

## 融合废旧镍氢电池回收及镍含量检测分析的实验设计与实践

汪快兵\*, 张红林, 卢文杰, 章维华

南京农业大学理学院化学系, 南京 210095

**摘要:** 本新创实验设计旨在开发一种基于废旧电池回收再利用环保理念, 融合无机化学、电化学与分析化学的实验体系, 将镍氢电池回收、二次储能应用以及镍离子分析检测合为一体, 加深学生对基础化学实验原理的认识, 拓展创新思维。在二次储能方面, 选用镍氢电池回收液中的含钴氢氧化镍和商业活性炭分别作为正负极材料, 通过组装纽扣电池验证器件的储能能力。利用计时电位与循环伏安法, 评估纽扣电池在不同电流密度和不同扫速下的性能表现。同时, 串联多组纽扣电池用于点亮小灯泡来验证其实用价值。在镍离子检测方面, 利用分光光度法定量检测镍离子含量。通过实验的联合设计与分析, 学生可以认识到新能源技术的潜在应用前景, 并充分了解储能器件回收与检测分析, 培养其创新和环保意识。

**关键词:** 废旧电池; 电化学; 分光光度法; 超级电容器

中图分类号: G64; O6

## Experimental Design and Practice for Recycling and Nickel Content Detection from Waste Nickel-Metal Hydride Batteries

Kuaibing Wang\*, Honglin Zhang, Wenjie Lu, Weihua Zhang

Department of Chemistry, College of Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China.

**Abstract:** This new experimental design aims to develop an environmental protection concept based on the recycling of waste batteries, integrating inorganic chemistry, electrochemistry and analytical chemistry experiment system. It merges nickel-metal hydride battery recycling, secondary energy storage application with nickel ion analysis and detection, deepening students' understanding of basic chemistry experiment principles and expanding innovative thinking. In terms of secondary energy storage, cobalt-containing nickel hydroxide from nickel-metal hydride battery recycling solution and commercial activated carbon were selected as positive and negative electrode materials, respectively. The energy storage capacity of the device was verified by assembling the button cell. Chronopotentiometry and cyclic voltammetry were used to evaluate the performance of the button device at different current densities and different sweep rates. Meanwhile, multiple sets of button cells in series are used to light small bulbs to verify their practical application. In the aspect of nickel ion detection, spectrophotometry is used to quantitatively detect nickel ion content. Through the joint design and analysis of experiments, students can realize the potential application prospects of new energy technologies and fully understand the recycling of energy-storage devices and detection analyses, and thus cultivate innovation and environmental awareness.

**Key Words:** Waste battery; Electrochemistry; Spectrophotometry; Supercapacitor

收稿: 2024-03-23; 录用: 2024-07-04; 网络发表: 2024-09-04

\*通讯作者, Email: wangkb@njau.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(22279061); 南京农业大学应用化学“国家一流”专业建设项目(2022YHJG002); 南京农业大学实验教学和教学实验室建设研究项目(SYJX202407)

镍氢电池含有大量镍、钴等金属元素，具有高能量密度、高电流快速充放电、易密封与无记忆效应等优点而备受青睐<sup>[1]</sup>。虽不含铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)等对环境造成极大危害的重金属元素，但将其与生活垃圾一起填埋或随意丢弃，经过长期的机械磨损和腐蚀，镍、钴等金属元素和电解质溶液渗出直接排入环境也会引起生物的不良反应，甚至危害包括人类在内的生命体健康<sup>[2]</sup>。

随着环境保护意识的增强和资源循环利用的需求，废旧电池回收技术得到了快速发展。特别是对于含有重金属的镍氢电池，其回收处理不仅可以减少环境污染，还能回收宝贵的金属资源。物理法、化学法和生物法是当前废电池回收的主要技术。物理法主要包括破碎和分选过程，化学法通过化学反应分离和提纯金属，生物法利用微生物的生物吸附和转化能力回收金属。这些技术各有优势，但也面临着成本、效率和环境影响等挑战。近些年，我国在对镍基废旧电池的回收处理上，新建了废旧电池处理厂生产线，年回收千吨级以上钴、镍粉，为国家节省了约5万吨矿石资源<sup>[3]</sup>。

在镍离子检测方面，电化学传感器因其高灵敏度和快速响应而受到重视。光谱学方法如原子吸收光谱法(AAS)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)以其高准确度和灵敏度被广泛应用于镍离子的精确测定。近年来，生物传感器的研究也逐渐兴起，其利用生物分子的特异性识别能力进行镍离子的检测，展现了良好的应用前景。

基于此，本新创实验设计旨在开发一种再利用实验，在镍氢电池回收液中(回收稀土后)，无需分离Ni离子与Co离子，结合文献中报道的液相共沉淀法，合成含钴的氢氧化镍样品<sup>[4]</sup>，进一步利用镍、钴元素的强电化学氧化还原特性，实施二次储能应用。即：共沉淀得到的含钴氢氧化镍作为电池型正极材料，其具有优异的电化学储能性能；活性炭作双电层电容型负极材料，具有良好的导电性和储能特性。通过将这两种材料组装成混合型超电容储能器件，并进行充放电和循环伏安实验，旨在验证其在超级电容领域的潜力，并评估其性能表现，为再利用奠定基础。此外，二次使用的含镍纽扣器件仍可二次回收镍离子，可与分析化学实验中EDTA滴定方法<sup>[5]</sup>或分光光度法<sup>[6]</sup>及其应用于镍离子定量检测<sup>[7]</sup>有机联系，形成巧妙融合无机、材料与分析化学的综合性实验。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

超级电容器，也称电化学电容器，是一种介于传统静电电容器和蓄电池之间的新型储能装置，它具有比传统储能电池更高的功率密度和更长的循环寿命<sup>[8]</sup>。同时，其能量密度也高于传统电介质电容器，因此成为了一类具有广阔应用前景的能量储存设备。按照储能机制的不同<sup>[9]</sup>，超级电容器可以分为双电层电容器、“赝电容”电容器与混合型电容器。双电层电容器是通过电荷在电极表面和电解质溶液之间形成双电层来实现能量存储，但这种储能模式往往能量密度低。赝电容电容器利用电化学反应在电极表面进行氧化还原过程来实现能量存储，电极材料能够在电极表面与电解质之间发生氧化还原反应，这些氧化还原反应导致电荷的转移和储存，从而在电容器中存储了电能。混合型电容器简单来说，即表现为电池型的电极材料搭载电容型电极材料混合而形成的储能器件。镍基电极材料，包括氧化镍、氢氧化镍、镍配合物等，在碱性电极液环境下，常表现为电池型电容特性<sup>[10]</sup>。不仅如此，镍基材料还具有较高的理论比电容，低廉的价格和明确的氧化还原反应机理，是不可多得的优良电极候选。因此，本实验设计由镍氢电池回收获得的氢氧化镍样品作为电池型正极材料，搭载活性炭电容型负极，构建混合型电容器件，并对其进行比较、循环伏安测试以及小灯泡应用测试。

### 1.2 实验试剂、仪器和材料

炭布、纽扣电池壳(CR2032)、LED灯泡组、导线、展示台等均购于苏州正泰荣科研新材料公司；浓硝酸(AR)、异丙醇(AR)购于国药集团化学试剂有限公司；乙炔黑(Li-250, 瑞士特米高公司)、聚四氟乙烯(D-210C, 日本大金DAIKIN)、活性炭(100 g, SSA: 1800 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 先锋纳米材料科技有限公司)、聚偏氟乙烯(Solef 5130, 比利时索维尔集团)；N-甲基吡咯烷酮(AR)、酒石酸钾钠(AR)、NaOH(AR)、

KOH(AR)、氨水(AR)均购自麦克林生化科技有限公司。

磁力搅拌器(S82-1, 上海志威电器有限公司)、真空干燥箱(DZF-6020, 上海三发仪器有限公司)、电化学工作站(CHI660E, 上海辰华仪器有限公司)、纽扣电池切片机(MSK-T10)与纽扣电池封装机(MSK-110)购于深圳科晶电子科技有限公司、分析天平、离心机与玻璃仪器若干等。

### 1.3 实验前期准备

#### 1.3.1 炭布的活化

将炭布裁剪成10 cm × 10 cm的正方形方块。放入100 mL圆底烧瓶底部, 加入约50 mL的浓硝酸。组装冷凝回流装置, 将冷凝回流装置设置温度80 °C, 冷凝回流4 h<sup>[11]</sup>。

#### 1.3.2 正极材料的准备

称量由废旧镍氢电池获得的含钴氢氧化镍固体约75 mg, 乙炔黑15 mg, PTFE (聚四氟乙烯) 10 mg。先将含钴氢氧化镍放置在研钵中进行研磨, 研磨至出现晶莹状粉末, 加入乙炔黑, 进行研磨, 研磨至两者完全混合, 加入10 mg PTFE, 研磨两次至三者颗粒均匀混合。将所得粉末转移至10 mL小瓶中, 加入1.5 mL异丙醇, 放入搅拌磁子, 400 r·min<sup>-1</sup>转速充分搅拌12 h。反应结束后电极材料放置备用<sup>[12-14]</sup>。

#### 1.3.3 负极材料的准备

称量商业活性炭固体约75 mg, 乙炔黑15 mg, PVDF (聚偏二氟乙烯) 10 mg。将商业活性炭放置在研钵中进行研磨, 研磨至均匀, 加入乙炔黑, 进行研磨, 研磨至两者完全混合, 加入10 mg PVDF, 研磨两次至三者颗粒均匀混合。将所得粉末转移至10 mL小瓶中, 加入1.5 mL NMP (*N*-甲基吡咯烷酮), 放入搅拌磁子, 400 r·min<sup>-1</sup>转速充分搅拌12 h。反应结束后电极材料放置备用。

#### 1.3.4 纽扣电池的组装

用两片滤纸将之前活化的炭布夹在其中, 压片机压成直径1 cm的圆片。将圆形炭布放置在培养皿中, 培养皿上标记好正负极。用滴管滴取正负极电极材料, 每个圆形炭布分别滴加2-3滴电极材料悬浮液(如图1所示, 需完全浸润炭布)。将电极材料放置在真空干燥箱中, 温度设置为60 °C, 烘干2-4 h。电解液选择6 mol·L<sup>-1</sup> KOH溶液。

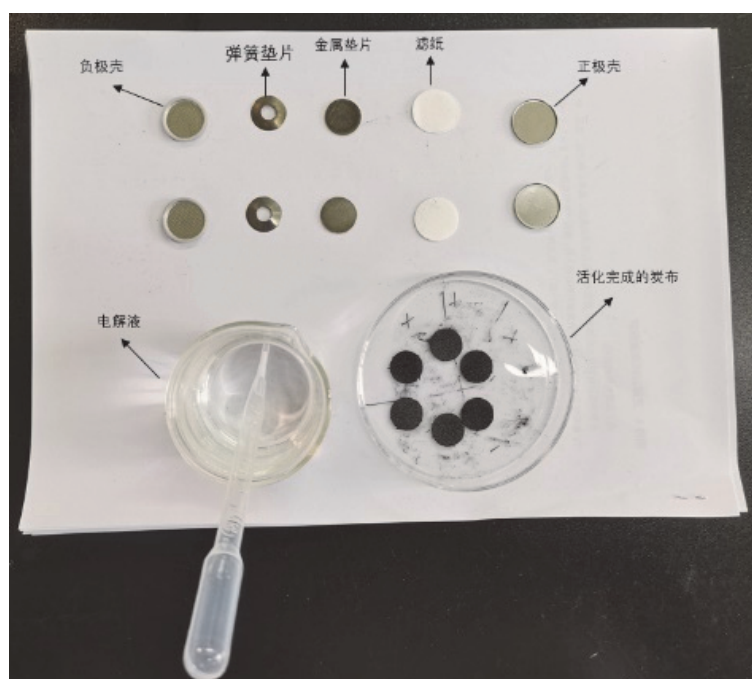


图1 储能纽扣电池组装所需部件

烘干结束后,按如图1所示的顺序拼装纽扣电池。组装的顺序为纽扣电池正极壳、正极炭布、氢氧化钾溶液、两层滤纸隔膜、氢氧化钾溶液、负极炭布、氢氧化钾溶液、金属片、金属弹片、纽扣电池负极壳(滴加氢氧化钾溶液时要注意完全浸润滤纸和炭布),用纽扣电池封装机进行封装。

## 2 实验步骤

### 2.1 镍-氢废旧电池回收液中制备氢氧化镍

按照文献方法<sup>[2]</sup>,利用沉淀方法,从镍氢废旧电池回收液中(已回收稀土),获得含钴的氢氧化镍样品,经离心分离、洗涤、干燥即可获得含钴的氢氧化镍样品,具体流程如图2所示。再按照1.3.2–1.3.4准备程序,获得纽扣电池,待测。

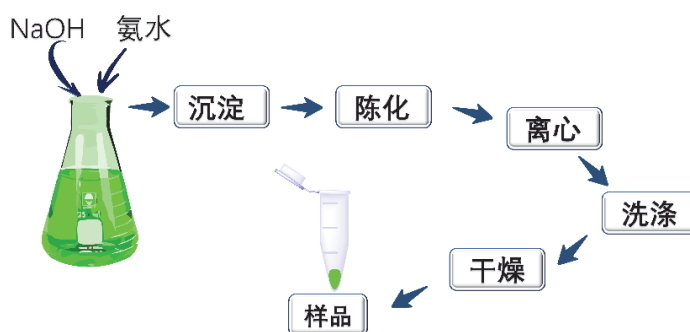


图2 从电池回收液中制备含钴氢氧化镍样品

### 2.2 性能测试

超级电容器的比电容是衡量其储能性能的重要指标之一,表示单位质量材料所能储存的电荷量。具有较高比电容的超级电容器意味着更大的储能能力和更高的功率密度,这对于快速充放电和应对高功率需求的应用非常关键。利用电化学工作站对封装好的纽扣电池进行以下电化学性能测试。

#### 2.2.1 循环伏安的测试

首先对储能器件进行循环伏安性能测试。循环伏安测试是评估超级电容器电化学性能的重要方法之一,能够提供关于其循环稳定性、电荷存储和释放能力的信息。通过在一定电位范围内进行周期性的充放电循环,我们能够评估电容器器件在不同电压下的电化学行为。

#### 2.2.2 充放电性能测试

改变测试方法,使用计时电位法,选择合适的电压窗口,进行充放电性能测试,通过观察充-放电曲线,可以直观了解储能器件的充电与放电时间,计算具体的比电容量。

#### 2.2.3 LEDs (light emitting diodes)灯泡点亮实验

除了循环伏安性能与充放电性能外,对该储能设备进行实际使用测试,以验证其在实际储能应用中的性能表现。我们使用LED小灯泡来测试储能设备的实际功率输出和使用时间。我们将两个电池串联并测试点亮灯泡的时间和稳定性。

### 2.3 纽扣电池的拆解与镍离子定量检测

将器件拆解,检测回收镍离子含量。依据文献<sup>[7]</sup>,采用丁二酮肟分光光度法,将拆开后的炭布正极小心放置于100 mL的烧杯底部,加入一定量蒸馏水,依次加入酒石酸钾钠溶液( $300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 5.0 mL、氢氧化钠溶液( $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 3.0 mL、丁二酮肟-乙醇溶液( $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 3.0 mL及过硫酸铵溶液( $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 3.0 mL,磁力搅拌15 min后,用镊子夹出炭布,并用蒸馏水少量多次冲洗炭布,将所配制溶液转移到容量瓶中,定容、摇匀。再做一份不加丁二酮肟而其他试剂均加的空白溶液。静置20 min后移取部分溶液加入1 cm比色皿中,以空白溶液为参比,对其吸光度进行测量。本综合实验中,选用最大吸收波长为470 nm,测定待测溶液的吸收峰,与标准曲线对比,计算回收镍离子的浓度。值得说明的是,

除了衔接分光光度法外,本实验还可以有效结合容量分析方法、仪器分析方法等,如前述的EDTA滴定方法、原子吸收或ICP-MS等仪器分析方法进行镍离子的定量检测。

### 3 结果与讨论

由3.1步骤合成得到的样品,经XRD测试分析显示标准衍射峰与氢氧化镍( $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>)标准样品一致(PCPDF No. 14-0117, 图3a),再结合文献的含量分析<sup>[2]</sup>,少量的Co掺杂到晶格中,因此样品可归为含钴的氢氧化镍样品,或称作Co掺杂的氢氧化镍样品。为了便于分析,记为Co-Ni(OH)<sub>2</sub>。据报道<sup>[2,4]</sup>,Co离子掺杂含量占比20%左右,其掺杂可以有效提升电极材料的电导性能,且Co离子在电化学过程中的变价可充分改善氢氧化镍的充放电性能。通过实验测试,我们成功展示了含钴氢氧化镍与活性炭组成的储能器件(标记为Co-Ni(OH)<sub>2</sub>//AC)的电化学性能。依据不同电流密度下的充放电曲线(图3b),我们发现,在1.7 V的电压窗口下,器件最大比电容值达到了优异的82 F·g<sup>-1</sup> (80%的活性炭电容量, 1 A·g<sup>-1</sup>),在1700 W·kg<sup>-1</sup>的功率密度下,能量密度高达32.16 Wh·kg<sup>-1</sup>,这是一个令人鼓舞的结果。这表明该储能设备在实际应用中具有巨大的潜力,能够满足不牺牲高功率需求下增大能量密度的要求。

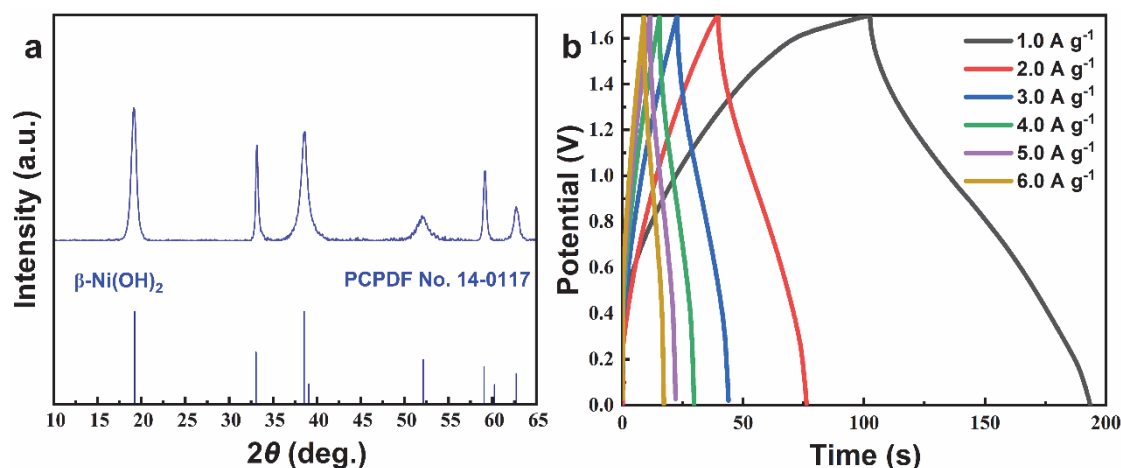


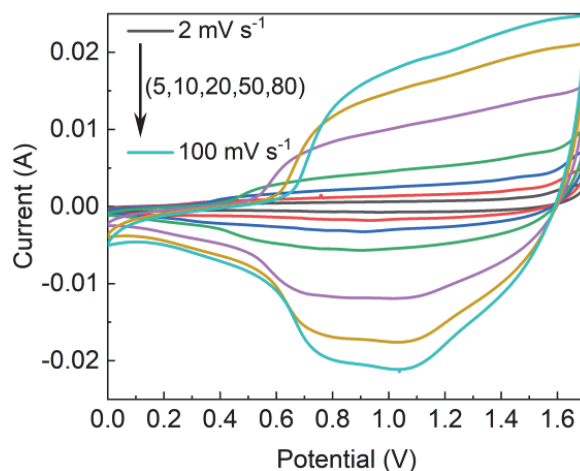
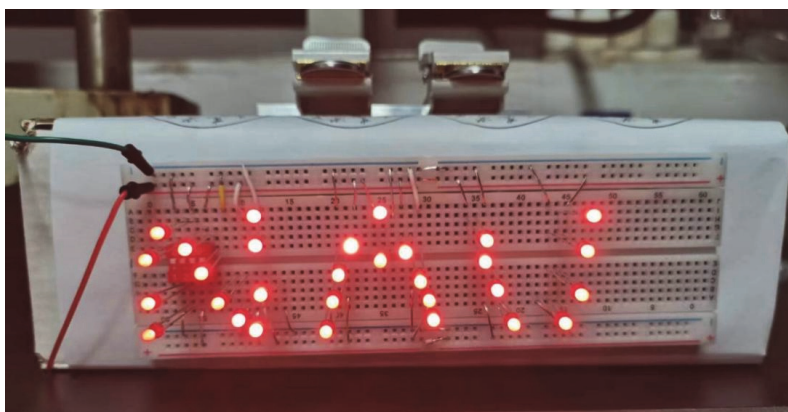
图3 (a) 含钴氢氧化镍的XRD图谱; (b) Co-Ni(OH)<sub>2</sub>//AC器件在不同电流密度下的充放电曲线

电子版为彩图,下同

循环伏安测试是评估超级电容器电化学性能的重要方法之一,能够提供关于其循环稳定性、电荷存储和释放能力的信息。在本实验中,我们采用了循环伏安法来研究Ni(OH)<sub>2</sub>//AC器件在不同扫速下的电荷存储性能(图4)。在1.7 V的电压窗口下,器件兼具了双电层电容(0–0.6 V)与电池型电容(0.7–1.7 V)的特性,符合混合型电容器特征。

除了比电容和循环伏安性能测试,我们还对储能设备进行了实际使用测试,以验证其在能量存储应用中的实际表现。我们使用了多组LEDs小灯泡来测试储能设备的实际功率输出和使用时间。在本实验中,将两块储能设备连接到LEDs灯泡组,并记录其在不同充放电状态下的亮灭时间。通过这个测试,我们能够评估储能设备的实际储能能力、能量转换效率以及其在供电应用中的稳定性和可靠性。

实验结果如图5显示,我们的储能设备成功地为LEDs小灯泡提供了可靠的电力供应,可以实现“NAU”灯泡组(30个)充电两秒钟、点亮十分钟之久。这一实际使用测试的结果进一步证明了我们的储能设备在实际应用中的性能和可靠性,能够有效地将储存的电能为小型电子设备的电力输出。

图4 Co-Ni(OH)<sub>2</sub>//AC器件在不同扫速下的循环伏安曲线图5 两组Co-Ni(OH)<sub>2</sub>//AC器件点亮LEDs形成“NAU”字样

#### 4 实践方式

本创新实验曾作为分析化学实验“分光光度法测定亚铁浓度”的一个研究性拓展实验，从2021级本科生中开始实施，已实施两年。笔者(副主编)所在课程群团队新编的《实验化学》教材中<sup>[15]</sup>，也已经添加研究型内容版块，鼓励学生发散思维，积极设计。2023年，2021级几位同学以此实验为蓝本，设计了Ni基配合物作为移动电源，获得第十八届“挑战杯”全国大学生课外学术竞赛黑科技专项赛国家级卫星奖的好成绩，并同时将此研究发表在一区SCI期刊上<sup>[12]</sup>。这一创新实验的最大优势在于：同一经典实验的“花蕊”可结出色彩各异的“果实”。

该综合实验，亦可切割成三块：(1) 镍氢电池的拆解与回收含钴氢氧化镍样品；(2) 利用含钴氢氧化镍样品与商业活性炭，组装成纽扣电池并进行电化学性能测试；(3) 拆解纽扣电池，利用分光光度法检测镍离子含量。在具体实施时，可根据课程属性进行综合性展示，也可拆解独立完成。

如以节约时间和节约成本角度出发，可按照2.3.4步骤，由实验教辅(或教师)在实验前，预先完成废旧电池中含钴氢氧化镍的制备，完成对纽扣电池的组装、备用，节约实验等待时间，无缝对接性能测试(以笔者学校为例，无机或分析实验为多人次、多班级型平行实验，前一天学生封装的点亮LED灯组的电池还可供下一平行班拆解使用)。另可根据实际情况，3-6人为一组(每组一个电池)，以降低实验成本。该实验以电池回收这一“绿色化学”为理念，非常适合化学相关专业本科生的综合性实验教学。

此外，应该特别注意：在实验中使用到的浓硝酸和氢氧化钾等危险化学品，必须严格遵守安全

操作规程。实验前应进行安全培训,明确个人防护装备的穿戴要求,如穿戴耐酸碱的手套、防护眼镜和实验服等。在实验操作过程中,应在通风柜内进行,避免危险化学品的泄漏。一旦发生泄漏,应立即使用应急处理措施,如使用中和剂处理并疏散同学。

## 5 结语

本实验设计了基于镍氢电池回收、回收样品二次储能器件的组装与应用和镍离子定量检测分析综合性实验,以二次储能电化学为突破口,可有效衔接无机化学、材料化学与分析化学实验体系。这一实验具有重要的科学意义和教学价值。

(1) 综合应用能力:本实验通过结合储能器件与分光光度法进行储能器件中镍离子检测,展示了材料与分析方法的综合应用。学生不仅学习到储能材料的特性和应用,还学习到化学分析方法的原理和操作技巧。这种综合应用的实验设计培养了学生的实验综合能力和跨学科思维。

(2) 实践与创新:本实验提供了一个实践性和创新性的实验平台,激发学生的创造力和创新思维。学生在设计纽扣电池储能实验和制定镍离子检测方案的过程中,可以提出新颖的想法和改进方案,推动实验的进一步发展和优化,如本实验可以进一步扩展至原子吸收与ICP-MS检测离子含量等仪器分析实验,也可以应用到其他类型的电池回收处理再利用循环体系中。

(3) 环保意识与可持续发展:本实验关注能源储存和环境保护领域的实际问题,引导学生思考可持续发展和清洁能源的重要性。通过镍氢电池回收至超级电容器器件的再利用,学生可以认识到新能源技术的潜力和应用前景,培养他们对电池回收处理和可持续发展的关注。

## 参 考 文 献

- [1] Liu, Y. F.; Pan, H. G.; Gao, M. X.; Wang, Q. D. *J. Mater. C* **2011**, 21, 4743.
- [2] 王颜赞. 废旧氢-镍电池中有价金属的回收利用[硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2010.
- [3] 刘必奎, 张仕洪. 再生资源研究, **2006**, No. 4, 46.
- [4] 林才顺. 湿法冶金, **2005**, 24 (2), 102.
- [5] 赵宏伟, 槐佳孟, 王泽, 陈霞. 大学化学, **2022**, 37 (12), 2111067.
- [6] 王五洲, 杜振芳, 李俐娟. 微量元素与健康研究, **2018**, 35 (2), 78.
- [7] 刘标, 卢超培, 覃永振. 材料研究与应用, **2021**, 15 (1), 51.
- [8] 刘新才, 董彬彬, 晁单明. 大学化学, **2021**, 36 (2), 2003007.
- [9] 高亚辉, 李娟, 尹国杰, 张拦, 赵丹, 常美佳, 张少文. 大学化学, **2023**, 38 (3), 108.
- [10] Wang, H.; Casalongue, H. S.; Liang, Y.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (21), 7472.
- [11] 胡国军, 赵素梅. 化学工程师, **2005**, No. 1, 30.
- [12] Chen, T.; Bian, S.; Yang, X.; Lu, W.; Wang, K.; Guo, Y.; Zhang, C.; Zhang, Q. *Inorg. Chem Front.* **2023**, 10 (8), 2380.
- [13] Wang, K.; Li, Q.; Ren, Z.; Li, C.; Chu, Y.; Wang, Z.; Zhang, M.; Wu, H.; Zhang, Q. *Small* **2020**, 16 (30), 2001987.
- [14] Wang, K.; Wang, Z.; Liu, J.; Li, C.; Mao, F.; Wu, H.; Zhang, Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2020**, 12 (42), 47482.
- [15] 吕波, 李国华. 实验化学. 第1版. 北京: 中国农业出版社, 2023: 146-149.