

废弃锂离子电池电极混合物焙烧过程分析

王帅,周蕊,王震威,王超,谢卫宁

(中国矿业大学 现代分析与计算中心,江苏 徐州 221116)

摘要:废弃锂离子电池电极材料的分离具有巨大的经济效益和环境效益.采用焙烧工艺分离石墨负极和正极材料(镍钴锰酸锂),使用 X 射线荧光光谱仪(XRF)、X 射线衍射仪(XRD)和电子探针显微分析仪(EPMA)对正、负极混合物元素组成、相组成和颗粒元素表面分布进行了表征.结果表明,最佳焙烧温度和时间分别为 650 °C 和 2 h,而且在不破坏正极材料相组成的前提下,焙烧过程有效去除了负极石墨和电极颗粒表面黏结剂聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF),正极材料得到了有效富集.与原材料相比,焙烧后的物料经研磨后,细粒级含量进一步增加,0.005 mm 以下物料体积比例达到了 16.3%,因此,焙烧是一种有效的预处理方法,可使电极材料颗粒在研磨过程中完全解离,进而使电极材料再利用.

关键词:废弃锂离子电池;焙烧;电极;元素;颗粒

中图分类号:X751

文献标志码:A

我国是锂离子电池生产和消费大国,据统计,除铅蓄电池外,我国可充电电池年产量中锂离子电池比例最大,占到 70.05%^[1-2].自锂离子电池在 1990 年实现商业化以来,我国锂离子电池产量持续快速增长,数据显示,2018 年锂离子电池产量已经超过 120 亿只^[2-4].通常锂离子电池寿命为 2~3 年,除新能源汽车动力电池外,电子、通讯等便携式设备也是锂离子电池消耗的大户,产品的快速更新换代,缩短了锂离子电池的使用周期,使其提前报废,据此估算,仅近三年我国就有数百亿只废弃锂离子电池产生^[5-7].

废弃镍钴锰酸锂电池中含有数量可观的镍、钴、锰和锂等有价金属,是二次金属资源开发利用的重要来源,特别是战略金属钴,广泛应用于航空航天、电器、机械、化学和陶瓷等工业领域^[8-9].我国钴资源量相对较少,仅占到世界钴资源量的 1.1%,且钴矿绝大多数是伴生矿,品位较低,仅在 0.03%~0.30%左右,而我国对钴的需求量却大幅增加,供需形势较为严峻^[10-13].此外,大量的废弃镍钴锰酸锂电池的产生,还会对环境造成严重破坏^[14-15].因此,对废弃镍钴锰酸锂电池开展二次资源利用,不仅能够创造巨大的经济效益,还能带来巨大的环境效益^[16-17].

本文将废弃镍钴锰酸锂电池电极材料混合产物进行高温焙烧,获得镍钴锰酸锂富集体,联合使用 X 射线荧光光谱仪(XRF)、X 射线衍射仪(XRD)和电子探针显微分析仪(EPMA)对焙烧前后电极材料物理化学特性变化情况进行分析^[18-20],评价负极石墨颗粒脱除效果,并分析焙烧对电极材料研磨过程的影响.与现有工艺相比,本研究方法可有效去除废弃锂离子电池电极材料中的负极石墨,并去除夹杂的 HF、电解液、电解质和黏结剂等组分,提高电极材料颗粒的解离效率,消除颗粒表面有机层对后续正极材料提纯工作的影响,为废弃锂离子电池后续工业化应用的可行性提供技术依据.

收稿日期:2019-10-18;**修回日期:**2021-01-23.

基金项目:国家自然科学基金(51904295);江苏省自然科学基金(BK20180647);中国矿业大学实验技术研究与开发项目(S2020D003).

作者简介:王帅(1985—),男,江苏睢宁人,中国矿业大学高级实验师,博士,研究方向为分析测试技术与管理,E-mail:sh-wang@cumt.edu.cn.

通信作者:周蕊(1980—),女,山东新泰人,中国矿业大学高级实验师,博士,研究方向为分析测试技术开发与共享机制,E-mail:zhourui@cumt.edu.cn.

1 实验物料和方法

1.1 实验物料

实验物料来源于废弃镍钴锰酸锂三元锂离子电池,首先将废弃锂离子电池浸没在 NaCl 溶液中 48 h,使其充分放电.放电后的电池使用去离子水洗净并烘干后,对其进行拆解,分离出电池外壳、正负极极片及隔膜,再使用破碎机和球磨机对正负极极片进行破碎和研磨,使电极材料从铜箔和铝箔上充分脱落.最后经过筛分,得到 0.5 mm 以下粒级产物,即电极材料粉末混合物,包括石墨和镍钴锰酸锂,而铜箔和铝箔主要集中在 0.5 mm 以上部分.使用马弗炉,在不隔绝空气条件下分别在 550、650、750 和 850 °C 下进行焙烧,时间分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0 h,并对焙烧产物以及后续研磨产物进行分析.

1.2 分析测试方法

使用 X 射线荧光光谱仪(XRF, Bruker S8 Tiger, 德国)对焙烧前和不同焙烧条件处理后的混合电极材料进行元素无标样近似定量分析,分析混合电极材料不同元素含量变化规律.使用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance, 德国)对焙烧前和不同焙烧条件处理后的混合电极材料进行物相分析,分析样品物相组成变化情况.使用场发射电子探针显微分析仪(EPMA, Shimadzu 8050G, 日本)和扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 250, 美国)对焙烧前和不同焙烧条件处理后的混合电极材料进行观察,分析焙烧及研磨前后样品表面形貌及微区元素变化规律.

2 实验结果分析

2.1 焙烧过程分析

混合电极粉末在不同焙烧温度和不同焙烧时间下的质量变化如图 1 所示,相同焙烧时间下,随着温度的升高,电极混合材料质量减少比例随之升高.同一焙烧温度下,随着焙烧时间的增加,电极混合材料质量减少比例也随之升高.但是在 550 °C 时,即使焙烧时间增加,也无法使焙烧接近完全,而焙烧温度在 650 °C 以上时,质量减少比例都达到 35% 以上,焙烧接近完全.当焙烧温度在 650 °C,焙烧时间在 2.5 h,以及 750 °C 以上时,质量减少比例都达到 38% 以上.分析

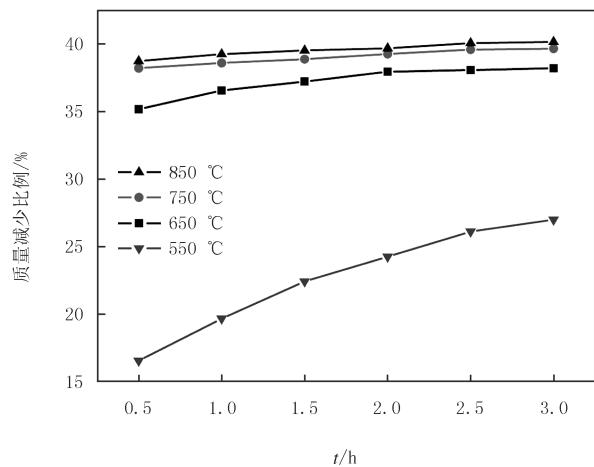


图1 不同焙烧温度、不同焙烧时间下混合电极粉末质量减少比例

Fig.1 Percentage reduction in quality of mixed electrode powder at different roasting temperature and time

可知,随着温度的升高,减少的质量主要来自负极石墨的氧化,其次是黏结剂和电解液的分解和挥发.这对于价值较高的正极材料镍钴锰酸锂的富集是有利的.

2.2 各产物元素分析

从电极混合粉末在焙烧过程中的质量减少比例来看,焙烧温度在 650 °C 以上,焙烧时间达到 2 h 时,焙烧基本完全,继续增加焙烧时间,质量减少比例变化不大.因此,对不同焙烧温度在焙烧 2 h 情况下得到的产物进行 XRF 元素分析,原始物料以及不同焙烧条件下产物的 XRF 元素分析如表 1 所示.从表 1 可以看到,随着温度的增加,Mn, Ni 和 Co 的质量比例逐渐增加,在 650 °C 之后基本不变,分别达到 35% 以上、16% 以上

和 5% 以上.这是因为温度较低时,负极石墨氧化不完全,在混合物中仍占有较大比例,随着温度增加,负极石墨被逐渐氧化去除,Mn,Ni 和 Co 3 种元素得到富集,使含量整体升高.对于 F,P 和 S 元素,随着温度的升高,质量比例逐渐降低,这是因为含有这 3 种元素的有机组分在高温焙烧下逐渐氧化分解,这 3 种元素被逐渐去除.

表 1 不同物料 XRF 分析结果

Tab. 1 XRF analysis of different materials

元素	质量比例/%					元素	质量比例/%				
	原样	550 °C	650 °C	750 °C	850 °C		原样	550 °C	650 °C	750 °C	850 °C
Mn	21.33	28.92	35.44	35.60	35.72	Fe	0.69	0.92	1.18	1.13	1.03
Ni	9.77	13.50	16.67	17.33	17.57	P	0.35	0.52	0.71	0.66	0.59
Co	3.37	4.79	5.82	6.31	6.50	S	0.26	0.34	0.39	0.28	0.24
Al	1.15	1.58	2.32	2.30	2.41	F	6.01	6.15	4.70	4.40	2.70
Cu	0.66	0.87	0.96	0.89	0.80						

2.3 各产物物相分析

原始样品以及不同焙烧温度在 2 h 焙烧条件下产物的 XRD 谱图如图 2 所示.根据 XRD 标准卡片 PDF # 26-1079 和 PDF # 48-0261,原始样品的 XRD 谱线中石墨具有很高的峰值,而随着温度的升高,混合电极粉末中的石墨峰逐渐降低,镍钴锰酸锂峰逐渐升高,意味着石墨逐渐减少,镍钴锰酸锂逐渐增加,在 650 °C 时,石墨已基本消失,电极粉末中基本上只存在镍钴锰酸锂.可见,高温焙烧可有效去除电极混合粉末中的石墨,而且不会破坏正极材料镍钴锰酸锂的物相组成,从而达到富集正极镍钴锰酸锂的目的.

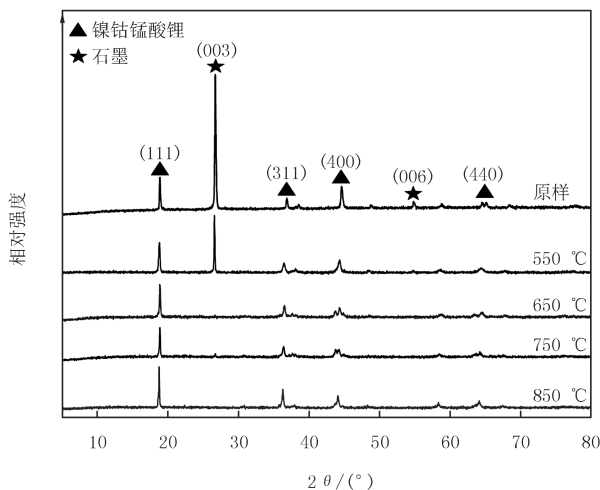


图2 物料在不同温度下焙烧2 h后的物相组成

Fig. 2 Phase composition of materials at different roasting temperature after 2 h

2.4 各产物电子探针显微分析

原始样品和不同焙烧条件下的焙烧产物颗粒背散射照片和元素面分布如图 3 所示,结果表明,原样中的镍钴锰酸锂颗粒和石墨颗粒在黏结剂的作用下,都以团聚物的形式存在.随着焙烧温度的升高,石墨和黏结剂逐渐被氧化分解,镍钴锰酸锂颗粒得到释放并呈现小颗粒分散状态.当焙烧温度达到 750 °C 时,石墨大幅减少,在 850 °C 时,石墨基本被氧化分解完全.在 850 °C 时,由于温度较高,镍钴锰酸锂颗粒发生部分熔融现象,使得颗粒尺寸重新变大.

2.5 焙烧前后球磨产物对比

使用球磨机对原始样品和 650 °C 焙烧 2 h 后的样品进行研磨,分析焙烧过程对电极材料的破碎解离过程的影响,图 4 为不同样品的激光粒度分析结果,原样的粗粒级含量最多,粒度范围分布最大,颗粒主要集中在 0.05 ~ 0.50 mm 之间,其中 0.1 ~ 0.3 mm 粒级占到 73.6%.原样经研磨后,细粒级颗粒比例增加,0.005 mm 以下颗粒占到 8.04%,但仍有 30.7% 的颗粒分布在 0.05 mm 以上.经过焙烧后的电极材料颗粒粒度显著减小,主要集中在 0.005 mm ~ 0.050 mm 之间,其中 0.01 ~ 0.05 mm 粒级占到 77.0%,经研磨后,颗粒

粒度分布范围变化不大,但细粒级含量进一步增加,特别是 0.005 mm 以下含量增加明显,体积比例达到了 16.3%,可见,焙烧对电极材料颗粒在研磨过程中的解离有显著促进作用。

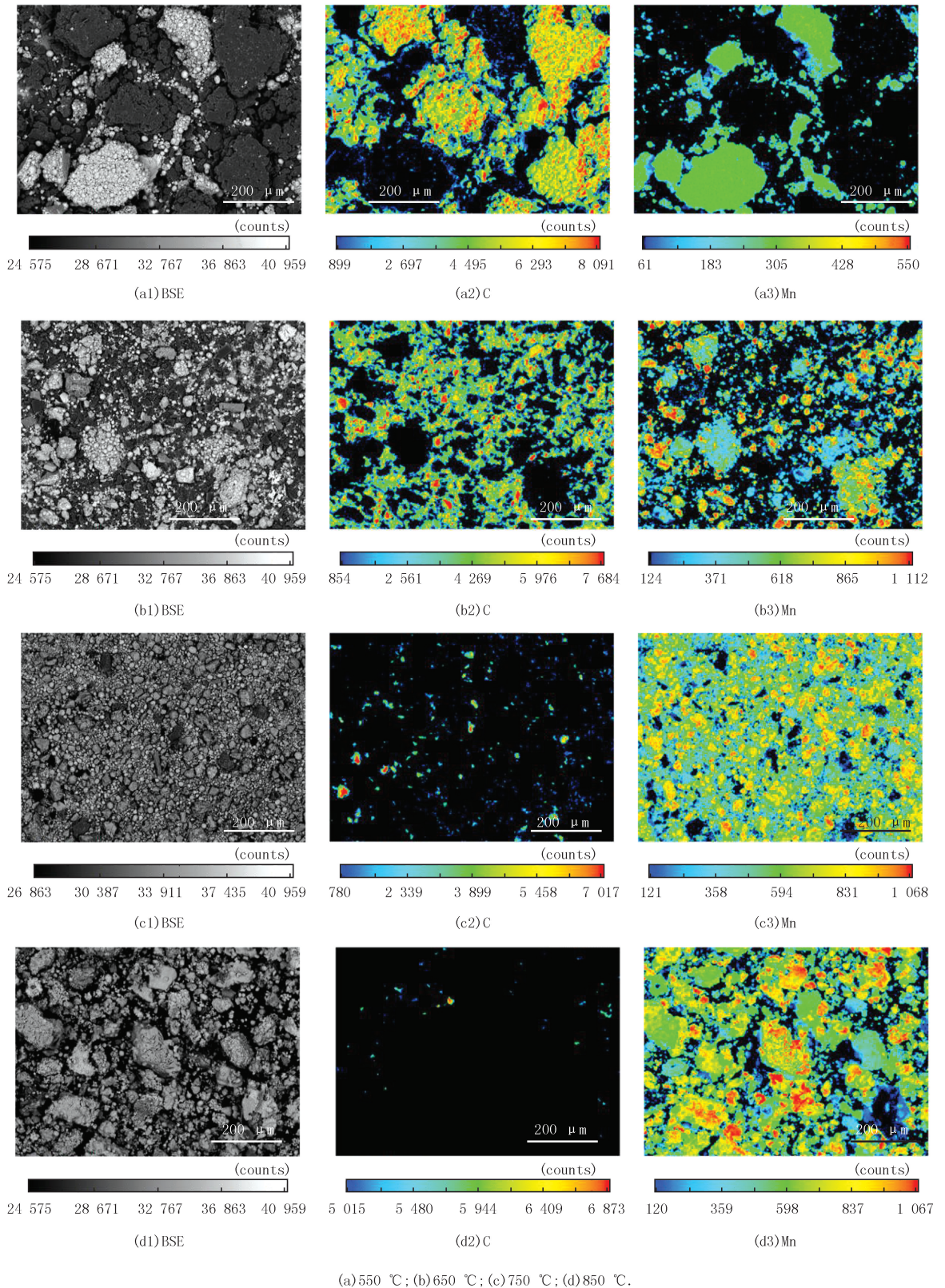


图3 不同物料背散射照片(a1-d1)和C(a2-d2)、Mn(a3-d3)元素面分布图

Fig. 3 Backscatter imagery(a1-d1) and elements area distribution of C(a2-d2) and Mn(a3-d3)

电极材料焙烧研磨前后的 SEM 图像如图 5 所示.可以看到,原始样品颗粒团聚现象严重,经过研磨后解离仍很不充分,而焙烧处理后的样品粒度明显减小,电极材料颗粒在研磨介质的作用下得到充分解离,部分镍钴锰酸锂颗粒以单颗粒形式存在.由此可见,黏结剂在焙烧过程中的氧化分解对后续研磨过程中镍钴锰酸锂颗粒的解离创造了有利条件,也为后续的高效化学浸出及湿法冶金过程创造了有利条件.

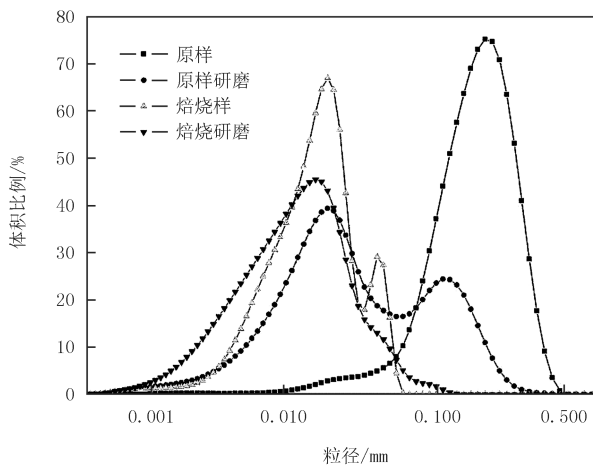
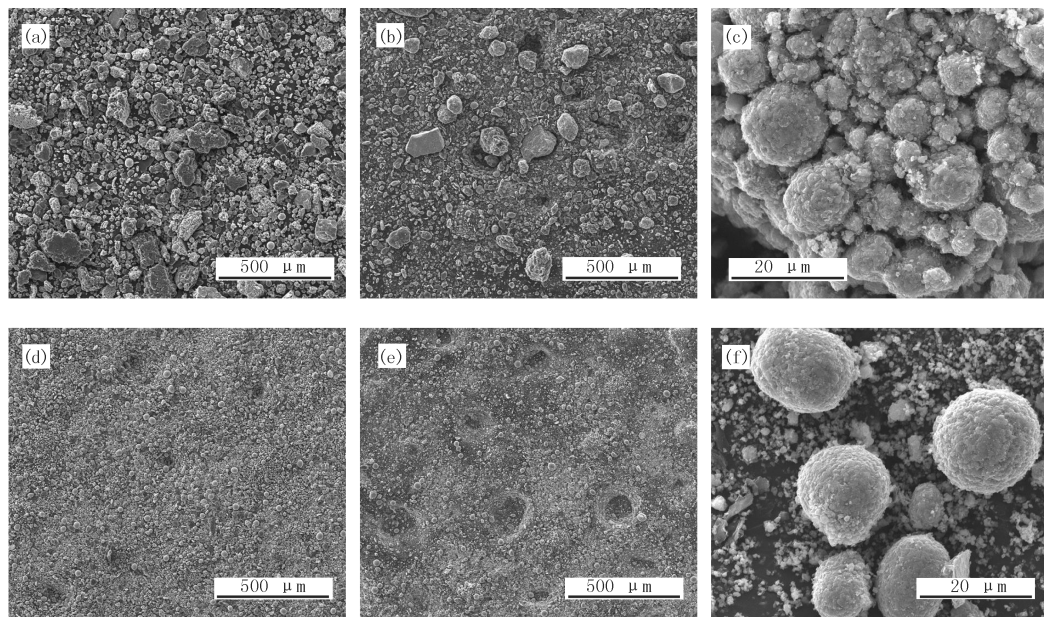


图4 原样和焙烧后电极材料研磨前后激光粒度分析

Fig.4 Laser particle size analysis of raw and roasted electrode materials before and after grinding



(a) 原样; (b)-(c) 原样研磨后; (d) 焙烧样; (e)-(f) 焙烧研磨后.

图5 原样和焙烧后电极材料研磨前后SEM照片

Fig.5 SEM imagery of raw and roasted electrode materials before and after grinding

3 结论

原始样品以及不同焙烧条件下产物的分析结果表明,在焙烧温度为 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$,焙烧时间为 2 h 条件下,电极混合物料中的负极石墨以及颗粒间的黏结剂 PVDF 基本被脱除,正极材料镍钴锰酸锂得到富集,焙烧过程不会破坏正极材料镍钴锰酸锂的物相组成.另外,焙烧过程有利于电极材料颗粒在研磨过程中充分解离,

为后续的进一步的精细提纯创造了有利条件.因此,氧化焙烧可有效富集废弃锂离子电池正极材料,为镍锰钴酸锂的循环利用创造了有利条件.

参 考 文 献

- [1] 李红,何亚群,张涛,等.废弃锂离子电池富钴破碎产物的可浮性[J].中国有色金属学报,2014,24(10):2530-2538.
LI H,HE Y Q,ZHANG T,et al.Floatability of Co-enriched crushed products of spent lithium-ion batteries[J].The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2014,24(10):2530-2538.
- [2] 文瑞明,刘长辉,游沛清,等.分离回收废旧锂离子电池电极材料的浮选实验研究[J].中南大学学报(自然科学版),2014,45(1):40-44.
WEN R M,LIU C H,YOU P Q,et al.Flotation on recovery of electrode materials from spent lithium-ion batteries[J].Journal of Central South University(Science and Technology),2014,45(1):40-44.
- [3] 席国喜,赵婷婷,衡晓莹.回收废旧锂离子电池制备铜掺杂钴铁氧体[J].河南师范大学学报(自然科学版),2018,46(3):54-59.
XI G X,ZHAO T T,HENG X Y.Recovering spent Li-ion batteries preparation of La-doped cobalt ferrite[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2018,46(3):54-59.
- [4] HE Y Q,ZHANG T,WANG F F,et al.Recovery of LiCoO_2 and graphite from spent lithium-ion batteries by Fenton reagent-assisted flotation[J].Journal of Cleaner Production 2017,143:319-325.
- [5] 吴彩斌,李献帅,赵捷明,等.废弃锂离子电池富钴产物焙烧提纯研究[J].有色金属(冶炼部分),2017(3):1-4.
WU C B,LI X S,ZHAO J M,et al.Cobalt enrichment from spent lithium-ion batteries by roasting process[J].Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2017(3):1-4.
- [6] 刘彬,王银宏,王臣,等.中国钴资源产业形势与对策建议[J].资源与产业,2014,16(3):113-119.
LIU B,WANG Y H,WANG C,et al.Situation and suggestions of China's cobalt resources industry[J].Resources & Industries,2014,16(3):113-119.
- [7] ZHANG G W,HE Y Q,WANG H F,et al.Application of mechanical crushing combined with pyrolysis-enhanced flotation technology to recover graphite and LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries[J].Journal of Cleaner Production,2019,231:1418-1427.
- [8] BARIK S P,PRABAHARAN G,KUMAR B.An innovative approach to recover the metal values from spent lithium-ion batteries[J].Waste Management(New York, N Y),2016,51:222-226.
- [9] HUANG Y F,HAN G H,LIU J T,et al.A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching/flotation-precipitation process[J].Journal of Power Sources,2016,325:555-564.
- [10] 张福良,崔笛,胡永达,等.钴矿资源形势分析及管理对策建议[J].中国矿业,2014,23(7):6-10.
ZHANG F L,CUI D,HU Y D,et al.Analysis on the development situation of cobalt ore resources and recommended management strategies[J].China Mining Magazine,2014,23(7):6-10.
- [11] 李颖,周艳晶,张艳飞.未来全球钴资源供应形势分析[J].中国矿业,2014,23(8):1-4.
LI Y,ZHOU Y J,ZHANG Y F.The future supply situation analysis of global cobalt resources[J].China Mining Magazine,2014,23(8):1-4.
- [12] 余海军,刘媛,谢英豪,等.中国失效镍钴资源再循环的战略研究[J].再生资源与循环经济,2013,6(9):10-12.
YU H J,LIU Y,XIE Y H,et al.Strategic research on recycling of invalid nickel and cobalt resources in China[J].Recyclable Resources and Circular Economy,2013,6(9):10-12.
- [13] 张伟刚,何亚群,张涛,等.废弃锂离子电池富钴粉体可浮性的改善[J].中国粉体技术,2016,22(1):23-27.
ZHANG W G,HE Y Q,ZHANG T,et al.Floatability improvement of Co-enriched powders recovered from spent lithium-ion battery[J].China Powder Science and Technology,2016,22(1):23-27.
- [14] XIN Y Y,GUO X M,CHEN S,et al.Bioleaching of valuable metals Li,Co,Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery[J].Journal of Cleaner Production,2016,116:249-258.
- [15] WANG H F,LIU J S,BAI X J,et al.Separation of the cathode materials from the Al foil in spent lithium-ion batteries by cryogenic grinding[J].Waste Management,2019,91:89-98.
- [16] 李劲,邵威,毛洪仁.废弃锂离子电池回收处理的污染物分析[J].化工进展,2016,35(5):1529-1538.
LI J,SHAO W,MAO H R.Analysis of pollutants in the recycling of waste lithium batteries[J].Chemical Industry and Engineering Progress,2016,35(5):1529-1538.
- [17] 周艳晶,李颖,柳群义,等.中国钴需求趋势及供应问题浅析[J].中国矿业,2014,23(12):16-19.
ZHOU Y J,LI Y,LIU Q Y,et al.Analysis of Cobalt demand trends and brief supply in China[J].China Mining Magazine,2014,23(12):16-19.
- [18] FU Y P,HE Y Q,QU L L,et al.Enhancement in leaching process of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using benzenesulfonic acid system[J].Waste Management,2019,88:191-199.

- [19] 成燕萍,黎阳,蒋诗,等.高温烧结法回收废弃锂离子电池中的钴酸锂[J].电源技术,2018,42(12):1802-1804.
CHENG Y P,LI Y,JIANG S,et al.Study on recovery of LiCoO₂ from spent lithium ion batteries by high-temperature sintering method [J].Chinese Journal of Power Sources,2018,42(12):1802-1804.
- [20] 赵同新.扫描电镜和电子探针对比测试碲在镍合金中的分布[J].物理测试,2018,36(4):21-24.
ZHAO T X.The comparison between SEM and EPMA in analysis of tellurium penetration into nickel alloy[J].Physics Examination and Testing,2018,36(4):21-24.

Analysis of roasting process of electrode mixture of waste lithium ion batteries

Wang Shuai, Zhou Rui, Wang Zhenwei, Wang Chao, Xie Weining

(Advanced Analysis and Computation Center, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The separation of electrode materials in waste lithium ion batteries would have great economic and environmental benefits. Roasting process was carried out in this study to separate graphite anode and cathode material, namely, nickel cobalt lithium manganese. Its performances on the elemental composition, phase composition and particle element surface distribution were evaluated by X-ray fluorescence spectrometer(XRF), X-ray diffractometer(XRD) and electron probe microanalyzer(EPMA). The results showed that the optimum roasting temperature and time are 650 °C and 2 h, respectively, and on the premise of not destroying the phase composition of the cathode material, the graphite anode and polyvinylidene fluoride (PVDF) on the surface of the electrode particles were effectively removed during the roasting process, and the cathode material was effectively enriched. Compared with the raw material, the content of fine particles in the roasted material was further increased after grinding, and the volume percentage of the material below 0.005 mm reached 16.3%. Therefore, the roasting process is an effective pretreatment for full dissociation of electrode material particles in the grinding process and further in the reutilization of electrode materials.

Keywords: waste lithium ion batteries; roasting; electrode; elements; particle

[责任编辑 赵晓华 陈留院]