

三元正极废粉与聚丙烯共热解-水浸选择性提锂研究^①

田彤麟¹, 任国兴¹, 郭巍巍², 肖松文¹

(1.郑州大学 中原关键金属实验室,河南 郑州 450001; 2.河南鑫安利安全科技股份有限公司,河南 郑州 450000)

摘要: 开展了三元正极废粉与聚丙烯型隔膜共热解-水浸选择性提锂试验,并对反应产物进行了表征。结果表明,在聚丙烯用量40%、热解温度550℃、热解时间2h、氩气流速200 mL/min条件下共热解,热解产物水浸,锂浸出率为87.92%。锂损失的主要原因是共热解过程中形成了不溶于水的锂钴氧化物。

关键词: 废旧锂离子电池; 三元正极粉; 热解还原; 锂; 聚丙烯; 水浸

中图分类号: X705

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.019

文章编号: 0253-6099(2024)04-0100-05

Selective Extraction of Lithium by Co-Pyrolysis of Spent NCM Cathode Powder and Polypropylene Followed by Water Leaching

TIAN Tonglin¹, REN Guoxing¹, GUO Weiwei², XIAO Songwen¹

(1. Zhongyuan Critical Metals Laboratory, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; 2. Henan Xin'anli Security Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450000, Henan, China)

Abstract: An experiment was conducted on selective extraction of lithium by co-pyrolysis of spent NCM cathode powder and polypropylene followed by water leaching, and the obtained pyrolysis products were characterized. In the experiment, co-pyrolysis of NCM cathode powder with 40% polypropylene ran at 550 °C for 2 h, with argon flow rate at 200 mL/min, and then the obtained pyrolysis product was subjected to water leaching, resulting in the lithium leaching rate of 87.92%. It is found that lithium loss is mainly attributed to the formation of water-insoluble lithium cobalt oxide during co-pyrolysis.

Key words: spent lithium-ion battery; NCM cathode powder; pyrolysis reduction; lithium; polypropylene; water leaching

锂是重要的战略金属,是锂离子电池必不可少的关键组分^[1-2]。我国锂资源虽然储量丰富,但主要赋存于高镁锂比盐湖卤水中,开发利用难度极大^[1]。同时,我国作为全球最大的锂离子电池生产与消费国,退役锂离子电池作为重要的锂资源已受到广泛关注^[1-5]。

人们针对三元正极废粉中锂的选择性提取已开发了多种工艺^[6],如非传统浸出剂选择性浸出^[3-4]、转化焙烧-水浸^[5]、电化学脱嵌法^[7]、还原焙烧-水(碳酸)浸^[8-10]、硫酸化焙烧-还原焙烧^[11]、无氧热解-水浸^[12-14]等。其中,无氧热解-水浸工艺可充分利用电池自身有机物的还原作用,具有工艺简单、环境友好、易于工业实施等优点。隔膜是锂离子电池重要的有机组分,人

们已经开展了聚乙烯型隔膜与锂离子电池共热解研究^[13-15],但尚未见关于聚丙烯型隔膜热解对三元正极废粉锂浸出效果影响方面的报道。为此,本文开展了聚丙烯型隔膜与三元正极废粉共热解-水浸提锂研究,并分析了锂选择性提取的机制。

1 试验

1.1 试验原料

试验用三元正极废粉购于市场,其主要化学成分见表1。该正极材料类型为NCM523,且其Fe、F和P质量分数极低。图1为试验用三元正极废粉的SEM图谱,该原料为边缘光滑的颗粒状。试验用聚丙烯购

① 收稿日期: 2024-05-13

基金项目: 郑州大学高层次人才科研启动项目(32340402)

作者简介: 田彤麟(1999—),男,云南丽江人,硕士研究生,主要研究方向为废旧锂离子电池资源回收。E-mail: tiantonglin0303@163.com

通信作者: 肖松文(1968—),男,湖南武冈人,教授,主要研究方向为关键金属冶金与资源循环再生。E-mail: swinxiao@126.com

于市场,其化学式为 $(C_3H_6)_n$ 。

表1 三元正极废粉主要化学成分(质量分数) %

Li	Ni	Co	Mn	Fe	P	F
7.19	34.90	7.79	19.06	0.02	0.01	0.01

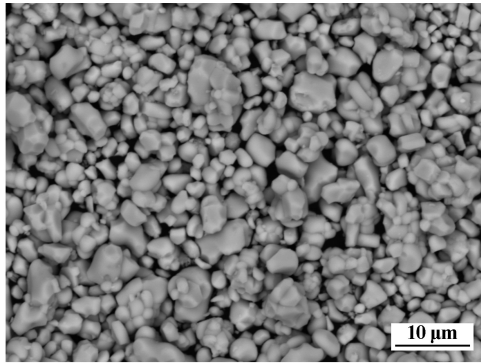


图1 三元正极废粉 SEM 图谱

1.2 试验方法

试验基本原理为:聚丙烯在无氧条件下热解,可产生还原性气体 CH_4 、 H_2 等,这些还原性气体能还原三元正极废粉中的氧化物,同时将锂转化为可溶于水的 Li_2CO_3 ,进而通过水浸实现选择性提锂。

将称好的三元正极废粉与聚丙烯按设定的比例均匀混合后,置于刚玉坩埚内,随后将坩埚放入管式气氛炉中(KTL1400,南京南大仪器有限公司),在氩气流速 200 mL/min 条件下加热至设定温度,并保温一定时间。反应结束后,取出坩埚,待其冷却后收集焙烧产物,一部分进行水浸试验,另一部分用于XRD、XPS、SEM-EDS分析。水浸试验在恒温集热式磁力搅拌水浴锅(DF-1015,上海力辰邦西仪器科技有限公司)中进行,固定固液比 50 mg/mL 、浸出温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间 2 h ,试验结束后,过滤分离浆料,滤渣烘干称重后,用于相关分析。

1.3 分析设备

采用X射线衍射仪(BRUKER, D8 Advance)分析热解渣及浸出渣的物相组成;采用SEM-EDS(SEM: ZEISS sigma500; EDS: BRUKER XFlash 6130)分析热解产物的微观结构及组成;采用同步热分析仪(TG-DSC, NETZSCH STA449F5)分析三元正极废粉与聚丙烯共热解行为;采用X射线光电子能谱(Thermo SCIENTIFIC ESCALAB)分析元素价态。

2 结果与讨论

2.1 共热解特性分析

图2为氩气气氛下升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 、聚丙烯用

量40%时三元正极废粉与聚丙烯共热解的TG-DSC曲线。由图2可见,三元正极废粉与聚丙烯共热解可分为两个阶段:第一阶段样品无失重,但在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 出现吸热峰,主要归因于聚丙烯的熔化^[16];第二阶段在 $450\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内样品质量快速降低,且发生放热反应,根据文献[15],此时发生了聚丙烯的热解还原反应。

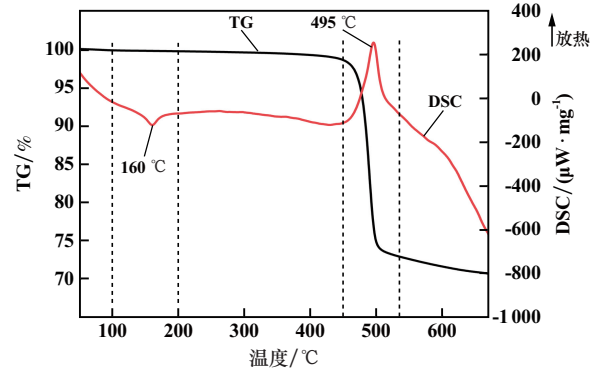


图2 三元正极废粉与聚丙烯共热解的TG-DSC曲线

2.2 热解条件对锂浸出效果的影响

2.2.1 聚丙烯用量

氩气流速 200 mL/min 、热解温度 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、热解时间 2 h ,考察了聚丙烯用量(相对三元正极废粉的质量分数)对锂浸出率的影响,结果见图3。由图3可知,聚丙烯用量从5%增加到40%,锂浸出率从27.53%显著增加到87.92%;进一步增加聚丙烯用量,锂浸出率略有降低。选择聚丙烯用量40%。

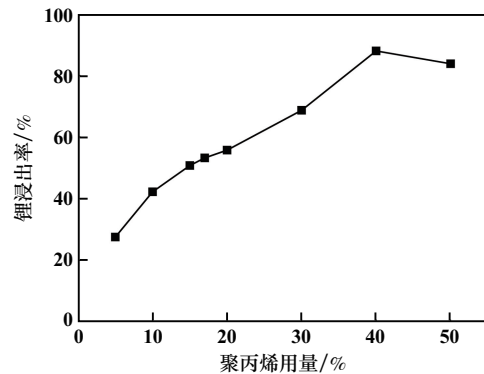


图3 聚丙烯用量对锂浸出率的影响

2.2.2 热解温度

氩气流速 200 mL/min 、聚丙烯用量40%、热解时间 2 h ,考察了热解温度对锂浸出率的影响,结果见图4。由图4可知,热解温度从 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $550\text{ }^\circ\text{C}$,锂浸出率从85.83%增加至87.92%;进一步提高热解温度,锂浸出率反而缓慢降低。选择热解温度 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.2.3 热解时间

氩气流速 200 mL/min 、聚丙烯用量40%、热解温度

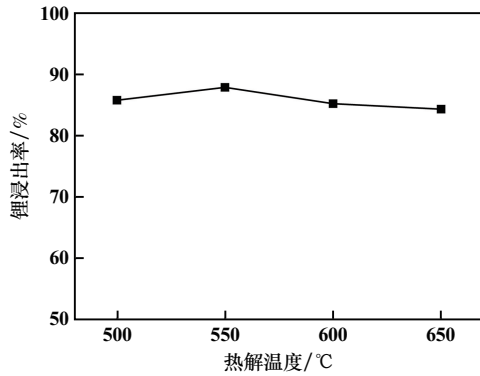


图4 热解温度对锂浸出率的影响

550 °C,热解时间对锂浸出率的影响如图5所示。由图5可见,在试验时间范围内,热解时间几乎不影响锂的浸出率,但为了保证热解还原效果,选择热解时间2 h。

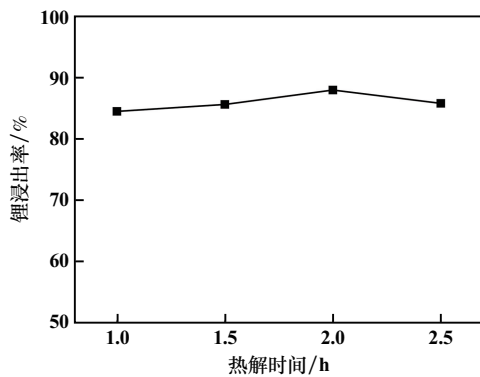


图5 热解时间对锂浸出率的影响

综上所述,适宜的热解条件为:聚丙烯用量40%、热解温度550 °C、热解时间2 h、氩气流速200 mL/min,在此条件下,锂浸出率达到87.92%。

2.3 共热解渣的物相组成及微观结构

2.3.1 XRD 分析

图6为热解温度550 °C、热解时间2 h、氩气流速200 mL/min时不同聚丙烯用量下共热解渣的XRD图谱。由图6可见,随着聚丙烯用量逐渐增加,三元正极材料特征峰强度逐渐降低,说明三元正极废粉被逐步还原。聚丙烯用量10%时,出现 Ni_6MnO_8 、NiO和 $\text{Li}_{0.21}\text{Co}_{0.79}\text{O}$ 特征峰,说明正极废粉中的镍已被还原为 Ni^{2+} ,钴被部分还原。随着聚丙烯用量进一步增加至30%, Ni_6MnO_8 特征峰强度又逐渐降低,出现金属镍特征峰($2\theta=44.41^\circ$ 、 51.77° 和 76.27°),说明 Ni^{2+} 被进一步还原为Ni单质。聚丙烯用量达到40%时,出现 Li_2CO_3 特征峰、 $(\text{NiO})_{0.75}(\text{MnO})_{0.25}$ 特征峰($2\theta=36.99^\circ$ 、 42.99° 和 62.41°),表明聚丙烯用量较高时,三元正极废粉中的 Mn^{4+} 也可以被还原为 Mn^{2+} 。

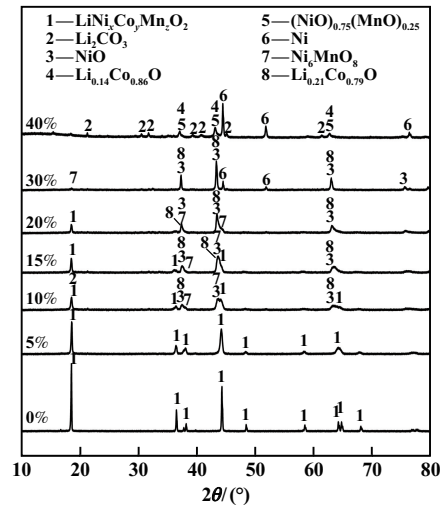


图6 不同聚丙烯用量下共热解渣的XRD图谱

2.3.2 XPS 分析

图7为热解温度550 °C、热解时间2 h条件下三元正极废粉与聚丙烯共热解产物Ni、Co、Mn元素的高分辨XPS图谱。

由图7(a)可见,三元正极废粉中结合能854.37 eV和871.91 eV处的两个峰分别为 $\text{Ni}^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}^{2+} 2p_{1/2}$ 特征峰^[17],结合能861.03 eV和878.95 eV处的两个峰也属于 Ni^{2+} 的卫星峰;结合能855.85 eV和873.75 eV处的两个峰则为 Ni^{3+} 特征峰。聚丙烯用量10%时,结合能854.67 eV和872.47 eV处的两个峰分别为 $\text{Ni}^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}^{2+} 2p_{1/2}$ 特征峰,结合能860.79 eV和878.94 eV处的两个峰则为 Ni^{2+} 卫星峰,说明添加10%聚丙烯即可将正极材料中的 Ni^{3+} 还原为 Ni^{2+} ,这与XRD图谱中发现的 Ni_6MnO_8 和NiO结果(见图6)吻合。聚丙烯用量增至40%时,结合能855.13 eV和873.74 eV处的两个峰分别为 $\text{Ni}^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}^{2+} 2p_{1/2}$ 特征峰,结合能861.08 eV和879.28 eV处的两个峰则属于 Ni^{2+} 的卫星峰;结合能853.85 eV和871.99 eV处的两个峰为 Ni^0 特征峰^[18],说明部分 Ni^{2+} 被进一步还原为金属Ni,这也与XRD分析结果(见图6)一致。

由图7(b)可知,结合能779.74 eV和794.71 eV处的两个峰分别为 $\text{Co}^{3+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{3+} 2p_{1/2}$ 特征峰^[18]。聚丙烯用量10%时,结合能779.64 eV和794.33 eV处的两个峰均为 Co^{2+} 特征峰。聚丙烯用量达到40%时,Co仍然以 Co^{2+} 形式存在,说明三元正极废粉中的 Co^{3+} 被还原为 Co^{2+} ,这与XRD分析结果一致。

由图7(c)可知,结合能642.23 eV和653.77 eV处的两个峰分别为 $\text{Mn}^{4+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}^{4+} 2p_{1/2}$ 特征峰^[18]。聚丙烯用量10%时,结合能642.05 eV和653.28 eV处的两

个峰分别为 $Mn^{4+} 2p_{3/2}$ 和 $Mn^{4+} 2p_{1/2}$ 特征峰,这与 XRD 检测到 Ni_6MnO_8 (见图 6)的结果吻合,说明此时 Mn^{4+} 还没有被还原。聚丙烯用量增至 40%时,结合能 641.72 eV

和 653.18 eV 处的两个峰分别为 $Mn^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $Mn^{2+} 2p_{1/2}$ 特征峰^[18],说明提高聚丙烯用量可以将三元正极废粉中的 Mn^{4+} 还原为 Mn^{2+} ,这也与 XRD 分析结果一致。

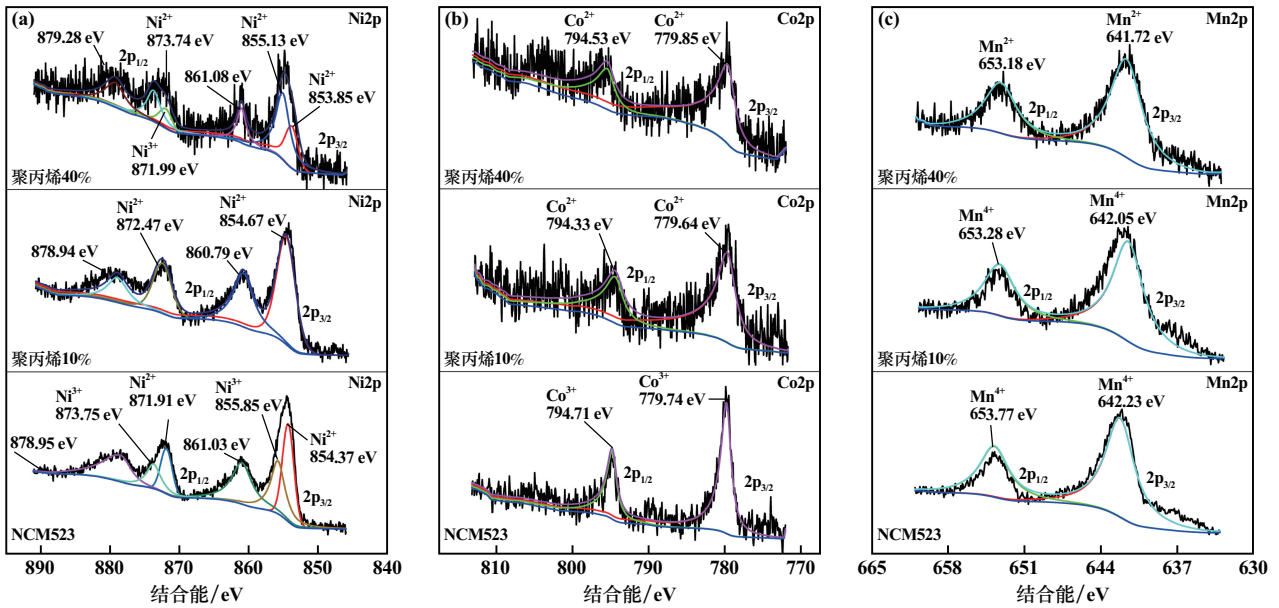


图 7 三元正极废粉与聚丙烯共热解产物的 Ni、Co、Mn 元素高分辨 XPS 图谱

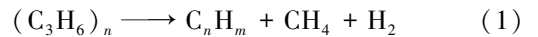
2.3.3 SEM-EDS 分析

图 8 为聚丙烯用量 40%、热解温度 550 ℃、热解时间 2 h 条件下三元正极废粉与聚丙烯共热解产物的 SEM 图,图中相关区域的 EDS 元素分析结果见表 2。由图 8 可见,热解还原后,三元正极废粉粒度明显降低,可见许多白色小颗粒。结合表 2 可知,区域 1 和区域 2

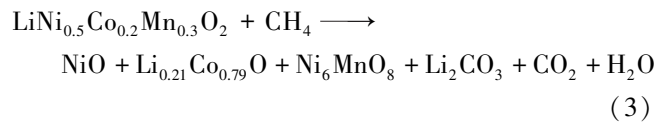
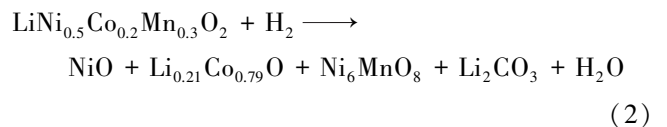
中的镍质量分数比原料中的镍质量分数明显增加,氧质量分数则明显下降,说明该区域中的镍可能为金属镍。此外,所有区域都有 C 存在,一方面可能是聚丙烯热解产生的碳黑,也可能是反应生成的 Li_2CO_3 。

2.4 三元正极废粉与聚丙烯共热解-水浸选择性提锂机制分析

由试验结果可知,聚丙烯热解还原三元正极材料,锂主要转化为可溶于水的 Li_2CO_3 ,进而实现锂的选择性提取。据文献[16]的研究,聚丙烯化学式为 $(C_3H_6)_n$,其无氧热解产物主要为 CH_4 、 H_2 和 C_nH_m ,反应方程式为:



根据 XRD 分析结果,聚丙烯用量较低(10%~30%)时,三元正极材料中的镍、钴首先被还原,同时释放锂离子,而锰不被还原,仍然保持较高的价态,反应方程式为:



聚丙烯用量增至 40%时,反应(2)和(3)生成的

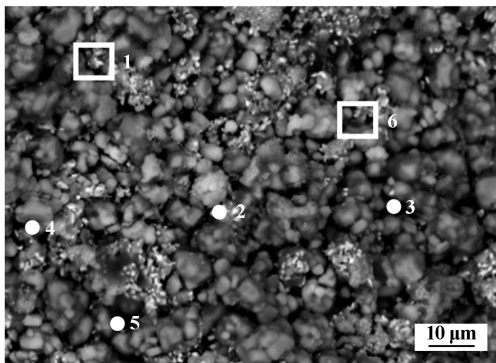
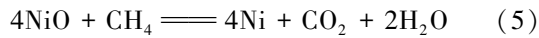
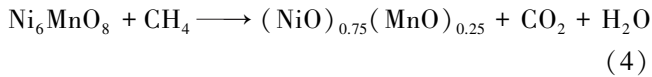


图 8 三元正极废粉与聚丙烯共热解产物的 SEM 图

表 2 共热解产物的 EDS 元素分析结果(质量分数) %

区域	C	O	Al	Cl	Mn	Co	Ni
1	10.59	14.98	0.27	0.08	17.04	10.31	46.67
2	2.51	16.63	0.28	0.41	24.30	10.19	45.67
3	8.63	27.50	0.14	0.27	20.26	7.95	35.25
4	5.41	21.41	0.33	/	7.29	11.51	54.05
5	5.08	26.60	0.24	/	19.25	8.99	39.85
6	12.62	31.81	0.27	0.17	31.42	4.54	19.06

Ni_6MnO_8 和 NiO 可进一步被还原,产生金属镍和 $(\text{NiO})_{0.75}(\text{MnO})_{0.25}$,相关反应方程式为:



与此同时,反应生成的 $\text{Li}_{0.21}\text{Co}_{0.79}\text{O}$ 也可被进一步还原为 $\text{Li}_{0.14}\text{Co}_{0.86}\text{O}$,进一步释放锂离子,锂的浸出进一步增加。

综上所述,三元正极废粉与聚丙烯共热解过程中,镍、钴、锰主要转化为不溶于水的 NiO 、 Ni 、 $(\text{NiO})_{0.75}(\text{MnO})_{0.25}$ 、 $\text{Li}_{0.21}\text{Co}_{0.79}\text{O}$,而锂主要转化为可溶于水的 Li_2CO_3 ,进而实现锂的选择性浸出,而形成不溶于水的锂钴氧化物($\text{Li}_{0.14}\text{Co}_{0.86}\text{O}$)是导致锂损失的主要原因。

3 结 语

1) 聚丙烯用量为正极废粉质量的 40%、热解温度 550 °C、热解时间 2 h、氩气流速 200 mL/min,水浸固液比 50 mg/mL、浸出温度 30 °C、浸出时间 2 h 时,锂浸出率高达 87.92%。

2) 聚丙烯用量是影响三元正极废粉热解还原效果的关键因素,聚丙烯用量从 10% 增加到 40%,锂浸出率从 27.53% 显著增加到 87.92%,进一步增加聚丙烯用量,锂浸出率略有降低。

3) 三元正极废粉与聚丙烯共热解时,热解渣物相组成随聚丙烯用量变化而变化,聚丙烯用量较低(10%~30%)时,正极材料中的镍、钴可被还原,而锰仍然保持原始价态,热解渣主要为 NiO 、 $\text{Li}_{0.21}\text{Co}_{0.79}\text{O}$ 和 Ni_6MnO_8 ;聚丙烯用量增至 40% 时, Ni_6MnO_8 、 NiO 可被还原为 $(\text{NiO})_{0.75}(\text{MnO})_{0.25}$ 和金属镍;锂的损失主要是生成锂钴氧化物($\text{Li}_{0.14}\text{Co}_{0.86}\text{O}$)所致。

参考文献:

[1] 唐珏,王俊,储瑶,等. 新能源发展战略下锂资源形势与对策[J]. 矿产综合利用, 2023(6):71-76.
 [2] 杨凯,朱成平,李捷,等. 废旧镍钴锰电池浸出液中镍钴锰元素选择性回收工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):127-131.
 [3] HIGUCHI A, ANKEI N, NISHIHAMA S, et al. Selective recovery of lithium from cathode materials of spent lithium ion battery[J]. Journal of Material, 2016,68(10):2624-2631.

[4] GAO W F, ZHANG X H, ZHENG X H, et al. Lithium carbonate recovery from cathode scrap of spent lithium-ion battery: a closed-loop process[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(3):1662-1669.
 [5] PENG C, LIU F P, WANG Z L, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li_2CO_3) from spent Li-ion batteries in nitrate system[J]. Journal of Power Sources, 2019,415:179-188.
 [6] 李爱霞,余海军,谢英豪. 定向循环技术回收制锂的研究进展[J]. 电池, 2024,54(1):111-115.
 [7] YU J Z, WANG X, ZHOU M Y, et al. A redox targeting-based material recycling strategy for spent lithium ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2019,12(9):2672-2677.
 [8] 刘诚,董爱国,陈宋璇,等. 氢还原-水浸工艺回收废旧三元锂离子电池中锂的试验研究[J]. 中国有色冶金, 2020,49(4):69-75.
 [9] 廖财斌,任国兴,肖松文. 三元正极废粉还原焙烧-水浸提锂过程氟磷杂质的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(12):42-47.
 [10] 廖财斌,任国兴,赵卫夺,等. 三元正极材料废粉氢还原-水浸提锂过程典型杂质的影响[J]. 矿冶工程, 2022,42(1):85-89.
 [11] 陆钧皓. 多组分协同优先提锂工艺[J]. 电池, 2023,53(2):232-236.
 [12] 郑朝振,周起帆,黄胜,等. 废旧锂电池材料热解性能研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(4):102-107.
 [13] HOU W, HUANG X R, TANG R, et al. Repurposing of spent lithium-ion battery separator as a green reductant for efficiently refining the cathode metals[J]. Waste Management, 2023,155:129-136.
 [14] ROUQUETTE L M J, LEMAÎTRE T, VIECELI N, et al. Intensification of lithium carbonation in the thermal treatment of spent EV Li-ion batteries via waste utilization and selective recovery by water leaching[J]. Resources, Conservation & Recycling Advances, 2023,17:200125.
 [15] WEI N, HE Y Q, ZHANG G W, et al. Recycling of valuable metals from spent lithium-ion batteries by self-supplied reductant roasting[J]. Journal of Environmental Management, 2023,329:117107.
 [16] 陈昱萌,李楠鑫. 废弃聚丙烯塑料催化热解制取可燃气的实验研究[J]. 当代化工研究, 2023(21):171-173.
 [17] LOMBARDO G, EBIN B, ST J FOREMAN M R, et al. Chemical transformations in li-Ion battery electrode materials by carbothermic reduction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019,7(16):13668-13679.
 [18] ZHANG H, TANG A P, LUO F, et al. Extraction of valuable metals from spent cathode materials by reductive roasting in methane atmosphere[J]. Separation and Purification Technology, 2023,318:123995.

引用本文: 田彤麟,任国兴,郭巍巍,等. 三元正极废粉与聚丙烯共热解-水浸选择性提锂研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):100-104.