

废旧三元锂电池电极极片的分离研究

李雨谦 王瑶琪 雷成龙 刘海遥 任亚琦
成都工业学院材料与工程工程学院 四川成都 610000

摘要: 废旧锂离子电池回收过程中, 正极活性物质与集流体的分离是重要环节之一。本文采用超声耦合法和冷激法探讨了不同因素对废旧三元锂电池正极活性物质与集流体分离效果的影响, 结果表明通过实验参数的改进, 这两种方法表现出了较好的分离效果。

关键词: 锂电池; 正极材料; 剥离; 超声

Study on Separation of Electrode Pieces of Waste Ternary Batteries

Yuqian Li, Yaoqi Wang, Chenglong Lei, Haiyao Liu, Yaqi Ren
School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Institute of Technology, Chengdu, Sichuan 610000

Abstract: The separation of positive active material and current collector plays an important part in the spent lithium-ion battery recycling process. In this paper, ultrasonic coupling and cold shock were used to probe the influences of different factors on the separating effect of positive active material and current collector from the spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ batteries. The results show that good separation effects could be realized in both methods through the improvement of experimental parameters.

Keywords: Lithium battery; Positive electrode material; Stripping; Ultrasound

自2012年以来, 我国大力推动动力锂离子电池产业, 到今天我国已然成为全球最大的锂离子电池生产和使用国。锂离子电池的使用寿命有限(一般为5-8年)^[1], 今年已逐步进入锂离子电池退役的高峰期。由于当前退役锂离子电池的处置尚不够规范和科学, 导致废旧锂离子电池的回收问题日益凸显^[2]。

我国废旧锂离子电池的回收技术发展迅速, 但还存在有价金属回收率较低、回收成本较高等问题。例如, 废旧电池中锂的回收率较低, 普遍在90%以下。因此, 急需通过改进回收办法来提升锂的回收率。其中, 电极活性物质与集流体的分离是废旧锂离子电池回收的关键环节, 当前主要采用高温煅烧法将粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)高温裂解, 从而实现活性物质与集流体的分离。然而, 高温煅烧过程中会产生较多含氟气体, 造成一定的环境污染, 因此还需寻找其它方法来高效分离电极活

性物质与集流体。

本文采用超声耦合N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶解和冷激法两种方法对废旧三元锂离子电池正极极片进行活性物质与集流体的分离。由于NMP是粘结剂PVDF的最佳溶剂之一, 且超声条件会加速PVDF的溶解, 因此超声耦合NMP溶解的方法预期可达到较好的分离效果; 而冷激法是运用热胀冷缩的原理, 在冷热交替过程中使得粘结剂体积的, 从而达到分离的目的。本文的实验结果表明超声耦合NMP溶解法和冷激法都具有较好的分离效果, 体现出一定的应用潜力。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

超声波清洗仪, 烧杯, 干燥箱, 镊子, 剪刀, 分析天平, 玻璃棒, NMP溶剂, NaOH溶液抽滤仪, 有机滤膜, 蒸馏水。

1.2 实验过程

电池拆解: 盐水放电、在通风橱中人工拆解, 取出极片。

李雨谦: 国家级大学生创新创业训练计划项目
(202111116028)

裁剪样品:

超声耦合 NMP 溶解法: 把裁好的正极极片浸泡在 NMP 中, 研究 NMP 浸泡时间、超声时间和温度对活性物质与集流体分离效果的影响。

冷激法: 把裁好的正极极片浸泡在不同的溶剂中, 研究高低温温差、溶剂种类对分离效果的影响。

2 试验结果

2.1 NMP 浸泡时间对剥离效果的影响

NMP 溶剂的浸泡时间与活性物质脱出率的实验结果如图 1 所示。由图可知, (无超声、常温下) 浸泡时间与活性物质的脱出率成正相关。浸泡时间为 24 小时, 锂电池正极材料活性物质的脱除率达到最高, 脱除率达到 96.34% (以质量计算)。

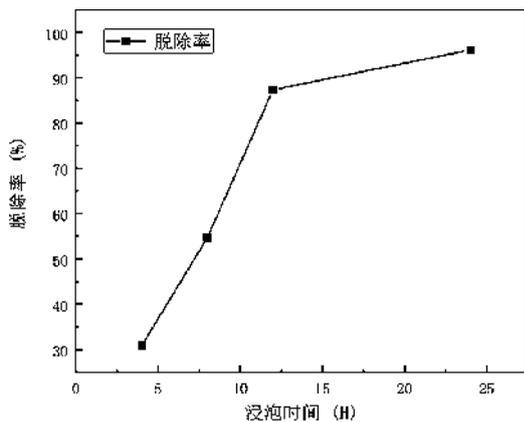


图 1 浸泡时间的影响

2.2 超声处理时间对脱离效果的影响

温度为 30° 时, 加入超声以期获得更好的脱出效果。超声处理时间对脱离效果的影响如图 2 所示。由图可知, 超声时间的增加会提高脱粉率, 在时间达到 50 分钟时, 脱粉率可达 97.56%, 极大的缩短了脱离所需要的时间。

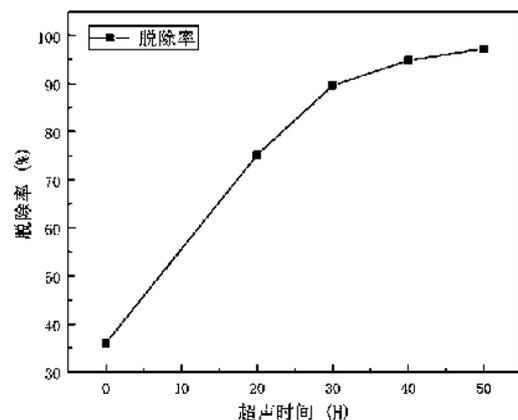


图 2 超声时间的影响

2.3 超声温度对脱离效果的影响

由图 3 可知, 在常温下, 辅助超声时间 50 分钟下以

NMP 为溶剂溶解 PVDF 的方法中, 常温辅助超声条件下, 正极活性物质的脱除率极小, 随着温度的上升, 锂电池正极活性物质的脱除率有一个明显的上升, 最高可以达到 95.44%。

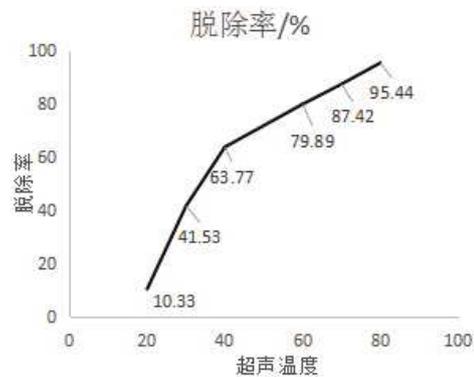


图 3 超声温度的影响

2.4 采用冷激法研究高低温温度对脱出率的影响

采用冷激法研的结果如图 4 所示。由图可知, 当低温温度一定时, 随着高温温度的增加脱离效果增强, 高低温温差越大, 活性物质脱除率就越大。当高、低温分别为 100°C、0°C 时, 达到本次实验最大脱除率 25.34%, 说明高低温温差的增大的确可以获得更好的脱除效果, 但结果仍不够令人满意, 因此需进一步改进冷激法的实验参数。

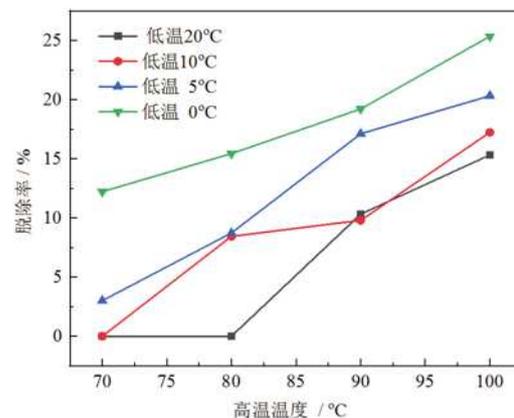


图 4 采用冷激法在水中脱离效果分析图

2.5 在 NMP 中研究冷激法的脱除效果

由于 NMP 是粘结剂 PVDF 的良好溶剂, 因此采用 NMP 作为溶剂进一步探讨冷激法的效果, 具体实验结果如图 5 所示。

由图 5 和图 4 对比可知, 采用冷激法在 NMP 中的脱离效果明显比在水中更佳。当高、低温分别为 100°C、0°C 时, 达到采用冷激法测试时的最大脱除率 49.87%。

3. 结论

本文采用超声耦合和冷激法分别探讨了各因素对废旧锂离子电池正极活性物质与集流体分离效果的影响。

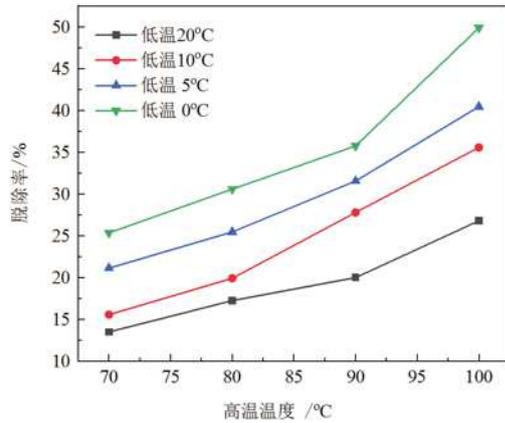


图5 采用冷激法在NMP中脱离效果分析图

试验结果表明,采用超声耦合法在30度、超声50分钟时,可获得97.56%的脱出率,比没有超声辅助的效果要好。在NMP溶剂中采用冷激法可获得在水中更好的脱出效果,但仍有较大改进空间。本文的研究为废旧锂离子电池正极活性物质与集流体分离这一重点环节提供了新的方法。

参考文献:

[1]王立功.电动汽车废锂离子电池的回收利用研究进展[J].金属功能材料, 2021, 28(04): 95-98.

[2]吴越,裴锋,贾路路等.从废旧磷酸铁锂电池中回收铝、铁和锂[J].电源技术, 2014(4): 629-631.

[3]Guo Y, Li F, Zhu H, et al. Waste Management, 2016: 10-13.

[4]施平川.废旧三元锂离子电池正极材料的回收技术研究[D].北京理工大学, 2015.

[5]Zhang XX. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries[J]. Chem Soc Rev, 2018, 41: 35-40.

[6]He L, Sun S, Song X, et al. Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning[J]. Waste Management, 2015, 46: 523-528.

[7]姚路.废旧锂离子电池正极材料回收再利用研究[D].河南师范大学, 2016.

[8]黄孝振.废旧锂离子动力电池三元正极材料短流程回收再生研究[D].北京有色金属研究总院, 2019.

[9]赵翔宇.废旧磷酸铁锂电池回收处理的研究[D].北京化工大学, 2018.

[10]田庆华,邹艾玲.废旧三元锂电池正极材料研究进展[J].材料导报, 2021, 35: 08-10.