

МРНТИ 31.15.33

[https://doi.org/10.18321/cpc24\(3\)317-332](https://doi.org/10.18321/cpc24(3)317-332)

Электрохимический разряд отработанных литий-ионных батарей в редокс-электролите $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$

А.А. Григорьев¹, М.А. Рябичева¹, А.Е. Нуртазина², Ф.И. Мальчик^{1*}

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, ул. Д. Кунаева, 142, Алматы, Казахстан

ARTICLE INFO

Получено
24.07.2026

Получено в исправленном
виде
24.08.2026

Принято
15.09.2026

Ключевые слова:

отработанные литий-ионные батареи;
электрохимический разряд;
редокс-электролит;
берлинская лазурь;
методология поверхности отклика;
пассивация

АННОТАЦИЯ

Разряд отработанных литий-ионных батарей (ЛИБ) является одним из ключевых этапов их переработки. Основной целью разряда отработанных ЛИБ является предотвращение возгораний и обеспечение безопасности при механическом дроблении батарей на последующих этапах переработки. В настоящей работе исследован электрохимический разряд цилиндрических ЛИБ в редокс-электролите $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$. С помощью методологии поверхности отклика (центрально-компоЗИтный ротатбельный план) установлено, что эффективность разряда определяется совместным влиянием концентрации электролита и температуры. Показано, что эффективность разряда (D_e) при изменении температуры имеет немоноТонный (V-образный) характер: максимальная эффективность достигается при 20 °С, снижается при 50 °С и частично восстанавливается при 71-80 °С. Причина нелинейности температурного эффекта объясняется конкуренцией двух процессов – ростом ионной проводимости раствора при повышении температуры и ускоренным формированием пассивирующего слоя берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ на поверхности положительного контакта. Оптимальные условия разряда (концентрация электролита 25 мас.%, температура 20 °С, мощность ультразвукового воздействия 120 Вт) позволили достичь эффективности разряда 18,3% за 4 ч. Применение ультразвука обеспечило дополнительный прирост эффективности на 4,2% (в абсолютном выражении) предположительно за счет механического разрушения формирующегося пассивирующего слоя и интенсификации массопереноса. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования редокс-электролита $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ в сочетании с ультразвуковым воздействием для безопасного разряда отработанных литий-ионных батарей и дают объяснение наблюдаемой температурной зависимости эффективности разряда.

1. Введение

Литий-ионные батареи (ЛИБ) играют ключевую роль в глобальных усилиях по декарбонизации экономики, обеспечивая переход от ископаемого топлива к более чистым источникам энергии [1]. ЛИБ стали незаменимы в таких критически важных областях, как электротранспорт и системы хранения энергии на основе возобновляемых источников. Этот фундаментальный вклад в снижение выбросов углерода привел к экспоненциальному росту спроса на ЛИБ: ожи-

дается, что к 2030 году мировая потребность в литий-ионных аккумуляторах достигнет 4,7 ТВт·ч по сравнению с 700 ГВт·ч в 2022 году [2]. Стремительный рост производства неизбежно ведет к увеличению объемов отработанных ЛИБ, представляющих серьезную опасность для окружающей среды и здоровья человека при неправильной утилизации [3]. Таким образом, разработка безопасных и эффективных методов переработки отработанных ЛИБ является критически важным условием для поддержания экологического состояния [4].

*Corresponding author: F.I. Malchik; E-mail address: frodo-007@mail.ru

Обязательным этапом безопасной переработки отработанных ЛИБ является предварительный разряд, направленный на предотвращение возгораний при последующем механическом измельчении [5]. Согласно действующим требованиям безопасности, остаточное напряжение на батареях перед процессом шредирования не должно превышать 2,5 В [6]. Для выполнения данного условия в настоящее время исследуются различные подходы: физические методы, такие как подключение внешней электрической нагрузки или погружение в проводящие порошки, а также химические методы – погружение батарей в растворы электролитов [7]. Последние получили наибольшее распространение благодаря простоте реализации и высокой эффективности, однако наиболее изученные электролиты – NaHal, KHal (Hal – галогениды), FeSO_4 , Na_2SO_4 – вызывают питтинговую коррозию корпуса и полюсных контактов, приводящую к нарушению герметичности элементов [8]. В результате внутренний органический электролит (алкилкарбонаты, LiPF_6 и продукты его гидролиза) вымывается в раствор, что загрязняет отработанные растворы токсичными органическими и фторсодержащими соединениями, сложными в утилизации, и одновременно ухудшает качество последующей переработки за счет загрязнения внутренних компонентов батареи компонентами раствора [9, 10].

Редокс-электролит на основе феррицианида/ферроцианида калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) представляет особый интерес как система, позволяющая достигать более глубокого разряда без нарушения целостности корпуса батарей по сравнению с системами, разряд в которых происходит только за счет электрохимического разложения воды [6]. Стандартный электродный потенциал редокс-пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ составляет +0,36 В относительно стандартного водородного электрода [11]. Это значение существенно ниже потенциала, при котором начинается интенсивное газовыделение вследствие электролиза воды: термодинамический потенциал разложения воды равен 1,23 В, однако на практике требуются дополнительные перенапряжения 0,3–0,6 В из-за кинетических ограничений реакций выделения кислорода и водорода [12]. Благодаря этому использование раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ позволяет достичь более полного разряда батарей по сравнению с системами, где перенос заряда осуществляется только за счет электрохимического разложения воды.

В то же время использование редокс-электро-

лита на основе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ для разряда ЛИБ неизбежно сопровождается образованием осадка берлинской лазури, который формируется на поверхности положительного полюса батарей, тем самым замедляя процесс. Несмотря на то, что система $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ была уже рассмотрена в работе Garg et al. [6], механизм и кинетика формирования пассивирующего слоя берлинской лазури на контактах батарей до настоящего времени оставались малоизученными. Понимание природы этого явления и выявление технологических параметров, управляющих его развитием, представляет как фундаментальный, так и практический интерес для масштабирования процесса.

Целью настоящей работы является изучение влияния концентрации и температуры раствора на эффективность разряда и образование берлинской лазури на поверхности положительного полюса батарей. Для изучения совместного влияния факторов на образование берлинской лазури и эффективность разряда применен метод поверхности отклика (МПО) на основе центрально-композитного ротatableльного плана (ЦКРП) [13, 14]. Данный подход позволил не только оптимизировать условия разряда, но и количественно установить вклад каждого фактора и их парных взаимодействий в формирование пассивирующего слоя берлинской лазури. Дополнительно проведено сравнение эффективности разряда с наложением ультразвукового воздействия и без него [15]. Полученные результаты позволяют количественно описать кинетику анодной пассивации в редокс-электролите $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и создают научную основу для разработки эффективных режимов разряда отработанных ЛИБ.

2. Экспериментальная часть

2.1. Оборудование, материалы и реактивы

Для проведения настоящего исследования были использованы цилиндрические ЛИБ N18650CP ВАК номинальной емкостью 3200 мАч. В целях стандартизации по емкости и обеспечения репрезентативности результатов все ЛИБ были предварительно полностью разряжены, а затем заряжены (гальваностатический метод, 1С) до 1500 мАч с использованием автоматизированной системы для тестирования аккумуляторных батарей Neware BTS CT4000. Контрольное измерение напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) проводили перед началом каждого экспери-

мента для всех ЛИБ. Измерение осуществляли с использованием цифрового мультиметра (Зубр ТХ-810-Т, Россия) с целью точной фиксации исходного напряжения каждого элемента перед началом испытаний. Аналогичное измерение НРЦ проводили после разряда батареи в растворе – батарею извлекали из раствора, выдерживали в течение 1 ч (релаксация при времени разряда 4 ч) или 5 ч (релаксация при длительном разряде), после чего определяли значение НЦР. Более продолжительная релаксация при долгом разряде необходима ввиду медленного установления постоянного напряжения батареи.

Определение состава образовавшихся на контактах батарей осадков проводили методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра TD-3700 (Tongda, Китай), оснащенного медным источником рентгеновского излучения ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha_1} = 1.54056 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\text{Cu K}\alpha_2} = 1.54439 \text{ \AA}$). Для измерения проводимости растворов разряда использовали кондуктометр YSI 3200.

Циклическую вольтамперометрию и электрохимическую импедансную спектроскопию (ЭИС) проводили с использованием трехэлектродной ячейки и потенциостата-гальваностата BioLogic SP-300 (Франция). Противоеlectродом служила стеклоуглеродная пластина, электрод сравнения – хлор-серебряный электрод (Ag/AgCl , 3,5 М KCl). В качестве рабочего электрода использовали образец никелированной стали, вырезанный из положительного контакта цилиндрической ЛИБ N18650CP или стеклоуглерод, предварительно обезжиренные этанолом и промытые дистиллированной водой. Для приготовления растворов для разряда разных концентраций использовали смесь $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ЧДА, $\geq 99\%$), взятых в эквимольном отношении по комплексным ионам $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

2.2. Планирование эксперимента и методология оптимизации факторов

В качестве независимых факторов выбраны концентрация и температура электролита. Для

определения совместного эффекта температуры и концентрации на эффективность разряда применена МПО с использованием ЦКРП [16].

Экспериментальная матрица ЦКРП для факторов X_1 и X_2 включала пять уровней варьирования ($-\alpha, -1, 0, 1, +\alpha$; $\alpha = 1,41$) [14]. Натуральные значения факторов при кодированных уровнях представлены в табл. 1.

Общее число экспериментов ($N = 11$) было рассчитано по формуле (1):

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad (1)$$

где k – число исследуемых факторов ($k = 2$), n_c – количество повторений в центральной точке плана ($n_c = 3$).

Перевод кодированных уровней факторов в натуральные значения осуществлялся по формуле (2):

$$X_i = X_{0i} + \Delta X_i \cdot x_i \quad (2)$$

где X_i – натуральное значение фактора, X_{0i} – значение фактора в центре плана, ΔX_i – интервал варьирования, x_i – кодированное значение фактора.

Для оценки адекватности полученной модели использовались стандартные статистические критерии: коэффициент детерминации (R^2), скорректированный коэффициент детерминации ($R^2_{\text{кор}}$), дисперсионный анализ (ANOVA) и тест отсутствия соответствия (lack of fit test). Регрессионная модель аппроксимации при этом выглядит следующим образом:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 \quad (3)$$

Все эксперименты, выполненные в рамках метода поверхности отклика, проводили при постоянном наложении ультразвукового поля номинальной мощностью 120 Вт с использованием ультразвуковой ванны. Выбор данного режима обусловлен необходимостью минимизировать негативное влияние пассивирующего слоя берлинской лазури на процесс разряда путем его возможного механического разрушения. Данный подход позволяет более корректно оценить влияние концентрации и температуры электролита на

Таблица 1. Матрица планирования эксперимента

Фактор	Название	Ед. изм.	Некодированные уровни				
			$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
X_1	Концентрация смеси $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	мас. %	2,5	5,8	13,8	21,7	25
X_2	Температура разряда	°C	20	29	50	71	80

эффективность разряда. Температуру рассматривали как независимый фактор плана, однако следует учитывать, что при постоянной номинальной мощности ультразвука фактические условия кавитации также могут изменяться с температурой.

2.3. Проведение эксперимента по разряду батарей в растворе

Процесс разряда осуществляли путем погружения испытуемых батарей в раствор электролита объемом 100 мл с заданной концентрацией и температурой. Для разряда использованы емкости, изготовленные методом 3D-печати из ABS-филамента (рис. 1). Используемая конструкция позволяет размещать одновременно 3 батареи на равном расстоянии от стенок и соседних батарей. При этом три батареи, находившиеся в емкости, рассматривали как параллельные образцы в одном эксперименте, не имевшие прямого электрического контакта друг с другом и погруженные в достаточное количество электролита для обеспечения избытка редокс-ионов относительно количества разряжаемых батарей. Результаты представлены как среднее значение для трех батарей с указанием стандартного отклонения в виде планок погрешностей на графиках. Для поддержания заданной температуры и ультразвукового воздействия емкости помещали в термостатирующую ультразвуковую ванну.

Время разряда 4 ч выбрано на основании результатов предварительных экспериментов, направленных на обеспечение достаточной степени проявления коррозионных процессов на положительном полюсе батареи. Также проведен полный разряд батареи до постоянного напряжения с последующим замером его отскока с це-

лью определения практической эффективности процесса. До и после проведения эксперимента измеряли НРЦ каждой батареи. Для повышения точности и воспроизводимости результатов контакты тщательно промывали дистиллированной водой с целью удаления остатков электролита и продуктов реакции, после чего просушивали фильтровальной бумагой.

Относительное снижение напряжения принимали как условную эффективность разряда (D_e), которую использовали в качестве показателя для сравнения влияния различных режимов разряда и рассчитывали по формуле:

$$D_e = \left(1 - \frac{U_{\text{кон.}}}{U_{\text{нач.}}}\right) \cdot 100\%$$

где: D_e – условная эффективность разряда, %; $U_{\text{кон}}$ – напряжение батареи после разряда, В; $U_{\text{нач}}$ – напряжение батареи до разряда, В. Данный подход широко применяется в исследованиях по предварительному разряду ЛИБ [6, 17]. Следует отметить, что данная формула носит оценочный характер, поскольку не учитывает нелинейный характер зависимости напряжения от степени заряда и не использует фактическую емкость отдельных элементов.

2.4. Подготовка проб контакта батареи

Для электрохимических экспериментов, в которых положительный контакт батареи использовали в качестве рабочего электрода, контакт аккуратно отделяли от корпуса батареи. Перед поляризацией поверхность контакта дополнительно подготавливали: край обрабатывали бормашиной с отрезным диском по металлу с алмазным напылением, затем шлифовали мел-



Рис. 1. Емкость для разряда ЛИБ.



Рис. 2. Изображение положительного контакта батареи после обработки.

козернистой наждачной бумагой, промывали дистиллированной водой и этанолом и высушивали. Такая подготовка обеспечивала воспроизводимое состояние поверхности электрода перед проведением поляризационных измерений.

2.5. Электрохимическое исследование анодной пассивации положительного контакта

Для оценки электрохимического поведения материала положительного контакта цилиндрической ЛИБ в растворе ферро-/феррицианидной системы проведены дополнительные исследования в трехэлектродной ячейке. В качестве модельного рабочего электрода использовали образец никелированной стали, вырезанный из положительного контакта батареи N18650CP BAK. Перед измерениями поверхность электрода обезжиривали этанолом, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Противоелектродом служила стеклоуглеродная пластина, электродом сравнения – Ag/AgCl, 3,5 М KCl.

Электрохимическую характеристику проводили методом циклической вольтамперометрии в растворе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ с концентрацией 5 мас.% при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Измерения выполняли как на стеклоуглеродном электроде, использованном в качестве инертной поверхности сравнения, так и на модельном электроде из никелированной стали. Диапазон потенциалов составлял от -0,2 до +0,8 В.

ЭИС проводили в растворе 25,0 мас.% $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ при комнатной температуре в автоматической последовательности «хро-

ноамперометрия – релаксация – ЭИС». Перед началом измерений определяли сопротивление раствора и использовали IR-компенсацию: $R_u = 2,1$ Ом, компенсация 85%. Анодную поляризацию рабочего электрода из никелированной стали проводили при потенциале $E = 1,5$ В относительно Ag/AgCl в течение 1 мин (цикл 1), 5 мин (цикл 2), 10 мин (цикл 3) и 20 мин (цикл 4). После каждой поляризации электрод выдерживали 5 мин при разомкнутой цепи (релаксация), после чего регистрировали спектр ЭИС в диапазоне частот от 200 кГц до 100 мГц с амплитудой возмущения 10 мВ. Полученные спектры аппроксимировали эквивалентной схемой $R_p(QR_{пз})$, где R_p соответствует сопротивлению раствора, $R_{пз}$ – сопротивлению переноса заряда, а Q – элементу постоянной фазы (ЭПФ).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Влияние проводимости раствора

Ионная проводимость электролита является одним из ключевых параметров, определяющих омическое сопротивление внешней цепи при разряде ЛИБ в водных растворах. При погружении батареи в проводящий раствор между положительным и отрицательным полюсами формируется внешняя электрохимическая цепь, в которой перенос заряда обеспечивается ионным транспортом в растворе и сопряженными электродными реакциями на поверхности контактов. В этом отношении разряд в водном электролите можно рассматривать как электрохимический аналог

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента и полученные значения удельной проводимости раствора $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$

№	А: концентрация, мас.%	В: температура, °С	γ_1 : удельная проводимость, мС/см
1	13,8	50	177,2
2	25,0	50	300,7
3	13,8	20	110,0
4	21,7	29	199,5
5	13,8	50	175,4
6	13,8	80	239,2
7	5,8	71	97,9
8	13,8	50	179,7
9	2,5	50	36,3
10	21,7	71	327,2
11	5,8	29	57,9

разряда через внешнюю нагрузку, где удельная проводимость раствора существенно влияет на скорость снижения напряжения батареи [10]. Поэтому увеличение проводимости электролита, при прочих равных условиях, должно способствовать снижению сопротивления внешней цепи и ускорению разряда.

Однако в редокс-активной системе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ проводимость не является единственным фактором, определяющим эффективность процесса. Наряду с ионным транспортом в растворе могут протекать окислительно-восстановительные реакции ферро-/феррицианидной пары, коррозия материала контактов, образование труднорастворимых осадков и газовыделение. Поэтому для корректной интерпретации разрядного поведения необходимо отдельно оценить влияние концентрации и температуры на объемную проводимость электролита.

Для количественного описания совместного влияния концентрации и температуры на удельную проводимость раствора смеси $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ реализован двухфакторный эксперимент с применением центрального композиционного ротatable-плана. Матрица планирования и полученные значения удельной проводимости Y_1 приведены в табл. 2.

Дисперсионный анализ показал высокую адекватность полученной модели с двумя факторами и их взаимодействием. Модель статистически значима ($p < 0,0001$), коэффициент детерминации составил $R^2 = 0,9986$, скорректированный коэффициент детерминации – $R^2_{кор} = 0,9981$, предсказанный коэффициент детерминации – $R^2_{пред} = 0,9974$. Разница между $R^2_{кор}$ и $R^2_{пред}$ составляла

менее 0,2, что указывает на хорошую предсказательную способность модели. Тест отсутствия соответствия модели статистически незначим ($p = 0,52$), подтверждает адекватность выбранного уравнения в исследованном диапазоне факторов.

Статистически значимыми оказались оба линейных фактора – концентрация А и температура В, а также член их взаимодействия АВ ($p < 0,0001$). Это свидетельствует о том, что влияние температуры на проводимость зависит от концентрации раствора. Иными словами, при увеличении концентрации электролита температурный прирост проводимости становится более выраженным.

Анализ поверхности отклика показывает, что удельная проводимость монотонно возрастает как с увеличением концентрации электролита, так и с повышением температуры. Минимальное значение проводимости зарегистрировано при концентрации 2,5 мас.% и температуре 50 °С и составило 36,3 мСм/см. При увеличении концентрации до 25,0 мас.% при той же температуре проводимость возросла до 300,7 мСм/см. Влияние температуры также было выраженным: при концентрации 13,8 мас.% повышение температуры от 20 до 80 °С приводило к увеличению проводимости со 110,0 до 239,2 мСм/см. Максимальное значение проводимости в исследованной области факторов составило 327,2 мСм/см при концентрации 21,7 мас.% и температуре 71 °С (рис. 3).

Таким образом, в пределах исследованного диапазона концентраций и температур объемная проводимость раствора $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ возрастает монотонно. Следовательно, если бы разряд ЛИБ контролировался только омическим сопротивлением электролита, можно было бы

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента и полученные значения удельной проводимости раствора $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$

№	А: концентрация, мас.%	В: температура, °С	Y_1 : удельная проводимость, мСм/см
1	13,8	50	177,2
2	25,0	50	300,7
3	13,8	20	110,0
4	21,7	29	199,5
5	13,8	50	175,4
6	13,8	80	239,2
7	5,8	71	97,9
8	13,8	50	179,7
9	2,5	50	36,3
10	21,7	71	327,2
11	5,8	29	57,9

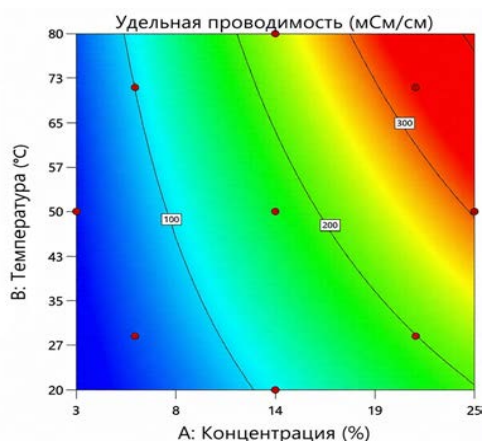


Рис. 3. Поверхность отклика зависимости удельной проводимости раствора от концентрации и температуры раствора.

ожидать аналогичного монотонного увеличения эффективности разряда с ростом концентрации и температуры. Однако, как будет показано далее, зависимость эффективности разряда имеет более сложный характер. Это указывает на существенный вклад межфазных процессов на поверхности контактов батареи, включая образование пассивирующего слоя берлинской лазури на положительном контакте.

3.2. Влияние концентрации и температуры раствора на эффективность разряда ЛИБ

Для оценки совместного влияния концентрации электролита и температуры на эффективность разряда была построена квадратичная модель на основе ЦКРП. Все эксперименты данной серии проводили при постоянном наложении ультразвукового поля мощностью 120 Вт. Матрица плани-

рования и экспериментальные значения эффективности разряда (D_e) Y_2 приведены в табл. 3.

Дисперсионный анализ подтвердил статистическую значимость квадратичной модели ($p = 0,0003$). Коэффициент детерминации $R^2 = 0,957$, скорректированный $R^2_{кор} = 0,928$, предсказанный $R^2_{пред} = 0,810$. Разница между скорректированным и предсказанным коэффициентами детерминации менее 0,2. Тест lack of fit не значим. Это говорит о том, что модель хорошо описывает экспериментальные данные и обладает предсказательной способностью. Значимыми членами модели оказались линейный член А – концентрация, ($p < 0,0001$), член взаимодействия концентрации и температуры АВ ($p = 0,022$) и квадратичный член A^2 ($p = 0,0044$). Линейный член В – температура оказался статистически незначимым ($p = 0,67$), что говорит о наличии сложного совместного эффекта, возникающего при одновременном изменении температуры и концентрации.

Полученное регрессионное уравнение в кодированных переменных имеет вид:

$$Y_2 = 12,32 + 3,89A - 0,1691B - 1,67AB - 1,93A^2 \quad (5)$$

Анализ контурной диаграммы (рис. 4) показывает, что концентрация электролита демонстрирует наибольшее положительное влияние на эффективность разряда. При повышении концентрации электролита увеличивается количество ионов, доступных для переноса заряда, и тем выше достигаемая эффективность. Температурный фактор, напротив, проявляет себя неоднозначно и сильно зависит от концентрации электролита. При относительно низких концентрациях (примерно до 10-12 мас.%) повышение темпера-

Таблица 3. Матрица планирования эксперимента и полученные значения функции отклика

№	А: концентрация, мас.%	В: температура, °С	Y_2 : удельная проводимость, мС/см
1	13,8	50	13,2
2	25,0	50	13,3
3	13,8	20	12,2
4	21,7	29	16,2
5	13,8	50	13,0
6	13,8	80	10,8
7	5,8	71	7,6
8	13,8	50	12,8
9	2,5	50	4,0
10	21,7	71	13,1
11	5,8	29	3,9

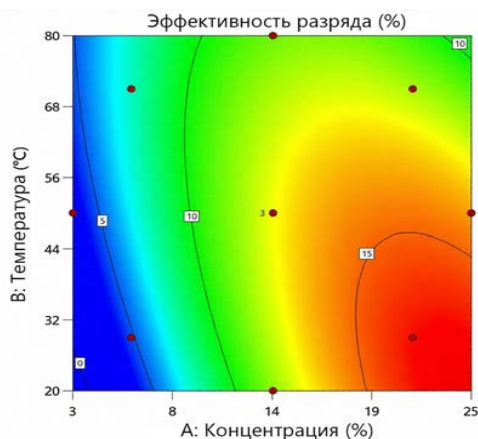


Рис. 4. Поверхность отклика зависимости D_e от концентрации и температуры раствора.

туры в целом способствует росту эффективности разряда. При высоких концентрациях (выше ≈ 15 мас.%) картина меняется: дальнейшее повышение температуры уже приводит к снижению эффективности. Максимальные значения эффективности разряда (до 16,2%) наблюдаются в области высоких концентраций (21–25 мас.%) и невысоких температур (20–35 °C). При центральной концентрации 13,8 мас.% и повышении температуры до 80 °C эффективность падает до 10,8 %. Такое поведение объясняется конкуренцией двух противоположных процессов. С одной стороны, рост температуры увеличивает ионную проводимость раствора. С другой стороны, он ускоряет анодное растворение материала положительного контакта и последующее образование пассивирующего слоя берлинской лазури. При высоких концентрациях редокс-электролита второй процесс начинает доминировать и выигрыш от роста проводимости полностью перекрывается блокировкой поверхности.

Полученная картина находится в явном противоречии с результатами для отклика Y_1 – проводимости раствора: хотя удельная проводимость раствора монотонно возрастает с температурой, эффективность разряда при высоких температурах снижается. Это свидетельствует о наличии дополнительного, конкурирующего механизма, который начинает доминировать при повышении температуры. Наиболее вероятным кандидатом на такой механизм является ускоренное формирование пассивирующего слоя берлинской лазури на поверхности положительного контакта, что приводит к блокировке активной площади и созданию барьера на электроде, препятствующего проникновению ионов к поверхности токосъемника для дальнейшего процесса разряда.

3.3. Влияние температуры и пассивации на эффективность разряда

В ходе экспериментов по разряду ЛИБ в растворе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ на поверхности положительного контакта батарей визуально фиксировалось образование характерного темно-синего налета. Данный осадок отделяли от поверхности контакта и исследовали методом рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие кристаллической фазы берлинской лазури состава $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (рис. 5б). Это указывает на то, что в процессе разряда на положительном контакте протекают не только реакции переноса заряда в редокс-системе ферро-/феррицианида, но и сопряженные коррозионно-пассивационные процессы. Положительный контакт, представляющий собой никелированную сталь, находится в условиях анодной поляризации, вследствие чего возможно растворение Fe/Ni-содержащей поверхности ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ и $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$), одновременно ферроцианид-ион может окисляться до феррицианида:



Данная реакция способствует переносу заряда во внешней электрохимической цепи и, соответственно, разряду батареи. Однако образующиеся при растворении положительного контакта ионы железа взаимодействуют с ферро-/феррицианидными комплексами с образованием трудно-растворимых железо-гексацианоферратов, включая берлинскую лазурь:



Формирование такого осадка на поверхности положительного контакта может приводить к частичной блокировке активной площади, увеличению межфазного сопротивления и затруднению доступа ферроцианид-ионов к металлической поверхности.

Для более детального анализа температурной зависимости, которая частично маскируется в полной модели ЦКРП, проведена дополнительная серия экспериментов при фиксированной концентрации электролита 25,0 мас.% и постоянной мощности ультразвукового воздействия 120 Вт. Температуру варьировали в диапазоне 20–80 °C. Полученная зависимость имела выраженный не-монотонный характер: максимальная условная эффективность разряда D_e достигалась при 20 °C

и составляла 18,4%. При повышении температуры до 50 °С эффективность снижалась до 13,5%. Дальнейшее увеличение температуры до 71-80 °С приводило к частичному восстановлению эффективности до 17,2% (рис. 5а).

Визуальный мониторинг состояния положительного контакта во времени показал, что при 20 °С образование видимого темно-синего налета протекало относительно медленно, и даже после нескольких часов разряда поверхность контакта оставалась менее покрытой продуктами реакции. При 50 °С уже через 1-2 ч наблюдалось интенсивное формирование плотного темного слоя, закрывающего значительную часть поверхности положительного контакта. При 80 °С налет также образовывался, однако визуально он был менее однородным и, вероятно, менее компакт-

ным (рис. 6). Это может быть связано с усилением газовыделения, ультразвукового воздействия и локальной перестройкой осадочного слоя при повышенной температуре.

Немонотонная зависимость D_e от температуры может быть объяснена конкуренцией двух противоположно направленных факторов. С одной стороны, повышение температуры увеличивает ионную проводимость электролита и ускоряет диффузионный перенос, что должно способствовать снижению омического сопротивления внешней цепи и повышению эффективности разряда. С другой стороны, повышение температуры ускоряет анодное растворение материала положительного контакта и последующее образование слоя берлинской лазури. При умеренной температуре около 50 °С второй процесс, по-видимо-

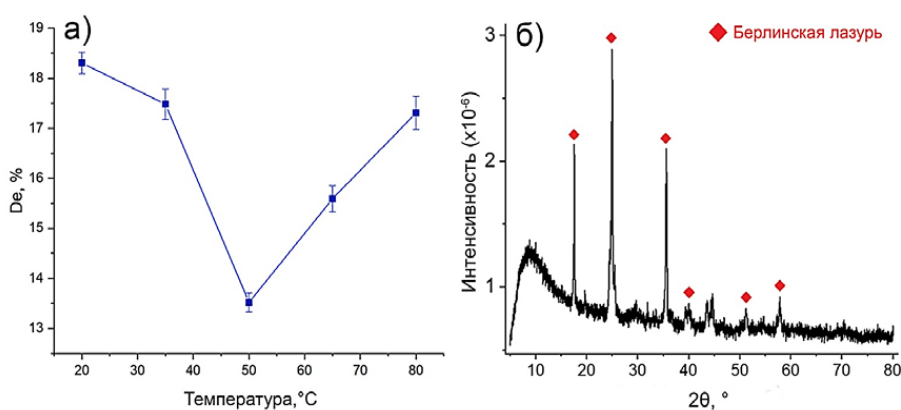


Рис. 5. а) Зависимость эффективности разряда от температуры; б) Рентгенограмма пассивирующего слоя.

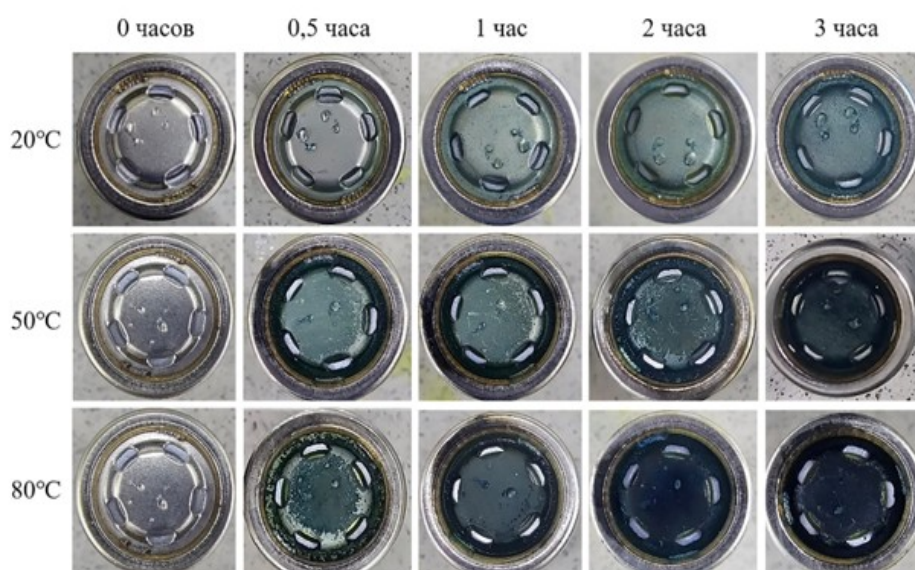


Рис. 6. Динамика образования коррозионного налета на положительном полюсе при разряде в растворе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (25,0 мас.%) при разных температурах.

му, становится доминирующим: на поверхности быстро формируется относительно плотный пассивирующий слой, который блокирует значительную часть активной площади контакта и снижает эффективность разряда, несмотря на рост проводимости раствора.

При 20 °С скорость формирования пассивирующего слоя ниже, поэтому активная поверхность положительного контакта дольше сохраняет доступность для переноса заряда. Это объясняет более высокое значение D_e при низкой температуре. При дальнейшем повышении температуры до 71–80 °С увеличение проводимости, ускорение массопереноса, газовыделение и ультразвуковое воздействие могут приводить к формированию менее компактного или частично нарушенного осадочного слоя. В результате доступ электролита к поверхности контакта частично сохраняется и эффективность разряда возрастает по сравнению с режимом 50 °С. Следует отметить, что поскольку температурная серия проводилась при постоянной номинальной мощности ультразвукового воздействия 120 Вт, наблюдаемый температурный эффект не может быть отнесен исключительно к изменению проводимости раствора или скорости формирования пассивирующего слоя. Повышение температуры также может изменять физические параметры ультразвуковой кавитации, включая вязкость раствора, газонасыщенность и динамику кавитационных пузырьков. Поэтому влияние температуры в данной серии следует рассматривать как интегральный эффект, включающий электрохимические, массотранспортные и ультразвуковые факторы.

Таким образом, температурное влияние на разряд ЛИБ в растворе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ не является монотонным. Повышение температуры одновременно ускоряет как полезные процессы ионного транспорта и редокс-переноса, так и нежелательные процессы анодного растворения положительного контакта и образования пассивирующего слоя берлинской лазури. Это объясняет, почему в рамках полной модели ЦКРП линейный вклад температуры оказался статистически незначимым: противоположные эффекты температурного фактора частично компенсируют друг друга.

3.4. Механизм анодной пассивации положительного полюса батареи

Контакт положительного полюса цилиндрической ЛИБ представляет собой никелированную

сталь [18]. При разряде батареи в редокс-активном электролите $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ на поверхности положительного контакта одновременно протекают несколько сопряженных электрохимических и химических процессов. С одной стороны, ферроцианид-ион участвует в переносе заряда, окисляясь до феррицианида (уравнение 6). Данная реакция способствует разряду батареи, поскольку обеспечивает анодный процесс во внешней электрохимической цепи. С другой стороны, положительный контакт находится в условиях анодной поляризации, что приводит к частичному растворению металлической поверхности никелированной стали ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ и $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$). Образующиеся ионы железа могут дополнительно окисляться до Fe^{3+} и взаимодействовать с ферроцианид-ионами с образованием труднорастворимого железо-гексацианоферрата – берлинской лазури (уравнение 7). Анодное растворение Fe/Ni-содержащей поверхности положительного контакта, вероятно, является одним из источников ионов железа, необходимых для формирования берлинской лазури. Однако количественное выделение вклада этого процесса в общий анодный ток требует отдельного анализа растворенных Fe и Ni с сопоставлением их количества с прошедшим зарядом. В настоящей работе такой анализ не проводили, поэтому растворение Fe/Ni рассматривается как сопутствующий процесс, а не как количественно определенная лимитирующая стадия.

Формирование такого слоя оказывает двойственное влияние на процесс. С одной стороны, он снижает эффективность разряда, поскольку частично блокирует активную поверхность положительного контакта, увеличивает межфазное сопротивление и затрудняет доступ ферроцианид-ионов к металлической поверхности. С другой стороны, контролируемая пассивация может иметь благоприятный технологический эффект, поскольку ограничивает дальнейшее растворение материала положительного контакта и может снижать вероятность повреждения корпуса батареи (рис. 7). Сохранение целостности корпуса важно для предотвращения попадания раствора разряда внутрь элемента, а также для ограничения вымывания лития и органических компонентов внутреннего электролита в раствор разряда [3, 7]. Однако данный эффект следует рассматривать как вероятный защитный механизм, требующий дополнительного подтверждения анализом состава раствора после разряда.

Для оценки роли материала положительного



Рис. 7. Сравнительная схема процессов на положительном полюсе: а) сценарий коррозии контакта и нарушения герметичности; б) сценарий с образованием пассивирующего слоя берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

контакта проведена первичная электрохимическая характеристика редокс-системы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ методом циклической вольтамперометрии. Измерения выполняли в растворе электролита с концентрацией 5 мас.% при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Сравнение проводили для двух рабочих электродов: стеклоуглеродного электрода, использованного как инертная поверхность сравнения, и электрода из материала положительного контакта батареи, представляющего собой никелированную сталь.

На стеклоуглеродном электроде редокс-пара $[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{FeIII}(\text{CN})_6]^{3-}$ демонстрировала квази-обратимое поведение: отношение пиковых токов составляло $I_{\text{ан}}/I_{\text{кп}} = 1,027$, а разность потенциалов пиков $-\Delta E_p = 0,088$ В. Для электрода из никелированной стали отношение пиковых токов было близким ($I_{\text{ан}}/I_{\text{кп}} = 1,041$), однако разность потенциалов увеличивалась до $\Delta E_p = 0,128$ В (рис. 8). Это указывает на более выраженную поляризацию и

усложнение межфазного переноса заряда на поверхности никелированной стали по сравнению со стеклоуглеродом. Поскольку геометрическая площадь стеклоуглеродного электрода и электрода из никелированной стали была одинаковой, различие максимальных плотностей тока не может быть объяснено только номинальной площадью поверхности. Более низкая плотность анодного тока на никелированной стали, вероятно, связана с особенностями состояния ее поверхности, включая наличие оксидно-гидроксидной пленки, меньшую электрохимическую активность по отношению к ферро-/феррицианидной паре и частичную пассивацию продуктами реакции.

Ключевое отличие вольтамперограмм заключается в поведении анодной ветви после основного пика. На стеклоуглеродном электроде после пика наблюдается снижение тока, характерное для расходования электроактивной формы в приэлектродном слое и диффузионного контроля. В

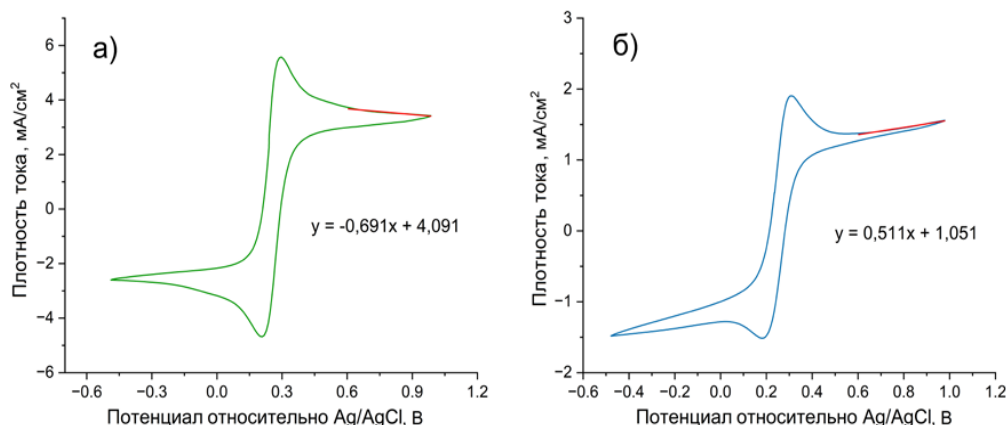


Рис. 8. ЦВА-кривая для системы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на (а) стеклоуглеродном электроде и б) электроде из положительного контакта батареи.

случае никелированной стали анодный ток после пика не снижается аналогичным образом, а сохраняет тенденцию к росту. Это свидетельствует о наличии дополнительного фонового анодного процесса, связанного с растворением Fe/Ni-содержащей поверхности и, возможно, сопутствующим окислением воды. Таким образом, данные ЦВА подтверждают, что положительный контакт батареи в ферро-/феррицианидном растворе не является инертной поверхностью, а участвует в параллельных процессах. Наличие дополнительного анодного вклада может быть связано с растворением Fe/Ni и/или окислением воды.

В совокупности результаты рентгенофазового анализа, визуальные наблюдения и данные ЦВА позволяют предложить следующий механизм пассивации положительного контакта. На начальной стадии разряда ферроцианид-ионы окисляются до феррицианида, обеспечивая перенос заряда и способствуя снижению напряжения батареи. Одновременно никелированная сталь положительного контакта частично растворяется с образованием ионов железа и никеля. Ионы железа взаимодействуют с ферро-/феррицианидной системой с образованием берлинской лазури, которая осаждается непосредственно на положительном контакте. По мере накопления осадка активная площадь поверхности уменьшается, а межфазное сопротивление возрастает, что приводит к замедлению разряда. Именно этот процесс объясняет снижение условной эффективности разряда при повышенной температуре, несмотря на увеличение объемной проводимости электролита.

Для дополнительной проверки пассивирующего влияния поверхностного слоя проведена

электрохимическая импедансная спектроскопия до и после последовательной анодной поляризации электрода из никелированной стали (положительный контакт батареи) в растворе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (рис. 9а). Полученные диаграммы Найквиста имеют вид полуокружности, что соответствует межфазному процессу переноса заряда, описываемому параллельной комбинацией $R_{пз}$ и ЭПФ. Высокочастотный отрезок, связанный с сопротивлением раствора, практически не изменялся, что указывает на сохранение постоянного омического сопротивления электролита в ходе эксперимента. При увеличении времени анодной поляризации диаметр полуокружности последовательно возрастал (рис. 9б). Сопротивление переноса заряда увеличивалось с 48,8 Ом для исходной поверхности до 108,4 Ом после первого цикла, затем до 647,2 Ом после второго цикла и далее достигало плато около 750–757 Ом. Таким образом, $R_{пз}$ возрастало более чем в 15 раз относительно исходного состояния поверхности. Это указывает на прогрессирующую блокировку активных участков электрода и подтверждает, что формирующийся поверхностный слой существенно затрудняет гетерогенный перенос заряда. Следовательно, данные ЭИС подтверждают пассивирующую роль поверхностного железо-гексацианоферратного слоя: его образование не только визуально фиксируется и подтверждается XRD-анализом, но и сопровождается существенным ростом межфазного сопротивления.

3.5. Влияние ультразвукового воздействия

Для оценки вклада ультразвукового воздействия в эффективность разряда проведены

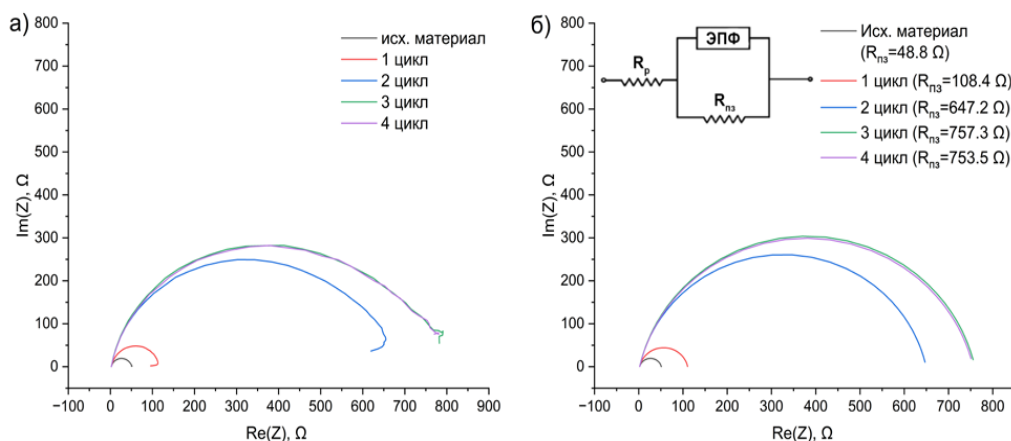


Рис. 9. Диаграммы Найквиста положительного контакта батареи в исследуемом растворе после последовательной анодной поляризации: а) экспериментальные спектры ЭИС; б) аппроксимация спектров эквивалентной схемой, представленной как вставка.

дополнительные эксперименты в отсутствие ультразвукового поля при выбранных ранее условиях: концентрация электролита 25,0 мас.% и температура 20 °С. Время разряда во всех случаях составляло 4 ч. При использовании ультразвукового воздействия мощностью 120 Вт условная эффективность разряда составила 18,3%, тогда как в отсутствие ультразвука она снижалась до 14,1%. Таким образом, применение ультразвука обеспечивало увеличение D_e на 4,2 процентных пункта. Это указывает на положительное влияние ультразвукового воздействия на процесс разряда в системе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$.

Положительное влияние ультразвука может быть связано с несколькими факторами. Во-первых, акустическая кавитация и микропотоки вблизи поверхности контактов интенсифицируют массоперенос ионов в приэлектродной области. Во-вторых, ультразвуковое воздействие может способствовать частичному разрыхлению или удалению продуктов реакции с поверхности положительного контакта, включая слой берлинской лазури. Это снижает степень блокировки активной поверхности и облегчает доступ ферроцианид-ионов к металлическому контакту. Кроме того, ультразвук может способствовать удалению газовых пузырьков, образующихся при побочных анодных процессах, что также улучшает контакт электролита с поверхностью батареи.

Следует отметить, что по сравнению с литературными данными для аналогичной ферро-/феррицианидной системы без ультразвукового воздействия полученное значение D_e оказалось существенно выше [6]. Однако прямое количественное сопоставление возможно только при совпадении основных условий эксперимента, включая тип батареи, начальное состояние заряда, состав и концентрацию электролита, температуру, продолжительность разряда и метод расчета эффективности.

3.6. Полный разряд батареи при оптимальных условиях

Для оценки практической применимости оптимизированных условий разряда (концентрация электролита 25,0 мас.%, температура 20 °С и мощность ультразвука 120 Вт) проведен полный разряд батареи (3 параллели) с последующим измерением величины конечного напряжения с учетом релаксации. Разряд занял 15 ч со снижением напряжения до 2,1 В, после релаксации конечное напряжение составило 2,4 В, что ниже

безопасного для дальнейшей переработки порога в 2,5 В (рис. 10). Полученный результат показывает, что, несмотря на замедление процесса вследствие пассивации положительного контакта, система $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ при ультразвуковой интенсификации способна обеспечить разряд ЛИБ до безопасного напряжения.

4. Заключение

В настоящей работе исследован электрохимический разряд цилиндрических литий-ионных батарей в водном редокс-электролите $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$. С использованием методологии поверхности отклика установлено, что концентрация электролита и температура совместно влияют на условную эффективность разряда, рассчитанную по снижению напряжения разомкнутой цепи. Показано, что удельная проводимость раствора монотонно возрастает с увеличением концентрации и температуры. Однако эффективность разряда имеет немонотонный характер, что указывает на существенный вклад межфазных процессов на поверхности контактов батареи. На положительном контакте после разряда формируется темно-синий осадок, идентифицированный как берлинская лазурь $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Образование данного слоя может частично блокировать активную поверхность, увеличивать межфазное сопротивление и замедлять дальнейший разряд.

Оптимальные условия в исследованном диапазоне составили: концентрация электролита 25,0 мас.%, температура 20 °С и ультразвуковое воздействие мощностью 120 Вт. В указанных режимах условная эффективность разряда за 4 ч

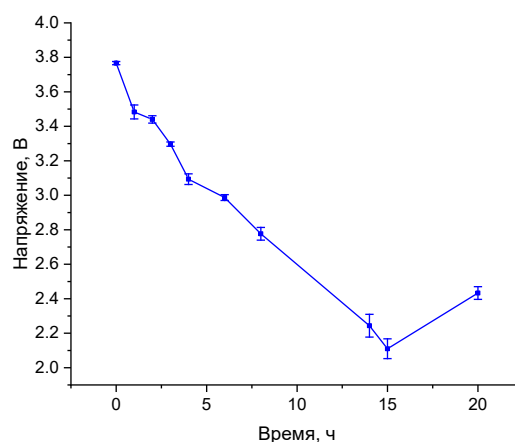


Рис. 10. Кривая полного разряда и последующей релаксации напряжения ЛИБ при оптимальных условиях: 25,0 мас.% $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, 20 °С, ультразвуковое воздействие 120 Вт.

достигала 18,3%. Дополнительный эксперимент показал, что при увеличении времени обработки батарея может быть разряжена до напряжения ниже 2,5 В после релаксации, что подтверждает практическую применимость подхода для предварительной подготовки ЛИБ перед механической переработкой.

Вместе с тем предложенный метод имеет ряд ограничений. Скорость разряда определяется не только свойствами редокс-пары, но и геометрией контактов батареи, состоянием поверхности положительного токосъемника, образованием пассивирующего слоя, газовой выделением и условиями ультразвукового воздействия. Кроме того, использованный показатель D_e является условным, поскольку основан на изменении напряжения, а не на прямом измерении прошедшего заряда или остаточной емкости.

Author Contributions

Artur Grigoryev – Writing – Original Draft, Methodology, Conceptualization, Investigation. **Margarita Ryabicheva** – Methodology, Investigation, Formal Analysis, Writing – Original Draft. **Aizhan Nurtazina** – Methodology, Investigation. **Fyodor Malchik** – Writing – Review & Editing, Project Administration, Supervision, Funding acquisition.

Заявление о конфликте интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № BR27198753).

References

- [1]. J.B. Goodenough, K.-S. Park. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of the American Chemical Society* 135 (2013) 1167-1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>.
- [2]. Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular. McKinsey & Company, January 2023. Available online: <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular> (accessed on 21 June 2024).

- [3]. G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature* 575 (2019) 75-86. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>.
- [4]. J. Xiao, J. Li, Z. Xu. Challenges to future development of spent lithium ion batteries recovery from environmental and technological perspectives. *Environmental Science & Technology* 54 (2020) 9-25. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03725>.
- [5]. E. Mossali, N. Picone, L. Gentilini, O. Rodriguez, J.M. Pérez, et al. Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. *Journal of Environmental Management* 264 (2020) 110500. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110500>.
- [6]. N. Garg, S. Pekkinen, E. Martinez González, R. Serna-Guerrero, P. Peljo, et al. Enhanced electrochemical discharge of Li-ion batteries for safe recycling. *Sustainable Energy & Fuels* 8 (2024) 2777-2788. <https://doi.org/10.1039/d4se00125g>.
- [7]. M. Shi, Y. Ren, J. Cao, Z. Kuang, X. Zhuo, et al. Current Situation and Development Prospects of Discharge Pretreatment during Recycling of Lithium-ion Batteries: A Review. *Batteries & Supercaps* 7 (2024) e202300477. <https://doi.org/10.1002/batt.202300477>.
- [8]. S. Ojanen, M. Lundström, A. Santasalo-Aarnio and R. Serna-Guerrero. Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling. *Waste Management* 76 (2018) 242-249. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.045>.
- [9]. Y. Wang, H. Du, Y. Zhao, Y. Kang, J. Zhang, et al. Physical Discharge of Spent Lithium-Ion Batteries Induced Copper Dissolution and Deposition. *ChemSusChem* 18 (2025) e202401458. <https://doi.org/10.1002/cssc.202401458>.
- [10]. Y. Liu, Z. Shu, Y. Ding, T. Yan, Q. Xu, et al. A comprehensive review of pre-treatment discharge of the spent lithium-ion cells. *Journal of Energy Storage* 112 (2025) 115497. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.115497>.
- [11]. A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [12]. A. Raveendran, M. Chandran, R. Dhanusuraman. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts. *RSC Advances* 13 (2023) 3843-3876. <https://doi.org/10.1039/d2ra07642j>.
- [13]. S. Bhattacharya. Central Composite Design for Response Surface Methodology and Its Application in Pharmacy. In: P. Kayaroganam (Ed.), *Response*

- Surface Methodology in Engineering Science. IntechOpen, 2021. <https://doi.org/10.5772/intechopen.95835>.
- [14]. B. Benedetti, V. Caponigro and F. Ardini. Experimental Design Step by Step: A Practical Guide for Beginners. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 52 (2022) 1015-1028. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1848517>.
- [15]. C. Lei, I. Aldous, J.M. Hartley, D.L. Thompson, S. Scott, et al. Lithium ion battery recycling using high-intensity ultrasonication. *Green Chemistry* 23 (2021) 4710-4715. <https://doi.org/10.1039/d1gc01623g>.
- [16]. R.F. Gunst. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments (Book Review). *Technometrics* 38 (1996) 284-286. <https://doi.org/10.1080/00401706.1996.10484509>.
- [17]. A. Mondal, Y. Fu, W. Gao and C.C. Mi. Pretreatment of Lithium Ion Batteries for Safe Recycling with High-Temperature Discharging Approach. *Batteries* 10 (2024) 37. <https://doi.org/10.3390/batteries10010037>.
- [18]. Cylindrical Cells. Available online: <https://www.batterydesign.net/battery-cell/formats/cylindrical-cells/>.

About the Authors

A.A. Grigoryev – Research Engineer, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
E-mail: artur.grigoryev8@gmail.com
ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-0532-4693>

M.A. Ryabicheva – Junior Researcher, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
E-mail: maga050198@gmail.com
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4160-556X>

A.E. Nurtazina – PhD, Junior Research Scientist at D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electro-Chemistry, Chemical-Engineering Research Centre, Almaty, Kazakhstan
E-mail: nurtazina.aizhan@bk.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7202-5344>

F.I. Malchik – PhD, Assoc. Prof., Head of the Laboratory of Electrochemical Production Technologies, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
E-mail: frodo-007@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6381-0738>

Electrochemical Discharge of Spent Lithium-Ion Batteries in a $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ Redox Electrolyte

A.A. Grigoryev¹, M.A. Ryabicheva¹, A.E. Nurtazina², F.I. Malchik^{1*}

¹Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi Ave., 71, Almaty, Kazakhstan

²D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, D. Kunayev Str., 142, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

Discharging of spent lithium-ion batteries (LIBs) is one of the key stages of their recycling. The main purpose of discharging spent LIBs is to prevent ignition and to ensure safety during the mechanical shredding performed at subsequent recycling stages. In the present work, the electrochemical discharge of cylindrical LIBs in a $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ redox electrolyte was investigated. Using response surface methodology (central composite rotatable design), the discharge efficiency was shown to be governed by the combined effect of electrolyte concentration and temperature. The discharge efficiency (D_e) exhibited a non-monotonic (V-shaped) dependence on temperature: the highest efficiency was achieved at 20 °C, decreased at 50 °C, and was partially recovered at 71-80 °C. The non-linearity of the temperature effect is attributed to the competition between two processes – the increase in the ionic conductivity of the solution with rising temperature and the accelerated formation of a passivating Prussian blue ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) layer on the surface of the positive terminal. Under the optimal discharge conditions (electrolyte concentration 25 wt.%, temperature 20 °C, ultrasonic power 120 W), a discharge efficiency of 18.3% was reached within 4 h. The application of ultrasound provided an additional gain of 4.2 percentage points, is likely attributed to mechanical disruption of the forming passivating layer and to enhanced mass transport. The results demonstrate the potential of combining a $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ redox electrolyte with ultrasonic treatment for the safe discharge of spent lithium-ion batteries and provide an explanation for the observed temperature dependence of the discharge efficiency.

Keywords: spent lithium-ion batteries, electrochemical discharge, redox electrolyte, Prussian blue, response surface methodology, passivation

Пайдаланылған литий-иондық батареяларды $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ редокс-электролитінде электрохимиялық разрядтау

А.А. Григорьев¹, М.А. Рябичева¹, А.Е. Нуртазина², Ф.И. Мальчик^{1*}

¹Әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даң., 71, Алматы, Қазақстан

²Д.В. Сокольский ат. Отын, катализ және электрохимия институты, Д. Қонаев к., 142, Алматы, Қазақстан

АНДАТПА

Пайдаланылған литий-иондық батареяларды разрядтау – оларды қайта өңдеудің негізгі кезеңдерінің бірі. Пайдаланылған ЛИБ-ті разрядтаудың басты мақсаты қайта өңдеудің келесі сатыларында батареяларды механикалық ұсақтау кезінде өрт шығуының алдын алу және қауіпсіздікті қамтамасыз ету. Бұл жұмыста цилиндрлік ЛИБ-тің $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ редокс-электролитіндегі электрохимиялық разрядталуы зерттелді.

Жауап беті әдіснамасының (центрлік композициялық ротатабельді жоспар) көмегімен разрядтау тиімділігі электролит концентрациясы мен температураның бірлескен әсерімен айқындалатыны анықталды. Температура өзгергенде разрядтау тиімділігі (D_e) монотонды емес (V тәрізді) сипатқа ие болатыны көрсетілді: ең жоғары тиімділікке 20 °С-та қол жеткізіледі, 50 °С-та ол төмендейді, ал 71-80 °С-та ішінара қалпына келеді. Температуралық әсердің сызықты еместігі екі үдерістің бәсекелесуімен түсіндіріледі: температура жоғарылағанда ерітіндінің иондық өткізгіштігінің артуы және оң полюс бетінде берлин лазурі $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ пассивтеуші қабатының жеделдетілген түзілуі.

Разрядтаудың оңтайлы жағдайлары (электролит концентрациясы 25 мас.%, температура 20 °С, ультрадыбыстық әсер қуаты 120 Вт) 4 с ішінде 18,3% разрядтау тиімділігіне қол жеткізуге мүмкіндік берді. Болжам бойынша ультрадыбысты қолдану түзілетін пассивтеуші қабаттың механикалық бұзылуы және масса алмасудың қарқындауы есебінен тиімділікті қосымша 4,2 пайыздық тармаққа арттырды. Алынған нәтижелер пайдаланылған литий-иондық батареяларды қауіпсіз разрядтау үшін $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ редокс-электролитін ультрадыбыстық әсермен үйлестіре қолданудың келешегі бар екенін көрсетеді және разрядтау тиімділігінің байқалған температуралық тәуелділігіне түсініктеме береді.

Түйін сөздер: пайдаланылған литий-иондық батареялар, электрохимиялық разрядтау, редокс-электролит, берлин лазурі, жауап беті әдіснамасы, пассивация