

RECYCLING OF SPENT LITHIUM-ION BATTERY CATHODES USING ELECTROLYSIS

Halyuk B.¹, Mishuk A.^{1,2}, Derkach R.¹, Barsukov V.¹

¹ *Institute of Sorption and Endoecology Problems, Kyiv, Ukraine*

² *National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine*

The article discusses electrochemical methods for recycling spent lithium-ion battery cathodes to obtain a nickel-cobalt alloy and manganese dioxide. Due to the constant increase in lithium-ion battery production volumes, their recycling has become a pressing issue. Since the cathode material contains nickel, cobalt, and manganese, extracting these components is justified due to the high cost of nickel and cobalt [1-2]. The results of electrolysis showed the formation of a nickel-cobalt alloy with cobalt content ranging from 80.4% to 80.8% and nickel from 18,23 % to 19,2 %, as well as manganese dioxide. The efficiency of metal extraction from the solution is as follows: nickel – 57%, cobalt – 98,2 %, manganese – 98,6 %.

Keywords: recycling; electrolysis; lithium-ion battery; NMC; manganese dioxide.

УТИЛІЗАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТОДІВ ЛІТІЙ ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ

Галюк Б.¹, Мішук А.^{1,2}, Деркач Р.¹, Барсуков В.¹

¹ *Інститут Сорбції та Проблем Ендоекології, Київ, вул. Генерала Наумова 13, 02000*

² *Національний Технічний Тніверситет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Берестейський проспект 37, 03056*

Вступ

Метод утилізації відпрацьованих катодів літій-іонних акумуляторів з використанням електрохімічних методів є актуальною темою в контексті сталого розвитку та екологічної безпеки. Літій-іонні акумулятори стали неодмінним елементом сучасного життя, використовуються в різноманітних пристроях, від мобільних телефонів до електромобілів.

Проте, разом зі зростанням популярності цих акумуляторів, зростає і проблема утилізації їхніх відпрацьованих компонентів, зокрема катодів.

У літературному огляді на тему методів утилізації катодів літій-іонних акумуляторів, можна проаналізувати різні підходи, включаючи термічну, хімічну та електрохімічну переробку. При цьому, особлива увага повинна бути приділена електрохімічним методам, оскільки вони відображають сучасні технологічні тенденції та можуть мати значний потенціал у зменшенні негативного впливу на довкілля [1].

Один з можливих електрохімічних методів утилізації відпрацьованих катодів літій-іонних акумуляторів - це процес відновлення матеріалів катоду з використанням електролізу. Цей процес передбачає розчинення відпрацьованого катоду у відповідному розчиннику та відновлення металів на електродах. Такий метод може бути ефективним з точки зору відновлення цінних матеріалів і зниження витрат енергії порівняно з традиційними методами переробки [2].

Узагальнюючи, електрохімічні методи утилізації відпрацьованих катодів літій-іонних акумуляторів відкривають нові можливості для створення більш сталого та ефективного життєвого циклу цих пристроїв. Дослідження в цій області може призвести до розробки інноваційних технологій, які сприятимуть збереженню природних ресурсів та зменшенню негативного впливу на довкілля.

З відпрацьованої катодної маси літій-іонних акумуляторів був електрохімічно отриманий нікель – кобальтовий сплав, та діоксид марганцю. За даними, отриманими в результаті рентгено-флуоресцентного аналізу, було встановлено співвідношення в ньому кобальту і нікелю відповідно 80 і 20 %.

Через постійне зростання об'ємів виробництва літій-іонних акумуляторів, зростає потреба і в їх утилізації. В деяких марках літій-іонних акумуляторів використовується катодний матеріал на основі нікелю, кобальту та марганцю. Через високу вартість нікелю та кобальту,

їх вилучення з відпрацьованих акумуляторів, є економічно доцільним [3-5].

Методика експерименту

Катодну масу, отриману з відпрацьованих літій-іонних акумуляторів розчиняли в 1,8М розчину H_2SO_4 з додаванням 5 % H_2O_2 . Співвідношення катодного матеріалу до розчину вилуговування – 1г катодної маси на 10 мл розчину. Отриманий розчин фільтрувався і піддавався електролізу, в якості катода використовували титанову пластину марки BT1-0, аноди – свинцеві, марки С1. Електроліз проводили в гальваностатичному режимі, за температури 70°C , катодна густина струму – 4 A/дм^2 . Аналіз отриманих зразків проводили за допомогою рентгено-флуорисцентного аналізатора X-Supreme 8000 (Oxford-Instruments, UK). Аналіз розчину для визначення концентрації іонів кобальту та нікелю проводився за допомогою атомно-адсорбційного спектрометру SOLAAR S4 Double Beam (ThermoElectron USA). Аналіз на визначення концентрації іонів марганцю робили фотометричним методом за допомогою фотоколориметра КФК-3.

Результати експерименту та їх обговорення

В процесі електролізу на електродах перебігають наступні реакції:

На катоді: 1) $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$

2) $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$

3) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$

На аноді: 1) $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

2) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

На катоді фактично утворюється кобальт – нікелевий сплав, який в подальшому відділяється від титанового катода механічно. На аноді утворюється діоксид марганцю, який значною мірою зосереджений в розчині електроліту, через що електроліт потребує фільтрування. Загальна схема переробки зображена на рисунку 1.

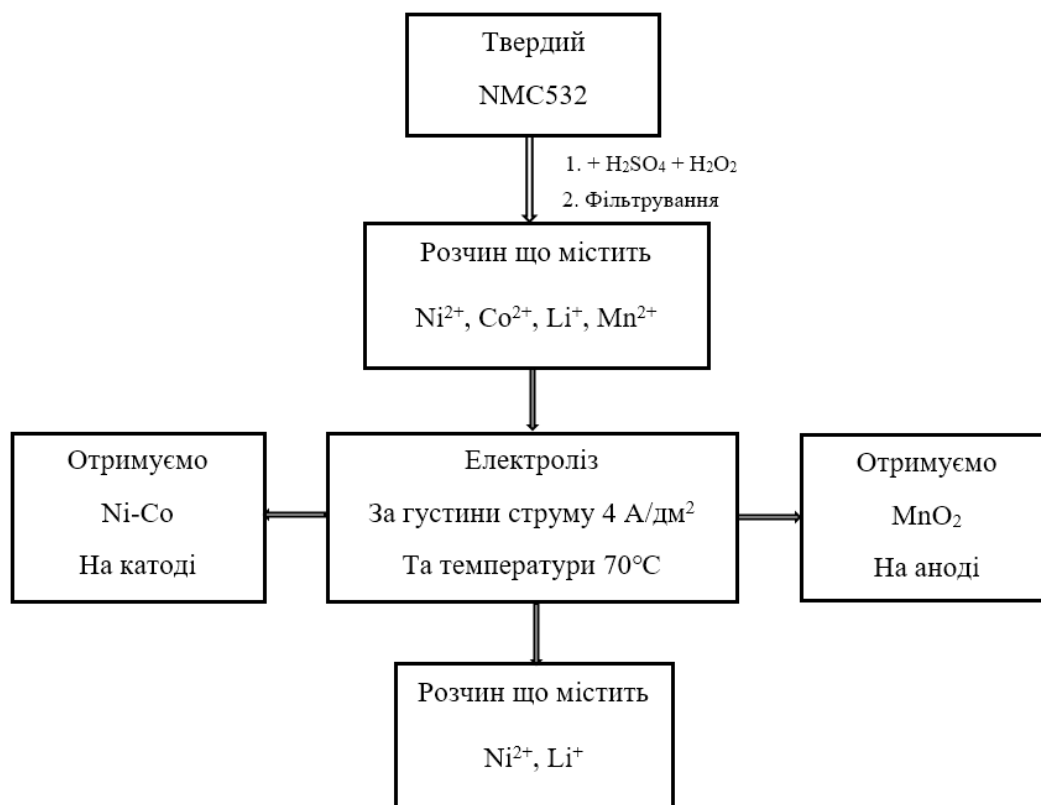


Рисунок 1 – Схема утилізації

Електроліз проводили в комірці з теплообмінним кожухом, в якості теплоносія використовували воду. Співвідношення площин катода до анода 1:2. Схема комірки зображена на рисунку 2.

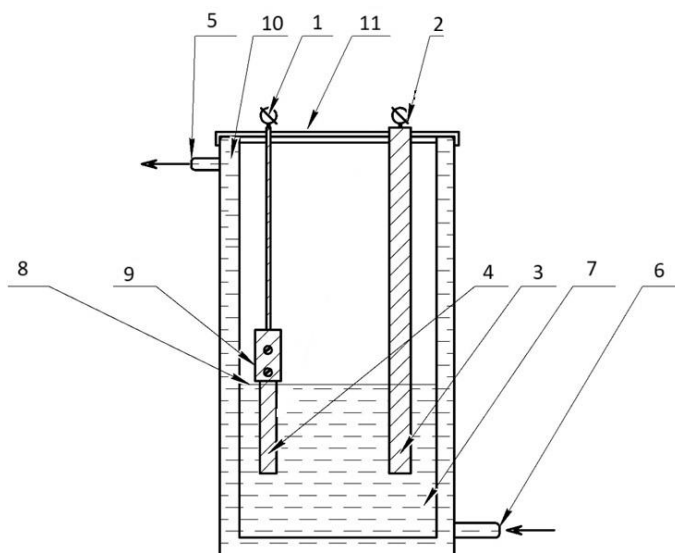


Рисунок 2 – Схема установки для проведення електролізу

1 – Контакт катодної штанги; 2 – контакт аноду; 3 – свинцевий анод; 4 – титановий катод; 5 – патрубок відводу теплоносія; 6 – патрубок подачі теплоносія; 7 – електроліт; 8 – рівень електроліту; 9 – тримач катода; 10 – теплообмінний кожух; 11 – кришка комірки.

Згідно з даними рентгено-флуорисцентного аналізу в катодному осаді формується нікель-кобальтовий сплав з вмістом кобальту 80,4 – 80,8 % і нікелю 18,23 – 19,2%. Присутні домішки титану, свинцю та марганцю, порядку 0,5 %, 0,15 % і 0,02 % відповідно, результати наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Результати аналізу катодного осаду

Елементи в сплаві	Осад з боку титану, %	Осад з боку електроліту, %
Ti	0,791	0,133
Mn	0,024	0,023
Co	80,818	80,439
Ni	18,226	19,199
Pb	0,131	0,170

Ступінь вилучення металів з отриманого розчину електроліту наступна: 57 % нікелю, 98,2 % кобальту та 98,6 % марганцю. Графік зміни концентрації з часом наведений на рисунку 3.

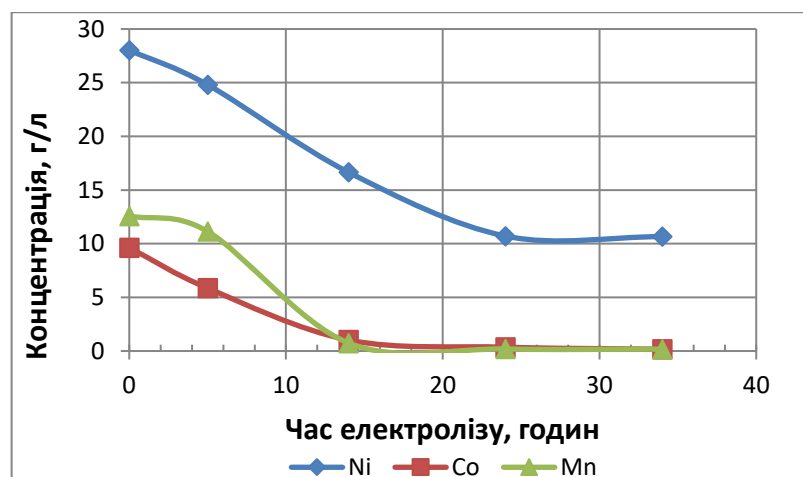


Рисунок 3 – Залежності зміни концентрації іонів кобальту, нікелю і мангану в залежності від часу електролізу

Висновки

В результаті електролізу можливо отримати дрібнодисперсний діоксид марганцю та відносно чистий сплав Ni-Co, який має цінні феромагнітні та магнетоеластичні властивості. Спектр XRF показує незначні домішки

титану (0,791...0,133 %), свинцю (0,131...0,17 %) та титану (0,023-0,024 %) у сплаві, що було викликано виключно механічним відділенням отриманого сплаву від титанового катоду. Отримані сполуки перехідних металів можна використовувати самостійно в хімічній, електричній та електронній промисловості, а також для виробництва нових літій-іонних батарей. Ефективність видобутку з розчину наступна: нікель – 57 %, кобальт - 98,2 %, марганець - 98,6 %.

Література

- [1] Wang, X., Gaustad, G., Kumar, S., & Chandan, A. (2019). Recycling of spent lithium-ion batteries: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(16), 1489-1516. doi:10.1080/10643389.2019.1572792
- [2] Singh, A. K., Basu, P. K., & Kothari, R. (2021). A review on recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, 121, 439-452. doi:10.1016/j.wasman.2021.03.032
- [3] Li, J., Liu, Y., Wang, C., & Zhang, J. (2019). Recycling lithium-ion batteries: Towards a sustainable lithium supply chain. *Sustainable Materials and Technologies*, 21, e00103. doi:10.1016/j.susmat.2019.e00103
- [4] Wu, F., & Chen, R. (2020). Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 256, 120456. doi:10.1016/j.jclepro.2020.120456
- [5] Agrawal, S., Nayan, N., Meena, R., & Meena, A. (2020). Advanced electrochemical methods for recycling of spent lithium-ion battery. *Journal of Hazardous Materials*, 398, 122843. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122843