

引用格式: 李宗润, 钟媛媛, 李鹏飞, 等. 三元锂电池黄铁矿硫酸化焙烧选择性提锂研究[J]. 中国材料进展, 2024, 43(6): 494–502.

LI Z R, ZHONG Y Y, LI P F, *et al.* Study on Selective Lithium Extraction from Pyrite Sulfation Roasting in Ternary Lithium Batteries[J]. Materials China, 2024, 43(6): 494–502.

特约专栏

三元锂电池黄铁矿硫酸化焙烧选择性提锂研究

李宗润, 钟媛媛, 李鹏飞, 邹景田, 陆昕宇, 王小玮, 张佳峰

(中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 随着新能源汽车的迅猛普及, 锂盐需求呈现急剧增长, 进而制约了锂离子电池的快速发展。如何高效回收废旧锂离子电池中的锂元素成为缓解这一矛盾的重要课题。然而, 现有的回收工艺更加偏向对镍和钴等金属的回收, 导致锂元素在漫长的湿法与冶金工序中损耗严重, 回收率较低。针对上述问题, 提出采用黄铁矿硫酸化焙烧-水浸法的高效选择性提锂回收方案, 以从废旧锂离子电池的三元正极材料中回收锂元素并实现再生利用。该方法不仅缩短了锂回收流程, 实现了 98.68% 的锂回收率, 还成功完成了合成碳酸锂的高效增值利用, 为废旧锂离子电池中锂元素的回收利用研究提供了有益的借鉴。

关键词: 废旧锂离子电池; 选择性提锂; 硫酸化焙烧; 黄铁矿; 碳酸锂

中图分类号: X758; TF803 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)06-0494-09

Study on Selective Lithium Extraction from Pyrite Sulfation Roasting in Ternary Lithium Batteries

LI Zongrun, ZHONG Yuanyuan, LI Pengfei, ZOU Jingtian,
LU Xinyu, WANG Xiaowei, ZHANG Jiafeng

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: With the rapid proliferation of new energy vehicles, there is a considerable surge in demand for lithium salts, consequently imposing constraints on the advancement of lithium-ion batteries. Addressing this issue, the efficient recuperation of lithium from spent lithium-ion batteries emerges as a pivotal solution. Notably, prevailing recovery techniques predominantly prioritize nickel and cobalt retrieval, often culminating in substantial lithium losses and diminished recovery rates during protracted wet and pyrometallurgical processes. Against this backdrop, this study advocates the utilization of the pyrite sulfation roasting water immersion method for the proficient and selective extraction of lithium from waste lithium-ion battery ternary cathode materials. This approach curtails the lithium recovery timeline, achieved a lithium recovery rate of 98.68%, and accomplishes a value-added and productive utilization of lithium by synthesizing the lithium carbonate. The outcomes offer valuable insights into the domain of lithium recovery from discarded lithium-ion batteries, carrying significance for future research endeavors in this sphere.

Key words: spent lithium-ion batteries; selective lithium extraction; sulfation roasting; pyrite; lithium carbonate

收稿日期: 2023-08-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51902347)

第一作者: 李宗润, 男, 2000 年生, 硕士研究生

钟媛媛, 女, 1999 年生, 硕士研究生

李鹏飞, 男, 1994 年生, 博士研究生

通讯作者: 张佳峰, 男, 1984 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yjywxw@csu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202308034

1 前言

在我国双碳战略与能源结构转型升级大背景之下, 储能装置, 尤其是电化学二次电池得到了前所未有的发展。在各类二次电池中, 锂离子电池由于其高能量密度与高工作电压的特性, 已得到广泛而复杂的应用^[1-3]。在各类锂离子电池中, 三元材料镍钴锰酸锂 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$) 集成了钴酸锂、镍酸锂及层状锰酸锂 3 种单一组分材料的

特性,展现了明显的协同优势^[4-6]。近年来,在当下政策与市场的引导下,电池材料正向着高比容量方向发展,其中镍元素比例不断提高,为提高高镍材料稳定性,缓解锰带来的团簇现象,三元镍钴铝酸锂($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$)得到了广泛的研究与应用^[7-9]。

然而锂电行业的蓬勃发展伴随着有价金属短缺、废旧锂离子电池数量日益增长等问题,因此,如何妥善处置废旧锂离子电池,高效回收锂离子电池中有价金属在保护环境及缓解资源压力方面具有重要意义^[10-12]。

就目前而言,降低回收成本和减少环境问题是回收废旧三元锂电池的长期目标。目前对废旧三元锂电池的研究主要集中在3种主要的回收策略:湿法冶金、火法冶金和直接回收工艺^[13-15]。湿法冶金因其在回收效率、能源消耗、有害气体排放和产品附加值等方面的内在优势,相比其他两种策略受到了广泛关注。Fan等^[16]提出了一种从锂离子电池中回收铝箔和正极材料的新方法。采用浓硫酸(18.4 mol/L)溶液为分离剂和浸出剂,可实现正极材料与铝箔的完全分离和锂离子的完全浸出。

与湿法冶金相比,火法冶金具有过程短、成本低的优点。根据反应过程不同,废旧锂离子电池正极材料中有价金属的火法冶金回收可分为高温熔融、还原焙烧、氯化焙烧和硫酸化焙烧^[17-19]。Tang等^[20]将硫酸铵作为焙烧剂进行火法冶金,回收废旧三元材料,能够达到较高的回收效率,再生的锂离子电池也表现出较好的电化学性能。大量研究证实硫酸化焙烧是一种能够实现高效率选择性提锂的回收策略,值得注意的是,以火为基础的硫酸化焙烧会导致大量硫酸化剂的消耗,增加回收成本。因此,迫切需要一种基于热处理高效、低废的策略来回收废旧镍钴铝酸锂材料(nickel cobalt lithium aluminate material, NCA)。

因此,为降低回收成本,实现高效回收,本文将黄铁矿料作为硫源,采用 HSC Chemistry 9.0 软件进行反应热力学分析计算,论证焙烧反应发生的可行性,并对焙烧温度、保温时间以及物料混合比进行了单因素实验,阐明了各反应条件对硫化焙烧的影响并得出最优的工艺条件,实现了锂的高效提取,并基于此进行了三元正极材料的重新合成。这项工作证明了通过黄铁矿料焙烧回收废旧 NCA 电池中的锂元素的可能性和可行性,并为探索基于硫酸化焙烧处理的废旧正极材料绿色回收策略提供了路径。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

分别将废旧 NCA 正极极片料、黄铁矿破碎后粉末料

用王水溶解,将溶液稀释 10 倍后,用 ICP 测试其主要组成元素离子浓度,经计算后得出废旧 NCA 主要化学成分如表 1 所示,黄铁矿粉料主要化学成分如表 2 所示,实验中涉及的试剂及药品如表 3 所示。

表 1 废旧镍钴铝酸锂材料(NCA)的主要化学组成

Table 1 The main chemical composition of spent nickel cobalt lithium aluminate material (NCA) (w / %)

| Elements | Li | Ni | Co | Mn | Cu | Al | Fe |
|----------|-----|-------|------|------|------|------|------|
| Content | 2.8 | 32.93 | 7.51 | 8.68 | 0.01 | 4.16 | 1.01 |

表 2 黄铁矿粉末的主要化学组成

Table 2 The main chemical composition of pyrite powder (w / %)

| Elements | Li | Ni | Co | Mn | Al | S | Fe |
|----------|--------|------|-----|-------|------|------|------|
| Content | 0.0004 | 2.15 | 0.7 | 0.055 | 0.83 | 26.8 | 35.9 |

表 3 实验中涉及的试剂及药品

Table 3 Reagents and drugs involved in the experiment

| Materials | Chemical formula | Purity | Manufacturer |
|-------------------------|---|----------------|---------------------------------------|
| Sulfuric acid | H_2SO_4 | 98% | Sinopharm |
| Nitric acid | HNO_3 | 60% | Sinopharm |
| Hydrochloric acid | HCl | Analysis level | Sinopharm |
| Anhydrous ethanol | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | Analysis level | Sinopharm |
| Sulfur | S_2 | Analysis level | Sinopharm |
| Sodium hydroxide | NaOH | Analysis level | Sinopharm |
| Carbon black | C | Battery grade | Shanghai Shanshan |
| Polyvinylidene fluoride | PVDF | Analysis level | Shenzhen Kejing |
| N-methylpyrrolidone | NMP | Analysis level | Macklin |
| Lithium | Li | Battery grade | Shenzhen Kejing |
| Electrolyte | $\text{LiPF}_6/\text{EC} : \text{DMC} : \text{EMC}$ | Battery grade | Dongguan Shanshan |
| Aluminum foil | Al | Battery grade | Shanghai Metal Strip and Foil Factory |
| Diaphragm | PP 2400 | Battery grade | Celgard |
| Battery case | Steel, aluminium | Battery grade | Baker Energy |

2.2 实验方法

(1) 预处理:先使用 3 mol/L 的氢氧化钠溶液对原材料进行预处理,过滤后得到 NCA 与含铝滤液。

(2) 混合与焙烧:将黄铁矿料与预处理后得到的废旧 NCA 进行了机械球磨混合,再进行焙烧,其中球磨转速为 300 r/min,球磨时间为 2 h,得到混合物并将它放入马弗炉中在设定温度下焙烧一段时间。

(3) 碳酸锂制备: 用浸出液反复去浸出焙烧后的物料, 直至锂的浓度富集至 15 g/L 以上, 在 95 ℃ 水浴加热条件下, 加入 95 ℃ 的饱和碳酸钠溶液, 加料完毕再搅拌 5 min 后过滤, 并用沸水冲洗滤饼, 最后将滤饼放入鼓风烘箱中 105 ℃ 下烘干 16 h 以上, 即可得到碳酸锂粉末。

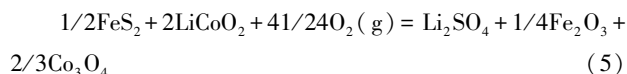
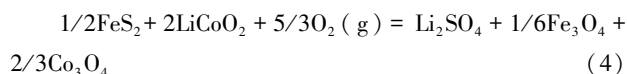
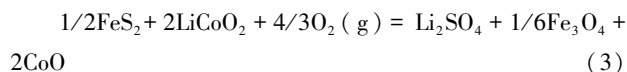
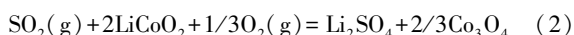
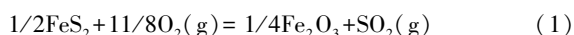
(4) 三元材料正极材料制备: 利用合成的碳酸锂与镍钴锰前驱体混合, 使用高温固相法制备三元正极材料, 最后组装纽扣式半电池。

3 结果与讨论

3.1 硫酸化焙烧反应热力学研究

为探究黄铁矿料与 NCA 焙烧反应的可行性, 使用 HSC Chemistry 9.0 软件对焙烧过程中可能发生的主要反应进行热力学计算, 由于数据库中缺乏 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的相关数据, 故使用化学性质与结构相似的 LiCoO_2 代替它进行分析。

焙烧过程中可能发生的主要反应如式(1)~式(5):



基于 HSC Chemistry 9.0 软件的热力学计算结果, 如图 1 所示, 可知以上反应均可自发进行, 其中式(4)和式(5)更容易发生, 且可以看出, 在低温时 FeS_2 与 LiCoO_2 反应更容易生成 Fe_2O_3 , 而随着温度的升高, 两者反应更

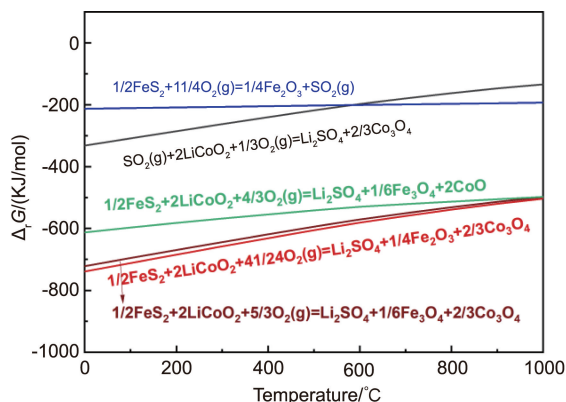


图 1 焙烧反应体系中可能发生的主要反应的吉布斯自由能-温度 ($\Delta_r G-T$) 曲线

Fig. 1 The Gibbs free energy-temperature ($\Delta_r G-T$) curves of the main reactions that may occur in the roasting system

容易生成 Fe_3O_4 。式(1)可以自发进行, 该过程伴随着 SO_2 的产生, 而 SO_2 也可以与 LiCoO_2 进行式(2)的反应。通过对比式(3)和式(4)的热力学计算结果可知, 焙烧反应后 Co 在产物中主要以 Co_3O_4 形式存在。由以上计算结果可知, 黄铁矿料焙烧-水浸从废旧 NCA 中选择性提锂反应在热力学上具有可行性。

3.2 硫酸化焙烧反应机理研究

为探究黄铁矿料与废旧 NCA 在焙烧过程中物相变化, 将废旧 NCA 与黄铁矿料按照 1:1.2 (质量比) 球磨混合 2 h, 在 800 ℃ 下焙烧 6 h, 然后将焙烧后的样品水浸, 对不同反应过程物相样品进行 XRD 表征, 结果如图 2 所示。由图可知, 焙烧后 Ni 元素以 NiO 形式存在, Fe 以 Fe_3O_4 的形式存在, Li 以 Li_2SO_4 形式存在; 水浸后 Li_2SO_4 的特征衍射峰消失, 留下 NiO 与 Fe_3O_4 的特征衍射峰, 这是由于 Li_2SO_4 溶于水而 NiO 与 Fe_3O_4 不溶于水。由焙烧过程物料 XRD 表征分析可知, 800 ℃ 下焙烧生成了 Li_2SO_4 、 NiO 和 Fe_3O_4 , 通过水浸后可以达到选择性提锂的目的。

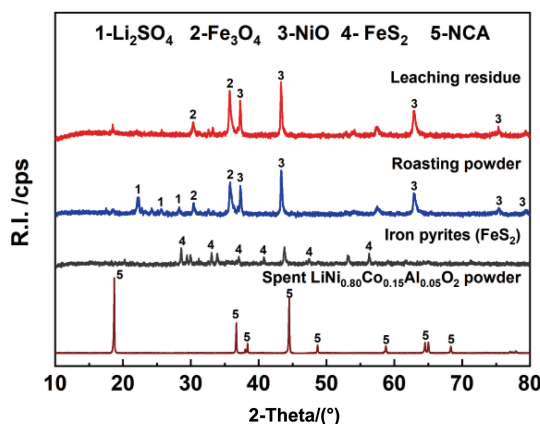


图 2 废旧镍钴铝酸锂材料(NCA)与黄铁矿料混合焙烧-水浸各过程物料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of each process material of mixed roasting and water leaching of spent nickel cobalt lithium aluminate material (NCA) and iron pyrite

为了进一步探究反应过程, 将废旧 NCA 与黄铁矿料按照 1:1.2 (质量比) 球磨混合 2 h, 分别在 200, 300, 400, 500, 600, 700 和 800 ℃ 下焙烧 6 h, 对焙烧后的物相进行 XRD 表征, 结果如图 3 所示。由图可知, 当焙烧温度为 200, 300 和 400 ℃ 时, 焙烧后物相依然是 NCA 与 Fe 的硫酸化物, 这说明 NCA 与黄铁矿料在 400 ℃ 及以下温度不会发生反应。当焙烧温度为 500 与 600 ℃ 时, NCA 与 FeS_2 的特征衍射峰消失, 出现了 Li_2SO_4 、 Fe_2O_3 和 NiO 的特征衍射峰, 说明 NCA 与黄铁矿料在 500 ℃ 左右发生反应, 且在焙烧温度为 500 与 600 ℃ 时, Fe 主要

以 Fe_2O_3 形式存在。随着焙烧温度提升至 700 与 800 $^{\circ}\text{C}$, Fe_2O_3 的特征衍射峰消失, 出现了 Fe_3O_4 的特征衍射峰, 说明在该焙烧温度下, Fe 主要以 Fe_3O_4 形式存在。由以上分析可知, NCA 与黄铁矿焙烧后可以生成 Li_2SO_4 、NiO 与铁的氧化物, 且焙烧温度为 500 与 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, Fe 主要以 Fe_2O_3 形式存在; 焙烧温度为 700 与 800 $^{\circ}\text{C}$ 时,

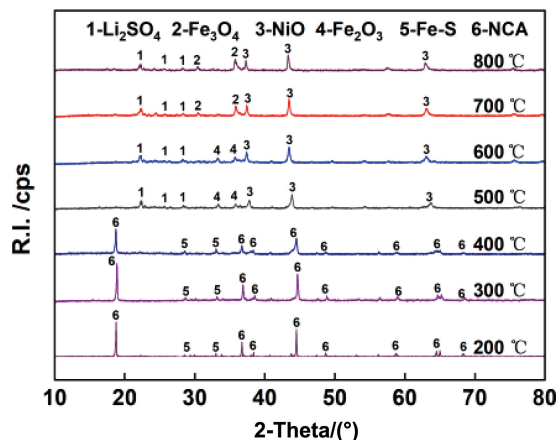


图3 不同温度下焙烧产物的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of calcined products at different temperatures

Fe 主要以 Fe_3O_4 形式存在, 这一结果与热力学计算 $\Delta_r G-T$ 曲线中式(4)与式(5)趋势一致。

为了观察黄铁矿料与 NCA 混合焙烧后产物的变化规律, 使用 SEM 对不同温度(300, 400, 500, 600, 700 和 800 $^{\circ}\text{C}$)混合焙烧后的产物进行表征, 结果如图 4 所示。由图可知, 焙烧温度为 300 与 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, NCA 颗粒球形保持良好。当焙烧温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, NCA 球形颗粒开裂, 表面有小晶粒产生, 推测为 500 $^{\circ}\text{C}$ 时 NCA 与黄铁矿作用生成了 Li_2SO_4 。随着焙烧温度的提升, NCA 颗粒由球形变成不规则形状, 当焙烧温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, NCA 颗粒转变为棱角分明的晶体。

为了更直观地观察黄铁矿料不同焙烧温度下作用后 NCA 颗粒的变化规律, 使用 SEM 对不同温度下焙烧-水浸后的物料进行表征, 结果如图 5 所示。由图可知, 当焙烧温度为 300 与 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, NCA 颗粒基本不发生变化; 当焙烧温度达到 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, NCA 球形颗粒发生形变; 焙烧温度为 600 与 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, NCA 颗粒逐渐粉化或小颗粒; 焙烧温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, NCA 颗粒转变为表面光滑的晶体, 推测为生成的镍钴氧化物晶体。

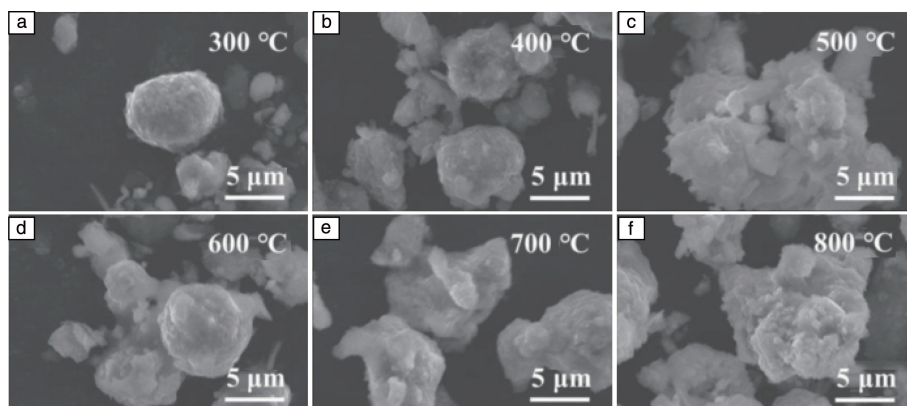


图4 不同温度下焙烧后产物的SEM照片

Fig. 4 SEM images of the roasted materials at different temperatures

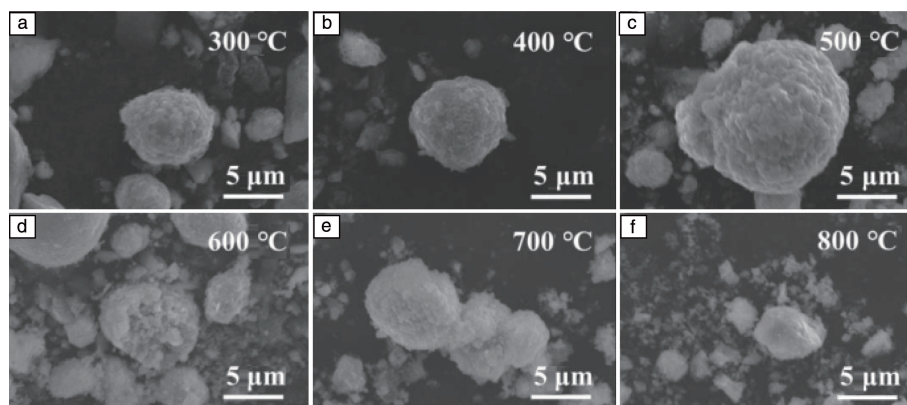


图5 不同温度下混合焙烧-水浸后渣料的SEM照片

Fig. 5 SEM images of slag after roasting-water leaching at different temperatures

基于以上的实验与表征,可推测出废旧 NCA 与黄铁矿焙烧反应过程中物相的转化。根据焙烧后物相的 XRD 图谱分析及 SEM 照片分析可知,焙烧反应在 500 ℃ 左右发生。在焙烧温度为 500 与 600 ℃ 时,主要发生的反应为式(5),Li 主要转化为 Li_2SO_4 ,Ni 主要转化为 NiO,Fe 转化为 Fe_2O_3 ;焙烧温度为 700 与 800 ℃ 时,主要发生的反应为式(4),Li 和 Ni 依然主要转化为 Li_2SO_4 和 NiO,而 Fe 转化为 Fe_3O_4 。800 ℃ 时,主要发生式(5)和式(4),Li 和 Ni 依然主要转化为 Li_2SO_4 和 NiO,而 Fe 转化为 Fe_3O_4 。

3.3 硫酸化焙烧反应条件优化探究

3.3.1 焙烧温度对金属浸出率的影响研究

在此研究中,将废旧 NCA 与黄铁矿料按照 1:1.2(质量比)机械球磨混合,将混合后物料在马弗炉中不同温度(300, 400, 500, 600, 700 和 800 ℃)下焙烧 360 min,升降温速率为 5 ℃/min,然后再将焙烧后的物料在 80 ℃ 下水浸 120 min 后抽滤,将得到的滤液定容稀释后利用 ICP 分析其中 Ni, Co, Fe 和 Li 等金属的含量。根据滤液中 Ni, Co 和 Li 的含量,计算 Ni, Co, Fe 和 Li 的浸出率,结果如图 6 所示。

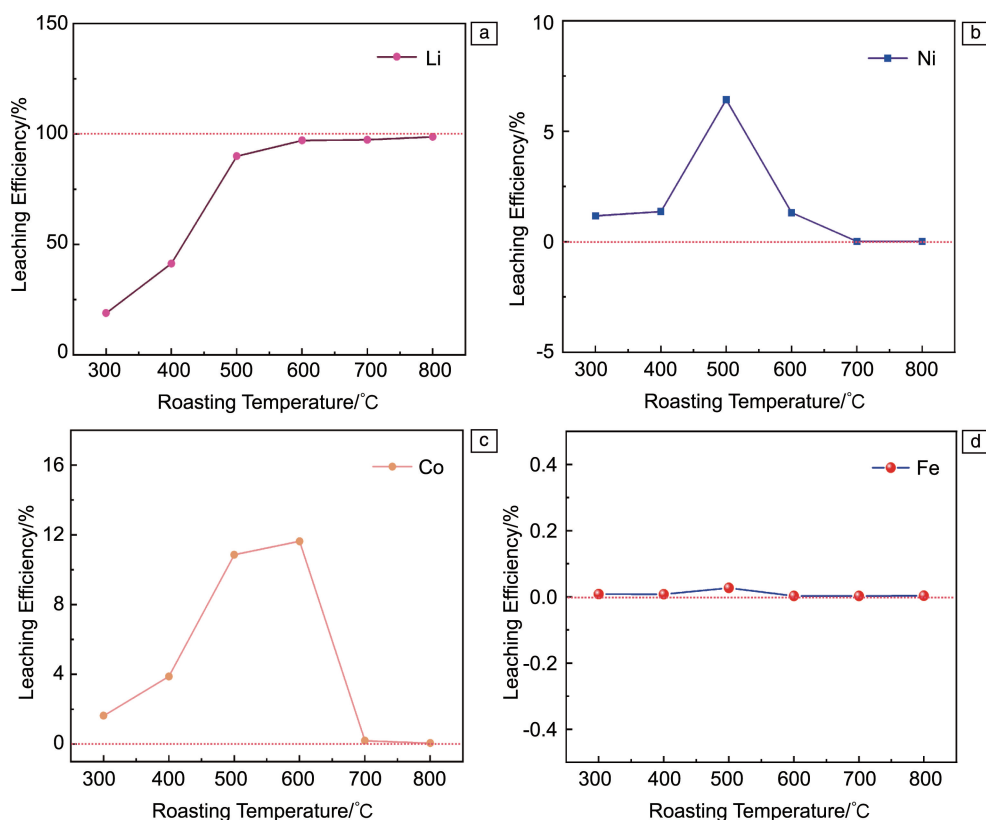


图 6 不同温度下焙烧-水浸后物料的 Li, Ni, Co 和 Fe 的浸出率

Fig. 6 Leaching rates of Li, Ni, Co and Fe in materials after roasting-water leaching at different temperatures

由图 6a 可知,在焙烧温度为 300 ℃ 时,Li 的浸出率很小,低于 20%。随着焙烧温度的提升,黄铁矿与 NCA 作用,Li 的浸出率逐渐增大,在焙烧温度为 600 ℃ 时就可以达到 97% 以上。说明在焙烧温度为 600 ℃ 左右时,Li 基本已完全转化为 Li_2SO_4 形式。在焙烧温度为 800 ℃ 时,Li 的浸出率最大可达到 98.68%。由图 6b 可知,在焙烧温度为 300 和 400 ℃ 时,Ni 几乎不浸出。当温度升高至 500 ℃ 时,Ni 的浸出率达到最大,而随后在焙烧温度升高至 600~800 ℃,Ni 的浸出率逐渐降低,最后近乎为零。这说明在 600 ℃ 左右,副反应生成的 NiSO_4 开始分解生成 NiO。由图 6c 可知,Co 与 Ni 不同

的是在 400 ℃ 时就有 Co 的浸出。随着焙烧温度从 300 升高至 600 ℃,Co 的浸出率逐渐增加至最高,当温度继续升高至 700 ℃ 及以上时,Co 的浸出率逐渐降低,在焙烧温度为 800 ℃ 时近乎为零。这说明 CoSO_4 的分解温度要高于 NiSO_4 ,这一结果与前文热力学计算分析的结果一致。由图 6d 可知,焙烧温度在 300~800 ℃ 之间,Fe 几乎不浸出(焙烧温度为 500 ℃ 时,浸出率达到最大,为 0.03%)。综合以上分析可知,当焙烧温度为 800 ℃ 时,Li 的浸出率达到最大,为 98.68%,且此时 Ni, Co, Fe 几乎不浸出,故选择 800 ℃ 为最佳焙烧温度。

3.3.2 焙烧保温时间对有价值金属浸出率的影响研究

在此研究中,将废旧 NCA 与黄铁矿料按照 1:1.2(质量比)球磨混合后,在马弗炉中 800 °C 下焙烧不同时间(30, 60, 120, 240 和 360 min),然后再将焙烧后的产物在 80 °C 下水浸 120 min 后抽滤,将抽滤后产物液相定容稀释后利用 ICP 分析其中 Ni, Co, Li 和 Fe 的含量,根据浸出液中 Ni, Co, Li 和 Fe 的含量,计算 Ni, Co, Li 和 Fe 的浸出率。结果如图 7 所示。由图可知,随着焙烧

保温时间从 30 增加至 360 min, Li 的浸出率也逐渐增大,这可能是由于黄铁矿与 NCA 物料为固固反应,较为缓慢; Ni 和 Co 的浸出率都较小(小于 0.10%),都呈现了先减小后增大最后又减小的趋势,在保温时间 360 min 时 Ni 和 Co 都几乎不浸出; Fe 在整个过程中浸出率都很小,小于 0.001%。为尽量减少 Ni 和 Co 的浸出,选取 360 min 为最佳焙烧时间。

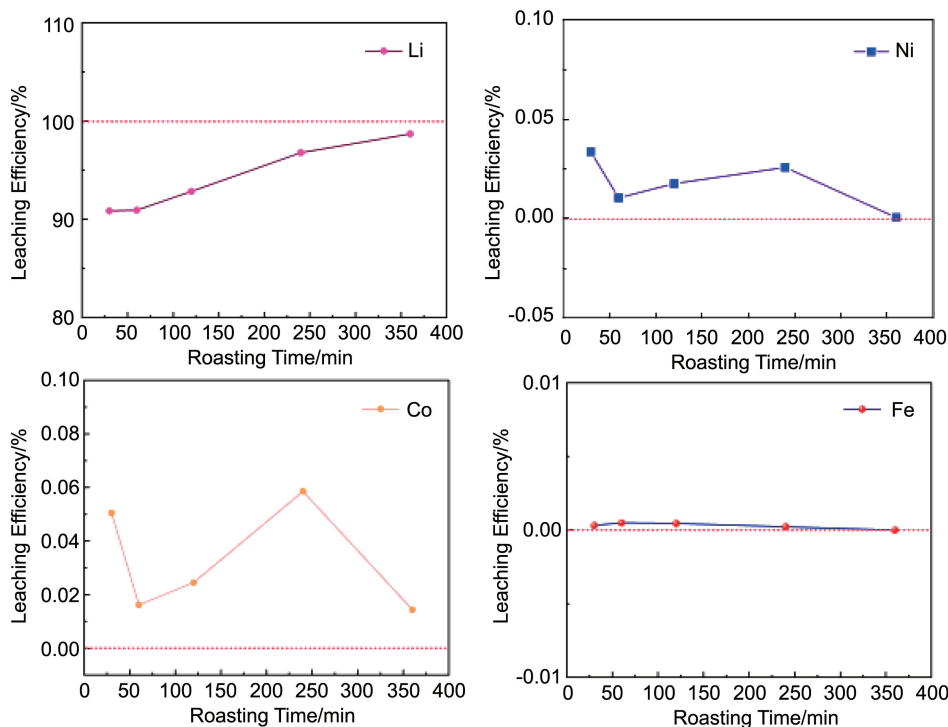


图 7 不同焙烧保温时间下焙烧-水浸后物料中 Li, Ni, Co 和 Fe 的浸出率

Fig. 7 Leaching rates of Li, Ni, Co and Fe in materials after roasting-water leaching under different roasting and holding time

3.3.3 物料混合比对有价值金属浸出率的影响研究

在此研究中,将废旧 NCA 与黄铁矿料按照不同质量比(分别为 1:0.6, 1:0.8, 1:1, 1:1.2, 1:1.4)球磨混合后,在马弗炉中 800 °C 下焙烧 360 min,然后再将焙烧后的产物在 80 °C 下水浸 120 min 后抽滤,把得到的滤液定容稀释后利用 ICP 分析其中 Ni, Co, Li 和 Fe 的含量,根据浸出液中 Ni, Co, Li 和 Fe 的含量,计算 Ni, Co, Li 和 Fe 的浸出率,结果如图 8 所示。由图可知, Li 的浸出率随着黄铁矿用量的增加首先呈现明显上升的趋势,在物料质量比为 1:1.2 时达到最大,之后变化较小; Ni, Co, Fe 的浸出率较低,均小于 0.03%,且受物料质量比影响较小。综合考虑成本、浸出率等因素,选择 1:1.2 为最佳物料比。

3.4 锂的增值利用研究

3.4.1 LiCO₃ 合成研究

在以上研究中,利用黄铁矿焙烧-水浸法达到了从

NCA 中选择性提锂的目的,为进一步实现 Li 的增值利用,后续研究合成了 LiCO₃。将得到的含锂浸出液通过连续浸出富集,使浸出液中的 Li 的浓度达到 15 g/L 以上,并与饱和碳酸钠溶液共沉淀生成 LiCO₃,经 2 次洗涤、干燥后得到 LiCO₃ 材料。将得到的 LiCO₃ 粉末用 XRD 进行表征,结果如图 9a 所示,合成 LiCO₃ 粉末的物相与标准卡片 PDF#80-1307 完全吻合,且未观察到其他杂峰,证明合成 LiCO₃ 纯度较高。为观察合成 LiCO₃ 的微观形貌,采用 SEM 对合成材料进行表征,得到的结果如图 9b 所示。由图可见,所合成的 LiCO₃ 呈块状分布,且团聚在一起。为进一步验证合成 LiCO₃ 的纯度,取少量合成材料用硝酸溶解后,定容后用 ICP 测试其主元素 Li 及其他杂质离子含量,结果如表 4 所示,可知所合成的 LiCO₃ 纯度达到 98.00%,含有少量的 Na 等杂质。

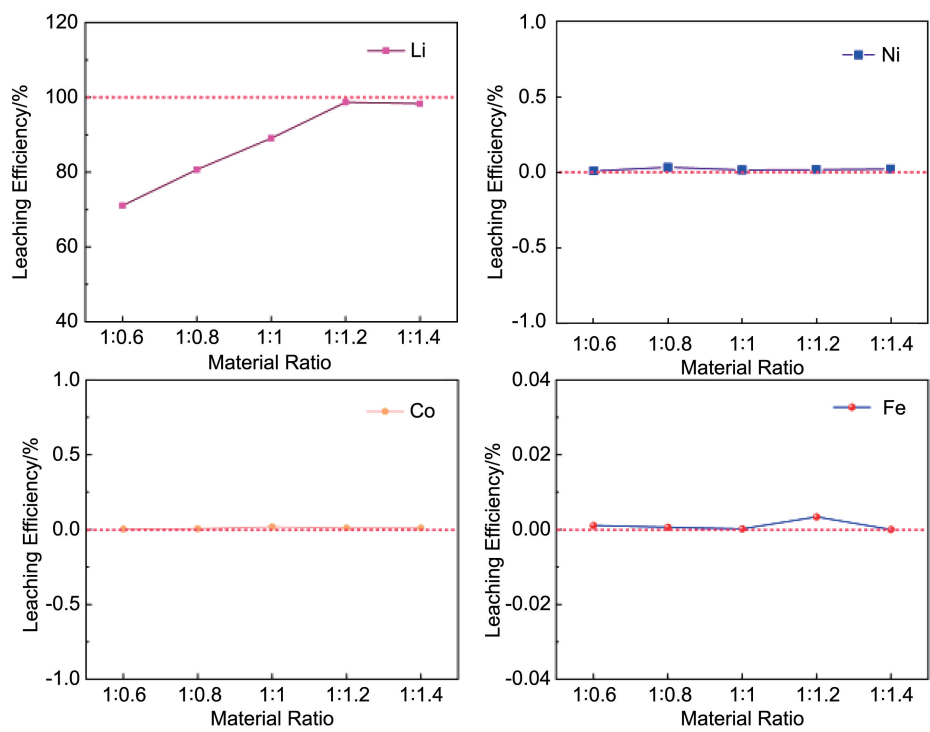


图 8 不同混合质量比下焙烧-水浸后物料中 Li, Ni, Co 和 Fe 的浸出率
Fig. 8 Leaching rate of Li, Ni, Co and Fe in materials after roasting and water leaching of different materials

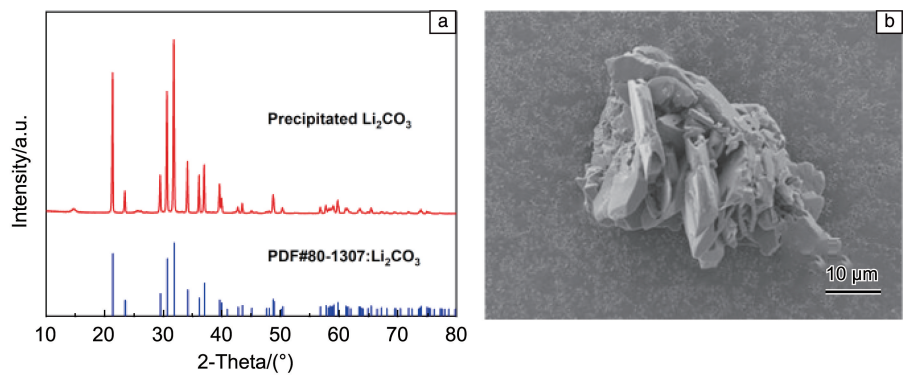


图 9 合成的 Li_2CO_3 的 XRD 图谱(a)和 SEM 照片(b)
Fig. 9 XRD patterns (a) and SEM image (b) of synthesized Li_2CO_3

表 4 合成 Li_2CO_3 的主要化学成分

Table 4 The main chemical composition of synthetic Li_2CO_3 (w / %)

| Materials | Li_2CO_3 | Ni | Co | Na | SO_4^{2-} |
|-----------|--------------------------|-------|-------|------|--------------------|
| Content | 98.80 | 0.002 | 0.001 | 0.25 | 0.55 |

3.4.2 三元正极材料制备及电化学性能测试

将合成的碳酸锂作为锂源, 利用高温固相法与 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 三元前驱体反应制备了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 三元正极材料(P3-NCA), 同时与废旧的三元材料 S-NCA 作对比。对合成的三元正极材料进行 XRD (图 10)与 SEM(图 11a 和 11b)表征, 结果可见, 两种材

料均形成 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构, P3-NCA 材料的 $I(003)/I(104)$ 值为 1.353, 略高于 S-NCA 材料(1.2), 说明新合成的 P3-NCA 材料的离子混排程度相对较低; P3-NCA 与 S-NCA 材料形貌相似, 都是由小晶粒组成的球形颗粒, 且颗粒大小分布均匀。

同样地, 为了对比 P3-NCA 材料和 S-NCA 材料的性能, 以上述材料为负极材料分别组装纽扣半电池, 并进行了充放电稳定性测试, 以 1C 倍率(首先 0.1C 倍率下活化 3 周)在 2.7~4.3 V 电压区内充放电 100 圈, 充放电曲线如图 12 所示。P3-NCA 材料的首圈放电比容量为 144.90 mAh/g, 首圈充电比容量为 168.42 mAh/g, 经计

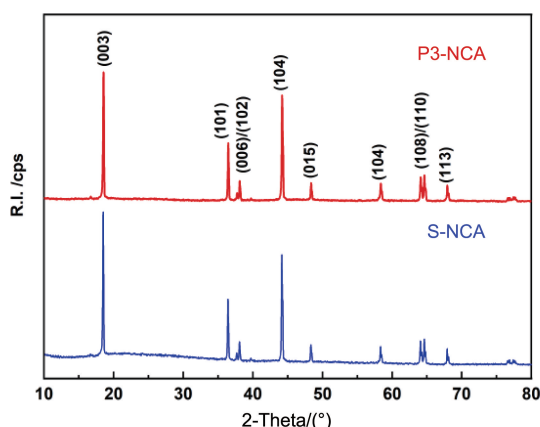


图 10 P3-NCA 与 S-NCA 材料的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of P3-NCA and S-NCA materials

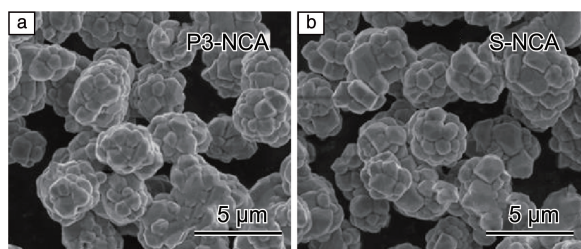


图 11 P3-NCA(a) 与 S-NCA(b) 材料的 SEM 照片

Fig. 11 SEM image of P3-NCA (a) and S-NCA (b) materials

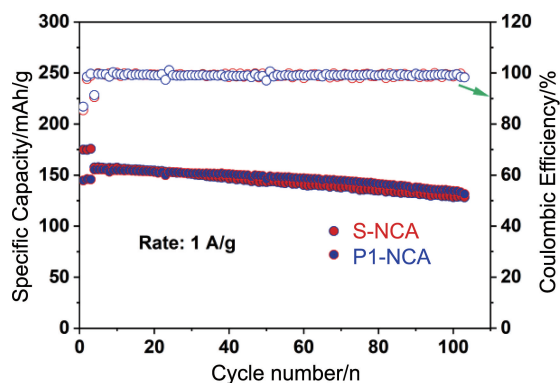


图 12 1C 倍率下 S-NCA 与 P3-NCA 材料的循环性能

Fig. 12 Cyclic properties of S-NCA and P3-NCA materials at 1C

算首圈库伦效率为 86.03%; 1C 下循环 100 圈后放电比容量为 133.42 mAh/g, 容量保持率为 84.39%。

类似地, 使用 P3-NCA 与 S-NCA 材料分别组装半电池进行 EIS 测试, 并使用 Zview 拟合软件对 EIS 图谱进行分析拟合(图 13), 作 $Z' \sim \omega^{-1/2}$ 曲线(图 14); 进一步计算了锂离子扩散系数, 结果如表 5 所示。结果可知, P3-NCA 欧姆电阻和电解质界面与电极之间的电荷转移电阻要大于 S-NCA 材料, 锂离子在 P3-NCA 材料中的扩散系数要小于 S-NCA 材料, 这可能也是由于再生碳酸锂中少量的杂质元素造成的。

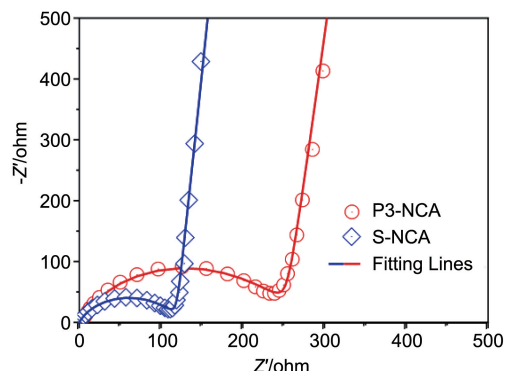


图 13 以 P3-NCA 与 S-NCA 为正极材料组装的半电池的 EIS 图谱

Fig. 13 EIS spectra of half cell with P3-NCA and S-NCA as cathode materials

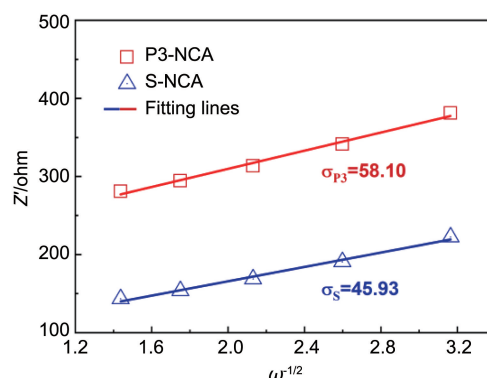
图 14 P3-NCA 与 S-NCA 材料的 $Z' \sim \omega^{-1/2}$ 图Fig. 14 $Z' \sim \omega^{-1/2}$ diagram of P3-NCA and S-NCA materials

表 5 P3-NCA 和 S-NCA 的 EIS 图谱的参数拟合

Table 5 Parameter fitting of EIS spectra of P3-NCA and S-NCA

| Materials | R_s/Ω | R_{ct}/Ω | $D_{Li^+}/(cm^2/s)$ |
|-----------|--------------|-----------------|------------------------|
| P3-NCA | 1.76 | 223.1 | 5.15×10^{-10} |
| S-NCA | 1.394 | 119.5 | 8.24×10^{-10} |

Notes: R_s represents Ohmic resistance, R_{ct} represents charge transfer resistance, D_{Li^+} represents lithium-ion diffusion rate

4 结 论

综上所述, 本文提出了一种工艺简单、高效、低成本的废旧镍钴铝酸锂材料(nickel cobalt lithium aluminate material, NCA)电池回收方法。通过 HSC Chemistry 9.0 软件论证了焙烧反应发生的可行性, 并通过 XRD 和 SEM 等一系列表征给出了硫酸化焙烧的机理。通过优化反应条件, 得出在焙烧温度为 800 °C, 反应时间 6 h 时, 锂的浸出率可达到 98.68%, 而镍、钴几乎不浸出。此外, 为了提升锂的附加值, 采用含锂浸出液合成了碳酸锂(纯度 98%), 并将碳酸锂作为锂源与 $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$ 前驱体反应制备三元正极材料。与传统工艺相比, 采用成

本低廉的黄铁矿料代替硫酸化剂,减少了工艺过程中使用化学药品所带来的成本消耗,同时该方法可以实现较高的选择性提锂,减轻了后续流程中的杂质分离压力,具有较好的经济性。本工作建立了一种高效低耗回收废旧 NCA 的工艺,为探索基于硫酸化焙烧处理废旧 NCA 正极材料的回收策略提供了理论参考。

参考文献 References

- [1] 任亚琦,吕怿滢,肖秀婵,等. 成都工业学院学报[J], 2020, 23(4): 1-6+12.
REN Y Q, LV Y Y, XIAO X C, *et al.* Journal of Chengdu Technological University[J], 2020, 23(4): 1-6+12.
- [2] 陈维,王雪,李烜. 电池[J], 2021, 51(5): 530-533.
CHEN W, WANG X, LI H. Battery Bimonthly[J], 2021, 51(5): 530-533.
- [3] JUNG J C Y, SUI P C, ZHANG J. Journal of Energy Storage[J], 2021, 35: 102217.
- [4] CHAGNES A, POSPIECH B. Journal of Chemical Technology and Biotechnology[J], 2013, 88(7): 1191-1199.
- [5] LIU J J, SHI H, HU X Y, *et al.* Science of the Total Environment[J], 2022, 816: 151621.
- [6] MYUNG S T, MAGLIA F, PARK K J, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2017, 2(1): 196-223.
- [7] GU F, GUO J, YAO X, *et al.* Journal of Cleaner Production[J], 2017, 161: 765-780.
- [8] 邓中莉,吕卓赞,范未峰,等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(3): 1143-1154.
- [9] HUANG B, PAN Z, SU X, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2018, 399: 274-286.
- [10] 朱凌云,陈铭. 汽车与配件[J], 2014, 33: 41-45.
ZHU L Y, CHEN M. Automobile & Parts[J], 2014, 33: 41-45.
- [11] ZENG X, LI J, SINGH N. Critical Reviews in Environmental Science and Technology[J], 2014, 44(10): 1129-1165.
- [12] ZHAO Y, YUAN X, JIANG L, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 383: 123089.
- [13] NEUMANN J, PETRANIKOVA M, MEEUS M, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2022, 12(17): 202102917.
- [14] XIAO J, LI J, XU Z. Journal of Hazardous Materials[J], 2017, 338: 124-131.
- [15] YAO Y, ZHU M, ZHAO Z, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(11): 13611-13627.
- [16] FAN X, SONG C, LU X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 863: 158775.
- [17] MAKUZA B, TIAN Q, GUO X, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2021, 491: 229622.
- [18] MAO J, YE C, ZHANG S, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2022, 15(7): 2732-2752.
- [19] MOSSALI E, PICONE N, GENTILINI L, *et al.* Journal of Environmental Management[J], 2020, 264: 110500.
- [20] TANG Y, QU X, ZHANG B, *et al.* Journal of Cleaner Production[J], 2021, 279: 123633.

(编辑 费蒙飞)