

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.04.001

基于超声波空化效应的 废旧磷酸铁锂电池的回收工艺研究

平开朗¹, 朱华炳¹, 柏宇轩¹, 胡翔宇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 茶业学院, 安徽 合肥 230036)

摘要:针对大量退役的废旧磷酸铁锂电池,文章研究了一种废旧磷酸铁锂电池材料的回收工艺。废旧磷酸铁锂电池进行放电和拆解后,采用正交试验分析不同超声功率和时间对电极材料回收效果的影响;将低温热处理作为超声波清洗前处理手段,探究不同热处理温度和时间下电极材料的解离效果,采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)评估低温热处理对粘结剂的破坏程度,利用图像处理技术和 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)检测评估低温热处理-超声工艺对电极材料解离效果和回收产物纯度。以 100 W 超声功率对负极片清洗 300 s 后,石墨完全从铜箔上脱离,铜和石墨的纯度均达到 99.0%;以 300 °C 对正极片低温热处理 60 min,再以 550 W 的超声功率对正极片清洗 20 min 后,磷酸铁锂的回收纯度达到 98.6%。

关键词:超声空化;磷酸铁锂;超声波清洗;低温热处理;电池回收;铝箔

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2025)04-0433-06

A recycling process of waste lithium iron phosphate batteries based on ultrasonic cavitation effect

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

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

Abstract: For a large number of decommissioned lithium iron phosphate batteries, a recycling process of waste lithium iron phosphate battery material was studied in this paper. After discharging and disassembling the waste lithium iron phosphate battery, the orthogonal experiment was performed to explore the influence of different ultrasonic power and time on the recovery effect of electrode material. The low temperature heat treatment was used as the pre-treatment method for ultrasonic cleaning. The dissociation effect of electrode material under different heat treatment temperature and time was investigated. The damage degree of low temperature heat treatment to adhesive was evaluated by scanning electron microscope(SEM). The dissociation effect of low temperature heat treatment-ultrasound process on electrode material and the purity of the recovered product were evaluated by image processing technology and X-ray diffraction(XRD) detection. After cleaning the negative plate with 100 W ultrasonic power for 300 s, the graphite is completely separated from the copper foil, and the purity of both copper and graphite reaches 99.0%. The recovery purity of lithium iron phosphate is 98.6% after 60 min heat treatment of positive plate at 300 °C and 20 min cleaning at 550 W ultrasonic power.

Key words: ultrasonic cavitation; lithium iron phosphate; ultrasonic cleaning; low temperature heat treatment; battery recycling; aluminium foil

收稿日期:2023-03-03;修回日期:2023-05-08

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金资助项目(52205509);安徽省自然科学基金青年基金资助项目(2208085QE155)和安徽省高校自然科学研究重点资助项目(KJ2021A0146)

作者简介:平开朗(1998—),男,安徽淮南人,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。

0 引言

工信部网站发布的 2022 年全国锂离子电池行业运行情况显示,2022 年全国锂离子电池产量达 750 GW·h;正极材料、负极材料、隔膜、电解液等锂电一阶材料产量分别约为 185×10^4 t、 140×10^4 t、 130×10^8 m²、 85×10^4 t;产业规模进一步扩大,行业总产值突破 1.2 万亿元。磷酸铁锂电池作为一种具有循环使用寿命高且充放电性能好的储能器件,广泛应用于电动汽车、电子设备、医疗等领域^[1]。然而,随着充放电次数的增加,会导致动力电池整体性能的退化^[2],废旧动力电池若处理不当会对生态环境造成严重破坏。因此,废旧动力电池的回收技术研究具有重要意义^[3]。

并非所有退役的动力电池都需要直接报废,动力电池的梯次利用很好的将电池剩余价值利用最大化,实现分类循环利用。本文主要以进入报废阶段的磷酸铁锂电池为研究对象,进行其材料的回收工艺研究。

目前,废旧磷酸铁锂电池材料的主要回收方法有火法冶金、湿法回收、生物法回收^[4]。文献^[5]探索一种废旧磷酸铁锂电池正极材料氯化焙烧工艺,可实现 Fe、Al 在氧化性气氛中转化为 Fe₂O₃ 和 AlPO₄ 等难溶物;文献^[6]研究硫酸浸出和溶剂萃取,以从废旧 LiFePO₄/C 粉末分离铝,采用磺化煤油中的二(2-乙基己基)磷酸作为萃取剂,铝的浸出率为 96.4%,而铁的损失率为 1.1%;文献^[7]研究在 1% 的纸浆密度下,通过生物沥滤从 3 种典型的废旧锂离子电池正极材料 LiFePO₄、锰酸锂和镍钴锰酸锂中释放有价值的 Li、Co、Mn 和 Ni,有价金属的平均提取效率达到 95% 以上。从有价金属回收方法的研究现状可知:火法回收能耗高,且产生大量有毒气体;湿法回收工艺流程复杂,且引入多种化学试剂产生大量废液,对环境污染严重;生物法回收对环境影响小,但其回收效率低且生物菌难以培养,价格昂贵。

超声波清洗对物体表面的附着材料具有良好的分离效果,主要用于解决表面清洗的各种问题,如清洗废旧电子产品、大型机械零件、矿石等^[8]。但因粘结剂聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)的存在,铝箔上的磷酸铁锂很难剥离,提高超声波清洗功率可以破坏 PVDF 结构,提升正极材料的剥离效果,但同样会造成铝箔的腐蚀脱落,铝以粉末的形式混入磷酸铁锂中,为后续收集

和分离带来困难。

为降低粘结剂的作用效果,文献^[9]在超声波清洗过程中加入 NMP 溶液溶解 PVDF,正极材料的回收效率达到 99%;文献^[10-11]在超声波清洗过程中分别加入了芬顿试剂和硫酸等介质促进 PVDF 的溶解,涂层材料分离率达到 97% 和 99%,铝箔的纯度达到 98% 和 99%。NMP 溶液和强酸等化学试剂具有很强的毒性,不利于环保,操作不当甚至会造成生命危险,这些方法解决了铝箔与涂层材料之间的粘附性问题,但给化学法回收带来普遍性缺陷。

为避免引入二次污染和有害物质的排放,本文提出了一种基于超声波空化效应的组合回收工艺。利用低温热处理降低 PVDF 的粘结性能,然后对电极片表面进行超声波清洗,达到铝箔与磷酸铁锂分离的目的。本文利用图像处理技术和 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)对分离产物进行了评估和分析,探究低温热处理和超声波清洗参数对回收效果的影响,以求解最优工艺参数。

1 实验

1.1 材料和设备

本实验所用电池材料来源于安徽省合肥巡鹰动力能源集团有限公司的废旧磷酸铁锂电池,经过拆解后得到电池正、负极片样品。磷酸铁锂电池主要由正极片、负极片、电解液和隔膜组成^[12],正极片是由磷酸铁锂粉末经 PVDF 粘附于铝箔两侧,负极片由碳粉经水溶性粘结剂固定在铜箔两侧^[13]。

实验采用的仪器和设备有:工业恒温烤箱(功率为 1 kW,最高温度为 400 °C);D8 型 X 射线衍射分析仪(德国 Bruker 公司),Gemini 500 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(德国卡尔蔡司公司);大恒工业相机(分辨率为 1 920×1 200);超声波清洗机(40 kHz,最大功率 800 W)。

1.2 实验步骤及整体回收工艺流程

本实验采用解离率评价电极片的解离效果,将清洗后的电极片摆放均匀,然后对其表面拍照并保存,基于 OpenCV 开发图像处理程序计算电极片上残余磷酸铁锂所占面积,具体步骤为:① 电极片背景置为红色;② 相机导入照片;③ 遍历像素值删除红色像素点;④ 对图片进行灰度处理并保存;⑤ 对灰度图进行二值化处理并保存;⑥ 遍历二值化图像的像素点,记录白色和黑色像

素点数。白色像素点数与黑色和白色总像素点数之比可以用电极片裸露铝箔面积占电极片总面积的比例表示,解离率计算公式为:

$$E_j = \frac{S_l}{S_d} \times 100\% \quad (1)$$

其中: E_j 为解离率; S_l 为裸露铝箔的面积; S_d 为清洗前电极片的总表面积。

使用过量的 NaOH 溶液溶解清洗过后的铝箔并称其质量,验证此方法测解离率的准确性,结果表明两者误差大约为 0.3%,满足实验需求。

为了研究超声波清洗电极片的最佳工艺参数,开展多组实验。为避免引入二次污染,采用 25 °C 纯水作为介质。实验步骤流程如下:① 超声波功率设置为 100~700 W,将电极片放入清洗池中,分别在各个功率下清洗 30、60、90、120 min 后取出并干燥,观察不同超声波清洗功率和时间对电极片涂层去除效果的影响;② 将工业恒温烤箱分别加热至 200、250、300、350 °C 后,取新的实验样品置入,分别在各个温度下热处理 30、60、90 min 后取出,并冷却至室温,观察不同热处理温度和时间对正极片涂层的影响;③ 取步骤① 中正极片的最佳超声波功率,将热处理后的正极片置入超声波清洗机中,分别清洗 10、20、30、40、50、60 min,并与同等条件下未热处理的正极片对比,再分别计算各组正极片的平均解离率和回收产物的平均纯度。

废旧磷酸铁锂电池的整体回收工艺流程如图 1 所示。退役的动力电池组经过外观检测和性能检测,合格的电池进入梯次利用环节,鼓包、破损等不合格的电池进入报废处理环节。首先将电池放入质量分数为 5% 的 NaCl 溶液^[14] 中进行浸泡处理,充分放电约 24 h 后,进行机械拆解得到金属外壳、电芯、电极,金属外壳和电极可直接进行回收;然后手动解卷内芯,得到电池的正极片、负极片和塑料隔膜,解卷过程在通风柜中进行,蒸发残留的电解液和其他挥发性溶剂;负极片超声

波清洗 300 s 后,石墨完全从铜箔上脱离。正极片进行低温热处理之后,采用超声波清洗,达到磷酸铁锂完全从铝箔上分离的目的。

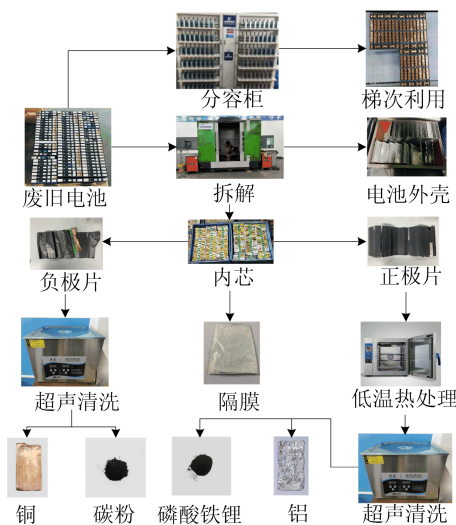


图 1 废旧磷酸铁锂电池整体回收工艺流程

2 结果与分析

2.1 超声波清洗

2.1.1 负极片

负极片的超声波清洗效果如图 2 所示。在超声功率为 100 W、清洗时间 300 s 的条件下,石墨涂层材料完全从负极片上剥离,铜箔与石墨间未出现交叉污染现象。铜的纯度达到 99.0%,石墨纯度达到 99.0%。

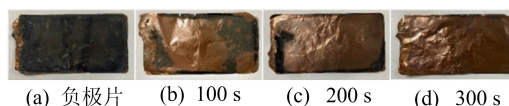
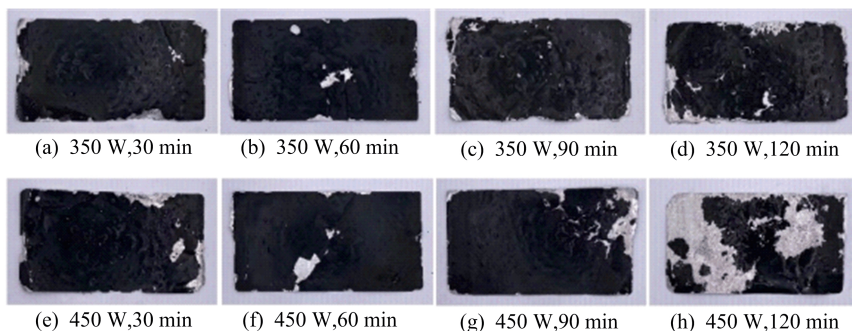


图 2 负极片超声波清洗效果

2.1.2 正极片

正极片在不同超声功率和清洗时间条件下清洗效果如图 3 所示。



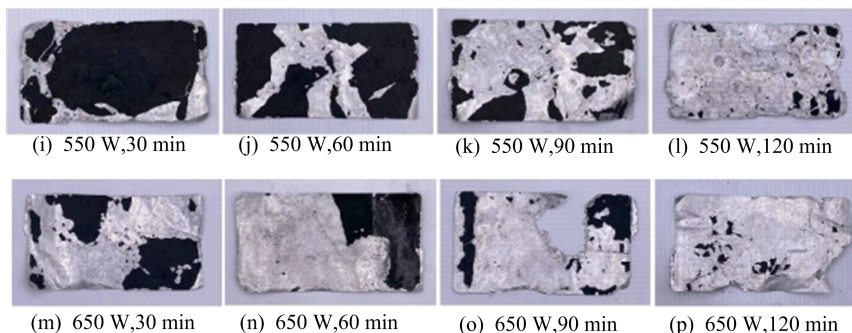


图 3 正极片超声波清洗效果

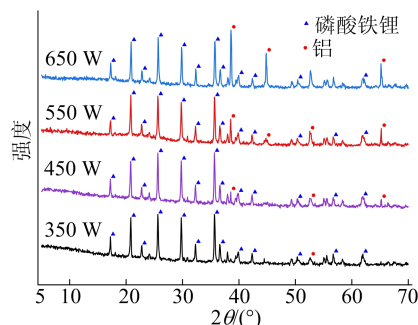
在超声功率低于 450 W、清洗时间低于 60 min 的条件下,涂层材料几乎不会出现分离效果,当功率达到 550 W 时,磷酸铁锂开始大量从正极片上脱离,但在粘结剂作用好的区域,磷酸铁锂仍然附着在正极片上,并且随着清洗的进行,裸露的铝箔在超声波空化效应下逐渐被腐蚀分离。当超声功率达到 650 W 时,磷酸铁锂脱落速度加快,同时铝箔被腐蚀的速度大幅增加,从细小的孔洞扩大成块脱落,金属损失率较高。

不同超声功率下正极材料的回收情况如图 4 所示。

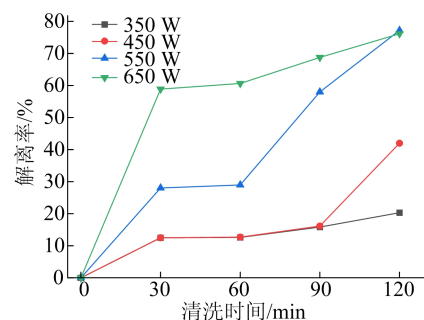
由图 4a 可知,当超声功率超过 350 W 时,XRD 图中出现铝的特征峰,并且铝的特征峰强度随着超声功率的增加而增加,这表明 350 W 的超声功率是铝箔损失的临界条件。采用衍射峰积分强度近似代替物相含量,则在超声功率为 350、450、550、650 W 条件下正极片的解离率分别为 20.32%、41.99%、77.19%、76.15%,混合回收产物中磷酸铁锂质量分数分别为 95.8%、89.6%、83.1%、76.2%,剥离率与产物纯度之间存在权衡,且有待进一步提高。

由图 4b、图 4c 可知,增加超声功率可以在一定范围内提升正极片的解离率,但存在效果瓶颈,延长清洗时间可以提升涂层物的解离效果,但回收产物的纯度会降低,结合考虑能源消耗以及回收效率,过大的清洗功率和延长清洗时间已经不具备经济价值,因此超声功率在 550 W 为合适条件。

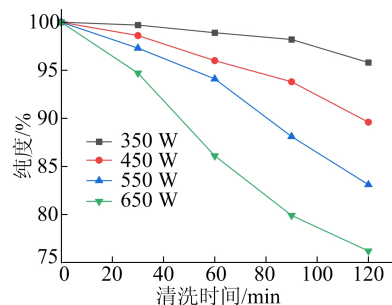
正极片粘结剂 PVDF 具有强度高、耐腐蚀、耐热等优点,在 170~185 °C 时熔融,在 316 °C 以上开始大量热分解^[15],在其作用下磷酸铁锂剥离难度极大,在 550 W 超声功率下正极片解离率为 77.19%,是不符合需求的。本研究使用低温热处理作为超声波清洗前的处理手段,破坏 PVDF 的物理结构,提升正极片超声波清洗的剥离效果。



(a) 不同超声功率下正极回收混合颗粒的 XRD 图



(b) 不同超声功率和清洗时间下正极片的解离率



(c) 不同超声功率和清洗时间下正极回收产物的纯度

图 4 不同超声功率下正极材料回收检测结果

2.2 低温热处理

正极片在不同温度和时间下低温热处理效果如图 5 所示。

从图 5 可以看出,热处理温度与正极片的解离效果呈正相关,热处理时间与解离效果呈正相关。当热处理温度低于 250 °C 时,正极片涂层材料基本没有解离效果,当热处理温度达到 300 °C 并冷却至室温时,正极片表面明显脆化,部分涂层

材料已经从铝箔上脱离,继续延续热处理时间会提升解离效果,但会增加回收成本,综合考虑时间成本和能源消耗,300~350 °C 的热处理温度范围、30~60 min 的时间范围为合适条件。

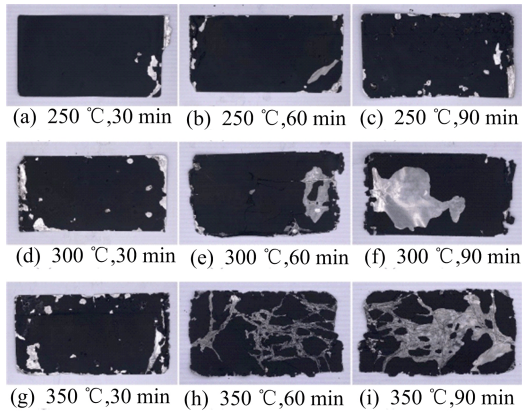


图 5 不同热处理温度和时间下正极材料的解离效果

为验证正极涂层未完全分离部分是否在热处理作用下发生物理结构变化,通过 SEM 分析研究了低温热处理后未脱落的正极材料粘结特性,结果如图 6 所示。

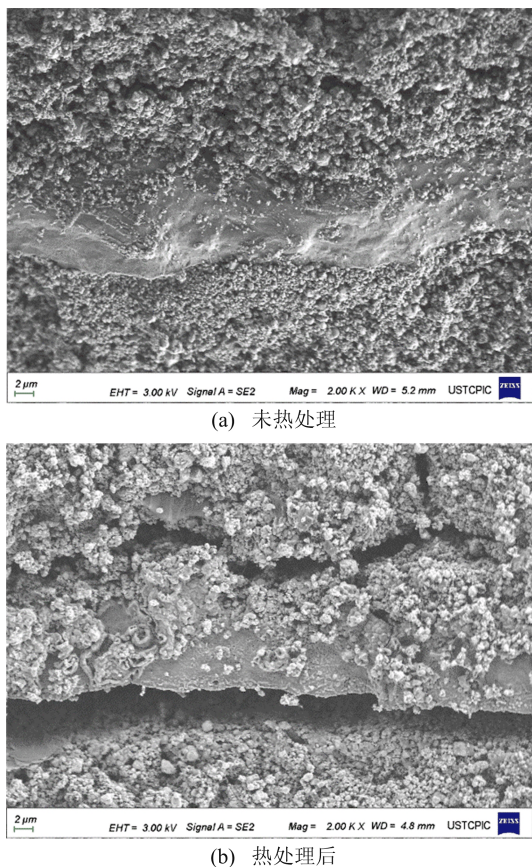


图 6 正极片 SEM 图

由图 6 可知,未热处理的正极片涂层与铝箔

间由粘结剂紧密粘结,这是其无法简单分离的主要原因。而进行热处理之后,粘结剂的结构发生显著变化,铝箔与涂层材料之间出现间隙,这有效降低了粘结剂的粘附效果,为后续的超声波清洗分离过程提供良好的条件,使正极材料的剥离变得简单,提高了材料的回收率与纯度。

在热处理温度 300 °C、时间为 60 min 的优化工艺条件下,再次进行超声波清洗实验,当超声功率为 550 W、清洗时间为 20 min 时,残余的正极涂层材料可以完全从铝箔上脱离,正极片热处理之后超声波清洗效果与未热处理超声波清洗效果回收效果如图 7、图 8 所示。

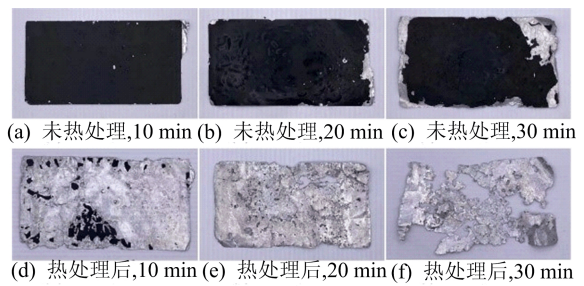
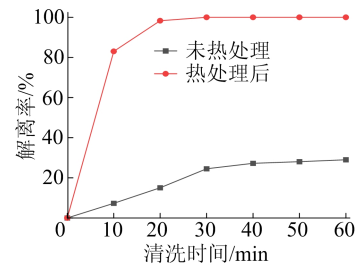
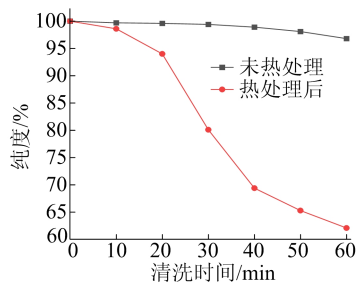


图 7 不同清洗时间下未热处理与热处理后正极材料解离效果



(a) 正极材料的解离率



(b) 正极回收产物的纯度

图 8 未热处理与热处理后正极材料的回收效果

从图 7、图 8 可以看出,热处理工艺极大提升了超声波清洗的解离效果,但当继续增加清洗时间时,回收产物纯度急剧下降,因此超声波清洗时间控制在 10~20 min 范围内最佳。综合分析可知,采用低温热处理-超声工艺,磷酸铁锂的平均

回收纯度可达 98.6%。

3 结 论

1) 由于正、负极片粘结剂性能差异,两者涂层材料回收难度差异极大。负极片在 100 W 超声功率下清洗 300 s 即可实现涂层材料完全解离,且回收产物纯度达 99.0%。正极片涂层材料的解离效果与超声功率和清洗时间呈正相关,但随着超声功率和清洗时间的增加,铝箔逐渐被腐蚀,回收产物的纯度降低。

2) 低温热处理工艺可以破坏正极片粘结剂 PVDF 的物理结构,作为超声波清洗前预处理手段,可提升超声波清洗的解离效果和节约清洗时间。优化后的低温热处理-超声工艺可使涂层材料完全解离,且磷酸铁锂的平均回收纯度为 98.6%。

3) 本文采用低温热处理与超声波清洗的组合工艺,未引用额外的化学试剂,也未产生任何有毒有害物质,因此本回收工艺的特点是清洁、高效、无污染和低能耗,有利于保护环境和降低回收成本。

[参 考 文 献]

- [1] 邱宏菊,郝先东,桂雨曦,等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收技术进展[J]. 现代化工, 2022, 42(7): 60-6469.
- [2] 刘梦宁,李晓强. 退役磷酸铁锂电池的梯次利用和正极材料回收方法现状[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(11): 2192-2203.
- [3] 牛飞,徐文彬,谭杰,等. 废旧磷酸铁锂电池再生及湿法回收技术研究进展[J]. 矿冶工程, 2022, 42(6): 146-152.
- [4] SUN Q F, LI X L, ZHANG H Z. Resynthesizing LiFePO_4/C materials from the recycled cathode via a green full-solid route[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 818: 15-32.
- [5] 陈清,张忠堂,严康,等. 废旧磷酸铁锂正极材料氯化焙烧回收锂[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(2): 44-50.
- [6] WU Y H Z, ZHOU K G, ZHANG X K, et al. Aluminum separation by sulfuric acid leaching-solvent extraction from Al-bearing LiFePO_4/C powder for recycling of Fe/P[J]. Waste Management, 2022, 144: 303-312.
- [7] XIN Y Y, GUO X M, CHEN S, et al. Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 116: 249-258.
- [8] 李璐,李家成,王佳豪,等. 超声波清洗技术在工业领域的应用研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(3): 759-764.
- [9] HE L P, SUN S Y, SONG X F, et al. Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning[J]. Waste Management, 2015, 46: 523-528.
- [10] CHEN X P, LI S Z, WANG Y, et al. Recycling of LiFePO_4 cathode materials from spent lithium-ion batteries through ultrasound-assisted Fenton reaction and lithium compensation[J]. Waste Management, 2021, 136: 67-75.
- [11] CHEN X P, LI S Z, WU X, et al. In-situ recycling of coating materials and Al foils from spent lithium ion batteries by ultrasonic-assisted acid scrubbing[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258: 120943.
- [12] 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.
- [13] 高勇,朱华炳,祖磊,等. 废动力锂电池正极材料与集流体的分离研究[J]. 电源技术, 2019, 43(8): 1266-1269.
- [14] 张涛,吴彩斌,王成彦,等. 废弃手机锂离子电池机械破碎的基础研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(9): 3355-3362.
- [15] JI Y, JAFVERT C T, ZYAYKINA N N, et al. Decomposition of PVDF to delaminate cathode materials from end-of-life lithium-ion battery cathodes[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 367: 13-31.

(责任编辑 吴 亮)