

废旧锂离子电池失效机理探究及回收利用研究进展

余维海

多氟多新材料股份有限公司 河南 焦作 454191

摘要: 能源资源的持续开发和利用为国民经济的发展提供了重要支撑,同时,空前的能源资源危机也严重影响了国民经济的发展。我国在能源资源储量、生产和消耗方面均处于世界前列,由此带来的碳排放等环境问题非常突出。新能源科技的进步及相关产业的快速增长,有效缓解了上述发展难题,同时也为实现“碳达峰、碳中和”战略目标提供了有效的技术保障。然而,新能源发展产出的新兴电子废弃物也给社会环境带来了沉重的负担。

关键词: 锂离子电池; 固体废弃物; 回收利用; 新能源

1 锂离子电池的结构与组成

根据不同应用场合,商业化的锂离子电池主要可以分为四类:圆柱形、纽扣型、方型和薄膜型,锂离子电池其结构通常是由不锈钢或者塑料外壳包裹电池内芯,圆柱和方形电池采用金属材料作为外壳,软包电池则使用铝塑膜作为外壳,内芯主要包括正负极材料、隔膜、电解液和集流体等^[1]。

锂离子电池正极材料在整个电池中的占比很大,其不只直接影响着电池的性能,她的成本还直接决定了锂离子电池的成本。其不仅是电池内部锂离子的主要来源,也需要作为电极材料参与电化学反应,正极材料中含有大量的锂离子目的是为了给整个运行的电池系统提供粒子源。目前常用的动力电池正极材料的主要成分是LiFePO₄和三元正极材料镍钴铝酸锂(NCA)或镍钴锰酸锂(NCM)。

锂电池负极材料大抵能够分为金属锂及其合金负极材料、氧化物负极材料、碳负极材料。负极材料在每个电池中的主要目的就是为了存储锂,而碳材料又是层状结构的材料,所以锂离子负极材料常选择碳材料^[2]。

隔膜在整个电池系统中是非常重要的,通过人们将其称为锂离子电池中的“第三极”就可以显现出来,其可以让锂离子通过,但却是电子的绝缘体。隔膜最常见的是由半晶聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)制成的聚烯烃膜,其主要是对电池正负极进行绝缘,防止发生短路的现象,保证提高电池的安全性在其发生异常时具有能够终止电池的反应能力。

电解质的一大功能是沟通正负极之间的离子进行导电,其也是锂离子电池中不可缺少的一部分。目前常见的电解液包括无机固体电解质、固体电解质、液态电解质、固液复合电解质、有机液体电解质、室温离子电解质、固体聚合物电解质等,但在其实际使用的过程中还

是需要将高介电常数溶剂与低黏度溶剂进行混合使用,以达到相互协作的目的,其主要的原料组成是LiPF₆和LiClO₄。

粘结剂尽管其在电池中所占比例特别少,而且其本身也不具备哪些容量,但添加恰当的粘结剂却可以极大地改善电池性能,弥补电解液的缺陷^[3]。其主要作用是将正负极材料紧密的粘结在集流体上,在一个完整的电池体系中所有电极的力学性能都是由粘结剂提供的,并且电池的加工工艺也会因为粘结剂的不同而发生改变。目前,常见的粘结剂主要有聚烯烃类(PP、PE及其共聚物)、聚偏氟乙烯(PVDF)等。

2 锂离子电池的拆解及回收工艺

目前,电动汽车报废的动力电池主要包括两种处理方式,一种是梯级利用,另一种是拆解回收。梯级利用是将电池的使用寿命延长,当动力电池的容量降到初始容量的80%时,不再满足电动汽车的使用标准,但仍可在其他场合如储能系统、电动工具中使用。当电池性能进一步下降到初始容量的50%以下,无法继续使用,则对电池进行拆解,回收电极材料。

因为报废的锂离子电池可能存有电荷,为了安全起见深度放电处理是拆前必要步骤,具体是将电池置于盐溶液中,将残存的电荷放完^[4]。为提高锂离子电池正极材料资源化回收再生过程的效率、同时也为了进一步降低可能存在的安全隐患,在对其进行回收处理前需要进行一定的预处理操作。具体的前处理步骤包括电池拆解、正极材料分离、煅烧和粉碎步骤。工业上常用的预处理方法包括惰性气体拆解和低温拆解,这样可以大幅提高操作的安全性。预处理后的锂电池使用物理方法(机械分离、火法、有机溶剂及超声波等)进行分离。

现有的报废锂离子电池有价金属的回收技术,基础研究中的回收方法主要有物理法、化学法和生物法;但

在实际应用中,回收的核心技术主要为干法冶金法及湿法冶金法。其中干法冶金法的流程较为简单,但耗费能源较多,并且还会造成二次污染,其原理就是指对通过高温对废弃锂离子电池的塑料外壳及金属外壳进行去除,之后经过浮选及沉淀等过程得到金属化合物。传统的干法回收处成本高、利润低,学者们开发出了新的干法回收技术。黎华玲等在空气中高温处理正极片后,将LiFePO₄氧化后作为再生反应原料,加入适量还原剂,650℃~750℃高温碳热还原再生LiFePO₄,获得纯相的再生LiFePO₄/C材料^[5]。

湿法冶金由于工艺流程简单、环境污染小、投资低等优势、应用最为广泛,其原理就是使用机械方法去除废旧锂离子电池的外壳,之后通过浸取、沉淀、吸附、离子交换等方法获得有价金属化合物。

除传统的物理化学方法之外,还有一些特殊的工艺和技术手段。丘克强、谢光炎等采用了真空热解技术分离废弃物中的组件。揭晓武等在此基础上采用真空热解法,用热重法测定出电池外壳和隔膜的最佳挥发温度后,放入低温真空密闭环境中进行蒸发,从而减少了有害气体的排放。破解拆除得到正极材料后,活性物质由于粘结剂的存在,仍与铝箔粘连在一起,需采用合适工艺将其分离^[1]。

3 正极材料回收

3.1 有价金属的浸出

将预处理过后的正极材料,通过合适的浸出工艺,让钴、镍、锂等有价金属被还原且以离子的形式融入到浸出液中,为后续金属的提取和正极材料的再合成工作的进行提供基础。通过浸出工艺的进行锂离子电池的金属外壳以及大部分的铜和铝已经被分离了出来,但重点需要回收利用的钴、镍、锂等有价金属还以离子的形式分布在浸出液中,还需要进一步的处理,将其进行分离回收。日前,常用到的浸出工艺包括无机酸浸出、有机酸浸出、氨浸及生物浸出等工艺。

3.2 有价金属的分离

萃取法是目前常用的回收浸出液中有价金属离子的方法,它是利用特定的有机溶剂与溶液中的有价金属离子形成配合物,从而对金属离子进行分离回收。它可以高效的定向浸出目标离子,但萃取剂的价格昂贵^[2]。化学沉淀法是向浸出液中加入特定的沉淀剂,使得浸出液中的有价金属离子被沉淀,以得到相应的金属化合物。在沉淀的过程中只要合理控制pH值就可以产生很高的回收率,但由于浸出液含有多种金属离子,在沉淀过程中不可避免的就会出现几种离子共同沉淀的情况,这样最后

得到的沉淀产品纯度就不高了。

离子交换法主要是基于一种合成的离子来做吸附剂,以吸附溶液中所需要的分离的离子。其回收的纯度很高但这样回收的效率很低且对回收环境的要求很高,不利于工业使用。盐析法通过调节溶液的介电常数、改变溶液的结构等,使得溶液达到过饱和状态。其对于产品的回收率并不高并且其盐析后的余液也很难被处理,在工业化的生产中也不长使用。

3.3 正极材料的再利用

对回收材料的再合成利用,不但能弥补金属离子分离所需时间长且进行时效率较低等缺点,同时可以把电极材料的利用率达到最高。再合成是采用合适的浸出工艺以获得浸出液作为合成原料,重新制备锂离子电池正极材料的方法。此外还有一种直接修复的再生法,其是把预处理后的电极材料直接当做原料,对其加入锂源,再通过原位焙烧、电化学反应对其锂元素进行补充,使其正极材料的性能得以恢复^[3]。

共沉淀法是最常用的方法,首先把废旧锂离子电池电极使用机械进行粉碎处理,将得到的粉末放入硫酸溶液中进行浸出,使金属成离子状态,再对溶液进行电解处理,使离子状的金属被沉淀出来。此法只能回收锂离子电池中单一的钴金属,造成滤渣中大量的不溶性元素被浪费。酸浸和溶液萃取联用的湿法冶金工艺是较为成熟的废旧锂离子电池中有价金属再生利用方法,是因为有较高的萃取率和纯度较高的生成物。虽然电化学沉淀法生成的产物纯度不是很理想,但其回收工艺简单,如果能够低成本的保持活性物质的纯度,将具有很好发展前景的。

3.4 负极及其他材料回收

据相关资料表明,首先将回收的石墨材料在空气中进行热处理以去除导电剂、粘合剂和增稠剂,将热处理过的阳极材料表面涂上一层热解液进行再生。测试结果表明,所有技术指标都超过了同类型中型石墨的技术指标,部分技术指标甚至接近未使用的石墨,真正实现了从报废的锂离子电池回收的负极材料的有效再生^[4]。

也有报道提及将回收负极材料用于其他用途。有相关专业人士提出了一种使用三元系统的一锅法氧化还原反应,将废锂电池的废石墨制备石墨烯的方法。在这项研究中,还原性氧化石墨烯是由通过一锅氧化还原反应使用三元系统制备的,该三元系统包含硫酸,高锰酸钾和过乙酸。也有相关专业人士报道了一种从隔板和从废旧锂离子电池中回收的石墨的碳空心球和还原的氧化石墨烯的简便合成方法。

在废旧锂离子电池回收过程中,为减少回收材料被杂质污染的风险,可以把正极、负极、集流体等进行专门的回收处理,但却很少提及对于含量较少且在循环过程中有着消耗的电解液这一部分该如何进行处理。它们中的大多数只专注于贵金属的回收和加工,而对于环境有着很大危害的电解质的研究却相对较少。与此同时,锂离子电池中的电解质多为有机体系在过充过放的状态下易引起燃烧、漏液、爆炸等安全性问题。目前,LiPF₆是日前最常用的电解质,其处在潮湿的环境时会与其中的水反应,生成HF有害气体。因此,有效地回收电解液不仅具有经济效益,还能有效的减少有害气体的排放。同时作为保证锂离子电池安全性能的一重要组成:隔膜,在正负极和隔膜之间的间隙也会存有电解质溶液,所以在电解质回收的过程中需要将隔膜一并回收处理^[5]。

有相关专业人士使用了高真空减压精馏的方法来对电解液中有机溶剂进行分离,将分离后的溶液通过精馏的方法将其提纯,来实现对其的回收。童东革等使用了DEC(碳酸二乙酯)、PC(聚碳酸酯)和DMC(碳酸二甲酯)三种溶剂,将其添加到电解液中,对电解质的脱除效率进行了对比,最终发现了加入PC时的电解质脱除速率最大,这是因为其具有最大的相对介电常数,对于电解质的溶剂最有利。有相关专业人士将拆解后的电极材料置于超临界萃取装置中,同时调节适当的温度、压力、时间等条件值,经萃取后实现有机溶剂与电解质盐的分离。与此同时,刘元龙对CO₂超临界法来萃取电解液进行了深入的研究。最终发现压力为23MPa,温度40℃,时间45min时是最佳的萃取工艺,可达到电解液平均萃取率为85.1%,电解液锂盐浓度由电池拆解时的0.89mol/L降低至0.66mol/L,并且有机溶剂的成分无明显变化^[1]。

4 总结与展望

锂离子电池有众多优点的同时,废旧锂离子电池的污染也是极大的缺点,现在锂离子电池运用十分广泛,我国已是锂离子电池的最大出产和消费国,因此高效回收废旧锂离子电池中的有价金属具有重要的环保价值。近年来,干法回收、湿法回收和生物回收等回收工艺和

产业现状都还存在着研究不透彻,仪器设备技术落后,回收率低,回收耗费时间长,二次污染严重等诸多问题。未来我们将致力于新型回收技术的研发,争取最大程度回收,工艺简单化,安全化,增强可行性。

锂离子电池回收利用的工艺是一种融合良好的回收处理方法,其中,优化废旧锂离子电池联合回收工艺的物理和化学回收方法的综合优势,具有较高的回收率,电极材料回收的优势将成为未来回收工艺研究的中心,并将适应新型电极材料、电解质材料的出现^[2]。

结语

(1)通过综合解释锂离子电池的组成结构,发现不仅正极材料中的有价金属有回收的价值,负极中的石墨,隔膜以及电解液也是非常具有回收的价值。

(2)目前的各种回收技术都存在各自的优点与不足,适用于不同的回收体系,其中湿法和火法冶金技术相结合是一种有效的技术途径。

(3)研究者们目前对废旧锂离子电池的回收主要集中于价值较高的正极材料,系统完整的全门类回收体系尚未形成。

参考文献

- [1]徐建兵,洪侃,李忠岐,赖耀斌,梁鑫.废旧锂离子动力电池三元正极材料回收研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2020(1):66-72.
- [2]丁森浩,戴娣,赵明春,柴咏华.回收锂离子动力电池负极材料的方法[P].中国专利,CN202011490234.0.2021-04-02.
- [3]易峰,杨晶晶,杨博凌.一种退役锂离子电池负极材料回收再利用方法[P].中国专利,CN202011486968.1.2021-04-06.
- [4]李涛,骆艳华,刘晨,鲍维东.一种从废旧锂离子电池中回收有价金属的方法[P].中国专利,CN202011139099.5.2021-01-22.
- [5]董瑞琪,吴锋,白莹,吴川.钠离子电池硬碳负极储钠机理及优化策略[J/OL].化学学报,2021:1-38.