

废旧三元锂离子电池正极材料的酸浸回收与再生试验研究

白一含¹, 苏梦¹, 王文哲^{1,2}, 李发闯^{1,3}, 郭战永^{1,3},
王洪波^{1,3}, 马大千^{1,3}, 蔡敬雯¹

(1. 河南工学院 材料科学与工程学院, 河南 新乡 453003;

2. 西安隆基乐叶光伏科技有限公司, 陕西 西安 710000;

3. 河南省金属材料改性技术工程技术中心, 河南 新乡 453003)

摘要:系统研究了废旧三元锂离子电池中有价金属元素的回收及电极材料再生。以正极材料粉体为对象,采用酸浸—除杂—共沉淀—高温固相合成的工艺路线,开展了 Ni、Co、Mn 和 Li 等有价金属元素的回收研究。考察了 H₂SO₄ 浓度、H₂O₂ 用量对酸浸的影响,通过 NaOH 调节浸出液 pH 去除 Fe²⁺、Al³⁺ 杂质,进而合成三元锂离子电池正极材料前驱体及再生前驱体活性物质,并探讨了再生正极材料的电化学性能。结果表明:以 0.3 mol/L H₂SO₄ 和 8% H₂O₂ 为酸浸剂, Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺、Li⁺ 浸出率可分别达 99.7%、99.1%、97.2%、99.5%;在 pH 为 4.5~6.5 条件下可完全沉淀去除 Fe²⁺、Al³⁺ 等杂质,当 pH 升至 10.0 时即可完全共沉淀 Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺,获得前驱体;通过加入锂源可再生正极材料;电化学性能测试结果表明,在 1 C 下,三元锂电池循环 1 次的放电比容量可达 143.7 mAh/g,循环 100 次后性能稳定, CV 曲线有明显的氧化还原峰,不同倍率下循环放电性能良好。

关键词:废旧三元锂离子电池;前驱体;正极材料;有价金属;硫酸;浸出;回收;再生

中图分类号: TF803.21; TF815 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)06-0624-06

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.06.005

三元锂电池与传统电池相比,具有耐低温、性能稳定、循环效果好、存储高、容量大、压实密度高及电压平台高等优点^[1],可广泛应用于移动电源和新能源汽车生产,而随着相关技术不断发展,近几年应用领域越来越广^[2-4]。三元锂电池的正极材料主要为 LiNi_xCo_yMn_{1-x-y},根据 x 、 y 取值的不同可分为 111、523、622 和 811 型等。

近年来,随着我国新能源汽车行业的不断发展,三元锂电池需求不断攀升。而目前,其平均使用寿命为 3~5 年^[5],预计到 2030 年,全球每年将产生 200 万 t 废旧三元锂离子电池^[6]。三元锂电池正极材料中含有大量 Li、Ni、Co、Mn 等有价金属元素^[7-8],具有一定回收价值,但其中还含有重

金属和电解液等有毒有害物质,如处理不当会对环境和人体健康造成危害。因此,开展废旧锂离子电池正极材料回收技术研究,对于资源综合利用和环境保护都具有十分重要的意义^[9-10]。

目前,我国废旧三元锂离子电池回收现状较复杂,主要存在回收技术不够规范、行业标准缺失、工艺能耗较大、经济效益较差等问题^[11]。针对上述问题,试验研究了以硫酸为酸浸剂、过氧化氢为还原剂浸出某废三元锂离子电池正极材料,并采用除杂—共沉淀法重新合成三元正极材料前驱体,最后在前驱体中加入锂源重新合成三元锂离子电池正极材料,以实现正极材料的绿色闭环再生。

收稿日期: 2024-04-09

基金项目: 河南省科技攻关项目(242102321162);河南自然科学基金资助项目(242300420015);河南工学院博士科研启动经费资助项目(KY1704)。

第一作者简介: 白一含(2005—),女,本科,主要研究方向为新能源材料。

通信作者简介: 李发闯(1986—),男,博士,副教授,主要研究方向为新能源材料及资源循环利用。E-mail: cwd818@163.com。

郭战永(1987—),男,博士,副教授,主要研究方向为资源循环利用。E-mail: guozhanyong123@126.com。

1 试验部分与试剂

1.1 试验材料与试剂

废旧三元锂离子电池正极材料:NCM523,由某公司提供,通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES; Thermo Fisher Scientific iCAP 7200)测定其金属元素组成,结果见表 1。废旧电池材料中 Ni、Co、Mn 物质的量比约为 5.61 : 2.41 : 3.12,正极材料为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ [12]。

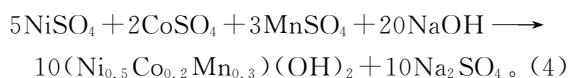
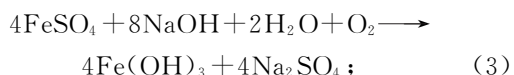
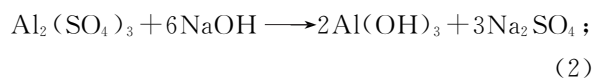
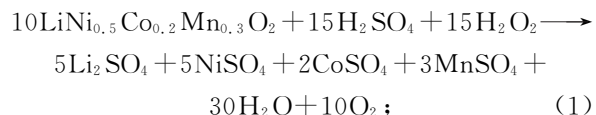
表 1 样品金属元素组成 %

Ni	Co	Mn	Li	Fe	Al
28.25	12.07	15.61	7.42	0.027	<0.01

试验试剂:浓硫酸(洛阳昊华化学试剂有限公司)、过氧化氢(天津市天力化学试剂有限公司)、氢氧化钠(天津市恒兴化学试剂有限公司)、去离子水(实验室自制)、N-甲基吡咯烷酮(上海麦克林生化试剂有限公司),均为分析纯。试验中不同浓度硫酸均为现配现用(水为溶剂)。

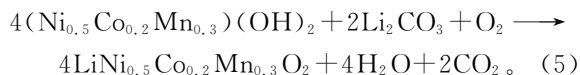
1.2 试验方法

称取一定量正极材料活性物质粉末,先后加入一定量 H_2SO_4 和 H_2O_2 溶液,在水浴中加热并用磁力搅拌器搅拌反应一定时间,获得含 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 等离子的溶液,主要发生的化学反应见式(1);通过 NaOH 调节 pH 除去溶液中的 Al^{3+} 、 Fe^{2+} ,化学反应见式(2)、(3);通过 ICP-OES 测定浸出液中的 Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度后,加入 MnSO_4 、 NiSO_4 、 CoSO_4 ,调节溶液中 Ni : Co : Mn 物质的量比为 5 : 2 : 3;浸出液中加入一定量 NaOH 调节 pH,使 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 共沉淀,制备三元材料前驱体,发生的化学反应见式(4)。



三元前驱体经沉淀、过滤、洗涤、干燥后,加入一

定量 Li_2CO_3 ,利用高温固相法合成三元正极材料。设置程序为:从室温 20 °C 经 120 min 升温至 500 °C,并保温 4 h;然后从 500 °C 经 80 min 升温至 850 °C,并保温 12 h。冷却至室温后,得再生 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料,发生的化学反应见式(5)。



将合成的三元正极活性物质制备成纽扣电池进行相关性能测试。废旧三元锂离子电池正极材料的回收工艺流程如图 1 所示。

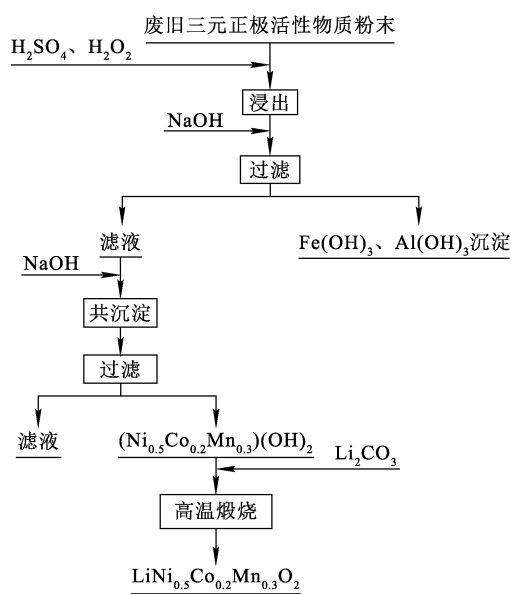


图 1 废旧三元锂离子电池正极材料的回收工艺流程

1.3 分析方法

采用日本理学 Rigaku 公司 Miniflex 型 X 射线自动衍射仪 (Cu K α 1, 40 kV, 300 mA, 10° ~ 80°) 对试样进行 XRD 分析。采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定酸浸液中金属离子浓度,计算金属离子浸出率。计算公式如下:

$$\eta = \frac{\rho V}{m w} \times 100\% . \quad (6)$$

式中: ρ —浸出液中金属离子质量浓度, g/L; V —浸出液体积, L; m —原料质量, g; w —原料中金属质量分数, %。

采用电化学工作站(CHI660E, 上海辰华)对三元锂离子电池进行循环伏安测试。循环伏安测试(CV)电压范围为 2.5 ~ 4.0 V,扫描速率为 0.1 mV/s。采用蓝博电池测试系统,在 2.7 ~ 4.3 V 电压区间内进行电池循环和倍率性能测试。

2 试验结果与讨论

2.1 酸浸

在酸浸体系中三元锂离子电池正极材料,晶体结构会被破坏,使得 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Li^+ 等 有价金属离子浸出。

2.1.1 硫酸浓度对金属离子浸出率的影响

在浸出温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,考察 H_2SO_4 用量对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Li^+ 浸出率的影响,试验结果如图 2 所示。

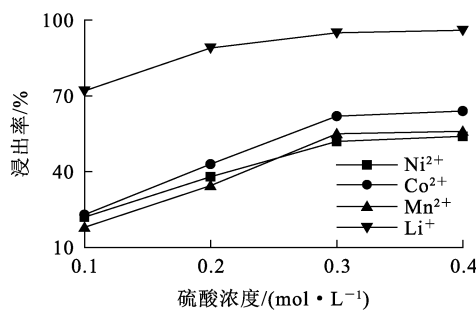


图 2 硫酸浓度对金属离子浸出率的影响

由图 2 看出:硫酸浓度小于 0.3 mol/L 时,随硫酸浓度升高, Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Li^+ 浸出率均随之升高;硫酸浓度升至 0.3 mol/L 时, Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 浸出率分别为 53.1% 、 62.1% 、 54.2% , Li^+ 浸出率比上述 3 种离子浸出率高,为 95% 左右;继续升高硫酸浓度,金属离子浸出率升幅不大。 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Li^+ 浸出率不同可能是由于正极材料中 $\text{M}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{-O}$ 键的键能及离子半径不同导致。因此,选择最佳硫酸浓度为 0.3 mol/L 。

2.1.2 H_2O_2 用量对金属离子浸出率的影响

在硫酸浓度 0.3 mol/L 条件下,加入 H_2O_2 并进行磁力搅拌,考察 H_2O_2 用量对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Li^+ 浸出率的影响,试验结果如图 3 所示。

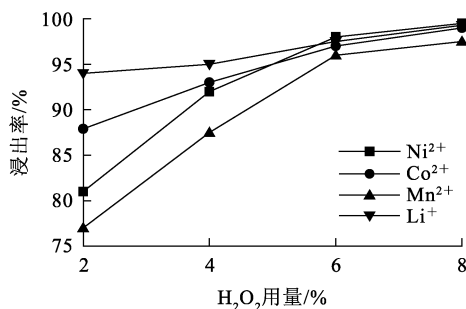


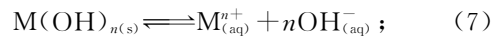
图 3 H_2O_2 用量对金属离子浸出率的影响

由图 3 看出,加入 H_2O_2 对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 浸出率有明显影响;随 H_2O_2 用量增大,各金属离子浸出率显著升高; H_2O_2 用量增加至 8% 时,各金属离子浸出率均达最大。这是因为硫酸体系未加入 H_2O_2 时, Mn-O 键很难被破坏,因此,锰离子发生歧化反应,一部分以纯相 $\lambda\text{-MnO}_2$ 形式析出,使锰离子浸出率降低^[13];硫酸体系中加入 H_2O_2 时,依据反应式(1), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 结构中的 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 被还原为 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} ,并浸出到溶液中,使 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 浸出率提高。综合考虑,选择最佳 H_2O_2 用量为 8% 。

综上所述,试验选择 H_2SO_4 浓度 0.3 mol/L 、 H_2O_2 用量 8% 为最佳酸浸条件。在该条件下, Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Li^+ 浸出率分别为 99.7% 、 99.1% 、 97.2% 、 99.5% 。

2.2 杂质的去除

由表 1 可知,废三元材料中的杂质离子主要为 Fe^{2+} 和 Al^{3+} ,采用分步沉淀法去除杂质离子,同时利用中和剂调节体系,可实现体系内杂质金属的氢氧沉淀除杂目的。 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 的除杂原理如式(7)所示;除杂是否彻底与金属氢氧化物的 K_{sp} 大小差异有直接关系^[14],难溶氢氧化物 $\text{M}(\text{OH})_n$ 的溶解度与 pH 的定量关系如式(8)所示。



$$K_{sp}(\text{M}(\text{OH})_n) = c(\text{M}^{n+}) \times c(\text{OH}^-)^n. \quad (8)$$

图 4 为不同离子沉淀完全(溶解度 $< 0.01\text{ mol/L}$) 所需 pH。

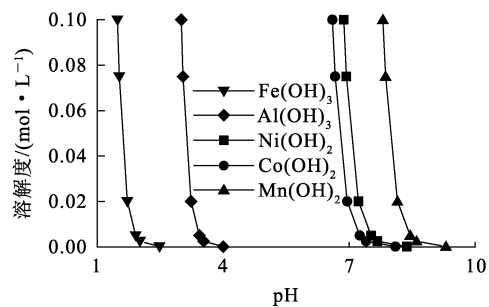


图 4 有价金属离子的溶解度-pH 关系

由图 4 看出:随 pH 升高,金属离子浓度降低, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 去除率增大; Fe^{3+} 完全沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 所需 pH 为 $2\sim 3$, Al^{3+} 完全沉淀为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 所需 pH 为 $3.5\sim 4.5$ 。因此,为实现 Fe 、 Al 除杂并减少 Ni 、 Co 、 Mn 的沉淀,须控制体

系 pH 在 4.5~6.5 范围内^[14]。采用氢氧化物共沉淀法合成电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 用 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 6, 以去除杂质离子, 之后采用循环水式多用真空泵进行真空抽滤, 继续调节滤液 pH=10, 以生成 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 等有价值金属离子的氢氧化物共沉淀。

2.3 高温固相法制备三元正极材料活性物质

采用共沉淀—高温固相法再生三元正极材料, 使浸出液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 等有价值金属离子的氢氧化物发生共沉淀; 沉淀物在 100 °C 条件下干燥 4 h 后研磨, 之后以 Li_2CO_3 作为锂源, 将 Li 与 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})(\text{OH})_2$ 以物质的量比 1.05 : 1 加入, 并再次研磨使混合均匀, 装入 50 mL 瓷舟烧结, 制备三元正极材料活性物质 (NCM523)。NCM523 的 XRD 图谱如图 5 所示。

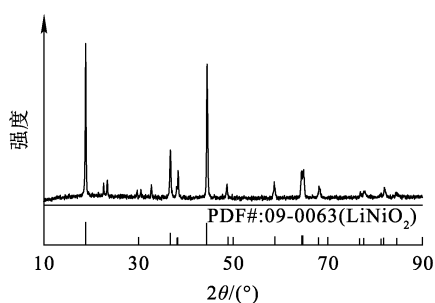


图 5 NCM523 的 XRD 图谱

由图 5 看出: 三元正极材料活性物质中 Ni、Co、Mn 等有价值金属元素的特征衍射峰位置均与标准卡片一致, 样品峰形较尖锐且杂质峰极低, 说明所制备三元正极材料活性物质纯度和结晶度较高。

3 性能测试

3.1 循环伏安曲线分析

为进一步研究再生三元正极材料的电化学性能, 对样品进行循环伏安特性分析和循环性能测试。图 6 为扫描速率 0.2 mV/s、2.5~4.1 V 工作电位条件下, 再生三元正极材料的循环伏安曲线。可以看出: 材料进行 3 圈循环 CV 曲线测试, 氧化峰分别位于 3.707、3.622、3.613 V, 还原峰分别位于 3.258、3.257、3.262 V; 随扫描次数增加, 氧化峰和还原峰之间的电位差 (ΔU) 呈减小趋势, 表明 NCM523 具有较小的极化度和较好的可逆性; 第 2 圈与第 3 圈循环曲线基本重合且曲线

对称性较好, 表明材料具有良好的循环性能及可逆性, 且极化度较小^[15]。

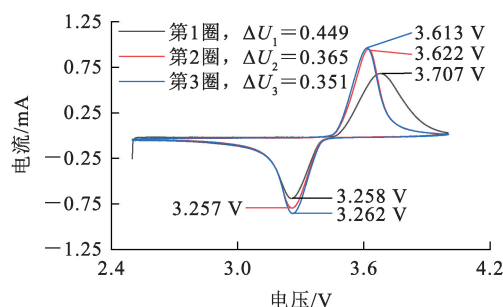


图 6 循环伏安曲线

3.2 循环性能测试

图 7 为再生三元正极材料在 1 C 下循环 100 次的放电比容量变化情况。可以看出: 循环 1 次放电比容量可达 143.7 mAh/g; 随循环次数增加, 放电比容量呈逐渐减小的趋势; 循环低于 50 次时, 材料放电比容量呈逐渐降低趋势, 但降幅较小; 循环 50~90 次, 放电比容量迅速降低; 循环 90 次后, 降幅趋缓, 循环 100 次时放电比容量稳定在 85 mAh/g 左右。

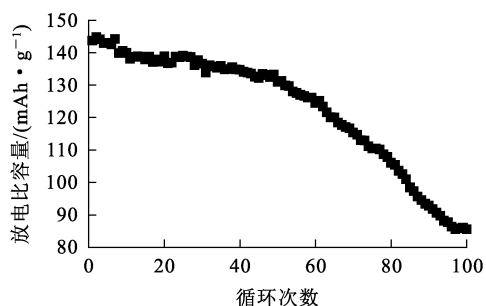


图 7 1 C 下的放电比容量变化

3.3 放电倍率性能测试

图 8 为再生三元正极材料在不同倍率下的放电比容量变化。可以看出: 放电倍率从 0.1 C 增至 5 C, 放电比容量逐渐降低, 但相同倍率下放电比容量较为稳定。材料在倍率为 0.1、0.2、0.5、1、2、5 C 条件下各循环 5 次, 平均放电比容量分别为 157.6、147.4、137.3、128.5、119.6、116.7 mAh/g, 可见倍率越高, 电池的放电比容量越低, 这主要是在高放电倍率下更多能量密度损失所致; 而当倍率恢复到 0.1 C 时, 循环 5 次的平均放电比容量增至 150.2 mAh/g, 说明电池的循环性能较好。

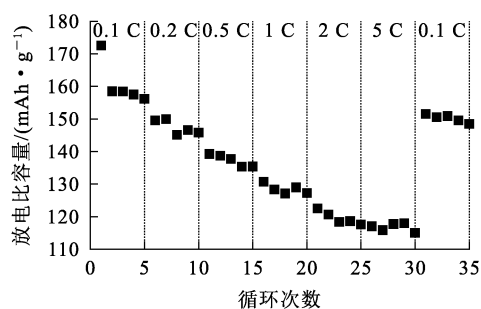


图8 不同倍率下放电比容量变化

4 结论

在 H_2SO_4 浓度 0.3 mol/L、 H_2O_2 用量 8% 最佳条件下浸出废旧三元锂电池正极材料, Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Li^+ 浸出率分别为 99.7%、99.1%、97.2%、99.5%, 有价金属元素能得到高效浸出。采用共沉淀—高温固相法再生三元正极材料, 能获得纯度和结晶度较高的三元正极材料活性物质。电化学测试表明, 再生三元正极材料具有较小的极化度、较好的可逆性和循环性能。该法可使废旧三元锂离子电池正极材料中的有价金属元素得到综合回收和再利用, 具有一定参考价值, 但所制备再生三元正极材料在 1 C 下循环放电性能测试数据仍不十分理想, 试验设计仍有待改进, 从而使材料性能得到进一步优化。

参考文献:

[1] 郝涛, 张英杰, 董鹏, 等. 废旧三元动力锂离子电池正极材料回收的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(8): 2450-2456.

- [2] SONG Y F, ZHAO Z W. Recovery of lithium from spent lithium-ion batteries using precipitation and electro dialysis techniques[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 206: 335-342.
- [3] 谭豪, 刘卫, 刘勇奇, 等. 废旧锂电池全链条一体化回收产业中铜铝料的酸浸新工艺研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(6): 582-588.
- [4] 杨鹏飞, 陈燕萌, 张秋连, 等. 用抗坏血酸+琥珀酸浸出废三元锂电池中的镍锂[J]. 湿法冶金, 2023, 42(5): 480-484.
- [5] 靳星, 贾美丽, 杜浩, 等. 废旧磷酸铁锂正极材料回收再生研究进展[J]. 有色金属工程, 2020, 10(11): 64-72.
- [6] 侯晓川, 包申旭, 李政希, 等. 退役三元锂电池材料浸出工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2023, 51(2): 98-103.
- [7] 郑世富, 黄佩佩, 张建勇, 等. 锂离子电池发展趋势及回收工艺对比[J]. 江西化工, 2024, 40(1): 16-18.
- [8] 王子钰, 王碧侠, 袁文龙, 等. 从废旧锂离子电池中回收镍钴锰试验研究[J]. 湿法冶金, 2022, 41(5): 427-432.
- [9] JACOBY M. It is time to recycle lithium-ion batteries[J]. Chemical & Engineering News, 2020, 98(Sup. 3): 20-23.
- [10] 唐迪, 王俊雄, 陈稳, 等. 退役锂离子电池正极材料直接回收的研究现状和展望[J]. 无机盐工业, 2023, 55(1): 15-25.
- [11] 徐子贤, 潘波, 何玲, 等. 废旧三元锂电池正极材料的还原酸浸回收与再生[J]. 有色金属工程, 2023, 13(9): 64-70.
- [12] 张志伟, 王海燕, 张琦, 等. 废旧锂电池正极材料的回收再利用研究[J]. 功能材料, 2023, 54(9): 9203-9210.
- [13] 梅周盛. 基于废旧 LiMn_2O_4 制备锰氧化物及其电化学性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [14] 邓超群, 王海北, 李诗丽, 等. 废锂电池酸浸液非萃取除杂研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(9): 49-55.
- [15] JAKÓBCZYK P, BARTMAŃSKI M, RUDNICKA E. Locust bean gum as green and water-soluble binder for LiFePO_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2021, 51(3): 359-371.

Acid Leaching Recovery and Regeneration of Waste Ternary Lithium Ion Battery Cathode Materials

BAI Yihan¹, SU Meng¹, WANG Wenzhe^{1,2}, LI Fachuang^{1,3}, GUO Zhanyong^{1,3},
WANG Hongbo^{1,3}, MA Daqian^{1,3}, CAI Jingwen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Institute of Technology,
Xinxiang 453003, China;

2. Xi'an LONGi Solar Technology Co., Ltd., Xi'an 710000, China;

3. Henan Engineering Research Center for Modification Technology of Metal Materials,
Xinxiang 453003, China)

Abstract: The recovery of valuable components from waste ternary lithium batteries and the regeneration of electrode materials were systematically studied. The recovery of valuable components such as Ni, Co,

Mn and Li was carried out by using the route of acid leaching—impurity removal—co-precipitation—high temperature solid phase synthesis. The effects of H_2SO_4 concentration and H_2O_2 adding dosage on acid leaching were investigated. The pH of the leaching solution was adjusted by NaOH to remove Fe^{2+} and Al^{3+} impurities, and then the cathode material precursor of ternary lithium battery was synthesized and the active material of the precursor was regenerated, and the electrochemical properties of the regenerated cathode material were discussed. The results show that the leaching rates of Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Li^+ are 99.7%, 99.1%, 97.2% and 99.5%, respectively, using 0.3 mol/L H_2SO_4 and 8% H_2O_2 as acid leaching agents. Under the condition of $\text{pH}=4.5\sim 6.5$, it can completely precipitate and remove impurities such as Fe^{2+} and Al^{3+} , and Ni^{2+} , Co^{2+} and Mn^{2+} can be completely precipitated to obtain precursors as the pH rises to 10.0. The cathode material can be regenerated by adding lithium source. The electrochemical performance test results show that at 1 C current density, the specific capacity of ternary lithium battery can reach 143.7 mAh/g for 1 discharge cycle. The performance is stable after 100 cycles, and the CV curve has obvious redox peaks, and the cyclic discharge performance is good at different rates.

Key words: waste ternary lithium battery; precursors; cathode materials; valuable ingredients; sulphuric acid; leaching; recovery; regeneration

~~~~~  
(上接第 619 页)

### Research Progress and Prospects on Recycling of Rare Earth Elements in NdFeB Waste

WANG Houqing<sup>1,2</sup>, YE Yuxin<sup>1</sup>, WANG Jinliang<sup>2</sup>, ZENG Bin<sup>1</sup>, LI Shengkai<sup>1</sup>, LIU Donghui<sup>1</sup>

(1. School of Intelligent Manufacturing and Materials Engineering, Gannan University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. Jiangxi Chunhua Lithium Industry Co., Ltd., Yichun 336000, China)

**Abstract:** As an important secondary resource rich in Nd, Pr, Dy and other rare earth elements, the recycling of NdFeB permanent magnet waste is not only related to the supply security of rare earth strategic resources, but also has great significance for reducing environmental pollution and promoting sustainable development. The source, basic physical and chemical characteristics of NdFeB permanent magnet waste and the recycling technology of rare earth elements are summarized. The basic principles and research progress of fire, wet and other recycling processes are reviewed. The advantages and disadvantages of the technology are analyzed. The future development direction of NdFeB waste recycling rare earth technology is prospected, in order to promote the technological progress and sustainable development in this field.

**Key words:** rare earth; NdFeB magnets waste; recovery; separation; iron; research progress; prospect