

Научная статья
УДК 504.064; 47
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.045

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Юлия Васильевна Соколова¹, Владислав Олегович Кордик², Дмитрий Игоревич Смирнов³, Мария Евгеньевна Звонарева⁴, Наталья Игоревна Демидова⁵

^{1–5}Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, Москва, Россия
Автор, ответственный за переписку: Юлия Васильевна Соколова, YuVaSokolova@rosatom.ru

Аннотация

Определены физико-химические характеристики свежих и отработанных катодных материалов типа LiCoO₂ (LCO), LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_y (NMC), LiMn₂O₄ (LMO), LiFePO₄ (LFP) литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Приведены результаты сравнительного анализа свойств катодных материалов отработанных ЛИА с исходным катодным материалом, используемым при создании разных типов аккумуляторов. Установлено, что частицы катодов отработанных ЛИА вследствие спекания содержат частицы размером до 100 мкм.

Ключевые слова:

отработанные литий-ионные аккумуляторы, катодный материал, литий, кобальт, никель

Благодарности:

статья выполнена по теме единого отраслевого тематического плана (ЕОТП) АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» ЕОТП-492. Тема НИОКР № 313/2741-Д/5338-Д от 05.12.2022.

Для цитирования:

Исследование катодных материалов отработанных литий-ионных аккумуляторов / Ю. В. Соколова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 238–243. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.045

Original article

STUDY OF CATHODE MATERIALS OF WASTE LITHIUM-ION BATTERIES

Yulia V. Sokolova¹, Vladislav O. Kordik², Dmitry I. Smirnov³, Maria E. Zvonareva⁴, Natalia I. Demidova⁵

^{1–5}JSC VNIICHT, Leading Research Institute of Chemical Technology, Moscow, Russia

Corresponding author: Yulia V. Sokolova, YuVaSokolova@rosatom.ru

Abstract

The physicochemical characteristics of fresh and spent cathode material type LiCoO₂ (LCO), LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_y (NMC), LiMn₂O₄ (LMO), LiFePO₄ (LFP) of spent lithium-ion batteries (LIA) have been determined. The results of a comparative analysis of the properties of the cathode materials of spent LIBs with the initial cathode material used in the creation of different types of LIBs are presented. It has been established that the particles of cathodes of spent LIA contain particles up to 100 μm in size due to sintering.

Keywords:

waste lithium-ion batteries, cathode material, lithium, cobalt, nickel

Acknowledgments:

the article was prepared on the topic of the Unified Industry Thematic Plan (UTP) JSC Leading Research Institute of Chemical Technology EOTP-492. Research and development topic No. 313/2741-D/5338-D dated 12.05.2022.

For citation:

Study of cathode materials of waste lithium-ion batteries / Yu. V. Sokolova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 238–243. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.045

Введение

Отработанные ЛИА относятся к отходам 2-го класса опасности [1]. Большая часть этого вида отходов в настоящее время не утилизируется и поступает на захоронение. В составе отработанных ЛИА катодный материал (КМ) по массе составляет ~ 31 % ЛИА, анодный материал ~ 22 %, органические электролиты ~ 15 %, 4–5 % — технический углерод и связующие вещества, металлические медь и алюминий в виде фольги ~ 13 % [2]. По оценкам исследователей, переработка металла может сэкономить до 13 % стоимости ЛИА за кВт·ч. В работе [3] сообщается, что семь основных компонентов (кобальт, литий, медь, графит, никель, алюминий и марганец) составляют > 90 % экономической ценности отработанной литий-ионной батареи: Co (39 %) и Li (16 % в эквиваленте LCE), за которыми следуют Cu (12 %), графит (10 %), Ni (9 %), Al (5 %) и Mn (2 %).

Подавляющее большинство исследований и действующих промышленных схем относится к переработке конкретных катодных материалов; анодные материалы практически не перерабатываются [4]. В этом случае, как показано в обзоре по этой тематике [5], достигается значительная экономия затрат за счет упрощения технологической схемы, а также затрат на очистку от меньшего числа растворителей, которые появляются в материале при включении в переработку анодной массы.

Целью данной работы являлось исследование физико-химических характеристик КМ отработанных ЛИА, результаты которого необходимы для выбора способа утилизации этого материала.

Результаты

Методы исследования

Исследование элементного состава КМ проводили с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой XSeries II (Thermo Fisher Scientific) ICP (далее — метод ICP).

Твердые образцы для определения содержания элементов предварительно растворяли. При анализе КМ навеску вещества, взятую с точностью $\pm 0,0001$ г, растворяли в смеси 3М азотной кислоты и 2 М пероксида водорода при нагревании до 80 °С, раствор переносили в мерную колбу на 50 мл и доводили дистиллированной водой до метки. При анализе ряда образцов КМ использовали спекание навески материала с пиросульфатом натрия при температуре 800 °С. После охлаждения спек растворяли в растворе соляной кислоты с разбавлением 1 : 1 по объему. Нижняя граница определения элементов составляла 10^{-6} %. Ошибка определения не превышала 6 %. Относительное стандартное отклонение метода составляет 15–20 %.

Исследование фазового состава образцов определяли методом рентенофазового анализа (РФА). Съемка дифракционных спектров проводилась на автоматизированном дифрактометре «ДРОН-4.0» на монохроматизированном $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Для интерпретации дифракционных спектров использовали пакет программ [6].

Размер частиц определяли на приборе Analizette 22 Micro Tec plus.

Термические свойства КМ изучали с помощью дифференциальной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДТГ-ДСК) на дериватографе TA Instruments Q600. Скорость нагрева образца равнялась 5 и 10 градусов в минуту.

Микрофотографии получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Tescan Vega 3SB с использованием микрозондового рентгеновского анализатора Cam Scan MV-2300 с энергодисперсионным детектором Link INCAENERGY 200C.

Для проведения исследований использовали образцы свежих катодных материалов производства китайской компании Gelon (G) и российской организации «Сколково» (S), а также образцы КМ, приготовленные из отработанных ЛИА снятием ножом с поверхности алюминиевой фольги. Следует отметить, что разделение отработанных ЛИА по типам не всегда возможно, так как этикетки часто повреждены или отсутствуют, что приводит к образованию КМ смешанного состава.

Результаты изучения элементного состава КМ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав использованных катодных материалов

Катодный материал	Содержание, мас. %							
	Co	Ni	Li	Fe	P	Na	Al	Mn
LCO (G)	64,5	0,006	7,53	0,0001	0,008	0,006	0,002	0,002
NMC (G)	11,3	26,8	7,49	0,0001	0,003	0,012	0,0073	15,5
NMC (S)	13,0	35,5	7,54	0,0001	0,007	0,1	0,0033	11,1
LFP (S)	0,01	0,016	3,29	33,2	18,1	0,023	0,002	0,02
1	3,0	7,4	4,14	0,021	0,19	0,43	0,42	47,7
2	64,9	0,02	6,3	0,021	0,18	0,25	0,046	He опр.
3	84,7	0,0006	9,29	0,02	0,22	0,22	0,36	He опр.
4	14,4	24,3	6,1	0,061	0,03	0,06	3,92	23,4

Данные РФА для свежих КМ указывают на наличие фаз соединений LiCoO_2 (LCO), LiFePO_4 (LFP) и LiNiO_2 (NMC Gelon и NMC Skolkovo). В образцах NMC Gelon и NMC Skolkovo, по данным элементного анализа (см. табл. 1), также в значительных количествах присутствуют Co и Mn.

В этом случае, по-видимому, имеет место твердый раствор в LiNiO_2 аналогичных соединений с Co и Mn, которые имеют один тип кристаллической решетки.

Катодный материал 1 отработанных ЛИА, по данным РФА, состоит из $\text{Li}_{0,65}\text{Mn}_{2,1}\text{O}_4$ (63,5 мас. %) и $\text{Li}_3\text{NiCoMnO}_6$ (36,5 мас. %) (рис. 1, а), то есть содержит две фазы. Исходный КМ обычно состоит из одной фазы, что позволяет сделать вывод о наличии смеси КМ в образце (ЛМО и NMC). В образцах КМ отработанных ЛИА 2 и 3 присутствует только фаза LiCoO_2 (рис. 1, б). КМ 4, судя по элементному составу (см. табл. 1), относится к составу $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y$ (NMC).

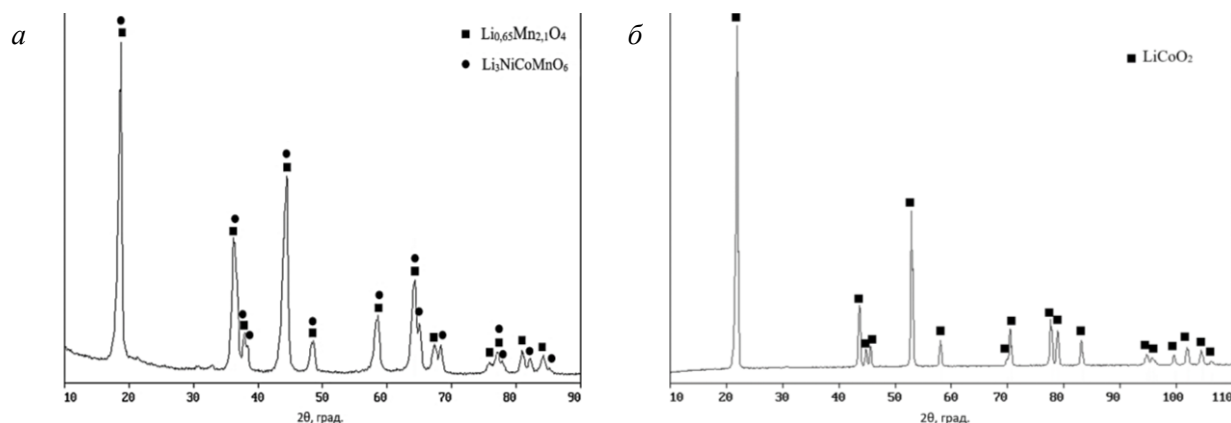


Рис. 1. Дифрактограммы КМ 1 (а) и КМ 2 (б) (аналогичную дифрактограмму имеет КМ 3)

Средний размер частиц КМ по данным гранулометрического анализа представлен в табл. 2, распределение по размерам частиц — на рис. 2. Приведенные данные позволяют заключить, что свежий катодный материал состоит из частиц с размером от 0,3 до 19 мкм; КМ отработанных ЛИА содержат частицы размером до 100 мкм.

Таблица 2

Гранулометрические характеристики размеров частиц катодных материалов

Катодный материал	Размеры частиц, мкм	Средний размер частиц, мкм
LCO (G)	0,5–19	11,07
NMC (G)	0,5–18	11,34
LFP (S)	0,3–3,0	0,99
1	7–100	20,72
2	0,05–100	19,68
3	0,05–100	17,11
4	5–95	14,92

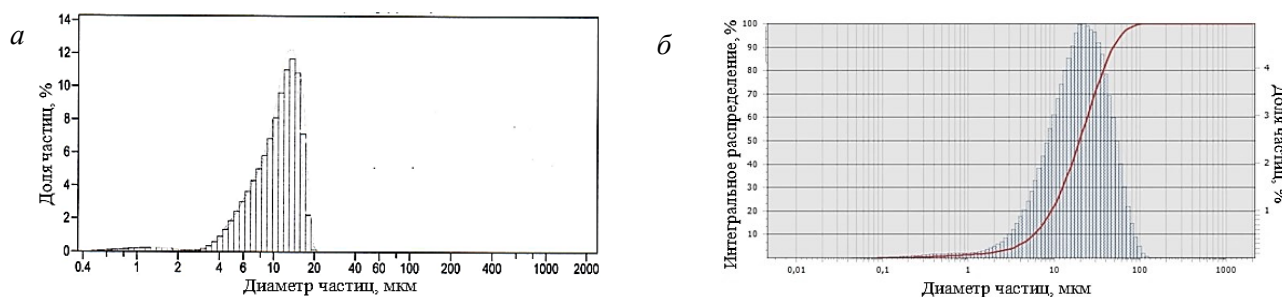


Рис. 2. Гранулометрический состав КМ LCO (G) (а) и КМ 2 (б)

На рисунке 3 приведены СЭМ-изображение и ЭДС-спектры для КМ 1 и 2. Из полученных данных следует, что в составе КМ 1 присутствуют в значительных количествах O, Mn, Ni и Co (литий этим методом

не определяется), графит — до 8 % и более, до 1 % — фосфор, фтор (на других спектрах КМ 1 присутствует до 6 %), натрий, медь, железо, кальций, алюминий. Морфология частиц указывает на наличие значительной доли материала, состоящего из спекшихся частиц (см. рис. 3) размером до 100 мкм.

В составе КМ 2 и 3 преобладают кислород и кобальт, в качестве примесей — углерод (присутствует в виде графита в исходном КМ) и фтор (входит в состав клея, используемого для прикрепления КМ к фольге из алюминия).

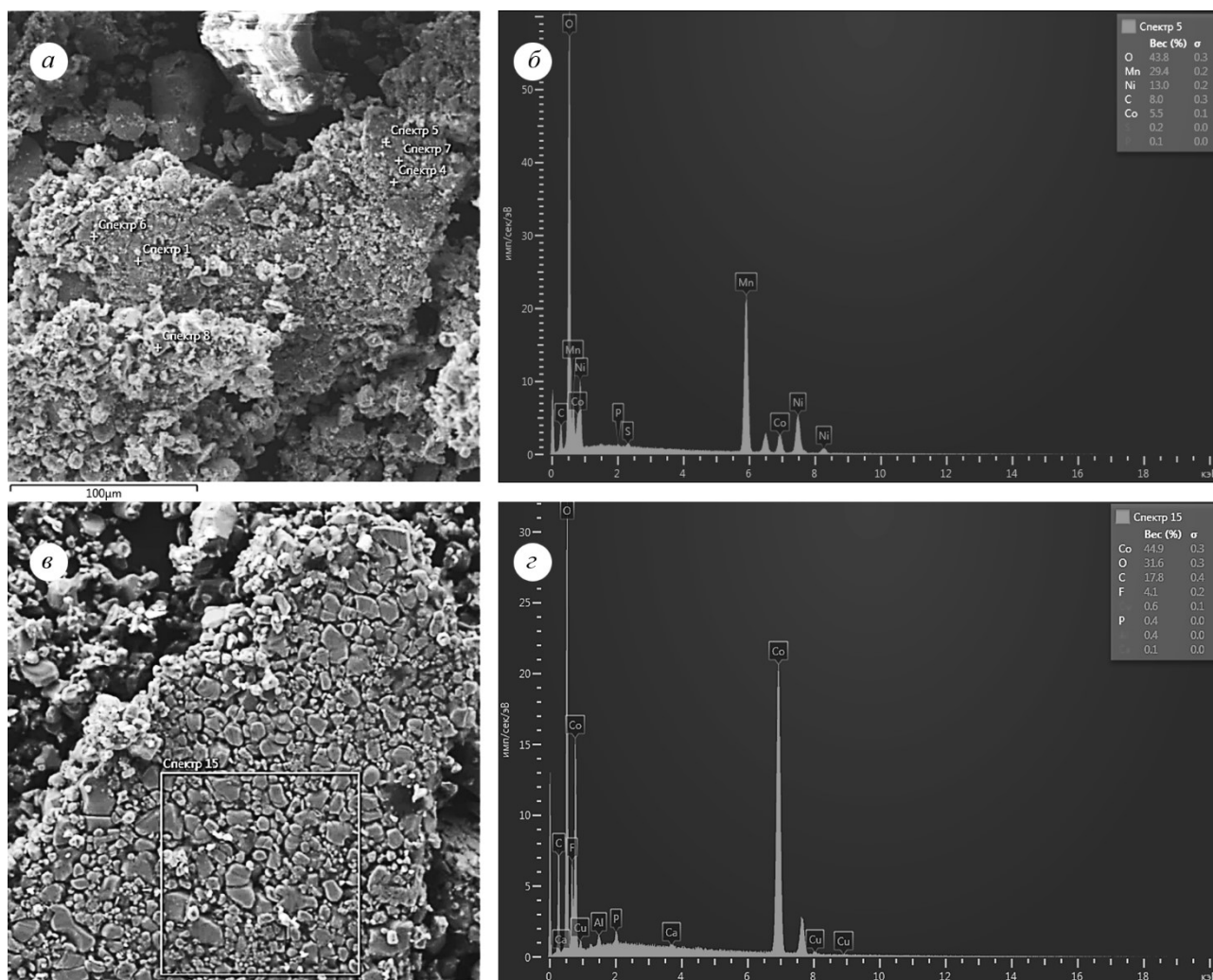


Рис. 3. СЭМ-изображение и ЭДС-спектр КМ 1 (а, б), КМ 2 (в, г)

Согласно данным ТГА, масса катодного материала при нагреве до 900 °С в воздушной атмосфере уменьшается в случае КМ 1 на 5,8 %, для LiCoO₂ — на 5 % (КМ 2) (рис. 4), на 6,3 % (КМ 3), то есть на 5–6 %. На всех дериватограммах присутствуют пики в близких температурных интервалах. При температуре ниже 140 °С присутствуют три экзоэффекта на кривой ДТГ, характерные для процесса испарения растворителей диметилкарбоната ($T_{\text{кип}} = 90$ °С), метилэтилкарбоната ($T_{\text{кип}} = 109$ °С), 1,3-диоксолана ($T_{\text{кип}} = 75$ °С) и 1,2-диметоксиэтана ($T_{\text{кип}} = 84$ °С). В температурном интервале от 250 до 350 °С присутствует пик без (или очень малого) теплового эффекта, который, возможно, связан с удалением продуктов деструкции растворителей. Далее в температурном интервале от 350 до 600 °С экзотермические эффекты на кривой ДТГ соответствуют, по-видимому, окислению органических соединений, а также горению графита. Последний эндоэффект у образцов КМ 2 и 3 при 820 °С, возможно, соответствует деструкции фазы кобальтата лития. Количественное удаление примесей достигается при обжиге КМ при температуре ~ 600 °С.

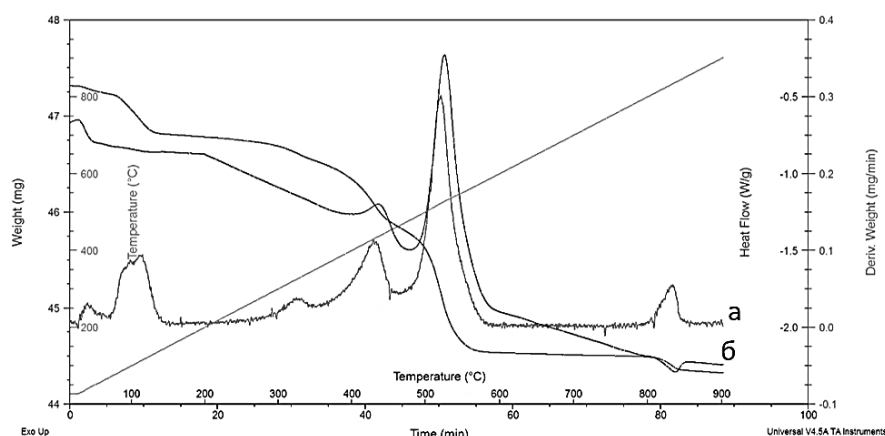


Рис. 4. Данные ДТГ (а) и ДСК (б) образца КМ 2; скорость нагрева образца 10 град/мин

Выводы

Изучены характеристики свежих и отработанных катодных материалов типа LiCoO_2 , LiMn_2O_4 и $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, полученных из отработанных ЛИА.

Установлено, что в составе КМ отработанных ЛИА имеются примеси алюминия(III), фосфора(V), натрия(I), фтора(I), железа(III), меди(II), кальция(II) в количестве менее 1 %, графита до 8 % и более, а также растворители; результаты изучения морфологии материала и его гранулометрического состава указывают на спекание частиц КМ в процессе эксплуатации ЛИА; количественное удаление примесей органических веществ достигается при обжиге КМ при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$.

Список источников

1. Федеральный классификационный каталог отходов. URL: <http://kod-fkko.ru> (дата обращения: 29.12.2022).
2. Zeng X., Li J., Singh N. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2014. V. 44. P. 1129–1165.
3. Xiao J., Li J., Xu Z. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 338. P. 124–131.
4. Jinqui Xua, H. R. Thomas, Rob W. Francis, Ken R. Lumb, Jingwei Wang, Bo Liang. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *J. of Power Sources*. 2008. V. 177. P. 512–527.
5. Velázquez O., Valio J., Santasalo-Aarnio A., Reuter M., Serna R. A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective // *Batteries*. 2019. V. 5, № 4. P. 68.
6. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2000. № 8. С. 16–19.

References

1. *Federal'nyj klassifikacionnyj katalog othodov* [Federal waste classification catalog]. (In Russ.). Available at: <http://kod-fkko.ru> (accessed 29.12.2022).
2. Zeng X., Li J., Singh N. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 44, pp. 1129–1165.
3. Xiao J., Li J., Xu Z. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy. *J. Hazard. Mater.*, 2017, vol. 338, pp. 124–131.
4. Jinqui Xua, H. R. Thomas, Rob W. Francis, Ken R. Lumb, Jingwei Wang, Bo Liang. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *J. of Power Sources*, 2008, vol. 177, pp. 512–527.
5. Velázquez O., Valio J., Santasalo-Aarnio A., Reuter M., Serna R. A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries*, 2019, vol. 5, no. 4, p. 68.
6. Shelekhov E. V., Sviridova T. A. Programmy dlya rentgenovskogo analiza polikristallov [Programs for X-ray analysis of polycrystals]. *Metallavedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metallurgy and heat treatment of metals], 2000, no. 8, pp. 16–19. (In Russ.).

Информация об авторах

Ю. В. Соколова — доктор технических наук, научный руководитель, YuVaSokolova@rosatom.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1702-9697>;

В. О. Кордик — магистрант 1-го года обучения, стажёр-исследователь, VOKordik@rosatom.ru;

Д. И. Смирнов — кандидат технических наук, заведующий лабораторией переработки техногенного сырья, DmIgSmirnov@rosatom.ru;

М. Е. Звонарева — ведущий инженер, MEZvonareva@rosatom.ru;

Н. И. Демидова — ведущий инженер, NaIDemidova@rosatom.ru.

Information about the authors

Yu. V. Sokolova — Dr. Sc. (Technology), scientific supervisor, YuVaSokolova@rosatom.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1702-9697>;

V. O. Kordik — first-year Master's Student, research assistant, VOKordik@rosatom.ru;

D. I. Smirnov — PhD (Technology), Head of the Laboratory of Processing Technogenic Raw Materials, DmIgSmirnov@rosatom.ru;

M. E. Zvonareva — Leading Engineer, MEZvonareva@rosatom.ru;

N. I. Demidova — Leading Engineer, NaIDemidova@rosatom.ru.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.