

Универзитет у Београду - Хемијски факултет

Наставно-научном већу

Предмет: Образложење теме докторске дисертације кандидаткиње Јасмине (Јасминко) Мушовић, мастер хемичара

Тема: „Развој одрживе стратегије засноване на бифазним воденим системима и тетрабутилфосфонијум јонским течностима за издвајање критичних метала из катодног материјала литијум јонских батерија“

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Аналитичка хемија

1. Предмет научног истраживања

Фокус предложене докторске дисертације биће на испитивању и развоју одрживе стратегије засноване на бифазним воденим системима (БВС) и јонским течностима (ЈТ) за издвајање критичних метала из катодног материјала литијум јонских батерија.

Ова научна студија обухватиће следеће истраживачке правце:

Први део истраживања обухватаће испитивање процеса расподеле метала у бифазним воденим системима (БВС) са тетрабутилфосфонијум ЈТ и сулфатним солима. ЈТ су термички и хемијски стабилна једињења са ниским напоном паре, што их чини еколошки прихватљивим за примену у сепарационим процесима. Такође, ЈТ су такозвани дизајнирани растварачи тј. комбинацијом катјона и ањона је могуће подешавати њихова физичко-хемијска својства. Планирана је синтеза ЈТ са фосфонијум катјоном и комплексирајућим ањонима као што су лактат, гликолат, никотинат, диетилентриаминпентацетат, и др. који са изабраним металима граде комплексе различите стабилности. Најпре ће бити окарактерисана течно-течна равнотежа и одређени фазни дијаграми БВС а затим ће бити детаљно испитана расподела метала у овим системима. Такође ће бити одређене константе стабилности комплекса које граде метали и јонске течности како би се објаснили добијени резултати.

У другом делу истраживања биће урађена оптимизација екстракције изабраних метала из водених раствора. Детаљно ће бити испитани и оптимизовани услови екстракције, као што су састави БВС, рН, температура и односи фаза у БВС, у циљу добијања оптималних параметара екстракције односно високе ефикасности екстракције и сепарације испитиваних метала.

У трећем делу ће бити испитана примена оптимизованог БВС конкретно за екстракцију и сепарацију наведених метала из катодног материјала литијум јонских батерија из лужног раствора (односно сумпорне киселине у или без присуства оксиданса). С обзиром да је БВС заснован на ЈТ и сулфатима, а да су сулфатни анјони већ присутни у систему након лужења, формирање БВС се постиже подешавањем рН вредности раствора и евентуално додавањем сулфатне соли до претходно оптимално одређеног састава БВС.

У четвртном делу истраживања испитаће се примена ЈТ као самосталног средства за лужење или у комбинацији са стандардним лужним раствором са сумпорном киселином и испитани сви релевантни параметри лужења као што су време, температура, однос количине узорка и лужног раствора, однос компонената у лужном раствору итд.

2. Основне хипотезе

Литијум јонске батерије (ЛЈБ) су извор енергије које данас налазе широку примену у различитим областима. укључујући системе за складиштење енергије као што су хидроелектране, термоелектране, соларни системи, електрични уређаји, бицикли, возила, војна опрема, ваздухопловство и друге области. Катода је једна од кључних компонената ЛЈБ с обзиром на висок садржај метала—кобалта, литијума, никла и мангана, од којих су сви означени као критични у закону о критичним сировинама које је усвојила Европска Унија (енг. EU Critical Raw Material Act, Regulations (EU) 168/2013, (EU) 2018/858, 2018/1724, (EU) 2019/1020). Имајућу у виду прогнозиран вишеструки раст употребе наведених метала у наредним годинама и деценијама, неопходно је уложити значајне ресурсе у развој технологије рециклаже ових метала. ЛЈБ представљају изузетан секундарни извор наведених метала с обзиром да се из пола милиона тона батерија може издвојити преко 75.000 тона литијума и 60.000 тона кобалта [1]. Истраживање и развој метода за издвајање метала из катодног материјала литијум-јонских батерија су од суштинског значаја за подстицање циркуларне економије и осигуравање одрживе будућности употребе метала. Ове технологије морају бити ефикасне, једноставне са практичног аспекта, као и енергетски и еколошки прихватљиве [2].

Постојеће технике рециклирања батерија углавном се ослањају на пирометалуршке и хидрометалуршке методе. Пирометалургија има предност у погледу оперативне једноставности, али носи низ недостатака нарочито са аспекта енергетске потрошње, емитовања штетних гасова и занемаривања литијума приликом издвајања метала. Са друге стране, хидрометалургија је ефикасна метода за екстракцију метала из батерија која не захтева велику потрошњу енергије. Међутим, хидрометалуршке методе захтевају значајну потрошњу токсичних хемикалија и комплексне процедуре које нису у складу са одрживим развојем и принципима зелене хемије [3].

Јонске течности (ЈТ) представљају класу једињења које се састоје од великих органских катјона и различитих органских или неорганских анјона који су течни на температурама нижим од 100°C. ЈТ се могу сматрати „зеленијом“ алтернативом органским и неорганским токсичним растварачима, због своје неиспарљивости и незапаљивости [4]. До сада, фокус

је углавном био на примени хидрофобних ЈТ, које се могу користити и као екстрактанти и као растварачи. Међутим, ове ЈТ такође се суочавају са изазовима везаним за њихову велику вискозност, токсичност и знатно мањи број комбинација катјона и анјона који могу наградити хидрофобну ЈТ. Са друге стране, увођење хидрофилних ЈТ у концепт бифазних водених система представља обећавајућу алтернативу ка одрживим екстракционим процесима издвајања метала. Фокус ове дисертације ће бити на БВС са ЈТ који се формирају комбинацијом водених раствора ЈТ са воденим раствором сулфатне соли изнад одређене концентрације. Генерално, БВС са ЈТ представљају знатно погоднију алтернативу течностним системима јер је могуће адекватним избором ЈТ (односно одговарајућом комбинацијом катјона и анјона), друге компоненте БВС и релативно једноставном манипулацијом саставом система подесити карактеристике фаза БВС. Огромна предност БВС са ЈТ са аспекта зелене хемије је што се обе фазе састоје претежно од воде и неиспарљивих и нетоксичних конституената. Истовремено су карактеристике фаза довољно различите да се може постићи одлична селективност и висока ефикасност при издвајању једињења од интереса [4].

Последњих година, фокус истраживања издвајања метала из катодног материјала батерија је на развоју интегрисаних екстракционих система чије су главне предности мањи број корака и коришћење неконвенционалних растварача као што су ЈТ. Постоји више публикација, у којима је испитана примена БВС за екстракцију метала које се углавном фокусирају на селективну сепарацију метала—кобалта, никла и мангана, из катодних материјала различитих батерија. Patrício и сарадници су користили БВС засноване на полимерима и сулфатним солима, уз примену калијум тиоцијаната као комплексирајућег агенса за екстракцију кобалта, никла и гвожђа. Постигли су високе вредности ефикасности екстракције за кобалт, преко 99% док су ниже ефикасности добијене за гвожђе и никл (~12% и ~3%, редом) применом БВС са полиетиленгликолом 1500 у комбинацији са амонијум сулфатом. Испитан је и утицај рН вредности при чему су максимани фактори раздвајања између кобалта и гвожђа постигнути на рН=4 док за гвожђе и никл на рН=2 [5]. Даље, Leite и сарадници [6] су испитали БВС који се састоје од поллоксамера (кополимера) и натријум сулфата, уз додатак различитих екстракционих агенаса за екстракцију кобалта и бакра. Оптимизацијом услова екстракције (рН вредност, избор и концентрација агенса) постигли су високу вредност сепарационог фактора између бакра и кобалта од 322 на рН=6. Метода је такође примењена на реални узорак ЛЈБ у више узастопних корака екстракције. Саи и сарадници [7] су користили два БВС који се састоје од хидрофилне јонске течности и различитих соли за селективно раздвајање кобалта, никла и мангана. У првом кораку, раздвојени су кобалт и никл и заједно екстраховани у фазу богату јонском течносту, док је манган остао у фази богатој соли. У другом кораку, фаза богата јонском течносту је помешана са натријум хлоридом у циљу настанка новог БВС који је омогућио ефективно раздвајање кобалта и никла где је никл екстрахован у фази богатој соли а кобалт у фази богатој јонском течносту. Овај истраживачки тим је такође користио БВС који се састоји од полимера, аминокиселине и воде за екстракцију кобалта из реалног узорка.

Аминокиселина је претходно коришћена за лужење кобалта из реалног узорка, а затим је кобалт екстрахован са вредношћу ефикасности екстракције од 97% и чистоће од преко 95% додавањем тиоцијанатних јона у БВС.

Међутим, БВС са ЈТ који се могу користити за екстракцију метала из катодних материјала нису довољно истражени. У циљу ефикасне екстракције метала је уведен је кисели БВС, где је показана потенцијална примена за истовремено лужење и екстракцију метала из концентрованих киселих раствора [9]. Gras и сарадници [9] су искористили кисели БВС који се састоји од јонске течности, хлороводоничне киселине и воде за екстракцију кобалта и никла и доказали да се ефикасно раздвајање оба метала може постићи у једном кораку. Такође је наглашено да се екстракција оба метала може подесити променом температуре и на 50 °C је екстрахован кобалт у фазу богату јонском течношћу, са фактором раздвајања у односу на никл од 400. Овај истраживачки тим даље је развио свој приступ, предлажући методу једног лопца која комбинује лужење, екстракцију и електродепозицију у један јединствени процес, олакшавајући рециклирање никла и кобалта из никл-метал хидридних батерија [10]. Подешавањем услова екстракције, односно променом концентрације хлоридних киселине и соли, постигнуто је селективно одвајање кобалта и никла. Међутим, утврђено је да киселина утиче на накнадну електродепозицију кобалта па је као решење предложено увођење јонске течности у БВС. Након екстракције кобалта у фазу богату ЈТ променом количине воде у фази успешно је добијен чист метални кобалт. Међутим, избор хидрофилних ЈТ које су способне да формирају киселе БВС је ограничен у поређењу са конвенционалним БВС са ЈТ где је доступно мноштво опција. Разматрајући широк избор хидрофилних ЈТ и њихова прилагодљива својства, постоји значајан неискоришћен потенцијал у овим системима који треба истражити и пронаћи стратегију за побољшање ефикасности и одрживости рециклирања метала из катодног материјала батерија.

3. Циљ истраживања и очекивани резултати

Основни циљ докторске дисертације ће бити да се испита, развије и оптимизује течна течна екстракциона метода заснована на бифазним воденим системима са тетрабутилфосфонијум јонским течностима и сулфатима за издвајање метала из катодног материјала литијум јонских батерија.

Први корак ка овом циљу је испитивање утицаја ЈТ са тетрабутилфосфонијум катјоном и комплексирајућим анијонима као што су лактат, гликолат, никотинат, диетилентриаминпентацетат, и др. на грађење БВС у комбинацији са сулфатним солима. Најпре ће бити одређени фазни дијаграми за сваки појединачни систем (ЈТ + со + вода) и испитан утицај структуре конституената на формирање БВС. Такође, одређивање везних линија (нагиба и дужине) у саставу фазних дијаграма је од изузетне важности за каснију оптимизацију процеса екстракције. Биће испитан и дискутован механизам формирања БВС који је одговоран за раздвајање фаза код система са солима.

Следећи циљ је испитивање расподеле метала у БВС из водених раствора, одређивањем различитих екстракционих параметара (ефикасност екстракције, коефицијент екстракције и селективност). Такође, биће одређене константе стабилности комплекса које формирају метали и јонске течности у циљу испитавања колрелације између способности екстракције БВС и стабилности комплекса. Након избора најефикаснијег екстракционог система, биће урађена оптимизација БВС односно одређени оптимални параметри (рН, температура, концентрације БВС компонената и односи фаза у БВС) за даљу примену у екстракцији метала из реалних узорака односно литијум јонских батерија. Испитивање и оптимизација сваког појединачног корака је врло важна како би се на крају ефикасно изоловала супстанца од значаја, у одговарајућем облику и са задовољавајућом селективношћу. На крају, стандардне таложне методе биће примењене за изолацију метала из матрикса ЈТ или соли. Такође, циљ ће бити и да се испита примена ЈТ као самосталног средства за лужење или у комбинацији са стандардним лужним раствором са сумпорном киселином. Биће испитани сви релевантни параметри лужења као што су време, температура, однос количине узорка и лужног раствора, однос компонената у лужном раствору итд.

Као крајњи и свеобухватни циљ докторске дисертације биће предложен принцип интегрисане сепарационе методе, за издвајање и изолацију метала који улазе у састав литијум јонских батерија, у складу са принципима зелене хемије и одрживог развоја што би значајно допринело концепту валоризације електронског отпада (литијум јонских батерија).

На основу постављених циљева, очекује се да из предложене докторске дисертације проистекну следећи резултати истраживања:

- Успешна синтеза јонских течности са тетрабутилфосфонијум катјонима и комплексирајућим анјонима као што су лактат, гликолат, никотинат, диетилентриаминпентацетат и други и њихова карактеризација (потврда структуре).
- Одређени и потпуно окарактерисани тернарни фазни дијаграми нових бифазних водених система сачињених од ЈТ и сулфатних соли.
- Одређени параметри екстракције метала из водених раствора применом БВС са ЈТ.
- Одређене константе стабилности комплекса насталих између метала и ЈТ.
- Дефинисани оптимални услови екстракције метала из воденог раствора, односно одабран најефикаснији БВС и његов састав, температура и рН раствора и однос БВС фаза, при којима се постиже висока ефикасност екстракције и селективност.
- Примена оптималног БВС за екстракцију метала из реалних узорака односно литијум јонских батерија.
- Примена ЈТ као средства за лужење метала из литијум јонских батерија и одређени оптимални услови за лужење метала.
- Предложен интегрисани процес за издвајање метала из литијум јонских батерија заснован на бифазним воденим системима са јонским течностима.

4. Методе истраживања

У оквиру ове докторске дисертације биће коришћени следећи експериментални поступци, методе и технике:

- Приликом рада биће коришћене ЈТ са тетрабутилфосфонијум катјоном и комплексирајућим анијонима синтетисане на основу доступних процедура описаних у литератури, методом потенциометријске киселинско-базне титрације или реакцијом метатезе. Структуре синтетисаних ЈТ ће бити потврђене помоћу инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FTIR; енгл. Fourier-transform infrared spectroscopy). Све компоненте ће бити одмераване гравиметријски коришћењем аналитичке ваге са прецизношћу од $1 \cdot 10^{-4}$ g.
- Тернарни фазни дијаграми за различите БВС (ЈТ + со + вода) биће одређени применом визуелне методе титрације до тачке замућења на собној температури и атмосферском притиску. Цртање и фитовање експерименталних података ће бити извршено помоћу програма OriginPro 2016 и MathCad 2015. У циљу потпуне карактеризације фазних дијаграма биће одређене дужине и нагиби везних линија, као и тачни састави фаза (гравиметријски или експериментално). Концентрације ЈТ у горњој и доњој фази БВС биће одређене методом Уљ-вид спектроскопије (енгл. UV-Vis spectroscopy) или јонском хроматографијом (енгл. Ion chromatography).
- На основу добијених фазних дијаграма биће одређени услови за екстракцију тј. количине компонената бифазних водених система. Затим ће бити испитане расподеле метала из водених раствора и реалних узорака између фаза описаних БВС на основу којих ће се одредити екстракциони параметри, односно израчунати коефицијенти расподеле, ефикасности екстракције и селективности.
- Концентрације метала из раствора (БВС фаза и лужних раствора) биће одређене методом оптичке емисионе спектроскопије индуктивно спрегнуте плазме (енгл. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES).
- Константе стабилности комплекса биће одређене методом Уљ-вид спектроскопије (енгл. UV-Vis spectroscopy), применом спектрофотометријских титрација, а за одређивање броја врста и вредности константи стабилности биће коришћен програм НурСпес.
- Изолација метала из фазе богате ЈТ или фазе богате соли биће урађена применом таложних метода.

5. Литература

[1] K. Giza, B. Pospiech, J. Gega, Future Technologies for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries (LIBs) from Electric Vehicles—Overview of Latest Trends and Challenges, *Energies* (2023) 16, 5777. <https://doi.org/10.3390/en16155777>.

[2] J. Xie, Y.C. Lu, A retrospective on lithium-ion batteries, *Nat. Commun.* 11 (2020) 9–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16259-9>.

[3] J. Spooren, K. Binnemans, J. Björkmalm, K. Breemersch, Y. Dams, K. Folens, P. Kinnunen, Near-zero-waste processing of low-grade, complex primary ores and secondary raw materials in Europe: technology development trends. *Resources, Conservation and Recycling* 160 (2020) 104919. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104919>.

[4] M. G. Freire, A. F. M. Cláudio, J. M. M. Araújo, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids, *Chemical Society Reviews* 41(14) (2012) 4966. <https://doi.org/10.1039/C2CS35151J>.

[5] P. da R. Patrício, M.C. Mesquita, L.H.M. da Silva, M.C.H. Da Silva, Application of 862 aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), 863 iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach, *J. Hazard. Mater.* 193 864 (2011) 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.062>.

[6] D. da S. Leite, P.L.G. Carvalho, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, Hydrometallurgical separation of copper and cobalt from lithium-ion batteries using aqueous two-phase systems, *Hydrometallurgy*, 169 (2017) 245. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.002>.

[7] C. Cai, T. Hanada, A.T.N. Fajar, M. Goto, Novel Ionic Liquid-Based Aqueous Biphasic System with Amino Acids for Critical Metal Recovery from Lithium-Ion Batteries, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 61 (15) (2022) 5306. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00295>.

[8] C. Cai, A.T.N. Fajar, T. Hanada, R. Wakabayashi, M. Goto, Amino Acid Leaching of Critical Metals from Spent Lithium-Ion Batteries Followed by Selective Recovery of Cobalt Using Aqueous Biphasic System, *ACS Omega*, (2022). <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06654>.

[9] M. Gras, N. Papaiconomou, N. Schaeffer, E. Chainet, F. Tedjar, J.A.P. Coutinho, I. Billard, Ionic-Liquid-Based Acidic Aqueous Biphasic Systems for Simultaneous 874 Leaching and Extraction of Metallic Ions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 57 (2018) 1563–875 1566. <https://doi.org/10.1002/anie.201711068>.

[10] N. Schaeffer, M. Gras, H. Passos, V. Mogilireddy, C.M.N. Mendonça, E. Pereira, E. 857 Chainet, I. Billard, J.A.P. Coutinho, N. Papaiconomou, Synergistic Aqueous Biphasic 858 Systems: A New Paradigm for the “one-Pot” Hydrometallurgical Recovery of Critical 859 Metals, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 1769–1777. 860 <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05754>.