

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

Технички факултет у Бору

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат Комисије о урађеној докторској дисертацији кандидата Драгане Медић, мастер инж. технологије

Одлуком Наставно-научног већа Техничког факултета у Бору бр. VI/4-19-6 од 18.02.2021. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Драгане Медић, под називом:

„Валоризација кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија“

Након прегледа достављене дисертације и других пратећих материјала, као и разговора са кандидатом, Комисија подноси следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

Хронологија одобравања и израде дисертације одвијала се следећом динамиком:

16.03.2020. - Кандидат Драгана Медић, мастер инж. технологије, поднела је пријаву предлога теме докторске дисертације Катедри за хемију и хемијску технологију Техничког факултета у Бору Универзитета у Београду. Наставно-научном већу Техничког факултета у Бору предложена је Комисија за давање мишљења о научној заснованости предложене теме докторске дисертације.

30.04.2020. - Одлуком бр. VI/4-7-6 Наставно-научног већа Техничког факултета у Бору Универзитета у Београду, именована је Комисија за оцену научне заснованости предложене теме докторске дисертације кандидата.

03.07.2020. - Одлуком број VI/4-11-8 Наставно-научног Већа Техничког факултета у

Бору Универзитета у Београду прихваћен је предлог Комисије о испуњености услова и о научној заснованости теме докторске дисертације под називом: „Валоризација кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија“, а за ментора је именована др Снежана Милић, редовни професор Техничког факултета у Бору, Универзитета у Београду.

24.08.2020. - Веће научних области техничких наука Универзитета у Београду прихватило је извештај Комисије за оцену научне заснованости теме и донело је одлуку бр. 61206-2381/2-20 о давању сагласности на предлог теме докторске дисертације Драгане Медић, под називом: „Валоризација кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија“ и одређивању проф. др Снежане Милић за ментора.

08.02.2021. - На седници Већа катедре за Хемију и хемијску технологију Техничког факултета у Бору Универзитета у Београду, потврђено је да је кандидат Драгана Медић завршила израду докторске дисертације и Наставно-научном већу Техничког факултета у Бору Универзитета у Београду предложена је Комисија за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације.

18.02.2021. - Одлуком број VI/4-19-6 Наставно-научног већа Техничког факултета у Бору Универзитета у Београду, именована је Комисија за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Драгане Медић, мастер инж. технологије, у саставу: др Снежана Милић, редовни професор Техничког факултета у Бору (ментор), др Милан Антонијевић, редовни професор Техничког факултета у Бору (члан) и др Мирослав Сокић, научни саветник, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина у Београду (члан).

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру докторске дисертације под називом "Валоризација кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија" припада научној области Технолошко инжењерство и ужој научној области Хемија, хемијска технологија и хемијско инжењерство.

За ментора докторске дисертације, одређена је др Снежана Милић, редовни професор Техничког факултета у Бору, Универзитета у Београду, која је на основу досадашњих објављених радова и на основу наставног и истраживачког искуства компетентна да руководи израдом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Драгана Медић је рођена 23.10.1987. године у Бенковцу, Република Хрватска. Завршила је Алексиначку гимназију 2006. године. Технички факултет у Бору, Универзитет у Београду уписала је школске 2006/2007 године. Основне академске студије завршила је 26.01.2012. године, одбраном завршног рада под називом: „Присуство ПАУ у земљиштима различитог типа у Србији“, са оценом 10. Просечна оцена током основних академских студија била је 8,83. Мастер академске студије на студијском програму Технолошко инжењерство, на Техничком факултету у Бору, уписала је школске 2012/2013. године, а завршила 31.03.2015. године, одбраном мастер рада „Амино киселине као инхибитори корозије бакра у 0,05 М HCl“, са оценом 10 и стекла звање мастер инжењер технологије. Просечна оцена током мастер студија била је 10,00. Докторске академске студије, на студијском програму Технолошко

инжењерство, на Техничком факултету у Бору, уписала је школске 2015/2016. године, и положила све испите предвиђене програмом са просечном оценом 10,00.

Септембра 2013. године засновала је радни однос на Техничком факултету у Бору, Универзитета у Београду, у звању сарадника у настави. Новембра 2015. године изабрана је у звање асистента за ужу научну област Хемија, хемијска технологија и хемијско инжењерство. У исто звање реизабрана је новембра 2018. године. У претходним изборним периодима била је ангажована на следећим предметима: Неорганска хемијска технологија, Корозија и заштита, Корозија материјала, Пројектовање у хемијској технологији, Општа хемија, Загађење и заштита ваздуха, Технологија нових материјала, Хемијска кинетика и Структура и особине неорганских материјала. Аутор је или коаутор 27 објављених радова, и то: 8 радова из категорије М20, 17 радова из категорије М33 и 2 рада из категорије М50. Ангажована је на пројекту Министарства просвете науке и технолошког развоја Републике Србије из области основних истраживања под називом “Неки аспекти растварања метала и природних минерала“ (451-03-9/2021-14/ 200131).

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидата Драгане Медић, мастер инж. технологије, под називом "Валоризација кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија" написана је на 120 страна и садржи 72 слике, 25 табела и 194 литературних цитата. Дисертација је састављена из следећих поглавља и осталих пратећих садржаја:

1. Увод;
2. Литературни преглед досадашњих истраживања из области рециклаже литијум-јонских батерија;
3. Предмет и циљ истраживања;
4. Експериментални део;
5. Резултати и дискусија;
6. Закључак;

Литература;

Прилози.

На почетку дисертације налази се захвалница кандидата, приказани су подаци о ментору и члановима Комисије, дат је сажетак на српском и енглеском језику. На крају дисертације приказана је биографија кандидата и дати су прилози који садрже изјаве о ауторству, истоветности штампане и електронске верзије докторског рада и начин коришћења докторске дисертације.

По својој форми, садржају и постигнутим резултатима, ова дисертација у потпуности задовољава критеријуме и стандарде Универзитета у Београду.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

Увод - У оквиру првог поглавља докторске дисертације укратко је дат преглед развоја катодних материјала у литијум-јонским батеријама. Приказане су најчешће примењиване методе у поступку рециклаже литијум-јонских батерија. Такође, дат је осврт на токсиколошки аспект третирања електронског отпада, уз препоруке за предузимање адекватних мера, како не би дошло до формирања екстремно токсичних, иритантних и запаљивих продуката.

Литературни преглед досадашњих истраживања из области рециклаже литијум-јонских батерија - У другом поглављу анализирани су најзначајнији радови публиковани у свету из области рециклаже литијум-јонских батерија. Ово поглавље састоји се из четири целине у оквиру којих су детаљно сагледани сви кораци у поступку третирања истрошених литијум-јонских батерија. Анализирани су уобичајене методе за пражење литијум-јонских ћелија, као и предтретманске технике за одвајање катодног материјала од струјног колектора (алуминијумске фолије). Такође, сагледана је релевантна литература из области лужења катодног материјала, уз посебан осврт на кинетику и механизам растварања активног материјала у неорганичким киселинама. На крају овог поглавља разматране су најчешће коришћене методе за валоризацију кобалта из катодног материјала, уз приказ оптималних услова процеса валоризације и степена ефикасности примењених метода.

Предмет и циљ истраживања - У трећем поглављу дефинисани су предмет и циљ докторске дисертације. Као што је дато у овом поглављу, предмет докторске дисертације је испитивање могућности развоја хидрометалуршког процеса за валоризацију кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија. Циљ дисертације је изналажење начина и метода за побољшање предтретманских техника, као и развој методологије за класификацију литијум-јонских батерија на основу хемијског састава катодног материјала. Такође, један од задатих циљева у оквиру овог поглавља је формирање апаратуре за лужење катодног материјала, која ће омогућити поузданију интерпретацију добијених резултата приликом испитивања кинетике и механизма лужења катодног материјала у кисело-сулфатној средини.

Експериментални део - У четвртном поглављу дисертације описани су сви стадијуми у предтретману рециклаже литијум-јонских батерија. Дата је блок шема, као и алгоритам програма уређаја за пражење процеса пражења литијум-јонских ћелија. Такође, приказани су и блок шема, као и алгоритам програма уређаја за контролу и пражење експеримената лужења. У овом делу дисертације дат је шематски приказ новоформиране апаратуре за лужење, уз опис експерименталног рада, као и шематски приказ апаратуре за електролитичко таложење кобалта. Описана је методологија одређивања искоришћења струје током процеса електролитичког таложења кобалта. У оквиру експерименталног дела докторске дисертације приказане су коришћене методе и уређаји за карактеризацију почетног материјала за лужење, као и методе и уређаји који су коришћени за карактеризацију лужног остатка и продукта добијеног у поступку електролитичког таложења кобалта. За одређивање опсега потенцијала таложења кобалта, као и за анализу електрохемијских процеса који се одвијају на електродама, коришћена је електрохемијска метода - циклична волтаметрија.

Резултати и дискусија - Пето поглавље дисертације састоји се из више целина у којима су приказани резултати и дискусија експерименталних истраживања у оквиру докторске дисертације. У првом потпоглављу дати су резултати упоредне анализе различитих метода за пражење литијум-јонских ћелија. Такође, приказани су и објашњењни резултати термогравиметријске анализе. На основу хемијског састава катодних материјала извршена је

класификација литијум-јонских батерија. У другом потпоглављу представљени су резултати хемијске и минеролошке анализе почетног катодног материјала за лужење. У трећем потпоглављу одређени су оптимални услови лужења катодног материјала у сумпорној киселини у атмосфери азота и извршена кинетичка анализа процеса растварања катодног материјала у испитиваном систему. На основу експерименталних истраживања, урађене кинетичке анализе процеса лужења катодног материјала у сумпорној киселини у атмосфери азота и на основу идентификације продукта реакције применом рендгенско-дифракционе методе и методе скенирајуће-електронске микроскопије, претпостављен је механизам процеса лужења испитиваног катодног материјала. Аналогно, претходно испитиваном систему за лужење катодног материјала, и у осталим системима за лужење ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$; $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_2$) одређени су оптимални услови растварања катодног материјала, извршена кинетичка анализа процеса и претпостављени механизми лужења катодног материјала у кисело-сулфатној средини. Такође, дата је и упоредна анализа добијених резултата за сва три испитивана система. У последњем потпоглављу у оквиру резултата и дискусије, испитана је могућност валоризације кобалта из лужних раствора. Приказани су резултати анализе утицаја рН вредности лужних раствора на степен искоришћења струје, као и резултати морфолошке и кристалне структуре електрохемијски исталоженог кобалта. На основу спроведених и презентованих резултата истраживања, њихове анализе и обраде, састављена је технолошка шема валоризације кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија.

Закључак - У шестом поглављу, након опсежних истраживања могућности примене хидрометалуршког поступка у процесу валоризације кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија, изведени су најважнији закључци. Наведено је, да неадекватна примене предтретманских техника у процесу пражњења литијум-јонских ћелија, као и током одвајања катодног материјала од алуминијумске фолије, може смањити ефикасност процеса лужења. Потврђено је, да се применом аналитичких метода оптичке емисионе спектрометрије са индуктивно куплованом плазмом (ICP-OES) и рендгенске дифракционе анализе (XRD), може извршити класификација литијум-јонских батерија. Доказано је, да се апаратура на бази развојне плоче са STM32F108 микроконтролером, успешно може примењивати у експерименталним истраживањима процеса лужења. На основу спроведене кинетичке анализе процеса излужења кобалта из катодног материјала, закључено је да једначина Аврамија најбоље описује процес растварања катодног материјала у сва три разматрана система за лужење. Такође, закључено је да су кинетика и механизам лужења катодног материјала у атмосфери азота и кисеоника скоро идентични, а да се предложени механизам растварања катодног материјала у атмосфери азота може применити и на механизам излужења кобалта у присуству кисеоника. Изведен је и закључак, да је за висок степен ефикасности излужења кобалта из катодног материјала, неопходно присуство јаког редукционог средства. Експериментални резултати указали су да добијени лужни раствори нису погодни за електрохемијско таложење кобалта, а да је за висок степен ефикасности процеса неопходно повећати вредност рН раствора.

Након шестог поглавља, у дисертацији је наведена коришћена литература са 194 литературних приказа. Такође, дати су и биографија кандидата и обавезни прилози.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Савременост и оригиналност докторске дисертације под називом „Валоризација кобалта

из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија“ кандидата Драгане Медић, мастер инж. технологије, огледа се у сасвим новом приступу у третирању електронског отпада. Досадашња научна истраживања указују на неопходност имплементације иновативних технологија у процесу рециклаже литијум-јонских батерија. Преглед доступне релевантне научне литературе из области рециклаже литијум-јонских батерија, указује на недоступност уређаја за прецизну класификацију/сортирање батерија на основу хемијског састава коришћеног катодног материјала, што је један од кључних проблема развоја процеса рециклаже литијум-јонских батерија. Такође, применом стандардне процедуре за лужење, долази до смањења запремине лужног раствора, те се приликом израчунавања степена излужења мора користити корекциона формула. Један од додатних проблема приликом растварања катодног материјала су његове феромагнетичне особине, које отежавају процес мешања лужних раствора коришћењем магнета. Досадашње технике за пражњење литијум-јонских ћелија заснивају се на употреби агресивних електролита, што може довести до нагризања кућишта електрохемијских ћелија и до формирања флуоро-водоника. Истраживања у оквиру ове докторске дисертације усмерена су на развој методологије за класификацију литијум-јонских батерија. Формирана је савремена апаратура за пражњење литијум-јонских ћелија без употребе електролита, као и апаратура за континуално праћење концентрације кобалта у лужним растворима, без промене почетне запремине раствора.

Резултати досадашњих истраживања у области лужења катодних материјала указују на то, да су студије лужења LiCoO_2 у сулфатној средини урађене претежно у атмосфери кисеоника, и то најчешће у присуству H_2O_2 као редукционог средства. Такође, мали број студија је усмерен на испитивања утицаја процесних параметара (pH вредност раствора, густина струје, температура и др.) на електролитичко таложење кобалта из раствора након процеса лужења. У оквиру докторске дисертације испитани су и кинетика и механизам лужења катодног материјала у атмосфери кисеоника, азота и сумпор-диоксида. Значајан допринос истраживања у овој докторској дисертацији огледа се у томе, што је детаљно анализиран и унапређен сваки стадијум у хидрометалуршком процесу валоризације кобалта, уз посебан акценат на кинетику и механизам растварања катодног материјала.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У докторској дисертацији под називом „Валоризација кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија“ коришћена је релевантна литература са 194 литературних навода из области рециклаже литијум-јонских батерија. Највећи број наведених студија еминентних светских стручњака у овој области, објављен је у истакнутим међународним часописима са SCI листе, са високим импакт фактором. Детаљном анализом доступне литературе кандидат је стекао потпуни увид у досадашња достигнућа у овој области, сагледао актуелне проблеме у овом пољу истраживања и на основу наведеног, поставио предмет и циљ истраживања у свом експерименталном раду. Такође, кандидат је експерименталне резултате других аутора користио за поређење, анализу и дискусију резултата до којих је дошао у оквиру својих истраживања.

У наставку овог извештаја наведени су најзначајнији радови коришћени и цитирани у дисертацији:

1. 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_2 Particles—Experimental and Modeling, Journal of Applied Science, 10 (2020a) 6375.
2. 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_2 via Hydrometallurgical–Electrodialytic Treatment, *Journal of Applied Science*, 10 (2020b) 2367.
- 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.
 - 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.
 - 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.
 - 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 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., 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.
 - 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.
 - 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.
 - 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.
 - 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 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ batteries for rare metals recovery, *Environmental Engineering Research*, 25 (2020) 88-95.
 - Senćanski J., Bajuk-Bogdanović D., Majstorović D., Tchernychova E., Papan J., Vujković M., The synthesis of $\text{Li}(\text{Co-Mn-Ni})\text{O}_2$ 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.
 - 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.

16. 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.
17. 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.
18. Zhuang L., Sun C., Zhou T., Li H., Da A., Recovery of valuable metals from $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials of spent Li-ion batteries using mild mixed acid as leachant, *Waste Management*, 85 (2019) 175-185.
19. 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.
20. 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.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

За испитивање могућности валоризације кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија коришћене су стандардне аналитичке и инструменталне методе које су адекватне за реализацију предметних истраживања.

Метода рендгенске дифракционе анализе (XRD) употребљена је у поступку класификације литијум-јонских батерија на основу врсте катодног материјала. Такође, поменута метода коришћена је и за карактеризацију почетног материјала за лужење, као и за идентификацију продукта добијеног у процесу електролитичког таложења из лужних раствора. Узорци су анализирани на дифрактометру (XRD Rigaku MiniFlex 600, Novara, Италија) са детектором (D/teXUltra 250) високе брзине и рендгенском цеви са бакарном анодом.

Скенирајућа електронска микроскопија са енергетско дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS) примењена је за карактеризацију почетног материјала за лужење, као и за карактеризацију површине метала добијеног након растварања катодног материјала у различитим системима за лужење. SEM-EDS метода коришћена је и за карактеризацију површине кобалта добијеног електролитичким путем из лужних раствора. Узорци су анализирани на скенирајућем микроскопу ознаке JSM IT 300LV са енергетски дисперзивним спектрометром (EDS), модел Oxford Instruments, X-max.

Оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно куплованом плазмом (ICP-OES) коришћена је у предтретману литијум-јонских батерија за одређивање хемијског састава електролита након пражњења литијум-јонских ћелија, као и у поступку идентификације самих катодних материјала. ICP-OES метода употребљена је и за анализу хемијског састава почетног материјала за лужење, као и за хемијску анализу лужних раствора. У поменутим анализама коришћен је оптички емисиони спектрофотометар Perkin Elmer Optima 8300 (USA).

Промена концентрације лужних раствора праћена је на UV-VIS спектрофотометру (Beckman DU-65) у опсегу таласних дужина од 350 - 700 nm.

Циклична волтаметрија коришћена је за одређивање опсега потенцијала таложења кобалта, као и за анализу електрохемијских процеса који се одвијају на електродама.

Циклични волтамограми снимљени су на потенциостату IVIUM Xre, IVIUM Technologies, са пратећим софтвером.

За одређивање оптималних температура жарења коришћена је метода термогравиметријске анализе урађена на апарату SDT Q600 (TA Instruments).

3.4. Применљивост остварених резултата

Добијени резултати у оквиру докторске дисертације су у потпуности применљиви у пракси. Новоформирана апаратура за пражњење ћелија је практично и једноставно решење, које може да замени досадашњи начин пражњења батерија коришћењем агресивних електролита. Применом нове технике у поступку пражњења ћелија не долази до губитка материјала и безбедносни ризици су сведени на минимум.

Развијена процедура за класификацију литијум-јонских батерија на основу врсте катодног материјала, може у великој мери допринети развоју рециклажних поступака третирања литијум-јонских батерија, нарочито уколико је технолошки процес усмерен на одређену врсту катодног материјала.

Унапређена апаратура за процес лужења катодног материјала омогућава оптимизацију процеса лужења уз поузданију интерпретацију добијених резултата приликом испитивања кинетике и механизма излужења кобалта из катодног материјала. Како је за квалитетно управљање одређеним технолошким процесом, поред одређивања оптималних услова за извођење процеса, неопходно познавање њихове кинетике и механизма одвијања, примењивост остварених резултата је очигледна.

Постигнут висок степен ефикасности излужења кобалта из катодног материјала, употребом сумпорне киселине у својству агенса за лужење и сумпор-диоксида као редуccionог средства, даје могућност даљих истраживања у правцу коришћења сумпор-диоксида и сумпорне киселине као нус продуката процеса прераде сулфидних руда, у процесу валоризације кобалта.

Сагледавањем доступне литературе урађена је, токсиколошка анализа основних компоненти литијум-јонских батерија. Урађена анализа указала је да све компоненте литијум-јонских батерија могу представљати потенцијалну опасност. Само правилним третирањем истрошених литијум-јонских батерија штите се животна средина и здравље људи, а тиме се може остварити и значајна економска добит. Имајући све то у виду, развијен технолошки процес валоризације кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија у оквиру ове докторске дисертације је потпуно оправдан и његова реализације је остварива и на индустријском нивоу.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

На основу анализе и дискусије добијених резултата, као и публикованих научних радова проистеклих из докторске дисертације, може се закључити да је кандидат Драгана Медић, мастер инж. технологије, способна за самосталан научно-истраживачки рад, као и за активно учествовање у тимском раду. Досадашње залагање докторанда указује, да је кандидат потпуно овладао методологијом научно-истраживачког рада, као и презентовањем остварених резултата широј научној заједници.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Реализацијом циљева истраживања докторске дисертације под називом „Валоризација кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија“ кандидата Драгане Медић, мастер инж. технологије, остварен је значајан научни допринос у области рециклаже истрошених литијум-јонских батерија, који се огледа у следећем:

- Унапређене су предтретманске технике у процесу пражњења литијум-јонских ћелија, као и током одвајања катодног материјала од струјног колектора, што је проузроковало већи степен ефикасности процеса лужења катодног материјала, као и већи степен валоризације кобалта;
- Применом аналитичких метода ICP-OES и XRD извршена је класификација литијум-јонских батерија на основу врсте катодног материјала;
- Апаратура на бази развојне плоче са STM32F108 микроконтролером, успешно је примењена у поступку одређивања оптималних параметара у процесу лужења катодног материјала у различитим системима за лужење;
- Утврђени су оптимални параметри процеса лужења катодног материјала у различитим условима/системима за лужење ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-N}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_2$);
- Сумпор-диоксид се показао као квалитетно редукционо средство, у чијем присуству је остварен степен излужења кобалта од око 100%;
- Анализирана је кинетика и претпостављен механизам растварања катодног материјала у различитим условима/системима за лужење ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-N}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_2$);
- Сагледан је утицај рН вредности лужних раствора, као и присуство борне киселине на ефикасност процеса електролитичког таложења кобалта;
- У целости је развијен технолошки процес валоризације кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија, који је применљив и на индустријском нивоу.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Кандидат Драгана Медић, мастер инж. технологије је током израде докторске дисертације у потпуности спровела претходно постављене циљеве истраживања. Остварени резултати експерименталних истраживања у докторској дисертацији указују да је кандидат извршио иновацију постојећих технолошких процеса у поступку валоризације кобалта из истрошених литијум-јонских батерија.

Реализована истраживања у дисертацији потврђују да је кандидат дао значајан допринос у области истраживања кинетике и механизма лужења катодног материјала коришћењем неорганских киселина. Свеобухватним истраживањима на пољу рециклаже литијум-јонских батерија, кандидат је оставио могућност за нека будућа испитивања, која треба да буду усмерена ка даљем развоју хидрометалуршког процеса рециклаже литијум-јонских батерија употребом еколошко прихватљивих агенаса за лужење.

4.3. Верификација научних доприноса

Научни допринос докторске дисертације под називом „Валоризација кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија“ кандидата Драгане Медић, мастер инж. технологије, верификован је публикацијама на којима је кандидат првопотписани аутор, а које су проистекле као резултат истраживања која су спроведена у оквиру ове докторске дисертације. У даљем тексту наведен је списак до сада објављених радова који верификују рад кандидата на дисертацији.

M23 - Рад у врхунском међународном часопису

D. Medić, S. Milić, S. Alagić, I. Đorđević, S. Dimitrijević, Classification of spent Li-ion batteries based on ICP-OES/X-ray characterization of the cathode materials. *Hemijska Industrija*, 74, 3 (2020) 221-230. (ISSN: 0367-598X) (IF(2020) = 0,407).

M24 - Рад у часопису међународног значаја верификован посебном одлуком

D. Medić, S. Alagić, S. Milić, Toksičnost osnovnih komponenti u Li-jonskim baterijama, *Zaštita materijala*, 60 (2019) 237-244.

D. Medić, M. Dimitrijević, B. Spalović, S. Milić, I. Đorđević, Reciklaža katodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih baterija, *Zaštita materijala*, 59 (2018) 347-366.

M33 - Саопштење са међународног скупа штампано у целини

D. Medić, S. Milić, S. Alagić, Z. Stević, B. Spalović, M. Nujkić, I. Đorđević, Dissolution of LIBs cathode material in sulfuric acid in the presence of nitrogen, 8th International Conference on Renewable Electrical Power Sources, 16 October 2020, Belgrade, Serbia, (2020) 241-246 (ISBN: 978-86-85535-06-2).

D. Medić, S. Milić, B. Spalović, I. Đorđević, Identifying chemical composition of cathode materials in lithium-ion batteries, International Mineral Processing and Recycling Conference, 08-10 May 2019, Belgrade, Serbia, University of Belgrade- Technical Faculty in Bor (2019) 148-153 (ISBN: 978-86-6305-091-4).

D. Medić, S. Milić, I. Đorđević, B. Spalović, S. Stanković, Kinetic models for acid leaching of cathode materials from spent lithium-ion batteries, 51st International October Conference on Mining and Metallurgy (IOC 2019), 16–19 October 2019, Bor, Serbia, University of Belgrade-Technical Faculty in Bor (2019) 276–279 (ISBN: 978-86-6305- 101-0).

D. Medić, B. Spalović, M. Dimitrijević, I. Đorđević, U. Stamenković, Pretreatment cathode material from spent Li-ion batteries, Recycling Technologies and Sustainable Development, 13-15 September, Bor, Serbia, University of Belgrade - Tehnical Faculty in Bor (2017) 135-141 (ISBN: 978-86-6305-069-3).

D. Medić, M. Dimitrijević, S. Milić, B. Spalović, Leaching LiCoO₂ from spent Li-ion batteries, Recycling Technologies and Sustainable Development, 02–04 November, Bor, Serbia, University of Belgrade - Tehnical Faculty in Bor (2016) 71–76 (ISBN: 978-86- 6305-051-8).

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Докторска дисертација „Валоризација кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија“ кандидата Драгане Медић, мастер инж. технологије, представља савремен, оригиналан и значајан научни допринос у области Технолошког

инжењерства. Дисертација је у сагласности са образложењем у пријави теме и садржи све елементе које предвиђа Правилник о докторским студијама Универзитета у Београду - Техничког факултета у Бору.

На основу прегледане докторске дисертације као и увида у верификован научни допринос кроз објављене радове у часописима (1 рад у међународном часопису категорије M23, 2 рада у часопису међународног значаја верификован посебном одлуком M24), Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације, закључује да урађена докторска дисертација кандидата Драгане Медић, мастер инж. технологије, испуњава све законске и остале услове за одбрану докторске дисертације. Такође, Комисија закључује да је урађена докторска дисертација написана према свим стандардима о научно-истраживачком раду, као и да испуњава све услове предвиђене Законом о високом образовању, Стандардима за акредитацију, Статутом Техничког факултета и критеријумима које је прописао Универзитет у Београду.

Комисија, на основу горе наведеног, предлаже Наставно-научном већу Техничког факултета у Бору, да прихвати Реферат о урађеној докторској дисертацији под називом „**Валоризација кобалта из катодног материјала истрошених литијум-јонских батерија**“ кандидата Драгане Медић, мастер инж. технологије, да исту изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду, као и да након завршетка ове процедуре, позове кандидата на усмену одбрану.

У Бору, фебруар 2021. године

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

Проф. др Снежана Милић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору

Проф. др Милан Антонијевић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору

др Мирослав Сокић, научни саветник
Институт за технологију нуклеарних и других
минералних сировина у Београду