



УКРАЇНА

(19) UA (11) 59604 (13) A

(51) 7 H01M12/00, H01M4/58

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНОГО КАТОДА ЛІТІЄВИХ БАТАРЕЙ

1

2

(21) 2002107919

(22) 04 10 2002

(24) 15 09 2003

(46) 15 09 2003, Бюл. № 9, 2003 р.

(72) Плахотник Володимир Миколайович, Євтух
Анатолій Анатолійович, Товмаш Наталія Федорівна(73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ

(57) Спосіб утилізації відпрацьованого катода літєвих батарей, що включає обробку його кислотами в рідкій фазі із наступним поділом фаз, який відрізняється тим, що обробку проводять борофтористоводневою кислотою з фторним числом від 3,0 до 3,7 в температурному інтервалі від 20 до 100°C

Винахід відноситься до процесів утилізації відпрацьованих літєвих джерел струму і може бути використаний при одержанні літєвих солей та у технологіях переробки твердих відходів.

В даний час значна частина відпрацьованих катодів літєвих батарей переробляється за складними багатостадійними схемами, до того ж ці схеми придатні лише для обмеженого числа електрохімічних систем. Для деяких систем, наприклад $\text{Li/LiBF}_4\text{-GBL/}(\text{CF}_3)_n$ не розроблено способів переробки з отриманням якісних вторинних продуктів, що висуває проблему пошуків технологій їх переробки.

Відомий спосіб утилізації відпрацьованого катода літєвих батарей [M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati. A laboratory-scale lithium battery recycling process. Journal of Power Sources 83 (1999) p 75-78] полягає в тому, що катодну масу обробляють концентрованою сірчаною кислотою. При цьому нерозчинні сполуки металів, що знаходяться в катоді, вимиваються сірчаною кислотою з утворенням сульфатів, а вуглецевий порошок відокремлюється фільтруванням.

Проте цей спосіб має деякі вади: тривалість процесу переробки, потреба використання надлишку кислоти, а також слід зазначити, що внаслідок поганої розчинності сульфату літію, його кількісне витягнення з відпрацьованого катода за цим способом неможливо.

Відомий також спосіб [M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati. A laboratory-scale lithium battery recycling process. Journal of Power Sources 83 (1999) p 77], відповідно до якого відпрацьовану катодну масу обробляють соляною або азотною

кислотами. При цьому також відбувається розчинення компонентів катода з виділенням їх у рідку фазу у вигляді хлоридів або нітратів.

Але при цьому спостерігається виділення отруйних газів - хлору або оксидів азоту. Крім того, цьому способу властиві такі недоліки: тривалість процесу переробки, невисокий ступінь витягу літію - частина літію не може бути утилізована і губиться з залишком на фільтрі. Сопі літію - хлориди, нітрати, які утворюються в процесі такої утилізації, не знаходять попиту у виробництві компонентів для літєвих джерел струму.

Є також, спосіб описаний у [M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati. Journal of Power Sources 92 (2001) p 65-67], що складається в обробці відпрацьованого катода літєвих батарей 4 - молярним розчином соляної кислоти протягом 1 години при підвищеній температурі. Кількісне розчинення досягається при співвідношенні кислота : катод 10 : 1.

Недоліком зазначеного технічного рішення є тривалість процесу переробки, необхідність застосування підвищених температур, відсутність попиту на отримуваний в наслідок переробки хлорид літію.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, обрано спосіб (Заява на винахід №2002010115 від 03.01.2002, отримано рішення про видачу деклараційного патенту від 05.07.2002), що складається в обробці відпрацьованого катода літєвих батарей водними розчинами борофтористоводневої кислоти, з концентрацією 30-50% протягом 40 хвилин. При цьому кількісне розчинення досягається лише при надлишку кислоти. Після обробки тверду і рідку фази відокремлюють відстоюванням

(13) A
(11) 59604
(19) UA

або фільтрацією на вакуум-фільтри

Недоліком зазначеного технічного рішення є необхідність використання значного надлишку кислоти та недостатньо висока швидкість процесу

Технічна задача, розв'язувана винаходом, складається в підвищенні швидкості розчинення компонентів відпрацьованого електрода та зниженні надлишку кислоти

Суть винаходу складається в тому, що утилізація відпрацьованого катода літєвих батарей, що включає обробку його борофтористоводневою кислотою концентрацією 30-50%, здійснюється обробкою борофтористоводневою кислотою з фторним числом від 3,0 до 3,7 в температурному інтервалі від 20 до 100°C

Приклади конкретного способу виконання

Приклад 1 У тефлоновий реактор намагають 20 грам здрибненого катодного матеріалу, витягне-

ного з відпрацьованої батареї системи ФУЛ (Li/LiBF₄-GBL/ (CF_x)_n), що містить фторида літію інтегрально в графіт, додають 52,3 грам 40% розчину борофтористоводневої кислоти. Борофтористоводнева кислота взята з фторним числом 3,15. Реакцію проводять при кімнатній температурі. Через 30 хвилин перемішування тверду і рідку фазу відокремлюють відстоюванням (або фільтрацією). Дані ЯМР на ядрах ⁷Li підтверджують накопичення іонів літію у розчині. Вміст іонів літію в розчині після фільтрації вказує на кількісне вилучення його з відпрацьованого катода. Вихід по іону літію становить близько 100%. Дані гравіметричного аналізу підтверджують відсутність солей літію в переробленому катодному матеріалі. Вибір оптимального фторного числа, що є мольним відношенням фтору до бору у борофтористоводневій кислоті надано в таблиці 1

Таблиця 1

Фторне число	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,6	3,7
Ступінь витягу Фториду літію за 10 хвилин, %	98,2	98,1	95,0	90,1	83,4	67,2	60,2
Ступінь витягу фториду літію за 30 хвилин, %	100,0	99,7	99,1	92,3	87,8	76,4	62,0

Таким чином оптимальною вибрана кислота з фторним співвідношенням 3,0-3,2, яке відповідає найбільшому ступеню витягу фториду літію. Борофтористоводнева кислота з більш високим фторним числом теж придатна для переробки відпрацьованого катода, але витягує фторид літію повільніше. Наведені в таблиці 1 дані свідчать про значний вплив фторного числа на процес переробки відпрацьованого катода. Використання борофтористоводневої кислоти з оптимальним фторним числом дозволяє проводити переробку відпрацьованого катода з повним витягом фториду літію з вуглецевого матеріалу катода

Приклад 2 У тефлоновий реактор намагають 20 грам здрибненого катодного матеріалу, витягне-

ного з відпрацьованої батареї системи ФУЛ (Li/LiBF₄-GBL/ (CF_x)_n), що містить фторида літію інтегрально в графіт, додають 50 грам 40% розчину борофтористоводневої кислоти. Борофтористоводнева кислота взята з підвищеним фторним числом – 3,7. Реакцію проводять при температурі 100 градусів. Через 30 хвилин перемішування тверду і рідку фазу відокремлюють відстоюванням (або фільтрацією). Дані ЯМР на ядрах ⁷Li підтверджують накопичення іонів літію у розчині. Вміст іонів літію в розчині після фільтрації вказує на кількісне вилучення його з відпрацьованого катода. Вихід по іону літію становить близько 100%. Дані гравіметричного аналізу підтверджують відсутність солей літію в переробленому катодному матеріалі. Вибір оптимальної температури надано в таблиці 2

Таблиця 2

Температура	20	40	60	80	100
Ступінь витягу фториду літію за 30 хвилин, %	64,2	74,2	78,8	92,1	100,0

Оптимальною обрано температуру 100 градусів, що дозволяє навіть з використанням високого фторного числа досягти кількісний витяг фториду

літію. У практичному використанні винаходу є можливість вибору варіацій фторне число - температура