılan siyah kütle, hidrometalurji adı verilen kimyasal metal ayırma işlemine tabi tutulur. Pirometalurji, karbotermik indirgeme kavurma, elektroliz, mekanokimyasal vb. gibi siyah kütleden değerli metalleri geri kazanmak için birçok yöntem mevcut olsa da bu çalışmada, atık LFP bataryalardan Li geri kazanımında hem endüstri tarafından iyi bir şekilde kabul görüldüğü hem de yüksek saflıkta metaller liç edilebildiği için hidrometalurji yöntemine odaklanılmıştır. Hidrometalurji yöntemi liç maddesinin doğasına bağlı olarak inorganik asit liçi ve organik asit liçi olmak üzere iki türe ayrılmaktadır [31].

Hidrometalurjik prosedürler, yüksek saflık ve verimlilikte değerli metalleri geri kazanmak için atık bataryaların geri dönüşümünde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrılan KAM, bu geri dönüşüm yönteminde normal olarak bir asit çözeltilinde iyonlar olarak liç edilir. Bu süreçte, tüm metaller bir çözelti içinde liç edilebilir ve yüksek saflıkta etkili bir şekilde geri kazanılabilir. Böylece, bu yöntem dayanıklı ve çeşitli katot bileşimleri için uygun bir geri dönüşüm prosesi olarak kabul edilmektedir [60]. Hidrometalurji yöntemi dioksin ve furanlar gibi zehirli gazlar veya toz ve uçucu metallere sebep olan termal işlemlere göre daha az gaz emisyonu

oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra, düşük enerji tüketimi gerektiren bir yöntemdir [108]. Yüksek geri kazanım oranı, yöntem sonrası cüruf oluşmaması ve yöntemin kolay uygulanabilirliği de diğer avantajlar arasında yer almaktadır. Yüksek miktarda atıksu ve çamur üretimi ve buna bağlı olarak atıkların dikkatli bir şekilde bertaraf edilmesi gerekliliği de yöntemin dezavantajlarıdır [15]. Hidrometalurjik işlemler sırasında çözeltideki Li<sup>+</sup>'nin kolay hidrolizi nedeniyle Li'nin geri kazanımı istenen verimlilikte değildi [109-111]. Bu nedenlerle, yalnızca sınırlı sayıda çalışma, atık LFP bataryalarının geri dönüşürülmesine odaklanmış ve çalışmaların geri dönüşüm teknolojilerinin hala geliştirilmesi gerekmektedir [48,112]. Atık LFP KAM'ını geri kazanmak için asit ve alkali liç yöntemleri yaygın olarak kullanılsa da Li'nin seçici liç işlemi ve Fe'nin tek adımda ayrılması daha ekonomiktir. Yukarıda söz edilen geleneksel yöntemlerde, Li ve Fe'nin ayrı ayrı geri kazanımını sağlamak amacıyla LFP katodunun geri kazanımında aşırı miktarda güçlü asit uygulanmaktaydı. Ancak, seçici liç sürecinde, Li'nin seçici geri kazanımı ve FePO<sub>4</sub>'ün yerinde hazırlanması büyük avantaj sağlamaktadır. Bu uygulama ile LFP, Li<sup>+</sup> iyonunu serbest bırakır ve kristal yapı için FePO<sub>4</sub>'e dönüşür, bu da diğer yöntemlere kıyasla daha az miktarda asit tüketimi ile sonuçlanır. Seçici liç ile geri kazanım işlemi sırasında, geri kazanılan ürünler Li ve FePO<sub>4</sub>'tür ve yeni katot malzemesi geliştirmek için geri kazanılan ürünler öncü olarak tekrar geri dönüştürülebilir. Böylece, atık LFP bataryaların kapalı döngü geri dönüşümü gerçekleştirilebilmektedir [28]. Şekil 8'de atık LFP bataryaların asit liçi yöntemlerinin akım şeması yer almaktadır.

#### 3.2.2.1. İnorganik asit liçi (Inorganic acid leaching)

İnorganik asitler, sahip oldukları özellikler ve düşük reaktif maliyetleri nedeniyle değerli metallerin geri kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık LFP bataryaların geri dönüşürülmesine yönelik uygulanan bu teknik, katot malzemelerinden tüm bileşenleri çözmek için sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (öncelikle hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile birleştirilmiş), fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ve HCl gibi mineral asitlerin kullanımıyla gerçekleştirilir. Bu basamak sonrasında ise, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O veya NaOH (Tablo 4) kullanılarak kimyasal çöktürme şeklinde bir ayırma prosedürü uygulanmaktadır [31].

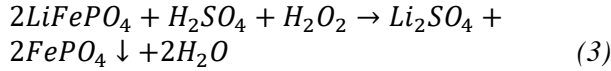


**Şekil 8.** Atık LFP Bataryaların Asit Liçi (Kaynak [31]'den oluşturulmuştur) (Acid Leaching of Spent LFP Batteries (Created from Source [31]))

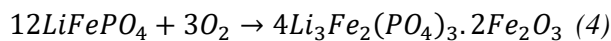
**Tablo 4.** Atık LFP Katotlarının İnorganik Asitle Liç Yöntemleri (Inorganic Acid Leaching of Spent LFP Cathodes)

Kimyasallar	Deney Koşulları	Li Liç Verimi (%)	Referans
0,28 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mol oranı 2,63	85 °C ve 240 dk	98,46	[113]
2,5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K/S oranı 100 g/L, 4 sa ve 60 °C	97,00	[87]
0,28 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve yüksek sıcaklıkta oksidatif aktivasyon	4 sa ve 85 °C	98,46	[114]
2 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S/K oranı 20:1, 70 °C ve 2 sa	96,67	[115]
2,7 mol/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4 sa, 25 °C ve K/S oranı 200 g/L	95,40	[116]
Hacimce %15'lik H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K/S oranı 10 g/L	97,60	[117]
4 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve hacimce %2'lik H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60 °C	-	[53]
0,3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Li mol oranı 2,07 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Li mol oranı 0,57	60 °C ve 120 dk	96,85	[85]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 sa, 80-120 °C ve K/S oranı 100 g/L	>92,00	[118]
Sodyum persülfatın (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) teorik miktarının 1,05 katı	25 °C ve 20 dk K/S oranı 300 g/L	99,00	[119]
0,9 mol/L pirofosforik asit (H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	K/S oranı 100 g/L, 5 sa	97,98	[120]
0,9 M H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	K/S oranı 100 g/L, oda sıcaklığı ve 5 sa	97,98	[121]
0,6 mol/L H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , katot tozu/EDTA-2Na (etilendiamintetraasetik asit disodyum tuzu) oranı 3:1	20 dk, K/S oranı 50 g/L ve mekanokimyasal aktivasyon	94,29	[78]
4 mol/L HCl	Liç öncesi 600 °C'de kalsinasyon	-	[122]
Su, 1 M NaOH, NaOH/Fe mol oranı 4,5	Su liçi için 5 dk, NaOH liçi için oda sıcaklığı ve 30 dk	99,70	[123]

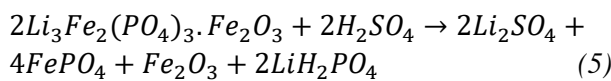
Tablo 4'ten anlaşılacağı üzere H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LFP pillerin seçici liçi için en yaygın kullanılan ajandır. LFP aktif materyali ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> arasındaki çözünme reaksiyonu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi bir oksitleyici ajanın eklenmesiyle desteklenir [124]. Katot malzemelerinden Fe ve Li'yi geri kazanmak için oksidasyon indirgeme hipotezi uygulanmaktadır. Liç aşaması sırasında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, LFP'deki Fe<sup>2+</sup>'yi Fe<sup>3+</sup>'ya oksitleyecek ve oksitlenen ürün fosfat ile birleşerek FePO<sub>4</sub> katı ürününü oluşturacaktır. Liç işlemi sırasındaki reaksiyonlar aşağıdaki şekilde temsil edilebilir [31]:



Rocchett vd. (2013), yüksek sıcaklıkta oksidatif aktivasyon kullanarak atık LFP'lerden büyük ölçekli katot metallere geri kazanımı çalışmalarında, metal liç verimliliğini artıran ve asit tüketimini azaltan süreç ile gözenekli aktif LFP dönüşümü gerçekleştirmiştir. Çalışmada optimum koşullar altında (nLi/nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2,63, 0,28 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 240 dk, 85 °C'de), Li'nin seçici liç oranı %98,46 ve lityum fosfat (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ve FePO<sub>4</sub>'ün geri kazanım oranları %85,5 ve %99,5 olarak bildirildi. Bu araştırmaları ile atık LFP'lerin hızlı, kolay ve karlı bir şekilde geri kazanılması için başarılı bir yöntem sağlayarak LFP'leri endüstriyel kullanıma uygun hale getirdiler [113]. Amorf FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ürünü, bir çözünme-çöktürme yöntemi ile Zheng vd. (2016) tarafından geri kazanılmıştır. Karışımın 2,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde liç işlemi sonucu %98 Fe ve %97 Li liç verimi elde edilmiş ve yüzey aktif madde ile FePO<sub>4</sub> çöktürülmüştür. Li, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile çöktürme yoluyla Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> olarak geri kazanılmıştır. Geri kazanılan malzemeler (FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), bir karbon termal indirgeme yöntemiyle yüksek performanslı LiFePO<sub>4</sub>/C'yi sentezlemek için hammadde olarak kullanılmıştır [87]. Tao vd. (2019), oksidatif aktivasyonda, LFP'nin olivin yapısını bozmak için yüksek sıcaklık aktivasyonunun ana kimyasal işlemi kullanılarak liç işlemi desteklenmiştir [114].

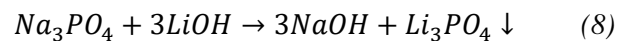
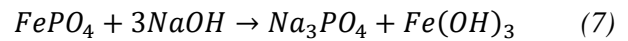
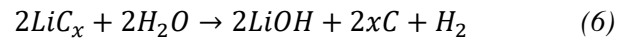


Liç işleminin nihai reaksiyonu denklem (5)'te verilmiştir.



Song vd. (2021)'nin bulguları, atık LFP katot malzemesinin kontrollü deneysel koşullar altında (S/K oranı 20:1, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi 2 mol/L, 70 °C liç sıcaklığı ve 2 saat liç süresi) asitle liç edilmesinin

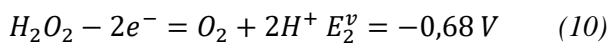
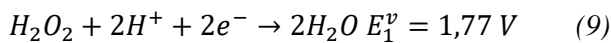
aynı zamanda Li için %96,67 ve Fe için %93,25 liç verimine ulaşabileceğini göstermektedir. Geri kazanılan malzeme, yüksek katma değerli LFP katot malzemesi için kısa bir süreçte hidrotermal sentez kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmada önerilen yöntem, LFP katot malzemesinin geri dönüştürülmesini mümkün kılacaktır. Bileşen kontrolü ve tek adımlı hidrotermal prosedür kullanılarak asit çözeltisinden LFP katot malzemesi başarıyla oluşturulmuştur [115]. Jing vd. (2019) çalışmalarında, oksidan olarak 2,7 mol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 298 K, pH 7, K/S oranı 200 g/L ile %95,4 Li ekstrakte etmiştir [116]. Bununla birlikte, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ekstra bir solvent ile (örneğin genellikle Li liç için kullanılan inorganik asitler) ya da tek başına kullanıldığı deneysel çalışmalar anlaşılır değildir. Olivin yapılı LFP oldukça kararlıdır ve asit konsantrasyonları yüksek olmalıdır. Liç aşamasına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi oksitleyici ajanlar eklendiğinde asit konsantrasyonu 2,5 mol/L'den 0,3 mol/L'ye düşürülebilmektedir [87,125]. Anotta bağlı Li'yi geri kazanmak için Fan vd. (2022) tarafından özütleme maddesi olarak H<sub>2</sub>O kullanılmış ve bunun sonucunda bir lityum hidroksit (LiOH) sulu çözeltisi olduğu gösterilen Li içeren bir çözelti elde edilmiştir. Fe ve P'yi geri kazanmak için, katot için liç maddesi olarak NaOH çözeltisi kullanılmış ve böylece trisodyum fosfat (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) çözeltisi içinde süspansiyon edilmiş demir (II) hidroksit ürünü elde edilmiştir. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solüsyonu ayrılarak beyaz bir Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> katı ürünü oluşturmak için bir LiOH solüsyonu ile karıştırılmıştır. Bu yöntem NaOH'yi yeniden üreterek kapalı döngü bir FePO<sub>4</sub> liç işlemiyle sonuçlanmıştır. Genel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [117]:



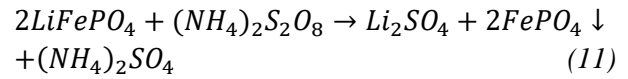
Cai vd. (2014), optimum çalışma koşullarını belirlemek için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç çözeltisinden Fe ve Li çöktürme işlemi için ilgili faz diyagramı bölgelerini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Geri kazanım için 4 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve hacimce %2'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulanan liç aşamasının ardından çöktürme işleminde yüksek verimli saf FePO<sub>4</sub>'ün geri kazanılması için 2 mol/L NaOH gerekli olduğunu bulmuşlardır [53]. Li vd. (2017), stokiyometrik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Li molar oranı 2,07, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Li molar oranı 0,57) optimum liç koşulları olarak 120 dk boyunca 60 °C'de seçici liç



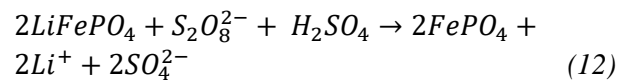
gerçekleştirmiştir. Yapmış oldukları seçici liç işleminde Li için yaklaşık %97, Fe için %0,027 ve P için %2 liç verimliliği ve ayrıca %95,6 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> katı ürün elde etmişlerdir [85]. Schurmans ve Thijs (2012)'in Umicore patenti, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile bir liç aşamasına dayanmaktadır; bir oksitleyici ajan (O<sub>2</sub> veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Fe'nin sızmasını en aza indirmek için Ag/AgCl'ye karşı en az 200 mV ve tercihen en az 300 mV redoks potansiyelini korumak için eklenir [118]. Zhang vd. (2019), Li'nin katottan deinterkalasyonu için Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>'in teorik miktarının 1,05 katı, 300 g/L K/S oranı, 25 °C, 20 dk koşulları ile LFP'yi FePO<sub>4</sub>'e oksitlemek için kullanmışlardır. Li'nin %99'dan fazlası liç edilmiş ve yüksek saflıkta bir Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (%99,9) doğrudan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilavesiyle geri kazanılmıştır [119]. Liu vd. (2021), H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> çözeltisini, bir liç maddesi olarak kullanmışlardır. Çözelti içerisindeki LFP liç esnasında PO<sub>4</sub><sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> ve Li<sup>+</sup> iyonlarını oluşturmuştur. Kalsine edilmemiş katot tozundan Fe ve Li'nin liç verimi sırasıyla %85,61 ve %86,36'dır, ancak 500 °C kalsinasyondan sonra katot tozu için liç verimleri %99,1 ve %97,98 olarak gözlemlenmiştir. Geleneksel liç asitlerine göre metallere karşı daha yüksek liç kapasitesine ve seçiciliğe sahip olan H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'nin kullanılmasıyla, atık LFP katot malzemelerine eşdeğer iyi elektrokimyasal sonuçlar elde edilmiştir [120]. Qiu vd. (2022), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak belirli koşullar altında (hacimce %15'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K/S oranı 10 g/L, 30 dk boyunca 50 °C) yüksek saflıkta Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve FePO<sub>4</sub> elde etmişler ve Li'yi %97,6 liç verimliliği ile liç etmek için bir oksidasyon-liç ajanı olarak kullanmışlardır. Rejenere LFP, çok düşük bir kapasite kaybı ve mükemmel hız performansına ulaşmıştır. Li'nin LFP'den kimyasal olarak ayrılması, oksidatif liç mekanizmasını keşfetmek için kullanılır ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hem bir oksidan hem de bir indirgeyici olarak işlev görür. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin bir kısmı Fe(II)'yi oksitlemek için kullanılırken, geri kalanı indirgeme işlemlerinde kullanılır. Sonuç olarak, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin redoks reaksiyonu aşağıdaki gibidir [121]:



Yang vd. (2017), liç aşaması için EDTA-2Na varlığında 0,6 mol/L seyreltilmiş H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanarak 20 dk, K/S oranı 50 g/L koşulları ile liç işlemini gerçekleştirdiler. Mekanokimyasal aktivasyon sonucunda %97,67 Fe ve %94,29 Li geri kazanımı gerçekleştirdiler [78]. Wang vd. (2018) çalışmasında önce kalsinasyon gerçekleştirilmiş, sonrasında elde edilen toz 4 mol/L HCl çözeltisi içinde liç edilmiştir ve Fe(III) iyonlarının FePO<sub>4</sub> olarak çöktürülmesi gerçekleşmiştir. Son olarak, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> elde etmek için belirli bir miktarda Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> eklemesi yapılmış ve geri kazanılan Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ürünler ile LFP sentezlenmiştir [122]. Diğer yandan, amonyum persülfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Fe<sup>2+</sup>'yi Fe<sup>3+</sup>'ya oksitlemek için kullanılır, bu da LFP'nin FePO<sub>4</sub>'e dönüştürülmesine neden olur. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve LFP, bir Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin yanı sıra FePO<sub>4</sub> katı ürünü oluşturmak için aşağıdaki gibi reaksiyona girer:



LFP katot tozundan Li'nin hızlı ve etkili seçici liçi için yeni bir geri kazanım yöntemi öneren Shentu vd. (2021), 40 °C sıcaklıkta, teorik reaksiyon hacminin 1,1 katı, 1 saat reaksiyon süresi ve 100 g/L K/S oranı ile reaksiyon koşulu oluşturmuştur. LFP malzemeleri, düşük bir H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve bir Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Li molar oranı kullanılarak seçici olarak liç edilmiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin düşük olması, Li<sup>+</sup> liç oranını arttırmak ve deney masraflarını azaltmak açısından çok önemlidir. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir [123]:



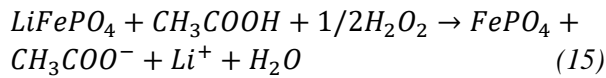
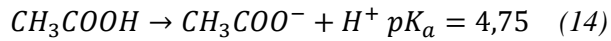
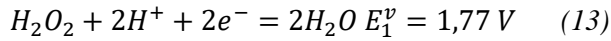
### 3.2.2.2. Organik asit liçi (Organic acid leaching)

Organik asit liçi, biyolojik olarak parçalanabilirliği, azalan asitliği ve daha az korozyon oluşturması gibi avantajları sebebiyle yaygın ve tercih edilen bir yöntem olarak uygulanmaktadır [113] (Tablo 5). Öte yandan inorganik asitler, SO<sub>x</sub>, Cl<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> gibi zehirli ve aşındırıcı gazlar yayabilmekte ve ikincil kirlenmeyi önlemek için ek atıksu işleme masrafları gerektirmektedir [126].

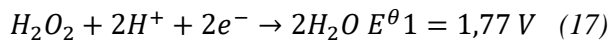
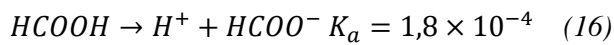
**Tablo 5. Atık LFP Katotlarının Organik Asitle Liç Yöntemleri (Organic Acid Leaching of Spent LFP Cathodes)**

Katot Malzeme	Kimyasallar	Deney Koşulları	Li Liç Verimi (%)	Referans
LFP	4 M Metansülfonik asit (MSA): % 18 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4 M P-toluensülfonik asit (TsOH): % 18 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MSA için K/S oranı 80 g/L TsOH için K/S oranı 60 g/L Oda sıcaklığı ve 90 dk	94,00 (MSA ile) 81,00 (TsOH ile)	[102]
	0,8 M Asetik asit (CH <sub>3</sub> COOH) Hacimce % 6 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K/S oranı 120 g/L 50°C ve 30 dk	>95,05	[58]
	HCOOH/Li mol oranı 3,23 % 10 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K/S oranı %10 30°C ve 30 dk	99,98	[127]
Kavrulmuş aktif maddeler 500 °C'de 2 sa inert gazda	1,5 kat H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dozajı Ağırlıkça %3 askorbik asit (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> )	S/K oranı 4 mL/g 60°C ve 4 sa	>98,00	[128]

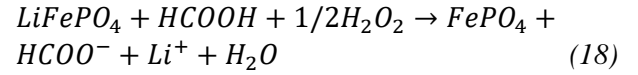
Yadav vd. (2020), geleneksel güçlü asitler yerine MSA ve TSA içinde atık LFP'den Li/Fe'nin %95'in üzerinde liç etkinliğini gözlemlemiştir. Liç sonrası elde edilen ürünler yeni LFP katodu üretmek için kullanılmış ve üretilen katodun elektrokimyasal analizi, iyi bir çevrim kararlılığı ve kapasite göstermiştir [89]. Yang vd. (2018), LFP'nin Li geri kazanımı için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub>COOH çözeltisi varlığındaki seçici liç işleminde FePO<sub>4</sub> oluştuğunu gözlemlemiştir. CH<sub>3</sub>COOH'ın H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve katot parçacıkları ile reaksiyonları aşağıdaki gibi özetlenebilir:



Çalışmada Li'nin geri kazanım verimliliği %95'in üzerinde ve liç seçiciliği ise %94'lük yüksek bir seçicilikte gözlemlenmiştir. Geri kazanılan Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün saflığı, pil sınıfı saflık standardını karşılayarak ağırlıkça %99,95'e ulaşmıştır [58]. Mahandra vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, atık LFP'nin geri dönüşümü için bir liç reaktifi olarak formik asit (HCOOH) kullanılmıştır. HCOOH'ın 25 °C'de iyonlaşması, reaksiyon ortamında H<sup>+</sup> üretmekte ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aşağıdaki denklemde gösterilen suya ayrışmaktadır:



Atık katot malzemesinin HCOOH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyonu aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:



Li'nin liç ve geri kazanım verimlilikleri sırasıyla %99,5'in üzerinde ve %99,9 olarak belirtilmiştir. Diğer yandan, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün saflığı %99,5'in üzerinde gözlemlenmiştir. Ek olarak, gerçekleştirilen bu teknik hem ölçeklendirilebilir hem de endüstriyel potansiyele sahiptir [127]. Yang vd. (2021), elektrot parçalarını önce dondurulup sonra kaynatılan suya daldırarak Al folyoyu LFP'den ayırmıştır. Daha sonra, inert atmosfer altında kavurma ve eleme ile tüm katot ve anot aktif maddeleri, Al ve Cu folyolarından kolayca ve verimli bir şekilde ayırmıştır. Aktif malzemeler liç edilmiş (1,5 kat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dozajı, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> = katot malzemesine ağırlıkça %3,4 mL/g S/K oranı, 4 saat ve 60 °C) ve liç çözeltisi FePO<sub>4</sub> ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hazırlamak için kullanılmıştır. Li, Fe ve P için %98'lik geri kazanım ve FePO<sub>4</sub> ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ürünleri elde edilmiştir. Son olarak, karbon termal indirgeme yöntemiyle LiFePO<sub>4</sub>/C'yi yeniden sentezlemek için elde ettikleri FePO<sub>4</sub> ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ürünlerini kullanmışlardır [128].

Literatür çalışmaları doğrultusunda organik asitlerin atık LFP bataryalardan Li geri kazanımında liç reaktifleri olarak kullanılmasına dair sınırlı sayıda çalışma mevcuttur [129-131]. Organik asitlerin maliyetlerinin inorganik asitlere göre daha yüksek olması ve metal-ligand komplekslerinin ön-işlemleri aşamasındaki teknik gereksinimlerin hidrometalurji yönteminde daha fazla olması sonucunda bir sonraki adımda gerçekleştirilecek metal geri kazanım basamağındaki uygulanabilirliğin zorlaşması durumları organik asitlerin atık LFP

bataryalardan Li geri kazanımında uygulandığı çalışmaların az olmasının sebeplerindedir [10].

#### 4. ATIK LFP BATARYALARIN ÇEVRESEL ETKİLERİ (ENVIRONMENTAL IMPACTS OF SPENT LFP BATTERIES)

LFP bataryalar, diğer bataryalara kıyasla daha az metal içerdiklerinden dolayı nispeten daha az çevresel tehlike oluşturmaktadır. LFP bataryalarından kaynaklanan ana kirlilik kaynağı elektrolittir. Elektrolitte yer alan  $\text{LiPF}_6$  ve  $\text{LiBF}_4$ 'ün kimyasal özellikleri kararsızdır ve suda kolayca her ikisi de oldukça zehirli gazlar olan fosfor pentaflorür ve HF'ye ayrışır [132,133]. Bu nedenle, atık LFP bataryaların çevreye atılması, elektrolitin sızarak çevredeki toprak ve yeraltı suyunun kirlenmesine neden olabilmektedir. Diğer yandan, organik çözücüler ve bunların bozunma ürünleri hava, su ve toprakta kirlilik oluşturabilmektedir [46]. Cu ve diğer potansiyel olarak zehirli metaller çevrede birikerek biyolojik birikim yoluyla organizmalara zarar verebilir. Ayrıca LFP bataryalarındaki P'nin sucül ekosisteme karışması sonucu ötrofikasyon oluşabilmektedir [10].

Atık LFP bataryaların diğer bileşenlerine göre de potansiyel çevresel kirleticileri mevcuttur. LFP KAM'ın geri dönüşümü aşamasında kuvvetli reaksiyonlar gerçekleşmekte ve bunu sonucunda potansiyel Li kirliliği meydana gelmektedir. Anot elektrotundaki grafit ya da karbon malzemelerinin güçlü oksitleyici ile reaksiyona girmesi sonucunda toz kirliliği ya da zehirli madde üretimi meydana gelebilmektedir. Elektrolitlerin aşındırıcı olma, suda HF'ye ayrışabilme, güçlü oksitleyicilerle reaksiyona girebilme ve yanarken zehirli maddeler üretebilme gibi potansiyel risklerinden dolayı F kirliliği oluşabilmektedir. Elektrolit çözücülerin kuvvetli reaksiyonlara girebilme, zehirli ve zararlı gazlar üretebilme ve patlamaya neden olma gibi kimyasal özellikleri sonucunda organik kirlilikler oluşabilmektedir. Buna ek olarak atık bataryaların polipropilen ve polietilen gibi plastik kısımları da yanma sonucunda zehirli gazlara dönüşebilmekte ve organik kirlilik yaratabilmektedir. Son olarak, atık LFP bataryalarında bağlayıcı görevindeki PVDF, HF üretmek için F,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , güçlü alkali ve alkali metallerle reaksiyona girebilir ve F<sup>-</sup> kirliliğine sebep olabilmektedir [134-136].

Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi (Life Cycle Assessment, LCA), bir süreç/ürün ile ilgili faydaları değerlendirmek için bir araç olarak kabul

edilebilmektedir. Literatürde, LFP üretimine uygulanan LCA çalışmalarına odaklanan birkaç çalışma vardır [137-140]. Larouche vd. (2020), katot malzemeleri üretiminin süreç maliyetlerini ve sera gazı emisyonlarını karşılaştırmaları sonucu üretim aşamasının enerji etkilerinin kg LFP başına 19-56 MJ arasında olduğunu buldular [124]. Ioakimidis vd. (2019), İspanya'daki akıllı binalarda elektrikli araç LFP bataryalarının birincil kullanım aşamasını ikincil uygulamalarla tamamlayan çalışmaları inceledi. Sonuçlar, aynı amaç ve zaman çerçevesinde kullanılmak üzere yeni LFP batarya üretmek yerine ikincil uygulamalarda mevcut elektrikli araç bataryalarının yeniden kullanılmasının önemli çevresel faydaları olduğunu gösterdi [141].

LIB üretiminden farklı olarak, atık bataryanın geri dönüşüm aşaması çok az çalışmada değerlendirilmiştir [142-144]. Bu LCA çalışmaları, batarya geri dönüşümünden ikincil metal üretiminin birincil kaynaklardan geri kazanıma göre daha az enerji gerektirdiğini ve geri dönüşümün sera gazı emisyonları açısından fayda sağladığını göstermiştir [143]. NMC, NCA ve LFP olmak üzere katot malzemelerinin üretimi ve geri dönüşümü ile ilgili Ciez ve Whitacre (2019) tarafından yapılan çalışmada, sera gazı emisyonların, enerji girdileri ve maliyetler değerlendirilmiştir. Ek olarak, doğrudan geri dönüşüm, pirometalurjik ve hidrometalurjik geri kazanım süreçleri karşılaştırılmış ve bu yöntemlerle geri kazanılmayan herhangi bir malzemenin insinerasyon ile bertaraf edildiği varsayılmıştır [142]. Bu nedenle, bir arıtma sürecinin fizibilitesini ve çevre üzerindeki etkilerini daha iyi değerlendirmek ve böylece teknolojinin ölçeğini büyütmeyi kolaylaştırmak için gerçek LFP geri dönüşüm adımıyla ilgilenen daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır.

#### 5. SONUÇ (CONCLUSION)

LFP bataryalar, ilk üretimlerinden bu yana LIB endüstrisinde önemli bir pazar payına sahiptir ve kullanımlarının gelecekte daha fazla yaygınlaşması öngörülmektedir. Bu inceleme, teknik zorlukları belirlemek, kaynakların sürdürülebilir kullanımını sağlamak ve çevresel riskleri en aza indirmek için atık LFP bataryaların geri dönüşüm teknolojilerini analiz etmiştir. Bu derlemenin amacı, atık LFP bataryaların geri dönüşüm endüstrisini ilerletmek için ileriye dönük ve bilimsel rehberlik sağlamaktır. Atık LIB'lerin geri dönüşüm yöntemleri incelendiğinde, pirometalurjik geri dönüşüm

yöntemine dayalı küresel geri dönüşüm metotlarının atık LFP bataryaların geri dönüşümü için uygun olmadığı saptanmıştır. Genellikle gövde, plastik bileşenler, ayırıcı, Al folyo, Cu folyo ve en önemlisi siyah kütlelerin parçalanması ve ayrılmasını içeren ön-işlem aşaması ve ayrılmış aktif elektrot malzemelerinin, inorganik veya organik asit liçi ile hidrometalurji metodundan oluşan geri kazanım yöntemleri LFP kimyasına uyarlanabilir yöntemlerdir. Bununla birlikte, yapılan çalışmalara bağlı olarak, atık LFP'lerin hem mekanik hem de hidrometalurjik yöntemleri yalnızca pilot ölçekte test edilmiştir. Geri dönüşüm yönteminin seçimi, kaynakların mevcut miktarına bağlıdır. Değerli ve maliyetli metallerin düşük miktardaki içeriğinden dolayı yöntemlerin ekonomikliği ve sağladıkları fayda atık LFP geri dönüşümü açısından önemli bir engeldir. Sonuç olarak, doğal kaynakların korunumuna yönelik LIB üretiminde temel metal olan Li'nin hidrometalurjik yöntem ile geri kazanılarak üretim için tekrar kullanılması atık LFP geri dönüşümünü ekonomik hale getirme fırsatı sağlayabilir. Bunun yanı sıra, atık LFP'lerin neden olduğu çevresel tehlikeler dikkate alınmalı, gereken sürdürülebilirlik ilkeleri nedeniyle bu tür bataryalar için uygun geri dönüşüm stratejileri geliştirilmeli ve süreçler döngüsel ekonomi ilkelerine göre değerlendirilmelidir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Yazarlar bu çalışmayı Bilimsel Araştırma Projesi (Proje Numarası: 23LÖT067) ile destekleyen Eskişehir Teknik Üniversitesi'ne teşekkür ederler.

The authors would like to thank Eskişehir Technical University for supporting this study with the Scientific Research Project (Project Number: 23LÖT067).

#### ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

The author of this article declares that the materials and methods they use in their work do not require ethical committee approval and/or legal-specific permission.

#### YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Bu çalışmada, tüm yazarlar fikrin oluşması ve tasarımına katkıda bulunmuştur.

In this study, all authors contributed to the idea and design.

**Gizem AVCI:** Makalenin ilk halinin yazılmasına, literatür araştırmasının ve sonuç değerlendirmesinin yapılmasına katkı sunmuştur.

She contributed to this article by writing the first draft, conducting literature research, and assessing the conclusions.

**Alp ÖZDEMİR:** Makalenin kavramsallaştırılmasına, literatür taramasına, taslak halinin yazılmasına, içerik açısından kontrolüne ve çalışmanın danışmanlığına katkı sunmuştur.

He contributed to the conceptualization, drafting and reviewing of the article, literature research and supervised the study.

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

There is no conflict of interest in this study.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Thomson, I., & Charnock, R. (2022). Engaging with the IPCC on Climate Finance: A Call to Action and Platform for Social and Environmental Accounting Scholars. *Social and Environmental Accountability Journal*, 42(1-2), 1-10. <https://doi.org/10.1080/0969160X.2022.2085131>
- [2] Mansouri Kouhestani, F., Byrne, J., Johnson, D., Spencer, L., Brown, B., Hazendonk, P., & Scott, J. (2020). Multi-criteria PSO-based optimal design of grid-connected hybrid renewable energy systems. *International Journal of Green Energy*, 17(11), 617-631. <https://doi.org/10.1080/15435075.2020.1779072>
- [3] Maiyalagan, T., & Elumalai, P. (Eds.). (2021). *Rechargeable Lithium-ion Batteries: Trends and Progress in Electric Vehicles*. CRC Press.
- [4] Scrosati, B., Garche, J., & Tillmetz, W. (Eds.). (2015). *Advances in battery technologies for electric vehicles*. Woodhead Publishing.
- [5] Liang, Y., Zhao, C. Z., Yuan, H., Chen, Y., Zhang, W., Huang, J. Q., Yu, D., Liu, Y., Titirici, M. M., Chueh, Y. L., Yu, H. & Zhang, Q. (2019). A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *InfoMat*, 1(1), 6-32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>
- [6] Butt, A., Ali, G., Tul Kubra, K., Sharif, R., Salman, A., Bashir, M., & Jamil, S. (2022). Recent Advances in Enhanced Performance of Ni-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries: A Review. *Energy Technology*, 10(3), 2100775. <https://doi.org/10.1002/ente.202100775>

- [7] Steward, D., Mayyas, A., & Mann, M. (2019). Economics and challenges of Li-ion battery recycling from end-of-life vehicles. *Procedia Manufacturing*, 33, 272-279. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.04.033>
- [8] Raj, T., Chandrasekhar, K., Kumar, A. N., Sharma, P., Pandey, A., Jang, M., Jeon, B. H., Varjani, S. & Kim, S. H. (2022). Recycling of cathode material from spent lithium-ion batteries: Challenges and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 429, 128312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128312>
- [9] Andwari, A. M., Pesiridis, A., Rajoo, S., Martinez-Botas, R., & Esfahanian, V. (2017). A review of Battery Electric Vehicle technology and readiness levels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 414-430. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.138>
- [10] Wang, M., Liu, K., Dutta, S., Alessi, D. S., Rinklebe, J., Ok, Y. S., & Tsang, D. C. (2022). Recycling of lithium iron phosphate batteries: Status, technologies, challenges, and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 163, 112515. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112515>
- [11] Alfaro-Algaba, M., & Ramirez, F. J. (2020). Techno-economic and environmental disassembly planning of lithium-ion electric vehicle battery packs for remanufacturing. *Resources, Conservation and Recycling*, 154, 104461. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104461>
- [12] Fan, E., Li, L., Wang, Z., Lin, J., Huang, Y., Yao, Y., Chen, R. & Wu, F. (2020). Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects. *Chemical reviews*, 120(14), 7020-7063. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535>
- [13] Fergus, J. W. (2010). Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of power sources*, 195(4), 939-954. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.089>
- [14] Qiao, H., & Wei, Q. (2012). Functional nanofibers in lithium-ion batteries. In *Functional Nanofibers and their Applications* (pp. 197-208). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857095640.2.197>
- [15] Forte, F., Pietrantonio, M., Pucciarmati, S., Puzone, M., & Fontana, D. (2021). Lithium iron phosphate batteries recycling: An assessment of current status. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(19), 2232-2259. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1776053>
- [16] Ali, H., Khan, H. A., & Pecht, M. G. (2021). Circular economy of Li Batteries: Technologies and trends. *Journal of Energy Storage*, 40, 102690. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102690>
- [17] Zeng, X., Li, J., & Shen, B. (2015). Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. *Journal of hazardous materials*, 295, 112-118. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.064>
- [18] Tan, Q., & Li, J. (2015). Recycling metals from wastes: a novel application of mechanochemistry. *Environmental science & technology*, 49(10), 5849-5861. <https://doi.org/10.1021/es506016w>
- [19] Xu, K. (2004). Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical reviews*, 104(10), 4303-4418. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
- [20] Heelan, J., Gratz, E., Zheng, Z., Wang, Q., Chen, M., Apelian, D., & Wang, Y. (2016). Current and prospective Li-ion battery recycling and recovery processes. *Jom*, 68, 2632-2638.
- [21] Buchert, M., & Sutter, J. (2015). *Ökobilanzen zum Recyclingverfahren LithoRec II für Lithium-Ionen-Batterien*.
- [22] Crabtree, G., Kócs, E., & Trahey, L. (2015). The energy-storage frontier: Lithium-ion batteries and beyond. *Mrs Bulletin*, 40(12), 1067-1078. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.259>
- [23] Blomgren, G. E. (2016). The development and future of lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(1), A5019. [10.1149/2.0251701jes](https://doi.org/10.1149/2.0251701jes)
- [24] Pickett, L., Winnet, J., Carver, D., & Bolton, P. (2021). *Electric vehicles and infrastructure*. House of Commons Library: London, UK.
- [25] Ma, J., Li, Y., Grundish, N. S., Goodenough, J. B., Chen, Y., Guo, L., Peng, Z., Qi, X., Yang, F., Qie, L., Wang, C. A., Huang, B., Huang, Z., Chen, L., Su, D., Wang, G., Peng, X., Chen, Z., Yang, J., He, S., Zhang, X., Yu, H., Fu, C., Jiang, M., Deng, W., Sun, C. F., Pan, Q., Tang, Y., Li, X., Ji, X., Wan, F., Niu, Z., Lian, F., Wang, C., Wallace, G., Fan, M., Meng, Q., Xin, S., Guo, Y. G. & Wan, L. J. (2021). The 2021 battery technology roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(18), 183001. [10.1088/1361-6463/abd353](https://doi.org/10.1088/1361-6463/abd353)

- [26] Panichello, M. F., & Buschman, T. J. (2021). Shared mechanisms underlie the control of working memory and attention. *Nature*, 592(7855), 601-605.
- [27] Wu, X., Ma, J., Wang, J., Zhang, X., Zhou, G., & Liang, Z. (2022). Progress, Key Issues, and Future Prospects for Li-Ion Battery Recycling. *Global Challenges*, 2200067. <https://doi.org/10.1002/gch2.202200067>
- [28] Fatima, N., Solangi, N., Safdar, F., & Kumar, J. (2022). A short overview of recycling and treatment of spent LiFePO<sub>4</sub> battery. *North Am. Acad. Res.*, 5(7), 76-87. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6970023>
- [29] Fujita, T., Chen, H., Wang, K. T., He, C. L., Wang, Y. B., Dodbiba, G., & Wei, Y. Z. (2021). Reduction, reuse and recycle of spent Li-ion batteries for automobiles: A review. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 28, 179-192.
- [30] Pradhan, S., Nayak, R., & Mishra, S. (2022). A review on the recovery of metal values from spent nickel metal hydride and lithium-ion batteries. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(5), 4537-4554.
- [31] Kumawat, S., Singh, D., & Saini, A. (2022). Recycling of spent lithium-iron phosphate batteries: toward closing the loop. *Materials and Manufacturing Processes*, 1-16. <https://doi.org/10.1080/10426914.2022.2136387>
- [32] Shah, J. Boom in LFP Battery Use on the Way but Not Without Hurdles; Saur Energy International. <https://www.saurenergy.com/opinion/boom-in-lfp-battery-use-on-the-way-but-not-without-hurdles>
- [33] Pathi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., & Goodenough, J. B. (1997). Phospho-olivine as positive electrode for rechargeable Lithium-ion batteries. *J Electrochem. Soc*, 144(4), 1188-1194. [10.1149/1.1837571](https://doi.org/10.1149/1.1837571)
- [34] Takahashi, M., Tobishima, S. I., Takei, K., & Sakurai, Y. (2002). Reaction behavior of LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid state ionics*, 148(3-4), 283-289. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00064-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00064-4)
- [35] Yuan, L. X., Wang, Z. H., Zhang, W. X., Hu, X. L., Chen, J. T., Huang, Y. H., & Goodenough, J. B. (2011). Development and challenges of LiFePO<sub>4</sub> cathode material for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 4(2), 269-284. <https://doi.org/10.1039/C0EE00029A>
- [36] Zhang, Y., Huo, Q. Y., Du, P. P., Wang, L. Z., Zhang, A. Q., Song, Y. H., ... & Li, G. Y. (2012). Advances in new cathode material LiFePO<sub>4</sub> for lithium-ion batteries. *Synthetic Metals*, 162(13-14), 1315-1326. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.04.025>
- [37] Xu, B., Qian, D., Wang, Z., & Meng, Y. S. (2012). Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 73(5-6), 51-65.
- [38] Li, J., & Ma, Z. F. (2019). Past and present of LiFePO<sub>4</sub>: from fundamental research to industrial applications. *Chem*, 5(1), 3-6. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2012.05.003>
- [39] Liu, W., Liu, H., Liu, W., & Cui, Z. (2021). Life cycle assessment of power batteries used in electric bicycles in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139, 110596. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110596>
- [40] SWD. (2018). 36 final, Commission Staff Working Document. Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy.
- [41] Zhang, W. J. (2011). Structure and performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, 196(6), 2962-2970. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.113>
- [42] Li, L., Wu, L., Wu, F., Song, S., Zhang, X., Fu, C., Yuan, D. & Xiang, Y. (2017). recent research progress in surface modification of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(9), A2138. [10.1149/2.1571709jes](https://doi.org/10.1149/2.1571709jes)
- [43] Zheng, J., Hou, Y., Duan, Y., Song, X., Wei, Y., Liu, T., Hu, J., Guo, H., Zhuo, Z., Liu, L., Chang, Z., Wang, X., Zhrebetsky, D., Fang, Y., Lin, Y., Xu, K., Wang, L. W., Wu, Y. & Pan, F. (2015). Janus solid-liquid interface enabling ultrahigh charging and discharging rate for advanced lithium-ion batteries. *Nano letters*, 15(9), 6102-6109. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02379>
- [44] Astafev, E. (2020). Electrochemical noise measurement of a lithium iron (II) phosphate (LiFePO<sub>4</sub>) rechargeable battery. *Instrumentation Science & Technology*, 48(1), 75-85. <https://doi.org/10.1080/10739149.2019.1658601>
- [45] Yin-quan, H., He-ping, L., Yi, Z., & Kai-feng, L. (2011). Charging method research for lithium iron phosphate battery. *Procedia Engineering*, 15, 4367-4371. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.08.820>
- [46] Omar, H., & Rohani, S. (2015). Treatment of landfill waste, leachate and landfill gas: A

- review. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 9, 15-32.
- [47] Kumar, J., Neiber, R. R., Park, J., Ali Soomro, R., Greene, W., Ali Mazari, S., Seo, H. Y., Lee, J. H., Shon, M., Chang, D. W. & Yong Cho, K. (2022). Recent progress in sustainable recycling of LiFePO<sub>4</sub>-type lithium-ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133993>
- [48] Wang, W., & Wu, Y. (2017). An overview of recycling and treatment of spent LiFePO<sub>4</sub> batteries in China. *Resources, Conservation and Recycling*, 127, 233-243. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.019>
- [49] Elwert, T., Hua, Q. S., & Schneider, K. (2019). Recycling of lithium iron phosphate batteries: Future prospects and research needs. In *Materials Science Forum* (Vol. 959, pp. 49-68). Trans Tech Publications Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.959.49>
- [50] Baes, K.; Kolk, M.; Carlot, F.; Merhaba, A.; Ito, Y. *Future of Batteries*; Arthur d Little. <https://www.adlittle.com/en/insights/viewpoint/s/future-batteries>
- [51] Sojka, R.; Pan, Q.; Billmann, L. *Comparative Study of Li-Ion Battery Recycling Processes*; 2020.
- [52] Sen, P. K. (2015). TT Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy, and Material Characterization, edited by Shije Wang, John E. Dutrizac, Michael L. Free, James Y. Hwang, and Daniel Kim: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2012, 804 Pp., ISBN: 978-1-11829-123-8. *Materials and Manufacturing Processes*, 30(8), 1051-1052. <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.984228>
- [53] Cai, G., Fung, K. Y., Ng, K. M., & Wibowo, C. (2014). Process development for the recycle of spent lithium ion batteries by chemical precipitation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(47), 18245-18259. <https://doi.org/10.1021/ie5025326>
- [54] Chagnes, A., & Pospiech, B. (2013). A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(7), 1191-1199. <https://doi.org/10.1002/jctb.4053>
- [55] Huang, B., Pan, Z., Su, X., & An, L. (2018). Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives. *Journal of Power Sources*, 399, 274-286. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.116>
- [56] Li, L., Zhang, X., Li, M., Chen, R., Wu, F., Amine, K., & Lu, J. (2018). The recycling of spent lithium-ion batteries: a review of current processes and technologies. *Electrochemical Energy Reviews*, 1, 461-482.
- [57] Elwert, T., Römer, F., Schneider, K., Hua, Q., & Buchert, M. (2018). Recycling of batteries from electric vehicles. *Behaviour of lithium-ion batteries in electric vehicles: battery health, performance, safety, and cost*, 289-321.
- [58] Yang, Y., Meng, X., Cao, H., Lin, X., Liu, C., Sun, Y., Zhang, Y. & Sun, Z. (2018). Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: a sustainable process. *Green Chemistry*, 20(13), 3121-3133. <https://doi.org/10.1039/C7GC03376A>
- [59] Zeng, X., Li, J., & Singh, N. (2014). Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(10), 1129-1165. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>
- [60] Or, T., Gourley, S. W., Kaliyappan, K., Yu, A., & Chen, Z. (2020). Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook. *Carbon Energy*, 2(1), 6-43. <https://doi.org/10.1002/cey2.29>
- [61] Lv, W.; Wang, Z.; Cao, H.; Sun, Y.; Zhang, Y.; Sun, Z. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6(2), 1504–1521. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03811>
- [62] Chen, J., Li, Q., Song, J., Song, D., Zhang, L., & Shi, X. (2016). Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent LiFePO<sub>4</sub> batteries. *Green Chemistry*, 18(8), 2500-2506. <https://doi.org/10.1039/C5GC02650D>
- [63] Reece, S. M., Sinha, A., & Grieshop, A. P. (2017). Primary and photochemically aged aerosol emissions from biomass cookstoves: chemical and physical characterization. *Environmental science & technology*, 51(16), 9379-9390. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01881>
- [64] Bi, H., Zhu, H., Zu, L., He, S., Gao, Y., & Peng, J. (2019). Combined mechanical process recycling technology for recovering copper and aluminium components of spent lithium-iron phosphate batteries. *Waste Management & Research*, 37(8), 767-780. <https://doi.org/10.1177/0734242X19855432>
- [65] Bi, H., Zhu, H., Zu, L., Gao, Y., Gao, S., & Bai, Y. (2020). Environment-friendly technology for recovering cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries. *Waste Management &*

- Research, 38(8), 911-920.  
<https://doi.org/10.1177/0734242X20931933>
- [66] Xiao, J.; Li, J.; Xu, Z. Challenges to Future Development of Spent Lithium Ion Batteries Recovery from Environmental and Technological Perspectives. *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54(1), 9–25. DOI: 10.1021/acs.est.9b03725.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03725>
- [67] Nayaka, G. P., Pai, K. V., Manjanna, J., & Keny, S. J. (2016). Use of mild organic acid reagents to recover the Co and Li from spent Li-ion batteries. *Waste management*, 51, 234-238. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.008>
- [68] Vetter, J., Novák, P., Wagner, M. R., Veit, C., Möller, K. C., Besenhard, J. O., Winter, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C. & Hammouche, A. (2005). Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, 147(1-2), 269-281. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.006>
- [69] Nie, H., Xu, L., Song, D., Song, J., Shi, X., Wang, X., Zhang, L. & Yuan, Z. (2015). LiCoO<sub>2</sub>: recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis. *Green chemistry*, 17(2), 1276-1280. <https://doi.org/10.1039/C4GC01951B>
- [70] Zhong, X., Liu, W., Han, J., Jiao, F., Qin, W., Liu, T., & Zhao, C. (2019). Pyrolysis and physical separation for the recovery of spent LiFePO<sub>4</sub> batteries. *Waste Management*, 89, 83-93. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.068>
- [71] Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R., Walton, A., Christensen, P., Heidrich, O., Lambert, S., Abbott, A., Ryder, K., Gaines, L. & Anderson, P. (2019). Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *nature*, 575(7781), 75-86.
- [72] Diekmann, J., Hanisch, C., Froböse, L., Schälicke, G., Loellhoeffel, T., Fölster, A. S., & Kwade, A. (2016). Ecological recycling of lithium-ion batteries from electric vehicles with focus on mechanical processes. *Journal of the electrochemical society*, 164(1), A6184. [10.1149/2.0271701jes](https://doi.org/10.1149/2.0271701jes)
- [73] Sonoc, A., Jeswiet, J., & Soo, V. K. (2015). Opportunities to improve recycling of automotive lithium ion batteries. *Procedia Cirp*, 29, 752-757. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.02.039>
- [74] Li, L., Lu, J., Zhai, L., Zhang, X., Curtiss, L., Jin, Y., Wu, F., Chen, R. & Amine, K. (2018). A facile recovery process for cathodes from spent lithium iron phosphate batteries by using oxalic acid. *CSEE Journal of Power and Energy Systems*, 4(2), 219-225. [10.17775/CSEEJPES.2016.01880](https://doi.org/10.17775/CSEEJPES.2016.01880)
- [75] Li, J., Wang, Y., Wang, L., Liu, B., & Zhou, H. (2019). A facile recycling and regeneration process for spent LiFePO<sub>4</sub> batteries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 14580-14588.
- [76] Liu, W., Zhong, X., Han, J., Qin, W., Liu, T., Zhao, C., & Chang, Z. (2018). Kinetic study and pyrolysis behaviors of spent LiFePO<sub>4</sub> batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(1), 1289-1299. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04939>
- [77] Song, X., Hu, T., Liang, C., Long, H. L., Zhou, L., Song, W., You, L., Wu, Z. S. & Liu, J. W. (2017). Direct regeneration of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries using a solid phase sintering method. *RSC advances*, 7(8), 4783-4790. [10.1039/C6RA27210J](https://doi.org/10.1039/C6RA27210J)
- [78] Yang, Y., Zheng, X., Cao, H., Zhao, C., Lin, X., Ning, P., Zhang, Y., Jin, W. & Sun, Z. (2017). A closed-loop process for selective metal recovery from spent lithium iron phosphate batteries through mechanochemical activation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11), 9972-9980. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01914>
- [79] Shi, Y., Zhou, X., & Yu, G. (2017). Material and structural design of novel binder systems for high-energy, high-power lithium-ion batteries. *Accounts of chemical research*, 50(11), 2642-2652. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00402>
- [80] Kang, G. D., & Cao, Y. M. (2014). Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes—a review. *Journal of membrane science*, 463, 145-165. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.055>
- [81] El Mohajir, B. E., & Heymans, N. (2001). Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure. *Polymer*, 42(13), 5661-5667. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00064-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00064-7)
- [82] Gören, A., Costa, C. M., Silva, M. M., & Lanceros-Mendez, S. J. S. S. I. (2016). Influence of fluoropolymer binders on the electrochemical performance of C-LiFePO<sub>4</sub> based cathodes. *Solid State Ionics*, 295, 57-64. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.07.012>
- [83] He, Y., Yuan, X., Zhang, G., Wang, H., Zhang, T., Xie, W., & Li, L. (2021). A critical



- review of current technologies for the liberation of electrode materials from foils in the recycling process of spent lithium-ion batteries. *Science of The Total Environment*, 766, 142382. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142382>
- [84] Jiang, X. T., Wang, P., Li, L. H., Yu, J., Yin, Y. X., & Hou, F. (2019). Recycling process for spent cathode materials of LiFePO<sub>4</sub> batteries. In *Materials Science Forum* (Vol. 943, pp. 141-148). Trans Tech Publications Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.943.141>
- [85] Li, H., Xing, S., Liu, Y., Li, F., Guo, H., & Kuang, G. (2017). Recovery of lithium, iron, and phosphorus from spent LiFePO<sub>4</sub> batteries using stoichiometric sulfuric acid leaching system. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 5(9), 8017-8024. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01594>
- [86] Bian, D., Sun, Y., Li, S., Tian, Y., Yang, Z., Fan, X., & Zhang, W. (2016). A novel process to recycle spent LiFePO<sub>4</sub> for synthesizing LiFePO<sub>4</sub>/C hierarchical microflowers. *Electrochimica Acta*, 190, 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.114>
- [87] Zheng, R., Zhao, L., Wang, W., Liu, Y., Ma, Q., Mu, D., Li, R. & Dai, C. (2016). Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method. *Rsc Advances*, 6(49), 43613-43625. <https://doi.org/10.1039/C6RA05477C>
- [88] Bi, H., Zhu, H., Zu, L., Gao, Y., Gao, S., Peng, J., & Li, H. (2021). Low-temperature thermal pretreatment process for recycling inner core of spent lithium iron phosphate batteries. *Waste Management & Research*, 39(1), 146-155. <https://doi.org/10.1177/0734242X20957403>
- [89] Yadav, P., Jie, C. J., Tan, S., & Srinivasan, M. (2020). Recycling of cathode from spent lithium iron phosphate batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 123068. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123068>
- [90] Yang, Y., Huang, G., Xu, S., He, Y., & Liu, X. (2016). Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy*, 165, 390-396. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.025>
- [91] Öhl, J., Horn, D., Zimmermann, J., Stauber, R., & Gutfleisch, O. (2019). Efficient process for Li-ion battery recycling via electrohydraulic fragmentation. In *Materials Science Forum* (Vol. 959, pp. 74-78). Trans Tech Publications Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.959.74>
- [92] Kumar, J., Neiber, R. R., Park, J., Soomro, R. A., Greene, G. W., Mazari, S. A., Seo, H. Y., Lee, J. H., Shon, M., Chang, D. W. & Cho, K. Y. (2022). Recent progress in sustainable recycling of LiFePO<sub>4</sub>-type lithium-ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery. *Chemical Engineering Journal*, 431, 133993. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133993>
- [93] Dorella, G., & Mansur, M. B. (2007). A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. *Journal of power sources*, 170(1), 210-215. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.025>
- [94] Kwon, O. S., & Sohn, I. (2020). Fundamental thermokinetic study of a sustainable lithium-ion battery pyrometallurgical recycling process. *Resources, Conservation and Recycling*, 158, 104809. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104809>
- [95] Jung, J. C. Y., Sui, P. C., & Zhang, J. (2021). A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments. *Journal of Energy Storage*, 35, 102217. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102217>
- [96] Li, L., Bian, Y., Zhang, X., Yao, Y., Xue, Q., Fan, E., Wu, F. & Chen, R. (2019). A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries. *Waste management*, 85, 437-444. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.012>
- [97] Calvo, E. J. (2019). Electrochemical methods for sustainable recovery of lithium from natural brines and battery recycling. *Current Opinion in Electrochemistry*, 15, 102-108. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.010>
- [98] Lima, M. C. C., Pontes, L. P., Vasconcelos, A. S. M., de Araujo Silva Junior, W., & Wu, K. (2022). Economic Aspects for Recycling of Used Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles. *Energies*, 15(6), 2203. <https://doi.org/10.3390/en15062203>
- [99] Castro, F. D., Mehner, E., Cutaia, L., & Vaccari, M. (2022). Life cycle assessment of an innovative lithium-ion battery recycling route: A feasibility study. *Journal of Cleaner Production*, 368, 133130. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133130>

- [100] Zhang, B., Qu, X., Chen, X., Liu, D., Zhao, Z., Xie, H., Wang, D. & Yin, H. (2022). A sodium salt-assisted roasting approach followed by leaching for recovering spent LiFePO<sub>4</sub> batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127586.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127586>
- [101] Rajaeifar, M. A., Ghadimi, P., Raugei, M., Wu, Y., & Heidrich, O. (2022). Challenges and recent developments in supply and value chains of electric vehicle batteries: A sustainability perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, 180, 106144.  
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106144>
- [102] Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Suzuki, T. M., & Inoue, K. (1998). Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 47(2-3), 259-271.  
[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00050-9)
- [103] Laali, K. K., Greves, W. J., Correa-Smits, S. J., Zwarycz, A. T., Bunge, S. D., Borosky, G. L., Manna, A., Paulus, A. & Chanan-Khan, A. (2018). Novel fluorinated curcuminoids and their pyrazole and isoxazole derivatives: Synthesis, structural studies, Computational/Docking and in-vitro bioassay. *Journal of Fluorine Chemistry*, 206, 82-98.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.11.013>
- [104] Hung, S. H., Lin, C. F., Chiang, P. C., Tsai, T. H., & Peng, C. Y. (2014). Recovery of metal ions from spent Lithium Ion Batteries (LIBs) using sodium salts of D2EHPA or P507: Performance evaluation and life cycle assessment. *Res. J. Chem. Environ*, 18, 39-47.
- [105] Kang, J., Senanayake, G., Sohn, J., & Shin, S. M. (2010). Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 100(3-4), 168-171.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>
- [106] Lee, J. Y., Pranolo, Y., Zhang, W., & Cheng, C. Y. (2010). The Recovery of Zinc and Manganese from Synthetic Spent-Battery Leach Solutions by Solvent Extraction. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 28(1), 73-84.  
<https://doi.org/10.1080/07366290903409043>
- [107] Chan, G. G., Koch, C. M., & Connors, L. H. (2017). Blood proteomic profiling in inherited (ATTRm) and acquired (ATTRwt) forms of transthyretin-associated cardiac amyloidosis. *Journal of Proteome Research*, 16(4), 1659-1668.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jproteome.6b00998>
- [108] Sethurajan, M., van Hullebusch, E. D., Fontana, D., Akcil, A., Deveci, H., Batinic, B., Leal, J. P., Gasche, T. A., Kucuker, M. A., Kuchta, K., Neto, I. F. F., Soares, H. M. V. M. & Chmielarz, A. (2019). Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes-a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 49(3), 212-275.  
<https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1540760>
- [109] Wang, J., & Sun, X. (2012). Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 5(1), 5163-5185.  
[10.1039/C1EE01263K](https://doi.org/10.1039/C1EE01263K)
- [110] Miao, Y., Liu, L., Zhang, Y., Tan, Q., & Li, J. (2022). An overview of global power lithium-ion batteries and associated critical metal recycling. *Journal of Hazardous Materials*, 425, 127900.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127900>
- [111] Gunarathne, V., Rajapaksha, A. U., Vithanage, M., Alessi, D. S., Selvasembian, R., Naushad, M., You, S., Oleszczuk, P. & Ok, Y. S. (2022). Hydrometallurgical processes for heavy metals recovery from industrial sludges. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 52(6), 1022-1062.  
<https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1847949>
- [112] Ordoñez, J., Gago, E. J., & Girard, A. (2016). Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 195-205.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.363>
- [113] Rocchetti, L., Vegliò, F., Kopacek, B., & Beolchini, F. (2013). Environmental impact assessment of hydrometallurgical processes for metal recovery from WEEE residues using a portable prototype plant. *Environmental science & technology*, 47(3), 1581-1588.  
<https://doi.org/10.1021/es302192t>
- [114] Tao, S., Li, J., Wang, L., Hu, L., & Zhou, H. (2019). A method for recovering Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> from spent lithium iron phosphate cathode material through high-temperature activation. *Ionics*, 25, 5643-5653.
- [115] Song, Y., Xie, B., Song, S., Lei, S., Sun, W., Xu, R., & Yang, Y. (2021). Regeneration of LiFePO<sub>4</sub> from spent lithium-ion batteries via a facile process featuring acid leaching and

- hydrothermal synthesis.  
<https://doi.org/10.1039/D1GC00483B>
- [116] Jing, Q., Zhang, J., Liu, Y., Yang, C., Ma, B., Chen, Y., & Wang, C. (2019). E-pH diagrams for the Li-Fe-P-H<sub>2</sub>O system from 298 to 473 K: thermodynamic analysis and application to the wet chemical processes of the LiFePO<sub>4</sub> cathode material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(23), 14207-14215. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02074>
- [117] Fan, M. C., Zhao, Y., Kang, Y. Q., Wozny, J., Liang, Z., Wang, J. X., Zhou, G. M., Li, B. H., Tavajohi, N. & Kang, F. Y. (2022). Room-temperature extraction of individual elements from charged spent LiFePO<sub>4</sub> batteries. *Rare Metals*, 41(5), 1595-1604.
- [118] Schurmans, M., & Thijs, B. (2012). Process for the Recovery of Lithium and Iron from LFP Batteries. World Patent WO, 72619, A1.
- [119] Zhang, J.; Hu, J.; Liu, Y.; Jing, Q.; Yang, C.; Chen, Y.; Wang, C. Sustainable and Facile Method for the Selective Recovery of Lithium from Cathode Scrap of Spent LiFePO<sub>4</sub> Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, 7(6), 5626–5631. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00404. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00404>
- [120] Liu, K., Yang, S., Lai, F., Li, Q., Wang, H., Tao, T., Xiang, D. & Zhang, X. (2021). Application of H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as leaching acid in one-step selective recovery for metals from spent LiFePO<sub>4</sub> batteries. *Ionics*, 27, 5127-5135.
- [121] Qiu, X., Zhang, B., Xu, Y., Hu, J., Deng, W., Zou, G., Hou, H., Yang, Y., Sun, W., Hu, Y., Cao, X. & Ji, X. (2022). Enabling the sustainable recycling of LiFePO<sub>4</sub> from spent lithium-ion batteries. *Green Chemistry*, 24(6), 2506-2515. <https://doi.org/10.1039/D1GC04784A>
- [122] Wang, X., Wang, X., Zhang, R., Wang, Y., & Shu, H. (2018). Hydrothermal preparation and performance of LiFePO<sub>4</sub> by using Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> recovered from spent cathode scraps as Li source. *Waste management*, 78, 208-216. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.029>
- [123] Shentu, H., Xiang, B., Cheng, Y. J., Dong, T., Gao, J., & Xia, Y. (2021). A fast and efficient method for selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate battery. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101569. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101569>
- [124] Larouche, F., Tedjar, F., Amouzegar, K., Houlachi, G., Bouchard, P., Demopoulos, G. P., & Zaghbi, K. (2020). Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li-ion batteries and beyond. *Materials*, 13(3), 801. <https://doi.org/10.3390/ma13030801>
- [125] Li, X., Zhang, J., Song, D., Song, J., & Zhang, L. (2017). Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO<sub>4</sub> batteries. *Journal of Power Sources*, 345, 78-84. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.118>
- [126] Kumari, A., Jha, M. K., Lee, J. C., & Singh, R. P. (2016). Clean process for recovery of metals and recycling of acid from the leach liquor of PCBs. *Journal of Cleaner Production*, 112, 4826-4834. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.018>
- [127] Mahandra, H., & Ghahreman, A. (2021). A sustainable process for selective recovery of lithium as lithium phosphate from spent LiFePO<sub>4</sub> batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 175, 105883. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105883>
- [128] Yang, C., Zhang, J. L., Jing, Q. K., Liu, Y. B., Chen, Y. Q., & Wang, C. Y. (2021). Recovery and regeneration of LiFePO<sub>4</sub> from spent lithium-ion batteries via a novel pretreatment process. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 28, 1478-1487.
- [129] Golmohammadzadeh, R., Faraji, F., & Rashchi, F. (2018). Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 136, 418-435. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024>
- [130] Zeng, X., Li, J., & Shen, B. (2015). Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. *Journal of hazardous materials*, 295, 112-118. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.064>
- [131] He, L. P., Sun, S. Y., Mu, Y. Y., Song, X. F., & Yu, J. G. (2017). Recovery of lithium, nickel, cobalt, and manganese from spent lithium-ion batteries using L-tartaric acid as a leachant. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 714-721. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02056>
- [132] Wang, Q., Sun, J., Chu, G., Yao, X., & Chen, C. (2007). Effect of LiPF<sub>6</sub> on the thermal behaviors of four organic solvents for lithium ion batteries. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 89(1), 245-250. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7534-1>

- [133] Wiemers-Meyer, S., Jeremias, S., Winter, M., & Nowak, S. (2016). Influence of battery cell components and water on the thermal and chemical stability of LiPF<sub>6</sub> based lithium ion battery electrolytes. *Electrochimica acta*, 222, 1267-1271.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.100>
- [134] Larsson, F., Andersson, P., Blomqvist, P., & Mellander, B. E. (2017). Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires. *Scientific reports*, 7(1), 1-13.
- [135] Larsson, F., Andersson, P., Blomqvist, P., Lorén, A., & Mellander, B. E. (2014). Characteristics of lithium-ion batteries during fire tests. *Journal of Power Sources*, 271, 414-420.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.027>
- [136] Peng, Y., Yang, L., Ju, X., Liao, B., Ye, K., Li, L., Cao, B. & Ni, Y. (2020). A comprehensive investigation on the thermal and toxic hazards of large format lithium-ion batteries with LiFePO<sub>4</sub> cathode. *Journal of hazardous materials*, 381, 120916.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120916>
- [137] Dunn, J. B., Gaines, L., Kelly, J. C., James, C., & Gallagher, K. G. (2015). The significance of Li-ion batteries in electric vehicle life-cycle energy and emissions and recycling's role in its reduction. *Energy & Environmental Science*, 8(1), 158-168. 10.1039/C4EE03029J
- [138] Liang, Y., Su, J., Xi, B., Yu, Y., Ji, D., Sun, Y., Cui, C. & Zhu, J. (2017). Life cycle assessment of lithium-ion batteries for greenhouse gas emissions. *Resources, conservation and recycling*, 117, 285-293.
- [139] Oliveira, L., Messagie, M., Rangaraju, S., Sanfelix, J., Rivas, M. H., & Van Mierlo, J. (2015). Key issues of lithium-ion batteries—from resource depletion to environmental performance indicators. *Journal of cleaner production*, 108, 354-362.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.021>
- [140] Xie, J., Gao, F., Gong, X., Wang, Z., Liu, Y., & Sun, B. (2018). Life cycle assessment of LFP cathode material production for power lithium-ion batteries. In *Advances in Energy and Environmental Materials: Proceedings of Chinese Materials Conference 2017 18th* (pp. 513-522). Springer Singapore.
- [141] Ioakimidis, C. S., Murillo-Marrodán, A., Bagheri, A., Thomas, D., & Genikomsakis, K. N. (2019). Life cycle assessment of a lithium iron phosphate (LFP) electric vehicle battery in second life application scenarios. *Sustainability*, 11(9), 2527.  
<https://doi.org/10.3390/su11092527>
- [142] Ciez, R. E., & Whitacre, J. F. (2019). Examining different recycling processes for lithium-ion batteries. *Nature Sustainability*, 2(2), 148-156.
- [143] Ellingsen, L. A. W., Hung, C. R., & Strømman, A. H. (2017). Identifying key assumptions and differences in life cycle assessment studies of lithium-ion traction batteries with focus on greenhouse gas emissions. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 55, 82-90.  
<https://doi.org/10.1016/j.trd.2017.06.028>
- [144] Nordelöf, A., Poulidikou, S., Chordia, M., Bitencourt de Oliveira, F., Tivander, J., & Arvidsson, R. (2019). Methodological approaches to end-of-life modelling in life cycle assessments of lithium-ion batteries. *Batteries*, 5(3), 51.  
<https://doi.org/10.3390/batteries5030051>
- [145] USGS (2023) Mineral Commodity Summaries 2023. United States Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/mcs2023>
- [146] Kelleher Environmental, 2019. Research Study on Reuse and Recycling of Batteries Employed in Electric Vehicles.
- [147] Duehnen, S., Betz, J., Kolek, M., Schmuch, R., Winter, M., & Placke, T. (2020). Toward green battery cells: Perspective on materials and technologies. *Small Methods*, 4(7), 2000039.  
<https://doi.org/10.1002/smt.202000039>
- [148] Windisch-Kern, S., Gerold, E., Nigl, T., Jandric, A., Altendorfer, M., Rutrecht, B., Scherhauser, B., Raupenstrauch, H., Pomberger, R., Antrekowitsch, H. & Part, F. (2022). Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies. *Waste management*, 138, 125-139.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.11.038>
- [149] Sommerville, R., Zhu, P., Rajaeifar, M. A., Heidrich, O., Goodship, V., & Kendrick, E. (2021). A qualitative assessment of lithium ion battery recycling processes. *Resources, Conservation and Recycling*, 165, 105219.  
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105219>
- [150] Celep, O., Yazıcı, E. Y., Deveci, H., & Dorfling, C. (2023). Recovery of lithium, cobalt and other metals from lithium-ion batteries. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 29(4), 384-400.