

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.11.003

废旧磷酸铁锂电池阴极片低温热处理-球磨实验研究

胡翔宇¹, 朱华炳¹, 柏宇轩¹, 平开朗¹, 毕海军²

(1. 合肥工业大学 机械工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽农业大学 茶与食品科技学院, 安徽 合肥 230036)

摘要:针对磷酸铁锂电池大量退役亟需回收的现状,文章进行低温热处理-球磨工艺分离回收电池阴极片材料的研究。采用正交试验探究不同热处理温度和时间下阴极片粘接剂热变形程度与不同球磨参数的实验效果;并利用电镜扫描和X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析低温热处理-球磨工艺回收产物的品质。实验结果表明:低温热处理可以大幅减弱粘接剂的粘接强度,低温热处理-球磨可以实现磷酸铁锂与集流体间的有效解离,且回收产物品质满足下游回收再利用要求;整个工艺流程经济效益好、无二次污染;在恒温90 min、250 °C的热处理环境与磨料直径15 mm、球磨时间45 s的实验参数下,材料的解离率达88.7%,磷酸铁锂纯度为92.8%。

关键词:磷酸铁锂电池;低温热处理;球磨;扫描电子显微镜(SEM);X射线衍射(XRD)

中图分类号:TH113.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2024)11-1453-06

Experimental study on low temperature heat treatment-ball milling of cathode sheet of waste lithium iron phosphate battery

HU Xiangyu¹, ZHU Huabing¹, BAI Yuxuan¹, PING Kailang¹, BI Haijun²

(1. School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. School of Tea and Food Science and Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: For the current situation that a large number of spent lithium iron phosphate batteries need to be recovered urgently, the separation and recovery of cathode sheet materials by low temperature heat treatment-ball milling process were studied. The orthogonal experiment was used to investigate the thermal deformation degree of cathode adhesive under different heat treatment temperature and time and the experimental effect of different ball milling parameters. The quality of the product recovered by the low temperature heat treatment-ball milling process was analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The experimental results show that low temperature heat treatment can greatly weaken the bonding strength of the adhesive, low temperature heat treatment-ball milling can realize the effective dissociation between lithium iron phosphate and current collector, and the quality of the recovered product meets the downstream recycling requirements. The whole process has good economic effect and no secondary pollution. The dissociation rate and purity of lithium iron phosphate are 88.7% and 92.8% respectively under the experimental conditions of 250 °C, constant temperature of 90 min, abrasive diameter of 15 mm and ball milling time of 45 s.

Key words: lithium iron phosphate battery; low temperature heat treatment; ball milling; scanning electron microscope (SEM); X-ray diffraction (XRD)

收稿日期:2022-04-20;修回日期:2022-06-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52205509);安徽省自然科学基金青年基金资助项目(2208085QE155)

作者简介:胡翔宇(1998—),男,安徽宿州人,合肥工业大学硕士生;

朱华炳(1963—),男,安徽怀宁人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者, E-mail: zhuhuabing@hfut.edu.cn.

0 引言

自 20 世纪 90 年代锂离子电池商业化应用以来,锂离子电池以其高比能量、高比功率、长寿命、安全性能好等优点被广泛应用,形成了较大的市场规模^[1]。锂离子电池在动力汽车领域得到广泛使用,其中以磷酸铁锂电池的应用最为广泛。随着动力电池在汽车领域的应用,退役的磷酸电池将于 2025 年迎来第一次高峰期^[2]。

目前国内外回收废旧磷酸铁锂电池的方法主要为湿法浸出、火法冶金、微生物回收^[3]。湿法浸出回收是通过溶解、萃取、沉淀等一系列化学方法,从废旧锂离子电池中分离回收有价金属并进行提纯^[4],这种方法具有组分分离率高、产品纯度高、能耗低的优点^[5];湿法回收的材料纯度高,但回收过程会产生大量废气、废液,且回收产物达到再利用水平还需进一步处理。高温回收法主要利用锂电池阴极材料、粘接剂、塑料隔膜以及其他成分的高温分解特性将金属箔和阴极涂层分离^[6],在大规模回收中,火法回收时间短、操作简单、效率高^[7];但这种方法常在高于 1 000 °C 的温度下进行,工艺能耗高。生物回收法利用定向培养的微生物群落从矿石和废物中提取和回收金属,这种方法近年来引起了研究人员的广泛关注^[8];生物冶金具有更好的环境亲和性,但因其生物细菌很难培养,导致生物处理的应用难以实现大规模应用^[9]。

针对现阶段湿法回收过程中产生的二次污染以及火法回收中的高温能耗问题,本文采用机械法回收磷酸铁锂电池。机械法主要是利用电池各组分材料的物理性能差异来实现电池材料的分离和回收。经过拆卸、破碎、分选等步骤处理后,完成各物质的分离提纯,实现材料的回收再利用。但在室温条件下,由于聚偏氟乙烯(PVDF)的存在,铝箔与涂层材料磷酸铁锂(LFP)的分离难度极大^[10]。

本文提出一种动力锂离子电池的低能耗、高效率的回收方法,并针对磷酸铁锂电池提出低温热处理-球磨回收工艺流程,这为后续其他类型动力电池的回收提供了一种可供参考的回收工艺路线。对于磷酸铁锂电池,采用低温热处理削弱 PVDF 的粘接性能,同时采用球磨完成铝箔与磷酸铁锂间的分离,避免酸、碱性溶剂的使用,减少回收过程中的二次污染,减轻有害性废气、废液的后续处理带来的额外环境负担,同时避免高温热

处理的高能量消耗;采用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)对分离产物进行分析,探讨低温热处理与球磨工艺参数对材料回收品质的影响和电极材料无害化回收处理的最佳工艺参数。

1 材料和方法

1.1 实验材料和电池回收流程

实验样品来自安徽合肥巡鹰动力能源集团有限公司,主要为使用 5~8 a 已退役的磷酸铁锂电池。

磷酸铁锂电池内部由阴极片、阳极片、电解液和隔膜组成。振实的磷酸铁锂粉未经 PVDF 粘附于铝箔两侧构成阴极片;碳粉由水溶性粘接剂固定在铜箔两侧构成阳极片^[11];电解液中的有机成分主要为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸甲乙酯等;隔膜一般采用高强度薄膜化的聚烯烃,例如聚乙烯或聚丙烯^[12]。在隔膜的阻隔作用下,除锂离子外的其他离子不能在阴、阳极间自由移动。

磷酸铁锂电池有机溶剂不当回收带来的潜在环境负担见表 1 所列。

表 1 磷酸铁锂电池有机溶剂潜在环境负担

材料	潜在环境负担
碳酸乙烯酯(C ₃ H ₄ O ₃)	水解产生醛、酸,燃烧产生一氧化碳
碳酸丙烯酯(C ₄ H ₆ O ₃)	热解生成醛、酯,燃烧产生一氧化碳
碳酸甲乙酯(C ₄ H ₈ O ₃)	遇水产生甲醇

废旧磷酸铁锂动力电池回收流程如图 1 所示。退役动力电池组拆解为独立电池单元;电池单元经穿孔、放电、去壳后,金属铝壳可直接回收;电芯经通风柜静置数小时后去除电解液并进行分类处理,依次得到阴极片、阳极片、隔膜;阳极片简单处理即可完成铜箔与碳粉的分离;阴极片低温热处理后采用球磨分离,完成铝箔与磷酸铁锂的分离分选。

废旧磷酸铁锂电池多存在鼓包、漏液等外观缺陷,若直接拆解废旧电池,电芯易在剪切力和挤压力作用下发生短路,导致电池温度急速升高,存在火灾、爆炸等安全隐患^[13]。为防止电池在拆解时发生短路、放电现象,实验准备阶段,将磷酸铁锂电池浸泡于质量分数 5% 的 NaCl 溶液中,放电 24 h^[14]。对放电完全后的锂电池进行拆解,分别获得阴极片(磷酸铁锂和铝箔)、阳极片(石墨和铜箔)、铝壳和隔膜。将拆解得到的电池极片统一剪取为 100 mm×100 mm 的方形样品。

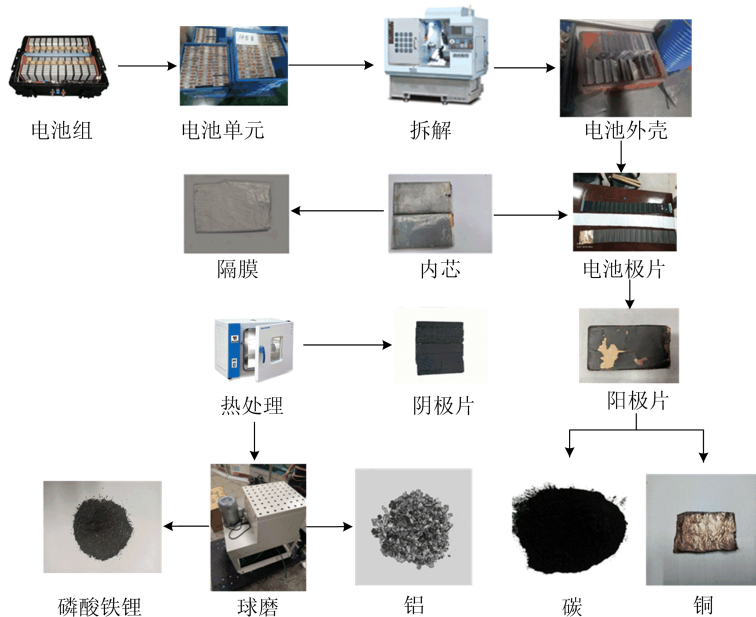


图 1 磷酸铁锂电池回收工艺流程图

1.2 低温热处理

加热设备采用马弗炉,最高加热温度约为 1 000 ℃,温度的浮动区间为 2 ℃,加热功率为 3.5 kW。PVDF 在 170~185 ℃时发生热变形,在 380 ℃左右会发生热分解并释放氟化氢(HF)等毒害性气体^[15]。因此,为了在破坏粘接剂作用效果的同时防止毒害气体的产生,本研究将热处理温度区间设置为 150~300 ℃。

将 10 片阴极材料放置于马弗炉低温热处理。调节热处理温度为 150、200、250、300 ℃,恒温保持时间为 30、60、90、120 min,热处理完成后放置于通风柜中冷却至室温,密封收集后进入后续处理工艺。

1.3 球磨

铝箔、LFP、PVDF 等材料延展性不同,在相同应力下会呈现不同弹塑性形变。在一定周期循环应力的作用下会使阴极材料从铝箔上解离或使粘接剂失去本身的强粘接性。因此,球磨过程中磨料与极片间的循环切应力有助于阴极涂层从集流体表面持续脱离。

实验样品:① 未经热处理的电池极片;② 低温热处理后的电池极片。球磨实验过程如下:将磷酸铁锂阴极片置于单头立式球磨机中,选用直径为 15~25 mm 的高铝球球磨,球磨时间分别为 15、30、45、60 s;收集球磨后的产物并观察不同球磨参数作用下涂层物的解离情况。

1.4 材料表征

对特定热处理温度和时间下的电池极片采用

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)进行观察。本实验采用 Gemini 500 型 SEM(德国卡尔蔡司),实验条件:放大倍率范围 50~2 000 000,加速电压范围 0.02~30.00 kV,最大调节精度 10 V。观测铝箔和磷酸铁锂的微观形貌特征,分析低温热处理后阴极材料的解离效应。

1.5 XRD 测试

XRD 技术是通过物质被 X 射线照射产生衍射现象的差异性来测定材料成分、内部原子或分子结构以及形态信息的。本实验采用 D8 型 X 射线衍射分析仪(德国 Bruker 公司)。实验条件设置如下:铜靶,探测器 Lynexye,扫描速率为 0.2 (°)/min,光管电压为 40 kV,电流为 30 mA,2θ 范围为 5°~80°。

2 结果与分析

2.1 阴极片低温热处理产物的 SEM 表征

阴极片在不同热处理温度及恒温时间条件下外观会呈现不同层次的解离,具体如图 2 所示。从图 2 可以看出:热处理温度低于 150 ℃时,热处理对阴极材料磷酸铁锂解离无明显影响,涂层物与铝箔粘接紧密,后续实验解离效果不理想;当热处理温度达到 200 ℃以上时,热处理对电极涂层物解离效果开始显现,解离程度与热处理温度、热处理时间呈正相关,且温度的作用权重较大;加热温度 200 ℃、加热时间 90 min 时,磷酸铁锂解离率发生转变,后续延长恒温时间磷酸铁锂

解离率基本不改变;在加热温度 250 °C、恒温 90 min 热处理条件下,磷酸铁锂与集流体间发生解离,且解离难度低,后续延长恒温时间,磷酸铁锂解离率进一步提高;热处理温度达到 300 °C 时,

磷酸铁锂与集流体产生大面积解离,解离难度相较于 250 °C 热处理条件无显著性改变。

不同热处理参数下阴极片横截面热场发射 SEM 表征效果如图 3 所示。

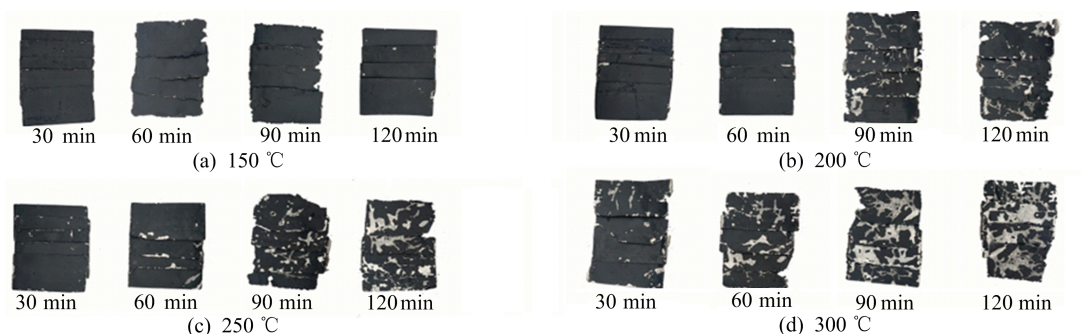


图 2 不同热处理温度、恒温时间阴极片处理效果

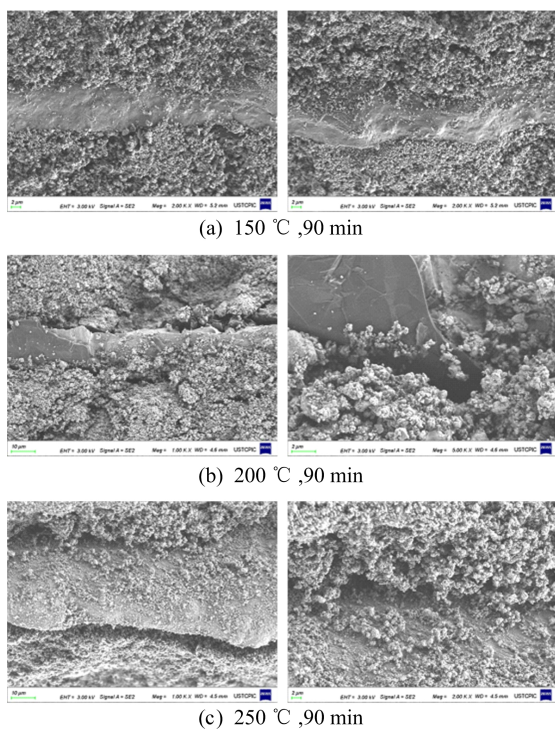


图 3 不同热处理参数下阴极片横截面 SEM 表征效果

图 3a 所示为热处理温度 150 °C、恒温 90 min 条件下阴极片横截面 SEM 效果图,可以看出,在

PVDF 粘接作用下,铝箔与磷酸铁锂材料分界处无间隙,导致铝箔上磷酸铁锂的解离率无法达到预期效果。

图 3b 所示为热处理温度 200 °C、恒温 90 min 条件下阴极片的 SEM 效果图,可以看出,PVDF 在低温环境下初步产生热变形,粘接性减弱,铝箔与磷酸铁锂分界处已产生间隙,使得后续集流体与磷酸铁锂分离难度降低。

图 3c 所示为热处理温度 250 °C、恒温 90 min 条件下阴极片的 SEM 效果图,可以看出,PVDF 已发生不可逆结构性破坏,磷酸铁锂与铝箔间已产生较大间隙,这使得阴极材料与集流体间后续处理的机械力临界脱离阈值大幅降低。

2.2 球磨参数对阴极材料解离率、纯度的影响

为了验证磨料直径和球磨时间对阴极片解离率和回收产物纯度的影响,将加热温度 250 °C、恒温时间 90 min 热处理参数下的阴极片在不同直径磨料和球磨时间参数下实验,解离效果如图 4 所示。

不同球磨参数下,未热处理和热处理过的电池阴极涂层解离率见表 2 所列。

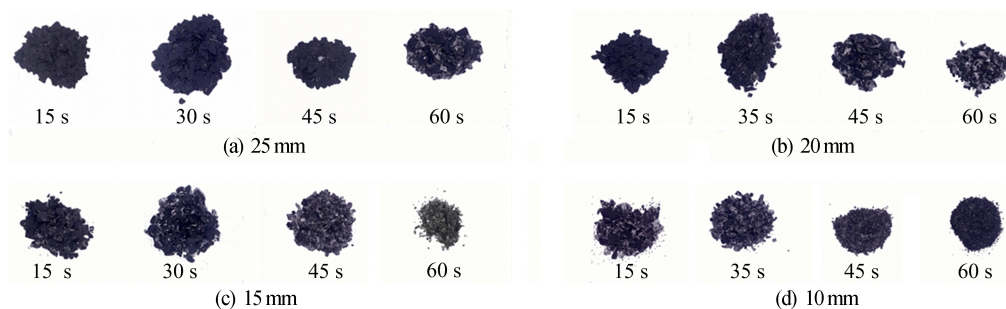


图 4 不同球磨参数阴极片解离效果

由表 2 可知:解离率的低变化幅度表明球磨参数对未低温热处理的阴极片解离率影响效果小,这是由于电池阴极片因 PVDF 的粘接性能,集流体与涂层物间机械力临界脱离阈值较大、分离难度较高,涂层物与集流体间解离程度无法达

到分离回收要求;电池阴极片经低温热处理后,球磨参数对材料解离率影响效果提高,这是由于低温热处理破坏了 PVDF 的空间结构,电池阴极片分离难度降低,同球磨参数下阴极片表层物解离率大幅提高。

表 2 热处理对电池阴极片涂层解离率的影响

球磨时间/s	磨料直径 10 mm		磨料直径 15 mm		磨料直径 20 mm		磨料直径 25 mm	
	未热处理	热处理	未热处理	热处理	未热处理	热处理	未热处理	热处理
15	35.6	60.7	34.8	58.8	34.1	53.8	33.7	44.4
30	39.1	77.1	38.6	75.9	37.9	71.3	37.1	64.7
45	41.4	90.5	40.9	89.7	39.7	85.2	39.5	79.3
60	42.5	94.8	41.7	93.1	41.2	90.1	40.8	83.5

球磨后集流体粒度与磨料直径负相关,与球磨时间负相关;解离率与磨料直径负相关,与球磨时间正相关。当磨料直径为 25 mm 时,阴极材料较难发生解离,磷酸铁锂回收率不理想;当磨料直径为 10 mm 时,球磨后的集流体粒度较小,集流体颗粒与磷酸铁锂粉末间粒度差难以达到满足分离要求的粒度差,后续集流体与磷酸铁锂分离难度大,且分离效果不理想。材料在球磨时间为 15~30 s 实验参数下解离程度低,无法达到既定要求,在球磨时间达到 45 s 时阴极片解离达到预期效果;延长球磨时间会减小铝的粒度,增加后续集流体与磷酸铁锂的分离难度。

2.3 球磨产物的 XRD 分析

热处理后球磨产物的 XRD 测试结果如图 5 所示。从图 5a 可以看出:当球磨时间超过 30 s 时,在衍射图中存在铝的特征峰,特征峰的强度随球磨时间增加而增强,说明 30 s 是铝箔粉体化的球磨临界时间;当球磨时间为 60 s 时,铝的特征峰明显增强,这表明球磨时间过长,铝箔粉体化现象严重,球磨产物的品质大幅度降低。物相含量可以采用衍射峰强度近似代替,直径为 15 mm 的磨料球磨 30、45、60 s 下涂层物的解离率分别为 75.9%、89.7%、93.1%;球磨后混合颗粒中 LFP 的纯度分别为 94.6%、93.7%、91.5%。从图 5b 可以看出:磨料直径为 20 mm 时,球磨产物存在少量铝粉;当磨料直径逐渐缩小时,铝粉含量增加。球磨时间 45 s、磨料直径 20、15、10 mm 实验参数下阴极片解离率为 85.2%、89.7%、90.5%,球磨产物纯度为 94.4%、93.7%、92.6%。

实验数据表明:增加球磨时间或减小磨料直径可以提高涂层物解离率,但铝的粉体化现象也有一定程度的增加。

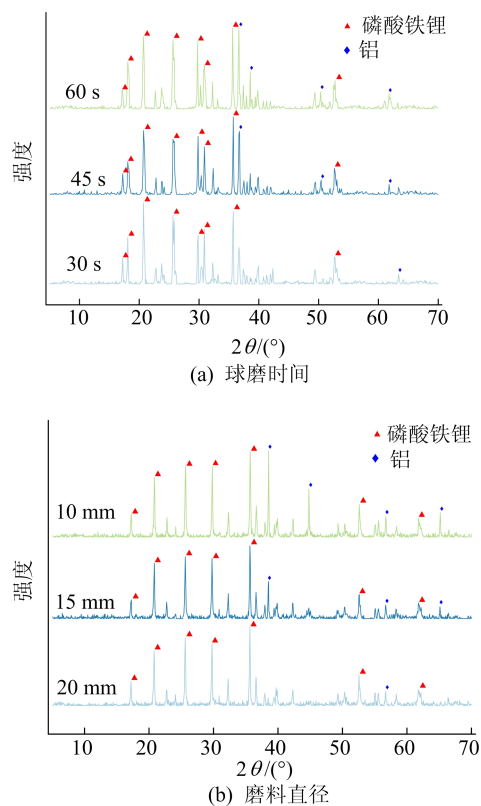


图 5 不同实验参数下的球磨产物 XRD 测试结果

近年来,我国逐步加大对锂离子电池回收的支持和监督力度,同时回收行业法规要求动力电池中的镍、钴、锰的回收率必须超过 98%,锂的回收率不得低于 85%^[16]。

为了验证 XRD 检测回收产物纯度的有效性,用过量 NaOH 溶液溶解球磨产物中的铝,计算阴极片解离率和球磨产物纯度,测定结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,直径 15 mm 的磨料,球磨时间 30、45、60 s 下涂层物的解离率分别为 74.6%、88.7%、92.3%,球磨后混合颗粒中 LFP 的纯度分别为 94.1%、92.8%、90.3%,实验

结果与 XRD 数据基本一致。

因此,在 250 °C、90 min 的热处理参数下与 15 mm 磨料直径、45 s 球磨时间的工艺条件下可以获得解离率与产品纯度之间最佳的权衡指标。

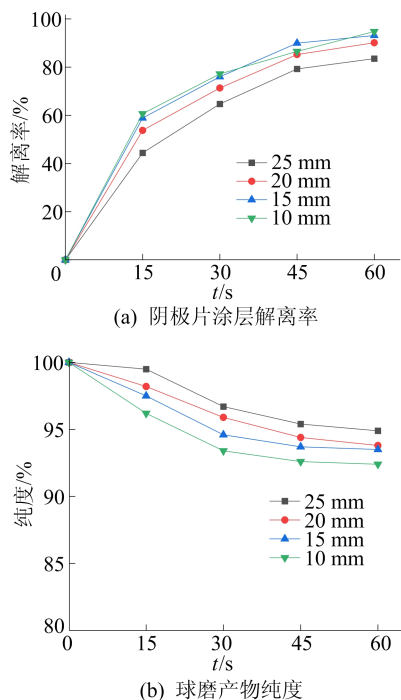


图 6 不同球磨参数下阴极片解离率和球磨产物纯度

3 结 论

1) 低温热处理能有效削弱 PVDF 的粘接性能,降低后续分离难度,减少阴极材料与集流体间的机械力临界脱离阈值,间接提高回收产物的品质。

2) 涂层物解离率与球磨时间正相关,与磨料直径负相关。但延长球磨时间或缩小磨料直径均会导致集流体粉化现象正向积累,增大金属回收工艺流程中的损失并降低磷酸铁锂的回收品质。

3) 机械回收法回收过程中未引入酸、碱试剂,无毒害性气体产生,回收工艺效率高且整体回收能耗远低于高温回收。因此,锂电池的机械回收法具有良好的研究应用前景。

[参 考 文 献]

[1] 洪琰,周龙,张俊,等. 锂离子电池充放电机械压力特性研究

[J]. 机械工程学报,2022,58(20):410-420.

[2] 朱华炳,柏宇轩,何双华. 废旧磷酸铁锂电池破碎产物的涡流分选研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2018,41(10):1309-1314,1335.

[3] DUAN X W,ZHU W K,RUAN Z K, et al. Recycling of lithium batteries; a review[J]. Energies,2022,15(5):1611.

[4] ZHANG T,HE Y Q,GE L H, et al. Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources,2013,240:766-771.

[5] 徐正震,梁精龙,李慧,等. 废旧锂电池正极材料中有价金属的回收工艺研究进展[J]. 矿产综合利用,2022(4):119-122,142.

[6] HANIISCH C,LOELLHOEFFEL T,DIEKMANN J, et al. Recycling of lithium-ion batteries; a novel method to separate coating and foil of electrodes[J]. Journal of Cleaner Production,2015,108:301-311.

[7] ZHANG X,LI L,FAN E, et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries [J]. Chemical Society Reviews,2018,47(19):7239-7302.

[8] 高桂兰,贺欣,李亚光,等. 废旧车用动力锂离子电池的回收利用现状[J]. 环境工程,2017,35(10):135-140.

[9] 商儒,朱能武,康乃馨,等. 生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制[J]. 环境科学,2016,37(7):2799-2806.

[10] BI H J,ZHU H B,ZU L, et al. Environment-friendly technology for recovering cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries[J]. Waste Management & Research,2020,38(8):911-920.

[11] 刘洋,陶风波,孙磊,等. 磷酸铁锂储能电池热失控及其内部演变机制研究 [J]. 高电压技术,2021,47(4):1333-1343.

[12] 高勇. 报废动力锂电池的预处理与高压静电分选回收研究 [D]. 合肥:合肥工业大学,2019.

[13] 山彤欣,王震坡,洪吉超,等. 新能源汽车动力电池“机械滥用热失控”及其安全防控技术综述[J]. 机械工程学报,2022,58(14):252-275.

[14] 陈欣蕊,谭立志,赵彦民,等. 磷酸铁锂电池循环老化后不同 SOC 状态热特性研究[J]. 电源技术,2021,45(7):877-880.

[15] 唐静,金利华,冯建情,等. YBCO+PVDF 薄膜的化学溶液沉积技术研究[J]. 稀有金属材料与工程,2020,49(5):1781-1784.

[16] 牟思宇,谢宇斌. 我国废旧动力电池回收利用的发展现状、存在问题及对策建议[J]. 有色金属工程,2022(12):153-158.

(责任编辑 胡亚敏)