

热处理温度对车用锂电池 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极回收粉末性能的影响

郭斌峰¹, 韦翠翠¹, 马心坦²

(1. 郑州工业应用技术学院机电工程学院, 河南 郑州 451100;
2. 河南科技大学车辆与交通工程学院, 河南 洛阳 471000)

摘要:将锂电池镍钴锰正极回收粉末试样预处理后再升温到相应的热处理温度下完成煅烧过程。通过实验测试的手段分析其组织演变及充放电性能。研究表明,提高热处理温度后,试样可以保持稳定晶型结构,当电池发生失效后依然可以在材料主体中形成良好的层状组织。逐渐提高材料的处理温度后,阳离子发生了更大程度混排。试样保持团聚体结构,颗粒尺寸约 $9\ \mu\text{m}$,在颗粒间形成了部分黏结物。经过 700°C 与 800°C 烧结后试样表面形成光滑结构,已经观察不到小颗粒。试样首次充放电得到初始试样容量为 $7.05\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,随着温度上升,材料发生了初始放电比容量增大的趋势, 800°C 时获得最大值。逐渐提高温度后,容量保持率减小,热处理温度 800°C 时获得了高放电比容量与高容量保持率的较优综合性能。

关键词:锂电池;正极材料;热处理温度;微观组织;充放电;回收

中图分类号:O69

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)09-0145-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.09.029

Effect of heat treatment temperature on performance of recovered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode powder from automotive lithium batteries

GUO Bin-feng¹, WEI Cui-cui¹, MA Xin-tan²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Zhengzhou University of Industrial Technology, Zhengzhou 451100, China; 2. School of Vehicle and Transportation Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, China)

Abstract: Ni, Co and Mn powder samples recovered from the cathodes of lithium batteries are selected as the objects, and pretreated and then heated to the corresponding heat treatment temperature to complete the calcination process. The microstructure evolution and charge-discharge performance of the samples are analyzed by experimental test. Results show that the samples can keep stable crystal structure after increasing the heat treatment temperature, and a good layered structure can still be formed in the material body after the battery failure. Cations are mixed to a greater extent when the treatment temperature of the material is gradually increased. The samples maintain the aggregate structure with particle size of about $9\ \mu\text{m}$, and some adhesives are formed among particles. After sintering at 700°C and 800°C , the samples surface forms a smooth structure, and no small particles are observed. The initial capacity of the sample is $7.05\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ after the first cycle of charge and discharge. With the increasing temperature, the initial specific capacity of the material increases, and the maximum value is obtained at 800°C . When the temperature rises gradually, the capacity retention rate decreases. The optimal comprehensive performance with high discharge specific capacity and high capacity retention rate both are obtained at 800°C .

Key words: lithium battery; cathode material; heat treatment temperature; microstructure; charge and discharge; recycling

锂电池因具备高能量密度与良好充放电循环性能,被广泛应用于新能源汽车动力中。根据前期文献统计数据可知,到2022年,国内汽车动力电池的需求将增长至 $130\ \text{GW}\cdot\text{h}$,同时报废电池量也将增加至 $33\ \text{GW}\cdot\text{h}^{[1-3]}$ 。面对不断增加的废旧锂电池,如何对其高效回收已经成为一项紧迫课题。首先,从

环境影响层面考虑,当废旧锂电池进入周边环境之后,会对土壤、水体等造成较大危害,其中,组成锂电池电极的 Ni、Co、Mn 等重金属离子经过长期渗透后进入土壤,引起水体污染,并且含氟电解液也会跟水发生反应形成 HF 剧毒产物^[4];其次,锂电池存在许多宝贵的金属资源,面对当前 Li 等金属资源紧缺的

收稿日期:2020-10-24;修回日期:2021-07-16

基金项目:河南省高等教育教改基金项目(2019SJGLX512);河南省高等学校重点科研项目(15A460019)

作者简介:郭斌峰(1977-),男,硕士,讲师,主要从事车辆工程设计方面的研究,gbf19770311@126.com。

局面,急需采取有效措施对其实施回收利用^[5]。

在锂电池中,镍钴锰酸锂正极材料可以满足较长循环寿命与优异倍率性能。目前,三元材料的回收包括以下 2 种处理方式:第 1 种是按照分步过程实现金属回收,通过酸浸泡、去除杂质、沉淀处理的流程回收试样中包含的有价值金属^[6-10]。Hu 等^[11]先在粉末里加入 NaOH 溶液使残留的 Al 充分溶解,接着煅烧经过配碳处理的粉末,生成 Li_2CO_3 与金属氧化物成分,最后进行酸浸并对溶液进行蒸发得到干燥的高纯金属盐;第 2 种是利用沉淀过程处理浸出液得到包含三元成分的正极材料^[12-15]。其中, Li 等^[16]先对浸出液净化处理,之后利用直接合成的方法制备得到正极前驱体与 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 复合结构,上述方法制得了具有优异综合性能的三元材料。与金属分步回收的方式相比,采用回收电池材料的处理工艺能够大幅缩减回收步骤,达到更优节能效果,但到目前为止关于这方面的研究还不够深入,实际回收工艺尚未达到成熟的程度,还需开展进一步深入探讨。

笔者选择锂电池三元试样作为测试对象,将其预处理后再对其升温到相应的温度下完成煅烧过程,对比了不同热处理温度下材料性能恢复状态的差异性。

1 实验

1.1 材料处理

对电池进行拆解后,再将正极片从中剥离,裁剪为尺寸为 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的方块外形,接着利用 NMP 溶液对三元正极片实施超声处理,待铝箔表面的粉末全部发生脱落后再将铝箔取出,之后继续进行过滤、洗涤并充分干燥获得 S000 粉末。采用蒸馏方法处理 NMP 完成回收过程。把上述黑色粉末依次升温到 $500\sim 900^\circ\text{C}$ 的不同温度下进行 5 h 热处理,把各温度下生成的产物依次表示成 S500、S600、S700、S800、S900。从中选择部分粉末并加入适当比例的碳酸锂,经过充分球磨混合处理使各成分形成均匀分散状态,接着升温至 800°C 保温 5 h,将所得产物表示成 SL800。

1.2 材料表征

利用 Avio200 型等离子体发射光谱仪(ICP)测定了试样内各元素组成比例;利用 TG209-F3 型热分析仪测定试样设置合适热处理温度下的元素含量;利用 Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪测

定试样残余成分;利用 Bucker D8 Advance 型 X 射线衍射仪器表征了各试样的晶体组织结构;利用 ZEISSUltra 55 型扫描电镜测定试样微观组织。

按照 2025 型扣式电池的结构对试样进行了电化学性能表征。根据质量比 8:1:1 的条件称量正极试样、PVDF、乙炔黑,之后加入溶剂 NMP 进行充分混合获得浆料,并将其涂覆到铝箔表面。经过充分干燥后,选择锂片作为对电极进行组装得到扣式电池。充放电测试在室温条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 试样特征表征

未热处理试样的热重曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出,试样温度从室温上升至 300°C 期间质量损失了 1.6%,此时主要是因为乙炔黑发生损失而引起材料质量的减少。当温度介于 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内时,质量损失为 1.95%,该阶段主要是因为 PVDF 分解而引起的结果。当温度达到 600°C 以上时,材料质量进入相对稳定的阶段。

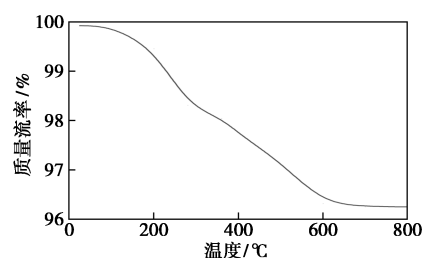


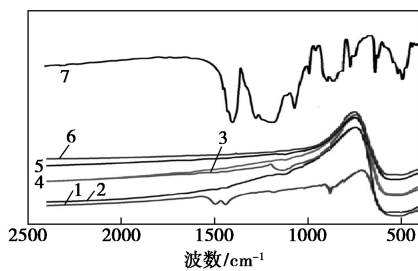
图 1 未热处理试样的热重曲线

2.2 热处理温度对试样再生性能影响

根据 ICP 测得不同温度下烧结后的材料元素摩尔分数如表 1 所示。由表 1 中可以看出,提高热处理温度后,金属离子比值 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})$ 保持基本稳定, Li 含量则在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 温度区间内出现了升高的变化趋势,温度到达 700°C 以上时又进入降低的变化阶段。各样品中的锂比例存在一定的差异主要是因为试样会与残余锂发生反应,由此提高了材料的锂含量。同时当温度上升后,还会引起锂的进一步挥发,导致锂比例下降。对热处理前后试样进行红外光谱测试,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,此时在试样内形成了 PVDF 的特征峰,其中, S500、S600 发生了 PVDF 峰强度持续减小的趋势,而 S700、S800、S900 已经观察不到 PVDF 特征峰,表明当温度达到 700°C 时能够使试样内的 PVDF 被充分去除。

表 1 根据 ICP 测得不同温度下烧结后的材料元素摩尔分数

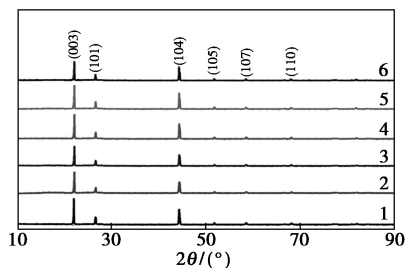
试样	Li	Ni	Co	Mn	O
S000	0.996	0.485	0.226	0.193	1.886
S500	0.903	0.492	0.225	0.185	1.882
S600	0.926	0.493	0.225	0.187	1.885
S700	0.948	0.493	0.227	0.188	1.883
S800	0.931	0.492	0.226	0.188	0.884
S900	0.902	0.494	0.226	0.189	1.885



1—S000;2—S500;3—S600;4—S700;5—S800;6—S900

图 2 不同热处理温度下试样的红外光谱

图 3 是不同热处理温度下试样的 XRD 谱图。从图 3 中可以看出,所有试样晶体结构都属于六方晶系,可以保持稳定晶型结构,试样热处理后也没有形成其他的杂质衍射峰,说明此时并没有混入杂质成分。对 XRD 谱图进行拟合计算获得的晶胞参数结果如表 2 所示,可以根据 a 与 c 比值来分析层状结构特征,其中, c/a 比值达到 4.9 以上时主要形成了有序层状结构,随着比值的提高,层状结构含量也随之提升。从表 2 中可以看出,所有试样的 c/a 都达到了 4.9 以上,可以推断当电池发生失效后依然可以在材料主体中形成良好的层状组织。同时也可以明显看到,以更高温度处理后获得的材料晶体组织 c 值也更大。通常情况下,提高层状结构的 c 值后,越容易发生锂的脱嵌现象。可以根据 I_{103}/I_{104} 的比值来判断阳离子发生混排的情况,当该值越大时,说明层状材料内 Li^+ 与 Ni^{2+} 发生混排的程度也越小,



1—S000;2—S500;3—S600;4—S700;5—S800;6—S900

图 3 不同热处理温度下试样的 XRD 谱

表 2 不同热处理温度下试样的晶胞参数

试样	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	c/a	$V/\text{Å}^3$	I_{103}/I_{104}
S000	2.871	13.852	5.126	98.452	1.596
S500	2.882	13.861	5.088	98.623	1.885
S600	2.893	13.859	5.043	98.841	1.742
S700	2.895	13.851	5.012	98.882	1.623
S800	2.894	13.896	5.036	98.963	1.426
S900	2.906	13.904	5.033	99.126	1.402

同时发现,逐渐提高材料的处理温度后,阳离子发生了更大程度的混排。

不同热处理温度下试样的 SEM 图如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,对试样进行 NMP 处理后依然保持团聚体结构,颗粒尺寸约 $9\ \mu\text{m}$,并且在颗粒间形成了部分黏结物,其组成主要为乙炔黑与正极黏结剂。根据试样热重测试结果也可以发现存在黏结剂与乙炔黑。经过 500°C 与 600°C 烧结处理后,已经观察不到颗粒间存在的黏结物,此时形成了一些细小粉末颗粒,这主要是由于 PVDF 发生分解后形成的产物。继续提高温度后, PVDF 与乙炔黑都发生了分解,经过 700°C 与 800°C 烧结后试样表面形成了光滑结构,已经观察不到小颗粒。进一步提高温

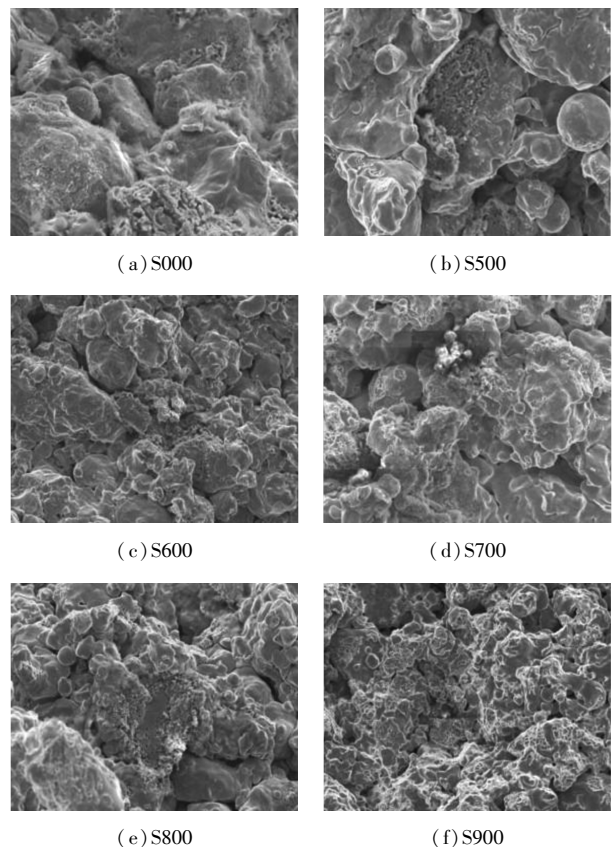
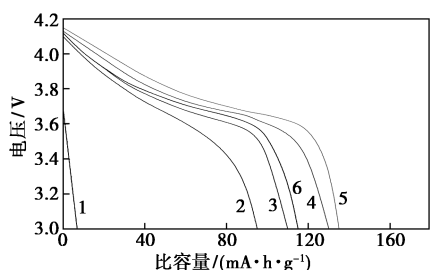


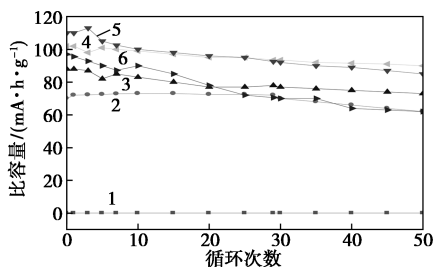
图 4 不同热处理温度下试样的 SEM 图

度至 900℃ 时,材料内形成了小颗粒粉末,这是由于当温度太高的情况下,一些低结合力的小颗粒与团聚体发生了脱离并散落到了材料之间。根据 SEM 形貌可以判断,700℃ 与 800℃ 属于处理三元电池试样的较佳温度。

对试样进行电化学性能测试时,将其组装成半电池结构,之后在室温下完成充放电测试,电压介于 3.0~4.2 V 之间。先对试样施加 17 mA/g 电流完成活化处理,再以 119.2 mA·h/g 电流密度测试 50 次充放电循环过程。不同热处理温度下试样的首次充放电曲线如图 5(a) 所示。由图 5(a) 中可以看出, S000~S900 试样首次放电比容量依次为 6.97、99.4、116.3、130.1、135.2 mA·h/g 与 119.2 mA·h/g。其中,初始试样比容量为 7.05 mA·h/g,随着热处理温度的上升,材料发生了初始放电比容量增大的趋势,800℃ 时获得最大值,到 900℃ 又发生了比容量减小。以 119.2 mA·h/g 电流对试样进行循环测试得到的不同热处理温度循环性能结果如图 5(b) 所示。从图 5(b) 中可以看出,逐渐提高热处理温度后,发生了比容量保持率减小现象,其中, S800 时获得了高放电比容量与高比容量保持率的较优综合性能。



(a) 首次充放电曲线



(b) 循环性能图

1—S000; 2—S500; 3—S600; 4—S700; 5—S800; 6—S900

图 5 不同热处理温度下试样的首次充放电曲线和循环性能图

根据 ICP 测试结果可知,继续增加锂源进行煅烧后获得的材料分子组成为 $\text{Li}_{1.011} \text{Ni}_{0.507} \text{Co}_{0.201} \text{Mn}_{0.292} \text{O}_2$,表明采用添加锂煅烧的方式能够对试样

锂缺失问题起到一定的弥补作用。

3 结论

(1) 提高热处理温度后,金属离子比值 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) : n(\text{Mn})$ 保持基本稳定。温度 700℃ 时能够使试样内 PVDF 被充分去除。试样可以保持稳定晶型结构,当电池发生失效后依然可以在材料主体中形成良好的层状组织。逐渐提高材料的处理温度后,阳离子发生了更大程度混排。

(2) 对试样进行 NMP 处理后依然保持团聚体结构,颗粒尺寸约 9 μm ,在颗粒间形成了部分黏结物。经过 700℃ 与 800℃ 烧结后试样表面形成光滑结构,已经观察不到小颗粒。

(3) 试样首次充放电得到初始试样比容量为 7.05 mA·h/g,随着热处理温度的上升,材料发生了初始放电比容量增大的趋势,800℃ 时获得最大值。逐渐提高温度后,比容量保持率减小,热处理温度 800℃ 时获得了高放电比容量与高比容量保持率的较优综合性能。

参考文献

- [1] 朱国才,何向明.废旧锂离子动力电池的拆解及梯次利用[J].新材料产业,2017,(9):43-46.
- [2] Zeng X, Li J, Liu L. Solving spent lithium-ion battery problems in China: Opportunities and challenges [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015, 52: 1759-1767.
- [3] Georgi-maschler T, Friedrich B, Weyhe R, et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2012, 207(6): 173-182.
- [4] Zou H, Gratz E, Apelian D, et al. A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries [J]. Green Chemistry, 2013, 15(5): 1183-1191.
- [5] Chen X, Luo C, Zhang J, et al. Sustainable recovery of metals from spent lithium-ion batteries: A green process [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(12): 3104-3113.
- [6] Li L, Dunn J B, Zhang X X, et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment [J]. Journal of Power Sources, 2013, 233(233): 180-189.
- [7] Nayaka G P, Manjanna J, Pai K V, et al. Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids [J]. Hydrometallurgy, 2015, 151: 73-77.
- [8] Zeng X, Li J, Shen N B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 295: 112-118.

(下转第 154 页)

3 结论

以榛子蛋白提取率为指标,通过球磨联合超声波方法研究超声时间、超声功率、榛子粉中位粒径及液料比对榛子蛋白提取率的影响,利用响应面优化得到榛子蛋白的最佳提取工艺。结果表明,超声时间为 8 min、超声功率为 180 W、榛子粉中位粒径为 10.96 μm 、液料比为 25 mL/g 时,榛子蛋白提取率可达 84.7%。球磨联合超声波是一种从脱脂榛子中提取蛋白的有效手段,具有提取率高、效率高、成本低等优点。该研究方法可为其他植物蛋白质的提取提供一定的理论参考和应用基础。

参考文献

- [1] 全梦卓. 榛子综合利用的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [2] Alasalvar C, Shahidi F, Liyanapathirana C M, *et al.* Turkish tumbul hazelnut (*corylus avellana* L.). 1. Compositional characteristics[J]. *Agric Food Chem*, 2003, 51(13): 3790–3796.
- [3] Lainas K, Alasalvar C, Bolling B W. Effects of roasting on proanthocyanidin contents of Turkish Tumbul hazelnut and its skin[J]. *Journal of Functional Foods*, 2016, 23: 647–653.
- [4] 时德通, 吕佼, 王旭旭, 等. 榛子蛋白提取工艺及性能研究进展[J]. *食品工业*, 2018, 39(10): 286–289.
- [5] Sui X, Jiang L, Li Y, *et al.* The study on extracting protein from hazelnut kernel by aqueous enzymatic extraction method[J]. *Procedia Engineering*, 2011, 15: 4661–4672.
- [6] 潘晶. 棉籽粕蛋白的制备及其性质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2010.
- [7] Zhang Y, Wang B, Zhang W, *et al.* Effects and mechanism of dilute acid soaking with ultrasound pretreatment on rice bran protein extraction[J]. *Journal of Cereal Science*, 2019, 87: 318–324.
- [8] 纪桢, 许佳林, 王欣欣, 等. 球磨法制备富硒绿茶粉工艺优化[J]. *食品工业科技*, 2018, 40(7): 161–165.
- [9] 马艳弘, 孟勇, 崔晋, 等. 牛蒡多酚超声辅助酶法提取工艺及抗氧化活性[J]. *食品与生物技术学报*, 2020, 1: 38–45.
- [10] 杨正坤, 王秀丽, 龙施华, 等. 考马斯亮蓝染色法测定大豆茎叶中蛋白质含量[J]. *湖北农业科学*, 2012, 20: 4610–4612.
- [11] Gorguc, Ahmet, Bircan, *et al.* Sesame bran as an unexploited by-product; Effect of enzyme and ultrasound-assisted extraction on the recovery of protein and antioxidant compounds[J]. *Food Chemistry*, 2019, 283(15): 637–645.
- [12] Pereira G A, Silva E K, Peixoto A, *et al.* Obtaining a novel mucilage from mutamba seeds exploring different high-intensity ultrasound process conditions[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 55: 332–340.
- [13] Shun T S, Madona Y, Yasuhiro S, *et al.* Mechanical cell disruption of microalgae for investigating the effects of degree of disruption on hydrocarbon extraction[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2017, 12: 454–467.
- [14] Wang Y X, Lu Z X. Optimization of processing parameters for the mycelial growth and extracellular polysaccharide production by *Boletus* spp. ACCC 50328[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(3/4): 1043–051.
- [15] Wang Q Y, Dong X, Yang J, *et al.* Vesicle based ultrasonic-assisted extraction of saponins in *Panax notoginseng*[J]. *Food Chemistry*, 2019, 303: 1–9.
- [16] 李艳, 郑亚军. 杏仁分离蛋白提取工艺的研究[J]. *现代食品科技*, 2007, 23(1): 57–59.
- [17] 阙俊鹏, 阮长青, 王立东, 等. 大麦芽根蛋白提取工艺条件优化[J]. *食品科学*, 2012, 22: 95–98.
- [18] Shun T S, Madona Y, Yasuhiro S, *et al.* Mechanical cell disruption of microalgae for investigating the effects of degree of disruption on hydrocarbon extraction[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2017, 12: 454–467. ■
- [9] Nayaka G P, Pai K V, Santhosh G, *et al.* Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 161: 54–57.
- [10] Weng Y, Xu S, Huang G, *et al.* Synthesis and performance of $\text{Li}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{(1-x)}\text{Mg}_x]\text{O}_2$ prepared from spent lithium ion batteries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 246–247(4): 163–172.
- [11] Hu J, Zhang J, Li H, *et al.* A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 351: 192–199.
- [12] Yang Y, Huang G, Xie M, *et al.* Synthesis and performance of spherical $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, regenerated from nickel and cobalt scraps[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 165: 358–369.
- [13] Sa Q, Gratz E, He M, *et al.* Synthesis of high performance $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ from lithium ion battery recovery stream[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 140–145.
- [14] Yao L, Yao H, Xi G, *et al.* Recycling and synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries using *D, L*-malic acid[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(8): 1833–1840.
- [15] Yao L, Feng Y, Xi G. A new method for the synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(55): 44107–44114.
- [16] Li J, Li H, Dahn J R, *et al.* Synthesis of single crystal $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ for lithium ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(14): 3529–3537. ■

(上接第 148 页)