

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Dragana V. Medić

**Valorizacija kobalta iz katodnog materijala  
istrošenih litijum-jonskih baterija**

doktorska disertacija

Bor, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE  
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Dragana V. Medić

**Valorization of cobalt from the cathode  
material of spent lithium-ion batteries**

Doctoral Dissertation

Bor, 2021

**Komisija za odbranu doktorske disertacije:**

**Mentor:**

---

**dr Snežana Milić, redovni profesor**

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

**Članovi Komisije:**

---

**dr Milan Antonijević, redovni profesor**

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

---

**dr Miroslav Sokić, naučni savetnik**

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u  
Beogradu

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

## Zahvalnost

*Neizmernu zahvalnost dugujem dr Miletu Dimitrijeviću, red. prof. Tehničkog fakulteta u Boru, Univerziteta u Beogradu (†pok.), na izdvojenom vremenu, ukazanom poverenju, korisnim savetima i neizmernoj podršci tokom izbora teme doktorske disertacije.*

*Posebnu zahvalnost dugujem svom mentoru, dr Snežani Milić, red. prof. Tehničkog fakulteta u Boru, Univerziteta u Beogradu, na stručnoj pomoći, bezgraničnoj podršci, potpunoj posvećenosti i svakodnevnoj motivaciji tokom izrade doktorske disertacije.*

*Zahvaljujem se članovima komisije, dr Milanu Antonijeviću red. prof. Tehničkog fakulteta u Boru, Univerziteta u Beogradu i dr Miroslavu Sokiću iz Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu, na korisnim sugestijama pri obradi eksperimentalnih rezultata.*

*Najtoplije se zahvaljujem svom profesoru, dr Slađani Alagić, van. prof. Tehničkog fakulteta u Boru, Univerziteta u Beogradu, na stručnim savetima tokom pisanja naučnih radova, kao i na razumevanju i svesrdnoj podršci tokom studija.*

*Dr Silvani Dimitrijević iz Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru, dugujem zahvalnost na izvršenoj SEM/EDS analizi, savetima i sugestijama pri tumačenju dobijenih rezultata.*

*Takođe, želela bih da se zahvalim i dr Stefanu Đorđievskom iz Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru, na urađenim XRD analizama, savetima i sugestijama pri tumačenju rezultata.*

*Veliku zahvalnost dugujem kolegi Bobanu Spaloviću na tehničkoj pomoći tokom realizacije eksperimentalnih istraživanja.*

*Najsrdahnije se zahvaljujem svojoj sestri Sanji, zetu Goranu, sestričinama Milici i Miljani, na ljubavi i razumevanju koju su mi pružali tokom školovanja.*

*Zahvalnost dugujem i Petru, koji je bio moj najveći izvor inspiracije i energije tokom izrade disertacije.*

*Najtoplije se zahvaljujem mojim dragim prijateljima: Desi, Sanji, Sneguljici, Milici, Boži, Jeci, Mici, Darku, Ivanu i Alex koji su uvek bili sa mnom, iako su neki od njih na udaljenim destinacijama.*

***Posvećeno mojim roditeljima***

# VALORIZACIJA KOBALTA IZ KATODNOG MATERIJALA ISTROŠENIH LITIJUM-JONSKIH BATERIJA

## SAŽETAK

U doktorskoj disertaciji ispitivana je mogućnost valorizacije kobalta iz istrošenih litijum-jonskih baterija. Detaljno je proučen i razvijen svaki stadijum u procesu reciklaže baterija. Primenom TGA analize određena je vrednost optimalne temperature za odvajanje katodnog materijala od aluminijumske folije. Metode ICP-OES i XRD korišćene su za razvoj metodologije za klasifikaciju litijum-jonskih baterija na osnovu hemijskog sastava katodnog materijala. Razvijena je i aparatura za praćenje koncentracije kobalta u lužnim rastvorima, uz dobijanje preciznih informacija o valentnom stanju jona kobalta.

Utvrđeni su optimalni uslovi luženja katodnog materijala u atmosferi azota, kiseonika i sumpor-dioksida. Sprovedena kinetička analiza procesa luženja katodnog materijala u tri ispitivana sistema za luženje, ukazala je da se rastvaranje katodnog materijala u atmosferi  $N_2$ ,  $O_2$  i u prisustvu redukcionog sredstva, odvija u jednom stadijumu. U reakciji rastvaranja katodnog materijala u atmosferi  $N_2$  i  $O_2$  nastaje mešoviti oksid  $Co_3O_4$ . Nagrađeni oksid kobalta formira teško rastvorni, porozni sloj, koji sa vremenom raste. Narastajući sloj  $Co_3O_4$  sprečava transport jona Li i Co iz katodnog materijala, kao i transport agensa za luženje do reakcione površine. Posledice navedenog su manje vrednosti stepena izluženja kobalta. Za razliku od sistema luženja katodnog materijala u atmosferi  $O_2$  i  $N_2$ , mehanizam izluženja Co u atmosferi  $SO_2$  odvija se u jednom stadijumu, bez formiranja čvrstog  $Co_3O_4$  kao produkta reakcije luženja.

Snimljeni ciklični voltagrami ukazali su da dobijeni lužni rastvori nisu pogodni za elektrolitičko taloženje kobalta, i da je za veći stepen efikasnosti procesa neophodno povećati pH i električnu provodljivost rastvora.

**Ključne reči:** litijum-jonske baterije, katodni materijal, luženje, valorizacija, redukciono sredstvo, kinetički modeli, elektroliza

**Naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo

**UDK brojevi:** 621.352:628.477(043.3)  
669.25:66.061.34(043.3)  
669.25(043.3)  
669.884(043.3)

# VALORIZATION OF COBALT FROM THE CATHODE MATERIAL OF SPENT LITHIUM-ION BATTERIES

## ABSTRACT

In this doctoral dissertation, the possibility of valorization of cobalt from spent lithium-ion batteries was investigated. Each stage in the battery recycling process was studied and developed in detail. Using TGA analysis, the optimal temperature value for separation of the cathode material from the aluminium foil was determined. The ICP-OES and XRD methods were used to develop the methodology for classification of lithium-ion batteries based on the chemical composition of the cathode material. In addition, the apparatus for monitoring cobalt concentration in the leach solutions was developed, providing precise information on the valence state of cobalt ions.

Optimal conditions for the cathode material leaching process in the atmospheres of nitrogen, oxygen and sulfur-dioxide were determined. The performed kinetic analysis of cathode material leaching in the three investigated leaching systems indicates that dissolution of the cathode material in the  $N_2$  and  $O_2$  atmospheres and in the presence of a reducing agent, proceeds in one stage. The dissolution reaction of the cathode material in  $N_2$  and  $O_2$  atmospheres results in the formation of  $Co_3O_4$  mixed oxide. This oxide forms a hardly soluble porous layer which grows with time. The growing  $Co_3O_4$  layer prevents the transport of Li and Co ions from the cathode material, as well as the transport of the leaching agents to the reaction surface. Consequently, the values of the degree of cobalt leaching are lower. Unlike the cathode material leaching in  $O_2$  and  $N_2$  atmosphere, the leaching mechanism of Co in  $SO_2$  atmosphere occurs in one stage, without the formation of solid  $Co_3O_4$  as the product of the leaching reaction.

The recorded cyclic voltagrams indicate that the obtained leach solutions are not convenient for electrolytic deposition of cobalt and that in order to achieve higher process efficiency it is necessary to increase the pH value and electrical conductivity of the solution.

**Key words:** lithium-ion batteries, cathode material, leaching, valorization, reducing agent, kinetic models, electrolysis

**Scientific field:** Technological engineering

**Narrow scientific field:** chemistry, chemical technology and chemical engineering

**UDC numbers:** 621.352:628.477(043.3)  
669.25:66.061.34(043.3)  
669.25(043.3)  
669.884(043.3)

# Sadržaj

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA IZ OBLASTI RECIKLAŽE LITIJUM-JONSKIH BATERIJA.....</b>	<b>5</b>
2.1. Predtretman litijum-jonskih baterija.....	5
2.1.1. Pražnjenje litijum-jonskih ćelija.....	5
2.1.2. Rastavljanje litijum-jonskih ćelija na pojedinačne komponente.....	7
2.1.3. Odvajanje katodnog materijala od aluminijumske folije.....	8
2.1.3.1. Termički tretman.....	9
2.1.3.2. Rastvaranje veziva u organskom rastvaraču.....	9
2.1.3.3. Rastvaranje aluminijumske folije u NaOH.....	10
2.1.3.4. Ultrazvučni tretman.....	11
2.2. Luženje katodnog materijala.....	11
2.2.1. Optimalni uslovi procesa luženja katodnog materijala.....	11
2.3. Kinetika i mehanizam luženja katodnog materijala.....	17
2.4. Valorizacija metala iz lužnih rastvora.....	23
2.4.1. Elektrohemijsko taloženje.....	23
2.4.2. Solventna ekstrakcija.....	25
2.4.3. Hemijsko taloženje.....	27
<b>3. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA.....</b>	<b>31</b>
<b>4. EKSPERIMENTALNI DEO.....</b>	<b>32</b>
4.1. Predtretman litijum-jonskih baterija.....	32
4.1.1. Rastavljanje litijum-jonskih baterija na pojedinačne litijum-jonske ćelije.....	33
4.1.2. Pražnjenje litijum-jonskih ćelija.....	33
4.1.3. Rastavljanje litijum-jonskih ćelija na pojedinačne komponente.....	35
4.1.4. Odvajanje katodnog materijala od aluminijumske folije.....	36
4.1.5. Usitnjavanje katodnog materijala.....	36
4.1.6. Klasifikacija litijum-jonskih baterija.....	36
4.2. Početni materijal za luženje.....	36
4.3. Metode karakterizacije uzoraka.....	36
4.3.1. Rendgenska difrakciona analiza (XRD).....	36
4.3.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS).....	37
4.3.3. Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES).....	37
4.3.4. Ultravioletna-vidljiva spektrofotometrija (UV-VIS spektrofotometrija).....	38
4.4. Ciklična voltometrija.....	38
4.5. pH vrednost rastvora.....	38
4.6. Hemikalije.....	38
4.7. Aparatura i postupak rada u toku procesa luženja katodnog materijala.....	39
4.8. Aparatura i postupak rada u toku procesa elektrolitičkog taloženja kobalta.....	44
<b>5. REZULTATI I DISKUSIJA.....</b>	<b>46</b>
5.1. Predtretman litijum-jonskih baterija.....	46
5.1.1. Pražnjenje litijum-jonskih ćelija.....	46
5.1.2. Rezultati TG analize.....	48
5.1.3. Klasifikacija litijum-jonskih baterija.....	48
5.2. Karakterizacija katodnog materijala.....	53
5.2.1. Hemijska analiza.....	53
5.2.2. XRD analiza.....	53

5.2.3. SEM-EDS analiza.....	54
5.3. Luženje katodnog materijala.....	55
5.3.1. Luženje katodnog materijala u atmosferi azota.....	55
5.3.1.1. Određivanje optimalnih uslova luženja katodnog materijala u atmosferi azota..	55
5.3.1.1.1. Uticaj koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja kobalta.....	55
5.3.1.1.2. Uticaj koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta.....	56
5.3.1.1.3. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja kobalta.....	57
5.3.1.2. Kinetička analiza procesa luženja katodnog materijala u atmosferi azota.....	58
5.3.1.3. Karakterizacija lužnog ostatka dobijenog procesom luženja katodnog materijala u atmosferi azota.....	62
5.3.1.4. Mehanizam luženja katodnog materijala u atmosferi azota.....	63
5.3.2. Luženje katodnog materijala u atmosferi kiseonika.....	66
5.3.2.1. Određivanje optimalnih uslova luženja katodnog materijala u atmosferi kiseonika	66
5.3.2.1.1. Uticaj koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja kobalta.....	66
5.3.2.1.2. Uticaj koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta.....	67
5.3.2.1.3. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja kobalta.....	67
5.3.2.2. Kinetička analiza procesa luženja katodnog materijala u atmosferi kiseonika....	68
5.3.2.3. Karakterizacija lužnog ostatka dobijenog procesom luženja katodnog materijala u atmosferi kiseonika.....	70
5.3.2.4. Mehanizam luženja katodnog materijala u atmosferi kiseonika.....	72
5.3.3. Luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida.....	73
5.3.3.1. Određivanje optimalnih uslova luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida.....	73
5.3.3.1.1. Uticaj koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja kobalta.....	73
5.3.3.1.2. Uticaj koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta.....	74
5.3.3.1.3. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja kobalta.....	74
5.3.3.2. Kinetička analiza procesa luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida.....	75
5.3.3.3. Karakterizacija lužnog ostatka dobijenog procesom luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida.....	77
5.3.3.4. Mehanizam luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida.....	79
5.3.4. Uporedna analiza istraživanih sistema za luženje katodnog materijala.....	82
5.3.4.1. Uticaj koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja kobalta u ispitivanim sistemima za luženje.....	82
5.3.4.2. Uticaj koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta u ispitivanim sistemima za luženje.....	83
5.3.4.3. Uticaj temperature na stepen izluženja kobalta u ispitivanim sistemima za luženje.....	84
5.3.4.4. Uticaj vremena na stepen izluženja kobalta u ispitivanim sistemima za luženje.....	84
5.3.4.5. Kinetička analiza procesa luženja katodnog materijala u ispitivanim sistemima za luženje.....	85
5.4. Elektrolitičko taloženje kobalta iz lužnih rastvora.....	87
5.4.1. Elektrolitičko taloženje kobalta iz sistema za luženje $H_2SO_4 + N_2 + O_2$ .....	89
5.4.2. Elektrolitičko taloženje kobalta iz sistema za luženje $H_2SO_4 + SO_2$ .....	95
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>99</b>
<b>LITERATURA.....</b>	<b>104</b>
<b>PRILOZI.....</b>	<b>120</b>



## 1. UVOD

Baterije su elektrohemijski sistemi koji se koriste za čuvanje i konverziju hemijske energije u električnu energiju (Yoo i sar., 2014). Dele se na baterije za jednokratnu upotrebu (primarne) i punjive baterije (sekundarne). U primarne baterije se ubrajaju: cink-ugljenične baterije, alkalne baterije, srebro-oksidi baterije, cink-vazdušne baterije i litijumske baterije, dok u sekundarne baterije spadaju: olovo-kisele, nikel-kadmijum, nikel-metal-hidridne i litijum-jonske baterije (Molenda, 2017; Peiró i sar., 2013; Pistoia, 2009). U poređenju sa primarnim litijumskim baterijama, gde se metalni litijum koristi u svojstvu anode, litijum-jonske baterije koriste litijum u svojstvu katodnog materijala. U litijum-jonskim baterijama, litijum je uvek sastavni deo katodnog materijala, ali u različitim strukturnim oblicima (Blomgren, 2017).

Litijum-jonske baterije se sastoje od dva interkalatna materijala koja u elektrohemijskoj ćeliji čine anodu i katodu.  $\text{LiCoO}_2$  je prvi komercijalizovani elektroodni materijal i pripada prvoj generaciji katodnih materijala (Mohamed i Allam, 2020). Toksičnost i visoka cena kobalta, dovela je do razvoja druge generacije katodnih materijala. Drugoj generaciji katodnih materijala pripada  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  i njemu srodna jedinjenja spinelne strukture, koji su se izdvojili malom cenom koštanja i ekološkom prihvatljivošću. Visoka rastvorljivost  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  u elektrolitu (naročito pri naponu od 4 V), koja uzrokuje pad kapaciteta baterije, ograničila je upotrebu ovog materijala.  $\text{LiFePO}_4$  i njegovi derivati pripadaju trećoj generaciji katodnih materijala i karakteriše ih olivinska struktura. Za razliku od tradicionalnih katodnih materijala,  $\text{LiFePO}_4$  se odlikuje cikličnom stabilnošću i bezbednošću, niskom cenom, ekološkom prihvatljivošću i radnim naponom od oko 3,5 V (Gong i sar., 2016).

Mala elektronska provodljivost  $\text{LiFePO}_4$  ( $10^{-9}$  S/cm na 298 K) (Yu i sar., 2016; Wang i Hong, 2007) i nizak difuzioni koeficijent jona  $\text{Li}^+$  (od  $10^{-14}$  do  $10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ) (Novikova i sar., 2017; Tang i sar., 2011) ograničavaju radne performanse katodnog materijala pri velikim gustinama struje, što predstavlja glavnu prepreku njegovoj širokoj primeni. U cilju poboljšanja elektronske provodljivosti  $\text{LiFePO}_4$ , pristupilo se pripremi kompozita aktivnog materijala i provodnog aditiva (Lin i sar., 2013; Chang i sar., 2008), kao i jonskom dopiranju (Ni i sar., 2014; Pan i Wang, 2012). Difuzioni koeficijent jona  $\text{Li}^+$  se može povećati smanjivanjem veličine čestica  $\text{LiFePO}_4$  (Delacourt i sar., 2006; Yu i sar., 2014) i regulacijom njegove morfologije (Yu i sar., 2014). Istraživanja koja se bave unapređenjem katodnih materijala za litijum-jonske baterije, uglavnom su usmerena na okside prelaznih metala i polianjonska jedinjenja, zbog njihovog visokog radnog napona i veće sposobnosti za skladištenje energije. Uobičajeni specifični kapacitet interkalacione katode iznosi 100-200 mAh/g, sa prosečnim naponom od 3-4,3 V (Chakraborty i sar., 2020). Poslednjih godina radi se i na razvoju organskih elektroodnih materijala, kao što su: provodljivi polimeri, organosumporna jedinjenja, organski radikali i karbonilna jedinjenja (Lu i sar., 2019).

U ranim fazama razvoja baterija, čist litijum je korišćen kao anoda (Ogumi i Wang, 2009). Dva glavna razloga koja su onemogućila komercijalizaciju litijum-metal baterije su: dendritski rast litijuma tokom ponovljenih procesa punjenja i pražnjenja (Xu i sar., 2014; Kam i Doeff, 2012) i niska Kulonova efikasnost procesa (Xu i sar., 2014). Pomenuti razlozi su u direktnoj vezi sa sigurnošću čitave baterije i sa njenim kratkim životnim vekom. Kako bi se izbegli bezbednosni rizici, radilo se na pronalasku alternativnih rešenja. Istraživanja su bila usmerena na tri vrste materijala: interkalatni, konverzioni i legirajući materijal (Palacín, 2009).

Kompanija Sony je 1991. godine promovisala grafit, kao prvi anodni interkalatni materijal. Pogodna slojevita struktura grafita obezbeđuje visoku efikasnost interkalacije/deinterkalacije

litijuma u grafitnoj elektrodi (Ogumi i Wang, 2009). Ugljenik ima niz prednosti u poređenju sa ostalim interkalatnim materijalima, kao što su: relativno niska cena koštanja, zastupljenost u prirodi, umerena gustina energije i gustina snage, dug životni ciklus. Gravimetrijski kapacitet ugljenika je veći od većine katodnih materijala, ali je volumetrijski kapacitet nizak ( $330\text{-}430\text{ mAh/cm}^3$ ) (Nitta i sar., 2015). U poslednje vreme ulažu se veliki naponi, sa ciljem da se povećaju radne performanse i kapacitet anodnog materijala u litijum-jonskoj bateriji. Među novim anodnim materijalima su: ugljenične nanocevi (Yoon i sar., 2015), ugljenična nanovlakna (Peng i Lo, 2015), grafen (Hassoun i sar., 2014), porozni ugljenik (Etacheri i sar., 2015), silicijum-oksidi (Miyachi i sar., 2005), silikon (Casimir i sar., 2016), germanijum (Li i sar., 2015a), kalaj (Kamali i Fray, 2011), oksidi prelaznih metala (Zhang i Yu, 2015), metalni sulfidi (Helen i Fichtner, 2015), fosfidi (Chun i Shin, 2016), nitridi (Kundu i sar., 2015) itd.

Separator je porozna membrana koja sprečava kratak spoj između elektroda suprotnog polariteta u istoj ćeliji (Xu i sar., 2013). Za njegovu izradu mogu se koristiti različiti materijali kao što su: celuloza, celofan, netkana tkanina, pena, jonoizmenjivačke membrane i mikroporozne tankoslojne membrane proizvedene od polimernih materijala. Sa razvojem baterija, funkcija membrane postaje zahtevnija i složenija (Zhan i Ramadass, 2009). Generalno, separator treba da bude hemijski i elektrohemijski stabilan prema elektrolitu i elektrodnom materijalu (Lee i sar., 2014), da bude mehanički čvrst, fleksibilan i da poseduju visoku jonsku provodljivost i odgovarajuću poroznost (Deng, 2015). Pored navedenih zahteva, pri izboru separatora moraju se uzeti u obzir i troškovi izrade, koji mogu da budu veći za oko 20% od ukupnih troškova potrebnih za izradu baterija visokog kapaciteta. Iz ovih razloga, dalja istraživanja treba da budu usmerena na proizvodnju jeftinijih separatora, kako bi oni imali značajniju primenu u litijum-jonskim baterijama sa visokim kapacitetom.

Osnovna funkcija elektrolita u litijum-jonskim baterijama je da omogući efikasnu difuziju jona litijuma između elektroda (Kalhoff i sar., 2015). Većina elektrolita, koji se koriste u komercijalnim litijum-jonskim baterijama, su nevodeni elektroliti, u kojima je litijum u obliku soli litijum-heksa-fluoro-fosfata ( $\text{LiPF}_6$ ) rastvoren u organskim karbonatima, naročito u smeši etilen-karbonata sa dimetil-karbonatom, propilen-karbonatom, dietil-karbonatom i/ili etil-metil-karbonatom (Li i sar., 2016a). U poslednjih dvadeset godina uložen je veliki napor istraživača na pronalasku novih rastvarača, soli i veziva, u cilju poboljšanja radnih performansi litijum-jonskih baterija, a radi se i na polju istraživanja čvrstih elektrolita (Lu i sar., 2019).

Bez obzira na činjenicu da se sastavi Li-jonskih baterija razlikuju u zavisnosti od proizvođača, princip rada je isti u svim baterijama. Tokom punjenja baterije, joni  $\text{Li}^+$  se oslobađaju iz strukture katode i umeću u strukturu anode, suprotan proces se odvija tokom pražnjenja baterije.

Kompanija Sony je 1991. godine komercijalizovala proizvodnju litijum-jonskih baterija, i od tada raste njihova upotreba u mnogim elektronskim uređajima i električnim vozilima (Wang i sar., 2021). Međutim, zbog njihovog kratkog životnog veka (od 3-8 godina), procenjuje se da će do kraja 2020. godine više od 25 biliona ćelija i 500 hiljada tona litijum-jonskih baterija postati elektronski otpad. Uz pretpostavku da 30-50% korisnika punjivih baterija nije svesno opasnosti koje proizilaze iz njihove neadekvatne upotrebe, razlozi za brigu su opravdani (Mossali i sar., 2020).

Usled nepravilnog rada baterija, litijum u elementarnom stanju, u uslovima povećane vlažnosti, može da dovede do eksplozije. Takođe, i prisustvo organskih zapaljivih elektrolita može izazvati eksploziju, uz oslobađanje štetnih gasova, kao što je fluorovodonik (HF) (Mossali i sar.,

2020). U prisustvu vode ili vlage iz vazduha,  $\text{LiPF}_6$  podleže hidrolizi, pri čemu se formira fosfor-pentafluorid ( $\text{PF}_5$ ).  $\text{PF}_5$  je jaka Luisova kiselina koja može da „otvori” prsten cikličnih organskih karbonata ili da „napadne” karbonilne atome kiseonika kod linearnih karbonata zbog veće gustine elektrona u ovim vezama. Usled reakcije  $\text{PF}_5$  sa vodom iz elektrolita, dolazi do formiranja HF, što omogućuje dalje razlaganje rastvarača i stvaranje gasovitih produkata. Kao produkt razlaganja rastvarača nastaje veliki broj gasova, kao što su:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ . Detaljno objašnjenje procesa razlaganja rastvarača je veoma kompleksno, usled mogućih varijacija u solima i mešavini elektrolita koje se koriste u litijum-jonskim baterijama, kao i zbog reakcija sa elektrodnim materijalima (Roth i sar., 2012). Poznato je da je HF veoma opasno i koroziono jedinjenje, bilo da se nalazi u obliku gasa ili vodenog rastvora. Toksičnost HF je takva, da prag akutne inhalacione toksičnosti dostiže vrednosti od samo nekoliko ppm (Aral i Vecchio-Sadus., 2008). Za razliku od HF, ne postoje dostupni podaci o toksičnosti reaktivnog intermedijera fosforil-fluorida ( $\text{POF}_3$ ). Sudeći po analogiji toksičnosti  $\text{POCl}_3/\text{HCl}$ ,  $\text{POF}_3$  može da bude i toksičniji od HF (Larsson i sar., 2017). Nepropisno odlaganje otpadnih baterija omogućava oslobađanje kobalta u životnu sredinu, čije prisustvo u vodenim sistemima može da prouzrokuje crevne poremećaje, gubitak sluha, ishemijsku srčanog mišića i dr. (Huang i sar., 2019). Reciklažom baterija štiti se životna sredina, čuvaju prirodni resursi metala, a može se ostvariti i značajna ekonomska dobit (Wang i sar., 2021).

Kompanija Recupyl je 1995. godine, uz podršku francuske agencije za zaštitu životne sredine, pokrenula Prvo pilot postrojenje za reciklažu baterija, dok je prvi naučni rad koji se bavi procesom reciklaže litijum-jonskih baterija objavljen 1998. godine (Larouche i sar., 2020). Nakon više od 20 godina, interesovanje naučne zajednice za ovu problematiku ne jenjava (Hu i sar., 2020).

U procesu reciklaže baterija mogu se primeniti sledeći postupci: hidrometalurški, pirometalurški i biometalurški (Guo i sar., 2020; Chen i sar., 2017; Wang i sar., 2017). Pirometalurški postupak se karakteriše visokom efikasnošću, međutim njegovom primenom dolazi do velike potrošnje energije, gubitka materijala i emisije gasovitih zagađujućih materija (Wang i sar., 2018a). U odnosu na tradicionalni pirometalurški postupak, hidrometalurški postupak zahteva manju potrošnju energije, emituje manje štetnih gasova, obezbeđuje visok stepen valorizacije metala i jednostavan je za primenu (Meng i sar., 2018; Liu i Zhang, 2016). Kako bi se smanjili troškovi i povećala efikasnost procesa, poslednjih godina razvili su se biometalurški postupci. Međutim, ovi procesi traju veoma dugo usled poteškoća koje su uslovljene rastom bakterija (Fu i sar., 2019; Guan i sar., 2017). Iz navedenih razloga, najveći broj istraživanja usmerena su na hidrometalurški postupak dobijanja vrednih komponenti iz litijum-jonskih baterija.

Hidrometalurški postupak reciklaže litijum-jonskih baterija uključuje sledeće operacije: rastavljanje baterija na pojedinačne ćelije, pražnjenje ćelija, odvajanje katodnog materijala od strujnog kolektora, luženje katodnog materijala i valorizaciju metala. Među navedenim koracima, proces luženja katodnog materijala je najkopleksnija operacija. Tokom procesa luženja dolazi do prelaska metala iz katodnog materijala u lužni rastvor. Za rastvaranje katodnog materijala koriste se organske i neorganske kiseline. U procesu luženja upotreba organskih kiselina je ekološki prihvatljivija u odnosu na neorganske kiseline, međutim, njihova industrijska primena nije opravdana usled relativno visoke cene koštanja, ali i poteškoća koje se mogu javiti u procesu valorizacije metala iz lužnih rastvora. Najčešće korišćeni lužni agensi su:  $\text{HCl}$  (Barik i sar., 2017; Takacova i sar., 2016; Takahashi i sar., 2020),  $\text{HNO}_3$  (Lee i Rhee, 2003; Takahashi i sar., 2020),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Pinna i sar., 2017; Chen i sar., 2017),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Meshram i sar., 2016a; Meshram i sar., 2016b; Nan i sar., 2005; Swain i sar., 2007; Kang i sar., 2010; Shin i sar., 2005; Ferreira i sar., 2009; Zhu i sar., 2012; Sattar i sar., 2019; Yue i sar., 2018; Peng i sar., 2018; Takacova i sar., 2016;

Takahashi i sar., 2020). Zbog niske cene koštanja i visoke reaktivnosti,  $H_2SO_4$  se smatra najpogodnijom neorganskom kiselinom za luženje. U cilju povećanja stepena izluženja vrednih metala, u sistem za luženje se dodaje i odgovarajuće redukciono sredstvo. U dosadašnjim istraživanjima u svojstvu redukcionog sredstva najčešće su korišćeni:  $H_2O_2$  (Swain i sar., 2007; Kang i sar., 2010; Shin i sar., 2005; Ferreira i sar., 2009; Zhu i sar., 2012; Sattar i sar., 2019),  $Na_2S_2O_5$  (Vieceli i sar., 2018),  $NaHSO_3$  (Meshram i sar., 2016a), glukoza (Meng i sar., 2017; Chen i sar., 2018b), saharoza (Chen i sar., 2018b), celuloza (Chen i sar., 2018b) i askorbinska kiselina (Peng i sar., 2018).

Uprkos brojnim inovacijama u postupku hidrometalurškog tretmana istrošenih litijum-jonskih baterija i velikom broju istraživanja na razvoju sistema za luženje, uticaj pojedinih parametara na stepen izluženja metala je i dalje ostao nepoznanica. Aktivni katodni materijal je složen sistem, koji pored početne faze u svom sastavu može da sadži i nove faze nastale tokom životnog ciklusa baterije, što dalje komplikuje razvoj tehnologija za reciklažu baterija (Takacova i sar., 2016).

Međutim, iako je potreba za reciklažom litijum-jonskih baterija krajnje opravdana, bezbednost zaposlenih tokom tretmana elektronskog otpada može biti ozbiljno ugrožena, a postoji mogućnost i dodatnog, neželjenog zagađenja u neposrednom ili širem okruženju. Stoga je, pre sprovođenja procesa reciklaže, neophodno upoznavanje sa toksičnim svojstvima svih pojedinačnih komponenti litijum-jonskih baterija, kao i preduzimanje odgovarajućih mera u cilju podizanja nivoa zaštite ljudi i životne sredine. Sve komponente litijum-jonskih baterija mogu predstavljati potencijalnu opasnost, pri čemu naročitu pažnju treba obratiti na upotrebljene elektrolite koji u kombinaciji sa prisutnim materijalima na bazi litijuma, prilikom reciklažnih postupaka, mogu dovesti do formiranja ekstremno toksičnih, iritantnih, ali i zapaljivih produkata.

## 2. LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA IZ OBLASTI RECIKLAŽE LITIJUM-JONSKIH BATERIJA

### 2.1. Predtretman litijum-jonskih baterija

Proces reciklaže litijum-jonskih baterija koje su ugrađene u laptop računare započinje rastavljanjem baterija na pojedinačne litijum-jonske ćelije (Slika 2.1.). U zavisnosti od proizvođača, broj ćelija u bateriji varira, i uglavnom se kreće između 6 i 9 ćelija (Salinas i Kowal, 2020).



6 Litijum-jonskih ćelija

Slika 2.1. Rastavljanje plastičnog kućišta baterije na pojedinačne litijum-jonske ćelije

Nakon uklanjanja plastičnog kućišta baterije sledi proces pražnjenja ćelija, rastavljanje ćelija na pojedinačne komponente i odvajanje katodnog materijala od strujnog kolektora (aluminijuma). Predtretman litijum-jonskih baterija je značajan korak u procesu reciklaže, naročito ukoliko se primenjuje hidrometalurški postupak tretiranja baterija (Larouche i sar., 2020).

#### 2.1.1. Pražnjenje litijum-jonskih ćelija

Uobičajena metoda za pražnjenje ćelija je njihovo potapanje u 5% rastvor NaCl (He i sar., 2017a; Yang i sar., 2011), u 10 % rastvor NaCl (Li i sar., 2016b) ili u 10% rastvor Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Chen i sar., 2017, Chen i sar., 2015a). Lu sa saradnicima (2013) u svom radu navode glavne reakcije koje omogućavaju pražnjenje ćelija posredstvom rastvora NaCl (reakcije 2.1.-2.7.).



Kao proizvod datih reakcija, oko baterije se može uočiti pihtijast talog usled prisustva  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , a dolazi i do curenja baterije. Takođe, autori napominju da prilikom izbora koncentracije elektrolita treba biti naročito obazriv, jer agresivni hloridni joni mogu dovesti do nagrizanja kućišta ćelija. Prilikom ulaska elektrolita u unutrašnjost ćelije, soli litijuma ( $\text{LiPF}_6$ ) reaguju sa vodom i formiraju HF, što može imati negativne posledice na efikasnost procesa luženja.

Li i saradnici (2016b) ispitivali su stepen efikasnosti pražnjenja litijum-jonskih ćelija bez upotrebe elektrolita (samopražnjenje) i nakon potapanja ćelija u čistu vodu, u 5%, 10% i 20% rastvor NaCl-a. Najveći stepen efikasnosti pražnjenja od 76,79% zabeležen je kod ćelije koja je bila uronjena u 10% rastvor NaCl-a u trajanju od 1460 minuta. Kod ćelije koja nije bila izložena dejstvu elektrolita, nije došlo do promene napona. Međutim, kod svih ćelija koje su bile izložene dejstvu elektrolita, došlo je do prodora elektrolita u unutrašnjost ćelija i rastvaranja pojedinih komponenti ćelija. Koncentracije metala u rastvoru i talogu nastalom nakon pražnjenja ćelija prikazane su u Tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Koncentracije metala u rastvoru (\*) i talogu (#) nakon pražnjenja ćelija (Li i sar., 2016b)

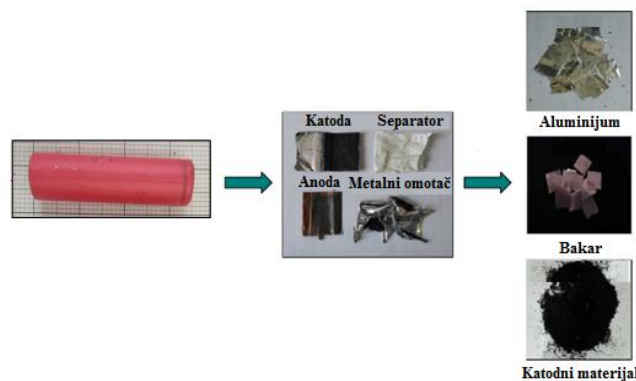
Uslovi	Visoka koncentracija (mg/dm <sup>3</sup> )			Srednja koncentracija (mg/dm <sup>3</sup> )					Niska koncentracija (mg/dm <sup>3</sup> )						
	Na	Al	Fe	Co	Li	Cu	Ca	Zn	Mn	Sn	Cr	Ba	K	Mg	V
Čista voda *	31,71	3,38	9,14	0,49	0,18	0,30	4,33	0,97	0,09	0,70	ND	0,19	ND	0,30	ND
5% NaCl *	1770	1,51	1,84	0,02	0,26	0,14	1,37	0,42	0,03	0,31	ND	0,17	ND	0,06	ND
10% NaCl *	32830	0,86	1,39	0,0012	0,18	ND	1,89	0,49	0,02	0,21	ND	0,25	4,06	0,07	ND
20% NaCl *	61860	29,02	105,7	7,33	18,02	1,04	2,82	1,92	4,07	0,97	ND	0,95	2,06	0,35	ND
Čista voda #	36,58	397,3	809,2	57,43	0,29	8,37	3,17	1,08	1,48	0,17	ND	0,34	ND	0,69	0,12
5% NaCl #	15480	2496	3494	151,3	1,01	1,05	11,82	3,06	6,41	0,86	0,32	1,40	ND	7,55	1,31
10% NaCl #	31380	1818	2307	442,9	45,46	34,03	7,63	1,44	3,87	0,87	0,54	1,83	ND	0,47	1,11
20% NaCl #	57670	2537	510,7	165,6	1,39	8,54	2,90	1,02	4,68	0,46	0,17	1,65	ND	0,44	1,54

Visoke koncentracije Fe i Al u rastvoru i talogu nastalom nakon pražnjenja litijum-jonskih ćelija, prikazane u Tabeli 2.1., ukazuju da je došlo do korozije čeličnog omotača ćelije i da su agresivni hloridni joni rastvorili strujni kolektor izrađen od aluminijuma. Takođe, došlo je i do rastvaranja stujnog kolektora od bakra, ali pošto je reč o plemenitijem metalu, stepen rastvaranja je bio manji. Pored detekcije sadržaja metala u rastvoru i talogu nakon pražnjenja litijum-jonskih ćelija, autori su određivali i sadržaj fosfora i sumpora. Prisustvo fosfora i sumpora u rastvoru nakon pražnjenja ćelija može se dovesti u vezu sa razlaganjem soli litijuma ( $\text{LiPF}_6$ ), koje se rastvorene u organskim rastvaračima koriste kao elektrolit. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da

su upotrebljene metode za pražnjenje litijum-jonskih ćelija veoma agresivne, i da je potrebno raditi na razvoju novih, efikasnijih metoda.

### 2.1.2. Rastavljanje litijum-jonskih ćelija na pojedinačne komponente

Nakon pražnjenja litijum-jonskih ćelija, sledi proces rastavljanja ćelije na katodu, anodu separator i metalni omotač (Slika 2.2.). Katoda se sastoji od aluminiјumske folije na koju je posredstvom organskog veziva (najčešće poliviniliden-fluorid (PVDF)) nanešen katodni materijal. Separator je membrana koja spečava kratak spoj između elektroda i izrađena je od organskih materijala. Anoda se sastoji od bakarne folije na koju je nanešen anodni materijal. Metalno kućište ćelije je izrađeno od čelika. Broj, sastav i dimenzije ćelija razlikuju se u zavisnosti od proizvođača baterije (Wang i sar., 2018b).



Slika 2.2. Rastavljanje Li-jonske ćelije na pojedinačne komponente (Chen i sar., 2017)

Tokom procesa rastavljanja litijum-jonskih ćelija na pojedinačne komponente dolazi do oslobađanja organskih jedinjenja čiji je sadržaj prikazan u Tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Emisije isparljivih organskih jedinjenja tokom rastavljanja istrošenih litijum-jonskih ćelija (Li i sar., 2016b)

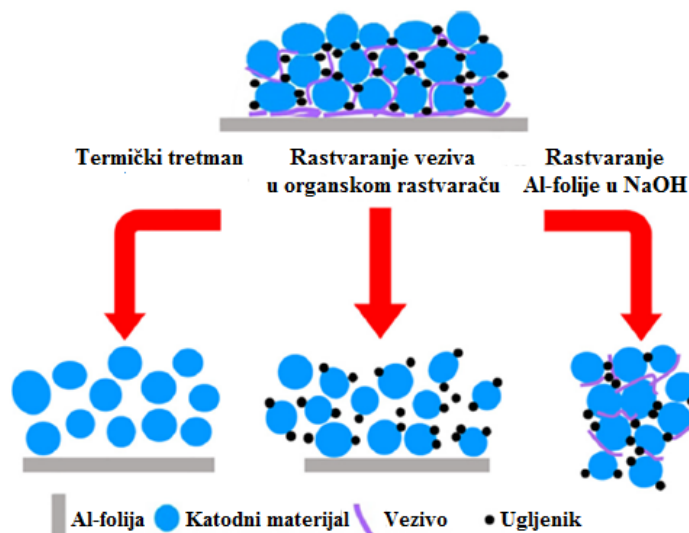
Vreme zadržavanja (min)	Hemijsko jedinjenje	Molekulska formula	Sadržaj (%)
3,2	Dimetil-karbonat	$C_3H_6O_3$	65,1
4,22	Etil-metil-karbonat	$C_4H_8O_3$	3,29
5,01	Anhidrid trifluorometil sulfonske kiseline	$C_2F_6O_5S_2$	0,98
9,42	Etilen-karbonat	$C_3H_4O_3$	9,5
9,89	Propilen-karbonat	$C_4H_6O_3$	5,45
11,55	2-metil-2-fenil-butan	$C_{11}H_{16}$	10,15
14,77	1-metileninden	$C_{10}H_8$	0,92
17,02	2-metilnaftalen	$C_{11}H_{10}$	1,64
17,42	Dietil-ftalat	$C_{12}H_{14}O_4$	2,97

Na osnovu prikazanih rezultata iz Tabele 2.2., može se zaključiti da najveći udeo u ukupnom sadržaju emitovanih organskih jedinjenja potiče od dimetil-karbonata (65,1%) i 2-metil-2-fenil-butana (10,15%). Dimetil-karbonat je zapaljiva tečnost sa tačkom paljenja od 17°C. Preporučena granica izloženosti za dimetil-karbonat za radno vreme od 8 h je 100 mg/L. Prema Pravilniku o klasifikovanju, pakovanju i obeležavanju, 2-metil-2-fenil-butan označen je kao isparljiva i zapaljiva tečnost, koja može da izazove alergijske reakcije na koži, i koja je toksična za vodeni svet.

Kako bi se izbegle štetne posledice po zdravlje ljudi, pre početka procesa reciklaže baterija neophodno je obezbediti dobar ventilacioni sistem u radnom prostoru. Dorella i Mansur (2007) opisali su određene mere predostrožnosti koje treba sprovesti tokom ručnog rastavljanja ćelija. Za uklanjanje plastičnog omotača ćelija, trebalo bi koristiti mali nož ili odvijač. Pre uklanjanja metalnog omotača, ćelije treba potopiti u tečni azot, u trajanju od 4 minuta i stisnuti stegom, a potom, metalni omotač iseći brusilicom, krajeve metalnog omotača prvo ukloniti pomoću klešta, a onda napraviti uzdužni rez na ćeliji, kako bi se pristupilo pojedinačnim komponentama. Katodni i anodni materijal se odvajaju ručno i suše 24 h na temperaturi od 60°C. Kako bi rad bio bezbedan, sve korake u postupku rastavljanja ćelija, neophodno je sprovoditi uz korišćenje naočara, rukavica i gas maske.

### 2.1.3. Odvajanje katodnog materijala od aluminijumske folije

Neposredno pred sam proces luženja elektrodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih ćelija, katodni materijal se odvaja od strujnog kolektora, tj. od aluminijumske folije (Li i sar., 2010). Za odvajanje katodnog materijala od strujnog kolektora, mogu se primeniti neke od predtretmanskkih tehnika, kao što su: termički tretman, rastvaranje veziva u organskom rastvaraču i rastvaranje aluminijumske folije u NaOH (Slika 2.3.).



Slika 2.3. Tehnike za odvajanje katodnog materijala od aluminijumske folije (Wang i sar., 2021)

Osim navedenih tehnika, prikazanih na Slici 2.3., za odvajanje katodnog materijala od strujnog kolektora, u novije doba, primenjuje se i ultrazvučni tretman, samostalno ili u kombinaciji sa drugim postupcima/tretmanima (Chen i Zhou, 2014; Li i sar., 2015b; He i sar., 2017a).



### 2.1.3.1. Termički tretman

Termički tretman, kao jedna od tehnika za odvajanje katodnog materijala od strujnog kolektora, podrazumeva žarenje katodnog materijala na određenoj temperaturi, kako bi došlo do uklanjanja organskog veziva i provodljivog aditiva. Separacija katodnog materijala od aluminijskog kolektora može se postići žarenjem katode na temperaturi od 250-300°C u trajanju od 30 min (Meshram i sar., 2016a), kao i na temperaturi od 700°C (Senčanski i sar., 2017a). Ukoliko se ne primeni optimalna temperatura žarenja, može doći do slepljivanja katodnog materijala za aluminijski kolektor, što za posledicu ima smanjenje efikasnosti procesa valorizacije ciljanih metala. Yang i saradnici (2016) izvršili su TG-MS (termogravimetrija-masena spektrometrija) analizu termičkog razlaganja aktivnog katodnog materijala iz istrošene litijum-jonske ćelije na temperaturi od 50°C do 650°C. U svom radu oni navode da, prilikom termičkog tretmana katodnog materijala, temperatura treba da bude iznad 550°C (razlaganje PVDF), ali ispod 650°C (temperatura topljenja Al) kako bi se izbeglo slepljivanje katodnog materijala za aluminijsku foliju. Termički tretman ima prednosti u odnosu na druge predtretmanske tehnike, što se ogleda u jednostavnim operacijama tokom samog tretmana. Glavni nedostatak tehnike termičke obrade katodnog materijala ogleda se u tome, što se njom ne mogu reciklirati organska jedinjenja i što je neophodno instalirati opremu za prečišćavanje gasova koji se oslobađaju prilikom sagorevanja ugljenika i organskih jedinjenja.

U Tabeli 2.3. dat je prikaz hemijskog sastava katodnog materijala odvojenog od strujnog kolektora primenom termičkog tretmana.

Tabel 2.3. Hemijski sastav katodnog materijala nakon primene termičkog tretmana

Maseni udeo (%)							Literatura
Li	Co	Al	Cu	Fe	Ni	Mn	
5,45	42,39	0,15	0,10	0,02	0,29	0,32	Fu i sar., 2019
6,75	56,96	0,64	0,03	/	0,03	0,01	Lin i sar., 2019
6,91	60,18	0,44	/	/	/	/	Wang i sar., 2019
5,60	46,06	0,24	2,34	/	1,21	/	Golmohammadzadeh i sar., 2017
7,06	59,86	0,01 <	0,01 <	0,01 <	/	/	Zhou i sar., 2021

### 2.1.3.2. Rastvaranje veziva u organskom rastvaraču

Katodni materijal se može odvojiti od strujnog kolektora rastvaranjem veziva u odgovarajućim organskim rastvaračima, kao što su: N-metil-pirolidon (NMP), N,N-dimetil-formamid (DMF), N,N-dimetil-acetamid (DMAC), dimetil-sulfoksid (DMSO) (Ordoñez i sar., 2016) i aceton (Tong i sar., 2005).

Contestabile i saradnici (2001) predstavili su proces reciklaže litijum-jonskih baterija bez prethodnog razdvajanja katodnog i anodnog materijala. Interni aktivni elektrodni materijali se tretiraju 60 minuta sa N-metil-pirolidonom na 100°C u trajanju od 1 h. Postupkom filtracije izdvajaju se bakar i aluminijum, koji se nakon adekvatnog prečišćavanja mogu koristiti za razne namene. Uz neznatne izmene, pomenuti postupak je kasnije korišćen i u radovima Chena i sar. (2015a), Liu i Zhang (2016) i Li i sar. (2013).

U Tabeli 2.4. dato je poređenje stepena efikasnosti odvajanja elektrodnih materijala od strujnih kolektora postupkom rastvaranja veziva u organskim rastvaračima, pri različitim temperaturama u trajanju od 1 h.

Tabela 2.4. Stepen efikasnosti odvajanje elektrodnog materijala od strujnog kolektora upotrebom različitih organskih rastvarača (Tong i sar., 2005)

Rastvarač	Stepen efikasnosti procesa (%)		
	20°C	40°C	70°C
NMP	27,12	60,52	100
Aceton	27,06	80,66	70 (50°C)
DMSO*	20,83	50,73	80,17
DMF*	10,64	30,22	50,44

\*DMSO – dimetil-sulfoksid; DMF – N-N-dimetil-formamid.

Iz Tabele 2.4. može se videti da je NMP najefikasniji organski rastvarač za PVDF vezivo (rastvorljivost oko 200 g/kg rastvarača). Na temperaturi od 70°C, stepen efikasnosti rastvaranja PVDF iznosi 100%. Takođe, može se zapaziti da se upotrebom acetona na temperaturi od 40°C postiže značajan stepen efikasnosti rastvaranja PVDF od 80,66%. Međutim, sa povećanjem temperature aceton brzo ispari, što ga čini manje efikasnim od NMP (Tong i sar., 2005).

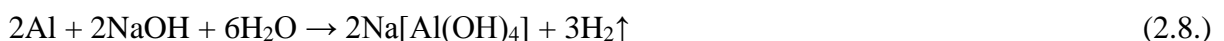
U Tabeli 2.5. dat je prikaz hemijskog sastava katodnog materijala dobijenog rastvaranjem veziva u NMP.

Tabela 2.5. Hemijski sastav katodnog materijala nakon rastvaranja veziva u NMP

Maseni udeo (%)							Literatura
Li	Co	Al	Cu	Fe	Ni	Mn	
6,69	58,11	/	/	/	0,39	0,14	Chen i sar., 2017
6,5	51,8	/	/	/	/	/	Liu i Zhang, 2016
6,5	51,8	/	/	/	/	/	Wang i sar., 2017
6,76	57,94	/	/	/	0,76	0,91	Li i sar., 2015b

### 2.1.3.3. Rastvaranje aluminijumske folije u NaOH

Za odvajanje katodnog materijala od aluminijumske folije može se koristiti i rastvor NaOH (Meng i sar., 2017). Za razliku od organskih rastvarača, koji omogućavaju rastvaranje organskog veziva, upotrebom NaOH dolazi do rastvaranja aluminijuma i oslobađanja aktivnog katodnog materijala. Alkalno rastvaranje aluminijuma izvodi se u ključalom rastvoru 5 mol/dm<sup>3</sup> NaOH u trajanju od 30 minuta. Nakon filtriranja, talog se ispira vrućom vodom do pH = 7, suši na temperaturi od 110°C, a potom žari na temperaturi od 600°C. Dobijeni filtrat je po hemijskom sastavu natrijum-aluminat (reakcija 2.8.) i kao takav može se koristiti u proizvodnji zeolita i aluminijuma (Senčanski i sar., 2017b).



Senčanski i saradnici (2017b) izvršili su poređenje stepena efikasnosti odvajanja katodnog materijala primenom različitih separacionih postupaka. Na osnovu dobijenih rezultata, zaključili su

da se najveća efikasnost odvajanja katodnog materijala (~100%) postiže postupkom alkalnog rastvaranja strujnog kolektora. Odvajanje katodnog materijala NMP-om, ovi autori su postigli stepen efikasnosti procesa od oko 68%. Pored male vrednosti procenta efikasnosti odvajanja katodnog materijala upotrebom NMP-a, autori kao nedostatak ovog postupka navode i visoku cenu hemikalija, što postupak čini neekonomičnim.

U Tabeli 2.6. dat je prikaz hemijskog sastava katodnog materijala nakon rastvaranja aluminijumske folije u NaOH.

Tabela 2.6. Hemijski sastav katodnog materijala nakon rastvaranja aluminijumske folije u NaOH

Maseni udeo (%)							Literatura
Li	Co	Al	Cu	Fe	Ni	Mn	
5,77	58,03	/	/	/	/	/	Meng i sar., 2017
5,0	43,3	10,2	0,7	/	/	/	Ferreira i sar., 2009

#### 2.1.3.4. *Ultrazvučni tretman*

Ultrazvučni tretman, u kombinaciji sa rastvaranjem veziva u odgovarajućem rastvaraču i/ili termičkim tretmanom, predstavlja najbolji izbor za odvajanja katodnog materijala od aluminijumskog kolektora (He i sar., 2017a; Li i sar., 2015b; Chen i Zhou, 2014).

Mehanizam odvajanja katodnog praha od aluminijumske folije primenom ultrazvuka može se sagledati sa dva aspekta. Prvo, ultrazvučni talasi obezbeđuju konvektivno kretanje rastvarača, pa se na taj način povećava brzina rastvaranja PVDF, što dovodi do rasta stepena efikasnosti odvajanja katodnog materijala. Drugi aspekt vezan je za proces kavitacije. U tečnoj fazi, u području niskog pritiska, formira se veliki broj sitnih vakumskih otvora, pri čemu gas iz rastvora ulazi u te otvore i formira mehurove vodene pare. U području visokog pritiska, dolazi do raspadanja kavitacionih mehurova i do oslobađanja velike količine energije. Oslobodena energija, na graničnoj površini katoda-rastvarač, dovodi do otpadanja katodnog materijala sa aluminijumske folije (He i sar., 2015).

## 2.2. Luženje katodnog materijala

### 2.2.1. *Optimalni uslovi procesa luženja katodnog materijala*

Luženje katodnog materijala podrazumeva proces prevođenja rastvorne komponente (najčešće LiCoO<sub>2</sub> i LiNiMnCoO<sub>2</sub>) iz čvrstog stanja u rastvor, uz korišćenje različitih agenasa. Prilikom izbora agenasa za luženje ili određene kombinacije agenasa, treba voditi računa o korozionom ponašanju agenasa, njegovoj ekonomskoj isplativosti, biorazgradivosti i mogućnosti jednostavne regeneracije (Pacović, 1980; Li i sar., 2015b). Kao agens za luženje katodnog materijala, koriste se neorganske i organske kiseline. Među neorganskim kiselinama, najčešće su ispitivane: sumporna kiselina (Yang i sar., 2011; Meshram i sar., 2016a; Nan i sar., 2005; Swain i sar., 2007; Li i sar., 2009a; Kang i sar., 2010; Shin i sar., 2005; Ferreira i sar., 2009; Li i sar., 2014; Zhu i sar., 2012; Yang i sar., 2020; Peng i sar., 2018; Porvali i sar., 2019; Porvali i sar., 2020), hlorovodonična kiselina (Li i sar., 2014; Barik i sar., 2017; Wang i sar., 2009; Shuva i Kurny, 2013a; Shuva i Kurny, 2013b), azotna kiselina (Castillo i sar., 2002; Lee i Rhee, 2002) i fosforna kiselina (Chen i sar., 2017; Pinna i sar., 2017).

U cilju određivanja optimalnih uslova luženja katodnog materijala, neophodno je ispitati uticaj većeg broja procesnih parametara (Slika 2.4.). Optimizacija procesa luženja je neophodan korak u hidrometalurškom procesu reciklaže litijum-jonskih baterija, kako bi postupak bio primenljiv i na industrijskom nivou.



Slika 2.4. Procesni parametri u postupku luženja katodnog materijala

Nan i saradnici (2005) su kao agens za luženje  $\text{LiCoO}_2$  koristili sumpornu kiselinu. Rezultati njihovog rada ukazuju da stepen efikasnosti luženja raste sa porastom koncentracije i temperature upotrebljenog agensa. Upotrebom  $4 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  na temperaturi od  $90^\circ\text{C}$  postignut je stepen izluženja  $\text{Co} > 95\%$ .

Swain i saradnici (2007) ispitivali su luženje katodnog materijala pomoću  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i ukazali na mogućnost povećanja stepena efikasnosti procesa uvođenjem  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao redukcionog sredstva. Upotrebom  $\text{H}_2\text{O}_2$ , stepen efikasnosti izluženja  $\text{Co}$  i  $\text{Li}$  može se povećati sa 34% na 99,99% za  $\text{Co}$ , i sa 74% na 99,99% za  $\text{Li}$ .

Li i saradnici (2009a) koristili su isti sistem za luženje kao i Swain i sar. (2007) tokom rastvaranje elektrodnog materijala. Upotrebom  $3 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  i  $1,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$  na temperaturi od  $70^\circ\text{C}$  i vremenu trajanja procesa od 1 h, postigli su stepen izluženja  $\text{Co}$  od 99,4%. Kang i saradnici (2010) lužili su katodni prah (11,9%  $\text{Co}$ ; 1,3%  $\text{Li}$ ; 4,6%  $\text{Cu}$ ; 0,2%  $\text{Fe}$ ; 0,04%  $\text{Mn}$ ; 0,1%  $\text{Ni}$  i 5,1%  $\text{Al}$ ) sa  $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  u prisustvu 6%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pod datim eksperimentalnim uslovima, 92%  $\text{Co}$  je valorizovano iz istrošenih  $\text{Li}$ -jonskih baterija. Međutim, opisani postupak nije pogodan za proizvodnju  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  visoke čistoće.

Shin i saradnici (2005) proučavali su proces reciklaže  $\text{Li}$ -jonske baterije, čija je katoda izrađena od  $\text{LiCoO}_2$ . Nakon niza mehaničkih procesa, katodni prah je lužen na  $75^\circ\text{C}$  sa  $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  u prisustvu 15%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Zaostali ugljenik i organsko vezivo, otežavali su proces filtracije rastvora nakon luženja. Kako bi izbegli nastali problem, autori su pre luženja žarili katodni materijal

na temperaturi od 900°C. Međutim, žarenje katode na ovako visokoj temperaturi dovelo je do slepljivanja LiCoO<sub>2</sub> za aluminijum, prouzrokujući smanjenje stepena efikasnosti procesa.

Ferreira i saradnici (2009) razvili su hidrometalurški proces luženja katodnog materijala upotrebom NaOH i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kao agenasa za luženje. Katoda je prvo lužena sa NaOH, kako bi se uklonio Al, a potom sa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uz dodatak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, u cilju rastvaranja Co i Li. Efikasnost rastvaranja Al je rasla sa porastom koncentracije NaOH (1-15%), dok temperatura nije imala značajan uticaj na proces rastvaranja. Autori su zaključili da je H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> od suštinskog značaja za kinetiku procesa luženja katodnog materijala, kao i za utrošak sumporne kiseline.

Li i saradnici (2014) su u predtretmanskome postupku odvojili aluminijumsku foliju od katodnog materijala rastvaranjem veziva u NMP-u. Dobijeni katodni materijal sušen je na 120°C tokom 24 h, a potom žaren u peći na 700°C, kako bi se eliminisao ugljenik i PVDF. Radi efikasnijeg luženja, katodni materijal je podvrgnut procesu drobljenja, a potom rastvoren u 2 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uz primenu ultrazvučnog tretmana. Primenom opisanog postupka, stepen izluženja Co iznosio je od 46 do 48%, dok je stepen izluženja Li imao vrednost od 97%.

Meshram i saradnici (2016a) izvršili su poređenje stepena efikasnosti luženja katodnog materijala, kada se kao agens za luženje koristila H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, uz dodatak NaHSO<sub>3</sub> ili H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kao redukcionih sredstava. U prisustvu 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na temperaturi od 95°C sa 1 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i koncentracijom čvrste faze od 50 g/dm<sup>3</sup>, postignut je stepen izluženja Co od 79,2% i stepen izluženja Mn od 84,6%. Pri sličnim uslovima, sa dodatkom NaHSO<sub>3</sub> kao redukcionog agenasa, postignut je stepen izluženja Co od 91,6% i stepen izluženja Mn od 87,9%.

Yang i saradnici (2011) ispitivali su proces luženja LiCoO<sub>2</sub> u vodenom rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Eksperimentalni rezultati ovih istraživača ukazali su da se kobalt u potpunosti može rastvoriti u datom sistemu pri sledećim uslovima: koncentracija H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,4 mol/dm<sup>3</sup>, vreme luženja = 0,5 h, temperatura luženja = 70°C i kada je masa Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> jednaka početnoj masi katodnog materijala.

Yang i saradnici (2020) upotrebili su hidrazin-sulfat kao redukciono sredstvo u procesu izluženja Li, Ni, Co i Mn iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija. Rezultati njihovog rada ukazali su da 97% Li, 96% Ni, 95% Co i 86% Mn može biti izluženo pri sledećim uslovima: koncentracija H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2 mol/dm<sup>3</sup>, vreme luženja = 1 h, temperatura luženja = 80°C, koncentracija čvrste faze = 50 g/L i kada je koncentracija hidrazin-sulfata = 30 g/L.

Peng i saradnici (2018) primenili su postupak selektivnog rastvaranja Li i Co iz LiCoO<sub>2</sub> primenom askorbinske kiseline kao redukcionog agenasa. U predtretmanskome postupku izvršeno je drobljenje istrošenih litijum-jonskih baterija, magnetna separacija i prosejavanje. Dobijeni materijal je rastvoren u 2 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, na 80°C u trajanju od 90 minuta. Primenom navedenih postupaka, izluženo je 95,7% Li, 93,8% Co i svega 0,7% Cu. U lužnom ostatku detektovan je visok sadržaj bakra u elementarnom stanju, koji se može koristiti kao polazna sirovina za dalju preradu. Askorbinska kiselina se može uspešno primeniti kao redukciono sredstvo i u postupku rastvaranja mešovite katodne materijala (Chen i sar., 2020).

Porvali i saradnici (2020) ispitivali su mogućnost korišćenja fero jona i bakra u svojstvu redukcionih agenasa u procesu luženja katodnog materijala u niskokoncentrovanoj sumpornoj kiselini. Oni su našli da prisustvo fero jona omogućava konverziju Co<sup>3+</sup> u Co<sup>2+</sup>, dok elementarni

bakar redukuje  $\text{Fe}^{3+}$  u  $\text{Fe}^{2+}$ . Takođe, autori ukazuju na to, da stepen izluženja kobalta dostiže vrednost od 92%, čak i uslovima kada je pH vrednost rastvora nešto ispod 3.

Sumporna kiselina se pokazala kao efikasno sredstvo u procesu luženja katodnog materijala, ali samo u prisustvu redukcionih sredstava. Kako bi izbegli upotrebu redukcionog sredstava, [Porvali i sar. \(2019\)](#) su u procesu luženja katodnog materijala, kao agens za luženje koristili hlorovodoničnu kiselinu. Kao prednost primenjenog procesa, autori navode povoljnu kinetiku procesa i potpuno rastvaranje litijuma.

[Barik i saradnici \(2017\)](#) proučavali su uticaj različitih procesnih parametara (koncentracija HCl, vreme luženja, temperatura luženja) na stepen izluženja Co i Mn. Rezultati studije su ukazali na činjenicu da se više od 99% Co i Mn mogu rastvoriti u  $1,75 \text{ mol/dm}^3$  HCl, na temperaturi od  $50^\circ\text{C}$ , u trajanju od 90 min.

[Wang i saradnici \(2009\)](#) ispitivali su uticaj koncentracije HCl, vremena luženja i temperature luženja na stepen efikasnosti rastvaranja tri vrste katodnog materijala ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  i  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ). Autori su došli do zaključka, da sa porastom koncentracije HCl, vremena i temperature luženja, raste i stepen izluženja korisnih metala kod sve tri vrste ispitivanog katodnog materijala. Kako bi pronašli optimalne uslove luženja, ovi istraživači su napravili kompozitni uzorak sastavljen od mešavine  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  i  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , u masenom odnosu 1:1:1. Rezultati njihovog rada ukazuju da se 99,5% Co, 99,9% Li, 99,8% Ni i 99,8% Mn može izlužiti kada se kompozitni materijal luži sa  $4 \text{ mol/dm}^3$  HCl na  $80^\circ\text{C}$ , u trajanju od 60 minuta i pri koncentraciji čvrste faze od 0,02 g/ml.

[Li i saradnici \(2014\)](#) proučavali su dejstvo ultrazvuka na stepen efikasnosti izluženja Li i Co iz  $\text{LiCoO}_2$ , uz primenu HCl kao agensa za luženje. Došli su do saznanja da se korišćenjem  $2 \text{ mol/dm}^3$  HCl, pri temperaturi od  $60^\circ\text{C}$  i primenom ultrazvuka snage od 90 W, nakon 5 h luženja, postiže stepen izluženja Co od 76,42% i Li od preko 95%. Takođe, oni su uočili, da se sa primenom ultrazvuka snage od 120 W, smanjuje stepen izluženja oba metala.

[Zhang i saradnici \(1998\)](#) izvršili su poređenje stepena efikasnosti procesa luženja katodnog materijala upotrebom tri agensa za luženje ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  i HCl). U sva tri slučaja zabeležen je porast stepena efikasnosti luženja sa porastom koncentracije upotrebljenog agensa, ali su najbolje rezultate [Zhang i saradnici](#) dobili upotrebom hlorovodonične kiseline. Više od 99% Co i Li je izluženo, kada je u svojstvu agensa za luženje korišćena HCl  $4 \text{ mol/dm}^3$ , na temperaturi od  $80^\circ\text{C}$  i vremenu trajanja procesa od 60 minuta.

[Shuva i Kurny \(2013a\)](#) su uz HCl koristili  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao redukciono sredstvo. Zapazili su da se upotrebom  $\text{H}_2\text{O}_2$  može značajno povećati stepen efikasnosti rastvaranja  $\text{LiCoO}_2$ . Takođe, zaključili su da sa porastom koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  raste i stepen efikasnosti procesa, kao i da se najbolji rezultati postižu kada se  $\text{H}_2\text{O}_2$  koristi u koncentraciji od 3,5%.

Bez obzira na visok stepen efikasnosti procesa, upotrebom hlorovodonične kiseline u procesu luženja katodnog materijala dolazi do oslobađanja toksičnog gasa ( $\text{Cl}_2$ ). Kako bi proces bio bezbedan, oslobođeni gas se mora ukloniti apsorpcijom, elektrolitičkim postupkom, ili se direktno vratiti u hidrometalurški proces ([Porvali i sar., 2019](#)).

[Castillo i saradnici \(2002\)](#) razvili su bezbedan i ekonomičan postupak za valorizaciju korisnih komponenti iz istrošenih Li-jonskih baterija. Postupak se zasnivao na selektivnom rastvaranju

katodnog materijala u  $\text{HNO}_3$ , hemijskom tretmanu filtrata i termičkom tretmanu čvrstog ostatka. Spektrofotometrijske analize ukazale su da se primenom  $1,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$  u svojstvu agensa za luženje katodnog materijala, može postići stepen izluženja Li od oko 100%.

U cilju ekstrakcije Li i Co iz aktivnog katodnog materijala, Lee i Rhee (2002) koristili su  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol/dm}^3$ . Na temperaturi od  $75^\circ\text{C}$ , pri koncentraciji čvrste faze od  $20 \text{ g/L}$  i pri trajanju procesa od 30 min, postigli su stepen izluženja Co od 40% i Li od 75%. Kako bi povećali stepen efikasnosti procesa, autori su tokom procesa luženja dodali 0,8%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dodatkom redukcionog agensa, povećali su stepen izluženja oba metala na 85%.

Chen i saradnici (2017) ispitivali su mogućnost primene hidrometalurškog postupka u procesu valorizacije vrednih metala iz istrošenih litijum-jonskih baterija koristeći fosforu kiselinu kao agens za luženje, ali i kao sredstvo za taloženje. Rezultati urađene studije ukazuju da preko 99% Co može biti izluženo i valorizovano u obliku  $\text{Co}_3(\text{PO})_4$  pri sledećim uslovima: koncentracija  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,7 \text{ mol/dm}^3$ , vreme luženja = 1 h, temperatura luženja =  $40^\circ\text{C}$ , koncentracija čvrste faze =  $20 \text{ mL/g}$  i koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2 = 4\%$ .

Pinna i saradnici (2017) koristili su  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  za dobijanje  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  kao krajnjeg produkta u procesu rastvaranja  $\text{LiCoO}_2$ . Oni nalaze da je korišćenjem  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kao sredstva za luženje katodnog materijala, pojednostavljen proces dobijanje  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , da se čuvaju prirodni resursi i štiti životna sredina.

U Tabeli 2.7. prikazani su optimalni uslovi procesa luženja katodnog materijala primenom najčešće korišćenih neorganskih kiselina. Kako su prikazane vrednosti za stepen izluženja metala dobijene pri različitim eksperimentalnim uslovima, primenom različitih predtretmanskih tehnika, ne može se izvršiti poređenje stepena efikasnosti korišćenih kiselina. Na osnovu rezultata brojnih studija, može se zaključiti da stepen efikasnosti procesa u velikoj meri zavisi od vrste i koncentracije primenjene kiseline, temperature, kao i od prisustva određenog redukcionog sredstva.

Tabela 2.7. Optimalni uslovi procesa luženja katodnog materijala upotrebom neorganskih kiselina

Agens za luženje	Redukciono sredstvo	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Vreme (h)	Stepen izluženja (%)	Literatura
$1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$	5% $\text{H}_2\text{O}_2$	95	4	Li = 94,5; Co = 79,2; Mn = 84,6; Ni = 96,4	Meshram i sar., 2016a
$4 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$	/	90	4	Co = 95	Nan i sar., 2005
$2 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$	5% $\text{H}_2\text{O}_2$	75	0,5	Li = 94; Co = 93	Swain i sar., 2007
$3 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$	$1,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$	70	1	Li = 94,5; Co = 99,4	Li i sar., 2009a
$2 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$	6% $\text{H}_2\text{O}_2$	60	1	Li = 97; Co = 98	Kang i sar., 2010

Nastavak Tabele 2.7.

2 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75	1/6	Li ~ 100; Co ~ 100	Shin i sar., 2005
4 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	40	1	Li = 100; Co = 97	Ferreira i sar., 2009
2 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,55 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	40	5	Li = 97,25; Co = 47,66	Li i sar., 2014
2 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60	2	Li = 87,5; Co = 96,3	Zhu i sar., 2012
1 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,78% NaHSO <sub>3</sub>	95	4	Li = 93,25; Co = 85,11; Mn = 83,69 Ni = 92,36	Meshram i sar., 2016a
0,4 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	70	0,5	Co = 98	Yang i sar., 2011
2 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 g/L N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	80	1	Li = 97; Co = 95; Mn = 86; Ni = 96	Yang i sar., 2020
3 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	glukoza	95	2	Li = 96; Co = 98	Chen i sar., 2018b
3 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	saharoza	95	2	Li = 100; Co = 96	Chen i sar., 2018b
3 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	celuloza	95	2	Li = 100; Co = 54	Chen i sar., 2018b
2 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	80	1,5	Li = 95,7; Co = 93,8;	Peng i sar., 2018
1,75 mol/dm <sup>3</sup> HCl	/	50	1,5	Co = 99; Mn = 99	Barik i sar., 2017
4 mol/dm <sup>3</sup> HCl	/	80	2	Li = 97; Co = 99	Li i sar., 2009b
4 mol/dm <sup>3</sup> HCl	/	80	1	Li = 99,9; Co = 99,5; Mn = 99,8; Ni = 99,8	Wang i sar., 2009
2 mol/dm <sup>3</sup> HCl	/	60	5	Li = 95; Co = 76,42	Li i sar., 2014
2 mol/dm <sup>3</sup> HCl	/	60-80	1,5	Li = 100; Co = 100	Takacova i sar., 2016
3 mol/dm <sup>3</sup> HCl	3,5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80	1	Li = 89; Co = 89	Shuva i Kurny, 2013a
1 mol/dm <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub>	1,7 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75	1	Li = 95; Co = 95	Lee i Rhee, 2002



### 2.3. Kinetika i mehanizam luženje katodnog materijala

Luženje katodnog materijala je heterogena reakcija koja se odvija na granici čvrsto-tečno (Li i sar., 2017). Čvrsta čestica se smatra neporoznom i prvobitno je okružena fluidnim filmom kroz koji se odvija prenos mase između čvrste čestice i struje fluida. Tokom odvijanja reakcije, sloj proizvoda formira se oko neizreagovanog jezgra (Liu i sar., 2019).

Zhang i sar. (2018a) smatraju da se proces luženja katodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih baterija odvija u tri uzastupna stadijuma (Slika 2.5a):

I stadijum: Difuzija reaktanta do površine čvrste faze kroz struju fluida;

II stadijum: Prodiranje i difuzija reaktanta kroz sloj proizvoda do površine neizreagovanog jezgra;

III stadijum: Hemijska reakcija reaktanta sa čvrstom materijom na reakcionoj površini.

Kinetičke jednačine koje opisuju proces luženja katodnog materijala mogu se klasifikovati u četiri modela: model koji je kontrolisan hemijskom reakcijom (Model 1), model koji je kontrolisan procesom difuzije (Model 2), logaritamski model (Model 3) i Avramijev model (Model 4) (Li i sar., 2017; Zhang i sar., 2018a; Wang i sar., 2021).

- Model 1:  $1-(1-x)^{1/3}=k_1t$
- Model 2:  $1-2/3x-(1-x)^{2/3}=k_2t$
- Model 3:  $(-\ln(1-x))^2=k_3t$
- Model 4:  $\ln(-\ln(1-x)) = \ln k_4 + n \ln t$

gde je:

x - stepen izluženja,

$k_1, k_2, k_3$  i  $k_4$  - konstante brzine reakcije kod Modela: 1, 2, 3 i 4 ( $\text{min}^{-1}$ ),

t - vreme luženja (min),

n - red reakcije.

U cilju pronalaska stadijuma koji kontroliše brzinu procesa, neophodno je eksperimentalne podatke uvrstiti u postojeće kinetičke jednačine. Visoka vrednost za koeficijent korelacije ( $R^2$ ) ukazuje na stadijum koji u razmatranom procesu određuje brzinu reakcije. Kako bi se obezbedila tačnost pretpostavke, izračunava se vrednost energije aktivacije ( $E_a$ ) korišćenjem Arenijusove jednačine.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.9.)$$

Za praktičnu primenu, najčešće se koristi integralni oblik Arenijusove jednačine:

$$\ln K = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (2.10.)$$

gde je:

$E_a$  - energija aktivacije (kJ/mol),

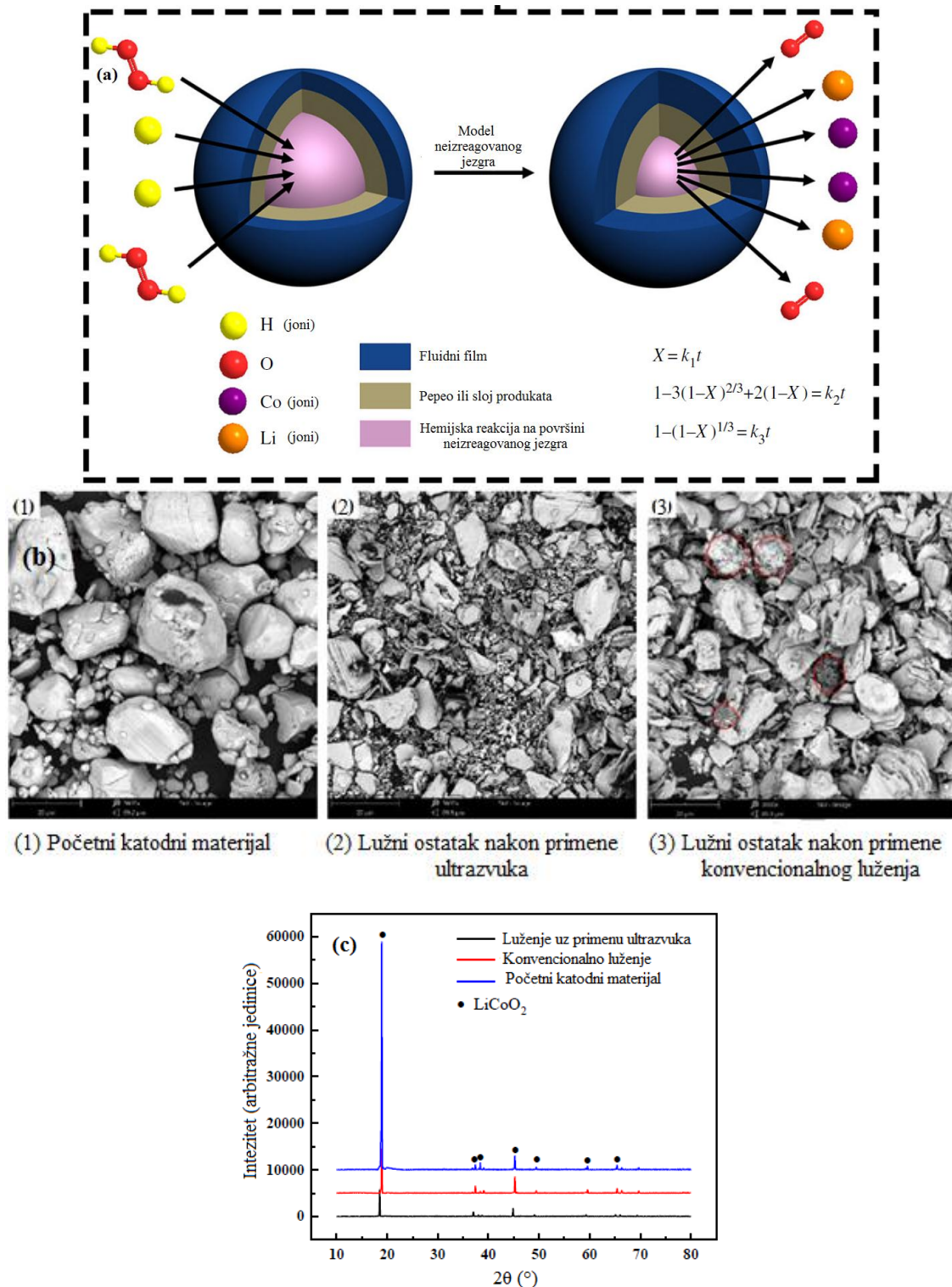
A - faktor frekvence (predeksponencijalni faktor/umnožak),

k - konstanta brzine reakcije,

R - univerzalna gasna konstanta ( $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),

T - temperatura (K).

Proces luženja kontrolisan je difuzijom ukoliko je dobijena vrednost energije aktivacije u opsegu od 5-15 kJ/mol. Hemijska reakcija kontroliše brzinu procesa ako je vrednost energije aktivacije veća od 42 kJ/mol. Vrednost energije aktivacije u opsegu od 15-42 kJ/mol, ukazuje da je proces luženja pod mešovitom kontrolom (Zhang i sar., 2018b).



Slika 2.5. (a) Model neizreagovanog jezgra (Liu i sar., 2019); (b) Proces luženja LiCoO<sub>2</sub>; (c) Difraktogram lužnog ostatka (Jiang i sar., 2018)

Jiang i saradnici (2018) proučavali su kinetiku luženja LiCoO<sub>2</sub> u sistemu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uz primenu ultrazvuka. Vrednosti energije aktivacije za kobalt i litijum ukazuju da je proces luženja difuziono kontrolisan. Primenom ultrazvuka veličina čestica je smanjena ispod 1 μm (Slika 2.5b). Smanjenje čestica katodnog materijala je posledica porasta vrednosti temperature i pritiska, što je dovelo do pucanja formiranih mehurova i narušavanja kompaktnosti pasivnog filma nastalog tokom odvijanja hemijske reakcije. Kod konvencionalnog luženja zabeležena je aglomeracija katodnog materijala. Prosečna veličina čestica iznosila je oko 10 μm. Difraktogrami prikazani na Slici 2.5c ukazuju da ne postoji razlika u sastavu produkata procesa luženja LiCoO<sub>2</sub> nakon primene ultrazvuka i nakon konvencionalnog postupka luženja LiCoO<sub>2</sub>.

Jha i saradnici (2013) u svom radu navode je proces rastvaranja litijuma iz LiCoO<sub>2</sub> u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hemijski kontrolisan proces, a da je kinetika rastvaranja kobalta difuziono kontrolisan proces.

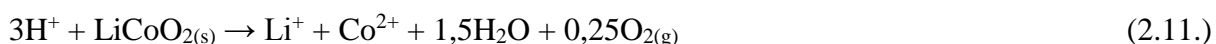
Takacova i saradnici (2016) zapazili su da se rastvaranje katodnog materijala sumpornom kiselinom odvija u dva stadijuma. Prvi stadijum procesa (15-20 min od početka luženja) kontrolisan je hemijskom reakcijom ( $E_a(\text{Co}) = 43\text{-}48 \text{ kJ/mol}$ ,  $R^2 = 0,9894\text{-}0,9959$ ) i zavisi od koncentracije H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Drugi stadijum procesa je difuziono kontrolisana ( $E_a(\text{Co}) = 3\text{-}5 \text{ kJ/mol}$ ,  $R^2 = 0,9761\text{-}0,9894$ ;  $E_a(\text{Li}) = 4\text{-}6 \text{ kJ/mol}$ ,  $R^2 = 0,9918\text{-}0,9933$ ) i zavisi od koncentracije kiseline i temperature.

Shuva i Kurny (2013b) su prilikom proučavanja kinetike luženja LiCoO<sub>2</sub> hlorovodoničnom kiselinom pretpostavili da su čvrste čestice LiCoO<sub>2</sub> sfernog oblika i da se rastvaraju po modelu neizreagovanog jezgra. Na eksperimentalne podatke primenili su dati model i došli do zaključka da je rastvaranje Co i Li hemijski kontrolisana reakcija, što nije bilo u skladu sa izračunatom energijom aktivacije ( $E_a(\text{Co}) = 27,72 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_a(\text{Li}) = 23,83 \text{ kJ/mol}$ ).

Takacova i saradnici (2016) smatraju da se rastvaranje Co i Li iz LiCoO<sub>2</sub> u HCl-u odvija u dva stadijuma. U prvom stadijumu procesa brzina rastvaranje Co kontrolisana je hemijskom reakcijom ( $E_a(\text{Co}) = 40\text{-}48 \text{ kJ/mol}$ ), a u drugom stadijumu procesa, brzina rastvaranje Co kontrolisana je difuzijom hlora iz rastvora do granične površine i hemijskom reakcijom formiranja hlorida na reakcionoj površini ( $E_a(\text{Co}) = 20\text{-}26 \text{ kJ/mol}$ ). Za razliku od Co, kinetika rastvaranja Li u prvom stadijumu procesa je pod mešovitom kontrolom, a u drugom stadijumu procesa kinetika reakcije je kontrolisana difuzijom hlora.

Lee i Rhee (2003) proučavali su kinetiku izluženja Li i Co iz LiCoO<sub>2</sub> upotrebom HNO<sub>3</sub>. Rezultati njihove studije ukazuju da je brzina rastvaranja Co i Li obrnuto proporcionalna njihovim jonskim koncentracijama. Vrednosti energije aktivacije za Co i Li, izračunate korišćenjem Arenijusove jednačine, iznosile su 52,3 i 47,70 kJ/mol. Dobijeni rezultati za energiju aktivacije ukazuju da je brzina reakcije hemijski kontrolisana.

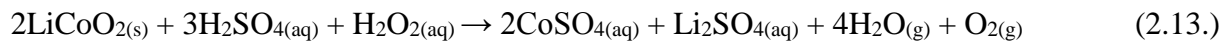
Uopšteni mehanizam luženja LiCoO<sub>2</sub> sa kiselinama može se prikazati sledećom reakcijom (Zeng i sar., 2014):



Zbog jake hemijske veze između kobalta i kiseonika, rastvaranje LiCoO<sub>2</sub> u kiselinama je otežano (Shin i sar., 2005). U odsustvu redukcionog sredstva, LiCoO<sub>2</sub> se rastvara i najverovatnije

prelazi u nerastvoran oblik  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , što zahteva dodatni utrošak kiseline da bi se formirao rastvorljiv produkt (Ferreira i sar., 2009).

Sa dodatkom  $\text{H}_2\text{O}_2$ , kiseonik nastao u reakciji 2.12., omogućava konverziju  $\text{Co}^{3+}$  u  $\text{Co}^{2+}$ , što se može predstaviti reakcijom 2.13. (Zhu i sar., 2012).



U kiseljoj sredini,  $\text{H}_2\text{O}_2$  može da reaguje kao oksidaciono, i kao redukciono sredstvo, što se može videti iz reakcija 2.14. i 2.15. (Zhang i sar., 2015):



gde je  $E^\circ$ - standardni elektrodni potencijal za date reakcije.

U slučaju luženja  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  se ponaša kao redukciono sredstvo u skladu sa reakcijom 2.15. Međutim, može da deluje i kao oksidaciono sredstvo sa većinom elemenata i jedinjenja prisutnih u litijum-jonskoj bateriji. U Tabeli 2.8. prikazani su standardni elektrodni potencijali za polureakcije čije je odvijanje moguće pri luženju  $\text{LiCoO}_2$  u vodenoj sredini, na temperaturi od  $30^\circ\text{C}$  (Porvali i sar., 2020).

Tabela 2.8. Standardni redukcionni potencijali za date polureakcije (Porvali i sar., 2020)

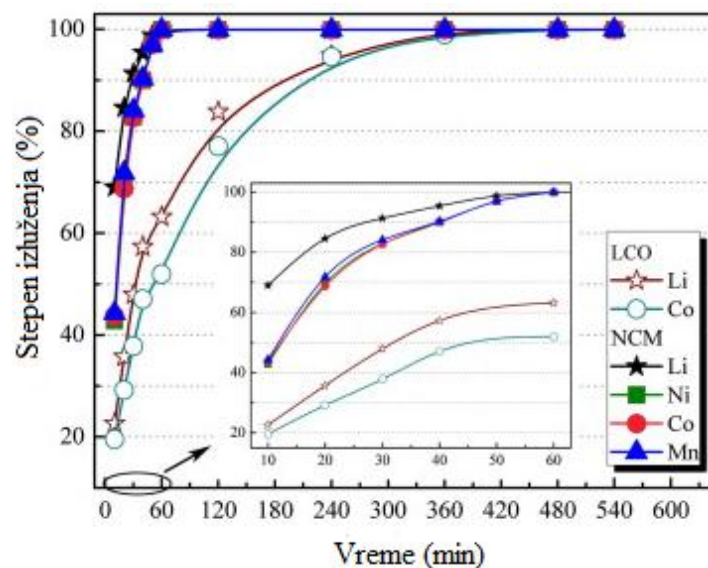
Polureakcija	Standardni elektrodni potencijal (V)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,408
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$	0
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	0,160
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$	0,337
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$	0,515
$\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_{2(\text{l})}$	0,619
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0,644
$\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	1,225
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{l})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,832
$\text{LiCoO}_{2(\text{s})} + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Li}^+ + \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	2,152

Nayl i saradnici (2017) proučavali su kinetiku rastvaranja mešovitog katodnog materijala u  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u prisustvu  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Model neizreagovanog jezgra bio je najpogodniji za fitovanje eksperimentalnih rezultata. Nakon urađene kinetičke analize procesa, utvrđeno je da hemijska reakcije kontroliše brzinu procesa. Vrednosti energije aktivacije za Li, Ni, Mn i Co kretale su se u opsegu od 30,1 do 41,4 kJ/mol.

Meshram i saradnici (2015) uradili su kinetičku analizu procesa luženja mešovitog katodnog materijala u  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u prisustvu  $\text{NaHSO}_3$  kao redukcionog sredstva. Model neizreagovanog jezgra

pokazao se kao nepogodan za fitovanje eksperimentalnih rezultata. Kinetičke krive linearizovane su korišćenjem logaritamskog modela. Izračunate vrednosti energije aktivacije za Li, Co i Ni potvrdile su pretpostavku, da je proces luženja difuziono kontrolisan. Autori napominju da eksperimentalni podaci dobijeni za Mn ne odgovaraju pomenutom modelu, što objašnjavaju prisustvom Mn u više oksidacionih stanja u katodnom materijalu. Takođe, ističu da se Mn nalazi u fazi koja ima spinelnu strukturu, a kojoj ne pogoduju zadati uslovi rastvaranja. Rezultati SEM-EDS (Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetska disperzivnim spektrometrom) analize početnog katodnog materijala i lužnog ostatka pokazuju da u netretiranom katodnom materijalu  $\text{LiCoO}_2$  ima nepravilnu morfološku strukturu. Meshram i saradnici uočavaju da je u lužnom ostatku došlo do smanjenja veličine čestica katodnog materijala i promene njihove strukture. Većina čestica je imala sunderast oblik koji se dovodi u vezu sa difuzijom sredstva za luženje na površini čvrste čestice.

He i saradnici (2017b) izvršili su poređenje kinetike luženja  $\text{LiCoO}_2$  i  $\text{LiNiMnCoO}_2$  pri sledećim eksperimentalnim uslovima: koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 \text{ mol/dm}^3$ , koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1\%$ , temperatura =  $40^\circ\text{C}$ , brzina mešanja 400 o/min i koncentracija čvrste faze = 40 g/L. Kinetičke krive procesa luženja, predstavljene na Slici 2.6., ukazuju da ne postoji značajna razlika u kinetici luženja dva različita tipa ispitivanih katodnih materijala, ali je proces luženja  $\text{LiNiMnCoO}_2$  daleko brži u poređenju sa brzinom luženja  $\text{LiCoO}_2$ . Slična veličina jonskog radijusa za  $\text{Li}^+$  (0,76 Å) i  $\text{Ni}^{2+}$  (0,69 Å) verovatno je uslovlila neuređenost kristalne rešetke i omogućila lakše razaranje strukture  $\text{LiNiMnCoO}_2$ , odnosno omogućila brže rastvaranje ovog tipa katodnog materijala.



Slika 2.6. Kinetičke krive luženja  $\text{LiNiMnCoO}_2$  i  $\text{LiCoO}_2$  u sistemu  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  (He i sar. 2017b)

Za proučavanje kinetike heterogenih reakcija koristi se i jednačina Avramija, koja opisuje proces luženja koji je pod hemijskom i difuzionom kontrolom (Sokić i sar., 2009). Zhuang i saradnici (2019) koristili su pomenuti model za kinetičku analizu procesa luženja  $\text{LiCoO}_2$  u mešavini dve kiseline. Dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sa pomenutim modelom autori objašnjavaju smanjenjem masenog udela metala u čvrstoj fazi tokom procesa luženja.

Na osnovu pregledane literature iz oblasti luženja katodnog materijala u neorganskim kiselinama, može se zapaziti da postoje neslaganja oko izbora kinetičkih modela i određivanja stadijuma koji kontroliše brzinu procesa pri sličnim eksperimentalnim uslovima. Predtretman katodnog materijala, kao i stepen istrošenosti same baterije, mogu imati značajan uticaj na stepen izluženja metala, kao i na izračunate vrednosti energije aktivacije (Tabela 2.9.).

Tabela 2.9. Kinetičke jednačine za proces luženja katodnog materijala

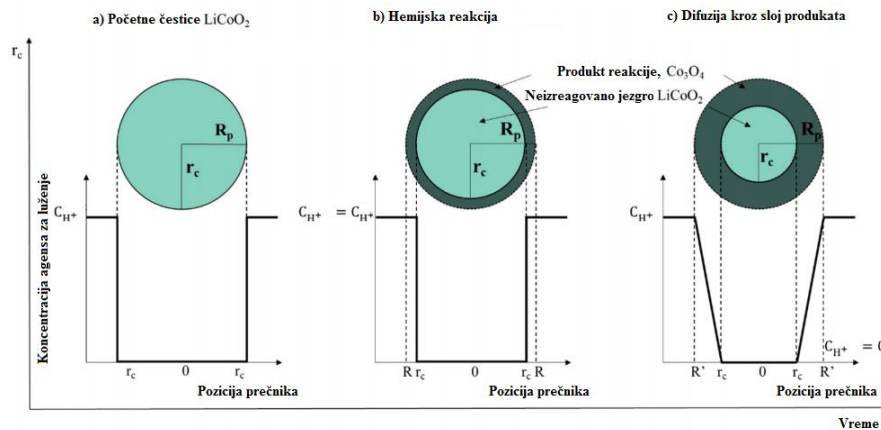
Katodni materijal	Sistem za luženje	Kinetička jednačina	Energija aktivacije (kJ/mol)	Literatura
LiCoO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$1-2/3x-(1-x)^{2/3}=k_2t$	Li: 11,63; Co: 3,85	Jiang i sar., 2018
LiCoO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$1-(1-x)^{1/3}=k_1t$ $1-2/3x-(1-x)^{2/3}=k_2t$	Li: 32,4; Co: 59,81	Jha i sar., 2013
LiCoO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Li <sub>0,45</sub> Ni <sub>1,05</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1-(1-x)^{1/3}=k_1t$ $1-2/3x-(1-x)^{2/3}=k_2t$	Faza I i II: Li: 16,72 i 6,08 Co: 43,4 i 3,66;	Takacova i sar., 2016
LiCoO <sub>2</sub>	HCl	$1-(1-x)^{1/3}=k_1t$	Li: 23,83; Co: 27,72	Shuva i Kurny, 2013b
LiCoO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Li <sub>0,45</sub> Ni <sub>1,05</sub> O <sub>2</sub>	HCl	$1-(1-x)^{1/3}=k_1t$ $1-2/3x-(1-x)^{2/3}=k_2t$	Faza I i II: Li: 40,4 i 20,5; Co: 17,4 i 9,3	Takacova i sar., 2016
Mešoviti katodni materijal	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$1-(1-x)^{1/3}=k_1t$	Li: 37,4; Co: 41,4; Mn: 30,1; Ni: 36,7	Nayl i sar., 2015
Mešoviti katodni materijal	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$(-\ln(1-x))^2=k_3t$	Li: 20,4; Co: 26,8; Ni: 21,7	Meshram i sar., 2015
LiNi <sub>0,5</sub> Co <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,3</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	$\ln[-\ln(1-x)] = \ln k_4 + n \ln t$	Li: 45,83; Co: 81,38; Ni: 83,01; Mn: 92,35	Zhuang i sar., 2019

U svom najnovijem radu, [Cerrillo-Gonzalez i sar. \(2020a\)](#) navode da, bez obzira na dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sa modelom neizreagovanog jezgra i Avramijevim modelom, pomenuti modeli ne uzimaju u obzir fizičko-hemijske karakteristike čestica katodnog materijala. Autori ističu dve bitne činjenice, koje se moraju uzeti u razmatranje prilikom kinetičke analize procesa luženja katodnog materijala u kiseloj sredini:

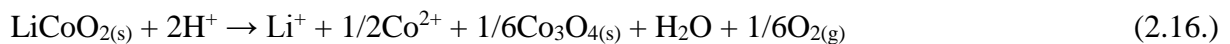
- Proces ekstrakcije Li i Co prilikom rastvaranja LiCoO<sub>2</sub> ne odvija se u stehiometrijskom odnosu 1:1. Tačnije, količina ekstrahovnog Li je dva puta veća u odnosu na Co.
- Oblik krive rastvaranja Li ukazuje na obrazovanje platoa, nakon što stepen izluženja Li dostigne vrednost oko 65-70%.

Polazeći od prethodno iznetih tvrdnji, [Cerrillo-Gonzalez i sar. \(2020a\)](#) izvršili su modifikaciju postojećeg modela neizreagovanog jezgra (Slika 2.7.). Model [Cerrillo-Gonzaleza i saradnika](#) se zasniva na sledećim pretpostavkama:

- Čestice LiCoO<sub>2</sub> su sfernog oblika, sa prosečnom početnom veličinom od 5 μm. Tokom odvijanja procesa luženja dolazi do smanjenja prečnika neizreagovanog jezgra, dok broj čestica LiCoO<sub>2</sub> ostaje nepromenjen.
- Ekstrakcija Li i Co iz LiCoO<sub>2</sub> se odvija u stehiometrijskom odnosu 2:1 (reakcija 2.16.), pri čemu na spoljnoj površini čestice neizreagovanog jezgra dolazi do formiranja čvrstog produkta (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).



Slika 2.7. Promena veličine čestice  $\text{LiCoO}_2$  sa vremenom (a) Početni izgled čestice (b) Proces luženja kontrolisan hemijskom reakcijom (c) Proces luženja kontrolisan difuzijom kroz sloj produkata (Cerrillo-Gonzalez i sar., 2020a)



Detaljna matematička analiza svakog pojedinačnog stadijuma procesa prikazana je u radu Cerrillo-Gonzalez i sar. (2020a).

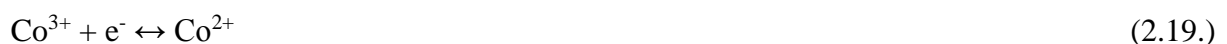
#### 2.4. Valorizacija metala iz lužnih rastvora

Za valorizaciju metala iz rastvora nakon luženja koriste se različite metode, među kojima su najzastupljenije: elektrohemijsko taloženje, solventna ekstrakcija i hemijska precipitacija (Dalini i sar., 2020).

##### 2.4.1. Elektrohemijsko taloženje

Proces elektrolitičkog izdvajanja metala iz rastvora je široko zastupljen proces i zasniva se na osnovnim zakonima elektrohemije. Step en čistoće valorizovanog metala zavisi, pre svega, od čistoće polaznog rastvora, kao i od uslova pod kojima se proces izvodi (Pacović, 1998).

Myoung i saradnici (2002) predložili su elektrohemijski postupak za izdvajanje jona  $\text{Co}^{2+}$  iz rastvora dobijenog luženjem  $\text{LiCoO}_2$  sa  $\text{HNO}_3$ . Na voltamogramu, koji je dobijen linearnom voltametrijom, oblik krive ukazuje da se elektrodukcija odvija u više koraka. Na potencijalu od  $-0,8$  V uočava se katodni pik, koji postaje izraženiji sa povećanjem koncentracije  $\text{LiCoO}_2$ . Reakcioni mehanizam se može sagledati na osnovu sledećih reakcija:



Redukcijom rastvorenog kiseonika i nitratnih jona (reakcija 2.17. i 2.18.) može doći do povećanja lokalne pH vrednosti na površini elektrode, što omogućava taloženje Co u obliku  $\text{Co(OH)}_2$  (reakcija 2.20.).

Yu i saradnici (2015) izvršili su elektrolitičko izdvajanje Co iz kiselo-sumpornog rastvora koristeći platinu u svojstvu anode, dok je katoda bila izrađena od Co. Nakon luženja otpadnog  $\text{LiCoO}_2$ , izvršena je neutralizacija rastvora u cilju uklanjanja Fe i Al prema sledećim reakcijama:



Posle procesa neutralizacije, izvršeno je filtriranje rastvora i dobijeni filtrat poslat na dalju obradu. Usledilo je zagrevanje elektrolita na temperaturi od 55-60°C, a potom je primenjena gustina struje od 240 A/m<sup>2</sup>. Primenom opisanog postupka stepen iskorišćenja struje iznosio je 90,01%, pri čemu je dobijen Co čistoće 99,88%.

Freitas i Garcia (2007) ispitivali su mogućnost elektrolitičkog taloženja Co iz lužnog rastvora koji je dobijen rastvaranjem 9,17 g katodnog materijala u 470 ml HCl 3 mol/dm<sup>3</sup> sa dodatkom 30 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Najveći stepen iskorišćenja struje od 96,90% zabeležen je pri pH vrednosti rastvora od 5,40. Autori napominju da pri navedenoj pH vrednosti rastvora redukcija Co se vrši iz  $\text{Co(OH)}_2$ , pri čemu je izbegnuta mogućnost ugradnje jona vodonika u strukturu dobijene prevlake.

Garcia i saradnici (2016) ispitivali su mogućnost formiranja zaštitnog filma ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) na čeliku. Nakon elektrolitičkog izdvajanja Co iz kiselo-sumpornog rastvora, pri pH vrednosti od 3, dobijeni materijal je žaren u atmosferi kiseonika na 800°C, u trajanju od 200 h. Rezultati ispitivanja pokazali su da dobijeni oksidni sloj pruža mnogo veći stepen zaštite od korozije u poređenju sa znatno skupljim materijalima, kao što je čelik (AISI 304).

Rafsanjani-Abbasi i saradnici (2018) koristili su lužni rastvor kao elektrolit pri elektrolitičkom taloženju Co. Lužni rastvor dobijen je pri optimalnim uslovima rastvaranja  $\text{LiCoO}_2$  u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u prisustvu askorbinske kiseline kao redukcionog sredstva. Elektrodepozicija Co izvedena je na ugljeničnom čeliku, pri gustini struje od 200 mA/cm<sup>2</sup>, u trajanju od 600 s. Kako bi se poboljšale morfološke osobine dobijene prevlake, u rastvor nakon luženja dodata je i borna kiselina. Rezultati XRF (Rendgenska fluorescentna analiza) i FT-IR (Infracrvena Spektroskopija sa Furijeovom transformacijom) analize ukazuju na prisustvo kompleksa  $\text{LiCo(CO)}_4$  u formiranoj prevlaci.

Dutta i saradnici (2018) sproveli su elektrolitičko taloženje Co na katodi od titanijuma, dok je anoda bila izgrađena od legure olovo-antimon. Proces elektrolize izveden je pri gustini struje od 200 A/m<sup>2</sup>, na temperaturi od 60°C i vremenu trajanja procesa od 4 h. pH vrednost elektrolita podešena je dodavanjem NaOH i kretala se u opsegu od 4-4,2. Stepenski iskorišćenja struje iznosio je 92%. Autori su zapazili da sa porastom primenjene gustine struje dolazi do pada stepena iskorišćenja struje.

Ordoñez i saradnici (2016) navode da se procesom elektrolize mogu valorizovati jedinjenja kobalta sa izuzetno visokim stepenom čistoće, s obzirom da se u sam proces ne uvode druge supstance čime je izbegnuto uvođenje nečistoća, dok kao najveći nedostatak ovog procesa ističu veliku potrošnju električne energije.



### 2.4.2. Solventna ekstrakcija

Pri solventnoj ekstrakciji odvija se difuzioni proces prenosa rastvorene supstance iz jedne tečne faze u drugu. Prva faza je uglavnom vodeni rastvor iz kojeg je neophodno ekstrahovati određenu supstancu (obično jone nekog metala). Druga faza je određeno organsko jedinjenje (ekstragens) koje ciljane jone prevodi u organsku fazu, tako što ih samo rastvara, ili stupa i u hemijsku reakciju sa njima. Na taj način dolazi do raslojavanja, pri čemu se organska faza izdvaja iznad tečne faze (Pacović, 1980).

U zavisnosti od vrste katodnog materijala koji se luži, u rastvoru nakon luženja mogu se naći joni sledećih metala: Al(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II) i Li(I). U hidrometalurškim procesima, za separaciju metala i za njihovu valorizaciju najčešće se koriste sledeći ekstragensi: Acorga M5640 (Nan i sar., 2005; Suzuki i sar., 2012; Nan i sar., 2006; Pranolo i sar., 2010), bis-(2,4,4-trimetil-pentil) fosfinska kiselina (Cyanex 272) (Dorela i Mansur, 2007; Nan i sar., 2005; Swain i sar., 2007; Kang i sar., 2010; Wang i sar., 2012; Mantuano i sar., 2006; Dutta i sar., 2018; Virolainen i sar., 2017) di-etil-heksil fosforna kiselina (DEHPA) ili 2-etil-heksil fosfinska kiselina mono-2-etil-heksil ester (PC-88A) (Zhang i sar., 1998; Suzuki i sar., 2012; Nguyen i sar., 2014) i di-(2-etil-heksil) fosforna kiselina (D2EHPA) (Zhang i sar., 1998; Wang i sar., 2016; Yang i sar., 2017).

Boukraa (2020) koristi D2EHPA kao ekstragens za izdvajanje litijuma i kobalta iz kiselo sulfatnog rastvora. Najveći stepen ekstrakcije Co od 93,9% i Li od 11,4% postignut je iz sulfatnog rastvora koncentracije 0,01 mol/dm<sup>3</sup>. Ekstrakcija Co i Li korišćenjem D2EHPA kao ekstragensa odvija se po mehanizmu katjonske izmene.

Chen i saradnici (2015c) koristili su D2EHPA obogaćen sa kobaltom za separaciju Co i Mn iz lužnog rastvora. Preko 99% Mn je ekstrahovano pri sledećim eksperimentalnim uslovima: vreme ekstrakcije = 5 min; pH = 3,5; koncentracija Co-D2EHPA = 15 %, odnos organska faza-vodena faza = 1:1.

Shuya i saradnici (2020) razvili su jednostavan i efikasan metod za ekstrakciju Ni, Mn i Co iz rastvora dobijenog luženjem katodnog materijala sa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol/dm<sup>3</sup> u prisustvu 0,97 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na temperaturi od 80°C i vremenu trajanja procesa od 30 minuta. U procesu solventne ekstrakcije prelaznih metala korišćena je neodekanska kiselina. Stepem efikasnosti ekstrakcije za Co, Ni i Mn iznosio je 98,47%, 99,18% i 97,05%, respektivno. Nakon primene solventne ekstrakcije, 92% Li zaostalo je u vodenoj fazi i naknadno istaloženo sa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Stepem čistoće dobijenog Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> iznosio je 99,61%.

U solventnim ekstrakcionim procesima korišćenjem mešavine pojedinih ekstragenasa, može se postići sinergistički efekat i na taj način povećati selektivnost ekstrakcije ili separacije metala (Wang i sar., 2012; Cerpa i Alguacil, 2004; Cheng, 2006).

Suzuki i saradnici (2012) su za separaciju Al, Cu, Co i Li iz kiselo-sumpornog rastvora koristili metodu solventne ekstrakcije. U prvoj fazi procesa, selektivna ekstrakcija Cu je izvršena upotrebom ekstragensa Acorga M5640, pri čemu se pH vrednost rastvora kretala u opsegu od 1,5-2,0. Nakon ekstrakcije Cu, u vodenoj fazi su zaostali Al, Co i Li. U drugoj fazi procesa, Al je ekstrahovan korišćenjem ekstragensa PC-88A, pri čemu je pH vrednost rastvora bila u opsegu od 2,5-3,0. U trećoj fazi procesa, za valorizaciju Co i Li upotrebljena je smeša dva ekstragensa (PC-88A + trioktilamin-TOA). Suzuki i saradnici ističu da je opisani postupak separacije metala iz

istrošenih Li-jonskih baterija naročito važan za valorizaciju bakra, jer smatraju da će se u skoroj budućnosti osetiti posledice smanjenja zaliha bakra iz prirodnih izvora.

Zhao i saradnici (2011) ispitivali su mogućnost korišćenja pojedinačnih ekstragenasa, PC-88A i Cyanex 272, kao i njihove mešavine, u postupku separacije Li, Co i Mn iz sintetički pripremljenog lužnog rastvora. Rezultati njihove studije ukazuju da se najveći stepen ekstrakcije postiže za Co, potom sledi Mn i najniži stepen ekstrakcije zabeležen je za Li, bez obzira da li su korišćeni pojedinačni ekstragenasi ili njihova mešavina.

U Tabeli 2.10. prikazane su prednosti i ograničenja prilikom upotrebe pojedinih ekstragenasa u procesu ekstrakcije vrednih metala iz lužnih rastvora, dok su u Tabeli 2.11. date literaturne vrednosti za stepen ekstrakcije metala upotrebom različitih ekstragenasa.

Tabela 2.10. Poređenje različitih ekstragenasa koji se koriste u postupku ekstrakcije metala iz lužnih rastvora (Dalini i sar., 2020)

Ekstragens	Prednosti	Nedostaci
D2EHPA	Niska cena koštanja; pH < 3,5	Nije pogodan za lužne rastvore koji sadrže više od 10 g/dm <sup>3</sup> Co
Cyanex 272	Visok stepen efikasnosti pri procesu separacije Co od Ni	Nije pogodan za separaciju Mn od Co
Cyanex 301	Selektivna separacija Co i Ni od Mn	Visoka cena koštanja
Cyanex 301	Selektivna separacija Co	Visoka cena koštanja

Tabela 2.11. Stepen ekstrakcije metala iz rastvora nakon luženja

Katodni materijal	Sistem za luženje	Ekstrakcioni agens	Stepen ekstrakcije (%)	Literatura
LiCoO <sub>2</sub>	3 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acorga M5640	Cu = 96; Co = 2,4	Nan i sar., 2005
LiCoO <sub>2</sub>	3 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acorga M5640	Cu = 98,5; Co = 16,3; Ni = 5,6	Nan i sar., 2006
/	2 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	saponifikovan Cyanex 272	Co = 99,9; Ni = 1	Kang i sar., 2010
LiCoO <sub>2</sub> + LiNiMnCoO <sub>2</sub>	2 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na-Cyanex 272	Co = 98,8; Mn = 98,9	Chen i sar., 2018a
LiNiMnCoO <sub>2</sub>	2 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	saponifikovan Cyanex 272	Co = 88,2; Li = 0,7	Sattar i sar., 2019
LiCoO <sub>2</sub>	8 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cyanex 272	Cu = 50; Co = 68; Li = 39; Al = 98	Mantuano i sar., 2006
LiCoO <sub>2</sub>	4 mol/dm <sup>3</sup> HCl	PC-88A	Co = 99,99; Li = 13	Zhang i sar., 1998

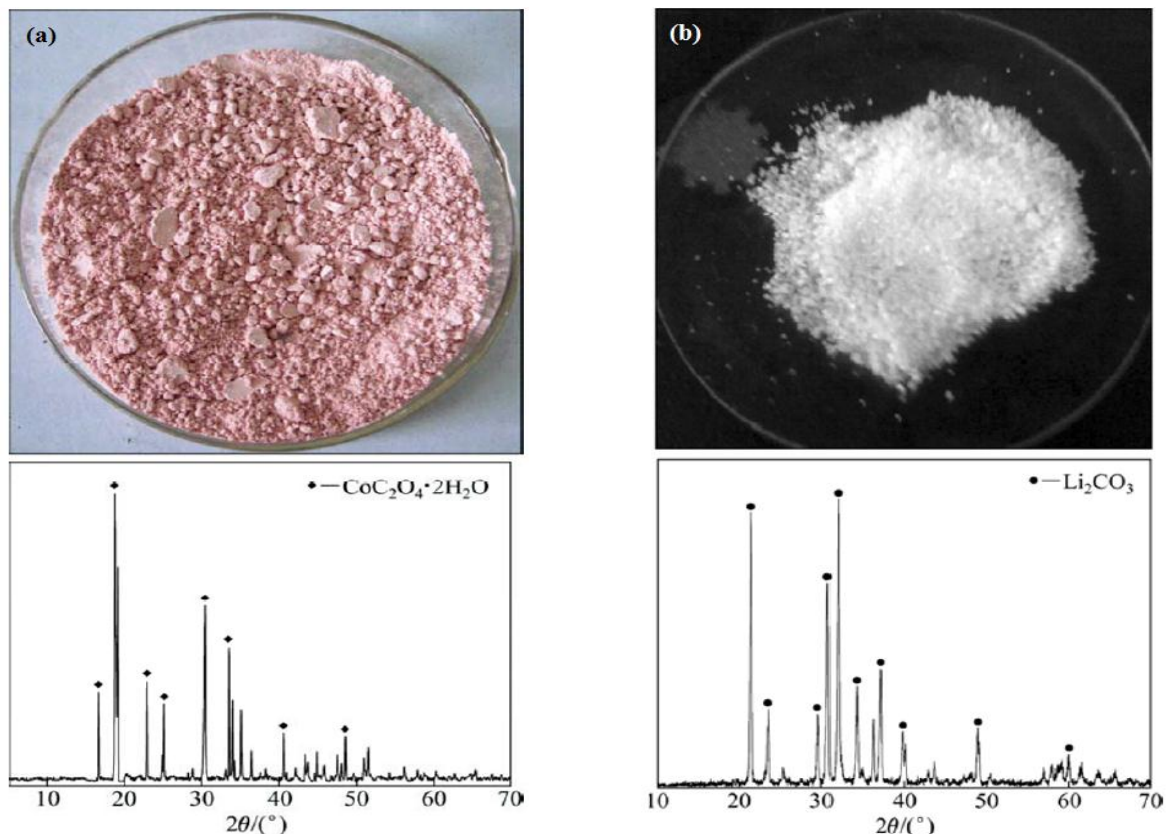
### 2.4.3. Hemijsko taloženje

Osnovni princip hemijskog taloženja je prevođenje jona metala iz rastvora dobijenog u procesu luženja u nerastvoran oblik i to najčešće korišćenjem NaOH kao taložnog sredstva (Contestabile i sar., 2001; Castillo i sar., 2002). Postupak hemijskog taloženja uglavnom se primenjuje prilikom uklanjanja Al, Fe i Cu, ali je u više radova (Zhu i sar., 2012; Joulié i sar., 2014; Nayl i sar., 2017) hemijska precipitacija korišćena i za selektivno taloženje jona Co, Li, Ni i Mn iz lužnih rastvora upotrebom različitih reagenasa.

Zhu i saradnici (2012) ispitivali su mogućnost valorizacije Co i Li iz lužnog rastvora dobijenog rastvaranjem  $\text{LiCoO}_2$  u sistemu  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Nakon uklanjanja nečistoća, amonijum-oksalat je dodat u lužni rastvor, pri čemu je došlo do taloženja Co po sledećoj reakciji :



Optimalni uslovi taloženja Co iz kiselo-sulfatnog rastvora su: molarni odnos  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  i  $\text{Co}^{2+} = 1,2:1,00$ ; pH vrednost rastvora = 2; temperatura =  $50^\circ\text{C}$ ; vreme taloženja = 1 h; brzina mešanja = 300 o/min. Pri datim optimalnim uslovima, 97,4% kobalt-oksalata je istaloženo sa udelom nečistoća od 0,32%. XRD difraktogram, kao i izgled dobijenog produkta prikazan je na Slici 2.8a.



Slika 2.8. Produkti dobijeni u procesu taloženja (a) Co i (b) Li iz kiselo-sulfatnog rastvora (Zhu i sar., 2012)

Nakon taloženja kobalta, u filtrat je dodat natrijum-karbonat što je dovelo do taloženja Li po sledećoj reakciji:



Optimalni uslovi taloženja Li iz kiselo-sulfatnog rastvora su: molarni odnos  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i  $\text{Co}^{2+}$  = 1,1 : 1,00; pH vrednost rastvora = 10; temperatura = 50°C; vreme taloženja = 1 h; brzina mešanja = 300 o/min.

Rezultati XRD analize, prikazani na Slici 2.8b, ukazuju na prisustvo kristalne faze  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Eksperimentalni rezultati ukazuju da je 71% Li istaloženo u obliku  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , sa udelom nečistoća od 0,52. Prisustvo kobalta nije zabeleženo u formiranom produktu.

Shih i saradnici (2019) smatraju da NaOH nije pogodan za separaciju Co, Mn i Ni iz lužnih rastvora, zbog sličnih pH vrednosti taloženja hidroksida ovih metala ( $\text{pK}_{\text{sp}}(\text{Co}) = 14,2$ ;  $\text{pK}_{\text{sp}}(\text{Ni}) = 12,7$  i  $\text{pK}_{\text{sp}}(\text{Mn}) = 15,26$ ). Autor Shih sa saradnicima ističe da  $\text{Mn}^{2+}$  može da se istaloži u obliku  $\text{MnO}_2$  koristeći kalijum-permanganat kao oksidaciono sredstvo (reakcije 2.25.-2.26.).



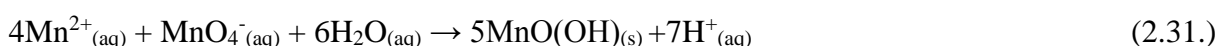
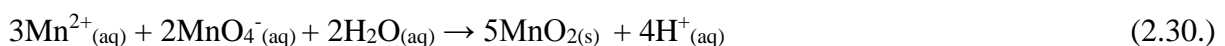
Međutim, zbog visokih vrednosti potencijla redukcije (reakcija 2.27 i 2.28),  $\text{KMnO}_4$  ne može da se koristi u postupku oksidacionog taloženja  $\text{CoO}_2$  i  $\text{NiO}_2$  iz kiselo lužnih rastvora.

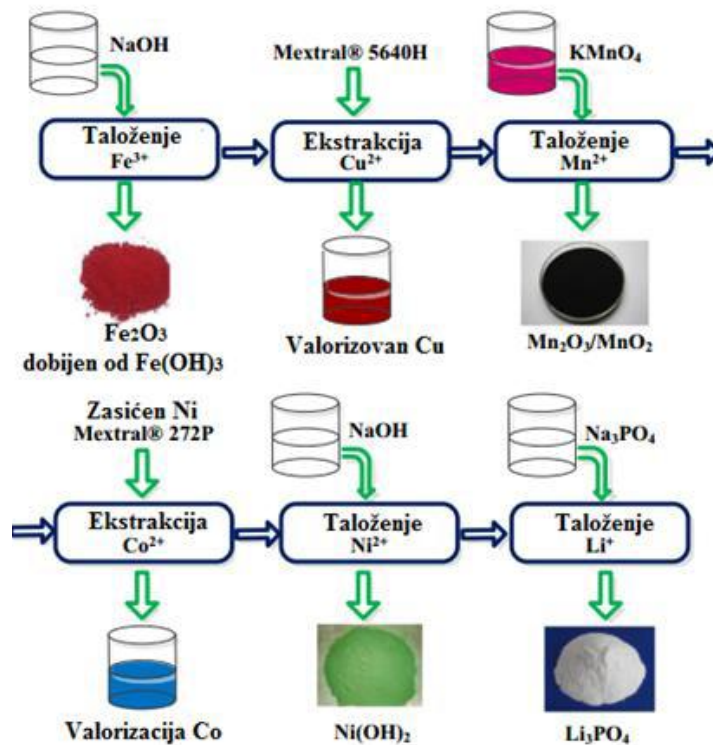


Chen i saradnici (2015b) koristili su kombinovani hidrometalurški proces za separaciju i valorizaciju metala iz istrošenog katodnog materijala. Proces odvajanja i dobijanja metala se može sagledati kroz sledeće stadijume:

1. Uklanjanje jona Fe podešavanjem pH vrednosti rastvora dobijenog nakon luženja,
2. Selektivna ekstrakcija Cu upotrebom ekstragensa Mextral 5640H,
3. Oksidaciono taloženje korišćenjem  $\text{KMnO}_4$ ,
4. Separacija i valorizacija Co korišćenjem ekstragensa Mextral 272P obogaćenog niklom,
5. Talozenje i valorizacija Ni i Li iz rastvora nakon luženja.

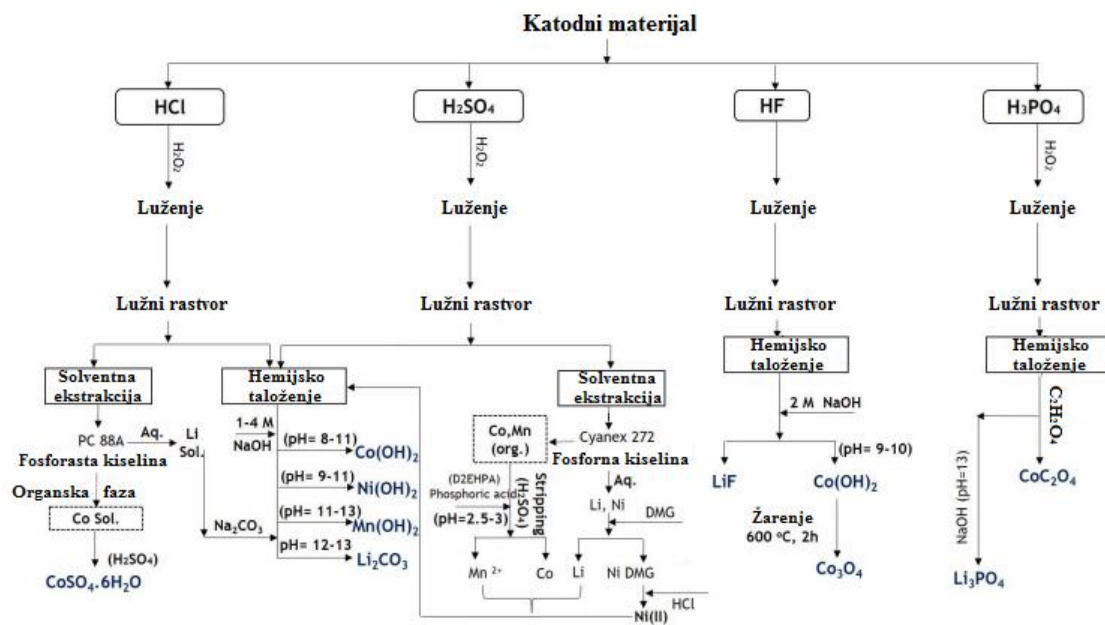
Reakcije taloženja, koje prate date stadijume, predstavljene su reakcijama 2.29.-2.33., dok je tehnološka šema celokupnog procesa prikazana na Slici 2.9.





Slika 2.9. Valorizacija Fe, Cu, Mn, Ni i Li iz kiselu-sumpornog rastvora primenom hemijskog taloženja i solventne ekstrakcije (Chen i sar., 2015b)

Na Slici 2.10. prikazana je tehnološka šema hidrometalurškog procesa valorizacije vrednih metala iz lužnih rastvora dobijenih u procesu rastvaranja katodnog materijala upotrebom različitih neorganskih kiselina.



Slika 2.10. Tehnološka šema hidrometalurškog procesa valorizacije vrednih metala iz kiselu lužnih rastvora (Meshram i sar., 2020)

Kako bi tehnološki proces razvijen u laboratorijskim uslovima bio primenljiv i na industrijskom nivou, neophodno je izvršiti ekonomsku analizu datog procesa. Sattar i saradnici (2020) uradili su ekonomsku analizu hidrometalurškog procesa valorizacije metala iz kiselo-sumpornog rastvora. Troškovi procesa, kao i profit koji se može ostvariti nakon reciklaže 1 t istrošenih litijum-jonskih baterija prikazani su u Tabeli 2.12.

Tabela 2.12. Ekonomska analiza procesa reciklaže istrošenih litijum-jonskih baterija (Sattar i sar. 2020)

Procesi	Reagensi	Cena koštanja upotrebljenih reagenasa (\$)	Cena koštanja reagenasa (\$ / t)	Valorizovani produkti (kg)	Cena valorizovanih produkata (\$)
Luženje	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30,5	275		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,3	600		
Taloženje Mn	KMnO <sub>4</sub>	6,6	1.400	278,6 MnO <sub>2</sub>	97
Taloženje Ni	dimetilglioksim	2,8	1.000	346,2 Ni	1.929
Ekstrakcija Co primenom solventne ekstrakcije	Cyanex 272	71	10.886	882,4 CoSO <sub>4</sub> ·xH <sub>2</sub> O	734
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,6	275		
Taloženje Li	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50,1	550	714,2 Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	172
Drugi troškovi		2.250		Ukupna vrednost	2.932
<b>Ukupni troškovi</b>		<b>2.445,9</b>			
<b>Ostvareni profi</b>		<b>\$ 476,1/t</b>			

### **3. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA**

LiCoO<sub>2</sub> pripada prvoj generaciji katodnih materijala i predstavlja komponentu sa najvećim potencijalom za reciklažu. Potreba za valorizacijom kobalta iz istrošenih litijum-jonskih baterija se ne može zanemariti. Takođe, ne može se zanemariti ni njegova kancerogenost, mutagenost i opšta toksičnost za zdravlje ljudi. Litijum, kao jedna od glavnih komponenti litijum-jonskih baterija, predstavlja veoma vredan metal sa mnogim industrijskim primenama, ali može izazvati i ozbiljne ekološke probleme (pretežno zbog reaktivnosti sa H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>).

Dosadašnja istraživanja u oblasti reciklaže litijum-jonskih baterija uglavnom su usmerena na proučavanje kinetike rastvaranja LiCoO<sub>2</sub> u organskim i neorganskim kiselinama, u cilju poboljšanja efikasnosti industrijskih procesa valorizacije metala. Zbog jake hemijske veze između kobalta i kiseonika, za potpuno rastvaranje LiCoO<sub>2</sub> u kiselinama, potrebno je prisustvo redukcionog sredstva. U najvećem broju dosadašnjih istraživanja, u svojstvu redukcionog agensa korišćen je H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Međutim, istraživanja usmerena na rastvaranje LiCoO<sub>2</sub> u kiseljoj sredini, ukazuju da nema studija koje se bave ispitivanjem mogućnosti primene SO<sub>2</sub> kao redukcionog sredstva u procesu valorizacije kobalta iz istrošenih litijum-jonskih baterija. Takođe, urađene kinetičke analize procesa luženja LiCoO<sub>2</sub> u kiseljo-sulfatnoj sredini, ukazuju da ne postoji usaglašenost oko izbora kinetičkog modela koji opisuje kinetiku rastvaranja katodnog materijala. Na osnovu literaturno dostupnih podataka ustanovljeno je da postoji jako mali broj studija koje ispituju mogućnost valorizacije kobalta primenom metode elektrolitičkog taloženja iz lužnih rastvora.

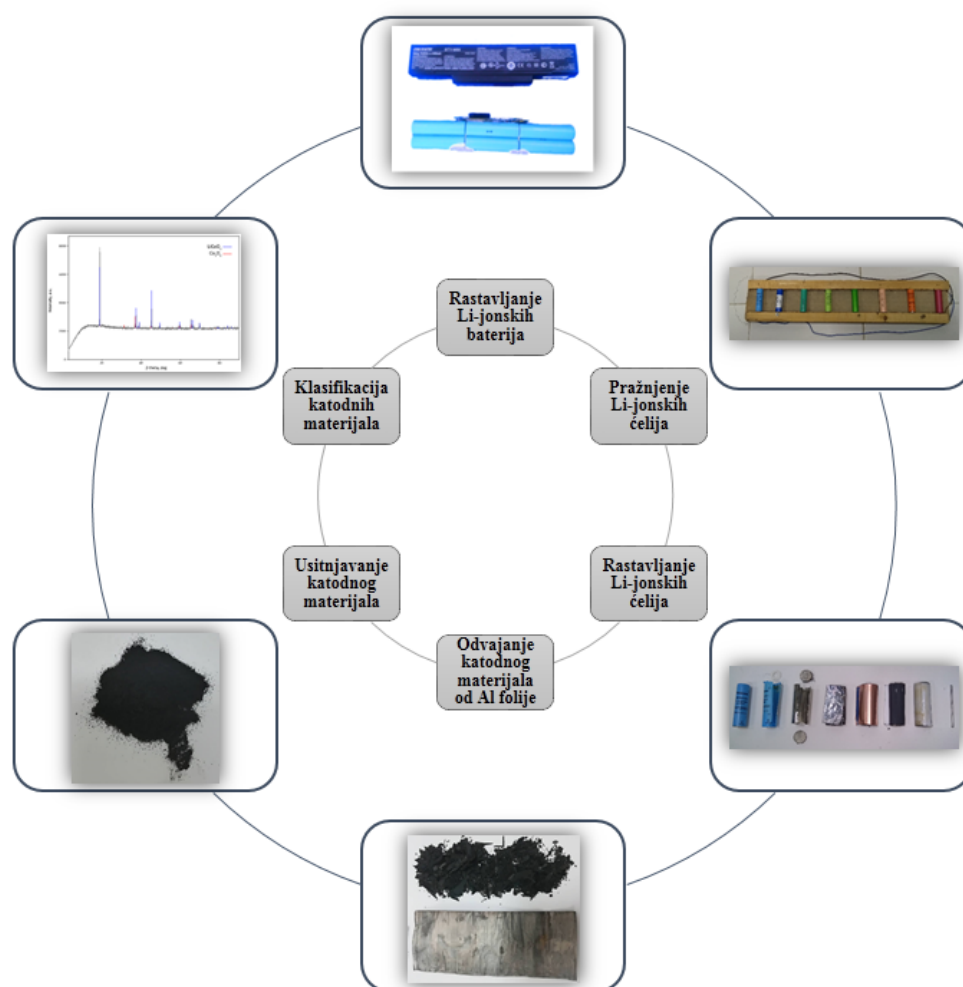
Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti razvoja hidrometalurškog postupka valorizacije kobalta iz termički tretiranog katodnog materijala. U okviru istraživanja biće ispitana mogućnost primene različitih kinetičkih modela sa ciljem što boljeg razumevanja kinetike rastvaranja LiCoO<sub>2</sub> u atmosferi azota, atmosferi kiseonika i atmosferi sumpor-dioksida. Za potrebe doktorske disertacije formiraće se i aparatura koja će omogućiti praćenje koncentracije kobalta bez smanjenja početne zapremine lužnog rastvora, uz dobijanje informacije o valentnom stanju jona kobalta. Rezultati disertacije omogućiće izvođenje komparativne analize procesa luženja katodnog materijala u različitim sredinama. Takođe, biće ispitana mogućnost valorizacije kobalta iz lužnih rastvora primenom metode elektrolitičkog taloženja.

Cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije je iznalaženje načina i metoda u poboljšanju predtretmanskim tehnikama u procesu reciklaže istrošenih litijum-jonskih baterija, što će omogućiti smanjenje heterogenosti polaznog katodnog materijala za luženje. Takođe, jedan od ciljeva istraživanja u disertaciji biće i razvijanje metodologije za klasifikaciju litijum-jonskih baterija na osnovu hemijskog sastava katodnih materijala. Dobijeni eksperimentalni rezultati treba da omoguće pojašnjenje mehanizma izluženja kobalta iz LiCoO<sub>2</sub>. Sprovedena istraživanja imaće za cilj da detaljno prouče svaki stadijum u hidrometalurškom postupku reciklaže baterija, da se sagledaju nedostaci pojedinih faza procesa, da se isti unaprede, kako bi proces reciklaže bio primenljiv i na industrijskom nivou. Razvijeni postupak za valorizaciju kobalta iz istrošenih litijum-jonskih baterija treba da omogući efikasno tretiranje elektronskog otpada, jer se na taj način štiti životna sredina i čuvaju prirodne zalihe ovog metala.

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

### 4.1. Predtretman litijum-jonskih baterija

Proces valorizacije kobalta iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija počinje predtretmanom baterija koji se sastoji od niza stupnjeva prikazanih na Slici 4.1.



Slika 4.1. Predtretman litijum-jonskih baterija

Objašnjenje za svaki od koraka predtretmana litijum-jonskih baterija prikazanih na Slici 4.1. biće dato u poglavljima 4.1.1. , 4.1.2., 4.1.3., 4.1.4., 4.1.5. i 4.1.6.



#### *4.1.1. Rastavljanje litijum-jonskih baterija na pojedinačne litijum-jonske ćelije*

Za potrebe istraživanja sakupljeno je 40 istrošenih litijum-jonskih baterija iz laptop računara različitih proizvođača. U proseku, svaka litijum-jonska baterija sastojala se od 6 litijum-jonskih ćelija.

U postupku ručnog rastavljanja litijum-jonskih baterija korišćeni su nož i odvijač. Nakon uklanjanja plastičnog kućišta baterija, vizuelnom identifikacijom izdvojene su 22 vrste litijum-jonskih ćelija. Vizuelna identifikacija litijum-jonskih ćelija izvršena je na osnovu boje plastičnog omotača ćelija, boje prstena oko pozitivnog terminala i serijskog broja ćelija. Ćelije su označene rednim brojevima od 1 do 22.

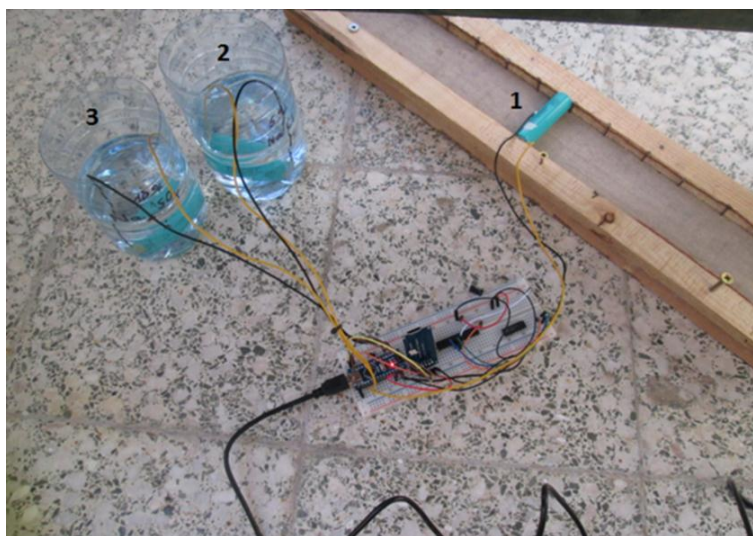
#### *4.1.2. Pražnjenje litijum-jonskih ćelija*

Kako bi se proverila ispravnost litijum-jonskih ćelija, izmeren je napon svake pojedinačne ćelije korišćenjem digitalnog multimetra, model DT830D. Litijum-jonske baterije, bez obzira na njihovu ispravnost, sadržale su određeni broj ćelija čiji je napon bio preko 3,5 V. Kako ne bi došlo do eksplozije, ćelije su se morale u potpunosti isprazniti.

U postupku ispitivanja efikasnosti metoda za pražnjenje ćelija, korišćena je baterija marke SAMSUNG, model ICR18650-22E. Baterija je otvorena i rastavljena na pojedinačne ćelije. Za dalju analizu uzete su tri ćelije, koje su dopunjene do njihovog maksimalnog kapaciteta.

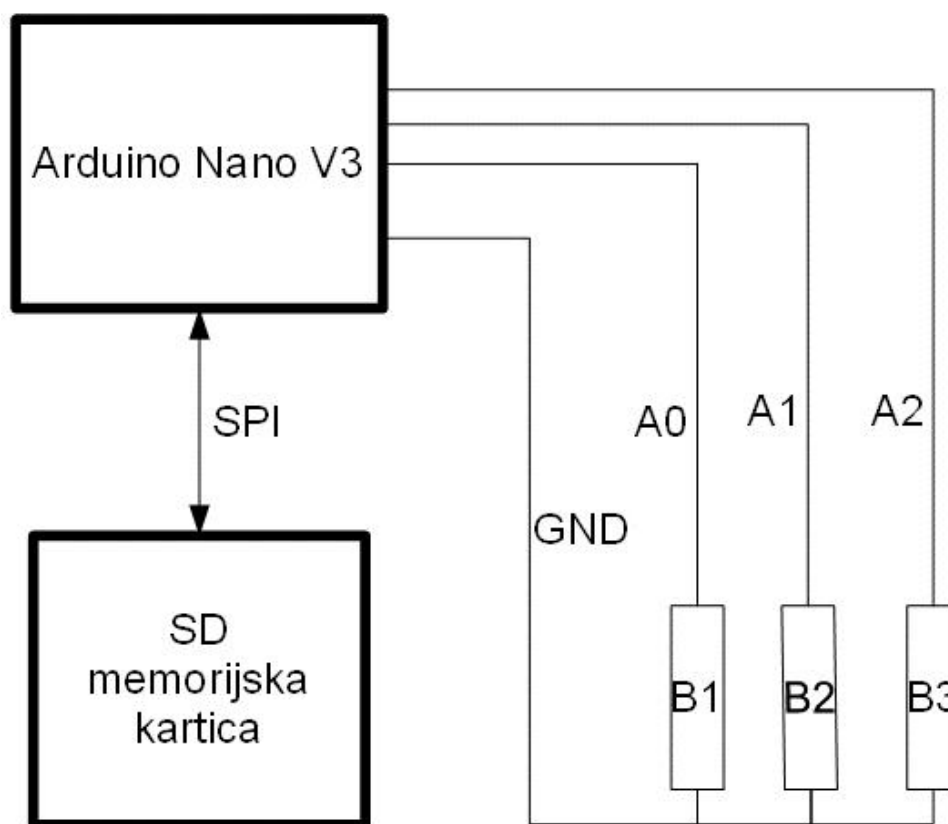
Napunjene ćelije istovremeno su pražnjene na tri načina (Slika 4.2.):

- Ćelija označena brojem 1, pražnjena je posredstvom otporne žice od 5,5  $\Omega$  u trajanju od 24 h;
- Ćelija označena brojem 2, pražnjena je potapanjem u 5% rastvor NaCl u trajanju od 24 h;
- Ćelija označena brojem 3, pražnjena je potapanjem u 10% rastvor Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u trajanju od 24 h.

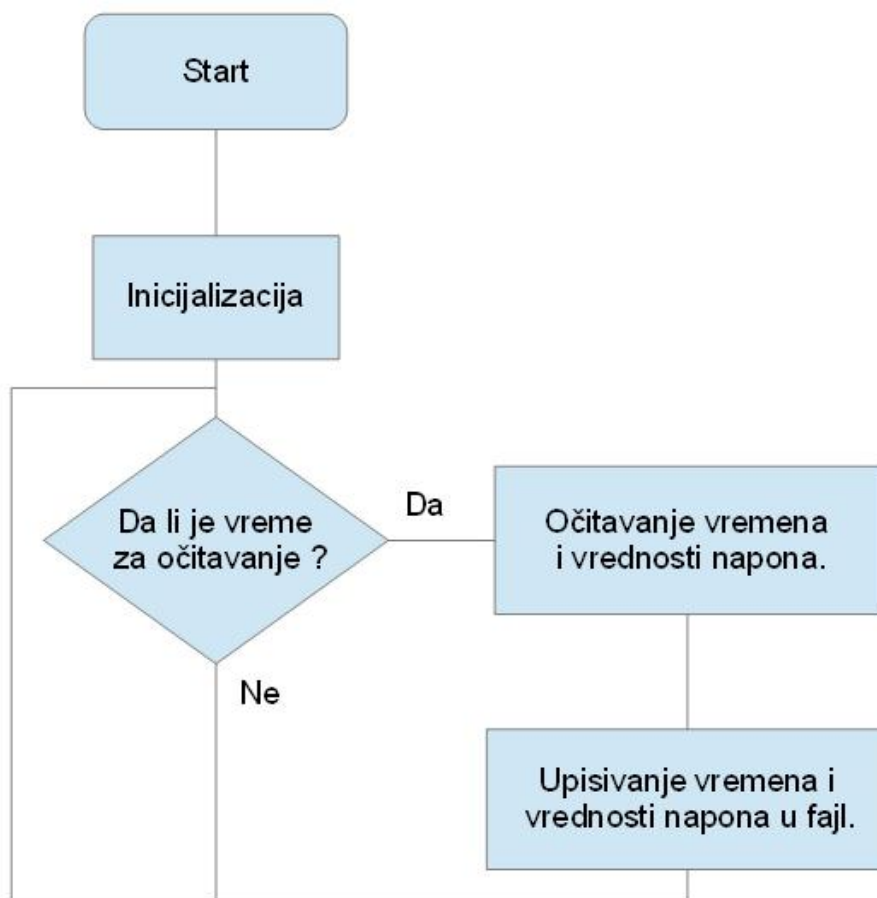


Slika 4.2. Proces pražnjenja litijum-jonskih ćelija

Radi praćenja promene napona ćelija, sastavljen je uređaj prema blok šemi prikazanoj na Slici 4.3., na bazi razvojne ploče Arduino NANO V3 sa dodatkom SD memorijske kartice radi upisivanja vremena i očitano napona. Arduino NANO poseduje 10-bitni AD (analogno-digitalni) konvertor što je za ovu svrhu dovoljno. Vreme je praćeno unutrašnjim 16-to bitnim tajmerom. Uređaj je kalibrisan laboratorijskim napajanjem sa podesivim naponom. Prethodno napunjene ćelije, vezane su negativnim krajem za masu, a pozitivnim za pojedinačne kanale AD-konvertora. Tako povezane ćelije uronjene su u rastvor, odnosno vezane za otpornu žicu radi pražnjenja. Iz datog algoritma na Slici 4.4. mogu se videti koraci u radu urađaja. Tajmer je podešen da na svakih 15 s AD-konvertor očita 20 vrednosti napona sa tri pojedinačna kanala. Izračunate su zatim srednje vrednosti očitanih napona za svaki kanal i zajedno sa vremenom očitavanja upisane u fajl smešten na SD memorijskoj kartici. Pražnjenje je praćeno 24 h.



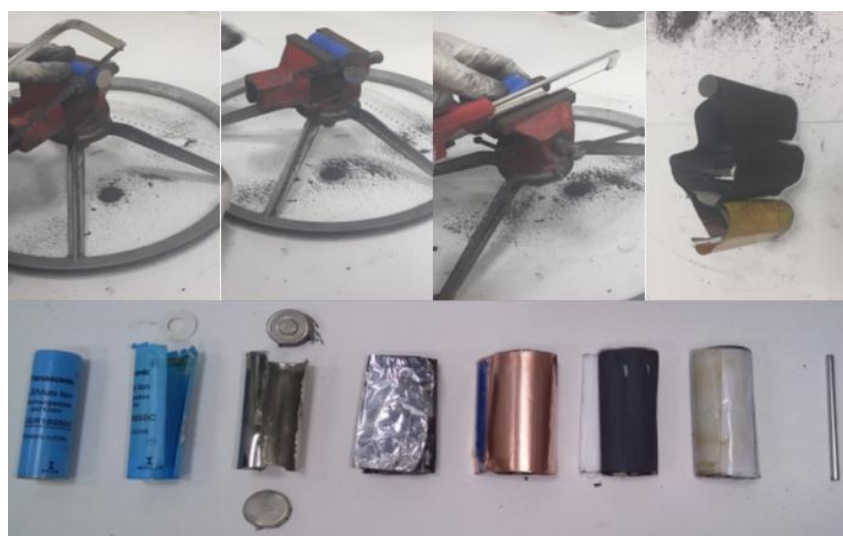
Slika 4.3. Blok šema uređaja za praćenje pražnjenja litijum-jonske ćelije



Slika 4.4. Algoritam programa uređaja za praćenje pražnjenja litijum-jonske ćelije

#### 4.1.3. Rastavljanje litijum-jonskih ćelija na pojedinačne komponente

Korišćenjem bonseka uklonjeni su terminali ćelija, a potom je napravljen uzdužni rez na ćeliji. Nakon uklanjanja metalnog omotača, izvršeno je rastavljanje ćelija na sledeće komponente: plastični omotač ćelije, metalni omotač ćelije, katodu, anodu i separator (Slika 4.5.).



Slika 4.5. Rastavljanje litijum-jonske ćelije na pojedinačne komponente

#### *4.1.4. Odvajanje katodnog materijala od aluminijumske folije*

U cilju uklanjanja organskog veziva, katodni materijali sa aluminijumskim folijama iz svake pojedinačne ćelije (ćelije 1-22) termički su tretirani na temperaturi od 580°C u trajanju od 10 min u peći za žarenje u atmosferi vazduha. Dobijeni katodni materijali svake ćelije hlađen je na sobnoj temperaturi.

Nakon rastavljanja litijum-jonskih ćelija na pojedinačne komponente, primećeno je da jedan deo katodnog materijala zaostaje na separatoru. Kako bi se gubici materijala sveli na minimum, separatori iz litijum-jonskih ćelija žareni su na temperaturi od 300°C. Nakon spaljivanja separatora, katodni materijal sa separatora pomešan je sa katodnim materijalom sa aluminijumske folije i dodatno žaren 6 h na temperaturi od 630°C u atmosferi vazduha. Termički tretman na temperaturi od 630°C bio je neophodan kako bi se omogućilo uklanjanje prisustva zaostalih količina ugljenika.

Za određivanje optimalnih temperatura žarenja korišćena je metoda termogravimetrijske analize urađena na aparatu SDT Q600 (TA Instruments). TG analiza izvedena je u temperaturnom opsegu od 70-700°C, brzinom zagrevanja od 10°C/min, u inertnoj atmosferi azota.

#### *4.1.5. Usitnjavanje katodnog materijala*

Pripremljeni katodni materijali usitnjeni su u ahatnom avanu sa tučkom. Kako ne bi došlo do kontaminacije uzoraka, ahatni avan je pre svake upotrebe čišćen sa kvarcnim peskom.

#### *4.1.6. Klasifikacija litijum-jonskih baterija*

Klasifikacija litijum-jonskih baterija izvršena je na osnovu hemijskog i faznog sastava katodnih materijala iz 22 vrste litijum-jonskih baterija. Za hemijsku analizu odmereno je 0,5 g pripremljenog katodnog materijala iz svake ćelije i rastvoreno u 20 cm<sup>3</sup> kiseline (HNO<sub>3</sub> i HCl, 1:3). Potom je uzeto po 15 cm<sup>3</sup> iz svakog pojedinačnog rastvora, kvantitativno preneto preko levka u merne balone od 100 cm<sup>3</sup> i dopunjeno destilovanom vodom do crte. Nakon filtriranja rastvora, iz filtrata je pipetiran po 1 cm<sup>3</sup> rastvora, preneto u merne balone od 25 cm<sup>3</sup> i dopunjeno 1% HNO<sub>3</sub> do crte. Opisana procedura za rastvaranje katodnog materijala korišćena je i tokom hemijske analize početnog materijala za luženje.

### 4.2. Početni materijal za luženje

U procesu luženja katodnog materijala korišćene su samo litijum-jonske baterije čija je katoda izrađena od LiCoO<sub>2</sub>. Baterije sa katodom od LiNiMnCoO<sub>2</sub> odložene su za neka buduća istraživanja. Sam početni materijal za luženje bio je materijal koji je dobijen nakon mešanja katodnih materijala iz 35 istrošenih litijum-jonskih baterija čija je katoda bila izrađena od LiCoO<sub>2</sub>.

### 4.3. Metode karakterizacije uzoraka

#### *4.3.1. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)*

Metoda rendgenske difrakcione analize (XRD) upotrebljena je u postupku klasifikacije litijum-jonskih baterija na osnovu vrste katodnog materijala. Takođe, pomenuta metoda korišćena je i za karakterizaciju početnog materijala za luženje, lužnog ostatka, kao i za identifikaciju produkta dobijenog u procesu elektrolitičkog taloženja iz lužnih rastvora.

Uzorci su analizirani na difraktometru (XRD Rigaku MiniFlex 600, Novara, Italija) sa detektorom (D/teXUltra 250) visoke brzine i rendgenskom cevi sa bakarnom anodom. Radni napon rendgenske cevi bio je 40 kV, a jačina struje 15 mA. Merenja su izvršena u opsegu difrakcionih uglova  $2\theta$ , od  $3^\circ$  do  $90^\circ$ , sa korakom od  $0,02^\circ$  i brzinom od  $10^\circ/\text{min}$ . Za identifikaciju minerala korišćen je softver PDXL 2, verzija 2.4.2.0. Dobijeni difraktogrami upoređeni su sa difraktogramima iz baze podataka ICDD (PDF-2 Release 2015 RDB). Granica detekcije XRD analize je oko 1%.

#### *4.3.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS)*

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS) primenjena je za karakterizaciju površine početnog materijala za luženje, kao i za karakterizaciju površine materijala dobijenog nakon rastvaranja katodnog materijala u različitim sistemima za luženje. SEM-EDS metoda korišćena je i za karakterizaciju površine kobalta dobijenog elektrolitičkim putem iz lužnih rastvora.

Uzorci su analizirani na skenirajućem mikroskopu oznake JSM IT 300LV sa energetske disperzivnim spektrometrom (EDS), model Oxford Instruments, X-max. Kako bi se obezbedila provodljivost uzoraka, a kako ne bi došlo do nagomilanja naelektrisanja i zagrevanja uzoraka, uzorci su podvrgnuti naparavanju tj., prekriveni su tankim slojem (15 nm) zlata, u komori za naparavanje zlatom sa automatskom kontrolom debljine prevlake. Pre unošenja u komoru mikroskopa, uzorci su očišćeni petrol-etrom od čestica prašine, slobodnih ili nevezanih četica, zamašćenih delova i otisaka prstiju. Potom, uzorci su osušeni na vazduhu i otprašeni korišćenjem komprimovanog vazduha i nakon toga bili su spremni za analizu.

#### *4.3.3. Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES)*

Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES) korišćena je u predtretmanu litijum-jonskih baterija za određivanje hemijskog sastava elektrolita nakon pražnjenja litijum-jonskih ćelija, kao i u postupku identifikacije samih katodnih materijala. ICP-OES metoda upotrebljena je i za analizu hemijskog sastava početnog materijala za luženje, kao i za hemijsku analizu lužnih rastvora.

U pomenutim analizama korišćen je optički emisioni spektrofotometar Perkin Elmer Optima 8300 (USA) pri sledećim operativnim uslovima:

- Snaga generatora - 1300 W;
- Brzina pumpe za ispiranje - 2,5 ml/min;
- Brzina pumpe za analizu - 1 ml/min;
- Protok gasa za raspršivanje -  $0,7 \text{ dm}^3/\text{min}$ ;
- Protok pomoćnog gasa -  $0,6 \text{ dm}^3/\text{min}$ ;
- Protok gasa plazme -  $10 \text{ dm}^3/\text{min}$ ;
- Pravac posmatranja plazme - aksijalni;
- Vreme ispiranja - 30 s.

Ispitivani elementi određivani su na sledećim talasnim dužinama: Li - 610,362 nm, Co - 238,892 nm, Mn - 257,610 nm, Ni - 221,648 nm, Al - 396,153 nm, Cu - 327,393 nm, Fe - 259,939 nm i Pb - 220,353.

#### 4.3.4. Ultravioletna-vidljiva spektrofotometrija (UV-VIS spektrofotometrija)

Ultravioletna-vidljiva spektrofotometrija (UV-VIS spektrofotometrija) je metoda koja se zasniva na merenju apsorbance u ultravioletnom i vidljivom delu spektra. UV-VIS spektrofotometrija može se koristiti samo za obojene rastvore i rastvore koji apsorbuju u UV oblasti spektra.

Promena koncentracije kobalta u lužnim rastvorima praćena je na UV-VIS spektrofotometru (Beckman DU-65) u opsegu talasnih dužina od 350 - 700 nm.

#### 4.4. Ciklična voltometrija

Ciklična voltometrija je korišćena za određivanje opsega potencijala taloženja kobalta, kao i za analizu elektrohemijskih procesa koji se odvijaju na elektrodama. Ciklični voltamogrami snimljeni su na potenciostatu IVIUM Xre, IVIUM Technologies, sa pratećim softverom. Merenja su sprovedena u troelektrodnom elektrohemijskom sistemu u kome je bakarna elektroda korišćena kao radna elektroda. Zasićena kalomelova elektroda (ZKA) korišćena je kao referentna elektroda, dok je platinska žica upotrebljena kao pomoćna elektroda. Pre početka svakog eksperimenta, površina bakarne elektrode je polirana abrazivnim papirima granulacije 1200, 2400 i 4000. Nakon poliranja, površina radne elektrode je isprana destilovanom vodom i osušena. Snimanja su izvedena pri brzini promene potencijala od 20 mV/s.

#### 4.5. pH vrednost rastvora

Pre početka elektrolitičkog taloženja kobalta, merena je pH vrednost rastvora dobijenog nakon luženja. Za podešavanje pH vrednosti rastvora, korišćen je zasićen rastvor natrijum-hidroksida i koncentrovana sumporna kiselina. Nakon elektrodepozicije kobalta na radnoj elektrodi od bakra, ponovljen je postupak merenja pH vrednosti rastvora. Sva merenja izvršena su na digitalnom pH-metru marke EUTECH, model pH 700, na temperaturi od 22°C.

#### 4.6. Hemikalije

Tokom predtretmana litijum-jonskih baterija, u postupku pražnjenja litijum-jonskih ćelija, korišćeni su sledeći reagensi:

- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Zorka Pharma, Šabac);
- NaCl (Alkaloid, Skoplje).

Za hemijsku analizu katodnog materijala korišćeni su sledeći reagensi:

- HCl (Zorka Pharma, Šabac);
- HNO<sub>3</sub> (Zorka Pharma, Šabac).

U procesu luženja katodnog materijala u kiselo-sulfatnoj sredini korišćeni su sledeći reagensi:

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Zorka Pharma, Šabac);
- N<sub>2</sub> (Messer Tehnogas AD, Beograd);
- SO<sub>2</sub> (Messer Tehnogas AD, Beograd).

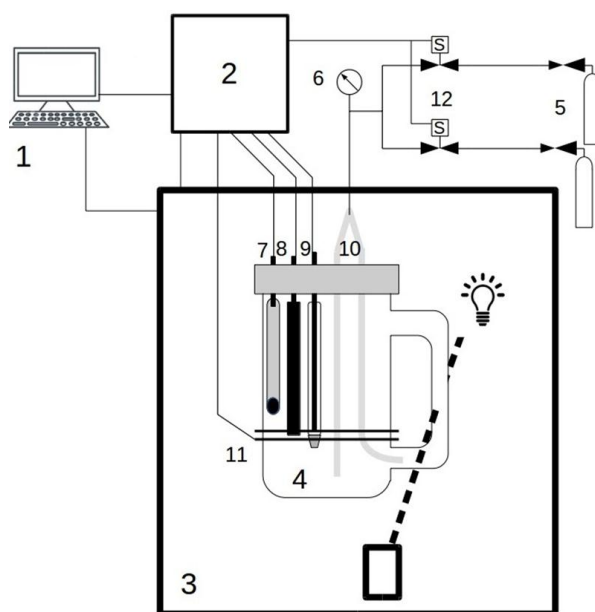
U procesu elektrolitičkog taloženja kobalta iz kiselo-sulfatnih rastvora, korišćeni su sledeći reagensi:

- $\text{CoSO}_4$  (Zorka Pharma, Šabac);
- $\text{NaOH}$  (Merck, Darmstadt);
- $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Zorka Pharma, Šabac);
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Zorka Pharma, Šabac);
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Zorka Pharma, Šabac).

Sve hemikalije korišćene tokom istraživanja u disertaciji, bile su analitičke čistoće (p.a).

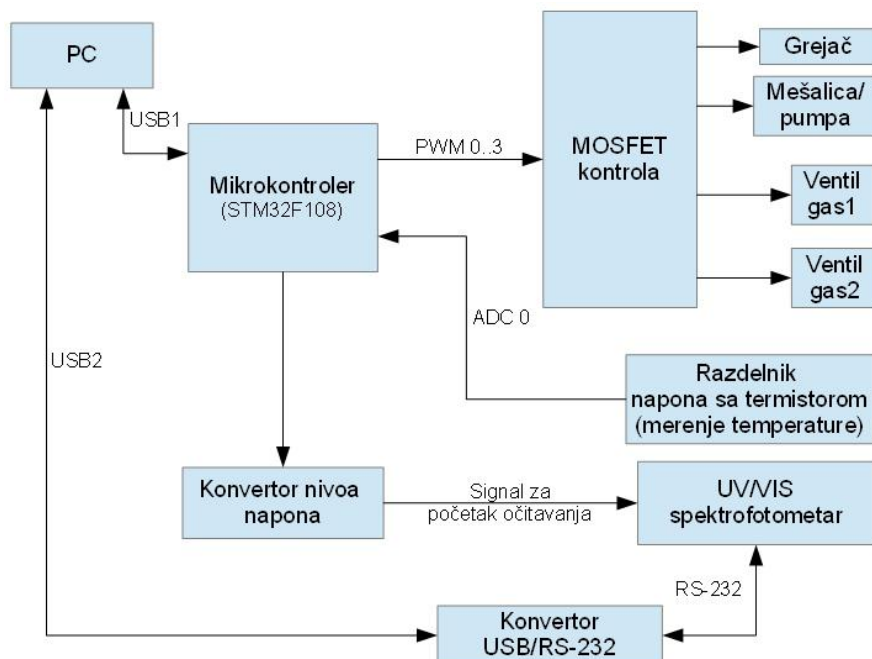
#### 4.7. Aparatura i postupak rada u toku procesa luženja katodnog materijala

U procesu luženja katodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih ćelija korišćena je sumporna kiselina. Kako bi se ispitaio uticaj različitih sredina na stepen izluženja metala, rastvaranje katodnog materijala vršeno je u inertnoj, oksidacionoj i redukcionoj atmosferi. Za postizanje inertne atmosfere korišćen je azot, za postizanje redukcionog atmosfere upotrebljen je sumpor-dioksid, dok je vazduh korišćen u svojstvu oksidacione atmosfere. Eksperimenti luženja izvedeni su u reakcionom sudu sa mernom cevi prečnika od 1 cm (Slika 4.6.). Merna cev omogućila je merenja apsorbance. Kontrola spektrometra, protoka gasa i temperature, vršena je uređajem napravljenim za tu svrhu baziranom na mikrokontroleru STM32F103. Spektralni podaci obrađeni su u namenski napravljenim Python skriptovima.



Slika 4.6. Aparatura za luženje: 1 - kompjuter, 2 - kontroler, 3 - UV/VIS spektrofotometar, 4 - reakcioni sud, 5 - boca sa gasovima, 6 - manometar, 7 - termistor, 8 - ugljenična elektroda, 9 - Ag/AgCl referentna elektroda, 10 – PTFE (politetrafluoretilen) crevo za uvođenje gasa, 11 - grejač, 12 - elektroventil za kontrolu gasa

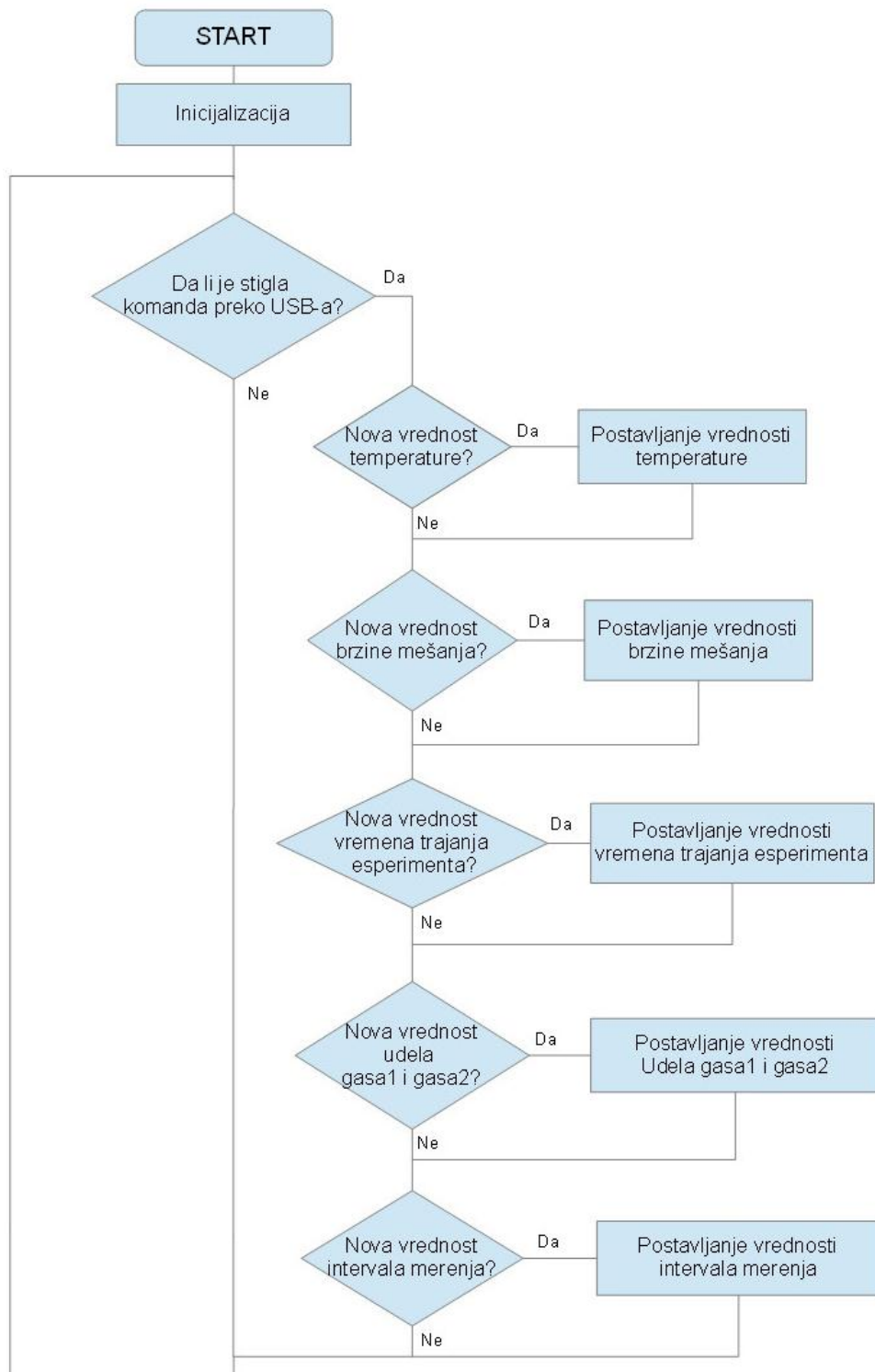
Prema blok šemi prikazanoj na Slici 4.7. sastavljen je uređaj na bazi razvojne ploče sa STM32F108 mikrokontrolerom.

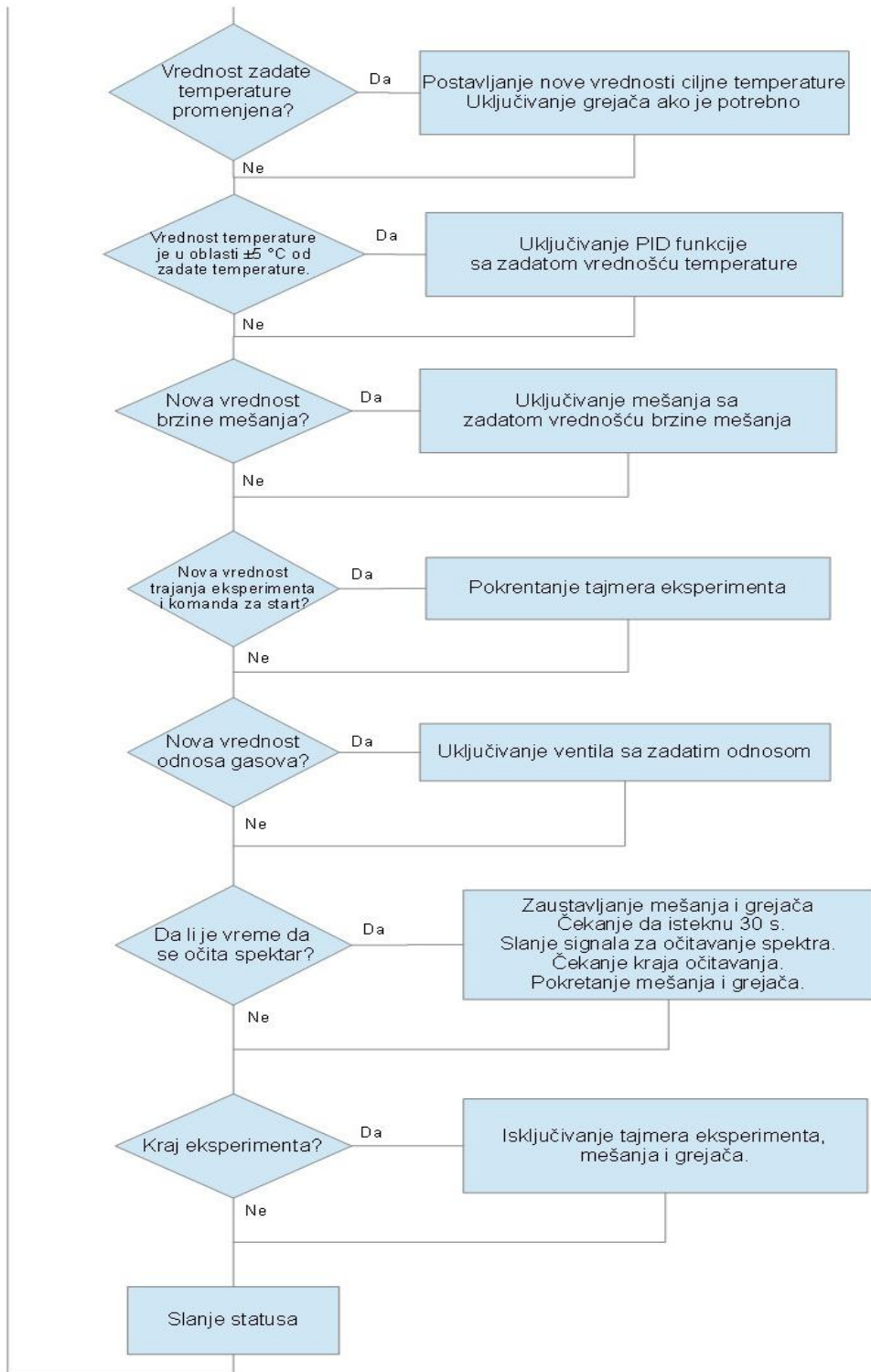


Slika 4.7. Blok šema uređaja za kontrolu i praćenje eksperimenta luženja

Radi praćenja vremena eksperimenta korišćen je RTC (tajmer realnog vremena) u sklopu mikrokontrolera, dok je za merenje intervala između dva beleženja spektra korišćen unutrašnji 16-to bitni tajmer. Za merenje temperature upotrebljen je 100 k $\Omega$  NTC (negativni temperaturni koeficijent) otpornik vezan u sklopu naponskog razdelnika koji je vezan na ulaz AD konvertora. AD-konvertor u sklopu mikrokontrolera je 12-to bitne rezolucije. Referentni napon za AD-konvertor je 3,3 V. Merenje temperature baždareno je u odnosu na laboratorijski termometar sa živom, rezolucije 0,1°C. Grejač je povezan na MOSFET (metal oksidni poluprovodnički tranzistor sa efektom polja) i napaja se sa 12 V. Ovaj MOSFET je kontrolisan PWM (modulacija širine pulsa) signalom generisanim pomoću tajmera u sklopu mikrokontrolera. Na ovaj način dužinom radnog ciklusa PWM signala moguće je kontrolisati snagu grejača. Pri zadavanju temperature, PWM signal je prvobitno na 100% radnog ciklusa, zatim na 5°C do zadate temperature kontrolu preuzima PID (proporcionalno-diferencijalno-integralni) funkcija, radi održavanja temperature na zadatoj vrednosti. Za kontrolu magnetne mešalice izdvojen je još jedan PWM signal sa kontrolera koji je takođe vezan za MOSFET, a ovaj kontroliše motor mešalice. Ovde je moguće izvršiti zamenu magnetne mešalice pumpom koja vrši cirkulaciju reakcione smeše. U sklopu uređaja moguće je kontrolisati protok jednog gasa ili smeše dva gasa, i odnos njihovog mešanja. Protok gasa je kontrolisan elektro ventilima, koji su vezani na MOSFET-ove, a ovi kontrolisani PWM signalom sa mikro kontrolera. Da bi se postiglo da širina pulsa PWM signala bude proporcionalna tome koliko je dugo ventil otvoren frekvencija ovog PWM signala treba da je što je moguće niža, u ovom slučaju je oko 1 Hz. Na taj način je moguće PWM signalom kontrolisati koliko dugo je ventil otvoren, a time i udeo gasa u ukupnoj smeši gasa i njegov protok. Protok gasa je baždaren u odnosu na laboratorijski protokomer sa kuglicom. Jedan od digitalnih izlaza povezan je na konvertor naponskog nivoa, a odatle na ulaz za signal starta snimanja spektra. UV/VIS spektrofotometar povezan je serijskom vezom sa kompjuterom radi beleženja spektara. Iz algoritma sa Slike 4.8. mogu se videti koraci u radu uređaja. Uslovi eksperimenta mogu se zadati pojedinačno slanjem komandi preko USB-a (univerzalna serijska magistrala). Za pokretanje eksperimenta šalje se komanda za pokretanje tajmera eksperimenta, koji diktira intervale uzastopnih merenja.

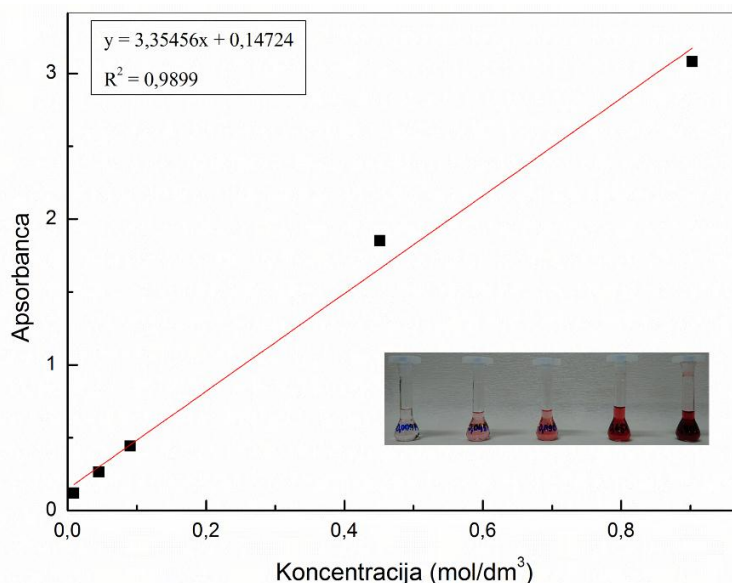




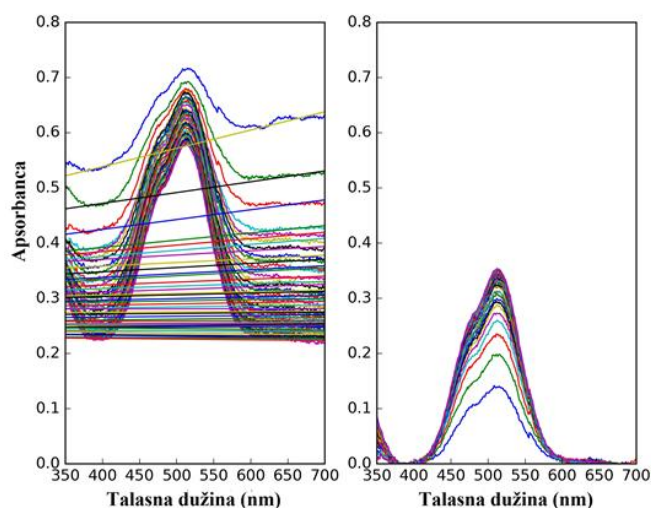


Slika 4.8. Algoritam uređaja za kontrolu i praćenje eksperimenta luženja

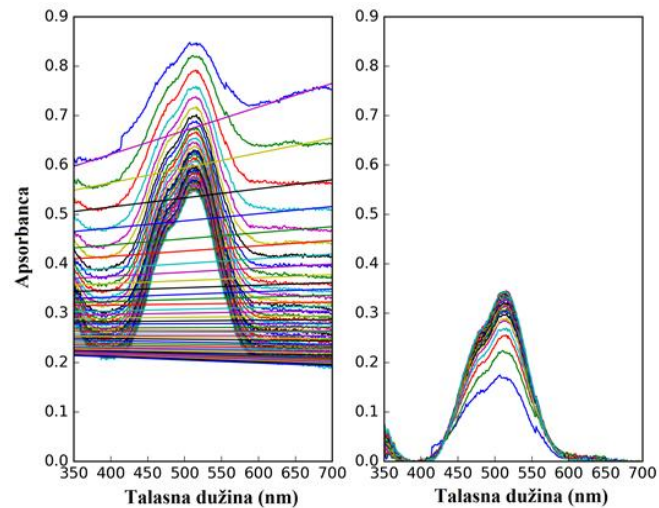
Pre početka luženja, odmeri se tačno određena masa katodnog materijala. U reakcionim sudovima sipa se 60 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> poznate koncentracije i termostatira do zadate temperature, uz prođuvavanje gasa (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>) konstantnim protokom od 2 dm<sup>3</sup>/min. Nakon postizanja željene temperature, u reakcionim sudovima dodaje se prethodno izmerena masa katodnog materijala. Apsorpcioni spektri očitavaju se na svaka 3 min, uz zaustavljanje mešanja na 10 s pre svakog očitavanja. Nepoznata koncentracija kobalta određuje se korišćenjem kalibracione krive (Slika 4.9.), prethodno dobijene očitavanjem standarda poznate koncentracije CoSO<sub>4</sub> u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zbog rasipanja svetlosti na česticama koje se luže, vršena je korekcija spektara. Na Slikama 4.10., 4.11. i 4.12. dati su primeri korekcije spektara za sva tri ispitivana sistema luženja (u atmosferi N<sub>2</sub>, u atmosferi O<sub>2</sub> i u atmosferi SO<sub>2</sub>).



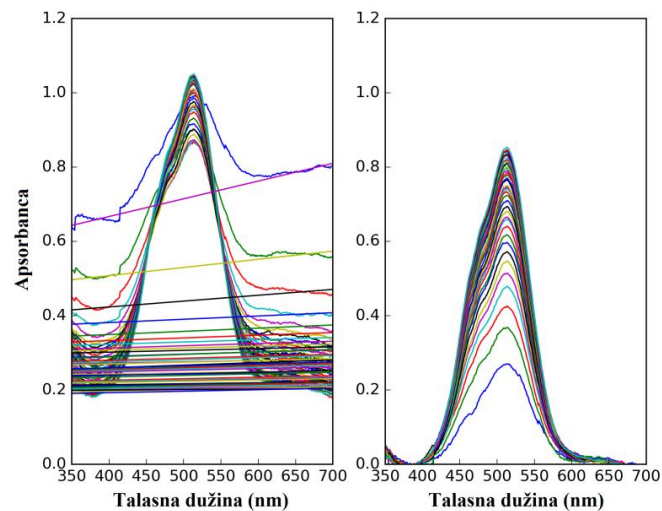
Slika 4.9. Kalibraciona kriva za određivanje koncentracije kobalta u lužnim rastvorima



Slika 4.10. Korekcija spektara pri luženju katodnog materijala u atmosferi N<sub>2</sub>



Slika 4.11. Korekcija spektara pri luženju katodnog materijala u atmosferi O<sub>2</sub>

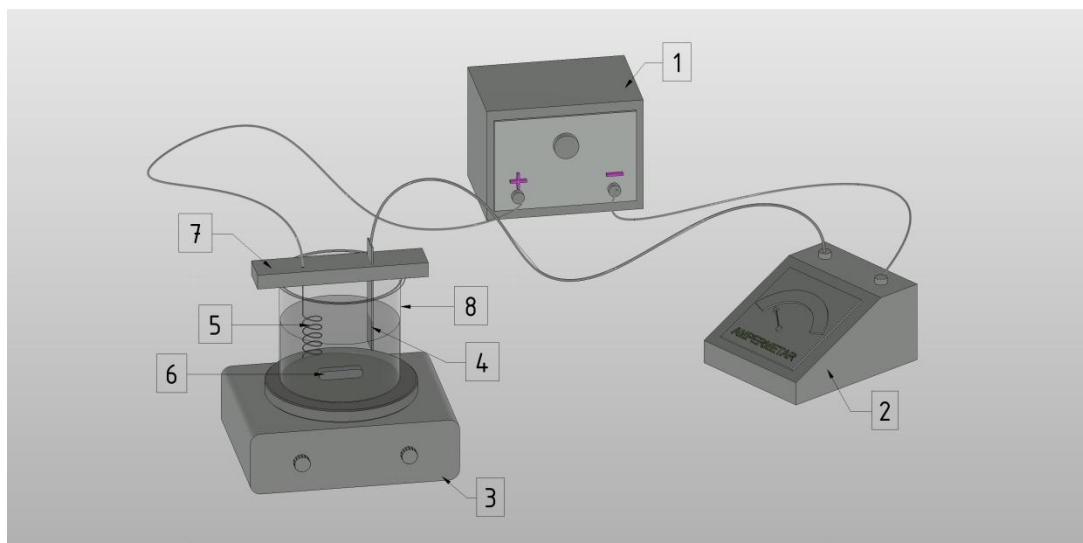


Slika 4.12. Korekcija spektara pri luženju katodnog materijala u atmosferi SO<sub>2</sub>

#### 4.8. Aparatura i postupak rada u toku procesa elektrolitičkog taloženja kobalta

Elektrolitičko taloženje kobalta vršeno je iz sumporno-kiselog rastvora, dobijenog rastvaranjem katodnog materijala u sumpornoj kiselini.

Pre početka procesa taloženja kobalta, bakarne pločice su očišćene abrazivnim papirima granulacije 1200 2400 i 4000, kako bi se uklonili produkti korozije i druge nečistoće. Zatim su uzorci odmašćeni potapanjem u 96% etil-alkohol, isprani destilovanom vodom i osušeni na sobnoj temperaturi. Nakon sušenja, izmerene su dimenzije uzoraka, kao i njihova masa. Elektrode su povezane u električno kolo, i na taj način formirana je aparatura za elektrolitičko taloženje kobalta prikazana na Slici 4.13.



Slika 4.13. Aparatura za elektrolitičko taloženje kobalta: 1 - elektrolizer, 2 - ampermetar, 3 - magnetna mešalica, 4 - katoda, 5 - anoda, 6 - magnet za mešanje, 7 - držač elektroda, 8 - laboratorijska čaša

Tokom procesa, konstantno je kontrolisana jačina struje u kolu. Nakon 60 minuta isključen je dovod struje, katoda je isprana 96% etil-alkoholom i destilovanom vodom, osušena na vazduhu i izmerena je njena masa.

Prilikom elektrolitičkog taloženja kobalta, pored osnovnog procesa, odvijaju se i sporedni hemijski i elektrohemijski procesi koji dovode do smanjenja stepena iskorišćenja struje, odnosno neracionalnog trošenja jednog dela elektriciteta.

Kako bi se izračunao stepen iskorišćenja struje, definisan odnosom stvarne mase metala izdvojene na katodi prema teorijski mogućoj, korišćeni su sledeći izrazi:

$$\eta = \frac{m_s}{m_t} \cdot 100 (\%) \quad (4.1.)$$

$$m_t = \frac{I \cdot t \cdot E}{26,8} (\text{g}) \quad (4.2.)$$

gde je:

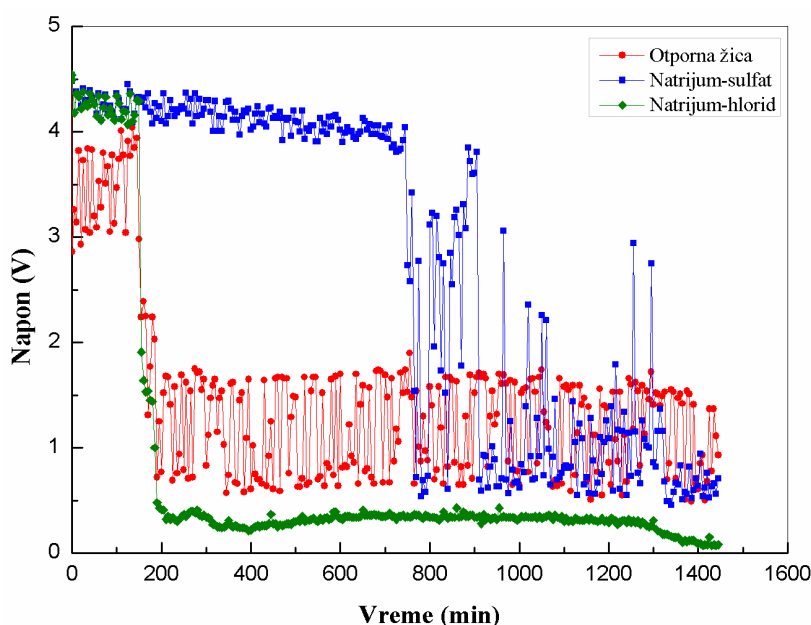
- $\eta$  - stepen iskorišćenja struje (%);
- $m_s$  - stvarna masa metala izdvojena na katodi (g);
- $m_t$  - teorijska masa metala izdvojena na katodi (g);
- $I$  - jačina struje koja prolazi kroz elektrolit (A);
- $t$  - vreme procesa (h);
- $k$  - elektrohemijski ekvivalent.

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. Predtretman litijum-jonskih baterija

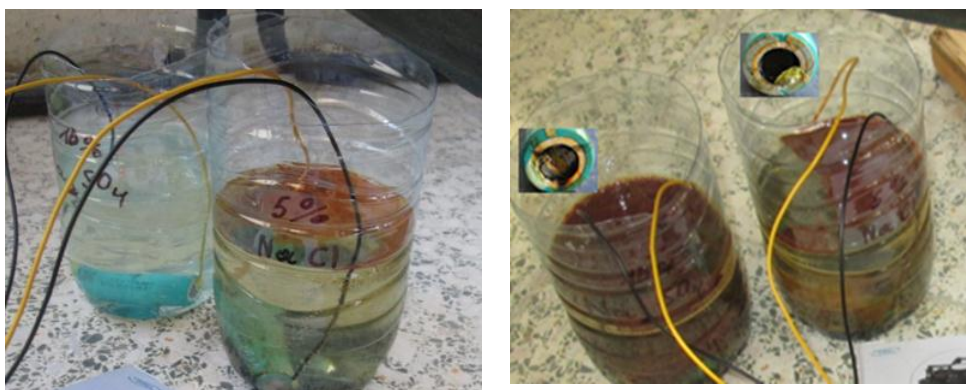
#### 5.1.1. Pražnjenje litijum-jonskih ćelija

Na Slici 5.1. predstavljena je promena napona ćelija u funkciji vremena. Na osnovu prikazanih zavisnosti može se zaključiti da je najveći stepen efikasnosti procesa pražnjenja postignut prilikom pražnjenja ćelije posredstvom otporne žice. Usled agresivnosti hloridnih jona, već nakon 2 h, kod ćelije 2 došlo je do korozije metalnog omotača ćelije, što je prouzrokovalo gubitak kontakta i onemogućilo dalje praćenje pada napona. Najmanja brzina pražnjenja zabeležena je kod ćelije 1, prilikom upotrebe natrijum-sulfata u svojstvu elektrolita za pražnjenje.



Slika 5.1. Pražnjenje litijum-jonskih ćelija

Usled agresivnosti upotrebljenih rastvora, kod ćelija 2 i 3 došlo je do korozije terminala ćelija i prodora elektrolita u unutrašnjost ćelije (Slika 5.2.).



Slika 5.2. Korozija terminala ćelija 2 i 3

Rezultati dobijeni hemijskom analizom elektrolita nakon pražnjenja ćelija u 5% rastvoru NaCl i 10% rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dati su u Tabelama 5.1. i 5.2. Dobijene vrednosti koncentracija elemenata prikazane u Tabelama 5.1. i 5.2., potvrđuju da prilikom pražnjenja litijum-jonskih ćelija posredstvom elektrolita, dolazi do korozije metalnog omotača ćelije. Nakon prodora elektrolita u ćeliju, odvija se korozija strujnih kolektora i rastvaranje katodnog materijala.

Tabela 5.1. Hemijski sastav vodenog rastvora NaCl nakon pražnjenja ćelije 2

Element	Koncentracija (mg/dm <sup>3</sup> )
<b>Fe</b>	1159,097
<b>Al</b>	197,78
<b>Ni</b>	71,37
<b>Li</b>	29,06
<b>Co</b>	6,67
<b>Mn</b>	5,12
<b>Cu</b>	2,60
<b>Cr</b>	1,77
<b>Pb</b>	1,70

Tabela 5.2. Hemijski sastav vodenog rastvora Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nakon pražnjenja ćelije 3

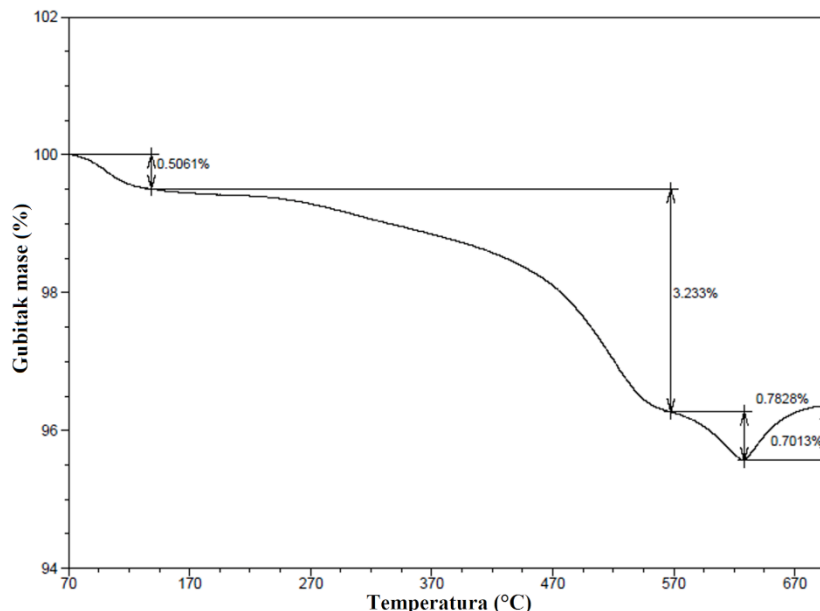
Element	Koncentracija (mg/dm <sup>3</sup> )
<b>Fe</b>	508,41
<b>Al</b>	2,44
<b>Ni</b>	73,55
<b>Li</b>	2,26
<b>Co</b>	/
<b>Mn</b>	2,50
<b>Cu</b>	45,95
<b>Cr</b>	0,40
<b>Pb</b>	/

Na osnovu prikazanih rezultata u Tabelama 5.1. i 5.2., može se zaključiti da je pražnjenja ćelije upotrebom elektrolita neefikasan proces, pri kome dolazi do gubitka materijala. Takođe, sam proces pražnjenja ćelija može dovesti i do bezbednosnih rizika, jer soli litijuma (LiFPO<sub>4</sub>) mogu reagovati sa vodom, uz oslobađanje HF (Lu i sar., 2013; Shaw-Stewart i sar., 2019).

Uzimajući u obzir analizu prethodnih rezultata, u daljim istraživanjima su litijum-jonske ćelije pražnjene samo posredstvom otporne žice. Na ovaj način, katodni materijal ostaje neoštećen, a bezbednosni rizici su svedeni na minimum.

## 5.1.2. Rezultati TG analize

Rezultati TG analize katodnog materijala, u temperaturnom opsegu od 70-700°C, prikazani su na Slici 5.3.



Slika 5.3. TG analiza katodnog materijala

TGA kriva razlaganja katodnog materijala ukazuje na tri glavne oblasti promene mase. Prva oblast smanjenja mase od 0,5061% javlja se na temperaturama između 70°C i 140°C, i može se dovesti u vezu sa gubitkom vode (Li i sar., 2012). Međutim, Veluchamy i saradnici (2009) ukazuju da gubitak mase na temperaturi od oko 100°C može da potiče i od isparavanja elektrolita koji se koriste u litijum-jonskim baterijama. U temperaturnom opsegu između 140°C i 570°C javlja se sledeće smanjenje mase (3,233%), koje je verovatno povezano sa razlaganjem  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  na  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  i  $\text{O}_2$  (Veluchamy i sar., 2009) i praćeno je termičkim razlaganjem organskog veziva (PVDF). Treće, i poslednje smanjenje mase (0,7828%), zabeleženo je u temperaturnom opsegu od 570°C do 630°C i može se objasniti gubitkom ugljenika (Hanisch i sar., 2015). U četvrtoj oblasti, na temperaturama između 630°C i 700°C, dolazi do porasta vrednosti mase uzorka. Porast mase od 0,7013% najverovatnije je posledica heterogenosti uzorka. Može se pretpostaviti, da u ovoj oblasti dolazi do odvijanja nekih specifičnih reakcija između aluminijumske folije (koja je zaostala nakon predtretmana baterija) i drugih komponenti iz litijum-jonskih baterija.

Na osnovu dobijenih TGA rezultata i literaturnih podataka, može se zaključiti, da prilikom termičkog tretmana katodnog materijala radna temperatura treba da bude iznad 550°C, kako bi došlo do isparavanja organskih jedinjenja, ali i ispod vrednosti temperature od 660°C, kako ne bi došlo do procesa topljenja aluminijuma, što je u saglasnosti sa studijom koju su uradili Yang i saradnici (2016).

## 5.1.3. Klasifikacija litijum-jonskih baterija

Hemijski sastav katodnog materijala za svaku pojedinačnu ćeliju prikazan je u Tabeli 5.3. Do vrednosti koncentracija metala datih u Tabeli 5.3. došlo se nakon rastvaranja 0,5 g katodnog materijala iz 22 vrste litijum-jonske baterije u smeši  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HCl}$  u odnosu 1:3. Detektovane



koncentracije Al i Cu u uzorcima određenog broja ispitivanih litijum-jonskih baterija, verovatno su posledica aktivnosti sprovedenih u postupcima predtretmana ćelija.

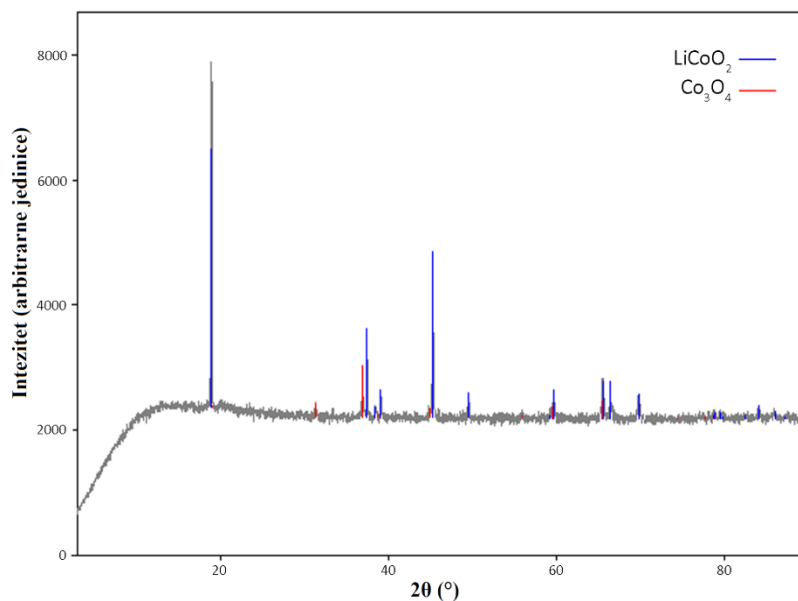
Tabela 5.3. Hemijski sastav katodnih materijala u ispitivanim litijum-jonskim baterijama

Uzorak	Model	Koncentracije (mg/dm <sup>3</sup> ) (Molski udeo)					
		Li	Co	Mn	Ni	Al	Cu
1.	ILIFJT7	6,14539 (0,54162)	43,18573 (0,44828)	/	/	0,44400 (0,01007)	/
2.	IFOH2	6,11016 (0,53724)	43,73847 (0,45294)	/	/	0,43076 (0,00975)	/
3.	MICFK56	6,05325 (0,54586)	41,62086 (0,44205)	/	/	0,51827 (0,01202)	/
4.	GKCFHH2	6,13368 (0,52737)	44,47048 (0,45033)	/	/	1,00606 (0,02226)	/
5.	CGR18650 CF	9,34490 (0,34584)	45,76804 (0,19949)	51,92102 (0,24276)	47,56082 (0,20815)	0,39309 (0,00374)	0,39188 (0,00158)
6.	CGR18650 HG	7,47528 (0,59232)	42,79500 (0,39938)	/	/	0,40960 (0,00835)	/
7.	LGDS218650	5,32102 (0,55194)	36,13915 (0,44151)	/	/	0,23631 (0,00630)	0,00826 (0,00009)
8.	ND	/	0,79081 (0,06702)	4,13711 (0,37615)	5,81042 (0,49449)	0,40220 (0,07369)	0,13314 (0,01036)
9.	SF US18650GR	14,67983 (0,58642)	86,42932 (0,40664)	/	/	0,66849 (0,00687)	/
10.	US18650GR	4,23471 (0,58720)	25,11291 (0,41013)	/	/	0,06859 (0,00244)	/
11.	US17670GR	6,67607 (0,58036)	40,91639 (0,41892)	/	/	0,02496 (0,00056)	/
12.	ICR18650-22F	8,47835 (0,34014)	25,57337 (0,12083)	45,66662 (0,23147)	64,80665 (0,30747)	/	0,55766 (0,00244)
13.	ICR18650-22H	8,49949 (0,34942)	24,81588 (0,12015)	43,81556 (0,22758)	61,99779 (0,30141)	0,13457 (0,00142)	0,67035 (0,00300)
14.	CGR18650A	6,29586 (0,57818)	38,95222 (0,42131)	/	/	0,00777 (0,00018)	/
15.	ICR18650-22E	7,01165 (0,55341)	47,88525 (0,44514)	/	/	0,05759 (0,00117)	0,15729 (0,00135)
16.	ICR18650-22B	6,02955 (0,57985)	37,01184 (0,41921)	/	/	0,02496 (0,00062)	/
17.	LGR18650P	6,65093 (0,57162)	42,27406 (0,42792)	/	/	/	/
18.	LGDS318650	8,54289 (0,33973)	23,84106 (0,11166)	45,17901 (0,22699)	68,36522 (0,32151)	/	0,23359 (0,00101)
19.	CGR17670A	6,02609 (0,57151)	38,25157 (0,42727)	/	/	0,03088 (0,00075)	/
20.	CGR18650C	4,83715 (0,57951)	29,74010 (0,41964)	/	/	0,00914 (0,00028)	/
21.	ICR18650-20B	6,95475 (0,55456)	47,07101 (0,44207)	/	/	0,146278 (0,00295)	1,93049 (0,01654)
22.	ICR18650-20	5,73206 (0,56734)	36,93702 (0,43059)	/	/	0,06277 (0,00160)	/

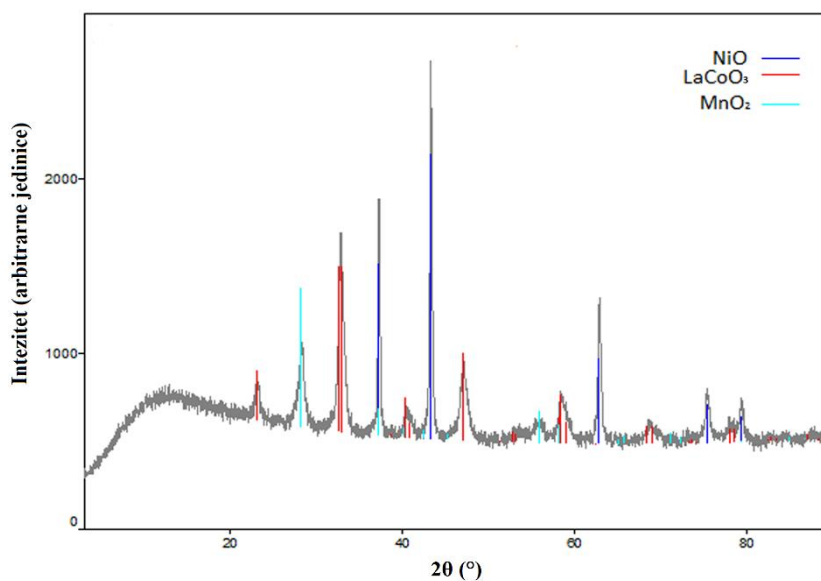
ND - nije dostupno; / - ispod granice detekcije.

Na osnovu proračunatih molskih udela metala u ispitivanim katodnim materijalima, može se reći da je u najvećem broju litijum-jonskih ćelija katoda izrađena od  $\text{LiCoO}_2$ , dok je u ćelijama označenim sa 5, 12, 13 i 18, katodni materijal verovatno izrađen od  $\text{LiNiMnCoO}_2$ . Kod elektrohemijske ćelije, označene brojem 8, primećeno je odsustvo litijuma.

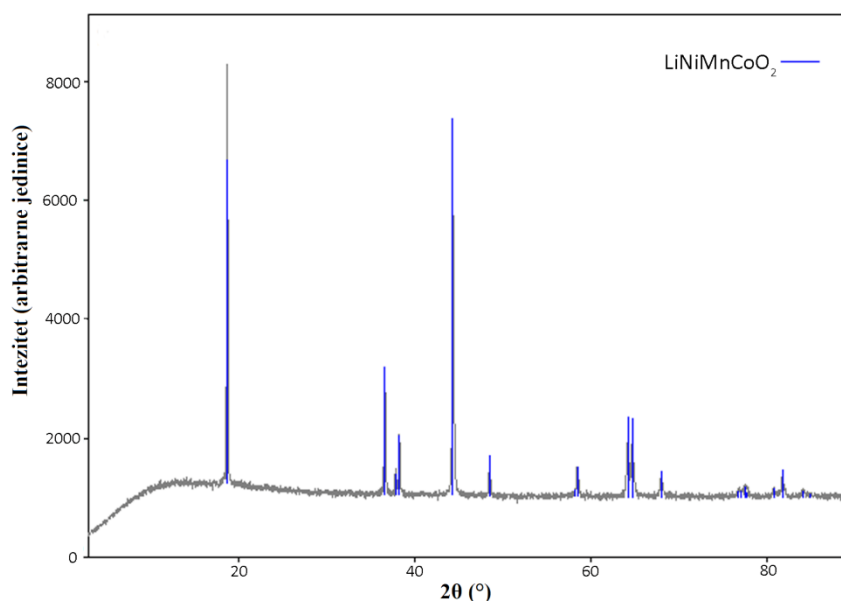
Kako bismo se uverili u tačnost iznetih pretpostavki, urađena je XRD analiza za tri karakteristična uzorka katodnog materijala. Rezultati XRD analize prikazani su na Slikama 5.4, 5.5. i 5.6.



Slika 5.4. Difraktogram katodnog materijala uzorka 1



Slika 5.5. Difraktogram katodnog materijala uzorka 8







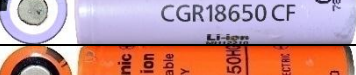





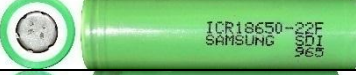

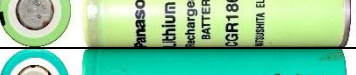






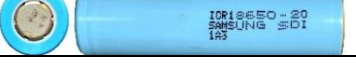


Slika 5.6. Difraktogram katodnog materijala uzorka 13

Difraktogram prikazan na Slici 5.4. (uzorak 1) jasno ukazuje da su Li i Co prisutni u obliku kristalne faze  $\text{LiCoO}_2$ . Sa prikazanog difraktograma na Slici 5.4. može se uočiti da se jedan deo Co nalazi i u obliku  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Prisustvo kobalta u dve kristalne faze može se dovesti u vezu sa radom litijum-jonske baterije. Tokom ponovljenih ciklusa punjenja i pražnjenja ćelija može doći do degradacije kristalne strukture  $\text{LiCoO}_2$ . Takođe, i prilikom termičkog tretmana katodnog materijala, u cilju uklanjanja organskog veziva, može doći do termičke razgradnje katodnog materijala (Fu i sar., 2019; Zheng i sar., 2016a; Li i sar., 2013; Sun i sar., 2011). Difraktogram prikazan na Slici 5.5. ukazuje da katodni materijal u uzorku 8 verovatno sadrži  $\text{LaCoO}_3$ , što objašnjava odsustvo Li u rezultatima hemijske analize katodnog materijala (Tabela 5.3.). U uzorku 13, detektovano je prisustvo  $\text{LiNiMnCoO}_2$  kao jedine kristalne faze (Slika 5.6.). Na svim prikazanim difraktogramima zapaženo je odsustvo karbonatnog pika, što se može objasniti sagorevanjem ugljenika tokom termičkog tretmana katodnih materijala (Li i sar., 2013; Golmohammadzadeh i sar., 2017).

Na osnovu dobijenih rezultata ICP-OES i XRD analize, izvršena je klasifikacija litijum-jonskih baterija (Tabela 5.4.). Iz 40 sakupljenih istrošenih litijum-jonskih baterija, vizuelnom identifikacijom izdvojeno je 22 tipa litijum-jonskih ćelija. Primenom analitičkih metoda, utvrđeno je da je u 17 ćelija katodni materijal izrađen od  $\text{LiCoO}_2$ , u 4 ćelije od  $\text{LiNiMnCoO}_2$ , i u samo jednoj ćeliji od  $\text{LaCoO}_3$ .

Goodenough i Mizushima su 1979. godine predstavili  $\text{LiCoO}_2$  kao katodni materijal za izradu litijum-jonskih ćelija. Međutim, zahvaljujući svojim dobrim performansama, ovaj tip katodnog materijala je i danas u velikoj meri zastupljen prilikom izrade litijum-jonskih baterija (Daniel i sar., 2014; Jiang i sar., 2019).

Tabela 5.4. Klasifikacija litijum-jonskih baterija

Uzorak	Model	Tip katodnog materijala	Boja omotača	Boja prstena	Litijum-jonske ćelije
1.	ILIFJT7	LiCoO <sub>2</sub>		Crvena	
2.	IFOH2	LiCoO <sub>2</sub>		Plava	
3.	MICFK56	LiCoO <sub>2</sub>		Zelena	
4.	GKCFHH2	LiCoO <sub>2</sub>		Bela	
5.	CGR18650 CF	LiNiMnCoO <sub>2</sub>		Bela	
6.	CGR18650 HG	LiCoO <sub>2</sub>		Crna	
7.	LGDS218650	LiCoO <sub>2</sub>		Bela	
8.	Nije dostupno	LaCoO <sub>3</sub>		Bela	
9.	SF US18650GR	LiCoO <sub>2</sub>		Crna	
10.	US18650GR	LiCoO <sub>2</sub>		Crna	
11.	US17670GR	LiCoO <sub>2</sub>		Crna	
12.	ICR18650-22F	LiNiMnCoO <sub>2</sub>		Bela	
13.	ICR18650-22H	LiNiMnCoO <sub>2</sub>		Bela	
14.	CGR18650A	LiCoO <sub>2</sub>		Bela	
15.	ICR18650-22E	LiCoO <sub>2</sub>		Bela	
16.	ICR18650-22B	LiCoO <sub>2</sub>		Plava	
17.	LGR18650P	LiCoO <sub>2</sub>		Bela	
18.	LGDS318650	LiNiMnCoO <sub>2</sub>		Bela	
19.	CGR17670A	LiCoO <sub>2</sub>		Bela	
20.	CGR18650C	LiCoO <sub>2</sub>		Bela	
21.	ICR18650-20B	LiCoO <sub>2</sub>		Bela	
22.	ICR18650-20	LiCoO <sub>2</sub>		Bela	

## 5.2. Karakterizacija katodnog materijala

### 5.2.1. Hemijska analiza

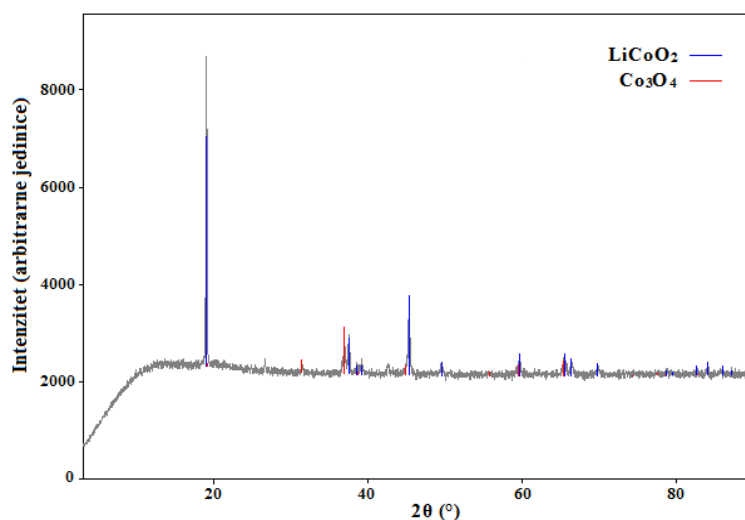
Rezultati hemijske analize katodnog materijala dobijenog nakon višestepenog termičkog tretmana, prikazani su u Tabeli 5.5. Dobijeni katodni materijal predstavljao je početni materijal za dalji eksperimentalni rad u disertaciji. Kao njegove osnovne komponente, različitim analitičkim metodama, detektovani su kobalt i litijum (Tabela 5.5.). Prisustvo aluminijuma u katodnom materijalu, verovatno je posledica primene predtretmana na istrošenim litijum-jonskim ćelijama (Ren i sar., 2017; Peng i sar., 2020; Fan i sar., 2016). Primenom ICP-OES metode određen je ukupan sadržaj kobalta, dok je UV-VIS metodom određena koncentracija dvovalentnog jona kobalta u početnom uzorku radnog, katodnog materijala za luženje. Vrednosti dobijenih koncentracija kobalta do kojih se došlo korišćenjem UV-VIS metode ukazuje na to, da je kobalt u rastvoru prisutan u stabilnom jonskom obliku  $\text{Co}^{2+}$ , što potvrđuju i drugi autori u svojim radovima (Ferreira i sar., 2009; Jha i sar., 2013; Sattar i sar., 2019; Wu i sar., 2019).

Tabela 5.5. Hemijski sastav početnog katodnog materijala za luženje

Element	Maseni udeo (%)	Analitička metoda
Co	49,81	Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom
Co ( $\text{Co}^{2+}$ )	49,00	Ultravioletna-vidljiva spektrofotometrija
Li	5,98	Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom
Al	0,01	Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom

### 5.2.2. XRD analiza

Rezultati rendgensko difrakcione analize čestica katodnog materijala pre procesa luženja (Slika 5.7.) ukazuju na prisustvo dve kristalne faze. Na Slici 5.7. se u analiziranom uzorku početnog katodnog materijala uočava dominantna kristalna faza  $\text{LiCoO}_2$ . Druga identifikovana kristalna faza,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , zastupljena je u manjoj meri. Pikovi nižeg intenziteta ukazuju na prisustvo mešovito oksida kobalta,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Identifikovani oksid kobalta verovatno predstavlja produkt termičkog razlaganja  $\text{LiCoO}_2$  nastao tokom životnog ciklusa litijum-jonske baterije, ili tokom procesa termičkog tretmana katodnog materijala (Fu i sar., 2019; Nayaka i sar., 2018; Zheng i sar., 2016a; Li i sar., 2013; Sun i Qiu, 2011). Na difraktogramu katodnog materijala prikazanom na Slici 5.7. uočeno je odsustvo ugljenika, što ukazuje da je došlo do njegovog potpunog sagorevanja tokom procesa termičkog tretmana katodnog materijala (Golmohammadzadeh i sar., 2017; Li i sar., 2013).

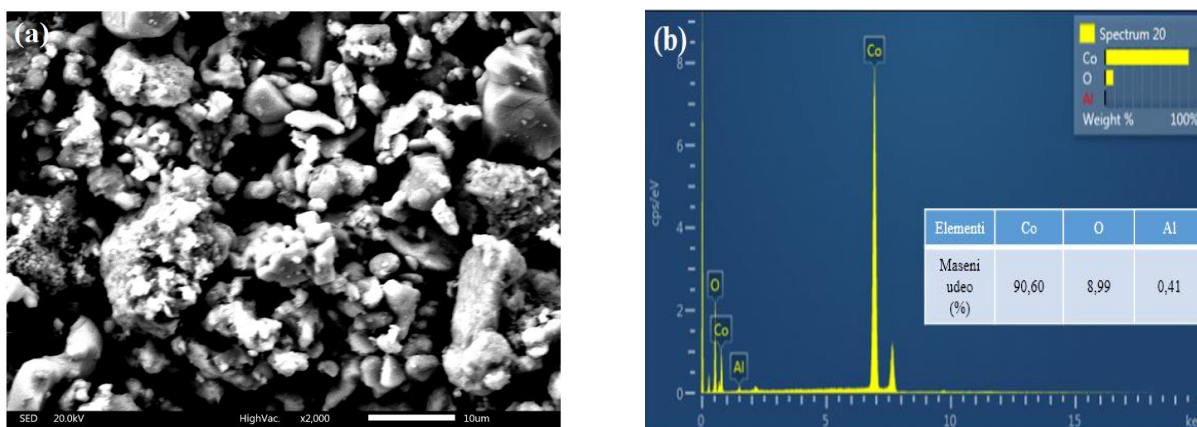


Slika 5.7. Difraktogram katodnog materijala pre procesa luženja

### 5.2.3. SEM-EDS analiza

Rezultati morfološke i elementarne hemijske analize polaznog uzorka katodnog materijala pre procesa luženja dobijeni primenom SEM-EDS metode, dati su na Slici 5.8. Rezultati SEM analize prikazani na Slici 5.8a. pokazuju da su čestice katodnog materijala u najvećoj meri sfernog oblika, kao i da je tokom termičkog tretmana došlo do aglomeracije čestica praha polaznog uzorka. [Meng i saradnici \(2017\)](#) izneli su slično zapažanje nakon SEM analize katodnog materijala, koji je dobijen rastvaranjem aluminijumske folije u 10% rastvoru NaOH, a potom termički tretiran 6 h na temperaturi od 650°C.

Rezultati EDS analize površine polaznog uzorka katodnog materijala, prikazani su na Slici 5.8b. Dobijeni rezultati potvrđuju dominantno prisustvo kobalta i kiseonika u polaznom katodnom materijalu. Takođe, na Slici 5.8b zapaža se i prisustvo aluminijuma, ali u tragovima, što je u skladu sa dobijenim rezultatima analize uzoraka korišćenjem ICP-OES metode.



Slika 5.8. SEM analiza (a) i EDS analiza (b) katodnog materijala pre procesa luženja

### 5.3. Luženje katodnog materijala

U cilju optimizacije procesa luženja katodnog materijala u kiselo-sulfatnoj sredini, ispitivan je uticaj različitih parametara na proces luženja, i to: koncentracija kiseline, prisustvo oksidacionog sredstva, prisustvo redukcionog sredstva, koncentracija čvrste faze, temperatura i vreme luženja.

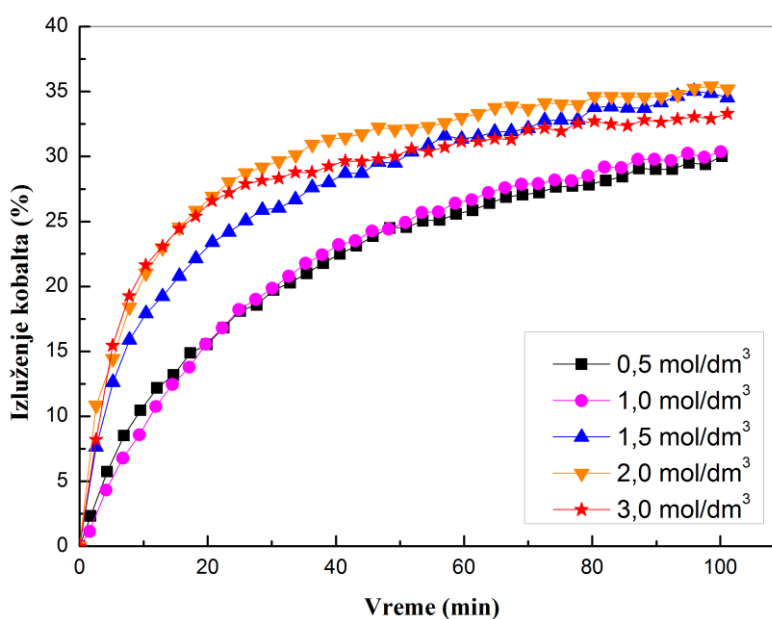
Sistem za luženje katodnog materijala u inertoj atmosferi azota usvojen je kao referentni sistem za dalji rad u disertaciji, a sve u cilju što boljeg sagledavanja uticaja oksidacionog ili redukcionog sredstva na proces izluženja kobalta iz ispitivanog katodnog materijala.

#### 5.3.1. Luženje katodnog materijala u atmosferi azota

##### 5.3.1.1. Određivanje optimalnih uslova luženja katodnog materijala u atmosferi azota

##### 5.3.1.1.1. Uticaj koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja kobalta

Uticaj početne koncentracije sumporne kiseline ( $0,5-3 \text{ mol/dm}^3$ ) na stepen izluženja kobalta iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija, ispitivan je pri sledećim eksperimentalnim uslovima: temperatura rastvora za luženje iznosila je  $35^\circ\text{C}$ , koncentracija čvrste faze  $33 \text{ g/dm}^3$ , zapreminski protok azota bio je  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , a vreme trajanja procesa 100 min. Rezultati istraživanja uticaja početne koncentracije  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na stepen izluženja kobalta, pri zadatim parametrima, prikazani su na Slici 5.9.



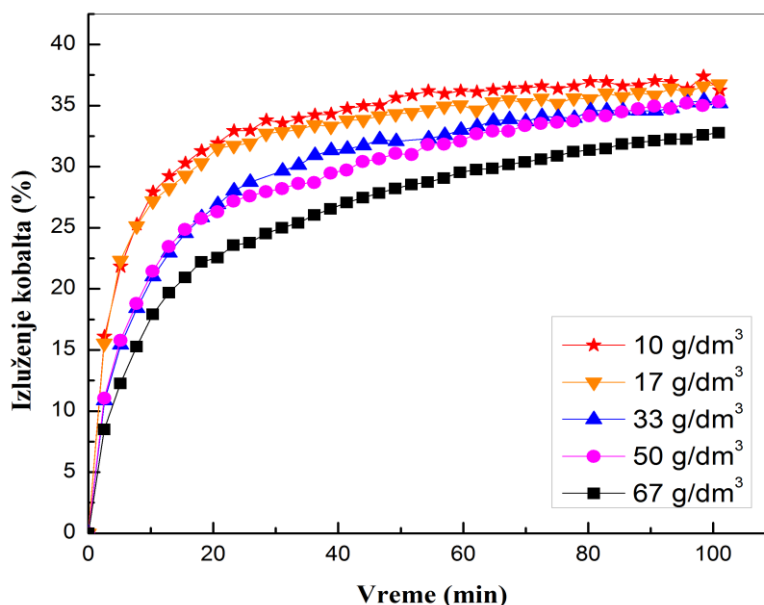
Slika 5.9. Uticaj koncentracije  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na stepen izluženja kobalta (Uslovi: zapreminski protok azota -  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , koncentracija čvrste faze -  $33 \text{ g/dm}^3$ , temperatura -  $35^\circ\text{C}$ )

Dobijeni rezultati (Slika 5.9.) pokazuju da, stepen izluženja kobalta raste sa porastom koncentracije  $\text{H}_2\text{SO}_4$  od  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  do  $2,0 \text{ mol/dm}^3$ . Dalje povećanje koncentracije  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $3 \text{ mol/dm}^3$ ) dovodi do smanjenja stepena izluženja kobalta, uočenog nakon dvadeset minuta od početka procesa luženja istraživanog katodnog materijala, što se jasno vidi na Slici 5.9. [Nayl i saradnici \(2017\)](#) navode da porast koncentracije sumporne kiseline (od  $2,0 \text{ mol/dm}^3$  do  $4,0 \text{ mol/dm}^3$ ) nema značajnijeg uticaja na stepen izluženja kobalta, dok [Jha i sar. \(2013\)](#) ističu da se

upotrebom sumporne kiseline koncentracije  $3 \text{ mol/dm}^3$  postiže veći stepen izluženja u poređenju sa koncentracijom  $\text{H}_2\text{SO}_4$  od  $2 \text{ mol/dm}^3$ , ali samo u prvih 20 minuta od početka procesa luženja katodnog materijala. S obzirom da se u ispitivanom opsegu koncentracija sumporne kiseline, stepen izluženja kobalta kreće od 30-35%, može se zaključiti da početna koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nema značajan uticaj na stepen izluženja kobalta, posebno kod korišćenja kiseline viših koncentracija. U daljim analizama u ovoj doktorskoj disertaciji korišćena je sumporna kiselina koncentracije  $2 \text{ mol/dm}^3$ , kao optimalna koncentracija kiseline pri luženju katodnog materijala u atmosferi azota.

#### 5.3.1.1.2. *Uticaj koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta*

Za određivanje uticaja koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta, urađena je serija eksperimenata pri koncentraciji čvrste faze od  $10\text{-}67 \text{ g/dm}^3$ , koncentraciji sumporne kiseline od  $2 \text{ mol/dm}^3$ , temperaturi od  $35^\circ\text{C}$ , sa zapreminskim protokom azota od  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$  i vremenom trajanja procesa od 100 min. Na osnovu dobijenih rezultata (Slika 5.10.) može se zaključiti da stepen izluženja kobalta opada sa porastom vrednosti odnosa faza čvrsto-tečno. Najveći stepen izluženja kobalta od 37% zabeležen je pri koncentraciji čvrste faze od  $10 \text{ g/dm}^3$ .



Slika 5.10. Uticaj koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta (Uslovi: zapreminski protok azota -  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $2,0 \text{ mol/dm}^3$ , temperatura -  $35^\circ\text{C}$ )

Smanjenje stepena izluženja kobalta sa porastom koncentracije čvrste faze verovatno je prouzrokovano ugušćivanjem suspenzije, što dovodi do povećanja otpora prenosu mase. U skladu sa navedenim, porast odnosa faza čvrsto-tečno zahteva dodatni utrošak agensa za luženje (Jiang i sar., 2018). Međutim, luženje katodnog materijala u sumpornoj kiselini pri malom odnosu faza čvrsto-tečno nije ekonomski opravdano (Gao i sar., 2017), zbog toga se koncentracija čvrste faze od  $33 \text{ g/dm}^3$  može smatrati optimalnom vrednošću i korišćena je u daljim eksperimentalnim istraživanjima u ovoj doktorskoj disertaciji.

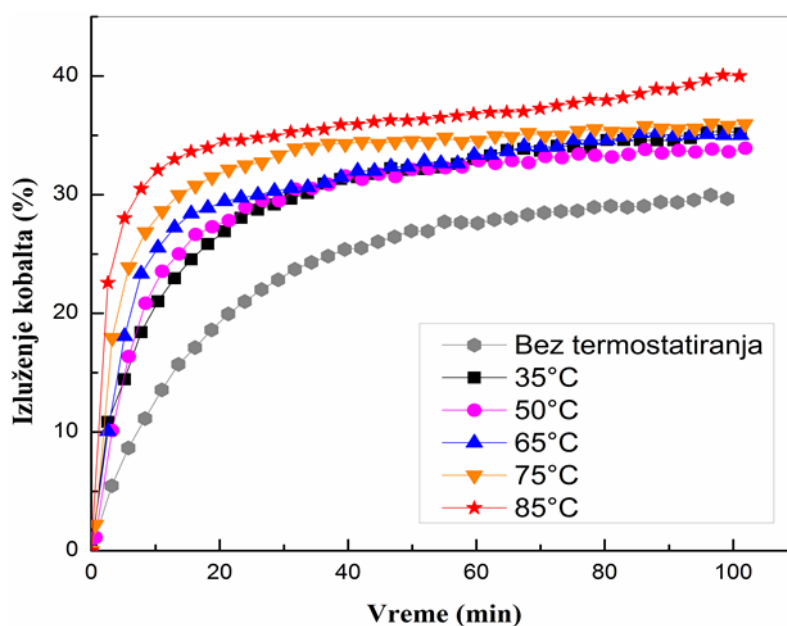


### 5.3.1.1.3. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja kobalta

Uticaj temperature i vremena luženja na stepen izluženja kobalta u atmosferi azota ispitivan je u temperaturnom opsegu od 35-85°C, u vremenskom intervalu od 0-100 min, pri koncentraciji sumporne kiseline od 2 mol/dm<sup>3</sup>, koncentraciji čvrste faze od 33 g/dm<sup>3</sup> i zapreminskom protoku azota od 2 dm<sup>3</sup>/min. Rezultati istraživanja, prikazani na Slici 5.11., ukazuju da stepen izluženja kobalta raste sa porastom temperature i vremenom trajanja procesa luženja. Maksimalan stepen izluženja kobalta od 40% postignut je na temperaturi od 85°C i vremenu trajanja procesa od 100 min.

Sam oblik dobijenih eksperimentalnih krivih prikazanih na Slici 5.11. ukazuje na to da je kinetika izluženja kobalta iz ispitivanog katodnog materijala, najpovoljnija u prvih 15 min, nakon čega dolazi do naglog smanjenja brzine procesa izluženja kobalta iz katodnog materijala. Međutim, na temperaturi od 85°C, nakon 70 min od početka procesa luženja, može se uočiti povećanje stepena izluženja kobalta.

Reakcija luženja katodnog materijala je endotermna reakcija kojoj pogoduje visoka temperatura (Zhu i sar., 2012). Naglo smanjenje brzine reakcije luženja katodnog materijala u atmosferi azota ukazuje na formiranje produkta luženja, koji usporava difuziju agensa za luženje do površine čestica katodnog materijala, što je i potvrđeno XRD analizom lužnog ostatka (Slika 5.14.).



Slika 5.11. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja kobalta (Uslovi: zapreminski protok azota - 2dm<sup>3</sup>/min, koncentracija H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 2,0 mol/dm<sup>3</sup>, koncentracija čvrste faze - 33 g/dm<sup>3</sup>)

Na osnovu prethodno dobijenih eksperimentalnih rezultata može se zaključiti, da među ispitivanim parametrima, temperatura i vreme trajanja procesa imaju najveći uticaj na proces luženja katodnog materijala u atmosferi azota. Takođe, oblik kinetičkih krivih luženja katodnog materijala ukazuje, da koncentracija kiseline i koncentracija čvrste faze, neznatno utiču na izluženje kobalta iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija.

5.3.1.2. *Kinetička analiza procesa luženja katodnog materijala u atmosferi azota*

Kinetička analiza procesa luženja katodnog materijala u atmosferi azota urađena je pri optimalnoj koncentraciji  $\text{H}_2\text{SO}_4$  od  $2 \text{ mol/dm}^3$ , pri koncentraciji čvrste faze od  $33 \text{ g/dm}^3$ , u temperaturnom opsegu od  $35^\circ\text{C}$  do  $85^\circ\text{C}$  i vremenskom intervalu od 0-100 min. Na dobijene eksperimentalne podatke primenjena su četiri najčešće korišćena kinetička modela za opisivanje kinetike luženja katodnog materijala (Shuva i Kurny, 2013b; Meshram i sar., 2015; Chen i sar., 2017; Zhuang i sar., 2019; Cerrillo-Gonzalez i sar., 2020a), koja su razmatrana u poglavlju 2 (Tabela 2.9.).

Vrednosti koeficijenata korelacije ( $R^2$ ) za kinetičke modele 1, 2 i 3, koje su dobijene kod kinetičke analize procesa luženja ispitivanog katodnog materijala pri navedenim eksperimentalnim uslovima, date su u Tabeli 5.6.

Tabela 5.6. Vrednosti koeficijenata korelacije dobijene primenom različitih kinetičkih modela za proces luženja katodnog materijala u atmosferi azota

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Koeficijent korelacije ( $R^2$ )		
	Model 1 $1-(1-x)^{1/3} = k_1t$	Model 2 $1-2/3x-(1-x)^{2/3} = k_2t$	Model 3 $(-\ln(1-x))^2 = k_3t$
35	0,6972	0,8484	0,8679
50	0,5713	0,7291	0,7529
65	0,5735	0,7577	0,8137
75	0,4426	0,5951	0,6265
85	0,4688	0,6944	0,7387

Na osnovu vrednosti koeficijenata korelacije, prikazanih u Tabeli 5.6., može se zaključiti da se dati modeli ne mogu primeniti na proces luženja katodnog materijala u atmosferi azota. Model neizreagovanog jezgra polazi od pretpostavke da su čestice sfernog oblika i da tokom procesa luženja ne dolazi do smanjenja veličine čestice, što nije u najboljoj saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima dobijenim primenom SEM metode u disertaciji. Prethodne tvrdnje ukazuju na potrebe korišćenja modela koji su prikladni za opisivanje procesa luženja katodnog materijala koji se kinetički odvijaju pod mešovitom kontrolom. Do sličnih zaključaka u svom radu dolazi i Golmohammadzadeh sa saradnicima (2017).

U cilju pronalaženja najpogodnije kinetičke jednačine za linearizaciju dobijenih eksperimentalnih podataka, razmatrana je i jednačina Avramija (5.1.). Jednačina Avramija je prvobitno razvijena za opisivanje kinetike procesa kristalizacije, ali se vremenom počela primenjivati i na druge heterogene sisteme (Li i sar., 2014; Zhou i sar., 2018).

$$-\ln(1-x) = kt^n \quad (5.1.)$$

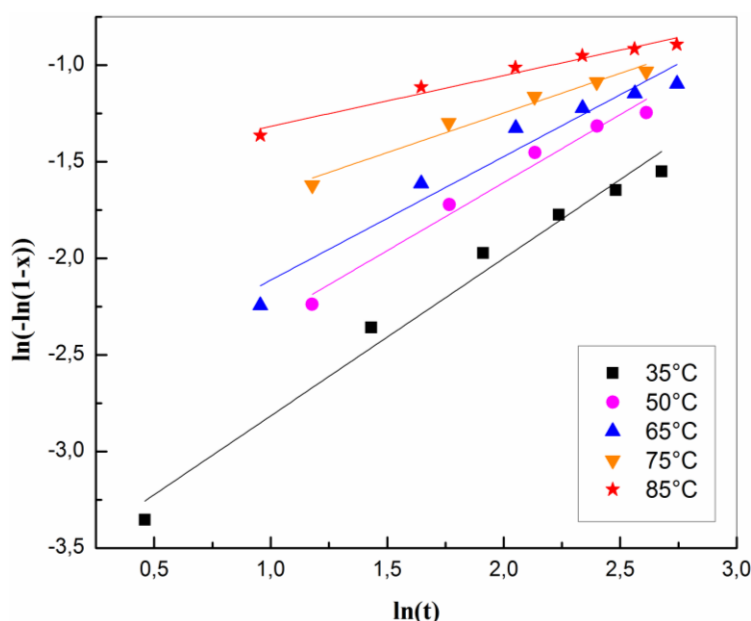
U jednačini (5.1.), “ $x$ ” predstavlja zapreminski udeo materijala koji kristališe, “ $k$ ” je konstanta kristalizacije, “ $t$ ” je vreme kristalizacije, dok “ $n$ ” predstavlja parametar koji određuje prirodu procesa kristalizacije, odnosno, prirodu istraživanog heterogenog sistema.

S obzirom da se rastvaranje katodnog materijala može posmatrati kao proces suprotan kristalizaciji, na kinetičke krive prikazane na Slici 5.11. primenjena je jednačina Avramija, kod koje  $x$  predstavlja zapreminski udeo izluženog metala,  $k$  je konstanta luženja,  $t$  je vreme luženja izraženo u minutima i  $n$  - parametar koji ukazuje na mehanizam luženja katodnog materijala.

Logaritmovanjem jednačine (5.1.) dobija se jednačina (5.2.):

$$\ln(-\ln(1-x)) = \ln k + n \ln t \quad (5.2.)$$

Primenom jednačine (5.2.) izvršena je linearizacija kinetičkih krivih sa Slike 5.11. Kinetička analiza procesa luženja katodnog materijala urađena je za prvih 15 minuta odvijanja procesa, jer se nakon toga postiže plato (Slika 5.11.), kada stepen izluženja kobalta neznatno raste. Rezultati urađene kinetičke analize prikazani su na Slici 5.12.



Slika 5.12. Kinetička analiza izluženja kobalta iz katodnog materijala u atmosferi azota

Sa Slika 5.9., 5.10. i 5.11. može se videti, da nakon 15 min od početka odvijanja procesa luženja ispitivanog katodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih baterija, u atmosferi azota, dolazi do promene reakcionog mehanizma u procesu izluženja kobalta iz katodnog materijala. Do sličnog zaključka dolaze i [Takacova i saradnici \(2016\)](#) koji u svom radu prikazuju rezultate teoretskih i eksperimentalnih istraživanja izluženja litijuma i kobalta iz istrošenih litijum-jonskih baterija. Procese ekstrakcije litijuma i kobalta iz radnog materijala ovi autori su sprovodili sa različitim agensima luženja (HCl i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pri opsegu koncentracija agenasa od 0,1 mol/dm<sup>3</sup> do 2 mol/dm<sup>3</sup> i na temperaturama od 20, 40, 60 i 80°C. [Takacova sa saradnicima](#) u ovom radu zaključuje da je proces luženja katodnog materijala složen sistem koji se odvija u dva stadijuma, u dva vremenska perioda, sa različitim kinetičkim mehanizmima.

Dobijene vrednosti za kinetički parametar  $n$  u jednačini Avramija, kao i vrednosti koeficijenta korelacije, za proces luženja ispitivanog katodnog materijala u atmosferi azota, prikazane su u Tabeli 5.7.

Tabela 5.7. Vrednosti kinetičkog parametra  $n$  i koeficijenata korelacije dobijene primenom jednačine Avramija u atmosferi azota

Temperatura (°C)	$R^2$	$n$
35	0,9762	0,82
50	0,9718	0,70
65	0,9426	0,64
75	0,9658	0,41
85	0,9625	0,26

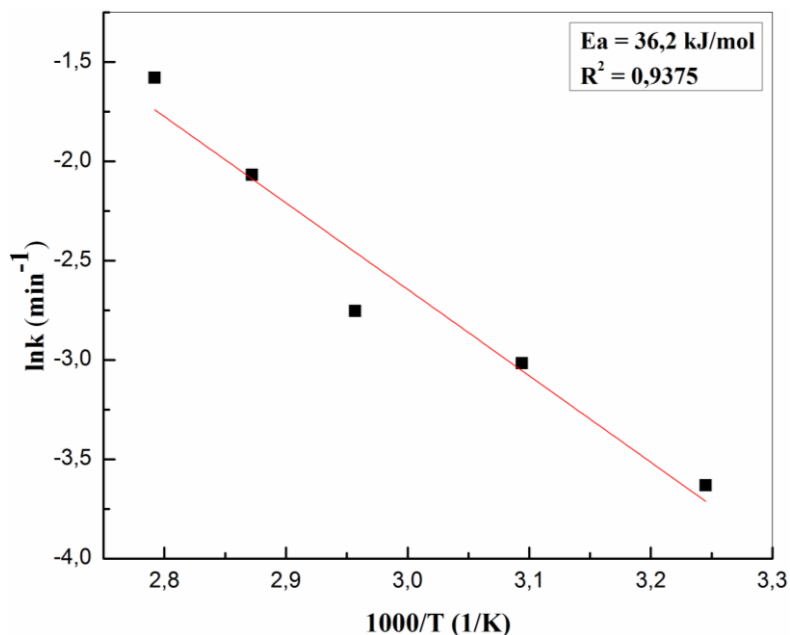
Na osnovu dobijenih vrednosti korelacionih koeficijenata, prikazanih u Tabelama 5.6. i 5.7., može se zaključiti da među razmatranim kinetičkim modelima, jednačina Avramija najbolje opisuje kinetiku rastvaranja istraživanog katodnog materijala.

Prema [Lin i saradnicima \(2018\)](#) može se reći, da kada su vrednosti za parametar  $n$  (dobijene jednačinom Avramija) u opsegu vrednosti od 0,5 do 1,0, tada one ukazuju da se proces rastvaranja odvija mešovito kontrolom, odnosno da hemijska reakcija i difuzija kroz sloj produkata kontrolišu brzinu procesa. Ovi autori tvrde da, ukoliko su vrednosti za parametar  $n$  manje od 0,5, u tom slučaju proces je difuziono kontrolisan.

Iz Tabele 5.7. uočava se, da se na nižim vrednostima temperatura (35°C, 50°C i 65°C) dobijene vrednosti za parametar  $n$  kreću u opsegu od 0,64 do 0,82, dok na višim vrednostima temperatura (75°C i 85°C) kinetički parametar  $n$  ima vrednosti 0,41 i 0,26, respektivno. Dobijene vrednosti parametra  $n$  u procesu luženja katodnog materijala, kod nižih temperatura, ukazuju na to, da se proces luženja ispitivanog materijala odigrava mešovito kontrolom. Sa daljim porastom vrednosti temperatura, dolazi do porasta ukupne brzine odvijanja hemijske reakcije, pri čemu difuzija agensa za luženje kroz sloj novoformiranog produkta reakcije luženja, u većoj meri kontroliše brzinu procesa u odnosu na hemijsku reakciju.

[Zhuang i saradnici \(2019\)](#) primenili su jednačinu Avramija za opisivanje kinetike luženja katodnog materijala korišćenjem mešavine dve kiseline (fosforne i limunske). Ovi autori u svom radu navode da model neizregovanog jezgra, kao i logaritamski model, ne odgovaraju kinetičkoj analizi procesa luženja ispitivanog katodnog materijala, jer ne uzimaju u razmatranje smanjenje masenog udela metala u čvrstoj fazi tokom procesa rastvaranja.

Iz eksperimentalnih rezultata sa Slike 5.12., a na osnovu prethodno određenih vrednosti konstante brzine, izračunata je energija aktivacije (prividna energija aktivacije, jer je proces luženja složen sistem, koji se odvija kroz više uzastupnih reakcija) za proces rastvaranja katodnog materijala u atmosferi azota od 36,2 kJ/mol (Slika 5.13.).



Slika 5.13. Arenijusov dijagram za proces luženja katodnog materijala u atmosferi azota

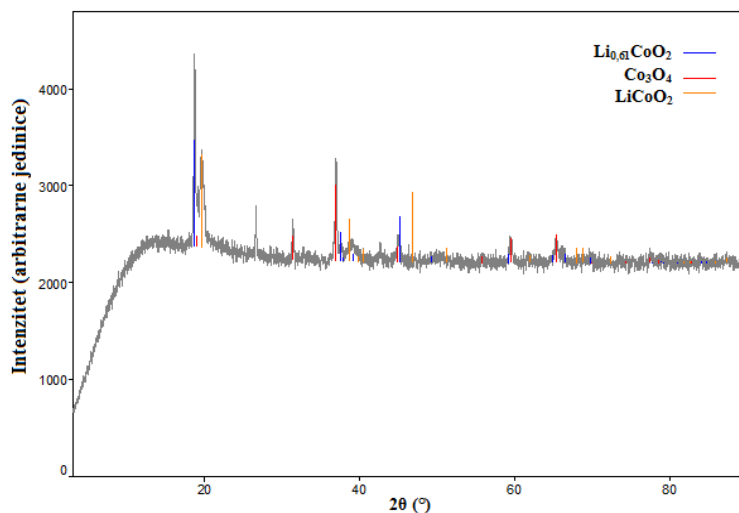
Zhang sa saradnicima (2018b) u svom radu navode, da kada su vrednosti energije aktivacije reakcije u intervalu od 5-15 kJ/mol, to ukazuje da je proces difuziono kontrolisan. Oni takođe navode da ukoliko hemijska reakcija kontroliše brzinu procesa, energija aktivacije je vrednosti većih od 42 kJ/mol, a da vrednosti energije aktivacije reakcije između 15 i 42 kJ/mol ukazuju na kinetički mešovito kontrolisan proces.

Dobijena vrednost energije aktivacije od 36,2 kJ/mol u procesu luženja katodnog materijala u atmosferi azota, ukazuje na mehanizam reakcije luženja po kome se proces izluženja kobalta odvija pod mešovitom kontrolom. Izneta zapažanja su u saglasnosti sa kinetičkom analizom procesa luženja zasnovanom na razmatranju vrednosti kinetičkog parametra  $n$ .

Takacova i saradnici (2016) su u svojim istraživanjima dobili vrednosti energije aktivacije od 43 kJ/mol do 48 kJ/mol za prvi stadijum rastvaranja katodnog materijala u  $H_2SO_4$  (različitih koncentracija), bez prisustva redukcionog sredstva. U drugom stadijumu rastvaranja katodnog materijala u sumpornoj kiselini, Takacova i saradnici nalaze vrednost energije aktivacije od 3,66 kJ/mol. Za prvi vremenski period, od početka odvijanja reakcije luženja, ovi autori tvrde da je hemijski kontrolisan, a za drugi vremenski period procesa luženja, da je difuziono kontrolisan.

### 5.3.1.3. Karakterizacija lužnog ostatka dobijenog procesom luženja katodnog materijala u atmosferi azota

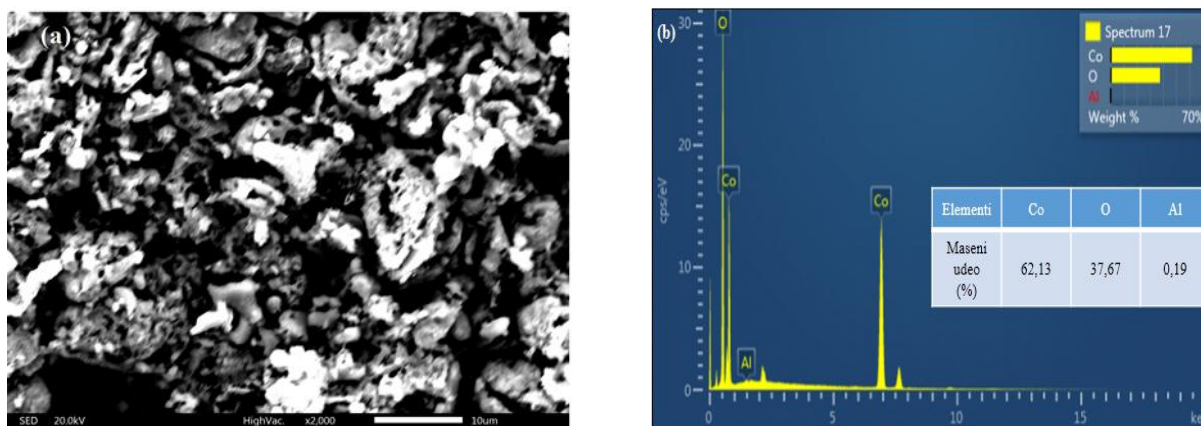
Rezultati rendgensko difrakcione analize lužnog ostatka dobijenog nakon rastvaranja čvrste faze ( $33 \text{ g/dm}^3$ ) u sumpornoj kiselinu koncentracije  $2 \text{ mol/dm}^3$ , na temperaturi od  $85^\circ\text{C}$ , u trajanju od 100 min, prikazani su na Slici 5.14.



Slika 5.14. Difraktogram katodnog materijala posle procesa luženja

Rezultati XRD analize lužnog ostatka prikazani na Slici 5.14. ukazuju da je došlo do smanjenja intenziteta difrakcije za čestice glavne kristalne faze ( $\text{LiCoO}_2$ ), dok je intenzitet difrakcije za čestice  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ostao skoro nepromenjen. Smanjenje intenziteta difrakcije za čestice  $\text{LiCoO}_2$  verovatno je posledica rastvaranja litijuma sumpornom kiselinom, pri čemu dolazi do formiranja nove faze  $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ . Furushima i saradnici (2011) izvršili su identifikaciju produkata rastvaranja  $\text{LiCoO}_2$  sa  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bez prisustva redukcionog sredstva, pri čemu su u lužnom ostatku detektovali prisustvo  $\text{LiCoO}_2$  u dve kristalne faze, kao  $\text{Li}_{0.81}\text{CoO}_2$  i kao  $\text{Li}_{0.65}\text{CoO}_2$ .

Dalja analiza procesa luženja katodnog materijala bila je zasnovana na poređenju morfologije čestica praha katodnog materijala pre i posle procesa luženja, kao i na komparativnoj analizi distribucije elemenata u katodnom materijalu pre i posle tretiranja sumpornom kiselinom. Rezultati SEM-EDS analize lužnog ostatka prikazani su na Slici 5.15.



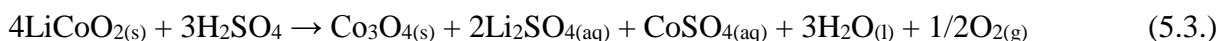
Slika 5.15. SEM analiza (a) i EDS analiza (b) katodnog materijala posle procesa luženja

Rezultati EDS analize prikazani na Slici 5.15b jasno pokazuju da je došlo do smanjenja koncentracije kobalta u lužnom ostatku, u poređenju sa početnim katodnim materijalom (Slika 5.8b). SEM mikrofotografija čvrstog ostatka nakon procesa luženja, prikazana na Slici 5.15a, ukazuje da je došlo do smanjenja veličine čestica u poređenju sa početnim katodnim materijalom (Slika 5.8a). Takođe, može se zapaziti, da je pored smanjenja dimenzija čestica katodnog materijala, došlo i do promene morfoloških osobina, i da čestice nakon luženja imaju sunderast oblik. Do sličnih zapažanja u pogledu promene dimenzija i oblika čestica praha nakon procesa luženja katodnog materijala u sumpornoj kiselini došli su u svojim istraživanjima i Meshram i sar. (2015).

#### 5.3.1.4. Mehanizam luženja katodnog materijala u atmosferi azota

Na osnovu eksperimentalnih istraživanja, urađene kinetičke analize procesa luženja katodnog materijala u sumpornoj kiselini u prisustvu azota, na osnovu identifikacije produkata reakcije primenom XRD i SEM-EDS analize, kao i na osnovu literaturnog pregleda, može se pretpostaviti mehanizam procesa luženja ispitivanog katodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih baterija.

U odsustvu redukcionog sredstva, katodni materijal u kome su zastupljene dve kristalne faze,  $\text{LiCoO}_2$  i  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , rastvara se u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  po reakciji 5.3., pri čemu se pored nastanka litijum-sulfata i kobalt(II)-sulfata u tečnoj fazi, formira i nova faza, faza čvrstog  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

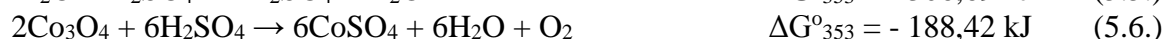
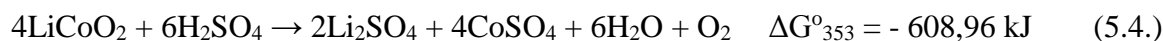


Kao što je rečeno, reakcija rastvaranja  $\text{LiCoO}_2$  u sumpornoj kiselini se u prvih petnaest minuta odvija mešovito kontrolom, odnosno, sama hemijska reakcija (reakcija 5.3.) i difuzija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kontrolišu ukupnu brzinu procesa luženja ispitivanog katodnog materijala. Daljim odvijanjem reakcije, na svim ispitivanim temperaturama, može se pretpostaviti da difuzija reagujuće komponente,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kontroliše proces luženja katodnog materijala. Tada najverovatnije dolazi do rasta sloja čvrstog produkta, pri čemu difuzija protona kroz sloj  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kontroliše brzinu procesa.

Na temperaturi od  $85^\circ\text{C}$ , nakon 70 min trajanja procesa luženja, može se uočiti novi, značajniji porast brzine reakcije, što je verovatno uslovljeno početkom odvijanja novog stadijuma procesa rastvaranja  $\text{LiCoO}_2$ . Za razumevanje i objašnjenje navedenog u procesu luženja ispitivanog katodnog materijala, neophodna su dodatna, teoretska i eksperimentalna istraživanja. U skladu sa navedenim, a u nedostatku literaturnih prikaza vezanih za pojavu ovog novog stadijuma procesa

luženja LiCoO<sub>2</sub>, može se predložiti da istraživanja ovog fenomena budu sprovedena kao predmet našeg daljeg rada, kao i rada šire naučne zajednice.

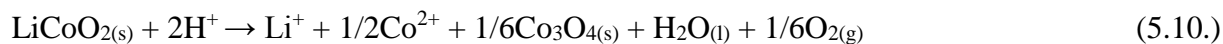
Takacova i saradnici (2016) u svom radu daju prikaz termodinamičke studije izluženja Li i Co iz istrošenih litijum-jonskih baterija koja se zasnivala na određivanju vrednosti standardne slobodne Gibsove energije izmene,  $\Delta G^\circ$ , u temperaturnom intervalu 293-353 K (20-80°C). Ovi autori, teoretski pristup procesu luženja litijuma i kobalta iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija, daju opisno, reakcijama 5.4.-5.9., uz prikaz vrednosti za  $\Delta G^\circ_{353}$ .



Osim vrednosti  $\Delta G^\circ_{353}$  za reakcije 5.4.-5.9., Takacova sa saradnicima (2016) u radu daje i vrednosti  $\Delta G^\circ$  navedenih reakcija na temperaturama 20°C, 40°C i 60°C (293K, 313K i 333K) i nalazi da su sve vrednosti  $\Delta G^\circ$  datih reakcija negativne. Navedeno, potvrđuje termodinamičku mogućnost odvijanja reakcija 5.4.-5.9., odnosno, da se litijum i kobalt mogu izlužiti sumpornom kiselinom iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija.

Sam hemizam rastvaranja katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija sumpornom kiselinom, u atmosferi azota, izučavan u ovoj disertaciji, najverovatnije se u značajnoj meri odvija i po navedenim parcijalnim reakcijama 5.4.-5.9. Proces luženja katodnog materijala sumpornom kiselinom počinje difuzijom jona litijuma i kobalta iz unutrašnjosti materijala na međufaznu površinu. Ovaj proces je veoma brz, posebno u slučaju jona litijuma koji imaju relativno mali jonski radijus i koji uspostavljaju slabe veze. U poređenju sa litijumom, joni kobalta su stabilniji, stoga i sporiji, joni koji određuju kinetiku ovog stadijuma reakcije.

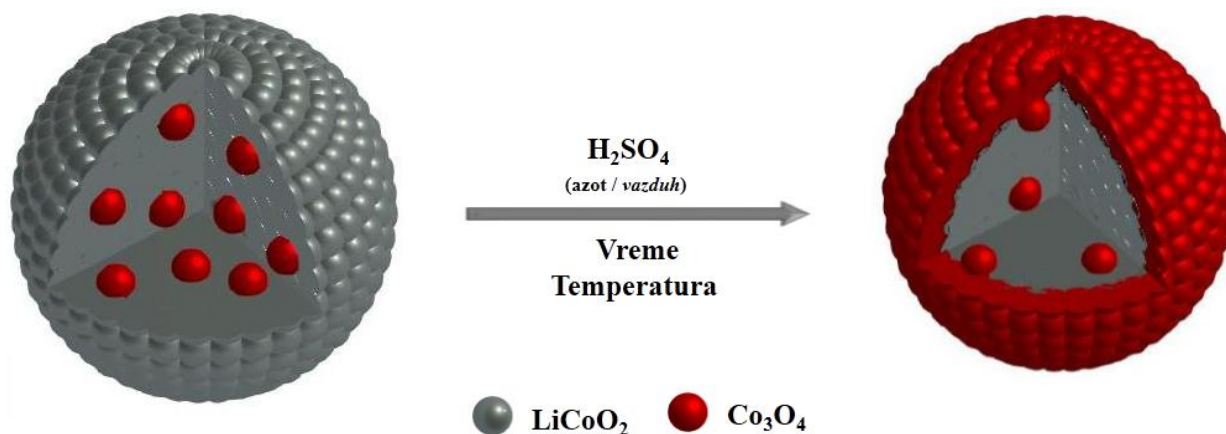
Cerrillo-Gonzalez i saradnici (2020a) nalaze, da se mehanizam rastvaranja katodnog materijala zasniva na pretpostavci, da su čestice početnog materijala LiCoO<sub>2</sub> sfernog oblika i približno istog prečnika. U svom radu, ovi autori kažu da se ekstrakcija litijuma i kobalta iz čestica LiCoO<sub>2</sub>, u kiselom vodenom rastvoru, najverovatnije odvija po reakciji 5.10.



Iz predloženog hemizma rastvaranja LiCoO<sub>2</sub> (reakcija 5.10.) može se uočiti, da se jedan deo kobalta iz katodnog materijala transformiše do sulfata, a drugi, do čvrstog produkta Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nastali oksid kobalta najverovatnije na spoljašnjoj površini čestica LiCoO<sub>2</sub> formira pasivni, teško rastvorni, porozni sloj, koji sa vremenom raste, i koji sprečava transport jona litijuma i kobalta, kao i transport agensa za luženje do reakcione površine (Cerrillo-Gonzalez i sar., 2020a; Cerrillo-Gonzalez i sar., 2020b). Cerrillo-Gonzalez i saradnici (2020a) u okviru svog rada daju predlog fizičko-hemijskog modela ekstrakcije litijuma i kobalta iz LiCoO<sub>2</sub>. Ovi autori smatraju da kiseonik nastao tokom procesa rastvaranja (reakcija 5.10.), difuzijom dolazi do poroznog sloja Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, zapunjava pore i na taj način dovodi do promene poroznosti sloja. Takođe, oni pretpostavljaju, da difuzija jona Li<sup>+</sup> i Co<sup>2+</sup> kroz porozni sloj produkta luženja, do rastvora, nema uticaja na brzinu procesa rastvaranja katodnog materijala.



Na Slici 5.16. dat je prikaz predloženog mehanizma odvijanja procesa rastvaranja istraživanog katodnog materijala u sumpornoj kiselini, u atmosferi azota, a koji se verovatno odvija u elementarnoj čestici tokom procesa luženja. Kako je pretpostavljeno, u reakciji rastvaranja katodnog materijala nastaje i mešoviti oksid kobalta (reakcija 5.3.),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , najverovatnije na spoljašnjoj površini čestica  $\text{LiCoO}_2$  (sivo obojenje na Slici 5.16.). Ovaj oksid kobalta formira teško rastvorni, porozni sloj  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (crveno obojenje na Slici 5.16), koji sa vremenom raste. Narastajući sloj  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sprečava transport jona litijuma i kobalta iz katodnog materijala, kao i transport agensa za luženje do reakcione površine, a time dovodi do manjih vrednosti stepena izluženja kobalta.



Slika 5.16. Grafički prikaz predloženog mehanizma luženja katodnog materijala u atmosferi azota

### 5.3.2. Luženje katodnog materijala u atmosferi kiseonika

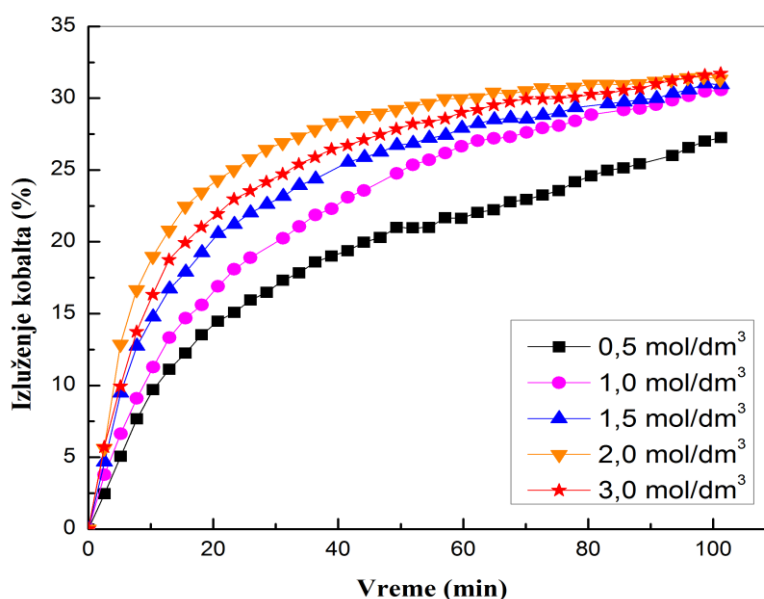
#### 5.3.2.1. Određivanje optimalnih uslova luženja katodnog materijala u atmosferi kiseonika

Katodni materijal, pripremljen u uslovima i na način koji je detaljno opisan u poglavlju 4.1., korišćen je kao polazni materijal za ispitivanje procesa luženja katodnog materijala, u sumpornoj kiselini, u atmosferi kiseonika. Rezultati hemijske, XRD i SEM/EDS analize polaznog uzorka za luženje, dati su u poglavlju 5.2.

##### 5.3.2.1.1. Uticaj koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja kobalta

Uticaj koncentracije agensa za luženje na stepen izluženja kobalta, proučavan je korišćenjem sumporne kiseline u opsegu koncentracija od  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  do  $3 \text{ mol/dm}^3$  u atmosferi kiseonika. Pri izvođenju eksperimenata korišćena je koncentracija čvrste faze  $33 \text{ g/dm}^3$ . Proces luženja sproveden je u atmosferi vazduha, pri zapreminskom protoku  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , na temperaturi  $35^\circ\text{C}$  i vremenu trajanja procesa od 100 min.

Dobijeni rezultati eksperimentalnih istraživanja uticaja koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja kobalta, u atmosferi kiseonika, prikazani na Slici 5.17., pokazuju da koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nema značajan uticaj na stepen izluženja kobalta, naročito, nakon 90 min od početka procesa luženja, gde praktično dolazi do preplitanja krivih. Najveći porast stepena izluženja kobalta zabeležen je pri promeni koncentracije sumporne kiseline sa  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  na  $1 \text{ mol/dm}^3$ .



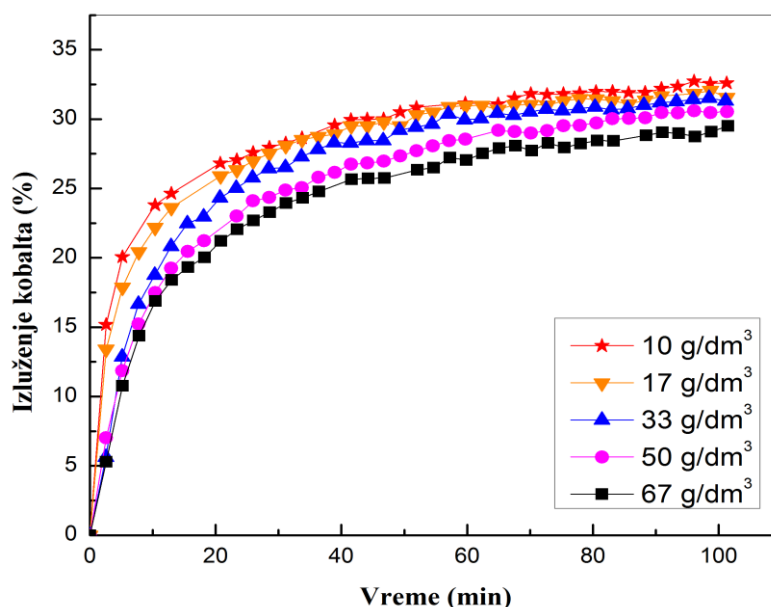
Slika 5.17. Uticaj koncentracije  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na stepen izluženja kobalta (Uslovi: zapreminski protok vazduha -  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , koncentracija čvrste faze -  $33 \text{ g/dm}^3$ , temperatura -  $35^\circ\text{C}$ )

Veća koncentracija agensa za luženje dovodi do povećanja razlike u koncentraciji  $\text{H}^+$  jona između granične površine faza čvrsto-tečno i ostatka rastvora, što dovodi do povećanja brzine difuzije i uslovljava porast stepena izluženja (Zhou i sar., 2021). Na osnovu urađene analize kinetičkih krivih izluženja kobalta, koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  od  $2 \text{ mol/dm}^3$  uzeta je kao optimalna vrednost i korišćena za dalja istraživanja.

### 5.3.2.1.2. Uticaj koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta

Za ispitivanje uticaja koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta, korišćena je  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentracije  $2 \text{ mol/dm}^3$ , pri zapreminskom protoku vazduha  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , na temperaturi  $35^\circ\text{C}$  i vremenu trajanja procesa od 100 min. Pri zadatim parametrima, koncentracija čvrste faze menjana je od  $10 \text{ g/dm}^3$  do  $67 \text{ g/dm}^3$ .

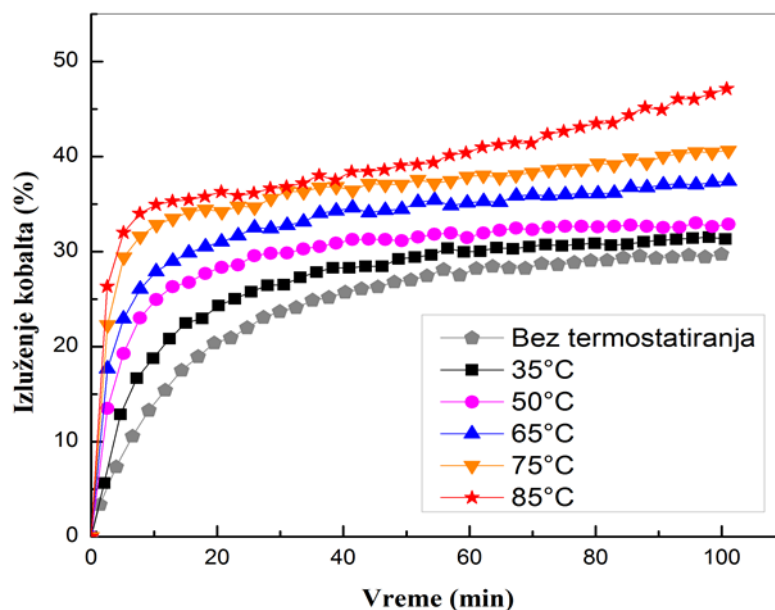
Krive izluženja kobalta, prikazane na Slici 5.18., ukazuju na blagi trend rasta količine izluženog kobalta sa smanjenjem odnosa faza čvrsto-tečno. Maksimalan stepen izluženja kobalta od oko 33% postignut je pri koncentraciji čvrste faze od  $10 \text{ g/dm}^3$ . Manja koncentracija čvrste faze obezbeđuje veću dodirnu površinu između agensa za luženje i čestica katodnog materijala, što omogućava veći stepen izluženja kobalta. Međutim, veći odnos faza čvrsto-tečno je neophodan, kako bi proces bio primenljiv i na industrijskom nivou (Gao i sar., 2017; Jha i sar., 2013, Sattar i sar., 2019). Iz ovih razloga, koncentracija čvrste faze od  $33 \text{ g/dm}^3$  izabrana je kao optimalna vrednost za dalja istraživanja.



Slika 5.18. Uticaj koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta (Uslovi: zapreminski protok vazduha -  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $2,0 \text{ mol/dm}^3$ , temperatura -  $35^\circ\text{C}$ )

### 5.3.2.1.3. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja kobalta

Na Slici 5.19. dati su rezultati ispitivanja uticaja temperature ( $35\text{-}85^\circ\text{C}$ ) i vremena luženja (0-100 min) na količinu izluženog kobalta iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija. Kao agens za luženje korišćena je sumporna kiselina koncentracije  $2 \text{ mol/dm}^3$ , pri zapreminskom protoku vazduha  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$  i koncentraciji čvrste faze  $33 \text{ g/dm}^3$ . Rezultati sprovedenog istraživanja ukazuju da sa porastom temperature i vremena trajanja procesa raste stepen izluženja kobalta. Porast količine izluženog kobalta sa povećanjem temperature agensa za luženje može se objasniti većom brzinom kretanja protona. Takođe, imajući u vidu da je reakcija rastvaranja katodnog materijala endotermna reakcija, dovodenje toplote u sistem za luženje, rezultira porastom stepena izluženja kobalta (Guo i sar., 2016; Zhu i sar., 2012). Temperatura agensa za luženje od  $85^\circ\text{C}$  može se smatrati optimalnom temperaturom luženja katodnog materijala u atmosferi kiseonika, u rastvoru sumporne kiseline.



Slika 5.19. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja kobalta (Uslovi: zapreminski protok vazduha -  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $2,0 \text{ mol}/\text{dm}^3$ , koncentracija čvrste faze -  $33 \text{ g}/\text{dm}^3$ )

Pozitivan uticaj temperature na stepen izluženja kobalta zabeležili su He i sar. (2017b) tokom ispitivanja optimalnih uslova luženja katodnog materijala u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentracije  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$  bez prisustva redukcionog sredstva. Do sličnih zapažanja došli su i drugi autori (Jha i sar., 2013; Meshram i sar., 2015; Meshram i sar., 2016a).

Oblik krivih rastvaranja prikazan na Slici 5.19. ukazuje da se najveća vrednost stepena izluženja kobalta pri nižim temperaturama postiže oko 60-og minuta od početka odvijanja procesa izluženja kobalta. Takođe, sa ove slike se može zapaziti da je brzina izluženja najveća u prvih 15 minuta. Međutim, na temperaturama iznad  $50^\circ\text{C}$ , primećen je novi rast stepena izluženja kobalta nakon 60 minuta od početka procesa rastvaranja katodnog materijala. Izneta zapažanja ukazuju na kompleksan mehanizam procesa koji zahteva dodatna istraživanja, naročito kod viših vrednosti temperatura, kao i kod procesa izluženja kobalta iz katodnog materijala u atmosferi azota (posebno zbog sličnosti mehanizama procesa rastvaranja kobalta u ovim reakcionim sredinama).

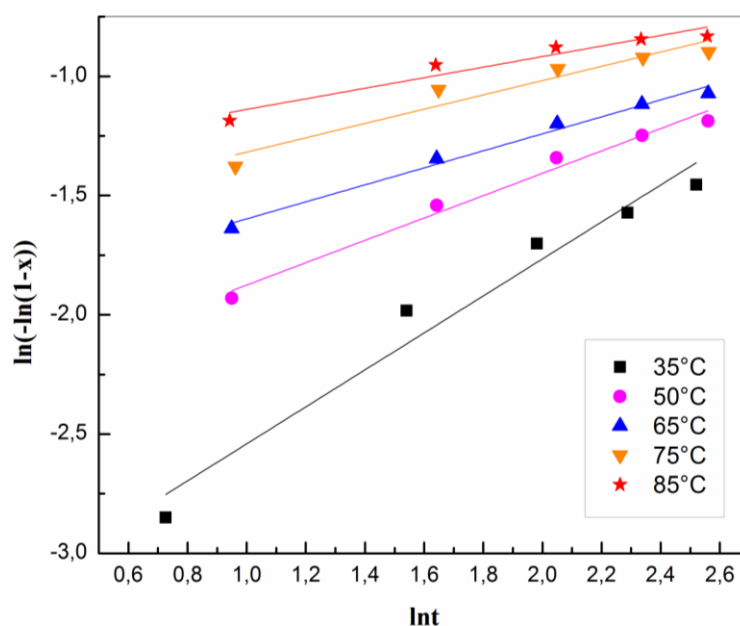
### 5.3.2.2. Kinetička analiza procesa luženja katodnog materijala u atmosferi kiseonika

Kinetička analiza procesa luženja katodnog materijala u sumpornoj kiselini, u atmosferi kiseonika, urađena je linearizacijom krivih sa Slike 5.19. Vrednosti koeficijenata korelacije dobijene linearizacijom eksperimentalnih rezultata korišćenjem kinetičkih modela 1, 2 i 3 prikazani su u Tabeli 5.8. Male vrednosti koeficijenata korelacije ukazuju na nizak stepen slaganja eksperimentalnih rezultata sa primenjenim kinetičkim jednačinama.

Prilikom odabira kinetičkog modela koji najbolje opisuje kinetiku heterogene reakcije rastvaranja katodnog materijala u sumpornoj kiselini, u atmosferi kiseonika, na eksperimentalne rezultate primenjena je i jednačina Avramija. Grafički prikaz zavisnosti  $\ln(-\ln(1-x))$  od  $\ln t$ , za prvih 15 minuta procesa luženja, dat je na Slici 5.20., dok su vrednosti koeficijenata korelacije i kinetičkog parametra  $n$  date u Tabeli 5.9.

Tabela 5.8. Vrednosti koeficijenata korelacije dobijene primenom različitih kinetičkih modela za proces luženja katodnog materijala u atmosferi kiseonika

Temperatura luženja (°C)	Koeficijent korelacije ( $R^2$ )		
	Model 1 $1-(1-x)^{1/3} = k_1t$	Model 2 $1-2/3x-(1-x)^{2/3} = k_2t$	Model 3 $(-\ln(1-x))^2 = k_3t$
35	0,6419	0,7958	0,8176
50	0,5032	0,6708	0,6975
65	0,5479	0,7431	0,7768
75	0,4798	0,7068	0,7528
85	0,6481	0,8751	0,9063



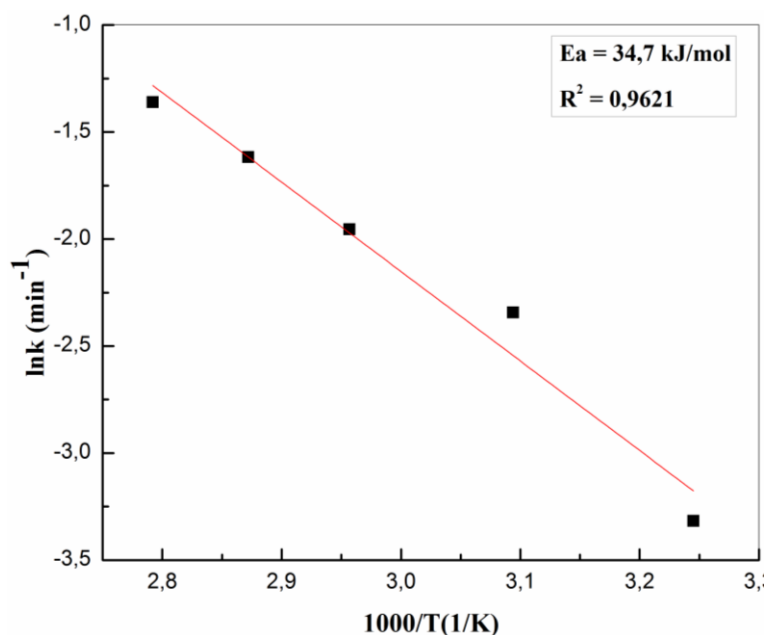
Slika 5.20. Kinetička analiza izluženja kobalta iz katodnog materijala u atmosferi kiseonika

Tabela 5.9. Vrednosti kinetičkog parametra  $n$  i koeficijenta korelacije dobijene primenom jednačine Avramija za proces luženja katodnog materijala u atmosferi kiseonika

Temperatura (°C)	$R^2$	$n$
35	0,9529	0,77
50	0,9790	0,47
65	0,9835	0,36
75	0,9095	0,30
85	0,9147	0,22

Na osnovu podataka iz Tabela 5.8. i 5.9. može se reći da je jednačina Avramija najpogodnija za opisivanje procesa luženja katodnog materijala u sumpornoj kiselini, u atmosferi kiseonika. Vrednosti kinetičkog parametra  $n$ , ukazuju da je na temperaturama od 35°C i 50°C proces rastvaranja katodnog materijala pod mešovitom kontrolom. U oblasti viših temperatura, dolazi do povećanja brzine hemijske reakcije i proces luženja je određen difuzijom agensa luženja do površine čestica katodnog materijala, tako da u mešovitoj kontroli procesa dominira difuzija.

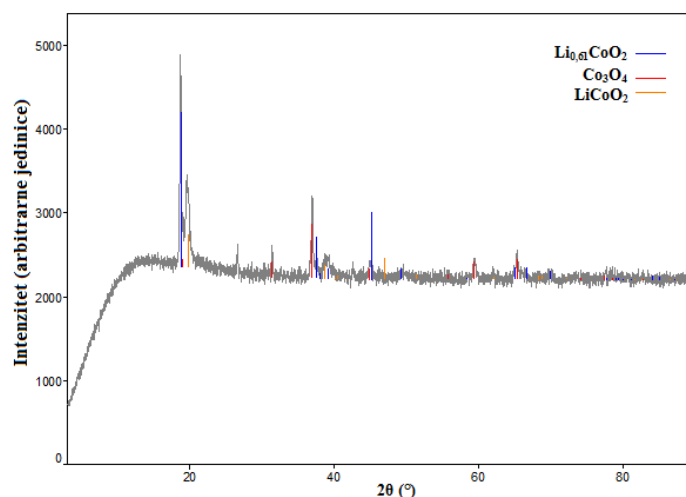
Arenijusov dijagram razmatranog procesa luženja katodnog materijala, u atmosferi kiseonika, prikazan je na Slici 5.21. Izračunata vrednost energije aktivacije za proces luženja od 34,7 kJ/mol ukazuje da se proces rastvaranja katodnog materijala u atmosferi kiseonika sprovodi mešovitom kontrolom. Dobijena vrednost energije aktivacije za proces luženja u saglasnosti je sa vrednostima dobijenim za kinetički parametar  $n$ . Dalja kinetička analiza izluženja Co iz katodnog materijala u atmosferi kiseonika ukazuje na moguće postojanje novog stadijuma, koji se javlja na temperaturama iznad 50°C, nakon 60 minuta od početka procesa luženja. Do sličnih zapažanja, o postojanju novog stadijuma procesa luženja, došlo se i prilikom kinetičke analize procesa luženja katodnog materijala u atmosferi azota.



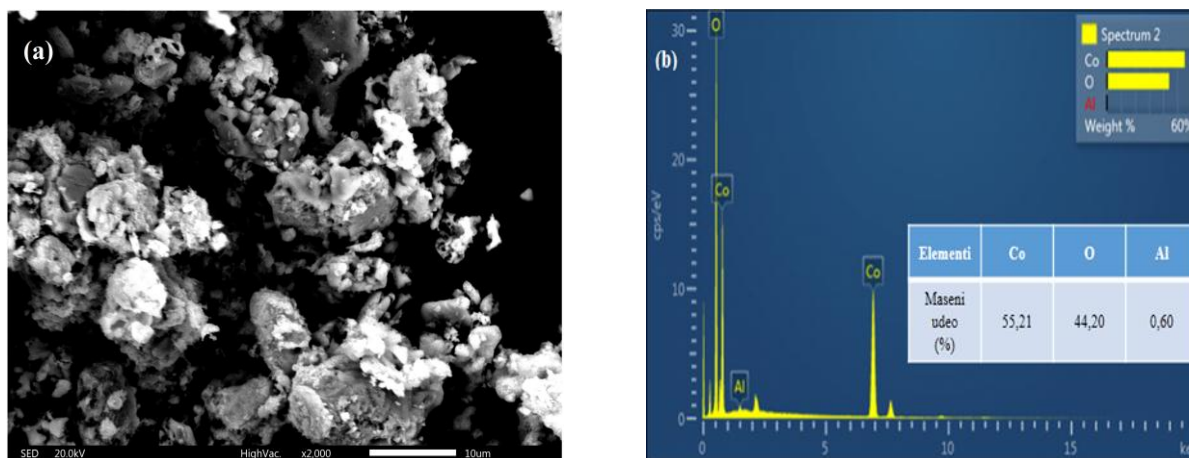
Slika 5.21. Arenijusov dijagram za proces luženja katodnog materijala u atmosferi kiseonika

### 5.3.2.3. Karakterizacija katodnog materijala posle procesa luženja u atmosferi kiseonika

Karakterizacija materijala dobijenog nakon procesa luženja u sumpornoj kiselini u atmosferi kiseonika, urađena je primenom XRD i SEM-EDS metoda. Rezultati XRD i SEM-EDS analize lužnog ostatka prikazani su na Slikama 5.22. i 5.23.



Slika 5.22. Difraktogram katodnog materijala dobijenog posle procesa luženja



Slika 5.23. SEM analiza (a) i EDS analiza (b) katodnog materijala posle procesa luženja

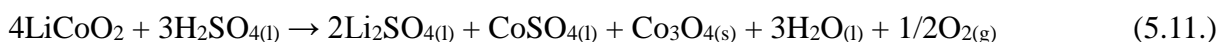
Difraktogram lužnog ostatka, prikazan na Slici 5.22., ukazuje da je došlo do rastvaranja glavne kristalne faze ( $\text{LiCoO}_2$ ) iz polaznog uzorka, kao i formiranja nove faze  $\text{Li}_{0,61}\text{CoO}_2$ . Analizom pikova na difraktogramu uočeno je i prisustvo mešovitog oksida kobalta ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) koji je bio zastupljen i u polaznom uzorku. Rezultati istraživanja ukazuju na to, da primenjeni sistem za luženje nije pogodan za potpuno rastvaranje katodnog materijala, jer i nakon 100 minuta od početka procesa luženja u lužnom ostatku su i dalje prisutne kristalne faze početnog katodnog materijala.

Rezultati SEM-EDS analize površine materijala nakon procesa luženja dati su na Slici 5.23. SEM analiza lužnog ostatka ukazuje na morfološke promene, kao i na promene oblika čestica polaznog katodnog materijala u datim uslovima istraživanja. Na osnovu rezultata EDS analize može se reći da je došlo do promene masenog odnosa kiseonika i kobalta u lužnom ostatku, u poređenju sa njihovim odnosom u početnom materijalu za luženje. Preciznije, uočen je maseni udeo kobalta od 55,21% i kiseonika od 44,20% u lužnom ostatku, dok su odgovarajuće vrednosti u polaznom katodnom materijalu iznosile 90,60% i 8,99%, respektivno. Navedeno ukazuje da je stepen izluženja kobalta iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija, u kiselo-sulfatnoj sredini, u atmosferi kiseonika, nešto veći nego u sistemu sa atmosferom azota. Urađena karakterizacija lužnog ostatka navodi na zaključak, da se katodni materijal rastvara u sumpornoj

kiselini u atmosferi kiseonika, ali da je za potpuno ratvaranje katodnog materijala potrebno prisustvo jakog redukcionog sredstva, što će biti predmet istaživanja u narednom poglavlju disertacije.

#### 5.3.2.4. Mehanizam luženja katodnog materijala u atmosferi kiseonika

Usled velike sličnosti dobijenih rezultata luženja katodnog materijala u sumpornoj kiselini, u atmosferi kiseonika i atmosferi azota, predloženi mehanizam rastvaranja katodnog materijala u prisustvu azota može se primeniti i na mehanizam luženja u atmosferi kiseonika. Naime, u procesu rastvaranja katodnog materijala u atmosferi kiseonika verovatno dolazi do formiranja litijum-sulfata i kobalt(II)-sulfata, kao i teško rastvorne faze  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , po reakciji:



Mešoviti oksid kobalta,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , najverovatnije na spoljašnjoj površini čestica  $\text{LiCoO}_2$ , gradi pasivni, teško rastvorni, porozni sloj. Ovaj sloj sa vremenom odvijanja procesa rastvaranja raste i sprečava transport jona litijuma i kobalta, kao i transport agensa za luženje do reakcione površine. U skladu sa ranije izvedenim zaključcima, u poglavlju definisanja mehanizma luženja katodnog materijala u atmosferi azota, kiseonik nastao tokom procesa rastvaranja (jednačina 5.11.), difuzijom dolazi do poroznog sloja  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , zapunjava pore i na taj način dovodi do promene poroznosti sloja. Kako se u ovom sistemu eksperimentalnih istraživanja u reakciju uvodi dodatna količina kiseonika, može se pretpostaviti značajnija promena u poroznosti teško rastvornog  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , odnosno, značajnije zapunjavanje pora, eventualnih kanala i defekata u strukturi sloja oksida, tj, smanjenje poroznosti sloja. Postojanje eventualnog novog stadijuma procesa rastvaranja  $\text{LiCoO}_2$  u sumpornoj kiselini, u prisustvu kiseonika, biće predmet kompleksnijih istraživanja. Kako je pretpostavljeno da je predloženi mehanizam luženja katodnog materijala u atmosferi kiseonika identičan sa predloženim mehanizmom izluženja kobalta u sredini azota, to se može reći da su i njihovi grafički prikazi istovetni (Slika 5.16.).



### 5.3.3. Luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida

#### 5.3.3.1. Određivanje optimalnih uslova luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida

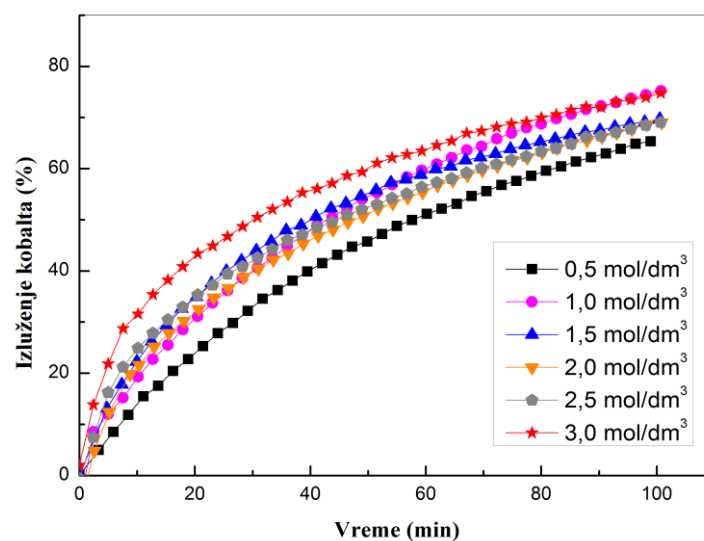
Za istraživanje procesa luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida korišćen je katodni materijal iz istrošenih litijum-jonskih baterija. Sama priprema materijala vršena je na način opisan u poglavlju 4.1. Karakterizacija materijala urađena je metodama ICP-OES, XRD i SEM-EDS.

U cilju optimizacije procesa luženja katodnog materijala u kiselo-sulfatnoj sredini, u disertaciji je pored uticaja osnovnih parametara (koncentracije agensa luženja, temperature i vremena procesa luženja, koncentracije čvrste faze) istpitivan i uticaj prisustva redukcionog sredstva na sam proces luženja. Kako je za kvalitetno upravljanje određenim tehnološkim procesom, pored utvrđivanja optimalnih uslova za izvođenje procesa, neophodno poznavanje njihove kinetike i mehanizma odvijanja, to će se ovi fenomeni kompleksnije istraživati, a rezultati tih istraživanja biće prikazani u tekstu disertacije koji sledi.

#### 5.3.3.1.1. Uticaj koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja kobalta

Opšte je poznato da je koncentracija agensa za luženje jedan od osnovnih parametara koji se ispituje pri optimizaciji procesa luženja katodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih baterija. O navedenom više govore mnogi istraživači u svojim radovima, a među njima i [Sattar sa sar. \(2020\)](#), [Jiang sa sar. \(2018\)](#) i [Chen sa sar. \(2018b\)](#).

U cilju određivanja optimalne koncentracije  $H_2SO_4$  u procesu luženja katodnog materijala, u atmosferi sumpor-dioksida, urađena je serija eksperimenata, pri različitim koncentracijama  $H_2SO_4$  od  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  do  $3 \text{ mol/dm}^3$ . Eksperimenti su izvedeni na temperaturi od  $35^\circ\text{C}$ , sa koncentracijom čvrste faze  $33 \text{ g/dm}^3$ , pri zapreminskom protoku  $SO_2 - 2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , u trajanju od 100 min.

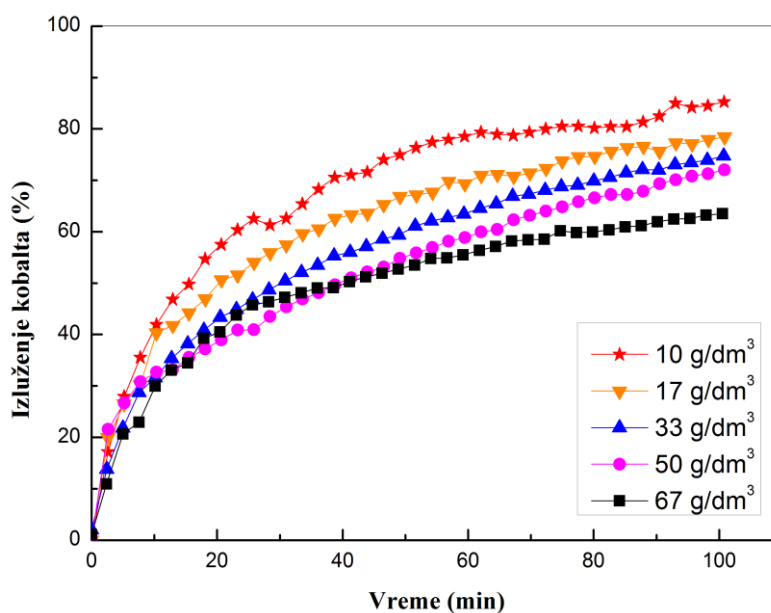


Slika 5.24. Uticaj koncentracije  $H_2SO_4$  na stepen izluženja kobalta (Uslovi: zapreminski protok sumpor-dioksida -  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , koncentracija čvrste faze -  $33 \text{ g/dm}^3$ , temperatura -  $35^\circ\text{C}$ )

Rezultati istraživanja, prikazani na Slici 5.24., ukazuju da sa porastom koncentracije kiseline raste količina izluženog kobalta, odnosno, da povećanjem koncentracije  $\text{H}_2\text{SO}_4$  od  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  do  $3 \text{ mol/dm}^3$ , stepen izluženja kobalta raste od 65,3% do 73,9%. Sagledavajući dobijene rezultate, koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  od  $3 \text{ mol/dm}^3$  može se smatrati optimalnom vrednošću i korišćena je u daljim eksperimentalnim istraživanjima.

#### 5.3.3.1.2. Uticaj koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta

Stepen rastvaranja čvrste faze u vodenoj sredini uslovljen je odnosom slobodne površine čvrste faze i količine agensa za luženje (Sattar i sar., 2019). Iz ovih razloga, u studiji luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida, ispitan je uticaj koncentracije čvrste faze (u opsegu od  $10 \text{ g/dm}^3$  do  $67 \text{ g/dm}^3$ ) na stepen izluženja kobalta pri sledećim uslovima: koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $3 \text{ mol/dm}^3$ , zapreminski protok sumpor-dioksida -  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , temperatura -  $35^\circ\text{C}$  i vreme trajanja procesa - 100 min. Dobijeni rezultati prikazani na Slici 5.25. ukazuju da sa porastom koncentracije čvrste faze dolazi do smanjenja stepena izluženja kobalta. Najveći stepen izluženja kobalta zabeležen je pri koncentraciji čvrste faze od  $10 \text{ g/dm}^3$ . Sa industrijske tačke gledišta, u procesu luženja materijala poželjno je koristiti veći odnos faza čvrsto - tečno, bez obzira na ostvareni niži stepen izluženja metala (Gao i sar., 2017; He i sar., 2017b). Iz tog razloga, koncentracija čvrste faze od  $33 \text{ g/dm}^3$  uzeta je kao optimalna koncentracija i korišćena u daljim eksperimentalnim istraživanjima.



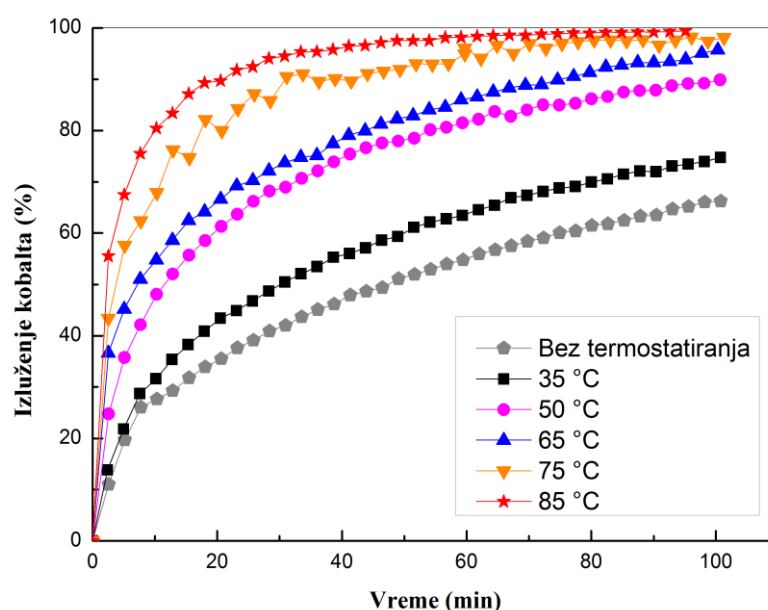
Slika 5.25. Uticaj koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta (Uslovi: zapreminski protok sumpor-dioksida -  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $3,0 \text{ mol/dm}^3$ , temperatura -  $35^\circ\text{C}$ )

#### 5.3.3.1.3. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja kobalta

U okviru ispitivanja kinetičkih zakonitosti procesa, ispitan je i uticaj temperature i vremena luženja katodnog materijala na stepen izluženja kobalta pri sledećim uslovima: koncentracija kiseline -  $3 \text{ mol/dm}^3$ , zapreminski protok  $\text{SO}_2$  -  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$  i koncentracija čvrste faze -  $33 \text{ g/dm}^3$ . Rezultati istraživanja, prikazani na Slici 5.26., ukazuju da temperatura i vreme luženja imaju pozitivan uticaj na stepen izluženja kobalta. Nađeno je da sa porastom temperature luženja sa  $35^\circ\text{C}$

na 85°C, stepen izluženja kobalta raste sa 74,8% na 99,4%. Mesharm i saradnici (2016a) ukazuju da sa porastom temperature raste brzina difuzije kiseline do površine čestica katodnog materijala, kao i brzina hemijske reakcije između čestica katodnog materijala i agensa za luženje. U skladu sa prethodno iznetim, temperatura od 85°C može se smatrati optimalnom temperaturom u procesu luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida.

Pri optimalnoj temperaturi, stepen izluženja kobalta dostiže vrednost od oko 90%, već nakon 15 minuta od početka procesa luženja katodnog materijala u sumpornoj kiselinu, u atmosferi sumpor-dioksida. Nakon 15 min dolazi do smanjenja brzine rastvaranja početnog materijala. Maksimalan stepen izluženja od oko 100% postignut je nakon 60 minuta od početka procesa luženja katodnog materijala. Zbog toga se vreme luženja od 60 min može smatrati optimalnim vremenom u procesu luženja katodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih baterija, u atmosferi sumpor-dioksida.



Slika 5.26. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja kobalta (Uslovi: zapreminski protok sumpor-dioksida -  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $3,0 \text{ mol}/\text{dm}^3$ , koncentracija čvrste faze -  $33 \text{ g}/\text{dm}^3$ )

### 5.3.3.2. Kinetička analiza procesa luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida

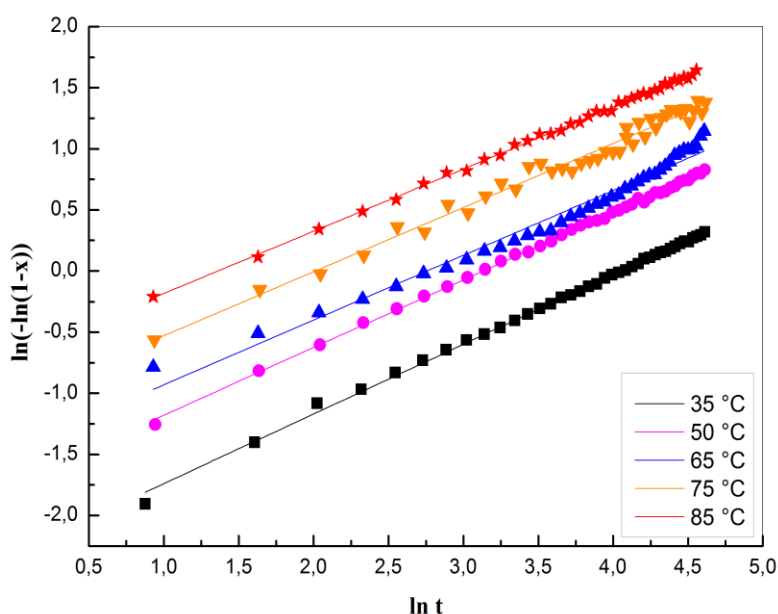
Kinetička analiza procesa luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida urađena je na isti način kao i za prethodna dva sistema luženja, linearizacijom odabranih kinetičkih jednačina. Vrednosti dobijenih korelacionih koeficijenata, za korišćene kinetičke jednačine, date su u Tabeli 5.10. Izbor modela za kinetičku analizu procesa luženja urađen je ne samo na osnovu vrednosti korelacionih koeficijenata, već i na osnovu pretpostavljenog mehanizma luženja katodnog materijala.

S obrzirom da su sva tri primenjena kinetička modela razvijena za opisivanje kinetike procesa kod kojih su hemijska reakcija ili difuzija stadijum koji kontroliše brzinu procesa (Tabela 5.10.), za kinetičku analizu luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida izabrana je

jednačina Avramija (Slika 5.27.) koja omogućava kinetičku analizu procesa koji je pod mešovitom kontrolom. Dobijene vrednosti koeficijenta korelacije, kao i vrednosti za kinetički parametar n date su u Tabeli 5.11. Visoke vrednosti za korelacioni koeficijent (0,9769 - 0,9991) ukazuju na dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa upotrebljenim modelom, dok vrednosti za kinetički parametar n daju informaciju o mehanizmu procesa luženja. Na svim ispitivanim temperaturama vrednosti za parametar n bile su veće od 0,5, pa se može reći da je proces luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida definisan mešovitom kontrolom.

Tabela 5.10. Vrednosti koeficijenta korelacije dobijene primenom različitih kinetičkih modela za proces luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida

Temperatura (°C)	Koeficijent korelacije (R <sup>2</sup> )		
	Model 1 $1-(1-x)^{1/3}=k_1t$	Model 2 $1-2/3x-(1-x)^{2/3}=k_2t$	Model 3 $(-\ln(1-x))^2=k_3t$
35	0,9531	0,9936	0,9976
50	0,9353	0,9729	0,9965
65	0,9801	0,9933	0,9505
75	0,8843	0,8904	0,9520
85	0,8596	0,8236	0,9966

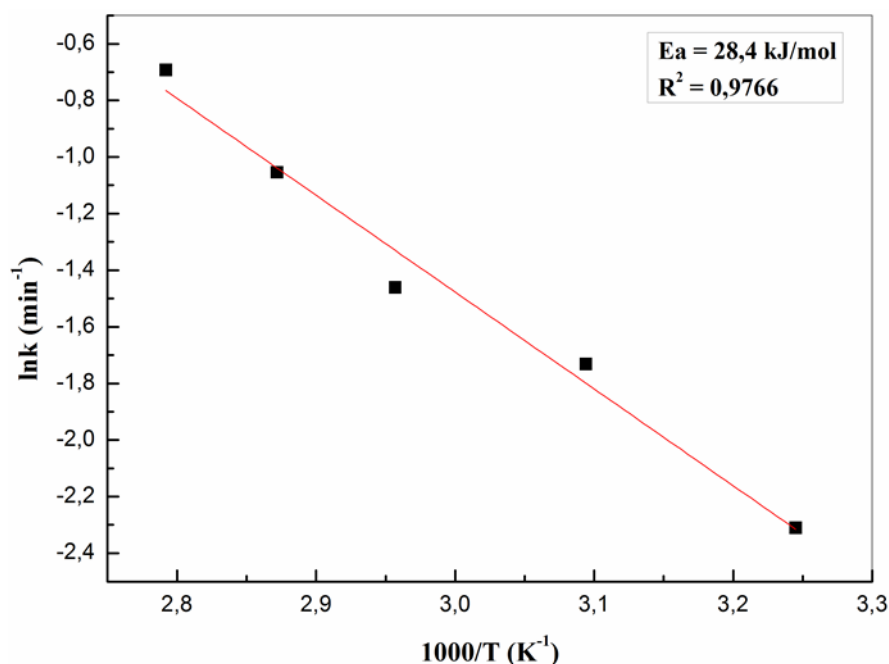


Slika 5.27. Kinetička analiza izluženja kobalta iz katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida

Tabela 5.11. Vrednosti kinetičkog parametra  $n$  i koeficijenta korelacije dobijene primenom jednačine Avramija za proces luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida

Temperatura (°C)	$R^2$	$n$
35	0,9980	0,57
50	0,9991	0,55
65	0,9769	0,53
75	0,9825	0,52
85	0,9987	0,51

Kako bi se obezbedila što veća preciznost u interpretaciji eksperimentalnih rezultata primenom jednačine Avramija, izračunata je energija aktivacije za razmatrani sistem luženja katodnog materijala u sumpornoj kiselini, u atmosferi sumpor-dioksida. Dobijena vrednost energije aktivacije od 28,4 kJ/mol ukazuje na to, da se proces luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida odvija pod mešovitom kontrolom, zapravo, da je ukupna brzina procesa luženja limitirana hemijskom reakcijom i difuzijom.



Slika 5.28. Arenijusov dijagram za proces luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida

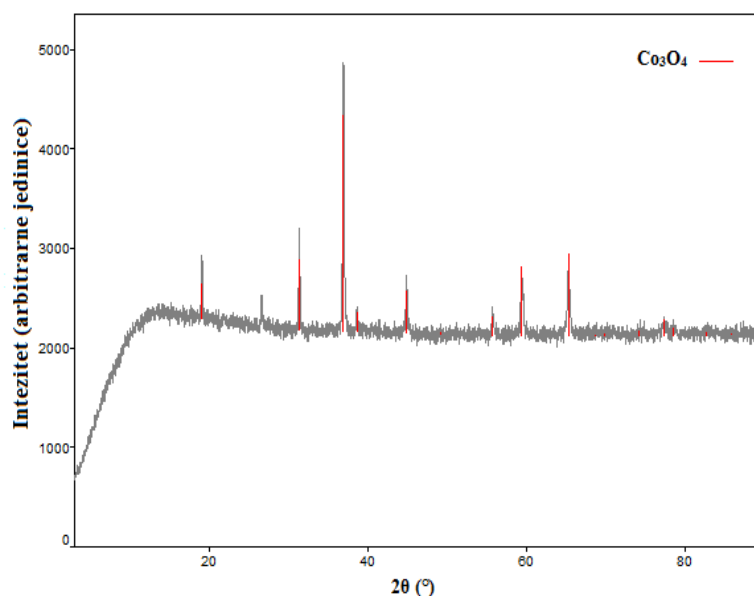
### 5.3.3.3. Karakterizacija katodnog materijala posle procesa luženja u atmosferi sumpor-dioksida

Primenom SEM i XRD-EDS analize urađena je karakterizacija lužnog ostatka dobijenog pri sledećim eksperimentalnim uslovima: koncentracija  $H_2SO_4$  - 3 mol/dm<sup>3</sup>, temperatura - 65°C, zapreminski protok  $SO_2$  - 2 dm<sup>3</sup>/min, koncentracija čvrste faze - 33 g/dm<sup>3</sup> i vreme trajanja procesa - 100 min. Nakon luženja katodnog materijala na temperaturama od 75°C i 85°C, dobijena je mala količina lužnog ostatka, nedovoljna za karakterizaciju materijala.

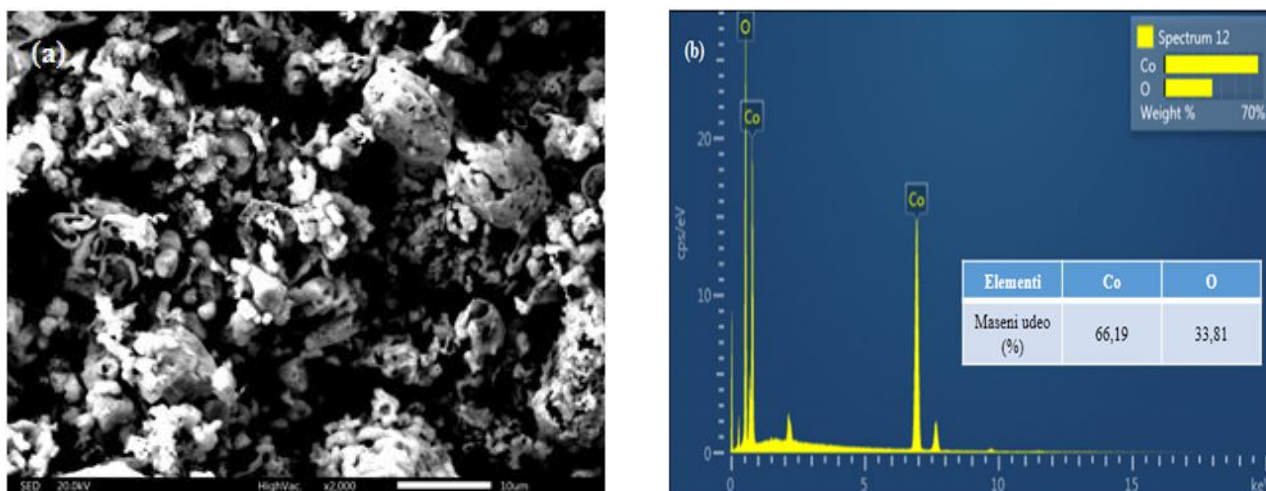
Imajući u vidu da su se eksperimentalna istraživanja izvodila u veoma agresivnoj sredini, a zbog postojanja opasnosti po zdravlje i bezbednost istraživača, broj eksperimenata na visokim temperaturama bio je minimiziran, što je uslovalo nedostatak dovoljne količine materijala za karakterizaciju lužnog ostatka. Zbog toga su XRD i SEM-EDS analize urađene sa uzorkom lužnog ostatka dobijenog izluženjem kobalta iz katodnog materijala na temperaturi od 65°C.

Difraktogram lužnog ostatka, predstavljen na Slici 5.29., ukazuje na odsustvo  $\text{LiCoO}_2$ , što dovodi do zaključka da se  $\text{LiCoO}_2$  u najvećoj meri rastvara u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u prisustvu  $\text{SO}_2$ , i to već na temperaturi od 65°C, i još izrazitije na višim vrednostima temperatura (75°C i 85°C). U materijalu dobijenom nakon procesa luženja katodnog materijala primećeno je prisustvo samo jedne teško rastvorne kristalne faze,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Do sličnih rezultata došli su i drugi autori ([Golmohammadzadeh i sar., 2017](#); [Li i sar., 2014](#); [Li i sar., 2013](#)) prilikom analize procesa luženja katodnog materijala korišćenjem različitih neorganskih i organskih kiselina u redukcionoj sredini.

Rezultati karakterizacije površine lužnog ostatka primenom SEM-EDS analize, prikazani su na Slici 5.30. SEM analiza lužnog ostatka ukazuje da je došlo do morfoloških promena čestica katodnog materijala nakon procesa luženja. Može se zapaziti da čestice imaju veoma poroznu strukturu, koja je verovatno posledica rastvaranja katodnog materijala u rastvoru sumporne i sumporaste kiseline. Distribucija elemenata u lužnom ostatku potvrđuje dominantno prisustvo kobalta, koji potiče iz kristalne strukture  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , na šta ukazuju i rezultati XRD analize.



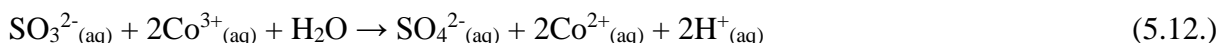
Slika 5.29. Difraktogram katodnog materijala dobijenog posle procesa luženja



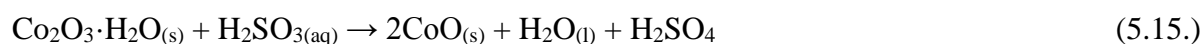
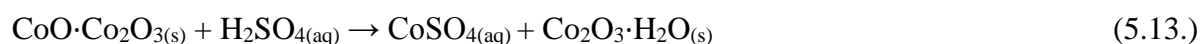
Slika 5.30. SEM-EDS analiza katodnog materijala posle procesa luženja

#### 5.3.3.4. *Mehanizam luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida*

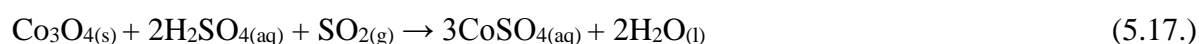
Na osnovu sagledavanja rezultata eksperimentalnih istraživanja i njihove analize, može se pretpostaviti mehanizam heterogenog procesa luženja katodnog materijala u sumpornoj kiselini, u atmosferi sumpor-dioksida.  $\text{LiCoO}_2$  kao dominantna kristalna faza u katodnom materijalu rastvara se u  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pri čemu se kao jedan od produkata formira teško rastvorno jedinjenje  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . U nagrađenom mešovitom oksidu ( $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ) kobalt se nalazi u dva oksidaciona stanja, kao  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Co}^{3+}$ .  $\text{Co}_2\text{O}_3$  je slabo rastvorljiv u kiselini (Guo i sar., 2011), pa je za njegovo rastvaranje potrebno prisustvo redukcionog agensa. Sumpor-dioksid ima ulogu redukcionog sredstva i omogućava prevođenje  $\text{Co}^{3+}$  u  $\text{Co}^{2+}$  po sledećoj reakciji (Ndalamo i sar., 2011):



Kako se proces rastvaranja  $\text{Co}_3\text{O}_4$  u kiselini ne odvija direktno, ovi autori predlažu sledeći mehanizam luženja kobalta u prisustvu redukcionog sredstva, prikazan reakcijama 5.13-5.16.



Proces rastvaranja  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se može prikazati i sledećom reakcijom:

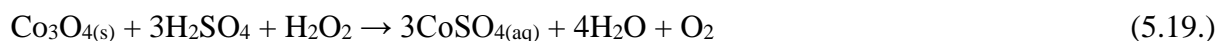
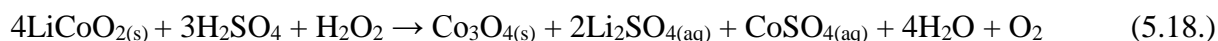


Može se reći, da se u prisustvu redukcionog sredstva, sumpor(IV)-oksida, katodni materijal u kome su zastupljene dve kristalne faze,  $\text{LiCoO}_2$  i  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , rastvara u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u jednom stadijumu, što se jasno vidi na slikama 5.24., 5.25. i 5.26. Dobijena vrednost energije aktivacije od 28,4 kJ/mol ukazuje na to, da se proces luženja katodnog materijala u redukcionoj atmosferi sumpor-dioksida odvija pod mešovitom kontrolom, odnosno, da je ukupna brzina procesa luženja limitirana i

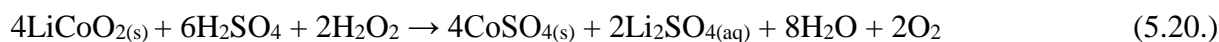
hemijskom reakcijom i difuzijom. Sve navedeno upućuje na mehanizam procesa luženja kod koga se joni  $\text{Li}^+$  i  $\text{Co}^{2+}$  iz  $\text{LiCoO}_2$  i joni  $\text{H}^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  kreću difuzijom do međufazne granične površine na kojoj se odvija hemijska reakcija uz formiranje sulfata litijuma i kobalta u rastvoru, kao i teško rastvornog jedinjenja  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ovaj mešoviti oksid kobalta se rastvara u sumpornoj kiselini, ali samo u prisustvu redukcionog sredstva, u ovom slučaju, sumpor-dioksida (reakcija 5.17.) gradeći rastvorni kobalt-sulfat, kada dolazi do prelaza  $\text{Co}^{3+}$  u  $\text{Co}^{2+}$ .

Kao što je rečeno, za potpuno rastvaranje katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija, neophodno je prisustvo jačeg redukcionog sredstva. U naučnim radovima, u svojstvu redukcionog sredstva u procesu luženja katodnog materijala, autori koriste vodonik-peroksid (Chen i sar., 2017; Chen i sar., 2018b), natrijum-sulfit (Zheng i sar., 2016b), natrijum-hidrogen-sulfit (Meshram i sar., 2015), glukozu (Meng i sar., 2017), ostatke nakon upotrebe čaja (Chen i sar., 2015a), seme grožđa (Zhang i sar., 2018a) i dr.

Da se do značajno velikih vrednosti stepena izluženja kobalta (97%) iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija može doći dodavanjem redukcionih sredstava u sistem, potvrđuje i rad Ferreira i saradnika (2009), u kome oni kao redukciono sredstvo koriste vodonik-peroksid. Sam proces luženja katodnog materijala u redukcionoj atmosferi  $\text{H}_2\text{O}_2$  autori predstavljaju reakcijama 5.18. i 5.19.



Kao opštu, ukupnu reakciju procesa luženja katodnog materijala u sumpornoj kiselini, uz dodavanje vodonik-peroksida, Ferreira i saradnici (2009) daju reakciju 5.20.

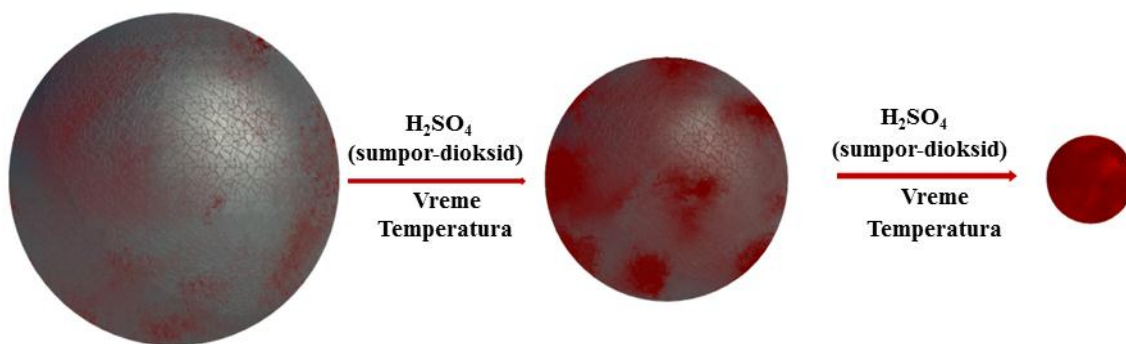


Ovi autori u svom radu iznose i stav, da se proces luženja katodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih baterija u sumpornoj kiselini, u prisustvu vodonik-peroksida kao redukcionog sredstva, odvija u jednom stadijumu, što je u saglasnosti sa stavom iznetim u disertaciji, za slične uslove istraživanja,

Za razliku od prethodno istraživanih sistema luženja katodnog materijala, predloženi mehanizam izluženja kobalta u atmosferi sumpor-dioksida znatno je drugačiji. Sam proces rastvaranja katodnog materijala u prisustvu  $\text{SO}_2$  se odvija u jednom stadijumu, bez čvrstog  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kao produkta reakcije luženja, a usled prelaska  $\text{Co}^{3+}$  u  $\text{Co}^{2+}$ .

Na Slici 5.31. dat je prikaz predloženog mehanizma odvijanja procesa rastvaranja istraživanog katodnog materijala u sumpornoj kiselini u atmosferi sumpor-dioksida, a koji se verovatno odvija u elementarnoj čestici tokom procesa luženja. Predloženi mehanizam pretpostavlja (kao što se vidi na Slici 5.31.) permanentno smanjenje radijusa elementarne čestice, čvrstog  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tokom odvijanja heterogene reakcije izluženja kobalta iz istraživanog katodnog materijala sumpornom kiselinom. Sama heterogena reakcija se odvija do potpunog rastvaranja elementarne čestice agensom luženja.



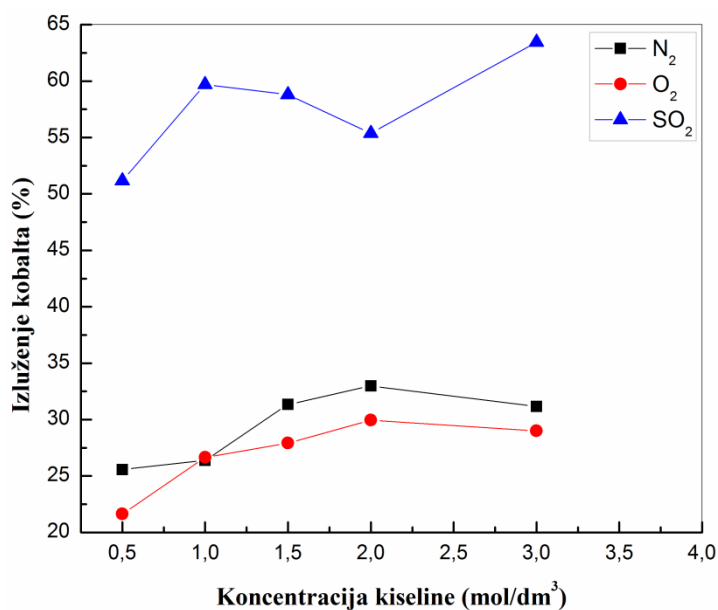


Slika 5.31. Grafički prikaz predloženog mehanizma luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida

## 5.3.4. Uporedna analiza istraživanih sistema za luženje katodnog materijala

5.3.4.1. Uticaj koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja kobalta u ispitivanim sistemima za luženje

Na Slici 5.32. dat je uporedni prikaz izluženja kobalta u sumpornoj kiselinu u prisustvu azota, kiseonika i sumpor-dioksida. Rezultati istraživanja dobijeni su pri optimalnoj koncentraciji čvrste faze od  $33 \text{ g/dm}^3$ , na temperaturi  $35^\circ\text{C}$ , vremenu trajanja procesa 60 minuta i zapreminskom protoku gasa od  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Eksperimenti rastvaranja katodnog materijala izvedeni su u rastvoru sumporne kiseline koncentracija  $0,5 - 3 \text{ mol/dm}^3$ .



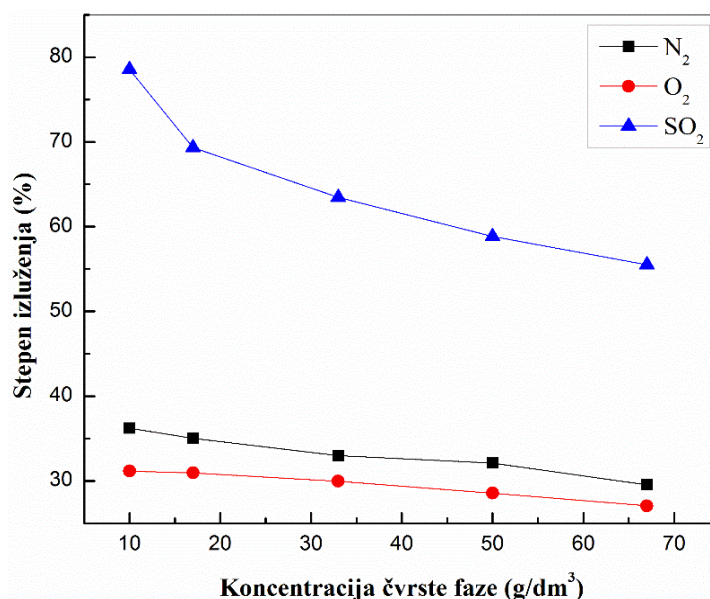
Slika 5.32. Uticaj koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja kobalta

Dobijeni rezultati kinetičke analize procesa luženja u sva tri ispitivana sistema, prikazani na Slici 5.32., ukazuju da je najveći stepen izluženja kobalta od 63,4% postignut u sumpornoj kiselinu koncentracije  $3 \text{ mol/dm}^3$  u prisustvu redukcionog sredstva (sumpor-dioksida). Najniži stepen izluženja kobalta od 29,9% zabeležen je u atmosferi kiseonika pri koncentraciji sumporne kiseline  $2 \text{ mol/dm}^3$ , dok je pri istoj koncentraciji agensa za luženje u atmosferi azota stepen izluženja kobalta imao približnu vrednost i iznosio 32,9%.

Slično ponašanje kobalta u atmosferi kiseonika i atmosferi azota, verovatno je posledica slabe rastvorljivosti kiseonika u lužnom rastvoru. Kaskiala (2002) ispitivali su uticaj koncentracije  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na rastvorljivost kiseonika. Pronašli su da rastvorljivost kiseonika opada sa porastom koncentracije sumporne kiseline. Rezultati do kojih je došla Kaskiala (2002) mogu da objasne nizak stepen izluženja kobalta pri niskoj koncentraciji  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Naime, pri luženju kobalta iz katodnog materijala neophodno je prisustvo redukcionog sredstva koje bi omogućilo prevođenje  $\text{Co}^{3+}$  u  $\text{Co}^{2+}$ . Pri niskoj koncentraciji  $\text{H}_2\text{SO}_4$  od  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  raste oksidacioni potencijal kiseonika, što ne pogoduje kinetici procesa rastvaranja kobalta iz katodnog materijala.

### 5.3.4.2. Uticaj koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta u ispitivanim sistemima za luženje

Uticaj koncentracije čvrste faze na stepen rastvaranja katodnog materijala ispitivan je u rastvoru sumporne kiseline u prisustvu azota, kiseonika i sumpor-dioksida. Rezultati istraživanja, prikazani na Slici 5.33., dobijeni su pri optimalnim uslovima luženja, koji su određeni u poglavljima 5.31., 5.32., i 5.33.



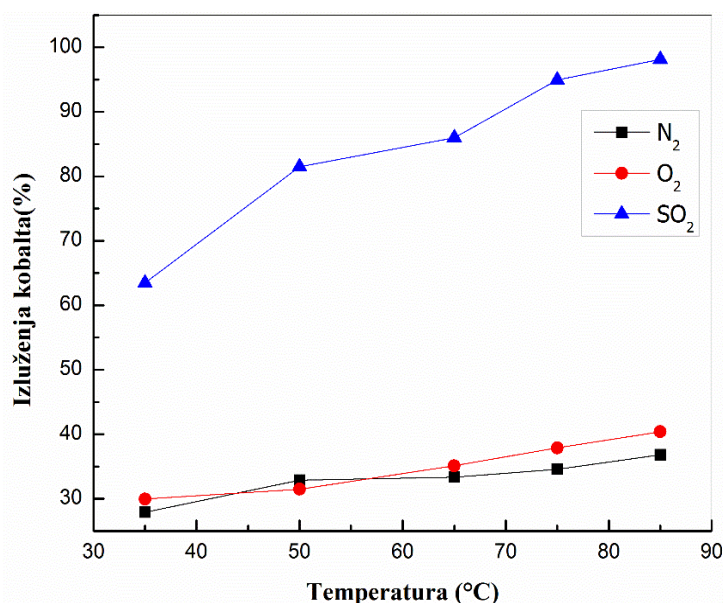
Slika 5.33. Uticaj koncentracije čvrste faze na stepen izluženja kobalta

Na osnovu prikazanih rezultata na Slici 5.33. može se zapaziti da porast koncentracije čvrste faze ima negativan uticaj na količinu izluženog kobalta u sva tri ispitivana sistema. Nizak stepen izluženog kobalta pri visokim vrednostima koncentracije čvrste faze verovatno je posledica nedovoljne dostupnosti agensa za luženje česticama katodnog materijala. Maksimalan stepen izluženja kobalta zabeležen je pri najnižoj koncentraciji čvrste faze od 10 g/dm<sup>3</sup> i iznosio je 31,2% u atmosferi kiseonika, 36,2% u atmosferi azota i 78,5% u atmosferi sumpor-dioksida.

Oblik krivih izluženja kobalta ukazuju na slično kinetičko ponašanje kod procesa rastvaranja katodnog materijala u rastvoru sumporne kiseline u atmosferi azota i atmosferi kiseonika. Takođe, prikazani rezultati još jednom potvrđuju da je za visok stepen izluženja kobalta iz katodnog materijala neophodno prisustvo redukcionog sredstva, i da u njegovom odsustvu stepen izluženja kobalta ne prelazi vrednost od 50%.

### 5.3.4.3. Uticaj temperature na stepen izluženja kobalta u ispitivanim sistemima za luženje

Na slici 5.34. dat je prikaz uticaja temperature na stepen izluženja kobalta u inertnoj, oksidacionoj i redukcionoj atmosferi. Rezultati istraživanja, dobijeni pri optimalnim uslovima luženja u sva tri ispitivana sistema, ukazuju da porast temperature ima pozitivan uticaj na količinu ekstrahovanog kobalta. Kao što se može videti sa Slike 5.34. najveći porast stepena izluženja kobalta sa rastom temperature lužnog rastvora zabeležen je u atmosferi sumpor-dioksida.

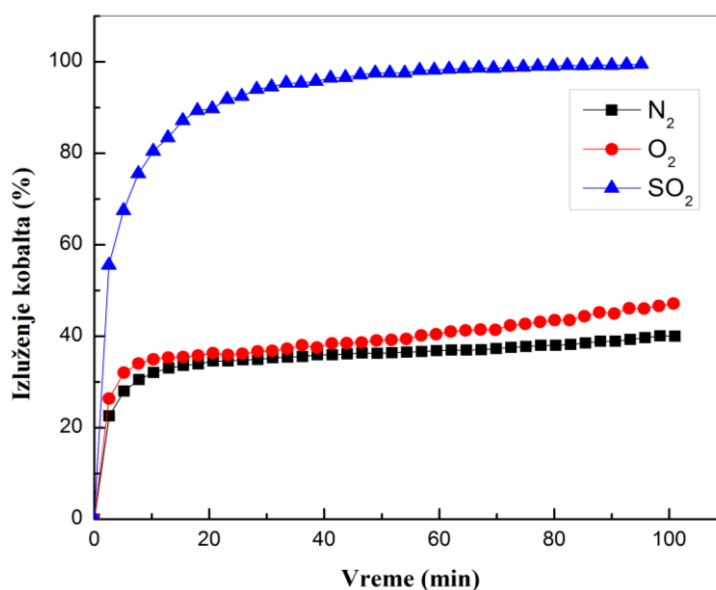


Slika 5.34. Uticaj temperature na stepen izluženja kobalta

Sagledavanjem rezultata uporedne analize luženja katodnog materijala u tri ispitivana sistema može se zaključiti da je za potpuno rastvaranje katodnog materijala neophodno prisustvo jakog redukcionog agensa. U odsustvu jakog redukcionog agensa, kobalt iz katodnog materijala rastvara se u sumpornoj kiselini i gradi se teško rastvorano jedinjenje kobalta ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), koje pasivira površinu  $\text{LiCoO}_2$  i usporava difuziju  $\text{H}^+$  jona do površine neizreagovanog jezgra. Sumpor-dioksid u kiselom rastvoru omogućava rastvaranje  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , pri čemu količina izluženog kobalta dostiže vrednost i do 100%.

### 5.3.4.4. Uticaj vremena na stepen izluženja kobalta u ispitivanim sistemima za luženje

Uticaj parametra vreme, na stepen rastvaranja katodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih baterija u sumpornoj kiselini, ispitivan je u prisustvu azota, kiseonika i sumpor-dioksida. Rezultati istraživanja, prikazani na Slici 5.35., dobijeni su nakon luženja katodnog materijala, u inertnoj, oksidacionoj i redukcionoj atmosferi.



Slika 5.35. Uticaj vremena na stepen izluženja kobalta

Sa Slike 5.35. se uočava da sa vremenom odvijanja procesa izluženja kobalta kod sva tri analizirana sistema za luženje dolazi do porasta stepena izluženja kobalta. Maksimalne vrednosti izluženja kobalta u sistemima za luženje u inertnoj i oksidacionoj atmosferi, u ispitivanom vremenskom intervalu, sličnih su vrednosti i iznose 40% i 47%, respektivno. Takođe, rezultati izluženja kobalta iz katodnog materijala u redukcionoj sredini, dati na Slici 5.35., potvrđuju stav da prisustvo jakog redukcionog sredstva u reakcionom sistemu dovodi do izuzetno velikih vrednosti stepena izluženja kobalta (100%). Sam oblik krivih rastvaranja katodnog materijala u ispitivanim sistemima za luženje, ukazuje na aktivno rastvaranje materijala u početnom stadijumu procesa luženja kod sva tri sistema.

#### 5.3.4.5. Kinetička analiza procesa luženja katodnog materijala u ispitivanim sistemima za luženje

Kao što je rečeno, u odsustvu redukcionog sredstva, katodni materijal u kome su zastupljene dve kristalne faze, LiCoO<sub>2</sub> i Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, rastvara se u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kada verovatno dolazi do rastvaranja LiCoO<sub>2</sub> po reakciji 5.3., pri čemu se pored nastanka Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i CoSO<sub>4</sub> u tečnoj fazi, formira i nova faza, faza čvrstog Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nađeno je da se reakcija rastvaranja LiCoO<sub>2</sub> u sumpornoj kiselini u prvih petnaest minuta odvija mešovito kontrolom. Sa daljim rastvaranjem katodnog materijala, dolazi do rasta sloja čvrstog produkta, kada difuzija protona kroz sloj Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> najverovatnije kontroliše brzinu procesa luženja.

U prisustvu redukcionog sredstva, sumpor(IV)-oksida, utvrđeno je da se katodni materijal u potpunosti rastvara u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dobijena vrednost energije aktivacije od 28,4 kJ/mol za ovaj istraživani sistem, ukazuje da se proces luženja katodnog materijala u redukcionoj atmosferi odvija mešovito kontrolom, odnosno, da je ukupna brzina procesa luženja limitirana i hemijskom reakcijom i difuzijom. Interakcijom reagujućih komponenti dolazi do formiranja sulfata litijuma i kobalta u rastvoru, kao i nastanka teško rastvornog jedinjenja Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. U prisustvu redukcionog sredstva, sumpor-dioksida, nagrađeni mešoviti oksid kobalta se rastvara u sumpornoj kiselini (reakcija 5.17.) gradeći rastvorni kobalt(II)-sulfat, kada dolazi do prelaza Co<sup>3+</sup> u Co<sup>2+</sup>.

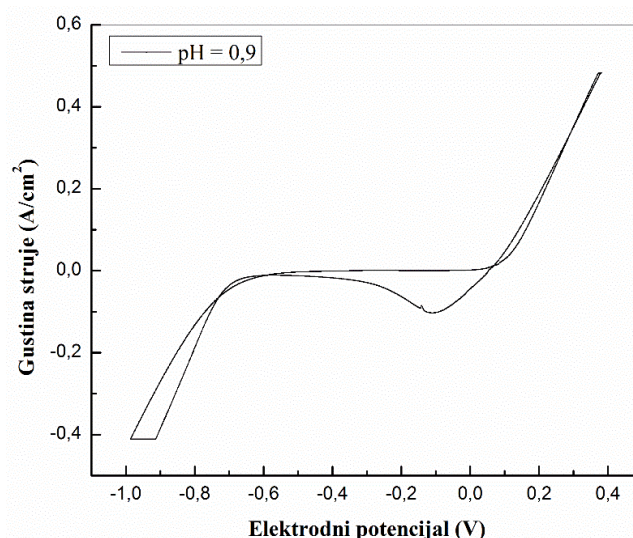
Kinetička analiza procesa izluženja kobalta iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija u ispitivanim sistemima za luženje, prikazom dobijenih vrednosti energija aktivacije jasno se definiše i u Tabeli 5.12.

Tabela 5.12. Vrednosti energije aktivacije istraživanih sistema za luženje

<b>Energija aktivacije (kJ/mol)</b>		
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + N<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + O<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SO<sub>2</sub></b>
36,2	34,7	28,4

## 5.4. Elektrolitičko taloženje kobalta iz lužnih rastvora

Kako bi se ispitala mogućnost valorizacije kobalta iz rastvora dobijenih nakon procesa luženja katodnog materijala, snimljeni su ciklični voltamogrami. Zbog skoro identičnog sastava rastvora dobijenih nakon rastvaranja katodnog materijala pri optimalnim uslovima luženja u sumpornoj kiselini u atmosferi azota i kiseonika, ova dva rastvora su pomešana i na dalje razmatrana kao jedan sistem (sistem za luženje  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ ). Početna pH vrednost lužnog rastvora bila je 0,9. Ciklični voltamogrami snimljeni su u opsegu potencijala od -1,0-0,4 V i pri brzini promene potencijala od 20 mV/s. Dobijeni rezultati prikazani su na Slici 5.36.



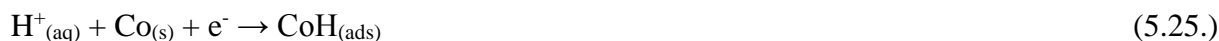
Slika 5.36. Ciklični voltamogram depozicije kobalta iz sistema za luženje  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2$

Na cikličnom voltamogramu prikazanom na Slici 5.36. može se primetiti, da se pri elektrolitičkom taloženju kobalta iz rastvora dobijenih u postupku rastvaranja katodnog materijala u sumpornoj kiselini u atmosferi azota i kiseonika, odvijaju sledeće reakcije (Elsherief, 2003; Sharma i sar., 2005; Zhou i sar., 2016):

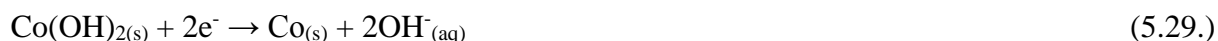
**Na katodi:****Na anodi:**

U katodnom delu voltamograma, reakcija redukcije kobalta zapaža se pri potencijalu od -0,68 V. Pomeranje potencijala izdvajanja kobalta ka negativnijim vrednostima, kao i naglo povećanje gustine katodne struje verovatno je posledica istovremenog odvijanja sporedne reakcije izdvajanja vodonika (Elsherief, 2003, Schiavi i sar., 2016). Pored sporedne reakcije redukcije vodonikovih jona, u sistemu pri elektrolitičkom taloženju kobalta, primetna je i reakcija oksidacije vode.

Prisutne sporedne reakcije tokom elektrolitičkog taloženja kobalta uzrokuju smanjenje iskorišćenja struje i mogu dovesti do promene morfoloških i strukturnih osobina produkta elektrolize (Santos i sar., 2007). Garcia i saradnici (2008) pretpostavljaju da se na pH vrednostima rastvora ispod 4, proces redukcije kobalta odvija uz istovremeno izdvajanje vodonika. Tokom elektrolitičkog taloženja kobalta,  $H^+$  joni se adsorbuju na površinu istaloženog kobalta prema sledećim reakcijama:



Na pH vrednostima rastvora iznad 4, autori Garcia i saradnici (2008) smatraju da se proces elektrolize kobalta odvija uz formiranje  $Co(OH)_2$  po sledećim reakcijama:



Ciklični voltamogram na Slici 5.36. ukazuje da lužni rastvori dobijeni pri optimalnim uslovima rastvaranja katodnog materijala u sumpornoj kiselini nisu pogodni za elektrolitičko taloženje kobalta, i da je za veći stepen efikasnosti procesa neophodno povećati pH i električnu provodljivost rastvora.

U Tabeli 5.13. dati su radni uslovi pri elektrolitičkom taloženju kobalta iz rastvora dobijenih pri optimalnim uslovima luženja katodnog materijala u ispitivanim sistemima za luženje.

Tabela 5.13. Radni uslovi pri elektrolitičkom taloženju kobalta iz lužnih rastvora

Sistem za luženje $H_2SO_4 + O_2 + N_2$						
Katoda	Anoda	Sastav elektrolit (mol/dm <sup>3</sup> )	Gustina struje (A/m <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	pH vrednost	Brzina mešanja (o/min)
Cu (pločica)	Pt (spiralna žica)	CoSO <sub>4</sub> (0,037) Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,068) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,018) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0,018)	200	25	4,5	200
Sistem za luženje $H_2SO_4 + SO_2$						
Cu (pločica)	Pt (Spiralna žica)	CoSO <sub>4</sub> (0,080) Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,084) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,018) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0,018)	200	25	4,5	200

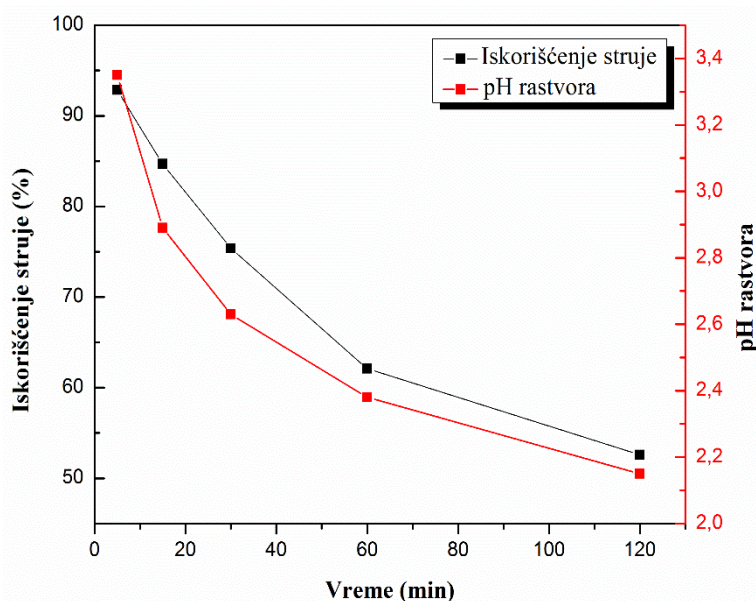


Zbog niske početne pH vrednosti lužnih rastvora, podešavana je pH rastvora na 4,5 korišćenjem zasićenog rastvora NaOH i koncentrovane sumporne kiseline. Pored već prisutnih komponenti u kupatilu za elektrolitičko taloženje kobalta ( $\text{CoSO}_4$  i  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ), u kiselo-sulfatno kupatilo dodati su natrijum-sulfat i borna kiselina. Uvođenje natrijum-sulfata u kiselo-sulfatno kupatilo bilo je neophodno radi obezbeđenja povećanja električne provodljivosti rastvora. Kako ne bi došlo do promena pH u katodnom prostoru, u rastvor je dodavana borna kiselina koja je imala ulogu pufera i čije je prisustvo inhibiralo formiranje hidroksilnih jona. O fenomenu dodavanja borne kiseline u lužni ratvor i njenoj puferskoj ulozi u procesu elektrolitičkog taloženja kobalta, u svom radu govori i Santos sa saradnicima (2010).

#### 5.4.1. Elektrolitičko taloženje kobalta iz sistema za luženje $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2$

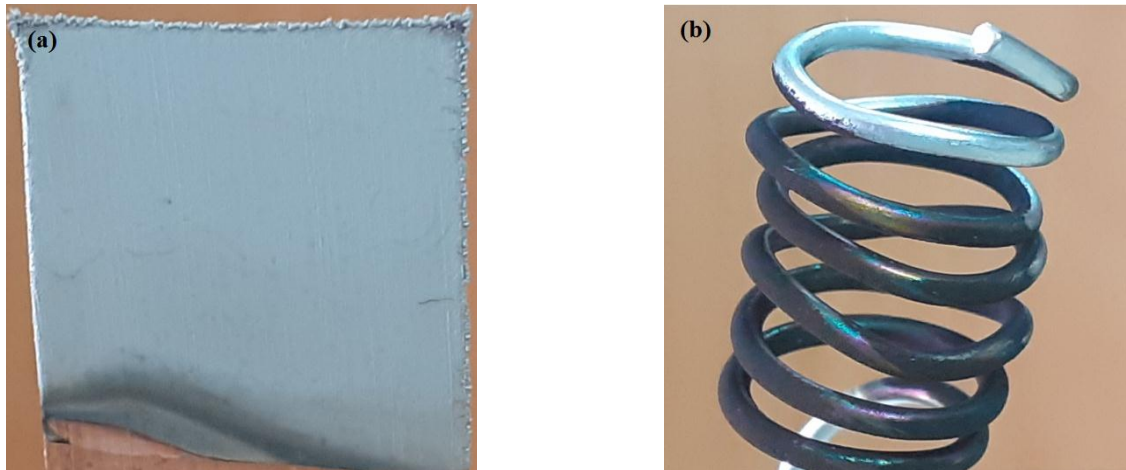
Pri radnim uslovima, datim u Tabeli 5.13., izvršeno je elektrolitičko taloženje kobalta po proceduri koja je detaljno opisana u poglavlju 4.8. Prilikom valorizacije kobalta korišćena je aparatura čiji je šematski prikaz dat na Slici 4.13.

Zavisnost stepena iskorišćenja struje od pH vrednosti lužnih rastvora i vremena taloženja kobalta prikazana je na Slici 5.37. Rezultati eksperimentalnih istraživanja dati na Slici 5.37. pokazuju da sa povećanjem vremena trajanja procesa elektrolize dolazi do naglog smanjenja pH vrednosti rastvora, što dalje uslovljava pad stepena efikasnosti procesa. Nakon 15 minuta od početka procesa taloženja kobalta na elektrodi od bakra, dolazi do smanjenja pH vrednosti rastvora na 2,89. Naglo opadanje početne pH vrednosti rastvora je verovatno posledica mešanja rastvora katolita i anolita usled nepostojanja jono-izmenjivačke membrane. Takođe, tokom odvijanja procesa taloženja kobalta dolazi i do osiromašavanja elektrolita jonima kobalta. Ukoliko su u sistemu za elektrolitičko taloženje kobalta iz lužnih rastvora prisutne samo reakcije 5.21., 5.22. i 5.23., tada je pad pH vrednosti rastvora direktno proporcionalan količini istaloženog kobalta (Sharma i sar., 2005).



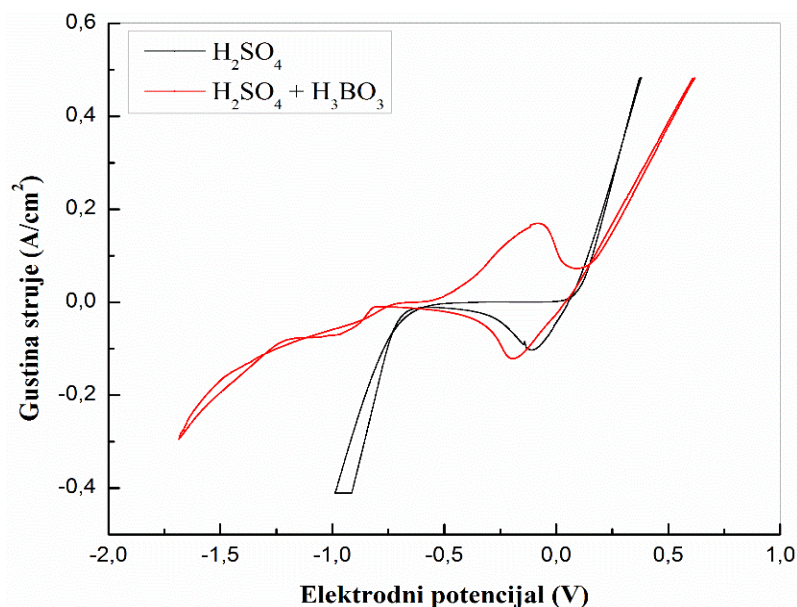
Slika 5.37. Zavisnost stepena iskorišćenja struje od pH vrednosti lužnih rastvora i vremena trajanja procesa elektrolitičkog taloženja kobalta

Tokom izvođenja eksperimenata primećeno je da već nakon 5 minuta od početka procesa elektrolitičkog taloženja kobalta dolazi do zamućenja rastvora po celoj zapremini i da uporedo sa reakcijom izdvajanja kobalta na bakarnoj elektrodi, dolazi i do prevlačenja platinske anode crnim slojem prevlake. Izneta zapažanja mogu se videti na Slici 5.38. Formirani sloj verovatno predstavlja oksid kobalta nastao usled oksidacije  $\text{Co}^{2+}$  na anodi.



Slika 5.38. Izgled katode (a) i anode (b) nakon elektrolitičkog taloženja kobalta iz lužnog rastvora

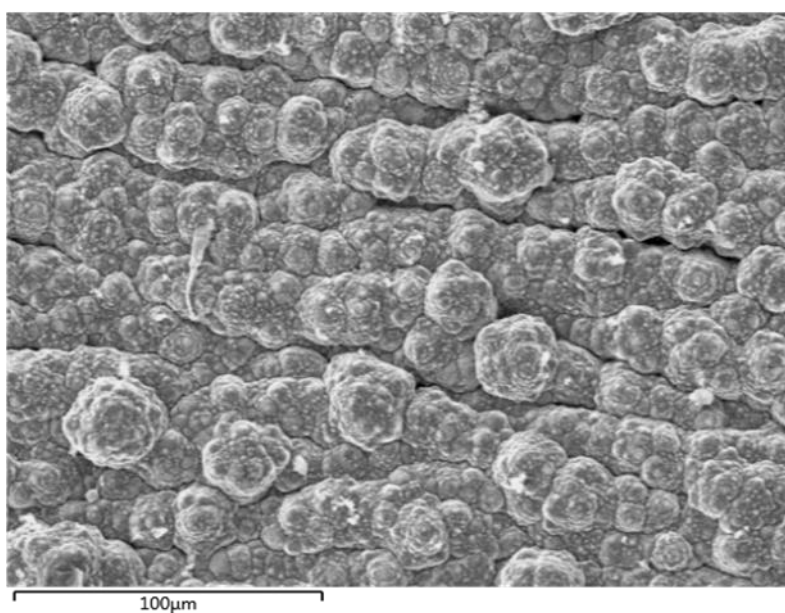
Kako bi se detaljnije ispitaio uticaj početne pH vrednosti lužnih rastvora na procese pri elektrolitičkom taloženju kobalta, kao i uloga borne kiseline u ispitivanom sistemu, snimljen je ciklični voltamogram pri pH vrednosti rastvora od 4,5 u prisustvu borne kiseline. Dobijeni ciklični voltamogram upoređen je sa cikličnim voltamogramom koji je snimljen za optimalne uslove luženja katodnog materijala, pri početnoj pH vrednosti rastvora od 0,9 i bez prisustva borne kiseline. Uporedni prikaz dobijenih rezultata ciklične voltametrije, iz sistema za luženje  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2$ , u navedenim uslovima, predstavljen je na Slici 5.39.



Slika 5.39. Ciklični voltamogrami depozicije kobalta bez i sa dodatkom borne kiseline

Na osnovu prikazanih rezultata sa Slike 5.39. može se reći da u prisustvu borne kiseline, pri pH vrednosti kiselo-sulfatnog rastvora od 4,5 dolazi do pomeranja potencijala izdvajanja kobalta u negativniju oblast. Naime, u prisustvu borne kiseline proces redukcije  $\text{Co}^{2+}$  počinje na potencijalu od -0,81 V, što je verovatno posledica adsorpcije borne kiseline na površini elektrode. Borna kiselina deluje kao surfaktant, pri čemu ona inhibira direktan proces redukcije jona kobalta i dovodi do povećanja katodnog potencijala taloženja kobalta (Rafsanjani-Abbasi i sar., 2018). Do sličnih zapažanja došli su i Šupicová i saradnici (2006) tokom ispitivanja uticaja borne kiseline u procesu elektrolitičkog taloženja nikla. Uloga borne kiseline u procesu elektrohemijske redukcije jona kobalta još uvek nije u potpunosti razjašnjena (Santos i sar., 2010; Zhou i sar., 2016). Veliki broj autora (Zech i Landolt, 2002; Ho i sar., 2014; Altimari i sar., 2019) smatra da borna kiselina ima ulogu pufera i da onemogućava formiranje  $\text{OH}^-$  jona u neposrednoj blizini površine elektrode. U prisustvu borne kiseline, u anodnom delu voltamograma na 0 V, može se uočiti pik koji je verovatno posledica oksidacije kobalta obogaćenog vodonikom (Atanassov i sar., 2007), dok je u katodnom delu voltamograma primetna reakcija redukcije adsorbovanog vodoničnog jona. U zatom opsegu potencijala, joni litijuma ne utiču na proces elektrohemijskog taloženja kobalta, jer katodni potencijal za taloženje litijuma iznosi -3,02 V. Do sličnih zapažanja u svojim istraživanjima dolaze i Garcia i saradnici (2008).

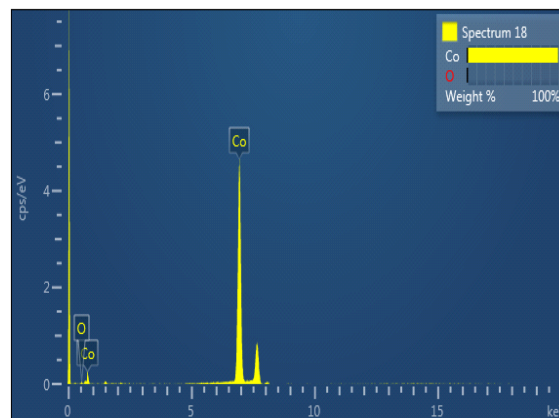
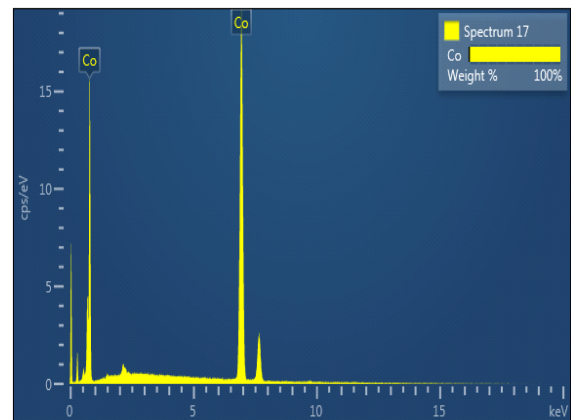
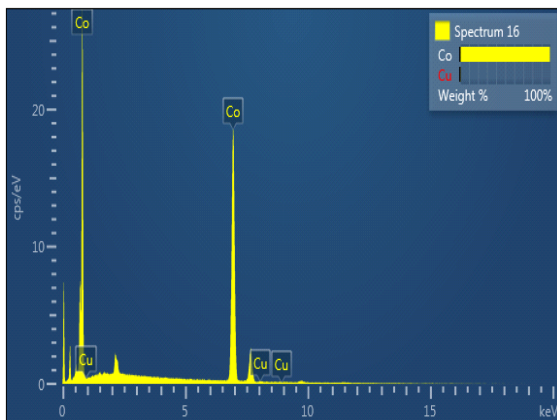
Rafsanjani-Abbasi i saradnici (2018) smatraju da borna kiselina ima značajan uticaj na morfologiju istaloženog kobalta. Morfologija elektrohemijski istaloženog kobalta iz lužnog rastvora (sistem za luženje  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2$ ), pri radnim uslovima datim u Tabeli 5.13., prikazana je na Slici 5.40.



Slika 5.40. Morfologija čestica kobalta dobijenih u procesu elektrohemijskog taloženja iz lužnih rastvora u prisustvu borne kiseline (uvećanje 500 puta)

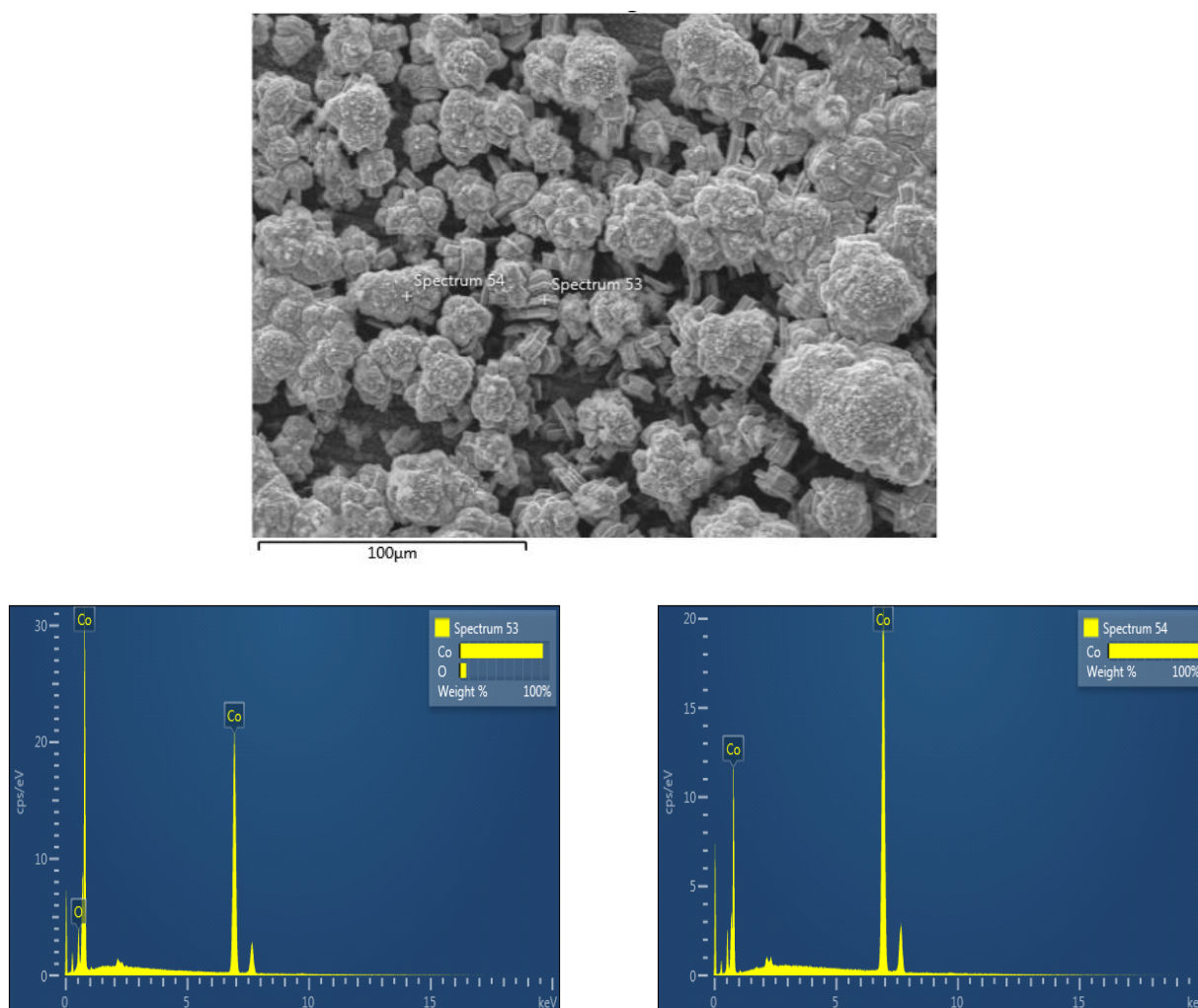
SEM mikrofotografija elektrohemijski istaloženog kobalta (Slika 5.40.) ukazuje da je došlo do aglomeracije čestica kobalta u obliku karfiola, što se može jasnije videti na SEM mikrofotografiji pri uvećanju od 1600 puta (Slika 5.41.). Prikazani aglomerati u obliku karfiola formiraju se u uslovima odvijanja sporedne reakcije redukcije vodoničnih jona (Avramović i sar., 2019), što je i karakteristično za proces elektrolitičkog taloženja kobalta.

Energetski spektar snimljen na tri različite pozicije formiranog agregata ukazuje na dominantno prisustvo kobalta, dok je kiseonik zabeležen u spektru 18 prisutan u maloj količini. Nizak sadržaj bakra primećen je u spektru 16. Njegovo prisustvo verovatno je posledica primene bakarne elektrode koja je bila u svojstvu katode tokom elektrolitičkog taloženja kobalta iz lužog rastvora.



Slika 5.41. SEM i EDS analiza aglomerata kobalta dobijenog u procesu elektrohemijskog taloženja iz lužnih rastvora u prisustvu borne kiseline

Na Slici 5.42. prikazani su rezultati SEM i EDS analize istaloženog kobalta pri uslovima datim u Tabeli 5.13., za sitem za luženje  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2$ , bez prisustva borne kiseline.



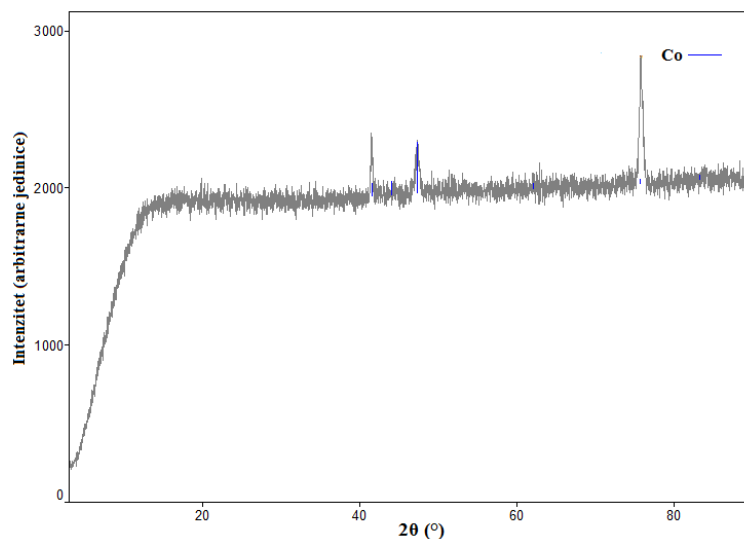
Slika 5.42. SEM i EDS analiza čestica kobalta dobijenih u procesu elektrohemijskog taloženja iz lužnih rastvora bez borne kiseline

Za razliku od morfologije kobalta dobijenog u procesu elektrohemijskog taloženja iz lužnih rastvora u prisustvu borne kiseline (Slika 5.40.), gde su primetni kompaktni aglomerati približno sfernih čestica, u odsustvu borne kiseline zapaža se manja kompaktnost među formiranim aglomeratima (Slika 5.42.). Takođe, uporednom analizom morfologije čestica kobalta dobijenih iz lužnih rastvora sa i bez prisustva borne kiseline, može se zapaziti da je u odsustvu borne kiseline prisutan veći broj šupljina i kanala, što je verovatno posledica intenzivnijeg izdvajanja vodonika kao paralelne reakcije pri elektrohemijskom taloženju kobalta.

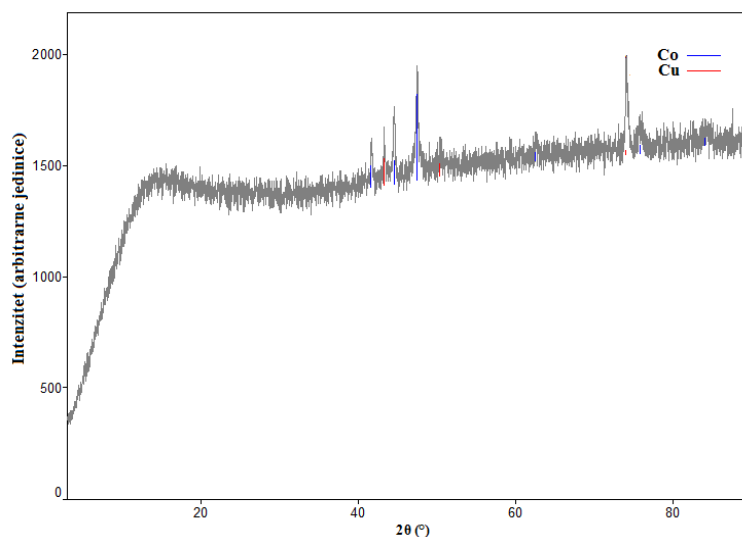
Rigsby i saradnici (2020) ispitivali su uticaj koncentracije borne kiseline na površinsku hrapavost elektrodeponovanog kobalta iz kiselo-sulfatnog rastvora. Rezultati njihove studije ukazuju da sa porastom koncentracije borne kiseline, dolazi do smanjenja hrapavosti istaloženih čestica kobalta. Takođe, autori ističu da borna kiselina može da utiče i na veličinu istaloženog zrna kobalta, kao i na brzinu nukleacije zrna. Borna kiselina se adsorbuje na površinu metala, blokira aktivna mesta na površini elektrode, i na taj način inhibira reakciju izdvajanja vodonika. Smanjenje

aktivne površine metala trebalo bi da ima uticaj i na elektrodepoziciju kobalta, ali su [Rigsby i sar. \(2020\)](#) utvrdili, da sa dodatkom borne kiseline dolazi do blagog povećanja količine istaloženog kobalta.

Rezultati EDS analize sa Slika 5.41. i 5.42. ukazuju da ne postoji razlika u hemijskom sastavu elektrodeponovanog sloja kobalta iz lužnih rastvora sa i bez dodatka borne kiseline. Kobalt se deponuje u elementarnom stanju, što potvrđuju i dobijeni rezultati XRD analiza prikazani na Slikama 5.43. i 5.44.



Slika 5.43. Difraktogram čestica kobalta dobijenih u procesu elektrohemijskog taloženja iz lužnih rastvora u prisustvu borne kiseline

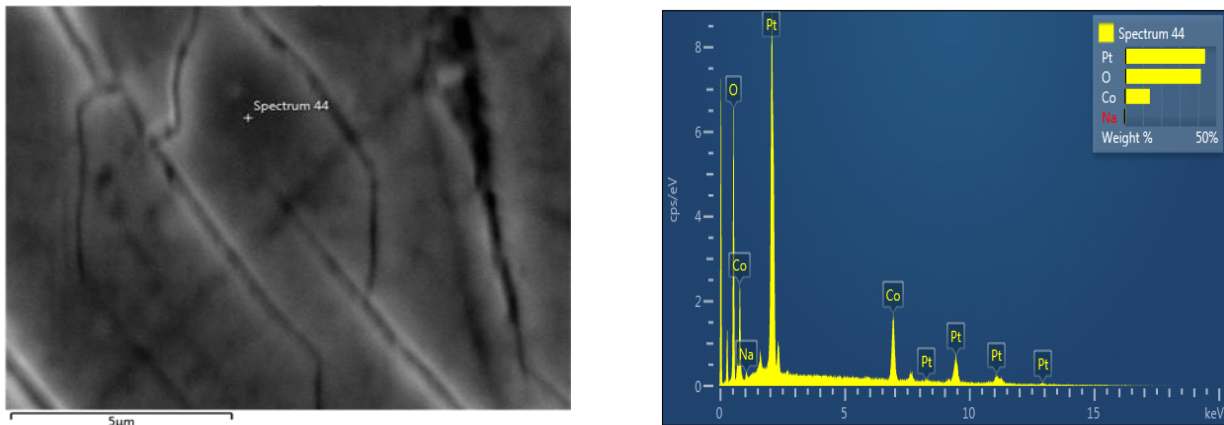


Slika 5.44. Difraktogram čestica kobalta dobijenih u procesu elektrohemijskog taloženja iz lužnih rastvora bez borne kiseline

Difraktogrami kobalta dobijeni u procesima elektrohemijskog taloženja iz lužnih rastvora, bez i u prisustva borne kiseline, dati na slikama 5.43. i 5.44., potvrđuju prethodno izneti stav da se kobalt iz kiselo lužnih rastvora taloži u elementarnom obliku. Takođe, dobijeni rezultati

rendgensko-difrakcione analize sa Slike 5.44., ukazuju i na veoma malo prisustvo bakra. U odsustvu borne kiseline, čestice kobalta ne pokrivaju celokupnu površinu bakarne elektrode, pa identifikovani pik verovatno potiče od same pločice bakra na kojoj se taloži kobalt.

Rezultati SEM i EDS analize sloja produkta istaloženog na platinskoj elektrodi prikazani su na Slici 5.45.

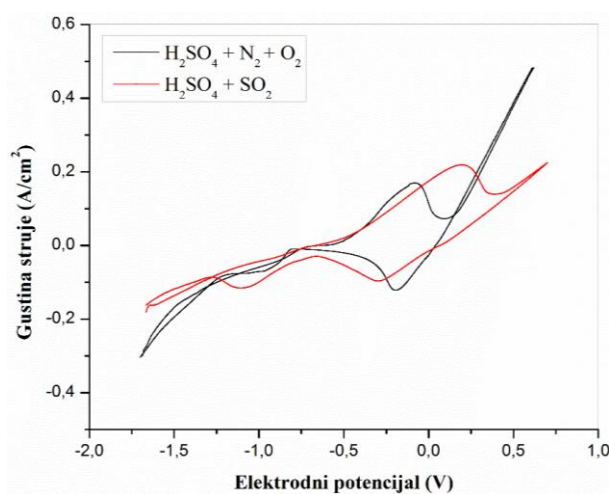


Slika 5.45. SEM i EDS analiza elektrodeponovanog sloja produkta na platinskoj elektrodi

Rezultati SEM i EDS analize ukazuju da je tokom elektrolitičkog taloženja kobalta na katodi od bakra, verovatno došlo i do formiranja oksida kobalta na platinskoj anodi. EDS analizom je ustanovljeno prisustvo male količine natrijuma, koja verovatno potiče od natrijum-hidroksida koji je korišćen za podešavanje pH vrednosti lužnih rastvora. Prisustvo platine ukazuju da se formirao veoma tanak sloj produkata, koji ne pokriva celokupnu površinu platinske elektrode.

#### 5.4.2. Elektrolitičko taloženje kobalta iz sistema za luženje $H_2SO_4 + SO_2$

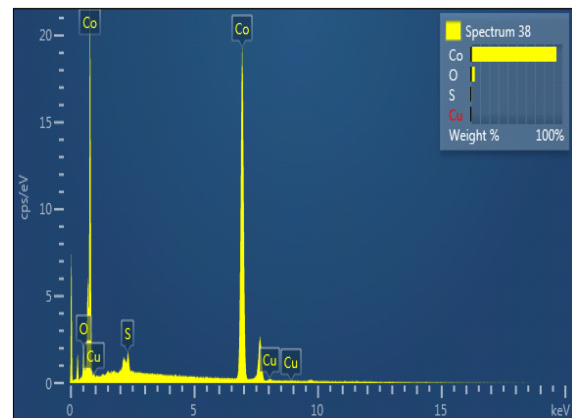
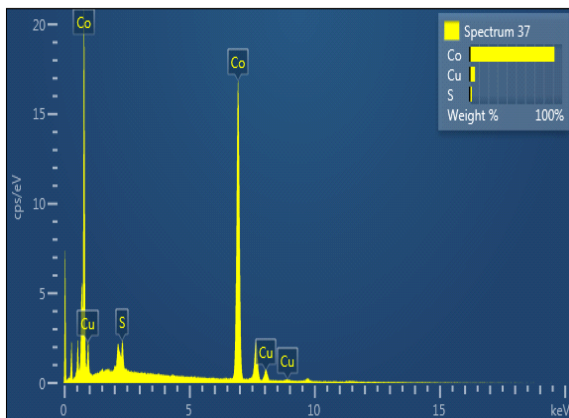
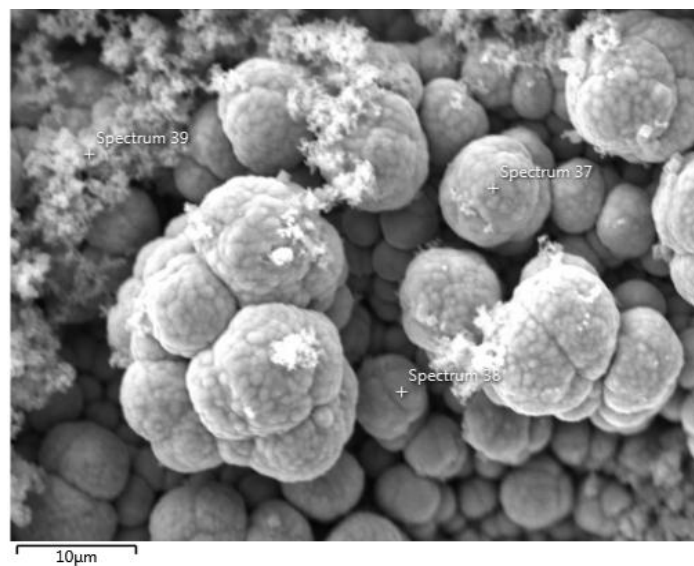
Na Slici 5.46. prikazani su ciklični voltamogrami taloženja kobalta iz lužnih rastvora bez i u prisustvu redukcionog sredstva sumpor-dioksida.



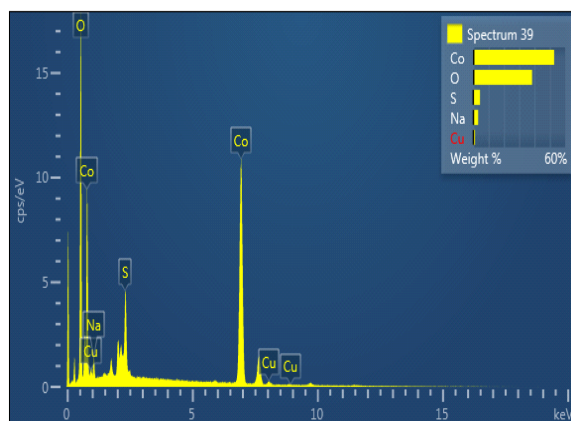
Slika 5.46. Ciklični voltamogrami depozicije kobalta iz lužnih rastvora sa i bez prisustva redukcionog sredstva

Prikazani ciklični voltamogrami ukazuju da u prisustvu sumpor-dioksida dolazi do pomeranja potencijala redukcije jona kobalta ka negativnijim vrednostima. Takođe, može se zapaziti da je došlo do smanjenja brzine odvijanja sporednih reakcija. Dobijeni rezultati verovatno su posledica taloženja neke hemijske vrste na površini elektrode, čije prisustvo pasivira katodu i inhibira odvijanje ostalih reakcija.

Kako bi se ispitala morfologija i hemijski sastav deponovanog sloja na površini bakarne elektrode, urađena je SEM i EDS analiza. Rezultati SEM analize sa EDS spektrima u odabranim tačkama istaloženog produkta, kao i sadržaj prisutnih elemenata prikazani su na Slici 5.47. Dobijeni rezultati SEM analize pokazuju da se u prisustvu sumpor-dioksida, u procesu taloženja kobalta iz lužnih rastvora, dobijaju gusto pakovani aglomerati slične morfologije kao i u procesu taloženja kobalta iz lužnih rastvora bez prisustva redukcionog sredstva. Rezultati EDS analize ukazuju na nehomogen sastav istaloženog sloja. Pored dominantnog prisustva kobalta, može se zapaziti i prisustvo kiseonika, sumpora, bakra i natrijuma. Kiseonik se javlja kao produkt oksidacije vode. Detektovani bakar potiče od metalnog supstrata na koji se nanosi sloj kobalta, dok se prisustvo natrijuma može dovesti u vezu sa natrijum-hidroksidom, koji je korišćen u postupku podešavanja pH vrednosti radnih rastvora. Identifikovani pik sumpora ukazuje da su primenjeni uslovi bili pogodni i za elektrolitičko izdvajanja sumpora iz kiselo-sulfatnog rastvora.

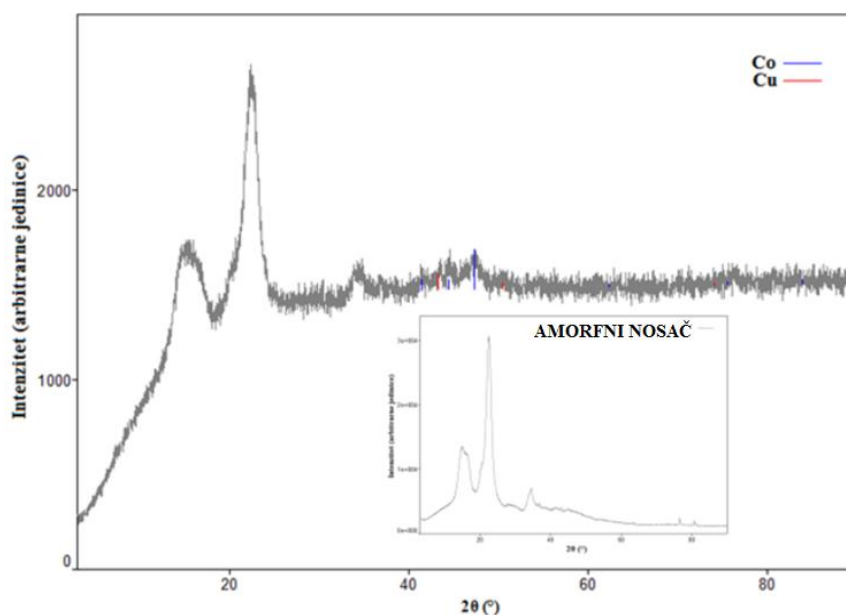






Slika 5.47. SEM fotografija sa EDS spektrima elektrodeponovanog sloja na površini bakarne elektrode dobijenog elektrolitičkim taloženjem iz sistema za luženje  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$

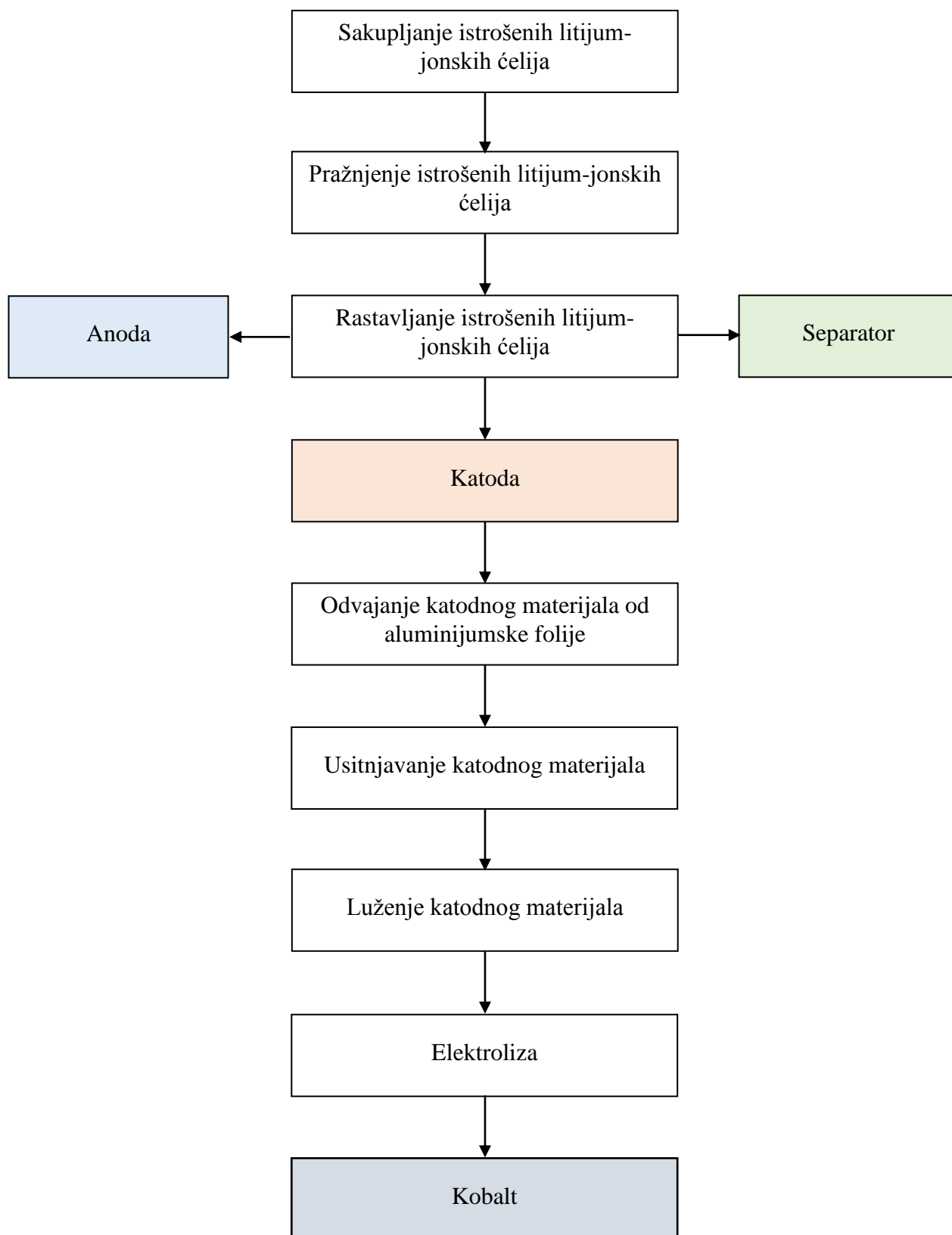
U cilju detaljnije analize sastava dobijenog produkta, formiranog u procesu elektrohemijskog taloženja iz lužnih rastvora u atmosferi sumpor-dioksida, urađena je XRD analiza produkta taloženja i rezultati su prikazani na Slici 5.48.



Slika 5.48. Difraktogram čestica kobalta dobijenih u procesu elektrohemijskog taloženja iz lužnih rastvora u atmosferi sumpor-dioksida

Identifikovani pikovi kobalta na Slici 5.48. su veoma malih intenziteta, jer je došlo do otpadanja kristala istaloženog kobalta usled njegove slabe adhezije na površini bakarne elektrode. Ostali pikovi na difraktogramu potiču od amornog nosača koji je korišćen kao podloga za uzorak.

Na osnovu sprovedenih i prezentovanih rezultata istraživanja u ovoj disertaciji, njihove analize i obrade, moguće je dati i tehnološku šemu hidrometalurškog procesa valorizacije kobalta iz lužnih rastvora, dobijenih nakon rastvaranja katodnog materijala u sumpornoj kiselini. Prikaz jedne takve tehnološke šeme valorizacije kobalta, iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija, date kroz niz tehnoloških procesa i operacija prikazan je na Slici 5.49.



Slika 5.49. Tehnološka šema valorizacije kobalta iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija

## 6. ZAKLJUČAK

Nakon opsežnih istraživanja mogućnosti primene hidrometalurškog postupka u procesu valorizacije kobalta iz istrošenih litijum-jonskih baterija, može se zaključiti sledeće:

- Predtretman istrošenih litijum-jonskih baterija je značajan korak u procesu valorizacije vrednih metala iz istrošenih litijum-jonskih baterija. Neadekvatna primena predtretmanskih tehnika u procesu pražnjenja litijum-jonskih ćelija, kao i tokom odvajanja katodnog materijala od strujnog kolektora, može dovesti do smanjene efikasnosti procesa luženja katodnog materijala, što u daljem postupku reciklaže baterija može prouzrokovati niži stepen valorizacije metala. Pražnjenje litijum-jonskih ćelija primenom otporne žice ne dovodi do gubitka materijala, a i bezbednosni rizici su svedeni na minimum. Termički tretman katodnog materijala na temperaturama iznad 550°C, ali ispod vrednosti temperature od 660°C, omogućava efikasno odvajanje aktivnog katodnog materijala od aluminijumske folije.
- Primenom analitičkih metoda ICP-OES i XRD moguće je izvršiti klasifikaciju litijum-jonskih baterija na osnovu vrste katodnog materijala. Korišćenjem pomenutih metoda utvrđeno je da je u 17 ćelija katodni materijal izrađen od  $\text{LiCoO}_2$ , u 4 ćelije od  $\text{LiNiMnCoO}_2$ , i u samo jednoj ćeliji od  $\text{LaCoO}_3$ . Bez obzira na činjenicu da  $\text{LiCoO}_2$  pripada prvoj generaciji katodnih materijala, dobijeni rezultati ukazuju da je ovaj tip katodnog materijala i danas u velikoj meri zastupljen prilikom izrade litijum-jonskih baterija.
- Aparatura na bazi razvojne ploče sa STM32F108 mikrokontrolerom uspešno je primenjena u postupku određivanja optimalnih parametara u procesu luženja katodnog materijala u različitim sistemima za luženje. Kontinualno praćenje koncentracije kobalta u rastvorima za luženje, bez smanjenja zapremine polaznih lužnih rastvora, omogućila je primena ove novoformirane aparature. Sama aparatura je tokom eksperimentalnog rada dopunjavana i dalje usavršavana. Očitavanje koncentracije kobalta na svaka 3 minuta omogućilo je pouzdaniju interpretaciju dobijenih rezultata prilikom ispitivanja kinetike i mehanizma izluženja kobalta iz katodnog materijala.
- Hemijska analiza početnog katodnog materijala za luženje, urađena primenom metoda ICP-OES i UV-VIS, ukazala je na to, da su kobalt i litijum osnovne komponente analiziranog katodnog materijala. Detektovani aluminijum u katodnom materijalu, predstavlja nečistoću koja potiče usled primene navedenog predtretmana na istrošenim litijum-jonskim ćelijama. Takođe, urađena hemijska analiza katodnog materijala korišćenjem metode UV-VIS potvrdila je pretpostavku da je kobalt u rastvoru prisutan u stabilnom jonskom obliku  $\text{Co}^{2+}$ .
- Rezultati rendgensko-difrakcione analize čestica katodnog materijala pre procesa luženja ukazali su na prisustvo dve kristalne faze.  $\text{LiCoO}_2$  identifikovan je kao dominantna kristalna faza, dok je mešoviti oksid kobalta ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) bio zastupljen u znatno manjoj meri. Snimljeni difraktogram katodnog materijala ukazao je na odsustvo ugljenika, što je potvrdilo efikasnost termičkog tretmana tokom koga je došlo do potpunog sagorevanja ugljenika.
- Rezultati morfološke i elementarne hemijske analize polaznog uzorka katodnog materijala pre procesa luženja, pokazali su da su čestice katodnog materijala u najvećoj meri sfernog oblika, kao i da je tokom termičkog tretmana došlo do aglomeracije čestica praha polaznog uzorka. Rezultati EDS analize površine polaznog uzorka katodnog materijala potvrdili su

dominantno prisustvo kobalta i kiseonika u polaznom katodnom materijalu. Takođe, detektovano je i prisustvo aluminijuma, ali u tragovima, što je bilo u skladu sa dobijenim rezultatima analize uzoraka korišćenjem ICP-OES metode.

- Sistem za luženje katodnog materijala u inertnoj atmosferi azota razmatran je kao referentni sistem u cilju što boljeg sagledavanja uticaja prisustva oksidacionog ili redukcionog sredstva na proces izluženja kobalta iz ispitivanog katodnog materijala.
- Tokom određivanja optimalnih uslova luženja katodnog materijala u atmosferi azota, utvrđeno je da temperatura i vreme trajanja procesa imaju najveći uticaj na proces luženja katodnog materijala. Takođe, oblik kinetičkih krivih luženja katodnog materijala ukazao je da koncentracija sumporne kiseline i koncentracija čvrste faze neznatno utiču na izluženje kobalta iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija. Maksimalan stepen izluženja kobalta (oko 40%) postignut je pri koncentraciji sumporne kiseline od  $2 \text{ mol/dm}^3$ , koncentraciji čvrste faze od  $33 \text{ g/dm}^3$ , zapreminskom protoku azota od  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , na temperaturi od  $85^\circ\text{C}$  i pri trajanju procesa luženja od 100 minuta.

Na osnovu sprovedene kinetičke analiza izluženja kobalta iz katodnog materijala u atmosferi azota izveden je zaključak da se model neizreagovanog jezgra i logaritamski model ne mogu primeniti na proces luženja katodnog materijala u atmosferi azota.

Kinetika luženja katodnog materijala u atmosferi azota objašnjena je primenom jednačine Avramija. Dobijene vrednosti parametra  $n$ , kao i izračunata vrednost energije aktivacije od  $36,2 \text{ kJ/mol}$  ukazale su da se proces izluženja kobalta iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija odvija pod mešovitom kontrolom.

Nakon rastvaranja katodnog materijala u sumpornoj kiselini u atmosferi azota, jedan deo čvrste faze ostao je nerastvorljiv. Rezultati rendgensko difrakcione analize lužnog ostatka dobijenog nakon rastvaranja čvrste faze ( $33 \text{ g/dm}^3$ ) u sumpornoj kiselini koncentracije  $2 \text{ mol/dm}^3$ , na temperaturi od  $85^\circ\text{C}$ , u trajanju od 100 min, pokazali su da je došlo do smanjenja intenziteta difrakcije za čestice glavne kristalne faze ( $\text{LiCoO}_2$ ), dok je intenzitet difrakcije za čestice  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ostao skoro nepromenjen. Rezultati XRD analize lužnog ostatka ukazali su i na formiranje nove faze  $\text{Li}_{0,61}\text{CoO}_2$ .

SEM mikrofotografija čvrstog ostatka nakon procesa luženja, pokazala je da je došlo do smanjenja veličine čestica u poređenju sa veličinom čestica početnog katodnog materijala. Takođe, zapaženo je da je pored smanjenja dimenzija čestica katodnog materijala, došlo i do promene morfoloških osobina, i da čestice nakon luženja imaju sunderast oblik. Rezultati EDS analize pokazali su da je došlo do smanjenja koncentracije kobalta u lužnom ostatku, u poređenju sa koncentracijom kobalta u početnom katodnom materijalu.

Proces luženja katodnog materijala sumpornom kiselinom počinje difuzijom jona litijuma i kobalta iz unutrašnjosti materijala na međufaznu površinu. Zabeleženi nizak stepen izluženja kobalta od 40%, pri optimalnim uslovima luženja, najverovatnije je posledica formiranja mešovitog oksida kobalta ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), na spoljašnjoj površini čestica  $\text{LiCoO}_2$ . Nagrađeni oksid kobalta formira teško rastvorni, porozni sloj, koji sa vremenom raste. Narastajući sloj  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sprečava transport jona litijuma i kobalta iz katodnog materijala, kao i transport agensa za luženje do reakcione površine, a time dovodi do manjih vrednosti stepena izluženja kobalta.

- Optimalni uslovi luženja kobalta u atmosferi kiseonika su sledeći: koncentracija sumporne kiseline  $2 \text{ mol/dm}^3$ , koncentracija čvrste faze  $33 \text{ g/dm}^3$ , zapreminski protok vazduha  $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ , temperatura  $85^\circ\text{C}$  i trajanje procesa luženja od 100 minuta. Pri datim optimalnim uslovima luženja postignut je maksimalni stepen izluženja od 47%.

Kinetika i mehanizam luženja kobalta u atmosferi kiseonika i atmosferi azota su skoro identični. Predloženi mehanizam rastvaranja katodnog materijala u prisustvu azota može se primeniti i na mehanizam izluženja kobalta u atmosferi kiseonika.

Za postizanje visokog stepena izluženja kobalta iz katodnog materijala neophodno je prisustvo redukcionog sredstva. U odsustvu jakog redukcionog sredstva stepen izluženja kobalta ne prelazi vrednost od 50%.

- Pri optimalnoj temperaturi luženja katodnog materijala u sumpornoj kiselini, u atmosferi sumpor-dioksida kao redukcionog sredstva, stepen izluženja kobalta dostiže vrednost od oko 90%, već nakon 15 minuta od početka odvijanja procesa luženja.

Za kinetičku analizu luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida izabrana je jednačina Avramija. Visoke vrednosti za korelacioni koeficijent (0,9769 - 0,9991) ukazuju na dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa datim modelom. Na svim ispitivanim temperaturama vrednosti za parametar  $n$  bile su veće od 0,5, pa se može zaključiti da je proces luženja katodnog materijala u atmosferi sumpor-dioksida definisan mešovitom kontrolom procesa.

Difraktogram lužnog ostatka nakon procesa luženja u redukcionim uslovima, ukazao je na odsustvo  $\text{LiCoO}_2$ , što dovodi do zaključka da se  $\text{LiCoO}_2$  u najvećoj meri rastvara u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u prisustvu  $\text{SO}_2$ , i to već na temperaturi od  $65^\circ\text{C}$ , i još izrazitije na višim vrednostima temperatura ( $75^\circ\text{C}$  i  $85^\circ\text{C}$ ). U materijalu dobijenom nakon procesa luženja katodnog materijala primećeno je prisustvo samo jedne teško rastvorne kristalne faze,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

SEM analiza ovog lužnog ostatka ukazala je da je došlo do morfoloških promena čestica katodnog materijala nakon procesa luženja. Zapaženo je da čestice imaju veoma poroznu strukturu, koja je verovatno posledica rastvaranja katodnog materijala u rastvoru sumporne i sumporaste kiseline. Distribucija elemenata u lužnom ostatku potvrdila je dominantno prisustvo kobalta, koji potiče iz kristalne strukture  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , na šta su ukazali i rezultati XRD analize lužnog ostatka.

U prisustvu redukcionog sredstva, sumpor(IV)-oksida, katodni materijal u kome su zastupljene dve kristalne faze,  $\text{LiCoO}_2$  i  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , rastvara se u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u potpunosti. Dobijena vrednost energije aktivacije od  $28,4 \text{ kJ/mol}$  ukazala je na to, da se proces luženja katodnog materijala u redukcionoj atmosferi sumpor-dioksida odvija pod mešovitom kontrolom, odnosno, da je ukupna brzina procesa luženja limitirana i hemijskom reakcijom i procesom difuzije.

- Snimljeni ciklični voltamogrami ukazali su da lužni rastvori dobijeni pri optimalnim uslovima rastvaranja katodnog materijala u sumpornoj kiselini nisu pogodni za elektrolitičko taloženje kobalta, i da je za veći stepen efikasnosti procesa neophodno povećati vrednost pH, kao i električnu provodljivost rastvora.

Rezultati eksperimentalnih istraživanja pokazali su i da sa povećanjem vremena trajanja procesa elektrolize dolazi do naglog smanjenja pH vrednosti rastvora, što je dalje uslovljavalo pad stepena efikasnosti procesa. Kako bi se održala pH vrednosti rastvora, neophodno je da između katodnog i anodnog prostora postoji jono-izmenjivačka membrana, kao i dodatni izvor jona kobalta.

Tokom elektrolitičkog taloženja kobalta, pored sporedne reakcije redukcije vodonika, dolazi i do prevlačenja platinske anode crnim slojem prevlake. Rezultati SEM i EDS analize izdvojenog sloja produkata ukazuju da je verovatno došlo do formiranja oksida kobalta na platinskoj anodi

Prilikom elektrolitičkog taloženja kobalta iz lužnih rastvora u prisustvu borne kiseline, pri pH vrednosti kiselo-sulfatnog rastvora od 4,5 dolazi do pomeranja potencijala izdvajanja kobalta u negativniju oblast. Naime, u prisustvu borne kiseline proces redukcije  $\text{Co}^{2+}$  počinje na potencijalu od  $-0,81 \text{ V}$ , što je verovatno posledica adsorpcije borne kiseline na površini elektrode. Borna kiselina deluje kao surfaktant, odnosno, ona inhibira direktan proces redukcije jona kobalta i dovodi do povećanja katodnog potencijala taloženja kobalta.

Uporednom analizom morfologije čestica kobalta dobijenih iz lužnih rastvora sa i bez prisustva borne kiseline, zapaženo je da je u odsustvu borne kiseline prisutan veći broj šupljina i kanala, što je verovatno posledica intezivnijeg izdvajanja vodonika kao paralelne reakcije pri elektrohemijskom taloženju kobalta.

Rezultati EDS analiza ukazali su da ne postoji razlika u hemijskom sastavu elektrodeponovanog sloja kobalta iz lužnih rastvora sa i bez dodatka borne kiseline.

- Ciklični voltamogram snimljen u lužnom rastvoru u prisustvu sumpor-dioksida ukazao je na pomeranja potencijala redukcije jona kobalta ka negativnijim vrednostima. Takođe, zapaženo je da je došlo i do smanjenja brzine odvijanja sporednih reakcija. Dobijeni rezultati verovatno su posledica taloženja neke hemijske vrste na površini elektrode, čije prisustvo pasivira katodu i inhibira odvijanje ostalih reakcija.

Dobijeni rezultati SEM analize pokazuju da se u prisustvu sumpor-dioksida, u procesu taloženja kobalta iz lužnih rastvora, dobijaju gusto pakovani aglomerati slične morfologije, kao i u procesu taloženja kobalta iz lužnih rastvora bez prisustva redukcionog sredstva. Rezultati EDS analize ukazuju na nehomogen sastav istaloženog sloja. Pored dominantnog prisustva kobalta, može se zapaziti i prisustvo kiseonika, sumpora, bakra i natrijuma.

- Kinetička analiza izluženja kobalta iz katodnog materijala u atmosferi azota i kiseonika ukazala je da se na visokim temperaturama može uočiti značajniji porast brzine reakcije, što je verovatno uslovljeno početkom odvijanja novih stadijuma procesa rastvaranja  $\text{LiCoO}_2$ . U skladu sa navedenim, a u nedostatku literaturnih prikaza vezanih za pojavu ovih novih stadijuma procesa luženja  $\text{LiCoO}_2$ , može se predložiti, da istraživanja ovog fenomena budu sprovedena kao predmet naših daljih istraživanja.
- Potreba za valorizacijom kobalta iz istrošenih litijum-jonskih baterija se ne može zanemariti. Takođe, ne može se zanemariti ni njegova kancerogenost, mutagenost i opšta toksičnost za zdravlje ljudi. Pravilnim tretiranjem istrošenih litijum-jonskih baterija štiti se životna sredina, zdravlje ljudi, a može se ostvariti i značajna ekonomska dobit. Dalja istraživanja u

ovoj oblasti treba da budu usmerena na razvoj hidrometalurškog procesa reciklaže litijum-jonskih baterija korišćenjem ekološki prihvatljivih agenasa. Kako bi tehnološki proces razvijen u laboratorijskim uslovima bio primenljiv i na industrijskom nivou, neophodno je izvršiti ekonomsku analizu datog procesa.

**LITERATURA****A**

Altimari P., Schiavi P.G., Rubino A., Pagnanelli F., Electrodeposition of cobalt nanoparticles: An analysis of the mechanisms behind the deviation from three-dimensional diffusion-control, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 851 (2019) 113413.

Aral H., Vecchio-Sadus A., Toxicity of lithium to humans and the environment—A literature review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70 (2008) 349-356.

Atanassov N., Manolova M., Rashkov R., Zielonka A., Influence of boric acid and Mn on electrolytic deposition of Co from low concentration sulphamate electrolytes, *Transactions of the IMF*, 85 (2007) 94-98.

Avramović Lj., Maksimović V.M., Bašćarević Z., Ignjatović N., Bugarin M., Marković R., Nikolić N.D., Influence of the Shape of Copper Powder Particles on the Crystal Structure and Some Decisive Characteristics of the Metal Powders, *Metals*, 9 (2019) 56.

**B**

Barik S.P., Prabakaran G., Kumar L., Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study, *Journal of Cleaner Production*, 147 (2017) 37-43.

Blomgren G.E., The Development and Future of Lithium Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2017) A5019-A5025.

Boukraa Y., Extraction of Cobalt and Lithium from Sulfate Solution Using Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid/Kerosene Mixed Extractant, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 94 (2020) 1136-1142.

**C**

Casimir A., Zhang H., Ogoke O., Amine J.C., Lu J., Wu G., Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation, *Nano Energy*, 27 (2016) 359-376.

Castillo S., Ansart F., Laberty-Robert C., Portal J., Advances in the recovering of spent lithium battery compounds, *Journal of Power Sources*, 112 (2002) 247-254.

Cerpa A., Alguacil F.J., Separation of cobalt and nickel from acidic sulfate solutions using mixtures of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DP8R) and hydroxyoxime (ACORGA M5640), *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79 (2004) 455-460.

Cerrillo-Gonzalez M.M., Villen-Guzman M., Acedo-Bueno L.F., Rodriguez-Maroto J.M., Paz-Garcia J.M., Hydrometallurgical Extraction of Li and Co from LiCoO<sub>2</sub> Particles—Experimental and Modeling, *Journal of Applied Science*, 10 (2020a) 6375.



Cerrillo-Gonzalez M.M., Villen-Guzman M., Vereda-Alonso C., Gomez-Lahoz C., Rodriguez-Maroto J.M., Paz-Garcia J.M., Recovery of Li and Co from LiCoO<sub>2</sub> via Hydrometallurgical–Electrodialytic Treatment, *Journal of Applied Science*, 10 (2020b) 2367.

Chakraborty A., Kunnikuruvan S., Kumar S., Markovsky B., Aurbach D., Dixit M., Major D.T., Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Review of Computational Studies on LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> and LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>2</sub>, *Chemistry of Materials*, 32 (2020) 915-952.

Chang H.H., Chang C.C., Su C.Y., Wu H.C., Yang M.H., Effects of TiO<sub>2</sub> coating on high temperature cycle performance of LiFePO<sub>4</sub>-based lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 466-472.

Chen D., Rao S., Wang D., Cao H., Xie W., Liu Z., Synergistic leaching of valuable metals from spent Li-ion batteries using sulfuric acid- L-ascorbic acid system, *Chemical Engineering Journal*, 388 (2020) 124321.

Chen W.S., Ho H.J., Leaching Behavior Analysis of Valuable Metals from Lithium-Ion, Batteries Cathode Material, 775 (2018b) 419-426.

Chen W.S., Ho H.J., Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods, *Metals*, 8 (2018a) 321.

Chen X., Chen Y., Zhou T., Liu D., Hu H., Fan S., Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries, *Waste Management*, 38 (2015c) 349-356.

Chen X., Guo C., Ma H., Li J., Zhou T., Cao L., Kang D., Organic reductants based leaching: A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries, *Waste Management*, 75 (2018b) 459-468.

Chen X., Luo C., Zhang J., Kong J., Zhou T., Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (2015a) 3104-3113.

Chen X., Ma H., Luo C., Zhou T., Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 326 (2017) 77-86.

Chen X., Xu B., Zhou T., Liu D., Hu H., Fan S., Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium ion batteries, *Separation and Purification Technology*, 144 (2015b) 197-205.

Chen X., Zhou T., Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media, *Waste Management & Research*, 32 (2014) 1083-1093.

Cheng C.Y., Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime, *Hydrometallurgy*, 84 (2006) 109-117.

Chun Y.M., Shin H.C., Electrochemical Synthesis of Iron Phosphides as Anode Materials for Lithium Secondary Batteries, *Electrochimica Acta*, 209 (2016) 369-378.

Contestabile M., Panero S., Scrosati B., A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process, *Journal of Power Sources*, 92 (2001) 65-69.

## **D**

Dalini E.A., Karimi Gh., Zandevakili S., Goodarzi M., A Review on Environmental, Economic and Hydrometallurgical Processes of Recycling Spent Lithium-ion Batteries, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, (2020) 1-22.

Daniel C., Mohanty D., Li J., Wood D.L., Cathode Materials Review, *AIP Conference Proceedings* 1597, 26 (2014) 26-43.

Delacourt C., Poizot P., Levasseur S., Masquelier C., Size Effects on Carbon-Free LiFePO<sub>4</sub> Powders The Key to Superior Energy Density, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (2006) A352-A355.

Deng D., Li-ion batteries: basics, progress, and challenges, *Energy Science and Engineering*, 3 (2015) 385-418.

Dorella G., Mansur M.B., A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues, *Journal of Power Sources*, 170 (2007) 210-215.

Dutta D., Kumari A., Panda R., Jha S., Gupta D., Goel S., Jha M.K., Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries, *Separation and Purification Technology*, 200 (2018) 327-334.

## **E**

Elsherief A.E., Effects of cobalt, temperature and certain impurities upon cobalt electrowinning from sulfate solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003) 43-49.

Etacheri V., Wang C., O'Connell M.J., Chan C.K., Pol V.G., Porous carbon sphere anodes for enhanced lithium-ion storage, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 9861-9868.

## **F**

Fan B., Chen X., Zhou T., Zhang J., Xu B., A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *Waste Management & Research*, 34 (2016) 474-481.

Ferreira D.A., Prados L.M.Z., Majuste D., Mansur M.B., Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries, *Journal of Power Source*, 187 (2009) 238-246.

Freitas M.B.J.G., Garcia E.M., Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 953-959.

Fu Y., He Y., Li J., Qu L., Yang Y., Guo X., Xie W., Improved hydrometallurgical extraction of valuable metals from spent lithium-ion batteries via a closed-loop process, *Journal of Alloys and Compounds*, 847 (2020) 156489.

Fu Y., He Y., Qu L., Feng Y., Li J., Liu J., Zhang G., Xie W., Enhancement in leaching process of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using benzenesulfonic acid system, *Waste Management*, 88 (2019) 191-199.

Furushima Y., Yanagisawa C., Nakagawa T., Aoki Y., Muraki N., Thermal stability and kinetics of delithiated  $\text{LiCoO}_2$ , *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 2260-2263.

## **G**

Gao W., Zhang X., Zheng X., Lin X., Cao H., Zhang Y., Sun Z.H.I., Lithium Carbonate, Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-ion Battery - a Closed-loop Process, *Environmental Science & Technology*, 51 (2017) 1662-1669.

Garcia E.M., Santos J.S., Pereira E.C., Freitas M.B.J.G., Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 549-553.

Garcia E.M., Taroco H.A., Domingues R.Z., Matencio T., Gonçalves S.L.A., Electrochemical recycling of cell phone Li-ion batteries: application as corrosion protector of AISI 430 stainless steel in artificial seawater, *Ionics*, 22 (2016) 735-741.

Golmohammadzadeh R., Rashchi F., Vahidi E., Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects, *Waste Management*, 64 (2017) 244-254.

Gong C., Xue Z., Wen S., Ye Y., Xie X., Advanced carbon materials/olivine  $\text{LiFePO}_4$  composites cathode for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 318 (2016) 93-112.

Guan J., Li Y., Guo Y., Su R., Gao G., Song H., Yuan H., Liang B., Guo Z., Mechanochemical Process Enhanced Cobalt and Lithium Recycling from Wasted Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 1026-1032.

Guo X-Y., S. W-T., Li D., Tian Q-H., Leaching behavior of metals from limonitic laterite ore by high pressure acid leaching, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21 (2011) 191-195.

Guo Y., Li F., Zhu H., Li G., Huang J., He W., Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl), *Waste Management*, 51 (2016) 227-233.

Guo Y., Zhao Y-L., Lou X., Zhou T., Wang Z., Fang C., Guan J., Chen S., Xu X., Zhang R-Q., Efficient degradation of industrial pollutants with sulfur (IV) mediated by  $\text{LiCoO}_2$  cathode powders of spent lithium ion batteries: A “treating waste with waste” strategy, *Journal of Hazardous Materials*, 399 (2020) 123090.

**H**

Hanisch C., Loellhoeffel T., Diekmann J., Markley K.J., Haselrieder W., Kwade A., Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes, *Journal of Cleaner Production*, 108 (2015) 301-311.

Hassoun J., Bonaccorso F., Agostini M., Angelucci M., Betti M.G., Cingolani R., Gemmi M., Mariani C., Panero S., Pallergrini V., Scrosati B., An Advanced Lithium-Ion Battery Based on a Graphene Anode and a Lithium Iron Phosphate Cathode, *Nano Letters*, 14 (2014) 4901-4906.

He L.P., Sun S., Mu Y.Y., Song X., Yu J., Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using L-Tartaric Acid as a Leachant, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017a) 714-721.

He L.P., Sun S.Y., Song X.F., Yu J.G., Leaching process for recovering valuable metals from the  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode of lithium-ion batteries, *Waste Management*, 64 (2017b) 171-181.

He L.P., Sun S.Y., Song X.F., Yu J.G., Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning, *Waste Management*, 46 (2015) 523-528.

Helen M., Fichtner M., Magnesium Sulphide as Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Electrochimica Acta*, 169 (2015) 180-185.

Ho H-Y., Chen W-B., Fu T-Y., Chen S-J., On the Electrodepositing of Cobalt Nanoparticles on ITO in the Presence of Boric Acid, *IEEE Transactions on Magnetics*, 50 (2014) 2100304.

Hu Y., Yu Y., Huang K., Wang L., Development tendency and future response about the recycling methods of spent lithium-ion batteries based on bibliometrics analysis, *Journal of Energy Storage*, 27 (2020) 101111.

Huang T., Liu L., Zhang S., Recovery of cobalt, lithium, and manganese from the cathode active materials of spent lithium-ion batteries in a bio-electro-hydrometallurgical process, *Hydrometallurgy*, 188 (2019) 101-111.

**J**

Jha M.K., Kumari A., Jha A.K., Kumar V., Hait J., Pandey B.D., Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone, *Waste Management*, 33 (2013) 1890-1897.

Jiang F., Chen Y., Ju S., Zhu Q., Zhang L., Peng J., Wang X., Miller J.D., Ultrasound-assisted Leaching of Cobalt and Lithium from Spent Lithium-ion Batteries, *Ultrasonics Sonochemistry*, 48 (2018) 88-95.

Jiang Y., Qin C., Yan P., Sui M., Origins of capacity and voltage fading of  $\text{LiCoO}_2$  upon high voltage cycling, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 20824-20831.

Joulié M., Laucournet R., Billy E., Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 247 (2014) 551-555.

## **K**

Kalhoff J., Eshetu G.G., Bresser D., Passerini S., Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives, *ChemSusChem*, 8 (2015) 2154-2175.

Kam K.C., Doeff M.M., Electrode Materials for Lithium Ion batteries, *Material Matters*, 7 (2012).

Kamali A.R., Fray D.J., Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: A Review, *Reviews on Advanced Materials Science*, 27 (2011) 14-24.

Kang J., Senanayake G., Sohn J., Shin S.M., Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, 100 (2010) 168-171.

Kaskiala T., Determination of oxygen solubility in aqueous sulphuric acid media, *Minerals Engineering*, 15 (2002) 853-857.

Kundu D., Krumeich F., Fotedar R., Nesper R., A nanocrystalline nitride as an insertion anode for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 278 (2015) 608-613.

## **L**

Larouche F., Tedjar F., Amouzegar K., Houlachi G., Bouchard P., Demopoulos G.P., Zaghbi K., Progress and Status of Hydrometallurgical and Direct Recycling of Li-Ion Batteries and Beyond, *Materials*, 13 (2020) 801.

Larsson F., Andersson P., Blomqvist P., Mellander B.E., Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires, *Scientific Reports*, 7 (2017) 1-13.

Lee C.K., Rhee K.I., Preparation of LiCoO<sub>2</sub> from spent lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 109 (2002) 17-21.

Lee C.K., Rhee K.I., Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes, *Hydrometallurgy*, 68 (2003) 5-10.

Lee H., Yanilmaz M., Toprakci O., Fu K., Zhang X., A Review and Recent Developments in Membrane Separators for Rechargeable Lithiumion Batteries, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 3857-3886.

Li J., Shi P., Wang Z., Chen Y., Chang C.C., A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries, *Chemosphere*, 77 (2009b), 1132-1136.

- Li J., Wang G., Xu Z., Generation and detection of metal ions and volatile organic compounds (VOCs) emissions from the pretreatment processes for recycling spent lithium-ion batteries, *Waste Management*, 52 (2016b) 221-227.
- Li J., Zhao R., He X., Liu H., Preparation of LiCoO<sub>2</sub> cathode materials from spent lithium-ion batteries, *Ionics*, 15 (2009a) 111-113.
- Li L., Dunn J.B., Zhang X.X., Gaines L., Chen R.J., Wu F., Amine K., Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment, *Journal of Power Sources*, 233 (2013) 180-189.
- Li L., Fan E., Guan Y., Zhang X., Xue Q., Wei L., Wu F., Chen R., Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 5224-5233.
- Li L., Ge J., Wu F., Chen R., Chen S., Wu B., Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant, *Journal of Hazardous Materials*, 176 (2010) 288-293.
- Li L., Lu J., Ren Y., Zhang X.X., Chen R.J., Wu F., Amine K., Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 218 (2012) 21-27.
- Li L., Qu W., Zhang X., Lu J., Chen R., Wu F., Amine K., Succinic acid-based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 282 (2015b) 544-551.
- Li L., Zhai L., Zhang X., Lu J., Chen R., Wu F., Amine K., Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process, *Journal of Power Sources*, 262 (2014) 380-385.
- Li Q., Chen J., Fan L., Kong X., Lu Y., Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond, *Green Energy & Environment*, 1 (2016a) 18-42.
- Li X., Yang Z., Fu Y., Qiao L., Li D., Yue H., He D., Germanium Anode with Excellent Lithium Storage Performance in a Germanium/Lithium-Cobalt Oxide Lithium-Ion Battery, *ACS Nano*, 9 (2015a) 1858-1867.
- Lin J., Liu C., Cao H., Chen R., Yang Y., Li L., Sun Z., Environmentally benign process for selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by using conventional sulfation roasting, *Green Chemistry*, 21 (2019) 5904.
- Lin M., Pei Z.Y., Lei S.M., Liu Y.Y., Xia Z.J., Xie F.X., Trace muscovite dissolution separation from vein quartz by elevated temperature and pressure acid leaching using sulphuric acid and ammonia chloride solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54 (2018) 448-458.

Lin Y., Lin Y., Zhou T., Zhao G., Huang Y., Huang Z., Enhanced electrochemical performances of LiFePO<sub>4</sub>/C by surface modification with Sn nanoparticles, *Journal of Power Sources*, 226 (2013) 20-26.

Liu B., Huang Q., Su Y., Sun L., Wu T., Wang G., Kelly R.M., Wu F., Maleic, glycolic and acetoacetic acids-leaching for recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries: leaching parameters, thermodynamics and kinetics, *Royal Society open Science*, 6 (2019) 191061.

Liu K., Zhang F-S., Innovative leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries and simultaneous dechlorination of polyvinyl chloride in subcritical water, *Journal of Hazardous Materials*, 316 (2016) 19-25.

Lu M., Zhang H., Wang B., Zheng X., Dai C., The Re-Synthesis of LiCoO<sub>2</sub> from Spent Lithium Ion Batteries Separated by Vacuum-Assisted HeatTreating Method, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 8201-8209.

Lu Y., Zhang Q., Chen J., Recent progress on lithium-ion batteries with high electrochemical performance, *Science China Chemistry*, 62 (2019) 533-548.

## **M**

Mantuano D.P., Dorella G., Elias R.C.A., Mansur M.B., Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272, *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 1510-1518.

Meng Q., Zhang Y., Dong P., A combined process for cobalt recovering and cathode material regeneration from spent LiCoO<sub>2</sub> batteries: Process optimization and kinetics aspects, *Waste Management*, 71 (2018) 372-380.

Meng Q., Zhang Y., Dong P., Use of glucose as reductant to recover Co from spent lithium ions batteries, *Waste Management*, 64 (2017) 214-218.

Meshram P., Abhilash, Pandey B.D., Mankhand T.R., Deveci H., Acid baking of spent lithium ion batteries for selective recovery of major metals: A two-step process, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 43 (2016b) 117-126.

Meshram P., Abhilash, Pandey B.D., Mankhand T.R., Deveci H., Comparison of Different Reductants in Leaching of Spent Lithium Ion Batteries, *JOM*, 68 (2016a) 2613-2623.

Meshram P., Mishra A., Abhilash, Sahu R., Environmental impact of spent lithium ion batteries and green recycling perspectives by organic acids - A review, *Chemosphere*, 242 (2020) 125291.

Meshram P., Pandey B.D., Mankhand T.R., Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching, *Chemical Engineering Journal*, 281 (2015) 418-427.

Miyachi M., Yamamoto H., Kawai H., Ohta T., Shirakata M., Analysis of SiO Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) A2089-A2091.

Mohamed N., Allam N.K., Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries, *RSC Advances*, 10 (2020) 21662.

Molenda J., Electronic structure ‘engineering’ in the development of materials for Li-ion and Na-ion batteries, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 8 (2017) 015007.

Mossali E., Picone N., Gentilini L., Rodríguez O., Pérez J.M., Colledani M., Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments, *Journal of Environmental Management*, 264 (2020) 110500.

Myoung J., Jung Y., Lee J., Tak Y., Cobalt oxide preparation from waste LiCoO<sub>2</sub> by electrochemical–hydrothermal method, *Journal of Power Sources*, 112 (2002) 639-642.

## N

Nan J., Han D., Yang M., Cui M., Hou X., Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries, *Hydrometallurgy*, 84 (2006) 75-80.

Nan J., Han D., Zuo X., Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction, *Journal of Power Sources*, 152 (2005) 278-284.

Nayaka G.P., Zhang Y., Dong P., Wang D., Pai K.V., Manjanna J., Santhosh G., Duan J., Zhou Z., Xio J., Effective and environmentally friendly recycling process designed for LiCoO<sub>2</sub> cathode powders of spent Li-ion batteries using mixture of mild organic acids, *Waste Management*, 78 (2018) 51-57.

Nayl A.A., Elkhashab R.A., Badawy S.M., El-Khateeb M.A., Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S3632-S3639.

Ndalamo J., Mulaba-Bafubiandi A.F., Mamba B.B., UV/visible spectroscopic analysis of CO<sup>3+</sup> and CO<sup>2+</sup> during the dissolution of cobalt from mixed Co-Cu oxidized ores, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 18 (2011) 260-269.

Nguyen V. T., Lee J.C., Jeong J., Kim B.S., Pandey B.D., Selective recovery of cobalt, nickel and lithium from sulfate leachate of cathode scrap of Li-ion batteries using liquid-liquid extraction, *Metals and Materials International*, 20 (2014) 357-65.

Ni J., Zhao Y., Chen J., Gao L., Lu L., Site-dependent electrochemical performance of Mg doped LiFePO<sub>4</sub>, *Electrochemistry Communications*, 44 (2014) 4-7.

Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G., Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*, 18 (2015) 252-264.



Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B., Cathode materials based on olivine lithium iron phosphates for lithium-ion batteries, *Reviews on Advanced Materials Science*, 49 (2017) 129-139.

## **O**

Ogumi Z., Wang H., Carbon Anode Materials, *Lithium-Ion Batteries*, Springer Science, New York, (2009) 49-73.

Ordoñez J., Gago E.J., Girard A., Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60 (2016) 195-205.

## **P**

Pacović N.V., *Hidrometalurgija, ŠRIF, Bor* (1980)

Palacín M.R., Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 2565-75.

Pan F., Wang W., Synthesis and characterization of core-shell F-doped LiFePO<sub>4</sub>/C composite for lithium-ion batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 (2012) 1423-1427.

Peiró L.T., Méndez G.V., Ayres R.U., Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 65 (2013) 986-996.

Peng C., Hamuyuni J., Wilson B.P., Lundström M., Selective reductive leaching of cobalt and lithium from industrially crushed waste Li-ion batteries in sulfuric acid system, *Waste Management*, 76 (2018) 582-590.

Peng C., Lahtinen K., Medina E., Kauranen P., Karppinen M., Kallio T., Wilson B.P., Lundström M., Role of impurity copper in Li-ion battery recycling to LiCoO<sub>2</sub> cathode materials, *Journal of Power Sources*, 450 (2020) 227630.

Peng Y.T., Lo C.T., Electrospun porous carbon nanofibers as lithium ion battery anodes, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19 (2015) 3401-3410.

Pinna E.G., Ruiz M.C., Ojeda M.W., Rodriguez M.H., Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors, *Hydrometallurgy*, 167 (2017) 66-71.

Pistoia G., *Portable Devices: Batteries*, In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier Science, Amsterdam, (2009) 29-38.

Porvali A., Aaltonen M., Ojanen S., Velazquez-Martinez O., Eronen E., Liu F., Wilson B.P., Serna-Guerrero R., Lundström M., Mechanical and hydrometallurgical processes in HCl media for the recycling of valuable metals from Li-ion battery waste, *Resources, Conservation & Recycling*, 142 (2019) 257-266.

Porvali A., Chernyaev A., Shukla S., Lundström M., Lithium ion battery active material dissolution kinetics in Fe(II)/Fe(III) catalyzed Cu-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leaching system, *Separation and Purification Technology*, 236 (2020) 116305.

Pranolo Y., Zhang, W., Cheng, C.Y., Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system, *Hydrometallurgy*, 102 (2010) 37-42.

## **R**

Rafsanjani-Abbasi A., Rahimi E., Shalchian H., Vahdati-Khaki J., Babakhani A., Hosseinpour S.; Davoodi A., Recycled Cobalt from Spent Li-ion Batteries as a Superhydrophobic Coating for Corrosion Protection of Plain Carbon Steel, *Materials*, 12 (2018) 90.

Ren J., Li R., Liu Y., Cheng Y., Mu D., Zheng R., Liu J., Dai C., The impact of aluminum impurity on the regenerated lithium nickel cobalt manganese oxide cathode materials from spent LIBs, *New Journal of Chemistry*, 41 (2017) 10959-10965.

Rigsby M.A., Spurlin T.A., Reid J.D., The Multi-Functional Role of Boric Acid in Cobalt Electrodeposition and Superfill, *Journal of The Electrochemical Society*, 167 (2020) 112507.

Roth E.P., Orendorff C.J., How Electrolytes Influence Battery Safety, *The Electrochemical Society Interface*, 21 (2012) 45-49.

## **S**

Salinas F., Kowal J., Classifying Aged Li-Ion Cells from Notebook Batteries, *Sustainability*, 12 (2020) 3620.

Santos J.S., Matos R., Trivinho-Strixino F., Pereira E.C., Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 644-649.

Santos J.S., Trivinho-Strixino F., Pereira E.C., Investigation of Co(OH)<sub>2</sub> formation during cobalt electrodeposition using a chemometric procedure, *Surface & Coatings Technology*, 205 (2010) 2585-2589.

Sattar R., Ilyas S., Bhatti H.N., Ghaffar A., Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium ion batteries, *Separation and Purification Technology*, 209 (2019) 725-733.

Sattar R., Ilyas S., Kousar S., Khalid A., Sajid M., Bukhari S.I., Recycling of end-of-life LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> batteries for rare metals recovery, *Environmental Engineering Research*, 25 (2020) 88-95.

Schiavi P.G., Altamari P., Zanoni R., Pagnanelli F., Morphology-controlled synthesis of cobalt nanostructures by facile electrodeposition: transition from hexagonal nanoplatelets to nanoflakes, *Electrochimica Acta*, 220 (2016) 405-416.

Senćanski J., Bajuk-Bogdanović D., Majstorović D., Tchernychova E., Papan J., Vujković M., The synthesis of Li(Co-Mn-Ni)O<sub>2</sub> cathode material from spent Li ion batteries and the proof

of its functionality in aqueous lithium and sodium electrolytic solutions, *Journal of Power Sources*, 342 (2017b) 690-703.

Senčanski J., Vujković M., Stojković I., Majstorović D., Bajuk-Bogdanović D., Pastor F.T., Mentus S., Reciklaža katodnog materijala  $\text{LiCo}_{0,59}\text{Mn}_{0,26}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$  iz istrošenih litijum-jonskih baterija metodom sagorevanja citratnog gela, *Hemijska industrija*, 71 (2017a) 211-220.

Sharma I.G., Pamela Alex, Bidaye A.C., Suri A.K., Electrowinning of cobalt from sulphate solutions, *Hydrometallurgy*, 80 (2005) 132-138.

Shaw-Stewart J., Alvarez-Reguera A., Greszta A., Marco J., Masood M., Sommerville R., Kendrick E., Aqueous solution discharge of cylindrical lithium-ion cells, 22 (2019).

Shih Y.J., Chien S.K., Jhang S.R., Lin Y.C., Chemical leaching, precipitation and solvent extraction for sequential separation of valuable metals in cathode material of spent lithium ion batteries, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 100 (2019) 151-159.

Shin S.M., Kim N.H., Sohn, J.S., Yang D.H., Kim Y.H., Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes, *Hydrometallurgy*, 79 (2005) 172-181.

Shuva M.A.H., Kurny A.S.W., Dissolution Kinetics of Cathode of Spent Lithium Ion Battery in Hydrochloric Acid Solutions, *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D* 94 (2013b) 13-16.

Shuva M.A.H., Kurny A.S.W., Hydrometallurgical Recovery of Value Metals from Spent Lithium Ion Batteries, *American Journal of Materials Engineering and Technology*, 1 (2013a) 8-12.

Shuya L., Yang C., Xuefeng C., Weia S., Yaqing W., Yue Y., Separation of lithium and transition metals from leachate of spent lithium-ion batteries by solvent extraction method with Versatic 10, *Separation and Purification Technology*, 250 (2020) 117258.

Sokić M.D., Marković B., Živković D., Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 95 (2009) 273-279.

Sun L., Qiu K., Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *Journal of Hazardous Materials*, 194 (2011) 378-384.

Suzuki T., Nakamura T., Inoue Y., Niinae M., Shibata J., A hydrometallurgical process for the separation of aluminum, cobalt, copper and lithium in acidic sulfate media, *Separation and Purification Technology*, 98 (2012) 396-401.

Swain B., Jeong J., Jae-chun Lee J-C., Lee G-H., Sohn J-S., Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 167 (2007) 536-544.

Šupicová M., Rozik R., Trnková L., Oriňáková, Gálová M., Influence of boric acid on the electrochemical deposition of Ni, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10 (2006) 61-68.

**T**

Takacova Z., Havlik T., Kukurugya F., Orac D., Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach, *Hydrometallurgy*, 163 (2016) 9-17.

Takahashi V.C.I., Botelho Junior A.B., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S., Enhancing cobalt recovery from Li-ion batteries using grinding treatment prior to the leaching and solvent extraction process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 103801.

Tang K., Yu X., Sun J., Li H., Huang X., Kinetic analysis on LiFePO<sub>4</sub> thin films by CV, GITT, and EIS, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 4869-4875.

Tong D., Lai Q., Ji X., Recycling of LiCoO<sub>2</sub> cathode materials from spent lithium ion batteries, *Journal of Chemical Industry and Engineering (CHINA)*, 56 (2005) 1967-1970.

**V**

Veluchamy A., Doha C-H., Kim D-H., Lee J-H., Shin H-M., Jin B-S., Kim H-S., Moon S-I., Thermal analysis of Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> cathode material of lithium ion battery, *Journal of Power Sources*, 189 (2009) 855-858.

Vieceli N., Nogueira C.A., Guimarães C., Pereira M.F.C., Durão F.O., Margarido F., Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite, *Waste Management*, 71 (2018) 350-361.

Virolainen S., Fallah Fini M., Laitinen A., Sainio T., Solventextraction fractionation of Li-ion battery leachate containing Li, Ni, and Co, *Separation and Purification Technology*, 179 (2017) 274-82.

**W**

Wang C., Hong J., Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (2007) A65-A69.

Wang D., Zhang X., Chen H., Sun J., Separation of Li and Co from the active mass of spent Li-ion batteries by selective sulfating roasting with sodium bisulfate and water leaching, *Minerals Engineering*, 126 (2018a) 28-35.

Wang F., He F., Zhao J., Sui N., Xu L., Liu H., Extraction and separation of cobalt(II), copper(II) and manganese(II) by Cyanex 272, PC88A and their mixtures, *Separation and Purification Technology*, 93 (2012) 8-14.

Wang F., Sun R., Xu J., Chen Z., Kang M., Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries using sulphuric acid leaching followed by solidliquid separation and solvent extraction, *RSC Advances*, 6 (2016) 85303-85311.

Wang L., Yin S., Yu Z., Wang Y., Yu T.X., Zhao J., Xie Z., Li Y., Xu J., Unlocking the significant role of shell material for lithium-ion battery safety, *Materials and Design*, 160 (2018b) 601-610.

Wang M-M., Zhang C-C., Zhang F-S., Recycling of spent lithium-ion battery with polyvinyl chloride by mechano chemical process, *Waste Management*, 67 (2017) 232-239.

Wang R.C., Lin Y.C., Wu S.H., A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy*, 99 (2009) 194-201.

Wang W., Han Y., Zhang T., Zhang L., Xu S., Alkali Metal Salt Catalyzed Carbothermic Reduction for Sustainable Recovery of LiCoO<sub>2</sub>: Accurately Controlled Reduction and Efficient Water Leaching, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2019) 16729-16737.

Wang Y., An N., Wen L., Wang L., Jiang X., Hou F., Yin Y., Liang J., Recent progress on the recycling technology of Li-ion batteries, *Journal of Energy Chemistry*, 55 (2021) 391-419.

Wu C., Li B., Yuan C., Ni S., Li L., Recycling valuable metals from spent lithium-ion batteries by ammonium sulfite-reduction ammonia leaching, *Waste Management*, 93 (2019) 153-161.

## **X**

Xu J., Dou S., Liu H., Dai L., Cathode materials for next generation lithium ion batteries, *Nano Energy*, 2 (2013) 439-442.

Xu W., Wang J., Ding F., Chen X., Nasybulin E., Zhangad Y., Zhang J.G., Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy Environmental Science*, 7 (2014) 513-537.

## **Y**

Yang J., Jiang L.X, Liu F.Y., Jia M., Lai Y.Q., Reductive acid leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries using hydrazine sulfate as reductant, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30 (2020) 2256-2264.

Yang Y., Huang G., Xu S., He Y., Liu X., Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *Hydrometallurgy*, 165 (2016) 390-396.

Yang Y., Xu S., He Y., Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes, *Waste Management*, 64 (2017) 219-227.

Yang Y.Q., Wang C.Y., Li D.F., Yin F., Chen Y. Q., Jie X.W., Study on the Leaching of LiCoO<sub>2</sub> in Low H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Concentration Solutions, *Advanced Materials Research*, 201-203 (2011) 1752-1756.

Yoo H.D., Markevich E., Salitra G., Sharon D., Aurbach D., On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion, *Materials Today*, 17 (2014) 110-121.

Yoon S., Lee S., Kim S., Park K.W., Cho D., Jeong Y., Carbon nanotube film anodes for flexible lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 279 (2015) 495-501.

Yu F., Lim S.H., Zhen Y., An Y., Lin J., Optimized electrochemical performance of threedimensional porous LiFePO<sub>4</sub>/C microspheres via microwave irradiation assisted synthesis, *Journal of Power Sources*, 20 (2014) 223-230.

Yu L., Shu B., Yao S., Recycling of Cobalt by Liquid Leaching from Waste 18650-Type Lithium-Ion Batteries, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 5 (2015) 425-429.

Yu W., Ou G., Qi L., Wu H., Textured LiFePO<sub>4</sub> Bulk with Enhanced Electrical Conductivity, *Journal of the American Ceramic Society*, 99 (2016) 3214-3216.

Yue Y., Wei S., Yongjie B., Chenyang Z., Shaole S., Yuehua H., Recovering metal values from spent lithium ion battery via a combination of reduction thermal treatment and facile acid leaching, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (2018).

## **Z**

Zech N., Landolt D., The influence of boric acid and sulfate ions on the hydrogen formation in Ni-Fe plating electrolytes, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 3461-3471.

Zeng X., Li J., Singh N., Recycling of Spent Lithium-ion Battery: A Critical Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44 (2014) 1129-1165.

Zhan Z.J., Ramadass P., Lithium-Ion Battery Separators, In. *Lithium-Ion Batteries*, Springer Science, New York, (2009) 367-412.

Zhang C., Wang S., Cao Z.F., Zhong H., Kinetics and mechanism of one-step reductive leaching of manganese oxide ores by EDTA/EDTA-2Na, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54 (2018b) 858-867.

Zhang J., Yu A., Nanostructured transition metal oxides as advanced anodes for lithium-ion batteries, *Science Bulletin*, 60 (2015) 823-838.

Zhang P., Yokoyama T., Itabashi O., Suzuki T.M., Inoue K., Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy*, 47 (1998) 259-271.

Zhang X., Cao H., Xie Y., Ning P., An H., You H., Nawaz F., A closed-loop process for recycling LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> from the cathode scraps of lithium-ion batteries: process optimization and kinetics analysis, *Separation and Purification Technology*, 150 (2015) 186-195.

Zhang Y., Meng Q., Dong P., Duan J., Lin Y., Use of grape seed as reductant for leaching of cobalt from spent lithium-ion batteries, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66 (2018a) 86-93.

Zhao J.M., Shen X.Y., Deng F.L., Wang F.C., Wu Y., Liu H.Z., Synergistic extraction and separation of valuable metals from waste cathodic material of lithium ion batteries using Cyanex272 and PC-88A, *Separation and Purification Technology*, 78 (2011) 345-351.

Zheng X., Gao W., Zhang X., He M., Lin X., Cao H., Zhang Y., Sun Z., Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite, *Waste Management*, 60 (2016b) 680-688.

Zheng Y., Long H.L., Zhou L., Wu Z.S., Zhou X., You L., Yang Y., Liu J.W., Leaching Procedure and Kinetic Studies of Cobalt in Cathode Materials from Spent Lithium Ion Batteries Using Organic Citric Acid as Leachant, *International Journal of Environmental Research*, 10 (2016a) 159-168.

Zhou J., Wang S-F., Song X-S., Electrodeposition of cobalt in double-membrane three-compartment electrolytic reactor, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26 (2016) 1706-1713.

Zhou S., Zhang Y., Meng Q., Dong P., Fei Z., Li Q., Recycling of LiCoO<sub>2</sub> cathode material from spent lithium ion batteries by ultrasonic enhanced leaching and one-step regeneration, *Journal of Environmental Management*, 277 (2021) 111426.

Zhou X., Chen Y., Yin J., Xia W., Yuan X., Xiang X., Leaching kinetics of cobalt from the scraps of spent aerospace magnetic materials, *Waste Management*, 76 (2018) 663-670.

Zhu S.G., He W.Z., Li G.M., Zhou X., Zhang X.J., Huang J.W., Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation, *Trans Nonferrous Metal Soc China*, 22 (2012) 2274-2281.

Zhuang L., Sun C., Zhou T., Li H., Da A., Recovery of valuable metals from LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> cathode materials of spent Li-ion batteries using mild mixed acid as leachant, *Waste Management*, 85 (2019) 175-185.

## **PRILOZI**

### **BIOGRAFIJA**

Dragana Medić je rođena 23.10.1987. godine u Benkovcu, Republika Hrvatska. Završila je Aleksinačku gimnaziju 2006. godine. Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu upisala je školske 2006/2007 godine. Osnovne akademske studije završila je 26.01.2012. godine, odbranom završnog rada pod nazivom: „Prisustvo PAHs u zemljištima različitog tipa u Srbiji”, sa ocenom 10. Prosečna ocena tokom osnovnih akademskih studija bila je 8,83. Master akademske studije, na studijskom programu Tehnološko inženjerstvo, na Tehničkom fakultetu u Boru, upisala je školske 2012/2013. godine, a završila 31.03.2015. godine, odbranom master rada „Amino kiseline kao inhibitori korozije bakra u 0,05 M HCl”, sa ocenom 10 i stekla zvanje master inženjer tehnologije. Prosečna ocena tokom master studija bila je 10,00. Doktorske akademske studije, na studijskom programu Tehnološko inženjerstvo, na Tehničkom fakultetu u Boru, upisala je školske 2015/2016. godine, i položila sve ispite predviđene programom sa prosečnom ocenom 10,00.

Septembra 2013. godine zasnovala je radni odnos na Tehničkom fakultetu u Boru, Univerziteta u Beogradu, u zvanju saradnika u nastavi. Novembra 2015. godine izabrana je u zvanje asistenta za užu naučnu oblast Hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo. U isto zvanje reizabrana je novembra 2018. godine. U prethodnim izbornim periodima bila je angažovana na sledećim predmetima: Neorganska hemijska tehnologija, Korozija i zaštita, Korozija materijala, Projektovanje u hemijskoj tehnologiji, Opšta hemija, Zagađenje i zaštita vazduha, Tehnologija novih materijala, Hemijska kinetika i Struktura i osobine neorganskih materijala. Autor je ili koautor 27 objavljenih radova, i to: 8 radova iz kategorije M20, 17 radova iz kategorije M33 i 2 rada iz kategorije M50.

Angažovana je na projektu Ministarstva prosvete nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije iz oblasti osnovnih istraživanja pod nazivom “Neki aspekti rastvaranja metala i prirodnih minerala” (451-03-9/2021-14/ 200131).



## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: **Драгана Медич**

Број индекса: **12/15**

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

**Валоризација кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија**

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

**Потпис аутора**

У Бору, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## **Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада**

Име и презиме аутора: **Драгана Медић**

Број индекса: **12/15**

Студијски програм: **Технолошко инжењерство**

Наслов рада: **Валоризација кобалта из катодног материјала истрошених  
литијум-јонских батерија**

Ментор: **др Снежана Милић, редовни професор**

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис аутора**

У Бору, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

### **Валоризација кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Бору, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.