

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Jelena V. Senćanski

RECIKLAŽA LITIJUM JONSKIH BATERIJA
SA KATODNIM MATERIJALOM
 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Jelena V. Senćanski

RECYCLING LITHIUM ION BATTERIES
CONTAINING $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ CATHODE
MATERIALS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

Mentori:

dr Milica Vujković, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Ivana Stojković Simatović, docent

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije:

dr Milica Vujković, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Ivana Stojković Simatović, docent

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Slavko Mentus, redovni profesor, član SANU

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Divna Majstorović, naučni saradnik

Institut za opštu i fizičku hemiju

Datum odbrane

_____, Beograd

Ovaj doktorski rad je urađen pod rukovodstvom
prof. dr Slavka Mentusa, dr Milice Vujković,
doc. dr Ivane Stojković Simatović i dr Divne Majstorović.

Njima se zahvaljujem na velikoj pomoći u
realizaciji teme. Eksperimentalni deo je urađen
delom na Institutu za opštu i fizičku hemiju, a delom na
Fakultetu za fizičku hemiju. Takođe se zahvaljujem
mr Spasenki Gajinov, na velikoj pomoći u eksperimentalnom delu i
dr Ferencu Pastoru na svim korisnim savetima i sugestijama. Zahvaljujem
se prof. dr Stevanu Stojadinoviću na snimanju rendgenskih difraktograma i
dr Danici Bajuk Bogdanović na snimanju i tumačenju ramanskih spektara.

Naslov disertacije

Reciklaža litijum jonskih baterija sa katodnim materijalom $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

Sažetak

Proizvodnja i potrošnja litijum-jonskih baterija iz godine u godinu raste, pa samim tim i potreba za njihovom reciklažom. Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je bio da se utvrdi koji deo baterije se može reciklirati kao i mogućnost resinteze istrošenog katodnog materijala i njegova ponovna primena. Utvrđeno je da 62% baterije čine košuljica, Al, Cu kolektori i katodni materijal.

U cilju što efikasnijeg odvajanja katodnog materijala $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ od Al kolektora, ispitivana su tri načina odvajanja posle manualnog rastavljanja baterije: žarenjem na $700\text{ }^\circ\text{C}$, rastvaranjem organskog veziva u N-metil piroolidonu i alkalnim rastvaranjem u NaOH. Najveći prinos je postignut alkalnim rastvaranjem, pa je nakon odvajanja katodnog materijala procesom alkalnog rastvaranja i prevođenja u stanje rastvora nitratne kiseline, katodni materijal resintetisan različitim postupcima sinteze. Ispitivana su tri različita postupka resinteze katodnog materijala: sol-gel postupak, metod kopecipitacije i reakcija u čvrstom stanju. Sastav resintetisanih prahova određen je atomskom apsorpcionom spektrometrijom dok su strukturne i morfološke osobine dobijenih prahova karakterisane rendgesnom difrakcijom na prahu, ramanskom spektroskopijom i skenirajućom i transmissionom elektronskom mikroskopijom. Elektrohemijsko ponašanje materijala u vodenim i organskim elektrolitičkim rastvorima ispitano je cikličnom voltametrijom i galvanostatskom metodom.

Pošto komercijalne litijum jonske baterije sadrže zapaljiv i toksičan elektrolit, sve je više istraživanja usmereno ka ispitivanju litijum jonskih baterija sa vodenim elektrolitom. Sa aspekta životne sredine, ali i ekonomskog, mogućnost korišćenja resintetisanog katodnog materijala u litijum jonskim, ali i u natrijum jonskim baterijama sa vodenim elektrolitom bi bila značajna. Svi resintetisani materijali su pokazali elektrohemijsku aktivnost u vodenim rastvorima soli LiNO_3 i NaNO_3 . Najveći početni kapacitet od oko 64 mAhg^{-1} (meren potenciodinamički na vrlo visokim brzinama polarizacije od 20 mVs^{-1} ili $\sim 40\text{ C}$), kao i najmanji pad kapaciteta tokom cikliranja, u vodenom rastvoru LiNO_3 je dobijen u slučaju $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$ (re-NMC244_{kop}) koji je resintetisan metodom ko-precipitacije pri kontrolisanim uslovima pH. Po prvi put je ispitana sposobnost reverzibilne interkalacije jona natrijuma iz vodenog rastvora u

natrijumsku formu materijala $\text{NaNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$. Kapaciteti skladištenja natrijumovih jona su znatno manji od odgovarajućih kapaciteta skladištenja litijuma, ali je zato dobijena znatno bolja stabilnost interkalatnog kapaciteta natrijuma. Materijal resintetisan metodom ko-precipitacije pri kontrolisanim uslovima pH pokazao je znatno manji početni interkalatni kapacitet natrijuma u vodenom elektrolitu (oko 30 mAh g^{-1} pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1}) od odgovarajućeg interkalatnog kapaciteta litijuma, ali i znatno bolju stabilnost kapaciteta tokom višestrukog cikliranja tačnije tokom 50 ciklusa punjenja/praznjenja praktično nije zapažen pad kapaciteta. Galvanostatskom metodom je pokazano da re-NaNMC244_{kop} materijal može da skladišti i veće količine natrijuma ($\sim 93 \text{ mAhg}^{-1}$), ali pri manjim gustinama struje od $0,8 \text{ C mA g}^{-1}$ ($1\text{C}=120 \text{ mA g}^{-1}$). Imajući u vidu da su kapaciteti vrlo bliski teorijskom kapacitetu $\text{NaCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ koji iznosi 120 mAhg^{-1} , a da je kapacitet stabilan tokom višestrukog punjenja i pražnjenja, resintetisani materijal ima potencijala da se koristi kao katodni materijal u vodenim natrijum-jonskim baterijama.

Ključne reči: litijum jonske baterije, natrijum jonske baterije, reciklaža, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija-Kontrola i zaštita životne sredine, Fizička hemija materijala i Fizička hemija-Elektrohemijska

UDK broj: 544.6

Title

Recycling Lithium-ion Batteries Containing $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ Cathode Materials

Abstract

The production, usage, and disposal of spent Li-ion batteries has been on the rise over the last decade; thus, the need for their proper and efficient recycling has also grown in necessity. The research subject of this doctoral dissertation has therefore been to better define which distinct battery parts may be recycled, as well as to investigate the feasibility of resynthesizing spent cathode material and its functionalization. Therein, it has been found that 62% of a battery is composed of its crust, Al, Cu current collectors, and cathode material.

In terms of an efficient $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode material separation from the Al current collector, three distinct methods of its separation have been here examined after having manually dismantled the batteries' components: 1. the dissolution of the Al collector in an alkali medium; 2. peeling with N-methylpyrrolidone; and 3. thermal decomposition of the adhesive at 600°C . The highest yield was achieved by the alkali melting method, therefore this method was used for obtaining the cathode material. After its dissolution in nitric acid, the cathode material was resynthesized using different methods. Three re-synthesis methods of the cathode material were carried out: 1. the sol-gel method, 2. the co-precipitation method, and 3. solid state reaction. The chemical content of the resynthesized materials was determined by atomic absorption spectrometry. The structure and morphological properties of the materials were then examined by XRD, Raman spectrometry, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The electrochemical behavior of the materials in aqueous and organic electrolytic solutions was examined by cyclic voltametry and the galvanostatic method. Since commercial Li-ion batteries contain flammable and toxic electrolytes, the research has been focused on Li-ion batteries containing aqueous electrolytes. In terms of better protecting the environment and from an economic aspect, the potential of using the resynthesized cathode material in Li-ion batteries and in Na-ion batteries containing aqueous electrolyte is crucial. All resynthesized materials showed electrochemical activity in aqueous solutions of LiNO_3 and NaNO_3 salts. The highest initial capacity of approximately 64 mAhg^{-1} (measured potentiodynamically at a high polarization speed of

20 mVs⁻¹ or 40C) and the lowest capacity fade during cycling in a LiNO₃ aqueous solution was obtained for LiNi_{0.15}Mn_{0.435}Co_{0.415}O₂ (re-NMC244kop) which was resynthesized by the co-precipitation method under controlled pH conditions. The capability of the reversible intercalation of Na ions in the sodium material of NaNi_xCo_yMn_zO₂ has also here been researched for the first time. It has been found that while sodium storage capacities are considerably lower than corresponding lithium storage capacities, a better intercalate sodium capacity stability is obtainable. The material resynthesized by the co-precipitation method under controlled pH conditions showed a noticeably smaller initial sodium intercalate capacity in the aqueous solution electrolyte (approximately 30 mAhg⁻¹ at a polarization velocity 20 mVs⁻¹) than the corresponding intercalate lithium capacity, but did show a better capacity stability during multiple cycling. In practical terms, it is not a pronounced capacity fade of the sodium from the layered oxide over 50 charging/discharging cycles. As per the galvanostatic method, it was shown that re-NaNMC244kop material is able to store higher amounts of sodium (~93 mAg⁻¹) at a lower current density of 0.8 C mAg⁻¹ (1C=120 mAg⁻¹). Taking into account that the capacities are close to the NaCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O₂ theoretical capacity which amounts 0.8 C mA g⁻¹ (1C = 120 mAhg⁻¹), as well as that the capacity is stable over multiply charging and discharging, the resynthesized material has the potential to be used as a cathode material in aqueous sodium-ion batteries.

Key Words: lithium ion batteries, sodium ion batteries, recycling, LiNi_xCo_yMn_zO₂

Scientific Field: Physical Chemistry

Field of Research: Physical Chemistry, Control and Environmental Protection, Material Physical Chemistry, Physical Chemistry-Electrochemistry

UDK number: 544.6

SADRŽAJ

PREGLED LITERATURE	1
1.1 Opšte osobine baterija	1
1.2 Litijum jonske baterije	6
1.2.1 Osnovni parametri Li-jonskih baterija	10
1.2.2 Katodni materijal $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	12
1.2.3 Metode sinteze i resinteze katodnih materijala	15
1.2.3.1 Sol-gel metoda	16
1.2.3.2 Metoda precipitacije	20
1.2.3.3 Reakcija u čvrstom stanju	25
1.3 Reciklaža litijum jonskih baterija	29
1.3.1 Sortiranje baterija	32
1.3.2 Procesi i postupci za reciklažu Li-jonskih baterija	33
CILJ RADA	42
EKSPERIMENTALNI DEO	43
1.4 Razdvajanje pojedinačnih komponenti baterije	43
1.5 Resinteza katodnog materijala	45
1.5.1 Resinteza katodnog materijala $\text{LiNi}_{0,14}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,59}\text{O}_2$	45
1.5.2 Resinteza katodnog materijala formule $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$	46
1.5.3 Resinteza katodnog materijala $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,77}\text{Co}_{0,08}\text{O}_2$	47
1.6 Sinteza katodnog materijala formule $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$	48
1.7 Metode korišćene za karakterizaciju	48
REZULTATI I DISKUSIJA	52
1.8 Određivanje mase pojedinačnih komponenti baterije	52
1.9 Postupci odvajanja katodnog materijala od Al kolektora	53
1.10 Hemijski sastav pojedinačnih komponenti potrošenih Li-jonskih baterija	54

1.10.1	Hemijska analiza košuljice, aluminijumskog i bakarnog kolektora	54
1.10.2	Hemijska analiza katodnog materijala	55
1.11	Karakterizacija resintetisanog katodnog materijala	57
1.11.1	$\text{LiNi}_{0,14}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,59}\text{O}_2$ prah resintetisan sol-gel metodom usrednjenog katodnog materijala potrošenih baterija različitog proizvođača	58
1.11.1.1	Strukturne i morfološke karakteristike re-NMC136 _{up}	58
1.11.1.2	Interkalacija/deinterkalacija Li^+ i Na^+ jona iz vodenog i organskog elektrolita u/iz re-NCM136 _{up}	62
1.11.2	$\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$ prah dobijen resintezom usrednjenog katodnog materijala potrošenih baterija istog proizvođača	67
1.11.2.1	Sol-gel proces sa uparavanjem do vlažnih soli	67
1.11.2.1.1	Strukturne i morfološke osobine re-NMC144 _{up} uzorka	67
1.11.2.2	Sol-gel proces sa dodatkom amonijaka	74
1.11.2.2.1	Strukturne i morfološke osobine uzorka re-NMC244 _{NH3}	74
1.11.2.2.2	Interkalacija/deinterkalacija Li^+ i Na^+ jona iz vodenog elektrolita u/iz re-NMC244 _{NH3}	77
1.11.2.3	Metod ko-precipitacije	81
1.11.2.3.1	Strukturne i morfološke osobine uzorka re-NMC244 _{kop}	81
1.11.2.3.2	Interkalacija/deinterkalacija Li^+ i Na^+ jona iz vodenih i organskih elektrolita u/iz re-NMC244 _{kop}	87
1.11.2.3.3	Poređenje elektrohemijskog ponašanja re-NMC244 _{kop} sa literaturnim podacima i faktori koji utiču na njegovu cikličnu stabilnost	96
1.11.3	$\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,77}\text{Co}_{0,08}\text{O}_2$ prah dobijen resintezom putem reakcije u čvrstom stanju usrednjenog katodnog materijala potrošenih baterija istog proizvođača	100
1.11.3.1	Strukturne i morfološke osobine uzorka re-NMC281 _{čs}	101
1.11.3.2	Interkalacija/deinterkalacija Li^+ i Na^+ jona iz vodenih elektrolita u/iz re-MC281 _{čs}	104
1.11.4	$\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$ sintetisan iz čistih hemikalija	107
1.11.4.1	Strukturne i morfološke osobine uzorka NMC244 _{kop}	107
1.11.4.2	Kinetika interkalacije/deinterkalacije Li^+ i Na^+ jona za uzorak NMC244 _{kop}	110

ZAKLJUČAK	112
LITERATURA	117
PRILOZI	

PREGLED LITERATURE

1.1 Opšte osobine baterija

Baterija je jedna ili skup više međusobno električno povezanih elektrohemijskih ćelija u kojoj se elektrohemijskom oksido-redukcionom reakcijom hemijska energija konvertuje u električnu. Baterija može da bude primarna i sekundarna. Primarna baterija je ćelija ili grupa ćelija za generisanje električne energije određene za korišćenje dok se baterija ne isprazni. Ćelija posle pražnjenja ne može da bude vraćena u prethodno napunjeno stanje. Primarne baterije se prodaju u napunjenom stanju i nakon pražnjenja se više ne mogu koristiti. Sekundarna baterija je ćelija ili grupa ćelija za generisanje električne energije u kojoj ćelija posle pražnjenja može da bude vraćena u prethodno napunjeno stanje pomoću električne struje koja protiče u suprotnom smeru od smera tokom pražnjenja. Drugi naziv za ovaj tip baterije je punjive baterije ili akumulator. Pošto se sekundarne baterije obično prodaju u ispražnjenom stanju, one moraju prvo da se napune da bi se koristile.

Zajedničko za sve baterije je da poseduju sledeće komponente: anodu, katodu, aktivnu masu, elektrolit i separator. Anoda je negativna elektroda povezana sa ćelijom. Na njoj se dešava hemijska reakcija oksidacije koja oslobađa elektrone u spoljnje električno kolo. Katoda je pozitivna elektroda ćelije na kojoj se odigrava hemijska reakcija redukcije. Ona dobija elektrone iz spoljašnjeg strujnog kola. Aktivna masa je materijal koji generiše električnu struju pomoću hemijske reakcije unutar baterije (aktivna masa učestvuje u procesima oksidacije i redukcije). Elektrolit je materijal koji obezbeđuje čistu jonsku provodljivost između pozitivne i negativne elektrode ćelije. Separator je fizička barijera između pozitivne i negativne elektrode prisutan u većini ćelija da bi se sprečio kratak spoj. Separator može da bude želatinozni elektrolit, mikroporozni plastični film ili drugi porozni inertni materijal ispunjen elektrolitom. Separatori moraju da budu propusni za jone i hemijski inertni [1].

Pražnjenje baterije je zasnovano na spontanoj hemijskoj reakciji koja omogućava dobijanje električne energije, dok je punjenje proces u kojem se hemijska reakcija vraća u polazno stanje (baterija se vraća u originalno napunjeno stanje) pomoću toka struje u suprotnom smeru.

Napon, kapacitet, unutrašnji otpor i energija predstavljaju električne osobine baterije. Napon otvorenog kola je napon ćelije kada ne protiče struja kroz nju. Njegova vrednost je bliska termodinamičkom naponu sistema. Napon zatvorenog kola je napon ćelije ili baterije kada struja proizvedena iz baterije protiče kroz spoljašnje kolo. Kapacitet baterije je ukupan broj amper-časova koji se mogu postići iz pune ćelije ili baterije pod definisanim uslovima pražnjenja. Ako baterija ima kapacitet od 1 Ah, ona može da daje struju od 1 A kroz vremenski period od 1 h.

Maksimalna električna energija koja može da bude dobijena iz baterije zavisi od promene slobodne energije hemijske reakcije u bateriji, kao što je prikazano jednačinom (1)

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (1)$$

gde je ΔG° promena standardne slobodne energije, n broj elektrona prenesenih u reakciji, F Faradejeva konstanta $96\,485\text{ Cmol}^{-1}$ i E° standardna elektromotorna sila.

Promena slobodne energije hemijske reakcije jeste po definiciji najveći mogući rad po molu reaktanta ili proizvoda ostvaren u uslovima izobarskog toka hemijske reakcije. Bilo bi poželjno kada bi za vreme pražnjenja sva energija bila konvertovana u korisnu električnu energiju. Međutim, gubici zbog polarizacije se dešavaju kada struja punjenja prolazi kroz elektrode prateći elektrohemijске reakcije. Ovi gubici uključuju:

- aktivacionu polarizaciju koja prati elektrohemijsku reakciju na površini elektrode.
- koncentracionu polarizaciju koja nastaje iz razlike koncentracija reaktanata produkata na površini elektroda i u kompaktnoj masi kao rezultat transfera mase.

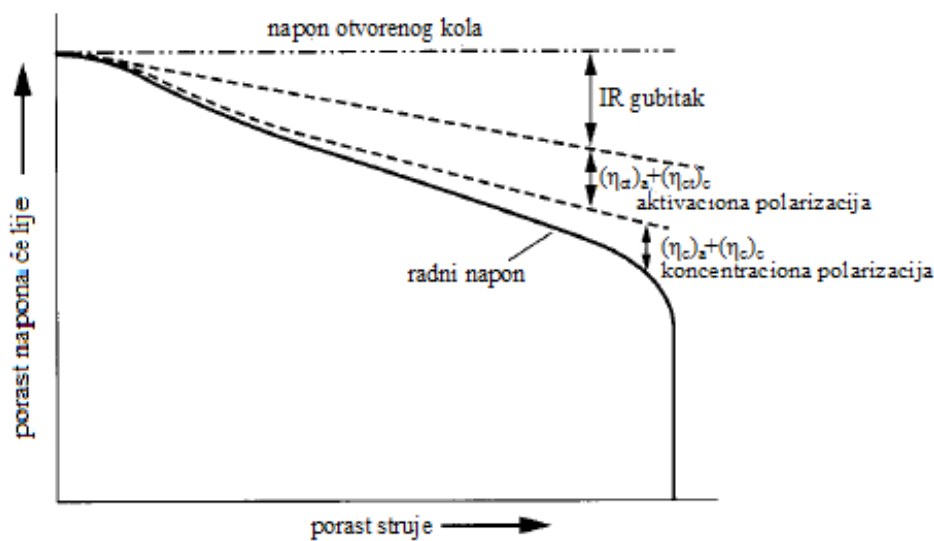
Još jedan značajan faktor koji utiče na stopu sposobnosti ćelije je unutrašnja impendansa ćelije. Pad napona zbog unutrašnje impendanse se obično odnosi na omsku polarizaciju ili IR pad i proporcionalan je struji dobijenoj iz sistema. Totalna unutrašnja impendansa ćelije je suma jonskog otpora elektrolita (unutar separatora i porodne elektrode), elektronskog otpora aktivne mase, kolektora struje i električnih izvoda elektroda i kontaktnog otpora između aktivne mase i strujnih kolektora. Ovi otpori su omske prirode i prate Omov zakon sa linearnim odnosom između struje i pada napona.

Kada se priključi na spoljni izvor, napon ćelije (baterije) može da bude izražen jednačinom (2)

$$E = E_0 - [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a] - [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c] - iR_i \quad (2)$$

gde je: E_0 - elektromotorna sila napona otvorenog kola ćelije, $(\eta_{ct})_a$, $(\eta_{ct})_c$ - aktivaciona polarizacija transfera naelektrisanja nadnapona na anodi i katodi $(\eta_c)_a$, $(\eta_c)_c$ - koncentraciona polarizacija anode i katode, i - operaciona struja ćelije pod opterećenjem R_i - unutrašnji otpor ćelije

Iz jednačine (2) vidi se da je koristan (radni) napon koji se dobija iz ćelije u odnosu na napon otvorenog kola, redukovana polarizacijom i padom napona kroz elektrolit (IR). Slika 1 pokazuje odnos između polarizacije ćelije i struje pražnjenja. Sa Slike 1 se vidi da na samo jako niskim operacionim strujama, kada su pad polarizacije i IR niski, ćelija može da radi na naponu bliskom naponu otvorenog kola i da oslobodi energiju blisku teorijskoj.



Slika 1. Odnos između polarizacije ćelije i struje pražnjenja [2].

Da bi se postigla visoka operativna efikasnost baterije sa minimalnim gubitkom energije, suštinska pravila bazirana na elektrohemijskim principima koja su od značaja za dizajniranje baterija su:

1. Provodljivost elektrolita treba da bude dovoljno visoka da IR polarizacija ne bude prekomerno velika za praktične operacije. Za dati elektrolit, ćelija može da bude dizajnirana da se poboljša sposobnost brzine, sa većom površinom

elektrode i tankim separatorom, da bi se redukovao pad IR usled otpora elektrolita.

2. Elektrolitičke soli i rastvori treba da budu hemijski stabilne kako bi se izbegle hemijske reakcije sa anodnim i katodnim materijalima.

3. Brzina elektrodne reakcije i anode i katode treba da bude dovoljno velika da aktivacija polarizacije prenosa naelektrisanja ne bude dovoljno visoka da učini ćeliju neoperativnom. Uobičajen metod za minimiziranje polarizacije je korišćenje porozne elektrode. Struktura porozne elektrode obezbeđuje visoku površinu elektrode unutar datih geometrijskih dimenzija elektrode i redukuje lokalnu gustinu struje za datu totalnu operativnu struju.

4. U većini baterijskih sistema, deo ili svi reaktanti treba da potiču od elektrodne faze i deo ili svi produkti reakcije moraju da budu difundovani ili transportovani sa površine elektrode. Da bi se olakšao prenos mase, ćelija mora da ima adekvatan elektrolitički transport, usled čega se izbegava nastajanje prekomerne koncentracione polarizacije. Odgovarajuća poroznost i veličina pora elektrode, adekvatna debljina i struktura separatora i dovoljna koncentracija reaktanata u elektrolitu su veoma važni parametri da bi se osigurala funkcionalnost ćelije. Za normalno funkcionisanje ćelije ograničenja u prenosu mase treba izbegavati.

5. Materijali kolektora struje moraju da budu kompatibilni sa elektrodnim materijalima i elektrolitom bez izazivanja problema korozije. Da bi se minimizirala polarizacija elektrode za vreme operacije, dizajnom kolektora struje može da se obezbedi uniformna distribucija struje i nizak kontakti otpor.

6. Za ćelije na punjenje poželjno je da imaju reakcione produkte koji ostaju na površini elektrode kako bi se olakšale reverzibilne reakcije za vreme punjenja i pražnjenja. Produkti reakcije bi trebalo da budu mehanički i hemijski stabilni u odnosu na elektrolit [2].

Kriterijumi koji ilustruju karakteristike materijala i reakcija koje se koriste u komercijalnim baterijskim sistema su:

– *Mehanička i termalna stabilnost materijala*: mehaničke osobine, hemijska struktura, sastav i površina tokom vremena i pod uticajem temperature bi trebalo što manje da se menja. Prvobitno, u komercijalnim sistemima su korišćeni materijali koji se nalaze u prirodi. Međutim, danas se proizvode sintetički materijali sa dugim životnim

vekom i odličnom stabilnošću. Ograničenja mehaničke i termičke stabilnosti se javljaju zbog reakcija sa elektrolitom, ireverzibilnih promena faza i korozije, te lokalno slabe provodljivosti materijala u ispražnjenom stanju. Iz tog razloga vreme korišćenja materija je oko 9 meseci.

– *Sposobnost skladištenja energije*: Reaktanti moraju da imaju dovoljan sadržaj energije da obezbede koristan nivo napona i struje koji se mere u Whl^{-1} ili Whkg^{-1} . Ovo podrazumeva da je kinetika elektrohemijske reakcije brza i bez značajnih kinetičkih prepreka.

– *Temperaturski interval*: Temperaturski interval korišćenja baterija je od -50 °C do 85 °C. U komercijalne svrhe baterije se najčešće koriste u temperaturskom intervalu od 0 do 40 °C.

– *Samopražnjenje*: Samopražnjenje je gubitak performansi kada baterija nije u upotrebi. Prihvatljiva brzina gubitka energije baterije zavisi od primene za koju je namenjena kao i od sastava. Uobičajeno je da se samopražnjenje povećava sa temperaturom.

– *Oblik krive pražnjenja*: Za operacije u elektronskim uređajima poželjan je ravan, nepromenljiv oblik krive napona pražnjenja. Nagib krive pražnjenja poželjan je za primene kada je važno stanje napunjenosti baterije.

– *Cena*: Cena baterije je određena materijalima koji se koriste u njihovoj izradi i mora da bude u skladu sa njenim performansama.

– *Bezbednost*: Komercijalne baterije moraju da zadovoljavaju kriterijum bezbednosti kada se koriste u normalnim radnim uslovima kao i da ne predstavljaju nikakvu opasnost kada dođe i do blagih promena radnih uslova. Baterije ne smeju da cure, da ispuštaju opasne materije ili da eksplodiraju.

– Mogućnost da se ponovo pune i isporuče snagu.

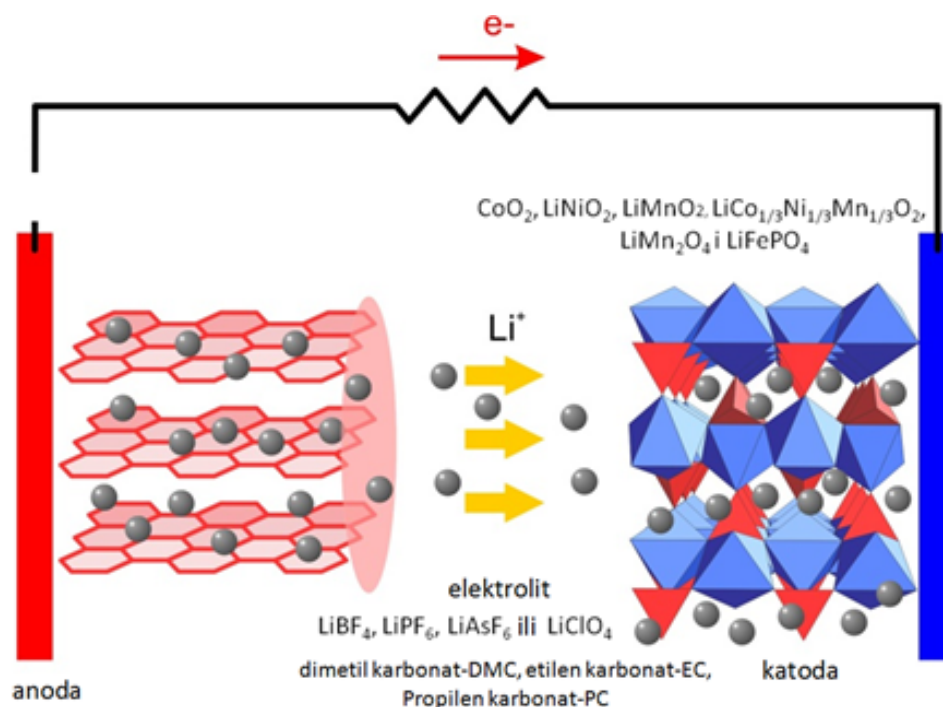
– Vreme punjenja koje obično iznosi 3-8 h za potpuno punjenje.

– *Zaštita od prekomernog punjenja i prekomernog pražnjenja*: Prilikom prekomernog punjenja i prekomernog pražnjenja mogu da se jave nesigurni uslovi za bateriju u smilu termodinamički definisanih naponskih nivoa. Tada može doći do odvijanja novih ireverzibilnih reakcija i formiranja novih jedinjenja. Ovo može da ošteti aktivni materijal, smanji kapacitet i učini sistem neoperativnim [1].

1.2 Litijum jonske baterije

Litijum-jonske baterije su sekundarne baterije koje se zasnivaju na sposobnosti pojedinih jedinjenja da na sobnoj temperaturi *interkaliraju* i *deinterkaliraju* jone litijuma. Jedinjenja u koje se jon može interkalirati/deinterkalirati nazivaju se interkalatna jedinjenja. Interkalacija je hemijska reakcija reverzibilne ugradnje određene hemijske vrste koju nazivamo gost, a koja može biti atom, jon ili molekul, u kristalnu rešetku jedinjenja domaćina bez značajnih promena u strukturi domaćina [3].

Na Slici 2 je dat šematski prikaz rada Li-jonske baterije. Tokom punjenja i pražnjenja litijumovi joni kreću kroz elektrolit sa jedne na drugu elektrodu, dok se elektroni nastali reakcijom $\text{Li} = \text{Li}^+ + \text{e}^-$ kreću sa jednog na drugi strujni kolektor spoljašnjim električnim kolom. Tokom pražnjenja, litijumovi joni se oslobađaju iz strukture negativne elektrode uz istovremenu oksidaciju domaćina A i umeću se u strukturu pozitivne elektrode K, koja se redukuje. Obrnut proces se dešava tokom punjenja [4-6].



Slika 2. Šematski prikaz procesa u Li-jonskim baterijama [5].

Ako je katoda označena sa LiK, a anoda sa A, elektrohemijske reakcije na njima su date jednačinama (3) i (4):



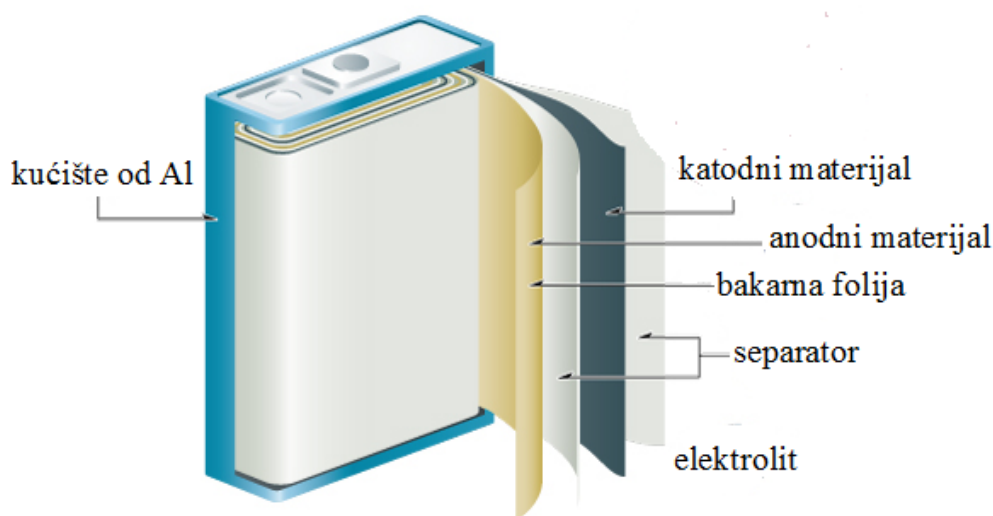
Ukupna reakcija koja se javlja u ćeliji se može prikazati pomoću jednačina (5):



U gore navedenim reakcijama A i K u suštini označavaju interkalatni materijal negativne i pozitivne elektrode, redom.

Litijum jonske baterije se sastoje iz košuljice unutar koje se nalaze Al i Cu strujni kolektori na koje su nanešeni elektrodni materijali (interkalatni materijali). Između Al i Cu strujnih kolektora na kojima je nanet elektrodni materijali nalazi se porozni separator od polipropilena koji je natopljen elektrolitom provodnim za litijumove jone. Porozni separator ima ulogu da spreči kontakt između katode i anode i nastanak kratkog spoja.

Šematski prikaz sastava Li-jonske baterije prikazan je na Slici 3.



Slika 3. Šematski prikaz sastava Li-jonske baterije [7].

Na strujni kolektor od aluminijuma je nanet katodni materijal kome je dodat polivinil difluorid (PVDF) koji se koristi kao vezivo koje čvrsto vezuje katodni materijal za aluminijumsku podlogu i ugljenik koji ima ulogu provodnog aditiva. Kao katodni materijali u komercijalnim Li-jonskim baterijama najčešće se koriste: LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 i LiFePO_4 . LiCoO_2 slojevite strukture je prvi korišćeni komercijalni materijal. Zbog toksičnosti i visoke cene LiCoO_2 se zamjenjuje prvo LiMn_2O_4 spinelne strukture, a zatim $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ slojevite strukture. Posljednjih godina se kao katodni materijal dosta koristi LiFePO_4 olivin strukture, koji prednjači u odnosu na sve materijale u pogledu cene, ekološke prihvatljivosti i termalne stabilnosti. Uprkos gore navedenim prednostima, LiFePO_4 nije istisnuo iz upotrebe materijale slojevite strukture u odnosu na koje ima manji radni napon pa samim tim i proizvodi manju energetska gustinu baterije.

Na strujni kolektor od bakra se nanosi anodni materijal kojem se takođe dodaje PVDF radi boljeg vezivanja za kolektor. Najčešće se kao anodni materijal koristi grafit.

Kao elektrolit u Li-jonskim baterijama koristi se rastvor litijumove soli LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 ili LiClO_4 u organskom rastvaraču (dimetil karbonat-DMC, etilen karbonat-EC, propilen karbonat-PC) ili smeši rastvarača. Najčešće korišćeni elektrolitički rastvor u komercijalnim Li-jonskim baterijama je rastvor litijum heksafluorofosfata LiPF_6 u smeši etilen-karbonata i dimetil karbonata [4,8].

Li-jonske baterije sadrže zapaljive i toksične organske elektrolite, pa se iz tog razloga organski elektrolit zamenjuje vodenim elektrolitom. Prednosti vodenih elektrolita su: veća jonska provodljivost koja je za oko dva reda veličina veća od nevodnih elektrolita, ne može dovesti do paljenja ili eksplozije baterije, povoljniji je po životnu okolinu, pojednostavljuje proizvodnju baterije i jeftiniji je. Najveći problem je naći elektrodni par u koji se joni litijuma mogu interkalirati/deinterkalirati u oblasti potencijala gde ne dolazi do elektrolize vode, a da pri tome imaju dobro ciklično ponašanje tokom većeg broja ciklusa punjenja/praznjenja baterije. Iz tog razloga ovakav tip baterije ne može imati napon veći od 2V [9]. Zbog svega navedenog baterija koja bi imala kao katodni materijal resintetisan katodni materijal iz potrošenih baterija i imala vodeni elektrolit bi sa aspekta životne sredine bila idealna. Kao katodni materijal u vodenim baterijama do sada su najčešće korišćeni LiMn_2O_4 [10,11], LiCoO_2 [12,13], $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [14,15] i $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ [16]. Različite forme oksida vanadjuma

kao što su VO₂ [16], LiV₃O₈ [14,16,17] i Li_xV₂O₅ [18] su najčešće korišćene kao anodni materijal u vodenim baterijama, a kao elektroliti su najčešće korišćeni vodeni rastvori LiNO₃ [12,18,19,20] i Li₂SO₄ [11,13,14,16].

Li-jonske baterije dominiraju u polju visoke tehnologije, ali se za primene velikih razmera u električnim vozilima teži razvoju jeftinijih i bezbednijih baterija koje bi energetske bile komparativne sa Li-jonskim baterijama. U tom pogledu su natrijum jonske baterije intezivno proučavane. U Tabeli 1 su prikazane osnovne karakteristike materijala baziranih na Na i Li.

Tabela 1. Glavne karakteristike materijala baziranih na Na i Li [21].

karakteristika	Na	Li
Cena karbonata	0,07-0,37 € kg ⁻¹	4,11-4,49 € kg ⁻¹
Kapacitet	1,16 A h g ⁻¹	3,86 A h g ⁻¹
Napon prema vodoničnoj elektrodi	-2,7 V	-3V
Jonski radijus	0,98 Å	0,69 Å
Tačka topljenja	97,7 °C	108,5 °C

Upotreba Na-jonskih baterija je poželjnija sa ekonomskog aspekta zbog neograničenih izvorišta Na i njegove niže cene u odnosu na Li. Način interkalacije Na je vrlo sličan interkalaciji Li, što omogućava korišćenje sličnih jedinjenja u katodnim materijalima kao u Li-jonskim baterijama. Prednost proizvodnje Na-jonskih baterija je u tome što one mogu da koriste elektrolite koji poseduju niži potencijal razlaganja. Nizak radni napon bi mogao da učini Na-jonske ćelije jeftinijim u odnosu na Li-jonske zbog mogućnosti upotrebe vodenih elektrolita umesto organskih. Mora se, takođe, istaći da Na-jonske baterije imaju nižu gustinu energije nego Li-jonske baterije. Navedeni nedostatak je, kao prvo, posledica toga što je molekulska masa Na veća nego Li. Kao drugo, postoje dva konkurentna faktora koji utiču na proces interkalacije. Jedan je energija jonizacije, a drugi veličina alkalnog metala. U periodnom sistemu elemenata potencijal jonizacije raste od 3,893V do 5,390V idući od Cs do Li. Što je niži potencijal jonizacije, to je lakši transfer elektrona od alkalnog metala do grafita. Posledično, energija potrebna za prenos elektrona opada u nizu Cs > Rb > K > Na > Li. Međutim,

ova tvrdnja je u suprotnosti sa onim što se stvarno dešava u procesu interkalacije Li. Ova činjenica se može objasniti najmanjim poluprečnikom Li. Jonski prečnik opada od 4 Å do 2 Å u pomenutom nizu. Zbog toga će Na-jonske baterije imati manju gustinu energije [21]. Nedavne računске studije koje su izveli Carder i saradnici [22], po pitanju napona, stabilnosti i difuzione barijere Na-jonskih i Li-jonskih baterija ukazuju da Na-jonski sistemi mogu da budu konkurentski Li-jonskim sistemima [23-26].

Sve je veći broj ispitivanja sa ciljem pronalazjenja anodnih i katodnih materijala koji bi se koristili u Na jonskim vodenim baterijama. Do sada je mali broj materijala korišćeno kao katodni materijal ($\text{Na}_{0.44} \text{MnO}_2$ [27], MnO_2 [28], $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ [29], NASICON- $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [30] i NaVPO_4F [31], maricit $\text{NaCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{PO}_4$ [32], NaFePO_4 [33]...). NASICON materijali se odnose na jedinjenja hemijske formule $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Njihova hemijska struktura se sastoji iz bočnih PO_4 - SiO_4 tetraedara i ZrO_6 oktaedara koji kreiraju trodimenzionu mrežu sa kanalima kroz koje mogu da prolaze Na joni [34]. Najčešće korišćen anodni materijal forme NASICON je $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [24,35,36]. Vodena natrijum jonska baterija sa $\text{Na}_{0.44} \text{MnO}_2$ kao katodom i $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ kao anodom je pokazala veliku stabilnost i dobar kapacitet [35,36]. Za razliku od natrijumske forme LiFePO_4 [37-38] koja je našla primenu kao katodni materijal u vodenim Na-jonskim baterijama, natrijumska forma materijala $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ prema podacima iz literature nije do sada ispitivana kao potencijalni katodni materijal za Na-jonske baterije.

1.2.1 Osnovni parametri Li-jonskih baterija

Najvažniji parametri koji karakterišu litijum-jonsku tačnije bilo koju bateriju su: *specifični kapacitet*, *specifična energija* i *specifična snaga*.

Kapacitet baterije je količina naelektrisanja, izražena u Ah, koju baterija može da isporuči prilikom pražnjenja. U litijum-jonskoj bateriji kapacitet je određen količinom aktivnih materijala sposobnih da interkaliraju litijum, kao i stepenom iskorišćenosti aktivnih materijala. Stoga se kapacitet često izražava po jedinici mase, u Ahkg^{-1} i naziva se *specifični kapacitet*.

Teorijski specifični kapacitet bilo kog interkalatnog materijala može se izračunati iz Faradejevog zakona na osnovu jednačine predstavljene izrazom (6):

$$q = \frac{nF}{3600 \cdot M} mAhg^{-1} \quad (6)$$

gde je: n broj elektrona koji učestvuju u reakciji interkalacije, M molekulska masa aktivnog elektrodnog materijala u jedinicama $kgmol^{-1}$, a F Faradejeva konstanta.

Praktični specifični kapacitet baterije, dakle kapacitet u radnom režimu baterije razlikuje se od teorijskog kapaciteta. Njegova vrednost zavisi od jačine struje pražnjenja (ili punjenja) i vrednost potencijala na kome se prekida pražnjenje (ili punjenje). Jednačina na osnovu koje se može izračunati realan (praktični) specifični kapacitet baterije predstavljena je izrazom (7)

$$\text{specifični kapacitet} = \frac{i \cdot A \cdot t_{\text{prekida}}}{3600 \cdot W} mAhg^{-1} \quad (7)$$

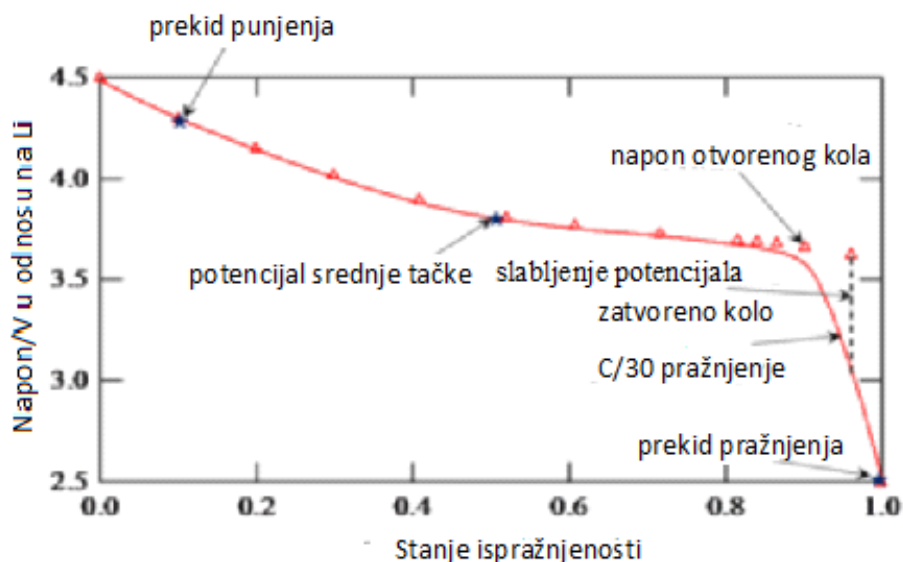
gde je: i-gustina struje u Am^{-2} , A-površina u m^2 , t-vreme za koje baterija dostigne potencijal prekida u sekundama i W masa aktivnog elektrodnog materijala u kg [39].

Specifična energija ili gravimetrijska gustina energije, predstavlja energetski sadržaj koji baterija može da skladišti po jedinici mase. Ova veličina dobija se kada se specifični kapacitet pomnoži sa radnim naponom, a izražava se u $Whkg^{-1}$.

Proizvod napona i struje koju baterija može da isporuči definiše *snagu* baterije izraženu u vatima, W. Snaga baterije definisana po jedinici mase baterije naziva se *specifična snaga baterije* (Wkg^{-1}) [40].

Kriva pražnjenja predstavlja zavisnost napona od stanja ispražnjenosti i tipičan izgled krive pražnjenja Li-jonske baterije prikazan je na Slici 4. Na njoj se mogu uočiti nekoliko karakterističnih vrednosti. Napon otvorenog kola je napon koji daje baterija kada nije povezana sa potrošačem. Potencijal baterije koja je ispražnjena na 50% svog kapaciteta naziva se potencijalom srednje tačke. Na datoj krivoj sa 1,0 je označeno stanje kada je baterija skroz ispražnjena, a sa 0,0 kada je baterija skroz napunjena. Ispražnjenost u bilom kom trenutku (SOD) je definisana kao 1-SOC gde SOC označava stanje napunjenosti baterije. Vertikalna tačkasta linija blizu stanja ispražnjenosti od 1,0 pokazuje slabljenje potencijala od zatvorenog kola ka otvorenom kolu. Parametri na krivoj označeni kao prekid punjenja i prekid pražnjenja predstavljaju potencijale na kome se prekida punjenje i pražnjenje baterije. Napon baterije na kome se prekida

punjenje definiše proizvođač baterije (za baterije koje se koriste u mobilnim telefonima napon prekida punjenja je $\sim 4,3\text{V}$) i u opštem slučaju je funkcija brzine pražnjenja. Kada potencijal ćelije raste, iznad potencijala prekida punjenja, termodinamički se favorizuju sporedne reakcije koje mogu da nepovoljno utiču na performanse baterije.



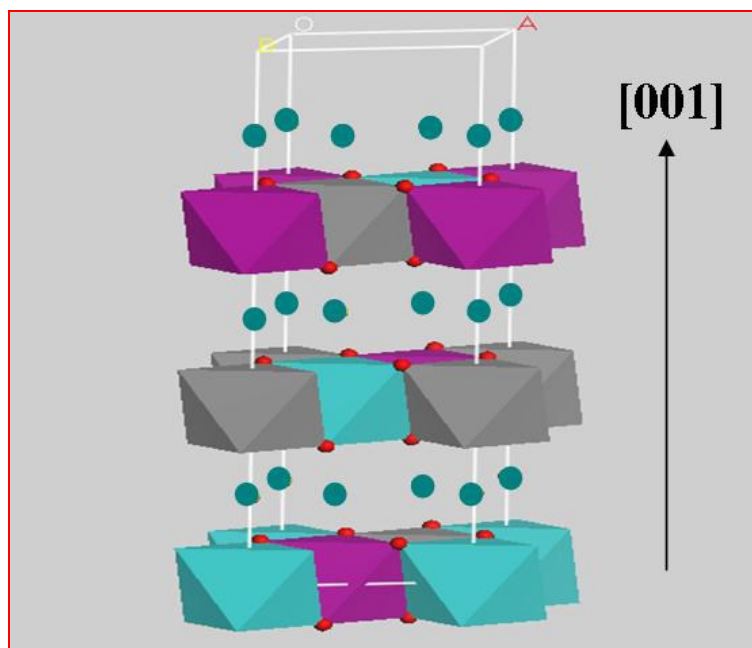
Slika 4. Kriva pražnjenja Li-jonske baterije pri brzini pražnjenja od C/30 [39].

1.2.2 Katodni materijal $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Jedan od najčešće korišćenih komercijalnih katodnih materijala je $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Struktura ovoga katodnog materijala prikazana je na Slici 5.

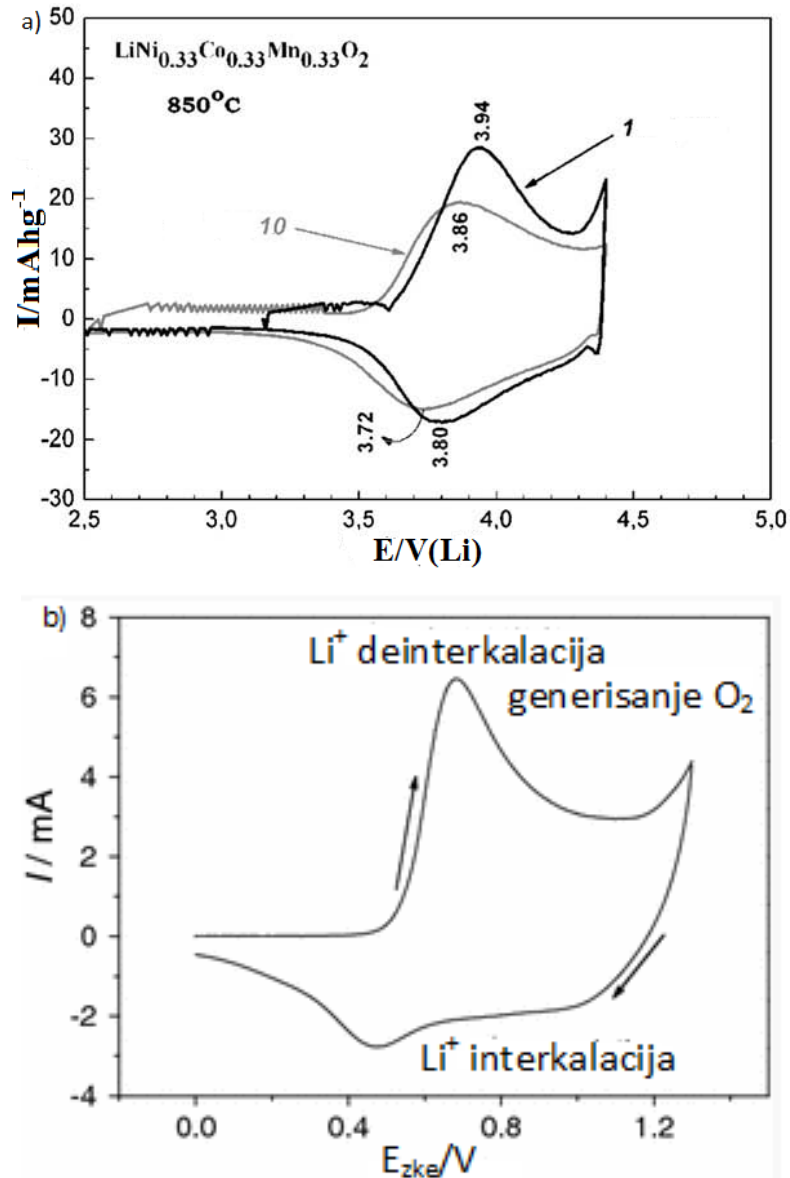
Kristalna rešetka $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ima heksagonalnu slojevitú strukturu $\alpha\text{-NaFeO}_2$ tipa sa R-3m prostornom grupom. Struktura je sastavljena od MO_2 kiseoničnih slojeva normalnih na c-osu, označenih kao (001) ravni koji su formirani od NiO_6 , CoO_6 i MnO_6 oktaedara povezanih sa kiseoničnim atomima na uglovima [41]. Između ravni prelaznih metala nalaze se ravni litijumih jona (u slučaju $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ to su joni natrijuma). Naime, Li^+ joni zauzimaju 3a pozicije, prelazi metalni joni (M=Mn, Co i Ni) zauzimaju 3b pozicije dok su kiseonični joni smešteni na 6c pozicije. Pošto je radijus Ni^{2+} katjona ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,69 \text{ \AA}$) blizak radijusu Li^+ jona ($r_{\text{Li}^+} = 0,76 \text{ \AA}$) mala količina nikal jona može zauzeti 3a litijumove pozicije. Pretpostavlja se da ista količina zamenjenih

litijumovih jona zauzima 3b pozicije nikla. Delimična zamena zauzetosti pozicija litijumovim jonima i jonima prelaznog metala (Li joni zauzimaju 3b a M joni 3a pozicije), poznata kao "katjonsko mešanje", dovodi do neuređenosti strukture i nepovoljna je po elektrohemijsko ponašanje oksida. Odnos inteziteta (003) i (104) refleksija u difraktogramima oksida je osetljiv na stepen mešanja katjona pri čemu je vrednost 1,2 i manje indikacija mešanja katjona [42].



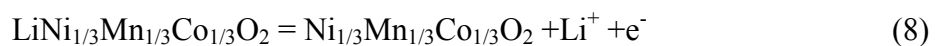
Slika 5. Struktura katodnog materijala $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Crvene i zelene sfere predstavljaju kiseonične i litijumove atome, redom [41].

Tipični ciklični voltamogrami $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, snimljeni u organskom i vodenom elektrolitu su prikazani su na Slici 6a. U slučaju organskog elektrolita, redoks pikovi pozicionirani na 3,8 V (anodni) i 3,94 V (katodni) u odnosu na litijum (prvi ciklus) i odgovaraju $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ redoks reakciji odnosno deinterkalaciji/interkalaciji litijuma [43]. Na Slici 6b je prikazan ciklovoltamogram $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ u 2 M vodenom rastvoru Li_2SO_4 . Par redoks pikova se nalazi na potencijalu od 0,48 i 0,68V u odnosu na ZKE i odgovara interkalaciji i deinterkalaciji Li-jona u $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ [14].

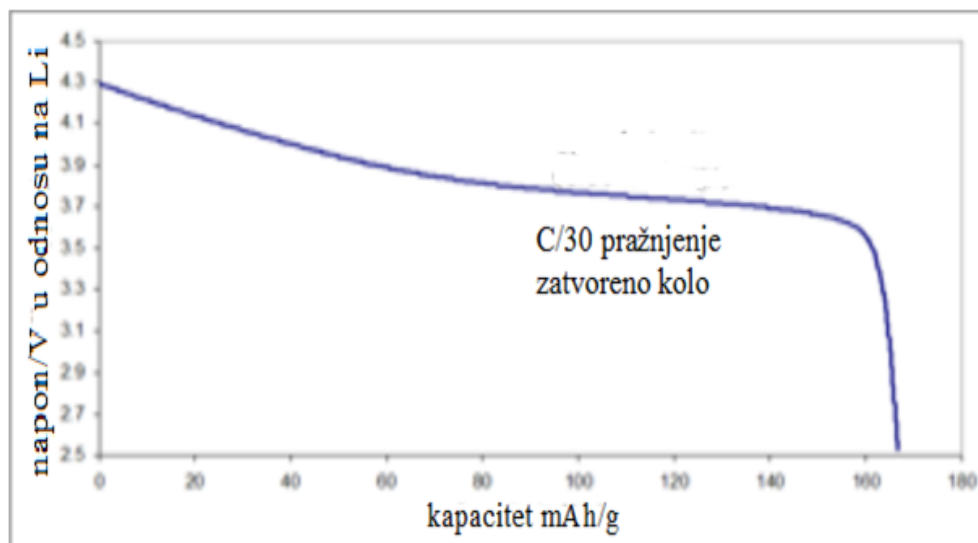


Slika 6. Ciklični voltamogram katodnog materijala $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ u a) organskom [43] i b) vodenom elektrolitu [14].

Na Slici 7 je prikazana zavisnost napona Li-jonske baterije u funkciji specifičnog kapaciteta (krive pražnjenja) kada je $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ korišćen kao katodni materijal. Elektrohemijaska reakcija datog sistema može se prikazati jednačinom:



pri čemu teorijski specifični kapacitet $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ iznosi 277.8 mAhg^{-1} .



Slika 7. Kriva zavisnosti napona od kapaciteta baterije pri brzini pražnjenja C/30 [42].

Praktični (eksperimentalno dobijen) specifični kapacitet je uvek manji od teorijskog kapaciteta, a to se može objasniti činjenicom da svi joni litijuma nisu deinterkalirani iz rešetke domaćina. Naime, kinetiku interkalacije litijuma u velikoj meri određuju vremenski zavisni procesi na elektrodama, kao što su difuzija jona i provođenje elektrona. Kako se struja povećava tokom punjenja ili pražnjenja ovi procesi su sve manje u stanju da održe korak i neki litijumovi joni ne stižu da se interkaliraju/deinterkaliraju, tj. efikasnost interkalacije opada [39].

1.2.3 Metode sinteze i resinteze katodnih materijala

Katodni materijal (LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Co-Mn-Ni})\text{O}_2$) je sintetisan i resintetisan sol-gel metodom i metodom koprecipitacije od strane različitih istraživača. Najčešće objavljene metode resinteze bazirane su na sol-gel metodi, metodi koprecipitacije i reakciji u čvrstom stanju. U daljem tekstu je dat teorijski opis pojedinih metoda, kao i primeri sinteza i resinteza katodnih materijala.

1.2.3.1 Sol-gel metoda

Kao alternativa klasičnim tehnikama sinteze metalnih oksida koje se baziraju na reakciji u čvrstom stanju šezdesetih godina prošlog veka razvijena je sol-gel metoda. Primarni cilj sol-gel metode pri sintezi multikomponentnih oksidnih jedinjenja je dobijanje osnovnog rastvora svih komponenti u obliku rastvorljivog prekursora. Preciznije rečeno, sol-gel metoda podrazumeva sintezu čvrstih praškastih materijala (prostih i kompleksnih oksida, neorganskih polimera ili keramika) iz rastvora, transformacijama od tečnih prekursora ka solu i ka mrežnoj strukturi zvanj gel. Formiranje sola nastaje reakcijama hidrolize i kondenzacije prekursora metalnih alkoksida, pri čemu se kao prekursori, veoma često, koriste i neorganske soli ili soli organskih kiselina. Generalno gledajući sol je koloidna suspenzija, koja može obuhvatiti široki spektar sistema [44]. Na osnovu navedene činjenice, prema IUPAC-ovoj definiciji koloidnog sistema [45] izraz sol u sol-gel sintezi, definiše sistem koji se sastoji od tečne faze sa homogeno dispergovanim koloidnim česticama prečnika između 1 nm i 1 μm, koje nisu rastvorene i pri tome ne formiraju aglomerat ili sediment.

U sol-gel procesu postoji mnogo različitih načina za formiranje gela. Ponekad, isti prekursori usled veoma malih promena eksperimentalnih uslova mogu da rezultuju u produkte sa veoma različitim strukturama. Bitno je naglasiti da u sol-gel metodi prilikom procesa geliranja ne dolazi do razdvajanja faza, već samo do povezivanja koloidnih čestica i fiksiranja strukture gela. Samim tim, stanje gela može se definisati kao 3D mreža bez tečnosti koja se pruža kroz tečnu fazu.

Uprošćeno, sol-gel proces na funkcionalnom nivou može se opisati sledećim ključnim procesnim koracima:

1. *Sinteza sola hidrolizom i delimičnom kondenzacijom alkoksida*
2. *Formiranje gela polikondenzacijom kako bi se formirale metal-okso-metal ili metal-hidroksi-metal veze*
3. *Starenje gela, pri čemu se nastavlja kondenzacija unutar mreže gela tj. stvara se sve umreženija struktura*
4. *Sušenje gela usled čega dolazi do narušavanja porozne mreže gela (aerogela) i formiranja kserogela*

5. *Kalcinacija na visokoj temperaturi iznad 800 °C radi uklanjanja poršinskih M-OH grupa* [44].

Jedna od varijacija sol-gel-metode koja je veoma zastupljena u praksi za sintezu prostih i kompleksnih oksidnih jedinjenja kristalne ili amorfne strukture je metoda sagorevanja citratnog gela. U tipičnoj sintezi metodom sagorevanja citratnog gela, polazni prekursori su vodeni rastvori nitratnih soli metala i limunske kiseline koji zagrevanjem formiraju viskozni rastvor ili gel. Konverzija gela u metalne okside kao konačne produkte postiže se pirolizom u atmosferi vazduha, sa maksimalnom temperaturom koja zavisi od specifičnosti sistema. Metalni nitrati predstavljaju izvor metala i oksidaciono sredstvo, a limunska kiselina igra ulogu organskog goriva [46]. Budući da molekul limunske kiseline (COOH-CH₂-C(OH)(COOH)-CH₂-COOH) ima tri karboksilne i jednu hidroksilnu grupu koje u vodi disosuju (jednačine (10,11,12)), limunska kiselina predstavlja i supstancu koja potpomaže proces stvaranja kompleksa i formiranja helatne strukture [44]. Treba naglasiti da homogenost i stabilnost prekursorskog rastvora metalnih citrata značajno zavisi od pH rastvora [47]. Podešavanje pH vrednosti prekursorskog rastvora naročito je bitno u sistemima sa više metala pre svega da bi se optimizovalo formiranje stabilnih metal – citrat vrsta pa samim time sprečilo taloženje pojedinačnih hidroksida [48,49]. Literaturno je poznato da pojedini autori [47] povećavaju stabilnost povezivanja metalnih katjona sa citratom i podešavaju pH prekursorskog rastvora dodatkom baze (amonijaka ili etilen diamina).

Ključna prednost metode sagorevanja citratnog gela u odnosu na metode bazirane na reakciji u čvrstom stanju jeste homogenost polaznog materijala. Zagrevanjem citratnog gela na 300-400 °C, dolazi do sagorevanja organskih komponenata, a prisustvo organske matrice formirane u prvoj fazi sinteze (prekursorskog gela) obezbeđuje ravnomernu disperziju, kao i formiranje velikog broj međusobno bliskih mesta u kojima se događa nukleacija, što omogućava formiranje kristala veoma malih dimenzija. Za slučaj višekomponentnih sistema, prisustvo organske matrice omogućava homogenizaciju na atomskom nivou, te sami tim i formiranje konačnog višekomponentnog materijala veoma visoke homogenosti. Čak i u sistemima gde željena jedinjenja, dugo pošto sagore organske komponente ne mogu da kristališu ispod temperature od 700 °C, homogenost prekursorskog gela, može da osigura, da sistem ostane amorfan dok ne otpočne nukleacija finalnog produkta [44]. Još jedna od

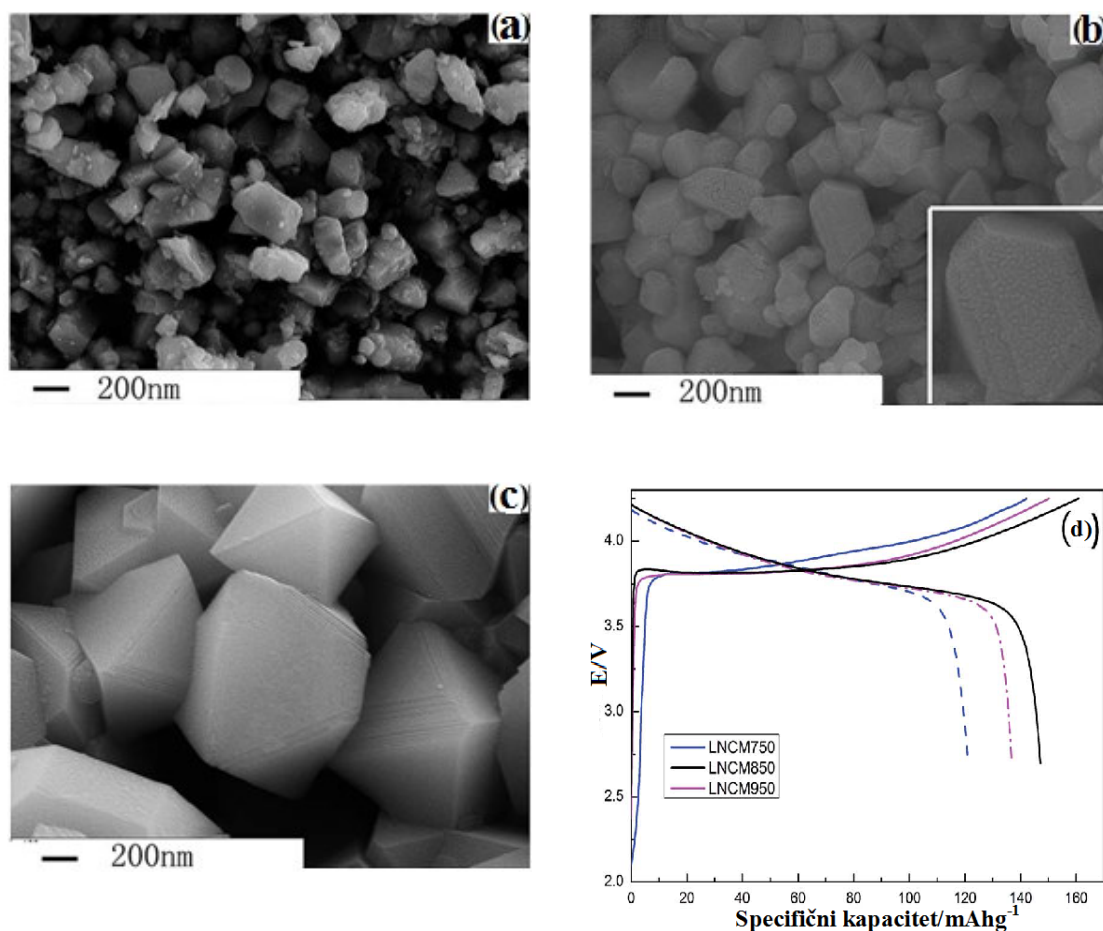
prednosti metode sagorevanja citratnog gela u odnosu na metode bazirane na reakciji u čvrstom stanju jeste i niža procesna temperatura. Ova niža temperatura takođe je posledica homogenosti prekursorskog citratnog gela. Naime, da bi se kod reaktanata u čvrstom stanju postigla homogenizacija na molekulskom nivou, potrebno je ili mnogo vremena ili primena visokih temperatura jer je reakcija ograničena malom pokretljivošću atoma kao i transportom mase između zrna [50].

Polazeći od acetata metala Li, Ni, Co i Mn Huang i saradnici [51] su sol-gel metodom, sintetisali katodni materijal $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, pri čemu su kao helatni agens koristili limunsku kiselinu. Dobijeni uzorak su termički tretirali na 900 °C i 950 °C pri čemu su dobili čestice nanometarskih dimenzija. Elektrohemijske osobine dobijenih materijala (tretiranih na 900 °C i 950 °C) su ispitane galvanostatski i materijal žaren na 900 °C je pokazao kapacitete punjenja i pražnjenja od 201 i 169.9 mAhg^{-1} , redom, dok je materijal žaren na 950°C pokazao kapacitete punjenja i pražnjenja od 202 i 173.1 mAhg^{-1} , redom.

Korišćenjem limunske kiseline kao sredstva za luženje i kao helatnog agenta, Yao i saradnici sintetisali $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ sol-gel metodom (veličina čestica 100-200 nm). Da bi bio zadovoljen stehiometrijski odnos navedenog jedinjenja, ova grupa autora nedostatak pojedinih metala nadoknađuje dodatkom njihovih nitratnih soli. Elektrohemijske osobine resintetisanog $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ su ispitivane galvanostatski. Početni kapacitet pražnjenja $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ iznosi 147 mAhg^{-1} [52].

Pored direktnih sinteza, sol-gel metoda je korišćena za resintezu katodnog materijala iz potrošene Li-jonske baterije polazeći od luženog rastvora metala koji se nalaze u njegovom sastavu. Yao i ostali [53] su nedavno koristili D,L-malonsku kiselinu kao agent luženja i kao helatni agent. Podešavajući odnos metalnih jona u rastvoru i pH luženog rastvora (pH=8) ovi autori su resintetisali novi katodni materijal $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ iz potrošenih baterija korsiteći sol-gel postupak (bez prisustva drugih helatnih sredstava) praćen zagrevanjem, prvo na 400 °C, 2h a zatim na 650-950 °C 2-8h. Sa porastom temperature čestice resintetisanog $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ rastu postajući pravilnijeg oblika (Slika 8 a,b,c). Materijal $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ je ispitivan galvanostatski. Najveći kapacitet je pokazao uzorak koji je žaren na 850 °C. Početni kapacitet punjenja i pražnjenja recikliranog materijala, žarenog na 850 °C, je bio 152,9

mAhg^{-1} i $147,2 \text{ mAhg}^{-1}$ (2,75-4,25V, 0.2C), redom (Slika 8d). Zadržavanje kapaciteta posle 100 ciklusu, je bilo 95,06% u odnosu na početnu vrednosti (2.75-4.25V, 0.5C).



Slika 8. SEM fotografije $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ uzorka žarenog na a) 750°C , a) 850°C , c) 950°C i d) njihove galvanostatske krive punjenja i pražnjenja [53].

Jedna od varijacija resinteze LiCoO_2 sol-gel metodom je i postupak resinteze na visokim temperaturama u kome se limunska kiselina koristi kao agens za proces luženja ali i kao organsko gorivo [54]. Li i saradnici u ovom istraživanju podešavaju molarni odnos Li:Co na 1,05 dodatkom litijum acetata ($\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2$) u rastvor luženja koji sadrži Li i Co. Dodatkom etilen glikola kao disperzanta postižu homogenizaciju, dok pH rastvora na 6,5 podešavaju amonijakom. Zagrevanjem ovako dobijenog rastvora na 80°C uklanjaju vodu i dobijaju transparentni gel prekursor koji dekomponuju (razdvajaju) od organskih supstanci zagrevanjem na 120°C u vakuumu. Da bi se dobio resintetisani LiCoO_2 , rezultujuća čvrsta faza se sprasuje u fini prah i kalciniše 8h. Početni kapacitet

pražnjenja ovako resintetisanog LiCoO_2 pri brzini od 0,1 C, iznosi 137 mAhg^{-1} , a zadržavanje kapaciteta posle 20 i 40 ciklusa je 97,98 % i 88,14 % redom.

Li i saradnici [55] su resintetisali katodni materijal LiCoO_2 sol-gel metodom. Katodni materijal je odvojen od Al kolektora sagorevanjem organskog veziva i ugljenika na $800 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 1 h. Odvojeni katodni materijal je lužen azotnom kiselinom u prisustvu vodonik peroksida. Manjak Li je nadoknađen dodatkom LiNO_3 , a kao helatni agens se koristila limunska kiselina. Dobijeni materijal je žaren 24 h na temperaturi od $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Materijal je ispitivan galvanostatski i početni kapaciteti punjenja i pražnjenja su iznosili 165 i 154 mAhg^{-1} , redom.

1.2.3.2 Metoda precipitacije

Precipitacija je vrlo jednostavna metoda za dobijanje višekomponentnih praškastih materijala istovremenim taloženjem dva ili više različitih katjona, pri kontrolisanim uslovima temperature, pH i koncentracije [50]. Kada se desi reakcija u tečnoj fazi, čvrsta faza koje se nagradi zove se precipitat, a supstanca koja utiče na proces formiranja čvrste faze se zove precipitant.

Opšti model precipitacije podrazumeva nekoliko faza izdvajanja i formiranja precipitata: nukleaciju, rast kristala, i starenje precipitata. Nukleacija je proces formiranja submikroskopskih čestica (najmanjih čestica precipitata, nukleusa) kao nove faze iz zasićenog rastvora. Ovaj proces počinje kada se dostigne određeno zasićenje rastvora. Rast čestica precipitata, odnosno rast kristala se sastoji iz izdvajanja jona supstance iz rastvora na već nastale nukleuse i čestice precipitata. Pod starenjem precipitata podrazumevamo sve ireverzibilne strukturne promene koje se odvijaju u precipitatu od trenutka njegovog nastajanja. Stajanjem precipitata u kontaktu sa njegovim matičnim rastvorom dolazi do promena koje vode građenju većih čestica, poboljšanju njihove strukture i smanjenju njegovog onečišćenja. Ovim promenama se postiže veća stabilnost, smanjuje se površina i površinska energija čestica precipitata.

Prilikom svakog taloženja dolazi u izvesnoj meri do onečišćenja precipitata. Razlikuju se dva tipa onečišćenja precipitata:

1. Koprecipitacija ili sutaloženje, proces čiji je rezultat onečišćenje precipitata u toku njegovog nastajanja,

2. Postprecipitacija ili naknadno taloženje, proces onačišćenja do koga dolazi posle izdvajanja precipitata.

Koprecipitacija

Koprecipitacija posmatrana u širem smislu značenja podrazumeva taloženje dve ili više supstanci istovremeno, dok se u užem smislu značenja, odnosi na proces onečišćenja precipitata supstancama koje su inače u datoj sredini rastvorne. Naime, radi se o zahvatanju primese iz rastvora koji je nezasićen s obzirom na te primese.

Može se razlikovati nekoliko tipova koprecipitacije: adsorpcija, okluzija i inkluzija. Zbog velike specifične površine adsorbovanih nečistoća adsorpcija, predstavlja glavni oblik onečišćenja koloidnih precipitata, dok se kod krupnih i dobro razvijenih kristalnih precipitata praktično može zanemariti. Onečišćenje precipitata adsorpcijom može se smanjiti povećanjem temperature, taloženjem iz razblaženih rastvora, digestijom, pranjem precipitata i ponovnim taloženjem. Okluzija je pak za razliku od adsorpcije onečišćenje karakteristično za kristalne precipitate i nastaje kada se strana supstanca zadrži unutar brzo rastućeg kristala. Proces zahvatanja jona okluzijom nije ravnotežni proces, okludovane nečistoće se nehomogeno raspodeljuju u kristalima i predstavljaju zapravo defekte kristalne rešetke. Inkluzija, kao i okluzija, je oblik onečišćenja karakterističan za kristalne precipitate. Postoje dve vrste inkluzije, izomorfna i neizomorfna inkluzija. Izomorfna inkluzija (građenje mešanih kristala) odnosi se na onečišćenja gde se koprecipitovani jon, zbog svoje pogodne strukture, veličine i naelektrisanja uklapa u kristalnu rešetku precipitata, a da pri tome ne dolazi do njenog jačeg deformisanja. S druge strane neizomorfna inkluzija (ili građenje čvrstih rastvora) odnosi se na onečišćenja čiji se kristalni oblik nešto više razlikuje od kristalnog oblika taloga, pa se nečistoće ovog tipa manje mešaju sa precipitatom nego u slučaju izomorfne inkluzije.

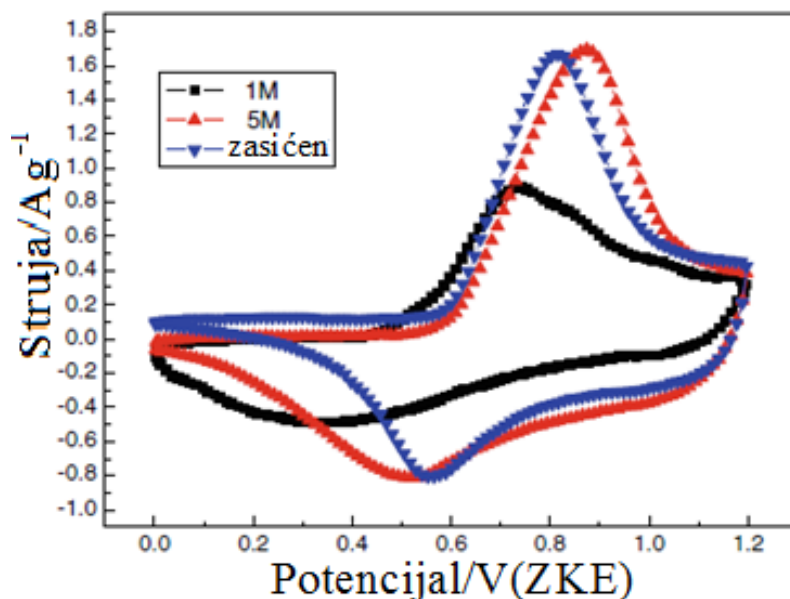
Svakako, obe vrste onečišćenja inkluzijom teže da se homogeno raspodeljuju u precipitatu, a njihova raspodela između čvrste faze i rastvora je ravnotežni proces. Iz navedenog razloga onečišćenje inkluzijom se ne može sprečiti i joni koji na ovakav način smetaju, moraju pre taloženja glavne supstance biti uklonjeni iz rastvora.

Postprecipitacija

Postprecipitacija je oblik onečišćenja kod koga se nečistoća, kao slabo rastvorno jedinjenje, izdvaja nakon što je istaložen primarni precipitat. Do postprecipitacije dolazi zato što se adsorpcijom taložnog jona na površini prvog precipitata (primarni adsorpcioni sloj) gradi oblast visokog prezasićenja za drugi precipitat, pa se i on izdvaja. Ovo naknadno taloženje se može sprečiti ili bar smanjiti brзом filtracijom glavnog (primarnog) precipitata. Nasuprot koprecipitaciji, starenje precipitata povećava mogućnost odvijanja postprecipitacije koja se efikasno smanjuje ponovnim taloženjem.

Nakon formiranja precipitata metoda precipitacije uključuje i nekoliko procesnih postupaka tretiranja precipitata, kao što su filtracija, ispiranje, sušenje i termičko tretiranje precipitata. Filtracija je operacija kojom se precipitat kvantitativno odvaja od tečnosti u kojoj je suspendovan. Izbor sredstva za filtriranje (filar-papiri, centrifuga, lončići za filtriranje...) zavisi od prirode precipitata. Svrha ispiranja precipitata je uklanjanje nepoželjnih supstanci što je moguće potpunije. Ispiranjem se mogu otkloniti samo površinske nečistoće. Za ispiranje precipitata obično se koristi destilovana voda ukoliko ovim tretmanom ne dolazi do peptizacije precipitata. U suprotnom, za ispiranje precipitata pogodan je neki nepolarni organski rastvarač, npr. etanol. Sušenjem precipitata uklanjanja se iz njega voda i isparljive nečistoće, a termičkim tretiranjem talog se prevodi u neki drugi oblik [56].

Liu i saradnici [15] su metodom koprecipitacije sintetisali praškasti $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ sfernih čestica mikrometarskih dimenzija. Elektrohemijske osobine dobijenog materijala su ispitali cikličnom voltametrijom u vodenim rastvorima LiNO_3 različitih koncentracija (Slika 9). Anodni i katodni pikovi koji odgovaraju deinterkalaciji i interkalaciji litijuma se jasno vide na Slici 9. Reverzibilnost reakcija je najbolja u zasićenom rastvoru LiNO_3 . Rezultati pokazuju da baterija sačinjena od $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ kao katodnog materijala, i $\text{LiV}_{2.9}\text{Ni}_{0.050}\text{Mn}_{0.050}\text{O}_8$ kao anodnog materijala u zasićenom elektrolitčkom rastvoru LiNO_3 ima najbolje elektrohemijske osobine. Njen početni kapacitet pri brzini 0,5 C iznosi $98,2 \text{ mAhg}^{-1}$, a nakon 50 ciklusa vrednost kapaciteta je $63,9 \text{ mAhg}^{-1}$.

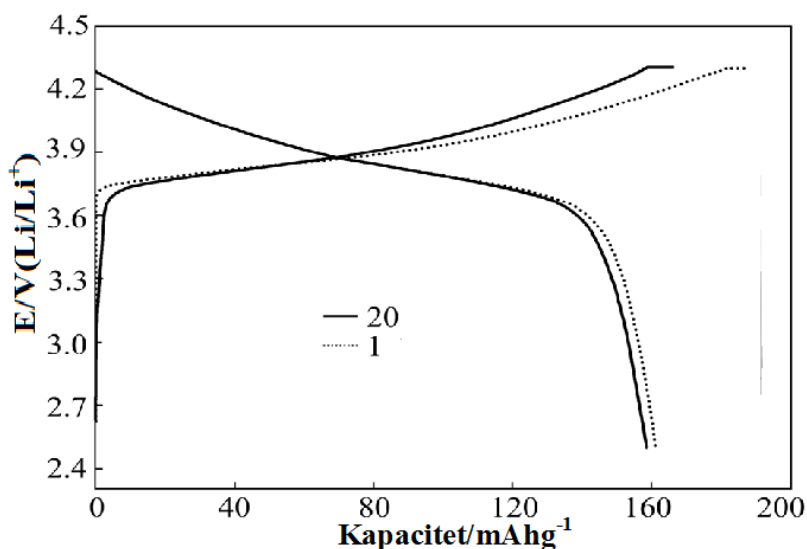


Slika 9. Ciklični voltamogrami $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ snimljeni u vodenom rastvoru LiNO_3 različitih koncentracija pri brzini polarizacije od 1 mVs^{-1} [15].

Luo i saradnici [57] su metodom koprecipitacije sintetisali $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ dobro uređene strukture. Rastvoru metalnih sulfata je dodat rastvor NaOH usled čega je dobijen prekursorski talog $(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})(\text{OH})_2$ koji je pomešan sa viškom $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ i žaren na više različitih temperatura. Luo i saradnici su došli do zaključka da optimalni uslovi za sintezu, u pogledu elektrohemijskih osobina, uključuju žarenje na $850 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 18h. Utvrđeno je da je $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ pripremljen pod navedenim optimalnim uslovima ima u rendgenskom difraktogramu najveći odnos I_{003}/I_{104} koji ukazuje na odsustvo mešanja katjona, kao i najnižu R vrednost iznosi $R=(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ [58] što znači visoki stepen uređenosti heksagonalne strukture. Materijal sintetisan pod pomenutim uslovima je ispitivan galvanostatski i pokazuje najveći početni kapacitet pražnjenja $162,1 \text{ mAhg}^{-1}$ (3-4,3V,0,1C) i najmanji ireverzibilni gubitak kapaciteta od 9,2 %. [57]

Kao i sol-gel metoda, i metoda koprecipitacije je korišćena pri resintezi katodnog materijala polazeći od potrošene litijum jonske baterije. Li i saradnici [59] su resintetisali $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ metodom taloženja. Katodni materijal je rastvoren u sumpornoj kiselini uz dodatak vodonik peroksida. Metali se istaloženi pomoću NaOH u atmosferi N_2 na pH 10,5 i temperaturi $55 \text{ }^\circ\text{C}$. N_2 atmosfera se uvodi da bi se sprečila oksidacija Mn [60]. Dobijeni $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2(\text{OH})_2$ talog se filtracijom odvaja od

rastvora i prvo zagreva 5h na 600 °C, kako bi se preveo u metalne okside, a zatim pomeša sa Li_2CO_3 i žari 10h na 850 °C u atmosferi vazduha da bi se dobio $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Difraktogram dobijenog praha pokazuje da je odnos intenziteta refleksija I_{003}/I_{104} 1,62 što ukazuje na odsustvo procesa mešanja katjona. Kapacitet pražnjenja $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ resintetisanog metodom taloženja iznosi 161.1 mAhg^{-1} , kao što je prikazano na Slici 10. [59].



Slika 10. Krive punjenja i pražnjenja resintetisanog $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [59].

Lee i saradnici [61] su izvršili kalcinaciju metalnog hidroksida sa LiOH koja je rezultovala dobijanju uređene $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, slojevite strukture, što je potvrđeno metodom Ritveldovog utičnjavanja rendgenskog difraktograma. Zbog homogenosti metalnog hidroksida, $(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})(\text{OH})_2$ kao prekursorskog praha, finalni produkt $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ takođe pokazuje visoki stepen homogenosti. SEM analiza sintetisanog materijala pokazuje srednju veličinu čestica prečnika $\sim 10 \mu\text{m}$ što je uporedivo sa komercijalnim $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$. Materijal je ispitivan galvanostatski. Kapacitet pražnjenja $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ je iznosio $159,168 \text{ mAhg}^{-1}$ na 30 °C. Za rad na višoj temperaturi 55 °C, rezultujući kapacitet je bio 168 mAhg^{-1} sa odličnom stabilnošću kapaciteta tokom punjenja i pražnjenja.

Nan i saradnici [62] u svom istraživanju opisuju proces reciklaže potrošenih Li jonskih baterija tako što nakon mehaničkog odvajanja komponenti baterije, unutrašnje

komponente baterije rastvaraju u NaOH, a nerastvorni ostatak u H₂SO₄. Separaciju metala izvode taloženjem Co pomoću natrijum oksalata u vidu Co-oksalata, Li su taložili pomoću Na₂CO₃ u vidu litijum karbonata, dok male količine bakra i kobalta iz likvora ekstrahuju komercijalnim ekstraktantima Akorga M5640 i Cyanex272. Koristeći dobijena jedinjenja kobalta i litijuma kao prekursora, žarenjem na 600 °C u trajanju od 6 h, te presovanjem odžarenog materijala u pastile i ponovnim žarenjem na 800 °C u trajanju od 10 h, ova grupa autora je resintetisala LiCoO₂. Elektrohemijska ispitivanja galvanostatskom metodom resintetisanog LiCoO₂ pokazuju da dobijeni materijal ima specifični kapacitet od 136 mAgh⁻¹ pri struji punjenja i pražnjenja od 0,2 C.

1.2.3.3 Reakcija u čvrstom stanju

Prema Aristolovoj teoriji [63] ni jedna reakcija se ne dešava u odsustvu rastvarača. Smatrano je da usled odsustva kontakta između reaktanata, reakcija nije izvodljiva. Dakle, pretpostavljeno je, da reakcije mogu da se dešavaju samo preko posredovanja sredine rastvora što je smatrano i najboljim pristupom za izazivanje reakcije. Međutim, pokazano je i da je moguća reakcija i u odsustvu rastvarača. Ova procedura se obično koristi u metaluršim pripremanjima sa kugličnim mlinom, koja, da bi došlo do međupovršinske interakcije između čestica, zahteva formiranje veoma finih i sitnih čestica. Tradicionalno, reakcija čvrsto-čvrsto je primarno bila korišćena za dobijanje legura i neorganskih čvrstih materijala kao što su keramike, pri čemu najveći deo tih reakcija zahteva korišćenje visokih temperatura.

Metodologija sinteze u čvrstom stanju u poslednje dve decenije postala je uobičajena za reakcije između organskih supstanci i od skora se koristi u oblasti kristalnog inženjerstva. U kasnim 90-tim i početkom novog milenijuma, reakcije u odsustvu rastvarača počele su da se realizuju i na polju organometalne hemije. Reakcije između ili unutar čvrstih reaktanata u cilju dobijanja čvrstog proizvoda su prototipi reakcija bez rastvarača. Iz literaturnih podataka koncept hemijske reaktivnosti između čvrstih faza (i vrlo često unutar čvrstih faza) je jako težak za definisanje. Reakcije koje se događaju između istopljenih metala se ne smatraju "pravi" reakcijama u čvrstom stanju.

Razlika između reakcija u čvrstom stanju i u rastvoru je u tome da se reakcije u čvrstom stanju odigravaju unutar zatvorene sredine kristalne rešetke. Reakcija u čvrstom stanju stoga obezbeđuje ekstremni slučaj za procenjivanje efekta intermolekularnih sila na reakciju i njihovog uticaja na mehanizam i pravac reakcije [63]. Topohemijski postulat podrazumeva da je reakcija moguća samo u slučaju ako monomerni kristal ostvari bliski kontakt sa reaktivnim centrima susednih molekula. Ona je uslovljena orijentacijom molekula u kristalu [64]. Proizvod dobijen reakcijom u čvrstom stanju nije nužno termodinamički najstabilniji proizvod koji je dostupan sistemu, već onaj koji se nameće redosledom reakcije koja je omogućena u zatvorenom okruženju čvrstog stanja. Selektivost proizvoda u čvrstom stanju se može razlikovati od reakcije u rastvoru ili gasovitom okruženju. Bez obzira da li je topohemijska kontrola evidentna u reakciji, često postoji mešanje na molekulskom novou između kristalnih rešetaka proizvoda i reagensa. Kada se ovo desi, reakcija se onda opisuje kao topostatička. Može se desiti da faze proizvoda teku na manje uređen način, i ti proizvodi primenom tehnike difrakcije X-zračenja koja se koristi kao metoda karakterizacije pokazuju amorfnu strukturu. Čini se, da ovakva situacija nastaje kada se rešetka proizvoda naruši na takav način da se gubi koherencija na većoj dužini unutar kristalne rešetke.

Generalno, reakcija u čvrstom stanju može da ima sledeće prednosti u odnosu na reakcije u rastvoru:

1. Za odvijanje reakcije nisu potrebni rastvarači i stoga nema otpadnih hemikalija. Ovo je od velike važnosti na polju razvoja zelene hemije koja se danas brzo razvija i snažno utiče na promene i razvoj procesa sintetičke hemije produkata.
2. Pruža mogućnost odvijanja novih hemijskih reakcija, sa različitom selektivnošću proizvoda od onih koji se očekuju u tečnoj fazi. Naime, očekuje se da kristalno čvrsto stanje može da utiče na selektivnost produkata hemijskih reakcija, i to ne samo ubrzavanjem hemijskih reakcija, već i usporavanjem konkurentskih procesa.
3. Enantioselektivne reakcije se odvijaju u hirlnim šupljinama. U takvim reakcijama asimetrija je determinisana samo fizičkim uzrokom – hiralnošću koja potiče samo od kristalnog pakovanja jedinjenja
4. Reakcija u čvrstom stanju omogućava kinetičko zarobljavanje visokoreaktivnih intermedijera zbog ograničenih stepena slobode

5. U čvrstom stanju, korišćenjem organometalnih kompleksa moguće je kristalno inženjerstvo

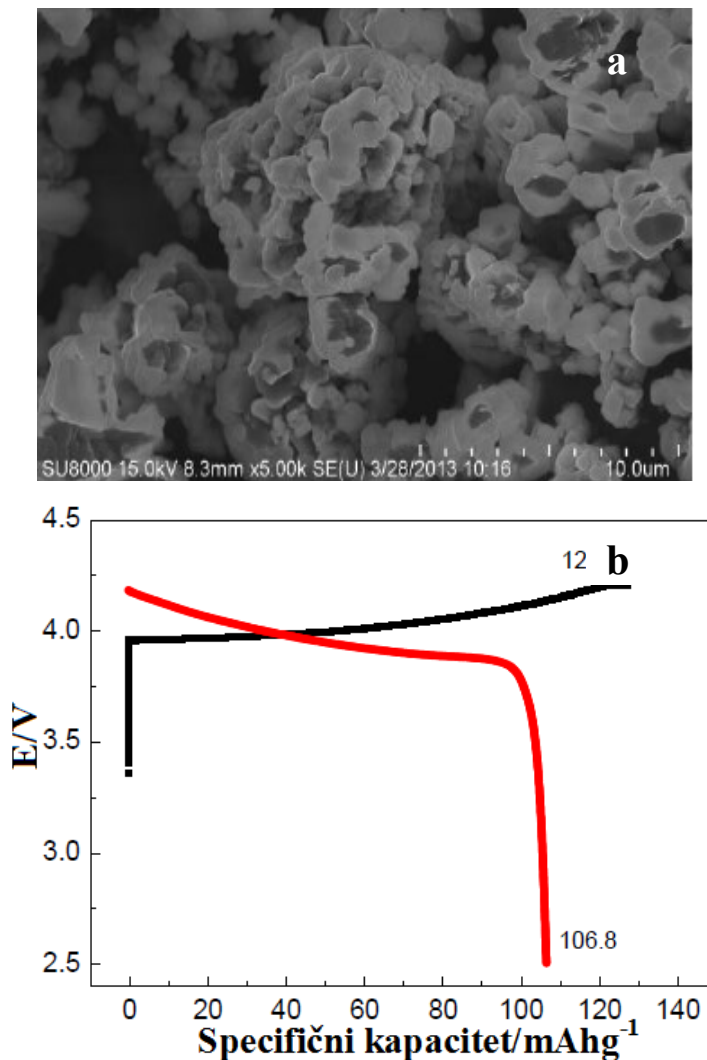
6. Kaskadne reakcije se mogu izvoditi lako i sa visokim prinosom [63].

Reakcija u čvrstom stanju je takođe korišćena i pri resintezi katodnog materijala iz potrošenih litijum jonskih baterija. Kim i saradnici [65] reakcijom u čvrstom stanju uz dodatak Li soli, te žarenjem dobijene smeše na 950 °C u trajanju od 8 h, resintetišu $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$. Menjajući molarne odnose Co i Mn ova grupa autora nalazi da resintetisani prah $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, sa molarnim odnosom Co:Mn=10:1, ispitivan galvanostatskom metodom, pri brzini od 20 mA g^{-1} , ima najveći kapacitet pražnjenja koji iznosi 156,3 mAh g^{-1} bez primetnog gubitka kapaciteta.

Nie i saradnici [66] su razvili ekološki proces reciklaže koji je dizajniran i korišćen za reciklažu LiCoO_2 . LiCoO_2 se dobija reakcijom u čvrstom stanju sa Li_2CO_3 kojim se nadoknađuje manjak Li koji zaostaje na Cu strujnom kolektoru. Analiza rendgenskog difraktograma ukazuje na slojevitost strukturu dobijenog LiCoO_2 , kao i da sa porastom temperature žarenja dolazi do opadanja mešanja katjona. Elektrohemijaska provera funkcionalnosti materijala galvanostatskom metodom pokazuje da sa povećanjem temperature žarenja dolazi do porasta početnog kapaciteta pražnjenja.

Još jedan od primera metode resinteze bazirane na reakciji u čvrstom stanju je istraživanje učinjeno od strane Lu i saradnika [67]. Naime, ova grupa autora jednostavnim pirometalurškim procesom u vakuumu i reakcijom u čvrstom stanju na 750 °C resintetiše LiCoO_2 iz potrošene Li-jonske baterije. Proces reciklaže se sastoji od više eksperimentalnih koraka. Prvo se potrošene litijum jonske baterije urone u rastvor NaCl kako bi se potpuno ispraznile, a potom se zagrevaju u vakuumu na temperaturi od 600 °C u tajanju od 3 h da bi se uklonio organski rastvarač i karbonizovalo vezivo. Ovako tretirane baterije se preseku, melju i prosejavaju da bi se odvojio prah od metalnih delova. Dobijeni prah koji se uglavnom sastoji od aktivnog materijala anode i katode i termalno se tretira na 800 °C da bi se uklonio ugljenik. Na kraju, da bi se dobio LiCoO_2 , termički tretiran prah tj. reciklirani produkt (Co_3O_4) se sprasi sa Li_2CO_3 , a dobijena smeša se sinteruje na 750 °C, u trajanju od 15 h. Resintetisani LiCoO_2 pokazuje reverzibilni kapacitet 106,8 mA g^{-1} (Slika 10) skoro bez narušavanja kapaciteta posle 20 ciklusa punjenja i pražnjenja. Relativno mali kapacitet se pripisuje velikim

česticama LiCoO_2 mikrometarskih dimenzija, što je potvrđeno i SEM karakterizacijom (Slika 11).



Slika 11. a) SEM fotografija uzorka LiCoO_2 resintetisanog reakcijom u čvrstom stanju, b) krive punjenja i pražnjenja uzorka resintetisanog reakcijom u čvrstom stanju [67].

U ovoj doktorskoj tezi su opisane metode sinteze korišćene za resintezu katodnog materijala iz potrošenih Li-jonskih baterija. Eksperimentalni deo dokorskog rada koji se odnosi na resintezu katodnog materijala sol-gel metodom i metodom koprecipitacije je rađen slično procedurama opisanim u referencama [55] i [59], redom. Resinteza reakcijom u čvrstom stanju je rađena slično kao u referenci [66].

Pored navedenih metoda, za resintezu katodnog materijala iz potrošenih Li-jonskih baterija korišćena je i hidrotermalna metoda. Primer za to je istraživanje grupe

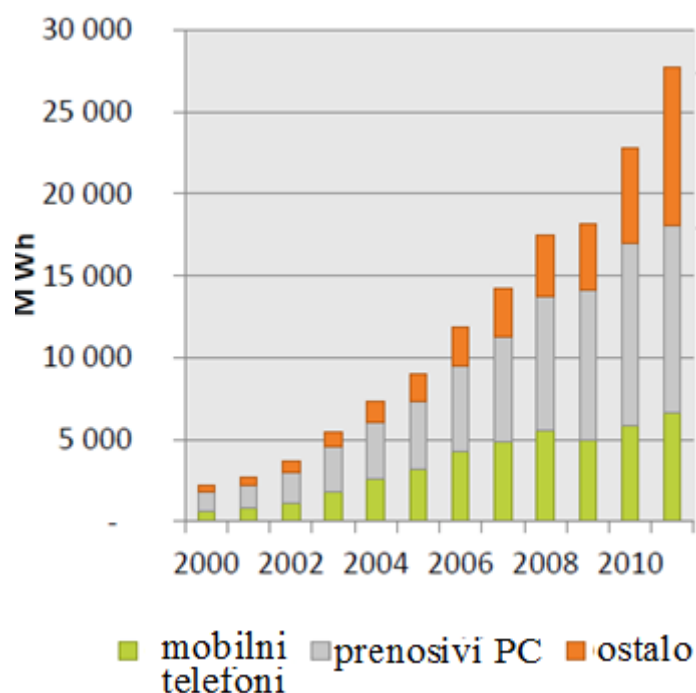
autora Kim i saradnika [68] koji su razvili sledeći proces reciklaže. Katodni materijal LiCoO_2 je odvojen od Al strujnog kolektora hidrotermalnom metodom na $200\text{ }^\circ\text{C}$ koristeći kao rastvarač LiOH . Rengenostuktturnom analizom resintetisanog LiCoO_2 je utvrđeno da obnovljeni materijal kristališe u rombični sistem sa prostornom grupom $R\bar{3}m$. SEM karakterizacija resintetisanog LiCoO_2 je pokazala da se dobijaju čestice nanometarskih dimenzija. Početni kapacitet pražnjenja ovako dobijenog LiCoO_2 iznosi 144 mAhg^{-1} , dok zadržavanje kapaciteta pražnjenja posle 40 ciklusa iznosi 92,2 %.

1.3 Reciklaža litijum jonskih baterija

Povećanje svesti potrošača i proizvođača automobila o prednostima čistog goriva, kao i smanjenje dostupnosti prirodnih resursa i skok cene fosilnih goriva je dovelo do potrebe za alternativnim gorivima, što je značajno uticalo na porast proizvodnje Li-jonskih baterija. Li-jonske baterije se danas široko koriste kao izvor energije za prenosne elektronske uređaje (mobilni telefoni, lap topovi...) kao i u automobilskoj industriji. Potražnja za baterijama visokog kapaciteta je dobila prednost poslednjih godina za potrebe električnih vozila, hibridnih električnih vozila i baterijskih električnih vozila [69]. Potrošnja litijum-jonskih baterija se značajno povećava poslednjih godina što je prikazano na Slici 12, ali i da je cena Li-jonskih baterija značajno opala u toku 2010. godine u odnosu na 2000. Masa Li-jonske baterije koja se koristi u električnim vozilima je oko 300 kg [70], a vek trajanja do 10 godina što je čini mnogo većim izvorom dragocenih metala kao što su Li, Co i Cu [71] nego Li-jonske baterije koje se koriste za mobilne telefone, ali sa druge strane i većim otpadom nakon korišćenja [72]. Više od 70 % električnih vozila koje koriste litijum jonske baterije je uvedeno u 2015. Procenjeno je da će do 2020 električna vozila činiti 7 % globalnog transporta [73]. Zbog toga je reciklaža Li jonskih baterija postala značajna u automobilskoj industriji.

Nekoliko faktora doprinose činjenici da je reciklaža Li-jonskih baterija mnogo komplikovanija nego reciklaža olovnih akumulatora ili Ni-MH baterija. Kao prvo, u Li-jonskim baterijama se koriste različiti elektrodni materijali zavisno od proizvođača. Zatim, aktivni material u obliku praha je nanet na metalnu foliju uz dodatak veziva i ugljenika i u toku procesa reciklaže neophodno je odvojiti sve komponente. Olovní

akumulatori imaju relativno mali broj olovnih ploča u plastičnom kućištu, dok Li-jonske baterije imaju 100 ili više individualnih ćelija (5000 u slučaju Tesla električnih vozila), koje su međusobno povezane. Olovni akumulatori su malih dimenzija i lako prenosni, dok su dimenzije Li-jonskih baterija veće i njihovi oblici i lokacije u vozilima variraju. Proces za reciklažu mora da bude dizajniran tako da bude u skladu sa očekivanim propisima, ali i dizajniran za određeni tip baterije što je dodatan problem [72].



Slika 12. Prodaja Li-jonskih baterija različitih kapaciteta u svetu u vremenskom periodu od 2000- 2010. godine [74].

Brojne studije se bave recikliranjem potrošenih Li-jonskih baterija sa ciljem da se dobije što je moguće veća količina Co, Li, Cu, Mn, Ni.... relativno visoke tržišne cene [75-77] ali i zbog nepovoljnog uticaja na životnu sredinu koje imaju pojedine komponente baterija pre svega elektrolit koji je toksičan i zapaljiv [78].. U Tabeli 2 su date cene pojedinačnih metala u jedinicama funta kg^{-1} . Ekonomski interes se ogleda u tome što potrošene baterije mogu da zamene prirodna izvorišta ruda. Takođe se može postići zaštita od negativnog uticaja na životnu sredinu prilikom vađenja ruda, kao što je

emisija SO prilikom vađenja sulfidnih ruda. Reciklaža ima sopstveni negativan uticaj na životnu sredinu, ali je manji od uticaja prilikom primarne proizvodnje.

Tabela 2. Cene komponenti baterije u funtama po kilogramu kg^{-1} [71].

Metal	Cena/S/kg
Kobalt	46,30
Nikl	21,72
Litijum	62.26
Mangan	0.01
Gvožđe/čelik	0,05
Aluminijum	2,25
Bakar	7,54

Sjedinjene Države i Evropa 2006 godine su imale srazmerno najveću potrošnju litijum jonskih baterija, 28,4 % i 27,2 %, pri čemu je njihova proizvodnja u odnosu na svetsku proizvodnju litijum jonskih baterija iznosila svega 0,4 % i 2 %. Više od 90 % Li-jonskih baterija je proizvedeno u Japanu, Južnoj Koreji i Kini. Sa 40 % Japan je bio zemlja sa najvećom proizvodnjom Li-jonskih baterija. Od 1990. korišćenje Li-jonskih baterija se znatno povećao. 2008. godine je prodato više od 3 milijarde Li-jonskih baterija. U EU 2007. prodaja Li-jonskih baterija je tri i po puta veća nego 2002. Sa druge strane, povraćaj potrošenih Li-jonskih baterija je nizak, i dinamika njihovog prikupljanja u 2007. godini je iznosila oko 3 %. U Nemačkoj po prvi put 2008. prodaja Li-jonskih baterija je prevazišla 50 %, dok je dinamika njihovog prikupljanja od blizu 9 % bila relativno niska [79]. Na nivou Evropske unije doneta je 2008. godine Direktiva o baterijama 2006/66/EC. Ustanovljeno je da su članice dužne da dostignu minimalnu dinamiku prikupljanja potrošenih baterija i akumulatora od 25 % do 2012 i 45 % do 2016. Štaviše, proces reciklaže Li-jonskih baterija je dužan da dostigne minimalnu efikasnost od 50 % srednje mase prikupljenih baterija [79].

Prema EU Direktivi o baterijama, reciklaža baterija se definiše kao obrada otpada baterija i akumulatora za dobijanje produkata koji mogu da se direktno ponovo koriste u proizvodnji baterija ili u druge primene ili procese. Definicija isključuje mogućnost ponovnog dobijanja energije [79]. Proces reciklaže obuhvata sledeće korake:

prikupljanje baterija, njihovo sortiranje, rastavljanje na komponente i njihova dalja transformacija ka novim produktima koji se dalje mogu koristiti.

1.3.1 Sortiranje baterija

Osnovi korak ka dobroj reciklaži baterija je njihovo sortiranje jer na tržištu ima veliki broj različitih baterija kako po veličini tako i po hemijskom sastavu. Zato je neophodno prvo izvršiti sortiranje baterija. Postoji nekoliko različitih načina sortiranja baterija: na osnovu magnetnih osobina, mase i veličina.

Mašina za sortiranje baterija dizajnirana od strane Philips-a bazirana je na senzoru koji sortiranje baterija vrši tako što senzor indukuje magnetno polje na svaku bateriju i meri odgovor frekvencije. Proces ima 99 % preciznost, ali nedostatak je što baterije moraju pojedinačno da prolaze kroz senzor i senzor može da identifikuje bateriju svake dve sekunde što nije dovoljno brzo.

U cilju poboljšanja brzine i načina transporta razvijena je nova tehnologija za sortiranje bazirana na tri procesna koraka. U prvom koraku smeše baterija prolaze kroz različita sita pri čemu se odvajaju baterije u obliku dugmeta. Ostatak baterija prolazi kroz magnetni separator gde se odvajaju baterije na osnovu magnetnih osobina kućišta. Baterije čija kućišta nemaju magnetna svojstva su Zn karbonske sa oklopima od papira. Baterije čija kućišta imaju magnetna svojstva prolaze kroz još jedan sistem sita, gde se odvajaju prema obliku i veličini. Konačno, u trećem koraku baterije prolaze pored različitih senzora koji su u mogućnosti da razdvoje različite baterije prema njihovim dimenzijama, masi i elektromagnetnim osobinama. UV senzor odvajava baterije sa nalepnicom koja ukazuje na prisustvo žive.

U Nemačkoj se koriste dva sistema za raspoznavanje baterija. Prvi sistem koristi fotoraspoznavanje pomoću koga baterije snimanjem informacije na etiketi mogu da budu sortirane prema sastavu, proizvođaču itd. Prvi sistem za sortiranje baterija ima 99 % preciznost i sortira baterije za kućnu upotrebu brzinom 24 baterije s^{-1} . Drugi sistem je baziran na sortiranju baterija putem snimaka dobijenih X-zračenjem. Ovaj metod može da sortira baterije na bazi hemijskog sastava. U ovom procesu, posle ručnog sortiranja po veličini, baterije se šalju na senzor X-zraka. Brzina sortiranja je 12 baterija/s. Sortiranje baterija vrši se kompjuterom koji indentifikuje tipove baterije na osnovu analize Slika dobijenih X-zračenjem.

Razvijena su i postrojenja za razdvajanje baterija EPBA/SORBAT i EUROBATRI koja koriste termodinamičke senzore za sortiranje baterija. Baterije se mehanički i magnetno sortiraju na različite frakcije prema njihovom sastavu. Baterije u obliku dugmeta se uklanjaju, a okrugle ćelije prolaze kroz magnetni separator. Baterije koje nemaju magnetna svojstva (uvijene u papir i primarne ZnC) se ne sortiraju automatski. Elektrodinamički senzor baziran na njihovim magnetnim “otiscima prsta“ identifikuje baterije sa magnetnim svojstvima. Proces sortiranja baterija je brzine 6-8 baterija s⁻¹ [80].

1.3.2 Procesi i postupci za reciklažu Li-jonskih baterija

Laboratorijski procesi koji su uključeni u procese (postupke) reciklaže litijum jonskih baterija mogu biti *fizički* i *hemijski*. Pod fizičkim procesima se podrazumeva proces mehaničkog razdvajanja, termički tretman, mehanohemijski proces i proces rastvaranja [81]. Hemijski proces uključuje luženje kiselinom ili bazom, bioluženje, ekstrakciju rastvorom, hemijsko taloženje i elektrohemijski proces [4].

U toku procesa mehaničkog odvajanja, koji se obično koristi kao predtretman, uklanjaju se spoljni oklopi baterija i vrši se koncentrovanje metalnih frakcija [62,82]. Sledeći korak je odvajanje katodnog materijala od Al kolektora. Potrošeni katodni materijal se može efikasno odvojiti od metalne podloge rastvaranjem u raznim rastvaračima kao što su : N- metil pirolidon (NMP), N-dimetil formamid (DMF), N, N-dimetil acetamid (DMAC) i dimetil sulfoksid (DMSO) [81]. U Tabeli 3 je dat komparativni pregled procesa odvajanja katodnog materijala primenom različitih rastvarača i efikasnost datih procesa odvajanja. Li-Po i saradnici [83] su ispitivali efikasnost uklanjanja katodnog materijala sa Al folije u funkciji od prirode rastvarača, temperature, ultrazvučne snage i vremena. Kao rezultat su dobili da je efikasnost uklanjanja najbolja sa N-metil pirolidonom i da dostiže 99 % na temperaturi od 700 °C, ultrazvučnoj snazi od 240 W i vremenu trajanja ultrazvučnog tretmana od 90 min. Međutim, nedostatak je što je rastvarač N-metil pirolidon (NMP), koji inače i najbolje rastvara PVDF, previše skup pa posledično nije pogodan za masovnije primene.

Tabela 3. Poređenje efikasnosti procesa odvajanja katodnog materijala.

Ref.	Metode odvajanja	Uslovi	Efikasnost uklanjanja (wt%)
[84]	Rastvaranje u NMP-u	90 °C mešano 15 min	90
[85]	Rastvaranje u DMF	70 °C mešano 2 h	88.6
[86]	Mehanički tretman	Lomljenje, 12 mm otvor sita, ultrazvučno pranje, 25 °C, 15 min	92
[87]	Alkalno rastvaranje Al u alkalnom rastvoru	30 °C, 10wt % NaOH, č/t je 1:30 gml ⁻¹	Selektivno luženje 80% Al
[88]	Termički tretman	150-200 °C, 2-3 h	Nije pomenuto
[83]	Rastvaranje u NMP-u	Ultrazvučna snaga 240 W, 90 min, 70 °C,	99%

U odnosu na druge rastvarače, korišćenje DMSO na temperaturi od 60 °C u trajanju 85 min može da bude najefikasnije zbog njegove niske cene, netoksičnosti i bezbednosti po okolinu [89]. Takođe se katodni materijal može odvojiti od Al podloge rastvaranjem Al u pogodnim rastvorima kao što su LiOH [68] i NaOH [62]. Eksperimentalni rezultati pokazuju da se oko 98 % Al rastvara luženjem 10 % NaOH na sobnoj temperaturi i odnosu čvrsto/tečno 1:10 u trajanju od 5 h [62].

Katodni materijal, mehanički odvojen od strujnog kolektora, dalje se termalno tretira kako bi sagoreo prisutan ugljenik i organska jedinjenja. Termički tretman se najčešće odvija u temperaturskom intervalu od 500 do 900 °C u trajanju od 0.5 do 2 h [4,55,88]. Nakon toga sledi mehanohemijski proces koji obuhvata mlevenje katodnog materijala. nakon kojeg sledi proces luženja kako bi se katodni materijal preveo u stanje rastvora. Naime, u toku procesa mlevenja dolazi do usitnjavanja materijala i na taj način se postiže da veća površine aktivnog materijala da bi se omogućilo uspešnije luženje kiselinom i samim tim dobijanje metala [55,77]. Saeki i SARADNICI [90] su razvili efikasan proces za recikliranje Co i Li iz potrošene Li-jonske baterije koristeći mehanohemijski proces luženja sa vodom. Proces se sastoji u mlevenju istrošenog LiCoO₂ sa polivinil hloridom (PVC) u planetarnom mlinu u cilju formiranja Li- i Co-

hlorida. Zahvaljujući rastvorljivosti hlorida u vodi, na ovaj način su poboljšani ekstrakcioni prinosi Co i Li.

Tabela 4. Pregled postupaka luženja tokom reciklaže potrošenih Li-jonskih baterija.

Luženje	Efikasnost procesa luženja različitih metala iz potrošenih Li-jonskih baterija
H₂SO₄ + H₂O₂	Co (95 %), Li (100 %) , 2M H ₂ SO ₄ 15vol% H ₂ O ₂ [91] Co (93 %), Li (94%), 2M H ₂ SO ₄ i 5vol% H ₂ O ₂ [92] Co (75 %), Li (100%), 2-8v/v% H ₂ SO ₄ 0-4 v/v% H ₂ O ₂ [76] Co (30 %) , 2-8v/v% H ₂ SO ₄ 0-4 v/v% H ₂ O ₂ [93] Co (98 %), Li (97%), 2M H ₂ SO ₄ i 6vol% H ₂ O ₂ [94]
H₂SO₄+ NaOH	Co (>90%), Li (>90%) , Cu (<10%) – 3M H ₂ SO ₄ [62] Al (98 %) 10% NaOH [62]
H₂SO₄+Na₂S₂O₃	Co (99.95 %) , Li (99.71 %) , 3M H ₂ SO ₄ i 0.25M Na ₂ S ₂ O ₃ [95]
HNO₃ + H₂O₂	Co (>95 %) i Li (>95 %) , 1M HNO ₃ , 1.7vol% H ₂ O ₂ [96]
HCl + red.sreds.	Ni, Co i Mn (> 95%) 6 M HCl [97] Co (100%), Ni 99.99%, 4M HCl [98] Co (> 90%), Li (> 90%) 4M HCl [99]
C₆H₈O₇ + H₂O₂	Li (~100%), Co (>90%) 1.25 M C ₆ H ₈ O ₇ , 1vol % H ₂ O ₂ [100] Li (~100%), Co (>96%) 0.5 M C ₆ H ₈ O ₇ , 0.55 M H ₂ O ₂ [101] Li (99%), Co(95%), Mn(94%), Ni(97%), 2M C ₆ H ₈ O ₇ , 2vol% H ₂ O ₂ [102]
H₂C₂O₄	Li (98 %), Co (97 %) , H ₂ C ₂ O ₄ [103]

Da bi se katodni materijal, nakon odvajanja od metalne podloge, preveo u stanje rastvora koristi se postupak luženja. Pod luženjem se podrazumeva proces ekstrakcije rastvorne supstance iz črste faze primenom tečnog rastvarača. Najčešće se koriste HCl, HNO₃ i H₂SO₄ sa dodatkom vodonik peroksida kao redukcionog sredstva [4]. U Tabeli 4 je dat pregled procesa luženja različitim kiselinama u prisustvu različitih redukcionih sredstava kao i efikasnost ovih procesa za različite metale u baterijama. Iz Tabele 4 se može zaključiti da efikasnost luženja zavisi od tipa kiseline i dodatog redukcionog sredstva. Efikasnost procesa se takođe povećava sa dodatkom redukcionog sredstva.

Bioluženje je proces mineralne biooksidacije koju potpomažu mikroorganizmi koji transformišu nerastvorne metalne sulfate u metalne sulfate rastvorne u vodi [104,105]. Nakon luženja kiselinom, metali iz likvora mogu da budu ekstrahovani pogodnim rastvaračem. Objavljeno je korišćenje sledećih ekstraktanata: di-(2-etilheksil) fosforna kiselina (D2EHPA) [99], bis-(2,4,4-tri-metil-pentil) fosforna kiselina (Cyanex 272) [93], dietilheksil fosforna kiselina (DEHPA) ili 2-etilheksil fosforna kiselina mono-2-etilheksil ester(PC-88A) [106] koji se obično koriste za odvajanje metala u hidrometalurškom procesu, u kojem se Li, Co i Cu obično dobijaju iz potrošenih Li-jonskih baterija.

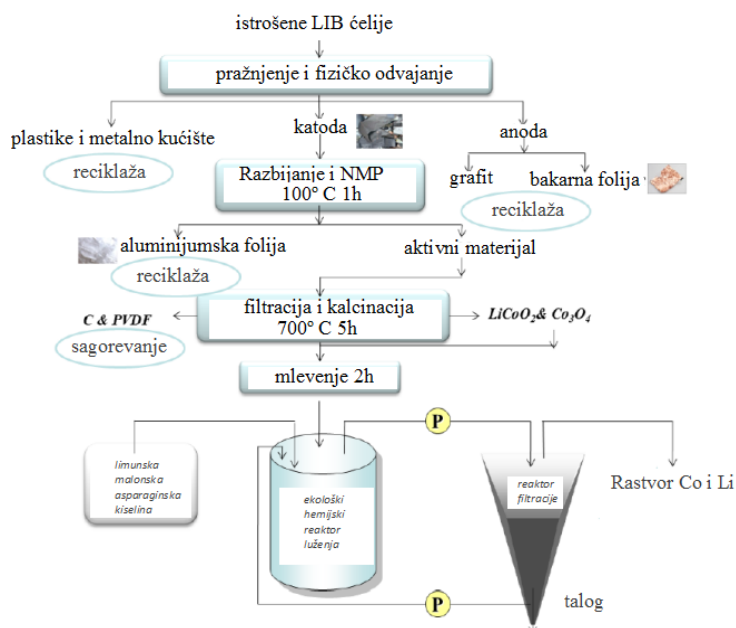
Hemijska precipitacija podrazumeva taloženje metala promenom pH rastvora dobijenog u procesu luženja dodatkom baze kiselom rastvoru metala. Obično se taloženje vrši sa jakim bazama kao što je NaOH jer omogućava efikasan proces taloženja kao i korišćenje malih zapremina rastvora. Co koji je preveden u nitratni rastvor procesom luženja može da bude i elektrohemijski taložen u obliku $\text{Co}(\text{OH})_2$ na titanijumskoj elektrodi. Naime, OH^- joni dobijeni u blizini elektrode redukcijom rastvorenog kiseonika i nitratnog jona u toku katodne polarizacije mogu da povećaju lokalno pH i da omoguće taloženje Co-hidroksida [107].

Postupci koji se koriste u industriji za reciklažu baterija, a koji se sastoje iz različitih kombinacija fizičkih i hemijskih procesa, se mogu podeliti na: *hidrometalurški proces, pirometalurški proces i direktno recikliranje* [108,109].

Hidrometalurški proces

Hidrometalurški proces obuhvata prvo fizičko razdvajanje potrošene baterije na njene komponente, a potom tretiranje pojedinačnih delova baterije odgovarajućim hemijskim procesima [108]. Jedan tip hidrometalurškog procesa koji se koristi za reciklažu LiCoO_2 iz potrošenih baterija za laptopove je prikazan na Slici 13 [109]. U prvom koraku ovog postupka se Li-jonske baterije rastavljaju na ćelije. Ćelije se isprazne, a zatim fizički rastave na sastavne delove: katodu, anodu i kućište. U laboratorijskom postupku, odvajanje se vrši manualno. Potrošene ćelije se sastoje od kućišta, katode (aktivnog materijala i Al folije), bakra, grafita, elektrolita i separatora. Posle rastavljanja, listovi bakra i grafita su manualno odvojeni od katode i kućišta. Katoda se potopi u vruć NMP (100 °C) da bi se odvojio katodni materijal od

aluminijumske folije. Posle potapanja, aktivni materijal se podvrgava drobljenju u planetarnom mlinu. Sledeći korak u procesu je kalcinacija na 700 °C. U ovom koraku dolazi do sagorevanja ugljenika i PVDF. Sledeći korak luženja obuhvata redukciju metala kobalta u rastvorljiviju dvovalentnu formu koja se postiže dodatkom vodonik peroksida i kasnijom helacijom kobalta i litijuma sa organskom kiselinom dok je Li je u već rastvorljivoj monovalentnoj formi [109].

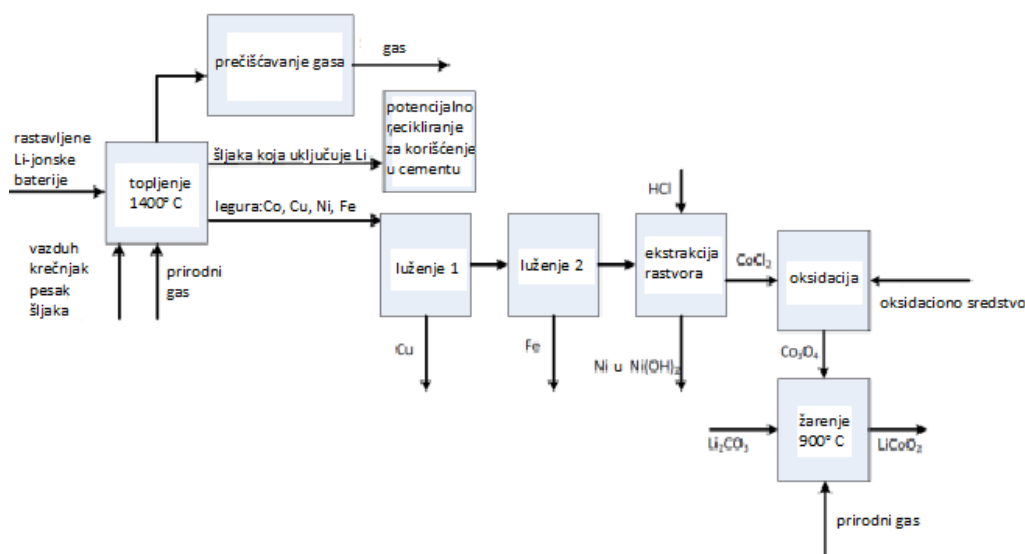


Slika 13. Šema hidrometalurškog procesa reciklaže LiCoO_2 iz potrošenih baterija za laptopove [109].

Pirometalurški proces

Pirometalurški proces se bazira na fizičko-hemijskim procesima transformacije materijala u uslovima visokih temperatura sa ciljem dobijanja metala iz ruda (u razmatranom slučaju iz litijum jonskih baterija) [108]. Šematski prikaz pirometalurškog procesa je prikazan na Slici 14. Baterije, koje mogu da budu rastavljene na sastavne delove, se uvode u peć na visokoj temperaturi sa sredstvom za stvaranje šljake koji obično uključuje kreč, pesak i šljaku. Peć ima tri zone zagrevanja. U prvoj, koja se zove zona pred zagrevanja, temperatura je ispod 300°C. Ova niža temperatura smanjuje rizik od eksplozije. U ovoj fazi, elektrolit sporo isparava. Sledeća zona se zove zona pirolize plastike i nalazi se na temperaturi od 700°C. Sagorevanje plastike baterije pomaže održavanju visoke temperature i redukuje celokupnu potrošnju energije u koraku

topljenja. Poslednja zona je zona topljenja i redukovanja, u kojoj se materijal od metala transformiše u šljaku koja sadrži Li, Al, Si, Ca i nešto Fe. Ukoliko je Mn prisutan u katodnom materijalu, on će takođe otići u šljaku. Formira se legura Cu, Co, Ni i Fe. Ovaj korak može biti zagrejan od strane plazme i može da dostigne temperature od 1200 do 1450°C. Gasovi koji se oslobađaju se tretiraju u komori za post-sagorevanje koja se zagreva na iznad 1150°C pomoću plazminog luka. U ovom procesu se Al ne reciklira kao ni Li koji je suspendovan u šljaci i nije ekonomično i energeski efikasno njegovo dobijanje. Šljaka može da se koristi kao koristan agregat u betonu. Legura prolazi dva stepena luženja iz kojih se dobijaju Cu i Fe u obliku soli. Da bi se dobio kobalt, dodaje se HCl u koraku ekstrakcije rastvarača, u kome se dobija kobalt u obliku CoCl_2 . Ovo jedinjenje se oksidiše u kobalt oksid Co_3O_4 , a zatim žari sa Li_2CO_3 da bi se dobio LiCoO_2 koji zahteva dalji tretman da bi se koristio u Li-jonskim baterijama. Ni takođe može biti dobijen kao $\text{Ni}(\text{OH})_2$ posle ekstrakcije rastvarača. [109]

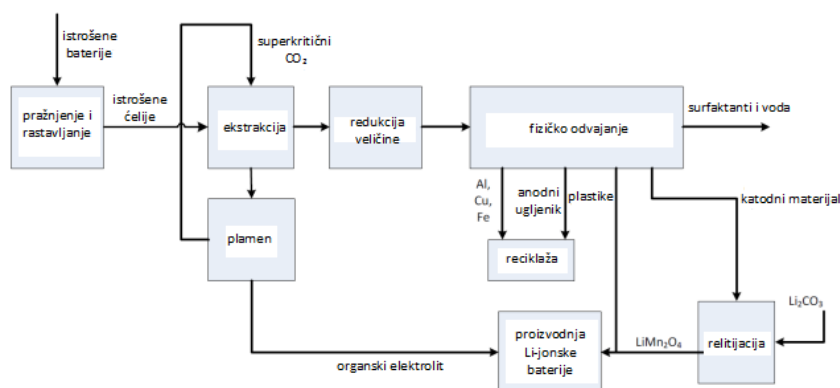


Slika 14. Pirometalurški proces reciklaže [109].

Neki procesi reciklaže kombinuju piro- i hidrometalurške korake i često uključuju korake predtretmana kao što su koraci pirolize i mehaničkog procesa rastavljanja i odvajanja materijala.

Direktan fizički proces reciklaže

Direktan fizički proces reciklaže omogućava dobijanje materijala za proizvodnju novih baterija, uz minimalnu dalju obradu. Ovakav proces još uvek nije komercijalizovan. Ilustrovan je na Slici 15 za baterije sa katodnim materijalom LiCoO_2 [109]. Pretpostavljeno je da bi pomenuti proces mogao da se primeni i na baterije sa katodnim materijalom LiMnO_2 .



Slika 15. Šema direktnog procesa reciklaže baterije a katodnim materijalom LiCoO_2 [109].

Prvo se baterije isprazne i rastave na pojedinačne ćelije koje se smeštaju u posudu u koju se dodaje CO_2 . Temperatura i pritisak se povećavaju ne bi li se CO_2 doveo iznad kritične tačke. Superkritični ugljen dioksid ekstrahuje elektrolit (EMC, DC, LiPF_6) iz ćelije. Pojačivači rastvorljivosti kao što su alkil estri ili Luisove baze (amonijak ili piridin) se mogu dodati ne bi li povećali ekstrakciju elektrolita. Jedinjenje koje sadrži Li takođe može da bude dodato da bi se povećao sadržaj Li u ćeliji. Superkritična tečnost može da bude uklonjena iz komore za ekstrakciju. Kada se smanje temperatura i pritisak, elektrolitička jedinjenja se odvajaju od gasovitog CO_2 . Posle daljih procesa, mogu se ponovo koristiti u baterijama. Ćelije, koje ne sadrže elektrolit, se dalje podvrgavaju usitnjavanju, ili daljim koracima smanjenju dimenzija čestica, u odsustvu vode ili kiseonika da bi se izbegla kontaminacija materijala. Komponente ćelija se odvajaju tehnikama koje se zasnivaju na razlikama u električnoj provodljivosti, gustini, ili ostalim osobinama. Odvajanje PVDF-a od aktivnog materijala nije urađeno, što je nedostatak procesa. Ovaj proces ima prednost da sve komponente baterije, uključujući i Al mogu da budu reciklirane i da se mogu dalje koristiti [109].

Tabela 5. Kompanije koje se bave reciklažom litijumskih baterija [110].

1 – primarne litijumske baterije, 2 – litijum-jonske baterije

Kompanija	lokacija	Materijal za recikliranje	Kapacitet (tone/godina)
Sony i Sumitomo Metals	Japan	2	150
Dowa Eco-System Co.Ltd.	Japan	1,2	1000
Toxco	Kanada	1,2	45000
Umicore	Belgija	2	7000
Batrec AG	Švajcarska	2	200
Recupyl	Francuska	1,2	110
SNAM	Francuska	2	300
Xstrata	Kanada	1,2	7000
Inmetco	SAD	1,2	6000
JX Nippon Mining & Metals Co.	Japan	Nepoznato	5000
Chemetall	Nemačka	Nepoznato	5000
Accurec	Nemačka	Nepoznato	6000
Stiftung Gemeinsames	Nemačka	Nepoznato	340
G&P Batteries	Velika Britanija	2	145
SARP	Francuska	2	200
Revatech	Belgija	2	3000
Shenzhen Green Eco- manufacturer Hi-Tech Co.	Kina	2	20000
Fuoshan Bangpu Ni/Co High- Tech Co.	Kina	2	3600
TES-AMM	Singapur	2	1200
BDT	SAD	1,2	350
Metal-Tech Ltd	Izrael	1,2	
Akkuser Ltd	Finska	1,2	4000

U svetu postoje različite kompanije koje se bave reciklažom baterija i svaka od njih primenjuje različite postupke u procesu reciklaže, Tabela 5 [110]. U daljem tekstu predstavljeni su postupci reciklaže nekih svetskih poznatih kompanija koje se bave reciklažom Li-jonskih baterija kao i različiti procesi koji su uključeni u postupak reciklaže.

Kompanija Bartek (Bartec AG) predstavlja kompaniju za reciklažu Li-jonskih baterija u kojoj se proces reciklaže zasniva na mehaničkim procesima. Baterije se otvaraju u CO₂ atmosferi usled čega organski elektrolit isparava i sakuplja se u kondenzat. Nakon isparavanja elektrolita vrši se separacija materijala i dobijene različite metalne frakcije se prodaju kao sirovine za druge procese. U kompaniji Toxco je razvijen hidrometalurški Toxco proces koji obuhvata kriogeni proces tokom kojeg se sistem hladi na -200°C kako bi se litijum preveo u nereaktivan oblik. Naime, na temperaturi od -200°C Li, koji je izuzetno reaktivan na sobnoj temperaturi, ponaša se gotovo inertno. Baterije se onda mogu bezbedno seći, a potom se materijali baterije odvajaju i dalje prerađuju. Odvojene litijumske komponente se prevode u litijum karbonat i kao takve se dalje mogu koristiti. Pirometalurški Inmetco proces je razvijen za reciklažu potrošenih Ni-Cd, NiMH, kao i Li-jonskih baterija. Glavni cilj ovog procesa je dobijanje kobalta, nikla i gvožđa. U samom procesu neplemeniti metali se talože, a organski materijali kao i ugljenik sagorevaju i imaju ulogu redukcionih agenata. Tokom ovog procesa reciklaže dolazi do gubitka litijuma.

Od 2001. baterijski otpad koji sadrži Co i Ni se dodaje kao sekundarna sirovina u proces ekstrakcije Co, Ni i Cu u Xstata procesu. Iz potrošenih Li-jonskih baterija od interesa je samo sadržaj Co, Ni i Cu. Svi ostali materijali iz baterije smatraju se šljakom ili se koriste kao energijski izvor ili kao redukциони agenti. Proces uključuje pirometalurške i hidrometalurške korake. Umicor VAL'EASTM proces predstavlja kombinovani hidrometalurški i pirometalurški proces reciklaže potrošenih Li-jonskih i NiMH baterija. Baterijski otpad se direktno topi u specijalno napravljenoj peći bez bilo koje vrste predtretmana. Proces reciklaže ima za cilj da produkuje Co i Ni u formi LiCoO₂ i Ni(OH)₂. Neplemeniti metali, kao što su Al i Li se gube, dok se Cu i Fe i Mn dobijaju u vodenom rastvoru. Organski materijali kao i ugljenik sagorevaju i koriste se kao redukциони agenti [79].

CILJ RADA

Li-jonske baterije se danas široko koriste kao izvor energije za prenosne elektronske uređaje dok je sve veći i broj proizvedenih električnih automobila, koji za pokretanje koriste energiju skladištenu u njima. Zbog brzog razvoja visokih tehnologija raste i broj potrošenih Li-jonskih baterija, a samim tim je reciklaža litijum jonskih baterija sve aktuelnija.

Cilj ove doktorske disertacije se može razdvojiti u dva dela. Prvi deo uključuje utvrđivanje hemijskog sastava pojedinačnih komponenti baterija i optimizaciju postupaka odvajanja katodnog materijala u cilju utvrđivanja najboljeg postupka u pogledu prinosa, cene i efikasnosti. Druga deo se odnosi na razvoj metoda resinteze katodnog materijala u cilju njegove ponovne primene kao katodnog materijala. Radi utvrđivanja načina resinteze koja daje najbolje elektrohemijske karakteristike, resinteza katodnog materijala je urađena na tri načina: sol-gel metodom, metodom koprecipitacije i reakcijom u čvrstom stanju. Osim dobijanja katodnog materijal sa najboljim elektrohemijskim karakteristikama, cilj je bio utvrditi koji je postupak najbrži, najjednostavniji i najekonomičniji.

Određivanje hemijskog sastava košuljice, Al/Cu kolektora i katodnog materijala je vršeno atomskom apsorpcionom spektrometrijom (plamena tehnika i tehnika grafitne kivete). Potom je dobijeni katodni materijali strukturno karakterisan rengenostrukturnom analizom i ramanskom spektroskopijom. Morfologija resintetisanih materijala je karakterisana skanirajućom elektronskom mikroskopijom, transmissionom elektronskom mikroskopijom i EDS-om, dok su elektrohemijske osobine ispitivane cikličnom voltametrijom i galvanostatskim cikliranjem. Elektrohemijska ispitivanja su rađena u vodenim rastvorima Li soli kao i u vodenim rastvorima Na soli da bi utvrdilo da li se reciklirani materijal osim za vodene litijum jonske baterije može koristiti i za natrijum jonske baterije što bi i sa ekonomskog i sa ekološkog stanovišta bilo veoma korisno.

EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom poglavlju je opisan način razdvajanja pojedinih komponenti baterija, određivanje njihovog hemijskog sastava, optimizacija uslova rastvaranja katodnog materijala i resinteze katodnog materijala. Primijenjena su tri različita postupka resinteze: sol-gel metoda, metoda koprecipitacije i reakcija u čvrstom stanju. Takođe su opisani uslovi karakterizacije dobijenog katodnog materijala.

1.4 Razdvajanje pojedinačnih komponenti baterije

Baterije koje su ispitivane u ovoj doktorskoj disertaciji bile su: NOKIA BL-5CT 1050 mAh, LITHIUM ION CHARGE BATTERIES 1100 mAh, SAMSUNG 1650 mAh, Hi-TECH, 3G Company BL-5C 900 mAh, NOKIA BL-4B 700 mAh. Radi razrade postupka reciklaže, potrebno je bilo razdvojiti pojedinačne komponente baterija.

Aluminijumska košuljica Li-jonske baterije, je presečena testerom i odvojena kleštima da bi se dobila ćelija sastavljena od katode, anode i separatora. Radi određivanja materijalnog bilansa Li-jonske baterije, merene su mase pojedinačnih komponenti. Prvo je izmerena masa aluminijumske košuljice, a potom masa bakarnog kolektora sa anodnim materijalom.

Kako se anodni materijal lako odvajao od bakarnog kolektora pod mlazom vode, korišćen je ovakav način njegovog odvajanja. Nakon uklanjanja anodnog materijala sa bakarnog kolektora, izmerena je masa bakarnog kolektora. Masa anodnog materijala je izračunata iz razlike masa pre i nakon njegovog uklanjanja sa bakarnog kolektora. Zaostali katodni i anodni materijal je sa separatora uklonjen potapanjem u N-metil pirolidonu. Nakon toga je separator sušen u sušnici na temperaturi od 50 °C preko noći. Posle sušenja je izmerena njegova masa.

Pre odvajanja katodnog materijala sa Al kolektora, izmerena je njihova zajednička masa. Pošto je katodni materijal jako prilepljen za Al kolektor, neophodno je bilo ispitati na koji način je najefikasnije njegovo uklanjanje. Iz tog razloga je ispitivano odvajanje katodnog materijala baterije BL-5C 3G Company 900 mAh na 3 načina: a)

rastvaranjem Al kolektora u 5 M NaOH [62], b) rastvaranjem organskog veziva u NMP [83] i c) žarenjem na 600 °C [96].

a) Uklanjanje aluminijuma alkalnim topljenjem je izvršeno rastvaranjem katode u ~5 M NaOH, na temperaturi ključanja u trajanju od 30 min. Dobijeni filtrat je Na aluminat (NaAlO_2) koji se može ponovo koristiti u istu svrhu sve dok koncentracija Al_2O_3 u njemu ne bude ~ 150 g/l i kao takav se može iskoristiti u proizvodnji aluminijuma [111]. Iz razlike masa filter papira sa talogom i praznog filter papira je dobijena masa taloga. Iz razlike masa Al sa katodnim materijalom i taloga je izračunata masa Al. Talog je žaren na 600 °C [96] preko noći da bi se uklonio ugljenik. Iz razlike masa pre i posle žarenja je izračunata masa ugljenika. Masa izgubljenog ugljenika sa Al kolektora je sabrana sa masom izgubljenog ugljenika sa Cu kolektora. Tako je dobijena masa ukupnog ugljenika.

b) Odvajanje katodnog materijala od aluminijuma pomoću N-metil pirolidona (NMP) se zasniva na rastvaranju poliviniliden fluorid (PVDF) prisutnog u katodnom materijalu [83]. PVDF inače omogućava vezivanje katodnog materijala za Al kolektor [4]. Aluminijumski kolektor sa katodnim materijalom je potopljen u N-metil pirolidom i rastvaranje je ubrzano korišćenjem ultrazvučnog kupatila 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 na 600 °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 .

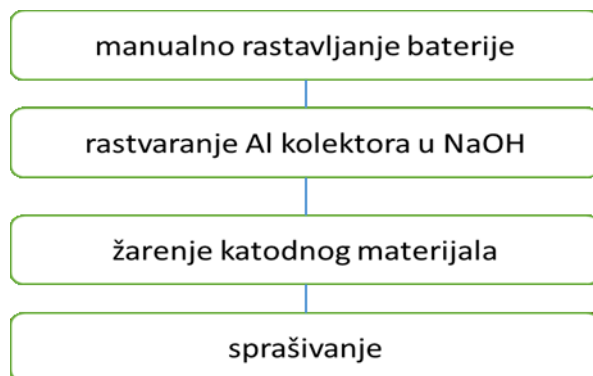
c) Odvajanje katodnog materijala od Al kolektora podrazumeva žarenje katode na 600 °C [96] u trajanju od 24 h i mehaničko odvajanje katodnog materijala od Al kolektora. U ovom tretmanu je dolazilo do značajnog slepljivanja katodnog materijala za kolektor i njegovog otežanog mehaničkog odvajanja.

Na osnovu masa katodnog materijala dobijenih različitim postupcima njegovog razdvajanja od Al kolektora, utvrđeno je da je najefikasniji način rastvaranje u 5 M NaOH. Zbog toga je resinteza katodnog materijala rađena polazeći od katodnog materijala koji je od Al-kolektora odvojen postupkom alkalnog rastvaranja.

Gubitak propilen i etilen karbonata je dobijen oduzimanjem mase svih delova baterije uključujući i separator pre potapanja u N-metil pirolidon od mase neotvorene baterije.

1.5 Resinteza katodnog materijala

Resinteza katodnog materijala je učinjena na tri različita načina. Zajednički koraci za svaki postupak su navedeni u šemi na Slici 16.

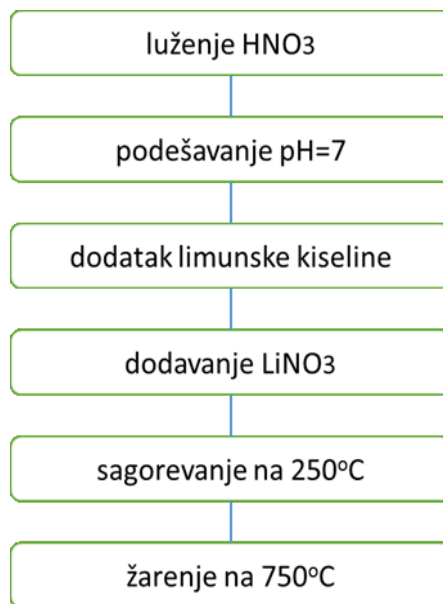


Slika 16. Zajednički koraci za svaki primenjeni postupak resinteze.

Pre svake resinteze je određena hemijska formula katodnih materijala merenjem njegovog hemijskog sastava na atomskom apsorpcionom spektrometru posle rastvaranja u HNO_3 . Na osnovu dobijenih rezultata su izračunate stehiometrijske formule koje su prikazane u Tabeli 11 u delu *Rezultati i diskusija*.

1.5.1 Resinteza katodnog materijala $\text{LiNi}_{0,14}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,59}\text{O}_2$

Katodni materijal koji dobijen iz šest potrošenih Li-jonskih baterija (NOKIA BL-5CT 1050 mAh, LITHIUM ION CHARGE BATTERIES 1100 mAh, SAMSUNG 1650 mAh, Hi-TECH, 3G Company BL-5C 900 mAh, NOKIA BL-4B 700 mAh) je rastvoren u 1000ml 2M azotne kiseline i 30 ml 30 % vodonik peroksida (luženje sa kiselinom). Šema sol-gel postupka resinteze dobijenog uzorka $\text{LiNi}_{0,14}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,59}\text{O}_2$ (**re-NMC136_{up}**) je data na Slici 17. Podešavanje pH vrednosti je učinjeno uparavanjem rastvora do vlažnih soli. Nedostatak Li je nadoknađen potrebnom količinom LiNO_3 radi zadovoljavanja molskog odnosa $\text{Li}:\Sigma\text{M} = 1:1$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$). Dodata je potrebna količina limunske kiseline (u daljem tekstu CA) da bi se zadovoljio molski odnos $n(\text{NO}_3)/n(\text{CA})=3,6$ [50]. Rastvor je uparavan do dobijanja kserogela, potom sušen na $250\text{ }^\circ\text{C}$ 4h, a zatim žaren na $750\text{ }^\circ\text{C}$ 4h.



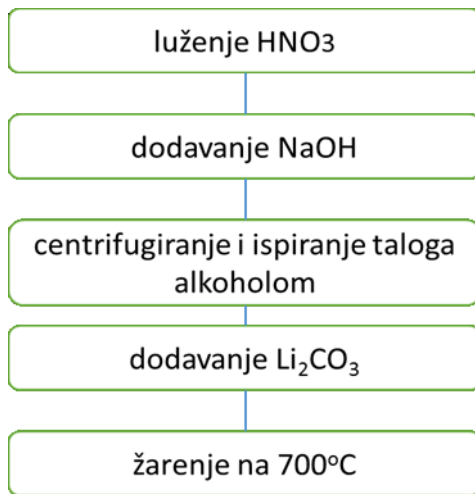
Slika 17. Algoritam sol-gel postupka.

1.5.2 Resinteza katodnog materijala formule $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$

U 2M azotnoj kiselini je rastvoren katodni materijal dobijen iz pet potrošenih baterija 3G Company BL-5C 900 mAh. Resinteza ovog usrednjenog katodnog materijala iz baterija istog proizvođača je učinjena na tri različita načina. Oni su obuhvatali varijacije sol-gel sinteze i metodu koprecipitacije. Sol-gel sinteza je urađena na dva načina: podešavanjem pH=7 vrednosti uparavanjem do vlažnih soli sa dodatkom CA u molskom odnosu $n(\text{NO}_3)/n(\text{CA})=3.6$ (**uzorak re-NMC244_{up}**) i podešavanjem pH vrednosti pomoću NH_3 uz dodatak CA $n(\text{NO}_3)/n(\text{CA})=3.6$ (**uzorak re-NMC244_{NH3}**).

Metoda koprecipitacija (priprema uzorka **NMC244_{kop}**) je urađena tako što je luženom rastvoru katodnog materijala dodavan 10 M NaOH do pH 14 da bi se istaložili hidroksidi metala. Rastvor je postao teget braon boje. Posle centrifugiranja, talog je još jednom iscentrifugiran u 96 % alkoholu. Talog sa zidova kiveta je ispran prvo alkoholom, a zatim vodom. Talog je prebačen u čašu i dodat je Li_2CO_3 . Stavljeno je na magnetnu mešalicu i kada se uparilo, sušeno je na 110 °C 2h. Nakon sprušivanja u avanu, dobijeni prah je žaren u tiglju na temperaturama 700 °C i 850 °C da bi sagoreli

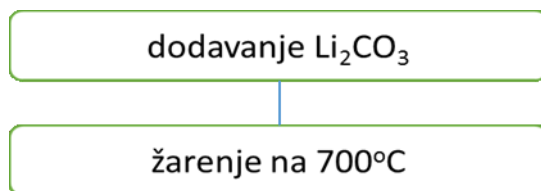
karbonati [112]. Na Slici 18 je opisan postupak resinteze katodnog materijala metodom koprecipitacije (**uzorak re-NMC244_{kop}**).



Slika18. Algoritam postupka resinteze taloženjem.

1.5.3 Resinteza katodnog materijala $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,77}\text{Co}_{0,08}\text{O}_2$

Reakcija u čvrstom stanju, resinteza materijala $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,77}\text{Co}_{0,08}\text{O}_2$ je podrazumevala postupak opisan na Slici 19.



Slika 19. Algoritam posupka reakcije u čvrstom stanju.

Katodni materijal je pomešan sa potrebnom masom Li_2CO_3 da bi se zadovoljio molski odnos $\text{Li}:\sum\text{M}=1:1$ (**uzorak re-NMC281_{ks}**). Dalji postupak je identičan kao kod prethodnog uzorka, dobijenog resinteziom taloženjem, za razliku od koga je uzorak re-NMC281_{čs} žaren samo na $700\text{ }^\circ\text{C}$.

1.6 Sinteza katodnog materijala formule $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$

Pored uzoraka $\text{Li}(\text{Co-Mn-Ni})\text{O}_2$, koji su dobijeni resintezom polazeći od potrošenih Li-jonskih baterija, sintetisan je i uzorak hemijskog sastava $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$ (NMC244_{kop}) polazeći od komercijalnih hemikalija koje sadrže sastavne elemente katodnog materijala. Sinteza materijala iz čistih komponenti NMC244_{kop} je urađena na način na koji je opisana resinteza za **uzorak re-NMC244_{kop}** pri čemu su kao polazni reaktanti korišćene $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Carlo Erba, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Riedel-de Haen AG Seelze-Hannover i $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Riedel-de Haen AG Seelze-Hannover. Odmerene su mase soli potrebnih metala za sintezu radi zadovoljenja navedene stehiometrije. Razblažene su vodom do 50 ml i stavljen je rastvor na magnetnu mešalicu. Dodat je 10 M NaOH do pH 14. Pao je teget plavi talog. Posle centrifugiranja u alkoholu, dobijeni talog je prebačen u čašu i stavljen na magnetnu mešalicu i dodat je Li_2CO_3 Merck. Kada se uparilo, stavljen je u sušnicu na 110 °C u trajanju od 2 h. Posle je prebačen u peć i žaren na 700 °C preko noći [112].

1.7 Metode korišćene za karakterizaciju

Proizvođači ne daju detaljan hemijski sastav Li-jonskih baterije, pa je za svrhe razrade postupka reciklaže neophodno izvršiti što detaljniju analizu hemijskog sastava baterija. Mada to donekle prodire u poslovne tajne, analizu opravdava viši cilj: potreba razrade postupaka reciklaže radi zaštite stanovništva od zagađenja životne sredine eksponencijalno rastućom količinom potrošenih Li-jonskih baterija.

Hemijski sastav košuljice, Al/Cu kolektora i katodnog materijala je određivan na atomskom apsorpcionom spektrometrijom (AAS), plamenom tehnikom na aparatu GBC SensaAA DUAL A i tehnikom grafitne kivete na aparatu GBC SensaAA DUAL G iz rastvora pojedinačnih komponenti baterija u kiseljoj sredini. Da bi se utvrdio hemijski sastav pojedinih komponenata, neophodno je bilo iste rastvoriti u klučaloj carskoj vodi (HNO_3 : HCl =1:3) tokom 60 min. U slučaju Al strujnog kolektora je bilo neophodno dodati 30 % H_2O_2 . Katodni materijal je rastvoren u 2 M azotnoj kiselini uz dodatak 30 % H_2O_2 . Izbor elemenata za analizu AAS je vršen na osnovu literaturnih podataka.

[5,6,113-118]. Da bi se odredio hemijski sastav Al kolektora, košuljice i Cu kolektora, određivani su elementi navedeni u Tabeli 6 za svaku komponentu.

Tabela 6. Određivanje hemijskog sastava komponenti baterije.

Al kolektor košuljica	Cu kolektor	Katodni materijal
Al ¹¹³	Al ^{117,118}	Li ^{5,6}
Cu ^{113,114,115}	Zn ^{117,118}	Co ^{5,6}
Cr ^{113,114,115}	Mn ¹¹⁸	Ni ^{5,6}
Zn ¹¹³		Mn ^{5,6}
Mn ^{113,114,115}		
Fe ^{113,114,115}		
Ti ^{113,114,115}		
Mo ¹¹⁶		

U filtratu natrijum aluminata je takođe određivan sadržaj Li, Ni, Co i Mn sa ciljem utvrđivanja rastvorljivosti katodnog materijala u NaOH. Li, Co i Ni su detektovani u zanemarljivim koncentracijama, dok Mn nije detektovan.

Koncentracija svakog elementa je određena korišćenjem odgovarajućih kalibracionih krivih.

Karakterizacija katodnog materijala izvršena je metodama difrakcije x-zraka (XRD) i ramanske spektrometrije. Difraktogrami su dobijeni na RigakuUltima IV korišćenjem Ni-filtrovanom CuK α zračenjem ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$). 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 $\lambda=532 \text{ nm}$, korišćenjem lasera snage 10 mW. Dekonvolucija snimljenih Ramanskih spektara je urađena programom PeakFit v4.12 . Gausov profil je korišćen pri dekonvoluciji Ramanskih spektara ispitivanih uzoraka dok je jedino Ramanski spektar uzorka re-NMC281_{cs} dekonvoluiran koristeći Vojtov profil.

Morfologija je određivana skanirajućom elektronskom mikroskopijom modelom JSM-6610LV sa dodatkom za elektronsku disperzionu spektroskopiju (EDS). Uzorci su prije snimanja napareni tankim slojem zlata.

Takođe, morfologija je određivana na transmisionom elektronskom mikroskopu, model JEM-ARM200CF koji je opremljen sa JEOL Centurio 100 mm² EDXS sistemom.

Radna elektroda za elektrohemijaska mjerenja je staklasta ugljenična elektroda (za troelektrodni sistem) i Pt elektroda (za dvoelektrodni sistem), na kojima je nanešen tanki, homogeni sloj paste ispitivanog recikliranog materijala. Pasta je pravljen tako što je pomešan ispitivani aktivni materijal, ugljenični aditiv (vulkan) i PVDF vezivo rastvoreno u N-metil pirolidonu u odnosu 85:10:5, redom. Pasta je stavljena u ultrazvučno kupatilo (45min), 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 provodnu radnu elektrodu koja je izračunata iz razlike masa radne elektrode sa nanešenim ukupnim materijalom i mase same radne elektrode. Ciklična voltametrija je rađena u troelektrodnoj ćeliji pomoću Gamry uređaja PCI4/300 Potentiostat/Galvanostat/ZRA. Troelektrodna ćelija je sastavljena od radne elektrode, Pt elektrode kao pomoćne elektrode i zasićena kalomelske elektrode kao referentne elektrode. Ciklični voltamogrami su snimljeni u vodenim elektrolitičkim rastvorima LiNO₃ i NaNO₃. Galvanostatska merenja recikliranog katodnog materijala snimljena su u dvoelektrodnom uređenju, pomoću softverski kontrolisanog ciklizera ArbinBT-2042. Dvoelektrodna ćelija je sastavljen 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 4.3V (Li⁺/Li), pri gustini struje od 100 mA g⁻¹. Organski elektrolit je bio 1M rastvor LiClO₄ u propilen karbonatu. Dobijeni kapaciteti su preračunati na masu aktivnog materijala.

Kapaciteti dobijeni iz ciklične voltametrije su dobijeni integracijom površine anodnog i katodnog dela cikličnog voltamograma. Formula koja je korišćena da se izračuna kojoj galvanostatskoj brzini punjenja ili pražnjenja odgovara određena brzina polarizacije je:

$$\text{galvanostatska brzina punjenja ili pražnjenja} \approx (\text{potenciodinamička brzina polarizacije}) \times \left(\frac{3600}{\Delta V} \right) \quad (8)$$

gde je ΔV interval potencijala koji je potreban da se materijal potpuno isprazni ili napuni. Zapravo, 1C je struja potrebna da se napuni ili isprazni 1g materijala za 3600 s.

REZULTATI I DISKUSIJA

1.8 Određivanje mase pojedinačnih komponenti baterije

Postupak razgradnje baterije i dobijanje pojedinačnih komponenti, čije su mase određivane, detaljno je opisan u eksperimentalnom delu. Mase pojedinačnih komponenti, dobijenih za svaku seriju baterija, bile su slične, pa je zato u Tabeli 7 prikazana prosečna masa komponenti.

Tabela 7. Prosečne mase komponenti potrošenih Li-jonskih baterija.

<i>Komponenta</i>	<i>Baterije različitih</i>	<i>Baterije istog</i>
	<i>proizvođača</i>	<i>proizvođača</i>
	m ± sd (g)	m ± sd (g)
Baterija	19.16 ± 1.60	20.16 ± 0.65
Košuljica	3.66 ± 0.30	3.85 ± 0.12
Bakarni kolektor	1.48 ± 0.12	1.55 ± 0.05
Aluminijumski kolektor	0.93 ± 0.08	0.97 ± 0.03
Ugljenik	4.62 ± 0.38	4.86 ± 0.16
Katodni materijal	5.84 ± 0.49	6.14 ± 0.20
Gubitak (DMC/EC)	0.69 ± 0.06	0.73 ± 0.02
Separator + plastika	1.94 ± 0.16	2.04 ± 0.07

Iz Tabele 7 se može videti da standardna devijacija mase pojedinačnih komponenti iznosi oko 8% za seriju baterija različitog proizvođača i oko 3% za seriju baterija istog proizvođača. Na osnovu toga može se zaključiti da razlike u masama između pojedinačnih komponenti ne potiču samo od greške eksperimentalnog merenja nego i od činjenice da komponente potiču od baterija različitog proizvođača. To ukazuje da sastav pojedinačnih komponenti baterije zavisi i od tipa proizvođača.

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 7 može se zaključiti da u proseku, oko 30 % prosečne mase baterije pripada katodnom materijalu, oko 19 % anodnom materijalu koji je ugljenik (u Tabeli 7 je prikazan sadržaj ukupnog ugljenika u bateriji),

oko 19 % košuljici i oko 10 % separatoru. Budući da košuljica, strujni kolektori i katodni material čine približno 62% mase baterije, ove komponente ima smisla reciklirati.

1.9 Postupci odvajanja katodnog materijala od Al kolektora

Brzo i efikasno odvajanje katodnog materijala od Al kolektora je jako teško zbog jake adhezije između njega i Al kolektora kao i male debljine Al kolektora. Kao što je opisano u eksperimentalnom delu, odvajanje katodnog materijala od Al kolektora urađeno je postupcima rastvaranja Al podloge u alkalnoj sredini, odvajanja pomoću N-metil-pirolidona i odvajanja žarenjem na 600 °C. Efikasnost odvajanja katodnog materijala dobijena različitim separacionim postupcima prikazana je u Tabeli 8 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 8. Efikasnost odvajanja katodnog materijala od Al strujnog kolektora.

Postupak	Efikasnost (%)
Alkalno rastvaranje u NaOH	~ 100
Odvajanje sa NMP	~ 67
Odvajanje žarenjem na 600 °C	~ 57

Ako se uporede prikazani rezultati, može se zaključiti da je odvajanje postupkom alkalnog rastvaranja Al strujnog kolektora, postupak sa najvećom efikasnošću (oko 100 %). Dodatno, filtrat dobijen rastvaranjem Al kolektora u NaOH, u obliku Na-aluminata može da bude iskorišćen za razne druge primene (Al koji se rastvara u NaOH takođe može da se reciklira kada njegova koncentracije dostigne određenu vrednost), dok dobijeni vodonik koji se oslobađa postupkom rastvaranja Al kolektora u NaOH može da bude iskorišćen kao gorivo za rad gorivne ćelije. Hemijska analiza filtrata NaAlO_2 , dobijenog u postupku odvajanja katodnog materijala alkalnim tretmanom, ukazuje 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 metodom alkalnog rastavaranja je preveden u stanje nitratnog rastvora koji je dalje korišćen kao prekursor za ponovnu sintezu slojevitog materijala.

Iako odvajanje katodnog materijala NMP-om može da bude vrlo efikasno [75, 83], posebno pod strogo kontrolisanim ultrazvučnim uslovima [83], u ovoj studiji je samo 68 % katodnog materijala uspešno odvojeno ovom metodom. Ova procedura zahteva i skupu hemikaliju i utrošak energije, što je čini neekonomičnom. Osim toga, sami postupak je teško izvodljiv, zbog teškog uočavanja razdvojenih faza za vreme filtracije, kao i sistema sita za odvajanje katodnog praha od ostataka Al kolektora. Najjednostavnija procedura je procedura žarenja na 600 °C u vazduhu, ali dobijeni rezultati pokazuju najmanji prinos što je uzrokovano slepljivanjem katodnog materijala.

1.10 Hemijski sastav pojedinačnih komponenti potrošenih Li-jonskih baterija

Radi utvrđivanja tačnog sastava svih delova baterije, urađena je hemijska analiza: košuljice, aluminijumskog kolektora, bakarnog kolektora i katodnog materijala.

1.10.1 Hemijska analiza košuljice, aluminijumskog i bakarnog kolektora

Rezultati hemijske analize košuljice i Al kolektora struje su prikazani u Tabeli 9. Izbor elemenata za hemijsku analizu je izvršen na osnovu sastava komercijalnih legura aluminijuma [113-116]. 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. Variranjem sadržaja gvožđa i mangana postižu se odgovarajuće osobine legure kao što su bolja zatezna čvrstoća, plastičnost, mogućnost višestrukog savijanja i viša tačka topljenja.

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 [117,118].

Tabela 9. Rezultati hemijske analize košuljice i Al kolektora.

<i>Parametar</i>	<i>Košuljica (ppm)</i>	<i>Al kolektor (ppm)</i>
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

1.10.2 Hemijska analiza katodnog materijala

Nakon odvajanja katodnog materijala od Al podloge (alkalnim rastvaranjem) i prevođenje u stanje nitratnog rastvora (2M HNO₃), hemijski sastav usrednjenog katodnog materijala je određen i prikazan je u Tabeli 10, na osnovu čega se može i izvesti stehiometrijska formula resintetisanog katodnog materijala.

Tabela 10. Hemijski sastav luženog rastvora katodnog materijala.

Serije baterija	Baterije različitih proizvođača		Baterije istog proizvođača		Pojedinačna baterija	
	mol M u		mol M u		mol M u	
Metal (M)	C, mol /l	katodnom materijalu	C, mol /l	katodnom materijalu	C, mol /l	katodnom materijalu
Li	-	1	-	1	-	1
Ni	0.024	0.146	0.0385	0.150	-	0.152
Mn	0.043	0.264	0.1119	0.435	-	0.770
Co	0.097	0.593	0.1067	0.415	-	0.077

Rastvaranje katodnog materijala je urađeno u HNO_3 kao što je opisano u ref. [55] sa izmenom koncentracije kiseline. Nije korišćena 1M nego 2M HNO_3 uz dodatak vodonik peroksida, zbog toga što u prvom slučaju nije dolazilo do potpunog rastvaranja katodnog materijala. Dominantni metali u katodnom materijalu su Li, Co, Mn i Ni za svaku bateriju. Aluminijum nije detektovan, što potvrđuje visoku efikasnost odvajanja katodnog materijala procedurom alkalnog rastvaranja. Molski odnosi Li, Co, Mn i Ni se razlikuju od sastava najčešće korišćenog komercijalnog materijala $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111).

Tabela 11. Katodni materijali dobijeni iz potrošenih baterija i njihov način resinteze

Potrošene Li-jonske baterije	Katodni materijal	Oznaka uzorka	Metoda Resinteze
Nokia BL-5CT 1050 mAh, Li-ion charge 1100 mAh, Samsung 1650 mAh, 3G BL-5C- 900 mAh, Nokia BL-4B, 700 mAh	$\text{LiNi}_{0,14}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,59}\text{O}_2$	re-NMC136 _{up}	Sol-gel
3G Company BL-5C 900 mAh	$\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$	re-NMC244 _{up}	Sol-gel, (uparavanje)
		re-NMC244 _{NH3}	Sol-gel, (amonijak)
		re-NMC244 _{kop}	Ko- precipitacija
3G Company BL-5C 1020 mAh	$\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,77}\text{Co}_{0,08}\text{O}_2$	re-NMC281 _{čs}	Reakcija u čvrstom stanju

U Tabeli 11. je dat pregled polaznih baterija i ponovno dobijenih katodnih materijala odgovarajućim postupcima resinteze. Može se zaključiti da sastav katodnog

materijala komercijalne Li-jonske baterije zavisi isključivo od tipa proizvođača baterije. Isti način resinteze (sol-gel postupkom pri čemu je pH neutralizacija vršena uparavanjem do vlažnih soli) je korišćen za ponovno dobijanje katodnog materijala koji potiče od baterija različitih proizvođača i koji potiče od baterija istih proizvođača. Na osnovu toga moguće je uporediti elektrohemijsko ponašanje recikliranih materijala različitog sastava dobijenih pri identičnim uslovima postupka resinteze. Pretpostavljajući da su Ni, Co i Mn u +2, +3 i +4 oksidacionom stanju, redom, može se zaključiti da eksperimentalno dobijeni sastavi nisu izbalansirani naelektrisanjem. Za sastav $\text{LiNi}_{0,14}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,59}\text{O}_2$ se može reći da je približno izbalansirano naelektrisanje između katjona i anjona dok neizbalansiranost naelektrisanja kod $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$ uzoraka se može objasniti prisustvom vakancija u pozicijama metala kao što je opisano od strane Dahn grupe [119]. Prateći računanja koja su koristili Dahn i saradnici [119], stehiometrijski sastav $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$ recikliranih uzoraka se može tačnije predstaviti kao $\text{Li}_{0,935\pm 0.13}\text{Ni}_{0,14}\text{Mn}_{0,406}\text{Co}_{0,388}\text{O}_2$. Uzorak dobijen reakcijom u čvrstom stanju sastoji se od sekundarne faze LiMn_2O_3 (videti ispod), pri čemu se može pretpostaviti da je oksidaciono stanje Mn između 3 i 4 [120].

1.11 Karakterizacija resintetisanog katodnog materijala

Nakon urađene hemijske analize katodnih materijala potrošenih litijum jonskih baterija, a u zavisnosti od tipova polaznih baterija, dobijeni su katodni materijal sastava $\text{LiNi}_{0,14}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,59}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,77}\text{Co}_{0,08}\text{O}_2$ navedenim postupcima resinteze. Karakterizacija resintetisanih materijala je urađena različitim fizičko-hemijskim metodama. Struktura materijala je određivana XRD-om i ramanskom spektroskopijom, dok je morfologija određivana SEM/EDS i TEM tehnikama. Elektrohemijsko ponašanje resintetisanih materijala je ispitivano u vodenim rastvorima Li i Na soli u cilju da se ispita njihova funkcionalnost kao katodnih materijala za vodene sekundarne Li jonske baterije. Dobijeni elektrohemijski rezultati su diskutovani u pogledu kinetike interkalacije litijuma i natrijuma i korelisani su sa strukturnim uređenjem i morfologijom datih materijala.

1.11.1 $\text{LiNi}_{0,14}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,59}\text{O}_2$ prah resintetisan sol-gel metodom usrednjenog katodnog materijala potrošenih baterija različitog proizvođača

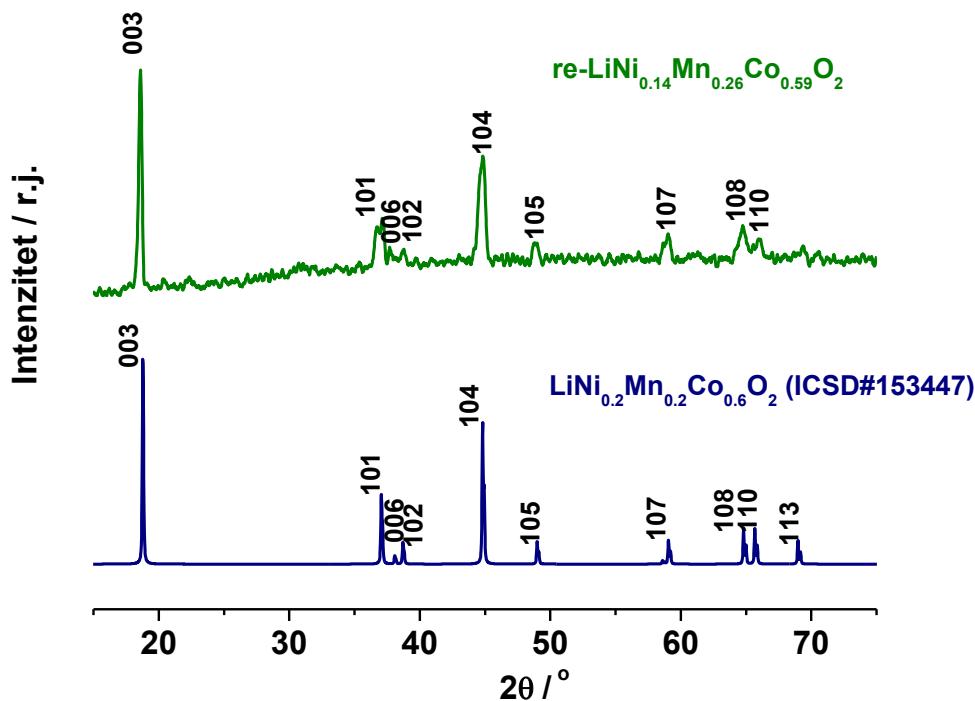
Katodni materijal sastava $\text{LiNi}_{0,14}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,59}\text{O}_2$ (re-NMC136_{up}) resintetisan je sol-gel metodom polazeći od rastvora usrednjenog katodnog materijala baterija različitih proizvođača.

1.11.1.1 Strukturne i morfološke karakteristike re-NMC136_{up}

Rendgenski difraktogram recikliranog praha re-NMC136_{up} prikazan je na Slici 20. Položaji refleksija, koje odgovaraju ravnima (003), (101), (006), (102), (104), (105), (108) i (110), ukazuju da materijal pripada slojevitoj strukturi $\alpha\text{-NaFeO}_2$ sa prostornom grupom R-3m. Razdvajanje (006)/(102) i (108)/(110) refleksija se uočava što je karakteristika uređenosti heksagonalne slojevite strukture [58]. 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 radijusima između jona Li^+ (0.690 Å) i jona Ni^{2+} (0.76 Å) u odnosu na razlike između jona Li^+ (0.690 Å) i jona Co^{3+} (0.545 Å) i razlike između jona Li^+ i Mn^{4+} (0.530 Å) [57,120]. Iako je Li-Ni mešanje obično karakteristično za velike frakcije nikla u $\text{Li}(\text{Co-Ni-Mn})\text{O}_2$ materijalu, pokazano je da katjonska izmena može da se dogodi i u sastavu sa manjim sadržajem nikla. Odnos intenziteta $I(003)/I(104)$ smatra se kao indikator Li-Ni mešanja. Naime, ako je taj odnos manji od 1,2, smatra se da dolazi do mešanja Li i Ni, što je nepovoljno za elektrohemijske karakteristike [57].

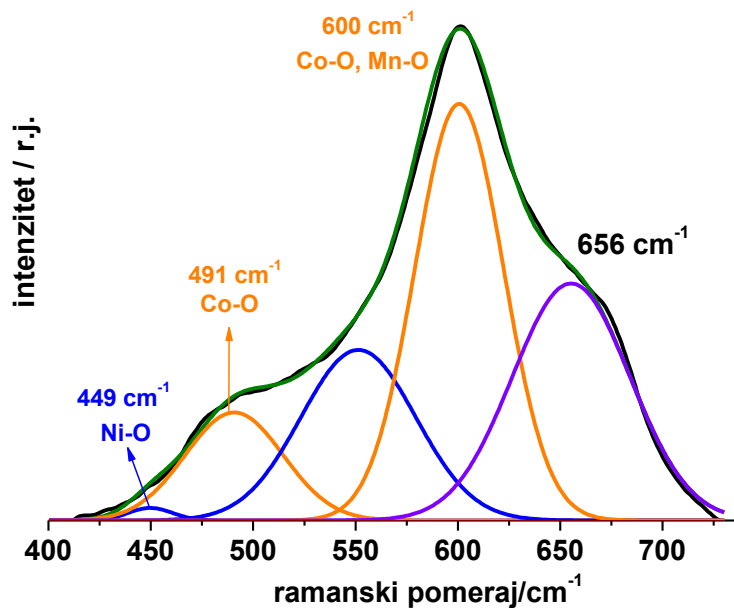
Sa difraktograma prikazanog na Slici 20 može se uočiti da odnos intenziteta refleksija $I(003)/I(104)$ za re-NMC136_{up} iznosi oko 1,2 što ukazuje na odsustvo katjonskog mešanja ili postojanje eventualno male izmene Li i Ni. Na osnovu ovog parametra može se zaključiti da je prilično uređena heksagonalna struktura, dobijena resintezom katodnog materijala $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,59}\text{O}_2$ pomoću sol-gel postupka, praćenog žarenjem na 750 °C, koristeći potrošene Li-jonske baterije. Međutim, visoka vrednost parametra $(I_{006}+I_{102})/I_{101}=1,83$ [57,58] koji takođe predstavlja parametar za

merilo urednosti heksagonalne strukture ukazuje na odsustvo visokog stepena urednosti iste.



Slika 20. Difraktogram re-NMC136_{up} (gore) i LiNi_{0,2}Mn_{0,2}Co_{0,6}O₂(dole).

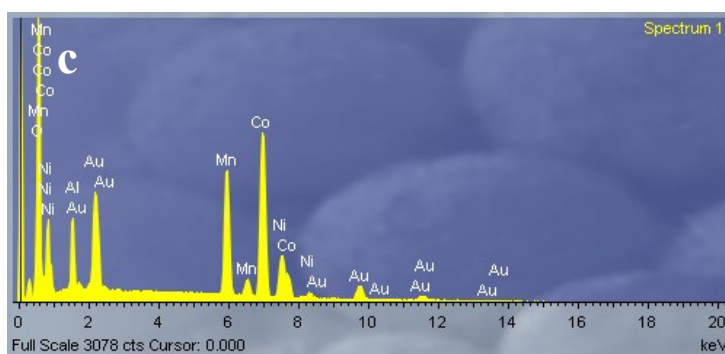
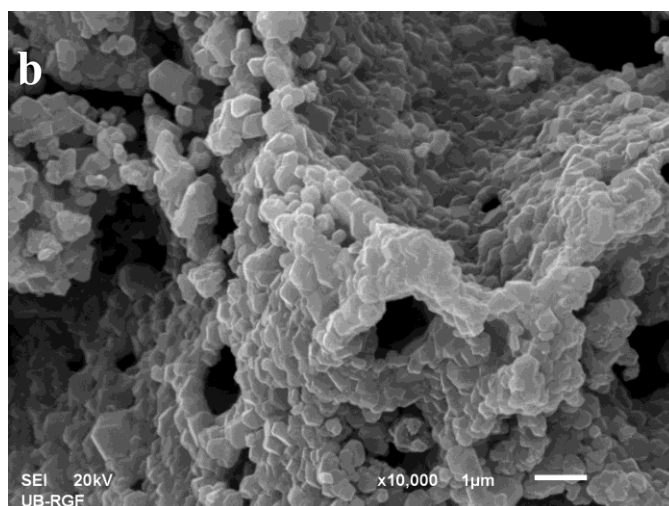
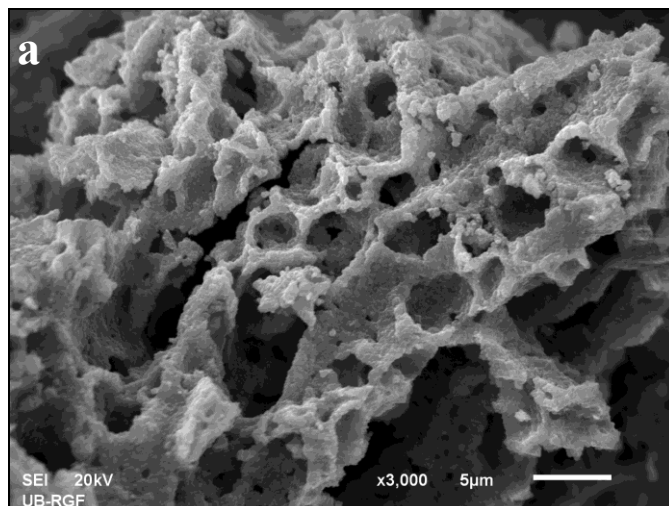
Struktura recikliranog LiNi_{0,15}Mn_{0,26}Co_{0,59}O₂ je dalje karakterisana Ramanskom spektroskopijom. Na ramanskom spektru (Slika 21) mogu se jasno uočiti karakteristične trake na $\sim 491 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ koje potiču od M-O istežućih vibracija izvan ravni (A_{1g} mod) i O-M-O savijajućih modova unutar MO₂ slojeva (E_{1g} mod), redom. Ove aktivne ramanske trake se kod materijala slojevite strukture nalaze između 400 i 650 cm^{-1} u zavisnosti od hemijskog sastava jedinjenja. Dekonvolucijom Ramanskog spektra re-NMC136_{up} može se zaključiti da su asignirane trake od Ni-O ($\sim 449 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 555 \text{ cm}^{-1}$), Mn-O ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) i Co-O (~ 491 and $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) vibracija heksagonalne rešetke [121]. Pored karakterističnih ramanskih traka jasno je uočljivo i rame na $\sim 656 \text{ cm}^{-1}$ što je verovatno posledica lokalne distorzije u strukturi [122].



Slika 21. Ramanski spektar re-NMC136_{up} praha.

Morfologija i sastav dobijenog uzorka re-NMC136_{up} ispitan je skanirajućom elektronskom mikroskopijom u kombinaciji sa elektronskom disperzionom spektroskopijom. Na Slici 22 prikazane su SEM slike uzorka re-NMC136_{up}, pri različitim uvećanjima. Jasno se mogu uočiti mikrometarski aglomerati sunderaste morfologije koja je nastala kao posledica oslobođenih gasova prilikom sagorevanja citratnog jona u procesu resinteze. Čestice re-NMC136_{up} praha su aglomerisane, nepravilnog oblika (Slika 22b), prosečne veličine oko 350 nm.

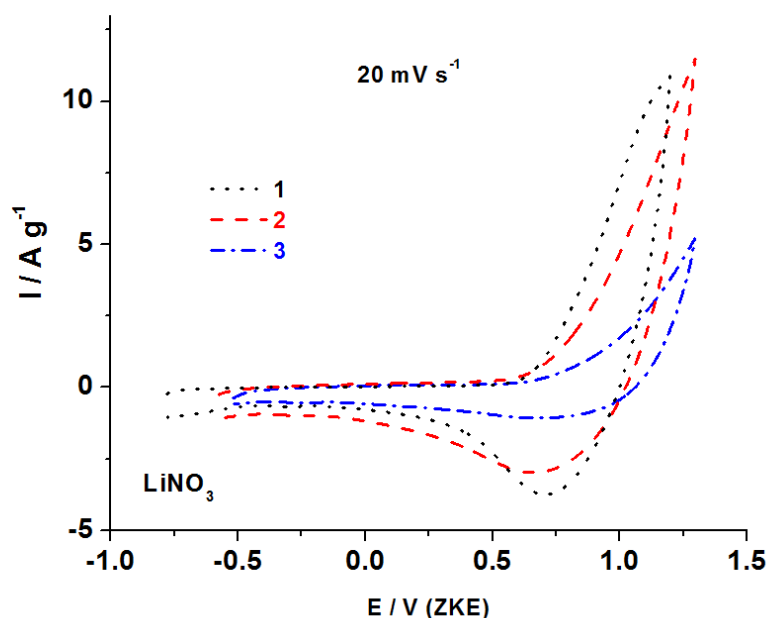
Da bi se odredio hemijski sastav uzorka, snimljen je EDS spektar (Slika 22c). Na njemu se može uočiti prisustvo Co, Ni i Mn u uzorku. Pored navedenih elemenata, detektovano je i prisustvo Al koji potiče od nepotpunog rastvaranja Al kolektora zbog njegovog nedovoljnog usitnjavanja prilikom odvajanja katodnog materijala od Al strujnog kolektora. Tokom ovog procesa nije došlo do izlaganja čitave površine Al kolektora prekrivenog katodnim materijalom rastvoru natrijum hidroksida, pa je deo ostao nerastvoran.



Slika 22. SEM slike re-NMC136_{up} pri uvećanju od a) 3000 i b) 10 000x i c) EDS spektar.

1.11.1.2 Interkalacija/deinterkalacija Li^+ i Na^+ jona iz vodenog i organskog elektrolita u/iz re-NCM136_{up}

Kinetika interkalacije/deinterkalacije Li^+ jona u vodenom rastvoru Li-soli za re-NCM136_{up} uzorak prvo je ispitana cikličnom voltametrijom, kao brzom metodom za procenu oksido/redukcijske kinetike. Na Slici 23 prikazani su ciklični voltamogrami re-NCM136_{up} snimljeni u 6M LiNO_3 , pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} , za prva tri ciklusa. Sa polaznog ciklovoltamograma može se uočiti postojanje anodnog ($\sim 1.2 \text{ V}$ u odnosu na ZKE) i katodnog ($\sim 0.72 \text{ V}$ u odnosu na ZKE) pika koji odgovaraju deinterkalaciji i interkalaciji Li^+ jona, redom.



Slika 23. Ciklični voltamogrami uzorka re-NMC136_{up} snimljeni u LiNO_3 pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} za prva tri ciklusa.

Na osnovu literaturnih podataka dati pikovi odgovaraju $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ redoks procesu [15,43] koji se odvija preko Ni^{3+} intermedijera. Međutim, redoks pikovi nisu potpuno definisani, pogotovo anodni pik jer je pozitivni potencijal prekinut na 1,3 V u odnosu na ZKE, da bi se sprečilo razlaganje vode. Anodni pik ima malo pozitivnije potencijale od literaturnih podataka za potencijal anodnog pika (koji odgovara oksidaciji Ni^{2+} do Ni^{4+}) [15,43] za $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ slojevitu strukturu. Razlog za to je veće rastojanje

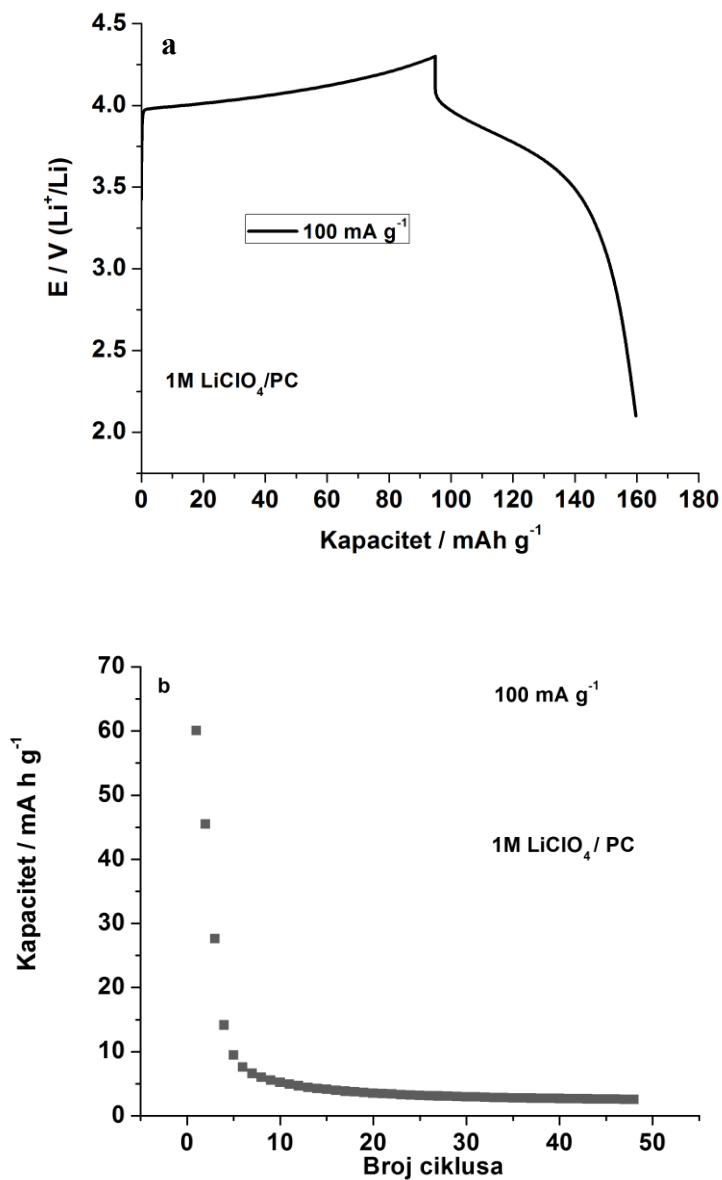
između anodnog i katodnog pika re-NCM136_{up} usled sporije kinetike interkalacije/interkalacije litijuma koja može da bude posledica većeg stepena aglomerisanosti NCM136_{up} čestica. Može se primetiti da kapaciteti opadaju sa brojem ciklusa ukazujući na gubitak reverzibilnosti redoks reakcije litijuma.

Kako anodni pik koji odgovara deinterkalaciji litijumovih jona nije potpuno definisan u vodenom elektrolitu, jer je ograničen naponom razlaganja vode, re-NMC136_{up} je ispitan i u organskom elektrolitičkom rastvoru litijumove soli i to u dvoelektrodnoj ćeliji galvanostatskom metodom. Katodni materijal je re-NMC136_{up} dok je anodni materijal litijumska folija. Početne krive punjenja i pražnjenja re-NMC136_{up}, snimljene u 1 M LiClO₄ rastvorenom u propilen-karbonatu, u opsegu intervala od 2,1 V - 4,3 V (Li⁺/Li) prikazane su na Slici 24a. Brzina punjenja i pražnjenja bila je 100 mA g⁻¹.

Poznato je da za vreme punjenja baterija Li⁺-joni 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 24a se jasno vide definisani platoi punjenja (~ 4 V u odnosu na Li⁺/Li) koji odgovaraju deinterkalaciji litijuma i platoi pražnjenja (~3,8 V u odnosu na Li⁺/Li) koji odgovaraju interkalaciji litijuma u katodni materijal. Prilikom deinterkalacije litijuma u strukturi dolazi do oksidacije Ni²⁺ u Ni⁴⁺ [42]. Iako dva definisana platoa nisu uočljiva tokom punjenja baterije na datoj gustini struje, smatra se da se taj proces odvija preko intermedijarnog Ni³⁺ oksidacionog stanja. Redukcija Ni⁴⁺ → Ni³⁺ → Ni²⁺, se dešava prilikom pražnjenja baterije.

Početni kapaciteti punjenja i pražnjenja re-NMC136, pri gustini struje od 100 mA g⁻¹, iznose ~ 94 i ~ 60 mAhg⁻¹, redom. Weng i saradnici [123] su nedavno reciklirali LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O₂ iz potrošenih Li-jonskih baterija čiji su kapaciteti punjenja i pražnjenja vrlo visoki i iznose 175,4 mAhg⁻¹ i 152,7 mAhg⁻¹, redom. Međutim, ovi kapaciteti su dobijeni pri tri puta manjoj gustini struje (30 mA g⁻¹) u odnosu na gustinu struje korišćenu u radu a poznato je da kapacitet opada sa porastom struje. Međutim, kapacitet re-NMC136_{up} naglo opada nakon prvog ciklusa što je verovatno posledica nagle strukturne promene prilikom početne deinterkalacije/interkalacije litijuma. Kako

materijal pokazuje pad kapaciteta u organskom i u vodenom elektrolitu mogućnost da kointerkalacija vode bude uzrok pada kapaciteta može se odbaciti.



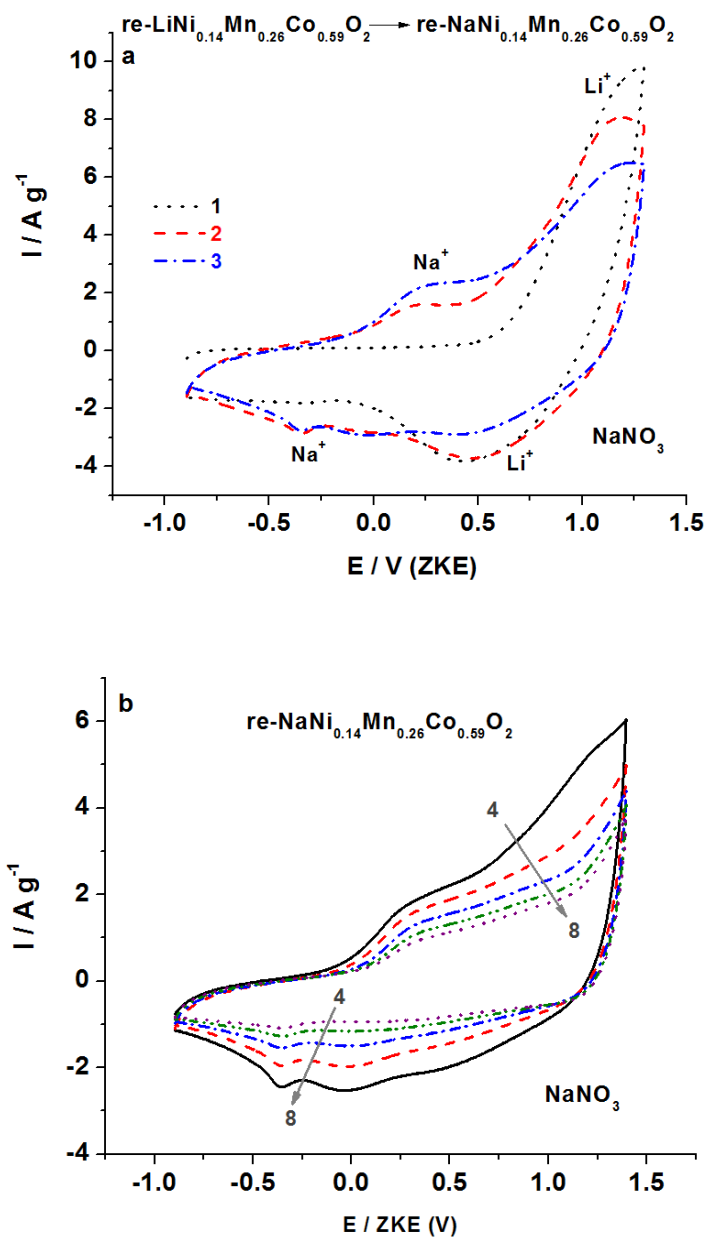
Slika 24. Krive punjenja i pražnjenja prvog ciklusa (a) i zavisnost specifičnog kapaciteta pražnjenja od broja ciklusa (b) za re-NMC136_{up}, snimljenih pri gustini struje od 100 mA g⁻¹ u 1 M LiClO₄/ PC.

Dalje, proces potpune deinterkalacije litijuma iz Li(Co-Mn-Ni)O₂ [124] odgovara O₃→O₁ faznoj promeni, pri čemu je O₃ faza sastavljena od tri MO₂ ravni u

jediničnoj ćeliji a O_1 faza je sastavljena od jednog MO_2 sloja u jediničnoj ćeliji, posmatrano duž c-ose. Pošto ova fazna transformacija počinje kada je više od 0,7 Li ekstrahovano (aproksimativno na potencijalima 4,6 V u odnosu na Li^+/Li) [124], teškoće u konverziji $O_1 \rightarrow O_3$ faze tokom procesa interkalacije litijuma u $Li(Co-Mn-Ni)O_2$, ne mogu se smatrati odgovornim za pad kapaciteta. Pad kapaciteta može da bude posledica mešanja Li i Ni-jona kako u polaznoj strukturi tako i u toku anodne polarizacije. Prilikom deinterkalacije Li^+ jona iz intra i inter slojeva strukture, moguće je da dolazi do migracije nikla na pozicije ispražnjenje litijumovim jonima [125,126] i pri tome da se spreči povratak Li^+ jona na početne pozicije što uslovljava pad kapaciteta. Pošto se sa Slike 25a i 25b vidi da dolazi do pada kapaciteta u $NaNO_3$, može se zaključiti da proces mešanja katjona između Li i Ni nije glavni uzrok pada kapaciteta. U suprotnom bi u $NaNO_3$ trebalo da se dobiju stabilniji kapaciteti jer ne dolazi do mešanja jona Na i Ni. Kao što je već pomenuto, glavni razlog pada kapaciteta re-NMC136_{up} je ireverzibilna strukturna promena koja se dogodi pri prvom izlasku litijumovih jona. Pad kapaciteta je zapažen i kod recikliranog $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ uzorka [123], međutim, Weng i saradnici su uspeali da stabilizuju reciklirani oksid dopiranjem sa magnezijumom.

Kinetika interkalacije natrijuma iz vodenih elektrolitičkih rastvora je takođe ispitivana. Na Slici 25 prikazani su ciklični voltamogrami re-NMC136_{up} snimljeni u $NaNO_3$ pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} .

Prva tri ciklusa (Slika 25a) jasno pokazuju kako se Li^+ joni deinterkaliraju iz strukture a ugrađuju se Na^+ joni pri čemu se može reći da dolazi do elektrohemijske izmene litijuma sa natrijumom i transformacije litijumske forme re-NMC136_{up} u odgovarajuću natrijumsku formu (re-Na-NMC136_{up}). Redoks pikovi koji se nalaze na potencijalima $\sim 0.26 \text{ V}$ u odnosu na ZKE (anodni pik) i na potencijalima -0.08 V i -0.35 V u odnosu a ZKE (katodni pikovi) odgovaraju interkalaciji i deinterkalaciji natrijuma, redom. Kao i kod litijuma, može se videti da reverzibilnost interkalacije natrijuma opada sa cikliranjem (Slika 25b).



Slika 25. Ciklični voltamogrami uzorka re-NMC136_{up} snimljeni u NaNO₃ pri brzini polarizacije od 20 mV s⁻¹ za prva tri ciklusa (a) i sledećih 5 ciklusa (b).

To je verovatno posledica toga da je prilikom prvog izlaska i ulaska litijuma došlo do strukturne promene materijala, koja je omogućila ulazak i izlazak natrijumovih jona, ali stabilnost redoks reakcija nije uspevala da se održi sa ugradnjom natrijumovih jona jer je struktura već narušena. Aglomerisanost čestica verovatno doprinosi gubitku reverzibilnosti reakcija interkalacije i deinterkalacije natrijuma.

Može se zaključiti da je funkcionalnost re-NMC136_{up} za ponovno korišćenje u Li-jonskim baterijama moguća ali samo u baterijama primarnog tipa. Da bi se stvorio uslov korišćenja dobijenog recikliranog materijala u sekundarnim Li-jonskim baterijama, neophodna su dalja ispitivanja stabilizacije njegovog kapaciteta.

1.11.2 LiNi_{0,15}Mn_{0,435}Co_{0,415}O₂ prah dobijen resintezom usrednjenog katodnog materijala potrošenih baterija istog proizvođača

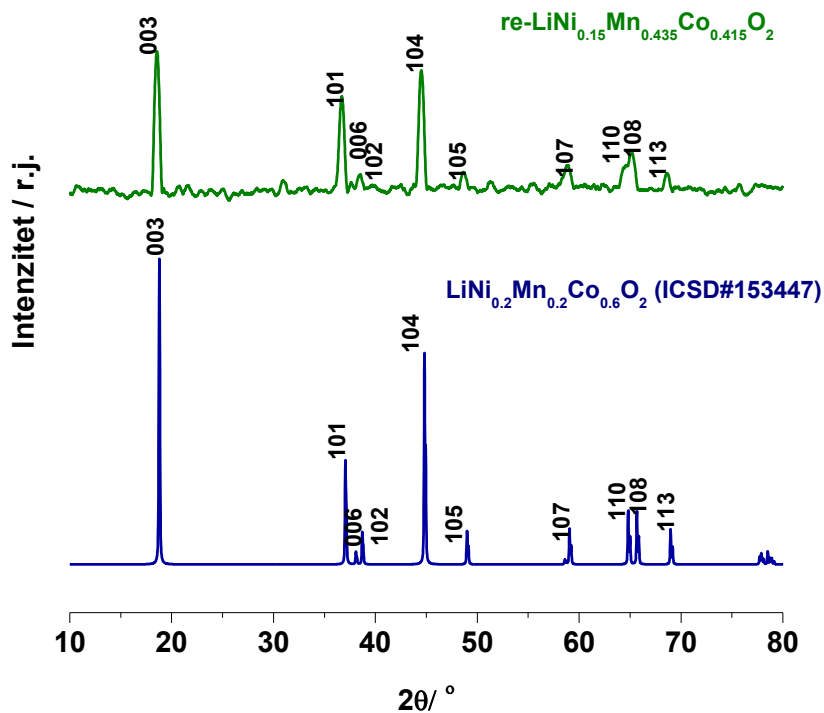
Sinteza LiNi_{0,15}Mn_{0,435}Co_{0,415}O₂ dobijenog resintezom usrednjenog katodnog materijala potrošenih baterija istog proizvođača je urađena sledećim metodama: sol-gel procesom sa upravljanjem do vlažnih soli, sol-gel procesom sa dodatkom amonijaka i metodom ko-precipitacije. Ispitivane su strukturne i morfološke osobine kao i kinetika interkalacije/deinterkalacije jona litijuma i natrijuma iz vodenih elektrolita.

1.11.2.1 Sol-gel proces sa upravljanjem do vlažnih soli

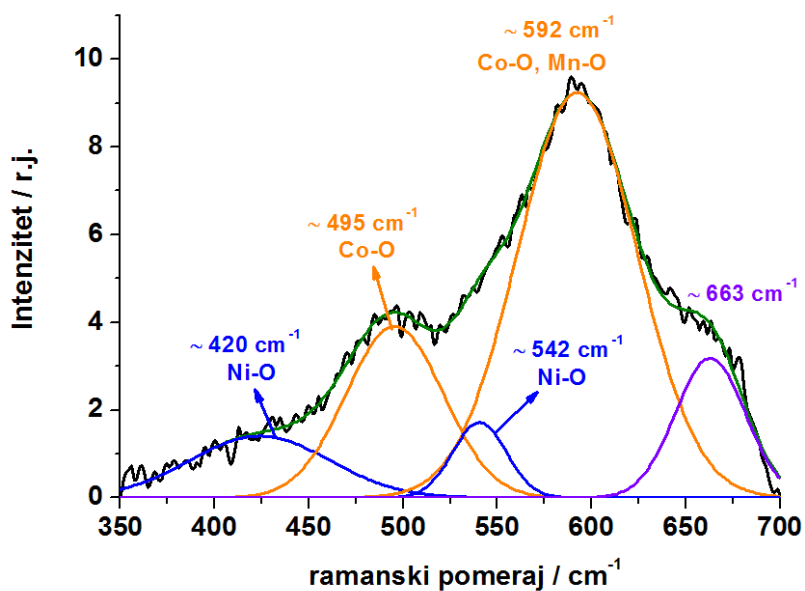
LiNi_{0,15}Mn_{0,435}Co_{0,415}O₂ (re-NMC144_{up}) je resintetisan sol-gel postupkom, na isti način kao prethodno ispitivani uzorak re-NMC136_{up}, s tim da su prilikom recikliranja re-NMC144_{up} korišćene polazne baterije od istog proizvođača što je prouzrokovalo nešto drugačiji hemijski sastav uzorka.

1.11.2.1.1 Strukturne i morfološke osobine re-NMC144_{up} uzorka

Difraktogram re-NMC144_{up} uzorka prikazan je na Slici 26. Upoređivanjem sa referentnim spektrom iz baze podataka, prikazanim takođe na Slici 26 može se potvrditi slojevita struktura resintetisanog oksida zbog postojanja odgovarajućih refleksija (003), (101), (006), (102), (104), (105), (107), (110), (108) i (113). Razdvajanje (006)/(102) i (108)/(110) parova refleksija se uočava što je karakteristika uređenosti heksagonalne slojevite strukture. Odnos karakterističnih refleksija I_{003}/I_{104} iznosi 1,03 što je niže od 1,2 ukazujući da dolazi do Li-Ni mešanja u slojevitoj strukturi. Međutim, visoka vrednost $(I_{006}+I_{102})/I_{101}=1,64$ pokazuje odsustvo visoke uređenosti heksagonalne strukture [58].



Slika 26. Difraktogram re-NMC244_{up} (gore) i LiNi_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.6}O₂ (dole)



Slika 27. Ramanski spektar uzorka re-NMC244_{up}

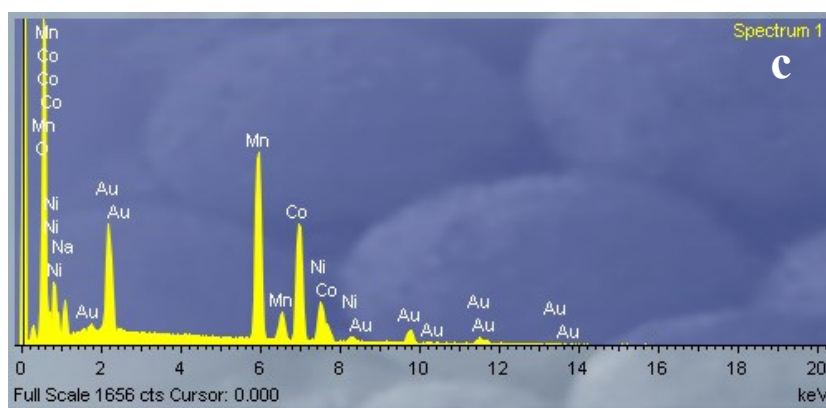
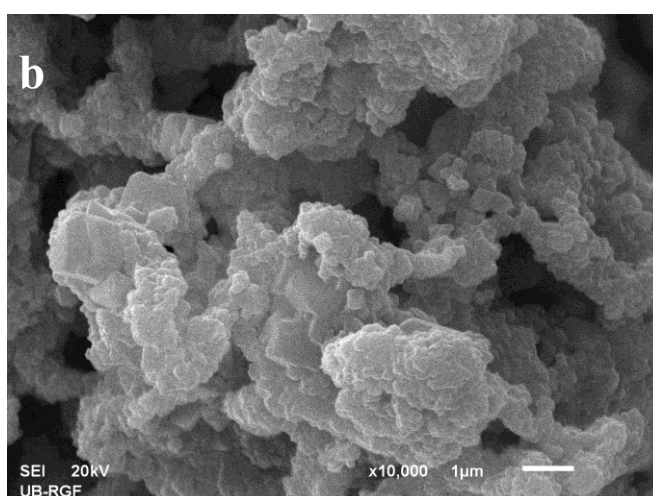
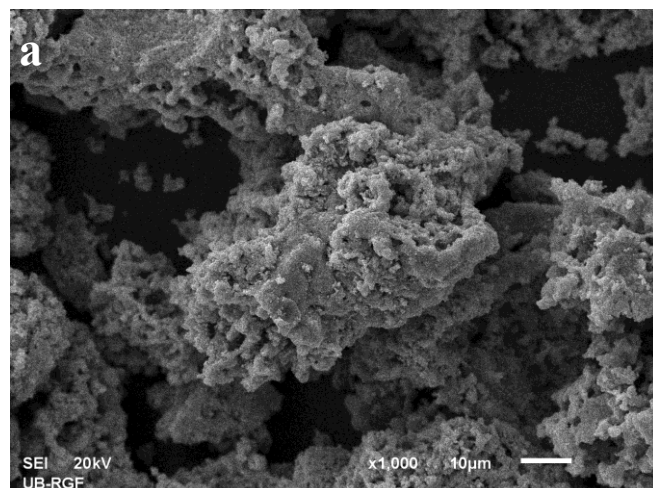
Ramanski spektar re-NMC244_{up} prikazan je na Slici 27. Mogu se uočiti karakteristične trake M-O istežućih vibracija i O-M-O savijajućih modova unutar MO₂ slojeva na $\sim 493 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 592 \text{ cm}^{-1}$. Dekonvolucijom Ramanskog spektra re-NMC244_{up} pokazano je da asignirane trake potiču od Ni-O ($\sim 420 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 542 \text{ cm}^{-1}$), Mn-O ($\sim 592 \text{ cm}^{-1}$) i Co-O ($\sim 495 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 592 \text{ cm}^{-1}$) vibracija heksagonalne rešetke [121]. Postojanje dodatne trake, pozicionirane na $\sim 663 \text{ cm}^{-1}$ (uočljiva u obliku ramena) se jasno vidi dekonvolucijom spektra uzorka re-NMC244_{up}, kao i kod re-NMC136_{up}. Prisustvo ove trake je verovatno posledica lokalne distorzije prouzorokovane smanjenjem strukturne simetrije [122, 127].

Na Slici 28 u prikazane SEM fotografije uzorka re-NMC244_{up} dobijenog sol-gel metodom žarenog na 750 °C. Sunderasta morfologija (Slika 28a) se može uočiti i kod ovog uzorka i posledica je oslobađanja CO₂ nastalog sagorevanjem limunske kiseline. Na Slici 28b se mogu uočiti aglomerisane čestice zrnastog oblika prosečnih dimenzija 300 nm. Zapaža se sličnost u morfologiji kao kod uzorka re-NCM136_{up} koji je resintetisan istom metodom.

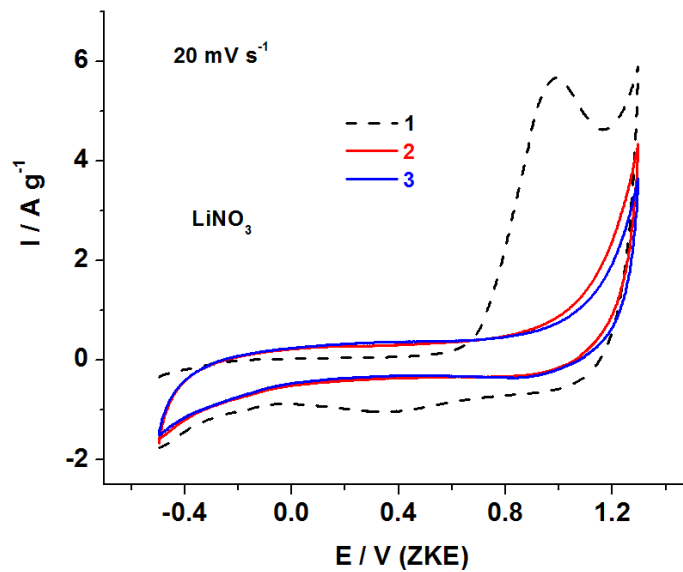
Hemijski sastav uzorka je određen EDS metodom. EDS spektar potvrđuje prisustvo Co, Ni i Mn (Slika 28c). Prisustvo Al nije detektovano u ispitivanim uzorcima, što potvrđuje uspešno odvajanje istrošenog katodnog materijala od strujnog kolektora. Ovaj rezultat jasno pokazuje prednost metode dobijanja katodnog materijala alkalnim rastvaranjem u poređenju sa metodom dobijanja istog rastvaranjem organskog veziva u NMP-u koje su objavili Yang i saradnici [75].

4.4.2.1.2. Interkalacija/deinterkalacija Li⁺ i Na⁺ jona iz vodenog elektrolita u/iz re-NMC244_{up}

Kao i u slučaju uzorka re-NMC136_{up}, interkalacija/deinterkalacija litijuma re-NMC244_{up} uzorka ispitana je cikličnom voltametrijom. Ciklični voltamogrami re-NMC244_{up} uzorka, snimljeni u vodenom rastvoru LiNO₃, za prva tri ciklusa, prikazani su na Slici 29. Anodni i katodni pikovi, pozicionirani na $\sim 0,99 \text{ V}$ i $\sim 0,36 \text{ V}$ (u odnosu na ZKE), koji odgovaraju deinterkalaciji i interkalaciji litijuma, redom, mogu se uočiti u početnom cikličnom voltamogramu.



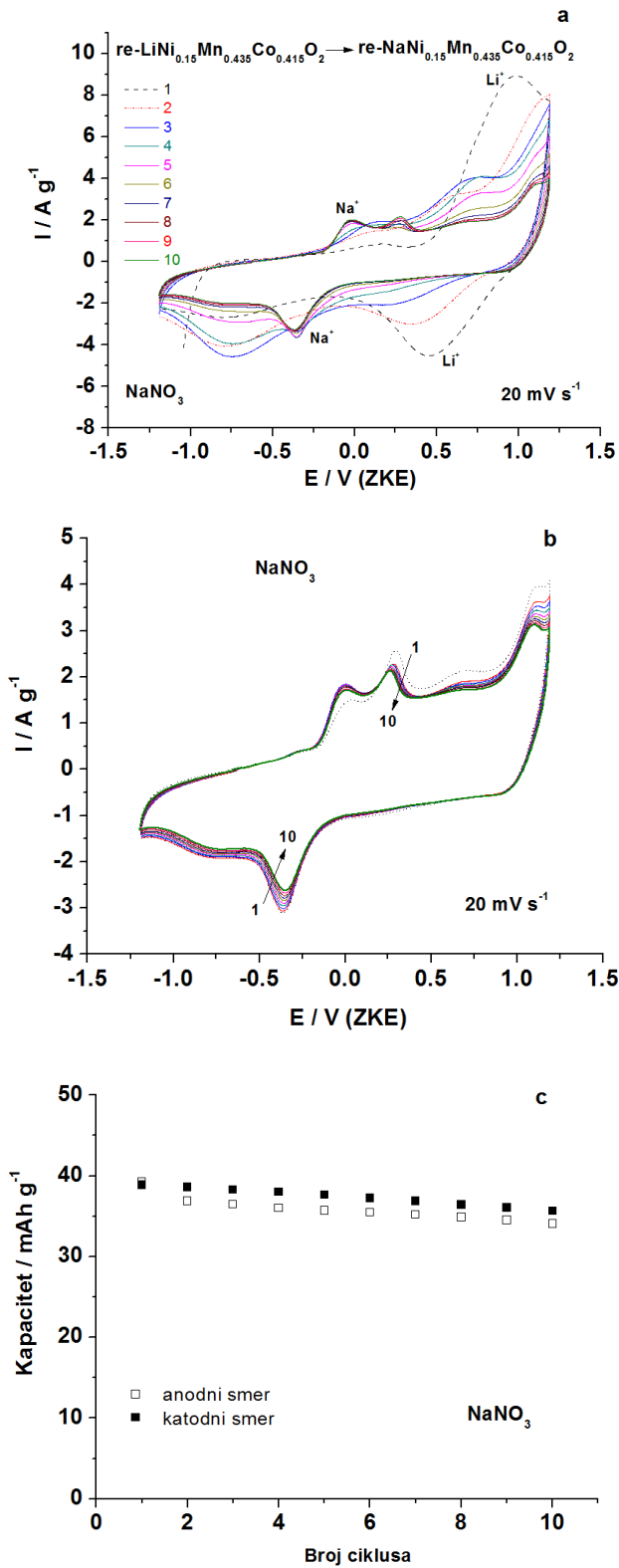
Slika 28. SEM fotografije uzorka re-NMC244_{up} pri uvećanjima a) 1000 i b) 10 000x i c) EDS spektar.



Slika 29. Ciklični voltamogrami re-NMC244_{up} snimljeni u vodenom rastvoru LiNO₃ pri konstantnoj brzini polarizacije od 20 mV s⁻¹, u toku prva tri ciklusa.

Redoks pikovi re-NMC244_{up} su pomereniji prema negativnijim potencijalima u odnosu na redoks pikove re-NMC136_{up}, što je posledica različitog sastava ispitivanih uzoraka. Iz tog razloga anodni pik je definisaniji u slučaju re-NMC244_{up}. Međutim, kao i u slučaju re-NMC136_{up}, izlaskom i ulaskom litijuma dolazi do strukturne promene re-NMC244_{up}, pri čemu materijal više nije aktivan za interkalaciju/deinterkalaciju litijuma. Na osnovu toga može se zaključiti da je gubitak redoks aktivnosti nakon prvog cikličnog voltamograma verovatno posledica istog načina sinteze, bez obzira što su dobijeni različiti sastavi re-NMC136_{up} i re-NCM244_{up} uzoraka .

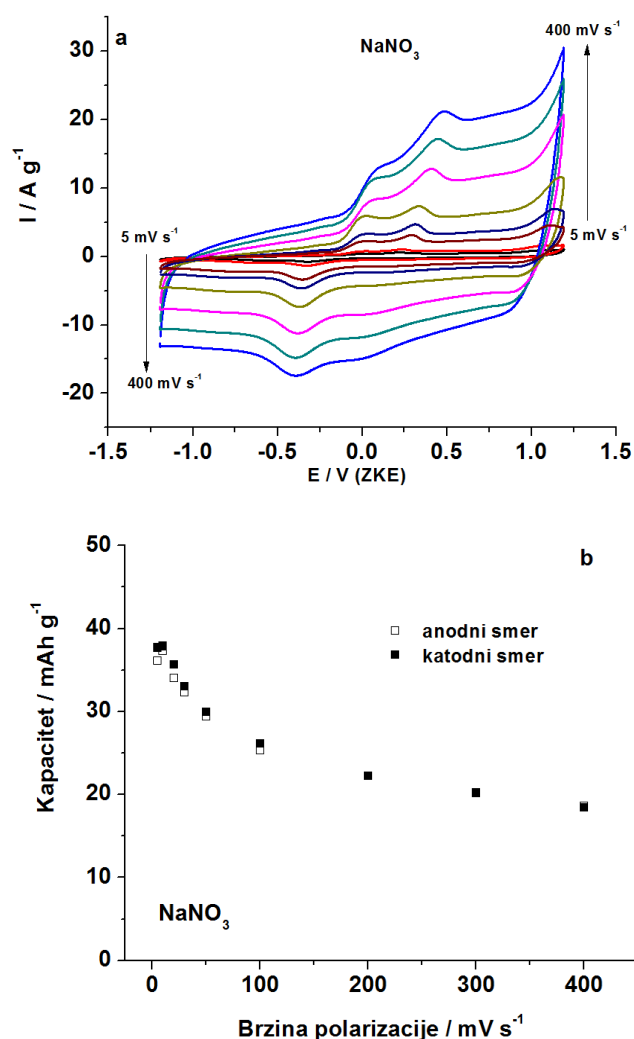
Ciklični voltamogrami re-NMC244_{up}, snimljeni u NaNO₃, pri istoj brzini polarizacije od 20 mVs⁻¹, prikazani su na Slici 30. Ciklični voltamogrami jasno pokazuju da dolazi do elektrohemijske izmene litijuma sa natrijumom i transformacije LiNi_{0,15}Mn_{0,435}Co_{0,415}O₂ u NaNi_{0,15}Mn_{0,435}Co_{0,415}O₂ (Slika 30a). Nakon elektrohemijske izmene i formiranja natrijumske forme slojevitog oksida snimljeni su ciklični voltamogrami za narednih 10 ciklusa (Slika 30b) koji pokazuju relativno dobru stabilnost kapaciteta. Naime, kapacitet koji je dobijen integracijom ciklovoltamograma sa Slike 30b zadržava priličnu stabilnost kao što se vidi na Slici 30c, sa malom tendencijom pada.



Slika 30. Ciklični voltamogrami re-NMC244_{up} snimljeni u NaNO₃ pri brzini polarizacije od 20 mV s⁻¹ a) u toku prvih 10 ciklusa i b) u toku narednih 10 ciklusa c) kapacitet koji je dobijen integracijom datih ciklovoltamograma.

Različiti hemijski sastav kod re-NMC136_{up} i re-NMC244_{up} ne utiče značajno na redoks ponašanje materijala tokom cikliranja u LiNO₃, međutim, utiče značajno na stabilnost redoks ponašanja u NaNO₃. Znatno bolja stabilnost kapaciteta skladištenja natrijuma je posmatrana u slučaju re-NaNCM244_{up} (NaNi_{0,15}Mn_{0,435}Co_{0,415}O₂) nego natrijumskog oblika re-NaNCM136_{up} (NaNi_{0,14}Mn_{0,26}Co_{0,59}O₂).

Promena cikličnih voltamograma re-NaNCM244_{up} sa brzinom polarizacije prikazana je na Slici 31a. Ciklični voltamogrami ne menjaju svoj oblik sa brzinom polarizacije ukazujući na stabilnost strukture sa promenom struje punjenja/praznjenja.



Slika 31. (a) Ciklični voltamogrami re-NaNCM244_{up} snimljeni u NaNO₃ pri različitim brzinama polarizacije, (b) kapaciteti dobijeni integracijom cikličnih voltamograma.

Kapaciteti dobijeni integracijom cikličnih voltamograma na različitim brzinama polarizacije prikazani su na Slici 31b. Kapaciteti desodijacije i sodijacije re-NaNCM244_{up} u NaNO₃, pri brzini polarizacije od 20 mVs⁻¹, iznose ~ 36 i ~ 38 mAhg⁻¹, redom. Kao što je prikazano na Slici 31b kapacitet opada sa brzinom polarizacije. Njegova vrednost za anodni i katodni smer, pri brzini polarizacije od 100 mVs⁻¹, iznosi 25,35 i 26,11 mAhg⁻¹, redom.

1.11.2.2 Sol-gel proces sa dodatkom amonijaka

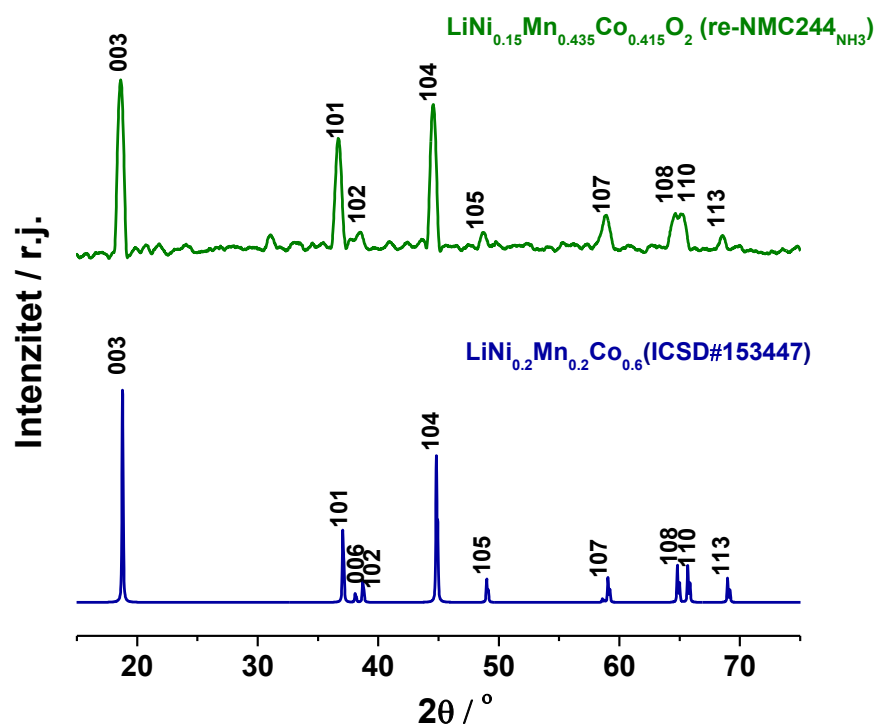
Prah LiNi_{0.15}Mn_{0.435}Co_{0.415}O₂ (re-NMC244_{NH3}) resintetisan je od baterija istog proizvođača, sol-gel postupkom pri čemu je pH vrednost u toku resinteze podešena dodatkom amonijaka. Struktura, morfologija i kinetika interkalacije/deinterkalacije Li⁺ i Na⁺ jona resintetisanog uzorka su ispitane i prikazane dalje u tekstu.

1.11.2.2.1 Strukturne i morfološke osobine uzorka re-NMC244_{NH3}

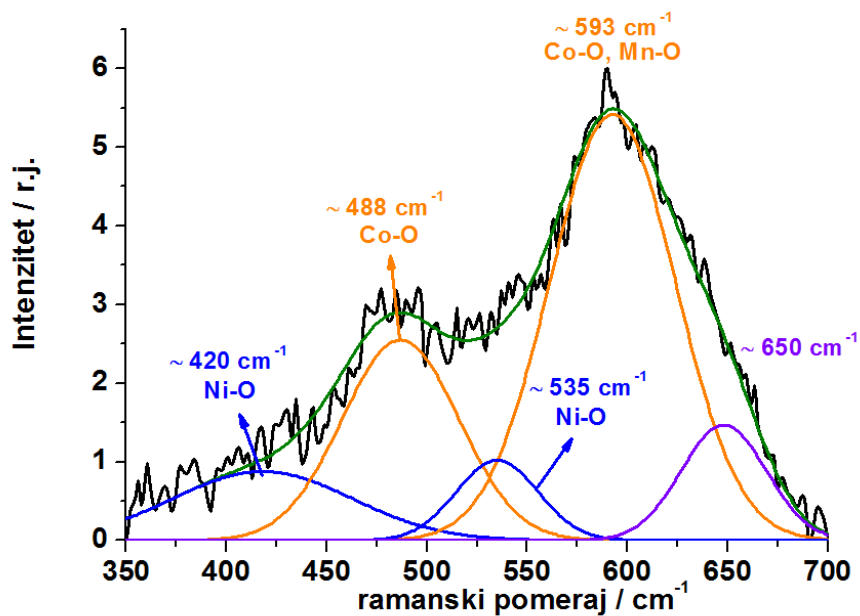
Na Slici 32 prikazan je rendgenski difraktogram praškastog uzorka re-NMC244_{NH3} upoređen sa referentnim difraktogramom Li(Ni-Mn-Co)O₂ dobijenim iz baze podataka (ICSD#153447).

Upoređivanjem sa referentnim difraktogramom može se primetiti da sadrži odgovarajuće refleksije (003), (101), (006), (102), (104), (105), (107), (110), (108) i (113). Slojevitost struktura i kod ovoga resintetisanog uzorka je dobijena, sa izvesnim stepenom izmene katjona litijuma i nikla ($I_{003}/I_{104} = 1.05$). Uočava se slabo razdvajanje (006)/(102) i (108)/(110) dubleta refleksija. Visoka vrednost $(I_{006}+I_{102})/I_{101} = 1,58$ ukazuje na odsustvo visokog stepena uređenosti u heksagonalnoj strukturi [58].

Na Slici 33 prikazani su ramanski spektri re-NMC244_{NH3}. Karakteristične trake M-O istežućih vibracija i O-M-O savijajućih modova unutar MO₂ slojeva, pozicionirane na ~ 488 cm⁻¹ i 593 ~ cm⁻¹ se jasno mogu videti. Dekonvolucijom spektra je pokazano da ~ 420 cm⁻¹, ~535 cm⁻¹ assignirane trake pripadaju Ni-O vibracijama, 593 cm⁻¹ Mn-O vibracijama i 488 cm⁻¹, 593 cm⁻¹ Co-O vibracijama heksagonalne rešetke [121]. Traka na ~ 650 cm⁻¹, koja potiče od lokalne distorzije strukture [127] je takođe identifikovana.



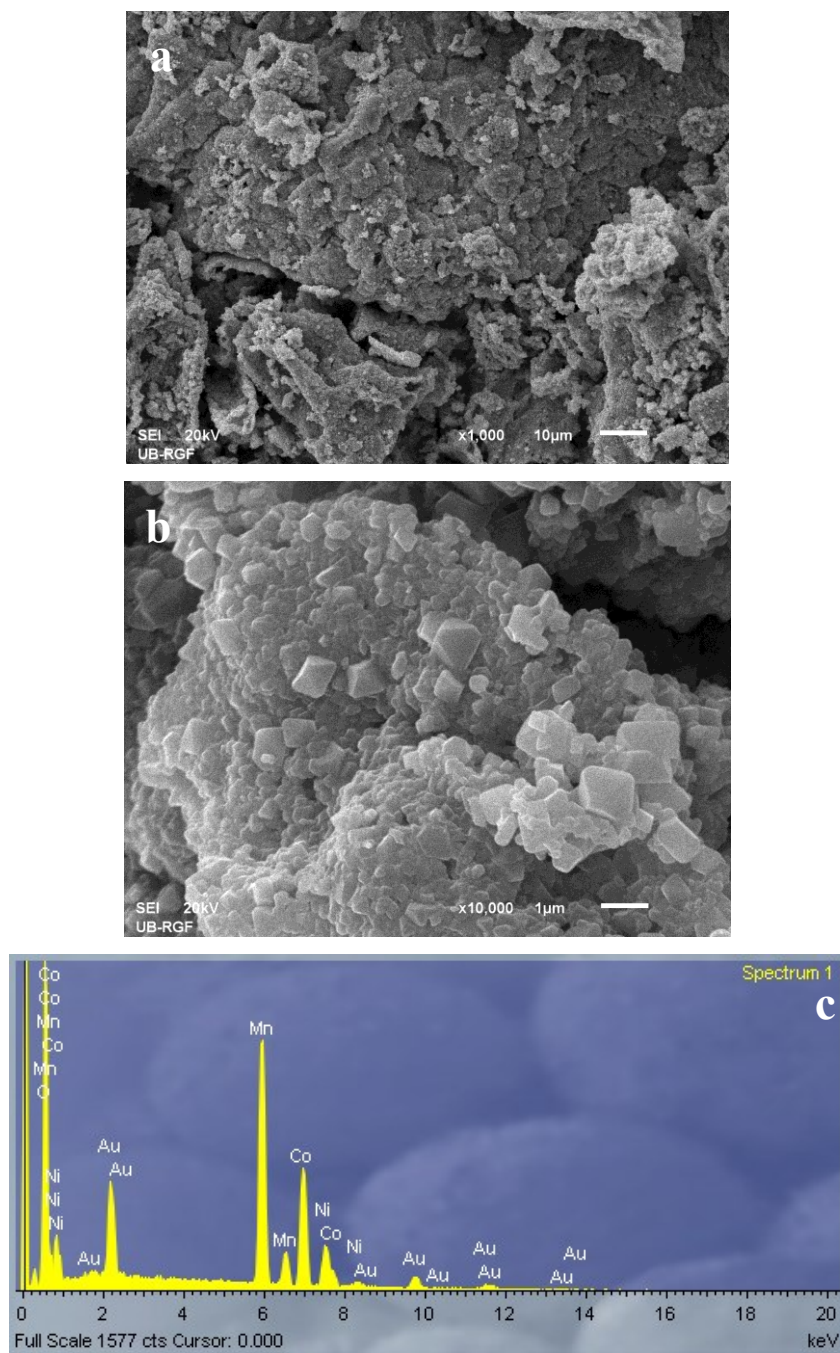
Slika 32. Difraktogram re-NMC244_{NH3} (gore) i LiNi_{0,2}Mn_{0,2}Co_{0,6}O₂ (dole).



Slika 33. Ramanski spektar uzorka re-NMC244_{NH3}.

Kao i u slučaju prethodnih uzoraka, morfološke osobine uzorka re-NMC244_{NH3} su ispitivane skanirajućom elektronskom mikroskopijom. SEM fotografije su prikazane

na Slici 34. Čestice su aglomerisane, oblika zrna i prosečnih dimenzija 400 nm. Sunderasta morfologija koja je posledica oslobađanja gasova se uočava i kod ovog uzorka kao i kod pređašnjih, sintetisanih sol-gel metodom (Slika 34a).



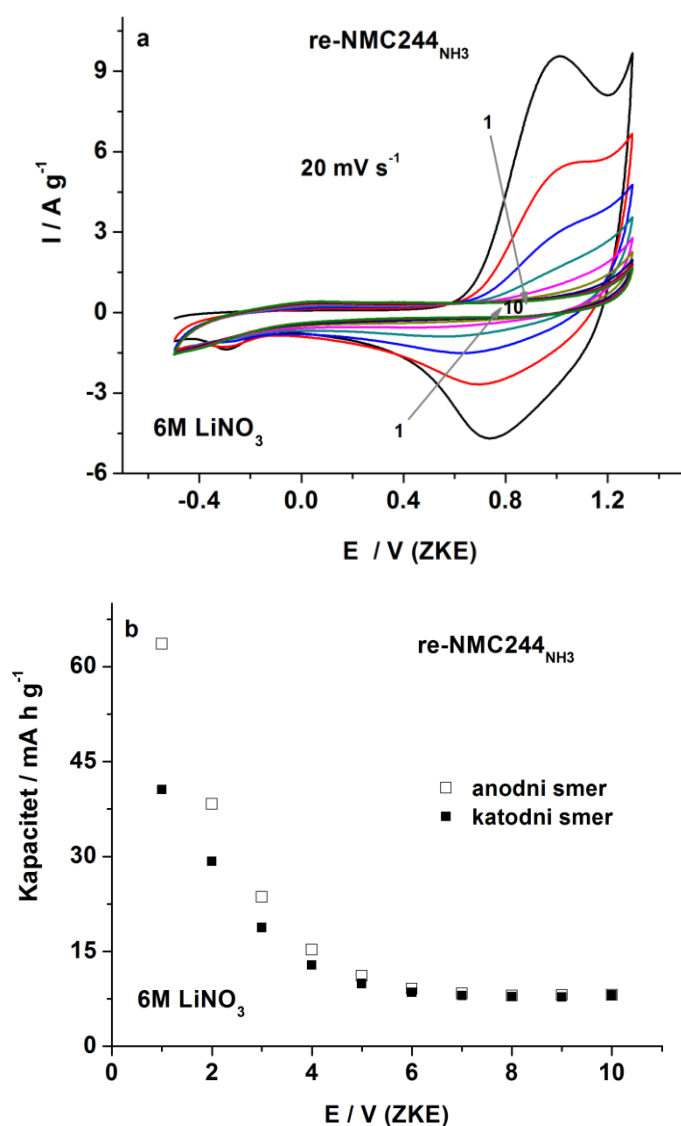
Slika 34. SEM fotografije uzorka re-NMC244_{NH3} pri uvećanjima a) 1000 i b) 10 000
c) EDS spektar

Pored čestica zrnastog oblika, mogu se uočiti i čestice oblika oktaedra, prosečnih dimenzija 16 μm (Slika 34b). EDS spektar pokazuje prisustvo Ni, Co i Mn u uzorku bez prisustva aluminijuma (Slika 34 c).

1.11.2.2.2 Interkalacija/deinterkalacija Li^+ i Na^+ jona iz vodenog elektrolita u/iz re-NMC244_{NH3}

Ciklični voltamogrami praha re-NMC244_{NH3} snimljeni u vodenom rastvoru LiNO_3 , pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} , u toku prvih 10 ciklusa, prikazani su na Slici 35. Redoks pikovi početnog cikličnog voltamograma, pozicionirani na $\sim 1\text{V}$ (anodni pik) i 0.74 V (katodni pik), u odnosu na ZKE, odgovaraju deinterkalaciji i interkalaciji litijuma, redom. U tim procesima dolazi do $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{4+}$ redoks procesa. Anodni pik je na sličnom potencijalu kao i kod re-NMC244_{up} uzorka što je posledica identičnog sastava, pa zbog toga je i maksimum anodnog pika definisan prije nego što je započeta značajna oksidacija vode do kiseonika. Katodni pik re-NMC244_{NH3} je na pozitivnijem potencijalu nego kod re-NMC244_{up} što je posledica brže kinetike interkalacije/deinterkalacije litijuma kod re-NMC244_{NH3}. Integacijom cikličnih voltamograma prikazanih na Slici 35a dobijena je zavisnost kapaciteta u toku prvih 10 ciklusa punjenja/pražnjenja (Slika 35b). Sa nastavkom cikliranja redoks pikovi se smanjuju ukazujući na slabo ciklično ponašanje resintetisanog uzorka, kao što je i slučaj sa prethodna dva resintetisana uzorka. Međutim, za razliku od prethodna dva uzorka (re-NMC136_{up} i re-NMC244_{up}), pad kapaciteta re-NMC244_{NH3} je postepen u toku prvih nekoliko ciklusa (Slika 35 b). Očigledno razlog za to je bolja stabilnost slojevite strukture prilikom njenog formiranja iz baznog rastvora metalnih soli.

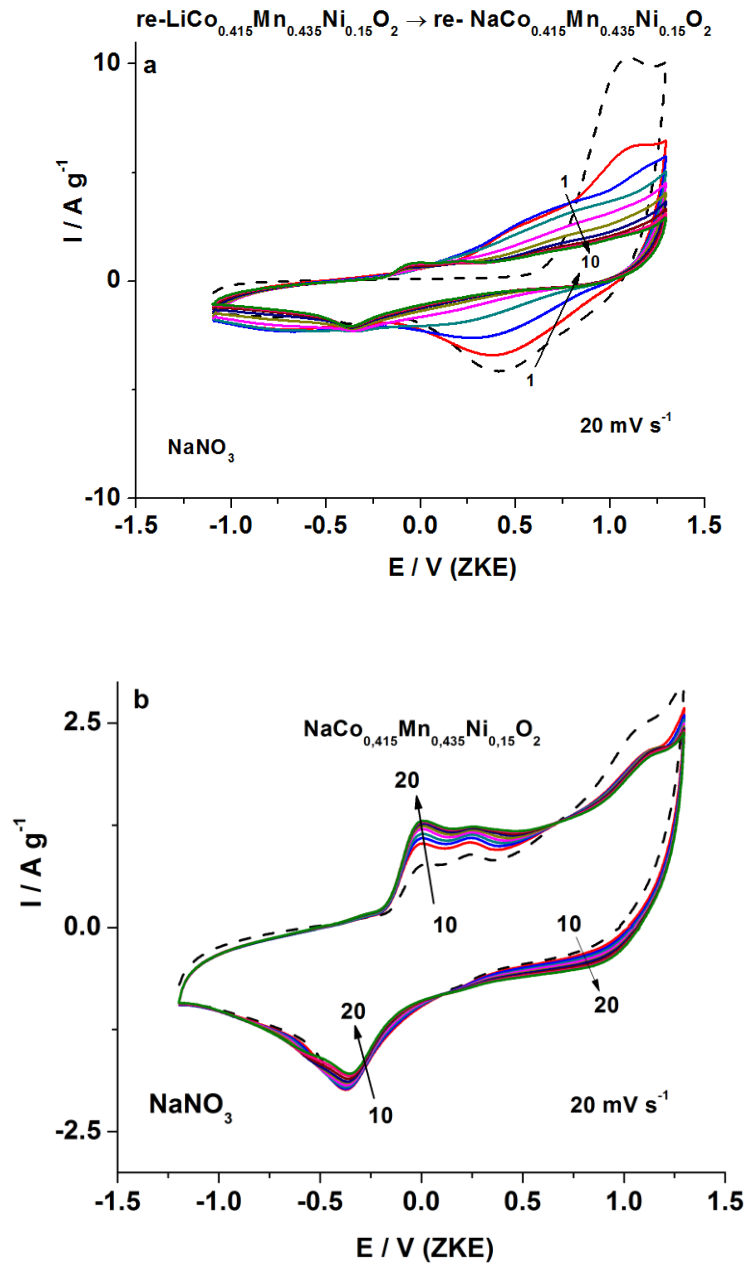
Vrednost početnog kapaciteta deinterkalacije litijuma (anodni smer) iznosi $\sim 63,6 \text{ mAh g}^{-1}$ dok odgovarajuća vrednost kapaciteta interkalacije (katodni smer) litijuma iznosi $\sim 40,5 \text{ mAhg}^{-1}$. Imajući u vidu da brzina polarizacije od 20 mVs^{-1} odgovara relativno visokoj struji punjenja/pražnjenja, može se reći da su početni kapaciteti skladištenja litijuma za uzorak re-NMC244_{NH3} relativno visoki. Razlika između kapaciteta u anodnom i katodnom smeru je verovatno posledica učešća naelektrisanja zbog oksidacije vode u anodnom redoks procesu. Međutim, nakon 10 ciklusa kapacitet značajno opadne pri čemu njegove vrednosti i za punjenje i za pražnjenje postaju male i iznose oko 10 mAhg^{-1} .



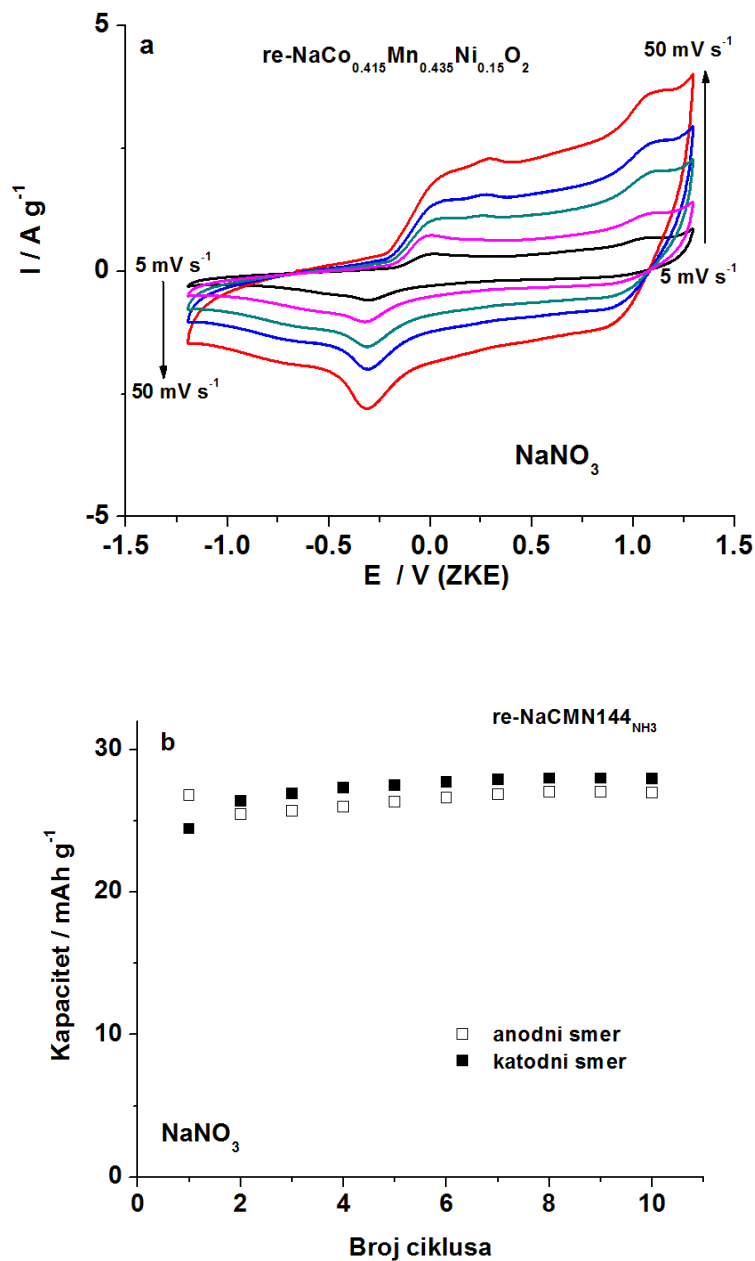
Slika 35. Ciklični voltamogrami uzorka re-NMC244_{NH3} mereni u LiNO₃ u toku prih 10 ciklusa, pri brzini polarizacije od $20 mV s^{-1}$.

Ciklični voltamogrami re-NMC244_{NH3} uzorka snimljeni u NaNO₃, pri konstantnoj brzini polarizacije od $20 mVs^{-1}$ u toku prvih 20 ciklusa, prikazani su na Slici 36. Početni ciklovoltamogramiu NaNO₃ (Slika 36a) ukazuju da pored toga što dolazi do deinterkalacije i interkalacije litijuma koja se smanjuje sa cikliranjem, dolazi do interkalacije/deinterkalacije natrijumovih jona. Na ovaj način izvršena je izmena polazne litirane faze uzorka re-NMC244_{NH3} u sodiranu formu re-NMC244_{NH3} (re-NaMNC144_{NH3}). Za razliku od uzorka re-NMC136_{up} redoks procesi natrijumovih jona

su stabilni u toku uzastopnog cikliranja kao što se može vidjeti na osnovu preklapanja sukcesivnih cikličnih voltamograma (Slika 36b). Ovim je potvrđena činjenica da je sastav Ni, Co i Mn u odnosu 2: 2: 4 mnogo povoljniji za kinetiku interkalacije natrijuma nego sastav metala u odnosu 1: 3 : 6.



Slika 36. Ciklični voltamogrami uzorka re-NMC244_{NH3} mereni u NaNO₃ u toku prvih 10 ciklusa (a) i od 10-20 ciklusa (b), pri brzini polarizacije od $20 mV s^{-1}$.



Slika 37. Ciklični voltamogrami uzorka $\text{re-NaCMN244}_{\text{NH}_3}$ mereni u NaNO_3 pri različitim brzinama polarizacije (a) i (b) specifični kapaciteti dobijeni iz CV snimljenih pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} u toku 10 ciklusa.

Anodni pikovi cikličnih voltamograma $\text{re-NaCMN244}_{\text{NH}_3}$ snimljeni pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} u NaNO_3 , pozicionirani su na $\sim 0 \text{ V}$, $\sim 0.25 \text{ V}$ i 1.1 V (ZKE) i odgovaraju deinterkalaciji natrijumovih jona u nekoliko stupnjeva. Katodni pikovi cikličnih voltamograma snimljenih na 20 mV s^{-1} su pozicionirani na $\sim 0.87 \text{ V}$ i -0.35 V

(ZKE) i odgovaraju interkalaciji natrijumovih jona. Više redoks pikova u anodnom nego u katodnom smeru ukazuje na otežan izlazak Na^+ jona u odnosu na njihov ulazak. Interesantno da se slično ponašanje može zapaziti i kod drugih jedinjenja slojevite i olivin strukture [37,128]. Razdvajanje anodnog pika koji odgovara jednom katodnom piku je tipično ponašanje olivina NaFePO_4 . Ciklični voltamogrami re- $\text{NaNMC244}_{\text{NH}_3}$ zadržavaju svoj oblik na raznim brzinama polarizacije (Slika 37a) ukazujući i na stabilno redoks ponašanje materijala pri promeni struje punjenja/praznjenja.

Za razliku od interkalatnog kapaciteta litijumske forme re- $\text{NMC244}_{\text{NH}_3}$ (Slika 35b), specifični kapacitet natrijumske forme (re- $\text{NaNCM244}_{\text{NH}_3}$) je stabilan u toku prvih 10 ciklusa punjenja i pražnjenja (Slika 37b). Početni anodni i katodni kapaciteti re- $\text{NaNCM244}_{\text{NH}_3}$ u NaNO_3 iznose 26,77 i 24,44 mAhg^{-1} a nakon 10 ciklusa njihove vrednosti su 26,9 i 27,9 mAhg^{-1} . Razlog za stabilnost kapaciteta u elektrolitu natrijumove soli a za pad kapaciteta u elektrolitu litijumove soli će biti kasnije detaljnije diskutovan, i verovatno potiče od činjenice da joni nikla nisu skloni da se mešaju sa jonima natrijuma za razliku od njihove sklonosti da se mešaju sa litijumovim jonima (razlike u radijusima nikla i natrijuma su veće od razlike radijusa nikla i litijuma)

1.11.2.3 Metod ko-precipitacije

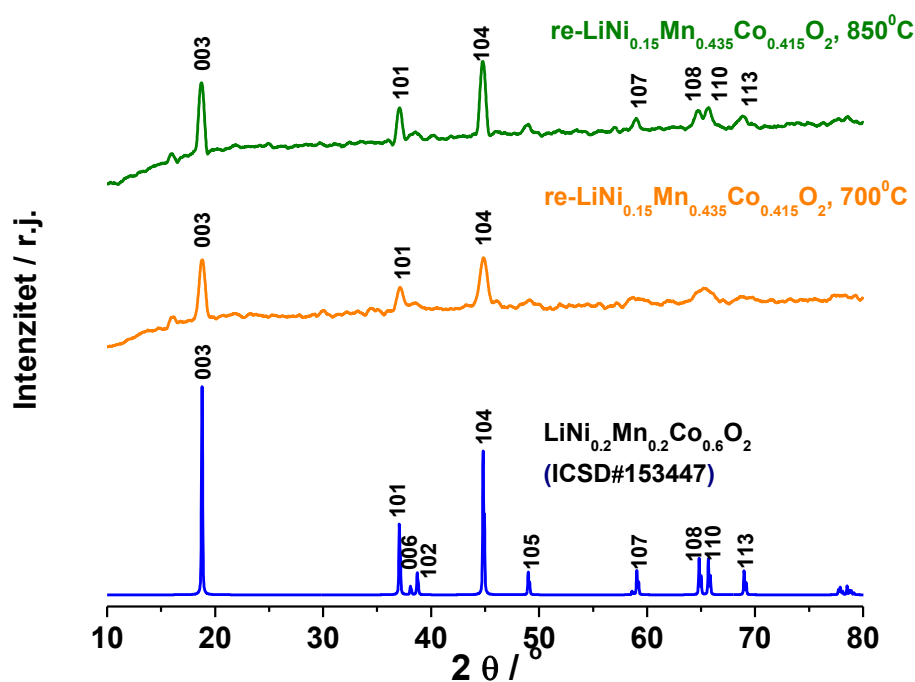
Reciklirani $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$ (re- $\text{NMC244}_{\text{kop}}$) prah je dobijen reciklažom istih baterija (isti proizvođač) kao i kod prethodno ispitivanih uzoraka re- $\text{NMC244}_{\text{up}}$ i re- $\text{NMC244}_{\text{NH}_3}$. Razlika je u postupku sinteze. Recikliranje katodnog materijala je urađeno metodom koprecipitacije kao što je opisano u referenci [59]. Tokom eksperimenta je primećeno da ne dolazi do potpunog taloženja metala tretiranjem NH_3 i NaOH u inertnoj atmosferi azota, te je taloženje izvršeno u vazduhu pomoću NaOH .

Metode, korišćene za karakterizaciju i elektrohemijsko ispitivanje, bile su identične kao i za prethodno ispitivane uzoraka.

1.11.2.3.1 Strukturne i morfološke osobine uzorka re- $\text{NMC244}_{\text{kop}}$

Struktura resintetisanog uzorka re- $\text{NMC144}_{\text{kop}}$ žarenog na 700 °C i na 850 °C je određivana XRD-om prikazanim na Slici 38. Pozicija dobro definisanih refleksija koje

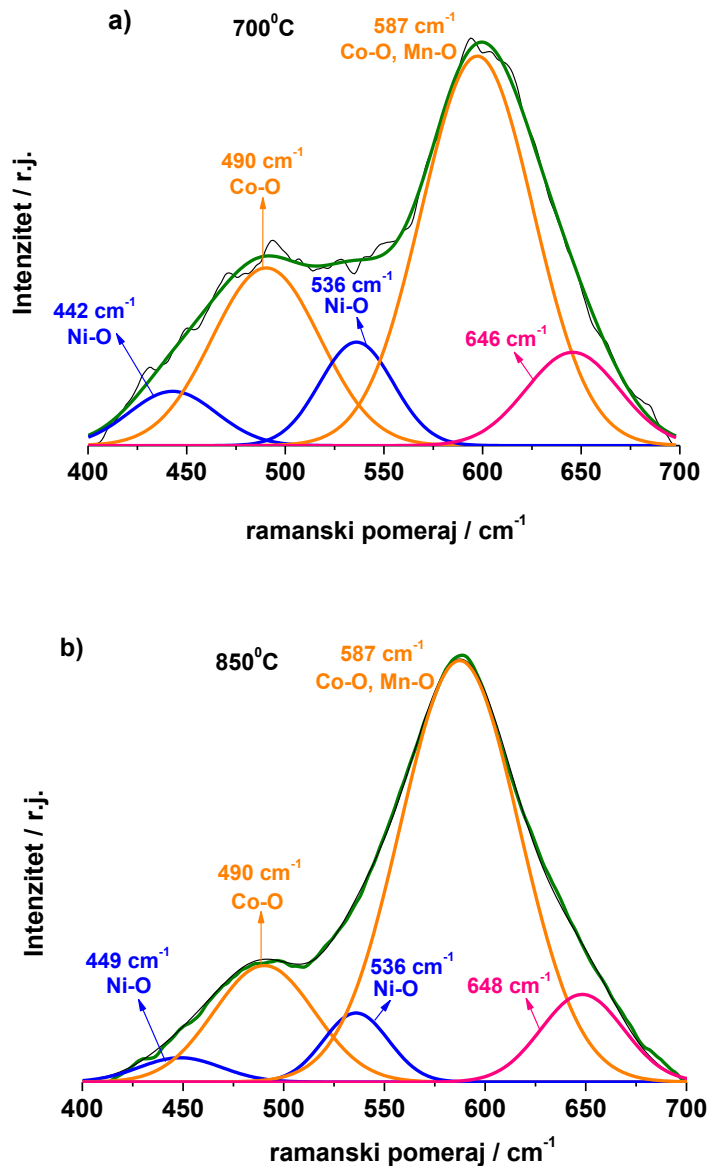
odgovaraju (003), (101), (102), (104), (105) i (110), pokazuje da reciklirani material pripada slojevitoj strukturi tipa α -NaFeO₂ sa prostornom grupom R-3m. Ceganje (006)/(102) i (108)/(110) parova refleksija, što je karakteristika visoko uređene heksagonalne strukture, nije izraženo u uzorku žarenom na 700 °C. Razlog može da bude mala dimenzija kristala na niskoj temperaturi, što uzrokuje širenje difrakcionih linija. Sa ciljem da se dobije uređenija struktura resintetisani prah je žaren na većoj temperaturi od 850 °C. Povećanje temperature na 850 °C je rezultovalo u razdvajanju pomenutog dubleta i ukazalo na bolju kristalizaciju uzorka. Sa druge strane, dobijena je visoka vrednost $R = (I_{006}+I_{102})/I_{101}$ što ukazuje na niži stepen uređenja heksagonalne strukture na 850 °C. Takođe je dobijen nizak intenzitet (003)/(104) za oba uzorka, koji iznosi 0,99 (700 °C) i 0,85 (850 °C). Obe vrednosti su niže od 1,2, što ukazuje na razmenu katjona litijuma i prelaznih metala, poznatog kao mešanje katjona.



Slika 38. Difraktogram re-NMC244_{kop} žarenog na 700 °C (u sredini) i 850 °C(gore) i difraktogram LiNi_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.6}O₂ dobijen iz baze podataka (dole).

Uzorak žaren na nižoj temperaturi pokazuje niži stepen razmene Li-Ni koji, što je, kao indikator slojevite strukture, kontradiktorno ceganju difrakcionih dubleta (ne dolazi do ceganje dubleta na 700 °C a dolazi na 850 °C). Ipak, može se zaključiti da

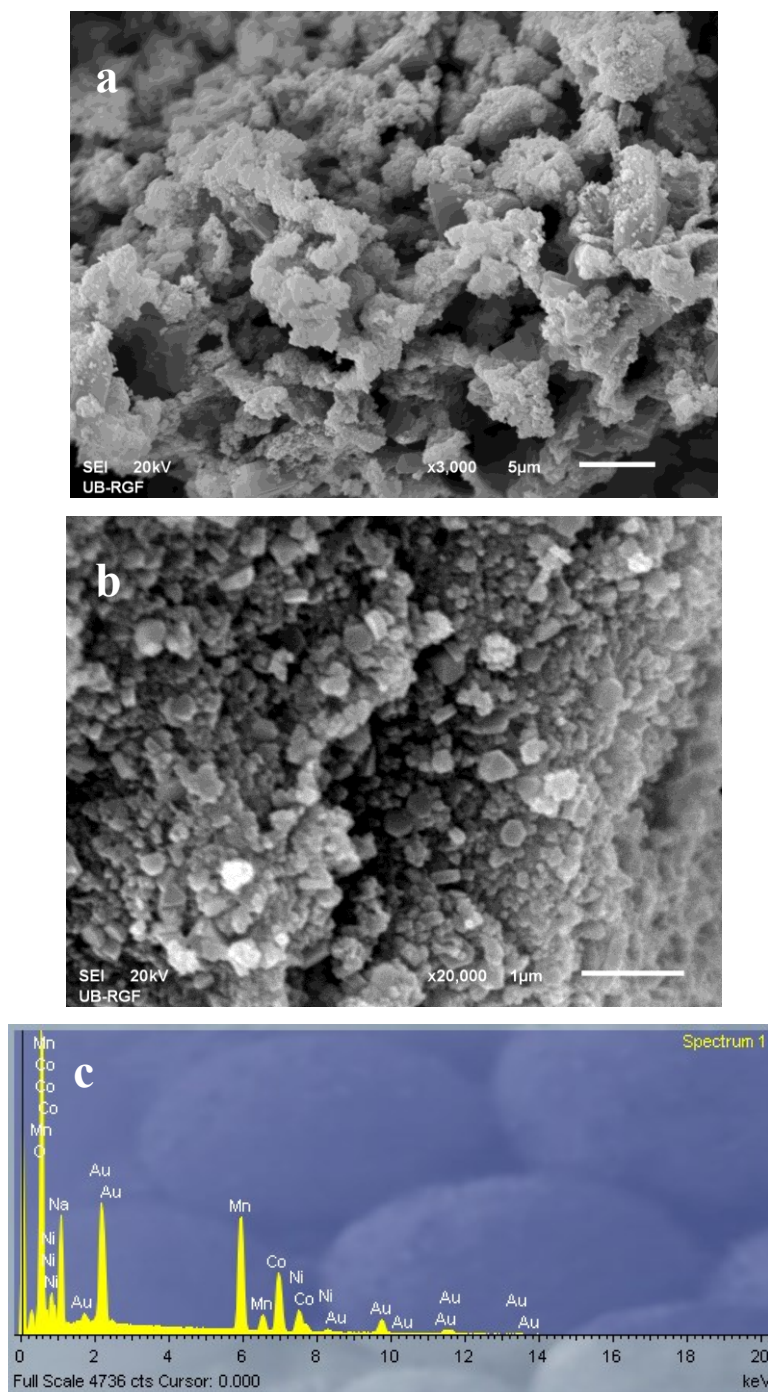
visoko uređena heksagonalna struktura ne može da bude dobijena kroz prikazani način recikliranja [58].



Slika 39. Ramanski spektri uzorka re-NMC244_{kop} žarenog na a) 700 °C i b) 850 °C.

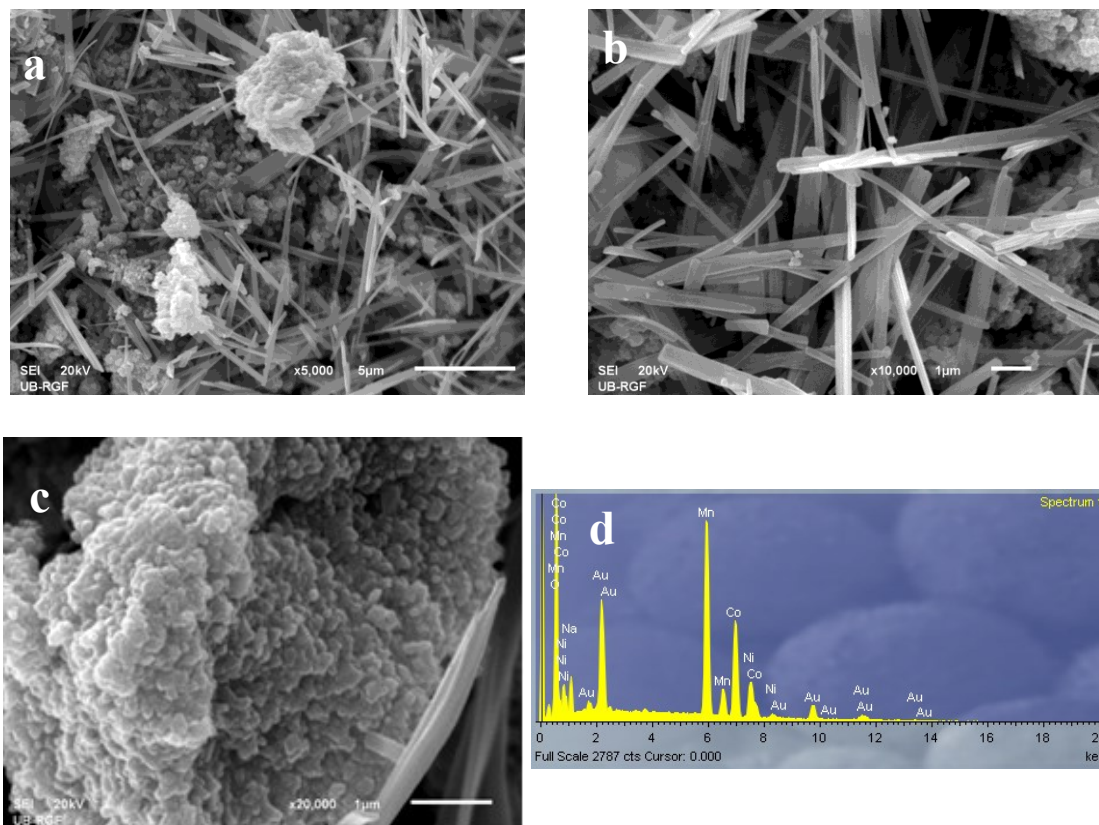
Struktura recikliranog materijala je dalje ispitivana ramanskom spektroskopijom (Slika 39). Ramanske trake pozicionirane na ~ 490 cm⁻¹ i ~ 587 cm⁻¹ mogu da budu pripisane MO istežućim i O-M-O savijajućim vibracijama unutar MO₂ slojeva. Ove vibracije potiču od savijanja N-O (442 - 449 cm⁻¹, 536 cm⁻¹), Mn-O (~ 590 cm⁻¹) i Co-O (~ 490 and ~ 590 cm⁻¹) vibracija unutar heksagonalne rešetke koja pripada istoj grupi

simetrije (R-3m) [121]. Dodatna trka, pozicionirana na $\sim 646 \text{ cm}^{-1}$, je asignirana i kod uzorka re-NMC244_{kop} i može se reći da je karakteristična za hemijski sastav $\text{LiNi}_{0.15}\text{Mn}_{0.435}\text{Co}_{0.415}\text{O}_2$. Kao što je već rečeno, ova trka može da potiče od lokalne distorzije prouzrokovane smanjenjem lokalne simetrije [127].



Slika 40. SEM fotografije uzorka re-NMC244_{kop} žarenog na 700 °C pri uvećanjima a)3000 i b)20 000x i EDS spektar.

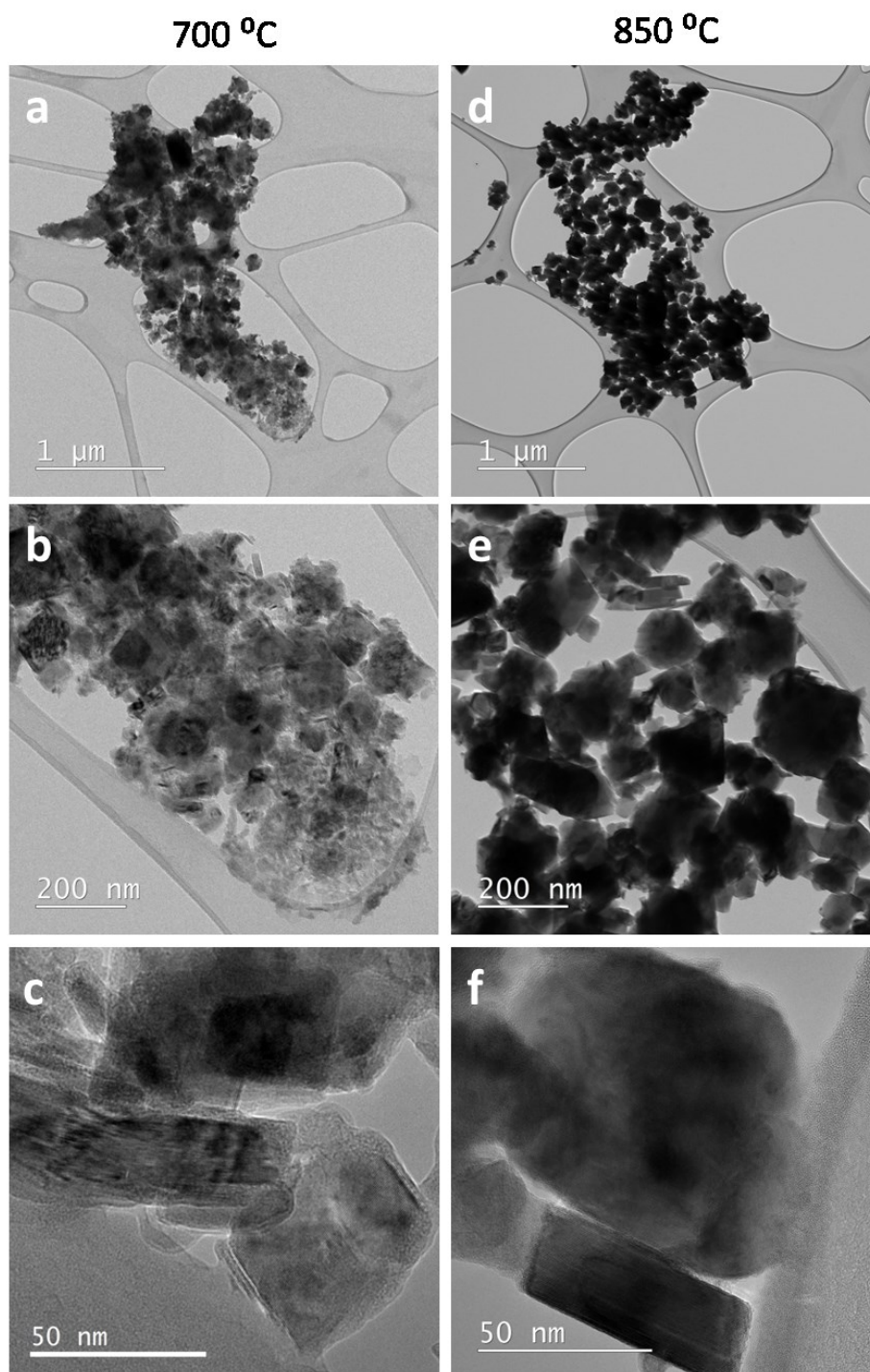
Na Slikama 40 i 41 prikazane su SEM slike uzoraka re-NMC244_{kop} žarenih na 700 °C i 850 °C. Može se videti sa prikazanih slika da se morfologija menja sa porastom temperature. Na nižoj temperaturi čestice imaju oblik zrna koje se sa porastom temperature menjaju u oblik štapića. Zapravo, morfologija re-LiCMNO@850 uključuje i aglomerisane čestice oblika zrna, sa prosečnim prečnikom 150 nm, i čestice oblika štapića sa prosečnom debljinom 300 nm i dužinom 5 μm.



Slika 41. SEM fotografije uzoraka re-NMC244_{kop} žarenog na 850 °C pri uvećanjima a) 5000 b) 10 000 c) 20 000 i d) EDS spektar.

Hemijski sastav uzoraka je određivan EDS-om. Pored Ni, Co i Mn, atom Na je takođe detektovan u ispitivanim uzorcima. Njegovo prisustvo je posledica postupka resinteze. Karakteristične refleksije standardnog Na[Co-Mn-Ni]O₂ (ICSD#184734) se razlikuju od prikazanih na Slici 38 za reciklirane materijale. Stoga se može zaključiti da su Na atomi najverovatnije adsorbovani na površini oksida. Kada je temperatura povišena na 850 °C, količina Na je smanjena (oslobađanjem u formi Na₂O), sa očuvanjem slojevite strukture. Aluminijum nije identifikovan u ispitivanim uzorcima što

ukazuje na efikasnost odvajanja katodnog materijala procedurom alkalnog rastvaranja.



Slika 42. TEM slike uzorka re-NMC244_{kop} žarenog na 700 °C (a,b,c) i 850 °C (d,e,f) pri različitim uvećanjima.

Da bi se dobio bolji uvid u morfologiju oba reciklirana uzorka, uzorci su posmatrani transmisivnom elektronskom mikroskopijom. Uzorak žaren na 700 °C je pokazao malo niži stepen kristalichnosti i manje dimenzije kristala u poređenju sa uzorkom žarenim na 850 °C. U uzorku žarenom na 700 °C posmatrane su frakcije koje nisu stabilne pod snopom elektrona. U slučaju uzorka žarenog na 850 °C, zbog velikih dimenzija čestice u obliku kaiševa, posmatrane skanirajućom elektronskom mikroskopijom, nisu uočene.

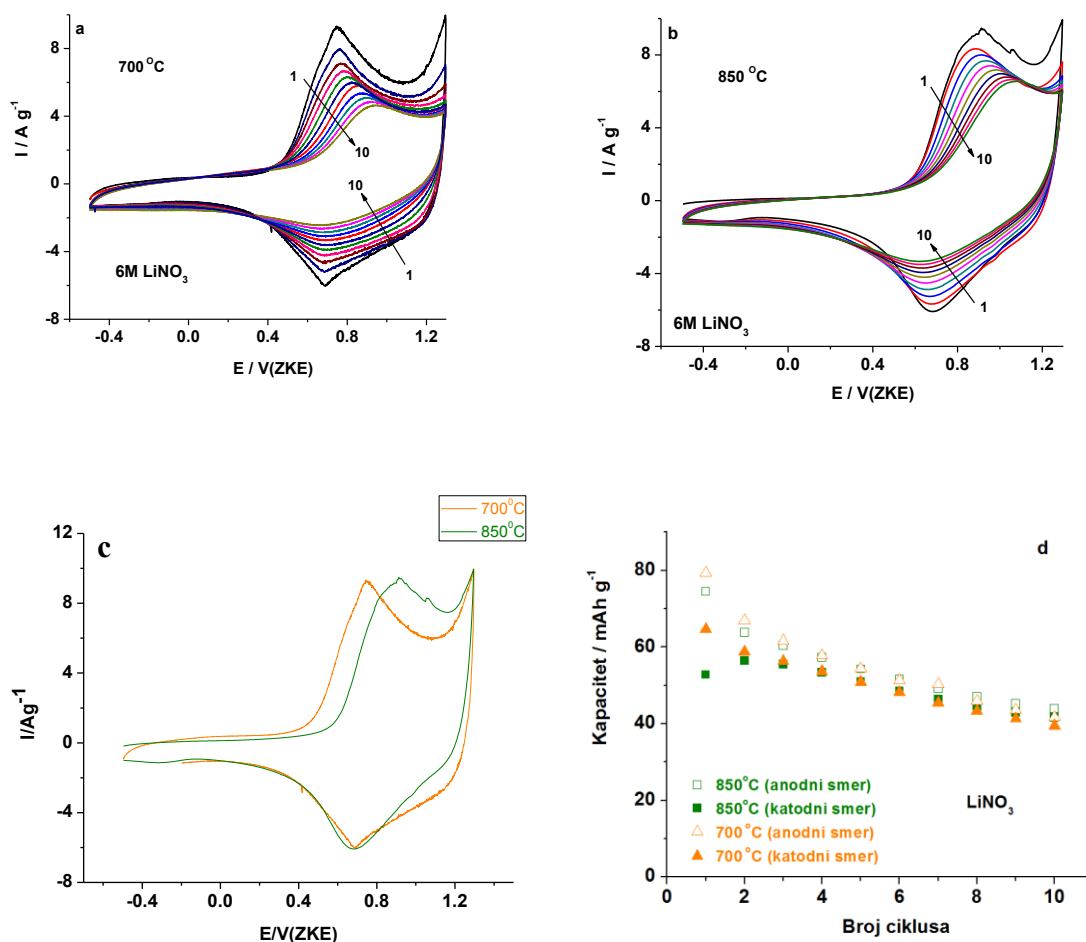
1.11.2.3.2 Interkalacija/deinterkalacija Li⁺ i Na⁺ jona iz vodenih i organskih elektrolita u/iz re-NMC244_{kop}

Interkalacija litijuma iz vodenih elektrolita za resintetisani uzorak re-NMC244_{kop}, ispitana je cikličnom voltametrijom. Na Slici 43 prikazani su ciklični voltamogrami uzorka re-NMC244_{kop}, dobijeni na 700 °C (a) i 850 °C (b), snimljeni u LiNO₃ pri brzini polarizacije od 20 mV s⁻¹ u toku početnih 10 ciklusa.

Redoks pikovi prvog ciklovoltamograma koji su pozicionirani na 0,69/0,75V u odnosu na ZKE (700 °C) i 0,68/0,9V u odnosu na ZKE (850 °C) odgovaraju reakcijama interkalacije/deinterkalacije litijuma. Ovaj tipičan par redoks pikova je dobro dokumentovan u literaturi za Li(Ni-Mn-Co)O₂ slojevitu strukturu i u vodenom [15] i u organskom elektrolitu [42,43,51,129-132]. Pripisan je Ni²⁺/Ni⁴⁺ redoks procesu koji se odvija preko Ni³⁺ intermedijera. CV pikovi koji potiču od Co³⁺/Co⁴⁺ redoks para [43] mogu da budu identifikovan u blizini graničnog pozitivnog potencijala ali se ne mogu potpuno snimiti zbog elektrolitičkog razlaganja vode. Naime, potencijal je prekinut na 1,3V (ZKE) da bi se izbegla paralelna reakcija elektrolize vode.

Razdvajanje potencijala pikova kod uzorka re-NMC244_{kop}, kao jedan od bitnih parametara elektrohemijske reverzibilnosti, je manje za uzorak dobijen na 700 °C (~56 mV na 20 mV s⁻¹) nego na 850 °C (220 mV na 20 mV s⁻¹), kao što se može videti na Slici 43c. To ukazuje na brži prenos naelektrisanja za materijal žaren na 700 °C što može da bude posledica manjeg stepena mešanja katjona u uzorku re-NMC244_{kop} žarenom na 700 °C. Pored toga, čestice oblika zrna imaju kraći put za Li⁺ jone i elektrone nego čestice u oblika štapića, što omogućava bolju kinetiku litijacije i delitijacije za uzorak re-NMC244_{kop} žaren na 700 °C. Rastojanje između anodnog i

katodnog pika je manje za re-NMC244_{kop} (700 °C) nego za LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ i u vodenom [15] i u organskom elektrolitu [42,43,132], što ukazuje na manje efekte polarizacije u resintetisanoj elektrodi u poređenju sa publikovanim materijalima.



Slika 43. Ciklični voltamogrami re-NMC244_{kop} žarenog na 700 °C (a) i 850 °C (b) snimljeni u vodenom rastvoru LiNO₃, u toku prvih 10 ciklusa; c) poređenje početnih cikličnih voltamograma za oba uzorka; d) Kapaciteta punjenja i pražnjenja u prvih 10 ciklusa za materijal žaren na 700 i 850 °C.

Integracijom površine ispod krive ciklovoltamograma prikazanih na Slikama 43a i 43b, moguće je proceniti kapacitet recikliranih materijala izražen u mAhg⁻¹. Polazni kapaciteti punjenja i pražnjenja re-NMC244_{kop}@700 u LiNO₃ iznose 79,39 mAh g⁻¹ i 64,72 mAhg⁻¹ a za re-NMC244_{kop}@850 iznose 74,47 i 52,78 mAhg⁻¹. Ukupno

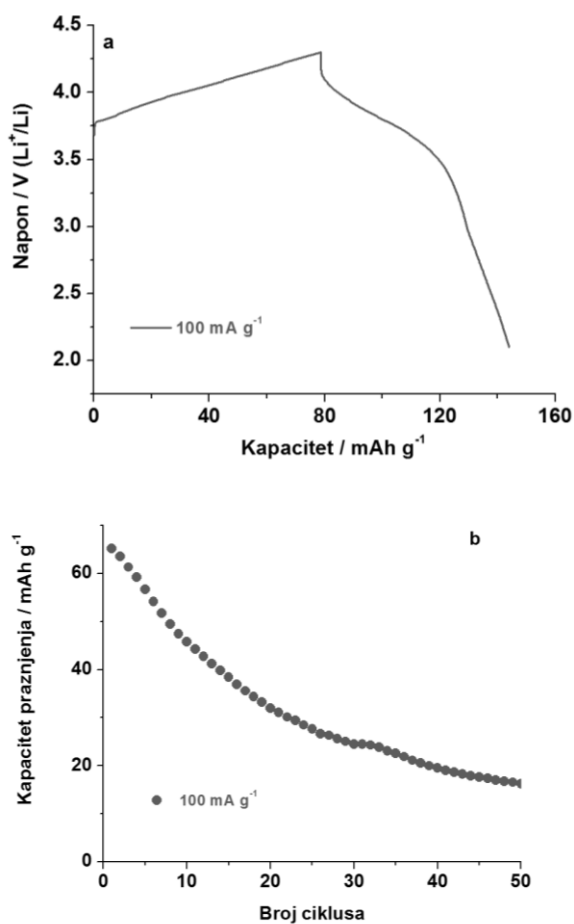
iskorišćenje kapaciteta nije moguće zbog izbegavanja razlaganja vode dok razlika između anodnog i katodnog kapaciteta ne potiče usled loše efikasnosti materijala nego usled učešća naelektrisanja od oksidacije vode koje je najizraženije u prvom ciklusu. Ipak, izmerene vrednosti kapaciteta su dosta visoke za vodene elektrolite, posebno ako se uzme u obzir da je brzina polarizacije na kojoj su mereni dati kapaciteti (20 mVs^{-1}) odgovara vrlo visokoj galvanostaskoj brzini od približno 40 C. Međutim, kapacitet opada za vreme cikliranja (Slika 43d) što se često javlja za slojevitu strukturu, posebno u vodenom elektrolitičkom rastvoru. Međutim, nakon 10 ciklusa vrednosti kapaciteta za oba uzorka re-NMC244_{kop}@700 re-i NMC244_{kop}@850 su izuzetno visoke u odnosu na odgovarajuće vrijednosti za prethodno ispitivane uzorke i iznose $41,60 \text{ mAhg}^{-1}$ i $39,45 \text{ mAhg}^{-1}$ za re-NMC244_{kop}@700 i $43,84 \text{ mAhg}^{-1}$ i $41,65 \text{ mAhg}^{-1}$ za re-NMC244_{kop}@850.

Rastojanje između potencijala redoks pikova re-NMC244_{kop} je na najbližem rastojanju od svih ispitivanih recikliranih uzoraka ukazujući na najbržu kinetiku interkalacije/deinterkalacije litijumovih jona kod re-NMC244_{kop}. Takođe, kapacitet ne opada odmah, kao kod drugih recikliranih uzoraka, nego je taj pad postepen kao što se vidi na Slici 43d. Može se zaključiti da je sastav $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$ resintetisan metodom koprecipitacije sa NaOH najperspektivniji za primenu u sekundarnim Li jonskim baterijama koje koriste vodeni elektrolit.

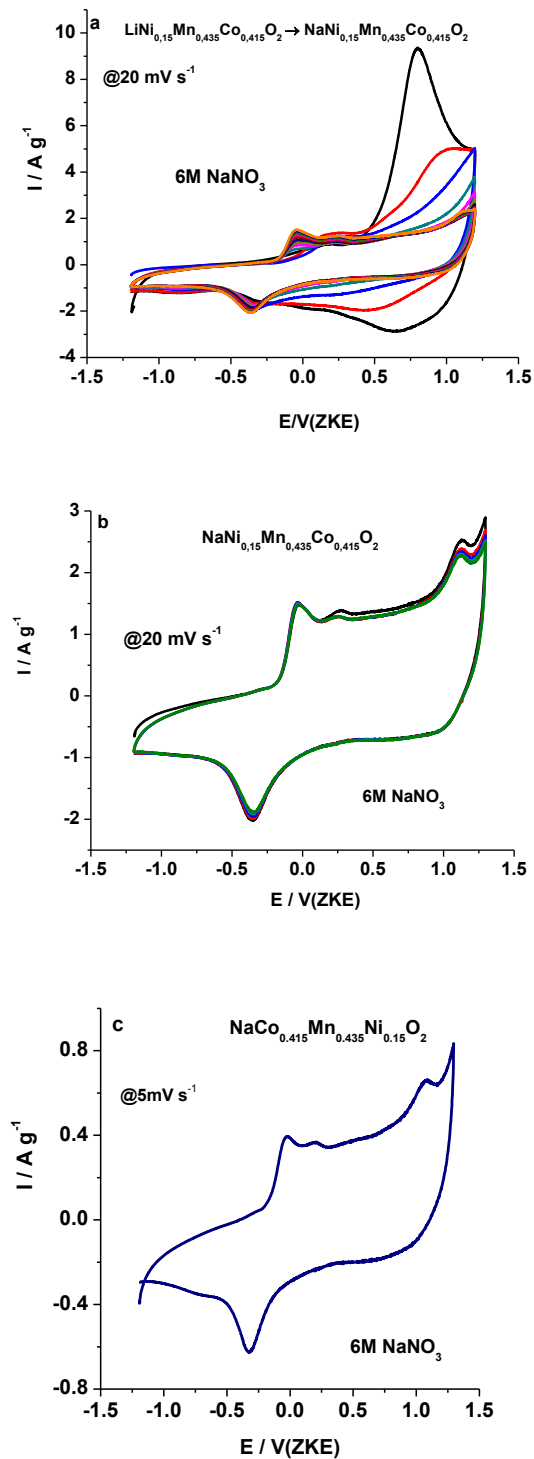
Uzorak re-NMC244_{kop} je snimljen i u organskom elektrolitu Li-soli. Početne krive punjenja i pražnjenja re-NMC244_{kop}, snimljene u 1 M LiClO_4 rastvorenom u propilen-karbonatu (1M LiClO_4/PC), u opsegu intervala od 2,1 V - 4,3 V (Li^+/Li), prikazane su na Slici 44a. Brzina punjenja i pražnjenja bila je 100 mAg^{-1} . Platoi punjenja i pražnjenja koji odgovaraju deinterkalaciji i interkalaciji litijumovih jona iz/u re-NMC244_{kop} se nalaze na potencijalima oko 4 V i 3,8 V u odnosu na Li^+/Li . Oni nisu definisani kao kod uzorka re-NMC136_{up} što je posledica verovatno drugačijeg sastava. Međutim, izlaskom i ulaskom litijumovih jona u prvom ciklusu ne dolazi do nagle promene kapaciteta (Slika 44b) kao što je slučaj kod re-NMC136_{up}. Kapacitet isto opada, ali postepeno, što ukazuje da ne dolazi do nagle ireverzibilne strukturne promene slojevite stukture nakon prvog ciklusa punjenja/pražnjenja. Polazni kapacitet pražnjenja re-NMC244_{kop} u organskom elektrolitu Li-soli je neznatno veći u odnosu na kapacitet meren za re-NMC136_{up} pod istim uslovima i iznosi oko 66 mAhg^{-1} . Njegova vrednost

nakon 50 ciklusa punjenja i pražnjenja iznosi samo oko 16 mAh g^{-1} . Imajući u vidu da je sadržaj nikla i kod re-NMC136_{up} i kod re-NMC244_{kop} isti, veći odnos sadržaja Mn prema Co utiče na stabilniji kapacitet materijala.

Zaključno, $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$ resintetisan koprecipitacijom (re-NMC244_{kop}) ima više potencijala da se koristi za sekundarne Li jonske baterije od sastava $\text{LiNi}_{0,14}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,59}\text{O}_2$ resintetisanog sol-gel postupkom sa limunskom kiselinom (re-NMC136_{up}). Ipak, stabilizacija kapaciteta koristeći razne strategije, za neku komercijalnu primenu je neophodna, u slučaju sastava sa većim sadržajem mangana a manjim sadržajem kobalta.



Slika 44. Početne krive punjenja i pražnjenja re-NMC244_{kop} a) i kapacitet u funkciji broja ciklusa punjenja i pražnjenja b), snimljeni u 1M LiClO_4PC pri gustini struje od 100 mA g^{-1} .



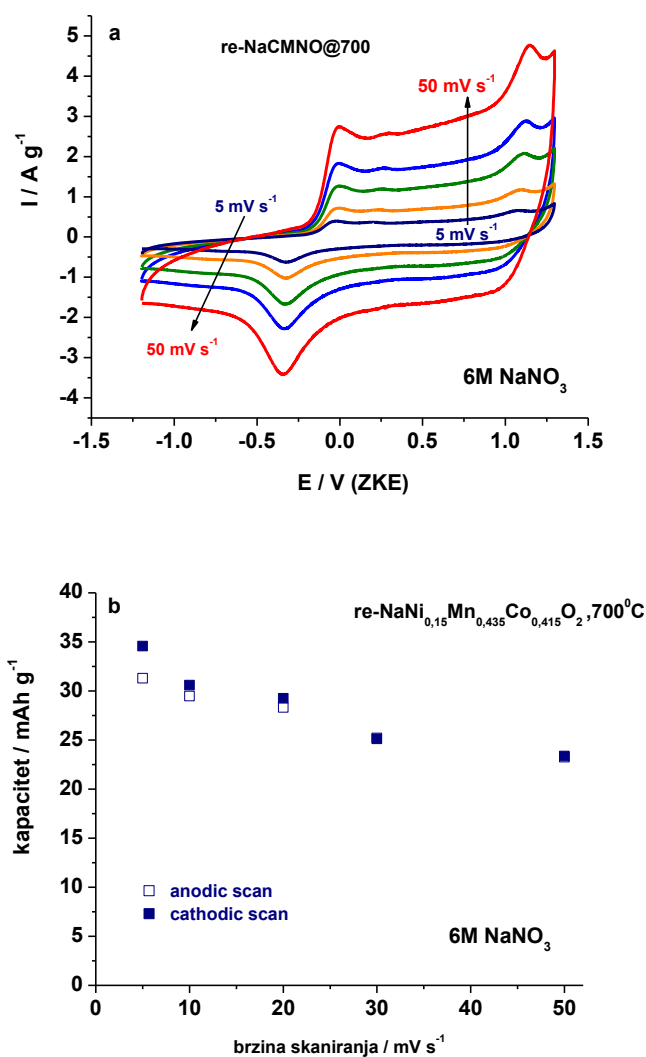
Slika 45. Ciklovoltamogrami re-NMC244_{kop}@700 snimljeni u NaNO₃ pri brzini polarizacije od 20 mV s⁻¹ a) za prvih 10 ciklusa i b) narednih 10 ciklusa; c) ciklovoltamogrami re-NaNMC244_{kop}@700, snimljeni u NaNO₃ pri brzini polarizacije od 5 mV s⁻¹.

Razni faktori, uključujući rastvaranje metalnog jona, fazne transformacije elektrodnog materijala, razlaganje vode u slučaju vodenog elektrolita se smatraju odgovornim za posmatrani pad kapaciteta slojevitog $\text{Li}(\text{Co-Ni-Mn})\text{O}_2$ materijala [15]. Faktori uticaja na pad kapaciteta biće diskutovani kasnije mnogo detaljnije. Kao i kod $\text{re-NMC136}_{\text{up}}$ tako i kod $\text{re-NMC244}_{\text{kop}}$ može se zaključiti da kointerkalacija vode (pad kapaciteta je posmatran i u organskom elektrolitu) kao i teškoća fazne transformacija iz "O1" faze (koja uključuje jedan MO_2 sloj u jediničnoj ćeliji duž z-ose) u "O3" fazu (koja se sastoji iz tri MO_2 u jediničnoj ćeliji duž x-ose) [124] pri interkalaciji materijala nisu odgovorne za pad kapaciteta. Pošto ne dolazi do naglog pada kapaciteta kod uzorka $\text{re-NMC244}_{\text{kop}}$ nakon prvog ciklusa, već dolazi do postepenog pada, zaključuje se da ireverzibilna strukturna promena nakon prvog ciklusa nije odgovorna za pad kapaciteta. Smatra se da je postepeni pad kapaciteta posledica katjonskog mešanja Li i Ni što će biti diskutovano kasnije.

Elektrohemijske osobine $\text{reNMC244}_{\text{kop}}$ uzorka su takođe ispitane u vodenom rastvoru NaNO_3 . Ciklični voltamogrami $\text{reNMC244}_{\text{kop}}$ snimljeni u NaNO_3 , u prvih 10 ciklusa i narednih 10 ciklusa prikazani su na Slici 45a i Slici 45b, redom. Elektrohemijska izmena litijuma sa natrijumom u slojevitoj strukturi uspešno je dobijena pri čemu je dobijen $\text{NaNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$ ($\text{re-NaNMC244}_{\text{kop}}$). Dobijena natrijumska forma je pogodna za interkalaciju i deinterkalaciju Na^+ jona bez gubitka kapaciteta kao što je evidentirano preklapanjem CV krivih za vreme merenja uzastopnih ciklusa punjenja i pražnjenja (Slika 45b).

Na ciklovoltamogramu uzorka $\text{re-NMC244}_{\text{kop}}$ žarenog na $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 45b) može se uočiti glavni katodni pik, koji potiče od interkalacije Na^+ jona u slojevitu strukturu $\text{re-NaNMC}_{\text{kop}}$ i tri anodna pika koji odgovaraju deinterkalaciji Na^+ jona iz strukture. Ipak, CV-mi snimljeni na sporijoj brzini polarizacije od 5 mVs^{-1} (Slika 45c) ukazuju da se oba redoksna procesa dešavaju u nekoliko koraka. Svi katodni pikovi nisu dobro definisani na visokim brzinama polarizacije, verovatno zbog bržeg procesa interkalacije nego deinterkalacije natrijuma. Interesantno je da ciklovoltamogrami nekih drugih interkalatnih struktura kao što su $\text{Na}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ [133], NaFePO_4/C [37], $\text{NaFe}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{PO}_4/\text{C}$ [128], mereni u NaNO_3 , takođe pokazuju bržu sodijaciju od desodijacije. Anodni redoksni pikovi $\text{re-NMC244}_{\text{kop}}$ žarenog na $700\text{ }^\circ\text{C}$ su pozicionirani na -0.027 , 0.198 i 1.078 V (prema ZKE) dok su katodni pikovi $\text{re-NMC244}_{\text{kop}}$ žareni na

700 °C pozicionirani na -0.719, -0.323 i 0.858V (prema ZKE), pri brzini snimanja 5mV s⁻¹. Imajući na umu da su CV-mi NMC244_{kop} dobijenog sintezom čistih hemikalija (rezultati su prikazani ispod), žarenog na 700 °C, mereni u NaNO₃, može se zaključiti da su anodni pikovi pozicionirani na 0,027 V i 0,198 V (ZKE) odgovaraju glavnom katodnom piku pozicioniranom na -0,323V (ZKE). Capanje anodnog pika koji odgovara jednom katodnom piku (tipično ponašanje za olivin), je takođe prepoznatljivo i za natrijumsku formu slojevitog oksida. Mali pik koji odgovara prvom katodnom piku na 0,719 V (ZKE) nije jasno vidljiv, kao u slučaju supstance sintetisane iz čistih komponenti, zbog preovlađujuće katodne struje u ovoj oblasti potencijala.



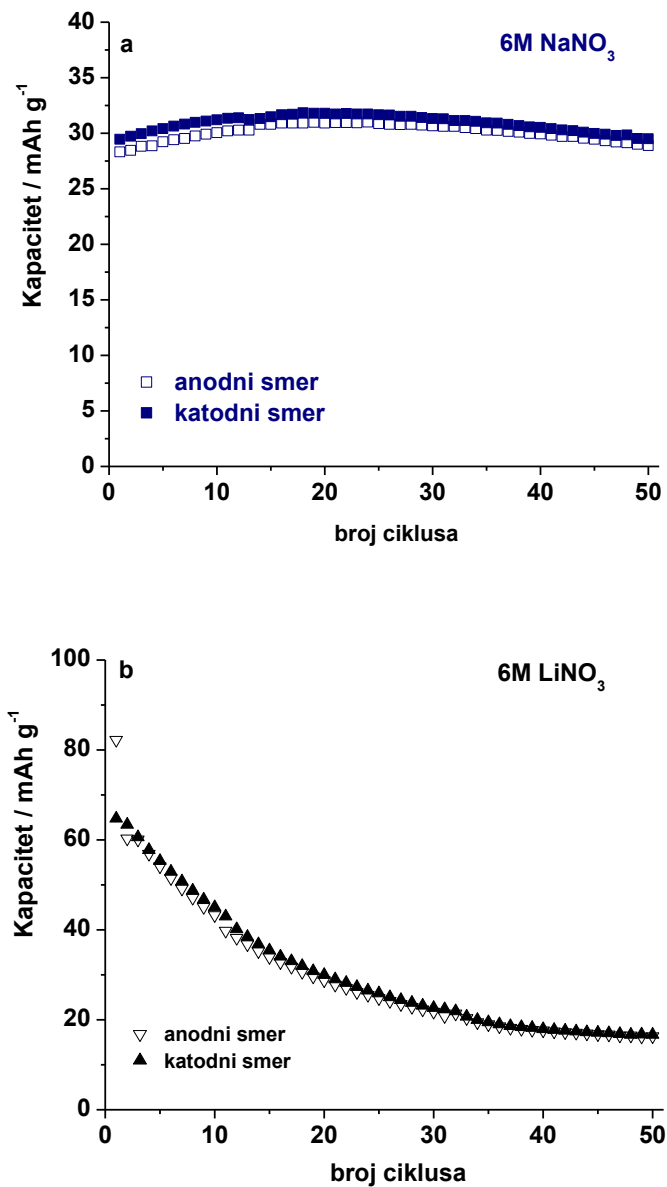
Slika 46. a) Ciklični voltamogrami re-NaNMC244_{kop}, snimani u NaNO₃ prirazličitim brzinama polarizacije, b) zavisnost kapaciteta od brzine polarizacije.

Zavisnost cikličnih voltamograma re-Na₁NMC244_{kop}, snimanih u NaNO₃, od brzine polarizacije prikazana je na Slici 46a. Zadržavanje oblika cikličnih voltamograma i pri visokim brzinama polarizacije ukazuje na stabilnost strukture tokom interkalacije/deinterkalacije natrijuma. Kapacitet re-Na₁NMC244_{kop} žarenog na 700 °C u kome je Li zamenjen sa Na (reNa₁NMC244_{kop}@700), dobijen integracijom CV krivih prikazanih na Slici 46a prikazan je u funkciji brzine polarizacije na Slici 46b. Kapacitet prvog ciklusa iznosi 30 mAhg⁻¹ i na prvi pogled je jako mali. Ipak, meren je na velikoj brzini polarizacije od 20 mVs⁻¹ koja odgovara velikoj galvanostatskoj brzini od približno 30 C (interval napona u slučaju redoks reakcija natrijumovih jona je veći u odnosu na intervala korišćen za redoks reakcije litijumovih jona, pa je brzina izražena preko frakcije teorijskog kapaciteta manja).

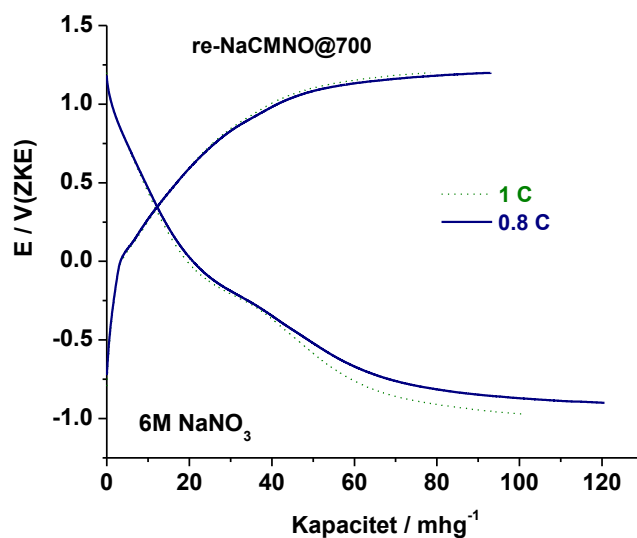
Početni kapacitet skladištenja Na⁺ jona je približno dva puta manji nego dobijen za Li⁺ jone, pri istoj brzini polarizacije. Ovakvi rezultati su očekivani jer se smatra da NaNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ može da interkalira 0,5 mol Na (120 mAhg⁻¹) [134] dok LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ može da interkalira 1 mol Li (278 mAhg⁻¹) [135]. Međutim, stabilnost kapaciteta u slučaju interkalacije/deinterkalacije natrijuma je znatno veća u odnosu na litijum. Razlika u stabilnosti kapaciteta između litirane i sodirane forme recikliranog uzorka u LiNO₃ i NaNO₃, redom, jasno se vidi kada se snime CV-mi za 50 ciklusa pri istoj brzini polarizacije. Integracijom odgovarajućih CV-ma dobijeni su kapaciteti koji su predstavljeni na Slici 47 u funkciji broja ciklusa. Kapacitet materijala re-Na₁NMC244_{kop}@700 u NaNO₃ je skoro konstantan i posle 50 ciklusa punjenja i pražnjenja (Slika 47a) dok kapacitet re-Na₁NMC244_{kop}@700 u LiNO₃ zadržava samo 26 % svoje početne vrednosti na kraju pedesetog ciklusa (Slika 47b).

Reciklirani katodni materijal re-Na₁NMC244_{up} ima najviše potencijala da se koristi za natrijumske baterije jer mu je kapacitet stabilan u toku višestrukog cikliranja. Pošto je kapacitet dobijen relativno mali na visokim brzinama polarizacije, snimljene su glavanostatske krive ovoga materijala u NaNO₃ pri manjim gustinama struje (Slika 48). Vrednost kapaciteta punjenja iznosi ~78,5 mAhg⁻¹ i 93,02 mAhg⁻¹, dok je vrednost kapaciteta pražnjenja iznosi 100,6 mAhg⁻¹ i 120,6 mAhg⁻¹, pri gustinama struje od 1 C i 0,8 C (1C =120 mA g⁻¹). Razlike između kapaciteta punjenja i pražnjenja ne potiču od male kulonovske efikasnosti materijala nego zbog učešća vodonika koji potiče od razlaganja vode na najvišem katodnom potencijalu. Može se reći da je kapacitet

materijala $\text{NaNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$ za natrijum blizak teorijskoj vrednosti kapaciteta za $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, pri gustini struje od 100 mA g^{-1} .



Slika 47. Ciklična stabilnost $\text{re-NaMNC244}_{\text{kop}@700}$ i $\text{re-NMC244}_{\text{kop}@700}$ merena u NaNO_3 (a) i LiNO_3 (b), redom.



Slika 48. Galvanostatske krive re-NaCMNO@700 snimljene u NaNO₃ pri gustinama struje od 0.8 C i 1C. 1C je 120 mA g⁻¹.

Resintetisani slojeviti oksid Na(Ni-Mn-Co)O₂ ima niži početni kapacitet za interkalaciju natrijuma nego litijuma. Međutim, kao što je prikazano, stabilnost kapaciteta je mnogo bolja za vreme cikliranja u rastvoru natrijumove soli nego litijumove. Ova osobina čini reciklirani materijal primenjivijim u vodenom rastvoru natrijumove soli nego litijumove. Stoga, nisko uređena heksagonalna slojevita struktura može da bude veoma bitna za razvoj punjivih vodenih natrijumskih baterija. Mogućnost da materijal bude dobijen iz potrošenih litijum jonskih baterija predstavlja još jednu prednost. Ova studija otvara pravce prema razvoju novih sastava slojevitih struktura kao katodnih materijala za skladištenje natrijuma, kao i izazove za razvoj procese reciklaže sa ciljem poboljšanja elektrohemijskih osobina.

1.11.2.3.3 Poređenje elektrohemijskog ponašanja re-NMC244_{kop} sa literaturnim podacima i faktori koji utiču na njegovu cikličnu stabilnost

Elektrohemijsko ponašanje slojevitih Li(Co-Mn-Ni)O₂ oksida je široko ispitivano u organskom elektrolitičkom rastvoru, poslednjih 15 godina, što je i rezultovalo u komercijalizaciji ovoga katodnog materijala, dok su tek od nedavno počela istraživanja koja se bave ispitivanjem elektrohemijskog ponašanja Na(Co-Mn-

Ni)O₂ u organskom elektrolitičkom rastvoru natrijumove soli [134,136]. Elektrohemijsko ponašanje Li(Co-Mn-Ni)O₂ [14,15,137-141] u vodenom elektrolitičkom rastvoru je proučavano u manjoj meri. Prema našim saznanjima, nije objavljeno interkalatno ponašanje natrijuma u Na(Co-Mn-Ni)O₂ oksidu u vodenom rastvoru natrijumove soli.

U Tabeli 12 prikazan je pregled elektrohemijskih osobina recikliranog uzorka re-NMC244_{kop} i direktno sintetisanih oksida u vodenim elektrolitičkim rastvorima. Interesantno je da u literaturi postoji sasvim slobodan izbor u proceni vrednosti maksimalno postignutog kapaciteta LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂. Teorijski kapacitet baziran na prenosu jednog elektrona po LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ formuli iznosi 278 mAhg⁻¹. Međutim, autori definišu C brzinu u odnosu na različite vrednosti, od 100 do 278 mA_g⁻¹. Razlog za to se može naći u radovima Ohzuku i saradnika [135,142] koji su pokazali da teorijski kapacitet od 278 mAhg⁻¹ može jedino da bude dostignut punjenjem do 5V u odnosu na Li⁺/Li. Pošto je radni granični napon za punjenje uvek niži, maksimalan kapacitet koji se može dobiti za LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ je niži od izračunato teorijske vrednosti. Korišćenjem empirijske jednačine [142] za maksimalni dostupni kapacitet u funkciji primenjenog graničnog napona punjenja, vrednost 1 C za resintetisane Li(Co-Ni-Mn)O₂ materijale (re-NMC244_{kop}) je procenjena na 200 mA_g⁻¹. Procenjena 1C vrednost za publikovane okside je takođe prikazana u Tabeli 12.

Elektrohemijske osobine Li_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ u vodenom rastvoru litijumove soli jako zavise od uslova sinteze (Tabela 12). Upoređivanjem sa većinom direktno sintetisanih oksida prikazanih u Tabeli 12, resintetisani uzorak re-NMC244_{kop} žaren na 700 °C pokazuje značajno manje razdvajanje redoks pikova. To ukazuje na odličnu početnu reverzibilnost litijumskih redoks reakcija recikliranog materijala u vodenom rastvoru. Uprkos tome, visoki kapaciteti pripremljenog NCM111 oksida [140], kao i nanokompozita NCM111/C [137] nisu dostignuti. Početni kapacitet resintetisanog materijala re-NCM244_{kop} u LiNO₃ je blizak početnom kapacitetu nekih NCM111 oksida objavljenih u referencama [137,138]. Kada se upoređi sa NCM111 oksidom sintetisanim takođe metodom koprecipitacije [15], re-NCM244_{kop} pokazuje uporediv kapacitet na majim gustinama struje. Međutim, razlike u hemijskom sastavu između ova dva uzorka uzrokuju bolje zadržavanje kapaciteta sa porastom struje kod recikliranog materijala ali slabije zadržavanje kapaciteta posle 50 ciklusa punjenja/praznjenja.

Genealno, resintetisani re-NMC244_{kop} materijal, koji pokazuje najbolje performanse u vodenom rastvoru LiNO₃ od svih recikliranih uzoraka, pokazuje lošije zadržavanje kapaciteta sa brojem ciklusa nego većina publikovanih oksida.

Tabela 12. Poređenje elektrohemijskih osobina Li(Co-Mn-Ni)O₂, sintetisanih na različite načine, ispitivane u vodenom rastvoru.

Slojeviti Oksid	Vodeni elektrolit	Epa-Epc/2 (mV)	Opseg potencijala (V)	Kapacitet (mAh/g-1)	1C (mA/g)	zadr. kap.(%) po cykl.
NMC111¹³⁷				67-45C		
sol-gel metod	0,5M	45	0-13		160	~50 (50)
VGCF¹³⁷+ sol-gel metod	Li ₂ SO ₄	1mV/s	(3)	155(1.5C) 108(45C)		~92 (50)
NCM111¹⁵	Zasićeni	125	0,5-1,5	98,3 (0,5C)		~65 (50)
klasična	LiNO ₃	1mV/s	(2)	89,1 (1C)	278	~63 (50)
koprecipitacija				35,5 (5C)		~54 (50)
NCM111¹³⁸	5M	~172	0,1-1,4	60		
RAPET	LiNO ₃	0,1mV/s	(2)	(20mA/g)	/	~28 (40)
NCM111-10%Ppy¹³⁸	5M	~28	0,1-1,4	70		
RAPET	LiNO ₃	0,1mV/s	(2)	(20mA/g)	/	~70 (50)
NMC111¹³⁹	0,25M	~125		115(0,5C)		
NMC111@	Li ₂ SO ₄			15(5C)		
grafen@	+125M	~100	1-1,9		100	~99 (40)
MWCNT¹³⁹	Zn-acetat	u nije prikazana	(2)	105(0,5C) 93(1C) 68(5C)		
Hidrotermalno						
NMC111¹⁴	2M	~100	0,3-1,4	55,2		
Ultrazvučna sprej piroliza	Li ₂ SO ₄	1mV/s	(2)	(0,2mAcm ⁻²)	/	~54,7 (10)
NMC111¹⁴⁰	2M	~72	0-1,1	147(2C)	180	~100 (50)
Sol-gel	LiNO ₃ ¹²	2mV/s	(3)	108(50C)		~91 (1000)
NMC111¹⁴¹	1M	~23	0-1	110		
proizvedeno U Kini	Li ₂ SO ₄ ¹³	10mV/s	(3)	(100 mA/g)	/	/
NMC111¹⁴¹	1M	/	0-1,9	25		~85
Proizvedeno U Kini	Li ₂ SO ₄ ¹³	/	(2)	(200 mAh/g)	/	(3000)
re-NMC244_{kop}	6M	~28	-0,5-1,3	91 (1C)	200	~26 (50)
	LiNO ₃	20mV/s	(3)	64 (42C) ^{cv}		
re-NaNCM244_{kop}	6M	~160	-1,2-1,2	78,5 (1C)	120	~100 (50)
	NaNO ₃	Dva gl. pika	(3)	100,6 (0,8C) 30 (30C) ^{cv}		

NMC111-LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}; VGCF-ugljenična vlakna nastala isparenjem; RAPET-reakcija pod autogenim pritiskom na povišenoj temperaturi; (2) odnosi se na ćelije sa dve elektrode; (3) odnosi se na ćelije sa tri elektrode (prema zasićenoj kalomelskoj elektrodi); 12 i 13 se odnose na podešenu pH vrednost; Ppy-polipirol

Ciklična voltametrijia je pokazala da su položaji redoks pikova re-NMC244_{kop} prilikom redoks reakcija litijuma i natrijuma različiti, što ukazuje da Na⁺ i Li⁺ joni zauzimaju različite kristalografske pozicije u strukturi prilikom interkalacije, što može da utiče i na različit raspored katjona u litiranoj i sodiranoj formi slojevitog materijala. To može da bude ključni razlog za razlike u stabilnosti u toku cikliranja ova dva materijala u vodenim rastvorima litijumove i natrijumove soli. Prema XRD dijagramima, mala frakcija litijuma zauzima pozicije nikla zbog činjenice da Ni²⁺ (0.69 Å) i Li⁺ (0.76 Å) imaju bliske jonske radijuse. U literaturi se smatra da ne dolazi do mešanja Na⁺ jona (1.02 Å) sa jonima Ni⁺ zbog velike razlike u njihovim radijusima. Odsustvo procesa mešanja katjona tokom redoks reakcija natrijuma, koje je poželjno za visok i stabilan kapacitet, može da bude razlog znatno bolje stabilnosti tokom interkalatnog kapaciteta natrijuma u odnosu na interkalatni kapacitet litijuma.

Li(Co-Ni-Mn)O₂ slojeviti oksidi su sastavljeni od naizmenično [MO₂]⁻ (M=Co, Ni, Mn) pakovanih kiseoničnih i litijumskih slojeva. Li⁺ joni zauzimaju 3a pozicije, joni prelaznog metala (M=Co, Ni, Mn) su slučajno raspoređeni na 3b pozicije dok su kiseonični joni pozicionirani na 6c pozicije. Dominantna oksidaciona stanja Ni, Co i Mn su 2+, 3+, 4+, redom [42,135,143]. Redoks procesi slojevite strukture bazirane na Co, Mn i Ni, koji se javljaju za vrijeme procesa punjenja i pražnjenja, unutar intervala potencijala u kojem ne dolazi do elektrolitičkog razlaganja vode, odgovaraju Ni²⁺ ↔ Ni⁴⁺ redoks paru. Mn⁴⁺ joni ne učestvuju u redoks procesima [144] dok je redoks par Co³⁺/Co⁴⁺ strukture Li(Ni-Mn-Co)O₂ aktivan na većim potencijalima (1,55 – 1,65V u odnosu na NHE) [42]. Mešanje katjona, koje uključuje zamenu pozicija nikla i litijuma se često susreće u ovim slojevitim strukturama i poznato je da narušava elektrohemijske osobine [42,145]. Kao što je pokazano rendgenostruturnom analizom re-NMC244_{up}@700 poseduje izvesnu frakciju katjonske neuređenosti koja podrazumeva prisustvo nikla na 3a pozicije litijuma kao i postojanje frakcije litijuma na 3b pozicije nikla. Može se zaključiti da Li-Ni mešanje kontroliše kulonski kapacitet oksida i njegovu stabilnost tokom višestrukog cikliranja. Naime, kada se re-NMC244_{kop} anodno polarizuje u LiNO₃, Li⁺ joni se deinterkaliraju iz ravni prelaznih metala i litijumskih ravni slojevite Li(Ni-Co-Mn)O₂ faze. Ovaj proces je praćen oksidacijom Ni²⁺ do Ni⁴⁺. Tokom anodne polarizacije može doći do migracije jona nikla u oktaedarske pozicije koje su ispražnjene deinterkaliranim jonima litijuma, što je kinetički moguće [125,126].

Na ovaj način joni nikla bi zauzeli svoja originalna MO_6 oktaedarska mjesta. Stoga, povratak Li^+ jona, u toku katodne polarizacije, na njihove pozicije može biti blokirano jonima nikla što dalje može da prouzrokuje pad kapaciteta tokom cikliranja. Dalje, migracije Li^+ jona tokom anodne polarizacije iz među-slojeva u unutrašnjost slojeva [146] ne mogu biti isključene, što takođe ometa kinetiku interkalacije litijuma.

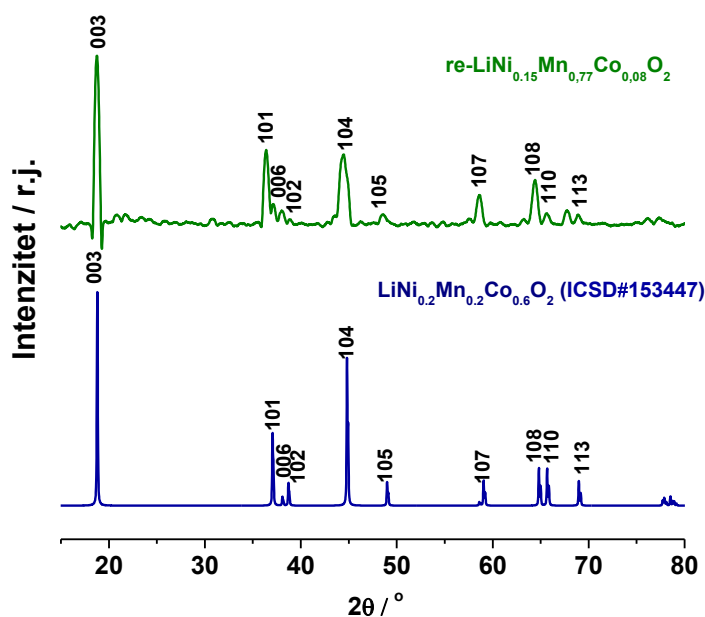
U slučaju procesa interkalacije natrijuma mešanje katjona ne predstavlja problem pošto nema tendencije da joni nikla i natrijuma zamene pozicije, usled njihove razlike u radijusima. Zbog toga, dobijen je stabilan kapacitet $Na(Co-Mn-Ni)O_2$ strukture za vrijeme cikliranja u rastvoru natrijumove soli. Naime, za vreme početnog cikliranja re-NMC244_{kop} u $NaNO_3$, Li^+ joni napuštaju strukturu dok Na^+ joni ulaze u nju. U toku početnog procesa Li-Ni izmene može takođe doći do migracije nikla na oktaedarske pozicije litijuma. Međutim, zauzetost ovih mesta ne predstavlja problem za ugradnju natrijumovih jona pošto oni nemaju tendenciju da zauzmu pozicije jona nikla. Različite pozicije Li^+ i Na^+ jona su potvrđene različitim potencijalima njihovih redoks pikova. Pošto joni metala nikla ne ometaju kinetiku interkalacije/deinterkalacije natrijuma a većina litijuma je ispražnjena iz strukture, dobijena je stabilnost kapaciteta re-NaNCM244_{kop} za vreme cikliranja. Može se zaključiti da re-NaNCM, dobijen elektrohemijском izmenom re-LiNCM ima uređeniju strukturu nego njegov analog. Ovo je potvrđeno sličnošću merenih cikličnih voltamograma za re-NaNCM244_{kop} Slika 45 sa onima pokazanim u ref. [134], koji se odnose na visoko uređenu heksagonalnu slojevitú strukturu.

1.11.3 $LiNi_{0,15}Mn_{0,77}Co_{0,08}O_2$ prah dobijen resintezom putem reakcije u čvrstom stanju usrednjenog katodnog materijala potrošenih baterija istog proizvođača

Za razliku od prethodnih sinteza koje su rađene iz rastvora metala koji sadrži reciklirani katodni materijal, resinteza uzorka re-NMC281_{cs} je izvršena reakcijom u čvrstom stanju polazeći od jedne baterije. Dobijeni prah je strukturno karakterisan i njegovo elektrohemijско ponašanje je ispitano u vodenom rastvoru $LiNO_3$ i $NaNO_3$.

1.11.3.1 Strukturne i morfološke osobine uzorka re-NMC281_{čs}

Upoređivanjem rendgenskog difraktograma re-NMC281_{čs} sa difraktogramom preuzetim iz baze podataka, uočava se prisustvo refleksija (003), (101), (006), (102), (104), (105), (107), (110), (108) i (113) što znači da je dobijena slojevita struktura. Razdvajanje (006)/(102) i (108)/(110) refleksija je prisutno, što je karakteristika uredenosti heksagonalne slojevite strukture.

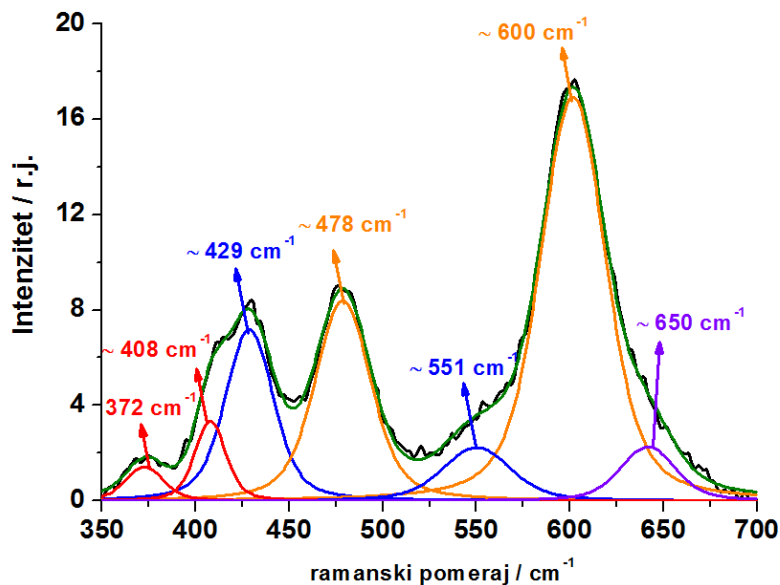


Slika 49. Difraktogram re-NMC281_{čs} (gore) i LiNi_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.6}O₂ dobijen iz baze podataka (dole).

Visoka vrednost $(I_{006}+I_{102})/I_{101}=1,67$ govori o niskom stepenu uredenosti heksagonalne strukture. Međutim, odnos refleksija $I_{003}/I_{104}=1,29$ ukazuje na odsustvo izmene katjona ili vrlo mali stepen izmene [58]. Uzorak resintetisan reakcijom u čvrstom stanju pokazuje najmanji stepen izmene od svih recikliranih uzoraka.

Hemijski sastav re-NMC281_{čs} uzorka je LiNi_{0.15}Mn_{0.77}Co_{0.08}O₂. Ovaj sastav je vrlo sličan sastavu LiMn_{0.712}Ni_{0.208}Co_{0.08}O₂ (0.5 Li₂MnO₃·0.5LiMn_{0.42}Ni_{0.42}Co_{0.16}O₂) dobijenom u referenci [120]. Iako difraktogram re-NMC281_{čs} pokazuje indicije da ima monokličnu LiMn₂O₃ fazu (prostorna grupa C₂/m), usled velikog šuma teško je na osnovu rendgenostrukturalne analize sa sigurnošću tvrditi postojanje ove faze čije su glavne refleksije na oko 19 ° i 21 ° (2θ) [147].

Ramanski spektri re-NMC281_{čs} (Slika 50) jasno ukazuju da je resintetisani re-NMC281_{čs} uzorak kompozit monokliničnog LiMn₂O₃ i slojevite strukture Li(Co-Mn-Ni)O₂.

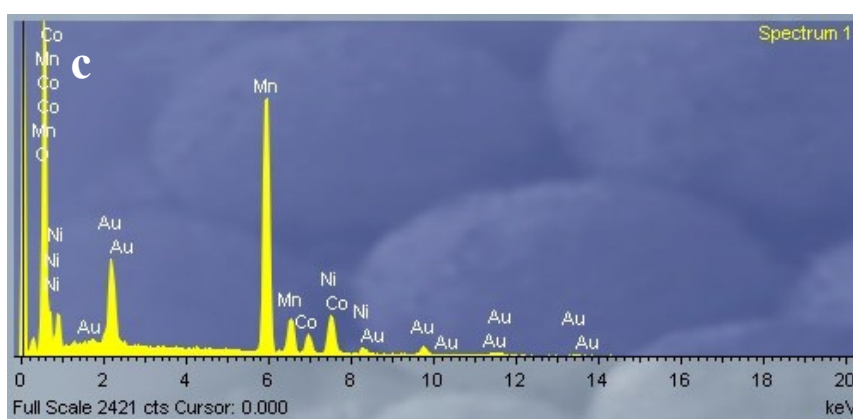
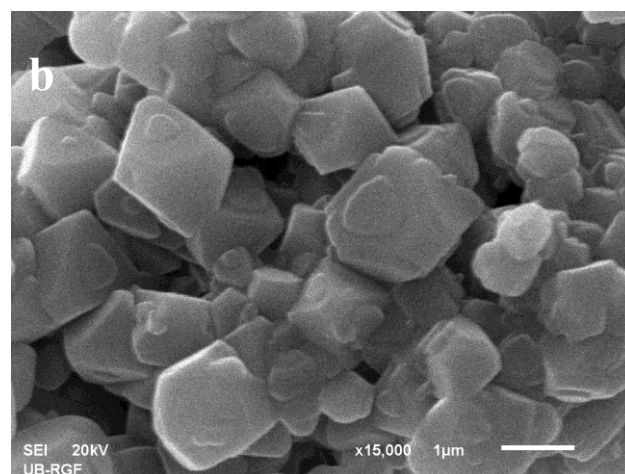
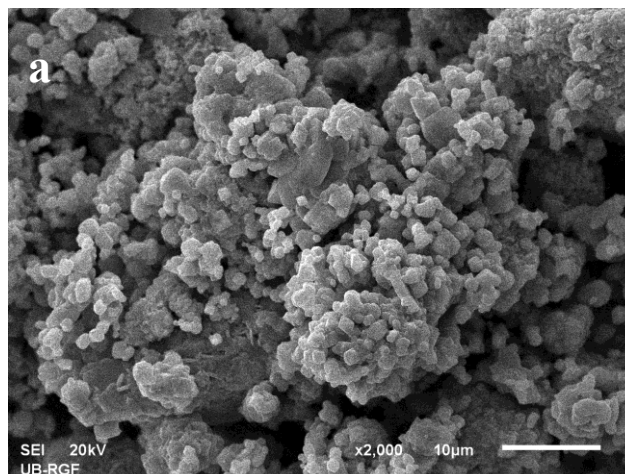


Slika 50. Ramanski spektar re-NMC281_{čs}

Izgled Ramanskog spektra re-NMC281_{čs} se razlikuje od spektara do sada ispitivanih uzoraka. Ramanske trake su pozicionirane na $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, 551 cm^{-1} , 478 cm^{-1} , 429 cm^{-1} , 408 cm^{-1} i 372 cm^{-1} , što je u saglasnosti sa Ramanskim spektrom $0.5 \text{ Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5 \text{ LiMn}_{0.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ [120]. Visokofrekventne trake potiču od M-O (M=Mn, Ni i Co) vibracija dok niskofrekventne trake, manje jačine, potiču od Li-O vibracija. Dve glavne trake, pozicionirane na $479 \text{ i } 599 \text{ cm}^{-1}$ su asignirane kao E_g i A_{1g} Ramanski aktivni modovi M-O vibracija u slojevitom Li(Co-Mn-Ni)O₂ oksidu sa romboedarskom R-3m prostornom grupom dok traka na 552 cm^{-1} verovatno potiče od Mn-O uređenja sa monokliničnom $C_{2/m}$ simetrijom.

SEM slike uzorka dobijenog reakcijom u čvrstom stanju (Slika 51) pokazuju čestice nejednakih dimenzija i oblika, što se i očekuje zbog same prirode reakcije u čvrstom stanju. U ovoj reakciji ne dolazi do mešanja na molekulskom nivou kao kod sinteze sol-gel metodom u kojoj se dobija materijal uniformne gustine. Dimenzije čestica su reda veličine $1 \text{ }\mu\text{m}$. Takođe se zapaža manji stepen agomeracije nego u

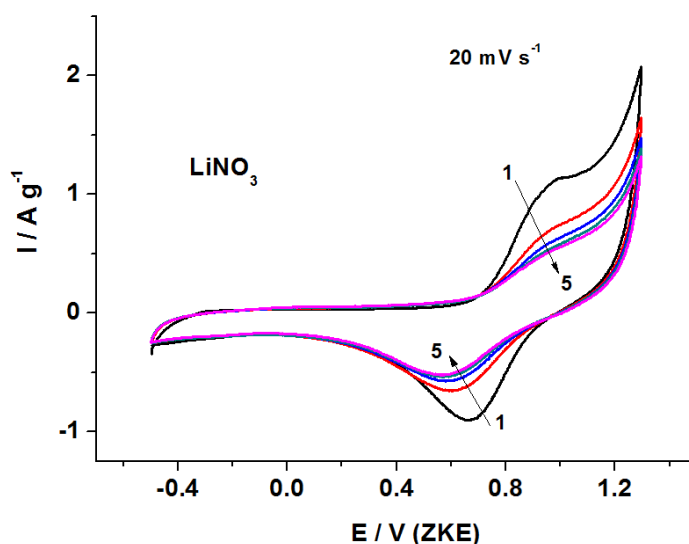
slučaju sinteza sol-gel metodom i reakcijom koprecipitacije. EDS spektar pokazuje prisustvo elemenata potrebnih za resintezu kao i odsustvo Al.



Slika 51. SEM fotografije uzorka re-NMC281čs pri uvećanju a)2 000 i b)15 000x i c) EDS spektar.

1.11.3.2 Interkalacija/deinterkalacija Li^+ i Na^+ jona iz vodenih elektrolita u/iz re-MC281_{čs}

Ciklični voltamogrami re-NMC281_{čs} uzorka, snimljeni u LiNO_3 , pri istoj brzini polarizacije prikazani su na Slici 52. Redoks pikovi koji odgovaraju $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ redoks paru jasno se mogu uočiti. Anodni pik, koji odgovara oksidaciji Ni^{2+} do Ni^{4+} odnosno deinterkalaciji litijuma iz slojevite strukture je pozicioniran na potencijalu ~ 0.87 V u odnosu na ZKE. Katodni pik, koji odgovara redukciji Ni^{4+} do Ni^{2+} odnosno interkalaciji litijuma u slojevitu stukturu, pozicioniran je na ~ 0.7 V u odnosu na ZKE

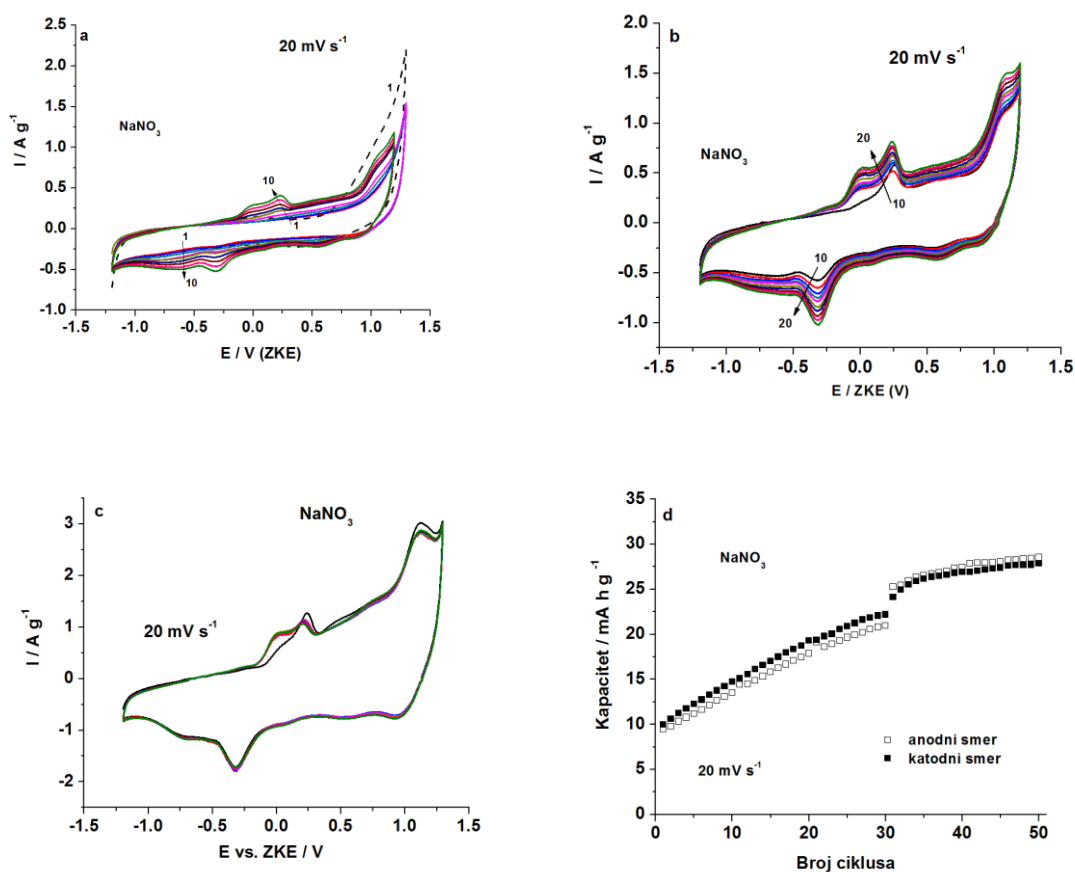


Slika 52. CV-mi re-NMC281_{čs} snimljeni u LiNO_3 pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} .

Polazni kapaciteti litijacije i delitijacije su vrlo mali i iznose $8,85 \text{ mA h g}^{-1}$ i $5,61 \text{ mAhg}^{-1}$. Mali polazni kapaciteti su posledica velikih čestica dobijenih reakcijom u čvrstom stanju. Sa Slike 52 jasno se uočava da dolazi do ireverzibilne strukturne promene re-NMC281_{čs} nakon prvog ciklusa punjenja i pražnjenja što prouzrokuje pad kapaciteta. Iako re-NMC281_{čs} poseduje najmanji stepen katjonskog mešanja od svih ispitivanih resintetisanih uzoraka, re-NMC281_{čs} pokazuje najlošije performanse u LiNO_3 ukazujući da katjonsko mešanje nije jedini parametar koji kontroliše elektrohemijske osobine.

Interkalacija natrijuma re-NMC281_{čs} uzorka, kao i kod svih recikliranih uzoraka, ispitana je u vodenom rastvoru NaNO_3 . Ciklični voltamogrami re-NMC281_{čs}, snimljeni

u NaNO_3 , pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} , u toku prvih 20 ciklusa, prikazani su na Slici 53. Anodni pik koji odgovara deinterkalaciji litijuma iz re-NMC281_{cs} nije jasno definisan u prvom ciklusu, dok karakteristični pikovi interkalacije i deinterkalacije natrijuma jasno se uočavaju nakon 10 ciklusa punjenja/pražnjenja (Slika 53a). Sa daljim cikliranjem (Slika 53b) redoks pikovi interkalacije/deinterkalacije natrijuma dalje rastu ukazujući na prodiranje Na^+ jona u slojevitou strukturu tokom procesa interkalacije/deinterkalacije natrijuma. Tek nakon 40 ciklusa punjenja/pražnjenja ciklični voltamogrami postaju stabilni (Slika 53c) ukazujući na stabilnost strukture tokom reverzibilne interkalacije natrijumovih jona, pa samim tim i na stabilan kulonski kapacitet skladištenja natrijuma (Slika 53d).

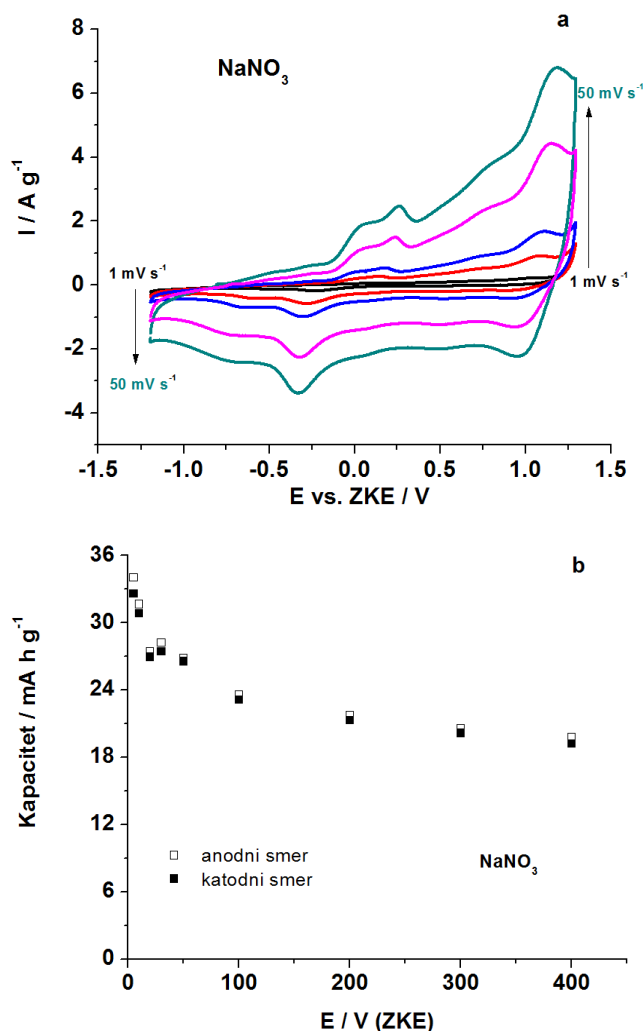


Slika 53. Ciklični voltamogrami uzorka re-NaNCM281_{cs} mereni u NaNO_3 u toku prvih 10 ciklusa (a), od 10-20 ciklusa (b) i nakon stabilizacije (od 40-og do 50-og ciklusa). Brzina polarizacije je 20 mV s^{-1} .

Anodni pikovi sodirane forme re-NaNCM281_{cs} (re-NaNCM281_{cs}), koji su pozicionirani na

potencijalima $\sim -0,0093$ V, $\sim 0,208$ V, $\sim 0,72$ i $\sim 1,13$ V (u odnosu na ZKE), pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} , odgovaraju deinterkalaciji natrijuma iz strukture dok katodni pikovi, koji su pozicionirani na $\sim 0,944$ V, $\sim 0,51$ V, $\sim -0,32$ V i $\sim -0,7$ V (u odnosu na ZKE na 20 mVs^{-1}), odgovaraju interkalaciji natrijumovih jona u slojevitu $\text{Na}(\text{Co-Mn-Ni})\text{O}_2$ strukturu. Polazni kapaciteti desodijacije i sodijacije vrlo su mali kao u slučaju litijuma i iznose $9,4 \text{ mAhg}^{-1}$ i $9,8 \text{ mAhg}^{-1}$.

Međutim, sa daljim cikliranjem kapaciteti rastu dostižući, nakon stabilizacije, relativno visoku vrednost od $28,5 \text{ mAhg}^{-1}$ i $27,8 \text{ mAhg}^{-1}$, redom, s obzirom da su snimani na vrlo visokim brzinama polarizacije od 20 mVs^{-1} .



Slika 54. Ciklični voltamogrami uzoraka re-NMC128_{8s} snimljeni u NaNO₃ pri različitim brzinama polarizacije (a) i zavisnost specifičnog kapaciteta re-NMC128_{8s} u funkciji brzine polarizacije (b).

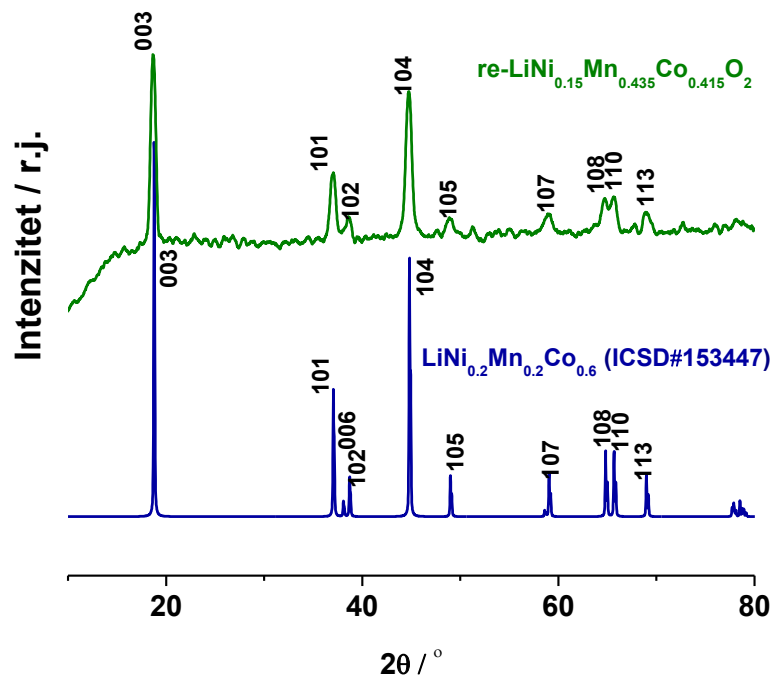
Nakon stabilizacije, ciklični voltamogrami re-NaNMC281_{cs} su snimljeni i na različitim brzinama polarizacije, kao što je prikazano na Slici 54. Oblik voltamograma se ne mijenja sa brzinom polarizacije ukazujući na stabilnost strukture sa promenom struje punjenja i pražnjenja. Integracijom cikličnih voltamograma prikazanih na Slici 54a dobijeni su kapaciteti skladištenja natrijuma u zavisnosti od brzine polarizacije (Slika 54b). Sa porastom brzine polarizacije, kao što je i očekivano, dolazi do pada kapaciteta koji pokazuje približno konstantu vrednost na izuzetno visokim brzinama polarizacije od 100 do 400 mVs⁻¹.

1.11.4 LiNi_{0,15}Mn_{0,435}Co_{0,415}O₂ sintetisan iz čistih hemikalija

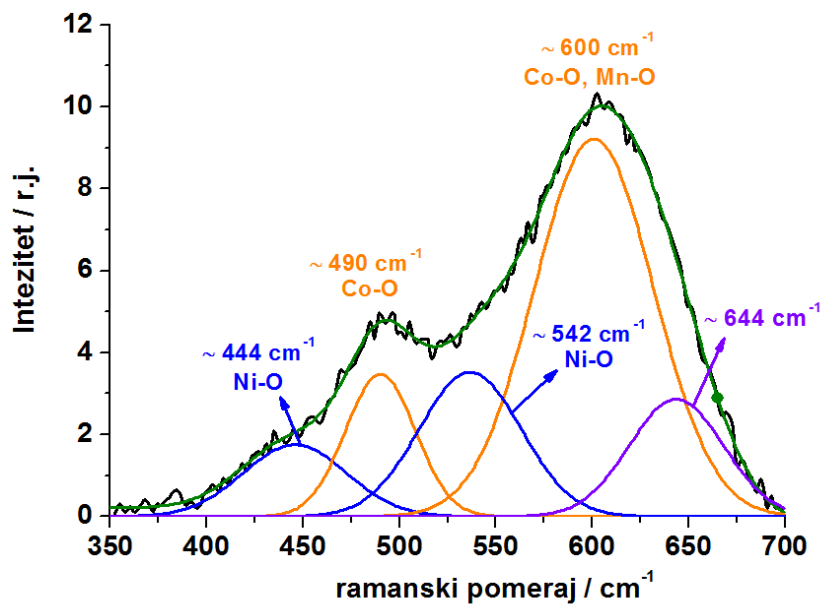
Materijal sastava LiNi_{0,15}Mn_{0,435}Co_{0,415}O₂ sintetisan je polazeći od čistih hemikalija metodom koprecipitacije (NMC244_{kop}) praćenom žarenjem na 700 °C, na identičan način kao što je resintetisan uzorak re-NMC244_{kop}. Radi poređenja sa recikliranim uzorkom, elektrohemijske osobine NMC244_{kop} ispitane su cikličnom voltametrijom u rastvoru LiNO₃ i NaNO₃.

1.11.4.1 Strukturne i morfološke osobine uzorka NMC244_{kop}

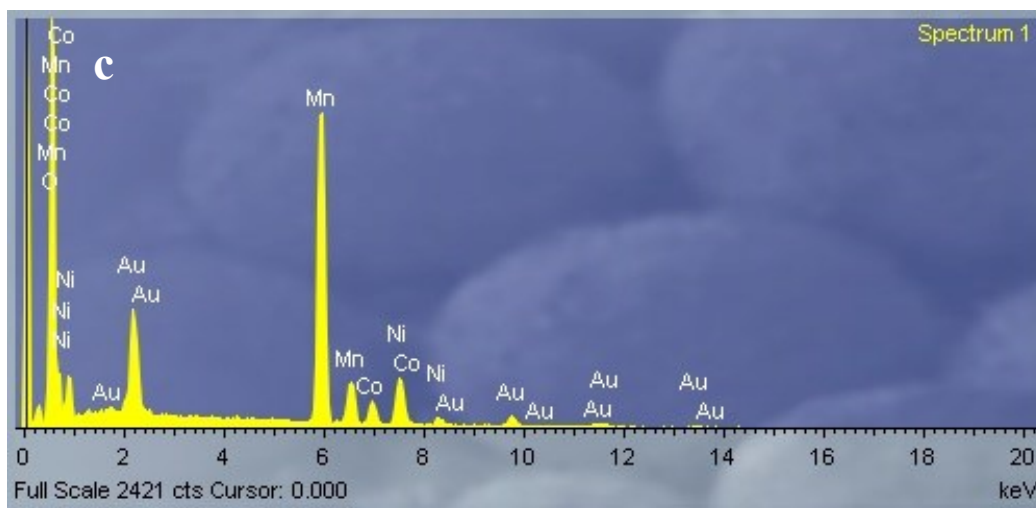
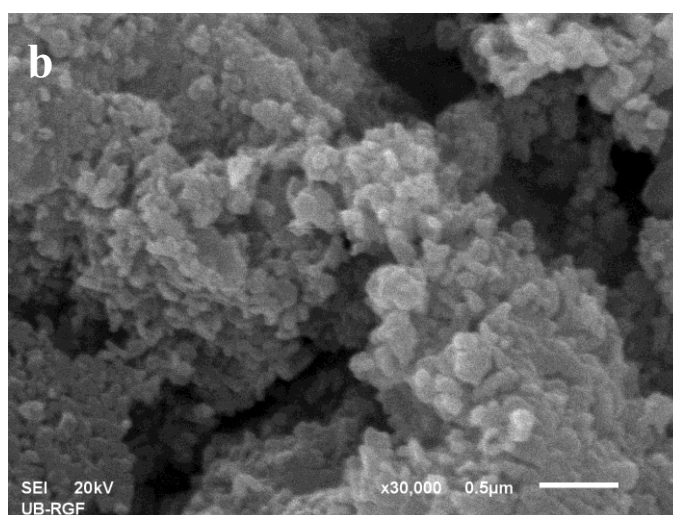
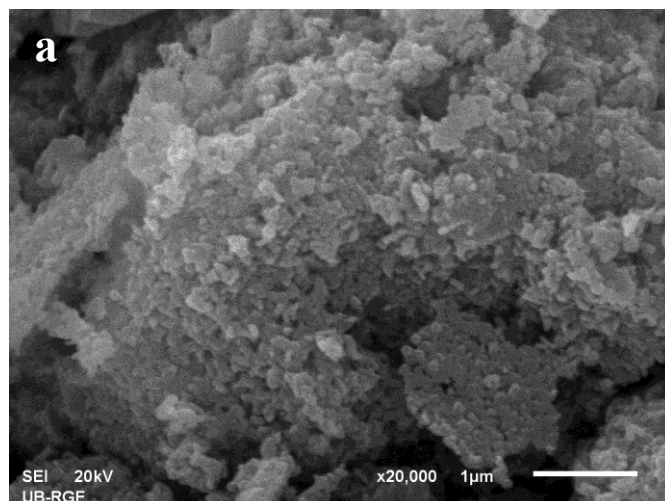
Difraktogrami uzorka NMC244_{kop}, dobijenog od čistih hemikalija, prikazani su na Slici 55. Upoređivanjem sa referentnim difraktogramom primećuju se karakteristične refleksije slojevite stukture i to (003), (101), (102), (104), (105), (107), (110), (108) i (113). Kao što je već rečeno, razdvajanje (006)/(102) i (108)/(110) parova refleksija je karakteristika heksagonalno uređene slojevite stukture. Razdvajanje para (108)/(110) refleksija se može uočiti na difraktogramu NMC244_{kop} dok par refleksija (006)/(102) nije razdvojen, na osnovu čega se može zaključiti da reakcijom u čvrstom stanju na temperaturi od 700 °C nije moguće dobiti visoko uređenu heksagonalnu strukturu. Odnos refleksija $I_{(003)}/I_{(104)} = 1,08$ ukazuje na prisustvo izmene katjona nikla i litijuma što takođe potvrđuje odsustvo visoko uređenosti slojevite stukture. Na osnovu ovoga može da se zaključi da je neuređenost slojevite stukture koja je dobijena kod recikliranih uzoraka, posledica primenjenog načina resinteze.



Slika 55. Difraktogram NMC244_{kop} (gore) i LiNi_{0,2}Mn_{0,2}Co_{0,6}O₂ (dole)



Slika 56. Ramaski spektar NMC244_{kop}



Slika 57. SEM slike uzorka NMC244_{kop} pri uvećanju a)2000 i b)10 000x i c) EDS spektar

Ramanski spektar NMC244_{kop} je prikazan na Slici 56 i takođe potvrđuje sličnost recikliranog uzorka sa uzorkom sintetisanim od čistih hemikalija. Položaji karakterističnih vibracija slojevite strukture NMC244_{kop} su slični onima posmatranim za reciklirani re-NMC244_{kop} uzorak.

Na Slici 57 su prikazane SEM slike NCM244_{kop} uzorka na različitim uvećanjima. Morfologija uzorka NMC244_{kop} dobijenog od čistih hemikalija je slična sa morfologijom recikliranog re-NMC244_{kop} uzorka. Na SEM slikama se zapažaju čestice reda veličine od 150 nm. Može se zaključiti da se nanočestice slojevitog oksida u obliku pirinčanog zrna dobijaju metodom koprecipitacije slojevitog oksida praćenom žarenjem na 700 °C. EDS analiza pokazuje prisustvo očekivanih elemenata.

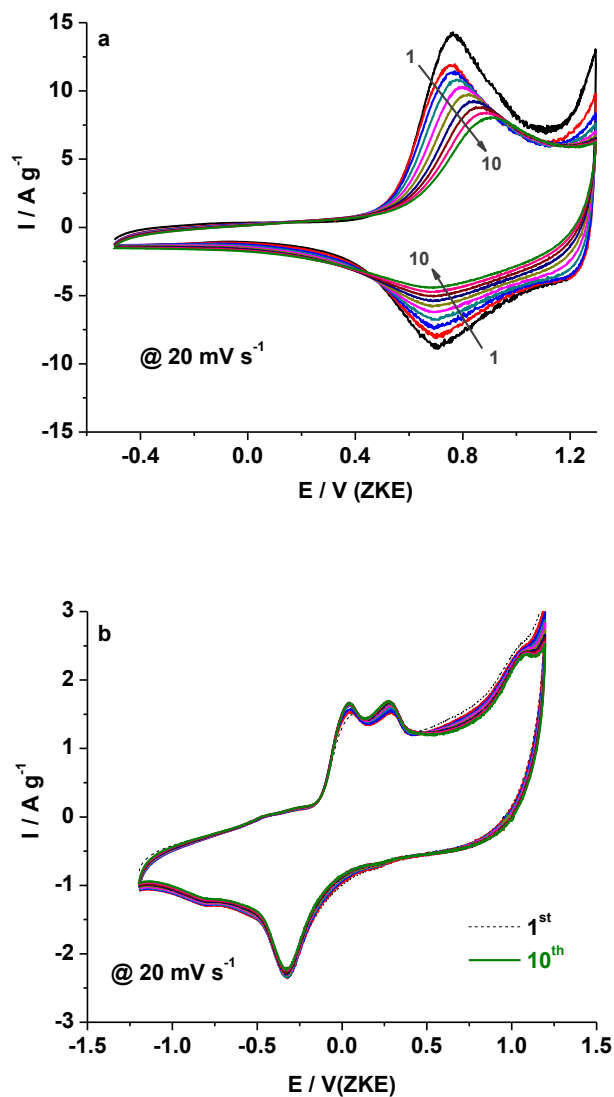
1.11.4.2 Kinetika interkalacije/deinterkalacije Li⁺ i Na⁺ jona za uzorak NMC244_{kop}

Ciklični voltamogrami čistog NMC244_{kop} snimljeni su u vodenom rastvoru soli LiNO₃ i NaNO₃. Oblik cikličnih voltamograma je veoma sličan obliku voltamograma izmerenih za odgovarajući reciklirani uzorak re-NMC244_{kop}. Karakteristični pikovi Ni²⁺/Ni⁴⁺ redoks para koji odgovaraju deinterkalaciji/interkalaciji litijuma, pozicionirani na 0,76V/0,69V u odnosu na ZKE (prvi ciklus) se mogu jasno prepoznati u CV-ma uzorka NMC244_{kop} merenih u LiNO₃ (Slika 58).

Elektrohemijskom izmenom litijuma sa natrijuma, na identičan način kao kod recikliranog uzorka, uzorak NMC244_{kop} je preveden u natrijumsku formu (NaNMC244_{kop}). Ciklični voltamogrami tako dobijenog NaNMC244_{kop} uzorka, snimljeni za 10 uzastopnih ciklusa u NaNO₃, prikazani su na Slici 58b. Anodni pikovi, koji su pozicionirani na potencijalima -0,33V, 0,04 V, 0,27 V i 1,06 V (u odnosu na ZKE), odgovaraju deinterkalaciji natrijuma, dok katodni pikovi pozicionirani na potencijalima -0,32V i -0,8 V (u odnosu na ZKE) odgovaraju interkalaciji natrijuma.

Kapaciteti delitijacije i litijacije iznose ~ 82 mAh g⁻¹ (prvi ciklus) i ~ 58 mAh g⁻¹ (deseti ciklus), redom, pri brzini polarizacije od 20 mV s⁻¹, dok odgovarajući kapaciteti skladištenja natrijuma iznose oko ~ 30 mAh g⁻¹. Stoga, kapacitet odgovarajućeg resintetisanog uzorka je nešto niži nego što je dobijen za uzorak sintetisan iz polaznih komponenti, dok je kapacitet sodiranog resintetisanog uzorka uporediv sa sodiranim uzorkom sintetisanim iz čistih komponenti. Stabilnost cikličnih voltamograma

NMC244_{kop} sa cikliranjem odnosno stabilnost kapaciteta NMC244_{kop} sa cikliranjem je u saglasnosti sa recikliranim uzorkom re-NMC244_{kop}. Kapacitet skladištenja litijuma opada sa cikliranjem dok je kapacitet skladištenja za natrijum stabilan sa cikliranjem.



Slika 58. Ciklični voltamogrami uzorka NMC244_{kop} i NaNMC244_{kop} snimljeni u vodenim elektrolitičkim rastvorima LiNO₃ (a) i NaNO₃ (b), redom, u toku 10 ciklusa.

Brzina polarizacije je 20 mV s⁻¹.

ZAKLJUČAK

U ovom doktorskom radu je razvijen postupak reciklaže litijum jonskih baterija. Postupak je obuhvatao nekoliko faza koje su se sastojale iz otvaranja baterija, rastavljanja na sastavne delove i utvrđivanja koje komponente ima smisla reciklirati, utvrđivanja hemijskog sastava pojedinih komponenti baterija, ispitivanja načina odvajanja katodnog materijala od Al kolektora sa najvećim prinosom, resinteze katodnog materijala različitim metodama sinteze i elektrohemijskog ispitivanja resintetisanog katodnog materijala.

Na osnovu standardnih devijacija određivanja masa pojedinačnih komponenti baterija može se zaključiti da se mase datih komponenti baterija minimalno razlikuju. Takođe se može 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.

Radi razrade postupka reciklaže, urađena je hemijska analiza pojedinih komponenti baterija atomskom apsorpcionom spektrometrijom plamenom tehnikom i tehnikom grafitne kivete. Dobijeni rezultati su pokazali da košuljicu i Al kolektor čine legure Al, dok Cu čini legura Cu, dok je katodni materijal sastavljen od metala Li, Ni, Mn i Co. Na osnovu toga se zaključilo da je katodni materijal baterije oksid $\text{Li}(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$.

Odvajanje katodnog materijala od Al kolektora ispitano je na tri načina: žarenjem na $700\text{ }^\circ\text{C}$, rastvaranjem organskog veziva u N-metil pirolidonu i alkalnim rastvaranjem u NaOH, sa ciljem da se vidi koji je proces najbolji u pogledu efikasnosti i ekonomičnosti. Proces alkalnog rastvaranja se pokazao najefikasnijim sa oko 100 % efikasnošću. Upotrebom NMP je odvojeno ~ 68% katodnog materijala. Pored toga, postupak zahteva skupu hemikaliju i povećan utrošak energije za isparavanje viška NMP što ga čini neekonomičnim, a i sam postupak je i tehnički zahtevan. Tehnički najjednostavniji postupak odvajanja je žarenje na $600\text{ }^\circ\text{C}$, ali eksperimentalno dobijeni rezultati ukazuju na najveće gubitke (oko 43%).

Nakon odvajanja katodnog materijala procesom alkalnog rastvaranja i prevođenja u stanje rastvora nitratne kiseline katodni materijal je resintetisan različitim postupcima sinteze. Ispitivana su tri različita postupka dobijanja resintetisanog katodnog materijala:

sol-gel postupak, metod kopecipitacije i reakcija u čvrstom stanju. Katodni materijal je resintetisan polazeći od usrednjenog katodnog materijala baterija različitih proizvođača (sol-gel metod je korišćen za resintezu), usrednjenog katodnog materijala baterija istog proizvođača (sol-gel metod i metoda koprecipitacije su korišćeni za resintezu), kao i pojedinačne baterije (reakcija u čvrstom stanju je korišćena za resintezu). Struktura dobijenih katodnih materijala je okarakterisana rendgenostrukturnom analizom i ramanskom spektroskopijom, dok je morfologija čestica posmatrana skanirajućom elektronskom mikroskopijom sa EDS-om i transmissionom elektronskom mikroskopijom. Elektrohemijske osobine su ispitane u organskim i vodenim elektrolitičkim rastvorima koristeći cikličnu voltametriju i galvanostatsko punjenje/praznjenje. Po prvi put ispitama je natrijumska forma materijala $\text{Li}(\text{Co-Mn-Ni})\text{O}_2$ u vodenom rastvoru NaNO_3 .

Hemijska analiza je pokazala da su katodni materijali korišćenih Li-jonskih baterija sledećeg sastava: $\text{LiNi}_{0,14}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,59}\text{O}_2$ (baterije različitog proizvođača), $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$ (za baterije istog proizvođača) i $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,77}\text{Co}_{0,08}\text{O}_2$ (za pojedinačnu bateriju). Rendgenostrukturna analiza i Ramanska spektroskopija su pokazali da je slojevita struktura $\text{Li}(\text{Co-Mn-Ni})\text{O}_2$ dominantna faza kod uzoraka $\text{LiNi}_{0,14}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,59}\text{O}_2$ (re-NMC136_{up}) i $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,435}\text{Co}_{0,415}\text{O}_2$ (re-NMC244_{up}, re-NMC244_{NH3} i re-NMC244_{kop}), pri čemu se neizbalansiranost naleketrisanja (pretpostavljajući da su Ni, Mn i Co u +2, +4 i +3 oksidacionom stanju, redom) smatra da je posledica prisustva metalnih vakancija. Strukturna ispitivanja uzorka $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,77}\text{Co}_{0,08}\text{O}_2$ (re-NMC281_{čs}) su pokazala da resintetisani $\text{LiNi}_{0,15}\text{Mn}_{0,77}\text{Co}_{0,08}\text{O}_2$ oksid pored $\text{Li}(\text{Co-Mn-Ni})\text{O}_2$ strukture romboedarske simetrije sadrži i fazu LiMn_2O_3 monoklinične simetrije.

Sastav resintetisanog katodnog materijala je određen tipom proizvođača baterije dok morfologija recikliranih uzoraka zavisi od primenjenog postupka resinteze. Sol-gel metodom i metodom koprecipitacije se dobijaju čestice nanometarskih dimenzija, dok se reakcijom u čvrstom stanju dobijaju mikrometarske čestice. Visoko uređena heksagonalna struktura nije postignuta datim postupcima resinteze. Proces mešanja katjona je zastupljen u svim recikliranim prahovima, sa minimalnim stepenom u materijalu resintetisanom reakcijom u čvrstom stanju.

Sol-gel metoda pruža mogućnost dobijanja veoma homogenih višekomponentnih materijala, što je posledica mešanja komponenata na molekulskom nivou. Uzorci re-NMC136_{up} i re-NMC244_{up}, različitog sastava, resintetisani na identičan način, sol-gel metodom sa uparavanjem, pokazuju heksagonalnu strukturu i čestice oblika zrna nanometarskih dimenzija, ali i pad kapaciteta i u vodenom i u organskom rastvoru litijumove soli. Redoks pikovi re-NMC136_{up} i re-NMC244_{up}, snimljeni u LiNO₃, nisu jasno definisani, čak ni u prvom ciklusu punjenja/pražnjenja, usled paralelne reakcije razlaganja vode. Međutim, galvanostatski platoi punjenja i pražnjenja koji odgovaraju deinterkalaciji i interkalaciji u 1M LiClO₄/PC su jasno definisani pokazujući da re-NMC136_{up} materijal može da se koristi za primarne Li-jonske baterije organskog tipa. Početni kapaciteti punjenja i pražnjenja re-NMC136_{up} u 1M LiClO₄/PC, pri gustini struje od 100 mA g⁻¹, iznose ~ 94 i ~ 60 mA h g⁻¹, redom. Iako re-NMC244_{NH3}, resintetisan takođe sol-gel metodom uz podešavanje pH pomoću NH₃, ne pokazuje skroz definisane redoks pikove u prvom cikličnom voltamogramu, ovaj materijal pokazuje relativno dobre početne kapacitete punjenja i pražnjenja od 63 mA h g⁻¹ i 40 mA h g⁻¹, redom. Međutim, nakon 10 ciklusa kapacitet punjenja i pražnjenja značajno opada na oko 10 mAh g⁻¹.

Uzorak resintetisan metodom koprecipitacije (re-NMC244_{kop}) pokazuje odsustvo visokog stepena uređenosti heksagonalne strukture, kao i mešanje katjona. Dobijaju se nano/mikro čestice čiji oblik zavisi od temperature žarenja. Sferne čestice dimenzija oko 150 nm su dobijene na temperaturi 700 °C dok se na temperaturi 850 °C pored sfernih čestica dobijaju i nano/mikro kaiševi

Znatno bolja stabilnost interkalatnog kapaciteta je posmatrana u slučaju natrijumskih nego litijumskih formi re-NMC136_{up}, re-NMC244_{up} i re-NMC244_{NH3} uzoraka. Različit hemijski sastav kod uzoraka re-NMC136_{up} i re-NMC244_{up}, resintetisanih na isti način, ne utiče značajno na redoks ponašanje materijala tokom cikliranja u rastvoru Li-soli (nagli pad kapaciteta je zapažen kod oba uzorka), ali utiče značajno na stabilnost redoks ponašanja u rastvoru Na-soli. Bolja stabilnost kapaciteta re-Na₂NMC244_{up} (NaNi_{0,15}Mn_{0,435}Co_{0,415}O₂) u NaNO₃ je merena u odnosu na re-Na₂NMC136_{up} (NaNi_{0,14}Mn_{0,26}Co_{0,59}O₂). Početni kapacitet pražnjenja re-Na₂NMC244_{up} i re-Na₂NMC136_{up} iznosi oko 40 mAh g⁻¹, a nakon 5 ciklusa punjenja/pražnjenja vrednost

kapaciteta je oko 37 mAh g⁻¹ i oko 21 mAh g⁻¹, redom. Stabilan kapacitet u vodenom rastvoru NaNO₃ (oko 26 mA h g⁻¹) je dobijen i za uzorak re-NaNMC244_{NH3}.

Resinteza metodom ko-precipitacije je urađena pri kontrolisanim uslovima pH (taloži se pomoću NaOH). Karakterišu je blagi uslovi procesnih postupaka i poseduje prednosti homogene hemije, ali ostavlja mogućnost kontaminacije uzorka Na⁺ jonima. Materijal žaren na nižoj temperaturi pokazuje bolje elektrohemijske karakteristike usled manjeg stepena katjonskog mešanja i kraćeg puta za difuziju Li⁺ jona zbog sitnijih čestica. Od svih resintetisanih uzoraka, re-NMC244_{kop} pokazuje najbolje definisane redoks pikove u vodenom rastvoru LiNO₃ i najbolje redoks ponašanje sa cikliranjem. Početni kapacitet pražnjenja od 64 mAh g⁻¹ meren je za re-NMC244_{kop} u vodenom rastvoru LiNO₃, potenciodinamički na vrlo visokim brzinama polarizacije od 20 mV s⁻¹ (~ 40 C). Kao i kod svih resintetisanih uzoraka zapažen je pad kapaciteta sa cikliranjem, ali je pokazao najmanji pad kapaciteta od svih ispitivanih uzoraka. Nakon 10 i 50 ciklusa punjenja/pražnjenja kapacitet pražnjenja za re-NMC244 iznosi oko 40 mAh g⁻¹ i 15 mAh g⁻¹, redom. Manji početni kapacitet u vodenom rastvoru NaNO₃ od ~30 mAh g⁻¹ je dobijen pri istoj brzini polarizacije, ali je zato stabilnost kapaciteta znatno bolja. Praktično nije zapažen pad kapaciteta kod uzorka re-Na₂NMC244_{kop} u toku 50 ciklusa punjenja/pražnjenja u vodenom rastvoru NaNO₃. Razlike u stabilnosti kapaciteta između sodirane i litirane forme re-NMC244_{kop} u NaNO₃ i LiNO₃, redom, potiču verovatno do preuređenja jona tokom punjenja i pražnjenja. Pri deinterkalaciji Li⁺ jona, pretpostavlja se da nikal joni, koji se usled katjonskog mešanja nalaze u pozicije litijuma, migriraju u oktaedarske pozicije ispražnjenje deinterkaliranim litijumovim jonima blokirajući povratak deinterkaliranih Li⁺ jona. Pri deinterkalaciji Na⁺ jona, nikal joni nemaju tendenciju da zauzmu mesta ispražnjenja jonima natrijuma pa ne dolazi do ometanja procesa interkalacije/deinterkalacije natrijuma prilikom ponovljenog cikliranja.

Po pitanju jednostavnosti, cene i efikasnosti, najpogodnija metoda je metoda reakcije u čvrstom stanju. Resinteza u čvrstom stanju je eksperimentalno najjednostavnija, ali, sa druge strane kako se reakcije odvijaju između čvrstih čestica, zahteva sprašivanje, što otvara mogućnost dobijanja nehomogenog materijala mikronskih čestica velikih dimenzija koje su nepovoljne za kintetiku interkalacije/deinterkalacije. Naime, čestice većih dimenzija ometaju difuziju Li⁺-jona

pa re-NMC281_{cs} pokazuje vrlo male kulonske kapaciteta u LiNO₃ (za prvi ciklus kapaciteti punjenja i pražnjenja su 8,85 i 5,61 mAh g⁻¹, redom) kao i veliki pad kapaciteta tokom cikliranja. Međutim, Natrijumska forma re-Na₂NMC281_{cs} pokazuje takođe male početne kapacitete u vodenom rastsvoru NaNO₃ koji iznose oko 10 mAhg⁻¹, ali sa cikliranjem kapacitet konstantno raste dostižući nakon 50 ciklusa punjenja/pražnjenja vrednost od 28 mAh g⁻¹, pa se može zaključiti da ovako resintetisan materijal može naći primenu u natrijum jonskim vodenim baterijama.

LITERATURA

- [1] M. Winter, R. J. Brodd *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?*, Chem. Rev. 104 (2004) 4245–4269.
- [2] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, Third Edition, McGraw-Hill (2002).
- [3] M. D. Milović, *Sinteza, strukturna i elektrohemijska svojstva LiFePO_4 i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ kao katodnih materijala za litijum-jonske baterije*, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd (2016).
- [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] J. Molenda, M. Molenda, *Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on LiFePO_4 System* (2011) 621-637. Chapter 30 in *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, Ed. John Cuppoletti, ISBN 978-953-307-353-8, Published: July 20, 2011,
- [6] X. Ma, *Understanding and Designing High Power and High Energy Density Cathode Materials for Lithium Ion Batteries by Experiments and First Principles Computations*, Doctoral Dissertation, Massachusetts Institute of Technology (2012).
- [7] <http://newenergyandfuel.com/http://newenergyandfuel.com/2010/02/04/the-battery-explosion-is-coming-part-one/lithium-ion-battery-component-cost-shares/>, adaptirana Slika br 3, Pristupljeno 17.02.2017. godine.
- [8] M. S. Whittingham, *Lithium Batteries and Cathode Materials*, Chem. Rev. 104 (2004) 4271-4301.
- [9] I. Stojković, *Elektrohemijska interkalacija jona litijuma iz vodenih rastvora u elektrodne materijale na bazi oksida vanadijuma i mangana*, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd (2009).
- [10] W. Li, J. R. Dahn, D. S. Wainwright, *Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous Electrolytes*, Science 264 (1994) 1115-1118.

- [11] G. Wang, Q. Qu, B. Wang, Y. Shi, Sh. Tian, Y. Wu, *An Aqueous Electrochemical Energy Storage System Based on Doping and Intercalation: Ppy//LiMn₂O₄*, ChemPhysChem. 9 (2008) 2299 – 2301.
- [12] R. Ruffo, C. Wessells, R. A. Huggins, Y. Cui, *Electrochemical behavior of LiCoO₂ as aqueous lithium-ion battery electrodes*, Electrochem. Commun. 11 (2009) 247-249.
- [13] G. J. Wang, Q. T. Qu, B. Wang, Y. Shi, S. Tian, Y. P. Wu, R. Holze, *Electrochemical behavior of LiCoO₂ in a saturated aqueous Li₂SO₄ solution*, Electrochim. Acta 54 (2009) 1199–1203.
- [14] G. J. Wang, L. J. Fu, B. Wang, N. H. Zhao, Y. P. Wu, R. Holze, *An aqueous rechargeable lithium battery based on LiV₃O₈ and Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂*, J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 579–581.
- [15] L. Liu, F. Tian, X. Wang, Z. Yang, Q. Chen, X. Wang, *Electrochemical behavior of spherical Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ as cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries*, J. Solid State Electrochem. 16 (2012) 491–497.
- [16] J. Kohler, H. Makihara, H. Uegaito, H. Inoue, M. Toki, *LiV₃O₈: characterization as anode material for an aqueous rechargeable Li-ion battery system*, Electrochim. Acta 46 (2000) 59–65.
- [17] G. J. Wang, H. P. Zhang, L.J. Fu, B. Wang, Y. P. Wu, *Aqueous rechargeable lithium battery (ARLB) based on LiV₃O₈ and LiMn₂O₄ with good cycling performance*, Electrochem. Commun. 9 (2007) 1873–1876.
- [18] H. Wang, Y. Zeng, K. Huang, S. Liu, L. Chen, *Improvement of cycle performance of lithium ion cell LiMn₂O₄/Li_xV₂O₅ with aqueous solution electrolyte by polypyrrole coating on anode*, Electrochim. Acta 52 (2007) 5102-5107.
- [19] W. Pei, Y. Hui, Y. Huaquan, *Electrochemical behavior of Li-Mn spinel electrode material in aqueous solution*, J. Power Sources 63 (1996) 275-278.
- [20] G. X. Wang, *Secondary aqueous lithium-ion batteries with spinel anodes and cathodes*, J. Power Sources 74 (1998) 198-201.

- [21] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-Gonzalez and T. Rojo, *Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems*, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 5884-5910.
- [22] S. P. Ong, V.L. Chevrier, G. Hautier, A. Jain, C. Moore, S. Kim, X. Ma, G. Ceder, *Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials*, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 3680-3688.
- [23] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, et al. *Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries*. Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 3859-3867.
- [24] S. I. Park, I. Gocheva, S. Okada, J. Yamaki, *Electrochemical Properties of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Anode for Rechargeable Aqueous Sodium-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc. 158 (2011) 1067-1070.
- [25] H. Pan, Y. S. Hu and L. Chen, *Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage*, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 2338-2360.
- [26] P. Senguttuvan, G. Rousse, V. Seznec, J. M. Tarascon, Palacin MR. *$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries*. Chem Mater. 23 (2011) 4109-4111.
- [27] F. Sauvage, E. Baudrin, J.-M. Tarascon, *Study of the potentiometric response towards sodium ions of $\text{Na}_{0.44-x}\text{MnO}_2$ for the development of selective sodium ion sensors*, Sensor. Actuator. B 120 (2007) 638-644.
- [28] J. M. Tarascon, D.G. Guyomard, B. Wilkens, *Chemical and electrochemical insertion of Na into the spinel, $\lambda\text{-MnO}_2$ phase*, Solid State Ionics 57 (1992) 113-120.
- [29] Y. H. Jung, C. H. Lim, J.-H. Kim and D. K. Kim, *$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ as a positive electrode material for rechargeable aqueous sodium-ion batteries*, RSC Advances 4 (2014) 9799-9802.

- [30] Song, W. Ji, X. Zhu, Y. Zhu, H. Li, F. Chen, J. Lu, F. Yao, Y. Banks, *Aqueous Sodium-Ion Battery using a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Electrode*, C. E. ChemElectroChem 1 (2014) 871-876.
- [31] H. Qin , Z.P. Song , H. Zhan, Y.H. Zhou, *Aqueous rechargeable alkali-ion batteries with polyimide anode*, J. Power Sources 249 (2014) 367-372.
- [32] M. Minakshi, D. Meyrick, *Reversible sodiation in maricite $\text{NaMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{PO}_4$ for renewable energy storage*, J. Power Sources 555 (2013) 10-15.
- [33] P. Moreau, D. Guyomard, J. Gaubicher, and F. Boucher, *Structure and Stability of Sodium Intercalated Phases in Olivine FePO_4* , Chem. Mater. 22 (2010) 4126–4128.
- [34] J. W. Fergus, *Ion transport in sodium ion conducting solid electrolytes*, Solid State Ionics 227 (2012) 102–112.
- [35] W. Wu, A. Mohamed, J. F. Whitacre, *Microwave Synthesized $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as an Aqueous Sodium-Ion Negative Electrode*, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) 497–504.
- [36] Z. Li , D. Young , K. Xiang , W. Craig Carter, Y-M. Chiang, *Towards High Power High Energy Aqueous Sodium-Ion Batteries: The $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ System* Adv. Energy Mater. 3 (2013) 290–294.
- [37] M. Vujković, S. Mentus, *Fast Sodiation/desodiation reactions of electrochemically delithiated olivine LiFePO_4 in aerated aqueous NaNO_3 solution*, J. Power Sources 247 (2014) 184-188.
- [38] Y. Fang, Qi Li, L. Xiao, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, *A High-performance Olivine NaFePO_4 Microsphere Cathode Synthesized by Aqueous Electrochemical Displacement Method for Na Ion Batteries* ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 17977-17984.
- [39] http://battery.berkeley.edu/Unprotected/11Feb10_Performance_Metrics.pdf 1-7, u vezi parametara Li-jonskih baterija, preuzeto 17.02.2017. godine,
- [40] D. A. J. Rand and Ronald Dell, *Understanding Batteries*, First edition, The Royal Society of Chemistry (2001).

- [41] F. Fu, G.-L. Xu, Q. Wang, Y.-P. Deng, X. Li, J.-T. Li, L. Huang, S.-Gang Sun, *Synthesis of single crystalline hexagonal nanobricks of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with high percentage of exposed $\{010\}$ active facets as high rate performance cathode material for lithium-ion battery*, J. Mater. Chem. 1 (2013) 3860-3864.
- [42] K. M. Shaju, G.V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries*, Electrochim. Acta 48 (2002) 145-151.
- [43] E. Shinova, R. Stoyanova, E. Zhecheva, G.F. Ortiz, P. Lavela, J.L. Tirado, *Cationic distribution and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrodes for lithium-ion batteries*, Solid State Ionics 179 (2008) 2198–2208.
- [44] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, *The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis*, Mater. Horiz. 3 (2016) 91-112.
- [45] Wilkinson, A. D., and A. McNaught. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology, (the "Gold Book")*. International Union of Pure and Applied Chemistry, Version 2.3.3 (1997).
- [46] A. Mali, A. Ataie, "Influence of the metal nitrates to citric acid molar ratio on the combustion process and phase constitution of barium hexaferrite particles prepared by sol-gel combustion method", Ceram. Int. 30 (2004) 1979-1983.
- [47] G. Xu, H. Ma, M. Zhong, J. Zhou, Y. Yue and Z. He, *Influence of pH on characteristics of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder prepared by sol-gel auto-combustion*, J. Magn. Magn. Mater. 301 (2006) 383–388.
- [48] P. Vaqueiro and M. A. López-Quintela, *Influence of Complexing Agents and pH on Yttrium-Iron Garnet Synthesized by the Sol-Gel Method*, Chem. Mater. 9 (1997) 2836–2841.
- [49] B. J. Hwang, R. Santhanam and D. G. Liu, *Effect of various synthetic parameters on purity of LiMn_2O_4 spinel synthesized by a sol-gel method at low temperature* J. Power Sources 101 (2001) 86–89.

- [50] D. M. Majstorović, *Niskotemperaturska sinteza legura grupe gvožđa sa volframom i molibdenom iz oksidnih smeša ili kompleksnih oksida*, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd (2014).
- [51] Z.-D. Huang, X.-M. Liu, S.-W. Oh, B. Zhang, P.-C. Ma, J.-K. Kim, *Microscopically porous, interconnected single crystal $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathode material for Lithium ion batteries*, J. Mater. Chem. 21 (2011) 10777-10784.
- [52] L. Yao, Y. Feng and G. Xi, *A new method for the synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries*, RSC Adv. 5 (2015) 44107-44114.
- [53] L. Yao, H. Ya, G. Xi and Y. Feng, *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 Adv. 6 (2016) 17947-17954.
- [54] L. Li, R.-J. Chen, X.-X. Zhang, F. WU, J. Ge, M. Xie, *Preparation and electrochemical properties of re-synthesized LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries*, Chin. Sci. Bull. 57 (2012) 4188–4194.
- [55] C. K. Lee, K.-I. Rhee, *Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries*, J. Power Sources 109 (2002) 17–21.
- [56] J. Savić, M. Savić, *Osnovi analitičke hemije*, Svjetlost, Sarajevo (1987).
- [57] X. Luo, X. Wang, L. Liao, X. Wang, S. Gamboab, 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.
- [58] J. Kim, O. Kim, C. Park, G. Lee, and D. Shin, *Electrochemical Properties of $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ Synthesized for All-Solid-State Lithium Ion Batteries with $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}$ Glass-Ceramics Electrolyte*, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) 1041-1045.
- [59] L. Jian-gang, Z. Qian, H. Xiang-ming, *Preparation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials from spent Li-ion batteries*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17 (2007) 897-901.

- [60] D. Wang, I. Belharouak, L. H. Ortega, X. Zhang, R. Xu, D. Zhou, G. Zhou, K. Amine, *Synthesis of high capacity cathodes for lithium-ion batteries by morphology-tailored hydroxide co-precipitation*, J. Power Sources 274 (2015) 451-457.
- [61] M.-H. Lee, Y.-J. Kang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Synthetic optimization of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ via co-precipitation*, Electrochim. Acta 50 (2004) 939–948.
- [62] J. Nan, D. Han, X. Zuo, *Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction*, J. Power Sources 152 (2005) 278–284.
- [63] <http://wiredspace.wits.ac.za/bitstream/handle/10539/1654/Chapter%20-%20Final.pdf>. U vezi reakcije u čvrstom stanju, preuzeto iz poglavlja postavljenog na datom sajtu, 17.02.2017.
- [64] F.L. Hirshfeld, G.M.J. Shidt, *Topochemical Control of Solid State Polymerization*, J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2 (1964) 2181-2190.
- [65] S.-K. Kim, D.-H. Yang, J.-S. Sohn, and Y.-C. Jung, *Resynthesis of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ as a Cathode Material for Lithium Secondary Batteries*, Met. Mater. Int. 18 (2012) 321-326.
- [66] 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) 1276-1280.
- [67] M. Lu, H. Zhang, B. Wang, X. Zheng, C. Dai, *The Re-Synthesis of LiCoO_2 from Spent Lithium Ion Batteries Separated by Vacuum-Assisted Heat-Treating Method*, Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 8201 – 8209.
- [68] D.-S. Kim, J.-S. Sohn, C.-K. Lee, J.-H. Lee, K.-S. Han, Y.-I. 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.
- [69] *Lithium-ion Battery Market (Power Capacity - 5-25 Wh, 48-95 Wh, 18-28 KWh, 100-250 KWh, More than 300 KWh; Application - Consumer Electronics, Automotive, Grid Energy & Industrial) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2016 – 2024*, publikovano 16.9.2016.

- [70] http://www.electricvehiclewiki.com/Battery_specs, Preuzet podatak za masu Li-jonske baterije u električnim vozilima, 17.02.2017. godine
- [71] X. Wang, G. Gaustad, C. W. Babbitt, K. Richa, *Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure*, Resour. Conserv. Recy. 83 (2014) 53–62.
- [72] Linda Gaines, *The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course*, SM&T 1–2 (2014) 2–7.
- [73] <https://waste-management-world.com/a/1-the-lithium-battery-recycling-challenge>, u vezi udela električnih vozila koji koriste Li-jonske baterije, preuzeto 17.02.2017. godine,
- [74] Pillot, Christophe, *The worldwide battery market 2011-2025*, BATTERIES 2013 (2013). u vezi prodaje Li-jonskih baterija različitih kapaciteta u svetu u vremenskom periodu od 2000- 2010. Godine, preuzeto 17.02.2017. godine,
- [75] 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*, Ceram. Int. 41 (2015) 11498–11503.
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] 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.
- [79] 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.
- [80] A.M. Bernardes, C.R. Espinosa, J.A.S. Tenorio, *Recycling of batteries a review of current processes and technologies*, J. Power Sources 130 (2004) 291-298.

- [81] J. Ordonez, E.J.Gago, A.Girard, *Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries*, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 60 (2016) 195–205.
- [82] R-C. Wang, Yu-C. Lin, S-H. Wu, *A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries*, *Hydrometallurgy* 99 (2009) 194–201.
- [83] Li-Po He, Shu-Ying Sun, Xing-Fu Song, Jian-Guo Yu, *Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning*, *Waste Manage.* 46 (2015) 523-528.
- [84] Hanisch, Christian, Wolfgang Haselrieder, and Arno Kwade, *Recovery of active materials from spent lithium-ion electrodes and electrode production rejects, Globalized Solutions for Sustainability in Manufacturing*. Springer Berlin Heidelberg, (2011) 85-89.
- [85] D. Song, X. Wang, E. Zhou, P. Hou, F. Guo, L. Zhang, *Recovery and heat treatment of the $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathode scrap material for lithium ion battery*, *J. Power Sources* 232 (2013) 348–352.
- [86] J. Li, P. Shi, Z. Wang, Y. Chen, C.-C. Chang, *Combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries*, *Chemosphere* 77 (2009) 1132–1136.
- [87] D. Alvarenga Ferreira, L. Martins Zimmer Prados, D. Majuste, M. Borges Mansur, *Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries*, *J. Power Sources* 187 (2009) 238–246.
- [88] L. Chen, X. Tang, Y. Zhang, L. Li, Zhiwen Zeng, Y. Zhang, *Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries*, *Hydrometallurgy* 108 (2011) 80–86.
- [89] C.Gong, L.Lei, *Battery Recycling Technologies: Recycling Waste Lithium Ion Batteries with the Impact on the Environment In-View*, *J. Environ. Ecol.* 4 (2013) 2157-6092.

- [90] S. Saeki, J. Lee, Q. Zhang, F. Saito, *Co-grinding LiCoO₂ with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product*, Int. J. Miner. Process. 74 (2004) 373 – 378.
- [91] S. M. Shin, N. H. Kim, J. S. Sohn, D. H. Yang, H. K. Young, *Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes*, Hydrometallurgy 79 (2005) 172–181.
- [92] B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G. Lee, J. Sohn, *Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries*, J. Power Sources 167 (2007) 536–544.
- [93] D. Pereira Mantuano, G. Dorella, R. C. Alves Elias, M. Borges Mansur, *Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272*, J. Power Sources 159 (2006) 1510-1518.
- [94] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, S. M. Shin, *Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272*, Hydrometallurgy 100 (2010) 168–171.
- [95] J. Wang, M. Chen, H. Chen, T. Luo, Z. Xu, *Leaching Study of Spent Li-ion Batteries*, Procedia Environ. Sci. 16 (2012) 443 – 450.
- [96] C. K. Leea, K.-I. Rhee, *Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes*, Hydrometallurgy 68 (2003) 5 –10.
- [97] J. Li, X. Li, Q. Hu, Z. Wang, J. Zheng, L. Wu, L. Zhang, *Study of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material*, Hydrometallurgy 99 (2009) 7–12.
- [98] M. Joulié, R. Laucournet, E. Billy, *Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries*, J. Power Sources 247 (2014) 551-555.
- [99] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T. M. Suzuki, K. Inoue, *Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries*, Hydrometallurgy 47 (1998) 259-271.

- [100] L. Li, J. Ge, F. Wu, R. Chen, S. Chen, B. Wu, *Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant*, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 288–293.
- [101] L. Li, L. Zhai, X. Zhang, J. Lu, R. Chen, F. Wu, K. Amine, *Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process*, *J. Power Sources* 262 (2014) 380-385.
- [102] X. Chen and T. Zhou, *Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media*, *Waste Manage. Res.* 32 (2014) 1083–1093.
- [103] X. Zeng, J. Li, B. Shen, *Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid*, *J. Hazard. Mater.* 295 (2015) 112–118.
- [104] D. Mishra, D.-J. Kim, D.E. Ralph, J.-G. Ahn, Y.-H. Rhee, *Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans**, *Waste Manage.* 28 (2008) 333–338.
- [105] B. Xin, D. Zhang, X. Zhang, Y. Xia, F. Wu, S. Chen, L. Li, *Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria*, *Bioresource Technol.* 100 (2009) 6163–6169.
- [106] F. Wang, Rong Sun, J. Xu, Zheng C. and M. Kang, *Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries using sulphuric acid leaching followed by solid liquid separation and solvent extraction*, *RSC Adv.* 6 (2016) 85303-85311.
- [107] J. Myoung , Y. Jung , J. Lee , Y. Ta, *Cobalt oxide preparation from waste LiCoO_2 by electrochemical–hydrothermal method*, *J. Power Sources* 112 (2002) 639–642.
- [108] C. C. Viriyadhika, *Sustainable battery waste management, Protecting the Environment and Creating Employment, Case study: Indonesia*, Final Thesis Report, Saxion Universities of Applied Science-Deventer, the Netherlands (2007)

- [109] Dunn, Jennifer B., et al. *Material and energy flows in the materials production, assembly, and end-of-life stages of the automotive lithium-ion battery life cycle*. No. ANL/ESD/12-3. Argonne National Laboratory (ANL) (2012)
- [110] Saloojee, Fadeela, and Justin Lloyd, *Lithium Battery Recycling Process*. (2015).
- [111] <http://www.sraspopovic.com/Baza%20znanja%20dokumenti/metalurgija/Dobijanje%20glinice.doc> u vezi ponovnog dobijanja aluminijuma, preuzeto 17.02.2017. godine,
- [112] Licht, Stuart. *Stabilization of STEP electrolyses in lithium-free molten carbonates*. arXiv preprint arXiv:1209.3512 (2012).
- [113] Z.-W Chen, L.-F. Shen,, J. Zhao, *Microtextural evolution of different TRC A48006 alloy sections with homogenization*, International J. Minerals, Metallurgy and Materials 22 (2015) 292-301.
- [114] 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.
- [115] Mišović, Mitar, *Aluminum alloys type 8xxx intended for rolling foils*, Metalurgija 9 (2003): 163-170..
- [116] W. Corrêa Rodriguesa, F. Romel Mallqui Espinoza, L. Schaeffera, G. Knörnschild, *A Study of Al-Mo Powder Processing as a Possible Way to Corrosion Resistent Aluminum-Alloys*, Mat. Res. 12 (2009) 211-218.
- [117] R. Michalik, *The effect of modification with rare earth elements on ZnAl₂Cu₃ Alloy structure and mechanical properties*, Arch. Metall. Mater. 58 (2013) 49-53.
- [118] Y.-H. Cai, R.-G. Liang, Z.-P. Su, J.-S. Zhang, *Microstructure of spray formed Al-Zn-Mg-Cu alloy with Mn addition*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21 (2011) 9-14.
- [119] R. Shunmugasundaram, R. Senthil Arumugam, and J. R. Dahn, *High Capacity of Li-rich Positive Electrode Materials with reduced First-Cycle Irreversible Capacity Loss*, Chem. Mater. 27 (2015) 757-767.

- [120] H. Yu, H. Kim, Y. Wang, P. He, D. Asakura, Y. Nakamura and H. Zhou, *High-energy 'composite' layered manganese-rich cathode materials via controlling Li_2MnO_3 phase activation for lithium-ion batteries*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 6584–6595.
- [121] M. Kerlau, M. Marcinek, V. Srinivasan, R.M. Kostecki, *Studies of local degradation phenomena in composite cathodes for lithium-ion batteries*, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 5422–5429.
- [122] C. V. Rao, J. Soler, R. Katiyar, J. Shojan, W. West, R.S. Katiyar, *Investigations on Electrochemical Behavior and Structural Stability of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ Lithium-Ion Cathodes via in-Situ and ex-Situ Raman Spectroscopy*, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 14133-14141
- [123] Y. Weng, S. Xu, G. Huang, C. Jiang, *Synthesis and performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ prepared from spent lithium ion batteries*, *J. Hazard. Mater.* 246-247 (2013) 163-172.
- [124] S.-C. Yin, Y.-H. Rho, I. Swainson, L. F. Nazar, *X-Ray/Neutron Diffraction and Electrochemical Studies of Lithium De/Re-intercalation in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0 \rightarrow 1$)*, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1901-1910.
- [125] A.R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Novák, C.S. Johnson, S.-H. Kang, M. M. Thackeray, P.G. Bruce, *Demonstrating Oxygen Loss and Associated Structural Reorganization in the Lithium Battery Cathode $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$* , *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 8695-8698.
- [126] J. Bréger, Y.S. Meng, Y. Hinuma, S. Kumar, K. Kang, Y.S. Horn, G. Ceder, C.P. Grey, *Effect of High Voltage on the Structure and Electrochemistry of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$: A Joint Experimental and Theoretical Study*, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4768-4781.
- [127] Z. Li, F. Du, X. Bie, D. Zhang, Y. Cai, X. Cui, C. Wang, G. Chen, Y. Wei, *Electrochemical Kinetics of the $\text{Li}[\text{Li}_{0.23}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.47}]\text{O}_2$ Cathode Material Studied by GTT and EIS*, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 22751–22757.

- [128] M. Vujković, S. Mentus, *Potentiodynamic and galvanostatic testing of $\text{NaFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ composite in aqueous NaNO_3 solution, and the properties of aqueous $\text{Na}_1\text{V}_3\text{O}_8/\text{NaNO}_3/\text{NaFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ battery*, J. Power Sources 325 (2016) 185-193.
- [129] J. Li, C. Cao, X. Xu, Y. Zhu, R. Yao, *$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ hollow nano-micro hierarchical microspheres with enhanced performances as cathodes for lithium-ion batteries*, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 11848-11852.
- [130] L.Q. Wang, L. F. Jiao, H. T. Yuan, J. Guo, M. Zhao, H. X. Li, Y. M. Wang, *Synthesis and electrochemical properties of Mo-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion battery*, J. Power Sources 162 (2006) 1367-1372.
- [131] Y. Wu, C. Cao, Y. Zhu, J. Li, L. Wang, *Cube-shaped hierarchical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ with enhanced growth of nanocrystal planes as high performance cathode materials for lithium-ion batteries*, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 15523–15528.
- [132] J. Zhang, Y. Zhong, X. Shi, Z. Zheng, W. Hua, Y. Chen, W. Liu, B. Zhong, *Preparation and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Synthesized Using Li_2CO_3 as Template*, Chin. J. Chem. 33 (2015) 1303-1309.
- [133] M. Vujković, B. Šljukić Paunković, I. Stojković-Simatović, M. Mitrić, C.A.C. Sequeira, S. Mentus, *Versatile insertion capability of $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ nanobelts in aqueous electrolyte solutions*, Electrochim. Acta 147 (2014) 167-175.
- [134] M. Sathya, K. Hemalatha, K. Ramesha, J. M. Tarascon, A.S. Prakash, *Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of the Layered Sodium Insertion Cathode Material: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$* , Chem. Mater. 24 (2012) 1846–1853.
- [135] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *Novel lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries*, J. Power Sources 119-121 (2003) 171-174.
- [136] J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, C.S. Yoon, S.-S. Kim, D. Aurbach, Y.-K. Sun, *Novel Cathode Materials for Na-Ion Batteries Composed of Spoke-Like Nanorods of $\text{Na}[\text{Ni}_{0.61}\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.27}]\text{O}_2$ Assembled in Spherical Secondary Particles*, Adv. Funct. Mater. 26 (2016) 1-11.

- [137] F. Wang, S. Xiao, Z. Change, Y. Yang, Y. Wu, *Nanoporous $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as an ultrafast charge cathode material for aqueous rechargeable batteries*, Chem. Commun. 49 (2013) 9209-9211.
- [138] R.B. Shivashankaraiah, H. Manjunatha, K.C. Mahesh, G.S. Suresh, T.V. Venkatesha, *Electrochemical characterization of polypyrrole- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ composite cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries*, J. Solid State Electr. 16 (2012) 1279-1290.
- [139] F. Wang, Y. Liu, X. Wang, Z. Chang, Y. Wu, R. Holze, *Aqueous Rechargeable Battery Based on Zn and a Composite of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$* , ChemElectroChem, 2 (2015) 1024-1030.
- [140] J. Zheng, J.-J. Chen, X. Jia, J. Song, C. Wang, M.-S. Zheng, Q.-F. Dong, *Electrochemical Performance of the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ in Aqueous Electrolyte*, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) 702-706.
- [141] Y.-G. Wang, J.-Y. Luo, C.-X. Wang, Y.-Y. Xao, *Hybrid Aqueous Energy Storage Cells Using Activated Carbon and Lithium-Ion Intercalated Compounds II Comparisons of LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and LiCoO_2 Positive Electrodes*, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) 1425-1431.
- [142] N. Yabuuchi, Y. Makimura, T. Ohzuku, *Solid-State Chemistry and Electrochemistry of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ for Advanced Lithium-ion Batteries, III. Rechargeable Capacity and Cyclability*, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) 314-321.
- [143] D.D. McNeil, Z. Lu, J.R. Dahn, *Structure and Electrochemistry of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$)*, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) 1332-1336
- [144] W. S. Yoon, C.P. Grey, M. Balasubramanian, X.-O. Yang, D.A. Fisher, J. McBreen, *Combined NMR and XAS Study on Local Environments and Electronic Structures of Electrochemically Li-Ion Deintercalated Structures of Electrochemically Li-Ion Deintercalated $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$* , Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) 53-55.

- [145] A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, *Optimization of the Composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies*, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1168-1175.
- [146] Y. Arachi, H. Kobayashi, S. Emura, Y. Nakata, M. Tanaka, T. Asai, H. Sakaeb, K. Tatsumi, H. Kageyama, *Li de-intercalation mechanism in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries*, Solid State Ionics 176 (2005) 895–903.
- [147] R. E. Ruther, A. F. Callender, H. Zhou, S. K. Martha, and Jagjit Nanda, *Raman Microscopy of Lithium-Manganese-Rich Transition Metal Oxide Cathodes*, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) 98-102

PRILOZI

Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

Radovi u međunarodnim časopisima izuzetne vrednosti (M21a=10)

1. **J. Senčanski**, D. Bajuk-Bogdanović, Divna Majstorović, Elena Tchernychova, Jelena Papan, Milica Vujković, *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*, J. Power Sources 342 (2017) 690-703.

Radovi u međunarodnim časopisima (M23=3)

2. **J. Senčanski**, M. Vujković, I. Stojković, D. Majstorović, D. Bajuk-Bogdanović, F. T. Pastor, S. Mentus, *Recycling of LiCo_{0.59}Mn_{0.26}Ni_{0.15}O₂ cathodic material from spent Li-ion batteries by the method of the citrate gel combustion*, Hemijska industrija, 31-31, (2016) DOI:10.2298/HEMIND160418031S.

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u celini M₃₃

1. **J. Senčanski**, M. Vujković, I. Stojković-Simatović, D. Majstorović, S. Mentus, *The recycling of LiCo_{0.415}Mn_{0.435}Ni_{0.15}O₂ cathode material from spent Li-ion batteries*, 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 26-30 September 2016, Belgrade, Proceedings Volume II , p.565-568

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u izvodu M₃₄

1. **J. Senčanski**, S. Gajinov, M. Kuzmanović, *The examination of recycling of cathodic materials of Li-ion batteries by dissolving in acids*, 7. Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine, sa međunarodnim učešćem, Serbian Chemical Society, 9-12 jun 2015 Palić, Srbija, Book of Abstracts p. 362-363
2. **J. V. Senčanski**, I. S. Stojković-Simatović, S. V. Mentus, M. J. Vujković, *The proof of functionality of the recycled Li(Co-Mn-Ni)O₂ cathode material in aqueous lithium and sodium electrolytic solutions*, Fourth Conference of Young Chemists of Serbia, 5 novembar 2016, p. 89

BIOGRAFIJA AUTORA

Jelena Senćanski je rođena 25.09.1983. u Beogradu, Republika Srbija. Diplomirala je na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu 2009. godine. Od 2009. godine zaposlena je u Institutu za opštu i fizičku hemiju kao istraživač pripravnik. Poslediplomske studije je upisala 2009. godine i posle položenih ispita, 29. aprila 2010. godine odbranila master rad pod naslovom „Izrada baze ramanskih spektara minerala i primena na određivanje mineraloškog sastava vizantijske keramike“, čime je stekla akademski naziv mastera fizičkohemijskih nauka.

Od 1. januara 2011. godine učesnik je projekta *Litijum-jonske baterije i gorivne ćelije – istraživanje i razvoj*, čiji je nosilac Fakultet za fizičku hemiju a rukovodilac Prof. Slavko Mentus, redovni član Srpske Akademije Nauka i Umetnosti.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Јелена Сенћански _____

Број индекса _____ 317/09 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Рециклажа литијум јонских батерија са катодним материјалом $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јелена Сенћански

Број индекса 317/09

Студијски програм _____

Наслов рада Рециклажа литијум јонских батерија са катодним материјалом $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

Ментор др Милица Вујковић, научни сарадник, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

доц. др Ивана Стојковић Симатовић, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Рециклажа литијум јонских батерија са катодним материјалом $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

која је моје ауторско дело

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

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

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

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

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

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

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

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

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