

Reciklaža katodnog materijala $\text{LiCo}_{0,59}\text{Mn}_{0,26}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$ iz istrošenih litijum-jonskih baterija metodom sagorevanja citratnog gela

Jelena V. Senćanski¹, Milica J. Vujković², Ivana B. Stojković², Divna M. Majstorović¹, Danica V. Bajuk-Bogdanović², Ferenc T. Pastor³, Slavko V. Mentus^{2,4}

¹Institut za opštu i fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

²Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

³Fakultet za hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

⁴Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd, Srbija

Izvod

Nekoliko istrošenih komercijalnih Li-jonskih baterija reciklirano je relativno brzim, ekonomičnim i jednostavnim postupkom. Posle mehaničkog rastavljanja komponenti komercijalnih baterija sa $\text{Li}(\text{Co}-\text{Mn}-\text{Ni})\text{O}_2$ kao katodnim materijalom, ispitana su tri načina odvajanja katodnog materijala od Al kolektora: 1. rastvaranjem Al podloge u alkalnoj sredini, 2. ispiranje pomoću rastvarača *N*-metilpirolidona i 3. termičkim razaranjem veziva na 700 °C. U pogledu prinosa datog materijala postupak rastvaranja u alkalnoj sredini se pokazao kao najefikasniji. Hemijski sastav pojedinačnih komponenti baterija (košuljice, Al/Cu kolektora, katodnog materijala,...) određen je atomskom apsorpcionom spektrometrijom, pri čemu su ispitivane komponente prethodno prevedene u stanje rastvora. Nakon odvajanja katodnog materijala i prevođenja u stanje nitrarnog rastvora ponovo je izvršena sinteza metodom sagorevanja citratnog gela. Dobijeni proizvod je, nakon žarenja na 750 °C, karakterisan metodama difrakcije X-zraka i ramanske spektroskopije. Dobijen je proizvod stehiometrijskog sastava $\text{LiCo}_{0,59}\text{Mn}_{0,26}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$, heksagonalne slojevite strukture tipa $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Funkcionalnost resintetisanog materijala ispitana je u 1 M rastvoru LiClO_4 u propilen-karbonatu, galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem, pri gustini struje od 0,7 C. Reciklirani materijal pokazuje relativno dobre kapacitete punjenja i pražnjenja koji iznose 94,9 i 64,8 mA h g⁻¹, redom.

Ključne reči: reciklaža Li-jonskih baterija, katodni materijal, sol-gel metod.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Li-jonske baterije danas dominiraju u polju visoke tehnologije (mobilni telefoni, prenosni elektronski uređaji i sl.), a veliki napor se ulaže da se prilagode za napajanje energijom električnih automobila. Brz razvoj visokih tehnologija ukazuje i na brz rast količine istrošenih baterija. U periodu od 2000. do 2010. godine godišnja proizvodnja Li-jonskih baterija u svetu se povećala za 800%. Na primer, broj aktivnih mobilnih uređaja širom sveta je dostigao oko 7 milijardi. Očekuje se da će u Kini masa istrošenih litijum-jonskih baterija do 2020. godine prevazići 500000 t [1,2]. Litijum-jonske baterije sadrže veliku količinu metala kao što su Li, Co, Mn, Ni, Cu i Al, od kojih su neki skupi i od strateškog značaja, kao i toksične i zapaljive elektrolite, pa mogu da imaju štetan uticaj na životnu sredinu. Stoga, njihovo recikliranje nakon korišćenja postaje neizbežno. Rastuća zabrinutost zbog zagađenja životne sredine u poslednjoj deceniji je rezultirala strožijom regulacijom otpada koji

sadrži teške metale. Prema EU Direktivi 2006/66/EC, 50% srednje mase otpada je trebalo da bude reciklirano do 2011. godine do njihove originalne forme ili do forme pogodne za druge industrijske upotrebe, isključujući reciklažu energije [3]. Osim težnje da se smanji zagađenost životne okoline, od velikog je interesa reciklirati metale (Li, Co, Ni, Mn,...) koje sadrže Li-jonske baterije [4,5].

Litijum jonske baterije se sastoje iz košuljice, anode, katode i separatora natopljenog elektrolitom. Katodu čini Al-kolektor na koji je nanet katodni materijal (tj. aktivni materijal), ugljenik kao provodni aditiv i poli(vinil-difluorid) (PVDF) kao vezivo. Najčešći odnos ovih komponenti je 85:10:5, redom. Vezivo, koje je obično PVDF, služi da bi se katodni materijal čvrsto vezao za aluminijumsku podlogu, a ugljenik se dodaje da bi povećao elektronsku provodljivost materijala. Anodu Li-jonske baterije čini Cu-kolektor, na koga je pomoću malog sadržaja PVDF (oko 5%) nanet anodni materijal koji je načinjen od grafita. Ponekad se kao vezivo koristi i poli(tetrafluoroetilen) (PTFE). Separator je od polipropilena i natopljen je elektrolitom. Elektrolit može da bude rastvor litijumove soli (LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 ili LiClO_4) u nekom organskom rastvaraču kao što je dime-til-karbonat (DMC), etilen-karbonat (EC), propilen-kar-

NAUČNI RAD

UDK 621.352:544.6:66:658.567

Hem. Ind. 71 (3) 211–220 (2017)

Prepiska: M. Vujković, Fakultet za Fizičku Hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12–16, 11158 Beograd, Srbija.

E-pošta: milica.vujkovic@ffh.bg.ac.rs

Rad primljen: 18. april, 2016

Rad prihvaćen: 19. jul, 2016

<https://doi.org/10.2298/HEMIND160418031S>

bonat (PC). Najčešće korišćeni elektrolitički rastvor u komercijalnim baterijama je LiPF_6 rastvoren u smeši etilen-karbonata i dimetil-karbonata [6].

Prvi komercijalni katodni materijal je LiCoO_2 , pa je veliki broj istraživanja u pogledu reciklaže urađen baš sa potrošenim baterijama koje sadrže LiCoO_2 . Nakon toga, LiCoO_2 se usled visoke cene i toksičnosti, zamenjuje, prvo sa LiMn_2O_4 a onda uglavnom kompleksnim oksidom slojevite strukture $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x > 0$, $y \leq 1$) koji je najviše zastupljen u savremenim baterijama. Poslednjih godina, mnogo jeftiniji i ekološko prihvatljiviji LiFePO_4 (strukture olivina) se takođe koristi kao komercijalni katodni materijal, međutim baterije koje koriste taj materijal nisu istisnule iz upotrebe materijale slojevite strukture, jer daju manji napon pa samim tim i manju energetska gustinu [6].

Brojne studije se bave recikliranjem istrošenih Li-jonskih baterija sa ciljem da se dobije što je moguće veća količina vredonosnih metala Co, Li, Cu, Mn, Ni, ... [1,4,5,7–9]. Postoji nekoliko kompanija u svetu kao što su AEA Technology (UK), SNAM (Francuska), Toxco (Kanada), Umicore (Belgija) koje su razvile proces reciklaže metala iz katode istrošenih litijum jonskih baterija [8]. Zbog toga su i razne metode recikliranja razvijane u toku istraživanja, čiji se pregled može naći u nekoliko revijalnih radova [4,9,10]. Procesi koji su uključeni u reciklažu litijum-jonskih baterija mogu biti fizički i hemijski. Pod fizičkim procesom se podrazumeva proces mehaničkog razdvajanja, termalni tretman, mehano-hemijski proces i proces rastvaranja. Hemijski proces uključuje luženje kiselinom, bioluženje, ekstrakciju rastvorom, hemijsko taloženje i elektro-hemijski proces [4]. Najčešće korišćeni načini da se odvoji katodni materijal od Al-podloge, za koju je čvrsto vezan, je sagorevanje veziva i ugljenika u temperaturskom opsegu 500–900 °C [11], rastvaranje u *N*-metil-pirolidonu (NMP) ili dimetilformamidu (DMF) [12,13], i rastvaranje Al kolektora u baznoj sredini [14,15]. Nakon odvajanja katodnog materijala, za njegovo prevođenje u stanje rastvora koristi se postupak luženja. Pod luženjem se podrazumeva proces tokom koga se jedna ili više supstanci koje se rastvaraju ekstrahuju iz čvrstog stanja primenom tečnog rastvarača. Luženje sa kiselinom je zajednički postupak za sve reciklirane procese. Obično se koriste HCl, HNO_3 i H_2SO_4 sa dodatkom vodonik-peroksida kao redukcionog sredstva [4]. Nakon odvajanja katodnog materijala i luženja, uobičajeni procesi koji uključuju ekstrakciju rastvarača, hemijsko taloženje, jonsku izmenu, kristalizaciju i procese elektrokatalize, se obično koriste da recikliraju metale u formi raznih jedinjenja [16].

U poređenju sa velikim brojem istraživanja u pogledu recikliranja metala [1,5,7–9], u literaturi postoji vrlo mali broj radova koji se bave resintezom katodnog materijala iz katode istrošenih Li-jonskih baterija i eva-

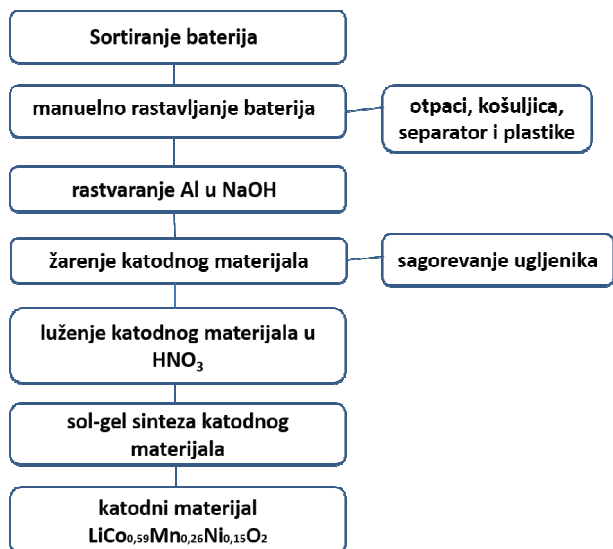
luacijom njegovog ponovnog korišćenja. Postoji nekoliko radova koji se odnose na resintezu LiCoO_2 [11,15,16], $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ [12, 14, 17,18], i čak LiFePO_4 [19], koristeći istrošene Li-jonske baterije. Istraživanja u pogledu resinteze $\text{Li}(\text{Co-Ni-Mn})\text{O}_2$ iz istrošenih baterija su privukla pažnju poslednjih godina [12,14,17,18] jer se ovaj materijal i uglavnom nalazi u baterijama koje su zastupljene na tržištu. Reakcija u čvrstom stanju je obično korišćena prilikom resinteze ovoga materijala. Nakon mehaničkog, termalnog i hidrometalurškog procesa reciklaže Co i Li iz istrošenih baterija, Lee i ostali [11] su prvi primenili sol-gel citratni postupak da resintetišu LiCoO_2 u cilju ponovnog korišćenja kao katodnog materijala. Prema našim saznanjima, sol-gel postupak za ponovno dobijanje $\text{Li}(\text{Co-Ni-Mn})\text{O}_2$ koristeći katodu istrošenih baterija nije još publikovan.

Istraživanje predstavljeno u ovom radu je urađeno u cilju utvrđivanja koje komponente baterija ima smisla reciklirati kao i u cilju utvrđivanja ekonomski isplativog postupka reciklaže. Osnovne ideje ovoga rada su sledeće: da način reciklaže bude brz, ekonomičan i eksperimentalno jednostavan. Brzina ovog postupka bi se ogledala u trajanju od 2 dana, pri čemu je ekonomičnost postignuta korišćenjem isplativih hemikalija od kojih je jedino HNO_3 skupa. Proizvođači baterija ne daju njihov detaljan hemijski sastav, pa je za svrhe razrade postupka reciklaže neophodno izvršiti što detaljniju analizu hemijskog sastava. Mada to donekle zadire u poslovne tajne, analizu opravdava viši cilj: potreba razrade postupaka reciklaže radi zaštite stanovništva od zagađenja životne sredine eksponencijalno rastućom količinom istrošenih Li-jonskih baterija. Cilj rada je takođe da se ispita mogućnost resinteze katodnog materijala $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x > 0$, $y \leq 1$), uz dodatak soli Li radi zadovoljenja molskog odnosa $\text{Li}:\Sigma\text{M} = 1:1$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$), pomoću citratnog sol-gel postupka kao i da se proverí funkcionalnost datog materijala.

EKSPERIMENTALNI DEO

Postupak reciklaže

U ovom radu reciklirano je 6 istrošenih Li-jonskih baterija (korišćene u mobilnim telefonima) od različitih proizvođača (Nokia BL-5CT 1050 mA h, Lithium ion charge batteries 1100 mA h, Samsung 1650 mA h, Hi-Tech, 3G Company BL-5C 900 mA h, Nokia BL-4B 700 mA h), koje su podjednako zastupljene na našem tržištu. Pored dobijanja detaljnog sastava komponenti baterije, cilj je bio da se dobiju metali Co, Ni i Mn iz istrošenih baterija, a zatim da se resintetiše katodni materijal. Eksperimentalni postupak reciklaže, čiji je šematski prikaz dat na slici 1, se može razdvojiti u nekoliko faza opisanih u nastavku.



Slika 1. Šematski prikaz primenjenog postupka reciklaže istrošenih Li-jonskih baterija.

Figure 1. Schematic representation of the applied recycling procedure.

Razgradnja baterije na komponente u cilju određivanja masa sastavnih komponenti

Nakon uklanjanja etiketa, baterije su presečene na strugu i razdvojeni su plastični delovi od košuljice. Izmerena je masa neotvorene baterije, a zatim su izmerene mase pojedinačnih košuljica. Razlika masa neotvorene baterije i zbira prosečnih masa pojedinačnih komponenti (košuljica, katoda, anoda, separatora sa plastičnim delovima) dala je masu gubitka dimetil-karbonata (DMC) i etil-karbonata (EC). Mase Al-kolektora su merene posle odvajanja katodnog materijala u slučaju uklanjanja katodnog materijala *N*-metil-pirolidonom (NMP) i žarenjem, a u slučaju rastvaranja Al kolektora u NaOH, njegova masa je izmerena merenjem mase Al kolektora sa katodnim materijalom pre i posle rastvaranja u NaOH. Masa separatora je određena posle uklanjanja zaostalog katodnog i anodnog materijala potapanjem u *N*-metilpirolidonu. Masa ugljenika na katodnom materijalu je određena merenjem mase katodnog materijala pre i posle žarenja na 700 °C. Ova masa je sabrana sa masom ugljenika skinutog pomoću vode sa Cu kolektora, pri čemu je dobijena masa celokupnog ugljenika u bateriji.

Odvajanje elektrodnih materijala od metalne podloge

Odvajanje anodnog materijala od Cu-kolektora. Postupak odvajanja anodnog materijala (ugljeničnog materijala) od Cu kolektora je izveden potapanjem anode u vodu. Upotrebom ultrazvučnog kupatila dolazi do ubrzanog i potpunog odvajanja Cu kolektora od anodnog materijala. Mala frakcija zaostalog litijuma u anodnom materijalu nije bila predmet reciklaže zato što je sadržaj istog zanemarljiv.

Odvajanje katodnog materijala od Al-kolektora. Ispitivane su različite procedure odvajanja katodnog materijala sa Al-kolektora (rastvaranje u alkalnoj sredini, odvajanje pomoću *N*-metilpirolidona i odvajanjem žarenjem na 700 °C), u cilju pronalaženja procedure sa minimalnim gubicima katodnog materijala.

i) Uklanjanje aluminijuma tretmanom u alkalnoj sredini je izvršeno rastvaranjem katode u ~5 M NaOH (150 Na_2O g dm^{-3}), na temperaturi ključanja u trajanju od 30 min. Talog je filtriran, ispiran vrućom vodom do pH 7, sušen na 110 °C i žaren na 700 °C da bi se uklonio ugljenik. Dobijen Na-aluminat (NaAlO_2) može se ponovo koristiti u istu svrhu sve dok koncentracija Al_2O_3 u njemu ne bude ~150 g dm^{-3} i kao takav se može iskoristiti u proizvodnji aluminijuma [26]. Literaturni podaci sugerišu da se u postupku alkalnog rastvaranja katode koristi LiOH [27]. Budući da je LiOH veoma skup, ovim istraživanjem je dokazano da je isplativije koristiti jeftin NaOH pošto oba vode ka istim rezultatima. Hemijska analiza NaAlO_2 je urađena atomskom apsorpcionom spektrometrijom (tip uređaja je naveden u odeljku hemijske analize).

ii) Odvajanje katodnog materijala od aluminijuma sa *N*-metilpirolidonom (NMP) [28] se zasniva na rastvaranju poli(vinil-difluorida) (PVDF) prisutnog kao vezivo u katodnom materijalu [29]. Ovaj postupak je izvršen u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 60 min. Dobijena suspenzija katodnog materijala, ugljenika i delova Al kolektora je filtrirana. Višak NMP je uklonjen isparavanjem na peščanom kupatilu na 250 °C u toku 3 h, dok je ugljenik spaljen žarenjem u atmosferi O_2 na 700 °C u trajanju od 24 h. Zaostali komadići Al folije u katodnom materijalu izdvojeni su prosejavanjem kroz sistem sita veličine pore od 120 do 45 μm .

iii) Odvajanje katodnog materijala od Al kolektora podrazumeva žarenje katode u atmosferi O_2 na 700 °C u trajanju od 24 h i mehaničko odvajanje katodnog materijala od Al kolektora. U ovom tretmanu je dolazilo do značajnog slepljivanja katodnog materijala za kolektor i njegovog otežanog mehaničkog odvajanja.

Luženje katodnog materijala

Nakon odvajanja katodnog materijala pojedinačnih baterija postupkom alkalnog rastvaranja, materijali su pomešani. Katodni materijal je preveden u stanje rastvora rastvaranjem 3,965 g usrednjenog katodnog materijala u 250 ml 2 M HNO_3 sa dodatkom 7,5 ml 30% H_2O_2 .

Resinteza katodnog materijala

Resinteza katodnog materijala hemijskog sastava $\text{LiCo}_{0,59}\text{Mn}_{0,26}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$ izvršena je sol-gel postupkom. U 250 ml 2 M HNO_3 i 7,5 ml 30% H_2O_2 rastvoreno je 3,9655 g katodnog materijala. Određivanje koncentracije Li, Co, Mn i Ni je urađeno plamenim AAS koji je pokazao da je katodni materijal pomenutog hemijskog

sastava. Za resintezu metodom sagorevanja citratnog gela je korišćeno 100 ml rastvora katodnog materijala. Pošto se radilo o rastvoru metala u višku azotne kiseline, višak HNO_3 je uklonjen isparavanjem na peščanom kupatilu na niskim temperaturama do vlažnih soli (gel) da ne bi došlo do prevođenja nitratnih soli metala Co, Mn i Ni u okside. Gel je rastvoren u 25,5 ml 0,536 M limunske kiseline, a dodatkom 39,8 ml 0,1094 M LiNO_3 , zadovoljen je traženi stehiometrijski odnos. Ova količina limunske kiseline izračunata je prema empirijski određenom odnosu $n(\text{CA})/n(\text{NO}_3)$ od 3,6 pri kom se potpuno troše nitrati [20]. Rastvor je uparavan na temperaturi od 60 °C uz mešanje na magnetnoj mešalici do pojave gela. Dobijeni gel je temperaturski tretiran na 250 °C kada dolazi do naglog sagorevanja limunske kiseline [21], a rezultujući proizvod se javlja u vidu voluminoznog praha koji zauzima čitavu zapreminu reakcionog prostora. Dobijeni prah je žaren na 750 °C u trajanju od 8 h i dobijeni uzorak je označen kao re-LCMNO.

Hemijska analiza komponenti baterije

Hemijski sastav košuljice, Al/Cu kolektora i katodnog materijala određivan je atomskom apsorpcionom spektrometrijom, plamenom tehnikom, na aparatu GBC SensaAA Dual A i tehnikom grafitne kivete na aparatu GBC SensaAA Dual G iz rastvora pojedinačnih komponenti baterija u kiselj sredini. Za hemijsku analizu na plamenu korišćen je rastvor katodnog materijala u azotnoj kiselini (3,9655 g katodnog materijala i 7,5 ml 30% H_2O_2 u 250 ml azotne kiseline). Hemijski sastav strujnih kolektora urađen je tako što je 0,0550 g Al kolektora rastvoreno u 28 ml smeše HNO_3 i HCl u odnosu 1:3 (carska voda) uz dodatak 0,5 ml H_2O_2 , a 0,0516 g Cu je rastvoreno u 28 ml HNO_3 :HCl (1:3). Priprema kućišta za hemijsku analizu sastajala se u tome što je 0,0478 g košuljice rastvoreno u 28 ml HNO_3 :HCl (1:3). Rastvor je kuvan tokom 60 min. U toku kuvanja je došlo do potpunog rastvaranja. Dobijeni rastvori su preneti u normalne sudove od 100 ml i dopunjeni su dejonizovanom vodom.

Strukturno i elektrohemijsko ispitivanje recikliranog materijala

Karakterizacija katodnog materijala izvršena je metodama difrakcije X-zraka (XRD) i ramanske spektroskopije. Difraktogrami su dobijeni na Rigaku Ultima IV korišćenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja ($\lambda = 0,154178$ nm) filtiranog niklom, u opsegu 4–90° sa korakom 0,020° i brzinom snimanja 2° min⁻¹. Ramanski spektri su dobijeni na uređaju Thermo Scientific DXR Raman Microscope, na $\lambda = 532$ nm, korišćenjem lasera snage 10 mW.

Radna elektroda za elektrohemijska merenja je Pt elektroda na kojoj je nanešen tanki, homogeni sloj paste ispitivanog recikliranog materijala. Pasta je pravljena tako što je pomešan ispitivani aktivni materijal, ugljenični aditiv specifične površine ~200 m² g⁻¹ (Vul-

kan®) i PVDF vezivo rastvoreno u *N*-metilpirolidonu u odnosu 85:10:5, redom. Pasta je stavljena u ultrazvučno kupatilo (45 min) da bi se postigla što bolja homogenost pri čemu je dodato par kapi pirolidona da bi se postigla i željena viskoznost. Radna elektroda je sušena nekoliko sati na 120 °C, pod sniženim pritiskom, da bi pirolidon ispario. Masa aktivnog materijala je izračunata kao odgovarajuća frakcija mase ukupnog materijala nanešenog na Pt elektrodu koja je izračunata iz razlike masa Pt elektrode sa nanešenim ukupnim materijalom i mase same Pt elektrode. Galvanostatska merenja recikliranog katodnog materijala izvršena su u dvoelektrodnoj ćeliji, pomoću softverski kontrolisanog ciklizera ArbinBT-2042. Dvoelektrodna ćelija je sastavljena od radne elektrode koja je igrala ulogu katode i presavijane litijumske folije (da bi se postigla što veća površina anode i time smanjili polarizacioni otpori) kao anode. Krive punjenja i pražnjenja su dobijene u opsegu napona od 2,1 do 4,3 V (Li^+/Li), pri gustini struje od 100 mA g⁻¹. Organski elektrolit je bio 1 M rastvor LiClO_4 u propilen-karbonatu. Dobijeni kapaciteti su preračunati na masu aktivnog materijala.

REZULTATI I DISKUSIJA

Određivanje prosečne mase pojedinačnih komponenti baterija

Postupak razgradnje baterije i dobijanje pojedinačnih komponenti, čije su mase određivane, detaljno je opisan u ekpserimentalnom delu. Mase pojedinačnih komponenti dobijenih iz šest baterija upotrebljenih za analizu bile su slične pa je zato u tabeli 1 prikazana prosečna masa komponenti. Iz tabele 1 se može videti da standardna devijacija mase pojedinačnih komponenti iznosi oko 8%. Takođe je reciklirano i nekoliko baterija istog proizvođača (rezultati nijesu prikazani u ovom radu) i izmerene mase komponenti tih pojedinačnih baterija su manje odstupale. Naime, standardna devijacija mase tih merenja iznosila je oko 3%. Na osnovu toga može se zaključiti da razlike u masama

Tabela 1. Prosečne mase komponenti istrošenih Li-jonskih baterija

Table 1. The average mass of components spent Li-ion batteries

Komponenta	$m \pm sd$ / g
Baterija	19,16 ± 1,60
Košuljica	3,66 ± 0,30
Bakarni kolektor	1,48 ± 0,12
Aluminijumski kolektor	0,93 ± 0,08
Ugljenik	4,62 ± 0,38
Katodni materijal	5,84 ± 0,49
Gubitak (DMC/EC)	0,69 ± 0,06
Separator + plastika	1,94 ± 0,16

između pojedinačnih komponenti prikazane u tabeli 1 ne potiču samo od greške eksperimentalnog merenja nego i činjenice da komponente potiču od baterija različitih proizvođača. To ukazuje da sastav pojedinačnih komponenti baterije zavisi i od tipa proizvođača.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 1 može se zaključiti da 62% baterije čine košuljica, Al, Cu kolektori i katodni materijal. Budući da ove komponente imaju značajni udeo u bateriji, ima ih smisla reciklirati.

Postupci odvajanja katodnog materijala od Al-kolektora

Brzo i efikasno odvajanje katodnog materijala može da bude vrlo težak zadatak usled njegove jake adhezije sa aluminijumskom podlogom. Kao što je pomenuto u uvodu, razne metode su korišćene u literaturi za odvajanje katodnog materijala od Al-podloge kao što su termalni tretman, rastvaranje u NMP ili DMF, mehanički tretman [11–15], sa ciljem da se dobije što efikasniji proces odvajanja. Efikasnost ovih procesa, izražena u masenim procentima, je obično u opsegu od 80–92% u zavisnosti od primenjenog postupka i radnih uslova. Nedavno su He i ostali [13] varirali ključne parametre u toku procesa rastvaranja katodnog materijala (priroda rastvarača, temperatura, snaga i vreme ultrazvučnog tretmana), sa ciljem ispitivanja kako utiču na efikasnost procesa. Pronalaskom optimalnih uslova koji uključuju korišćenje *N*-metilpirolidona, temperaturu od 70 °C, ultrazvučnu snagu od 240 W i vreme ultrazvučnog tretmana od 90 min, postigli su efikasnost od skoro 100%. Odvajanje katodnog materijala od Al-kolektora u ovom radu urađeno je postupcima rastvaranja Al podloge u alkalnoj sredini, odvajanja pomoću *N*-metilpirolidona i odvajanja žarenjem na 700 °C. Efikasnost odvajanja katodnog materijala dobijena različitim separacionim postupcima prikazana je u tabeli 2 i značajno se razlikuje u zavisnosti od primenjenog postupka. Gubici su određeni na osnovu razlike izmerene i očekivane mase katodnog materijala pri svakom postupku.

Tabela 2. Efikasnost odvajanja katodnog materijala
Table 2. Efficiency of the cathodic material separation

Postupak	Efikasnost, %
Alkalno rastvaranje u NaOH	~100
Odvajanje sa NMP	~67,54
Odvajanje žarenjem na 700 °C	~56,79

Poređenjem prikazanih rezultata se zaključuje da je odvajanje katodnog materijala postupkom alkalnog rastvaranja najefikasnije (~100%). Rastvaranjem u *N*-metilpirolidonu nije postignuta efikasnost od 100% kao u ref. [13] vjerovatno zbog različitih optimalnih parametara u odnosu na ref. [13]. Upotrebom NMP je odvojeno ~68% katodnog materijala. Međutim, ovaj postupak zahteva upotrebu skupe hemikalije i povećan

utrošak energije za isparavanje viška NMP, što ga čini neekonomičnim. Pored toga, postupak je tehnički zahtevan: prvo zbog otežanog uočavanja razdvojenih faza pri filtraciji i drugo zbog korišćenja sistema sita koji su neophodni za uklanjanje zaostalih delova Al-kolektora. Tehnički najjednostavniji postupak odvajanja je žarenje na 700 °C, ali eksperimentalno dobijeni rezultati ukazuju na najveće gubitke.

Hemijska analiza filtrata NaAlO_2 , dobijenog u postupku odvajanja katodnog materijala alkalnim tretmanom, ukazuje na to da ovaj postupak ne menja sastav katodnog materijala. Naime, kvantitativna hemijska analiza je pokazala da Mn nije bio prisutan u filtratu dok su koncentracije Co i Ni bile zanemarljivo male.

Katodni materijal koji je odvojen od Al podloge je preveden u stanje nitratnog rastvora koji je dalje korišćen kao prekursor za ponovnu sintezu slojevitog materijala.

Hemijski sastav košuljice, Al/Cu kolektora i katodnog materijala

Hemijska analiza košuljice i Al kolektora prikazana je u tabeli 3. Izbor legirajućih elemenata izvršen je na osnovu sastava komercijalnih legura aluminijuma. Na osnovu dobijenih rezultata hemijske analize košuljice i Al kolektora se zaključuje da su u pitanju legure aluminijuma kod kojih su dominantni legirajući elementi Fe i Mn [22,23]. Variranjem sadržaja gvožđa i mangana postižu se odgovarajuće osobine legure kao što su bolja zatezna čvrstoća, plastičnost, mogućnost višestrukog savijanja i viša tačka topljenja.

Tabela 3. Hemijski sastav košuljice i Al kolektora
Table 3. The chemical composition of the battery crust

Element	Košuljica, ppm	Al kolektor, ppm
Al	do 100%	do 100%
Cr	0,003	<0,001
Cu	0,155	0,101
Mn	1,010	0,031
Zn	0,030	0,010
Fe	0,900	1,000
Ti	0,170	0,160
Mo	0,040	<0,001

Hemijska analiza Cu kolektora je pokazala da se radi o bakru sa tragovima Al (0,09%), Mn (0,05%) i Zn (0,02%) kao legirajućim elementima. Izbor elemenata je izvršen na osnovu literaturnih podataka [24,25].

Posle odvajanja katodnog materijala od Al podloge (alkalnim rastvaranjem) i prevođenje u stanje nitratnog rastvora, hemijski sastav usrednjenog katodnog materijala je određen i prikazan je u tabeli 3, gde je prikazana i stehiometrijska formula rastvorenog katodnog materijala. Hemijski sastav katodnog materijala koji je prikazan u tabeli 4 sugeriše resintezu katodnog mate-

rijala stehiometrijske formule $\text{LiCo}_{0,59}\text{Mn}_{0,26}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$. Deficit mola litijuma od 0,263 mol da bi se zadovoljio odnos $\text{Li}:\Sigma\text{M} = 1:1$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) je nadomešten dodatak LiNO_3 .

Tabela 4. Hemijski sastav katodnog materijala
Table 4. The chemical composition of the cathodic material

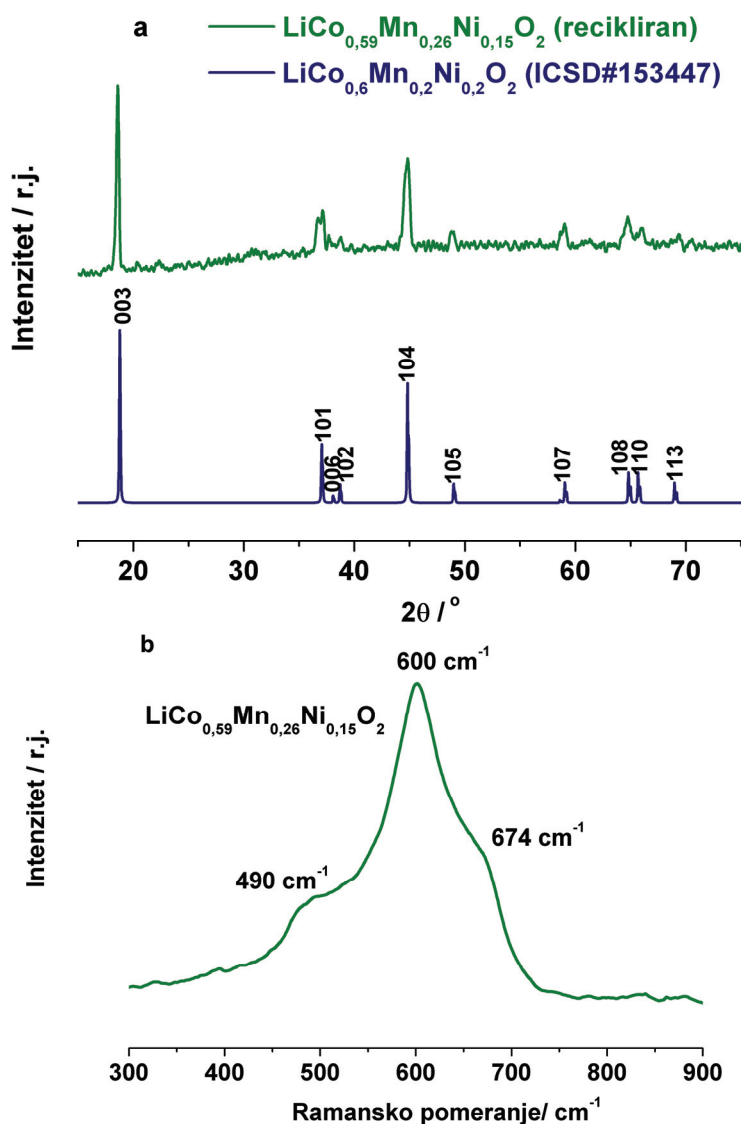
M	c / mol L ⁻¹	mol M u katodnom materijalu
Li	0,121	0,737
Co	0,097	0,593
Mn	0,043	0,264
Ni	0,024	0,146

Struktura recikliranog katodnog materijala

Struktura recikliranog katodnog materijala ispitana je difrakcijom X-zraka na prahu i ramanskom spektro-

skopijom.

Rendgenski difraktogram recikliranog praha prikazan je na slici 2. Položaji refleksija, koje odgovaraju ravnima (003), (101), (006), (104), (105) and (110), ukazuju da materijal pripada slojevitoj strukturi $\alpha\text{-NaFeO}_2$ sa prostornom grupom $R\bar{3}m$. Razdvajanje (006)/(102) i (108)/(110) refleksija se uočava što je karakteristika uređenosti heksagonalne slojevite strukture. Prilikom sinteze $\text{Li}(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$ slojevitih struktura često dolazi do izmene u zauzetosti strukturnih pozicija metalnim katjonima (tzv. „mešanje katjona“). Mešanje katjona se uglavnom odnosi na mešanje Li i Ni usled manje razlike u radiusima između Li^+ (0,0690 nm) i Ni^{2+} (0,076 nm) u odnosu na razlike između Li^+ (0,0690 nm) i Co^{3+} (0,0545 nm) i razlike između Li^+ i Mn^{4+} (0,0530 nm) [26]. Odnos inteziteta $I(003)/I(104)$ smatra se kao indikator Li–Ni mešanja. Naime, ako je taj odnos manji od



Slika 2. XRD difraktogram (a) i Ramanski spektar (b) resintetisanog $\text{LiCo}_{0,59}\text{Mn}_{0,26}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$.
Figure 2. X-Ray diffraction pattern (a) and Raman spectrum (b) of resynthesized $\text{LiCo}_{0,59}\text{Mn}_{0,26}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$.

1,2 smatra se da dolazi do mešanja Li i Ni, što je nepovoljno za elektrohemijske karakteristike [27]. Sa difraktograma prikazanog na slici 2a vidimo da odnos $I(003)/I(104)$ za re-LCMNO iznosi oko 1,25 što ukazuje na odsustvo katjonskog mešanja ili postojanje eventualno male frakcije izmene Li i Na.

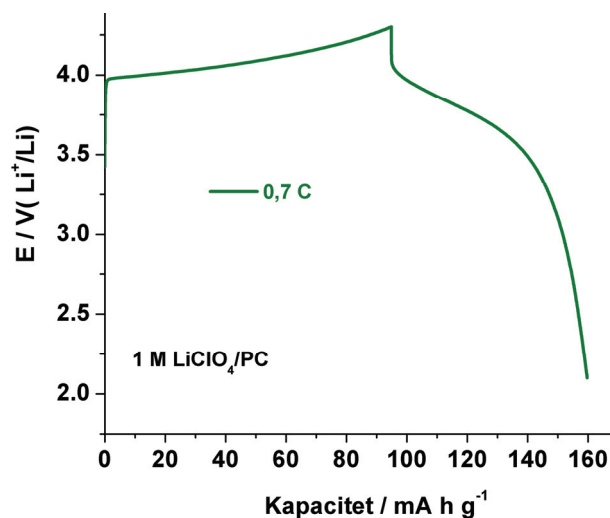
Rendgenskom difrakcijom može se zaključiti da je prilično uređena heksagonalna struktura, dobijena re-sintezom katodnog materijala $\text{LiCo}_{0,59}\text{Mn}_{0,26}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$ pomoću sol-gel postupka, praćenog žarenjem na 750°C , iz istrošene Li-jonske baterije.

Struktura recikliranog $\text{LiCo}_{0,59}\text{Mn}_{0,26}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$ je dalje karakterisana Ramanskom spektroskopijom. Na raman-skom spektru (slika 2b) mogu se jasno uočiti karakteristične trake na ~ 490 i $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ koje potiču od M–O savijajućih vibracija i O–M–O savijajućih modova unutar MO_2 slojeva. Ove aktivne ramanske trake se kod materijala slojevite strukture generalno nalaze između 400 i 650 cm^{-1} u zavisnosti od hemijskog sastava jedinjenja. Posmatrane trake se u principu sastoje od Ni–O (442 – 449 cm^{-1} , 554 cm^{-1}), Mn–O (594 cm^{-1}) and Co–O (486 and 596 cm^{-1}) vibracija heksagonalne rešetke [28]. Pored karakterističnih Ramanskih traka jasno je uočljivo i rame na $\sim 674\text{ cm}^{-1}$ koje može da potiče od vibracija unutar Co_3O_4 [29], koji je možda nastao tokom sinteze posmatranog materijala usled najvećeg sadržaja Co u re-LCMNO.

Funkcionalnost recikliranog materijala

Funkcionalnost recikliranog materijala ispitana je u organskom elektrolitu (litijumova so rastvorena u organskom rastvaraču). Katodni materijal je re-LCMNO, dok je anodni materijal litijumska folija. Iako je litijum u komercijalnim baterijama, zbog bezbednosnih razloga i cene, zamenjen ugljenikom, prilikom testiranja nepoznatog katodnog materijala u dvoelektrodnom sistemu obično se koristi metalni litijum kao anoda. Razlog tome je što litijum ima najveći teorijski kapacitet (3600 mA h g^{-1}) pa se njegovom upotrebom kao anode ne može ograničiti kapacitet baterije. Krive punjenja i pražnjenja, snimljene u 1 M LiClO_4 rastvorenom u propilen-karbonatu, u opsegu intervala od $2,1$ – $4,3\text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ prikazane su na slici 3. Brzina punjenja i pražnjenja bila je 100 mA g^{-1} . Poznato je da za vreme punjenja baterija Li^+ se deinterkaliraju (izlaze) iz strukture katodnog materijala prolaze kroz elektrolit i interkaliraju (ugrađuju) se u strukturu anodnog materijala (ako se koristi grafit) ili se deponuju na anodu (što je ovde slučaj) ako je anoda od metalnog litijuma. Obrnut proces se dešava pri pražnjenju baterije. Na slici 3 se jasno vide definisani platoi punjenja ($\sim 4\text{ V}$ u odnosu na Li^+/Li) koji odgovaraju deinterkalaciji litijuma i platoi pražnjenja ($\sim 3,8\text{ V}$ u odnosu na Li^+/Li) koji odgovaraju interkalaciji litijuma u katodni materijal. Prilikom deinterkalacije litijuma u strukturi dolazi do oksidacije Ni^{2+} u Ni^{4+} [30]. Iako dva definisana platoa nisu uočljiva tokom punjenja baterije,

smatra se da se taj proces odvija preko intermedijarnog Ni^{3+} oksidacionog stanja. Redukcija $\text{Ni}^{4+} \rightarrow \text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$, se dešava prilikom pražnjenja baterije. Kapaciteti pražnjenja i punjenja re-LCMNO iznose $94,9$ i $64,8\text{ mA h g}^{-1}$, redom. Može se reći da su dobijeni kapaciteti relativno visoki kada se uzme u obzir da je struja punjenja/pražnjenja relativno visoka jer odgovara $0,7C$, gde je C maksimalan kapacitet koji može da se postigne za $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ u posmatranskom naponskom intervalu i iznosi 150 mA h g^{-1} [18]. Weng i saradnici [18] su nedavno reciklirali $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ iz istrošenih Li-jonskih baterija čiji su kapaciteti punjenja i pražnjenja vrlo visoki i iznose $175,4$ i $152,7\text{ mA h g}^{-1}$, redom. Međutim, ovi kapaciteti su dobijeni pri tri puta manjoj gustini struje ($0,2C$) a dobro je poznato da kapacitet opada sa porastom struje. Stoga rezultati prikazani u ovom radu, dobijeni pri srednjoj brzini punjenja i pražnjenja, omogućuju efikasnije poređenje sa literaturnim podacima o sličnim katodnim materijalima u rangu brzina punjenja i pražnjenja od praktičnog interesa.



Slika 3. Krive punjenja i pražnjenja $\text{LiCo}_{0,59}\text{Mn}_{0,26}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$ snimljene u $1\text{ M LiClO}_4/\text{PC}$.

Figure 3. Charge and discharge curves of $\text{LiCo}_{0,59}\text{Mn}_{0,26}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$ measured in $1\text{ M LiClO}_4/\text{PC}$.

Nazar i ostali [31] pokazali su da proces deinterkalacije litijuma iz $\text{Li}(\text{Co-Mn-Ni})\text{O}_2$ odgovara $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_1$ faznoj promeni, pri čemu je O_3 faza sastavljena od tri MO_2 ravni u jediničnoj ćeliji a O_1 faza je sastavljena od jednog MO_2 sloja u jediničnoj ćeliji, posmatrano duž c-ose. Isti autori sugerišu da promena zapremine elementarne ćelije prilikom $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_1$ fazne transformacije dovodi do teškoće u konverziji $\text{O}_1 \rightarrow \text{O}_3$ faze tokom procesa interkalacije litijuma u $\text{Li}(\text{Co-Mn-Ni})\text{O}_2$. To može biti razlog manjeg kapaciteta pražnjenja u odnosu na kapacitet punjenja.

ZAKLJUČAK

Istrošene Li-jonske baterije iz mobilnih telefona su podvrgnute procesu reciklaže, pri čemu je ispitivan njihov hemijski sastav, i komponente katodnog materijala su, posle male korekcije sastava, upotrebljene za sintezu katodnog materijala. Pokazano je da su košuljica Li-jonskih baterija i Al-strujni kolektor legure tipa Al–Fe–Mn, koji zajedno sa Cu kolektorom (koji sadrži dodatno i legirajuće elemente Al, Mn i Zn) i katodnim materijalom čini 62% baterije, delovi koje ima smisla reciklirati. Poređenje tri načina odvajanja katodnog materijala od Al kolektora (rastvaranje u NMP, alkalno rastvaranje i termički tretman) ukazuju da je najefikasnije odvajanje (~100%) postignuto sa alkalnim tretmanom. Ovim postupkom se dobijaju u talogu katodni materijal, ugljenik i listići Cu kolektora, a u filtratu ostaje aluminijum u obliku Na-aluminata. Tehnološkim postupkom se komponente taloga mogu razdvojiti, dok Na-aluminat ima široku primenu u industriji. Dalje, korišćenjem nitratnog rastvora katodnog materijala kao prekursora u sol–gel procesu, resintetisan je proizvod stehiometrijskog sastava $\text{LiCo}_{0,59}\text{Mn}_{0,26}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$, slojevite strukture tipa $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Difrakcija X-zraka na prahu i Ramanska spetroskopija su pokazali da je dobijena heksagonalna uređena struktura sa odsustvom karakterističnog mešanja katjona Li i Ni. Funkcionalnost materijala je proverena galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem u organskom elektrolitu (1 M LiClO_4/PC). Pokazano je da materijal ima jasno definisane plateau punjenja i pražnjenja koji odgovaraju deinterkalaciji i interkalaciji litijuma, redom. Kapacitet punjenja i pražnjenja recikliranog proizvoda iznosi 94,9 i 64,8 mA h g⁻¹, redom, pri relativno vrlo visokoj struji punjenja i pražnjenja od 0,7C.

Zahvalnica

Autori duguju zahvalnost Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za podršku izrade ovoga rada (projekat broj III45014) kao i Srpskoj akademiji nauka i umetnosti (projekat „Elektrokataliza u savremenim procesima konverzije energije“). Autor J.S. se zahvaljuje mr Spasenki Gajinov na svim korisnim savetima i sugestijama prilikom izrade ovoga rada.

LITERATURA

[1] L. Yang, Guoxi, Y. Xia, Recovery of Co, Mn, Ni and Li from spent lithium batteries for the preparation of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode materials, *Ceramics Int.* **41** (2015) 11498–11503.

[2] X. Zhang, H. Cao, Y. Xie, P. Ning, H. An, H. You, F. Nawaz, A closed-loop proces for recycling $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ from the cathode scraps of lithium batteries: Process optimization and kinetics analysis, *Sep. Purif. Technol.* **150** (2015) 186–195.

[3] J. Dewulf, G. Van der Vorst, K. Denturck, H. Van Langenhove, W. Ghyoot, J. Tytgat, K. Vandeputte, Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings, *Resour. Conserv. Recycl.* **54** (2010) 229–234.

[4] J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, K.R. Lum, J. Wang, B. Liang, A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, *J. Power Sources* **177** (2008) 512–527.

[5] T.G. Maschler, B. Friedrich, R. Weyh, H. Heegn, M. Rutz, Development of a recycling process for Li-ion batteries, *J. Power Sources* **207** (2012) 173–182.

[6] X. Zeng, J. Li, N. Singh, Recycling of spent Li-ion battery: Crytical Review, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* **44** (2014) 1129–1165.

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

[8] C.G.P. Nayaka, K.V. Pai, G. Santhosh, J. Manjanna, Dissolution of cathode active material of spent Li-ions batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co, *Hydrometallurgy* **161** (2016) 54–57.

[9] A.M. Bernandes, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório, Recycling of batteries: a review of current processes and technologies, *J. Power Sources* **130** (2004) 291–298.

[10] D.C.R. Espinosa, A.M. Bernandes, J.A.S. Tenório, An overview on the current processes for the recycling of batteries, *J. Power Sources* **135** (2004) 311–319.

[11] C.K. Lee, K.I. Rhee, Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries, *J. Power Sources* **109** (2002) 17–21.

[12] X. Zhang, Y. Xie, H. Cao, F. Nawaz, Y. Zhang, A novel process for recycling and resynthesizing $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries, *Waste Manage.* **34** (2014) 1715–1724.

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

[14] D. Song, X. Wang, E. Zhou, P. Hou, F. Guo, L. Zhang, Recovery and heat treatment of the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode scrap material for lithium ion battery, *J. Power Sources* **232** (2013) 348–352.

[15] J. Nan, D. Han, X. Zuo, Recovery of metal values from spent batteries with chemica deposition and solvent extraction, *J. Power Sources* **152** (2005) 278–284.

[16] H. Nie, L. Xu, D. Song, J. Song, X. Shi, X. Wang, L. Zhang, Z. Yuan, LiCoO_2 : recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis, *Green. Chem.* **17** (2015) 1275–1280.

[17] D.-S. Kim, J.-S. Sohn, C.-K. Lee, J.-H. Lee, L.-S. Han, Y. Lee, Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium ion rechargeable batteries, *J. Power Sources* **132** (2004) 145–149.

[18] Y. Weng, S. Xu, G. Huang, C. Jiang, Synthesis and performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Mg}_x]\text{O}_2$ prepared from

- spent lithium ion batteries, *J. Hazard. Mater.* **246–247** (2013) 163–172.
- [19] M.J. Ganter, B.J. Landi, C.W. Babbit, A. Anctil, G. Gausstad, Cathode refunctionalization as a lithium ion battery recycling alternative, *J. Power Sources* **256** (2014) 274–280.
- [20] J. Huang, H. Zhuang, W.L. Li, Synthesis and characterization of nano crystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders by low temperature combustion, *Mat. Res. Bull.* **38** (2003) 149–159.
- [21] B. Malecka, A. Lacz, E. Drozd, A. Malecki, Thermal decomposition of d.metal nitrates supported on alumina, *J. Therm. Anal. Calorim.* **119** (2015) 1053–1061.
- [22] M. Mišović, K. Delijić, D. Milić, S. Fatić, Legure aluminijima serije 8xxx namijenjene za valjanje folije, *Metallurgija* **9** (2003) 163–170.
- [23] E. Samuel, A.M. Samuel, H.W. Doty, S. Valtierra, F.H. Samuel, Intermetallic phases in Al-Si based cast alloys: new perspective, *Int. J. Cast Metal. Res.* **27** (2014) 107–114.
- [24] R. Michalik, The effect of modification with rare earth elements on $\text{ZnAl}_{22}\text{Cu}_3$ Alloy structure and mechanical properties, *Archives Metallurgy Mater.* **58** (2013) 49–53.
- [25] Y.-H. Cai, R.-G. Liang, Z.-P. Su, J.-S. Zhang, Microstructure of spray formed Al–Zn–Mg–Cu alloy with Mn addition, *T. Nonferr. Metal. Soc.* **21** (2011) 9–14.
- [26] J. Choi, A. Manthiram, Role of Chemical and Structural Stabilities on the Electrochemical properties of Layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode, *J. Electrochem. Soc.* **152**(9) (2005) A1714–A1718.
- [27] X. Luo, X. Wang, Li Liao, X. Wang, S. Gamboa, P.J. Sebastian, Effects of synthesis conditions on the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material *via* the hydroxide co-precipitation method LIB SCITECH, *J. Power Sources* **161** (2006) 601–605.
- [28] M. Kerlau, M. Marcinek, V. Srinivasan, R.M. Kostecki, Studies of local degradation phenomena in composite cathodes for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 5422–5429.
- [29] Y. Fu, X. Li, X. Sun, X. Wang, D. Liu, D. He, Self-supporting Co_3O_4 with lemongrass-like morphology as a high performance anode material for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.* **22**(34) 17429–17431.
- [30] K.M. Shaju, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ kao katoda za Li-jonske baterije, *Electrochim. Acta* **48** (2002) 145–151.
- [31] S.-C. Yin, Y.-H. Rho, I. Swainson, L.F. Nazar, X-ray/Neutron Diffraction and Electrochemical Studies of Lithium De/Re-Intercalation in $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x = 0 \rightarrow 1$), *Chem. Mater.* **18** (2006) 1901–1910.

SUMMARY**RECYCLING OF $\text{LiCo}_{0.59}\text{Mn}_{0.26}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ CATHODIC MATERIAL FROM SPENT LI-ION BATTERIES BY THE METHOD OF THE CITRATE GEL COMBUSTION**

Jelena V. Senčanski¹, Milica J. Vujković², Ivana B. Stojković², Divna M. Majstorović¹, Danica V. Bajuk-Bogdanović², Ferenc T. Pastor³, Slavko V. Mentus^{2,4}

¹*Institute of General and Physical Chemistry, University of Belgrade, Serbia*

²*Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

³*Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

⁴*The Serbian Academy of Science and Arts, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

The Li-ion batteries are the main power source for the high technology devices, such as mobile phones and electric vehicles. Because of that, the number of spent Li-ion batteries significantly increases. Today, the number of active mobile phones crossed 7.19 billion. It is estimated that the mass of the spent lithium ion batteries in China will exceed 500,000 t by 2020. The trouble is in the ingredients of these batteries. They contain Li, Co, Mn, Ni, Cu, Al and toxic and flammable electrolytes which have a harmful affection to the environment. Because of that, the recycling procedure attracts raising attention of researches. Several commercial spent Li-ion batteries were recycled by the relatively fast, economic and simple procedure. The three ways of separating the cathode material from Al collector were examined after the manual dismantling of the components of batteries with the $\text{Li}(\text{Co-Mn-Ni})\text{O}_2$ as cathode material. These were: 1. dissolution of the Al collector in the alkali medium, 2. peeling off with *N*-methylpyrrolidone and 3. thermal decomposition of the adhesive at 700 °C. The procedure with the highest yield was the one with the dissolution in alkali medium. The chemical analysis of the single batteries' components (the crust, Al/Cu collector, cathode material) were done by the atomic absorption spectrometry. The components, before the analysis, were dissolved. The re-synthesis of the cathode material by the method of the citrate gel combustion was done after the separating the cathode material and dissolving it in the nitric acid. The obtained product was, after annealing, characterized by the methods of X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The recycled product was $\text{LiCo}_{0.59}\text{Mn}_{0.26}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ stoichiometry, with the hexagonal layered structure $\alpha\text{-NaFeO}_2$ type. The functionalization of the resynthesized material was examined in the 1 M solution LiClO_4 in the propylene carbonate, by galvanostatic charging, with the current density of 0.7C. The recycled material showed relatively good capacities of charging and discharging which are 94.9 i 64.8 mA h g⁻¹, respectively.

Keywords: Recycling of spent Li-ion batteries • Cathodic material • Sol-gel method