

Научная статья
УДК 504.064.47
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.010

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА КАТОДА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Владислав Олегович Кордик¹, Юлия Васильевна Соколова², Денис Валерьевич Кузнецов³

^{1, 3}Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

^{1, 2}Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»), Москва, Россия

¹wladislavk@mail.ru

²YulVasSokolova@rosatom.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1702-9697>

³dk@misis.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1021-8217>

Аннотация

Приведены результаты по получению активного материала катода из отработанных литий-ионных аккумуляторов методами термической и ультразвуковой обработки. Проведено сравнение полученных порошков методами физико-химического анализа. Установлено, что термический метод является более эффективным по сравнению с ультразвуковой обработкой, т. к. позволяет получить в 4,5 раза больше активного материала катода с меньшим содержанием примесей. Выяснено, что термическая обработка позволяет получить отдельные частицы активного материала катода вместо агломератов частиц, соединенных поливинилиденфторидом, получаемых при ультразвуковом методе.

Ключевые слова:

отработанные литий-ионные аккумуляторы, активный материал катода, разделение, термическая обработка, ультразвуковая обработка, физико-химические свойства

Для цитирования:

Кордик В. О., Соколова Ю. В., Кузнецов Д. В. Получение активного материала катода из отработанных литий-ионных аккумуляторов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 62–67. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.010.

Original article

RECOVERY OF CATHODE ACTIVE MATERIAL FROM SPENT LITHIUM-ION BATTERIES

Vladislav O. Kordik¹, Yulia V. Sokolova², Denis V. Kuznetsov³

^{1, 3}National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

^{1, 2}The State Research and Design Institute of the Rare Metal Industry (JSC Giredmet), Moscow, Russia

¹wladislavk@mail.ru

²YulVasSokolova@rosatom.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1702-9697>

³dk@misis.ru <https://orcid.org/0000-0003-1021-8217>

Abstract

The results of recovering cathode active material from spent lithium-ion batteries using thermal and ultrasonic treatment methods are presented. A comparative analysis of the obtained powders was carried out using physicochemical characterization techniques. It was established that the thermal treatment method is more effective than ultrasonic processing, as it yields 4.5 times more cathode active material with a lower level of impurities. It was also found that thermal treatment enables the recovery of individual cathode active material particles, in contrast to the ultrasonic method, which results in agglomerates of particles interconnected by polyvinylidene fluoride (PVDF).

Keywords:

spent lithium-ion batteries, cathode active material, separation, thermal treatment, ultrasonic treatment

For citation:

Kordik V. O., Sokolova Yu. V., Kuznetsov D. V. Recovery of Cathode Active Material from Spent Lithium-Ion Batteries // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 62–67. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.010.

Введение

Рециклинг отработанных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) приобретает все большую значимость в связи с ежегодным увеличением спроса на данный тип энергонакопителей, который

достигает 27 %. Сообщается, что к 2030 г. в мире появится около 1,4 тыс. т. отработанных ЛИА от электромобилей [1], которые как отходы второго класса опасности должны поступать на переработку.

Перед извлечением ценных компонентов (Li, Ni, Co) отработанные ЛИА проходят стадию предварительной обработки измельчением разряженных ячеек с получением «черной массы» или ручной разборкой аккумуляторов с получением катодной массы [2]. Первый способ является более простым, но при механическом измельчении затруднительно извлечение таких компонентов, как медь, алюминий и графит. Разделение составляющих ячейки на компоненты при ручном демонтаже решает данную проблему.

Катод является наиболее ценным составляющим ЛИА, поэтому целью данной работы была разработка эффективного метода получения активного материала катода (АМК) из отработанных литий-ионных аккумуляторов методами термической и ультразвуковой обработки.

Материалы и методы

Получение АМК включало в себя такие стадии, как разрядку отработанных ЛИА в растворе NaCl, ручной демонтаж ячейки, термическую или ультразвуковую обработку катодного материала и просеивание АМК через сито с размером ячеек 400 мкм. Использовали обрезки катодного материала размером 10 x 15 см. Термическая обработка проводилась в муфельной печи в воздушной атмосфере при следующих параметрах: скорость нагрева — 5 °С/мин; температура выдержки — 550 °С; время выдержки — 1 ч. Процесс разделения АМК ультразвуковой обработкой проводился при температуре 60 °С в течение 7 ч. Твердую и жидкую фазы разделяли фильтрованием на нутч-филтре. Расчет массовой доли элемента, перешедшего в раствор, рассчитывали по формуле:

$$w_{эл} = (c_{эл(р-р)} \cdot V_{р-ра}) / (c_{эл(р-р)} \cdot V_{р-ра} + w_{эл(АМК)} \cdot m_{АМК}), \quad (1)$$

где $c_{эл(р-р)}$ — концентрация элемента в растворе, г/л; $V_{р-ра}$ — объем раствора, л; $w_{эл(АМК)}$ — массовая доля элемента в АМК, %; $m_{АМК}$ — масса АМК, г.

Анализ химического состава АМК проводился методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе Agilent Technologies 700 Series (США).

Размерные характеристики определялись методом лазерной дифракции на приборе Beckman Coulter LS 13 320. Погрешность измерений составляет 1 %.

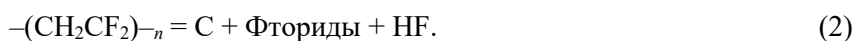
Исследование микроструктуры проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Tescan Vega 3SB. Управление им осуществлялось при помощи специального пакета программ в системе Windows. Для проведения исследования порошок АМК наносился на токопроводящий скотч, который размещается в рабочей камере прибора. После этого происходило вакуумирование системы. Съемка проводилась при увеличении образца до 50 тыс. раз.

Результаты

На рис. 1 представлен внешний вид алюминиевого токосъемника после отделения АМК ультразвуковой и термической обработкой.

Из рис. 1 видно, что после ультразвуковой обработки на алюминиевой фольге еще остается слой частиц АМК, в то время как после обжига токосъемник выглядит более очищенным.

Температура термической обработки, равная 550 °С, выбрана, исходя из данных термогравиметрического анализа, представленного в работе [3]. При данной температуре происходит удаление таких примесей, как органические растворители, связующее поливинилиденфторид (ПВДФ) и сажа. Разложение ПВДФ происходит по следующей реакции [4]:



В воздушной атмосфере возможно также образование газов CO и CO₂.

В табл. 1 представлено сравнение эффективности отделения АМК от алюминиевой фольги двумя методами.



Рис. 1. Фотографии алюминиевого токосъемника после ультразвуковой (а) и термической (б) обработки

Таблица 1

Характеристики опытов по получению АМК

Тип обработки	Масса катода перед обработкой, г	Масса полученного порошка, г
Ультразвуковая	100	15,7
Термическая		70,0

Исходя из данных, приведенных на рис. 1 и в табл. 1, можно сделать вывод, что масса АМК примерно 4,5 раза выше с использованием термической обработки по сравнению с ультразвуковым методом.

Результаты анализа химического состава порошков АМК, полученных ультразвуковым и термическим методом, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав АМК

Обработка	Массовая доля элементов, %							
	Li	Co	Ni	Mn	Al	Cu	Fe	P
Ультразвуковая	3,8	31,1	3,4	6,0	5,9	0,1	0,1	0,2
Термическая	4,6	38,1	6,0	7,0	0,3	0,1	<0,1	0,3

Содержание алюминия в АМК, полученном после ультразвуковой обработки, значительно превышает содержание этого элемента в порошке, полученным обжигом. Это означает, что ультразвуковые волны не только отделяют частицы АМК от алюминиевой фольги, но и отрывают мелкие частицы самого алюминия, из-за чего его содержание находится на уровне массовых долей основных компонентов смеси в виде Li, Co, Ni и Mn. Концентрации этих элементов в АМК, полученном при ультразвуковой обработке, заметно ниже по сравнению с продуктом термической обработки из-за растворимости солей этих элементов в растворе (табл. 3), а также концентрирования за счет частичного окисления графита.

Таблица 3

Содержание элементов в растворе после ультразвуковой обработки

Концентрация элемента, мг/л			
Li	Mn	Co	Ni
68,0	2,8	9,8	<0,1

Степень перехода элементов в раствор составила, масс. %: 12,34; 0,4; 0,2 для Li, Mn и Co соответственно.

Полученные данные позволяют заключить, что наиболее эффективным является способ термической обработки, позволяющий уменьшить содержание примесей и увеличить содержание лития в АМК. Другие методы отделения, такие как химический и физико-химический, имеют свои недостатки в виде большого расхода реактивов [5].

Данные по размерным характеристикам АМК представлены на рис. 2 и в табл. 4.

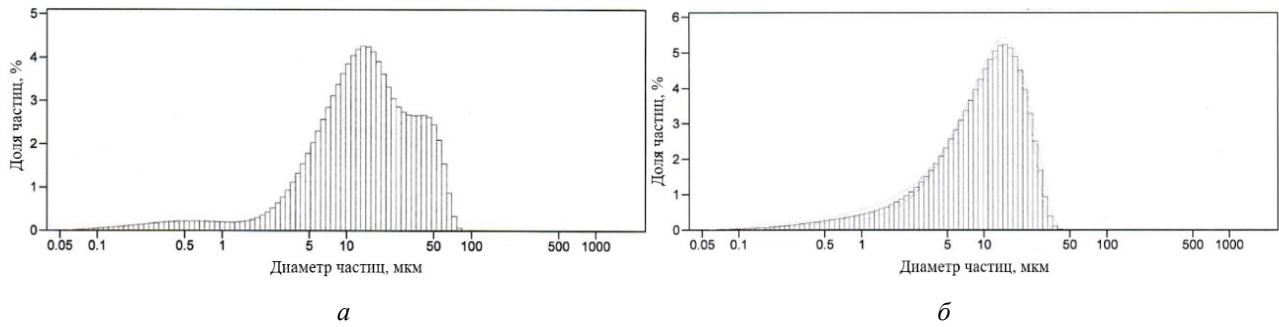


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц АМК по размерам после ультразвуковой (а) и термической (б) обработки

Таблица 4

Размерные характеристики частиц АМК

Вид обработки	Размерный диапазон, мкм	Средний размер, мкм
Ультразвуковая	0,1–83,9	18,9
Термическая	0,1–39,8	11,4

Распределение частиц АМК после ультразвуковой обработки имеет полимодальный характер, а после термической — одномодальный. При этом средний размер частиц порошка АМК после термической обработки примерно в 1,7 раз меньше, чем после ультразвуковой обработки, из-за разрушения связующего ПВДФ в результате термической обработки (температура разложения ПВДФ в воздушной атмосфере по данным работы [6] составляет от 360 до 550 °С). Также уменьшается верхняя граница размерного диапазона с 83,9 мкм после ультразвуковой обработки до 39,8 мкм после термической.

Микрофотографии АМК после двух видов обработки даны на рис. 3.

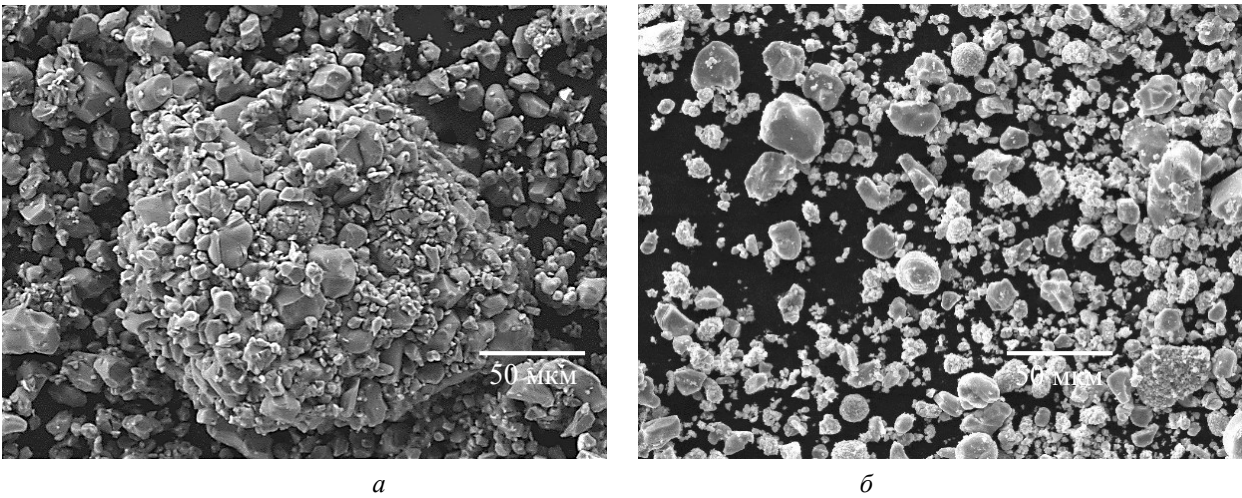


Рис. 3. Микрофотографии АМК после ультразвуковой (а) и термической (б) обработки

На данных микрофотографиях видно, что материал является полидисперсным и имеет неправильную осколочную форму. На рис. 3а присутствуют большие агрегаты частиц, соединенные прослойками из ПВДФ. Приведенные микрофотографии объясняют тот факт, что ультразвуковая обработка лишь частично отделяет порошок АМК от алюминиевой фольги, из-за чего слой порошка остается на фольге, а отделенные частицы представляют из себя агломераты. Также это является дополнительным подтверждением предположения о том, что ПВДФ приводит к появлению более крупной фракции, которая видна на рис. 2а. Отдельные частицы имеют форму, похожую на сферическую (рис. 3б).

Полученные данные позволяют сделать вывод, что термическая обработка катода при 550 °С является более предпочтительным вариантом при получении АМК.

Выводы

Установлено, что выход активного материала катода при термической обработке катода из отработанных литий-ионных аккумуляторов в 4,5 раза выше по сравнению с использованием ультразвука.

Установлено, что активный материал катода, полученный методом термической обработки, обладает узким распределением по размерам частиц: максимальный размер достигает 39,8 мкм при среднем значении 11,4 мкм.

Список источников

1. Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular [Электронный ресурс] // McKinsey & Company. URL: <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular> (дата обращения: 24.06.2025).
2. Al-Asheh S., Aidan A., Allawi T., Hammoud F., Al Ali H., Al Khamiri M. Treatment and recycling of spent lithium-based batteries: a review // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2024. V. 26. P. 76–95.
3. Соколова Ю. В., Кордик В. О., Смирнов Д. И., Звонарева М. Е., Демидова Н. И. Исследование катодных материалов отработанных литий-ионных аккумуляторов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 238–243.
4. Hu Z., Zhu N., Wei X., Zhang S., Li F., Wu P., Chen Y. Efficient separation of aluminum foil from mixed-type spent lithium-ion power batteries // *Journal of Environmental Management*. 2021. — V. 298. 113500.
5. Багаев С. И., Паршутто А. А., Смягликов И. П., Степанова-Паршутто Е. А., Климова Е. А., Кохнюк В. Н. Способы отделения катодного вещества от алюминиевой фольги литий-ионных аккумуляторов // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. науч. тр.* 2023. Т. 2. С 6–13.
6. Hanisch C., Loellhoeffel T., Diekmann J., Markley K., Haselrieder W., Kwade A. Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes // *Journal of Cleaner Production*. 2015. V. 108. P. 301–311.

References

1. Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular // McKinsey & Company. Available at: <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular> (accessed 24.06.2025).
2. Al-Asheh S., Aidan A., Allawi T., Hammoud F., Al Ali H., Al Khamiri M. Treatment and recycling of spent lithium-based batteries: a review. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2024, vol. 26, pp. 76–95.
3. Sokolova Yu. V., Kordik V. O., Smirnov D. I., Zvonareva M. E., Demidova N. I. Issledovanie katodnykh materialov otrabotannykh litij-ionnykh akkumulyatorov [Study of cathode materials of waste lithium-ion batteries]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2023, vol. 14, No. 2, pp. 238–243. (In Russ.).
4. Hu Z., Zhu N., Wei X., Zhang S., Li F., Wu P., Chen Y. Efficient separation of aluminum foil from mixed-type spent lithium-ion power batteries. *Journal of Environmental Management*, 2021, vol. 298, 113500.
5. Bahayeu S. I., Parshuto A. A., Smyaglikov I. P., Stepanova-Parshuto E. A., Klimova E. A., Kokhniuk V. N. Sposoby otdeleniya katodnogo veshchestva ot alyuminievoj fol'gi litij-ionnykh akkumulyatorov [Methods of separation of the cathode materials from Al-foil (current collectors) in lithium-ion batteries]. *Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov: Sb. nauchnykh trudov* [Advanced methods and technologies of materials development and processing: Collection of scientific paper], 2023, vol. 2, pp. 6–13. (In Russ.).
6. Hanisch C., Loellhoeffel T., Diekmann J., Markley K., Haselrieder W., Kwade A. Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes. *Journal of Cleaner Production*, 2015, vol. 108, pp. 301–311.

Информация об авторах

В. О. Кордик — аспирант, младший научный сотрудник;
Ю. В. Соколова — доктор технических наук, научный руководитель;
Д. В. Кузнецов — кандидат технических наук, заведующий кафедрой.

Information about the authors

V. O. Kordik — PhD Student, Junior Research Fellow;
Yu. V. Sokolova — Dr. Sc. (Engineering), Research Advisor;
D. V. Kuznetsov — PhD (Engineering), Head of Department.

Статья поступила в редакцию 23.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 23.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.