

废旧锂离子电池回收利用研究进展

朱虹¹, 洪剑波², 彭正军³

(1. 青海省生产力促进中心, 青海 西宁 810001; 2. 海西华汇化工机械有限公司, 青海 德令哈 816000;
3. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要:综述了近几年来国内外锂离子正极材料的发展概况及贵重金属回收利用现状。着重概述了钴酸锂正极材料的预处理方法、回收提纯钴元素的工艺技术现状。总结了多种从废旧锂离子电池中浸出和提纯工艺技术的优缺点, 对下一步废旧锂离子电池回收利用研究提出了建议。

关键词:废旧锂离子电池; 钴酸锂; 回收; 修复技术

中图分类号: TQ131

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2018)03-0070-06

0 前言

以雾霾为主的环境污染已成为人们最为关心的问题, 减少石化燃料的消耗已成为重要措施之一。政府部门鼓励电动汽车生产和销售, 采取高额补贴措施促进纯电动汽车消费, 使得锂离子电池销量井喷式增长。随着消费电子产品的更新换代以及未来五年电动汽车电池报废进入周期, 废旧锂电池的数量将急剧上升, 若得不到妥善处理, 将会造成环境污染和资源的浪费。如何合理地回收并利用废旧锂离子电池有价元素, 提高资源利用率、减少环境污染已成为当前亟待解决的问题。回收并利用废旧锂离子电池有价元素具有重要的环境和经济意义。

锂离子电池作为一种新型化学电源, 已成为3C电子产品的主要能源^[1], 占据消费电子市场主要的份额。近年来锂电技术的持续进步, 能量密度的提升, 在混合动力和电动汽车大幅增加^[2], 带动了锂离子电池产销同比大幅增长。锂离子电池寿命有限, 在反复充放电的过程中锂离子嵌入/脱出电极材料, 会造成材料的膨胀或收缩, 致使晶体结构发生不可逆转变而失效。废弃锂离子电池

中含有大量的稀贵金属, 如钴、锂等^[3], 具有显著的经济效益。因此, 在稀贵矿产资源日益紧张的二十一世纪, 如何科学地有效地从废旧锂电池中回收稀贵金属, 已成为当前的研究热点。

1 锂离子电池结构与组成

锂离子电池的正极由锂金属氧化物 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 组成, 而负极含有与石墨类似层状结构的碳。充电时, 在电场的驱动下锂离子从正极晶格中脱出, 经过电解质, 嵌入到负极晶格中, 见图1^[4]。放电时, 过程正好相反, 锂离子返回正极, 电子通过外电路返回与锂离子复合。正负极间通过电子的定向移动使电池满足电荷总量平衡原理, 两极保持一定的电位。

锂离子电池由正极、负极、电解质溶液、集流体和隔膜等材料组成。其中正极材料制约了电池容量提高, 是锂电池制造的主要成本之一。常见的锂电池正极材料有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等, 负极主要是人造石墨, 电解液常用搭配 LiPF_6 的烷基碳酸酯类溶剂, 如 EC、PC、DMC、EMC 等, 隔膜常用聚烯烃微孔膜 PP、PE 等, 粘结剂为 PVDF, 外壳为铝或钢。

收稿日期: 2017-09-18; 修回日期: 2017-10-24

基金项目: 青海省科技项目科技合作专项: 川青跨省科技业务云服务平台 (2016-HZ-814)

作者简介: 朱虹 (1983-), 女, 大学本科, 主要从事科技服务、中小企业技术创新的研究。Email: 6103781@163.com。

通信作者: 13997091015; 通信作者姓名: 彭正军。Email: 50167515@qq.com。

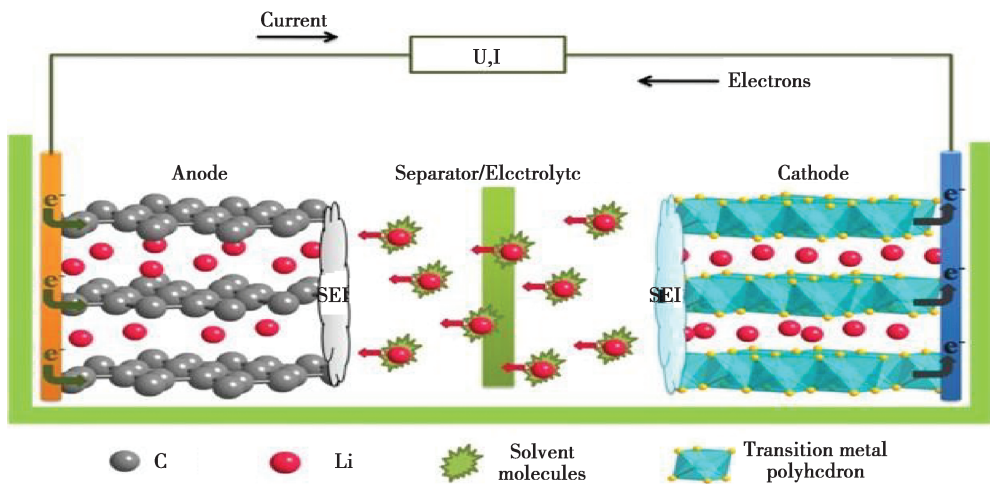


图 1 锂离子电池工作原理示意图(充电)^[4]

Fig. 1 Schematic diagram of the working principle of LIBs(charging process)

废旧锂电池的正极材料具有很高的经济价值,特别是钴、锂含量较高的钴酸锂正极材料。高效回收金属钴是废旧锂离子电池回收利用的最主要任务之一。本文以常见的钴酸锂型废旧锂离子电池为例,其主要化学成分如表 1^[5]。

表 1 锂离子电池钴酸锂正极材料化学成分

Table 1 The chemical composition of LiCoO₂ cathode material for lithium-ion battery /%

元素	Co	Ni	Al	Li	Cu	Fe
含量	40. 19	0. 06	10. 7	5. 11	0. 012	0. 063
元素	Zn	Ca	Mg	Mn	As	
含量	0. 025	0. 00083	0. 012	0. 0086	0. 078	

从表 1 中可以看出,钴酸锂正极材料中钴元素含量高达 40%,而自然界中钴资源稀缺且难采选,钴金属价格一直在高位运行,达到 42 万元/吨(2017 年 6 月上海)。通过对废旧锂电池中有价金属元素的浸出处理,回收最具价值的钴、锂等元素,兼顾回收电池外壳、隔膜等材料,实现废旧资源的综合利用。

2 废旧锂电池前处理技术

废旧锂电池组成多样且材料性质差异巨大,在回收利用过程中,需要将电池进行预处理,拆解各个组成部分并归类,然后采用不同技术回收提纯有价金属。

2. 1 预放电

为了消除锂离子电池回收过程中的安全隐患,必须进行预放电。主要的放电方法有浸泡法、金属导电法和低温冷冻法。浸泡法即将废旧电池放置于一定浓度的导电溶液进行短路放电,常用的导电物质有氯化钠^[6],该方法简单可行,是当前最常用的方法。

2. 2 预分离方法

废旧电池回收利用首先要实现活性物质与铝箔、塑料以及隔膜与金属物质的分离,筛选出有价金属的电极材料,以利于浸出和回收钴、锂等元素。常见的预分离方法有手工拆解、机械粉碎、溶剂剥离、高温热处理等。

2.2.1 手工拆解

在小规模的实验室研究中常采用手工剥离的方法,分解出外壳、隔膜、极片等部分,然后再分类收集处理。Chen 等^[7]采用手工剥离外壳和塑料,然后将正负极材料粉碎,再中低温热处理,实现了电极材料与集流体的分离。手工分解效率较低,而且安全问题突出,在拆解过程中电解液的容易挥发,影响人身健康和污染环境,不适宜工业化生产。

2.2.2 机械粉碎法

在工业化回收中常采用机械粉碎法,直接或者剥离外壳后进行机械粉碎,将塑料以及隔膜等较轻的物质采用风选或者浮选分离,再通过磁选、筛分分离出金属铝、铜、电池金属外壳。Li 等^[8]分别采用机械粉碎与超声波震荡相结合的手段分离电极材料和金属物质,其基本流程包括:破碎、筛分、超声和搅拌。首先将采用机械粉碎的方式处理废旧电池正极材料,然后通过超声震荡、搅拌的过程,在水介质或者有机溶剂中实现剥离。该法分离出来的正极材料,晶体结构没有破坏,具有良好的电化学性能,可直接再利用。

2.2.3 溶剂剥离法

锂电池中的粘结剂通常能溶解于有机溶剂中,通过选择适宜的有机溶剂从集流体上剥离活性物质,成为常见的预处理方法。常见的溶剂有 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等。邓孝荣等^[9]实验了不同溶剂对粘结剂的溶解效果,以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)效果最佳。单一的溶剂溶解剥离效率比较低,速度慢,两种或者以上的配合使用剥离效果更好。陈贤等^[10]按照一定比例配制了混合溶 NMP + DMF,试验了剥离效果,与单一溶剂相比提取效率提高 20% 左右,且混合溶剂可循环使用。溶剂剥离法虽然效果很好,且分离后的正极活性物质经高温等后续处理即可得到钴酸锂原料,但有机溶剂毕竟存在着价格昂贵,容易挥发,对环境存在着一定程度的二次污染,实际生产中较少使用。

2.2.4 高温热处理

高温热处理方法是一种常见的废旧电池前处理方法。大多数的锂电池粘结剂在 400 °C 左右分解,高于 650 °C 铝箔开始熔化,而添加的石墨等碳

材在 600 ~ 700 °C 会逐步氧化,生成二氧化碳。卢毅屏等^[11]试验了热处理温度的影响,主要分为三个阶段。首先在 450 °C 左右主要是粘结剂的燃烧,并释放刺激气味;温度升至 600 °C 左右,活性物质开始脱落;而温度继续升高到 650 °C 以上时,铝箔开始熔化,更难于分离。因此高温热处理的温度选择尤为重要。但是该方法也存在着明显的缺点:焚烧造成空气污染,主要是挥发性有机物(VOCs),在处理过程中需增加烟气处理设备;铝箔熔化容易包裹钴酸锂,后续浸出钴、锂困难。

以上各种预处理方法各有优缺点,实验室中主要是手拆解为主;当前大规模的预处理方法有机械粉碎法和高温热处理。今后需进一步研究开发绿色、环保的拆解预处理工艺,提高操作的自动化程度和分类收集质量。

3 有价金属浸出与回收技术

从预处理得到了的正极电极材料中浸出有价金属的方法研究较多。最常见的有酸浸出、碱浸出等方法,然后再回收提纯有价金属元素。具有代表性的回收提纯方法主要有浮选法、沉淀法、溶剂萃取法、电沉积法。

3.1 浮选法

经预处理后的电极材料主要是钴酸锂和石墨,根据表面的疏水差异,采用浮选的方法分离混合粉体。刘杰^[12]采用焙烧—浮选法从废旧锂电池中回收锂离子电池中的钴酸锂物质,包括破碎—筛分—焙烧—浮选,回收的钴酸锂品位高,可作为正极材料使用。李红等^[13]对浮选机理进行了深入研究得出:浮选前必须对回收的富钴破碎产物进行表面改性,以增大钴酸锂和石墨表面润湿性差异,从而使浮选获得有效的分离。采用 Fenton 试剂改性处理钴酸锂表面,使钴酸锂与石墨的可浮选性明显改善,有效去除颗粒外层的有机杂质,钴元素回收率达到 99%^[14]。浮选回收钴的收率较高,工艺简单,具有良好的工业应用前景。

3.2 沉淀法

化学沉淀法是利用沉淀剂和控制溶液的 pH

值,使所需的物质以沉淀物的形式从溶液中沉淀,并过滤以达到分离的目的。Pegoretti V C B 等^[15]用硫酸和双氧水体系溶解了废旧锂离子电池中的电极材料后,用氢氧化钾作为沉淀剂,得到氢氧化钴直接与碳酸锂高温烧结,合成了 HT-LiCoO_2 ,经循环伏安和循环测试锂离子可自由嵌入和脱嵌层状结构。清华大学的王泽峰^[16]采用分步沉淀法,依次沉淀出铁、钴、铜等元素,钴的回收率可达89%以上。沉淀法是废旧锂离子电池再生处理主要方法,分离效果良好,可在大规模的工业生产中使用。

3.3 溶剂萃取法

从浸出液中萃取回收钴,所得产品纯度高,总体回收率可达95%以上,已成为当前研究的热点。萃取剂的选择和优化是该方法的重点,主要的萃取剂有:Cyanec301、Cyanex272、P507、P204等。Rezvan Torkaman 等^[17]对比研究了Cyanec301、Cyanex272、D2EHPA、TOA、Alamine336五种萃取剂的萃取条件和萃取效果,与其他有机酸萃取剂(D2EHPA、Cyanex272)相比,cyanex301萃取剂在溶剂萃取过程中萃取效率最高。潘晓勇等^[18]研究了P204与P507分段萃取回收钴、锂效果,采用酸浸出金属元素,再通过P204萃取除杂,P507萃取分离钴和锂效果明显,收率高。溶剂萃取法萃取效率高,得到的产物纯度很高,但是有机溶剂或多或少的存在着溶损且易挥发污染环境,萃取剂成本较高,在工业生产存在着局限。

3.4 电沉积法

电沉积是湿法冶金中常见的一种提纯稀贵金属的方法。首先将预处理的正极材料溶解浸出金属离子,然后沉淀去除铁、铝等杂质离子,导入电流使钴、镍等金属离子在阴极析出。沈阳金属所的申勇峰^[19]采用硫酸浸出一电积工艺回收钴,钴浸出率可以达到100%,收率大于93%,最优条件下电流效率为92.08%,产品质量达到电钴标准。覃远根等^[20]优化了电解浸出工艺,采用以铅板为阳极,锂电池正极材料为阴极,利用外加电流的阴极保护铝箔,实现在浸出钴的同时剥离铝箔,使铝箔得以完整回收,钴的综合回收率大于99.8%。电沉积工艺操作简单,但钴、镍容易共同沉积从而

形成钴镍合金,后续分离困难,制约了工业化推广应用。

为了克服回收过程中的二次污染问题,人们尝试开发绿色、环保的浸出一提纯工艺技术,如微生物浸出法、离子交换法、EDTA络合法等方法。例如Wang M M 等^[21]采用EDTA络合法回收了废旧锂电池中的钴和锂元素,收率分别高达98%和99%。此类方法为人们开发更加绿色环保的回收技术提供了思路,有利于提高废旧锂电池回收的技术水平。

4 锂离子电池修复技术

传统的锂离子回收技术包括火法冶金、湿法冶金等工艺技术,无一例外的都将正极材料粉碎、筛选后采用高温焚烧、酸浸出、碱浸出或者酸碱联用等工艺,溶解有价金属后再采用沉淀、萃取等技术提纯回收钴、锂等元素。这些工艺技术都成功的回收了废旧锂电池中的有价元素,获得了高纯度的产品,可进行再循环利用,但是造成一定的资源和能源的浪费,于是人们开展了将废旧锂电池正极材料直接修复的技术研究。

刘云建等^[22]以不合格锂离子电池正极边角料为原料采用DMAC溶剂剥离集流体和正极材料,去除了碳等杂质,获得了含少量 Co_3O_4 的 Li-CoO_2 ,调整其中的锂钴摩尔比,高温处理再生成电池级的钴酸锂。朱曙光等^[23]利用超声能提供局部高温、高压促进化学反应的原理,在氢氧化锂溶液中使失效钴酸锂再生。失效的钴酸锂在 LiOH 溶液中经过12 h超声处理后,成功恢复了其电化学活性,首次放电容量为 $131.9\text{mA} \cdot \text{h/g}$,第50次循环时的电容保持率为97.2%。Toma C M 等^[24]在盐水中预放电,手工拆解出正负极材料,然后利用高频超声引起空泡,搅动液体,气泡破裂产生的力可以将钴酸锂活性物质从基板上分离出来,而且晶体结构保持完整。

正极材料直接修复技术显示出良好的再生效果,但是该技术对初始的正极材料要求很高。市场上的锂离子电池各厂家配方不尽相同,不同程度的添加了其他金属元素,增加了修复的技术难度。对于修复后的电池质量参差不齐,有关部门应制定统一的标准和标识,消除消费者顾虑。

5 展 望

当前从锂离子电池中回收有价元素以钴、锂为主,采用的方法基本上都是火法或是湿法冶金的技术,采用酸碱浸出或是高温焚烧等方法,回收提纯工艺复杂冗长,存在资源损耗和环境的二次污染问题。针对回收中存在的问题,建议从以下几个方面入手:

1)建立锂电池梯级利用的制度,开展梯级利用技术研究。特别是动力电池,不能满足汽车使用后仍有较大的能量,可满足其他领域的使用要求,如电动自行车、风电和光电储能等领域。应迅速开展研究动力电池的二次利用技术,延长产品使用周期。

2)加强废旧锂电池的分类和归集。国内外各厂家电池型号和结构不同、元素组成不一样,回收的电池很难采用相同的回收处理工艺。需加强锂离子电池的成分标注管理和分类回收,进行批量化回收处理。

3)研究开发绿色环保的综合回收利用技术。今后的研究中需兼顾电池正负极、电解液以及隔膜的综合回收,注重回收工艺的可放大性和经济可行性,鼓励企业和学者研究开发高效回收有价金属资源和无害化处理有毒化学物质的工艺技术,提高废旧锂离子电池的回收利用率。

参考文献:

- [1] Pagnanelli F, E. Moscardini E, Altimari P, *et al.* Cobalt products from real waste fractions of end of life lithiumion batteries [J]. *Waste Management*, 2016(51): 214-221.
- [2] Zita Takacova, Tomas Havlik, Frantisek Kukurugya, *et al.* Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ionbatteries: Theoretical and experimental approach [J]. *Hydrometallurgy*, 2016(163): 9-17.
- [3] Tan Q, Li J. Recycling metals from wastes: a novel application of mechanochemi-stry [J]. *Environmental Sci-ence& Technol-*og, 2015, 49(10): 5849-5854.
- [4] Xu B, Qian D N, Wang Z Y, *et al.* Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries[J]. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2012, 73(5-6): 51-65.
- [5] 李洪枚. 废旧锂离子电池处理技术研究[J]. *电池*, 2004, 34(6): 74-75.
- [6] 管振峰. 废旧 LiCoO₂ 锂离子电池回收及再利用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [7] Chen L, Tang X, Zhang Y, *et al.* Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1): 80-86.
- [8] Li J H, Shi P X, Wang Z F, *et al.* A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries [J]. *Che-mosphere*, 2009, 77(8): 1132-1136.
- [9] 邓孝荣, 曾桂生. 废弃锂离子电池中金属的回收及钴酸锂的湿法合成[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(12): 2869-2872.
- [10] 陈贤, 姜中洋, 陈旭辉, 等. 废旧手机电池回收制 LiCoO₂ 电极材料[J]. *广州化工*, 2014, 42(23): 112-113.
- [11] 卢毅屏, 夏自发, 冯其明, 等. 废锂离子电池中集流体与活性物质的分离[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(6): 997-1001.
- [12] 刘杰. 采用焙烧—浮选法从废旧锂电池中回收钴酸锂的研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2013.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Pegoretti V C B, Dixini P V M, Smecellatoc P C, *et al.* Thermal synthesis, characterization and electroch-emical study of high-temperature (HT) LiCoO₂ obtained from Co(OH)₂ recycled of spent lithium ion batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2017(86): 5-9.
- [16] 王泽峰. 废锂电池中钴的回收技术研究[D]. 北京: 清华大学, 2008.
- [17] Rezvan T, Mehdi A, Meisam T M, *et al.* Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries by using acidic and basic extractants in solvent extraction process[J]. *Separation and Purification Technology*. 2017, 186: 318-325.
- [18] 潘晓勇, 彭玲, 陈伟华, 等. 废旧锂离子电池中钴和锂的回收及综合利用[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(7): 2047-2053.
- [19] 申勇峰. 从废锂离子电池中回收钴[J]. *有色金属*, 2002, 54(4): 69-70.
- [20] 覃远根, 满瑞林, 尹晓莹, 等. 废旧锂离子电池正极材料与铝箔电解剥离浸出研究[J]. *现代化工*, 2013, 33(8): 49-52.
- [21] Wang M M, Zhang C C, Zhang F S. An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach [J]. *Waste Management*. 2016, 51: 239-244.
- [22] 刘云建, 胡启阳, 李新海, 等. 钴酸锂的再生及其电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(6): 984-989.
- [23] 朱曙光, 贺文智, 李光明, 等. 废锂离子电池中失效钴酸锂材料超声再生[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(10):

2525-2529.

[24] Toma C M, Ghica G V, Buzatu M, *et al.* A Recovery Process of

Active Cathode Paste from Spent Li-Ion Batteries [C]// International Conference on Innovative Research. 2017:209.

Recent Advances in the Recycle of the Waste Lithium-ion Battery

ZHU Hong¹, HONG Jian-bo², PENG Zheng-jun³

(1. Qinghai productivity promotion center, Xining, 810001, China;

2. Hercynian Huahui Chemical machinery Co. Ltd, Delhi, 817000, China;

3. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: Recent research progress in cathode material for lithium-ion battery and the recycle of the precious metal from the waste lithium-ion battery at home and abroad are reviewed. The current situations of pre-processing methods and the process technologies of recycling purified cobalt elements from the waste LiCoO_2 cathode material are focused on. The various extraction and purification technologies and their advantages and disadvantages for the waste lithium-ion batteries were summarized. Then, some suggestions for the further study are given.

Key words: Waste lithium-ion battery; LiCoO_2 ; Recycle; Restoration technology

(上接第58页)

The Application of Gravity 3D Focusing Inversion in the Brine Explorataion in Dayantan Area

LIU Wen-Yu^{1,2}, HAN Feng-qing¹, HAN Ji-Long¹, YANG Xiu-meng¹, NIAN Xiu-qing¹, MAO Qing-fei¹

(1. Key laboratory of Salt Lake Geology and Environment of Qinghai Province Xining, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: In order to alleviate the great salt flats area enterprises' double crisis of water and salt mine resources, the Bouguer gravity anomaly in the area of 3 D focusing inversion, won the large salt flat area residual density 3D structure. Through the study we found that the salt flats in shallow surface abnormal high and low degree, characterization of the occurrence is relatively rich in salt resources, but the formation of water resources is relatively poor, shallow water mainly occurs in the piedmont alluvial fan and the fault zone. The middle-deep strata having has multiple aquifers, and appear in low density anomalies (T1 ~ T4), may be deep brine rich reflection of the collective, is a favorable target areas for exploring the new brine resources. We suggested that find new fresh water resources in the piedmont alluvial and the fault zone, and the mineralization favorable area, deep brine resources exploration work.

Key words: 3D focusing inversion; Brine exploration; Dayantan