

废弃锂电池电极材料中有价金属的赋存状态

李波, 张莉莉, 洪秋阳, 蒋英, 高玉德, 李美荣

(广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,
广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广东 广州 510650)

摘要: 废弃锂离子电池中含有大量的钴、铜、铝、锂、锰、镍等金属, 还含有大量的石墨等炭质粉末。传统的分析测试方法对该类型样品分析表征较为困难。本文主要采用 MLA 系统对某含石墨锂电池废料样品的物相组成、有价金属物相的嵌布关系进行研究, 结果表明有价金属物相主要为镍钴锰酸锂 (NCM) 和氧化铝, 少量镍钴铝酸锂 (NCA)、钴酸锂 (LCO)、锰酸锂 (LMO)、磷酸铁锂 (LFP), 而且主要由氧化铝包覆, 而铜由于主要以氧化铜或金属铜形式存在。有价金属物的赋存状态研究结果对该类型电极材料有价金属资源的综合利用提供了理论依据。

关键词: 锂电池废料; 镍钴铝酸锂; 石墨; MLA

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.01.029

中图分类号: TD912 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 01-0200-05

中国是全球最大的锂电池生产和消费国^[1], 每年产生大量的废弃锂离子电池。废弃锂电池中含有大量的钴、铜、铝、锂、锰、镍等金属, 是名副其实的“城市矿山”^[2]。废弃锂电池经过放电、拆解、机械破碎后的电极材料, 除了含有钴、锂等有价值的金属, 还含有大量的石墨等炭质粉末。电极材料研究常采用扫描电镜、X 衍射分析等研究手段。SEM-EDS 结合的方法只能对局部微区进行分析, 无法提供电极材料样的整体信息。常规 X 衍射分析适于对样品中物相进行定性分析, 而当某物相含量低于 5% 时, 由于衍射峰信号弱, 大多数含量较低的物相无法显示^[3]。基于扫描电镜和能谱仪的自动物相分析系统—MLA, 其利用高分辨率的 SEM 背散射图和能谱仪微区成分快速分析方法^[4], 可自动快速对该类型电极材料的物相组成进行定性定量分析, 可以精确测量其中的物相组成、有价金属 (如钴、铜、锂、铝) 的存在形式, 有价金属物相与炭质的嵌布关系, 对该类型电极材料有价金属资源的综合利用提供理论依据, 对选冶过程中各有价金属及其物相的走向进行详细测量, 从而为优化选冶流程提供理论依据。

1 实验部分

本次样品取自广东某环保公司废弃锂电池电极材料, 破碎至 -0.2 mm, 再混匀缩分制成实验样品备用。MLA 物相自动检测样先采用棕榈蜡包埋, 并切割代表性剖面用环氧树脂进行二次包埋, 再经研磨抛光制成光片并镀碳。多元素化学分析样品与 XRD 分析样品研磨至 -0.043 mm。

所有实验均在广东省资源综合利用研究所完成。物相组成和有价金属物相嵌布关系分析采用美国 FEI 矿物自动分析仪 MLA 650 系统, 该系统联合 FEI Quanta 650 扫描电镜、BrukerXFlash5010 能谱仪以及 MLA 软件 3.1 版本进行测试, 工作条件为: 加速电压 20 kV, 工作距离 10 mm, 高真空模式。XRD 采用 Bruker 的 D8 ADVANCE 粉晶衍射仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 样品化学成分与 XRD 分析

样品多元素化学分析结果见表 1。可见该电极

收稿日期: 2020-03-31

基金项目: 广州市科技计划项目 (201804010423); 广东省科学院研究所绩效考核引导专项 (2019GDASYL-0302010); 广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项资金项目 (2019GDASYL-0105053)

作者简介: 李波 (1982-), 男, 高级工程师, 硕士研究生, 从事工艺矿物学研究。

材料中有价金属含量较高,其中 Ni、Co 和 Li 含量较高,这三种金属含量甚至超过精选富集的精矿的品位。同时 Mn、Cu 等金属也达到综合利用的品位。样品的 X 射线衍射分析结果见图 2。可见石墨与镍钴锰酸锂的衍射峰很强,证明样品中主要物相为石墨与镍钴锰酸锂,此外衍射结果显示样品中还含有少量钴酸锂和氧化铝。

表 1 样品化学成分分析结果 /%

Table 1 Results of chemical composition analysis of samples						
Ni	Co	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	Mn	P ₂ O ₅	Cu
12.72	8.41	8.89	9.37	6.05	2.62	2.20

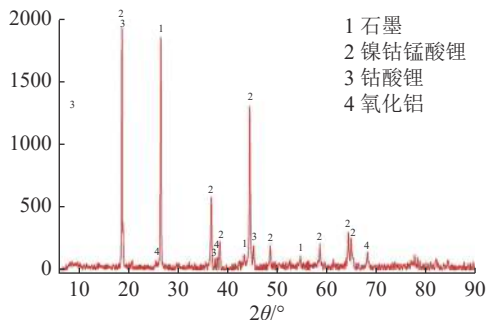


图 1 电极材料样品的 XRD 衍射图谱
Fig.1 XRD pattern of electrode material sample

2.2 电极材料样品物相组成

本文主要采用 MLA 对废弃锂离子电池电极材料粉末进行研究分析,其物相组成见表 2。通过 MLA 并结合 XRD 分析发现,该电极材料样品成分较为复杂。有价金属物相主要为镍钴锰酸锂(NCM)和氧化铝,少量镍钴铝酸锂(NCA)、钴酸锂(LCO)、锰酸锂(LMO)、磷酸铁锂(LFP)等组成,而且有含有少量铝箔、铜箔以及氧化铜。此外该样品还含有大量的炭,主要由石墨组成。

2.3 有价金属的存在形式与嵌布状态

通过 MLA 分析物相组成表明,该样品中锂、钴主要赋存在三元材料(NCM、NCA、LMO、LFP)和钴酸锂中;镍、锰主要赋存在镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂等三元材料中。通过 MLA 与 SEM 分析发现,该电极材料中三元材料(NCM、NCA、LMO)主要呈球状,大部分球状三元材料呈集合团块,少数为单一球状。三元材料的球状集

合体主要由氧化铝包覆,少部分为炭质包覆,根据锂离子电池结构,推测该炭质物相为高分子粘结剂。该样品中磷酸铁锂为块状集合体,大部分呈单体,少数与炭质包覆。根据三元材料(NCM、NCA、LMO)和在样品中的嵌布特征表明,钴、铝、锂、锰和镍很难通过物理方法进行分离。

2.4 铜的存在形式与嵌布状态

通过 MLA 分析物相组成表明,该样品中铜主要由铜箔和氧化铜组成。根据锂电池的结构推测,铜元素主要来源于锂电池的负极铜箔。扫描电镜通过对电极材料中铜箔形态分析发现,多数铜箔为单体的扭曲片状,少数铜箔表面已经氧化为氧化铜或氧化亚铜;该样品中氧化铜嵌布关系则比较复杂,多数氧化铜或氧化亚铜与石墨粘结,甚至氧化铜呈胶体形式渗入球形石墨集合体间隙中。铜元素嵌布特征表明,样品中铜箔的解离程度较高,易于物理分离,而氧化铜解离程度较差,采用物理方法分离较为困难。

2.5 铝的存在形式与嵌布状态

该电极材料铝元素的存在形式比较复杂。根据锂电池的结构推测铝元素主要来源于锂电池的正极铝箔,但通过 MLA 分析物相组成表明,该样品中的铝主要来自氧化铝,而铝箔的含量相对较少。通过扫描电镜对电极材料中铝物相形态分析发现,多数氧化铝为化学胶体形式嵌布在三元材料集合体间隙中,少数氧化铝解离为单体形式,而铝箔则与铜箔嵌布较为相似,多数为单体的扭曲片状。铝物相嵌布特征表明,样品中氧化铝与三元材料嵌布关系密切,解离程度不高,采用物理方法分离较为困难。

2.6 碳的存在形式与嵌布状态

碳元素的存在形式较为复杂,通过 MLA 与 XRD 分析物相组成表明,碳是该电极材料的主要组分,而且主要是由石墨组成。扫描电镜通过对电极材料中石墨形态分析发现,多数石墨为单体形式,而且大部分石墨保持其原始的球形。少数石墨粘结呈集合体(见图 5B)。此外,还有少数石墨集合体与三元材料粘结。石墨的嵌布特征表明,样品中石墨解离程度较高,其天然可浮性好,可采用物理方法分离。

表 2 样品 MLA 物相组成

Table 2 MLA phase composition of samples													
物相名称	炭	钴酸锂	镍钴锰酸锂	镍钴铝酸锂	锰酸锂	铜箔	氧化铜	铝箔	氧化铝	磷酸铁锂	氟磷酸铝盐	其他	合计
含量/%	36.54	3.39	24.81	3.74	2.40	1.22	1.89	1.73	13.8	4.97	2.22	3.29	100.00

2.7 电极材料资源化推荐流程

根据该电极材料的物质组成和有用组分的嵌布状态,提出了该电极材料资源化处理的推荐流程,见图6。铜密度较大,主要以铜箔形式存在,可以先重选加以回收。样品中石墨解离程度较高,其天然可浮性好,可采用浮选回收。铝物相主要以氧化铝为主,氧化铝与三元材料紧密粘连,解离程度不高,采用物理方法分离较为困

难,因此推荐采用碱浸以破坏氧化铝与三元材料的粘连结构,从而实现铝和三元材料的有效回收,即“重选-浮选-碱浸”的工艺流程。

3 结 论

(1) 废弃锂电池电极材料样品成分复杂。采用 MLA 精确测量某电极材料的物相组成,其有价金属物相主要为镍钴锰酸锂和氧化铝,少量镍钴

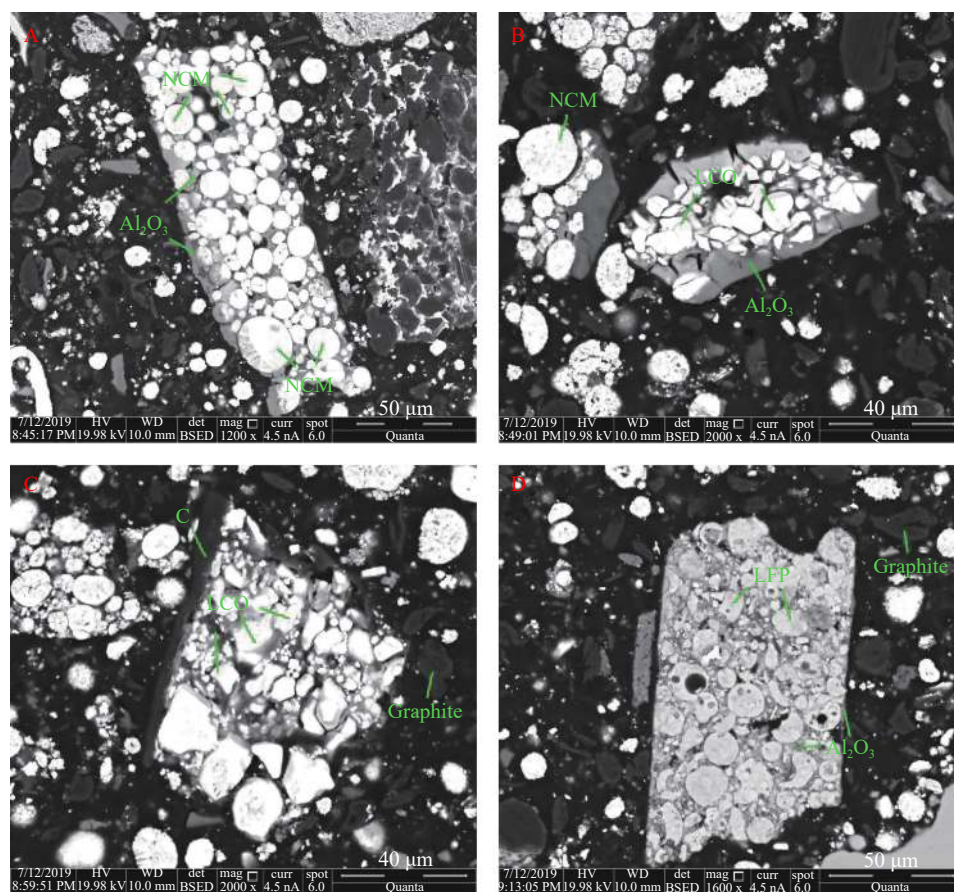
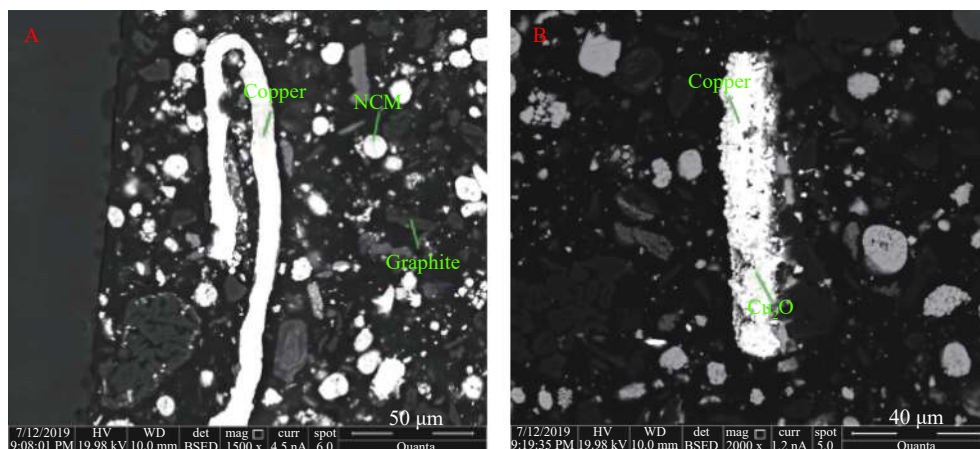


图2 电极材料样品的SEM背散射图像。

Fig.2 SEM backscattering image of electrode material samples



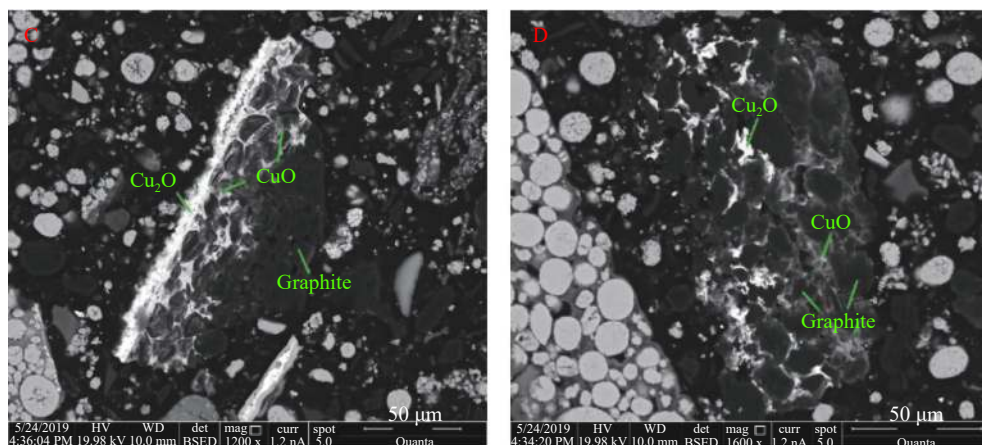


图3 电极材料样品的SEM背散射图像

Fig.3 SEM backscattering image of electrode material samples

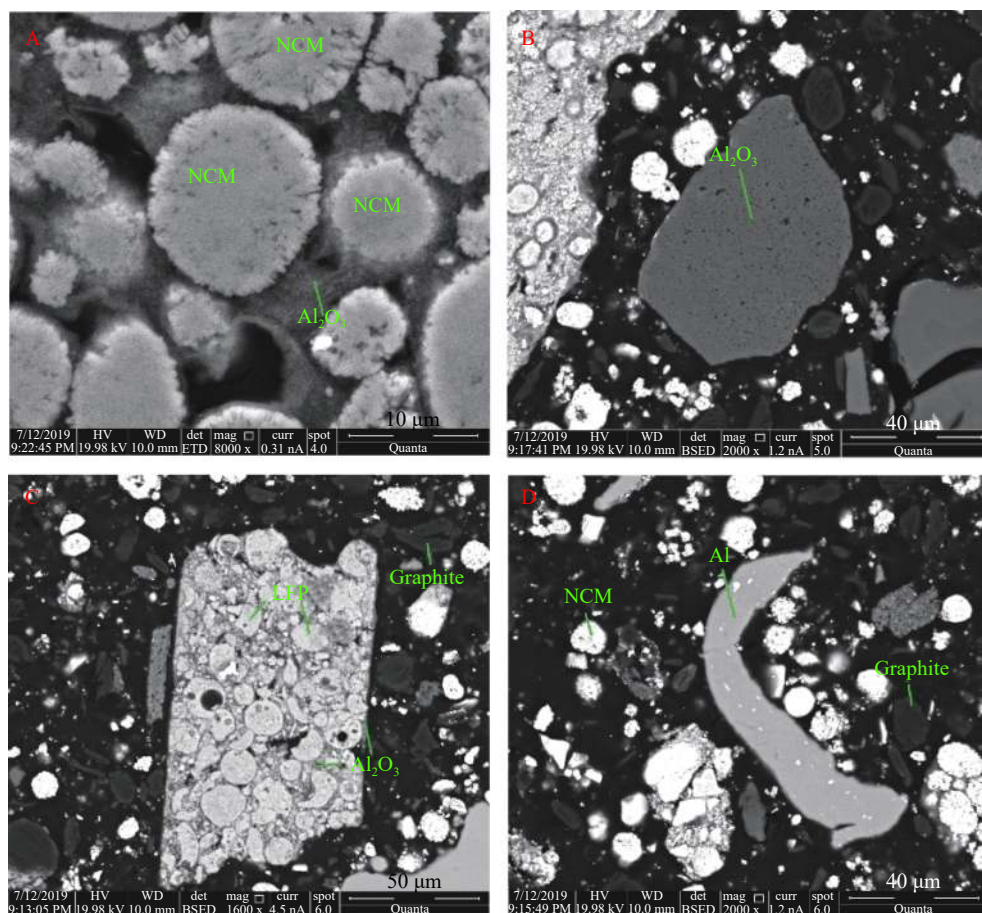


图4 电极材料样品的SEM背散射图像。

Fig.4 SEM backscattering image of electrode material samples

铝酸锂、钴酸锂、锰酸锂 (LMO)、磷酸铁锂等，而且含有少量铝箔、铜箔以及氧化铜，此外该样品还含有大量的石墨。

(2) 有价物相的嵌布状态表明，三元材料与氧化铝紧密粘连，解离程度不高，采用物理方法分离较为困难。而铜箔和石墨解离程度高，可以

考虑物理方法分离。

(3) 根据该电极材料的物质组成和有用组分的嵌布状态，提出“重选-浮选-碱浸”的推荐流程，先重选回收铜箔，再浮选回收石墨，最后碱浸分别回收三元材料和铝。

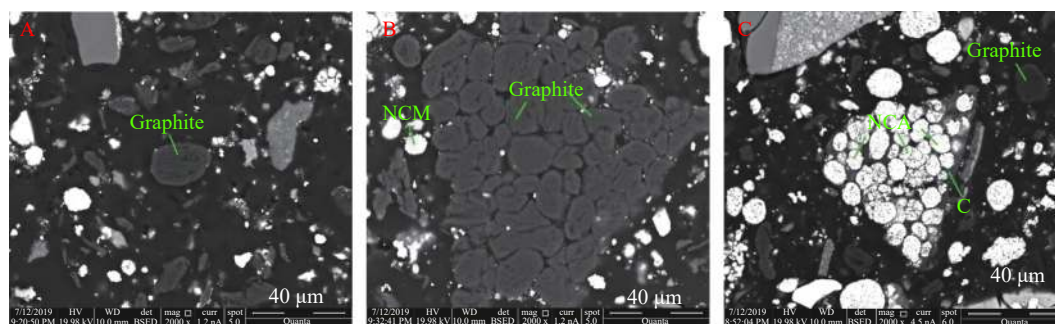


图 5 电极材料样品的 SEM 背散射图像

Fig.5 SEM backscattering image of electrode material sample

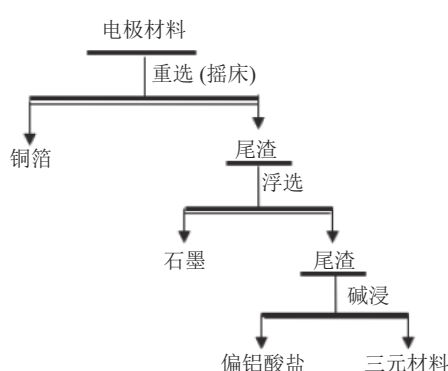


图 6 电极材料资源化处理推荐流程

Fig.6 Recommended process of electrode material resourceful treatment

参考文献:

[1] 李金龙, 何亚群, 付元鹏, 等. 废弃锂离子电池正极材料酸

浸出试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(2):128-134.

LI J L, HE Y Q, FU Y P, et al. Study on leaching cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):128-134.

[2] ZENG X, LI J. Spent rechargeable lithium batteries in e-waste: composition and its implications[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering. 2014, 8(5): 792-796.

[3] R FANDRICH, GU Y, Debra Burrows, Kurt Moeller. Modern SEM-based mineral liberation analysis[J]. Minerals Engineering. 2007, 84(1-4): 310-320.

[4] 李波, 梁冬云, 张莉莉, 等. 自动矿物分析系统的统计误差分析[J]. 矿冶, 2018, 27(4):120-124.

LI B, LIANG D Y, ZHANG L L, et al. Statistical error analysis of automatic mineral analysis system[J]. Mining and Metallurgy, 2018, 27(4):120-124.

Study on the Occurrence State of Valuable Metals in Waste Lithium Battery Electrode Material

Li Bo, Zhang Lili, Hong Qiuyang, Jiang Ying, Gao Yude, Li Meirong

(Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Development & Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: The waste lithium ion battery contains a large number of cobalt, copper, aluminum, lithium, manganese, nickel and other metals, and also contains a large number of graphite and other carbonaceous powder. It is difficult to characterize this type of samples by traditional analytical methods. MLA system is mainly used to study the phase composition and valuable metal phases dissemination of a graphite lithium battery waste sample. The results show that the valuable metal phases are mainly lithium nickel-cobalt manganate (NCM) and alumina, and a small amount of lithium nickel-cobalt aluminate (NCA), lithium lithium cobalt oxides (LCO), lithium manganate (LMO) and lithium iron phosphate (LFP). The research results of valuable metal phases dissemination provide a theoretical basis for the comprehensive utilization of the valuable metal resources in this type of electrode material.

Keywords: Lithium battery waste; Lithium nickel cobalt aluminate; Graphite; MLA