



锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 废料 直接回收及材料再生性能

缪建麟¹, 王 媛², 邵 丹², 赵瑞瑞¹, 陈红雨¹

(1. 华南师范大学 化学与环境学院, 广州 510006;

2. 广州能源检测研究院, 广州 511400)

摘 要: 通过直接热处理以及补充锂元素二次烧结的方法对锂离子电池三元镍钴锰废料进行回收, 并将其重新作为锂离子电池正极材料进行应用。采用扫描电镜、红外光谱、热重、电感耦合等离子体以及电化学测试等方法对材料性能进行检测。结果表明: 温度高于 700 °C 时可以有效去除报废材料中的 PVDF, 高温烧结可以一定程度上修复材料容量, 而通过补充锂元素进行二次烧结的方法可以有效恢复废料性能, 具有商业应用价值。此方法工艺简单, 可以为锂离子电池正极层状材料的回收提供参考。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 废料; 回收

文章编号: 1004-0609(2020)-09-2171-07

中图分类号: O69

文献标志码: A

随着国家政策的倾向与民众接受度的提高, 近几年来, 新能源汽车市场增长迅速。我国新能源汽车早在 2008 年奥运会期间就已经出现, 按照相应的报废标准, 动力电池报废市场将于近两年形成规模。锂离子电池由于其较高的能量密度以及优异的循环性能, 是新能源汽车中使用较多的电池。据估算到 2020 年, 我国车用动力电池需求量将达到 125 GW·h, 报废量将达到 32 GW·h; 而到 2030 年, 报废量将增至 101 GW·h^[1]。对废旧锂离子电池的回收迫在眉睫, 一方面废旧锂离子电池会对环境带来巨大的压力, 电极材料中的重金属 Co、Ni 和 Mn 对土壤和地下水造成污染, 电解液与水反应产生有害气体 HF^[2]; 而另一方面, 锂离子电池中很多金属资源都具有较高的回收价值, 尤其是 Li 和 Co^[3], 随着金属资源消耗量的骤增, 更加有必要对其进行再生利用。

锂离子电池三元正极材料镍钴锰酸锂因其容量、电压均较高, 且具有较为优异的倍率特性和循环寿命, 是当前动力锂离子电池较为青睐的一类电池材料。当前对三元材料的回收方法主要分为两大类: 第一类方法为分步回收金属法^[4-9], 即将废料按照“酸浸→除杂→分步沉淀”的步骤将有价值金属分别回收。如 Hu 等^[4]先用 NaOH 溶液溶解粉末中的残余 Al, 再将配碳后的粉末进行煅烧, 得到 Li_2CO_3 和金属氧化物, 再通

过酸浸和溶液蒸干分别得到高纯度的金属盐。第二类方法是将电池废料浸出液直接沉淀为三元正极材料^[10-15]。如清华大学核能与新能源技术研究院利用净化后的浸出液直接合成正极前驱体及多元复合正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, 且数据显示得到的再生三元材料性能良好。直接回收电池材料法相较于分步回收金属的方法而言, 减少了回收步骤, 更加节省能源, 但是相关研究有限, 回收工艺也不成熟, 值得进行更加深入的探究。

本文作者以锂离子电池三元废料为研究对象, 先对材料进行预处理, 然后在不同温度下进行煅烧处理, 探究材料烧结温度对材料性能恢复的影响。此外, 尝试在烧结过程中补充锂源, 探究其对材料最终性能的影响。

1 实验

1.1 材料处理

将电池拆解, 剥离正极片, 并将其剪成 2 cm×2 cm 大小, 之后将含有三元废料的正极片浸入过量 NMP 溶液中进行超声波处理, 待粉末从铝箔上脱落后取出铝箔, 经过滤、洗涤、干燥、筛分得到黑色粉末

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2017QK146)

收稿日期: 2018-11-06; 修订日期: 2020-06-23

通信作者: 赵瑞瑞, 讲师, 博士; 电话: 13631324492; E-mail: zhaoruirui@m.scnu.edu.cn

S000。将使用过的 NMP 经蒸馏回收。将上述得到的黑色粉末分别在 500 °C、600 °C、700 °C、800 °C 和 900 °C 下热处理 5 h, 得到的材料分别命名为 S500、S600、S700、S800 和 S900。另取少量粉末和适量的碳酸锂经球磨混合均匀后在 800 °C 下热处理 5 h, 得到的材料命名为 SL800。

1.2 材料表征

采用等离子体发射光谱仪(ICP, Avio 200)检测废料中元素成分, 采用热分析仪器(TG, TG209-F3)测试废料中元素组成成分并确定烧结温度, 用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Spectrum Two)检测材料残余的成分, 用 X 射线衍射仪器(XRD, Bucker D8 Advance)检测材料晶体结构, 并用扫描电镜(SEM, ZEISS Ultra 55)观察材料形貌。

采用 2025 型扣式电池测试材料的电化学性能。处理后的正极废料与 PVDF、乙炔黑以 8:1:1 的质量比, 采用 NMP 为溶剂混合成浆料, 将浆料涂覆在铝箔上。干燥后以锂片为对电极组装成扣式电池。电化学充放电测试在深圳新威尔充放电设备上, 测试温度为室温。

2 结果与讨论

2.1 废料特征表征

采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)来检测废料成分与含量, 根据计算结果可得材料的分子式为 $\text{Li}_{0.882}\text{Ni}_{0.507}\text{Co}_{0.200}\text{Mn}_{0.293}\text{O}_2$, 接近商业用三元材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。其中, Li 元素的比值只有 0.882, 大幅偏离原始材料计量比设定。Li 元素的损耗主要归因于材料充放电过程中 SEI 膜的消耗以及材料持续循环导致的锂元素损失。而如后所述, 这种锂的损耗也是导致材料失效的主要原因。

图 1 所示为未热处理废料的热重曲线, 显示了废料从室温到 800 °C 之间在空气气氛下烧结时的质量损失曲线, 从图 1 中可以看到, 废料从室温到 300 °C 之间有大约 1.58% 的质量损失率, 是由于乙炔黑的损失导致材料质量减少。而从 300 °C 到 600 °C 之间有大约 1.98% 的质量损失率, 是由于 PVDF 的分解导致。材料质量从 600 °C 之后逐渐趋于稳定。

2.2 烧结温度对废料再生性能影响

将废料在不同温度下热处理 5 h 得到的材料进行 ICP 测试。其结果如表 1 所列。可以看到, 随着热处

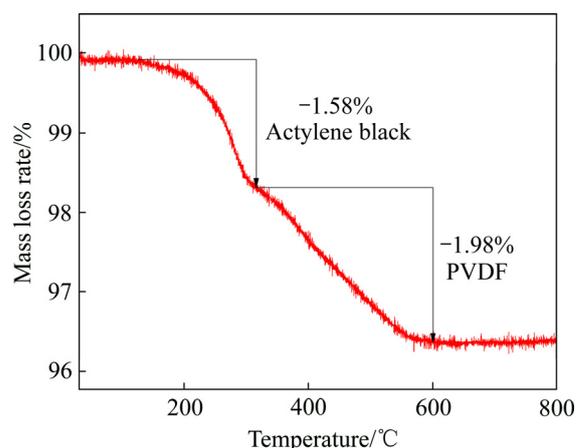


图 1 未热处理废料的热重曲线

Fig. 1 TG curves of untreated scrap

表 1 根据 ICP 测得不同温度下烧结后的材料元素摩尔比

Table 1 Molar ratios of involved elements in as-sintered materials determined by ICP

Sample	Molar ratios determined by ICP analysis				
	Li	Ni	Co	Mn	O
S500	0.895	0.508	0.203	0.289	2.000
S600	0.931	0.508	0.203	0.289	2.000
S700	0.954	0.508	0.202	0.290	2.000
S800	0.930	0.508	0.201	0.291	2.000
S900	0.894	0.508	0.201	0.291	2.000
SL800	1.011	0.507	0.201	0.292	2.000

理温度的升高, $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})$ 的比例基本不变, 而 Li 含量在 500~700 °C 区间内逐渐升高, 而在 700 °C 之后逐渐降低。推断几种样品中锂含量的差异归因于废料与 SEI 膜、电解液之间残余的锂进行反应, 从而导致材料中锂含量相应增加, 而热温度过高则导致锂挥发, 使锂含量降低。图 2 显示了经过热处理与原始样品的红外光谱, 从图 2 中可以看到, 废料中明显存在 PVDF 特征吸收峰, S500 与 S600 中 PVDF 的特征吸收峰强度逐渐减弱, 而 S700、S800 和 S900 中 PVDF 的特征峰明显消失, 说明 700 °C 可以将废料中的 PVDF 完全去除。

图 3 所示为不同温度热处理材料的 XRD 谱。从图 3 中可以得知, 未处理废料以及经不同温度热处理后的样品均为典型的六方晶系 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构, 且能够保持较好的晶型, 经过热处理后的样品不存在其他杂峰, 表明没有杂相生成。表 2 所列为 XRD 数据拟合后得到的晶胞参数, 其中 a 和 c 的比值是判断层状

结构的重要依据, 当 c/a 值大于 4.9 时, 材料存在有序的层状结构, 比值越大, 层状结构所占比例越大, 从表中可以看到, 各样品 c/a 值均大于 4.9, 表明电池失效后材料主体仍能够维持较好的层状结构。此外可以看到, 随着热处理温度的升高, 材料晶体结构中 c 值增大。一般而言, 层状结构中 c 值越大, 材料越易脱嵌锂。此外, I_{003}/I_{104} 比值是衡量阳离子混排程度一个重要依据, 该值越大, 代表层状材料中 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度越低, 表中该值随着热处理温度升高而减小, 说明材料处理温度过高时, 材料中阳离子混排程度也随之增加。

图 4 所示为废料以及不同温度热处理材料的 SEM 像。从废料的 SEM 像(见图 4(a))中可以看到, 经 NMP 处理后的废料基本保持了三元材料团聚体的形貌, 其

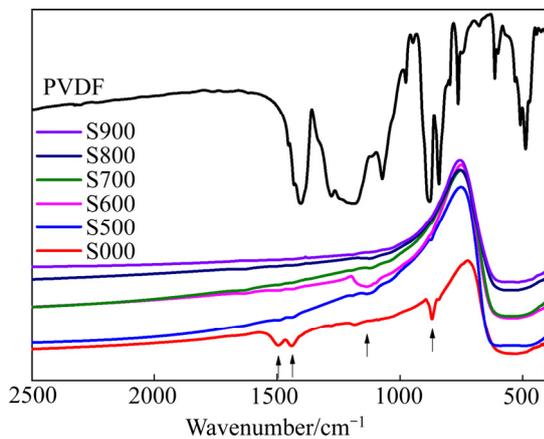


图 2 未热处理以及不同温度热处理材料的红外光谱
Fig. 2 FTIR spectra of unheated and heat-treated samples at different temperatures

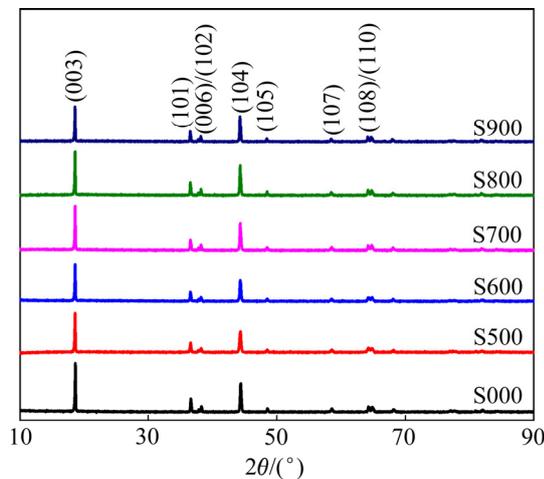


图 3 未热处理以及不同温度热处理废料的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of unheated and heat-treated samples at different temperatures

表 2 未热处理以及不同温度热处理废料的晶胞参数

Table 2 Lattice parameters of unheat-treated and heat-treated samples at different temperatures

Sample	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	c/a	$V/\text{Å}^3$	I_{003}/I_{104}
S000	2.8697	14.2103	4.9518	101.3461	1.6053
S500	2.8760	14.2297	4.9477	101.9305	1.8753
S600	2.8773	14.2279	4.9449	102.0098	1.7524
S700	2.8789	14.2263	4.9416	102.1118	1.5917
S800	2.8787	14.2341	4.9446	102.1535	1.4440
S900	2.8812	14.2401	4.9424	102.3742	1.3673

颗粒大小在 $10\ \mu\text{m}$ 左右, 颗粒之间有一些黏结物, 推测这些黏结物为正极材料黏结剂以及乙炔黑。废料的热重结果也证实了材料中黏结剂和乙炔黑的存在。在 $500\ \text{°C}$ 和 $600\ \text{°C}$ 下烧结得到的材料, 颗粒之间的黏结物质消失, 而在颗粒之间存在一些细微的粉末, 推测这些粉末是 PVDF 的分解产物以及少量的小颗粒废料。随着温度升高, PVDF 和乙炔黑均分解消失, 因此, 在 $700\ \text{°C}$ 和 $800\ \text{°C}$ 条件下, 烧结得到的材料颗粒表面较为光滑, 材料中几乎不含有小颗粒粉末。而当温度继续升高到 $900\ \text{°C}$ 时, 材料中重新出现小颗粒粉末, 推测是由于材料在过高温下烧结, 一些与团聚体结合力较弱的小颗粒从团聚体上脱落下来, 散落在材料中间。因此, 从扫描电镜结果来看, $700\ \text{°C}$ 和 $800\ \text{°C}$ 是处理三元电池废料较为合适的温度。

为了研究热处理后材料的电化学性能, 由材料组装成以锂片为对电极的半电池, 将其在室温下进行充放电测试, 测试电压范围为 $3.0\sim 4.2\ \text{V}$, 测试具体程序为: 首先采用 $17\ \text{mA/g}$ 电流对材料进行活化, 然后在 $85\ \text{mA/g}$ 电流下进行充放电循环 50 次。图 5(a)所示为各材料的首次充放电曲线, S000、S500、S600、S700、S800、S900 的首次放电比容量分别为 6.99 、 99.6 、 115.6 、 129.9 、 134.9 和 $118.2\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。原始废料的容量为 $6.99\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$, 可能是废料中残余的导电剂、粘接剂和电解液影响其电化学性能。热处理材料的初始放电比容量随着热处理温度的升高而升高, 当温度到 $800\ \text{°C}$ 时达到最高, 而升至 $900\ \text{°C}$ 比容量反而降低。图 5(b)所示为材料在 $85\ \text{mA/g}$ 电流下的循环性能图, 从图 5(b)中可以看到, 其容量保持率随着热处理温度的升高而降低, 而 S700 和 S800 的容量保持率分别为 75.0% 和 82.7% , 既有着较高的放电比容量, 也有着较高的容量保持率, 这也进一步说明 $700\ \text{°C}$ 和 $800\ \text{°C}$ 为最合适的热处理温度区间。

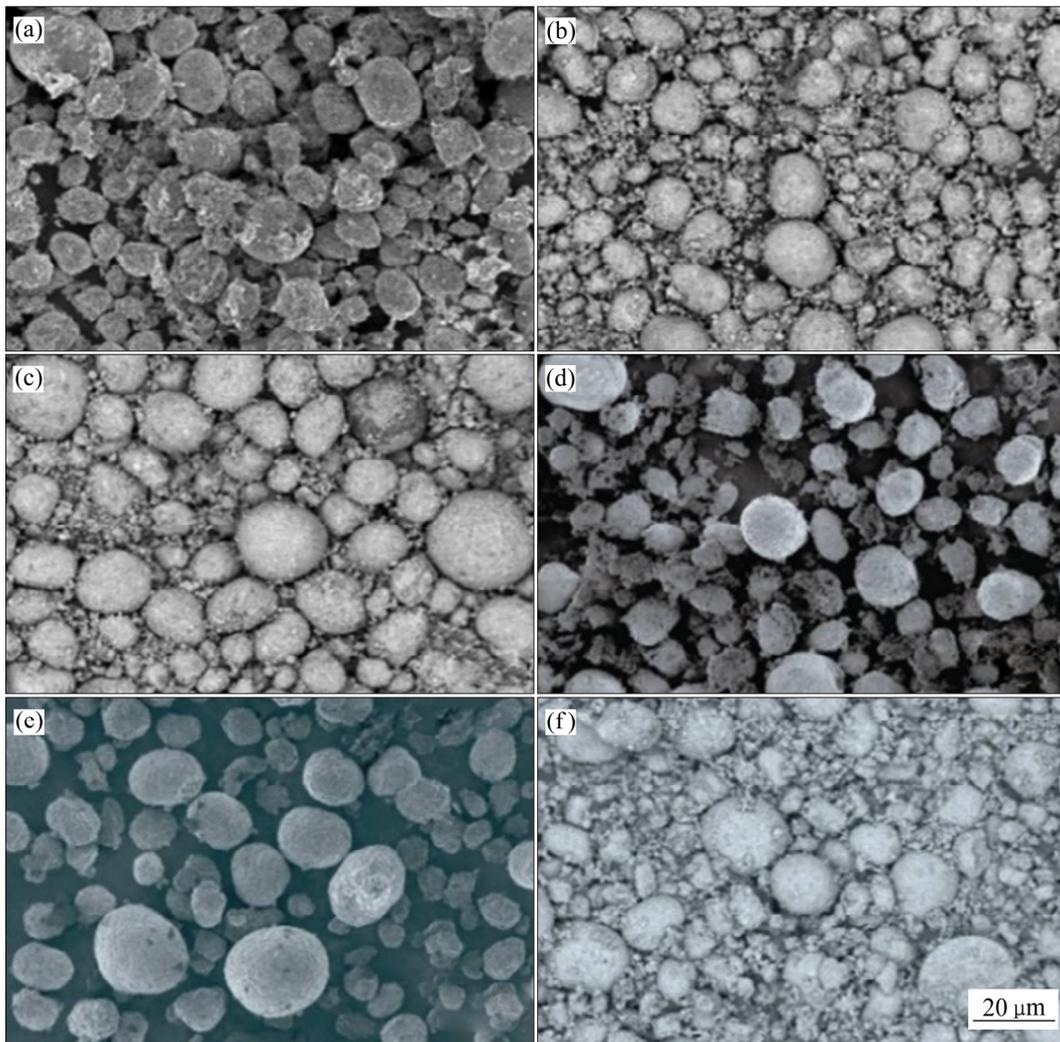


图4 未热处理以及不同温度处理废料的SEM像

Fig. 4 SEM images of unheated and heat-treated samples at different temperatures: (a) S000; (b) S500; (c) S600; (d) S700; (e) S800; (f) S900

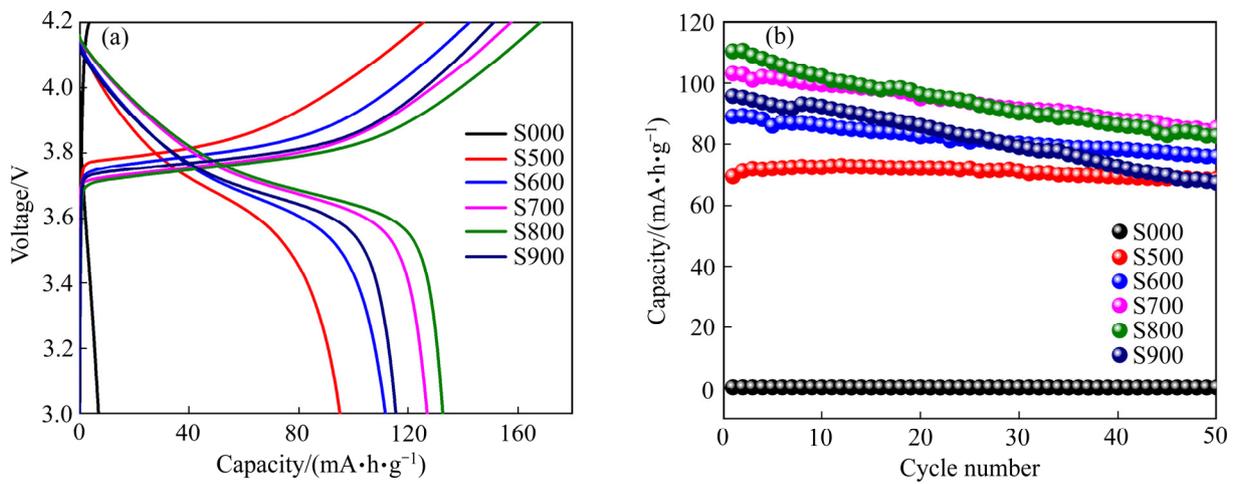


图5 未处理和不同温度热处理样品首次充放电曲线和循环性能图

Fig. 5 First charge-discharge profiles (a) and cycle performance (b) of unheated and heat-treated materials

虽然对废料进行煅烧能够恢复部分材料容量, 但材料容量依旧较低, 不能满足商业需求。因此, 在上述探究的最佳温度, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下将废料与额外的 Li_2CO_3 材料进行混合烧结, 进一步探究容量恢复效果。ICP 测试结果显示, 进一步添加锂源煅烧得到的材料其分子量为 $\text{Li}_{1.011}\text{Ni}_{0.507}\text{Co}_{0.201}\text{Mn}_{0.292}\text{O}_2$, 说明添加锂煅烧有效地补充了废料中缺失的锂元素。

图 6 所示为样品 S800 和 SL800 的 XRD 谱, 从表 3 精修结果中可以看到, 加入 Li_2CO_3 之后的材料未形成任何杂相, 与未补加 Li 的材料相比, c/a 值和 I_{103}/I_{104} 值都较大, 表明补锂后材料阳离子混排程度降低, 层状结构更明显。图 7 所示为样品 S800 和 SL800 的 SEM 像, 从图 7 中可以看到, 随着 Li_2CO_3 的加入以及热处理后材料主体仍维持着球状形貌。图 8 所示为 S800 和 SL800 的初始充放电曲线和循环性能图, 从图 8 中可以看到, SL800 具有更优异的电化学性能, 其在 $3\sim 4.2\text{ V}$ 电压范围内, 在 17 mA/g 电流下放电比容量可以达到 $152.4\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 而在 85 mA/g 电流下循环 50 次后, 容量保持率为 88.4% 。这充分证明了额外补充锂源煅烧对于恢复废料容量的有益效果。

为了进一步确定修复材料的商业价值, 将制备得到的材料组装成以石墨为负极的全电池进行电化学性能测试。图 9 所示为 S800 和 SL800 材料组装成全电池测试得到的循环性能对比, 可以明显看到, 与单一

表 3 S800 和 SL800 的晶胞参数

Table 3 Lattice parameters of samples S800 and SL800

Sample	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	c/a	$V/\text{Å}^3$	I_{103}/I_{104}
S800	2.8787	14.2341	4.9446	102.1535	1.4440
SL800	2.8738	14.2600	4.9621	101.9913	2.3209

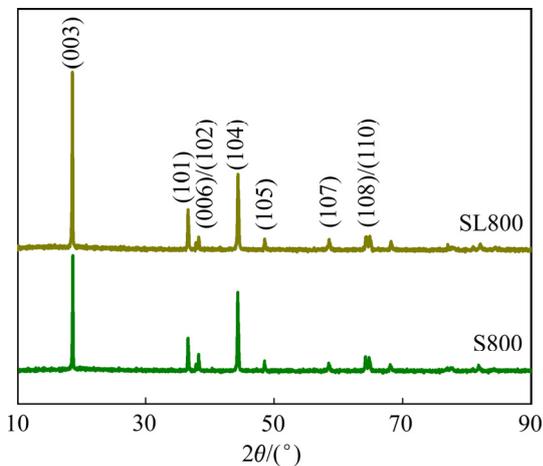


图 6 样品 S800 和 SL800 的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of samples S800 and SL800

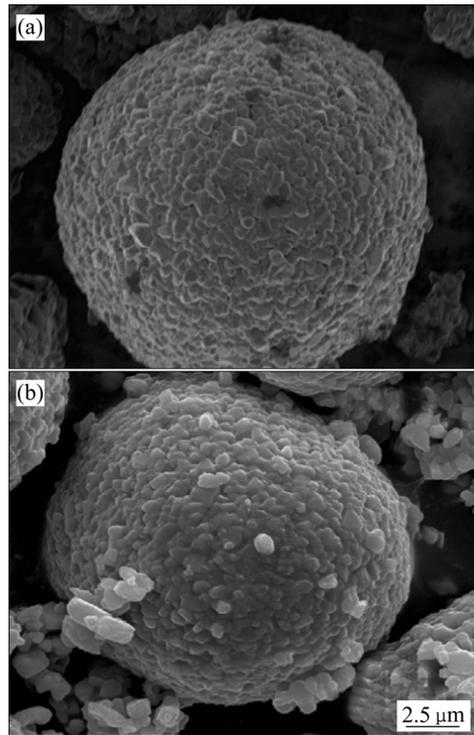


图 7 样品 S800 和 SL800 的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of samples S800 (a) and SL800 (b)

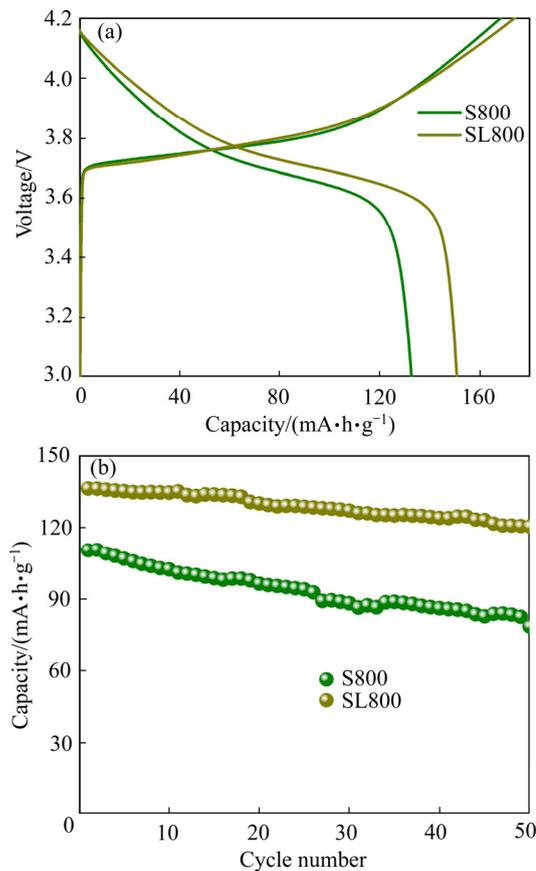


图 8 样品 S800 和 SL800 的首次充放电曲线和循环性能图

Fig. 8 First charge-discharge profiles (a) and discharge capacity (b) and of S800 and SL800

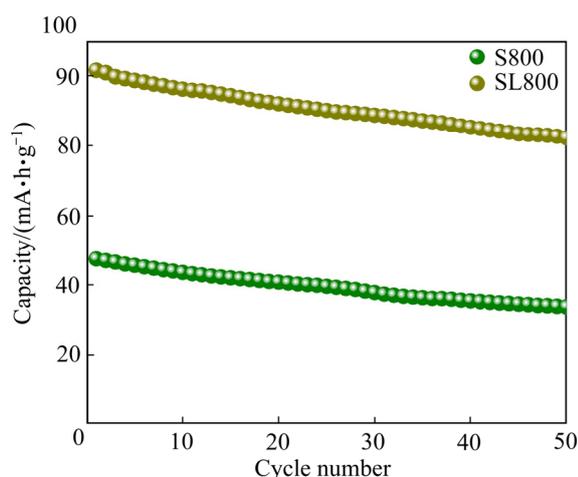


图9 样品 S800 和 SL800 全电池的循环性能对比

Fig. 9 Cycle performance comparison of S800 and SL800 assembled as full cell

热处理的材料相比, 掺锂后的材料表现出了更好的电化学性能, 且两者放电比容量的差值始终维持在 50 mA·h/g 左右。这表明经过掺锂烧结后的材料具有实际的商业应用价值。

3 结论

1) 通过热处理和元素补充法直接回收锂离子正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 得到性能相对较好的回收材料。相比之下, 当热处理温度为 700~800 °C 时, 得到的材料具有较高的放电比容量和循环性能。

2) 通过在废料中加入适量 Li_2CO_3 , 再烧结成型, 能对材料进行进一步地修复, 得到性能优异的回收材料, 17 mA/g 电流下初始放电容量为 152.4 mA·h/g, 85 mA/g 电流下经 50 次循环容量保持率高达 88.4%。本次工作为废旧锂离子电池正极材料镍钴锰酸锂的回收提供了一种简单且有效的方法。

REFERENCES

- [1] 朱国才, 何向明. 废旧锂离子动力电池的拆解及梯次利用[J]. 新材料产业, 2017(9): 43–46.
ZHU Guo-cai, HE Xiang-ming. Disassemble of spent power lithium ion batteries and their cascade utilization[J]. Advanced Materials Industry, 2017, 9: 43–46.
- [2] ZENG X, LI J, LIU L. Solving spent lithium-ion battery problems in China: Opportunities and challenges[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015, 52: 1759–1767.
- [3] GEORGI-MASCHLER T, FRIEDRICH B, WEYHE R, HEEGN H, RUTZ M. Development of a recycling process for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 207(6): 173–182.
- [4] HU J, ZHANG J, LI H, CHEN Y, WANG C. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 351: 192–199.
- [5] CHEN X, LUO C, ZHANG J, KONG J, ZHOU T. Sustainable recovery of metals from spent lithium-ion batteries: A green process[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(12).
- [6] LI L, DUNN J B, ZHANG X X, GAINES L, CHEN R, WU F, AMINE K. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment[J]. Journal of Power Sources, 2013, 233(233): 180–189.
- [7] NAYAKA G P, MANJANNA J, PAI K V, VADAVI R, KENY S, TRIPATHI V. Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids[J]. Hydrometallurgy, 2015, 151: 73–77.
- [8] ZENG X, LI J, SHEN B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 295: 112–118.
- [9] NAYAKA G P, PAI K V, SANTHOSH G, MANJANNA J. Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co[J]. Hydrometallurgy, 2016, 161: 54–57.
- [10] WENG Y, XU S, HUANG G, JIANG C. Synthesis and performance of $\text{Li}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(1-x)\text{Mg}_x]\text{O}_2$ prepared from spent lithium ion batteries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 246–247(4): 163–172.
- [11] ZOU H, GRATZ E, APELIAN D, WANG Y. A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries[J]. Green Chemistry, 2013, 15(5): 1183–1191.
- [12] YANG Y, HUANG G, XIE M, XU S, HE Y. Synthesis and performance of spherical $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, regenerated from nickel and cobalt scraps[J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 358–369.
- [13] SA Q, GRATZ E, HE M, LU W, APELIAN D, WANG Y. Synthesis of high performance $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ from

- lithium ion battery recovery stream[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 140–145.
- [14] YAO L, YAO H, XI G, FENG Y. Recycling and synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries using D,L-malic acid[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(8): 1833–1840.
- [15] YAO L, FENG Y, XI G. A new method for the synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(55): 44107–44114.
- [16] LI J, LI H, DAHN J R, STONE W, HY S. Synthesis of single crystal $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ for lithium ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(14): 3529–3537.

Recycling and reusing of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ scrap for lithium ion batteries and investigation of material performance for lithium ion batteries

MIAO Jian-lin¹, WANG Yuan², SHAO Dan², ZHAO Rui-rui¹, CHEN Hong-yu¹

(1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China;

2. Guangzhou Energy Testing Institute, Guangzhou 511400, China)

Abstract: The scraps $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ were recycled by direct sintering and adding lithium sources to reuse as cathode materials for lithium ion batteries. The performance of the materials was investigated by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), inductively coupled plasma (ICP) and electrochemical methods. The results show that the PVDF can be removed effectively when the sintering temperature is higher than 700 °C, and sintering can recover the material performance to some degree. Sintering with Li_2CO_3 can effectively recover the performance of the scraps, which possess high commercial application potentials. This method can provide a significant reference for recycling the layered cathode materials.

Key words: lithium ion batteries; cathode material; scrap; recycling

Foundation item: Project(2017QK146) supported by National Quality Inspection Administration Science and Technology Planning, China

Received date: 2018-11-06; **Accepted date:** 2020-06-23

Corresponding author: ZHAO Rui-rui; Tel: +86-13631324492; E-mail: zhaoruirui@m.scnu.edu.cn

(编辑 王超)