



天津理工大学

TIANJIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

# 报废LFP锂离子动力电池绿色回收处理再资源化 的关键技术及设备研发

张联齐

天津理工大学材料学院

2017年11月17日

2017第二届动力电池应用国际峰会暨第三届中国电池行业智能制造研讨会，  
2017年11月16-17日，北京



# 废旧锂离子电池回收处理资源化研发成果

## ◆发表的论文

- *Zhang LQ et al. J. Power Sources* 345 (2017) 78-84 (IF=6.395)
- *Zhang LQ et al. Green Chem.* 18 (2016) 2500 - 2506 (IF=9.125)
- *Zhang LQ et al. Green Chem.* 17 (2015) 1276 - 1280 (IF=9.125)
- *Zhang LQ et al. J. Power Sources* 249 (2014) 137-141 (IF=6.395)
- *Zhang LQ et al. J. Power Sources* 232 (2013) 348-352 (IF=6.395)

## ◆发表的论文

- 申请10余项专利，已授权3项

## ◆建立了两条示范线：日处理百公斤级废旧动力电池



# 汇报内容提要

TIANJIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

一、研究背景

二、报废LFP电池拆解回收工艺和设备研究

三、正极废料再生研究

四、负极废料再生研究

五、电解液的回收研究

六、结论和展望

# 一、项目立项研究背景

- 国家发展战略要求：能源危机与环境污染

- 预计2017年动力电池累计报废量约在2万吨左右。到2020年前后，我国仅纯电动(含插电式)乘用车和混合动力乘用车动力电池累计报废量将达到12至17万吨的规模。
- 锂离子电池回收企业的春天来了？



Electric Vehicles

目前 2015 2020



Distributed Storage

2009

2010

2011

2012

2013

2014

2015  
12月底

规模储能

Regulation  
Storage

Residential  
-Energy

Commercial

➤ **区域重大需求：**天津是新能源汽车示范城市和动力电池生产基地。目前天津的纯电动公交数量已达**1846辆**，这些纯电动公交搭载的**LiFePO<sub>4</sub>**型动力电池经过**5年**左右就要**退役**，因此未来将面临着大量退役动力电池**处理问题**，这些废旧电池如果不处理或处理不好，不但会污染环境，而且还会造成资源浪费。

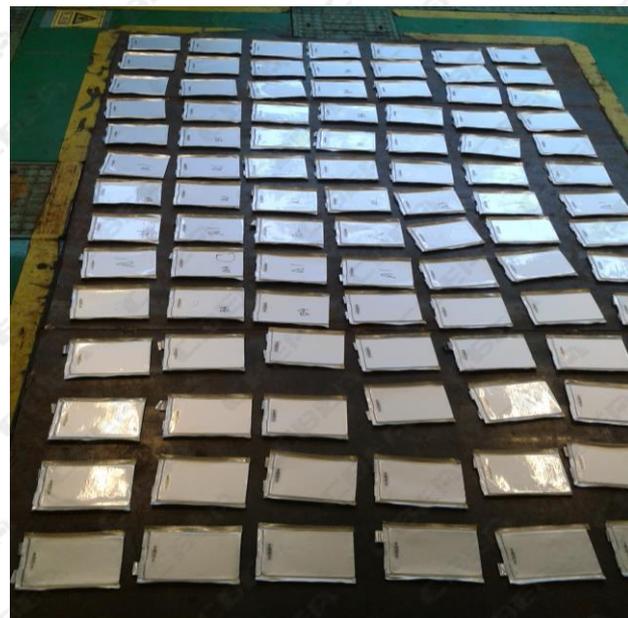
## ➤ 技术缺失及重要意义

目前我国的废旧锂离子电池回收设备及工艺只适用于含有Ni、Co等稀贵金属的锂离子数码电池，而**尚无专门**针对不含Ni、Co的锂离子动力电池的回收设备及工艺。通过本项目的实施，成功地开发了一套专门针对废旧锂离子动力电池拆解回收和资源利用的新工艺和关键技术装备，具有高安全性、绿色无污染、高附加值化的特点，并建成了小规模示范线，该工艺和示范线可复制、可推广，推动了我国退役电池回收处理技术的研究，加快了实用化的进程。

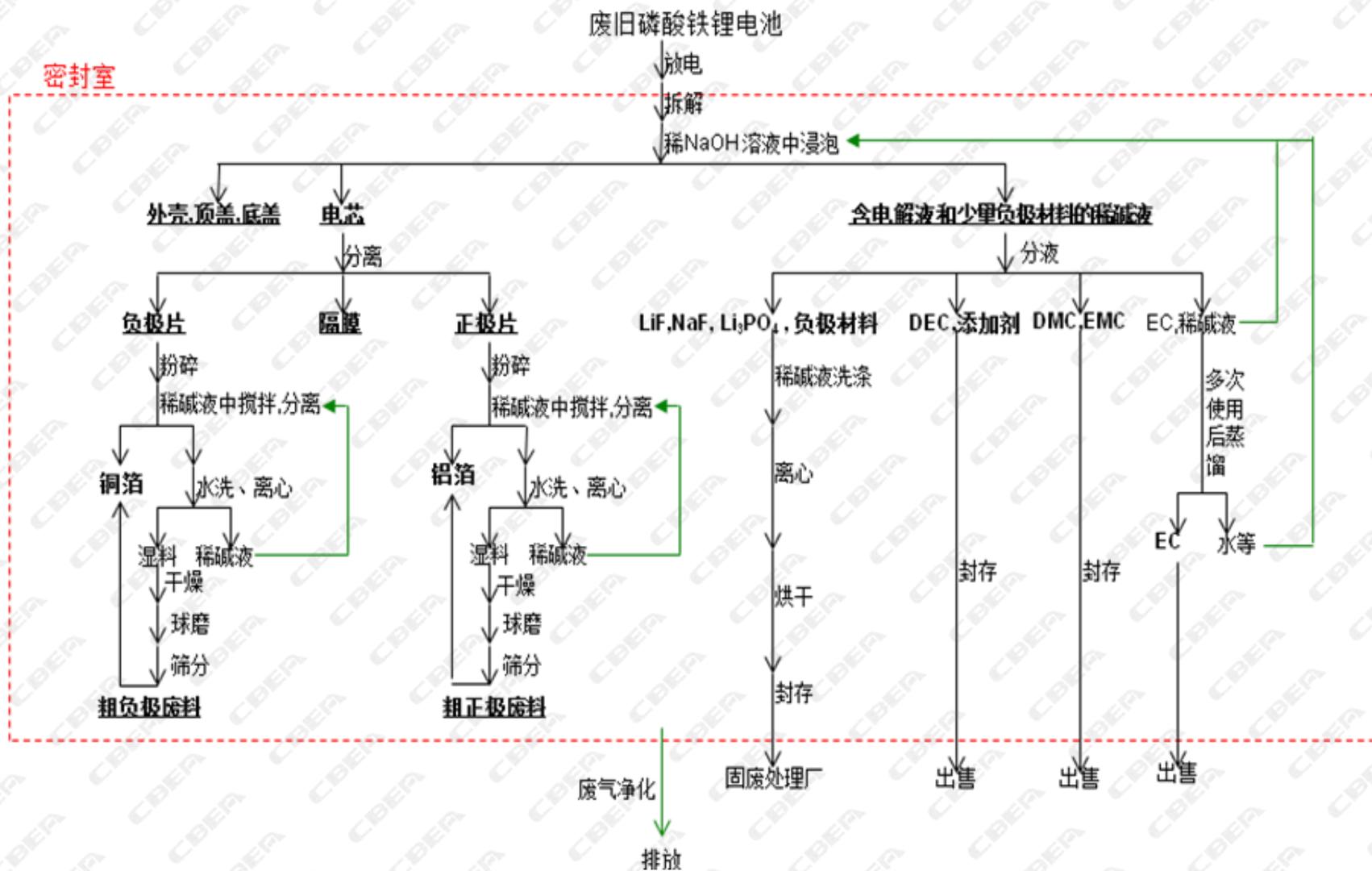
## 二、报废LFP电池拆解回收的工艺和设备研究

### 2.1 报废LFP电池拆解回收的工艺

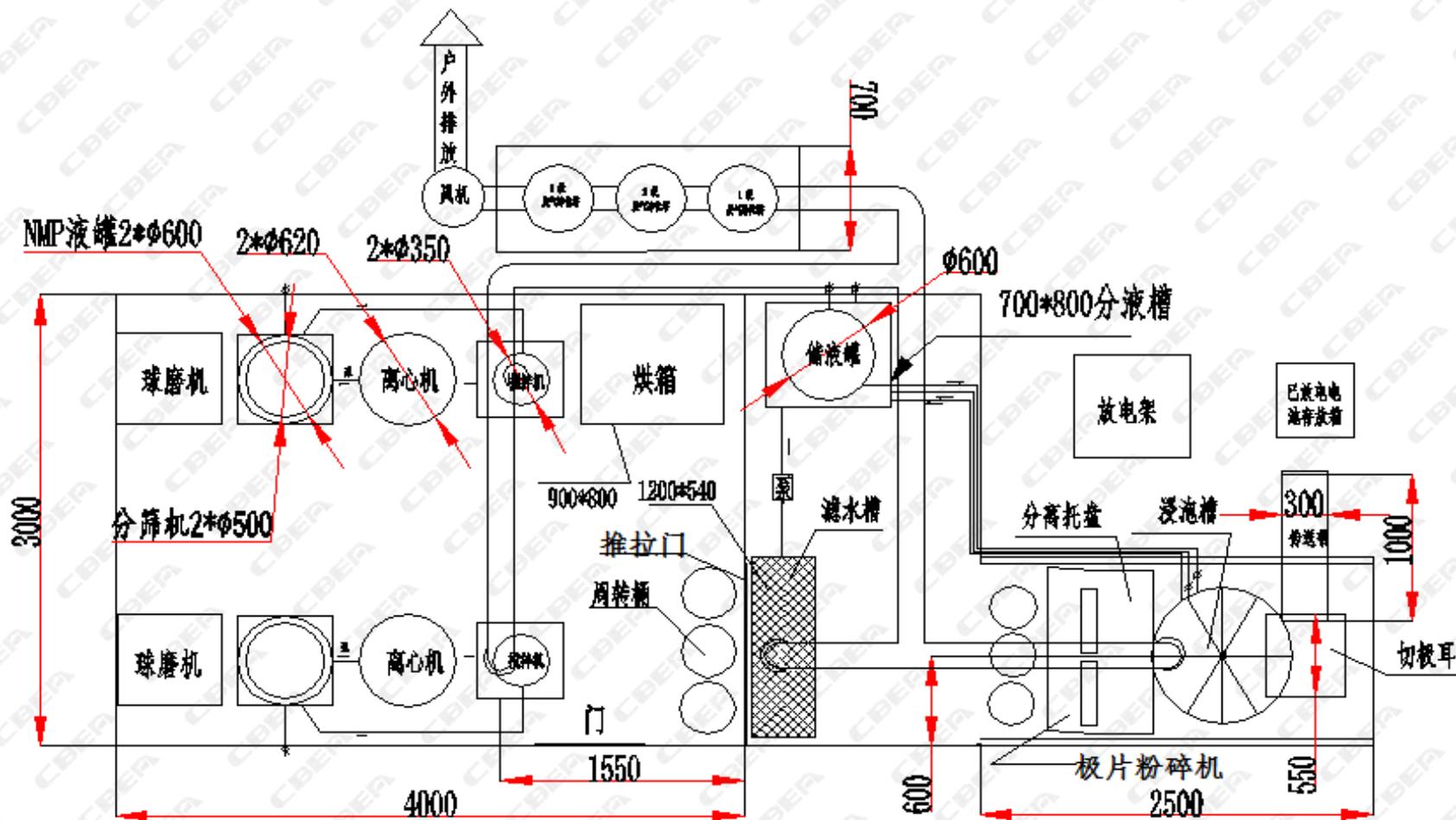
我们主要研究了报废软包和方形LFP动力电池（分别由杭州某电池公司和天津某电池公司提供）的回收处理。设计了一个拆解回收报废 $\text{LiFePO}_4$ 动力电池的新工艺，回收处理废电池的整个过程在密封室内进行，电解液产生的废气被净化后排到空气中，不会对空气造成污染，在整个操作过程中也不会对人体造成损害。因此该工艺绿色环保、无二次污染。



# 报废LiFePO<sub>4</sub>电池回收处理工艺示意图

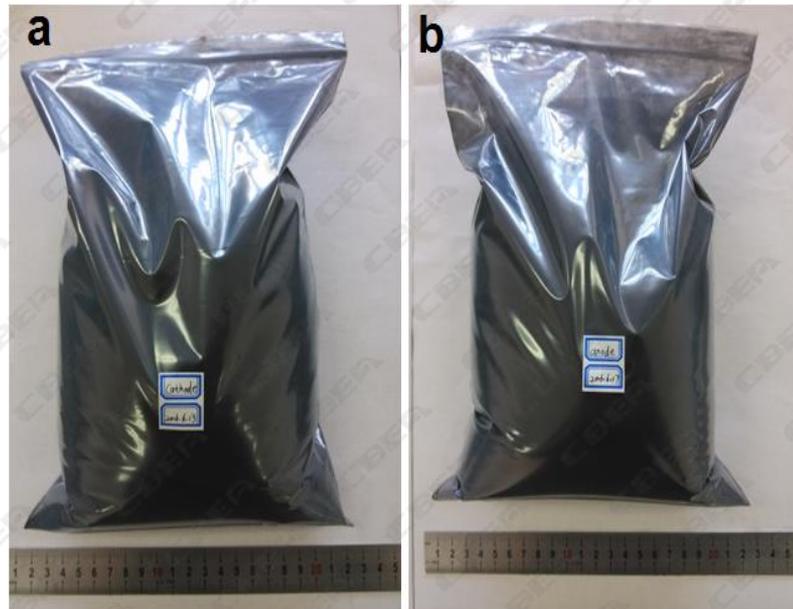


## 2.2 报废LiFePO<sub>4</sub>电池回收处理设备的设计



示范线平面示意图

# 建成的方形LFP电池拆解回收中试示范线



## ➤ 主要研发内容

- (1) 研究了废旧锂离子动力电池梯次利用技术（包括寿命预测与建模仿真，重组技术，管理系统设计）
- (2) 开发一整套废旧锂离子动力电池回收处理再资源化工艺技术
- (3) 开发一整套废旧锂离子动力电池回收处理再资源化样机

## ➤ 技术指标

- (1) 日处理废旧锂离子动力电池100公斤，生产中无废气废液对外排放
- (2) 铝箔，片状，回收率>95%，纯度>99%（其余杂质为正极粉料）
- (3) 铜箔，片状，回收率>95%，纯度>99%（其余杂质为负极粉料）
- (4) LFP，回收率>90%，改性后的物理、化学、电性能指标满足使用的要求
- (5) 碳材料+乙炔黑，回收率>90%，纯度>99%，改性后的物理、化学、电性能指标满足使用的要求

# 建成的软包LFP电池拆解回收中试示范线

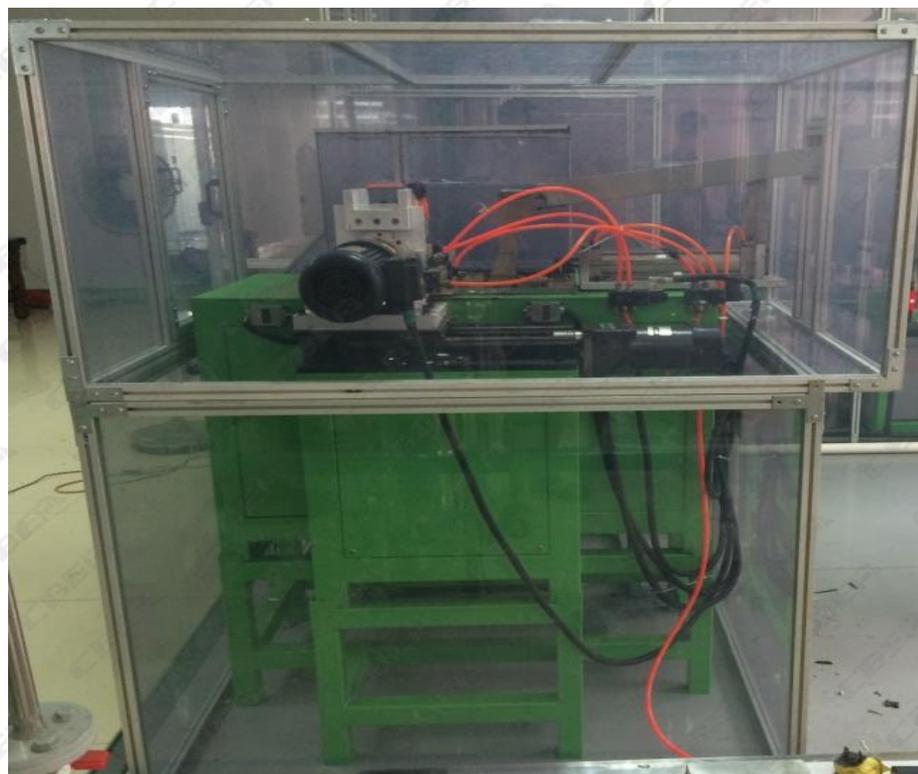
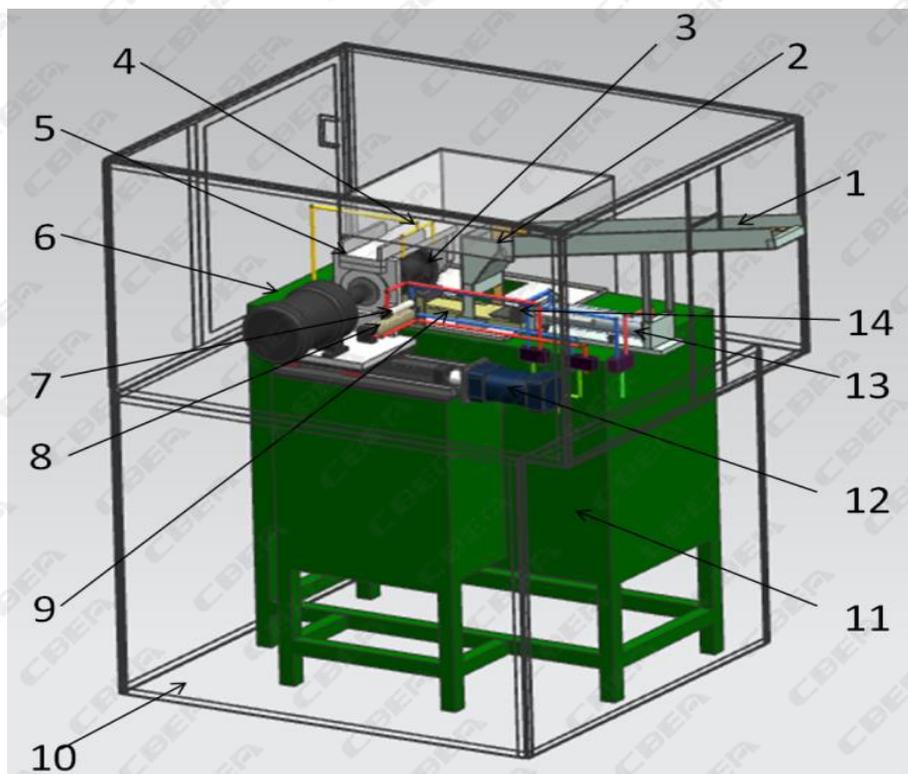


➤ 最终得到：正极废料，负极废料，电解液溶剂，铝箔，铜箔等。



# 自主研发的电池拆解机

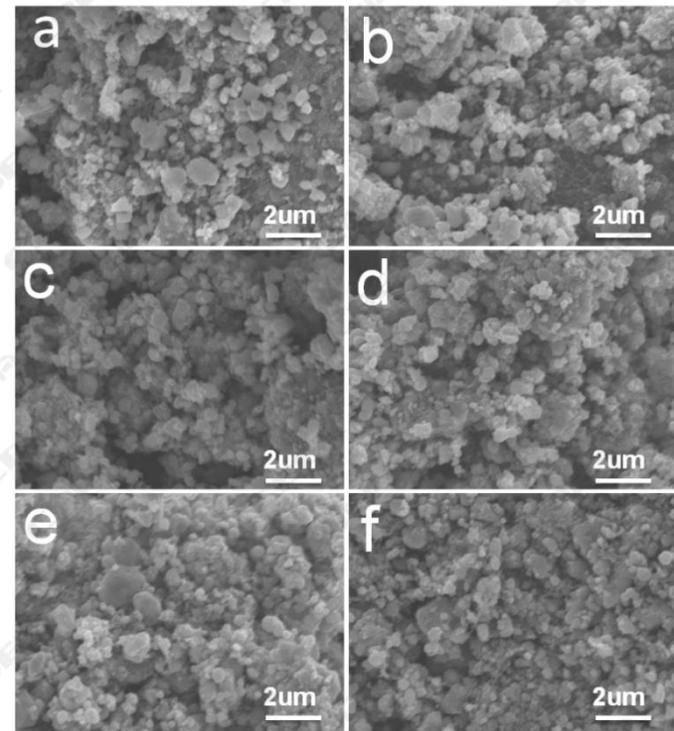
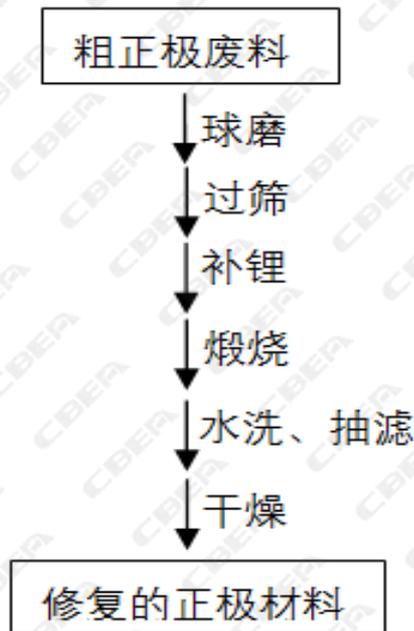
自主研发的电池拆解机，首次实现了电池的全自动安全拆解。



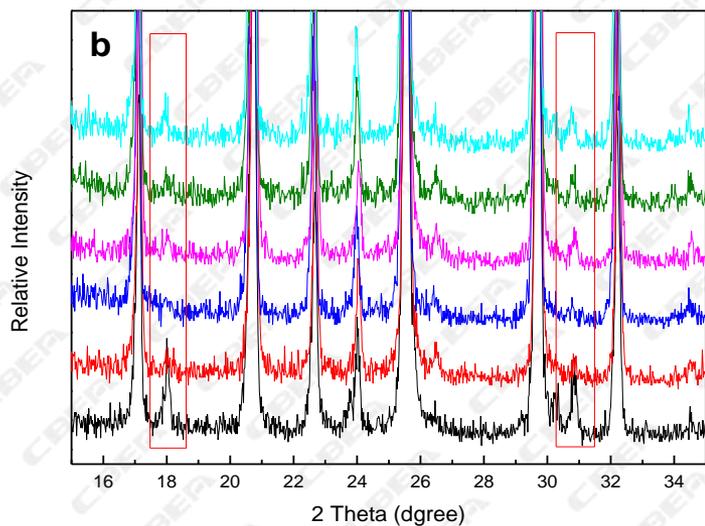
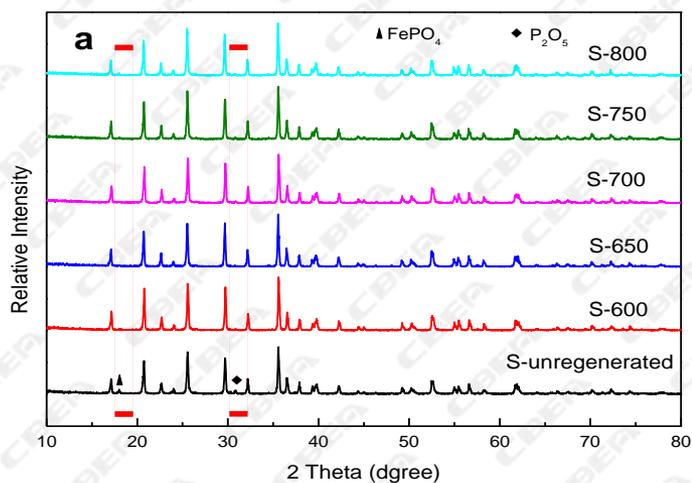
1.上料装置 2.翻转槽 3.切刀 4.水管 5.支架 6.电机 7.气缸  
8.气缸 9.导槽 10.密封室 11.支座 12.电机 13.气缸 14.舌形推板

### 三、正极废料再生研究

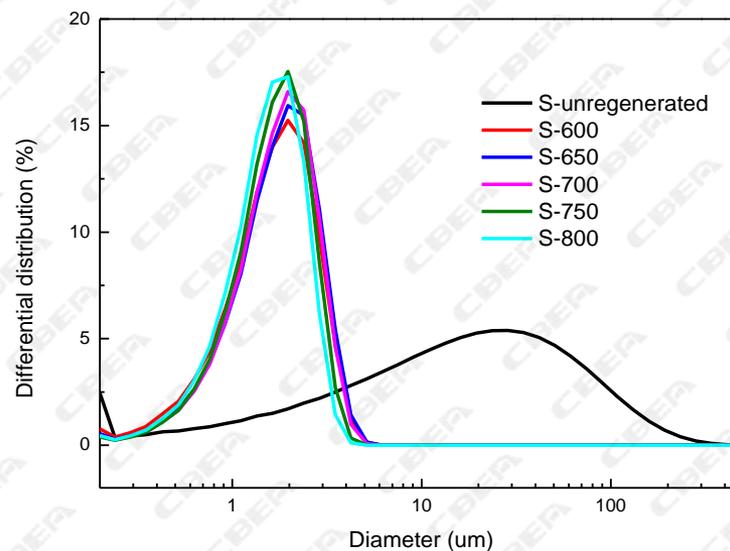
电池经过长期使用后，充放电容量会降低，最终不能满足使用的要求。其中原因之一是 $\text{LiFePO}_4$ 会发生部分分解，产生 $\text{FePO}_4$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 等杂质。因此为了使正极废料能被再利用，本项目提出了一种补锂直接再生方法对正极废料进行修复。实验结果表明，正极废料在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下再生后具有良好的物理、化学和电化学性能，符合再利用要求。



不同温度下再生后正极材料的SEM。  
(a) S-unregenerated, (b) S-600, (c) S-650, (d) S-700, (e) S-750 and (f) S-800



不同温度再生后正极材料的XRD

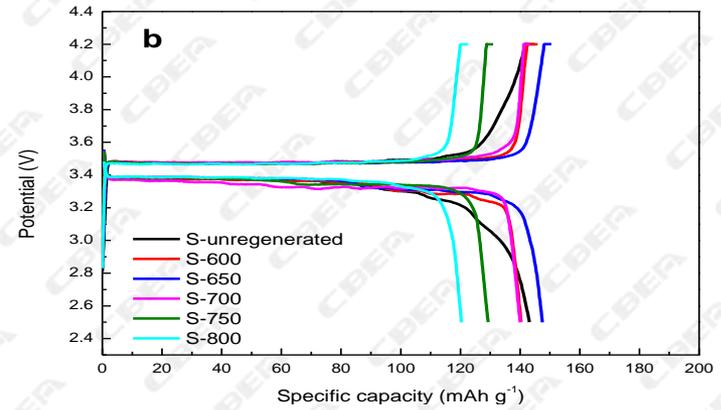
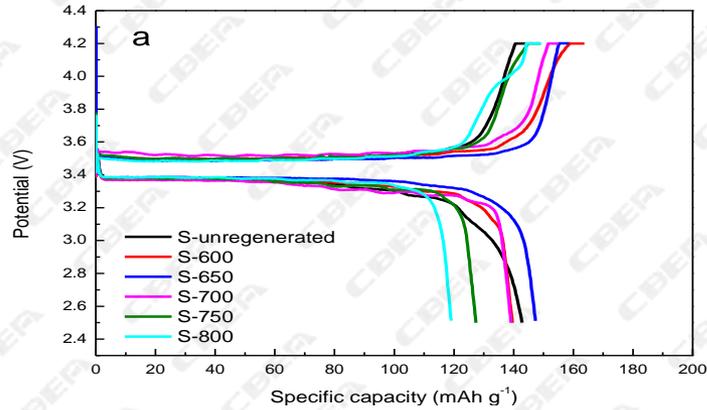


Cathode materials mixtures	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )
S-unregenerated	1.31	15.1	71.85
S-600	0.65	1.53	2.65
S-650	0.72	1.62	2.72
S-700	0.73	1.60	2.64
S-750	0.73	1.53	2.45
S-800	0.69	1.44	2.29

不同温度下再生后正极材料粒径分布

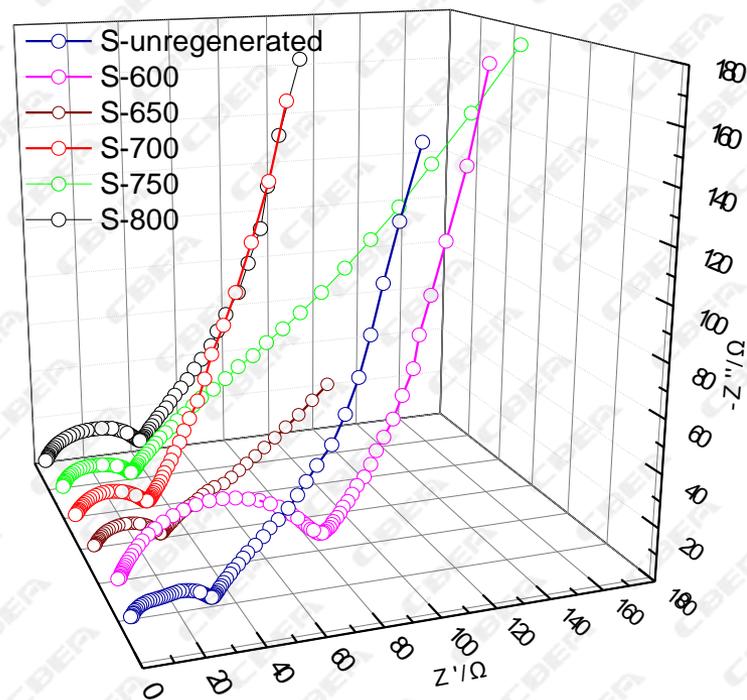
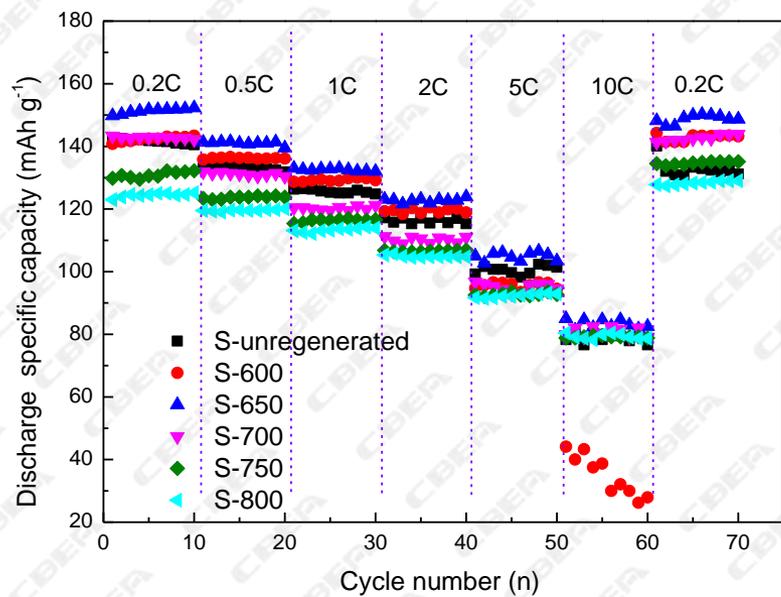
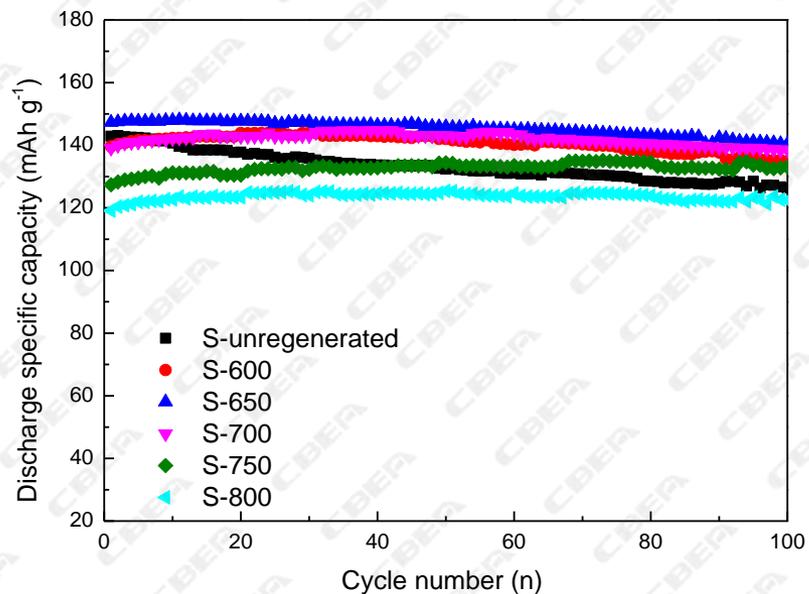
不同温度下再生后正极材料的振实密度

Cathode materials mixtures	Tap density ( $\text{g cm}^{-3}$ )
S-unregenerated	0.886
S-600	0.875
S-650	0.991
S-700	1.000
S-750	0.957
S-800	0.946



不同温度下再生后正极材料的充放电曲线, (a)第1周, (b)第2周

Cathode materials mixtures	1 <sup>st</sup> Discharge capacity ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	1 <sup>st</sup> Coulombic efficiency (%)	2 <sup>nd</sup> Discharge capacity ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	2 <sup>nd</sup> Coulombic efficiency (%)
S-unregenerated	142.9	99.2	143.1	98.7
S-600	139.2	85.3	140.4	96.2
S-650	147.3	93.0	147.5	98.0
S-700	139.1	89.7	140.0	97.8
S-750	128.0	81.1	128.3	98.4
S-800	119.1	79.8	120.4	98.1



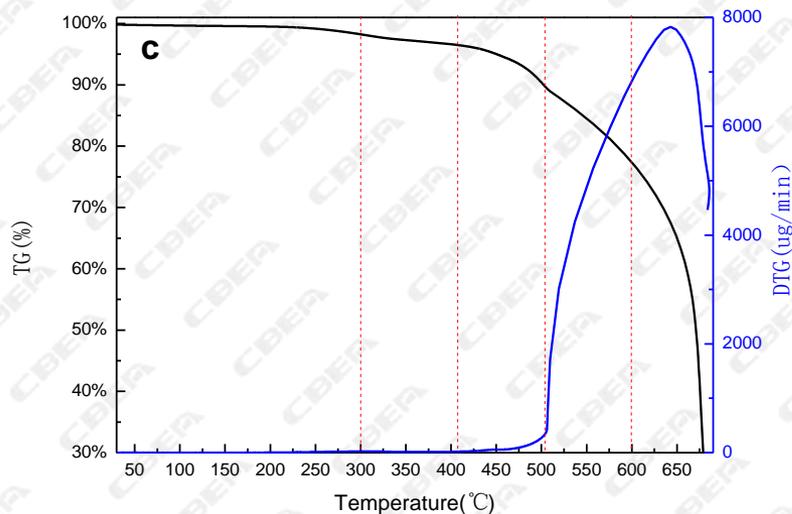
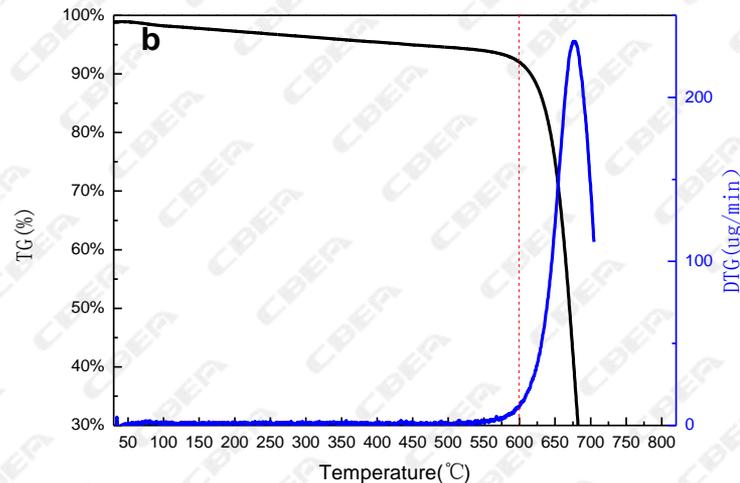
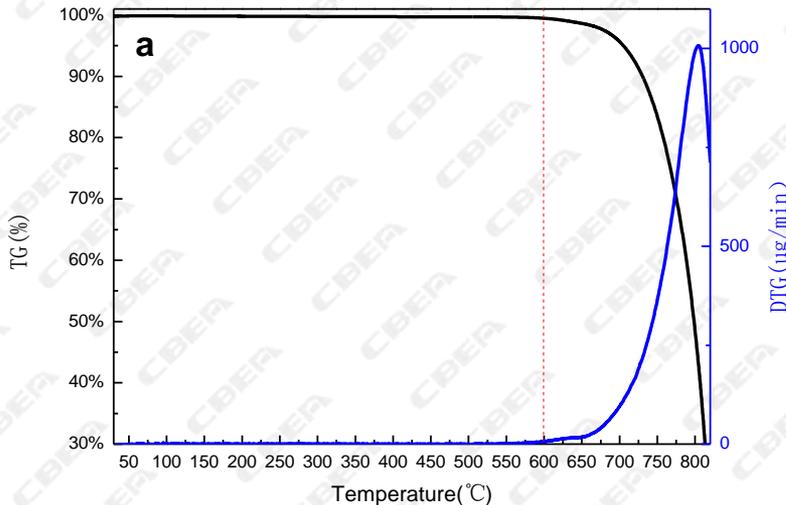
不同温度下再生后正极材料第10周放电后的阻抗图

Cathode materials	$R_s(\Omega)$	$R_f(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$
S-unregenerated	4.292	12.42	8.583
S-600	7.075	--	68.18
S-650	4.965	--	22.62
S-700	4.303	--	24.68
S-750	5.125	--	25.23
S-800	2.876	--	31.39

## 四、负极废料再生研究

- 锂离子电池经过长期使用后，性能会显著降低。有研究报道，这种性能降低主要是因为正极材料的结构破坏以及正极/电解液界面的恶化，而对负极材料结构和性能影响不大。我们在研究中也发现，将报废 $\text{LiFePO}_4$ 电池中的负极片重新组装成扣电测试，其性能与新极片相比有区别。
- 基于此，在本部分中我们考虑对从报废 $\text{LiFePO}_4$ 电池中回收得到的碳负极废料进行修复，以达到再利用的要求，提高报废 $\text{LiFePO}_4$ 电池回收处理工艺的附加值。

- ◆从报废动力电池中回收的负极废料含有石墨、导电剂，以及残留的粘结剂SBR和增稠剂CMC，命名为Used mixtures。石墨是我们需要的，残留的导电剂、粘结剂SBR和增稠剂CMC需要除去。本实验室采用在空气中热处理的方法除粘结剂SBR和增稠剂CMC。在空气中热处理的目的是除掉残余的粘结剂和增稠剂，但由于温度过高会使材料重量损失过大，因此温度上限选600°C，热处理时间均为1h。
- ◆经过热处理后的材料中的粘结剂和增稠剂被除掉，且一定程度上修复了恶化的界面，但由于石墨表面的软碳包覆层也被烧掉了，导致热处理后石墨的电化学性能差，需要对石墨表面重新进行改性，包覆软碳层。
- ◆改性的方法为：取H-300、H-400、H-500、H-600材料各10g，分别倒入溶有酚醛树脂的乙醇中，搅拌5h。抽滤烘干，在氮气气氛下120°C固化1h，然后950°C高温热处理1h。研磨后350目过筛。得到的材料分别命名为C-H-300、C-H-400、C-H-500、C-H-600。

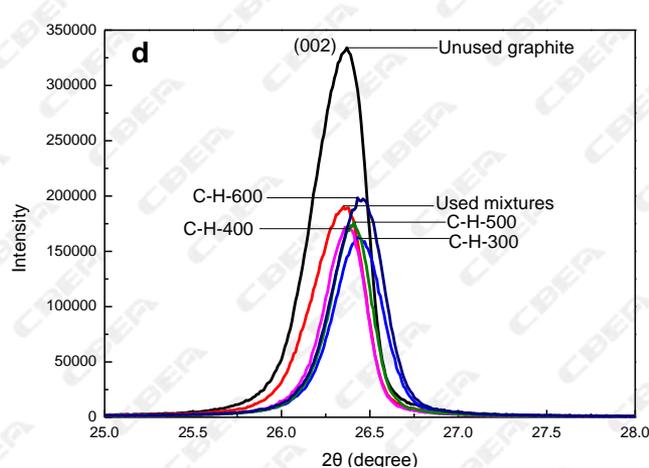
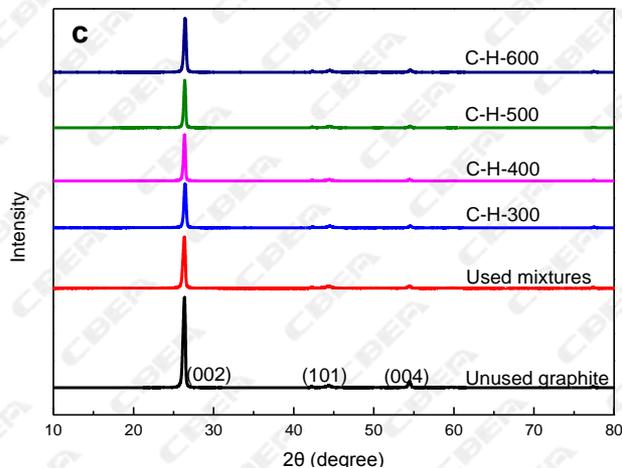
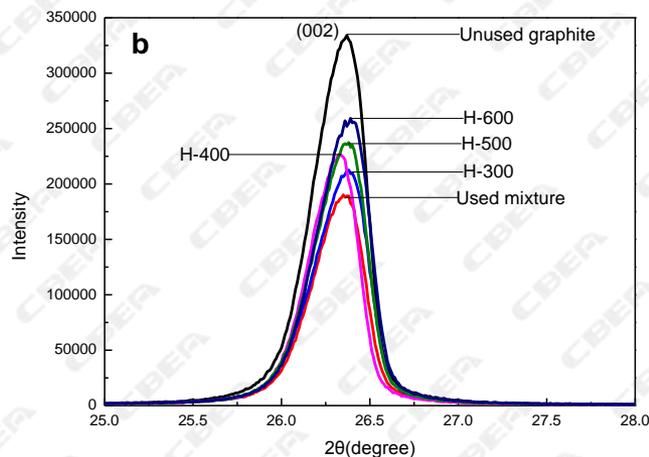
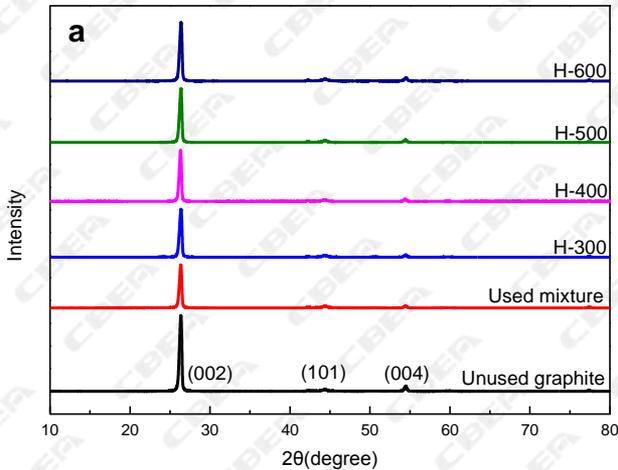


a:Unused graphite

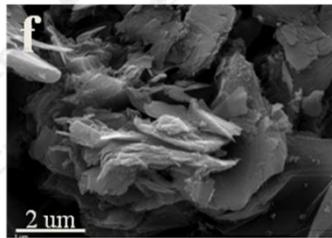
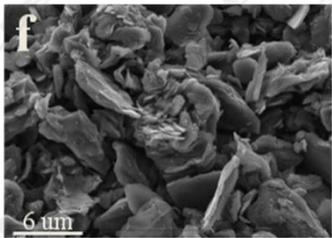
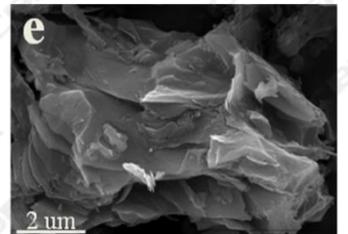
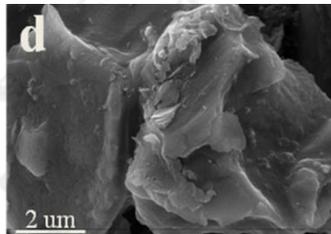
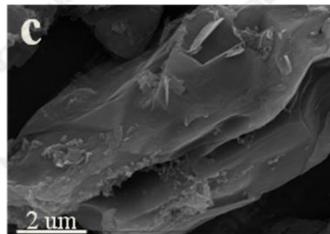
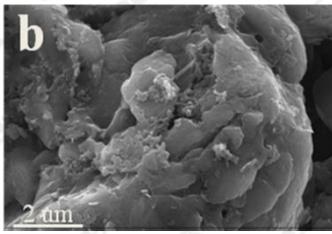
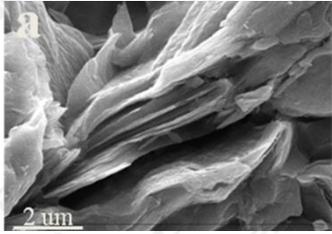
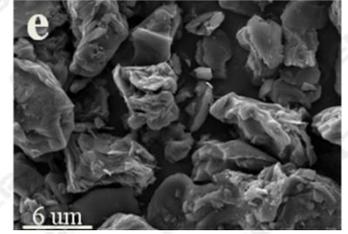
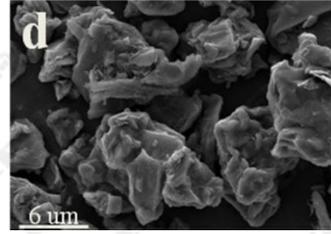
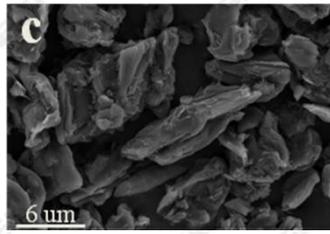
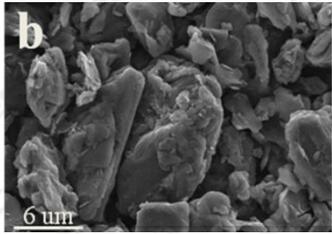
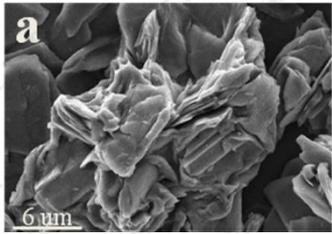
b:Unused acetylene black

c:Used mixture

从TG-DTG曲线可以看出,在300-600°C范围内,石墨基本保持稳定(仅在高温下有少量被烧掉);导电剂逐渐被烧掉;粘结剂和增稠剂也逐渐减少(600°C已全部除掉,因为Used mixture损失超过20%,远超Unused graphite 和Used acetylene black的损失)。



Unused graphite的002峰最强，是因为其不含导电剂、粘结剂、增稠剂。Used mixtures因含有导电剂、粘结剂、增稠剂，所以002峰强度低。但随着热处理温度的升高，002峰强度逐渐提高，证实导电剂、粘结剂、增稠剂在逐渐减少。H-600峰强度比Unused graphite仍低，说明H-600中仍残留有少量的导电剂。改性后的002峰强度变化趋势与未改性前的一致，但由于各样品均包覆了酚醛树脂，因此强度均比未改性的低。

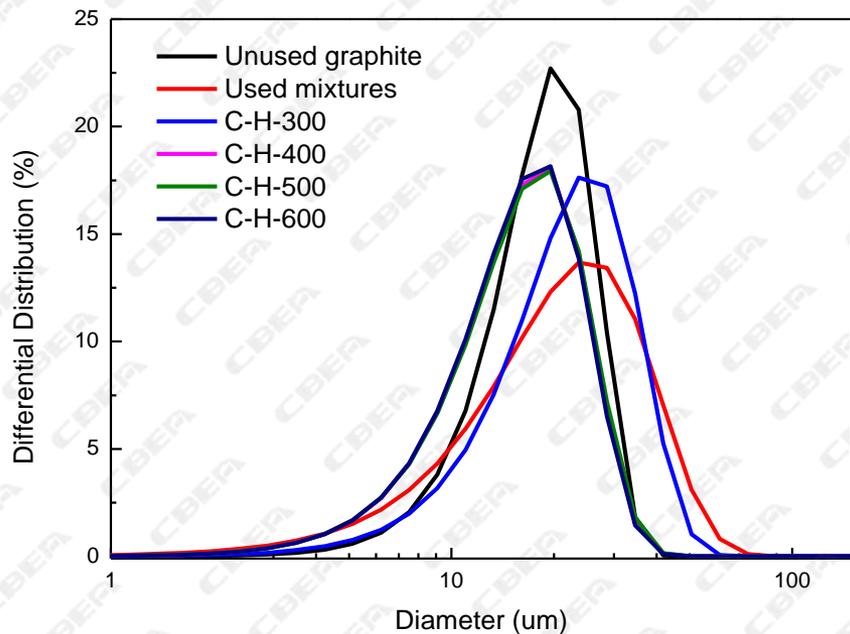
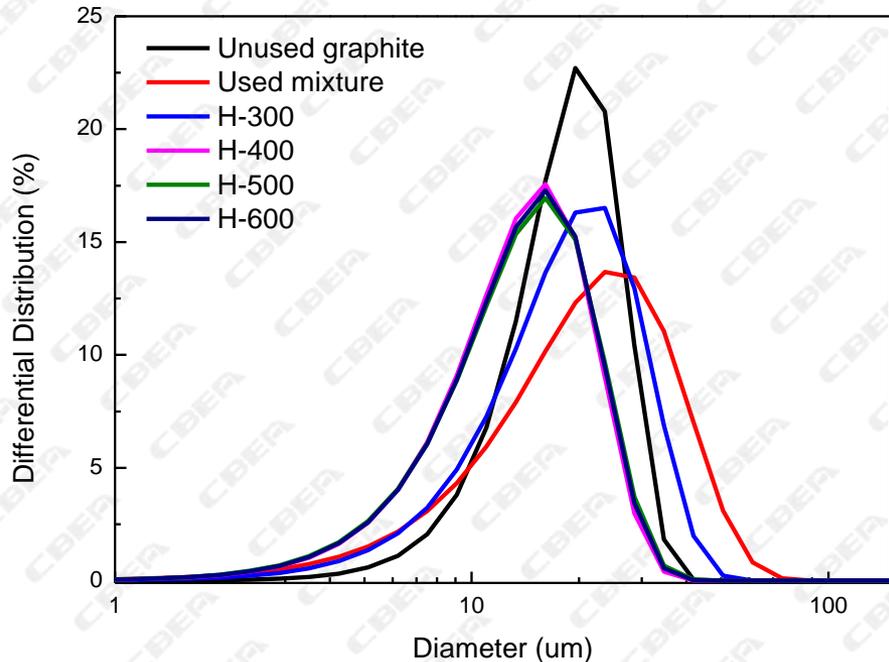


- (a) Unused graphite
- (b) Used mixture
- (c) C-H-300
- (d) C-H-400
- (e) C-H-500
- (f) C-H-600

Used mixture 石墨结构未被破坏只是含有了导电剂，粘结剂、增稠剂，再生后的石墨层状结构完好而且随着处理导电剂，粘结剂、增稠剂含量逐渐减少，但最终还是含有少量的导电剂。

Heat-treated anode materials	Tap density (g cm <sup>-3</sup> )	Regenerated anode materials	Tap density(g ml <sup>-3</sup> )
Unused graphite	1.05	Unused graphite	1.05
Used mixture	0.72	Used mixture	0.72
H-300	0.86	C-H-300	1.00
H-400	0.93	C-H-400	1.02
H-500	0.94	C-H-500	1.03
H-600	0.94	C-H-600	1.03

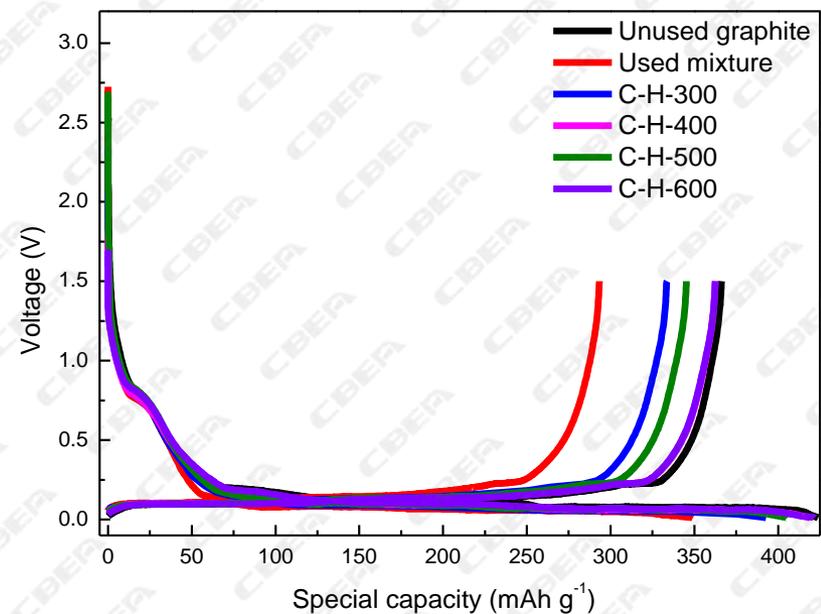
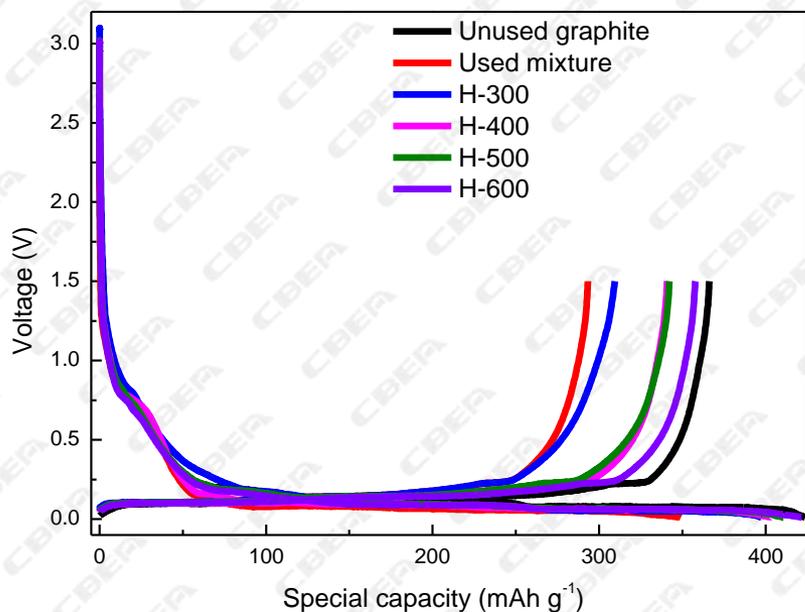
随着热处理温度的升高，振实密度逐渐提高。证实导电剂，粘结剂、增稠剂及其分解产物，包覆层在逐渐减少。从500°C到600°C，因为有少量石墨也同时被烧掉，因此振实密度不变。但H-500和H-600仍小于Unused graphite的，说明仍含有低振实密度的导电剂。改性后材料振实密度的变化趋势与未改性前一致，但均显著提高，说明酚醛树脂包覆改性提高了振实密度。由于C-H-500和C-H-600中仍含有低振实密度的导电剂，因此振实密度稍小于Unused graphite，但已经满足再利用的需要了。



Heat-treated anode materials	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Unused graphite	9.61	17.08	24.65
Used mixture	7.41	19.05	34.74
H-300	7.84	17.10	28.08
H-400	5.98	12.61	20.27
H-500	5.87	12.73	20.84
H-600	5.98	12.72	20.61

Regenerated anode materials	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Unused graphite	8.63	18.19	29.25
Used mixture	7.41	19.05	34.74
C-H-300	9.80	20.35	32.39
C-H-400	7.13	14.53	22.87
C-H-500	7.12	14.68	23.17
C-H-600	7.14	14.65	23.16

说明400℃后，粘结剂和增稠剂已经全部裂解了，包覆改性后样品变化趋势也一样



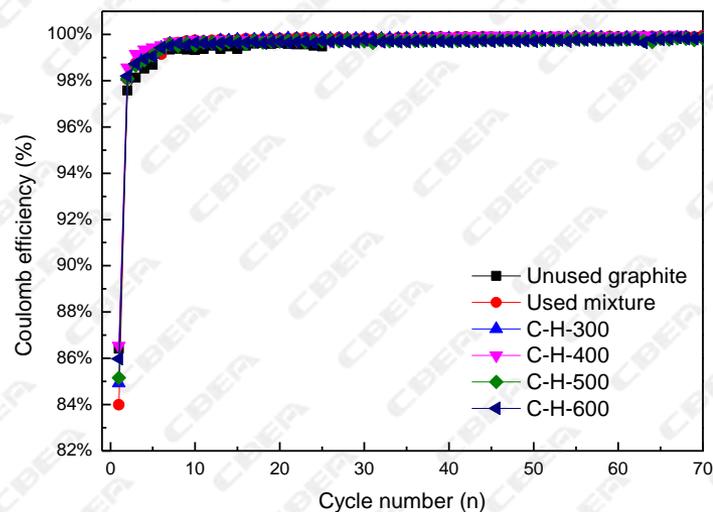
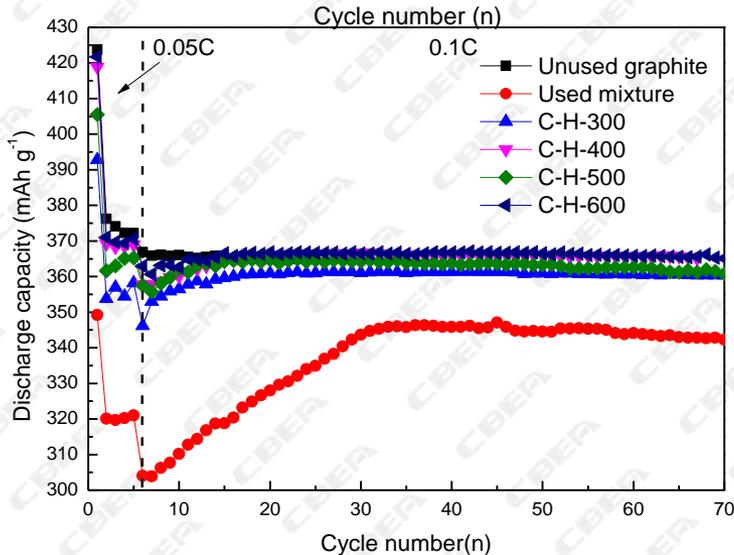
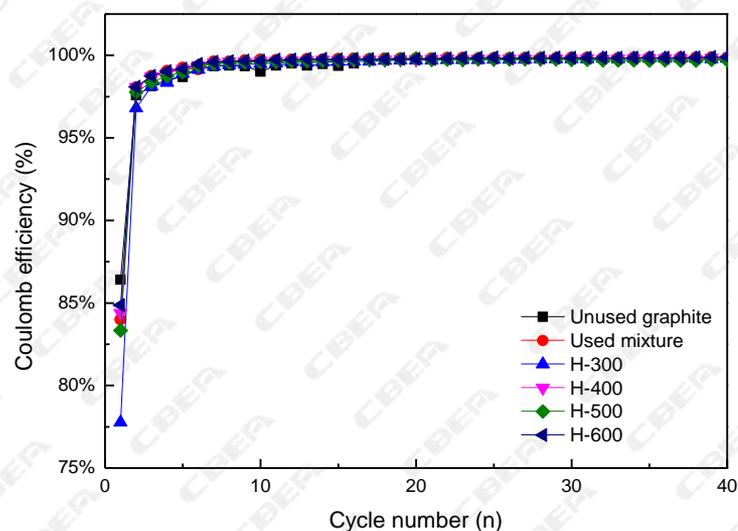
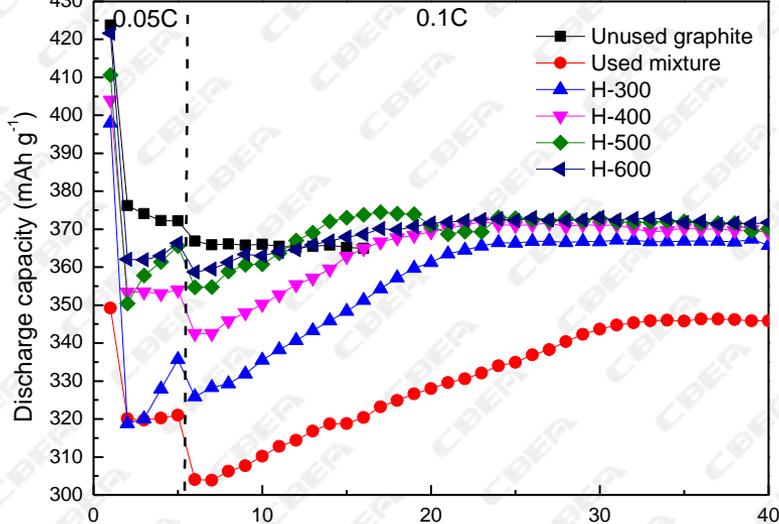
**Heat-treated anode materials**

Heat-treated anode materials	Coulomb efficiency
Unused graphite	86.41%
Used mixture	83.99%
H-300	77.76%
H-400	84.38%
H-500	83.34%
H-600	84.87%

**Regenerated anode materials**

Regenerated anode materials	Discharge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	Charge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	Coulombic efficiency (%)
Unused graphite	423.8	366.2	86.41%
Used mixture	349.2	293.3	83.99%
C-H-300	392.8	333.6	84.93%
C-H-400	418.9	362.5	86.54%
C-H-500	405.5	345.3	85.15%
C-H-600	421.7	362.6	85.99%

热处理后随着导电剂、粘结剂和增稠剂的减少库伦效率有所提高，包覆改性后C-H-400,500,600 的首次库伦效率比改性前更高



Used mixture活化周期很长，说明循环后的石墨界面恶化严重，经过表面改性后，所有样品界面均得到有效修复，活化周期大幅变短。但由于引入了软碳（来自酚醛树脂的裂解），使稳定容量比未改性的稍低。由于改性时包覆的酚醛树脂的量是一样的，因此稳定容量的高低与未改性前各样品中残留的粘结剂增稠剂及软碳的量有关。C-H-600表现出最高容量，达到了Unused graphite的水平。

# 碳负极修复研究小结

为了对从报废动力电池中回收的负极废料进行修复，我们将其先进行热处理除去导电剂、粘结剂和增稠剂，再用酚醛树脂包覆，最后得到再生的石墨（含有很少量的导电剂）。在各种改性的材料中，C-H-600表现出了最好的性能，达到了Unused graphite的水平，符合再利用的要求，说明这种再生方法是一种行之有效的策略，适合实际应用。

## 五、电解液的回收研究

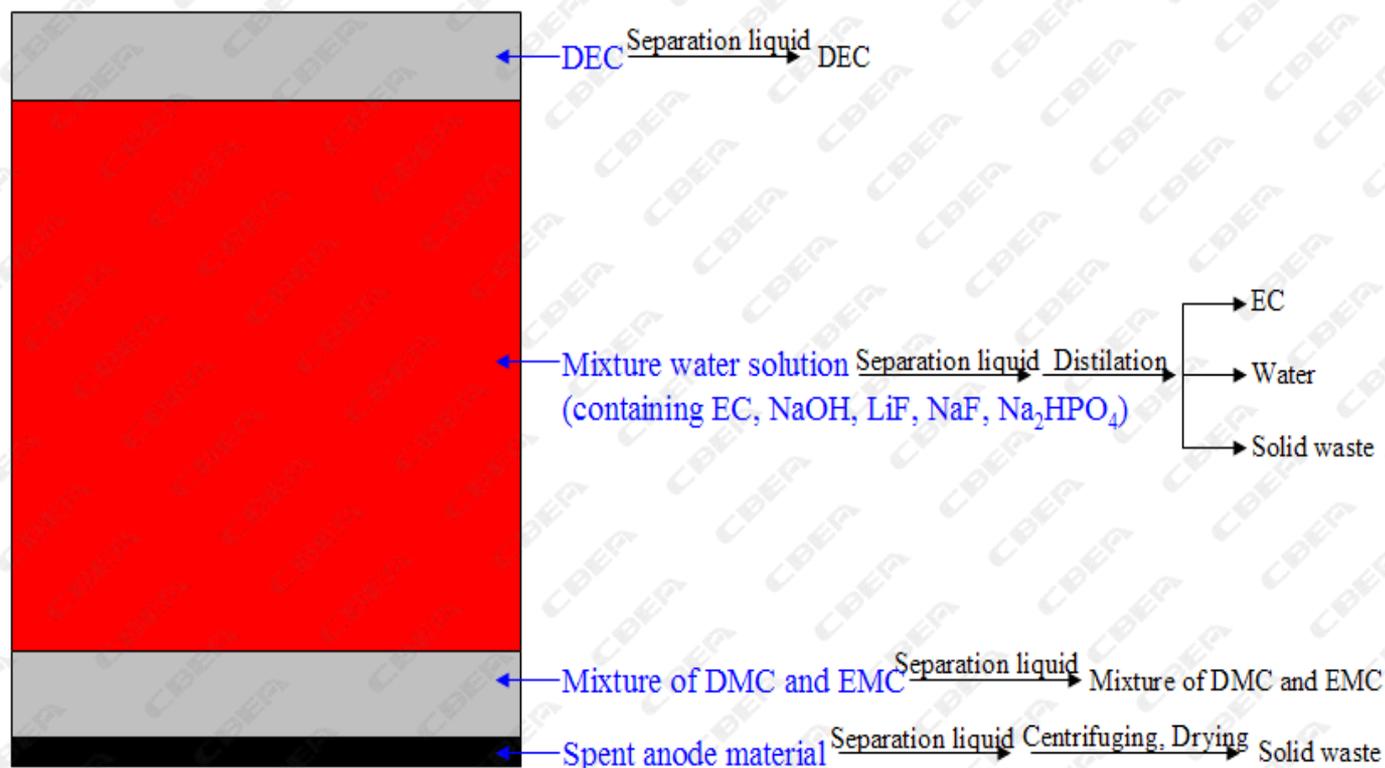
本项目研究的报废LiFePO<sub>4</sub>电池中电解液的成分为DMC、DEC、EMC、EC、LiPF<sub>6</sub>，对其中的有价成分进行回收，不但能够减少对环境的污染，还能提高回收的附加值。

本项目中，我们将切开的电池浸泡于稀NaOH溶液（添加红墨水）中，使电解液溶剂进入到稀NaOH溶液中，同时破坏掉LiPF<sub>6</sub>，反应如下：
$$\text{LiPF}_6 + 7\text{NaOH} \rightarrow 5\text{NaF} + \text{LiF} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$$

根据DMC、DEC、EMC、EC密度和水溶性的不同（见表3-8），我们采用不同的方法回收。经过多次使用的稀NaOH溶液经过静止后会分为四层，并且由于稀NaOH溶液中添加了红墨水，所以分层非常明显。通过分液，可以得到DEC、NaOH混合溶液、DMC和EMC混合液、负极废料。由于EC的沸点远高于水的沸点，因此分液得到的NaOH混合溶液进一步蒸馏可得到EC、水、固废。对于三级废气喷淋塔中的NaOH溶液（含有吸收的电解液），待其吸收电解液的浓度较高时，也采用相同的方法回收DMC、DEC、EMC、EC。

DMC、DEC、EMC、EC的物理性质

溶剂	密度 (g mL <sup>-1</sup> )	水溶性	熔点 (°C)	沸点 (°C)	分离方法
DMC	1.069	可溶	2-4	90	分液
DEC	0.975	可溶	-43	126-128	Separation liquid
EMC	1.01	可溶	-14	107	Separation liquid
EC	1.3218	214 g L <sup>-1</sup> (20 °C)	35-38	243-244	Separation liquid +Distillation



从稀NaOH溶液分离溶剂、水、固废的示意图

## 六、初步结论和展望

- 目前，本工艺已基本成熟，小规模示范线已经建成，待进一步完善，提升自动化水平后，便具备推广应用的条件。本工艺适用于电池生产企业拆解回收处理本企业的不合格电池和回收的退役电池，获得的正、负极材料改性后重新掺入到新浆料中，用于生产较低等级的动力电池，降低了新电池的生产成本。
- 由于目前电动汽车和动力电池需求旺盛，锂电企业把主要精力都用在电池生产上，加上目前动力电池仍在服役期，退役的动力电池不多，所以锂电生产企业对退役电池的梯次利用和回收处理的关注不足。但未来几年，随着在用的大量动力电池陆续退役，锂电生产企业将面临着如何处理这些退役电池巨大的压力。所以提前进行技术储备是极为必要的，相关工艺和设备的应用前景也是非常广阔的。

谢谢！！



天津理工大学

Tianjin University of Technology