ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЦИТРАТНОЇ КИСЛОТИ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ВІДНОВЛЕНОГО LFP, ОТРИМАНОГО ПРИ ПЕРЕРОБЦІ АКУМУЛЯТОРІВ

Щербатюк І.М., Панченко Д.Т., Потапенко О.В.
Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, Київ, Україна
hiking@ukr.net

Акумулятори, що використовуються у електронних пристроях, мають обмежений термін придатності. Після використання вони стають неефективними і потребують подальшої переробки. Щороку мільйони тон відпрацьованих літій-іонних акумуляторів накопичуються в усьому світі, з одного боку створюючи серйозні екологічні проблеми, а з другого – вони є ресурсом, який містить такі цінні елементи, як літій, нікель, кобальт, манган та інші [1]. Одним з найпоширеніших типів літій-іонних батарей є літій залізо-фосфатні акумулятори $LiFePO_4$ (LFP). Переробка цих акумуляторів є важливим завданням, оскільки дозволяє відновити цінні ресурси, одночасно зменшуючи кількість відходів [2].

Переробка LFP може бути реалізована шляхом розкладання матеріалу у кислотному середовищі, що дозволяє витягти цінні метали. З точки зору екологічної безпеки найбільш привабливими для цього є органічні кислоти, такі як оцтова, цитратна, щавлева, яблучна та ін. Цитратна кислота є недорогим і доступним реагентом, який може підвищити ефективність процесу переробки, покращивши електрохімічні властивості катодного матеріалу LFP.

У цьому повідомленні буде розглянуто вплив концентрації цитратної кислоти на електрохімічні параметри катодного матеріалу LFP при переробці акумуляторів, що деградували. Буде проаналізовано результати експериментів, проведених із різними концентраціями цитратноїкислоти та визначено оптимальні умови переробки для досягнення найкращих електрохімічних властивостей катодного матеріалу LFP.

Джерелом відпрацьованого $LiFePO_4$ в наших дослідженнях виступала літій залізофосфатна батарея HWE200A, LF54174200 3.2V 200A·h (Китай) [3]. Після механічного відокремлення катодного та анодного матеріалу композит $LiFePO_4$/C занурювали у розчин цитратної кислоти з різним співвідношенням H_3Cit: $LiFePO_4$ (табл. 1).

Співвідношення H_3Cit: $LiFePO_4$, моль	C (H_3Cit), моль/л	pH
0.5:1	0,17	3.17
1:1	0,34	3.11
2:1	0,675	2.7
4:1	1,355	2.54

$LiFePO_4$/C витримували у розчині протягом 30 хв при перемішуванні та температурі 50 ºС. Протягом цього часу розчин цитратної кислоти забарвлювався у зелений колір, що свідчить про утворення цитратів заліза (II) згідно реакції

$$3LiFePO_4 + 3H_3Cit = Fe_3(Cit)_2 + Li_3Cit + 3H_3PO_4 \qquad (1)$$

Слід зазначити, що реакція розчинення $LiFePO_4$ відбувається не повністю, а в якості нерозчинних продуктів залишається ацетиленова сажа (яка виступає в якості електропровідної домішки в електродах), полімерний сполучник і частково нерозчинний $LiFePO_4$. Після випаровування розчину суміш цитратів літію і заліза та залишкові нерозчинні продукти піддавали піролізу в атмосфері аргону при 400°С протягом 4 годин. Другим етапом була термообробка отриманого матеріалу при 700°С протягом 24 годин для

формування структури $LiFePO_4$. У процесі піролізу відбувався розклад полімерного сполучника та цитратів літію й заліза з утворенням аморфного вуглецю. Кількість останнього в кінцевому продукті $LiFePO_4/C$ визначали за допомогою термогравіметричного аналізу (ДТА) (рис. 1). В якості еталону при ДТА було використано комерційний зразок $LiFePO_4$. Маса комерційного зразку $LiFePO_4$ збільшилася приблизно на 4.0 % за рахунок окислення Fe^{2+}. Як видно з рисунку, вуглець у композитах $LiFePO_4/C$, синтезованих при різних співвідношеннях H_3Cit: $LiFePO_4$, вигорає при 600°C. Різниця зміни маси в цитратних композитах $LiFePO_4/C$ і $LiFePO_4$ дозволяє визначити масу вуглецю в композиті, що складає 4.1; 9.3; 13.4 і 22.5 % при співвідношеннях H_3Cit: $LiFePO_4$0.5:1; 1:1; 2:1 і 4:1, відповідно. Наявність неактивного вуглецю у складі катодного матеріалу $LiFePO_4$ є головним чинником зменшення питомої ємності акумулятора. Величину зменшення питомої ємності композиту $LiFePO_4/C$ без урахування вмісту неактивного вуглецю наведено на рис.2.

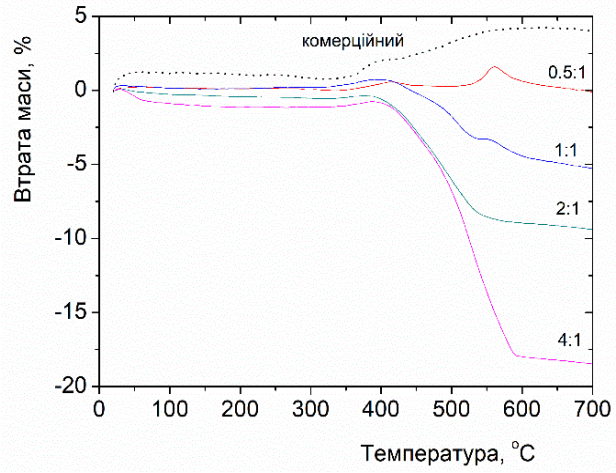

Рис. 1 ДТА композиту $LiFePO_4/C$, отриманого при різних співвідношеннях H_3Cit: $LiFePO_4$

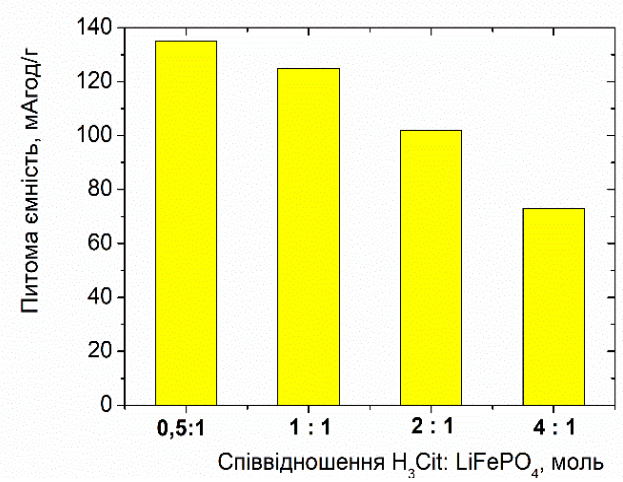

Рис. 2 Зміна питомої ємності композиту $LiFePO_4/C$ при 0.1 С в залежності від концентрації цитратної кислоти

Проведені дослідження показують, що використання цитратної кислоти у співвідношенні H_3Cit: $LiFePO_4$ (0.5:1) дозволяє отримати композитний катодний матеріал $LiFePO_4/C$ із мінімальним вмістом вуглецю (4.1%). Питома ємність отриманого матеріалу досягає значень 135 мА·год/г при густині струму заряду/розряду 0.1С та без урахування вмісту вуглецю, або ~141 мА·год/г – при розрахунку на $LiFePO_4$, що мало відрізняється від ємності комерційних аналогів. Це, на нашу думку, свідчить про перспективність застосування розведених розчинів цитратної кислоти для регенерації літій-залізо фосфату.

1. 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.

2. 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.

3. Щербатюк І., БазієвськийА.,Панченко Д., Горобець М.,Вавілон К., Зінін В., Дубіневіч С., Потапенко Г., Потапенко О., Голуб О., КирилловС.Електрохімічні характеристики $LiFePO_4$, відновленого після деградації акумулятора //Укр. Хім. Журн. 2022. V.88., №12. P. 189-198.