

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.04.004

# 废旧混合正极材料还原浸出与沉淀再生研究

刘磊, 费子桐, 董鹏, 孟奇

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院 锂离子电池及材料制备  
技术国家地方联合工程实验室, 昆明 650093)

**摘要:**复杂废旧混合正极材料存在浸出率较低、成本较高、酸浸液金属分离流程较长等问题。采用硫酸为酸浸剂、 $H_2O_2$  为还原剂对废旧混合正极材料进行浸出, 采用碳酸盐共沉淀法合成三元 NCM622, 对其进行结构和形貌分析, 以及电化学性能的测试。结果表明, 浸出最优条件为: 硫酸浓度 2.5 mol/L、 $H_2O_2$  添加量 0.6 mol/L、搅拌速率 400 r/min、时间 30 min、温度 80 °C, 此条件下, Li、Ni、Co、Mn 的浸出率分别为 98.79%、97.05%、96.45% 和 96.31%。XRD 测试表明, 再生 NCM622 无杂峰, 且呈典型的  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 层状结构, SEM 显示 NCM622 颗粒大小均匀、少团聚现象。电化学测试表明, 1C 倍率下首圈放电比容量为 152.87 mAh/g, 循环 100 圈后, 容量保持率为 91.35%。

**关键词:**废旧混合正极; 还原浸出; 沉淀再生; 回收

**中图分类号:** TF803.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1007-7545(2021)04-0022-06

## Recycling of Spent Mixture Cathode Materials by Reduction Leaching and Precipitation Regeneration

LIU Lei, FEI Zi-tong, DONG Peng, MENG Qi

(Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, National and Local Joint Engineering Laboratory for Lithium-ion Batteries and Materials Preparation Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Complex waste mixed cathode materials have problems of low leaching rate, high cost and long metal separation process from acid leaching solution. These materials were leached by mixed acid precipitation method with sulfuric acid as leaching agent and  $H_2O_2$  as reductant. NCM622 was synthesized by carbonate coprecipitation method, its microstructure was characterized and its electrochemical performance was measured. The results show that leaching rate of Li, Ni, Co and Mn is 98.79%, 97.05%, 96.45% and 96.31%, respectively under the optimum conditions including sulfuric acid concentration of 2.5 mol/L,  $H_2O_2$  dosage of 0.6 mol/L, stirring rate of 400 r/min, time of 30 min, and temperature of 80 °C. XRD analysis shows that regenerated NCM622 has no impurity peak and has typical  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> layered structure. SEM shows NCM622 particles are uniform in size and less agglomerated. Electrochemical test shows that specific discharge capacity of first cycle is 152.87 mAh/g at 1C rate, and capacity retention rate is 91.35% after 100 cycles.

**Key words:** spent mixture cathode materials; reduction leaching; precipitation regeneration; recovery

收稿日期: 2020-11-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52004116); 国家重点研发计划项目(2019YFC1803501); 云南省应用基础研究计划(201901U070053); 云南省教育厅科学研究基金项目(2020J0070)

作者简介: 刘磊(1998-), 男, 云南昭通人, 本科; 通信作者: 孟奇(1989-), 男, 山东曲阜人, 博士, 讲师

日本 Sony 公司于 1990 年首先提出以碳为负极的锂离子二次电池方法,锂离子电池具有工作电压高、容量大、自放电小、循环性能好、使用寿命长、重量轻、体积小等优点<sup>[1]</sup>,在移动电话、笔记本电脑、数码相机、新能源汽车、航天航空和储能等领域广泛应用<sup>[2]</sup>。锂离子电池的平均寿命只有 3~5 a,必然会有大量的废旧锂电池产生<sup>[3]</sup>。废旧锂离子电池中主要含有正负极材料、电解质、隔膜和黏结剂<sup>[4]</sup>。不对废旧锂离子电池进行处理会导致重金属、有机物和氟等污染环境<sup>[5]</sup>。废旧锂离子电池中价值最高的是正极材料中的钴、锂、镍等有价值金属<sup>[6]</sup>。废旧锂离子电池回收不仅能缓解资源紧张局面和减少环境污染,还能带来巨大的经济效益<sup>[7]</sup>。

目前,废旧锂离子电池主要回收方法有湿法工艺和火法工艺。由于火法工艺有大量有害气体产生,对环境极不友好。湿法工艺所需条件温和、能耗小等优点而成为主要的回收方法<sup>[7]</sup>。目前,废旧锂离子电池的湿法回收技术可分为预处理、浸出、分离和再生四个过程,浸出是废旧锂离子电池回收技术中的关键步骤<sup>[6]</sup>。大规模回收的机械拆解获得废旧正极材料多为复杂的混合正极物料,而复杂混合正极材料浸出研究甚少。因此,本文采用硫酸作为酸浸剂和  $H_2O_2$  作为还原剂对废旧混合正极材料进行浸出,采用碳酸盐共沉淀法合成三元 NCM622,以助推复杂废旧混合正极材料高效回收利用。

## 1 试验部分

### 1.1 试验流程

#### 1.1.1 废旧混合正极材料制备

试验中使用的混合废旧锂离子电池是从深圳市中金岭南科技有限公司收集的。混合废正极废料是通过机械拆卸获得的。为了完全除去非金属杂质,在 800 °C 下用箱式炉煅烧 10 g 混合废正极废料,目的是为了除去电极表面的 PVDF 和导电炭,然后研磨过筛获得  $-0.075$  mm 的粉末,记为废旧混合 NCM。然后对其结构和形貌进行分析,废旧混合 NCM 的 XRD 谱见图 1,SEM 测试结果见图 2。离子体发射光谱仪(ICP-OES)测其金属元素含量为(%):Li 5.22、Ni 12.06、Co 25.94、Mn 9.25、Al 微量、Fe 微量、Cu 微量。

#### 1.1.2 废旧混合正极材料硫酸浸出试验

浸出试验基于单因素设计,考察有机酸浓度、还原剂用量、搅拌速率、浸出时间、温度等因素对各金属浸出率的影响。浸出过程的各因素初始值:硫酸

浓度 2.0 mol/L、 $H_2O_2$  添加量 0.6 mol/L、搅拌速率 300 r/min、时间 30 min、温度 80 °C。每个因素试验完成后将较优条件替换试验初始值继续下一组试验。试验完成后将金属浸出液用 0.22  $\mu$ m 的滤膜过滤,得到浸出滤液,然后采用原子吸收光谱仪(AAS)测定滤液中 Li、Ni、Co、Mn 的含量,并计算不同金属的浸出率。

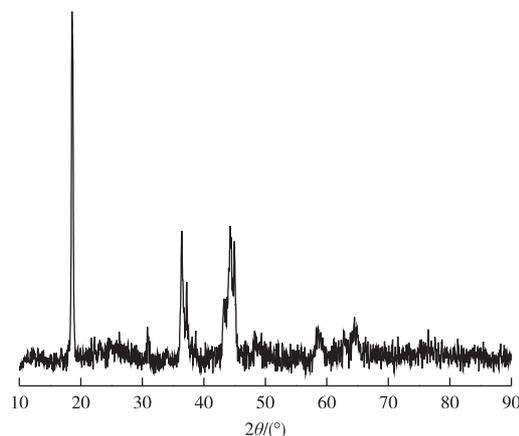


图 1 废旧混合 NCM 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of waste mixture NCM

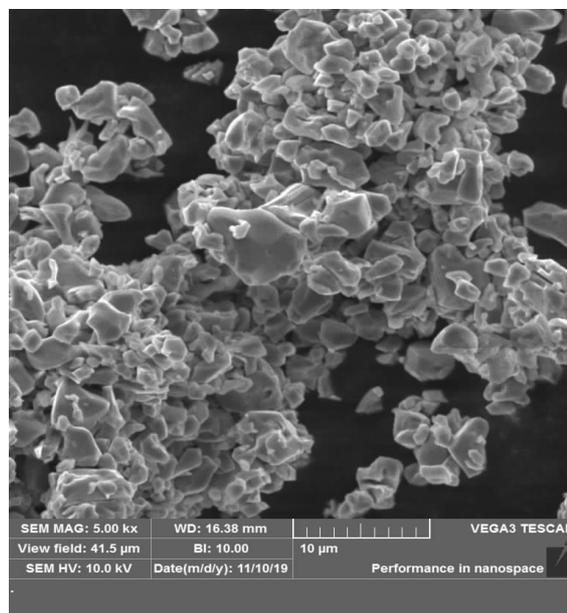
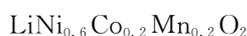


图 2 废旧混合 NCM 的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of waste mixing NCM

#### 1.1.3 沉淀法再生制备三元正极材料



称取 10 g 预处理后的废旧正极粉末,根据浸出试验取得的最优浸出体系进行浸出,得到的酸浸液过滤后采用 ICP 测试 Li、Ni、Co、Mn 金属含量。然

后用硫酸盐调节酸浸液中  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的摩尔比为 6 : 2 : 2, 选择 2 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为沉淀剂, 2 mol/L  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为螯合剂, 控制  $\text{pH}=8.5$ , 在搅拌速度 400 r/min、温度 60 °C、时间 12 h 条件下进行沉淀, 沉淀物经洗涤过滤后在 120 °C 真空干燥 10 h, 粉碎过筛可得到前驱体。前驱体与  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合, 锂与镍钴锰总和的摩尔比为 1.05 : 1。然后再进行二段煅烧, 设置升温速度为 5 °C/min, 在 450 °C 预烧 5 h, 850 °C 烧结 12 h, 然后随炉自然冷却, 制备得到再生的  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料, 记为 NCM622。

### 1.2 电极制备、半电池组装及测试

将正极材料粉末、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8 : 1 : 1 在玛瑙研钵中研磨 30 min 充分混合。加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 研磨均匀(浆料为拉丝黏稠状)后涂于铝箔上, 在 80 °C 真空干燥 2 h 后得到正极片。上述正极片经过辊压机后, 在分析天平上称取上述正极片的活性物质重量并记录。以上述材料为正极片, 金属锂片为负极, 电解液为  $\text{LiPF}_6 + \text{EC}/\text{DMC}/\text{EMC}$  溶液。在充满氩气的手套箱中组装电池。

### 1.3 表征测试

采用 X-射线衍射(Mini flex)分析样品的物相结构、晶格参数, 扫描电子显微镜(TESCAN VEGA3)观察材料的形貌, 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)分析样品中各种元素的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 废旧混合正极物料分析

如图 1 所示, Al、Fe 和 Cu 杂质被氧化形成相应的氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{CuO}$ 。碳化合物在 800 °C 的高温下燃烧分解, 因此没有 C 的峰。废旧混合 NCM 中包含少量 Al、Fe 和 Cu。Al 和 Cu 可能分别来自正极和负极集电体, 铁可能来自电池盒。废料中 Al、Fe、Cu 杂质的含量相对较少, 意味着在拆解过程中杂质控制较好。此外,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  的相也出现在图 1 中, 证明废旧正极粉末由各种废锂离子电池的正极材料组成。从图 2 可以看出, 废旧正极粉末经过煅烧处理后, 颗粒表面絮状物 PVDF 或导电碳几乎全部消失, 整体明亮清晰, 并且团聚现象较少。颗粒大小为 0.91~7.2  $\mu\text{m}$ , 平均粒径为 2.4  $\mu\text{m}$ 。

### 2.2 废旧混合正极材料浸出单因素试验

为了研究硫酸浓度(1~3 mol/L)对复杂正极材

料中不同金属浸出的影响, 在温度 80 °C, 浸出时间 30 min,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度 0.6 mol/L, 搅拌速率 300 r/min 的条件下进行浸出试验, 结果如图 3a 所示。可以看出, 随着硫酸浓度从 1 mol/L 增加到 3 mol/L, 金属浸出率也大幅增加。当硫酸浓度超过 2.5 mol/L 时, 浸出率增加变缓, 表明硫酸的最佳浓度为 2.5 mol/L, 此时 Li、Ni、Co 和 Mn 的浸出率分别达到 98.23%、96.77%、95.31% 和 95.83%。

在温度 80 °C、浸出时间 30 min、硫酸浓度 2.5 mol/L、搅拌速率 300 r/min 的条件下, 改变进行  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度(0.2~1.0 mol/L)进行浸出试验, 考察  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对复杂正极材料中不同金属浸出的影响, 结果如图 3b 所示。当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度从 0.2 mol/L 增加到 0.8 mol/L 过程中, 浸出率明显增加; 随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度从 0.6 mol/L 增加到 1 mol/L, 浸出率变化较小, 因此, 最佳的还原剂浓度为 0.6 mol/L, 在最优条件下, Li、Ni、Co 和 Mn 的浸出率分别可以达到 98.23%、96.77%、95.31% 和 95.83%。研究<sup>[8-9]</sup>表明, 用  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为还原剂可以显著降低正极材料中金属的价态。Ni、Co、Mn 的价态降至 +2 价, 可以破坏氧与过渡金属形成的  $\text{MO}_6$  化合键, 降低氧对过渡金属的吸附, 有利于金属元素的浸出。

在温度 80 °C、浸出时间 30 min、硫酸浓度 2.5 mol/L、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度 0.6 mol/L 的条件下, 考察浸出过程中搅拌速率(200~500 r/min)对正极材料中不同金属浸出的影响, 结果如图 3c 所示。当搅拌速率从 200 r/min 提高到 400 r/min 时, 浸出率增加速率较快, 400~500 r/min 时增加变缓。因此最佳搅拌速率为 400 r/min, 此时, Li、Ni、Co 和 Mn 的浸出率分别为 98.79%、97.05%、96.45% 和 96.31%。

在温度 80 °C、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度 0.6 mol/L、硫酸浓度 2.5 mol/L、搅拌速率 400 r/min 的条件下, 进行浸出时间(10~90 min)条件试验, 结果如图 3d 所示。可以看出, 浸出反应在前 30 min 进行迅速, 浸出时间超过 30 min 后, 金属浸出率缓慢增加, 原因主要是动力学限制了金属的浸出, 一定温度下, 必须延长浸出时间来增强反应物从表面到内核的扩散。因此, 最佳反应时间为 30 min。在此条件下, Li、Ni、Co 和 Mn 的浸出率分别达到 98.79%、97.05%、96.45% 和 96.31%。

温度对金属浸出率的影响最大, 从动力学角度分析来看, 温度的提高可以极大地降低反应的活化能, 加快反应的速率。在浸出时间 30 min、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度 0.6 mol/L、硫酸浓度 2.5 mol/L、搅拌速率 400 r/min

的条件下探究温度(60~90 ℃)对金属浸出率的影响,结果见图 3e。随着温度从 60 ℃增加到 80 ℃,浸出率增加显著,温度从 80 ℃增加到 90 ℃过程中,

浸出率增幅较少,因此,最佳反应温度为 80 ℃,此时,Li、Ni、Co 和 Mn 的浸出率分别达到 98.79%、97.05%、96.45%和 96.31%。

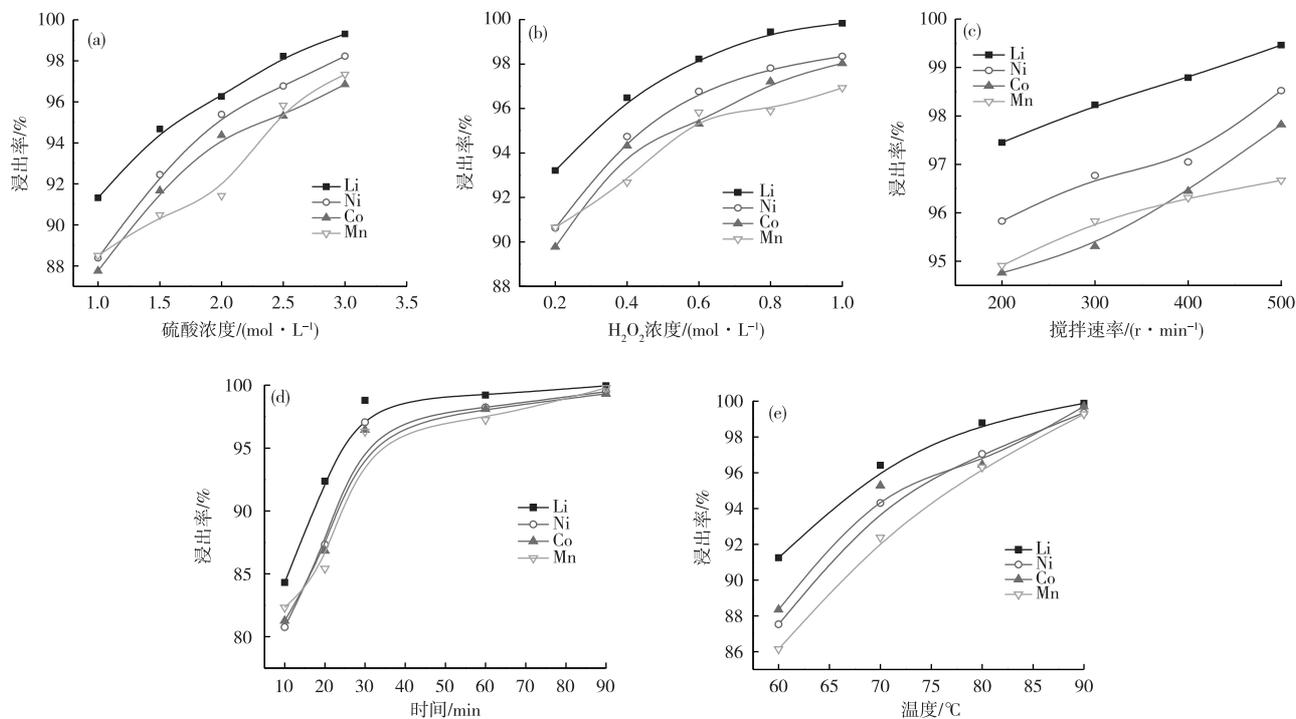


图 3 各影响因素在不同条件下对浸出率的影响  
Fig. 3 Influence of various influencing factors on leaching rate under different conditions

综上,浸出过程的最优条件为:硫酸浓度 2.5 mol/L、 $H_2O_2$  添加量 0.6 mol/L、搅拌速率 400 r/min、时间 30 min、温度 80 ℃。在此最优条件下,Li、Ni、Co、Mn 的浸出率分别为 98.79%、97.05%、96.45%和 96.31%。

### 2.3 再生材料性能研究

图 4 为再生 NCM622 正极材料的 XRD 谱,可以看出,NCM622 正极材料具有  $\alpha$ - $NaFeO_2$  型层状岩盐结构,同时图中无杂峰,且(006)/(012)和(018)/(110)峰分裂较为明显,证明再生正极材料形成了较好的层状结构。因此,试验制备的再生 NCM622 正极材料有较好的电化学性能,锂离子的扩散也较好。从图 5 的再生 NCM622 正极材料高倍率下的 SEM 形貌可看出较为明显的缝隙,这是由很多一次小颗粒形成的二次颗粒,且颗粒形状为类球形,具有较好的完整度和均匀性,整体明亮清晰。颗粒大小为 1.14~10.04  $\mu\text{m}$ ,平均粒径为 4.97  $\mu\text{m}$ 。

图 6 为再生 NCM622 正极材料的循环放电比容量及库伦效率图。在 1C 倍率下,通过对再生 NCM622 正极材料的首次充放电测试,可以明显地

看出,NCM622 在前 4 圈激活过程中,放电比容量明显衰减,从 152.87 mAh/g 衰减到 146.59 mAh/g,随着循环次数逐渐增加,最终稳定在 139.65 mAh/g 左右。而库伦效率第一次循环只有 88.12%,在循环 4~5 次后,稳定在 99%以上。可见,再生 NCM622 正极材料具有较好的循环性能和库伦效率。

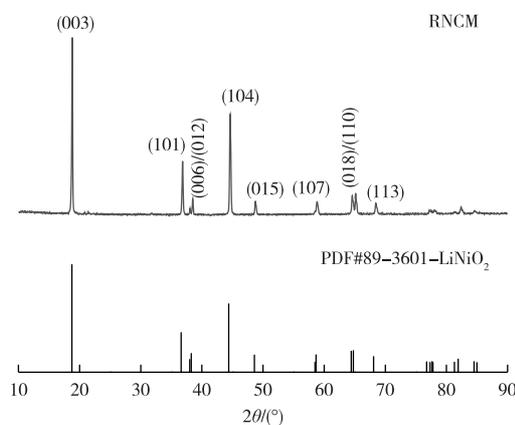


图 4 再生 NCM622 正极材料的 XRD 谱  
Fig. 4 XRD pattern of the regenerated NCM622

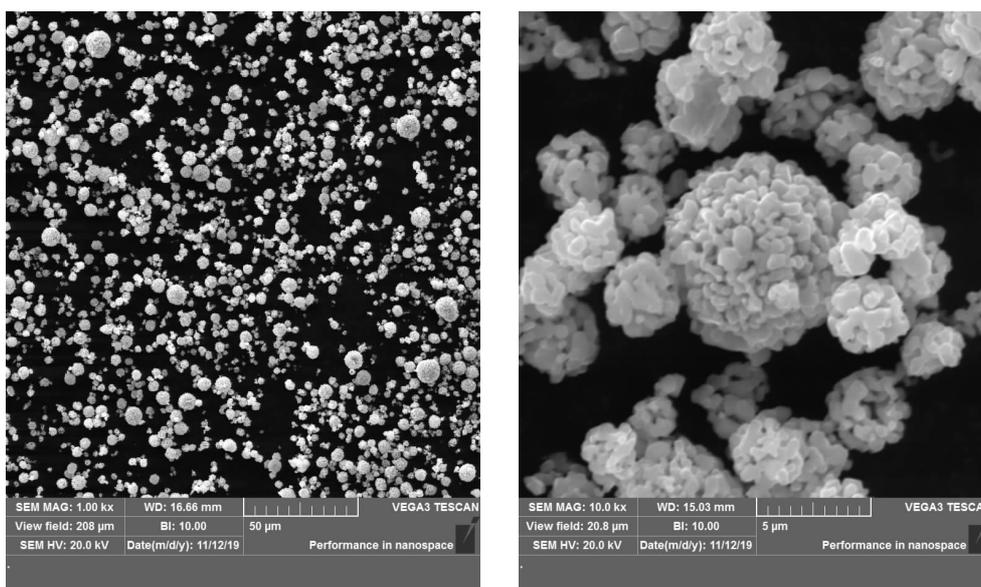


图5 再生 NCM622 正极材料的 SEM 形貌  
Fig. 5 SEM images of regenerated NCM622

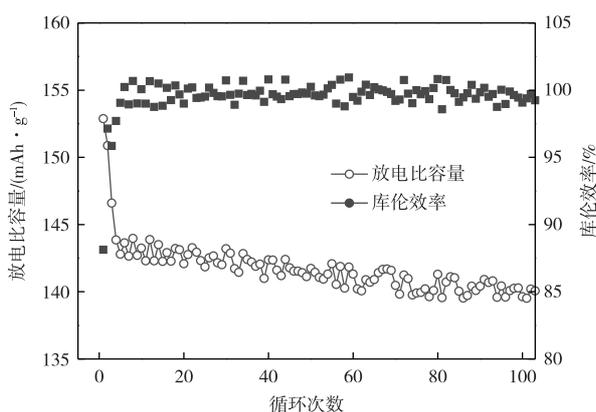


图6 再生 NCM622 正极材料的  
循环放电比容量及库伦效率图

Fig. 6 Coulombic efficiency and specific capacity  
of cyclic discharge of regenerated NCM622

### 3 结论

1) 硫酸为酸浸剂、 $H_2O_2$  为还原剂的浸出体系浸出废旧混合正极材料的最优条件为: 硫酸浓度 2.5 mol/L、 $H_2O_2$  添加量 0.6 mol/L、搅拌速率 400 r/min、时间 30 min、温度 80℃。在此条件下, Li、Ni、Co、Mn 的浸出率分别为 98.79%、97.05%、96.45% 和 96.31%。

2) 再生 NCM622 正极材料的 XRD 和 SEM 检测分析显示, 再生正极材料无杂峰且层状结构良好, 正极材料的颗粒大小均匀和少团聚现象。

3) 再生 NCM622 正极材料 1C 倍率下首圈放电比容量为 152.87 mAh/g, 循环 100 圈后, 放电比容量为 139.65 mAh/g, 容量保持率为 91.35%。

### 参考文献

- [1] 梁卫春, 郭欢, 吴理觉, 等. 锂离子电池正极材料  $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$  的制备与性能研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(11): 51-55.  
LIANG W C, GUO H, WU L J, et al. Synthesis and performance study of  $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$  cathode materials for lithium ion battery[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(11): 51-55.
- [2] ARSHAD F, LI L, AMIN K, et al. A comprehensive review of the advancement in recycling the anode and electrolyte from spent lithium ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(36): 13527-13554.
- [3] MENG Q, ZHANG Y J, DONG P, et al. A novel process for leaching of metals from  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$  material of spent lithium ion batteries; Process optimization and kinetics aspects [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 61: 133-141.
- [4] SHI Y, ZHANG M H, MENG Y S, et al. Ambient-pressure relithiation of degraded  $Li_xNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$  ( $0 < x < 1$ ) via eutectic solutions for direct regeneration of lithium-ion battery cathodes[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(20): 1900454-1-1900454-9.
- [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] ZHANG R H, ZHENG Y D, YAO Z Y, et al. Systematic study of Al impurity for NCM622 cathode materials[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(26): 9875-9884.
- [7] 张朝晖, 吴梅, 刘佰龙, 等. 锂离子正极材料  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  结构及性能[J]. *有色金属工程*, 2019, 9(3): 1-6.
- ZHANG Z H, WU M, LIU B L, et al. Structure and Properties of  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2019, 9(3): 1-6.
- [8] LIU B R, HUANG Q, SU Y F, et al. Synthesis of Ni-rich cathode material from maleic acid-leachate of spent lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(21): 7839-7850.
- [9] CHEN D D, RAO S, WANG D X, et al. Synergistic leaching of valuable metals from spent Li-ion batteries using sulfuric acid-L-ascorbic acid system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124321. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124321.

---

### (上接第 13 页)

- YU X, SONG L T, TENG Y G. Pollution analysis and ecological environment risk assessment of heavy metals in soils of a Pb-Zn mine in Hunan province[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2016, 35(5): 27-32.
- [3] 郑瑶. 土壤重金属镉污染的危害及治理分析[J]. *中国新通信*, 2020, 22(14): 239-240.
- ZHENG Y. Analysis on the harm and treatment of soil heavy metal cadmium pollution [J]. *China New Telecommunications*, 2020, 22(14): 239-240.
- [4] 綦崢, 齐越, 杨红, 等. 土壤重金属镉污染现状、危害及治理措施[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(7): 2286-2294.
- QI Z, QI Y, YANG H, et al. Status, harm and treatment measures of heavy metal cadmium pollution in soil[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(7): 2286-2294.
- [5] 张小俊. 土壤重金属污染及其危害[J]. *农业开发与装备*, 2020(10): 109-110.
- ZHANG X J. Soil heavy metal pollution and its harm[J]. *Agricultural Development & Equipments*, 2020(10): 109-110.