



بررسی تجربی بازیافت کبالت اکسید از باطری‌های مستعمل

بهرام کیوانی

گروه شیمی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

Email: bkeyvani14@hotmail.com

ملیحه جلیلی

گروه شیمی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

ایمان کریمی راسته‌کناری

گروه شیمی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

Email: iman1karimi@yahoo.com

مهرداد ارجمند

گروه شیمی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

مهشید فرهادی

گروه شیمی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

چکیده

در این تحقیق ابتدا ترکیب کبالت اکسید در شرایط بهینه از باطری مستعمل یون لیتیوم با استفاده از روش هیدرومتالورژیکال بازیافت شد. بر اساس نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) مقدار ۸۱/۸۹ درصد وزنی کبالت اکسید و ۰/۱۱ درصد نیکل اکسید در نمونه اولیه باطری مستعمل یون لیتیوم وجود دارد. شرایط بهینه در بازیافت کبالت اکسید از ۰/۵ گرم نمونه مستعمل باطری اولیه عبارت از مصرف ۱۸/۶۲ میلی لیتر هیدروکلریدریک اسید (۰/۶۰۷ مول) به همراه ۲ میلی لیتر هیدروژن پراکسید (۰/۰۶۵ مول) در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در مدت ۲ ساعت فرآیند لیچینگ است. طیف پراش اشعه ایکس باز یافت کبالت اکسید را تایید می کند. در مرحله بعد، از طریق تبدیل کبالت اکسید به ترکیب نامحلول و واسطه کبالت کربنات، نانوذرات کبالت با روش سنتز فاز مایع از دو مسیر مختلف و با استفاده از دو کاهنده متفاوت هیدرازین و سدیم بورو هیدرات سنتز گردید. نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس تشکیل نانو ذرات کبالت را تایید نمود. بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات بر اساس تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) حاکی از آن است که نانو ذرات نسبتاً کروی شکل کبالت با استفاده از هیدرازین با قطر حد اکثر ۳۰ نانومتر و با استفاده از سدیم بور هیدرید با قطر کم تر از ۵۰ نانومتر به طور رضایت بخش سنتز شده است.

کلیدواژه: بازیافت، باطری مستعمل یون لیتیوم، نانوذرات مغناطیسی کبالت، هیدرازین، سدیم بورو هیدرات.

مقدمه

با توجه به اهمیت و کاربرد فراوان فلزات سنگین در صنایع مختلف اهتمام به بازیافت آن‌ها از منابع ثانویه از نقطه نظر زیست محیطی و اقتصادی ارزشمند می‌باشد. لذا با جلوگیری از دورریز شدن انواع مواد مستعمل و پسماندها و ارائه کردن راه کارهای مناسب جهت بازیافت مواد با ارزش یا تبدیل آن‌ها به ترکیبات بی‌ضرر می‌توان تا حد زیادی از خطرات احتمالی و به هدر رفتن این منابع ممانعت به عمل آورد.

کاربرد فلز کبالت در صنایع مختلف و کمبود مواد معدنی آن در ایران باعث شده است تا استخراج و بازیابی این فلز از سایر منابع نظیر دورریزهای انواع باتری، کاتالیست‌های مستعمل، قراضه‌های آلیاژی، فیلتر کیک‌های واحدهای استخراج روی، پساب‌های آب کاری و عبارات کوره قوس الکتریکی صورت گیرد.

هدف در این پروژه، تمرکز بر روی لیچینگ و جداسازی کبالت از سایر ناخالصی‌های فلزی در باتری یون لیتیوم می‌باشد، به طوری که کبالت اکسید خالص بازیافت شود.

وضعیت کنونی بازیافت باتری‌های یون لیتیوم در چندین مقاله بررسی شده است. بازیافت فلزات با ارزش از باتری یون لیتیوم عمدتاً شامل فرآیندهای مکانیکی، عملیات حرارتی، فرآیندهای مکانو- شیمیایی و انحلال می‌باشد. فرآیندهای شیمیایی شامل روش‌های هیدرومتالورژی مانند لیچینگ اسیدی یا قلیایی، رسوب‌گیری شیمیایی، جداسازی و بازیافت الکتروشیمیایی می‌باشد.

از دلایل عمده بازیافت باتری یون لیتیوم می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- نگرانی زیست محیطی به جهت این که حلال این باتری‌ها قابلیت اشتعال دارد و هیدروژن فلئورید سمی حین سوزاندن می‌تواند آزاد شود و همچنین وجود فلزات سنگین در این باتری‌ها که باعث آلودگی محیط زیست می‌شوند.

- نگرانی اقتصادی به این دلیل که لیتیوم و کبالت موجود در کاتد فلزات نسبتاً گرانی هستند و تجدیدپذیر نیستند.

- نگرانی از اتمام منابع اولیه فلزات چون منابع معدنی این فلزات بسیار کم می‌باشد [۱].

با توجه به کاربرد وسیع باتری‌ها و گران قیمت بودن فلزات به کار رفته در ساختار آن‌ها، می‌توانند به عنوان منابع بازیافت فلزات با ارزش به شمار آیند، که هم از نظر اقتصادی و هم به جهت جلوگیری از تخریب محیط زیست بسیار مؤثر می‌باشد. هم‌چنین تبدیل کردن مواد مستعمل باتری به نانوذرات ارزشمند امکان استفاده حداکثری از منابع مستعمل را فراهم می‌کند.

روش‌های مختلفی برای بازیافت کبالت از باتری‌های یون لیتیوم گزارش گردیده است:

بازیافت کبالت از باتری‌های یون لیتیوم با استفاده از استخراج حلال-های اسیدی و قلیایی [۲]، بازیافت یون لیتیوم از باتری مستعمل با استفاده از اسیدهای آلی [۳]، بازیافت کبالت اگرالات از باتری یون لیتیوم مستعمل توسط گلیسین در فرآیند لیچینگ [۴]، بازیافت یون لیتیوم و کبالت از باتری لیتیوم تلفن [۵]، بازیافت کبالت سولفات، از باتری‌های مستعمل یون لیتیوم به وسیله لیچینگ کاهشی و استخراج حلالی با استفاده از سیانکس (۲۲۷۲)(۲،۴،۴) تری متیل پنتیل فسفینیک اسید [۶]، بازیافت کبالت و لیتیوم را از باتری‌های یون لیتیوم با روش لیچینگ به وسیله سیتریک اسید آلی [۷]، بازیافت کبالت و مس با روش الکتروشیمیایی از باتری‌های مستعمل یون لیتیوم به صورت رسوبات چند لایه [۸]، بازیافت کبالت از مواد کاتدی باتری یون لیتیوم با روش هیدرومتالورژی و لیچینگ کاهشی با استفاده از سولفوریک اسید و هیدروژن [۹].

سنتز نانو ذرات کبالت

سنتز نانو ذرات به علت کاربرد و اهمیت آن‌ها مخصوصاً با استفاده از منابع مستعمل ارزش چند جانبه‌ای را فراهم می‌آورد، که با تولید در حجم بالا صرفه جویی اقتصادی زیادی را فراهم می‌آورد.

تحقیقات بسیاری به جهت سنتز نانوذرات کبالت با مواد اولیه و حلال‌های متفاوت، کاهنده‌ها با قدرت مختلف و روش‌های

ساخت شرکت مرک و کک (C) با گرید صنعتی با درصد خلوص ۶۴ تهیه گردید.

دستگاه

پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips pw1800 ساخت کشور هلند، فلئورسانی اشعه ایکس (XRF) مدل Philips pw1480 ساخت کشور هلند، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل S-4160 Hitachi ساخت کشور ژاپن، همزن مکانیکی مدل MR 3001 HEIDOLPH ساخت کشور آلمان، همزن مغناطیسی مدل MR, Hei standard Heidilph ساخت کشور آلمان، التراسونیک مدل DT-255 H, Bandelin ساخت کشور آلمان، ترازوی دیجیتال مدل HR 200 ساخت کشور ژاپن، شیکر مدل Yellow IKA ساخت کشور آلمان، آون مدل Shimszco ساخت کشور ایران، کوره (BATEC) مدل ۶۵۰۵ ساخت کشور انگلیس، دستگاه آب مقطرگیری (MILLPORE) مدل SAS6212M OLSHEIM ساخت کشور فرانسه مورد استفاده قرار گرفت.

- بازیافت کبالت اکسید از باطری یون لیتیوم مستعمل

ابتدا مواد فعال کاتدی که حاوی لیتیم کبالت اکساید (LiCoO_2) از باتری جدا و پودر شد و سپس با الک شماره ۰/۱۵ و با اندازه مش ۱۰۰ میکرومتر الک شد. سپس برای تخریب حرارتی ترکیبات موجود در باطری، دو نمونه از باطری مستقیماً داخل کوره در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۲۰ دقیقه گذاشته شد. بدین صورت که یک نمونه از باطری و یک نمونه دیگر از باطری به همراه کک به نسبت ۱ به ۲ داخل کروزه‌های جداگانه ریخته شد و داخل کوره قرار داده شد و از نمونه باطری خالص حرارت دیده برای عمل لیچینگ استفاده شد. سپس برای عمل لیچینگ باتری مستعمل ۰/۵ گرم پودر باتری، ۱۸/۶۲ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۶ مولار با ۲ میلی لیتر هیدروژن پراکسید ۰/۰۶۵ مولار داخل بالن ۲۵۰ میلی لیتری ریخته و به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و دور ۲۵۰ RPM رفلاکس شد و بعد از انحلال در اسید نمونه صاف و کنار گذاشته شد. در مرحله بعد ۲۰ میلی لیتر

متنوع انجام شده است، که در ذیل به تعدادی از آن‌ها اشاره می‌شود:

تهیه الکتروود اصلاح شده با استفاده از سنتز نانو کامپوزیت گرافن اکسید-کبالت اکسید به روش الکتروشیمیایی جهت کاربرد در حسگرهای گزینش به همراه اسکوربیک اسید و دوپامین [۱۰]، سنتز سبز نانو ذرات کبالت اکسید در سایز ۴۰ تا ۸۰ نانومتر و کاربرد آن‌ها در فرآیند فتوکاتالیستی [۱۱]، سنتز نانو سیم کبالت اکسید متصل شده به گرافن به روش هیدروترمال با استفاده از ستیلترایمتیلامونیوم برمید [۱۲].

سنتز نانو ذرات متخلخل کبالت $\text{CO}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ با استفاده نشر میکروویو [۱۳]، سنتز پرک نانو کبالت اکسید در یک شبکه سه بعدی متخلخل به عنوان معرف در کاتد در باتری های قلیایی [۱۴]، سنتز نانو ساختار کبالت اکسید متخلخل به اندازه ۱۰۰-۳۰ نانومتر به شکل سه بعدی چند لایه ای با استفاده قالب مولکولی [۱۵]، سنتز نانو ذرات کبالت به قطر ۶ نانومتر با استفاده از پرتو ماکروویو [۱۶]، سنتز نانو ذرات کبالت توسط NaBH_4 [۱۷]، سنتز نانو فیبر و نانو ذرات کبالت اکسید با روش تابش دهی گاما با استفاده از محلول‌های نمک الکلی و پایدار کننده آنیلین [۱۸]، سنتز نانو ذرات کبالت با استفاده از کبالت نیترات، روغن سبزیجات به عنوان عامل پایدار کننده و کاهنده نیشکر با اندازه ذرات حدود ۴/۶ نانومتر [۱۹]، سنتز نانوذرات کبالت با استفاده از کاهش نیترات کبالت در متانول فوق بحرانی [۲۰].

مواد و روش‌ها

- مواد

هیدروکلریک اسید، با خلوص ۳۷ درصد، هیدروژن پر اکسید ۳۰٪ حجمی/حجمی، آمونیوم هیدروکسید (NH_3OH) با خلوص ۲۵ درصد، آمونیوم بی‌کربنات ($\text{NH}_4 \text{HCO}_3$) با خلوص ۳۹ درصد، گلیسرول ($\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3$) با خلوص ۸۷ درصد، سدیم بورو هیدرات (NaBH_4) با خلوص ۹۶ درصد، هیدرازین (N_2H_4) با خلوص ۸۰ درصد و اتانول، متانول، اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) و سدیم هیدروکسید همگی با خلوص ۹۹ درصد

- تهیه نانو ذرات مواد کاتدی باطری با استفاده از**اتانول و هیدرازین**

۳ گرم لیتیم کبالت اکساید (LiCoO_2)، $21/30$ میلی لیتر اتانول ($0/462$ مول)، ۳ گرم هیدرازین ($0/093$ مول)، ۵ گرم سدیم هیدروکسید ($0/125$ مول) و ۵ میلی لیتر آب مقطر هم زده شد و به pH برابر ۷ رسید.

- تهیه نانو ذرات کبالت با استفاده از اتیل گلیکول و**هیدرازین**

۳ گرم کبالت (II) کربنات، $11/52$ میلی لیتر اتیل گلیکول ($0/185$ مول)، ۳ گرم هیدرازین ($0/093$ مول)، ۵ گرم سدیم هیدروکسید ($0/125$ مول) و ۵ میلی لیتر آب مقطر هم زده شد و به pH برابر ۷ رسید.

- تهیه نانو ذرات مواد کاتدی باطری با استفاده از**اتیل گلیکول و هیدرازین**

۳ گرم لیتیم کبالت اکساید (LiCoO_2)، $11/52$ میلی لیتر اتیل گلیکول ($0/185$ مول)، ۳ گرم هیدرازین ($0/093$ مول)، ۵ گرم سدیم هیدروکسید ($0/125$ مول) و ۵ میلی لیتر آب مقطر هم زده شد و به pH برابر ۷ رسید.

- تهیه نانو ذرات کبالت با استفاده از گلیسرول و**هیدرازین**

۳ گرم کبالت (II) کلرید، $10/38$ میلی لیتر گلیسرول ($0/112$ مول)، ۳ گرم هیدرازین ($0/093$ مول)، ۵ گرم سدیم هیدروکسید ($0/125$ مول) و ۵ میلی لیتر آب مقطر هم زده شد و به pH برابر ۷ رسید.

- تهیه نانو ذرات مواد کاتدی باطری با استفاده از**گلیسرول و هیدرازین**

۳ گرم لیتیم کبالت اکساید (LiCoO_2)، $10/38$ میلی لیتر گلیسرول ($0/112$ مول)، ۳ گرم هیدرازین ($0/093$ مول)، ۵ گرم سدیم هیدروکسید ($0/125$ مول) و ۵ میلی لیتر آب مقطر هم زده شد و به pH برابر ۷ رسید.

محلول حاصل، ۲ میلی لیتر هیدروژن پراکسید $0/065$ مولار و ۶ میلی لیتر آمونیوم هیدروکسید $0/320$ مولار در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد و pH ۳ در مدت ۶۰ دقیقه رفلکس شد و سپس رسوب صورتی حاصله شسته و خشک شد. به ۲۰ میلی لیتر از محلول به دست آمده، ۲۰ قطره سود ۳ مولار اضافه گردید و pH محیط به $7/8$ رسید که پس از آن $0/33$ گرم رسوب کربنات کبالت صورتی - قرمز تشکیل گردید.

برای تجزیه گرمایی کربنات $0/5$ گرم رسوب کبالت (II) کربنات در ۲ ساعت و دماهای مختلف خشک و $0/28$ گرم اکسید کبالت خاکستری و مشکی به دست آمد.

در سنتز نانو ذرات کبالت از طریق فاز مایع هیدرازین و سدیم بوروهیدرات نانو ذرات کبالت کربنات بازیافتی به دست آمد و نتایج مقایسه شد.

- تهیه نانو ذرات کبالت با استفاده از متانول و**هیدرازین**

۳ گرم کبالت (II) کربنات، ۱۵ میلی لیتر متانول ($0/468$ مول)، ۳ گرم هیدرازین ($0/093$ مول)، ۵ گرم سدیم هیدروکسید ($0/125$ مول) و ۵ میلی لیتر آب مقطر با دو روش التراسونیک و هم زدن مکانیکی برای چند ساعت در دمای اتاق هم زده شد تا حبابی حاصل نشود.

- تهیه نانو ذرات مواد کاتدی باطری با استفاده از**متانول و هیدرازین**

۳ گرم لیتیم کبالت اکساید (LiCoO_2)، ۱۵ میلی لیتر متانول ($0/468$ مول)، ۳ گرم هیدرازین ($0/093$ مول)، ۵ گرم سدیم هیدروکسید ($0/125$ مول) و ۵ میلی لیتر آب ترکیب شدند نانو ذرات به دست آمده با مقطر شسته شد تا pH به ۷ رسید.

- تهیه نانو ذرات کبالت با استفاده از اتانول و**هیدرازین**

۳ گرم کبالت II کربنات، $21/30$ میلی لیتر اتانول ($0/462$ مول)، ۳ گرم هیدرازین ($0/093$ مول)، ۵ گرم سدیم هیدروکسید ($0/125$ مول) و ۵ میلی لیتر آب مقطر هم زده شد و به pH برابر ۷ رسید.

جدول ۲- درصد ترکیب مواد باطری مستعمل (بعد از حرارت دادن در کوره در دمای ۱۱۰۰°C)

اجزاء	% (W/w) مقدار
Co ₃ O ₄	۸۶/۲۱
NiO	۱/۰۷
TiO ₂	۰/۰۳۳
MgO	۰/۱۹
Al ₂ O ₃	۰/۷۶
P ₂ O ₅	۰/۴۳۷
Fe ₂ O ₃	۰/۰۱
SiO ₂	۱/۱۵
othercomponent	< ۳/۵
L.O.I	۶/۹۶

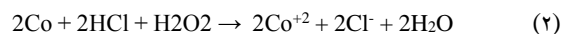
-لیچینگ پودر باطری مستعمل

-بررسی اثر هیدروکلریدریک اسید

با افزایش مقدار هیدروکلریدریک اسید، میزان انحلال پذیری فلزات و تعداد پروتون در محیط واکنش افزایش می‌یابد، که در نتیجه مقادیر بیش‌تری از یون‌های کبالت در غلظت‌های بالای اسیدی ایجاد می‌شود.



میزان انحلال‌پذیری نمک‌های کبالت در اسیدهای مختلف براساس میزان انحلال‌پذیری آن نمک‌ها تحلیل می‌شود. نمک کبالت کلرید محلول است؛ درحالی که نمک کبالت سولفید و کبالت نیتريت نامحلول است.



واکنش انحلالی فلزات گرماگیر است؛ که با افزایش دما معادله بالا از چپ به راست پیش می‌برد.

- تهیه نانو ذرات مغناطیسی کبالت با استفاده از کاهنده سدیم بورو هیدرات

۳ گرم کبالت II کربنات، مقدارهای ۱ گرم (۰/۰۲۶)، ۱/۵ گرم (۰/۰۳۹)، ۲ گرم (۰/۰۵۲)، ۳ گرم (۰/۰۷۹) مولار) سدیم بورو هیدرات با ۱۰ میلی‌لیتر آب در همان زمان هم‌زده، شستشو و سپس خشک شد.

- تهیه نانو ذرات مغناطیسی کبالت با استفاده از مقدار کمتر کاهنده سدیم بورو هیدرات

۲ گرم کبالت II کربنات، مقدارهای ۴ گرم (۰/۱۰۵)، ۶ گرم (۰/۱۵۸) از سدیم بورو هیدرات با ۱۰ میلی‌لیتر آب بی‌درنگ هم‌زده شد، شستشو و سپس خشک شد.

- تهیه نانو ذرات مواد کاتدی باطری با استفاده از مقدار بیش‌تر کاهنده سدیم بورو هیدرات

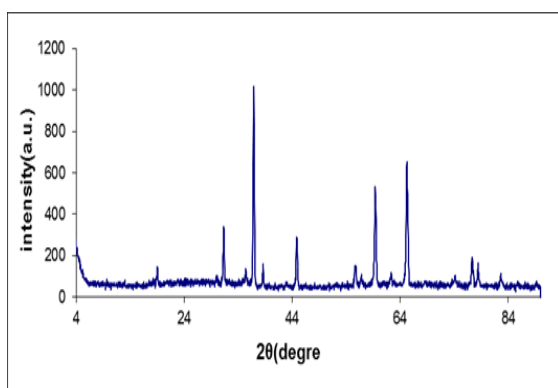
۱ گرم LiCoO₂ و ۳ گرم (۰/۰۷۹) مولار) سدیم بورو هیدرات با ۱۰ میلی‌لیتر آب بی‌درنگ هم‌زده شد، شستشو و سپس خشک گردید.

بحث و یافته‌ها

آنالیز تجزیه ای باطری مستعمل قبل کوره و بعد از کوره تعیین گردید. ترکیب شیمیایی پودر مستعمل باطری مطابق جدول-های زیر می باشد:

جدول ۱- درصد ترکیب مواد اولیه باطری مستعمل (قبل از کوره)

اجزاء	% (W/W) مقدار
Co ₃ O ₄	۸۱/۸۹
NiO	۰/۱۱۸
TiO ₂	۰/۱۹۲
MgO	۰/۱۸
Al ₂ O ₃	۰/۱۳
P ₂ O ₅	۰/۷۶
Fe ₂ O ₃	۰/۰۱
SiO ₂	۰/۰۲
othercomponent	< ۰/۳
L.O.I	۱۶/۴۰



شکل ۱: نمودار XRD نانوذرات کبالت اکسید پس از حرارت دیدن در کوره در دمای °C ۹۰۰

شکل ۱ نمودار پراش اشعه X (XRD) نانوذرات کبالت اکسید را در زاویه ° ۹۰-۴ نشان می‌دهد. نمودار پراش اشعه (XRD) X نانوذرات کبالت اکسید با شماره کارت ۰۹-۰۴۱۸ مطابقت کامل دارند؛ که پیک‌هایی در (۷۸/۳-۸۲/۷) - (۵۹/۳-۶۵/۲) - (۳۶/۹-۳۱/۲) = 2θ مشاهده می‌شود. نتایج XRD نشان داد که نمونه تهیه شده خالص بوده و گونه مزاحم دیگری در نمونه وجود ندارد.

اندازه نانوذرات اکسید کبالت با فرمول دبای-شرر محاسبه گردید.

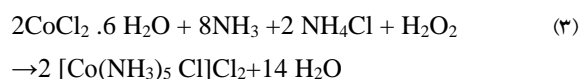
پیک ماکزیمم در $2\theta = 36.92^\circ$ مشاهده می‌شود و β برابر با ۰/۲۸ می‌باشد. برای محاسبه متوسط اندازه ذرات کریستالی نانوذرات کبالت اکسید از نرم افزار originpro75 و توسط جای گذاری در فرمول دبای - شرر محاسبه گردید. با جای گذاری در رابطه، اندازه ذرات کبالت اکسید سنتز شده ۲۹/۵۹ نانومتر محاسبه گردیدند.

- نحوه اندازه‌گیری دانه به روش دبای - شرر

مفیدترین الگو برای استفاده از روش XRD برای محاسبه اندازه ذرات استفاده از عرض پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع با استفاده از پرتو Cu-Ka است. پهنای پیک در نصف ارتفاع به تعداد صفحات انعکاس دهنده بلوری بستگی دارد. اندازه‌گیری دانه به روش دبای شرر که در رابطه ۲ آورده شده است اندازه دانه بلوری را برحسب پهنای پیک تفرق اشعه ایکس در نصف ارتفاع و سایر شرایط تفرق می‌دهد.

- بررسی اثر آمونیوم هیدروکسید

از واکنش بین هیدروکلریدریک اسید موجود در محلول و آمونیاک اضافه شده، آمونیوم کلرید به دست می‌آید. معادله زیر تشکیل کمپلس کبالت پنتا آمونیوم کلرید را نشان می‌دهد.



- تشکیل کبالت کربنات

جهت تشکیل رسوب کبالت کربنات، عامل رسوب دهنده‌ای به کار گرفته می‌شود؛ که با یون مورد نظر به صورت اختصاصی واکنش دهد و آن را از محلول استخراج کند. دو گروه هیدروکسیل و کربناتی دو عامل الکترون دهنده به شمار می‌آیند. آمونیوم بی‌کربنات در محیط بازی یون کربنات را آزاد می‌کند. در اثر هم‌زدن و در شرایط گرمایی مناسب کریستال‌های کبالت کربنات رشد می‌کنند. وزن رسوب حاصله ۰/۳۷ گرم می‌باشد.



- تشکیل کبالت اکسید در کوره

تشکیل کبالت اکسید در سه دمای مختلف ۵۰۰، ۷۰۰، ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی گردید. در دمای ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد کبالت کربنات به صورت ناقص به کبالت اکسید تبدیل می‌شود. واکنش تجزیه کبالت کربنات در اثر حرارت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت زیر می‌باشد.



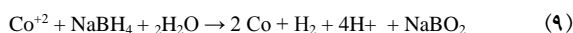
رسوب کبالت اکسید به دست آمده حدود ۰/۲۸ گرم وزن دارد؛ که بدین ترتیب بازده استخراج (معادله ۱) کبالت اکسید از باطری مستعمل ۵۶ درصد می‌باشد.

$$\text{معادله (۱)} \quad \text{مقدار نهایی} = \frac{\text{مقدار اولیه}}{\text{مقدار نهایی}} \times 100$$

تشکیل شود و فرآیند به درستی پیش نمی‌رود. رسوبات مشکی رنگ تشکیل شده نشان از تشکیل نانو ذرات کبالت دارد. واکنش در دمای اتاق پیش می‌رود تا دیگر هیچ حبابی مشاهده نشود. تشکیل نشدن اضافی گاز N_2 نشان از اتمام واکنش دارد؛ زیرا تجزیه هیدرازین تمام شده و دیگر گازی تولید نمی‌شود. تولید گاز نیتروژن توسط هیدرازین از جمله مزایای این روش می‌باشد؛ زیرا دیگر نیازی به ورودی گاز ازت برای انجام واکنش نمی‌باشد. خلوص نانو ذرات حاصله نیز به همین دلیل است؛ زیرا گاز ازت بطور پیوسته در حال تولید شدن است و واکنش تحت یک اتمسفر خنثی در حال انجام است.

- مسیر دوم

از کلرید کبالت (II) بازیافتی و کاهنده سدیم بورو هیدرات جهت سنتز نانو ذرات مغناطیسی کبالت استفاده شد. سدیم بورو هیدرات با دو هدف استفاده می‌شود؛ دلیل اول کاهش Co^{+2} به Co فلزی و نقش دوم آن کنترل شکل نانو ذرات کبالت می‌باشد.



یکی از مهم‌ترین فاکتورها، جهت سنتز نانو ذرات کبالت پایدار در هوا، کنترل کردن مقدار آب می‌باشد. آب کم‌تر، اکسیژن کم‌تر را نتیجه می‌دهد؛ آب بدون اکسیژن و آزاد شدن گاز خنثی هیدروژن نانو ذرات کبالت را از اکسیداسیون محافظت می‌کند. هنگامی که به آرامی تولید شدن هیدروژن به اتمام رسید و نانو ذرات مشکی به دست آمد؛ واکنش تمام می‌شود.

- هیدرازین

هیدرازین عامل کاهنده‌ای است که قابلیت کاهندگی آن با مقدار pH محلول تغییر می‌کند. در یک واسطه اسیدی N_2H_4 به آسانی به NH_3 اکسید می‌شود. در یک واسطه بازی N_2H_4 به آسانی به N_2 اکسید می‌شود. در ۲۵ درجه سانتی‌گراد یون‌های کبالت (II) در واسطه بازی می‌توانند کاهش یابند. اگر غلظت هیدرازین کم باشد، تشکیل ذرات بزرگ‌تر را منجر می‌شود که می‌تواند به وسیله اثر سرعت کاهش روی هسته

$$D = (0.9)\lambda / Bp \quad (2)$$

در این رابطه، D اندازه دانه، $\lambda = 0.154$ طول موج اشعه ایکس و Bp پهنا پیک در نصف ارتفاع آن است [۲۱].

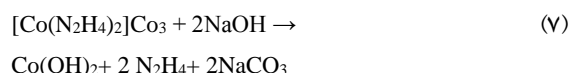
- مکانیسم واکنش جهت تولید نانو ذرات مغناطیسی کبالت

- مسیر اول

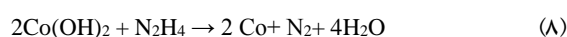
هنگامی که کبالت (II) کربنات به الکل اضافه می‌شود، محلول بنفش کم رنگی تشکیل می‌شود و کبالت (II) کربنات در الکل حل می‌شود. وقتی این محلول به محلول حاوی هیدرازین و سود اضافه می‌شود، محلول به آبی - بنفش پررنگ تغییر رنگ می‌دهد؛ زیرا ابتدا کمپلکس کبالت-هیدرازین تشکیل می‌شود.



سپس محلول به سبز پر رنگ تغییر رنگ می‌دهد؛ زیرا کبالت (II) هیدروکسید از تغییر لیگاند N_2H_4 با OH^- تشکیل می‌شود.



کبالت (II) هیدروکسید تشکیل شده عامل محافظی است که از تراکم ذرات جلوگیری می‌کند؛ در نهایت محلول ابتدا به خاکستری و سپس مشکی تغییر رنگ می‌دهد زیرا کاهش دوباره هیدرازین اتفاق می‌افتد و $Co(OH)_2$ تبدیل به Co فلزی می‌شود.



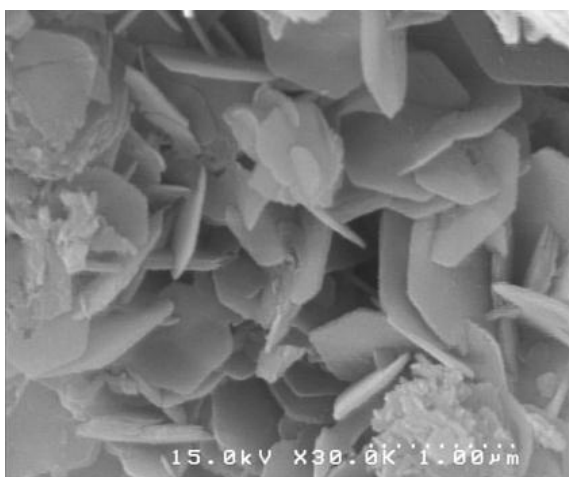
کمپلکس هیدرازین که تشکیل می‌شود، تغییر رنگش می‌تواند آبی، بنفش یا لاجوردی باشد. این رنگ‌ها بستگی به نسبت مولی عامل کاهنده (هیدرازین) و یون کبالت (N_2H_4/Co^{+2}) دارد، زیرا تشکیل کمپلکس‌های متفاوتی می‌دهد؛ که رنگ‌های مربوط به خود را ایجاد می‌کنند. اگر مقدار هیدرازین کم و یا زیاد باشد؛ کمپلکس نمی‌تواند خوب

وسيله ليگاندها هيدرازين ممكن است؛ كه از تشكيل و تجمع كبات (II) هيدروكسيد جلوگيري كند. شبكه Co(OH)_2 كه با پيشرفت واكنش تهيه مي شود، نقش يك شبكه محافظ را بازي مي كند، به نحوي كه ذرات با تجمع كم تري تشكيل شوند.

-حلال

در اين كار از سه حلال متفاوت استفاده شد. در واقع حلال، نقش يك كاهنده كامل كننده را دارد و هم چنين به نرمي سطح نانو ذرات حاصله كمك مي كند؛ بدین نحو كه حلال نانو حفره‌های ذرات كبات را مي پوشاند طوري كه مي تواند قابليت ديسپرسيون آن را نيز بالا ببرد. بنا بر اين انتخاب حلال مناسب نقش مهمي در فرآيند تشكيل محصولات دارد. الكل‌های كوچك تر ذرات كوچك تري ايجاد مي كنند و با بزرگ تر شدن الكل اندازه ذرات نيز افزايش مي يابد.

در اين كار نانو ذرات كبات مغناطيسي حاصله، در مسير اول با كاهنده هيدرازين در چهار حلال مختلف با روش مكانيكي و هم چنين با استفاده از روش التراسونيك و در مسير دوم با كاهنده سدیم بورو هيدرات و با روش التراسونيك مورد بررسي قرار گرفت و نتايج با يكدیگر مقایسه گردید كه در تصاویر مربوط به SEM يك ميكرومتر (شكل ۲-۵) نمايش داده شده است:



شكل ۲: الگوی SEM به دست آمده برای نانو ذرات نمونه اولیه باطری مستعمل با حلال اتانول با روش التراسونيك با بزرگ نمايي ۱ ميكرومتر

زائي توضيح داده شود. وقتي سرعت كاهش كبات (II) كربنات كم باشد، فقط تعداد كمی هسته در ابتداي كاهش تشكيل مي شود. براي يك هسته زائي يك برخورد بين چند اتم بايد اتفاق افتد و حداقل تعداد اتم‌ها لازم است تا تشكيل يك هسته پايدار بدهد.

با افزايش غلظت هيدرازين سرعت كاهش بالا مي رود و منجر به تشكيل هسته بيش تر و تشكيل نانو ذرات كبات كوچك تر مي شود. وقتي نسبت غلظت هيدرازين به كبات كربنات به قدر كافي زياد باشد؛ سرعت كاهش كبات كربنات نسبت به هسته زايي بيش تر است و تقريباً همه يون‌های كبات قبل از تشكيل هسته به اتم‌ها كاهش مي يابند.

هم چنين گازی كه حین انجام واكنش آزاد مي شود؛ به هيدرازين مربوط مي شود؛ كه به طور كاتاليزوري به هيدروژن و نيتروژن تجزيه شده است. تجزيه كاتاليزوري هيدرازين اضافي در سطح ذره كبات باعث مي شود كه نرمي سطح ذره‌ها بهبود يابد.

-كبات (II) كربنات

ماده اوليه منبع كبات استفاده شده در اين كار كبات (II) كربنات مي باشد. ماده اوليه حاوي يون‌های كبات (II) اگر كم باشد؛ محصول كم است و اگر زياد باشد محصول زياد است؛ اما تجمع پيدا مي كنند. ولي هرچه مقدار كبات بيش تر شود؛ سايز نانو ذرات كم تر مي شود. اين نتايج مي تواند به وسيله سرعت واكنش بر روي هسته زايي توضيح داده شود. اين مشخص است كه اندازه ميانگين ذرات با افزايش غلظت هسته در محلول كاهش مي يابد. زيرا رشد ذره‌ها به وسيله تشكيل هسته زياد در مرحله هسته زائي متوقف مي شود. غلظت Co^{+2} كه افزايش يابد زمان لازم براي واكنش كاهش كم مي شود.

-سدیم هيدروكسيد

لازم است تا قليائي بودن محلول کنترل شود تا از رسوب گذاري كبات (II) هيدروكسيد تجمع يافته در طول فرآيند كاهش جلوگيري شود و سرعت كاهش، اندازه و مورفولوژی ذرات فلزي را نيز کنترل كند. پايداري كاتيون كبات (II) به

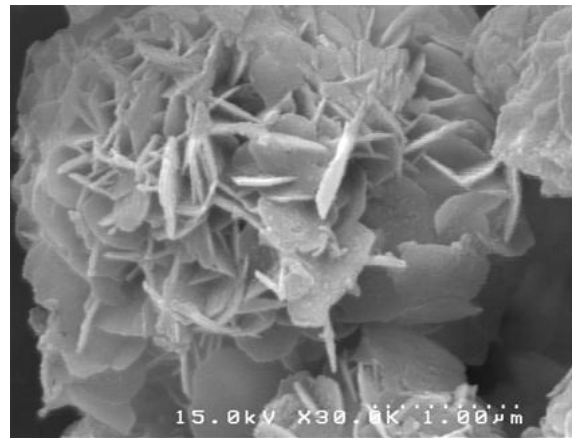
بحث و نتیجه گیری

در این فرآیند ابتدا بازیافت کبالت اکسید از باطری مستعمل یون لیتیوم در شرایط بهینه بررسی گردید. شرایط بهینه بازیافت کبالت اکسید شامل لیچینگ در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲ ساعت، غلظت هیدروکلریدریک اسید مصرفی ۶ مولار، حجم ۱۸/۶۲ میلی‌لیتر هیدروکلریدریک اسید (۰/۶۵ مول) و ۰/۵ گرم نمونه مستعمل باطری اولیه است. در نهایت از کبالت اکسید طیف پراش پرتو ایکس تهیه شد؛ تا نتایج آزمایش‌ها را تایید کند.

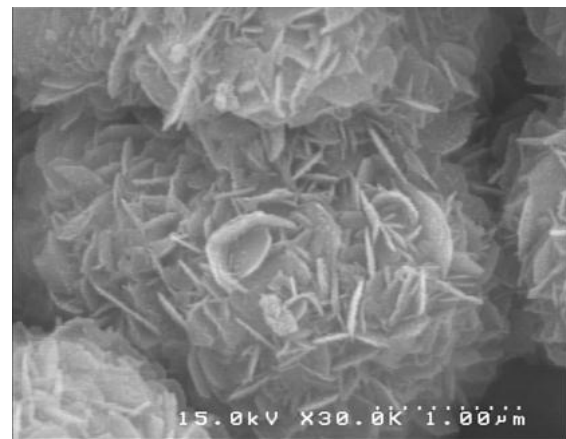
سپس با استفاده از کبالت کربنات بازیافتی، نانوذرات کبالت سنتز شدند. نانوذرات کبالت از دو مسیر و با استفاده از دو کاهنده متفاوت هیدرازین و سدیم بورو هیدرات به دست آمد؛ در مسیر اول تاثیر چهار حلال مختلف و در مسیر دوم مقدار سدیم بورو هیدرات مورد بررسی قرار گرفت. اندازه نانوذرات با استفاده از متانول در مسیر اول، نسبت به استفاده از سدیم بورو هیدرات در مسیر دوم کم‌تر می‌باشد. به علت مساحت سطح نسبتاً زیاد نانوذرات سنتز شده می‌توان از آن‌ها به‌عنوان کاتالیست واکنش‌های مختلف استفاده نمود.

منابع

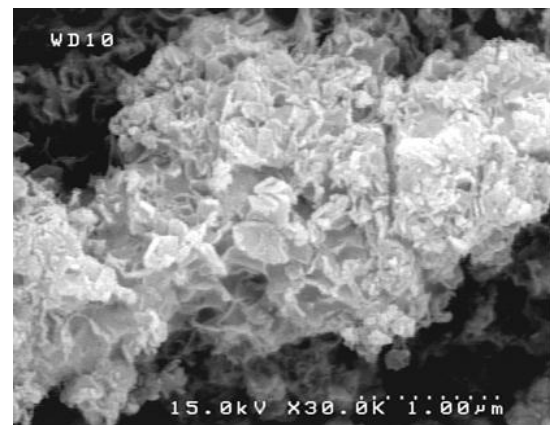
- [1] Ra, D., Han, K., 2006, Used Lithium Ion Rechargeable Battery Recycling Using Etoile-Rebatt Technology, Power Sources, 163, 284-288.
- [2] Torkaman, R., Asadollahzadeh, M., Torab-Mostaedi, M., Ghanadi Maragheh, M., 2017, Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries by using acidic and basic extractants in solvent extraction process, Separation and Purification Technology, 186, 318-325.
- [3] Golmohammadzadeh, R., Rashchi, F., Vahidi, E., 2017, Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects, Waste Management, 64, 244-254.
- [4] Nayaka, G.P., Pai, K.V., Santhosh, G., Manjanna, J., 2016, Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4 (2), 2378-2383.
- [5] Kumar Jha, M., Kumari, A., Kumari Jha, A., Kumar, V., Hait, J., Dhar Pandey, B., 2013, Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone, Waste Management, 33(9), 1890-1897.
- [6] Shin, Sh. M., Kang, J., Sohn, J., Senanayake, G., 2010, Recovery of Cobalt Sulphate from Spent Lithium Ion Batteries by Reductive Leaching and Solvent Extraction with Cyanex 272, Hydrometallurgy, 100, 168-171.
- [7] Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., Wu, B., 2010, Recovery of Cobalt and Lithium from Spent Lithium Ion Batteries Using Organic Citric Acid as Leachant, Hazardous materials, 176, 288-293.



شکل ۳: الگوی SEM به‌دست آمده برای نانوذرات با حلال اتیلن گلیکول با روش التراسونیک با بزرگ‌نمایی ۱ میکرومتر



شکل ۴: الگوی SEM به‌دست آمده برای نانوذرات با حلال گلیسرول با روش مکانیکی با بزرگ‌نمایی ۱ میکرومتر



شکل ۵: الگوی SEM به‌دست آمده برای نانوذرات با کبالت کربنات بازیافتی و کاهنده سدیم بورو هیدرات با نسبت ۲:۱ از طریق روش التراسونیک با بزرگ‌نمایی ۱ میکرومتر

- [8] Freitas, M.B.J.G., Celante, V.G., Pietre, M.K., 2010, Electrochemical Recovery of Cobalt and Copper from Spent Lithium Batteries as Multilayer Deposits, *Power sources*, 195, 3309-3315.
- [9] Kang, J., Sohn, J., Chng, H., Senanayake, G., Myung Shin, Sh., 2010, Preparation of Cobalt Oxide from Concentrated Cathode Material of Spent Lithium ion batteries by Hydrometallurgical Method, *Advanced Powder Technology*, 21, 175-179.
- [10] Dinesh, B., Veeramani, V., Chen, S-M., Saraswathi, R., 2017, In situ electrochemical synthesis of reduced graphene oxide-cobalt oxide nanocomposite modified electrode for selective sensing of depression biomarker in the presence of ascorbic acid and dopamine, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 786, 169-176.
- [11] Bibi, I., Nazar, N., Iqbal, M., Kamal, SH., Nawaz, H., Nouren, SH., Safa, Y., Jilani, K., Sultan, M., Ata, S., Rehman, F., Abbas, M., 2017, Green and eco-friendly synthesis of cobalt-oxide nanoparticle: Characterization and photocatalytic activity, *Advanced Powder Technology*, 28(9), 2035-2043.
- [12] El-Hout, S.I., Chen, C., Liang, T., Yang, L., Zhang, J., 2017, Cetyltrimethylammonium bromide assisted hydrothermal synthesis of cobalt oxide nanowires anchored on graphene as an efficient electrode material for supercapacitor applications, *Materials Chemistry and Physics*, 198, 99-106.
- [13] Harish, S., Silambarasan, K., Kalaiyarasan, G., Kumar, A, V, N., Joseph, J., 2016, Nanostructured porous cobalt oxide synthesis from $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ and its possible applications in Lithium battery, *Materials Letters*, 165, 115-118
- [14] Chen, M., Xia, X., Zhang, J., Qi, M., Yin, J., Chen, Q., 2016, Controllable synthesis of cobalt oxide nanoflakes on three-dimensional porous cobalt networks as high-performance cathode for alkaline hybrid batteries, *Materials Research Bulletin*, 74,
- [15] Han, L., Yang, D-P., Liu, A., 2015, Leaf-templated synthesis of 3D hierarchical porous cobalt oxide nanostructure as direct electrochemical biosensing interface with enhanced electrocatalysis, *Biosensors and Bioelectronics*, 63, 145-152.
- [16] Bhatt, A, S., Bhat, D, K., Tai, Ch-w., Santosh, M, S., 2011, Microwave-assisted synthesis and magnetic studies of cobalt oxide nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 125(3), 347-350.
- [17] Marlene Gonz'alez Montiel, Santiago- Jacinto, P, D'iaz G'ongora J. A. I, Reguera E, Geonel Rodr'iguez-Gattorno., 2011, Synthesis and Thermal Behavior of Metallic Cobalt Micro and Nanostructures, *Nano- Micro Lett*, 3, 12-19.
- [18] Athawale. Anjali A, Megha Majumdar, Hema Singh, Navinkiran.k.2010., Synthesis of Cobalt Oxide Nano particles/Fibres in Alcoholic Medium Using γ -ray Technique, *Defence Science Journal*, 60, 507-513.
- [19] Joseph, K., Raj, A., Viswanathan, B., 2011, Synthesis of Cobalt Nanoparticles with Vegetable Oil as the Stabilizing Agent, *National Centre for Catalysis Research*, 9, 6-12.
- [20] Shin, N.C., Leea, Y-H., Shina, Y-H., Kimb, J., Le, Y-W., 2010, Synthesis of Cobalt Nanoparticles in Supercritical Methanol, *Materials Chemistry and Physics*, 124, 140-144.

[۲۱] مرعشی، پ.، ۱۳۸۳، میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های نوین

آنالیز ابزار شناسایی دنیای نانو، دانشگاه علم و صنعت ایران.