

GAZİ

JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES

## A Review on Cobalt Recovery from Waste Lithium Ion Batteries

Damla Nur Birlik<sup>a</sup>, Aysun Özkan<sup>b</sup>, Zerrin Günkaya<sup>c</sup>, Müfide Banar<sup>\*d</sup>

Submitted: 23.02.2024 Revised: 28.04.2024 Accepted: 01.06.2024 doi:10.30855/gmbd.0705A04

### ABSTRACT

With the increasing usage rates of lithium ion batteries used in energy storage, the management of the resulting waste has also increasingly important. The short lifespan of lithium ion batteries and the precious metals they contain require careful management of these wastes from a technical, environmental and economic perspective. Therefore, in the context of the recovery of precious metals such as cobalt from waste lithium ion batteries, in this article, literature studies on the recovery of cobalt from commonly used types of lithium ion batteries in the form of Nickel Manganese Cobalt and Lithium Cobalt Oxide have been evaluated. The literature review shows that the most commonly used methods are hydrometallurgical, pyrometallurgical and direct recovery methods. As the demand for lithium ion batteries increases in the coming years, the need to develop and optimize innovative methods for cobalt recovery will become even more important in achieving sustainability goals within energy storage systems.

**Keywords:** Recovery, Hydrometallurgy, Cobalt, Lithium Ion Batteries, Pyrometallurgy

<sup>a</sup> Eskişehir Technical University, Engineering Faculty, Dept. of Environmental Engineering 26555 - Eskişehir, Türkiye  
Orcid: 0009-0005-3891-9762  
e mail: damlanurbirlik@ogr.eskisehir.edu.tr

<sup>b</sup> Eskişehir Technical University, Engineering Faculty, Dept. of Environmental Engineering 26555 - Eskişehir Türkiye  
Orcid: 0000-0002-1036-7570

<sup>c</sup> Eskişehir Technical University, Engineering Faculty, Dept. of Environmental Engineering 26555 - Eskişehir Türkiye  
Orcid: 0000-0002-7553-9129

<sup>d</sup> Eskişehir Technical University, Engineering Faculty, Dept. of Environmental Engineering 26555 - Eskişehir Türkiye  
Orcid: 0000-0003-2795-6208

\*Corresponding author: mbanar@eskisehir.edu.tr

**Anahtar Kelimeler:** Geri kazanım, Hidrometalurji, Kobalt, Lityum iyon piler, Pirometalurji

## Atık Lityum İyon Pillerden Kobalt Geri Kazanımı Üzerine Bir Değerlendirme

### ÖZ

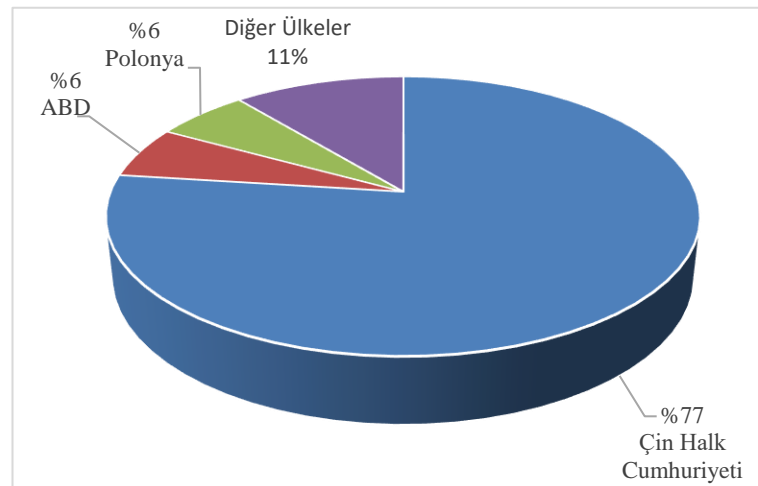
Enerji depolama alanında kullanılan lityum iyon pillerin kullanım oranlarının artmasıyla birlikte, ortaya çıkan atıkların yönetimi de giderek daha önemli hale gelmiştir. Lityum iyon pillerin kısa ömürlü olmaları ve içerdikleri değerli metaller, bu atıkların, teknik, çevresel ve ekonomik açıdan dikkatli bir şekilde yönetilmesini gerektirmektedir. Dolayısıyla, tükür lityum iyon pillerden kobalt gibi değerli metallerin geri kazanımı bağlamında bu makalede, yaygın olarak kullanılan Nikel Manganez Kobalt ve Lityum Kobalt Oksit formundaki lityum iyon pillerden kobalt geri kazanımıyla ilgili literatür çalışmaları incelenmiştir. Yapılan literatür taramasında en çok başvurulan yöntemlerin, hidrometalurjik, pirometalurjik ve doğrudan geri kazanım yöntemleri olduğu görülmüştür. Önümüzdeki yıllarda lityum iyon pillere olan talep arttıkça, kobalt geri kazanımı için inovatif yöntemlerin geliştirilmesi ve optimize edilmesi ihtiyacının, enerji depolama sistemleri içerisinde sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşabilmek açısından daha da önemli hale geleceği düşünülmektedir.

## 1. Giriş (Introduction)

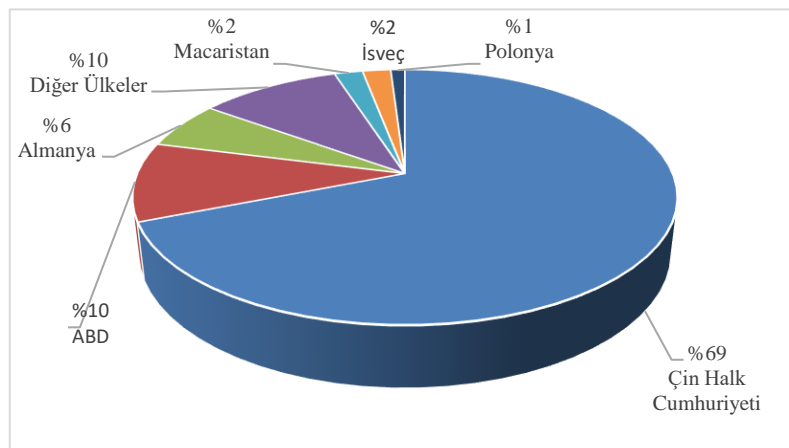
Son yıllarda dünyanın gündeminde olan küresel enerji krizi ve iklim değişikliği sonucunda meydana gelen sorunlar, insanları sürdürülebilir enerji kullanımına ve döngüsel ekonomi modeline geçmeye yönlendirmiştir. Bu yönelim sonucunda, fosil yakıtlara alternatif olmak üzere güneş, biyokütle, rüzgâr, dalga ve jeotermal gibi farklı tür yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yoğunlaşmıştır. Bunun da ötesinde enerjinin taşınabilir elektronikler ve elektrikli araçlar gibi diğer uygulama alanlarına verimli bir şekilde aktarılabilmesi ve kullanılabilmesi için de güç üretiminde enerji depolama sistemlerine olan talep artmıştır [1].

30 yıl önce dünyaya tanıtılan ve günümüze kadar çeşitli alanlarda kullanılan "lityum iyon piller (lithium ion batteries (LIB))", enerji depolama sistemleri arasında en yaygın kullanılan sistemlerdir [1]. LIB'ler, yüksek enerji kapasiteleri, yüksek açık devre voltajları, düşük deşarj oranları ve kullanılmadıklarında yavaş şarj kaybı özellikleri sayesinde elektrikli araçların (EVs) yanısıra, taşınabilir elektronik pazarı için de önemli hale gelmişlerdir [2]. Küresel pazarda üretilen LIB'lerin depolama kapasitesi 2019 yılı verilerine göre 1,2 milyon tonun üzerine (~218 GWh) çıkmıştır. Bu değer 2009 yılındaki 134.000 ton (25,6 GWh) kapasiteden 9 kat daha fazladır ve bu sayının yıllar içerisinde 12,7 milyon tonun (2500 GWh) üzerine çıkması beklenmektedir [1].

LIB'lerin dünyada en çok üretildiği ülkeler incelendiğinde, 2022 yılı verilerine göre Çin Halk Cumhuriyeti'nin %77'lik (893 GWh) bir üretim kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Bunu %6 oranla Polonya ve ABD takip etmektedir (Şekil 1a). 2027 yılında ise LIB üretiminde Çin Halk Cumhuriyeti'nin %69 (6197 GWh), ABD'nin %10 (908 GWh), Almanya'nın ise %6'lık (503 GWh) bir paya sahip olacağı öngörülmektedir (Şekil 1b).



(a)



(b)

Şekil 1. Dünyadaki LIB üretim miktarları [3] (a) 2022 yılı (b) 2027 yılı  
(Amount of LIB production in the world (a) 2022 year (b) 2027 year)

LIB'lerin kullanım ömürleri diğer pillerin kullanım ömürlerine göre daha kısadır. Küçük bir elektrikli ve elektronik cihaz içerisinde kullanılan LIB'nin ömrü 3-5 yıldır. Daha büyük cihazlarda ise bu ömür 5 - 10 yıl arasında değişmektedir. LIB'lerin diğer pil türlerine göre daha kısa ömürlü olmaları atık LIB oluşumunu da arttırmaktadır. Nitekim, 2012 yılında Dünya'da 10,7 ton olan atık LIB miktarı, 2020 yılında 250 tona yükselmiş olup, 2025 yılında ise 464 ton olacağı öngörülmektedir [4]. Dünya genelinde, hükümetler tarafından geri dönüşüm endüstrisine büyük yatırımlar yapılmasına rağmen, LIB'lerin geri dönüşüm oranı çok düşüktür. 2017 yılında atık LIB'lerin sadece %32'si geri dönüştürülebilmektedir. Bu geri dönüşüm oranının düşük olmasında,

- Etkili yasal bir düzenlemenin olmaması
- Etkin toplama sistemlerinin olmaması ve
- Atık lityum iyon pillerin geri dönüştürülmesinde eski ve çevre dostu olmayan teknolojilerin kullanılması gibi nedenler etkili olmaktadır [5,6].

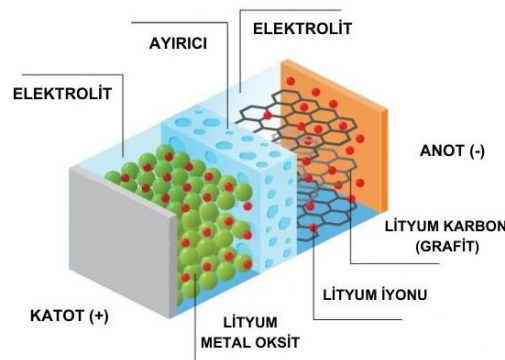
Ülkeler arasında değişiklik gösterse de LIB'lerin güvenilir, verimli ve ekonomik yönden etkin bir şekilde toplanıp, taşınıp tekrar kullanılmak üzere geri dönüştürülmesi ve değerli metallerin geri kazanım yöntemlerinde, hammadde ve bu alanda yapılan yatırımlar üzerinde değişiklikler gerekmektedir. Bu değişikliklerden birisi de "döngüsel ekonomi modeli"dir [4,7]. Döngüsel ekonomi modeli, hiçbir atık oluşumunun olmadığı doğal süreçleri taklit etmek üzerine kurulu bir ekonomi modelidir. Model içerisindeki aşamalar ve süreç içerisindeki çevresel, siyasi ve finansal koşullar birbirleriyle bağlantı içerisinde [6]. Atık LIB'lerin geri dönüşümünde döngüsel ekonomi modelinin uygulanması halinde birincil hammadde ihtiyacı, dolayısıyla birincil hammadde üretimiyle ilişkili kaynak tüketimi de azalacaktır [6].

## 2. Lityum İyon Pillerin Yapısı ve Türleri (Structures and Types of Lithium Ion Batteries)

LIB'ler, üreticilerine ve kullanım alanlarına bağlı olarak silindirik, prizmatik veya hücresel şekilde üretilirler. Genel olarak yapılarına bakıldığında;

- %20-26 oranında dış katmanı oluşturan demir nikel alaşımli veya alüminyum içerikli kasa,
- ~%17 oranında grafitten oluşan "anot",
- ~%27 oranında lityum ve metal oksitlerden oluşan "katot",
- %10-15 oranında dipolar çözücüler içerisinde çözülmüş olan yüksek lityum tuzları içeren "sıvı elektrolit",
- ~%13 oranında bakır, alüminyum folyo akım toplayıcı,
- %4-10 oranında katot ve anot kısmı birbirinden ayıran mikro boyutlu polimerik ayırıcı ve
- ~%4 oranında genellikle polivindendiflorit (PVDF) olarak tercih edilen "bağlayıcı"

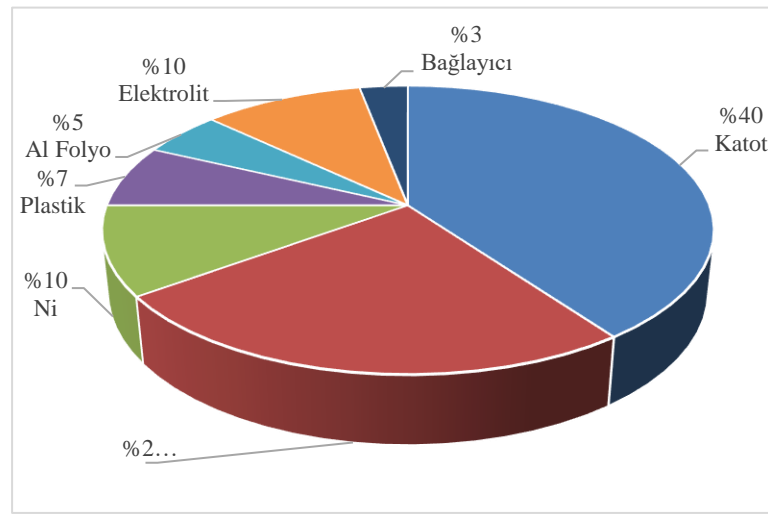
bulunur [4,8]. Anot, katot, sıvı elektrolit ve bağlayıcının bir lityum iyon pil içerisindeki görünüşleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Lityum tuzları, verilen akım ile deşarj yoluyla (+) değerlikli lityum iyonlarını anottan katoda doğru hareket ettirir. Bu süreçte oluşan tepkime ile elektron akışı devam eder. Kullanım sonucunda içi boşalmış olan LIB'lerin tekrar kullanılabilmesi için şarj edilmesi durumunda da katottan anota ve anottan katoda doğru iyonların hareketi gerçekleşmektedir.



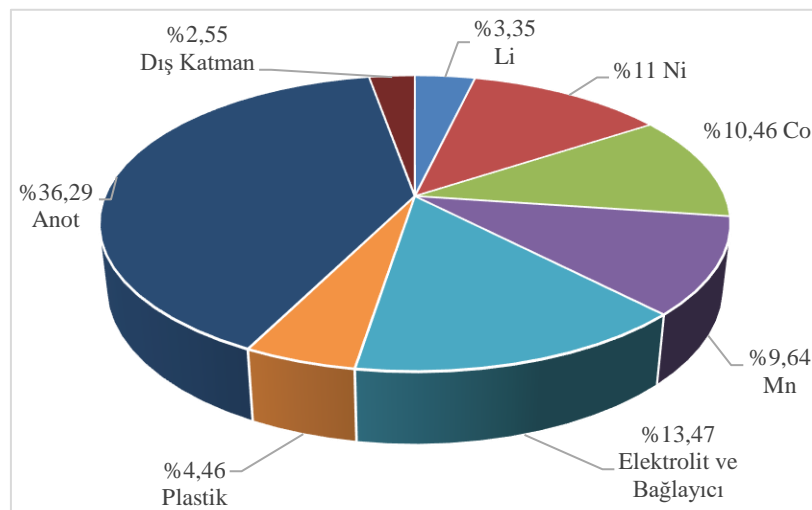
Şekil 2. Bir LIB'nin yapısı [9] (Structure of a LIB)

LIB'ler üzerine çalışan araştırmacıların zorlandıkları konulardan birisi "pillerin gruplandırılması" olmakla birlikte bu konudaki yaygın yaklaşım, "katot malzemelerine göre" gruplandırılmalarıdır. Buna göre LIB'ler, Lityum Kobalt Oksit (LCO), Lityum Demir Fosfat (LFP), Nikel Manganez Kobalt (NMC), Lityum Manganez Oksit (LMO) ve Nikel Manganez Alüminyum (NCA) olarak gruplandırılmaktadırlar [8]. Şekil 3'te en çok tercih edilen pillerden ikisi olan LCO ve NMC'nin içerikleri verilmiştir [7]. LCO tipi LIB'ler,  $\text{LiCoO}_2$  formülüne sahip olup ilk üretilen LIB türlerindedir. Katmanlı yapıya sahip olan LCO piller, düşük maliyetlidirler ve yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Daha çok akıllı telefonlar, dizüstü bilgisayarlar ve elde taşınması kolay olan aletlerde tercih edilirler [8].

NMC tipi lityum iyon piller ise  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  kimyasal formülüne sahip lityum iyon pillerdir. Kimyasal formülündeki x, y ve z değerleri, içerisinde bulundurduğu element konsantrasyonlarına göre değişiklik göstermektedir. Diğer pil türlerine göre daha fazla enerji depolamaları, uzun süre dayanıklı olmaları ve az bakım gerektirmeleri nedeniyle NMC tipi LIB'ler elektrikli araçlar, güneş panelleri ve akıllı telefonlarda tercih edilen başlıca pil türlerindedir. Pazarda payı giderek artış göstermekte olan bu LIB türleri de LCO piller gibi katmanlı yapıya sahiptir [8].



Şekil 3. LCO Tipi LIB içerikleri [5,10,11,16] (LCO Type LIB Components)



Şekil 4. NMC Tipi LIB içerikleri [12] (NMC Type LIB Components)

### 3. Lityum İyon Piller ve Kobalt (Lithium Ion Batteries and Cobalt)

Kobaltın küresel bazda kullanımı, öncelikli olarak şarj edilebilir batarya elektrotlarında görülmektedir.

Ayrıca gaz türbini motorları için süper alaşımlar, otomobiller için hava yastığı, petrol ve kimya endüstrisi katalizörler, elmas aletler, manyetik kayıt ortamları, mıknatıslar, çelik kuşaklı radyal lastikler, diş protezleri ve özel çelikler gibi üretim süreçlerinde de kobalt kullanılmaktadır [15].

Kobalt (Co), atom numarası 27 ve atom ağırlığı 58,93 g/mol olan bir elementtir. Kristal yapıya sahip olup genel olarak kübik, masif, kompakt ve tanesel olarak bulunmaktadır. Erime noktası 1495°C, kaynama noktası 2927°C, oksitlenme sıcaklığı ise 300°C olmakla birlikte oksitlenme kabiliyeti demirden düşüktür [13]. Kobaltın iki tür allotropik özelliği bulunmaktadır. Bunlardan ilki 417°C'nin altında baskın olup Hekzagonal Sıkı Paket (HSP) yapısına sahip olan  $\beta$ formudur. Bir diğer formu ise Yüzey Merkezli Kübik (YMK) yapıya sahip  $\alpha$ -formu olup, 417°C ile kobaltın erime noktası olan 1495°C sıcaklıkta baskın olmaktadır [14]. Yer kabuğunda 25 ppm düzeyinde bulunan kobalt; demir (Fe), nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn) ve manganez (Mn) minerallerinin bulunduğu yerlerde mevcuttur. Saf kobalt, maden olarak çok az alanda görülürken, alaşımların bileşimlerinde yüksek oranda bulunmaktadır. Kobaltın en bilinen kaynakları derin deniz nodül tabanları, tortul kaya Cu - Co yatakları, Ni - Co lateritleri, magmatik Ni - Co sülfid yatakları, deniz tabanı masif sülfid yatakları, demir oksit Cu - Au yatakları, meta sedimanter Co - Cu - Au yatakları olarak sıralanmaktadır [15]. Kobaltın endüstriyel ürün olarak kullanılabilmesini sağlayan hidrometalurji, pirometalurji, elektro geri kazanım ve vapometalurji olmak üzere başlıca 4 ekstraktif metalurji yöntemi bulunmaktadır. Hidrometalurji yönteminde, düşük miktarda asit kullanımı ile liç yaygın olarak tercih edilmektedir. Liçe çıkarılan cevherler; belirli sıcaklıkta ısıtılarak inorganik asitler (sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit) ile karıştırılmakta ve oksit içerikli kimyasallar ile çöktürülerek endüstriyel alanlarda kullanılabilir hale getirilmektedir. Pirometalurji yönteminde, cevherlerin içerisinden metallerin ısı yoluyla ayrılarak elde edilmesi gerçekleştirilir. Yaygın olarak eritme yoluyla geri kazanımın mümkün olduğu sülfür cevherlerinde, karbonatlı ve oksit bazlı kobaltlar üzerinde uygulanabilen bir yöntemdir. Elektro geri kazanım yönteminde, metal bakımından zengin çözeltinin süzülmesi işlemi gerçekleştirilir. Süzme işleminden sonra ısıtma ve elektroliz işlemleri ile kobaltın çelik tabaka üzerine çökmesi sağlanır. Vapometalurji yönteminde ise laterit cevherlerindeki kobaltın atmosfer basıncında çıkarılması sağlanmaktadır. İçerisinde metal içeriği bulunan cevher CO ve diğer gazlardan geçirilerek buharlaştırılır ve gazlar, kobalt birikimi için başka bir haznede toplanır [16].

Kobaltın batarya sektöründeki başlıca önemi, diğer metallerin kullanılmasıyla üretilen bataryalarda oluşan sorunların çözülmesidir. Örnek olarak nikel-metal hidrit bataryaların sahip olduğu aşınma ve kısa ömür döngüsü sorunları, batarya içerisine kobaltın eklenmesiyle çözülmüştür. Benzer bir şekilde, LIB'lerin sahip olduğu yüksek reaktivite özelliğinden kaynaklanabilecek yangın riski, LIB'lerin içeriğindeki %60 oranında kobalt ile azaltılmıştır [15].

Küresel olarak, 2019 yılında elektrikli araçların üretiminde 19.000 ton kobalt tüketildiği, 2030 yılına kadar 245 milyon elektrikli araç üretimi öngörüsüyle gerekli olacak kobalt talebinin ise yaklaşık 180.000 ton/yıl olacağı tahmin edilmektedir [17].

Dünya genelinde gerçekleştirilen kobalt üretiminin %98'i bakır ve nikel madenciliğinin yan üretimi olduğu için, kobalta olan talepte gözlemlenen artış, arzda sıkıntıya ve 2016 ile 2018 yılları arasında %311 oranında fiyat artışına neden olmuştur [17]. 2021 yılında ABD İçişleri Bakanlığı'nın yayımlanmış olduğu Jeoloji Araştırması Maden Emtia Raporu ile kobalt "en kritik 83 hammadde" arasında ilk on sırada yer almıştır [8]. Kobaltın en yaygın tüketicileri arasında ilk sırayı %32 oranıyla Çin Halk Cumhuriyeti almaktadır. Çin Halk Cumhuriyeti'ni %23 oranında Avrupa ülkeleri takip ederken, üçüncü sırada ise %18 ile ABD gelmektedir [18].

Kobaltın üretim verilerine bakıldığında, ABD'nin yayınladığı rapora göre Demokratik Kongo Cumhuriyeti %48,72 oranıyla dünyadaki en büyük kobalt rezervine sahiptir ve dünyadaki kobalt üretiminin %68,42'sini sağlamaktadır. Demokratik Kongo Cumhuriyeti'ni ikinci sırada Avustralya takip etmektedir. Avustralya %18,07 rezerve ve %3,1 oranında üretime sahiptir. Rusya Federasyonu, %3,01 kobalt rezervi ve %4,68 üretim yüzdesi ile üçüncü sırada yer almaktadır [19]. Türkiye'de ise kobalt daha çok laterit ve sülfid yatakları halinde yaygın olarak bulunmaktadır. Rezerv olarak çok düşük olarak bulunmakta olan kobalt, Bursa, Gümüşhane, Kastamonu, Manisa, Sivas ve Uşak'ta bulunmakta ve dünya rezervinin %0,43'ünü oluştururken; Türkiye %1,42 oranında bir üretime sahiptir. Türkiye'de kobaltın ithalat ve ihracat verileri düşük seviyelerdedir. 2020 yılı verileri incelendiğinde 991 kg kobalt ithalatına karşılık 7 kg ihracat gerçekleştirilmiştir. Bu değerler 2021 yılında 1000 kg kobalt ithalatı ve 2 kg kobalt ihracatı şeklinde olmuştur [13].

#### 4. Kobalt Geri Kazanım Yöntemleri (Cobalt Recovery Methods)

Günümüzde kobalta olan talep, oldukça büyük bir artış göstermiştir. Artan talebe karşılık maden olarak neredeyse tek bir ülke tarafından çıkarılmakta olan kobalt, kritik bir hammaddedir ve sürekli tedarik edilebilmesi için LIB'ler gibi kullanıldığı tüm kaynaklardan geri kazanılması üzerine çalışmalar yapılmalıdır. Bu çalışmada LIB'lerdeki kobaltın geri kazanım yöntemlerine odaklanılmış olup, özellikle LCO ve NMC tipi pillerde en fazla tercih edilen hidrometalurjik ve pirometalurjik geri kazanım yöntemleri ve son dönemde üzerinde çalışılan doğrudan geri kazanım yöntemleri ile ilgili çalışmalar incelenmiş olup, yöntemlerin her birinin kendine özgü avantaj ve dezavantajları Tablo 1'de verilmiştir [1].

Tablo 1. LIB geri kazanım yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları [8,20-22]  
(Advantages and disadvantages of LIB recovery methods)

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Hidrometalurji	Yüksek geri kazanım oranı Yüksek saflık Düşük enerji gereksinimi Az atık gaz oluşumu	Uzun işlem süresi Atık su oluşumu Atık su oluşumundan kaynaklı maliyet artışı Yüksek enerji tüketimi
Pirometalurji	Her türlü LIB üzerinde uygulanabilmesi Basit işlem Yüksek verim	Zehirli gaz oluşumu Li ve Mn'in geri kazanılamaması Yüksek enerji gereksinimi
Doğrudan Geri Kazanım	Süreç sonunda elde edilen malzemenin direkt kullanılabilmesi Diğer yöntemlere göre daha az çevresel etki Düşük enerji tüketimi	Çalışmaların henüz laboratuvar ölçekli olması Her LIB türünde uygulanamaması Yüksek saflıkta ürün elde etme zorluğu

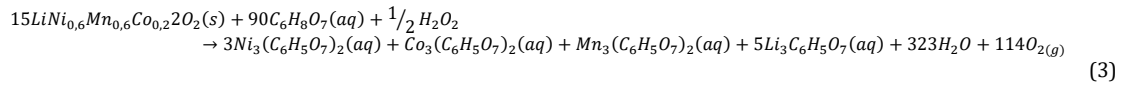
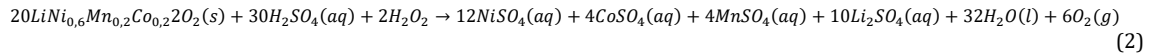
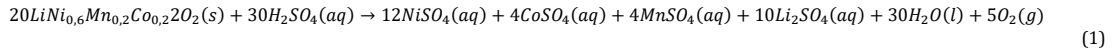
Atık LIB'lerin geri dönüşümünde öncelikle fiziksel olarak ayırım gerçekleştirilir. Mekanik arıtım denilen bu aşamada piller katot, anot ve çelik kasa gibi kısımlarına ayrılır ve çalışmalar, değerli metallerin en yaygın olarak bulunduğu katot üzerinde yapılır. Katot malzeme içerisinde bulunan değerli metallerin geri kazanımı için hazırlanan literatür çalışmaları incelendiğinde en çok "hidrometalurjik" ve "pirometalurjik" yöntemlerin kullanıldığı görülmüştür.

##### 4.1. Hidrometalurjik yöntemler (Hydrometallurgical methods)

Atık LIB'lerden değerli geçiş metallerini geri kazanabilmek için liç, ekstraksiyon, kristalizasyon ve çökeltme gibi hidrometalurjik işlemler tercih edilmektedir. Kobaltın geri kazanımında en yaygın olarak organik ve inorganik asitler yardımıyla liç yöntemi tercih edilmektedir. Liç işlemi metallerin geri kazanımının yanı sıra, aynı zamanda geri kazanılan değerli metalin kinetiğinde artışı da sağlamaktadır [8]. Santosh vd. (2021)'nin çalışmasında incelendiği üzere +3 değerlikteki Co'nun, liç işlemi sonunda +2 değerliğe sahip olduğu ve kinetiğinde artış gerçekleştiği gözlemlenmiştir [23]. Liç işlemlerinin verimliliğini etkileyen faktörler; sıcaklık, zaman, kullanılan asit ve indirgeyici maddenin türü, hacmi ve miktarı, katı - sıvı oranı olarak listelenebilir [4, 22]. Liç yönteminde, mekanik olarak ayırımı gerçekleştirilen atık pillerin katot malzemeleri alınarak organik veya inorganik asitler yardımıyla sıcaklık, katı - sıvı oranı (eğer kullanılacaksa indirgeyici madde hacmi ve miktarı) ve zaman faktörleri belirlenerek deneye tabi tutulan katot malzeme içerisinden Co'nun geri kazanımı gerçekleştirilmektedir (Şekil 5). İnorganik asit olarak en çok tercih edilen asitler sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) (1), nitrik asit ( $HNO_3$ ), hidroklorik asit ( $HCl$ ) olup, liç kinetiğinin artması için indirgeyici maddeler de kullanılmaktadır (2). Tercih edilen organik asitler ise sitrik asit, malik asit ve askorbik asittir (3). En yaygın kullanılan indirgeyici madde "hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ )" tir.  $H_2O_2 + 3$  değerliğe sahip Co'nun +2'ye indirgenmesini sağlayarak liç verimini artırmaktadır. Hidrojen peroksit dışında indirgeyici olarak askorbik asit, laktoz ve glikoz da tercih edilmektedir.



Şekil 5. Liç yöntemi genel akış şeması (General flowchart of leaching method)



Hidrometalurjik yöntemlerle atık LIB'lerden kobalt geri kazanım çalışmalarındaki koşullar Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2. Hidrometalurjik yöntemlerle kobalt geri kazanımı ile ilgili çalışmalar (Studies on cobalt recovery by hydrometallurgical methods)

Asit	İndirgeyici	Liç Süresi, saat	Katı/Sıvı Oranı (S/L), g/L	Sıcaklık, °C	Co Geri Kazanım Verimi, %	Referans
1,5 mol/L p-toluen sülfonik asit	%0,9 (v/v) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	80	80	94	[24]
1 M asetik asit 20 g/L tanik asit	-	4	20	25	94	[25]
0,02 M askorbik asit	0,5 M laktik asit	6	2	90	98	[23]
2,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	1	0,02	50	90	[26]
2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 g/L hidrazin sülfat (N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> )	1	50	80	96	[27]
1,5 M sitrik asit 1 M malik asit		0,5	20	95	95 (1,5 M sitrik asit) 98 (1 M malik asit)	[28]
1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%4 (v/v) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,5	30	70	98,5	[29]
1,5 M malik asit	0,6 g/g üzüm çekirdeği	3	20	80	92	[30]

Tablo 2'deki literatür çalışmaları incelendiğinde, hidrometalurjik yöntemle kobalt geri kazanım sürecinde inorganik asit kullanımında daha çok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldığı, indirgeyici madde olarak ise yaygın olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tercih edildiği görülmüştür. Farklı sıcaklık koşulları ve çözelti hacimleri ve katı-sıvı oranları ile yapılan çalışmalarda %90'ın üzerinde geri kazanım veriminin elde edildiği görülmüştür. Organik asit kullanılarak gerçekleştirilen hidrometalurjik yöntemle geri kazanımda ise asit türleri çeşitlilik göstermekte olup, farklı çözelti hacimleri ve sıcaklıklarda %90'ın üzerinde geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir.

#### 4.2. Pirometalurjik Yöntemler (Pyrometallurgical methods)

Pirometalurjik proseslerde, redoks reaksiyonlarını tetiklemek ve değerli metalleri saflaştırarak organik bileşenleri ve karbonu yakmak için yüksek sıcaklıklar (400°C – 900°C) kullanılır [31]. Yakma, kalsinasyon ve piroliz, katot malzemelerini geri kazanım için gerçekleştirilen ısı işlemlerinden birkaçıdır [5]. Kimyasal reaksiyonları engelleyen ve metal geri kazanım etkinliğini azaltan PVDF ve grafit gibi organik bileşenleri ortamdan uzaklaştırmak için hidrometalurjik işlemlerden önce de termal ön işlem uygulanabilir. Ayrıca ısı işlem sırasında organik bağlayıcının uzaklaştırılması, aktif maddenin akım toplayıcıdan mekanik bir işlemle ayrılmasını kolaylaştırır. Literatürde, PVDF bağlayıcının ve organik bileşenlerin uzaklaştırılabilmesi için alternatif yöntemler araştırılmış ve n-metil-2-pirolidon (NMP) ve benzeri iyonik sıvılar gibi bazı organik çözücülerle uzaklaştırılabileceği gözlemlenmiştir. Ancak kullanılan kimyasalların yüksek maliyeti ve meydana getirdiği olumsuz çevresel etkiler kullanımda kısıtlamalara neden olmaktadır [32].

Atık LIB'lerde pirometalurjik yöntemler, kolay ölçeklendirme ve işlem süresinin kısa olması nedeniyle daha fazla tercih edilmektedir. Ayrıca atık pillerden oluşabilecek sızıntı şeklinde güvenlik problemi de yoktur. Yakma ve piroliz süreçlerinde meydana gelebilecek gaz oluşumu emisyonlara neden olmaktadır; ancak meydana gelen gaz toplanabilir [31, 32]. Pirometalurjik yöntemler kullanılarak Co

geri kazanımı için yapılmış olan çalışmalar ve ilave işlemler Tablo 3'te listelenmiştir.

Tablo 3. Pirometalurjik yöntemlerle kobalt geri kazanımı ile ilgili çalışmalar (Studies on cobalt recovery by pyrometallurgical methods)

Yöntem	Sıcaklık, °C	Süre, dk	Isıtma hızı, °C/dk	İlave işlem	Co Geri Kazanım Verimi, %	Referans
Tavlama	500	120	10	4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 g/mL S/L 80°C, 30 dk liç	99	[33]
Karbotermal indirgeme	700	60	10	Saf su 0°C	100	[34]
Kalsinasyon	600	240	-	20 g/L, 90 dk liç 0,65 M Glisin %5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 g/L S/L 62,5°C, 2 saat liç	89	[35]
Piroliz	450	60	10	0,4 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 g/L S/L 80°C, 1 saat liç	99,5	[12]
Piroliz	500	15	10	Ultrasonik temizleme 40 g/L S/L 2 L/dk havalandırma hızında yüzdürme	%96,88 katot geri kazanım verimi	[36]
Piroliz	550	15	10	1800 rpm hız, 28°C sıcaklık 40 g/L katı-sıvı oranı 2 L/dk havalandırma hızı n-Dodekan ve Metil İzobütl Karbinol (MIBC) ile yüzdürme	%98 katot geri kazanım verimi	[37]
Kalsinasyon	700	120	-	1,2 M Malik Asit 40 g/L S/L %1,5 (v/v) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 90°C, 30 dk liç	94,3	[38]
Kalsinasyon	610	300	-	1,5 M laktik asit %0,5 (v/v) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20 g/L S/L 70°C, 20 dk liç	98,9	[39]

Tablo 3'teki çalışmalar incelendiğinde, katot malzeme içerisinde bulunan PVDF bağlayıcının katot malzemeden uzaklaştırılması için piroliz, kalsinasyon, tavlama ve karbotermal indirgeme yöntemlerinin tercih edildiği görülmektedir. Piroliz uygulanan çalışmalara bakıldığında ise yaygın olarak 10°C/dk ısıtma hızında N<sub>2</sub> atmosferinde çalışıldığı görülmüştür. İncelenen diğer literatür çalışmaları içerisinde PVDF bağlayıcının, n-metil-2-pirolidon (NMP) ve iyonik sıvılar ile çözünebileceğinden bahsedilmiştir [31]. Ancak tercih edilebilecek çözeltilerin yüksek maliyetleri ve safsızlıkları giderme konusundaki eksiklikleri nedeniyle süreç içerisinde giderimi ölçeklendirmek zor olmaktadır. Ayrıca NMP gibi organik çözücülerin kullanımı beraberinde olumsuz çevresel etkiler meydana getirmektedir. Bu nedenle termal işlemlerin varlığı önem kazanmaktadır.

#### 4.3. Doğrudan geri kazanım (Direct recovery)

Doğrudan geri kazanım, orijinal bileşik yapılarını koruyarak LIB'lerin aktif malzemelerini doğrudan toplamak ve geri kazanım için önerilen bir geri kazanım yöntemi olup, pil malzemelerinin orijinal kimyasal yapısını ve işlem değerini doğrudan geri kazanarak ve yeniden kullanarak korumak için bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Bu süreçte, ana geri kazanım "hedefi" olan aktif malzemelerin kimyasal olarak parçalanmasını önlemek için pil bileşenleri öncelikle fiziksel ayırma yöntemleri, manyetik ayırma ve ılımlı bir termal işlem kullanılarak ayrıştırılır. Doğrudan geri kazanım yaklaşımının başlıca avantajları şunlardır:

- Nispeten basit bir süreç,
- Aktif malzemelerin rejenerasyondan sonra doğrudan yeniden kullanılabilmesi,
- Pirometalurji ve hidrometalurjik yöntemlere oranla daha düşük emisyonlar ve daha az ikincil kirliliğe sahip olmasıdır.

Doğrudan geri kazanım sürecinin başlıca dezavantajları ise şu şekilde sıralanabilir:

- Tam aktif malzeme kimyasına dayalı titiz bir ayıklama/ön işleme gerektirmesi,



- Tutarlı yüksek saflık ve bozulmamış kristal yapıyı garanti etmenin zor olması ve bu durumun akü endüstrisinin gerektirdiği titiz standartları karşılayamaması,
- Şimdiye kadar sadece laboratuvar ölçeğinde var olan kanıtlanmamış bir teknoloji olması,
- Girdi akışı değişikliklerine karşı önemli ölçüde hassas olması,
- Esnek olmayan bir süreç olmasıdır [40].

Genel olarak, doğrudan geri kazanım süreci pirometalurjik ve hidrometalurjik süreçlere oranla hem ekonomik faydalara hem de daha az sera gazı emisyonuna sahiptir. Üretim atıklarını geri kazanmak için düşük enerji tüketimli doğrudan geri kazanım süreci kullanılabilir [41].

Doğrudan geri kazanım yöntemi, ön arıtım, geri kazanım ve rejenerasyon olmak üzere üç ana aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, iki adımlı bir ön arıtım gerçekleştirilmektedir. Birinci aşamanın ilk adımında pillerin oluşturabileceği kısa devre gibi riskli durumların önlenmesi için çözelti içerisinde bekletilerek pillerin boşaltılması sağlanır. İkinci adımda ise boşaltılmış olan pilin içerisinden katot aktif malzemenin alınabilmesi için manuel olarak ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Manuel olarak ayırma işleminde ortaya çıkabilecek gaz sorunlarının oluşmaması için süperkritik sıvı olarak CO<sub>2</sub> kullanımıyla elektrolit ekstraksiyonu uygulanabilmektedir [42].

Bir diğer ön arıtım yöntemi olarak kabul edilen delaminasyon yönteminde ise katot malzeme diğer pil elemanlarından manuel olarak ayrılır. Ancak bu süreç içerisinde de PVDF bağlayıcı engel olarak çıkar. Bu yöntem içerisinde de amaç katot malzemenin içerisinden PVDF ve Al folyonun uzaklaştırılmasıdır. PVDF termal olarak 350–600°C sıcaklık aralığında katot malzemedan uzaklaşır. Yapılan literatür taramalarında 550°C'de azot gazı atmosferinde gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde bu ayrılmanın başarılı olduğu görülmüştür [42].

Geri kazanım aşamasında ise piroliz sonunda elde edilen ürünün köpük ile yüzdürülmesi sağlanarak işlem sonunda katot malzemedeki hidrofilik ve grafit tozları hidrofobik hale gelir. Köpük yüzdürme yöntemiyle hidrofobik olan grafit tozları hava kabarcıklarına tutunarak köpük ürünü oluştururken, katot malzeme hidrofil kısımda kalır. Bu süreç iki malzemenin birbirinden ayrılmasını kolaylaştırır ve ilerleyen aşamalarda katot aktif malzemenin saflığında artış sağlar [43].

Rejenerasyon aşamasında, süreç içerisinde geri kazanılan katot malzemenin elektriksel temas ve kapasite kaybına uğraması nedeniyle kapasitesinin eski haline getirilmesi için işlemler yapılmaktadır. Bu işlemler katı hal (solid-state), hidrotermal, redoks aracı, iyonotermal ve elektrokimyasal relithitasyon (yeniden işleme) gibi rejenerasyon işlemleridir. Katı hal relithitasyon işleminde, katot malzemenin yeniden oluşturulabilmesi için lityum karbonat (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ve lityum nitrat (LiNO<sub>3</sub>) reaktifleri kullanılmaktadır. Reaktiflerin yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ile toz parçacıkları yoğunlaşarak katot malzemenin yeniden oluşumu sağlanır [44]. Hidrotermal relithitasyonda ise kapalı bir hidrotermal reaktör içerisinde lityum içerikli çözeltiler kullanılmaktadır. Katı hal yöntemiyle karşılaştırıldığında bu yöntemde daha düşük sıcaklıkla işlem yapılabilir [45]. Redoks aracı relithitasyonda, süreçte kullanılan lityum kaynakları ile katot malzeme arasında yük değişimi gerçekleştirilir. Sıcaklık, basınç gereksinimini azaltmak ve malzemenin kinetiğini iyileştirebilmek için hidrotermal relithitasyon ile birleştirilerek de uygulanabilmektedir [46]. İyonotermal relithitasyonda, lityum kaynağı olarak iyonik sıvıların içerisindeki lityum tuzları kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemde katot malzemesinin iyileştirilebilmesi için ek işlemlere gerek duyulabilir [47]. Elektrokimyasal relithitasyonda ise lityum içerikli çözelti içerisinde katot malzeme, platin anot ve gümüş (Ag) ya da gümüş klorür (AgCl) referans elektrotlu üçlü bir sistem kurulmasıyla katot malzeme içerisine lityum iyonlarının yerleştirilmesi sağlanır [48].

Doğrudan geri kazanım yöntemlerinin uygulanmış olduğu çalışmalar Tablo 4'te verilmiştir. Çalışmalara bakıldığında sonuçların metal geri kazanımı olarak değil var olan malzemenin kapasitesinin iyileştirilmesi yönünde uygulamalar yapıldığı görülmüştür. Çalışmalarda doğrudan geri kazanım yönteminin daha çok, daha basit yapılı piller üzerinde uygulandığı gözlemlenmiştir.

Tablo 4. Doğrudan geri kazanım yöntemleri ile ilgili çalışmalar (Studies on direct recovery methods)

Pil Türü	Yöntem	Sıcaklık	Zaman	Verim	Referans
NMC	Termal Relithitasyon	950°C	-	114 mAh/g kapasite	[49]
LCO	Hidrotermal Relithitasyon	180°C	2 saat	98 mAh/g kapasite	[50]
LCO	Hidrotermal Tavlama	220°C 800°C	4 saat 4 saat	141,9 mAh/g kapasite	[45]
NMC	Hidrotermal Tavlama	220°C 850°C O <sub>2</sub> atmosferi	4 saat 4 saat	122,6 mAh/g kapasite	[51]
LCO	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile Katı Faz Sinterleme	850°C	-	140,1 mAh/g kapasite	[52]
LCO	Hidrotermal	80°C	6 saat	132,9 mAh/g kapasite	[53]

### 3. Sonuç (Conclusion)

Önümüzdeki yıllarda bataryalar ve LIB'lerin kullanım oranlarının daha da fazlaşması, gerek Avrupa Birliği Yeşil Mutabakatı gerekse Döngüsel Ekonomi Eylem Planları kapsamında değerli metal geri kazanımının öneminin de artacağı anlamına gelmektedir. Bu artış beraberinde hammadde tedariği, atık oluşumu ve maliyet gibi birtakım sorunları da getirmekte dolayısıyla hem ülkeler hem de araştırmacılar LIB'lerin içindeki değerli metallerin geri kazanımı ile ilgili çalışmalarını artırmaktadırlar.

LIB'lerin katot malzemelerindeki metaller hem ekonomik hem de miktar olarak oldukça önemlidir. Katot malzeme içerisindeki değerli metallerden birisi olan kobalt, dünya çapında kritik metal olarak ilk 10 element arasında yer almaktadır. Kobaltın çıkarıldığı bölgelerin politik durumları, miktar olarak da sınırlı olması, hammadde tedariği ve ekonomik açıdan kobaltı ithal eden ülkelere zorluk oluşturabilmektedir. LIB'lerden kobalt geri kazanımı, sürdürülebilir kaynak yönetimi açısından önemlidir.

Bu kapsamda, Avrupa Birliği'nde 28 Temmuz 2023 tarihinde yayımlanan Bataryalar ve Atık Bataryalara İlişkin Yönetmelik ile aktif malzemelerde bulunan ve batarya üretim atıklarından veya tüketim sonrası atıklardan geri kazanılan kobalt, lityum, kurşun veya nikelin yüzdelere içeren dokümanın batarya ile birlikte sunulma yükümlülüğü gelmiştir. Ayrıca, üreticilerin endüstriyel, elektrikli araçlar ve belirli otomotiv bataryalarında geri dönüştürülmüş metal için minimum yüzde eşiklerini de karşılaması gerekecektir. Avrupa Yeşil Mutabakatı kapsamında önemli bir başarı olan bu yönetmelik, bataryaları, malzemelerin tedarik edilmesinden toplanmasına, geri dönüştürülmesine ve yeniden kullanılmasına kadar tüm yaşam döngüleri boyunca sürdürülebilir hale getirerek AB'nin hem döngüsel ekonomiyi hem de sıfır kirlilik hedeflerini öne çıkarmaktadır. Yeni kurallar, Avrupa'nın temiz enerjiye geçişini destekleyen ve yakıt ithalatına bağımlılığı azaltan, rekabetçi ve sürdürülebilir batarya endüstrisinin geliştirilmesini teşvik eden temel bir çerçeve oluşturmaktadır.

Sonuç olarak, toplanan tüm bataryalarda özellikle bakır, kobalt, lityum, nikel ve kurşun gibi değerli metallerin geri kazanımı sağlanmalı ve daha verimli ve inovatif çözüm önerileri geliştirilmelidir.

### Teşekkür (Acknowledgment)

Bu çalışma, Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Komisyonu 23LÖT177 No'lu proje ve TÜBİTAK 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı 1649B022314782 No'lu proje kapsamında desteklenmektedir

### Çıkar Çatışması Beyanı (Conflict of Interest Statement)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması bildirilmemiştir.

## Kaynaklar (References)

- [1] R. Zhang, X. Shi, O. C. Esan, and L. An "Organic Electrolytes Recycling From Spent Lithium-Ion Batteries," *John Wiley and Sons Inc. in Global Challenges* vol. 6, no. 12, June 2022. doi:10.1002/gch2.202200050
- [2] S. Windisch-Kern, E. Gerold, T. Nigl, A. Jandric, M. Altendorfer, B. Rutrecht, S. Scherhauser, H. Raupenstrauch, R. Pomberger, H. Antrekowitsch, and F. Part "Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies," *Waste Management*, vol. 138, pp. 125–139, February 2022. doi:10.1016/j.wasman.2021.11.038
- [3] V. Henze, "China's Battery Supply Chain Tops BNEF Ranking for Third Consecutive Time, with Canada a Close Second," *BloombergNEF*, Nov. 12, 2022. [Online]. Available: <https://about.bnef.com/blog/chinas-battery-supply-chain-tops-bnef-ranking-for-thirdconsecutive-time-with-canada-a-close-second/> [Accessed: Sept. 10, 2023].
- [4] M. Kaya, "State-of-the-art lithium-ion battery recycling Technologies," *Circular Economy*, vol. 1, no. 2, pp. 100015, December 2022. doi:10.1016/j.cec.2022.100015
- [5] G. Mishra, R. Jha, A. Meshram and K. K. Singh "A review on recycling of lithium-ion batteries to recover critical metals," *Journal of Environmental Chemical Engineering* vol. 10, no. 6, pp. 108354, December 2022. doi:10.1016/j.jece.2022.108534
- [6] O. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter and R. Serna-Guerrero, "A critical review of lithium-ion battery recycling processes from a circular economy perspective," *MDPI In Batteries* vol. 5, no. 4, pp. 60-93, November 2019. doi:10.3390/batteries5040068
- [7] Y. Shen, "Recycling cathode materials of spent lithium-ion batteries for advanced catalysts production," *Journal of Power Sources* vol. 528, April 2022. doi:10.1016/j.jpowsour.2022.231220
- [8] A. B. Botelho Junior, S. Stopic, B. Friedrich, J. A. Soares Tenório and D. C. R. Espinosa, "Cobalt recovery from li-ion battery recycling: A critical review," *MDPI In Metals*, vol. 11, no. 12, December 2021. doi:10.3390/met11121999
- [9] B. Chapman "How Does a Lithium-Ion Battery Work?" Let's Talk Science," Sept. 23, 2019 [Online]. Available: <https://letstalkscience.ca/educational-resources/stem-incontext/how-does-a-lithium-ion-battery-work> [Accessed: Mar. 29, 2023].
- [10] A. W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler and V. Hacker "Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metaloxide and olivin-type cathodes," *RSC Advances*, vol. 4, no. 7, pp. 3633–3642, November 2013. doi:10.1039/c3ra45748f
- [11] J. J. Roy, B. Cao and S. Madhavi "A review on the recycling of spent lithium-ion batteries (LIBs) by the bioleaching approach," *Chemosphere*, vol. 282, November 2021. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130944
- [12] R. Tao, P. Xing, H. Li, Y. Wu, S. Li and Z. Sun "Full-component pyrolysis coupled with reduction of cathode material for recovery of spent LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> lithium-ion batteries," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 9, no. 18, pp. 6318–6328, April 2021. doi:10.1021/acssuschemeng.1c00210
- [13] F. Arıkan, "Dünyada ve Türkiye'de Kobalt," Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA), 2022. [Online]. Available: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/madenserisi/kobalt.pdf> [Accessed: Mar. 24, 2023].
- [14] S. Ndlovu, "The wear properties of tungsten carbide-cobalt hardmetals from the nanoscale up to the macroscopic scale," Ph.D. dissertation, Erlangen-Nürnberg Univ., Erlangen, Deutschland, 2009.
- [15] İstanbul Maden İhracatçıları Birliği "Kobalt Yataklarının Durumu, İşletmeciliği ve Geleceği," 2023. [Online] Available: <https://imib.org.tr/maden/kobalt/> [Accessed: Feb. 20, 2024]
- [16] S. H. Farjana, N. Huda and M. A. P. Mahmud, "Life cycle assessment of cobalt extraction process," *Journal of Sustainable Mining*, vol. 18, no. 3, pp. 150-161, August 2019. doi:10.1016/j.jsm.2019.03.002
- [17] J. C. Y. Jung, P. C. Sui, and J. Zhang "A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments," *Journal of Energy Storage*, vol. 35, March 2021. doi:10.1016/j.est.2020.102217
- [18] U.S. Department of Interior, "Mineral Commodity Summaries," *U.S. Geological Survey*, January 2022. doi:10.3133/mcs2022
- [19] U.S. Department of Interior, "Mineral Commodity Summaries," *U.S. Geological Survey*, January 2023. doi:10.3133/mcs2023
- [20] E. Asadi Dalini, Gh. Karimi, S. Zandevakili and M. Goodarzi "A review on environmental, economic and hydrometallurgical processes of recycling spent lithium-ion batteries," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 42, no. 7, pp. 451-472, July 2020. doi:10.1080/08827508.2020.1781628
- [21] M. B. Mansur, A. S. Guimaraes and M. Petranikova, "An overview on the recovery of cobalt from end-of-life lithium ion batteries," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 43, no. 4, pp. 489-509, February 2021. doi:10.1080/08827508.2021.1883014

- [22] L. F. Zhou, D. Yang, T. Du, H. Gong, and W. B. Luo "The Current Process for the Recycling of Spent Lithium Ion Batteries," *Frontiers in Chemistry* vol. 8, December 2020. doi:10.3389/fchem.2020.578044
- [23] G. Santhosh, and G. P. Nayaka "Cobalt recovery from spent Li-ion batteries using lactic acid as dissolution agent," *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 3, pp. 100122, July 2021. doi:10.1016/j.clet.2021.100122
- [24] J. Liu, T. Y. Mak, Z. Meng, X. Wang, Y. Cao, Z. Lu, D. W. Suen, X. Lu and Y. Tang "Efficient recovery of lithium as  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and cobalt as  $\text{Co}_3\text{O}_4$  from spent lithium-ion batteries after leaching with p-toluene sulfonic acid," *Hydrometallurgy*, vol. 216, pp. 106012, February 2023. doi:10.1016/hydromet.2022.106012
- [25] E. Prasetyo, W. A. Muryanta, A. G. Anggraini, S. Sudibyo, M. Amin and M. Al Muttaqii, M. "Tannic acid as a novel and green leaching reagent for cobalt and lithium recycling from spent lithium-ion batteries," *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 24, no. 3, pp. 927-938, February 2022. doi:10.1007/s10163-022-01368-y
- [26] N. Vieceli, R. Casasola, G. Lombardo, B. Ebin and M. Petranikova "Hydrometallurgical recycling of EV lithium-ion batteries: Effects of incineration on the leaching efficiency of metals using sulfuric acid," *Waste Management*, vol. 125, pp. 192-203, April 2021. doi:10.1016/j.wasman.2021.02.039
- [27] J. Yang, L. Xing Jiang, F. Yang Liu, M. Jia and Y. Qing Lai "Reductive acid leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries using hydrazine sulfate as reductant," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 30, no. 8, pp. 2256-2264, August 2020. doi:10.1016/S1003-6326(20)65376-6
- [28] B. Musariri, G. Akdogan, C. Dorfling and S. Bradshaw, S. "Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries," *Minerals Engineering*, vol. 137, pp. 108-117, June 2019. doi:10.1016/j.mineng.2019.03.027
- [29] X. Chen, C. Guo, H. Ma, J. Li, T. Zhou, L. Cao and D. Kang "Organic reductants based leaching: A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries," *Waste Management*, vol. 75, pp. 459-468, May 2018. doi:10.1016/j.wasman.2018.01.021
- [30] Y. Zhang, Q. Meng, P. Dong, J. Duan and Y. Lin "Use of grape seed as reductant for leaching of cobalt from spent lithium-ion batteries," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 66, pp. 86-93, October 2018. doi:10.1016/j.jiec.2018.05.004
- [31] G. Lombardo, B. Ebin, B. M. Steenari, M. Alemrajabi, I. Karlsson and M. Petranikova "Comparison of the effects of incineration, vacuum pyrolysis and dynamic pyrolysis on the composition of NMC-lithium battery cathode-material production scraps and separation of the current collector," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 164, pp. 105142 January 2021. doi:10.1016/j.resconrec.2020.105142
- [32] C. Liu, J. Lin, H. Cao, Y. Zhang and Z. Sun, "Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 228, pp. 801-813, August 2019. doi:10.1016/j.jclepro.2019.04.304
- [33] N. Wei, Y. He, G. Zhang, Y. Feng, J. Li, Q. Lu and Y. Fu, "Recycling of valuable metals from spent lithium-ion batteries by self-supplied reductant roasting," *Journal of Environmental Management*, vol. 329, pp. 117107, March 2023. doi:10.1016/j.jenvman.2022.117107
- [34] T. Rostami, B. Khoshandam and S. Maroufi "Recovery of lithium, cobalt, nickel, and manganese from spent lithium-ion batteries through a wet-thermal process," *Materials Research Bulletin*, vol. 153, pp. 111897, September 2022. doi:10.1016/j.materresbull.2022.111897
- [35] M. Sethurajan, M. G. P. Shirodker, E. R. Rene and E. D. van Hullebusch "Hydrometallurgical leaching and recovery of cobalt from lithium ion battery," *Environmental Technology and Innovation*, vol. 28, pp. 102915, November 2022. doi:10.1016/j.eti.2022.102915
- [36] G. Zhang, Z. Du, Y. He, H. Wang, W. Xie and T. Zhang "A sustainable process for the recovery of anode and cathode materials derived from spent lithium-ion batteries," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 11, no. 8, April 2019. doi:10.3390/su11082363
- [37] G. Zhang, Y. He, H. Wang, Y. Feng, W. Xie and X. Zhu "Application of mechanical crushing combined with pyrolysis-enhanced flotation technology to recover graphite and  $\text{LiCoO}_2$  from spent lithium-ion batteries," *Journal of Cleaner Production*, vol. 231, pp. 1418-1427, September 2019. doi:10.1016/j.jclepro.2019.04.279
- [38] C. Sun, L. Xu, X. Chen, T. Qiu, & T. Zhou "Sustainable recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using DL-malic acid: Leaching and kinetics aspect," *Waste Management & Research*, vol. 36, no. 2, pp. 113-120, February 2018. doi:10.1177/0734242X1774427
- [39] L. Li, E. Fan, Y. Guan, X. Zhang, Q. Xue, L. Wei, F. Wu and R. Chen "Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using lactic acid leaching system," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, no. 6, pp. 5224-5233, May 2017. doi:10.1021/acssuschemeng.7b00571
- [40] M. Chen, X. Ma, B. Chen, R. Arsenault, P. Karlson, N. Simon and Y. Wang "Recycling end-of-life electric vehicle lithium-ion batteries," *Joule*, vol. 3, no. 11, pp. 2622-2646, November 2019. doi:10.1016/j.joule.2019.09.014
- [41] C. P. Makwarimba, M. Tang, Y. Peng, S. Lu, L. Zheng, Z. Zhao and A. G. Zhen "Assessment of recycling methods and processes for lithium-ion batteries," *iScience*, vol. 25, no. 5, pp. 104321, May 2022. doi:10.1016/j.isci.2022.104321

- [42] T. W. Wang, T. Liu and H. Sun "Direct Recycling for Advancing Sustainable Battery Solutions," *Materials Today Energy*, vol. 38, pp.101434, December 2023. doi:10.1016/j.mtener.2023.101434
- [43] S. Sloop, L. Crandon, M. Allen, K. Koetje, L. Reed, L. Gaines, W. Sirisaksoontorn and M. Lerner "A direct recycling case study from a lithium-ion battery recall," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 25, pp. e00152, September 2020. doi:10.1016/j.susmat.2020.e00152
- [44] J. Yang, W. Wang, H. Yang and D. Wang "One-pot compositional and structural regeneration of degraded LiCoO<sub>2</sub> for directly reusing it as a high-performance lithium-ion battery cathode," *Green Chemistry*, vol. 22, no. 19, pp. 6489-6496, September 2020. doi:10.1039/d0gc02662j
- [45] Y. Shi, G. Chen and Z. Chen "Effective regeneration of LiCoO<sub>2</sub> from spent lithium-ion batteries: a direct approach towards high-performance active particles," *Green Chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 851-862, January 2018. doi:10.1039/c7gc02831h
- [46] X. Yu, S. Yu, Z. Yang, H. Gao, P. Xu, G. Cai, S. Rose, C. Brooks, P. Liu and Z. Chen "Achieving low-temperature hydrothermal relithiation by redox mediation for direct recycling of spent lithium-ion battery cathodes," *Energy Storage*, vol. 51, pp. 54-62, October 2022. doi:10.1016/j.ensm.2022.06.017
- [47] T. Wang, H. Luo, Y. Bai, J. Li, I. Belharouak and S. Dai "Direct recycling of spent NCM cathodes through ionothermal lithiation," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 30, June 2020. doi:10.1002/aenm.202001204
- [48] L. Zhang, Z. Xu and Z. He, "Electrochemical relithiation for direct regeneration of LiCoO<sub>2</sub> materials from spent lithium-ion battery electrodes," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, no. 31, pp. 11596-11605, July 2020. doi:10.1021/acsschemeng.0c02854
- [49] Y. Han, Y. You, C. Hou, X. Xiao, Y. Xing and Y. Zhao "Regeneration of single-crystal LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> cathode materials from spent power lithium-ion batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 168, no. 4, April 2021. doi:10.1149/1945-7111/abf4e8
- [50] Y. Gao, Y. Li, J. Li, H. Xie and Y. Chen "Direct recovery of LiCoO<sub>2</sub> from the recycled lithium-ion batteries via structure restoration," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 845, pp. 156234, December 2020. doi:10.1016/j.jallcom.2020.156234
- [51] Y. Shi, G. Chen, F. Liu, X. Yue and Z. Chen "Resolving the compositional and structural defects of degraded LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> particles to directly regenerate high-performance lithium-ion battery cathodes," *ACS Energy Letters*, vol. 3, no. 7, pp. 1683-1692, June 2018. doi:10.1021/acsenerylett.8b0083
- [52] S. Chen, T. He, Y. Lu, Y. Su, J. Tian, Li, N. Li, G. Chen, L. Bao and F. Wu "Renovation of LiCoO<sub>2</sub> with outstanding cycling stability by thermal treatment with Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> from spent Li-ion batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 8, pp. 262-273, November 2016. doi:10.1016/j.est.2016.10.008
- [53] Z. Zhang, W. He, G. Li, J. Xia, H. Hu and J. Huang, "Ultrasound-assisted hydrothermal renovation of LiCoO<sub>2</sub> from the cathode of spent lithium-ion batteries," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 9, no. 7, pp. 3691-3700, July 2014. doi:10.1016/S14523981(23)08042-2

This is an open access article under the CC-BY license

