

Dragana V. Medić*, Mile D. Dimitrijević, Boban R. Spalović,
Snežana S. Milić, Ivan N. Đorđević

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor, Bor, Srbija

Pregledni rad
ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585
UDC:621.352.004.8
doi:10.5937/ZasMat1803347M



Zastita Materijala 59 (3)
347 - 366 (2018)

Reciklaža katodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih baterija

IZVOD

U ovom radu je prikazana struktura i princip rada Li-jonskih baterija. Dat je kratak pregled razvoja katodnih i anodnih materijala i izneti su zahtevi koje je potrebno da separator i elektrolit ispune kako bi se koristili u Li-jonskim baterijama. Takođe, u radu su prikazani svi stadijumi u procesu reciklaže Li-jonskih baterija, sa posebnim osvrtom na hidrometalurški tretman katodnog materijala i valorizaciju litijuma i kobalta.

Ključne reči: reciklaža, katodni materijal, hidrometalurgija.

1. UVOD

Elektrohemijski sistemi, kao što su baterije, koriste se za čuvanje i konverziju hemijske energije u električnu energiju [1]. Baterije se dele na baterije za jednokratnu upotrebu (primarne) i punjive baterije (sekundarne). U primarne baterije se ubrajaju: cink-ugljenik baterije, alkalne baterije, srebro-oksidi baterije, cink-vazdušne baterije i litijumske baterije, dok u sekundarne baterije spadaju: olovo-kisele, nikel-kadmijum (NiCd), nikel-metal-hidridne (NiMH) i Li-jonske baterije. U primarnim litijumskim baterijama anoda je izrađena od metalnog litijuma, dok litijum rastvoren u organskom rastvaraču služi kao elektrolit. Sekundarne Li-jonske baterije koriste ugljenik kao anodu, litijum-metal-oksidi (LiMO_2) kao katodu i rastvorene soli litijuma kao elektrolit [2-4]. Upotrebom savremenih tehnologija, radi se na povećanju bezbednosti baterija, poboljšanju njihovih performansi, kao i na smanjenju cene gotovog proizvoda [5,6].

Zbog smanjene dostupnosti podataka o prosečnoj godišnjoj proizvodnji Li-jonskih baterija širom sveta, teško je izvršiti procenu koja količina Li završi na deponijama. U Srbiji ne postoji uređen sistem za odlaganje elektronskog otpada, te potrošač posle određenog vremena odbacuje uređaje koji za proces napajanja koriste Li-jonske baterije, a da pri tome nije svestan postojanja baterija unutar aparata.

*Autor za korespondenciju: Dragana Medić

E-mail: dmedic@tfbor.bg.ac.rs

Rad primljen: 20. 12. 2017.

Rad prihvaćen: 24. 01. 2018.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Ukoliko se ne tretiraju na pravi način, litijum-jonske baterije postaju izvor litijuma, aluminijuma i teških metala (kobalt, nikel i mangan). Pored nabrojanih metala, Li-jonske baterije sadrže i organske rastvarače (etilen-karbonat (EC), dimetil-karbonat (DMC), propilen-karbonat (PC), dietil-karbonat (DEC) i etilmetil-karbonat (EMC)) [7-9]. Ordoñez i sar. [10] navode da je iz 4000 t istrošenih Li-jonskih baterija, sakupljenih tokom 2005. godine, generisano 1100 t teških metala i više od 200 t toksičnih elektrolita.

Poslednjih godina, naponi istraživača su usmereni na iznalaženju najboljeg tretmana u procesu reciklaže katodnog materijala u cilju zaštite životne sredine i očuvanja prirodnih resursa. U ovom radu je pažnja usmerena na hidrometalurški tretman, uz opis dostupnih predtretmanskih tehnika, čiji pravilan izbor omogućava visok stepen valorizacije korisnih komponenti.

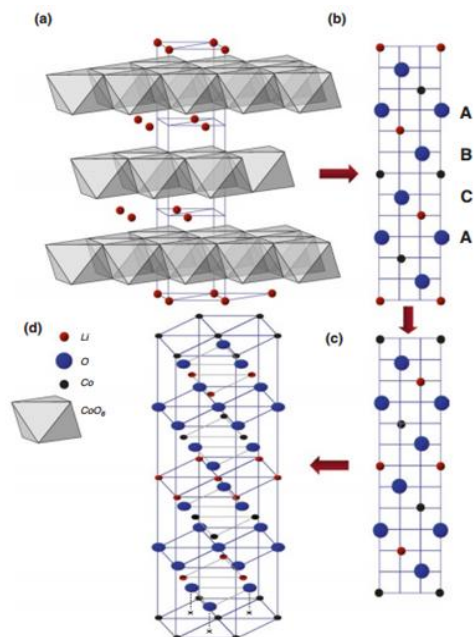
2. STRUKTURA I PRINCIP RADA Li-JONSKIH BATERIJA

Li-jonske baterije se sastoje od: katode, anode, elektrolita i separatora. Joni litijuma se kreću između anode i katode, uslovljavajući kretanje elektrona.

2.1. Katoda

U poređenju sa primarnim litijumskim baterijama, gde se metalni litijum koristi u svojstvu anode, Li-jonske baterije koriste Li u svojstvu katodnog materijala. U Li-jonskim baterijama, Li je uvek sastavni deo katodnog materijala ali u različitim strukturnim oblicima (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ i LiFePO_4) [11].

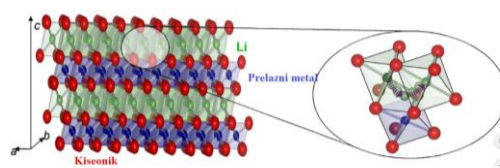
Praktični specifični kapacitet baterije sa katodom od LiCoO_2 je relativno nizak (oko 130 mAh/g), jer samo oko 0,5Li/Co može da učestvuje u povratnim ciklusima bez gubitka kapaciteta ćelije usled promene kristalne strukture litijum-kobalt-oksida [12]. LiCoO_2 ima strukturu $\alpha\text{-NaFeO}_2$ sa kiseonikom koji je raspoređen u gusto pakovani kristalni sistem [13], što je prikazano na slici 1.



Slika 1. a) Struktura LiMO_2 ($M = \text{Co}$ ili Ni) b) prikaz gradivnih ćelija LiMO_2 , uključujući oksidni sloj sa redosledom slaganja ABCABC; c) prikaz strukture pod b) pomerene duž c-ose; d) heksagonalna jedinična ćelija [14]

Figure 1. a) LiMO_2 structure ($M = \text{Co}$ or Ni); b) schematic stacking of LiMO_2 structure building blocks, including oxygen layers arranged in the ABCABC; c) the schematic from b) translated along the c-axis; d) hexagonal unit cell [14]

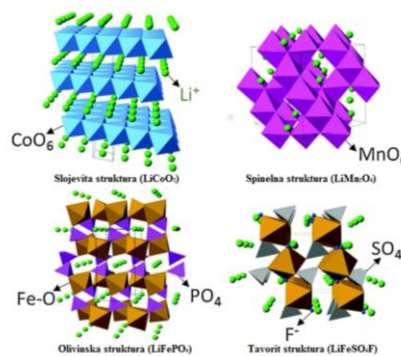
Vrednost difuzionog koeficijenta jona litijuma u LiCoO_2 predstavlja ograničavajući faktor u radu baterije. Kang i Ceder [15] su ispitivali probleme koji nastaju pri radu Li-jonske baterije, a povezani su s mobilnošću jona litijuma u slojevitoj strukturi LiCoO_2 . U gusto pakovanom oksidu, joni litijuma u oktaedarskoj koordinaciji kreću se kroz tetraedarski koordinisani prelazni položaj gde nailaze na jako elektrostatičko odbijanje od strane susednog jona kobalta (slika 2). Aktivaciona energija prelaza litijuma zavisi od: lokalnog rasporeda atoma, veličine tetraedarskog mesta i elektrolitičke interakcije između jona Li^+ i katjona sa kojim deli jednu stranu oktaedra. Mala varijacija u energiji aktivacije, koja se postiže dopiranjem ili supstitucijom, ima eksponencijalni uticaj na brzinu difuzije.



Slika 2. Difuzija jona litijuma kroz strukturu LiMO_2 [15]

Figure 2. Diffusion of Li-ion through LiMO_2 structure [15]

Pored LiCoO_2 , različiti čvrsti rastvori oksida prelaznih metala su korišćeni u svojstvu katode u Li-jonskim baterijama i pripadaju prvoj generaciji katodnih materijala [12]. Toksičnost i visoka cena kobalta, dovela je do razvoja druge generacije katodnih materijala. Drugoj generaciji katodnih materijala pripada LiMn_2O_4 i njemu srodna jedinjenja spinelne strukture, koji su se izdvojili niskom cenom i ekološkom prihvatljivošću. Velika rastvorljivost LiMn_2O_4 u elektrolitu (naročito pri naponu od 4 V), koja uzrokuje pad kapaciteta baterije, ograničila je upotrebu ovog materijala. LiFePO_4 i njegovi derivati pripadaju trećoj generaciji katodnih materijala i karakteriše ih olivinska struktura (slika 3). Za razliku od tradicionalnih katodnih materijala, LiFePO_4 se odlikuje cikličnom stabilnošću i bezbednošću, niskom cenom, ekološkom prihvatljivošću i radnim naponom od $\sim 3,5$ V (vs. Li^+/Li) [17].



Slika 3. Kristalna struktura katodnih materijala u Li-jonskim baterijama [16]

Figure 3. Crystal structures of cathode materials in Li-ion batteries [16]

Mala elektronska provodljivost LiFePO_4 (10^{-9} S/cm na 298 K) [18,19] i nizak difuzioni koeficijent jona Li^+ (od 10^{-14} do 10^{-16} cm^2/s) [20,21] ograničavaju radne performanse katodnog materijala pri velikim gustinama struje i predstavljaju glavnu prepreku njegovoj širokoj primeni. U cilju poboljšanja elektronske provodljivosti LiFePO_4 , pristupa se pravljenju kompozita aktivnog materijala i provodnog aditiva [22,23], kao i jonskom dopiranjem [24, 25]. Difuzioni koeficijent jona Li^+ se može povećati

smanjivanjem veličine čestica LiFePO_4 [26] i regulacijom njegove morfologije [27].

U tabeli 1 je izvršeno poređenje radnih performansi najzastupljenijih katodnih materijala u Li-jonskim baterijama.

Tabela 1. Radne performanse najzastupljenijih katodnih materijala [6]

Table 1. Performance of the most used cathode materials [6]

Kristalna struktura	Jedinjenje	Specifični* kapacitet (mAhg^{-1})	Volumetrijski** kapacitet (mAhcm^{-3})	Prosečan napon (V)	Stepen razvoja
Slojevita	LiTiS_2	225/210	697	1,9	Komercijaliz.
	LiCoO_2	274/148/145	1363/550	3,8	Komercijaliz.
	LiNiO_2	275/150	1280	3,8	U razvoju
	LiMnO_2	285/140	1148	3,3	U razvoju
	$\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$	280/160/170	1333/600	3,7	Komercijaliz.
	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	279/199/200	1284/700	3,7	Komercijaliz.
	Li_2MnO_3	458/180	1708	3,8	U razvoju
Spinelna	LiMn_2O_4	148/120	596	4,1	Komercijaliz.
	LiCo_2O_4	142/84	704	4,0	U razvoju
Olivinska	LiFePO_4	170/165	589	3,4	Komercijaliz.
	LiMnPO_4	171/168	567	3,8	U razvoju
	LiCoPO_4	167/125	510	4,2	U razvoju
Tavorit	LiFeSO_4F	151/120	487	3,7	U razvoju
	LiVPO_4F	156/129	484	4,2	U razvoju

*teorijski/eksperimentalni/tipičan u komercijalnim ćelijama;

**teorijski/tipičan u komercijalnim ćelijama

Sadašnja istraživanja, koja se bave unapređenjem katodnih materijala za Li-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 3-5 V (tabela 1).

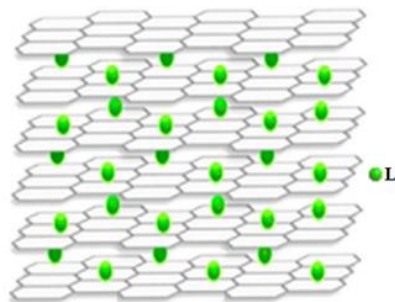
2.2. Anoda

U ranim fazama razvoja baterija, čist litijum je korišćen kao anoda, što se nije pokazalo kao dobro rešenje [28]. Dva glavna razloga koja su onemogućila komercijalizaciju litijum-metal baterije su: dendritski rast litijuma tokom ponovljenih procesa punjenja i pražnjenja [29, 30] i niska Kulonova efikasnost (CE) procesa [29]. 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 uglavnom usmerena na tri vrste materijala: interkalatni, konverzioni i legirajući materijal [31].

Kompanija Sony je 1991. godine promovisala grafit kao prvi anodni interkalatni materijal. Pogodna slojevita struktura grafita (slika 4) obezbeđuje visoku efikasnost interkalacije/deinterkalacije litijuma u grafitnoj elektrodi [28].

Ugljenik ima niz prednosti u poređenju sa ostalim interkalatnim materijalima kao što su: relativno niska cena, zastupljenost u prirodi, umerena gusti-

na energije i gustina snage, i dug životni ciklus. Gravimetrijski kapacitet ugljenika je veći od većine katodnih materijala, ali je volumetrijski kapacitet još uvek nizak ($330\text{--}430 \text{ mAh/cm}^3$) [16].



Slika 4. Slojevita struktura grafita [6]

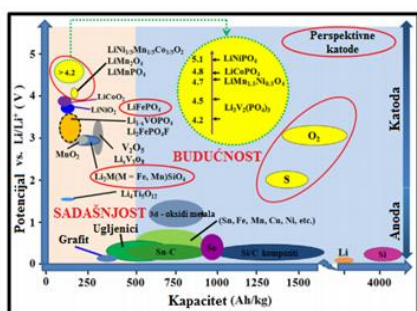
Figure 4. The layered structure of graphite [6]

U poslednje vreme se ulažu veliki naponi sa ciljem da se povećaju radne performanse i kapacitet anodnog materijala u Li-jonskoj bateriji. Među novim anodnim materijalima su: ugljenične nanocevi [32], ugljenična nanovlakna [33], grafen [34], porozni ugljenik [35], silicijum-oksidi [36], silikon [37], germanijum [38], kalaj [39], oksidi prelaznih metala [40], metalni sulfidi [41], fosfidi [42], nitridi [43] itd. Radne performanse nekih od najčešće korišćenih anodnih materijala su date u tabeli 2, dok je na slici 5 dato poređenje elektrohemijjskih osobina katodnih i anodnih materijala.

Tabela 2. Radne performanse najzastupljenijih anodnih materijala [6]

Table 2. Performance of the most used anode materials [6]

Materijal	Potencijal interkalacije Li (V)	Potencijal deinterkalacije Li (V)	Koeficijent difuzije (cm ² /s)	Promena zapremine
Grafit	0,07; 0,10; 0,19	0,1; 0,14; 0,23	10 ⁻¹¹ -10 ⁻⁷	10%
LTO	1,55	1,58	10 ⁻¹² -10 ⁻¹¹	0,20%
Si	0,05; 0,21	0,31; 0,47	10 ⁻¹³ -10 ⁻¹¹	270%
Ge	0,2; 0,3; 0,5	0,5; 0,62	10 ⁻¹² -10 ⁻¹⁰	240%
Sn	0,4; 0,57; 0,69	0,58; 0,7; 0,78	10 ⁻¹⁶ -10 ⁻¹³	255%
Li ₂ O	/	/	5·10 ⁻¹² -5·10 ⁻¹⁰	/



Slika 5. Elektrohemijske karakteristike elektrodnih materijala [44]

Figure 5. Electrochemical characteristics of electrode materials [44]

2.3. Separator

Separator je porozna membrana koja sprečava kratak spoj između elektroda suprotnog polariteta u istoj ćeliji [45]. Različiti materijali se mogu koristiti

za njegovu izradu, 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 [46].

U tipičnoj Li-jonskoj ćeliji 18650 (Li-jonske baterije se obično sastoje od 6-9 ćelija) koristi se oko 0,07-0,09 m² separatora, što je približno 4-5% od celokupne mase ćelije [47]. Proizvodnja separatora za 2013. godinu je procenjena na 1018 biliona m², od čega je 848 miliona m² proizvedeno mokrim postupkom [48].

Generalno, separator mora da bude hemijski i elektrohemijski stabilan prema elektrolitu i elektrodnom materijalu [49], treba da bude mehanički čvrst, fleksibilan, da poseduju visoku jonsku provodljivost i odgovarajuću poroznost [50]. U tabeli 3 su dati zahtevi koje je neophodno ispuniti da bi se neki materijal koristio u svojstvu separatora u Li-jonskim baterijama.

Tabela 3. Zahtevi za separatore u Li-jonskim baterijama [48]

Table 3. The requirements for the separators in Li-ion batteries [48]

Parametar	Zahtev
Hemijska i elektrohemijska stabilnost	Stabilan za duži vremenski period
Kvašljivost	Potpuna kvašljivost separatora u elektrolitu
Debljina	20-25 μm
Poroznost	40-60%
Veličina pora	< 1
Poroznost (MacMullin broj)	< 11
Poroznost (Gurley)	- 25/25,4 μm
Mehaničke osobine	< 2% smicanja na 68,947 bara
Probojna čvrstoća	300 g / 25,4 μm
Dimenzionalna stabilnost	Da leži ravno, ne savija se
Termičko skupljanje	< 5% skupljanja nakon 60 min na temperaturi od 90°C
Isključivanje	Efikasno isključivanje baterije na povišenim temperaturama
Visoka temperaturna stabilnost	Očuvanje mehaničkog integriteta na povišenim temperaturama

Pored navedenih zahteva, pri izboru separatora se moraju uzeti u obzir i troškovi izrade, koji mogu da premaše 20% od ukupnih troškova potrebnih za

izradu baterija visokog kapaciteta. Iz ovih razloga, istraživanja treba da budu usmerena na proizvodnju jeftinijih separatora, kako bi imali primenu u Li-jonskim baterijama sa visokim kapacitetom.

2.4. Elektrolit

Osnovna funkcija elektrolita u Li-jonskim baterijama je da omogući efikasnu difuziju jona Li između elektroda [51]. U skladu sa osnovnim zahtevima za elektrolite, elektrolit u Li-jonskoj bateriji treba da ispunjava sledeće kriterijume [52]:

1. Treba da poseduje veliku sposobnost rastvaranja soli, odnosno treba da ima visoku dielektričnu konstantu (ϵ),
2. Treba da bude u tečnom stanju (nizak viskozitet (η)), da bi omogućio brži transport jona Li,
3. Treba da bude inertan prema svim komponentama ćelije, naročito prema naelektrisanju površini katode i anode tokom rada ćelije,

4. Treba da ostane u tečnom stanju u širokom opsegu temperatura (treba da ima nisku tačku topljenja (T_m) i visoku tačku ključanja (T_b)),
5. Treba da bude bezbedan (visoka tačka paljenja, T_f), netoksičan i ekonomski isplativ.

Većina elektrolita, koji se koriste u komercijalnim Li-jonskim baterijama, su ne-vođeni elektroliti, u kojima je litijum u obliku soli litijum-heksafluorofosfata (LiPF_6) rastvoren u organskim karbonatima, naročito u smeši etilen-karbonata sa dimetil-karbonatom, propilen-karbonatom, dietil-karbonatom i/ili etilmetil-karbonatom [53]. U tabeli 4 su prikazane fizičko-hemijske osobine najčešće korišćenih rastvarača.

Tabela 4. Fizičko-hemijske osobine glavnih rastvarača u Li-jonskim baterijama [53]

Table 4. Physical-chemical properties of the main solvents in Li-ion batteries [53]

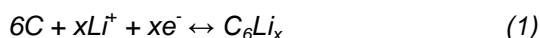
Rastvarač	Molarna masa (g/mol)	Gustina (g/cm^3) (25°C)	Dielektrična konstanta (25°C)	Viskozitet mPa·s (25°C)	Tačka topljenja (°C)	Tačka ključanja (°C)	Tačka paljenja (°C)
Etilen-karbonat (EC)	88	1,32 (40°C)	90 (40°C)	1,9 (40°C)	36	238	143
Propilen-karbonat (PC)	102	1,2	65	2,5	-49	242	138
Dimetil-karbonat (DMC)	90	1,06	3,1	0,59	5	90	17
Etilmetil-karbonat (EMC)	104	1,01	3	0,65	-53	108	23
Dietil-karbonat (DEC)	118	0,97	2,8	0,75	-74	127	25

U poslednjih 20-ak godina uložen je veliki napor na pronalasku novih rastvarača, soli i veziva u cilju poboljšanja radnih performansi Li-jonskih baterija. Među ispitivanim rastvaračima su: etilensulfat [54], jedinjenja supstituisana fluorom (fluoroalkil karbonat) [55], organo fosforna jedinjenja [56] i jedinjenja silana [57]. Među novim solima, treba pomenuti litijum bis(oksalat)borat (LiBOB), litijum oksalidifluoroborat (LiODFB), litijum fluoroalkilfosfat (LiFAP) [58] i litijum bis(fluorosulfonil)imid (LiFSI) [59].

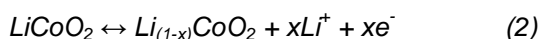
Na slici 6 su date sve mere koje se preduzimaju u cilju unapređenja radnih performansi Li-jonskih baterija.

Bez obzira na činjenicu da se Li-jonske baterije razlikuju u zavisnosti od proizvođača, princip rada je gotovo isti u svim baterijama. Na slici 7 je prikazan princip rada Li-jonske baterije, čija je katoda izrađena od LiCoO_2 . Tokom punjenja baterije, joni Li^+ se oslobađaju iz strukture katode i umeću se u strukturu anode; suprotan proces se odvija tokom pražnjenja baterije. Hemijske reakcije koje se odvijaju na elektrodama mogu se prikazati sledećim reakcijama [60, 61]:

Katodna reakcija:



Anodna reakcija:

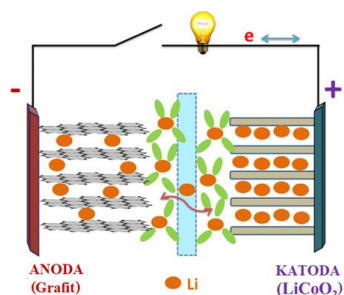


Slika 6. Mere za unapređenje radnih performansi Li-jonskih baterija: (a) smanjenje dimenzija aktivnog materijala, (b) formiranje kompozita, (c) dopiranje i funkcionalizacija, (d) podešavanje morfologije čestica, (e) formiranje prevlaka oko aktivnog materijala i (f) modifikovanje elektrolita [6]

Figure 6. Measures for improvement of Li-ion batteries performance: a) reducing dimensions of active materials; b) formation of composites; c) doping and functionalization, d) tuning of particle morphology; e) formation of coatings around active material; f) modification of electrolyte [6]

Ukupna reakcija, koja se odvija u bateriji tokom procesa punjenja i pražnjenja baterije, može se prikazati sledećom reakcijom:





Slika 7. Princip rada Li-jonske baterije [60]

Figure 7. The principle of operation for typical Li-ion battery [60]

3. RECIKLAŽA LI-JONSKIH BATERIJA

Više od 90% Li-jonskih baterija je proizvedeno u Japanu, Južnoj Koreji i Kini [62]. Sa 50% udela u celokupnoj proizvodnji (tabela 5), Japan je lider u proizvodnji Li-jonskih baterija. Porast potrošnje Li-jonskih baterija (sa životnim vekom od 1-3 godine), dovodi do porasta količine elektronskog otpada [64]. Do 2020. godine, očekuje se da će masa potrošenih Li-jonskih baterija u Kini premašiti 500 hiljada tona [65]. Ukoliko se recikliraju na pravi način, Li-jonske baterije mogu postati značajan sekundarni izvor mnogih materijala [66]. U suprotnom, ovaj otpad predstavlja veliku opasnost po životnu sredinu i ljudsko zdravlje [67].

U Evropi je prepoznat značaj pravilnog upravljanja elektronskim otpadom, te je sve veći broj kompanija zainteresovano za reciklažu Li-jonskih baterija. Pored postojećih pirometalurških procesa, mnoge kompanije su usmerene i na uvođenje novih tehnologija. U tabeli 7 je dat pregled evropskih kompanija koje se bave reciklažom Li-jonskih baterija.

Tabela 7. Kompanije za reciklažu Li-jonskih baterija u Evropi [69]

Table 7. Li-ion battery recycling companies in Europe [69]

Kompanija	Lokacija	Proces reciklaže	Valorizovani materijali
Accurec	Nemačka	Piroliza i hidrometalurgija	Al, Cu, opiljci Fe, Fe/Mg, Ni/Co. Mogućnost dobijanja Li ₂ CO ₃
Recupyl	Francuska	Mehanička separacija, hidrometalurško luženje i rafinacija	Al, Co, nerđajući čelik, jedinjenja Li
SNAM	Francuska	Drobljenje, piroliza, destilacija, pirometalurgija	Ca, gvožđe-nikl legure, ferokobalt legure
Umicore	Belgija (Švedska)	Pirometalurško topljenje pračeno hidrometalurškom rafinacijom	Co, Ni
Batrec	Švajcarska	Piroliza i pirometalurgija	Feromangan, Zn, Hg
G & P Batteries	Ujedinjeno Kraljevstvo	Pirometalurgija i hidrometalurgija	
Pilagest	Španija	Mehanička separacija, hemijski tretman	Plastika, papir, ferojedinjenja, ferikomponente, metali, ZnSO ₄ , soli mangana/dioksidi/grafit
Eurodieuze	Francuska	Hidrometalurgija	Ni, Cd i čelik
GRS Batterien	Nemačka	Pirometalurgija	Co, Ni i Cu
AkkuSer	Finska	Drobljenje, hemijski tretman	Ni, Co, Mn, Fe, Cu i Al

Tabela 5. Glavni proizvođači Li-jonskih baterija u 2005. godini [63]

Table 5. Major Li-ion batteries manufacturers in 2005 [63]

Proizvođači	(%)
Sanyo	27,50
Sony	13,30
Samsung	10,88
Matsushita	10,07
BYD	7,53
LG Chemical	6,45
Lishen	4,52
NEC	3,60
Maxell	3,26
Ostali	12,89

U tabeli 6 je izvršena procena vrednosti osnovnih komponenti u Li-jonskoj ćeliji. Iz tabele 6 se može videti da je kobalt najvrednija komponenta u Li-jonskoj ćeliji. Međutim, druga komponenta po vrednosti je elektrolit. Iz ovih razloga neki procesi se baziraju na potpunom povraćaju komponenti ćelije, kako bi se reciklirao i sam elektrolit. Upravo ovo ograničava procese, jer se soli litijuma hidrolizuju i termički razlažu na oko 80°C [68].

Tabela 6. Procena vrednosti osnovnih komponenti u Li-jonskoj ćeliji ICR 18650 [68]

Table 6. Estimate of basic components value in the Li-ion cell ICR 18650 [68]

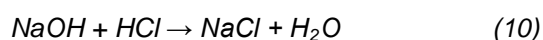
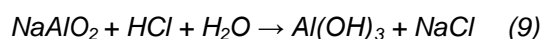
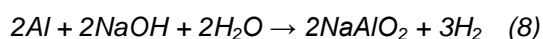
Komponente	Masa (g)	Prosečna vrednost		
		£	€	US\$
Kobalt	6,5	0,160	Kobalt	6,5
Elektrolit	5,0	0,151	Elektrolit	5,0
Aluminijum	1,6	0,002	Aluminijum	1,6
Bakar	2,8	0,003	Bakar	2,8
Litijum	0,8	0,004	Litijum	0,8
Ostalo	22,6	/	Ostalo	22,6

Na osnovu preglednih radova [70-73], u kojima su predstavljene najsavremenije tehnike za valorizaciju korisnih komponenti iz Li-jonskih baterija, može se izvršiti uopštena podela procesa reciklaže Li-jonskih baterija na sledeće korake: pražnjenje baterija, rastavljanje baterija, odvajanje elektrodnog materijala od strujnog kolektora (aluminijumske folije), luženje elektrodnog materijala i valorizacija korisnih komponenti.

3.1. Pražnjenje Li-jonskih baterija

Proces reciklaže Li-jonskih baterija počinje potpunim pražnjenjem baterija kako bi se istrošio sav metalni litijum i tako izbegla burna reakcija sa vazduhom [70]. Uobučajena metoda za pražnjenje baterija je njihovo potapanje u 5% rastvor NaCl [74,75] i 10% Na₂SO₄ [76, 77].

Lu i sar. [78] u svom radu navode glavne reakcije koje omogućavaju pražnjenje baterije posredstvom rastvora NaCl (reakcije 4-10). Kao proizvod datih reakcija, oko baterije se uočava pihtijast talog (Al(OH)₃) i curenje baterije se odvija po reakciji 6. Takođe, autori napominju da prilikom izbora koncentracije elektrolita treba biti naročito obazriv, pošto agresivni hloridni joni mogu dovesti do elektrohemijskog nagrizanja kućišta baterije. Prilikom ulaska elektrolita u unutrašnjost baterije, soli litijuma (LiPF₆) mogu reagovati sa vodom i formirati HF, što može imati negativne posledice na efikasnost procesa reciklaže.



3.2. Rastavljanje Li-jonskih baterija

U cilju valorizacije vrednih metala iz Li-jonskih baterija, potrebno je izvršiti mehaničko ili ručno rastavljanje baterija.

Prilikom ručnog rastavljanja Li-jonskih baterija treba biti oprezan. Dorella i Mansur [66] su objavili određene mere predostrožnosti koje treba sprovesti tokom rada. **Prvo**, plastični omotač baterije treba ukloniti korišćenjem malog noža ili odvijača. **Drugo**, kako bi se uklonio metalni omotač baterije neophodno je bateriju potopiti u tečni azot u trajanju od 4 min i potom stisnuti stegom. **Treće**, metalni omotač iseći brusilicom; krajeve metalnog omotača prvo ukloniti pomoću klešta, a onda napraviti uzdužni rez na bateriji kako bi se pristupilo

internim materijalima baterije. **Četvrto**, katodni i anodni materijal se ručno odvaja i suši 24 h na temperaturi od 60°C. Sve korake prilikom rastavljanja baterije je neophodno sprovesti uz korišćenje naočara, rukavica, i gas maski kako bi rad bio bezbedan.

3.3. Odvajanje katodnog materijala od strujnog kolektora

Neposredno pred proces luženja elektrodnog materijala iz istrošenih Li-jonskih baterija, neophodno je potpuno odvojiti katodni materijal od aluminijumske folije. Katodni materijal je najčešće vezan za aluminijumsku foliju pomoću organskog veziva PVDF (poliviniliden fluorid) [79]. Za odvajanje katodnog materijala od strujnog kolektora, mogu se primeniti neke od predtretmanskih tehnika kao što su: termički tretman, rastvaranje veziva u odgovarajućem rastvaraču i ultrazvučni tretman.

3.3.1. Termički tretman

Termički tretman podrazumeva žarenje katodnog materijala na određenoj temperaturi, kako bi došlo do uklanjanja PVDF. Separacija katodnog materijala od aluminijumskog kolektora se može postići žarenjem katode na temperaturi od 250-300 °C u trajanju od 30 min [80], kao i na temperaturi od 700°C [81]. Ukoliko se pravilno ne izabere temperatura žarenja, može doći do slepljivanja katodnog materijala za aluminijumski kolektor, što za posledicu ima smanjenje efikasnosti procesa valorizacije ciljanih metala. Yang i sar. [82] u svom radu 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 aluminijumsku foliju.

Termički tretman ima prednosti u odnosu na druge predtretmanske tehnike, što se ogleda u jednostavnim operacijama tokom tretmana. Glavni nedostatak pri termičkoj obradi katodnog materijala je što se ne mogu reciklirati organska jedinjenja i što je neophodno instalirati opremu za prečišćavanje gasova koji se oslobađaju prilikom sagorevanja ugljenika i organskih jedinjenja.

3.3.2. Rastvaranje veziva u odgovarajućem rastvaraču

Katodni materijal se može odvojiti od strujnog kolektora rastvaranjem PVDF u odgovarajućim organskim rastvaračima kao što su: N-metil pirolidon (NMP), N, N-dimetil formamid (DMF), N, N-dimetil acetamid (DMAC), dimetil sulfoksid (DMSO) [10] i aceton [83].

Contestabile i sar. [64] su predstavili proces reciklaže Li-jonskih baterija bez prethodnog razdvajanja katodnog i anodnog materijala. Interni aktivni elektrodni materijali se tretiraju 60 min sa N-metilpirolidonom na 100°C u trajanju od 1h.

Postupkom filtracije izdvajaju se bakar i aluminijum, koji se nakon adekvatnog čišćenja mogu koristiti za razne namene. Uz neznatne izmene, pomenuti postupak je kasnije korišćen i u radovima Chen i sar. [77], Liu i Zhang [84] i Li i sar. [85].

Tabela 8. Stepen efikasnosti odvajanje elektrodnih materijala od strujnih kolektora upotrebom različitih organskih rastvarača [83]

Table 8. Separation efficiency of electrode materials from current collectors using various organic solvents [83]

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

U tabeli 8 je dato poređenje stepena efikasnosti odvajanja elektrodnih materijala od strujnih kolektora postupkom rastvaranja veziva u raznim organskim rastvaračima, pri različitim temperaturama u trajanju od 1h. Iz tabele 8 se može 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%. Međutim, sa povećanjem temperature aceton brzo ispari, što ga čini manje efikasnim od NMP [83].

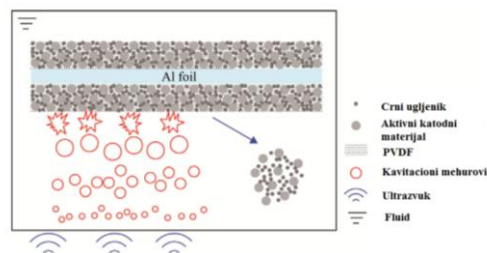
Za odvajanje katodnog materijala od aluminijumske folije može se koristiti i rastvor NaOH [86]. Za razliku od organskih rastvarača, koji omogućavaju rastvaranje organskog veziva, upotrebom NaOH dolazi do rastvaranja aluminijuma i oslobađanja aktivnog materijala. Alkalno rastvaranje aluminijuma se izvodi u ključalom 5M rastvoru NaOH u trajanju od 30 min. 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 (NaAlO_2) i kao takav se može koristiti u proizvodnji zeolita i aluminijuma [87].

Senćanski i sar. [81] su izvršili 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 aluminijumskog strujnog kolektora. Odvajanje katodnog materijala NMP-om, postiže se stepen efikasnosti procesa od oko 68%. Pored niskog procenta efikasnosti odvajanja katodnog materijala upotrebom

NMP-a, autori kao nedostatak ovog postupka navode i visoku cenu hemikalije, što postupak čini neekonomičnim. Najjednostavnija procedura se ostvaruje žarenjem na 700°C, ali slepljivanje katodnog materijala prouzrokuje nizak stepen efikasnosti procesa (~57%).

3.3.3. Ultrazvučni tretman

Mehanizam odvajanja katodnog praha od aluminijumske folije primenom ultrazvuka se može 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 je vezan 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. Oslobođena energija, na graničnoj površini katoda-rastvarača, dovodi do otpadanja katodnog materijala sa aluminijumske folije (slika 8) [65].



Slika 8. Mehanizam odvajanja katodnog materijala od Al folije primenom ultrazvuka [65]

Figure 8. Separation mechanism of cathodic material from Al foil using ultrasound [65]

Ultrazvučni tretman, u kombinaciji sa rastvaranjem veziva u odgovarajućem rastvaraču i termičkim tretmanom, predstavlja najbolji izbor za odvajanja katodnog materijala od aluminijumskog kolektora [74, 88-89].

3.4. Luženje katodnog materijala

Luženje katodnog materijala podrazumeva proces prevođenja rastvorne komponente (najčešće LiCoO_2) iz čvrstog stanja u rastvor, uz korišćenje različitih agenasa. Prilikom izbora agenasa za luženje ili određene kombinacije agenasa, treba voditi računa o korozijskom ponašanju agenasa, njegovoj ekonomskoj isplativosti, biorazgradljivosti i mogućnosti jednostavne regeneracije [88,125]. Kao agens za luženje katodnog materijala, koriste se neorganske i organske kiseline. Među neorganskim kiselinama, ispitivane su: sumporna kiselina (H_2SO_4) [75,80,90-98], hlorovodonična kiselina (HCl) [96,99-103], azotna kiselina (HNO_3) [104-

107] i fosforna kiselina (H_3PO_4) [76,86]. Među organskim kiselinama, do sada su proučavane: limunska kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) [77,79,85,89,96,108-110], jabučna kiselina ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) [85,110,111], askorbinska kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) [112-113], asparaginska kiselina ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$) [85], sukcininska kiselina ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) [88], oksalna kiselina ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) [110,114], vinska kiselina ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) [113], sirćetna kiselina (CH_3COOH) [110] i mravlja kiselina (CH_2O_2) [115]. Kroz dalji tekst razmatraće se stepen efikasnosti luženja koji se ostvaruje primenom tri neorganske (H_2SO_4 , HCl i HNO_3) i tri organske kiseline ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ i $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), kao najčešće korišćenih agenasa u procesu luženja katodnog materijala.

3.4.1. Optimalni uslovi luženja katodnog materijala

Nan i sar. [90] su u svom radu kao agens za luženje LiCoO_2 koristili sumpornu kiselinu. Kako bi pronašli optimalne uslove rastvaranja katodnog materijala, uradili su veći broj eksperimenata. Rezultati njihovog rada ukazuju da stepen efikasnosti luženja raste sa porastom koncentracije i temperature upotrebljenog agensa. Upotrebom 4M H_2SO_4 na temperaturi od 90°C postignut je stepen izluženja Co > 95%.

Swain i sar. [91] ispitivali su luženje katodnog materijala pomoću H_2SO_4 i ukazali na mogućnost povećanja stepena efikasnosti procesa uvođenjem H_2O_2 kao redukujućeg sredstva. Upotrebom H_2O_2 , stepen efikasnosti luženja Co i Li se može povećati sa 34% na 99,99% za Co, i sa 74% na 99,99% za Li. Li i sar. [92] su koristili sličan postupak za rastvaranje elektodnog materijala. Upotrebom 3M H_2SO_4 i 1,5M H_2O_2 na temperaturi od 70°C i vremenu trajanja procesa od 1h, postigli su stepen izluženja Co od 99,4%. Kang i sar. [93] su lužili katodni prah (11,9% Co, 1,3% Li, 4,6% Cu, 0,2% Fe, 0,04% Mn, 0,1% Ni i 5,1% Al) sa 2M H_2SO_4 u prisustvu 6% (v/v) H_2O_2 . Pod ovim eksperimentalnim uslovima, 92% Co je valorizovano iz istrošenih Li-jonskih baterija. Ipak, dati postupak nije pogodan za proizvodnju Li_2CO_3 visoke čistoće.

Shin i sar. [94] su proučavali proces reciklaže Li-jonske baterije, čija je katoda izrađena od LiCoO_2 . Nakon niza mehaničkih procesa, katodni prah je lužen na 75°C sa 2M H_2SO_4 u prisustvu 15% (v/v) H_2O_2 . Zaostali ugljenik i organsko vezivo, predstavljali su problem u procesu 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 je dovelo do slepljivanja LiCoO_2 za aluminijum, prouzrokujući smanjenje stepena efikasnosti procesa.

Ferreira i sar. [95] su razvili hidrometalurški proces luženja katodnog materijala upotrebom NaOH i H_2SO_4 kao agenasa za luženje. Katoda je

prvo lužena sa NaOH kako bi se uklonio Al, a potom sa H_2SO_4 uz dodatak H_2O_2 u cilju rastvaranja Co i Li. Efikasnost rastvaranja Al se povećavala sa porastom koncentracije NaOH (1-15% (w/w)), dok temperatura nije imala značajan uticaj na proces rastvaranja. Autori su zaključili da je H_2O_2 od suštinskog značaja za ubrzavanje procesa luženja katodnog materijala i smanjenje potrošnje sumporne kiseline.

Li i sar. [96] su u predtretmanskome postupku odvojili Al od katodnog materijala rastvaranjem u NMP. Dobijeni katodni materijal je sušen na 120°C tokom 24h, 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 2M H_2SO_4 uz primenu ultrazvučnog tretmana. Primenom opisanog postupka, stepen izluženja Co je iznosio oko 46-48%, dok je stepen izluženja Li dostigao vrednost od 97%.

Meshram i sar. [80] su izvršili poređenje stepena efikasnosti luženja katodnog materijala, kada se kao agens za luženje koristi H_2SO_4 uz dodatak NaHSO_3 ili H_2O_2 kao redukujućih sredstava. U prisustvu 5% H_2O_2 na temperaturi od 95°C sa 1M H_2SO_4 i gustinom pulpe od 50 g/L, postignut je stepen izluženja Co od 79,2% i stepen izluženja Mn od 84,6%. Pri sličnim uslovima, sa dodatkom NaHSO_3 kao redukujućeg agensa, postignut je stepen izluženja Co od 91,6% i stepen izluženja Mn od 87,9%.

Yang i sar. [75] su ispitivali proces luženja LiCoO_2 u vodenom rastvoru $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$. Eksperimentalni rezultati ukazuju da se Co u potpunosti može rastvoriti u datom sistemu pri sledećim uslovima: koncentracija $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,4\text{M}$, vreme luženja = 0,5h, temperatura luženja = 70°C i masa $\text{Na}_2\text{SO}_3 =$ početnoj masi katodnog materijala.

Barik i sar. [99] su proučavali uticaj različitih procesnih parametara (koncentracija HCl , vreme luženja, temperatura luženja) na stepen izluženja Co i Mn. Rezultati studije ukazuju da se više od 99% Co i Mn mogu rastvoriti u 1,75M HCl na temperaturi od 50°C u trajanju od 90 min.

Wang i sar. [100] su ispitivali uticaj koncentracije HCl , vremena luženja i temperature luženja na stepen efikasnosti rastvaranja tri vrste katodnog materijala (LiCoO_2 , 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 katodnog materijala. Kako bi pronašli optimalne uslove luženja, napravili su kompozitni uzorak sastavljen od mešavine LiCoO_2 , 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 kopozitni materijal luži sa 4M HCl na 80°C u trajanju od 60 min i pri odnosu čvrsto-tečno od 0,02 g/ml.

Li i sar. [96] su proučavali dejstvo ultrazvuka na stepen efikasnosti luženja Li i Co iz LiCoO₂ uz primenu HCl kao agensa za luženje. Došli su do saznanja da se korišćenjem 2M HCl, pri temperaturi od 60°C i primenom ultrazvuka snage od 90 W, nakon 5h luženja postiže stepen rastvaranja Co od 76,42% i Li od preko 95%. Takođe, uočili su da se primenom ultrazvuka snage od 120 W smanjuje stepen efikasnosti luženja oba metala.

U cilju povećanja stepena efikasnosti luženja Li i Co iz LiCoO₂, Shuva i Kurny [101] su uz HCl koristili H₂O₂ kao redukujuće sredstvo. Zapazili su da se upotrebom H₂O₂ može značajno povećati stepen efikasnosti rastvaranja LiCoO₂. Takođe, zaključili su da sa porastom koncentracije H₂O₂ raste i stepen efikasnosti procesa, kao i da se najbolji rezultati postižu kada se koristi H₂O₂ u koncentraciji od 3,5%.

Zhang i sar. [103] su izvršili poređenje stepena efikasnosti luženja katodnog materijala upotrebom tri agensa za luženje (H₂SO₃, NH₂OH·HCl i HCl). U sva tri slučaja je zabeležen porast stepena efikasnosti luženja sa porastom koncentracije upotrebjenog agensa, ali su najbolji rezultati dobijeni upotrebom hlorovodonične kiseline. Više od 99% Co i Li je izluženo, kada je u svojstvu agensa za luženje korišćena 4M HCl, na temperaturi od 80°C i vremenu trajanja procesa od 60 min.

Castillo i sar. [104] su razvili bezbedan i ekonomičan postupak za valorizaciju korisnih komponenti iz istrošenih Li-jonskih baterija. Proces je baziran na selektivnom rastvaranju katodnog materijala u HNO₃, hemijskom tretmanu filtrata i termičkom tretmanu čvrstog ostatka. Spektrofotometrijske analize ukazuju da se primenom 1,5M HNO₃ u svojstvu agensa za luženje katodnog materijala, može postići stepen izluženja Li od oko 100%.

U cilju rastvaranja Li i Co iz aktivnog katodnog materijala, Lee i Rhee [105] su koristili 1M HNO₃. Na temperaturi od 75°C, pri gustini pulpe od 20 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% (v/v) H₂O₂. Dodatkom redukujućeg agensa, povećali su stepen izluženja oba metala na 85%.

Li i sar. [79] su predložili hidrometalurški proces za separaciju i valorizaciju Co i Li iz istrošene Li-jonske baterije. Rezultati njihove studije ukazuju da se skoro 100% Li i više od 90% Co može izlužiti korišćenjem 1,25M limunske kiseline i 1,00% (v/v) H₂O₂ na temperaturi od 90°C i vremenu trajanja procesa od 30 min. Fan i sar. [109] su primenom

sličnih procesnih parametara izlužili više od 90% Co i 98% Li.

Li i sar. [96] su ispitivali proces luženja Co i Li posredstvom limunske kiseline uz primenu ultrazvučnog mešanja rastvora. Kako bi pronašli optimalne uslove luženja, ispitivali su uticaj snage ultrazvuka, vreme luženja i temperaturu luženja. Rezultati su pokazali da se više od 96% Co i blizu 100% Li može izlužiti sa 2M limunskom kiselinom i 0,55M H₂O₂ na temperaturi od 60°C, vremenu trajanja reakcije od 5h i primenom ultrazvuka snage od 90W. Istraživanje koje su sproveli Golmohammadzadeh i sar. [110] takođe ukazuje da se primenom ultrazvučnog mešanja rastvora može povećati stepen izluženja Co i Li.

Chen i sar. [77] su predstavili "zeleni proces" za valorizaciju vrednih metala iz Li-jonske baterije. Nakon predtretmanske procedure, koja je detaljno objašnjena u radu, za proces luženja katodnog materijala su korišćena tri sistema luženja. U sva tri sistema je u svojstvu agensa za luženje upotrebljena limunska kiselina, ali uz dodatak različitih redukujućih sredstava. Pored H₂O₂, kao redukujuće sredstvo je korišćen otpadni čaj i višegodišnja zeljasta biljka Vinobojka (*Phytolacca americana*). Rezultati studije su pokazali da se primenom limunske kiseline u kombinaciji sa H₂O₂ postižu slični rezultati kao i prilikom luženja sa limunskom kiselinom u kombinaciji sa otpadnim čajem. Upotrebom biljke Vinobojke u svojstvu redukujućeg sredstva, postiže se nešto niži stepen izluženja metala (83% Co i 96% Li).

Li i sar. [85] su ispitivali ekološki prihvatljiv proces reciklaže LiCoO₂ upotrebom jabučne kiseline kao agensa za luženje. Autori su pronašli da se najbolji rezultati sa aspekta potrošnje hemikalija i efikasnosti procesa postiže prilikom luženja katodnog materijala sa 1,5M C₄H₆O₅ sa dodatkom 2,0% (v/v) H₂O₂ na temperaturi od 90°C i vremenu trajanja procesa od 40 min.

Park i sar. [111] su razvili celokupan proces reciklaže katodnog materijala iz Li-jonske baterije. Kao agens za luženje LiCoO₂ koristili su jabučnu kiselinu, dok je oksalna kiselina korišćena u svojstvu agensa za precipitaciju. Prilikom luženja LiCoO₂ sa jabučnom kiselinom, stepen izluženja Co je iznosio 44,1%. Dodatkom H₂O₂ procenat izluženja Co je porastao na 86,69%. Upotrebom oksalne kiseline u kombinaciji sa jabučnom kiselinom, bez dodatka H₂O₂, stepen izluženja Co je iznosio 99,28%.

Li i sar. [112] su izvršili luženje katodnog materijala uz primenu ultrazvuka korišćenjem askorbinske kiseline u svojstvu agensa za luženje i redukcionog sredstva. Upotrebom 1,25M askorbinske kiseline na temperaturi od 70°C i vremenu trajanja procesa od 20 min, postigli su stepen izluženja Co od 94,8% i Li od 98,5%.

Nayaka i sar. [113] su korišćenjem mešavine tartarne i askorbinske kiseline na temperaturi od 80°C i vremenu trajanja reakcije od oko 5h, uspeli da izluže preko 95% LiCoO₂.

Tabela 9. Optimalni uslovi procesa luženja katodnog materijala upotrebom neorganskih i organskih kiselina
Table 9. Optimal conditions for cathode material leaching process using inorganic and organic acids

Agens za luženje	Redukciono sredstvo	Temperatura	Vreme	Stepen efikasnosti	Literatura
Neorganske kiseline					
1M H ₂ SO ₄	5% H ₂ O ₂	95°C	4 h	79,2% Co, 94,5% Li 84,6 Mn, 96,4 Ni	[80]
4M H ₂ SO ₄	/	90°C	4 h	> 95% Co	[90]
2M H ₂ SO ₄	5% (v/v) H ₂ O ₂	75°C	0,5 h	93% Co, 94% Li	[91]
3M H ₂ SO ₄	1,5M H ₂ O ₂	70°C	1 h	99,4% Co, 94,5% Li	[92]
2M H ₂ SO ₄	6% (v/v) H ₂ O ₂	60°C	1 h	98% Co, 97% Li	[93]
2M H ₂ SO ₄	15% (v/v) H ₂ O ₂	75°C	10 min	~ 100% Co, ~ 100% Li	[94]
4% v/v H ₂ SO ₄	1% v/v H ₂ O ₂	40°C	1 h	97% Co, 100% Li	[95]
2M H ₂ SO ₄	0,55 M H ₂ O ₂	40°C	5 h	47,66% Co, 97,25% Li	[96]
2M H ₂ SO ₄	2% (v/v) H ₂ O ₂	60°C	2 h	96,3% Co, 87,5% Li	[98]
1M H ₂ SO ₄	0,78% NaHSO ₃	95°C	4 h	85,11% Co, 93,25% Li 83,69% Mn, 92,36% Ni	[80]
0,4M H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₃	70°C	0,5 h	> 98% Co	[75]
1,75M HCl	/	50°C	1,5 h	> 99% Co, > 99% Mn	[99]
4M HCl	/	80°C	2 h	99% Co, 97% Li	[116]
4M HCl	/	80°C	1 h	99,5% Co, 99,9% Li 99,8% Mn, 99,8% Ni	[100]
2M HCl	/	60°C	5 h	76,42% Co, > 95% Li	[96]
2M HCl	/	60-80°C	1,5 h	Co 100%, Li 100%	[119]
3M HCl	3,5% (v/v) H ₂ O ₂	80°C	1 h	89% Co, 89% Li	[101]
1,5M HNO ₃		80°C	2 h	100% Li	[104]
1M HNO ₃	1,7% (v/v) H ₂ O ₂	75°C	1 h	> 95% Co, > 95% Li	[105]
Organske kiseline					
1,25M C ₆ H ₈ O ₇	1,0% (v/v) H ₂ O ₂	90°C	30 min	~ 100% Co, > 90% Li	[79]
1,25M C ₆ H ₈ O ₇	0,9% (v/v) H ₂ O ₂	90°C	35 min	90% Co, > 98% Li	[109]
2M C ₆ H ₈ O ₇	0,55M H ₂ O ₂	60°C	300 min	96,13% Co, 98,4% Li	[96]
2M C ₆ H ₈ O ₇	1,25% (v/v) H ₂ O ₂	60°C	300 min	96,46% Co, 99,8% Li	[110]
2M C ₆ H ₈ O ₇	0,6 g H ₂ O/g LiCoO ₂	70°C	80 min	98% Co, 99% Li	[77]
1,5M C ₆ H ₈ O ₇	0,4 g/g otpadni čaj	90°C	120 min	96% Co, 98% Li	[77]
1,5M C ₆ H ₈ O ₇	0,4 g/g, Phytolacca americana	80°C	120 min	83% Co, 96% Li	[77]
2M C ₆ H ₈ O ₇	2,0% (v/v) H ₂ O ₂	80°C	90 min	95% Co, 99% Li 94% Mn, 97% Ni	[89]
1,5M C ₄ H ₆ O ₅	2,0% (v/v) H ₂ O ₂	90°C	40 min	> 90% Co, ~ 100% Li	[85]
1,25M C ₆ H ₈ O ₆	C ₆ H ₈ O ₆	70°C	20 min	94,8% Co, 98,5% Li	[112]

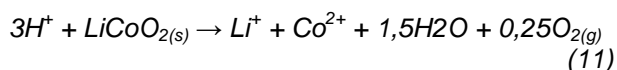
U tabeli 9 su dati optimalni uslovi procesa luženja katodnog materijala primenom najčešće korišćenih neorganskih i organskih kiselina. Kako su prikazane vrednosti za stepen efikasnosti rastvaranja metala dobijene pri različitim eksperimentalnim uslovima, primenom različitih predtretmanskih tehnika, ne 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, kao i od prisustva redukujućeg sredstva.

Pri istim eksperimentalnim uslovima ($c = 2M$, $T = 298K$, $t = 18h$ i čvrsto/tečno = 5% (w/v)), Joulie i sar. [117] su ispitivali stepen efikasnosti procesa luženja $LiNiCoAlO_2$ upotrebom sumporne, azotne i hlorovodonične kiseline. Najveći stepen efikasnost izluženja korisnih metala je postignut upotrebom hlorovodonične kiseline. Dobijene rezultate autori su doveli u vezu sa sposobnošću hloridnih jona da se inkorporiraju u unutrašnjost površinskog filma prouzrokujući piting koroziju. Takođe ističu da, koncentracija hloridnih jona ima značajnu ulogu u procesu rastvaranja katodnog materijala.

Park i sar. [111] su izvršili poređenje stepena efikasnosti izluženja Co upotrebom H_2SO_4 i osam organskih kiselina (limunska, jabučna, malonska, askorbinska, akrilna, mlečna, sukcinna i tartarna kiselina). Rezultati eksperimenta ukazuju da je najveći stepen izluženja Co postignut upotrebom sumporne (95,80%), limunske (89,90%) i jabučne kiseline (86,69%).

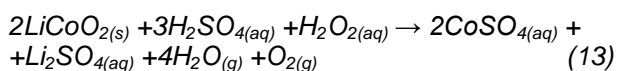
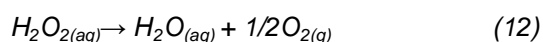
3.4.2. Mehanizam luženja katodnog materijala

Uopšteni mehanizam luženja $LiCoO_2$ sa kiselinama može se prikazati sledećom reakcijom [73]:

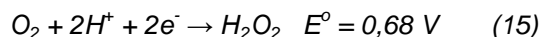
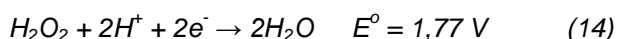


Zbog jake hemijske veze između kobalta i kiseonika, rastvaranje $LiCoO_2$ u kiselinama je otežano [94]. U odsustvu redukujućeg sredstva, $LiCoO_2$ se rastvara i najverovatnije prelazi u nerastvoran oblik Co_3O_4 , što zahteva dodatni utrošak kiseline da bi se formirao rastvorljiv produkt [95].

Sa dodatkom H_2O_2 , kiseonik nastao u reakciji 12, omogućava konverziju Co^{3+} u Co^{2+} , što se može predstaviti reakcijom 13 [98].



U kiseljoj sredini, H_2O_2 može da reaguje kao oksidujuće i redukujuće sredstvo, što se može videti iz reakcija 14 i 15 [118]:



gde je E^0 - standardni elektrodni potencijal za date reakcije.

U slučaju luženja katodnog materijala, H_2O_2 se ponaša kao redukujuće sredstvo u skladu sa reakcijom 15. Pored H_2O_2 , u svojstvu redukujućeg sredstva do sada su korišćeni $NaHSO_3$ [80], glukoza [86], otpadni čaj i *Phytolacca americana* [77].

3.4.3 Kinetika luženja katodnog materijala

Osnovni modeli koji su razvijeni za opisivanje nekatalitičkih reakcija na granici fluid|čvrsto su: model smanjenja veličine čestice, model neizreagovalog jezgra i model smanjenja veličine zrna. U dostupnoj literaturi (80,119-120) za proučavanje brzine rastvaranja katodnog materijala u kiseljoj sredini korišćen je model neizreagovalog jezgra.

Kod modela neizreagovalog jezgra, 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 (pepeo/inertni materijal) se formira oko neizreagovalog jezgra. Opšta reakcija, prikazana u jednačini 16, se koristi za opisivanje modela neizreagovalog jezgra. Detaljno izvođenje kinetičkih jednačina za ovaj model se može pronaći u radovima Szekely i sar. [121] i Levenspiel [122].



U cilju pronalaska stadijuma koji kontroliše brzinu procesa, neopodno je eksperimentalne podatke uvrstiti u postojeće kinetičke jednačine modela neizreagovalog jezgra. Visoka vrednost za koeficijent korelacije (R^2) ukazuje na stadijum koji u razmatranom procesu određuje brzinu reakcije. Kako bi se osigurala tačnost pretpostavke, izračunava se energija aktivacija (E_a).

Meshram i sar. [120] su koristili model neizreagovalog jezgra kako bi pojasnili kinetiku rastvaranja katodnog praha (35,8% Co, 6,5% Li, 11,6% Mn i 10,06% Ni) u H_2SO_4 sa dodatkom H_2O_2 kao redukujućeg sredstva. Kinetičke krive procesa luženja ukazuju da difuzija reaktanta do površine čvrste faze upravlja brzinom procesa, što je i potvrđeno izračunavanjem energije aktivacije koja je iznosila: 20,4, 26,8 i 21,7 kJ/mol za Li, Co i Ni, respektivno.

Takacova i sar. [119] su zapazili da se rastvaranje $LiCoO_2$ pomoću H_2SO_4 sa dodatkom H_2O_2 odvija u dve faze. Prva faza procesa (15 – 20 min od početka luženja) je kontrolisana hemijskom reakcijom ($E_a(\text{Co}) = 43-48 \text{ kJ/mol}$, $R^2 = 0,9894-0,9959$) i zavisi od koncentracije H_2SO_4 . Druga faza procesa je difuzno kontrolisana ($E_a(\text{Co}) = 3-5 \text{ kJ/mol}$,

$R^2 = 0,9761-0,9894$; $E_a(\text{Li}) = 4-6$ kJ/mol, $R^2 = 0,9918-0,9933$) i zavisi od koncentracije kiseline i temperature.

Shuva i Kurny [102] su prilikom proučavanja kinetike luženja LiCoO_2 pomoću HCl krenuli od pretpostavke da su čvste čestice sfernog oblika i da se rastvaraju po modelu neizreagovalog jezgra. Na eksperimentalne podatke su primenili pomenuti model i došli do zaključka da je rastvaranje Co i Li hemijski kontrolisana reakcija, što nije bilo u skladu sa izračunatom energijom aktivacije ($E_a(\text{Co}) = 27,72$ kJ/mol, $E_a(\text{Li}) = 23,83$ kJ/mol).

Takacova i sar. [119] smatraju da se rastvaranje Co i Li iz LiCoO_2 u HCl odvija u dve faze. U prvoj fazi procesa brzina rastvaranja Co je kontrolisana hemijskom reakcijom ($E_a(\text{Co}) = 40-48$ kJ/mol)), a u drugoj fazi procesa brzina rastvaranja Co je kontrolisana difuzijom hlora iz rastvora do međugranične površine i hemijskom reakcijom formiranja hlorida na reakcionoj površini ($E_a(\text{Co}) = 20-26$ kJ/mol). Za razliku od Co, kinetika rastvaranja Li u prvoj fazi procesa je pod mešovitom kontrolom, a u drugoj fazi procesa kinetika reakcije je kontrolisana difuzijom hlora.

Lee i Rhee [106] su proučavali kinetiku luženja Li i Co iz LiCoO_2 upotrebom HNO_3 . Rezultati njihove studije ukazuju da je brzina rastvaranja Co i Li obrnuto proporcionalna njihovim jonskim koncentracijama. Energija aktivacije za Co i Li, izračunata korišćenjem Arenijusove jednačine, iznosila je 52,3 i 47,70 kJ/mol. Dobijeni rezultati za energiju aktivacije ukazuju da je brzina reakcije hemijski kontrolisana.

Zheng i sar. [123] su proučavali kinetiku luženja LiCoO_2 pomoću limunske kiseline. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata, autori su zaključili da je reakcija luženja hemijski kontrolisana. Izneti zaključak je u saglasnosti sa energijom aktivacije koja za dati proces iznosi 45,724 kJ/mol.

Golmohammadzadeh i sar. [110] su ukazali na ograničenje upotrebe modela neizreagovalog jezgra prilikom tumačenja kinetike luženja katodnog materijala posredstvom limunske kiseline i vodonik-peroksida. Autori ističu da pomenuti model ne može biti primenjen ukoliko je reakcija pod mešovitom kontrolom. Kako bi rešili pomenuti problem, Golmohammadzadeh i sar. [110] su za određivanje kinetike procesa koristili metodu predloženu od strane Nazemi i sar. [124] i zaključili da na temperaturi većoj od 45°C , difuzija agensa za luženje kroz sloj proizvoda do površine neizreagovalog jezgra kontroliše brzinu procesa. Na temperaturi od 30°C , hemijska reakcija agensa za luženje sa čvrstom materijom na reakcionoj površini kontroliše brzinu procesa.

3.5. Valorizacija metala iz rastvora nakon luženja

Za valorizaciju metala iz rastvora nakon luženja koriste se različite metode, među kojima su najzastupljenije: solventna ekstrakcija, hemijska precipitacija i elektrohemijski procesi.

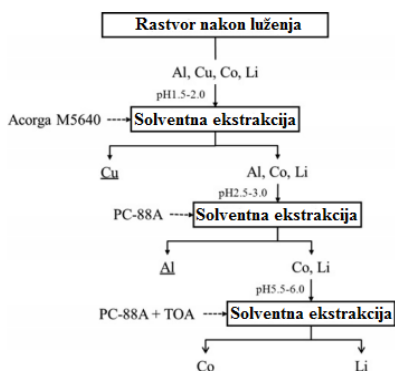
3.5.1. Solventna ekstrakcija

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 u hemijsku reakciju sa njima. Na taj način dolazi do raslojavanja, pri čemu se organska faza izdvaja iznad tečne faze [125].

U zavisnosti od vrste katodnog materijala koji se luži, u rastvoru nakon luženja se mogu 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 regeneraciju koriste se sledeći ekstragensi: Acorga M5640 [90, 126, 127], bis-(2,4,4-trimetil-pentil) fosfinska kiselina (Cyanex 272) [66,90,91,93,127-129] dietilheksil fosforna kiselina (DEHPA) ili 2-etilheksil fosfinska kiselina mono-2-etilheksil estar (PC-88A) [103, 126, 128] i di-(2-etilheksil) fosforna kiselina (D2EHPA) [103,130].

U solventnim ekstrakcionim procesima korišćenjem mešavine pojedinih ekstragenasa, u poređenju sa pojedinačnim ekstragensima, može se postići sinergistički efekat i na taj način može da se poveća selektivnost ekstrakcije ili separacije metala [128,131-132].

Suzuki i sar. [126] 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 od dva ekstragensa (PC-88A + TOA). Autori ističu da je ovakav separacioni postupak valorizacije metala iz istrošenih Li-jonskih baterija naročito važan za reciklažu Cu, jer smatraju da će se u skoroj budućnosti osetiti posledice smanjenja zaliha bakra iz prirodnih izvora. Tehnološka šema procesa valorizacije Al, Cu, Co i Li iz istrošenog katodnog materijala je predstavljena na slici 9.



Slika 9. Valorizacija Al, Cu, Co i Li iz sumporno kiselog rastvora primenom solventne ekstrakcije [126]

Figure 9. Valorization of Al, Cu, Co and Li from a sulfuric acid solution using solvent extraction [126]

U tabeli 10 su date literaturne vrednosti za stepen ekstrakcije metala upotrebom različitih ekstragenasa.

Tabela 10. Stepen ekstrakcije metala iz rastvora nakon luženja

Tabele 10. Extraction efficiency of metals from leach solution

Ekstrakcioni agens	Stepen efikasnosti	Literatura
10% (wt.) Acorga M5640	96% Cu; 2,4% Co	[90]
10% (wt.) Acorga M5640	~ 98,5% Cu; 16,3% Co; 5,6% Ni	[127]
10% (wt.) Acorga M5640	~ 100% Cu	[126]
10% saponifikovan 1M Cyanex 272	> 96% Co	[90]
10% saponifikovan 1M Cyanex 272	> 97% Co; > 96%Ni	[127]
1,5M Cyanex 272	85,42% Co	[91]
50% saponifikovan 0,4 M Cyanex 272	99,9% Co; ~ 1%Ni	[93]
0,3M Cyanex 272	98% Al; 68% Co; 50% Cu; 39% Li	[129]
0,7M Cyanex 272	100% Al; 88% Co; 33% Li	[66]
0,90M PC-88A	> 99,99% Co; 13%Li	[103]
10% (vol.) PC-88A	90% Co	[126]
DP-8R/Acorga M5640	67,2% Co; 76,1% Ni	[131]

3.5.2. Hemijsko taloženje

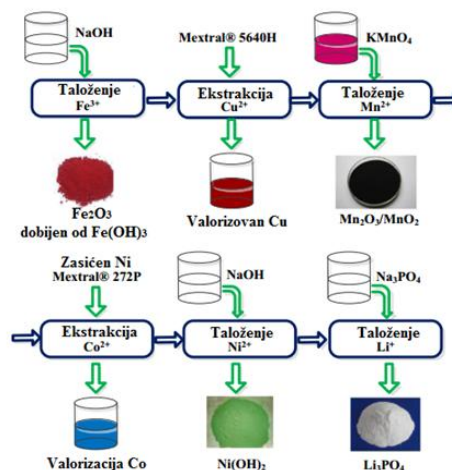
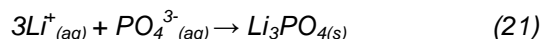
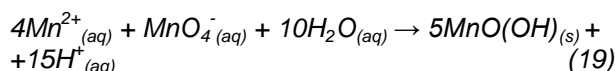
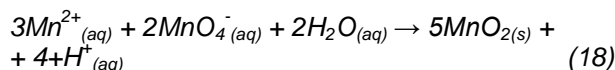
Osnovni princip hemijskog taloženja je prevođenje jona metala iz rastvora dobijenog u procesu luženja u nerastvoran oblik i to najčešće posred-

stvom NaOH [64,104]. Pomenuti proces je najzasupljeniji prilikom uklanjanja i valorizacije Al, Fe i Cu, ali je u više radova [98,117,133-134] hemijska precipitacija korišćena i za selektivno taloženje jona metala iz rastvora pomoću različitih reagenasa.

Chen i sar. [135] su koristili kombinovani hidro-metalurški proces za separaciju i valorizaciju metala iz istrošenog katodnog materijala. Proces odvajanja i dobijanja metala se može sagledati kroz sledeće korake:

1. Uklanjanje jona Fe podešavanjem pH vrednosti rastvora dobijenog nakon luženja,
2. Selektivna ekstrakcija Cu upotrebom ekstragenasa Mextral 5640H,
3. Oksidaciono taloženje korišćenjem $KMnO_4$,
4. Separacija i valorizacija Co korišćenjem ekstragenasa Mextral 272P obogaćenog niklom,
5. Taloženje i valorizacija Ni i Li iz rastvora nakon luženja.

Reakcije taloženja, koje prate date korake, predstavljene su reakcijama 17-21, dok je tehnološka šema celokupnog procesa prikazana na slici 10.



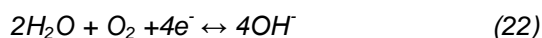
Slika 10. Valorizacija Fe, Cu, Mn, Ni i Li iz sumporno kiselog rastvora primenom hemijskog taloženja i solventne ekstrakcije [135]

Figure 10. Valorization of Fe, Cu, Mn, Ni and Li from a sulfuric acid solution using chemical precipitation and solvent extraction [135]

3.5.3 Elektrohemijsko taloženje

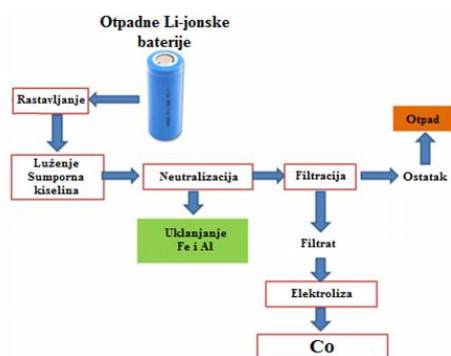
Proces elektrolitičkog izdvajanja metala iz rastvora je široko zastupljen proces i zasniva se na osnovnim zakonima elektrohemije. Stepenn čistoće valorizovanog metala zavisi, pre svega, od čistoće polaznog rastvora, kao i od uslova pod kojima se proces izvodi [125].

Myoung i sar. [107] su predložili elektrohemijski postupak za izdvajanje jona Co iz rastvora dobijenog luženjem LiCoO_2 sa HNO_3 . Na voltagramu, koji je dobijen linearnom voltametrijom, oblik krive ukazuje da se elektroredukcija odvija u više koraka. Na potencijalu od $-0,8$ V uočava se katodni pik, koji postaje izraženiji sa povećanjem koncentracije LiCoO_2 . Reakcioni mehanizam se može sagledati na osnovu sledećih reakcija:



Redukcijom rastvorenog kiseonika i nitratnih jona (reakcija 22 i 23) može da se poveća lokalna pH vrednost na površini elektrode, a samim tim je omogućeno taloženje $\text{Co}(\text{OH})_2$ (reakcija 25).

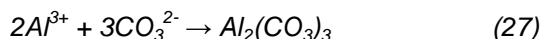
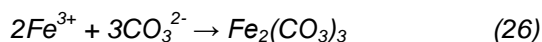
Yu i sar. [136] su izvršili elektrolitičko izdvajanje Co iz sumporno kiselog rastvora koristeći platinu u svojstvu anode, dok je katoda bila izrađena od Co. Tehnološka šema procesa luženja LiCoO_2 pomoću H_2SO_4 i izdvajanje Co iz rastvora elektrolizom je prikazana na slici 11.



Slika 11. Elektrolitičko izdvajanje Co iz kiselo sumpornog rastvora [136]

Figure 11. Electrolytic deposition of Co from a sulfuric acid solution [136]

Nakon luženja otpadnog 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 je poslat na dalju obradu. Usledilo je zagrevanje elektrolita na temperaturi od $55-60^\circ\text{C}$, a potom je i primenjena gustina struje od 240 A/m^2 . Primenom opisanog postupka stepen iskorišćenja struje je iznosio $90,01\%$, pri čemu je dobijen Co čistoće $99,88\%$.

Ordoñez i sar. [10] 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 i uvođenje nečistoća, dok kao najveći nedostatak ovog procesa ističu veliku potrošnju električne energije.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu pregledane literature, može se zaključiti da Li-jonske baterije predstavljaju značajan sekundarni izvor mnogih metala. Reciklažom katodnog materijala iz istrošenih Li-jonskih baterija može se ostvariti ekonomski i ekološki profit.

Proces reciklaže se može obaviti primenom različitih tretmana, od kojih su najzastupljeniji mehanički, pirometalurški i hidrometalurški tretman. Bez obzira koji pristup u procesu reciklaže katodnog materijala se izabere, pre početka procesa je neophodno izvršiti pražnjenje baterija. Uobučajena metoda za pražnjenje baterija posredstvom elektrolita predstavlja dobro rešenje samo u slučaju ako se izabere odgovarajuća koncentracija elektrolita, u suprotnom može doći do elektrohemijskog nagrizanja kućišta baterije i do oslobađanja HF. Nakon pražnjenja baterija, sledi mehaničko ili ručno rastavljanje baterija, koje treba sprovesti uz korišćenje rukavica, naočara i gas maski. Neposredno pred proces luženja katodnog materijala iz istrošene Li-jonske baterije, neophodno je potpuno odvojiti katodni materijal od aluminijumske folije. Za odvajanje katodnog materijala od strujnog kolektora, mogu se primeniti neke od predtretmanskih tehnika kao što su: termički tretman, rastvaranje veziva u odgovarajućem rastvaraču i ultrazvučni tretman. Ultrazvučni tretman, u kombinaciji sa rastvaranjem veziva u odgovarajućem rastvaraču i termičkim tretmanom, predstavlja najbolji izbor za odvajanja katodnog materijala od aluminijumskog kolektora

Nakon završenog predtretmana katodnog materijala, dobija se katodni prah, koji se prevodi u tečnu fazu posredstvom agenasa za luženje. Prilikom izbora agenasa za luženje ili određene kombinacije agenasa, treba voditi računa o korozionom ponašanju agensa, njegovoj ekonomskoj isplativosti, biorazgradljivosti i mogućnosti jednostavne regeneracije. Kao agens za luženje katodnog materijala, koriste se neorganske i organske kiseline. Među neorganskim kiselinama, najveći stepen

izluženja metala se postiže primenom hlorovodonične kiseline, što se pripisuje agresivnosti hloridnih jona. Međutim, prednost treba dati organskim kiselinama, jer njihovom upotrebom ne dolazi do emisije Cl_2 , SO_3 i NO_x .

Kinetika rastvaranja katodnog materijala u neorganskim i organskim kiselinama može se proučavati primenom modela neizreagovalog jezgra. Kod modela neizreagovalog jezgra, 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 se formira oko neizreagovalog jezgra.

U zavisnosti od vrste katodnog materijala koji se luži, u rastvoru nakon luženja se mogu naći joni sledećih metala: Al(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II) i Li(I). Za valorizaciju metala iz rastvora nakon luženja koriste se različite metode, među kojima su najzastupljenije: solventna ekstrakcija, hemijska precipitacija i elektrohemijski procesi.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku (Projekat br. 172031).

LITERATURA

- [1] T. Kazda, P. Vanýsek (2016) Lithium Batteries as Electrochemical Sources of Energy, *The Electrochemical Society Interface*, 25 (3), 47-49.
- [2] J. Molenda (2017) Electronic structure 'engineering' in the development of materials for Li-ion and Na-ion batteries, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 015007
- [3] L.T. Peiró, G.V. Méndez, R.U. Ayres (2013) Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)* 65 (8), 986-996.
- [4] G. Pistoia (2009) Portable Devices: Batteries, In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier Science, Amsterdam, 29-38.
- [5] D. Deng (2015) Li-ion batteries: basics, progress, and challenges, *Energy Science and Engineering*, 3 (5), 385-418.
- [6] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin (2015) Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*, 18 (5), 252-264.
- [7] A. Manthiram (2017) An Outlook on Lithium Ion Battery Technology, *ACS Central Science*, 3, 1063-1069
- [8] H. Yao, G. Xi, Y. Fenga (2016) Recycling and synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries using D,L-malic acid, *RSC Advances*, 6, 17947-17954.
- [9] Y. Yu, B. Chen, K. Huang, X. Wang, D. Wan (2014) Environmental Impact Assessment and End-of-Life Treatment Policy Analysis for Li-Ion Batteries and Ni-MH Batteries, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11(3), 3185-3198.
- [10] J. Ordoñez, E.J. Gago, A. Girard (2016) Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60, 195-205.
- [11] G. E. Blomgren (2017) The Development and Future of Lithium Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (1), A5019-A5025.
- [12] M.S. Whittingham (2004) Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews* 104 (10), 4271-4301.
- [13] M.C. Rao (2012) Microfabrication of LiCoO_2 thin film cell, *International Journal of Chemical Sciences*, 10 (2), 1111-1116.
- [14] M.K. Gulbinska (2014) Lithium-ion Cell Materials in Practice, In: *Lithium-ion Battery Materials and Engineering: Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective*, Springer-Verlag, London, 1-30.
- [15] K. Kang, G. Ceder (2006) Factors that affect Li mobility in layered lithium transition metal oxides, *Physical Review B*, 74 (9), 094105.
- [16] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin (2015) Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* 18 (5), 252-264.
- [17] C. Gong, Z. Xue, S. Wen, Y. Ye, X. Xie (2016) Advanced carbon materials/olivine LiFePO_4 composites cathode for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 318, 93-112.
- [18] W. Yu, G. Ou, L. Qi, H. Wu (2016) Textured LiFePO_4 Bulk with Enhanced Electrical Conductivity, *Journal of the American Ceramic Society*, 99 (10), 3214-3216.
- [19] C. Wang, J. Hong (2007) Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO_4 Cathode Materials, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (3), 3A65-A69.
- [20] S.A. Novikova, A.B. Yaroslavtsev (2017) Cathode materials based on olivine lithium iron phosphates for lithium-ion batteries, *Reviews on Advanced Materials Science*, 49, 129-139.
- [21] K. Tang, X. Yu, J. Sun, H. Li, X. Huang (2011) Kinetic analysis on LiFePO_4 thin films by CV, GITT, and EIS, *Electrochimica Acta*, 56, 4869-4875.
- [22] Y. Lin, Y. Lin, T. Zhou, G. Zhao, Y. Huang, Z. Huang (2013) Enhanced electrochemical performances of LiFePO_4/C by surface modification with Sn nanoparticles, *Journal of Power Sources*, 226, 20-26.
- [23] H.H. Chang, C.C. Chang, C.Y. Su, H.C. Wu, M.H. Yang (2008) Effects of TiO_2 coating on high-temperature cycle performance of LiFePO_4 -based lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 185, 466-472.
- [24] J. Ni, Y. Zhao, J. Chen, L. Gao, L. Lu (2014) Site-dependent electrochemical performance of Mg doped LiFePO_4 , *Electrochemistry Communications*, 44, 4-7.
- [25] F. Pan, W. Wang (2012) Synthesis and characterization of core-shell F-doped LiFePO_4/C composite for lithium-ion batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 (4), 1423-1427.
- [26] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier (2006) Size Effects on Carbon-Free LiFePO_4 Powders The Key to Superior Energy Density, *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (7), A352-A355.

- [27] F. Yu, S.H. Lim, Y. Zhen, Y. An, J. Lin (2014) Optimized electrochemical performance of three-dimensional porous LiFePO_4/C microspheres via microwave irradiation assisted synthesis, *Journal of Power Sources*, 20, 223-230.
- [28] Z. Ogumi, H. Wang (2009) Carbon Anode Materials, In. *Lithium-Ion Batteries*, Springer Science, New York, 49-73.
- [29] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.G. Zhang (2014) Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy Environmental Science*, 7 (2), 513-537.
- [30] K.C. Kam, M.M. Doeff (2012) Electrode Materials for Lithium Ion batteries, *Material Matters* 7 (4).
- [31] M.R. Palacín (2009) Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective, *Chemical Society Reviews*, 38 (9), 2565-75.
- [32] S. Yoon, S. Lee, S. Kim, K.W. Park, D. Cho, Y. Jeong (2015) Carbon nanotube film anodes for flexible lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 279, 495-501.
- [33] Y. T. Peng, C.T. Lo (2015) Electrospun porous carbon nanofibers as lithium ion battery anodes, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19 (11), 3401-3410.
- [34] J. Hassoun, F. Bonaccorso, M. Agostini, M. Angelucci, M.G. Betti, R. Cingolani, M. Gemmi, C. Mariani, S. Panero, V. Pallergini, B. Scrosati (2014) An Advanced Lithium-Ion Battery Based on a Graphene Anode and a Lithium Iron Phosphate Cathode, *Nano Letters*, 14 (8), 4901-4906.
- [35] V. Etacheri, C. Wang, M.J. O'Connell, C.K. Chan, V.G. Pol (2015) Porous carbon sphere anodes for enhanced lithium-ion storage, *Journal of Materials Chemistry A* 3, 9861-9868.
- [36] M. Miyachi, H. Yamamoto, H. Kawai, T. Ohta, M. Shirakata, Analysis of SiO Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (10), A2089-A2091.
- [37] A. Casimir, H. Zhang, O. Ogoke, J.C. Amine, J. Lu, G. Wu (2016) Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation, *Nano Energy*, 27, 359-376.
- [38] X. Li, Z. Yang, Y. Fu, L. Qiao, D. Li, H. Yue, D. He (2015) Germanium Anode with Excellent Lithium Storage Performance in a Germanium/Lithium-Cobalt Oxide Lithium-Ion Battery, *ACS Nano*, 9 (2), 1858-1867.
- [39] A.R. Kamali, D.J. Fray (2011) Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: A Review, *Reviews on Advanced Materials Science*, 27, 14-24.
- [40] J. Zhang, A. Yu (2015) Nanostructured transition metal oxides as advanced anodes for lithium-ion batteries, *Science Bulletin*, 60 (9), 823-838.
- [41] M. Helen, M. Fichtner, Magnesium Sulphide as Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Electrochimica Acta*, 169, 180-185.
- [42] Y.M. Chun, H.C. Shin, Electrochemical Synthesis of Iron Phosphides as Anode Materials for Lithium Secondary Batteries, *Electrochimica Acta* 209, 369-378.
- [43] D. Kundu, F. Krumeich, R. Fotedar, R. Nesper (2015) A nanocrystalline nitride as an insertion anode for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 278, 608-613.
- [44] J. Xu, S. Dou, H. Liu, L. Dai (2013) Cathode materials for next generation lithium ion batteries, *Nano Energy*, 2 (4), 439-442.
- [45] J. Chen, Y. Yan, T. Sun, Y. Qi, X. Li (2014) Probing the Roles of Polymeric Separators in Lithium-Ion Battery Capacity Fade at Elevated Temperatures, *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (9), A1241-A1246.
- [46] Z. J. Zhan, P. Ramadass (2009) Lithium-Ion Battery Separators, In. *Lithium-Ion Batteries*, Springer Science, New York, 367-412.
- [47] P. Arora, Z. Zhang (2004) Battery Separators, *Chemical Reviews*, 104 (10), 4419-4462.
- [48] V. Deimede, C. Elmasides (2015) Separators for Lithium-Ion Batteries: A Review on the Production Processes and Recent Developments, *Energy Technology*, 3 (5), 453-468.
- [49] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, X. Zhang (2014) A Review and Recent Developments in Membrane Separators for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Energy & Environmental Science*, 7 (12), 3857-3886.
- [50] D. Deng (2015) Li-ion batteries: basics, progress, and challenges, *Energy Science and Engineering*, 3 (5), 385-418.
- [51] J. Kalhoff, G.G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini (2015) Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives, *ChemSusChem*, 8, 2154 - 2175.
- [52] K. Xu (2004) Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chemical Reviews*, 104 (10), 4303-4417.
- [53] Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, Y. Lu (2016) Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond, *Green Energy & Environment* 1 (1) 18-42.
- [54] G.H. Wroldnigg, J.O. Besenhard, M. Winter (1999) Ethylene Sulfite as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells with Graphitic Anodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (2), 470-472.
- [55] T. Nakajima, K. Dan, M. Koh, T. Ino, T. Shimizu (2001) Effect of addition of fluoroethers to organic solvents for lithium ion secondary batteries, *Journal of Fluorine Chemistry* 111 (2) 167-174.
- [56] X. Wang, E. Yasukawa, S. Kasuya (2001) Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium-ion batteries, II. The use of amorphous carbon anode, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (10), A1066-A1071.
- [57] K. Amine, Q. Wang, D.R. Vissers, Z. Zhang, N.A.A. Rossi, R. West (2006) Novel silane compounds as electrolyte solvents for Li-ion batteries, *Electrochemistry Communications* 8 (3) 429-433.
- [58] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.K. Liu (2011) Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries, *Chemistry: A European Journal*, 17 (51), 14326 - 14346.
- [59] H. B. Han, S.S. Zhou, D. J. Zhang, S. W. Feng, L.F. Li, K. L. Lib, W.F. Feng, J. Nie, H. Li, X.J. Huang, M. Armand, Z. B. Zhou (2011) Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties, *Journal of Power Sources*, 196 (7), 3623-3632.
- [60] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. P. Zaccaria, C. Capiglia (2014) Review on

- recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 257, 421-443.
- [61] J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, K.R. Lum, J. Wang, B. Liang (2008) A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 177, 512-527.
- [62] T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz (2012) Development of a recycling process for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 207, 173-182.
- [63] R.J. Brodd (2009) Synopsis of the Lithium-Ion Battery Markets, In: *Lithium-Ion Batteries*, Springer Science, New York, 1-8.
- [64] M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati (2001) A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process, *Journal of Power Sources*, 92 (1-2), 65-69.
- [65] L.P. He, S.Y. Sun, X.F. Song, J.G. Yu (2015) Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning, *Waste Management*, 46, 523-528.
- [66] G. Dorella, M.B. Mansur (2007) A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues, *Journal of Power Sources*, 170 (1), 210-215.
- [67] M. C. Abreu Gonçalves, E.M. Garcia, H.A. Taroco, H.F. Gorgulho, J.O. Melo, R.R. Silva, A.G. Souza (2015) Chemical recycling of cell phone Li-ion batteries: application in environmental remediation, *Waste Management*, 40, 144-150.
- [68] M. J. Lain (2001) Recycling of lithium ion cells and batteries, *Journal of Power Sources* 97-98, 736-738.
- [69] D. Kushnir (2015) *Lithium Ion Battery Recycling Technology 2015: Current State and Future Prospects*. Göteborg: Chalmers University, Environmental Systems Analysis.
- [70] A. Chagnes, B. Pospiech (2013) A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88 (7), 1191-1199.
- [71] X. Zhang, Y. Xie, X. Lin, H. Li, H. Cao (2013) An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries, *Journal of Material Cycles and Waste Management* 15 (4), 420-430.
- [72] P. Meshram, B.D. Pandey, T.R. Mankhand (2014) Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy* 150, 192-208.
- [73] X. Zeng, J. Li, N. Singh (2014) Recycling of Spent Lithium-ion Battery: A Critical Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 1129-1165.
- [74] L.P. He, S. Sun, Y.Y. Mu, X. Song, J. Yu (2017) Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using I-Tartaric Acid as a Leachant, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (1), 714-721.
- [75] Y.Q. Yang, C.Y. Wang, D.F. Li, F. Yin, Y. Q. Chen, X.W. Jie (2011) Study on the Leaching of LiCoO₂ in Low H₂SO₄ Concentration Solutions, *Advanced Materials Research*, 201-203, 1752-1756.
- [76] X. Chen, H. Ma, C. Luo, T. Zhou (2017) Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 326, 77-86.
- [77] X. Chen, C. Luo, J. Zhang, J. Kong, T. Zhou (2015) Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (12), 3104-3113.
- [78] M. Lu, H. Zhang, B. Wang, X. Zheng, C. Dai (2013) The Re-Synthesis of LiCoO₂ from Spent Lithium Ion Batteries Separated by Vacuum-Assisted Heat-Treating Method, *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 8201 - 8209.
- [79] L. Li, J. Ge, F. Wu, R. Chen, S. Chen, B. Wu (2010) Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant, *Journal of Hazardous Materials*, 176 (1-3) 288-293.
- [80] P. Meshram, Abhilash, B.D. Pandey, T.R. Mankhand, H. Deveci (2016) Comparison of Different Reductants in Leaching of Spent Lithium Ion Batteries, *JOM*, 68 (10), 2613-2623.
- [81] J. Senčanski, M. Vujković, I. Stojković, D. Majstorović, D. Bajuk-Bogdanović, F.T. Pastor, S. Mentus (2017) Reciklaža katodnog materijala LiCo_{0,59}Mn_{0,26}Ni_{0,15}O₂ iz istrošenih litijum-jonskih baterija metodom sagorevanja citratnog gela, *Hemijska industrija*, 71, 211-220.
- [82] Y. Yang, G. Huang, S. Xu, Y. He, X. Liu (2016) Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *Hydrometallurgy*, 165, 390-396.
- [83] D. Tong, Q. Lai, X. Ji (2005) Recycling of LiCoO₂ cathode materials from spent lithium ion batteries, *Journal of Chemical Industry and Engineering (CHINA)*, 56, 1967-1970.
- [84] K. Liu, F.S. Zhang (2016) Innovative leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries and simultaneous dechlorination of polyvinyl chloride insubcritical water, *Journal of Hazardous Materials*, 316, 19-25.
- [85] L. Li, J. B. Dunn, X. X. Zhang, L. Gaines, R. J. Chen, F. Wu, K. Amine (2013) Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment, *Journal of Power Sources*, 233, 180-189.
- [86] Q. Meng, Y. Zhang, P. Dong (2017) Use of glucose as reductant to recover Co from spent lithium ions batteries, *Waste Management*, 64, 214-218.
- [87] J. Senčanski, D. Bajuk-Bogdanović, D. Majstorović, E. Tchernychova, J. Papan, M. Vujković (2017) The synthesis of Li(Co-Mn-Ni)O₂ 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, 690-703.
- [88] L. Li, W. Qu, X. Zhang, J. Lu, R. Chen, F. Wu, K. Amine (2015) Succinic acid-based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 282, 544-551.
- [89] X. Chen, T. Zhou (2014) Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media, *Waste Management & Research*, 32 (11), 1083-1093.
- [90] J. Nan, D. Han, X. Zuo (2005) Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with

- chemical deposition and solvent extraction, *Journal of Power Sources*, 152, 278–284.
- [91] B. Swain, J. Jeong, J.C. Lee, G.H. Lee, J.S. Sohma (2007) Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 167, 536–544.
- [92] J. Li, R. Zhao, X. He, H. Liu (2009) Preparation of LiCoO_2 cathode materials from spent lithium-ion batteries, *Ionics* 15, 111–113.
- [93] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, S.M. Shin (2010) Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, 100, 168–171.
- [94] S.M. Shin, N. H. Kim, J.S. Sohn, D.H. Yang, Y.H. Kim (2005) Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes, *Hydrometallurgy* 79, 172– 181.
- [95] D.A. Ferreira, L.M.Z. Prados, D. Majuste, M.B. Mansur (2009) Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 187(1), 238–246.
- [96] L. Li, L. Zhai, X. Zhang, J. Lu, R. Chen, F. Wu, K. Amine (2014) Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process, *Journal of Power Sources*, 262, 380–385.
- [97] P. Meshrama, Abhilash, B.D. Pandey, T.R. Mankhand, H. Deveci (2016) Acid baking of spent lithium ion batteries for selective recovery of major metals: A two-step process, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 43, 117-126.
- [98] S.G. Zhu, W.Z. He, G.M. Li, X. Zhou, X.J. Zhang, J.W. Huang (2012) Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22 (9), 2274–2281.
- [99] S.P. Barik, G. Prabaharan, L. Kumar (2017) 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, 37-43.
- [100] R.C. Wang, Y.C. Lin, S.H. Wu (2009) A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy*, 99, 194–201.
- [101] M.A.H. Shuva, A.S.W. Kurny (2013) Hydrometallurgical Recovery of Value Metals from Spent Lithium Ion Batteries, *American Journal of Materials Engineering and Technology*, 1 (1), 8-12.
- [102] M.A.H. Shuva, A.S.W. Kurny (2013) Dissolution Kinetics of Cathode of Spent Lithium Ion Battery in Hydrochloric Acid Solutions, *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D* 94, 13-16.
- [103] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, K. Inoue (1998) Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy*, 47(2-3), 259-271.
- [104] S. Castillo, F. Ansart, C. Laberty-Robert, J. Portal (2002) Advances in the recovering of spent lithium battery compounds, *Journal of Power Sources*, 112 (1), 247–254.
- [105] C.K. Lee, K.I. Rhee (2002) Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 109 (1), 17–21.
- [106] C.K. Lee, K.I. Rhee (2003) Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes, *Hydrometallurgy*, 68 (1-3), 5–10.
- [107] J. Myoung, Y. Jung, J. Lee, Y. Tak (2002) Cobalt oxide preparation from waste LiCoO_2 by electrochemical–hydrothermal method, *Journal of Power Sources*, 112 (2), 639–642.
- [108] I.L. Santana, T.F.M. Moreira, M.F.F. Lelis, M.B.J.G. Freitas (2017) Photocatalytic properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent, *Materials Chemistry and Physics*, 190, 38–44.
- [109] B. Fan, X. Chen, T. Zhou, J. Zhang, B. Xu (2016) A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *Waste Management & Research*, 34 (5), 474-481.
- [110] R. Golmohammadzadeh, F. Rashchi, E. Vahidi (2017) Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects, *Waste Management*, 64, 244–254.
- [111] Y.M. Park, H. Lim, J.H. Moon, H.N. Lee, S.H. Son, H. Kim, H.J. Kim (2017) High-Yield One-Pot Recovery and Characterization of Nanostructured Cobalt Oxalate from Spent Lithium-Ion Batteries and Successive Re-Synthesis of LiCoO_2 , *Metals* 7 (8), 303.
- [112] L. Li, J. Lu, Y. Ren, X.X. Zhang, R.J. Chen, F. Wu, K. Amine (2012) Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 218, 21-27.
- [113] G.P. Nayaka, K.V. Pai, G. Santhosh, J. Manjanna (2016) Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co, *Hydrometallurgy*, 161, 54–57.
- [114] X. Zeng, J. Li, B. Shen (2015) Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid, *Journal of Hazardous Materials*, 295, 112-118.
- [115] W. Gao, X. Zhang, X. Zheng, X. Lin, H. Cao, Y. Zhang, Z. Sun (2017) Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process, *Environmental Science & Technology*, 51 (3), 1662-1669.
- [116] J. Li, P. Shi, Z. Wang, Y. Chen, C.C. Chang (2009) A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries, *Chemosphere*, 77 (8), 1132–1136.
- [117] M. Joulié, R. Laucournet, E. Billy (2014) 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, 551-555.
- [118] X. Zhang, H. Cao, Y. Xie, P. Ning, H. An, H. You, F. Nawaz (2015) A closed-loop process for recycling $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from the cathode scraps of lithium-ion batteries: process optimization and kinetics analysis, *Separation and Purification Technology*, 150, 186–195.
- [119] Z. Takacova, T. Havlik, F. Kukurugya, D. Orac (2016) Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach, *Hydrometallurgy*, 163 (2016) 9–17.

- [120] P. Meshram, B.D. Pandey, T.R. Mankhand (2015) 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, 418–427.
- [121] J. Szekely, J.W. Evans, H.Y. Sohn (1976) *Gas Solid Reactions*, Academic Press, New York.
- [122] O. Levenspiel (1999) *Chemical reaction engineering*, 3rd ed., Wiley, New York.
- [123] Y. Zheng, H.L. Long, L. Zhou, Z.S. Wu, X. Zhou, L. You, Y. Yang, J.W. Liu (2016) 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(1), 159–168.
- [124] M.K. Nazemi, F. Rashchi, N. Mostoufi (2011) A new approach for identifying the rate controlling step applied to the leaching of nickel from spent catalyst, *International Journal of Mineral Processing*, 100 (1-2) 21–26.
- [125] N.V. Pacović (1980) *Hidrometalurgija*, ŠRIF, Bor.
- [126] T. Suzuki, T. Nakamura, Y. Inoue, M. Niinae, J. Shibata (2012) A hydrometallurgical process for the separation of aluminum, cobalt, copper and lithium in acidic sulfate media, *Separation and Purification Technology*, 98, 396–401.
- [127] J. Nan, D. Han, M. Yang, M. Cui, X. Hou (2006) Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries, *Hydrometallurgy* 84 (1-2), 75–80.
- [128] F. Wang, F. He, J. Zhao, N. Sui, L. Xu, H. Liu (2012) Extraction and separation of cobalt(II), copper(II) and manganese(II) by Cyanex 272, PC-88A and their mixtures, *Separation and Purification Technology* 93 (2012) 8–14.
- [129] D.P. Mantuano, G. Dorella, R.C.A. Elias, M.B. Mansur (2006) 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 (2), 1510–1518.
- [130] F. Wang, R. Sun, J. Xu, Z. Chen, M. Kang (2016) Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries using sulphuric acid leaching followed by solid-liquid separation and solvent extraction, *RSC Advances*, 6 (88) 85303–85311.
- [131] A. Cerpa, F.J. Alguacil (2004) Separation of cobalt and nickel from acidic sulfate solutions using mixtures of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DP-8R) and hydroxyoxime (ACORGA M5640), *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79 (2004) 455–460.
- [132] C.Y. Cheng (2006) Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime, *Hydrometallurgy* 84 (1-2) 109–117.
- [133] A.A. Nayl, R.A. Elkhatab, S.M. Badawy, M.A. El-Khateeb (2017) Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3632–S3639.
- [134] M.M. Wang, C.C. Zhang, F.S. Zhang (2016) An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach, *Waste Management*, 51, 239–244.
- [135] X. Chen, B. Xu, T. Zhou, D. Liu, H. Hu, S. Fan (2015) Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries, *Separation and Purification Technology*, 144, 197–205.
- [136] L. Yu, B. Shu, S. Yao (2015) Recycling of Cobalt by Liquid Leaching from Waste 18650-Type Lithium-Ion Batteries, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 5 (4), 425–429.

ABSTRACT

RECYCLING OF CATHODE MATERIAL FROM SPENT LITHIUM-ION BATTERIES

In this paper the structure and principle of the operation of Li-ion batteries is presented. A brief overview of cathodic and anodic materials development, as well as the requirements that separator and electrolyte should fulfill in order to be used in Li-ion batteries are given. Also, all the stages in the process of recycling Li-ion batteries, with the special consideration of hydrometallurgical treatment of cathode material, and the valorization of lithium and cobalt are described.

Keywords: recycling, cathode material, hydrometallurgy.

Review paper

Paper received: 20. 12. 2017.

Paper accepted: 24. 01. 2018.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal