

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ LiFePO_4 , ВІДНОВЛЕНОГО ПІСЛЯ ДЕГРАДАЦІЇ АКУМУЛЯТОРА

І. Щербатюк¹, А. Базієвський¹, Д. Панченко¹, М. Горобець¹, К. Вавілон^{1,2}, В. Зінін², С. Дубіневич², Г. Потапенко^{1,3}, О. Потапенко¹, О. Голуб⁴, С. Кириллов^{1}*

¹ Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 38 А, Київ 03142, Україна

² ТОВ "МаксАз", просп. Берестейський, 68/1, оф. 62, Київ 03113, Україна

³ Факультет металургії матеріалів та хімії, Науково-технічний університет Цзянсі, бульв. Хонці, 86, Ганьчжоу, Цзянсі, КНР

⁴ Факультет природничих наук, Києво-Могилянська академія, вул. Григорія Сковороди, 2, Київ 04655, Україна

*email: kir@i.kiev.ua

Завдяки здатності LiFePO_4 (LFP) заряджатися великими струмами LFP-батареї широко використовуються в побутовій техніці, електромобілях, тому переробка відпрацьованих LFP-батарей стає гострою потребою. По-перше, до їхнього складу входять токсичні компоненти електроліту, які не можуть бути захороненні на звалищах побутових відходів; по-друге, вартість літію, який входить до складу батареї, на протязі останніх років постійно зростає, а тому його повернення в обіг є вигідним і доцільним. Для досягнення цієї мети велика увага приділяється гідрометалургійній обробці, заснованій на хімічному вилученні Li_2CO_3 та FePO_4 під час регенерації електродного матеріалу. Тут ми повідомляємо про переробку використаних LFP-батарей методами мокрої хімії. Головним завданням роботи було спрощення процесу регенерації LiFePO_4 шляхом вилуговування розчином цитратної кислоти завдяки виключенню стадії окремого виділення Li_2CO_3 та FePO_4 , тобто без селективного розділення компонентів фільтратів. Джерелом відпрацьованого LiFePO_4 була промислова літій залізофосфатна батарея, що вийшла з ладу внаслідок внутрішнього короткого замикання. Встановлено, що використовуючи цитратну кислоту у співвідношенні $\text{H}_3\text{Cit}:\text{LiFePO}_4=0,5:1$, можна ефективно та швидко відділяти електродний матеріал від алюмінієвого струмознімача. Подальший піроліз та термообробка цитратного розчину дозволяє отримати композитний матеріал LiFePO_4/C високої чистоти без сторонніх домішок, за винятком аморфного вуглецю, який утворюється при піролізі цитратів заліза (II) і літію та термічному розкладі в'язучого матеріалу в інертній атмосфері. Питома ємність відновленого запропонованим способом композитного матеріалу LiFePO_4/C (145 мА·год/г) мало відрізняється від ємностей комерційних аналогів. Це, на нашу думку, свідчить про перспективність пропонованого в цій роботі методу регенерації літій-залізо фосфату.

Ключові слова: літій-іонні акумулятори, відновлення, літій-залізо-фосфат, цитратна кислота.

ВСТУП: Оскільки літій-іонні акумулятори (ЛІА) на сьогодні є незамінними у багатьох галузях господарства – від споживачької електроніки до систем енергонакопичення та транспорту, то відпрацьовані ЛІА потребують ефективної та безпечної утилізації [1, 2]. По-перше, вони містять токсичні компоненти, які не можна захоплювати на звалищах побутових відходів; по-друге, – електродні матеріали, які використовують у ЛІА, складаються з оксидів металів, що мають високу вартість, а тому їхнє повернення в обіг є вигідним і доцільним.

У роботах, що стосуються утилізації відпрацьованих ЛІА, для видобутку металів або їхніх оксидів пропонують два підходи – пірометалургійний та гідрометалургійний (див., напр., [1, 2]). Кожний з них має свої недоліки та переваги. Так, пірометалургійні процеси потребують значних затрат енергії, а гідрометалургійні вимагають великих витрат води.

Серед катодних матеріалів комерційних ЛІА значну увагу привертає літій-залізо-фосфат (LiFePO_4 , LFP) [3]. Так, ЛІА з катодами, що містять LFP, здатні швидко заряджатися великим струмом і знаходять використання в електромобілях Chevrolet [4]. Менша реакційна здатність LFP порівняно з іншими катодними матеріалами спричиняє певні відмінності у підходах до регенерації відпрацьованих ЛІА з катодами, що містять LFP [5, 6].

Це особливо помітно на прикладі гідрометалургійних процесів вилуговування катодних матеріалів кислотами. Зазвичай цю операцію проводять за допомогою сильних кислот. При цьому утворюються токсичні гази, які становлять загрозу для людини та

навколишнього середовища. Використання органічних кислот дозволило б позбутися цього недоліку і мало б переваги завдяки здешевленню процесу, безпечності цих кислот для довкілля та їхньої здатності до біодеградації. Першим прикладом застосування органічної (цитратної) кислоти для вилуговування катодних мас ЛІА на основі LiCoO_2 була робота [7], надалі праці в цьому напрямку набули значного поширення [1, 2]. Що ж до LFP, то таких досліджень проведено небагато. Так, його вилуговування розчином цитратної кислоти з додаванням пероксиду водню вивчено в роботі [8], а лимонним соком – у роботі [9]. В обох публікаціях відпрацьований LiFePO_4 розчиняли у розчинах, що містили цитратну кислоту, з яких потім окремо виділяли Li_2CO_3 та FePO_4 , одержані солі змішували і з суміші отримували регенований LiFePO_4 .

Метою нашої роботи було спрощення процесу регенерації LiFePO_4 шляхом вилуговування розчином цитратної кислоти завдяки вилученню стадії окремого виділення Li_2CO_3 та FePO_4 .

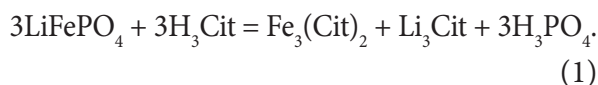
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ: Джерелом відпрацьованого LiFePO_4 в наших дослідженнях виступала літій-залізо-фосфатна батарея HWE200A, LF54174200 3.2V 200Ah (Китай) [10]. Батарея вийшла з ладу внаслідок внутрішнього короткого замикання, напруга на клемі акумулятора складала 0 В, тобто LFP знаходився у перерозрядженому стані. Після механічного розбирання корпусу акумулятора було знайдено, що електроди (катод і анод) у деяких місцях прогоріли і сплавилися між собою (рис. 1).



Рис. 1. Зовнішній вигляд батареї HWE200A
Fig. 1. External view of the HWE200A battery.

Після зняття корпусу батареї катод, анод і сепаратор механічно відокремлювалися один від одного. Катод, який являв собою електродну масу на основі LiFePO_4 , нанесену з обох сторін на алюмінієву фольгу, нарізали на рівні частини площею $\sim 25 \text{ cm}^2$ та занурювали у розчин цитратної кислоти (H_3Cit). Для приготування 2 М розчину ви-

користували моногідрат цитратної кислоти марки “ч”. У скляну ємність додавали $\sim 12 \text{ г}$ нарізаних шматків електродів та заливали розчином кислоти. Співвідношення H_3Cit до LiFePO_4 складало 0,5:1. Електроди витримували у розчині протягом 30 хв при перемішуванні за температури 50°C . Упродовж цього часу розчин цитратної кислоти забарвлювався у зелений колір, що свідчить про утворення цитратів заліза (II) [13], згідно реакції:



У процесі розчинення відбувається відокремлення електродної маси від алюмінієвої фольги, яка механічно видаляється з розчину цитратів. Після цього розчин із залишками катодної маси ставили на випарювання у сушильну шафу. Температура випаровування складала $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Після випаровування води отриману масу перетирали в ступці та піддавали піролізу в атмосфері аргону за температури 400°C протягом 4 годин. Швидкість нагріву та охолодження пічки складала $5^\circ\text{C}/\text{хв}$. У процесі піролізу відбувалося остаточне видалення вологи та розкладання цитратів літію та заліза. Втрата маси при піролізі складала 58%. Остаточне формування структури LiFePO_4 відбувалося за температури 700°C в атмосфері аргону протягом 24 годин. Отриманий композитний матеріал LiFePO_4/C після охолодження подрібнювали в ступці та просіювали через сито з розміром комірки 40 мкм .

Фазовий склад, морфологію та розміри частинок композиту LiFePO_4/C аналізували методами рентгенівської дифракції («ДРОН-4-07», «ЛОМО», РФ, Со-Ка-випромінювання) та скануючої електронної

мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) (JSM-6700F, JEOL, Японія).

Катодний матеріал для електрохімічних досліджень із відновленого композиту складався на 90% – із LiFePO_4/C , на 5% – з ацетиленової сажі та на 5% – із полі(вінілідендифториду). Приготування катодної суспензії відбувалося шляхом перемішу-

вання на змішувачі IKA RW 20 упродовж 50 хв. Отриману суспензію наносили на алюмінієву фольгу. Усереднену характеристику отриманих електродів наведено у табл. 1. Пористість електрода визначали за відношенням кристалографічної густини LiFePO_4 до вимірюваної густини електродного матеріалу.

Таблиця 1

Table 1.

Усереднені параметри електродів

Averaged electrode parameters.

Маса електрода, г	Маса LiFePO_4/C , г	Товщина електрода, мкм	Пористість електрода, %
0,0177±0,0001	0,01215±0,0001	55±0,5	50,8±0,5

Електрохімічні дослідження проводили в елементах габариту 2016. Складання елементів відбувалося в сухому боксі. Як протиелектрод використовували металічний літій, електролітом слугував 1М розчин LiPF_6 у суміші етиленкарбонату та етилметилкарбонату (1:1) (Aldrich), а сепаратором – Celgard 2500. Гальваностатичні дослідження проводили за допомогою гальваностату G 410-4 Mtech (Україна).

Дифрактограма LiFePO_4/C добре відповідає довідниковим даним JCPDS № 81-1173 (рис. 2, а). У зразках немає явних домішок і піків вихідної сировини, що свідчить про належну чистоту отриманого матеріа-

лу. Оскільки домішки вуглецю є незначними і знаходяться у аморфному стані, вони не відображаються на рентгенограмі. Відповідно до розрахунків за формулою Шерера, розмір кристалів матеріалу становить 65 нм. Параметри елементарної комірки та її об'єм наведено в таблиці 2. Отримані значення добре збігаються з наведеними в роботі [3].

Як свідчать дані скануючої електронної мікроскопії (рис. 2, б), зразок являє собою агломеровані частинки завбільшки 170–650 нм. Це означає, що кожна з них складається з 3–10 кристалітів.

Таблиця 2

Table 2.

Параметри кристалеві гратки LiFePO_4 Parameters of the crystal lattice of LiFePO_4 .

Зразок	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Об'єм комірки (Å) ³
LiFePO_4	10.3103	6.4195	4.5689	302.4012

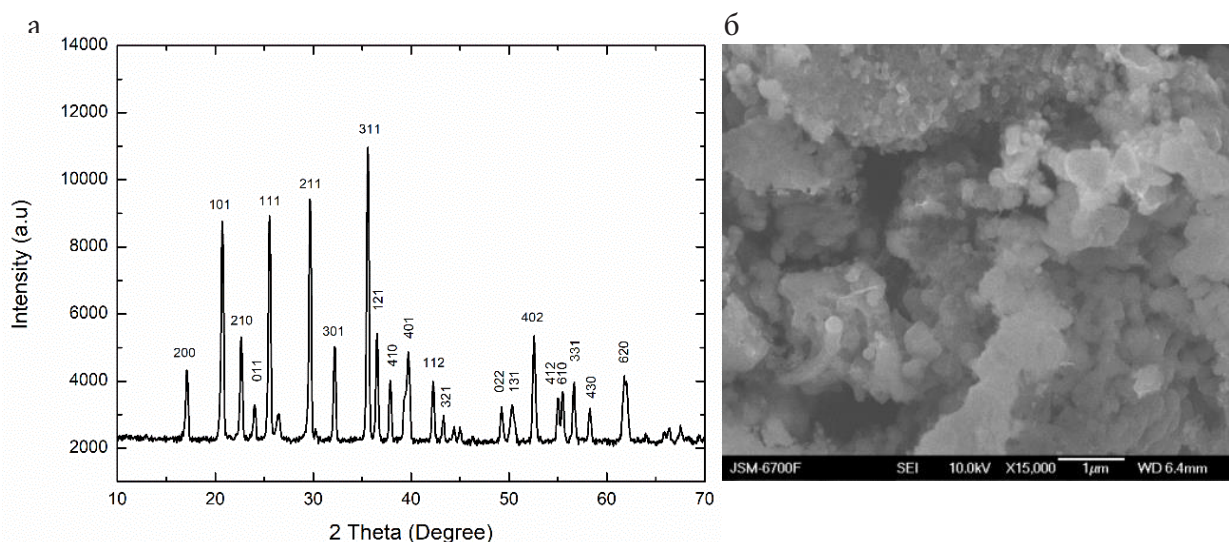


Рис. 2. Дифрактограма (а) та мікрофотографія (б) відновленого LiFePO₄/C
Fig. 2. XRD pattern (a) and microphotograph (b) of the recovered LiFePO₄/C.

Результати кількісного елементного аналізу зразка LiFePO₄/C за методом EDS наведено на рис. 3. Співвідношення атомних відсотків заліза, фосфору і кисню відповідає утворенню сполуки LiFePO₄ (Ка-випромінювання літію, $Z = 3$, має надто низьку енергію для детектування, тому методом EDS не визначається). Аналіз масової частки елементів показує сумарний вміст вуглецевих продуктів, утворених після піролізу і термооброблення відновленого композиту LiFePO₄/C на рівні 9.3%. Отримане значення збігається зі вмістом вуглецевих продуктів, визначеним при розчиненні LiFePO₄ у концентрованій азотній кислоті з подальшим фільтруванням нерозчинних продуктів, які складаються з «баластного» вуглецю (який, своєю чергою, утворений з продуктів піролізу цитратів літію, заліза (II) та полімерного в'язучого матеріалу в інертній атмосфері, а також ацетиленової сажі, яка входила до складу катодного матеріалу, що піддавався відновленню).

Залежності питомої ємності від густини струму наведено на рис. 4. Відомо, що питома ємність LiFePO₄ складає 170 мА·год/г [3]. У нашому випадку за струму 0.1 С вона сягає значень 145 мА·год/г. При збільшенні густини заряд/розрядного струму питома ємність зразка знижується і за струму 2 С становить 95 мА·год/г. Стабільність циклування відновленого композиту і кулонівську ефективність представлено на рис. 5. На 1-му циклі питома ємність композитного матеріалу LiFePO₄/C дорівнює 139 мА·год/г із кулонівською ефективністю 95.4%. За подальшого циклування кулонівська ефективність збільшується і становить 99.0±0.1%. Слід зазначити, що питома ємність відновленого запропонованим способом композитного матеріалу LiFePO₄/C (145 мА·год/г) мало відрізняється від ємностей комерційних аналогів [11, 12]). Це, на нашу думку, свідчить про перспективність запропонованого в цій роботі методу регенерації літій-залізо-фосфату.

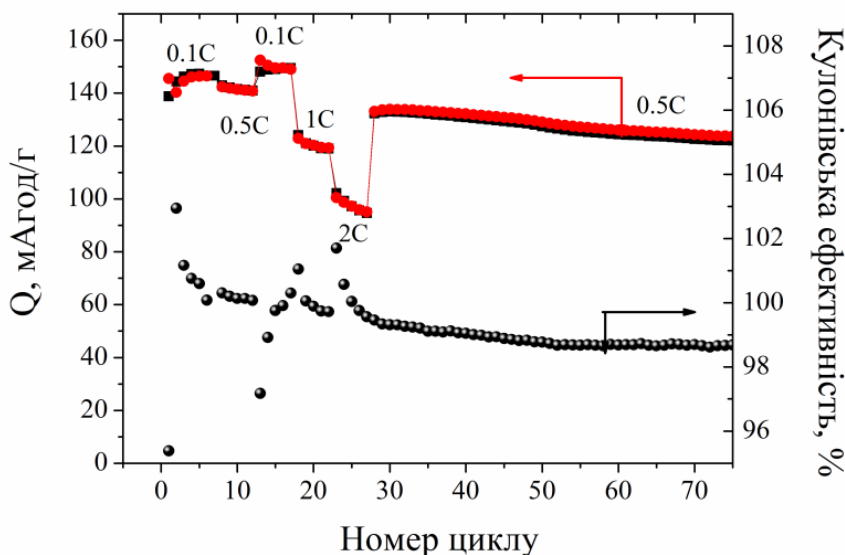


Рис. 5. Зміна питомої ємності та кулонівської ефективності при циклуванні відновленого композиту LiFePO_4/C

Fig. 5. Changes in specific capacity and coulombic efficiency during upon of the recovered LiFePO_4/C composite.

ВИСНОВКИ: Проведено відновлення катодного матеріалу LiFePO_4/C із комерційного джерела струму за допомогою розчину цитратної кислоти без додаткового розділення компонентів. Встановлено, що використовуючи цитратну кислоту у співвідношенні $\text{H}_3\text{Cit}:\text{LiFePO}_4=0,5:1$, можна ефективно та швидко відділяти електродний матеріал від алюмінієвого струмознімача. Подальший піроліз та термооброблення цитратного розчину дозволяє отримати композитний матеріал LiFePO_4/C високої чистоти без сторонніх домішок, за винятком аморфного вуглецю, який утворюється при піролізі цитратів заліза (II) і літію та термічному розкладанні в'язучого матері-

алу в інертній атмосфері. Питома ємність відновленого запропонованим способом композитного матеріалу LiFePO_4/C досягає значення ($145 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$) та мало відрізняється від ємності комерційних аналогів. Це, на нашу думку, свідчить про перспективність запропонованого в цій роботі методу регенерації літій-залізо-фосфату.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми: «Розроблення методу відновлення активних матеріалів після деградації літій-іонних акумуляторів». Державний реєстраційний номер – 0123U101087.

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF LiFePO_4 , RECOVERED AFTER BATTERY DEGRADATION

**I. Shcherbatiuk¹, A. Bazievskiy¹,
D. Panchenko¹, M. Gorobetz¹, K. Vavilon^{1,2},
V. Zinin², S. Dubinevich², H. Potapenko^{1,3},
O. Potapenko¹, O. Golub⁴, S. Kirillov^{1*}**

¹ Joint Department of electrochemical Energy Systems, NAS of Ukraine,

38 A Akad. Vernadsky Ave., 03142 Kyiv, Ukraine

² MaxAh LLC, of. 62, 68/1 Beresteyskyi Ave., 03113 Kyiv, Ukraine

³ School of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, 86 Hongqi Ave., Ganzhou, Jiangxi, P.R. China

⁴ Department of Natural Sciences, Kyiv-Mohyla Academy, 2 Skovorody St., 04655 Kyiv, Ukraine

*email: kir@i.kiev.ua

Due to the ability of LiFePO_4 (LFP) to be charged with large currents, LFP batteries are widely used in household appliances and electric vehicles, so the recycling of spent LFP batteries becomes an urgent need. First, they contain toxic components of electrolyte that cannot be buried in landfills; secondly, the cost of lithium which contains in the electrode material continuously increases, and therefore its return to circulation is profitable and expedient. To achieve this goal, much attention is paid to hydrometallurgical processing based on the chemical extraction of Li_2CO_3 and FePO_4 during the regeneration of the electrode material. Here we report on the wet chemistry recycling of used LFP batteries. The main task of the work was to simplify the LiFePO_4 regeneration process by leaching with a solution of

citric acid due to the elimination of the stage of isolation of Li_2CO_3 and FePO_4 , i.e. without selective separation of the filtrate components. The source of spent LiFePO_4 was an industrial lithium iron phosphate battery failed due to an internal short circuit. It was found that using citric acid in the ratio $\text{H}_3\text{Cit}:\text{LiFePO}_4=0.5:1$, it is possible to efficiently and quickly separate the electrode material from the aluminum current collector. Further pyrolysis and heat treatment of the citrate solution makes it possible to obtain a high-purity LiFePO_4/C composite material without extraneous impurities, except for amorphous carbon, which is formed during the pyrolysis of iron (II) and lithium citrates and the thermal decomposition of the binding material in an inert atmosphere. The specific capacity of the LiFePO_4/C composite material recovered by the proposed method (145 mA·h/g) insignificantly differs from that of commercial analogues. This, in our opinion, indicates good prospects of the lithium-iron phosphate regeneration method proposed in this paper.

Key words: lithium-ion batteries, recovery, lithium iron phosphate, citric acid.

ЛІТЕРАТУРА

1. Larouche F., Tedjar F., Amouzegar K., Hou-lachi G., Bouchard P., Demopoulos G.P., Zaghib K. Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li-ion batteries and beyond. *Materials* 2020. 13. P. 801. <https://dx.doi.org/10.3390/ma13030801>
2. Fan E., Li L., Wang Z., Lin J., Huang Y., Yao Y., Chen R., Wu F. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond:

- Challenges and future prospects. *Chem. Rev.* 2020. 120. P. 7020–7063.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535>
3. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goode-nough J.B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1997. 144. P. 1188–1194. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>
 4. Kirillov S.A. Electrode materials and electrolytes for high-rate electrochemical energy systems: a review. *Theor. Exp. Chem.* 2019. 55. P. 73–95.
<https://dx.doi.org/10.1007/s11237-019-09598-2>
 5. Wang M., Liu K., Dutta S., Alessi D.S., Rinklebe J., Ok Y.S., Tsang D.C.W. Recycling of lithium iron phosphate batteries: Status, technologies, challenges, and prospects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022. 163/112515.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112515>
 6. Fatima N., Solangi N., Safdar F., Kumar J. A short overview of recycling and treatment of spent LiFePO_4 battery. *North Amer. Acad. Res.* 2022. 5. P. 76–87.
<https://doi.org/10.5281/zenodo.6970023>
 7. Li L., Ge J., Wu F., Chen R., Chen S., Wu B. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *J. Hazard. Mat.* 2010. 176. P. 288–293.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026>
 8. Li L., Bian Y., Zhang X., Yao Y., Xue Q., Fan E., Wua F., Chen R. A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries. *Waste Management* 2019. 85. P. 437–444.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.012>
 9. Kumar J., Shen X., Li B., Liu H., Zhao J. Selective recovery of Li and FePO_4 from spent LiFePO_4 cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO_4 . *Waste Management* 2020. 113. P. 32–40.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.046>
 10. <https://howellenergy.en.made-in-china.com/product/vOjnfzCVlDkq/China-3-2V-200ah-Prismatic-Deep-Cycle-LiFePO4-Rechargeable-Solar-Batteries.html>
 11. <https://www.nanoshel.com/product/lithium-iron-phosphate-powder>
 12. <https://www.msесupplies.com/products/lithium-iron-phosphate-lifepo4-powder-500g?variant=7127289092>
 13. [https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(II\)_citrate](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron(II)_citrate)

REFERENCES

1. Larouche F., Tedjar F., Amouzegar K., Hou-lachi G., Bouchard P., Demopoulos G.P., Zaghib K. Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li-ion batteries and beyond. *Materials*. 2020. 13: 801.
doi:10.3390/ma13030801
2. Fan E., Li L., Wang Z., Lin J., Huang Y., Yao Y., Chen R., Wu F. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: Challenges and future prospects. *Chem. Rev.* 2020. 120: 7020–7063.
doi:10.1021/acs.chemrev.9b00535
3. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Good-enough J.B. Phospho olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1997. 144: 1188–1194. doi:10.1149/1.1837571
4. Kirillov S.A. Electrode materials and electrolytes for high-rate electrochemical energy

- systems: a review. *Theor. Exp. Chem.* 2019. **55**: 73–95. doi:10.1007/s11237-019-09598-2
5. Wang M., Liu K., Dutta S., Alessi D.S., Rinkelebe J., Ok Y.S., Tsang D.C.W. Recycling of lithium iron phosphate batteries: Status, technologies, challenges, and prospects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022. **163**: 112515. doi:10.1016/j.rser.2022.112515
 6. Fatima N., Solangi N., Safdar F., Kumar J. A short overview of recycling and treatment of spent LiFePO_4 battery. *North Amer. Acad. Res.* 2022. **5**: 76–87. doi:10.5281/zenodo.6970023
 7. Li L., Ge J., Wu F., Chen R., Chen S., Wu B. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *J. Hazard. Mat.* 2010. **176**: 288–293 doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.026
 8. Li L., Bian Y., Zhang X., Yao Y., Xue Q., Fan E., Wua F., Chen R. A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries. *Waste Management.* 2019. **85**: 437–444. doi:10.1016/j.wasman.2019.01.012
 9. Kumar J., Shen X., Li B., Liu H., Zhao J. Selective recovery of Li and FePO_4 from spent LiFePO_4 cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO_4 . *Waste Management.* 2020. **113**: 32–40. doi:10.1016/j.wasman.2020.05.046
 10. <https://howellenergy.en.made-in-china.com/product/vOjnfzCVlDkq/China-3-2V-200ah-Prismatic-Deep-Cycle-LiFePO4-Rechargeable-Solar-Batteries.html>
 11. <https://www.nanoshel.com/product/lithium-iron-phosphate-powder>
 12. [https://www.mseshsupplies.com/products/lithium-iron-phosphate-lifepo4-powder-500 g?variant=7127289092](https://www.mseshsupplies.com/products/lithium-iron-phosphate-lifepo4-powder-500-g?variant=7127289092)
 13. [https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(II\)_citrate](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron(II)_citrate).

Стаття надійшла 27.12. 2022.