

废旧锂离子电池负极材料回收再生利用研究进展

赵晓惠, 孟 奇, 董 鹏*

(锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘 要] 随着锂离子电池的广泛应用, 大量的废旧锂离子电池产量逐年增加, 由于负极材料容量较低 ($\approx 175 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 以及需要较高的工作电势, 硅负极材料仍然处于研究阶段, 所以对大量的退役锂离子电池石墨负极进行高效回收直接再生具有重要的现实意义。为此, 本文介绍近年来废旧锂离子电池石墨负极材料回收利用研究现状, 分析废旧石墨负极常用回收利用方法优缺点, 主要包括火法回收、湿法回收和材料再生等方案, 并对废旧锂离子电池石墨负极材料的高效、绿色回收利用进行了展望。

[关键词] 废旧锂离子电池; 石墨; 回收利用; 预处理; 火法回收; 湿法回收; 材料再生

[中图分类号] X705 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1003-8884(2023)01-0012-04

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.003

0 引言

随着能源危机和环境污染等问题的日益突出, 开发可持续发展新能源, 建设低碳社会成为当务之急。在“双碳”目标的指引下, 我国乃至全世界都大力发展清洁能源, 世界能源转型步伐加快, 绿色清洁能源正在积极发展, 新能源产业正高速蓬勃发展。作为这场绿色能源的革命主要技术承载点, 锂离子电池因其具有能量密度高、质量轻、良好的循环寿命、高能量转换效率、良好的高倍率能力、无记忆效应的特点, 成为当今应用最广泛的可充电电池, 被市场迅速接受。

近年来, 锂离子电池技术围绕着高性能、高安全、低成本方向继续创新突破。石墨负极由于具有长的循环稳定性和高电导率, 以及高的热学和力学

稳定性广泛应用于锂离子电池负极材料。此外, 石墨是一种理想的宿主结构, 可以允许所有类型的客体物种(分子、原子和离子)通过在层之间扩散而产生石墨插层化合物, 这种结构优势使其作为 LIB 商用负极材料处于不败之地。除碳质负极外, 还提出了零应变尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的商业化, 但必须面对其低容量 ($\approx 175 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 和较高的工作电势的不足^[1]。另一方面, 合金类型的硅纳米结构作为一种可能的替代方法值得研究。硅负极是一种很有潜力的负极材料, 其比容量在室温条件下高达 $3\ 579 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 但在商业化之前, 必须解决硅负极材料中插入和提取 Li^+ 时, 硅中发生了约 300% 的体积膨胀, 导致高电阻和低电导率, SEI 形成不稳定和循环稳定性差等问题^[2]。因此, 目前市场上尚不可能找到合适的材料来替代石墨负极, 但是由于对这种关键材料石墨的需求不断增加, 所以石墨作为目前主要的商业化锂离子电池负极材料, 通过对石墨负极进行回收再生来延长石墨负极的使用寿命, 可以提高化学储能电池的循环寿命、降低锂离子电池的成本, 对推广新能源技术有着重大的意义。

在这篇综述中, 我们以目前应用最广泛的锂离子电池的常规回收工艺为指导, 讨论了具有代表性和最新的锂离子电池石墨负极的回收再生方法, 对现有电池回收进行了总结, 并突出了每种回收技术的特点, 最后, 指出了废旧锂离子电池石墨负极未来的发展方向。

[收稿日期] 2022-09-29

[第一作者] 赵晓惠(1998—), 女, 山西汾阳人, 硕士研究生, 研究方向为锂离子电池材料及回收利用。

[通信作者] 董鹏(1980—), 男, 黑龙江鹤岗人, 教授, 工学博士, 研究方向为锂离子电池材料及回收利用, 学术专长涉及冶金物理化学、锂离子电池材料、固废资源化等方面。

[基金项目] 国家自然科学基金(51804148); 云南省科技厅-昆明理工大学“双一流”创建联合专项面上项目(202201BE070001-027)

[引用格式] 赵晓惠, 孟奇, 董鹏. 废旧锂离子电池负极材料回收再生利用研究进展[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 12-15.

1 锂离子电池负极材料预处理

废旧锂离子电池的残余电压一般为 4 V 左右, 如果遇到机械碰撞或高温高压可能瞬间放电产生强电流, 引发自燃或爆炸。因此处理废旧锂离子电池具有重要的经济效益和环保意义以及安全性, 而大规模预处理废旧锂离子电池是后续对正负极材料二次回收、再利用的基础。接下来将介绍机械破碎法和浮选法两种负极材料预处理的方法。

机械破碎法是指利用机械力将锂离子电池外壳破碎去除, 采用重力分选与电磁分选组合工艺使电池各组分实现分离, 达到资源回收的目的。早在 2011 年, 周^[3]等人就利用锤振破碎、振动筛分和气流分选这 3 种机械组合工艺对废旧锂离子电池负极材料进行分离, 实现铜和碳粉的直接回收, 而处于 0.125 ~ 0.25 mm 间的混合物料可使用气流分选将铜与石墨进行分离回收。通过机械破碎分选的方法可以实现废旧锂离子电池不同组分之间的分离。但由于电池组件复杂, 在机械处理过程中相互干扰, 导致分离效果较差。

根据负极材料亲疏水差异明显的特点, 可以利用浮选技术实现负极材料分离。浮选法是指依据矿物表面物理、化学性质的差异从水的悬浮体(矿浆)中浮出固体矿物的选矿过程。2017 年起, He^[4]及其团队报道了一系列浮选法回收 LiCoO_2 和石墨的研究。首先采用 Fenton 助剂浮选方法, 在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 为 40/280 和液固比为 25/100 的最优参数下改性电极材料, 再经浮选分离, LiCoO_2 的回收率达到 98.99%。随后还采用了研磨浮选技术, 利用研磨使 LiCoO_2 和石墨的润湿性产生差异, 浮选后 LiCoO_2 和石墨的精矿品位分别为 97.13% 和 73.56%, 回收率分别为 49.32% 和 73.56%。通过热解-超声辅助法可以去除有机黏结剂, 此外, 石墨负极使 LiCoO_2 的回收率从 74.62% 提高到 93.89%。浮选法虽然实现了 LiCoO_2 正极和石墨负极材料的同时回收, 简化了回收流程, 操作简单、高效、污染小, 但是该方法回收的石墨含有较多杂质, 而且分选得到的石墨纯度有待进一步提高。

2 化学回收

化学法回收是废旧锂离子电池金属回收的主要分支之一, 可分为湿法冶金和火法冶金两个分支。

2.1 火法冶金

火法冶金是将废旧锂离子电池通过高温热解, 将其以金属及其化合物的形式回收金属元素的方法。目前主要集中于高温法、碳热还原法以及氯化焙烧法^[5]。

高温法是指将石墨加热到 4 892 °C 以上, 使低沸点的杂质通过汽化而除去, 从而使石墨的纯度达到 99.995% 以上。然而, 这种方需要大规模的基础设施投资及较高的电力消耗。碳热还原法是指在 2 600 ~ 3 300 °C 的高温炉中通过石墨化修复废石墨, 在该过程中可以通过气化来去除废旧石墨负极中的其他金属及其氧化物。然而, 这项技术可能会消耗大量能源, 并且使得回收过程在经济上是不可行的。氯化焙烧法是指在特定的温度和气氛下进行高温焙烧, 在该过程中加入氯气对石墨中的杂质进行氯化处理, 与氯生成气相或浓缩配合物, 消除熔点和沸点低的杂质。该方法净化效率高, 可达 98% 以上, 但是排气处理成本高、难度大。同时在 1 000 ~ 1 100 °C 的温度下, 使用氯气将金属和氧化物转化为金属氯化物, 在该温度下, Cl_2 的不断演变对环境非常有害。

火法冶金该方法相对简单, 容量大、应用范围广。然而, 此方法消耗了大量的热能, 并且需要一个特殊装置来净化燃烧产生的有毒气体。此外, 它种类不多, 选择性低, 在所有处理方法中, 火法冶金的回收率最低。因此工业上常采用湿法冶金。

2.2 湿法冶金

湿法冶金回收是指通过酸、碱或其他溶液来溶解废旧锂电池中的金属, 然后通过沉积、萃取等方法将其价金属分离。与火法回收技术相比, 湿法回收具有金属选择性高、回收效率高、产品附加值高等特点, 具有更高的可持续性, 在废旧锂离子电池回收方法中占主导地位。

在整个湿法回收过程中, 浸出是从废旧锂离子电池中回收有用金属的一个必不可少的步骤。

酸浸可以将几乎所有的过渡金属氧化物溶解到溶液中。在酸浸研究早期, 一般选择无机酸强酸为浸出剂, 例如 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HNO_3 等。杨^[6]等人通过首先通过两段煅烧法收得到废石墨, 然后在 1.5 mol/L HCl , 60 min, 固液比(S/L)为 100 g/L 的最佳条件下, 将所得的石墨进行简单的酸浸处理, 使几乎 100% 的锂、铜和铝进入浸出液。再将 pH 调节

到 7, 继而调节到 9, 从浸出液中去除 99.9% 的铝和 99.9% 的铜, 然后在浸出液中加入碳酸钠回收锂, 形成高纯度 (>99%) 的碳酸锂。通过该工艺, 铜和锂可以回收, 石墨可以再生。整个工艺简单、流程短, 有助于实现锂和石墨的综合回收, 对锂离子电池的可持续发展具有重要意义, 为废旧锂离子电池阳极材料的综合利用提供了一条可持续的途径。高^[7]等人提出了一种新的方法, 通过硫酸固化、浸出和煅烧相结合的方法再生废石墨 (SG)。首先, 进行了硫酸固化酸浸实验, 经 1 500 °C 连续煅烧得到再生石墨, 发现硫酸固化酸浸除杂效率远高于直接酸浸, 再生石墨纯度可达 99.6%。该回收方法具有能耗低、废酸排放少、设备易操作等优点, 在 SG 的工业化回收中具有广阔的应用前景。虽然无机强酸浸出效率高, 但是在使用过程中易释放有毒气体 (Cl_2 、 SO_x 和 NO_x), 产生废酸溶液, 导致二次污染。由于柠檬酸具有较强的酸性和螯合性, 杨^[8]等人在 90 °C, S/L 比 1:50 g/mL, 0.2 mol/L, 时间 50 min 的最优条件下, 锂离子浸出率可达 97.58%。通过比较再生石墨和预处理过的废石墨, 再生浸出石墨具有明显的优良电化学性能, 其性能可与人工石墨媲美。该实验结果为后续阳极电极石墨的回收利用提供了理论依据。但是在使用无机酸从石墨阳极中浸出锂的过程中, 因为一些锂以氟化锂 (LiF) 的形式存在, 所以不可避免地产生有害的氢氟酸 (HF)。

3 其他再生技术

即使浸出技术有着许多的优势, 但仍然面临流程长的问题以及冶炼过程中出现的酸、碱副产物有污染环境的危险。王^[9]等人提出了一种新的简易水处理方法, 以便从电动汽车中的废旧磷酸铁锂/石墨电池中回收石墨阳极材料。通过机械分离将铜箔与废旧石墨负极进行分离, 将废旧石墨用去离子水冲洗 5 次, 在 60 °C 的烘箱中干燥过夜, 研磨以获得再生石墨的最终产品。研究发现, 石墨中残余的 Li 与水的反应产生氢气, 使厚固体电解质界面相 (SEI) 与石墨分离, 去除大部分杂质, 恢复了石墨的电化学活性。在 100 次循环后, 回收石墨的容量保持在 345 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 这与 347 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 相当用于商业石墨。

该方法既不需要有害化学品, 也不需要高温操作, 为电动汽车行业产生的大量废旧锂离子电池所

造成的日益严重的威胁, 提供了一个绿色可行的解决方案。尽管该方法再生的石墨已被证明在许多方面与商业石墨相当, 但与商业石墨的初始库伦效率的 86.17% 相比, 该方法再生石墨的初始库伦效率仅为 75.90%, 这严重限制了再生石墨的工业意义, 需进一步优化其水处理的条件。

废石墨是低成本生产高性能硅-石墨复合材料的理想选择, 因为处理过的废石墨 (T-SGT) 具有多孔结构, 可以很好地与硅结合, 并有效地缓解体积膨胀。Ruan^[10]等人首先对废旧锂离子电池进行放电、粉碎、加热、湿浸回收金属离子, 得到废旧石墨。然后将废旧石墨放入箱式炉中, 在空气气氛下进行 460 °C 加热。将混合物加入 1 M 硫酸溶液中搅拌 4 h, 用去离子水和乙醇洗涤数次, 得到中性溶液, 60 °C 干燥 12 h, 得到 T-SGT。随后, 在搅拌下向 20 mL 溶剂油中添加 1 g 沥青, 将 8 g T-SGT 和 1 g 硅添加到所获得的悬浮液中, 直至溶剂油挥发, 然后在氮气条件下, 在 1 000 °C 以 5 °C/min 的加热速度在管式炉中煅烧 2 h, 以获得 T-SGT/Si@C。碳包覆硅处理的废石墨 (T-SGT/Si@C) 阳极表现出良好的循环性能 (容量保持 92.47%) 超过 300 次循环和良好的倍率性能 (434.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 电流密度为 500 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$), 远远优于碳包覆硅处理的商用石墨 (CGT/Si@C)。这种负极材料采用了大规模、低成本、简便的方法, 合成路线简单且经济有效, 使其具有商业可行性, 可以大规模生产。

4 展望

随着新能源汽车对石墨负极材料需求量和产量的逐年增加, 锂离子电池将会迎来井喷式退役, 实现废旧锂离子电池高效清洁回收利用, 及时资源安全供给的现实保障。目前针对废旧锂离子电池负极材料的回收工作, 虽然整个回收体系已初步完善, 但也存在不足, 为实现更加高效的回收利用, 提出以下几点展望:

(1) 石墨材料具有长的循环稳定性和高电导率, 以及高的热学和力学稳定性, 是一种理想的宿主结构, 可以允许所有类型的客体物种 (分子、原子和离子) 通过并允许它们在层之间扩散而产生石墨插层化合物等优势。在锂离子电池行业快速发展的时代, 石墨负极材料也迎来了退役时代, 研究出更加高效、绿色、短流程的再生方法, 对废旧锂离子电池回

收行业具有重要意义。

(2) 现阶段工厂回收废旧锂离子电池的主要方法仍以湿法浸出为主, 酸碱污染严重, 而直接再生方法能够将有价金属离子高度资源化利用, 如果能够直接将回收再生的方法运用到工业生产中, 将会为工业化回收废旧锂离子电池开辟一条新的道路。

[参考文献]

- [1] NATARAJAN S, ARAVINDAN V. An urgent call to spent LIB recycling: whys and wherefores for graphite recovery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10.
- [2] CHOI J, JEONG H, JANG J, et al. Weakly solvating solution enables chemical prelithiation of graphite-SiO_x anodes for high-energy Li-Ion batteries [J]. *Am Chem Soc*, 2021, 14 (3): 9169 – 9179.
- [3] 周旭, 朱曙光, 次西拉姆, 等. 废锂离子电池负极材料的机械分离与回收 [J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21 (12): 3082 – 3086.
- [4] HE Y, ZHANG T, WANG F, et al. Recovery of LiCoO₂ and graphite from spent lithium-ion batteries by Fenton reagent-assisted flotation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 14(3): 319 – 325.
- [5] GAROLE D J, HOSSAIN R, GAROLE V J, et al. Recycle, recover and repurpose strategy of spent Li-ion batteries and catalysts: current status and future opportunities [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(12).
- [6] YANG Y, SONG S, LEI S, et al. A process for combination of recycling lithium and regenerating graphite from spent lithium-ion battery [J]. *Waste Manag*, 2019, 8(5).
- [7] GAO Y, WANG C, ZHANG J, et al. Graphite recycling from the spent lithium-ion batteries by sulfuric acid curing – leaching combined with high-temperature calcination [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 25 (8).
- [8] YANG J, FAN E, LIN J, et al. Recovery and reuse of anode graphite from spent lithium-ion batteries via citric acid leaching [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(6).
- [9] WANG H, HUANG Y, HUANG C, et al. Reclaiming graphite from spent lithium-ion batteries ecologically and economically [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 31 (3): 423 – 431.
- [10] RUAN D, WU L, WANG F, et al. A low-cost silicon-graphite anode made from recycled graphite of spent lithium-ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 884.

Research Progress in Recycling and Recycling of Waste Lithium-ion Battery Cathode Materials

ZHAO Xiao-hui, MENG Qi, DONG Peng*

Abstract: With the wide application of lithium-ion batteries, the output of a large number of discarded lithium-ion batteries has increased year by year. Due to the low capacity of negative electrode materials ($\approx 175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) and the need for high working potential, silicon negative electrode materials are still in the research stage, so it is of great practical significance to efficiently recycle and directly regenerate a large number of graphite negative electrodes of retired lithium-ion batteries. For this reason, this paper introduces the research status of recycling of graphite anode materials for waste lithium ion batteries in recent years, analyzes the advantages and disadvantages of common recycling methods for waste graphite anode materials, mainly including fire recycling, wet recycling and material recycling, and looks forward to the efficient and green recycling of graphite anode materials for waste lithium ion batteries.

Key words: Waste lithium-ion batteries; Graphite; recycling; Pretreatment; Fire recovery; Wet recovery; Material recycling

