

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.04.017

废旧锂电池材料热解性能研究

郑朝振,周起帆,黄胜,闫丽,秦树辰,邓超群

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:废旧锂电池作为一种二次资源有着巨大的回收价值。运用热重分析手段,通过逐个对锂电池拆解物料进行差热分析,确定各类电池材料的高温破坏温度特性,并在此基础上开展了废旧锂电池的热解试验。结果表明,在 400 ℃热解可获得良好的热解效果,黑粉回收率>97%。

关键词:废旧锂电池;热解;极片;黑粉;锂;镍;钴;锰

中图分类号:X76 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2021)04-0102-06

Research on Pyrolysis Performance of Waste Lithium Battery Materials

ZHENG Chao-zhen, ZHOU Qi-fan, HUANG Sheng, YAN Li, QIN Shu-chen, DENG Chao-qun

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: As a secondary resource, waste lithium batteries have big recovery value. Thermogravimetric analysis was used to determine high temperature destruction temperature characteristics of various battery materials through differential thermal analysis of lithium battery dismantling materials one by one. On this basis, pyrolysis test of waste lithium batteries was carried out. The results show that good pyrolysis results can be obtained by pyrolysis at 400 ℃, and black powder recovery rate is >97%.

Key words: waste lithium battery; pyrolysis; pole piece; black powder; lithium; nickel; cobalt; manganese

锂电池具有比能量高、寿命长、电压高、自放电低、重量轻、高低温适应性强等优点,广泛使用在各种便携电子设备、电动工具及电动汽车上。锂电池的循环寿命约 800~2 000 次,平均寿命 3~4 a,随着近年国家大力发展新能源汽车产业,未来预计每年都会有大量的废旧锂电池产生^[1-3]。

锂离子电池主要由正极片、负极片、电解液和隔膜等结构组件组成,富含镍、钴、锰、锂、铜、铝等有价值元素,以三元锂电池 111 为例,电池中有价金属的平均含量为:镍 6%~8%、钴 5%~7%、锂 1.2%~2.5%、铜和铝 10%~30%,这些金属元素均属一次资源,极具回收价值^[4-6],尤其是金属钴和镍是国民经济建设和国防建设不可缺少的重要原料,也是高、

精、尖技术的必备材料,因此回收废旧锂电池工作具有重要意义^[7-8]。废旧锂电池回收^[9-11]分为拆分、分选、热解、打粉、湿法浸出等步骤,最终得到有价值元素富集物用于进一步回收。本文重点针对锂电池中有机物热解过程及机理进行研究,为热解处理该类型锂电池物料提供理论支持。

1 试验材料

试验用锂电池由国内某公司提供,为铝壳方形 CATL 三元锂电池单体,表面为蓝色塑料膜包装,激光打印规格为 3.66 V×154 Wh,电池尺寸 148 mm×27 mm×92 mm,重量 820~830 g。经手工拆解,电池各组分组成如下(%):正极板 40.93、负极板

收稿日期:2020-11-03

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1903103)

作者简介:郑朝振(1990-),男,福建大田人,硕士,工程师

31.09、隔膜 4.45、电解液 3.63(其中,可收集电解液 1.31、可蒸发电解液 2.32)、塑料+铝盒+链接铜铝片 19.90。

分类电池中的各类组件,拆解共获得正极板、负极板、隔膜(图 1)和 8 种塑料组件(图 2)。塑料根据

拆解产物形貌分类,分别为绿色塑料带、铝盒内衬透明塑料、黑色绝缘条、粘性绝缘贴,集流体绝缘硬片,底部厚塑料片、蓝色胶带条、铝盒外蓝色绝缘皮等分别命名为塑料 1—8,以下以该物料为原料进行深入分析。

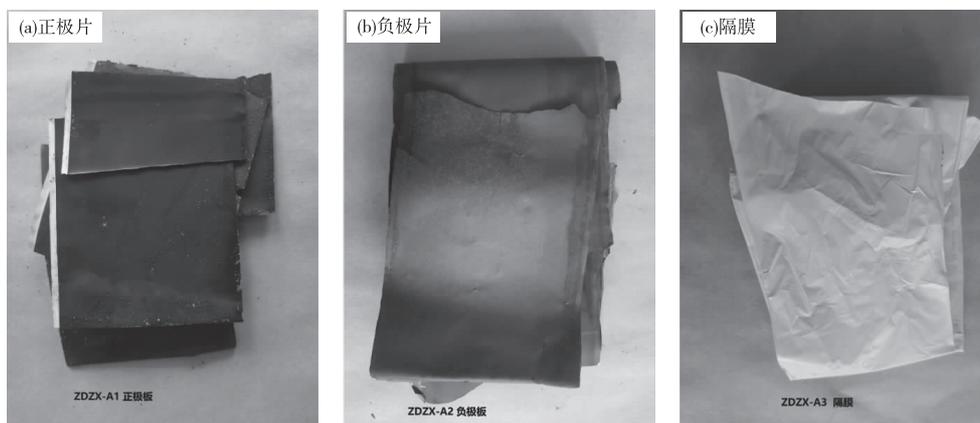


图 1 锂电池正负极板与隔膜

Fig. 1 Positive and negative plates and separator of lithium battery

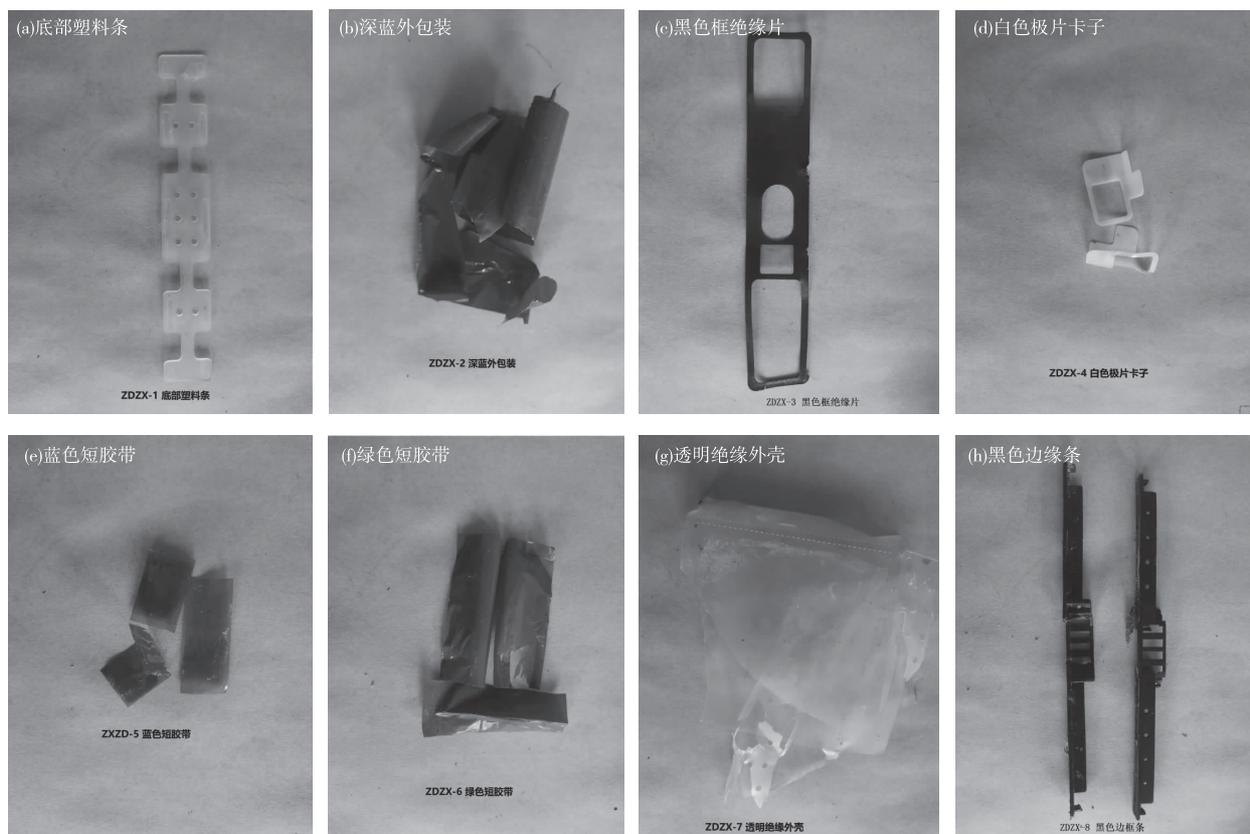


图 2 锂电池拆解分选出的 8 种塑料

Fig. 2 Eight kinds of plastics sorted out by disassembly of lithium battery

2 试验方法

电池中的塑料与粘结剂主要起绝缘材料与框架材料的作用,主要成分为聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚碳酸酯(PC)、工程塑料(PET)及其改性物为主,可能含有聚氯乙烯(PVC)与聚四氟乙烯(PTFE)组件,高分子材料主要为碳氢大分子共聚物,在高温无氧条件惰性气氛下聚合物热分解过程可概括为:



聚合物 A 最终分解为残留物 B 与可挥发物 C, B 主要成分为炭, C 为气态组分,为小分子碳氢化合物或无机气体。

综合热分析是将热量 TG 与差热分析 DTA、差示扫描量热 DSC 结合为一体,在同一次测量中利用同一样品同步得到 TG 与 DTA 或 DSC 的信息,在升温、恒温或降温过程中,观察样品的质量随温度或时间的变化,研究材料的热反应性和分变化^[9-11]。

试验采用梅特勒 TGA-DSC1 型综合热分析仪,选取氮气保护气氛,升温速率 10 °C/min,温度区间 20~1 000 °C。

废旧锂电池电池材料的热解试验采用 SKQ12-120-7YZ 管式电阻炉进行,该炉压力范围为-100~+100 kPa,温度 0~1 300 °C。黑粉的筛分采取 100 目圆筛手工筛分。

3 试验结果与讨论

热解过程是一个复杂的热分解过程。三元材料主要成分为镍、钴、锰的复合氧化物,一般为层状尖晶石结构,在高温下具有氧化性。塑料与粘结剂,作为以炭为骨架富含氢的高分子材料,高温下具有还原性,分解的气体可能含有酸性或还原性。因此该反应不仅仅包括有机物的分解碳化反应,还包括部分还原反应、化合反应,过程相当复杂,最终产物也难以确定,因此逐步研究该反应的机理至关重要。

为了研究其各个组成结构的热解性能,对各个组件进行热重分析研究,拆解电池共得到 11 类物料,包括正负极片、隔膜以及若干种塑料组件,在氮气气氛下进行该物料的热重分析。

3.1 正极板

正极板主要有由集流体(铝箔)、三元材料(镍钴锰酸锂)、粘结剂(通常为 PVDF)以及导电剂(乙炔黑)构成,其生产工艺为三元材料与导电剂、粘结剂有机溶剂混合造浆后涂覆于铝箔上烘干并轧辊压实,使其在既有优良的化学性能的基础上仍有良好

的机械性能。三元材料在粘结剂与机械压实的多重作用下难于脱落,热解可以破坏分解粘结剂,使其失去粘结性而易于脱落,探究热解条件是该试验的主要目的。

正极板是热解的重点之一,正极板热解质量关系到黑粉的收率以及黑粉质量,由图 3 正极板 DTG-DSC 曲线可知,正极板的热解失重曲线随温度的升高先逐步降低,大约在 500 °C 达到一个平台,该平台自 500 °C 延伸到 700 °C,随后又逐步失重至 900 °C 第二个平台并达到稳定。DSC/DTG 有反应明显的峰,分别在 600 °C 附近和 800~900 °C,该反应前段吸热,在 600 °C 左右有明显的放热峰,推测为粘结剂 PVDF 分解放热所致,对应 TG 曲线在 0~600 °C 段逐步下降到平缓,可以认定为粘结剂 PVDF 已经完全分解,分解温度 400~600 °C,在 600 °C 达到分解峰值,约 700 °C 结束。第二个反应发生在 800~900 °C,为强吸热反应,猜测可能是 PVDF 分解残碳与三元材料发生还原反应,该反应还伴随气体的生产与物料重量的减少,这点从 TG 曲线上也可以看出,且在 950 °C 后反应结束,TG/DSC 曲线走平和在 0 左右波动。再考虑到热解过程只是仅仅为了脱除有机物,不探究黑粉高温过程中的理化反应,仅粘结剂 PVDF 热解温度来说,选择 400~600 °C 即可,实际情况应考虑黑粉是否容易脱落等情况做综合判定。

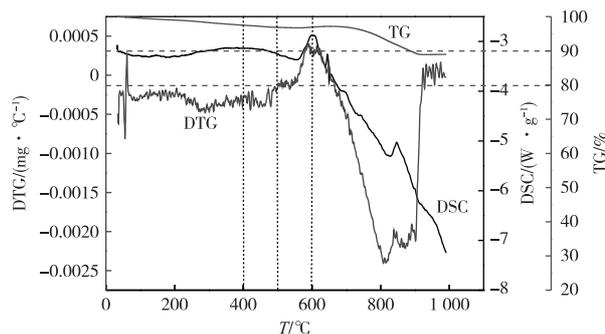


图 3 正极板的 DTG-DSC 图

Fig. 3 DTG-DSC diagram of positive plate

3.2 负极板

负极板主要由石墨、粘结剂、铜箔组成,其生产工艺与正极板类似,极板粘结剂多为水溶性粘结剂,粘结效果略差,与正极板粘结剂相比相对容易分解碳化。

负极板材料的脱落要易于正极板,从图 4 中 TG 曲线可以看出,负极板材料随温度的升高曲线

明显分为两段,在450℃以前,随温度的升高减重率很大,斜率较大,450℃以后,斜率很小一直延伸到1000℃结束,可以确定450℃之前伴随着大量的有机物分解反应,450℃之后推测仅有微弱的石墨氧化反应。从DTG曲线上看,负极片在275~300℃和400~450℃有两个明显的吸热峰,对应该粘结剂分解的两个反应,主反应在260℃左右,强烈吸热,次反应在425℃附近明显吸热,500~750℃后DTC曲线回归0左右波动,750℃后又向下波动,可能对应石墨的微弱氧化反应。综上,TG曲线450℃后基本平滑,略微斜向下但斜率很小,可以确定该负极片在热解温度为450~500℃即可完成有机物的全部脱除。继续升温,负极极片为石墨与铜箔存在微弱氧化的可能,因此负极片热解温度不应太高,热解温度可以选取400~500℃。

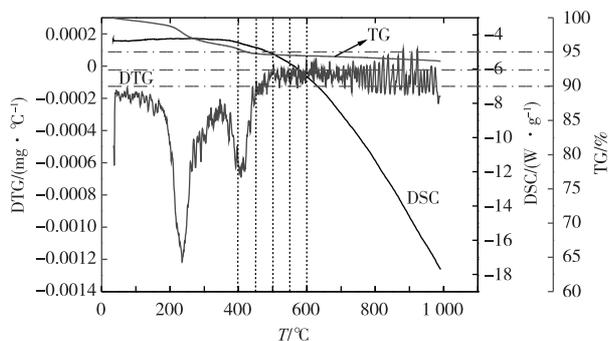


图4 负极板的DTG-DSC图

Fig. 4 DTG-DSC diagram of negative plate

3.3 隔膜

锂电池的结构中,隔膜是关键组件之一。隔膜的性能决定了电池的界面结构、内阻等,直接影响电池的容量、循环以及耐热性、安全性等特性。锂电池一般采用高强度、薄膜化的聚烯烃系多孔膜,常用的隔膜有聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)微孔隔膜,以及丙烯与乙烯的共聚物、聚乙烯均聚物等。

由图5可以看出,隔膜的热分解区域较窄,仅仅在400~500℃内有强烈的吸热峰,低于或高于该温度段则为不吸热、不放热状态。从TG曲线可以看出,隔膜在400~500℃内迅速失重,500℃失重完成,继续升温不再变化,隔膜热分解渣率在35%左右,可能是隔膜由烯烃等高聚物材料制成,烯烃类碳量较高所致。综上,可以得出在400~500℃内热解即可完全分解隔膜。

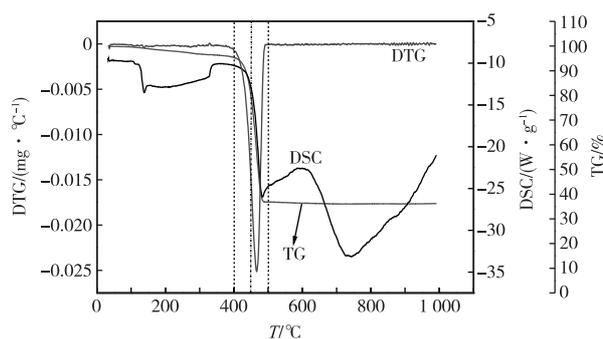


图5 隔膜的DTG-DSC图

Fig. 5 DTG-DSC diagram of diaphragm

3.4 塑料

塑料成分主要为电池包装材料以及内部绝缘材料和支撑材料,包括铝壳外塑料层、正极绝缘片、电芯内塑料衬层、绝缘片、支撑框架、固定胶带等,依据不同部位不同形貌与材质分类,该锂电池拆开后得到以下8种塑料组件,针对该塑料逐个进行热解试验研究,结果见图6。

由图6可知,塑料结构有类似的分解曲线,DTG曲线都表现出单个强烈的吸热峰,塑料2、塑料3的DTG峰值在400℃附近,其余塑料在450℃附近,峰值强度很大且单一,可以判断该类型塑料在该阶段大量强烈分解。TG曲线均表现为前期平缓、中期剧烈降低、后期又平缓,上拐点在300~350℃附近,下拐点在450~500℃,表明塑料的大规模分解起始温度在300~350℃,结束于450~500℃。综合8种塑料的DG~DSC曲线,可以确定电池塑料组件在400~500℃内已经全部分解。除塑料1和8的渣率几乎为0外,绝大多数塑料分解渣率为10%左右。

需要注意的是,现代塑料为了提高强度、韧性、耐磨、绝缘、阻燃等性能,一般添加氧化镁、氧化铝等无机物,这些无机添加物最终都进入黑粉,作为杂质的一部分。综上可以确定,塑料类的热解温度可以选在450~500℃,且考虑到节约能源,以及兼顾到金属铜、铝的氧化等问题,温度越低越好,推荐热解温度400~500℃,具体参数可以在生产中根据实际情况做微调。

由于DG-DSC分析取样很少,且电池组件破碎后粒度较大,难于混合均匀取样做混合样分析,试验未获得混合物料的热分析结果。

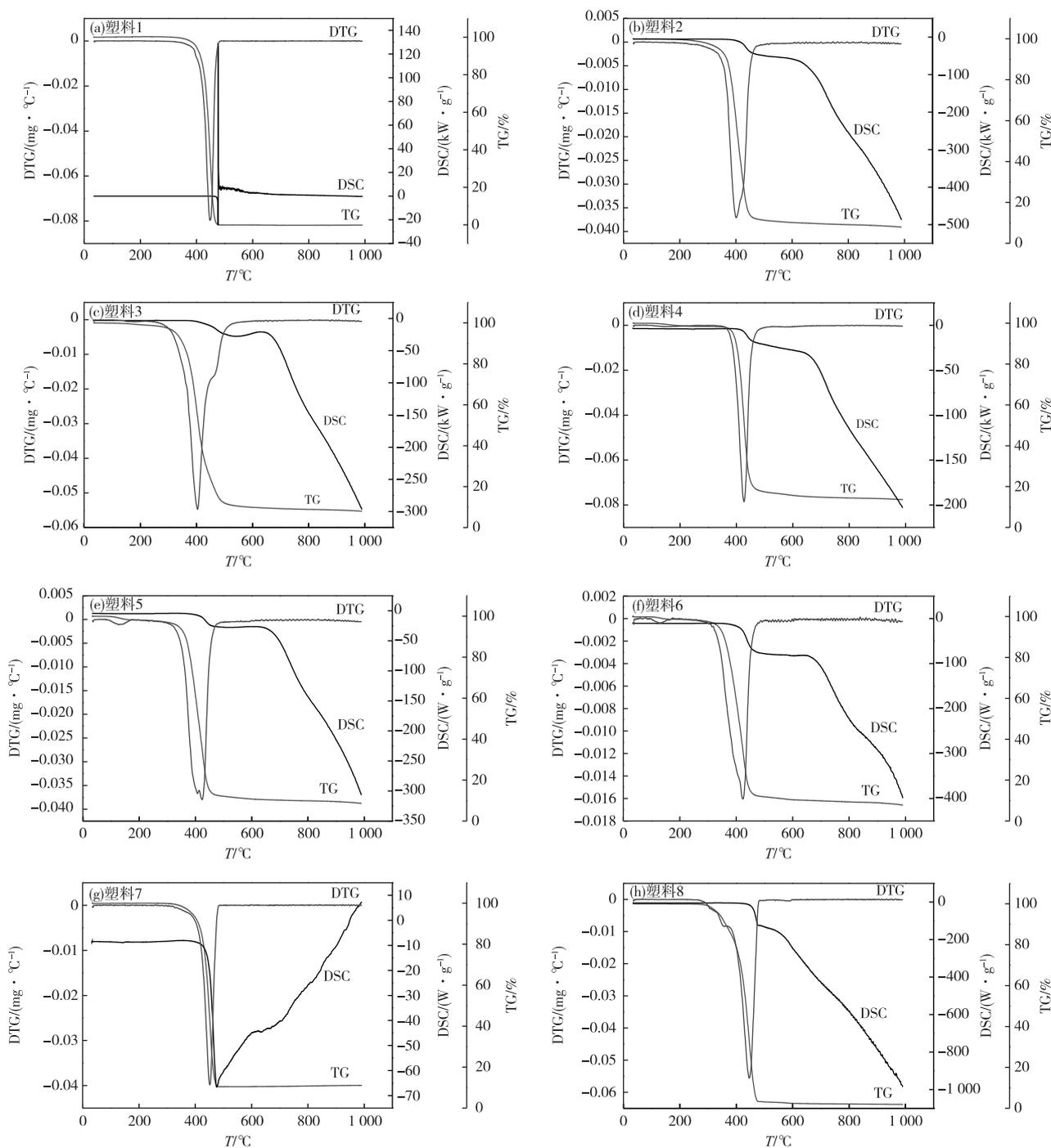


图6 8种塑料的DTG-DSC图

Fig. 6 DTG-DSC diagrams of 8 kinds of plastic

4 验证试验

根据以上各个电池组件DTG-DSC试验图谱分析结果,综合各组件的热分解温度,确定最佳热解温度为400℃,选用某研究所返回的废旧锂电池破碎分选批量精料进行扩大规模试验。该料由废旧动力电池破碎—蒸馏—细碎分选而来,除正、负极片外含

少量塑料和隔膜残余,试验投料400g精选料,打粉筛分出黑粉送样分析。综合试验条件:温度400℃、时间45min、氮气450mL/min,黑粉率66.50%,回收率97.31%。黑粉有价值成分(%):Ni 13.25、Co 14.02、Mn 12.59、Li 5.57;黑粉杂质成分(%):Cu 0.45、Al 0.33、F 1.90、Cl<0.01。

综合试验结果表明,以最佳条件热解该废旧锂

电池破碎精选料,能够达到预期目的,镍、钴、锰、锂主要元素含量较高,黑粉回收率为97.31%,铜、铝含量低于0.5%,氯含量低于0.01%,氟含量1.90%,总体与条件试验结果一致,但该黑粉氟含量偏高仍需进一步处理。

5 结论

废旧锂电池作为一种二次资源有着巨大的回收价值,在分析其主要成分热解性质的基础上开展了废旧锂电池结构产物的热解试验研究,通过分析11种塑料与隔膜、正负极片的热重分析数据,得出锂电池所有构成有机材料均可在400~500℃下完全分解,且分解产物不影响回收黑粉。在批量放大试验中精选料在该条件下可以获得良好的热解效果,黑粉平均收率可达97.31%,黑粉含铜铝<0.5%、氯<0.01%、氟<2%,为该类型资源的合理利用探明了一条新路。

参考文献

- [1] 刘国芳,赵立金,王东升.国内外锂离子动力电池发展现状及趋势[J].汽车工程师,2018(3):11-13.
LIU G F, ZHAO L J, WANG D S. Development status and trend of lithium-ion batteries in China and foreign countries[J]. Auto Engineer, 2018(3):11-13.
- [2] 朱国才.废旧动力锂离子电池回收再利用产业化进展[J].新材料产业,2018(3):31-33.
ZHU G C. Progress in the industrialization of recovery and reuse of waste power lithium-ion batteries [J]. Advanced Materials Industry, 2018(3):31-33.
- [3] RENAULT S, BRANDELL D, EDSTROM K. Environmentally-friendly lithium recycling from a spent organic Li-ion battery [J]. Journal of ChemSusChem, 2014, 7(10):2859-2867.
- [4] 袁文辉,邱定蕃,王成彦.还原熔炼失效锂离子电池的研究[J].有色金属(冶炼部分),2007(4):5-7,26
YUAN W H, QIU D F, WANG C Y. Research on reduction smelting of invalid lithium-ion batteries[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2007(4): 5-7,26.
- [5] 孙明藏,叶华,陈武杰,等.从废旧锂离子电池中回收有价值金属的研究[J].有色金属(冶炼部分),2019(3):68-72.
SUN M Z, YE H, CHEN W J, et al. Study on recovering valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(3):68-72.
- [6] SWAIN B, JEONG J, LEE J C, et al. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2007, 167(2):536-544.
- [7] CZENG X L, LI J H, SINGH N. Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review [J]. Journal of Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44(10):1129-1165.
- [8] 施丽华.从废旧三元锂离子电池中回收有价金属的新工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2018(10):77-80,90.
SHI L H. New process to recover valuable metals from spent ternary lithium-ion batteries [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2018(10):77-80,90.
- [9] 李兆年.浅谈废旧锂电池回收[J].中国粉体工业,2019(4):12-17.
LI Z N. Brief talk on recycling of waste lithium batteries[J]. China Powder Industry, 2019(4):12-17.
- [10] 陈梦君,李淑媛,邓毅,等.废旧锂离子电池正负极混合物氨浸液电沉积研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(9):25-30.
CHEN M J, LI S Y, DENG Y, et al. Study on electro-deposition of ammonia leaching solution of waste lithium ion batteries cathode and anode mixture [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(9): 25-30.
- [11] 王萌萌,张付申.废旧锂电池的机械化学处理方法与机制[J].环境工程学报,2017,11(2):1069-1074.
WANG M M, ZHANG F S. Mechanochemical recycling of spent lithium-ion battery and reaction mechanisms clarification [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(2):1069-1074.