

废旧三元锂电池石墨负极电化学除杂及其性能研究

张锐^{1,2}, 田勇¹, 张维丽¹, 宋佳音², 闵杰¹, 庞博¹, 陈建军^{1,2,*}

(1. 深圳清华大学研究院, 广东 深圳 518057;
2. 深圳清研锂业科技有限公司, 广东 深圳 518057)

摘要: 随着新能源汽车迅速发展, 动力锂离子电池应用越来越广泛, 大量锂电池也迎来退役高峰期, 废旧锂电池的回收综合利用引起各国高度关注。废旧锂电池石墨负极层状结构基本未变化, 因此回收时不需高温石墨化, 只需关注其内部杂质的去除。本文将废旧石墨负极进行热处理、超声分离和酸浸处理后, 创新性地采用电化学处理将内部金属杂质深度去除。对比不同回收阶段的石墨, 发现石墨中有机杂质的存在会严重影响各项电化学性能, 微量 Cu、Fe 等无机杂质的存在对初始放电比容量影响不大, 但会降低石墨的循环稳定性。最终回收的石墨内部主要金属杂质含量低于 20 mg/kg, 在 0.1 C 倍率下放电比容量达到 358.7 mAh/g, 循环 150 圈后容量保持率为 95.85%。对比已报道的废旧石墨回收方法, 此方法可深度去除石墨负极内部杂质, 解决了目前酸碱用量大、除杂不彻底、能耗高等问题, 回收再生石墨负极电化学性能较好, 为废旧锂电池石墨负极提供了一条新的回收再生路径。

关键词: 电池回收; 废旧石墨; 电化学除杂; 电化学性能; 杂质影响

中图分类号: TQ127.1^{†1} **文献标识码:** A

1 前言

随着科技与工业的快速发展, 人们对新能源汽车动力锂电池的需求越来越大。锂离子电池具有原料易得、可反复充放电、电池寿命长、容量高、电化学性能好等优点, 在国防军工、航天航空、船舶及日常生活等领域都得到了广泛的应用^[1]。近年来国家多部委发布各项政策, 大力扶持新能源产业, 使锂离子电池使用量逐年上涨^[2]。通常情况下, 新能源汽车动力锂离子电池寿命在 5 年左右, 长时间使用后, 电池性能下降, 其容量衰减至 80% 以下即面临退役^[3-8]。据预测, 到 2030 年, 中国废旧锂电池退役量将达到 3.9×10^9 kg, 全球废旧锂电池将会超过 1.0×10^{10} kg^[9]。因此, 废旧锂离子电池的回收工作迫在眉睫。

近年来, 废旧锂电池回收已经引起了广泛的关注, 由于正极含有 Li、Co、Ni、Mn 等有价金属元素, 因此此前研究的重点是如何从废旧锂电池这座“城市矿山”中回收价值较高的金属, 而对于价值较低的负极石墨, 研究回收的相关报道较

少。由于电池失效的原因一般是正极材料的结构变化^[10], 以及负极石墨表面 SEI 膜的不断生长^[11], 石墨本身结构并没有破坏。因此回收负极石墨只需将内部杂质去除, 可以省略高温石墨化的步骤。相比将石墨废弃、焚烧, 废旧石墨除杂后再利用, 不仅可以减少对环境的污染, 还具有良好的经济效益。

将石墨从废旧锂电池中回收的方法有很多种, 可以分为机械分离、火法冶金和湿法冶金 3 大类。其中机械分离是指不用加热或酸碱处理, 仅通过机械破碎、筛分等方法完成分离^[12]。在实验室中机械分离的操作通常是手动将放电电池破壳、分离, 之后将其中负极极片上的石墨刮下; 在工厂中机械分离则一般通过大型破碎装置将放电电池破碎, 之后通过风选重选等方法分离出正负极粉和金属粉。火法冶金则是指高温下在空气或惰性气体环境中对石墨热处理, 去除其中的杂质, 改善石墨的性能^[13-14]。湿法冶金是通过酸、碱等溶液去除石墨中存在的杂质^[15-16]。这三类方法各有优劣, 想要达到回收石墨的目

收稿日期: 2023-10-27; 修回日期: 2024-01-31

通讯作者: 陈建军, 教授级高工. E-mail: chenjj08@126.com

om 作者简介: 张锐. E-mail: zrhitsz22334@163.com

标,需要酌情选用。Yang 等^[17]将废旧电池负极极片在不同气氛下进行热处理,然后在 1 mol/L 的盐酸和 4% 的 H_2O_2 中酸浸一段时间,得到了回收石墨,制备为扣式电池后表现出了较好的电化学性能。Zhang 等^[18]采用 $H_2SO_4+H_2O_2$ 的体系酸浸除杂,后续采用热处理去除有机杂质,最后用酚醛树脂包覆改善石墨性能,首次库伦效率和放电比容量都达到了中端石墨的要求。上述研究都成功回收了负极石墨,同时得到了较好的电化学性能,但在湿法处理过程中均使用了较高浓度的酸碱溶液及氧化剂等添加剂。此外,锂电池对负极石墨的金属杂质含量要求较高,少量的金属会在电池中发生副反应,还原沉积到电极上,降低电池容量,甚至刺穿隔膜导致电池热失控。因此,还需要对废旧石墨除杂回收进行更深一步的研究。

本文以废旧三元锂离子电池为原料,将内部的石墨负极分离除杂后回收。首先通过热处理去除废旧石墨中的黏结剂和电解液等杂质,并在水中超声处理将石墨与铜箔分离,得到初步分离的石墨。为了去除石墨内部的金属杂质成分,采用低浓度酸浸后进行电化学处理除杂的方法,通过电极吸附的作用将金属离子从石墨中分离,完成石墨的深度除杂。同时将其与废旧石墨、初步除杂石墨和直接酸浸石墨的性能进行对比分析。本方法使用低浓度的酸处理,并且不使用额外的试剂,最终得到了较好的除杂效果,电化学性能也有较大提升,为废旧锂电池石墨回收领域提供了新思路。

2 材料与方 法

2.1 负极样品的准备

原材料取于深圳清研锂业科技有限公司的废旧三元锂离子电池。首先通过盐水将电池放电处理。配制足量 5% 的 NaCl 溶液,然后将废旧三元锂离子电池放置在 NaCl 溶液中 24 h 完全放电,放电完成后,取出废旧电池并测量电压,电池剩余电压小于 0.5 V 且电压无反弹时,可以认为放电过程已经完成。之后拆解电池外壳,取出内部的正负极片和隔膜,手动分离后得到石墨负极极片。

2.2 实验过程

将石墨负极极片在 N_2 气氛保护下加热到

500 °C 恒温 1 h,以分解炭化黏结剂,同时去除极片表面残余的电解液成分。待极片冷却后,将其放入去离子水中超声处理 10 min 分离石墨与铜箔。之后将石墨放在鼓风干燥箱中在 100 °C 的温度下烘干 24 h,取出研磨得到初步处理石墨 (Preliminarily treated graphite, PG)。将初步处理石墨在马弗炉中升温至 400 °C 热处理 1 h,冷却后再将其在 0.1 mol/L H_2SO_4 、70 °C、固液比为 10 g/L 的条件下先浸出 2 h,然后真空抽滤分离石墨,并水洗至 pH=7,之后将产物均匀分散在去离子水中。在溶液中对称放入两个涂覆好的活性炭电极,分别接通外接直流电源的正负极,在 1 V 的外加电压下处理 1 h。处理完成后,先通过真空抽滤分离石墨,然后在 100 °C 的鼓风干燥箱中烘干 24 h,取出研磨后得到电化学处理石墨 (Electrochemically treated graphite, EG)。

此外,通过刮刀等物理方法将石墨从负极极片上分离下来,分离出来的石墨在 100 °C 鼓风干燥箱中烘干,不作其他处理,称为废旧石墨 (Spent graphite, SG)。将初步分离石墨在 H_2SO_4 溶液中酸浸,保持酸浸浓度为 1 mol/L、温度为 70 °C、固液比为 10 g/L 的条件浸出 4 h,然后将混合石墨的酸溶液真空抽滤,并用去离子水洗至 pH=7,再将石墨放在 100 °C 鼓风干燥箱中烘干 24 h,研磨得到酸浸石墨 (Acid leached graphite, AG)。

2.3 检测方法

通过 X 射线粉末衍射分析仪 (XRD, RIGAKU Ultima IV) 检测石墨的物相结构及内部杂质;通过同步热分析仪 (TG-DSC, STA-449 F3) 得出回收石墨的热分析曲线,检测有机杂质是否去除完全;通过拉曼光谱 (Raman, Renishaw inVia) 测试得出石墨的缺陷程度;通过扫描电子显微镜和能谱仪 (SEM-EDS, TESCAN MIRA3) 检测石墨颗粒表面形貌和元素分布;通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Arcos II MV) 精确检测石墨内部杂质元素含量。

将回收的石墨制备扣式半电池来测试电化学性能。称量质量比为 92 : 3 : 5 的石墨、导电剂和 PVDF,加入到研钵中研磨均匀,再将其放入搅拌瓶中,滴加一定质量的 NMP 溶剂,密封搅拌 6 h 至浆料均匀。之后把搅拌好的浆料均匀涂覆到铜箔上,在 100 °C 鼓风干燥箱中烘干 24 h 后,在手动切片机上将其裁成直径 12 mm 的圆形极

片,最后在手套箱中完成扣式电池的组装。其中扣式电池正极为回收石墨,负极为金属锂片,电解液为 1 mol/L 的 LiPF_6 (EC : EMC : DMC = 1 : 1 : 1), 电池壳为 CR2032, 隔膜为 Celgard 2400。

电池组装完成后,静置 12h 等待电压稳定。通过 LAND CT2001A 仪器对电池施加恒定电流进行充放电测试,得到材料的首周库伦效率、比容量、循环寿命和倍率性能等电化学数据。其中不同倍率下的电流大小根据极片上石墨的质量计算得出。以 0.1 C 倍率下测试为例,电池先放电至 0.005 V 以下,静置 1 min 后,再充电至 2 V,静置 1 min,之后依此循环。通过 CHI660E 电化学工作站测试电池的 CV 曲线和 EIS 曲线。CV 测试中,以电池的实际电压为起点,负扫至 0.005 V,再正扫至 3 V,循环 5 次,扫描速度为 0.1 mV/s。EIS 测试中,频率为 0.01 Hz-100 kHz,振幅为 10 mV。

3 结果与讨论

3.1 结构表征分析

将 SG 在空气气氛下进行 TG-DSC 测试,结果如图 1a 所示。在 30 ~ 400 °C, SG 的质量从 100% 降低到 94.4%。在此温度区间内, SG 中的残余水分、未挥发的电解液以及黏结剂等有机物初步挥发分解,导致 SG 质量有所下降,较低的质量减少也表明 SG 中有机杂质含量较少。在 400 ~ 800 °C, SG 的质量由 94.4% 减少到 15.62%,同时 DSC 曲线在此区间也出现较大的放热峰。在此温度区间内, SG 中的黏结剂进一步分解炭化,同时石墨也与氧气作用,直至完全反应;在 800 ~ 1000 °C, SG 剩余质量基本保持不变,此时剩余物质为 SG 内部无机杂质氧化后的产物。图 1b 为 SG、PG、AG 和 EG 在 N_2 气氛下的 TG 曲线,由于 SG 没有去除内部有机杂质,因此在惰性气氛

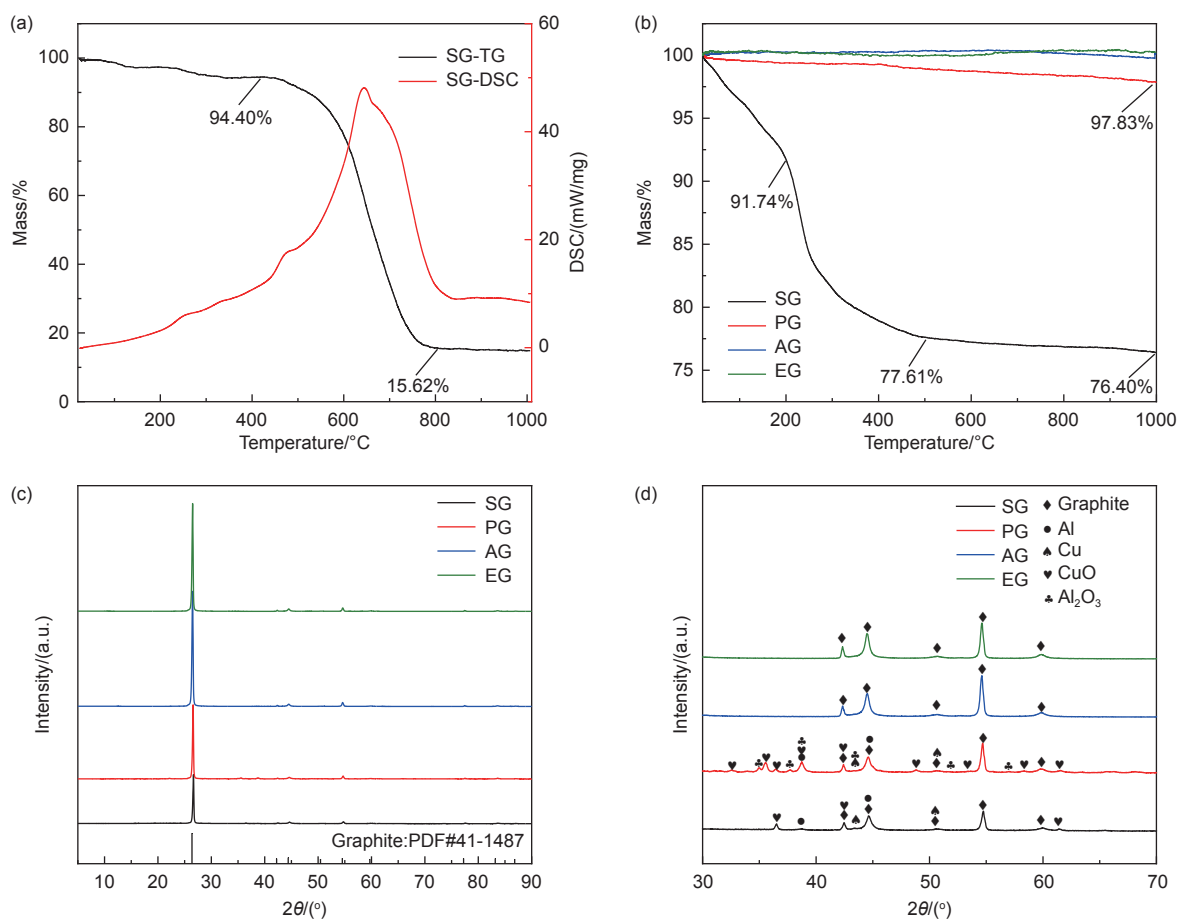


图 1 (a) SG 在空气气氛下的 TG-DSC 曲线; (b) SG、PG、AG、EG 在 N_2 气氛下的 TG 曲线; (c) SG、PG、AG 与 EG 的 XRD 谱图;

(d) SG、PG、AG 与 EG 的局部 XRD 谱图

Fig. 1 (a) TG-DSC curve of SG in air atmosphere; (b) TG curves of SG, PG, AG and EG in N_2 atmosphere; (c) XRD patterns of SG, PG, AG and EG; (d) Local XRD patterns of SG, PG, AG and EG

下有较大的质量损失,在 30~500 °C 质量损失 22.39%,这部分主要由水分的蒸发、电解液的挥发分解和黏结剂的分解所致,在 500 °C 之后质量基本稳定,升温至 1000 °C 时剩余质量为 76.4%,剩余部分成分主要为石墨、黏结剂热解炭和无机杂质;PG 经过了热处理和超声分离水洗的步骤,内部的有机杂质基本去除完全,因此剩余质量在 30~1000 °C 仅有些许下降,最后剩余质量为 97.83%。上述处理步骤无法完全去除杂质影响,因此在高温下质量仍有下降;AG 与 EG 在 PG 的基础上进行酸浸处理,不仅有效去除了石墨废料内部的无机杂质。还进一步去除了有机杂质。因此从 TG 曲线可以看到,在 30~1000 °C 之间 AG 与 EG 质量都没有减少。

图 1c、d 为 SG、PG、AG 和 EG 的 XRD 检测结果。从图 1c 可以看到,4 种石墨 XRD 谱图整体差别小,在 26°附近都出现了较强的衍射峰,对应石墨的标准卡片中(002)衍射峰,表明从未处理的石墨到最后完成处理的石墨,4 种石墨的层状结构均未改变。将 XRD 谱图局部放大后,可以从图 1d 中更清楚地看到 4 种石墨的 XRD 衍射峰区别。其中 SG 的衍射峰除了石墨之外,还有 Cu、Al、CuO 等杂质存在,这些杂质来自分离石墨时负极与正极集流体上脱落的微小颗粒。而 PG 的衍射峰包括石墨、Al、Cu、CuO 和 Al₂O₃ 等,这是因为 PG 的处理过程中没有去除金属杂质的步骤,而且包含了热处理过程,因此含量较高的 Al、Cu 仍然存在,CuO 杂质峰相比 SG 更强,且出现了 Al₂O₃ 的峰。AG 和 EG 相比 SG 和 PG 增加了金属杂质的去除步骤,故内部的 Cu、Al 及其氧化物的杂质峰都消失,只剩下石墨的衍射峰存在,表明 AG 和 EG 杂质去除较为彻底。

图 2 为 SG、PG、AG 与 EG 的 Raman 光谱图。4 个阶段的石墨均出现了石墨特有的 D 峰、G 峰和 2D 峰。其中位于 1350 cm⁻¹ 附近的 D 峰和 1580 cm⁻¹ 附近的 G 峰分别代表无序相和石墨化炭,D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 的大小代表了炭材料的缺陷和无序相的多少。SG、PG、AG 和 EG 的 I_D/I_G 分别为 0.520、0.373、0.314 和 0.139,表明未处理的废旧石墨 SG 中缺陷最多,且存在大量有机和无机的杂质^[19]。经过 N₂ 气氛热处理和超声分离后的 PG,内部有机杂质已完全去除,但

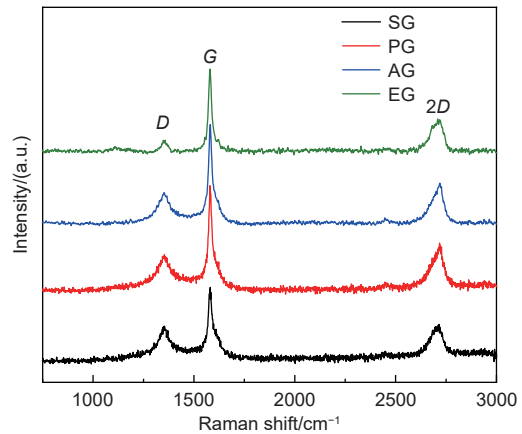


图 2 SG、PG、AG 与 EG 的 Raman 光谱图

Fig. 2 Characterization of recycled anode graphite by Raman spectrometry

产生了少量的无定形炭,与石墨混合在一起,使 I_D/I_G 有所下降^[18]。之后经酸浸处理后的 AG 内部无机杂质大部分去除,但对炭材料表面的缺陷和无定形炭并没有影响,因此 I_D/I_G 变化不大;EG 经空气中热处理,少量的无定形炭被氧化去除,后经过酸浸和电化学处理,无机杂质基本去除, I_D/I_G 相比之下最小。

石墨中的杂质含量会直接影响到各项性能。通过 ICP-OES 可以精确检测石墨内部各金属元素含量。其中 SG、AG 和 EG 的主要金属杂质元素含量如表 1 所示。SG 内部主要的杂质包括 Li、Al、Cu、Ni、Co、Mn、Fe 等,由于电池经过完全放电后才进行拆解,石墨内部的 Li 已经大部分返回并嵌入正极,但仍有部分留在石墨层间,同时石墨表层的 SEI 膜也主要由有机和无机锂盐组成,因此有含量较高的 Li 存在。Al 和 Cu 分别来自正极和负极集流体,Ni、Co、Mn 来自正极材料,Fe 来自于外壳。经分离和酸浸后的 AG,内部 Ni、Co、Mn 杂质已基本去除,Li 去除 96% 以上,Al、Fe 和 Cu 杂质则还有部分未去除。

EG 采用稀酸酸浸后再进行电化学处理的方法除杂,内部杂质含量进一步下降,各元素去除率均达到 97% 以上。从上面的 XRD 结果可知,石墨中 Cu 以单质 Cu 和 CuO 的形式存在,直接酸浸无法溶解去除单质 Cu。如果直接在稀酸中电

表 1 SG、AG 和 EG 的 ICP 检测结果/(mg/kg)

Table 1 Characterization of SG, AG and EG by ICP/(mg/kg)

	Li	Al	Cu	Ni	Co	Mn	Fe
SG	13309	521	4860	639	231	340	219
AG	519	68	1012	8	<5	<5	116
EG	81	13	14	<5	<5	<5	13

化学处理, 溶液中接触到阳极的 Cu 会溶解为 Cu^{2+} , 之后在阴极沉积, 重新沉积的 Cu 易脱落, 继续循环上述过程, 无法有效去除 Cu。故先将石墨在空气气氛下热处理, 将 Cu 氧化为 CuO, 之后稀酸浸便可溶解去除。Ni、Co、Mn 元素以 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 的形式存在于石墨中, 直接酸浸溶解率较低。但在前期管式炉里 N_2 气氛热处理中, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 与石墨碳热还原, 生成

Ni、Co 和 MnO, 更容易在酸中溶解, 因此 AG 和 EG 中的 Ni、Co、Mn 三种杂质元素均去除完全。直接酸浸只能去除一部分 Al 和 Fe 元素, 经过电化学处理后, 难以去除的杂质溶解为离子, 被吸附到电极上去除。故 EG 中的各杂质元素均基本去除。

图 3 为 SG、PG、AG 和 EG 的 SEM 照片。图 3(a、c、e 和 g) 分别为 4 种石墨低倍下的形貌, 可以看到粒径大小都比较均匀, 且没有太大的变

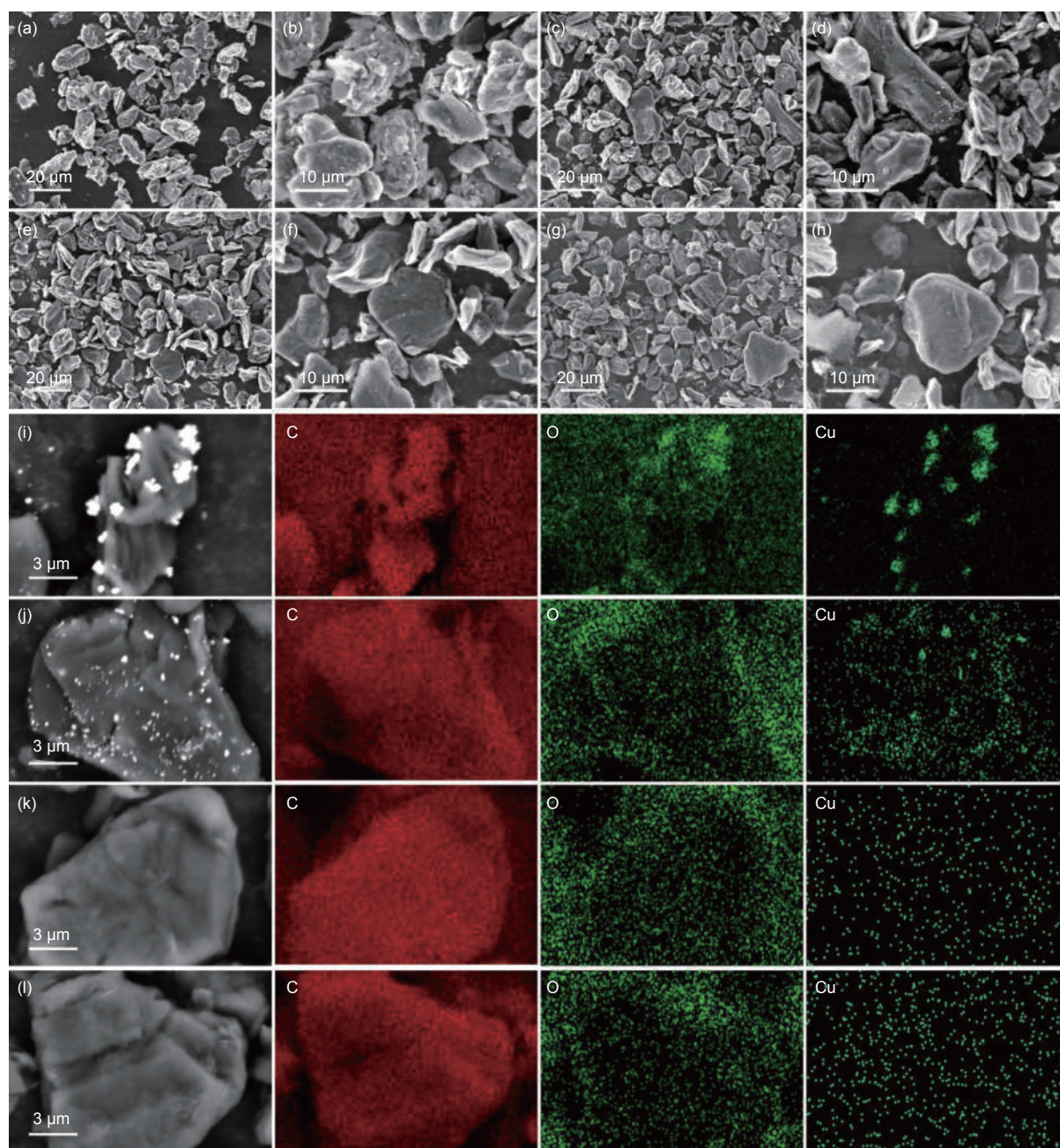


图 3 (a,b) SG、(c,d) PG、(e,f) AG 和 (g,h) EG 的 SEM 照片。(i) SG、(j) PG、(k) AG 和 (l) EG 的 C、O、Cu 元素分布
Fig. 3 Characterization of recycled anode graphite by SEM and EDS. SEM images of (a,b) SG, (c,d) PG, (e,f) AG and (g,h) EG.
The distribution of C, O and Cu elements in (i) SG, (j) PG, (k) AG and (l) EG

化,表明了热处理和酸浸、电化学处理的过程没有破坏石墨颗粒。图 3(b、d、f 和 h) 分别为 4 种石墨在高倍下的形貌,从图 3b 可以看到 SG 颗粒表面不平整,且有大量白色杂质团聚在表层。从图 3d 可以看到,经过热处理和超声处理后的 PG 颗粒虽然表面还存在分布的白色杂质,但相比 SG 颗粒表面比较光滑。图 3f、h 则分别是酸浸和电化学处理后的石墨 AG 和 EG,可以看到颗粒表面均平整光滑,且无白色杂质存在。

为了进一步对石墨颗粒表面的成分进行分析,对 SG、PG、AG 和 EG 进行了 EDS 检测。如图 3 所示,分别检测了石墨颗粒表面 C、O、Cu 三种元素的分布情况。图 3i 为 SG 颗粒的元素分布,可以看到石墨表面团聚的杂质主要成分为 Cu,同时也有部分 O 元素存在于杂质处,结合前面的 ICP 检测结果,推测杂质的主要成分为单质 Cu 和 CuO。图 3j 为 PG 颗粒的元素分布,可以看出,PG 表面的杂质相对较少,主要成分与 SG 相同,都为 Cu、O 元素。图 3k、l 分别是 AG 和 EG 的元素分布,表面无杂质分布,没有 Cu 元素存在,表明 Cu 杂质已经去除。

3.2 电化学测试分析

将 EG 制备为扣式半电池,通过循环伏安法(CV)测试了性能,结果如图 4a 所示。在 1 ~ 3 V 之间,曲线为平直的线,表明此电压区间内无氧化还原反应发生。在第 1 圈循环过程中,0.7 V 附近出现了一个小的还原峰,在之后的循环中此还原峰消失,这是由于石墨在首次充放电过程中表面形成 SEI 膜,同时也表明在整个回收过程中,旧的 SEI 膜已经去除。SEI 膜由 Li_2CO_3 、LiF、

Li_2O 等无机锂盐和 ROLi 、 ROCO_2Li 等有机锂盐组成,可溶于水和酸中,容易在酸浸和水洗中去除^[20]。将 EG 的 CV 曲线在 0 ~ 0.5 V 局部放大(图 4b),可以看到在 5 圈循环过程中,0 ~ 0.2 V 间均出现了向下的还原峰,对应了锂离子在以石墨为正极的半电池中放电过程的嵌入反应,在 0.3 V 附近均出现向上的氧化峰,对应了锂离子在半电池中充电过程的脱嵌反应。除此之外没有其他峰出现,表明 EG 内部杂质已经去除干净,无额外的副反应发生。此外,对比第 1 圈和第 2 ~ 5 圈的还原峰,可以发现第 1 圈循环中还原峰面积较小,这是因首圈循环中有部分锂离子形成了 SEI 膜,仅有部分嵌入石墨中;对比第 1 圈和第 2 ~ 5 圈的氧化峰,可以看到第一圈的氧化峰面积同样较小,随着循环次数的增大,氧化峰逐渐增强,同时峰位置逐渐负移,这是由于电解液向石墨延迟渗透所致^[21]。

将 SG、PG、AG 和 EG 分别制备成扣式电池,进行循环充放电测试。图 5a 为 SG、PG、AG 和 EG 在 0.1 C 倍率下循环充放电 150 圈的曲线,SG 在 0.1 C 倍率下的初始容量仅有 290.4 mAh/g,循环 150 圈后,容量降低至 80.6 mAh/g。PG 在 0.1 C 倍率下的初始放电比容量有了明显的提高,达到 353.8 mAh/g,但容量衰减较快,循环 150 圈时容量为 291.3 mAh/g。AG 在 0.1 C 倍率下的初始容量为 367.6 mAh/g,循环 150 圈后容量略微下降至 318.1 mAh/g。EG 在 0.1 C 倍率下的初始容量为 358.7 mAh/g,循环 150 圈后容量仍然为 343.8 mAh/g,循环性能最佳。与 SG 相比,PG 经过热处理去除了有机杂质,同时在水中超声处理

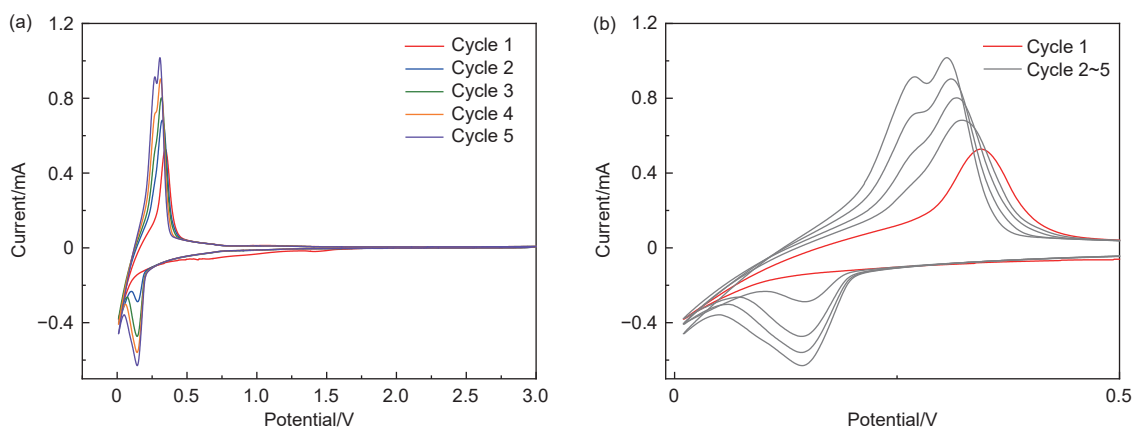


图 4 (a) EG 的 CV 曲线及其 (b) 0 ~ 0.5 V 局部放大图

Fig. 4 (a) CV curves of EG and (b) its locally amplified at 0 ~ 0.5 V

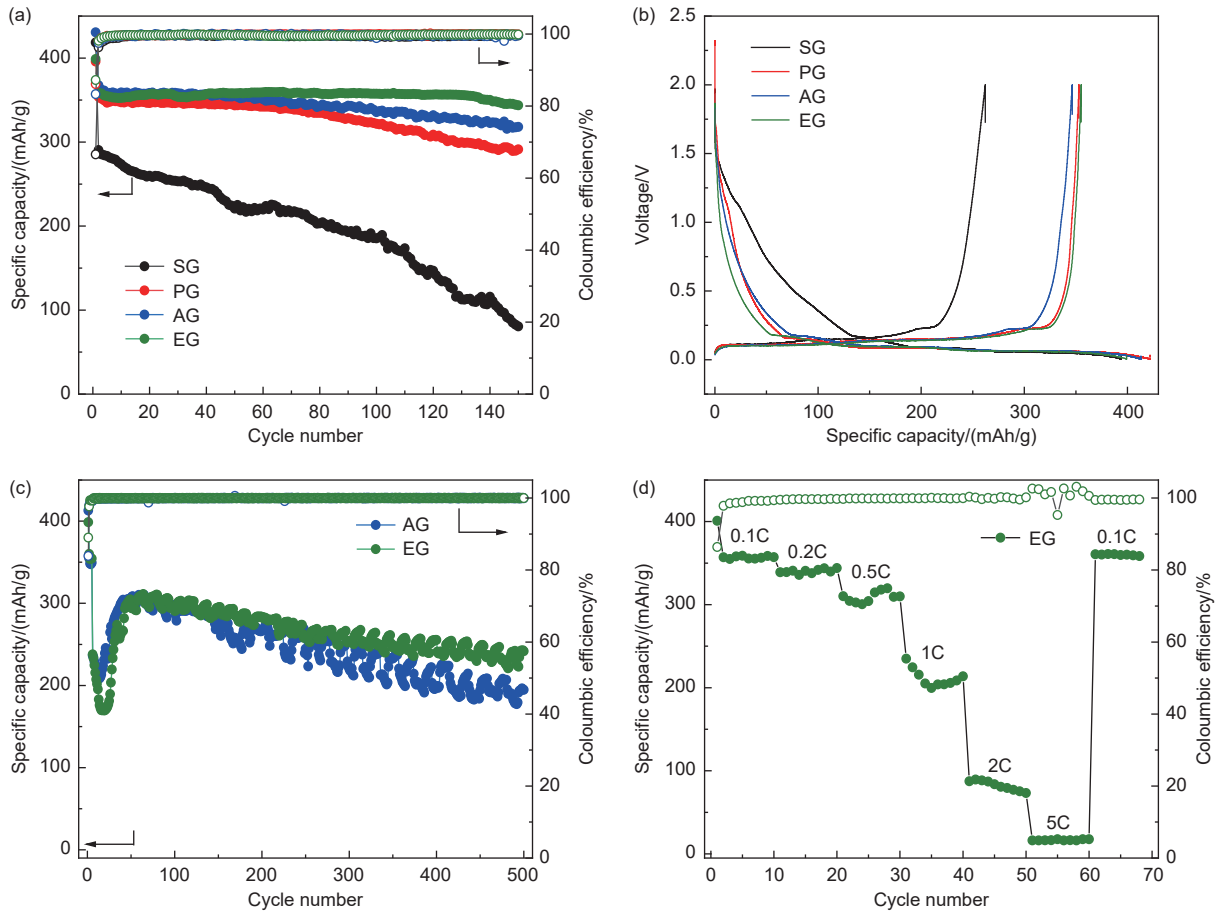


图5 (a) SG、PG、AG 和 EG 的循环曲线 (0.1 C); (b) SG、PG、AG 和 EG 的首周充放电曲线; (c) AG 和 EG 的循环曲线 (1 C); (d) EG 的倍率性能
 Fig. 5 (a) The cycling performance of SG, PG, AG and EG at 0.1 C; (b) The first cycle charge-discharge curves of SG, PG, AG and EG; (c) The cycling performance of AG and EG at 1 C; (d) Rate performance of EG

时也去除了大部分锂盐^[22]。有机杂质热解产生的无定形炭混合在 PG 中,提高了初始比容量,但内部金属杂质没有去除,随着循环的进行,金属杂质发生副反应,导致电池容量下降较快。与 PG 相比,AG 采用酸浸处理,去除了内部大部分金属杂质,故电池的循环性能得到了一定提升。与 AG 相比,EG 经过稀酸酸浸和电化学除杂,根据 ICP 的检测结果,内部金属杂质基本去除,因此其循环性能也最好,在 0.1 C 倍率下循环 150 圈,容量保持 95.85%。

从图 5b 可以看到 4 种石墨在 0.1 C 倍率下的首圈充放电曲线,首次库伦效率分别为 66.59% (SG)、86.11% (PG)、83.31% (AG) 和 87.23% (EG)。与 SG 相比,其余批次的石墨首次库伦效率均有提升,但都没有达到商业石墨首次库伦效率的水平(≥91%)。废旧石墨未处理时,颗粒中混有黏结剂、电解液、无机物等杂质,大量杂质在石墨表面堆积,会影响到石墨表面 SEI 膜的形

成,同时阻碍锂离子在正负极之间的传输,导致 SG 电化学性能最差。经过热处理去除有机杂质、酸浸及电化学处理去除无机杂质后,石墨内部无定形炭并没有去除。此时石墨中的无定形炭一部分来源于废旧电池中加入的导电剂,另一部分则是热处理时黏结剂分解碳化产生的,在空气中热处理仅可少量氧化去除。由于这部分无定形炭无法均匀的覆盖在石墨表面,会使 PG、AG 以及 EG 的比表面积有所增加,故其首次库伦效率均低于商业石墨。

图 5c 为 AG 和 EG 在 1 C 倍率下循环充放电 500 圈的曲线。AG 和 EG 均需要 50 圈左右的活化过程,之后放电比容量达到最高,分别为 308.5 mAh/g (AG) 和 310.5 mAh/g (EG),此后容量一直衰减,到 500 圈循环时,AG 容量为 194.7 mAh/g,容量保持率为 63.11%,EG 容量为 241.8 mAh/g,容量保持率为 77.87%,这两种石墨在高倍率(1 C)下的表现均较差。对 EG 进行倍率性能的测试,

如图 5d 所示, EG 在 0.1 C、0.2 C 和 0.5 C 的低倍率下容量均可稳定在 300 mAh/g 以上。但由于活化次数不足以及回收石墨本身性能限制, EG 在 1 C、2 C 及 5 C 的高倍率下容量较低, 2 C 及 5 C 的倍率下容量均在 100 mAh/g 以下。但当 EG 循环到 60 圈(0.1C)时, 其容量与前十圈保持一致。这表明 EG 仅在高倍率下性能较差, 且在高倍率下循环之后, 对低倍率下的性能没有影响。由于石墨本身的层状结构限制, Li^+ 嵌入和脱嵌过程必须从石墨颗粒端面进行, 导致 Li^+ 的扩散路径较长, 在高倍率下不能及时完成嵌入和脱嵌过程, 故其高倍率性能较差^[23]。而在倍率性能测试中, EG 在高倍率下循环圈数较少, 尚未对石墨本身结构造成影响, 故在之后的低倍率循环中, 性能没有受到影响。

图 6 为 SG 和 EG 在循环充放电之前的 EIS 测试结果。测试得到的 EIS 曲线均由高频区的半圆和低频区的直线组成, 其中半圆部分代表电荷转移阻抗 R_{ct} , 直线部分则为 Warburg 阻抗。从图 6 可以看出, 未经处理的废旧石墨 SG 的 R_{ct} 较大, 而经除杂处理后, 半圆区半径减小, EG 的 R_{ct} 减小。表明经酸浸除杂和电化学处理后, 电荷在石墨中传递受到的阻力减小, 相应的在电化学性能测试中表现更佳。

如图 7 所示, 对电化学处理除杂的机理进行分析。在第一次酸浸过滤后, 石墨中仍会有少量金属杂质没有完全分离, 而是留在石墨表面或层间。此时将石墨分散在水中, 同时施加外加电场。在电场的驱动下, 水中阴离子会向阳极移动, 阳离子则会向阴极移动, Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 等阳离子

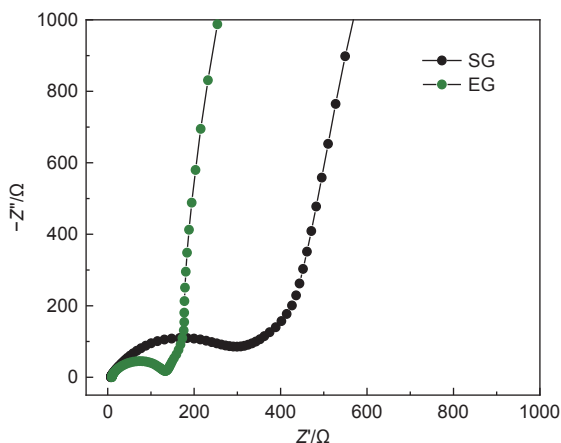


图 6 SG 和 EG 的 EIS 测试结果

Fig. 6 EIS results of SG and EG

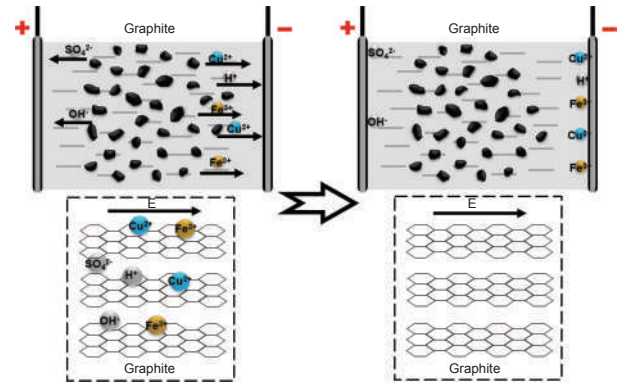


图 7 电化学除杂示意图

Fig. 7 Schematic of the impurity remove from recycled anode graphite by electrochemical method

在涂布活性炭的阴极表面受到静电吸附的作用, 富集在活性炭表面的双电层中^[24-25]。之后保持外加电场不变, 将石墨抽出水溶液, 便完成了石墨与内部剩余杂质的分离。从表 1 中 EG 的 ICP 检测结果也可看出, 电化学处理后的石墨内部金属杂质元素含量会更少。经过酸浸和电化学处理后的 EG, 内部金属杂质含量较低, Ni、Co、Mn、Fe 元素含量满足 GB/T 24533-2019《锂离子电池石墨类负极材料》中对金属杂质含量的要求, Cu 元素含量满足 T/XYXCLM 0002-2022《锂离子电池回收利用 回收及修复石墨负极》中对于杂质含量的要求。

4 结论

结合热处理、酸浸处理和电化学处理, 在大幅减少酸用量的情况下, 将废旧石墨内部杂质元素成分去除, 并对比分析了不同处理方法下废旧石墨的各项性能。研究发现, 废旧石墨中的有机杂质会严重影响石墨负极的比容量和循环寿命, 而少量无机杂质也会影响石墨负极的循环稳定性。经过电化学纯化处理后的石墨负极在 0.1 C 倍率下放电比容量达到 358.7 mAh/g, 循环 150 圈后容量保持率为 95.85%。本工作采用电化学处理方法纯化废旧石墨负极, 能耗低, 产生的废水量少, 为废旧锂电池石墨负极提供了一条新的回收再生路径。

致谢

感谢深圳市可持续发展专项项目 (KCXFZ202002011006254), 深圳市可持续发展专

项项目(KCXFZ20201221173214040), 深圳市技术攻关项目(JSGG20190822102607176)和广东省基础与应用基础研究(2020A1515011431)资助。

参考文献

- [1] Wu N N, Wu K, Gao Y, et al. Advantages of lithium ion batteries in energy storage field[J]. *Advance Materials Industry*, 2010(10): 48.
- [2] Yang J, Jiang L X, Liu F Y, et al. Reductive acid leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries using hydrazine sulfate as reductant[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30: 2256-2264.
- [3] Contestabile M, Panero S, Scrosati B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 92(1-2): 65-69.
- [4] Wohlfahrt-Mehrens M, Vogler C, Garche J. Aging mechanisms of lithium cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 127(1-2): 58-64.
- [5] Wang H, Jang Y I, Huang B, et al. TEM study of electrochemical cycling-induced damage and disorder in LiCoO₂ cathodes for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(2): 473-480.
- [6] Arora P, White R E, Doyle M. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(10): 3647-3667.
- [7] Sloop S E, Pugh J K, Wang S, et al. Chemical reactivity of PF₅ and LiPF₆ in ethylene carbonate/dimethyl carbonate solutions[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 4(4): A42-A44.
- [8] Murphy S J, Grigahcene A, Niemczura E, et al. Corrosion of lithium-ion battery current collectors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(2): 448-456.
- [9] Bai Y C, Muralidharan N, Sun Y K, et al. Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of battery identity global passport[J]. *Materials Today*, 2020, 41: 304-15.
- [10] 杨涛, 刘文凤, 马梦月, 等. 三元锂离子动力电池衰减机理[J]. *应用化学*, 2020, 37(10): 1181-1186.
(Yang T, Liu W F, Ma M Y, et al. Fade mechanism of ternary lithium ion power battery[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2020, 37(10): 1181-1186.)
- [11] 阮一钊, 田艳红, 李守涛, 等. LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂/石墨电池高温失效的机理[J]. *电池*, 2020, 50(03): 220-223.
(Ruan Y Z, Tian Y H, Li S T, et al. High temperature failure mechanism of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂/graphite battery[J]. *Battery Bimonthly*, 2020, 50(03): 220-223.)
- [12] Bi H J, Zhu H B, Zu L, et al. Combined mechanical process recycling technology for recovering copper and aluminium components of spent lithium-iron phosphate batteries[J]. *Waste Management & Research: the Journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, 2019, 37(8): 767-780.
- [13] Wang F F, Zhang T, He Y Q, et al. Recovery of valuable materials from spent lithium-ion batteries by mechanical separation and thermal treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 185: 646-652.
- [14] Zhang G W, He Y Q, Feng Y, et al. Enhancement in liberation of electrode materials derived from spent lithium-ion battery by pyrolysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 199: 62-68.
- [15] Liu K, Yang S L, Luo L Q, et al. From spent graphite to recycle graphite anode for high-performance lithium ion batteries and sodium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 356: 136856.
- [16] Natarajan S, Shanthana L D, Bajaj H C, et al. Recovery and utilization of graphite and polymer materials from spent lithium-ion batteries for synthesizing polymer-graphite nanocomposite thin films[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(4): 2538-2545.
- [17] Yang Y, Song S L, Lei S Y, et al. A process for combination of recycling lithium and regenerating graphite from spent lithium-ion battery[J]. *Waste Management*, 2019, 85: 529-537.
- [18] Zhang J, Li X L, Song D W, et al. Effective regeneration of anode material recycled from scrapped Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 390: 38-44.
- [19] Yang K, Gong P Y, Tian Z L, et al. Recycling spent carbon cathode by a roasting method and its application in Li-ion batteries anodes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 261: 121090-121090.
- [20] Wang A P, Kadam S, Li H, et al. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase(SEI) for lithium-ion batteries[J]. *npj Computational Materials*, 2018, 4(1): 359-367.
- [21] Ma Z, Zhuang Y C, Deng Y M, et al. From spent graphite to amorphous sp²+sp³ carbon-coated sp² graphite for high-performance lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 376: 91-99.
- [22] Wang H R, Huang Y S, Huang C F, et al. Reclaiming graphite from spent lithium ion batteries ecologically and economically[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 313: 423-431.
- [23] Huang Q, Ni S, Jiao M, et al. Aligned carbon-based electrodes for fast-charging batteries: A Review[J]. *Small*, 2021, 17(48): 2007676-2007701.
- [24] Wang G, Pan C, Wang L P, et al. Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 69: 65-70.
- [25] Shao H, Wu Y C, Lin Z F, et al. Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(10): 3005-3039.

