

退役磷酸铁锂材料资源化循环利用研究进展

费子桐¹, 刘佩文¹, 董鹏¹, 孟奇¹, 张明宇²

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程实验室, 云南 昆明 650093;

2. 云南省能源研究院有限公司, 云南 昆明 650599)

[摘要] 随着新能源车和储能产业的不断深入发展, 退役锂离子电池产生也逐年增加。退役磷酸铁锂电池回收利用具有多重效益, 也成为研究热点。为此, 本文介绍近几年来退役磷酸铁锂电池资源化循环利用研究进展, 重点分析材料再生利用环节, 主要包括直接再生、锂元素湿法回收、其他方法, 分析各技术方案优缺点, 并展望退役磷酸铁锂材料资源化循环利用发展的重点方向。

[关键词] 退役磷酸铁锂; 资源化; 直接再生; 湿法回收

[中图分类号] TF826.3; X705 **[文献标志码]** B

[文章编号] 1003-8884(2021)04-0007-05

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.04.002

0 前言

由于人们出行需求的增加和我国对新能源产业发展的重视, 我国在“十二五”和“十三五”期间出台了系统支持新能源汽车发展的政策体系, 鼓励新能源汽车的研发和使用。而作为汽车动力电池中常用的磷酸铁锂正极材料由于具有安全、环保、寿命长和性价比高等特点, 在我国被大量应用, 并在2016年占据了最高73%的正极材料市场出货量。从2017年开始, 我国磷酸铁锂正极材料的出货量占有所有正极材料的比例虽然有所下降, 但是出货量却逐步攀升, 尤其在2020年出货量大幅增长, 达到最高14.2万t, 同比增长40.9%, 市场规模约45亿元。

锂离子电池经在上千次充放电后内部发生的副

反应累积会造成电池容量减少, 最终报废, 导致锂电池失效的原因有以下几种。(1) 电池过充导致电解质氧化和 LiFePO_4 层状结构中的氧丢失, 最终导致电解液消耗和 LiFePO_4 结构被部分破坏, 电池容量下降; (2) 电解液中的 LiPF_6 与少量的水反应产生 HF , 导致正极材料被溶解; (3) 电解液中的 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Co^{3+} 与负极接触时可以被还原, 导致 SEI 膜的分解, 电池容量下降^[1]。磷酸铁锂电池寿命一般在 5~8 年^[2], 根据我国磷酸铁锂电池的生产量, 如图 1 所示, 从 2019 年开始, 我国将迎来磷酸铁锂电池报废的高峰。

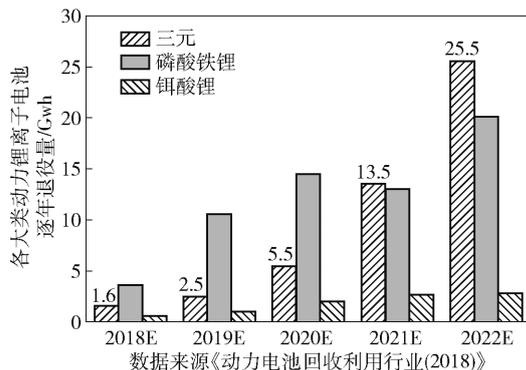


图1 三种锂电池的退役量预测

退役磷酸铁锂电池电解液中的 LiPF_6 和有机溶剂都是有毒物质, 容易反应或挥发产生空气污染。另外, 隔膜和粘结剂是难以降解的高分子有机物^[3], 负极石墨也有可能造成粉尘污染。一块手

[收稿日期] 2021-02-16

[作者简介] 费子桐(1997-), 女, 甘肃金昌人, 大学本科, 研究方向为废旧锂离子电池的回收与利用。

[通讯作者] 孟奇(1989-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为锂离子电池材料及回收利用。E-mail: mengqi315117@126.com

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2019YFC1803501); 国家自然科学基金(52004116); 云南省应用基础研究计划(201901U070053); 云南省教育厅科学研究基金项目(2020J0070); 昆明理工大学高层次人才引进科研启动项目(20190015)。

[引用格式] 费子桐, 刘佩文, 董鹏, 等. 退役磷酸铁锂材料资源化循环利用研究进展[J]. 有色设备, 2021, 35(4): 7-11.

机电池就可污染六万升的水量^[4], 体积更大的汽车动力电池则具有更强的污染能力。同时, 退役磷酸铁锂电池中含有丰富的金属资源, 包括 Li、Cu 和 Al 等。我国锂资源相对丰富, 但是由于开采技术比较落后, 仍然需要从国外大量进口。因此, 退役磷酸铁锂电池的资源化循环利用具有重要意义和实用价值。

1 退役磷酸铁锂材料资源化循环利用研究新进展

通常, 废旧磷酸铁锂电池中可能会有残余电量, 为防止在拆解电池时短路导致电池发热甚至爆炸, 会将废旧电池进行放电处理。放电后采用手工拆卸

或者机械粉碎的方式将废旧电池拆解, 在拆解过程中一般采用 NaOH 溶液与电解液中的含氟化合物反应生成 NaF, 再使用蒸馏法回收电解液中的有机溶剂。电池壳、隔膜、正极片和负极片则通过浮选、风选和色选等方法分拣出来。退役磷酸铁锂材料回收利用主要有收集、预处理、再利用等环节, 示意图如图 2 所示, 其中, 再生利用是关键环节, 有包括直接再生和湿法再生等方案。

1.1 直接再生法

直接再生法是指将活性物质从正极片上剥离下来后, 通过补加或者不补加其他试剂, 在高温保护性气体中再生。

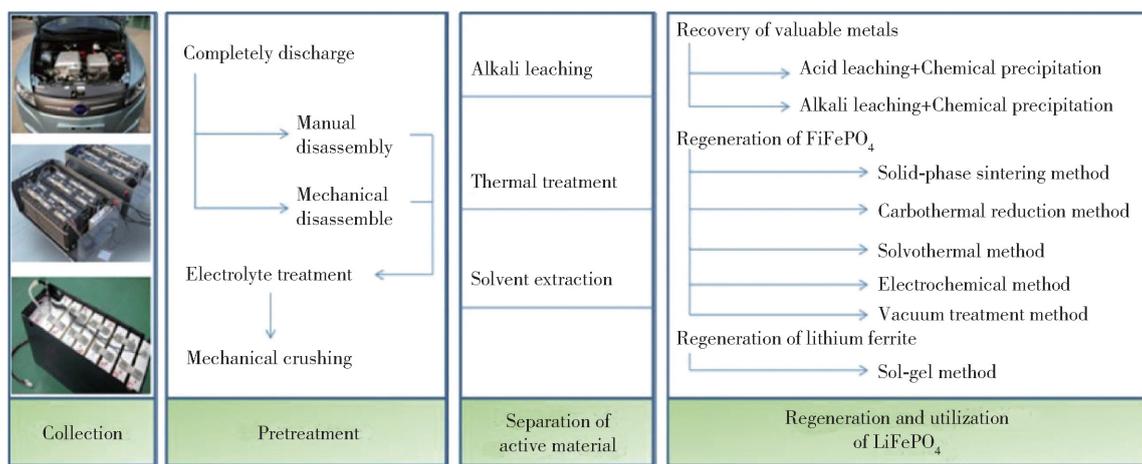


图 2 回收退役磷酸铁锂电池的典型方法^[5]

X. Song 等^[6]使用二甲基乙酰胺 (DMAC) 将正极片上的 PVDF 溶解, 从而使活性物质从铝箔脱落。再使用商业 LiFePO_4/C 正极材料与剥离的活性物质按照一定比例混合, 在氮气保护下再生。所得的再生正极材料在 0.1C 下有 144 mAh/g 的放电比容量, 且循环性能良好。利用商业 LiFePO_4/C 正极材料与废料混合可以降低材料中残余碳的含量, 提高体积能量密度。在充放电过程中, 由于正极材料发生不可逆反应, 导致 LiFePO_4 不能保持原有结构, 从而 Li^+ 不能正常脱出和嵌入, 所以在退役磷酸铁锂正极材料中, 一般会有部分 Li 的损失。并且在预处理和再生过程中, 也很容易发生 Li 的损失, 所以在再生过程中, 一般会补加过量的 Li 来弥补损耗。谢英豪等^[7]在氮气中加热正极片, 使 PVDF 碳化, 超声后使活性物质脱离铝箔, 调节锂、铁、磷物质的量比为 1.05:1:1, 并使再生后的正极材料的碳含量为 3wt%、5wt%、7wt%, 最后在氮气保护下, 700 °C 煅烧

24 h。含碳量 5wt% 的再生正极材料再 0.1C 下具有最高 148 mAh/g 的放电比容量。

LiFePO_4/C 正极材料有体积能量密度低的缺点, 再加上退役磷酸铁锂正极材料中的残余 PVDF 在预处理或者再生过程中高温碳化, 其理论含碳量可达 8.5wt% 以上, 进一步降低了 LiFePO_4/C 的体积能量密度。所以在预处理过程中最好除去活性物质中残余的碳, 再通过添加适量的碳源控制再生材料中的含碳量, 以提升再生材料的体积能量密度。F. Pei 等^[8]将正极片在空气中 500 °C 预处理后, 将活性物质 LiFePO_4/C 转化为 Fe_2O_3 和 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, 并调整锂、铁、磷物质的量比为 1.05:1:1, 混合导电碳后, 在 600 ~ 800 °C 下使用碳还原法再生煅烧。700 °C 下再生的铁碳物质的量比为 1:1.5 的正极材料具有最高首圈放电比容量 141 mAh/g。不同含碳材料在高温保护气氛下碳化后, 形成的碳包覆层有所不同, 会影响 LiFePO_4/C 再生正极材料的导电性, 进而

影响电池的充放电性能。董重瑞等^[9]调整除碳预处理后分离的正极氧化材料中的锂、铁、磷物质的量比为 1.05:1:1 后,以蔗糖为碳源,控制最终再生正极材料的含碳量为 5wt%、10wt%、15wt%,在 600~800 °C 保护气氛下再生。15wt% 碳量的再生正极材料具有不均匀的含碳颗粒,5wt% 碳量的再生正极材料在 0.1C 下的首圈放电比容量为 133.8 mAh/g。

直接再生法回收退役磷酸铁锂正极材料流程简单,经济附加值高,但是难以保证再生后的正极材料的纯度,这既会导致再生正极材料较低的放电比容量也可能存在安全隐患。

1.2 湿法浸出

湿法浸出是利用湿法冶金的方法,将退役磷酸铁锂正极材料的活性物质溶解于浸出溶剂中,将锂、铁元素转化为金属离子,再利用锂离子和铁离子的沉淀特性分步分离锂和铁元素,达到回收活性物质中的有价金属的作用。

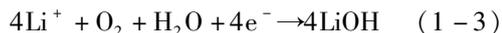
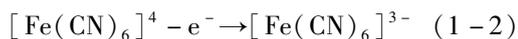
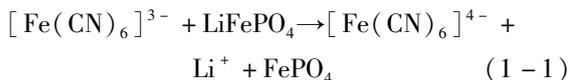
H. Li 等^[10]硫酸和双氧水的混合溶液溶解和氧化活性物质,并研究了硫酸和双氧水配比对浸出效率的影响,以减少硫酸的使用。浸出悬浮液过滤后得到磷酸铁滤渣,再在滤液中加入磷酸钠后得到磷酸锂沉淀。在 0.3 mol/L 硫酸, $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Li}) = 2.07$, $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{Li}) = 0.57$ 条件下,锂的回收率达到 95.6%。D. Bian 等^[11]将正极片放入 NaOH 溶液并超声分离铝箔和活性物质,再将活性物质加入 0.5 mol/L 磷酸中溶解,活性物质完全溶解后将溶液在 85 °C 下回流生成磷酸铁沉淀,将滤渣过滤,滤液蒸干后得到磷酸二氢锂。将回收产物混合后添加 20wt% 的葡萄糖 Li_2CO_3 调整锂、铁物质的量比为 1.05:1,在 650 °C 下再生为磷酸铁锂正极材料。再生材料具有良好的微观形貌和电化学性能,在 0.1C 下具有最高 160 mAh/g 的放电比容量。使用传统无机酸浸出的方式可以高效回收退役磷酸铁锂正极材料中的锂元素,并且回收产物具有较高的纯度,可以直接用于磷酸铁锂正极材料的再生。但是由于 LiFePO_4 稳定的橄榄石结构,在溶解活性物质过程中需要使用过量的酸,可能会造成二次酸污染。并且废水会用碱处理,增加了成本,废弃盐溶液所含的阴离子也会不同程度地对环境造成污染。

采用有机酸浸出退役磷酸铁锂正极材料后产生的废水则不会含有难以处理的阴离子。Y. Yang 等^[12]直接将拆解所得的正极片放入醋酸和双氧水

的混合溶剂中,在加热浸出后得到铝箔、磷酸铁和含锂滤液,最后调节 pH 加入饱和碳酸钠溶液后得到碳酸锂沉淀,锂的浸出率到达 95%。E. Fan 等^[13]用 NaOH 溶液剥离活性物质,并在高温下空气氛围中去除残余碳,再使用草酸作为助磨剂,加入活性物质和少量水球磨,球磨后在加水浸泡。将静置后的溶液过滤后得到草酸铁和含锂滤液,将滤液 pH 调至 4 后蒸干得到磷酸锂,锂的浸出效率到达 99%。在回收过程中,球磨所产生的机械能为 LiFePO_4 的化学键断裂提供了能量,增加了锂离子溶解的效率,弥补了有机酸强度不如无机酸的劣势。L. Li 等^[14]使用柠檬酸和双氧水作为助磨剂,在柠檬酸与退役活性物质(0.05 g)质量比为 20:1、1 mL 双氧水、转速 300 r/min、球磨时间 2 h 的条件下,锂的浸出效率达到 99.35%。当条件变为球磨时间 8 h,用去离子水替换双氧水后,锂的浸出效率变为 95.62%,说明双氧水的使用在回收过程中有较大的作用。利用有机酸回收退役磷酸铁锂正极材料具有污染小的优点,但是由于有机酸酸性较弱的特点,在的浸出过程中一般使用球磨并混合双氧水增加锂离子的浸出率,这加长了湿法回收的流程和能耗,降低了经济效益。

在最近的研究中,出现了一些利用氧化还原的方法,这些方法采用含氧化性的化合物与退役正极材料中的 LiFePO_4 发生反应,到达选择性提锂的效果。J. Zhang 等^[15]将退役磷酸铁锂正极片剪裁后,加入到过氧化钠溶液中,具有氧化性的氧化钠溶液与磷酸铁锂发生氧化还原反应,二价铁离子转化为三价。由于过氧化钠溶液呈中性,所以 Fe^{3+} 直接转化为 FePO_4 沉淀,同时从铝箔上脱落,并且铝箔不参与反应,溶液中只存在少量铝离子,缩短了预处理的流程。 $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8):n(\text{LiFePO}_4) = 1.05:2$ 、室温搅拌 20 min、固液比为 300 g/L 条件下,锂的浸出率达到 99.9%。这种方法缩短了回收流程,药剂用量少,产生的污染小,但是过硫酸钠是强氧化剂和助燃剂,容易起火爆炸,具有一定的危险性。J. Yu 等^[16]设计了一种利用靶向氧化还原法和电化学法共同作用回收退役磷酸铁锂正极材料的装置,其反应机理如式(1-1)~(1-3)所示。装置一侧为氧化还原罐,使用 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液与退役磷酸铁锂活性物质混合发生氧化还原反应,如式(1-3)所示, LiFePO_4 转化为 FePO_4 沉淀和 Li^+ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 则转化为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。收集沉淀后将溶液泵入另一侧电

解装置中,通过通电,如式(1-2)和(1-3)所示, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 重新转化为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, 锂离子则与电解产生的氢氧根结合生成氢氧化锂, 锂的浸出率高达 99.8%, 并且回收的产品纯度高。这种方法回收锂的效率高, 并且在回收过程中, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的用量为理论用量, 在反应后可以通过电解回收重新利用, 不会产生二次污染。但是使用电解的方式能耗较高, 可能会降低经济效益, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 也是有毒物质, 在遇到火灾后更是会生成剧毒氰化钾和氰, 存在安全隐患。



使用氧化还原的方法回收退役磷酸铁锂正极材料具有流程短、锂的回收效率高、二次污染小的优点, 但是所用氧化剂一般有强氧化性, 易爆炸或有毒物质, 存在安全隐患。

1.3 其他方法

Z. Li 等^[17] 使用电化学法回收退役磷酸铁锂正极材料, 其装置示意图如图 3 所示。阴离子隔膜将电解池分为阴极室和阳极室, 使用氯化钠作为电解质。将退役活性物质粉末加入阳极室后通电, LiFePO_4 被氧化生成 FePO_4 , 阴极室中的水被还原生成氢气和氢氧根, 氢氧根可以用来沉淀铁杂质和中和电解过程中产生的氯气, 锂的浸出率达到 98%。使用电化学法回收退役磷酸铁锂正极材料本质上是一种氧化还原反应, 但是反应过程不添加任何的氧化剂和酸, 减少了化学试剂的使用, 不会产生二次污染, 但是这种方法的能耗较高, 使用的设备比较复杂, 经济效益较低。

K. Liu 等^[18] 使用氯化钠作为助磨剂, 混合退役磷酸铁锂活性物质粉末共磨。在球磨过程中, 机械能为化学反应提供能量, 实现了 Na 与 Li 的位置互换, 将 NaCl 和 LiFePO_4 转化为不可溶于水的 NaFePO_4 和可溶于水的 LiCl , 实现了锂的提取, 在优化条件下锂的浸出率可达 99% 以上。通过密度泛函理论计算说明了 Na 与 Li 的位置可以互换的原因是两者外部电子排列相似, 并且 Na 更优先替代 Li 的位置。这种方法回收退役磷酸铁锂正极材料使用的额外化学药品只有氯化钠, 对环境的无污染, 但是这种方法需要的球磨转速高 (500 r/min), 时间长 (5 h),

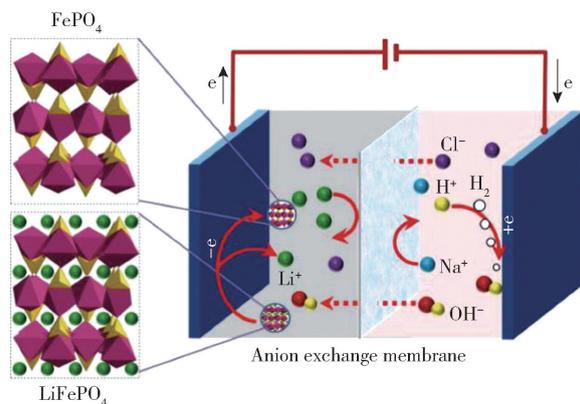


图 3 电化学法回收退役磷酸铁锂正极材料原理图^[17]

球磨的体积小 (45 mL), 存在产能较低、能耗较高和经济效益较低的缺点。

2 总结

退役磷酸铁锂电池资源循环利用研究具有环境效益和经济效益。再生利用是其研究重点内容。直接再生法和氧化还原浸出法具有流程短、回收效率高的优点, 这两种方法是经济效益较高的回收方法。直接再生法回收的正极材料需要进一步提升纯度和电化学性能, 氧化还原浸出法则需要寻找一种低毒、高效的浸出溶剂。因此, 退役磷酸铁锂再生利用研究可朝着短程高效再生与优先提锂协同发展方向。

[参考文献]

- [1] Palacin MR, de Guibert A. Why do batteries fail? [J]. Science. 2016, 351: 6273.
- [2] Liu K, Hu X, Wei Z, et al. Modified Gaussian Process Regression Models for Cyclic Capacity Prediction of Lithium-Ion Batteries [J]. IEEE Transactions on Transportation Electrification. 2019, 5(4): 1225 - 1236.
- [3] Lv W, Wang Z, Cao H, et al. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2018, 6(2): 1504 - 1521.
- [4] 陈细军, 罗锡坤, 王勇. 汽车动力锂电池的资源化利用技术探讨 [J]. 汽车与配件, 2014(29): 38 - 41.
- [5] Wang W, Wu Y. An overview of recycling and treatment of spent LiFePO4 batteries in China [J]. Resources, Conservation and Recycling. 2017, 127: 233 - 243.
- [6] Song X, Hu T, Liang C, et al. Direct regeneration of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries using a solid phase sintering method [J]. Rsc Advances. 2017, 7(4783): 4783 - 4790.

- [7] 谢英豪,余海军,欧彦楠,等. 从废旧动力电池中回收制备磷酸铁锂[J]. 电源技术,2014(12):2239-2241.
- [8] Pei F, Wu Y, Zhang W, et al. Preparing LiFePO₄ Using Recovered Materials from Waste Li-Ion Battery [J]. *Advanced Materials Research*. 2013, 726 - 731; 2940 - 2944.
- [9] 董重瑞,赵光金,赵栋,等. 废旧电池磷酸铁锂正极的中温回收及再生[J]. 电源技术,2019,43(02):201-203,240.
- [10] Li H, Xing S, Liu Y, et al. Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017,5(9):8017-8024.
- [11] Bian D, Sun Y, Li S, et al. A novel process to recycle spent LiFePO₄ for synthesizing LiFePO₄/C hierarchical microflowers [J]. *Electrochimica Acta*. 2016,190:134-140.
- [12] Yang Y, Meng X, Cao H, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: a sustainable process [J]. *Green Chemistry*. 2018, 20(13):3121-3133.
- [13] Fan E, Li L, Zhang X, et al. Selective Recovery of Li and Fe from Spent Lithium-Ion Batteries by an Environmentally Friendly Mechanochemical Approach [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018,6(8):11029-11035.
- [14] Li L, Bian Y, Zhang X, et al. A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Waste Manage*. 2019,85:437-444.
- [15] Zhang J, Hu J, Liu Y, et al. Sustainable and Facile Method for the Selective Recovery of Lithium from Cathode Scrap of Spent LiFePO₄ Batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019, 7(6):5626-5631.
- [16] Yu J, Wang X, Zhou M, et al. A redox targeting-based material recycling strategy for spent lithium ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*. 2019,12(9):2672-2677.
- [17] Li Z, Liu D, Xiong J, et al. Selective recovery of lithium and iron phosphate/carbon from spent lithium iron phosphate cathode material by anionic membrane slurry electrolysis [J]. *Waste Manage*. 2020,107:1-8.
- [18] Liu K, Tan Q, Liu L, et al. Acid-Free and Selective Extraction of Lithium from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries via a Mechanochemically Induced Isomorphic Substitution [J]. *Environmental Science & Technology*. 2019,53(16):9781-9788.

Trend of Research on Recycle of Used Lithium Iron Phosphate Batteries

FEI Zi-tong, LIU Pei-wen, DONG Peng, MENG Qi, ZHANG Ming-yu

Abstract: With the continuous and further development of new energy vehicles and energy storage industry, the quantity of used lithium ion batteries has been increasing by years. The recycle of used LiFePO₄ batteries has multiple benefits and thus becomes a research hotspot. In this paper, the research progress of recycling used LiFePO₄ batteries in recent years is introduced; the regeneration and recycling methods are especially analyzed, mainly including direct regeneration and wet process for recovering Li and so on; the advantages and disadvantages of each technical solution are analyzed; and the major developmental direction of recycling used LiFePO₄ batteries is expected.

Key words: used LiFePO₄ battery; recycle; direct regeneration; wet process for recycling

