

废旧锂离子电池中 Li, Fe 和 V 的回收 及 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备

郑茹娟^{1,2}, 刘元龙¹, 马全新¹, 穆德颖¹, 李如宏¹, 戴长松¹

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 齐齐哈尔大学, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘 要: 由于 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的特征相近, 制备方法类似, 提供了一种从废旧 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 混合电池中回收 Li、Fe 和 V, 再制备 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的方法。在空气气氛中 600 °C 热处理 1 h 后, 去除粘结剂 PVDF 使活性物质与集流体分离。调节 Li、Fe、V 和 P 摩尔比, 球磨、锻烧, 配制不同比例的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x:y=5:1, 7:1, 9:1$) 复合电极材料。表征了其形貌、结构和电化学性能, 结果表明, 回收制备的复合材料将同时具备 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 两种材料的电化学性能, 能显著改善 LiFePO_4 的倍率性能。

关键词: 废旧锂离子电池; LiFePO_4 ; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; 回收

中图分类号: X789

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0344-07

随着能源供给问题的逐步恶化, 电化学储能装置尤其是具备能量密度高、体积小、质量轻、低自放电、循环寿命长、维护简单、绿色环保等优点的锂离子电池被公认为混合动力电动汽车(HEVs)、插电式混合动力电动汽车(PHEVs)和纯电动车(EV)的理想动力电源^[1]。车用动力电池的需求为锂离子电池的应用提供了更为广阔的应用前景^[2], 未来废旧锂离子电池的规模将大幅度增加。据汽车技术研究中心预测, 到 2020 年, 我国电动汽车保有量 500 万辆, 电动汽车动力电池累计报废量将达到 120 000~170 000 t 的规模^[3]。随着人们环保意识的增强, 对电动汽车配套用锂离子电池的最后归属问题引起特别的关注。回收和恢复废旧锂离子电池的主要成分是一种防止环境污染和资源消耗的有益方法^[4]。因此, 及早研究动力锂离子电池的回收技术, 具有重要的现实意义。

目前, 针对消费类的小型废旧锂离子电池回收研究较多, 更关注于废旧锂离子电池钴酸锂的分离提纯^[5]。随着锂离子电池材料的快速发展, 回收技术正迅速地发生改变。改进回收工艺和加强现代化回收技术被认为是最有效提高废旧锂离子电池回收效率的方法^[6]。

由于磷酸根聚阴离子的特殊结构导致其热稳定性极高, 是安全系数较高的锂离子电池正极材料^[7,8], 橄榄石结构 LiFePO_4 由于能量密度高、安全性能好, 原

料价格低廉、无毒、环境友好和比容量较高 ($170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 等特点, 被认为是作为 HEVs、PHEVs 和 EV 动力电源的最佳选择之一, LiFePO_4 电池的产量在近几年急剧增长^[9]。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 由于其特殊的三维网络结构, 锂离子能够较快地进行脱出/嵌入, 使其在循环性能、安全性能、高容量 ($197 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、高电压 (4.3 V), 特别是优异的高倍率容量和低温放电性能等方面具有良好表现, 成为电动汽车用动力锂离子电池正极材料的研究热点之一^[10-12]。工信部发布的《产业关键共性技术发展指南(2015 年)》中将 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 列入锂离子电池新型正极材料规模化生产关键材料之一^[13]。同时铁、钒资源较为丰富, 在成本上可发掘的空间较大。相关文献^[14,15]报道采用不同比例的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 两相复合可以明显地提高锂离子电池的放电容量和倍率性能。

随着动力电池应用的推广, 将会产生大量的废旧 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池, 废旧 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池中含有大量 Li、Fe、V 和 P, 而且它们的材料特征相近, 制备方法类似, 作者提出了一种废旧 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池联合资源化回收的新方法, 充分利用了废旧锂离子电池中大量的 Li、Fe、V 和 P, 省去了繁琐的分离过程, 简化了生产工艺, 降低了生产成本, 用一种简单、快速、有效的回收方法合

收稿日期: 2017-01-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51274075); 国家环保公益性行业科研专项 (201009028)

作者简介: 郑茹娟, 女, 1973 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: zrzsq@163.com

成出 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x:y=5:1, 7:1, 9:1$) 复合体系电池材料, 实现了废旧锂离子电池中活性物质的循环利用, 为废旧锂离子电池资源化应用提供了技术保障。

1 实验

1.1 废旧 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池材料的回收过程

回收废旧混合 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池的工艺路线如图 1 所示: 废旧锂离子电池经放电处理后超临界回收电解液^[16], 拆分电池外壳, 负极, 隔膜回收, 将负极片置于 70 °C 热水中超声, 集流体铜箔很容易与石墨分离回收。将电池正极片机械粉碎, 热处理去除粘结剂 PVDF 以及导电剂乙炔黑后使活性物质与集流体分离, 振荡筛分, 分选出铝箔回收。筛下得到混合粉体, ICP 测试其中的 Li、Fe、V 和 P 含量, 根据不同的 Fe/V, 补充一定量的 Li_2CO_3 、 FePO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 V_2O_5 和蔗糖, 调节 Li、Fe、V 和 P 摩尔比, 置于球磨机中, 乙醇做为分散剂球磨 7 h, 真空干燥后得到前驱体。将前驱体置于管式炉中, 在氩气气氛中先于 300 °C 下保温 4 h, 研磨所得中间体, 然后在氩气气氛中 750 °C 继续煅烧 12 h, 制备不同比例的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x:y=0:1, 5:1, 7:1, 9:1, 1:0$) (其中 $x:y=1:0$ 和 $x:y=0:1$ 分别为单独回收废旧 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) 电极材料。

1.2 材料的表征

TG-DSC 分析正极片中的粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 的分解温度, (德国耐驰公司 STA449F3 型),

在测试过程中采用空气气氛, 升温速率为 5 °C/min, 测试的温度范围是从室温升高至 800 °C; 电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-OES (美国 Perkin-Elmer 公司的 Optima 5300DV) 用来确定金属离子的浓度。XRD 设备为日本理学 D/max- γ B 旋转阳极 X 射线衍射仪, 使用 Cu-K α 射线, 波长 $\lambda_{\text{Cu}}=0.154\ 05\ \text{nm}$ 。测试样品的取数间隔 0.02°, 管电压为 45 kV, 管电流为 50 mA, 扫描速度为 $2\theta=10^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 10°~90°, 对回收材料晶体结构作物相分析; QUANTA-200F 型扫描电子显微镜 SEM 观察样品的微观形貌, EDS 确定样品的元素组成 (美国 FEI 公司, 工作电压为 10 kV)。

1.3 电池的制备及测试

回收材料制备的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x:y=0:1, 5:1, 7:1, 9:1, 1:0$) 复合电极材料研磨, 过 37 μm 的筛后与乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 以 8:1:1 混合, 滴入适量的 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 放置于磁力搅拌器中高速搅拌 8 h 使材料混合形成均一的浆料后, 将浆料均匀涂于铝箔上。再将铝箔放置于真空干燥箱中, 100 °C 真空干燥 10 h。使用模具冲成 16 mm 的圆片, 之后在 1 MPa 压力下压 3~5 min。再将压制好的圆片放置于真空干燥箱中, 100 °C 真空干燥 10 h。即得到所需的锂离子电池正极极片。

将所制得电极片为正极, 金属锂片为负极, 在充满氩气的手套箱中, Celgard2300 微孔聚丙烯为隔膜, 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC})$ (体积比为 1:1) 溶液为电解液, 组装成 CR2025 型扣式半电池。

采用新威 (Newware) 电池测试系统, 进行充放电测试, 充放电电流密度按 $1\ \text{C}=150\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 计算, 测试电压范围为 2.5~4.3 V。循环伏安测试在 CHI660E 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 上进行, 扫描电压范围为 2.5~4.3 V, 扫描速度为 0.1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 活性物质与集流体的分离

图 2 为粘结剂 PVDF 与废旧 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 混合正极片的 TG-DSC 曲线, 由图 2a 中 TG 和 DSC 曲线可见 PVDF 在 350 °C 开始分解, 至 570 °C 失重率为 99.7%, 分解完全, 质量不再发生变化。热处理分解 PVDF 的温度应在 570 °C 以上, 由图 2b 可见, 室温至 600 °C, 正极片质量不断地在减少, 对应着 PVDF 的分解, 当温度再升高达到 650 °C, DSC 曲线上有 1 个明显的吸热峰, 对应着铝箔的热解, 因此热处理的温度应小于 650 °C, 否则会引入大量的铝杂质, 影响后续回收产品的纯度。实验中控制活性物质与集流体分解的最佳温度为 600 °C。

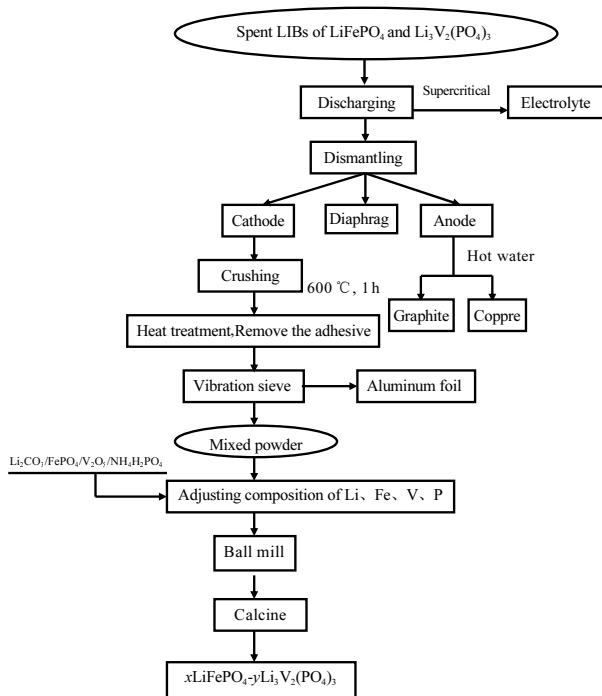


图 1 回收合成 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 工艺流程图

Fig.1 Flow chart of $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ re-synthesis process

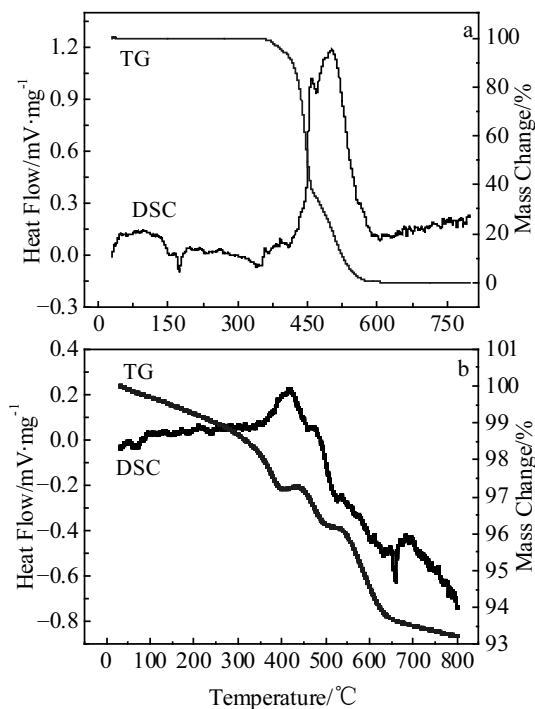


图 2 PVDF 和废旧 LiFePO_4 与 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极片的热重曲线
Fig.2 TG-DSC curves of PVDF (a) and waste LiFePO_4 and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode sheet (b)

图 3 为在 450, 500, 550, 600, 650 °C 下将废旧 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极片热处理 1 h 后, 正极片的活性物质与集流体的分离情况。当温度低于 550 °C 时, PVDF 并未全部分解, 活性物质与集流体分离不完全, 随着温度的升高, 分离率增加, 当温度达到 600 °C, PVDF 全部分解, 活性物质与集流体分离效率为 100%, 并且很容易通过振荡筛分完全分开。集流体以完整的纯净的铝箔回收。当温度再升高达到 650 °C 时, 铝箔有烧蚀现象, 有部分集流体铝箔脱落进入混合粉末中, 影响后续的分选过程, 由此进一步证实, 热处理分离活性物质与集流体的最佳温度为 600 °C。

图 4a 和 4b 分别为 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极片的 SEM 照片和相应的 EDS 能谱, 图 4c 为废旧混合 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极片在 600 °C 热处理分离活性物质与集流体后, 活性物质粉末的 SEM 照片和相应的 EDS 能谱, SEM 照片显示废旧电池材料正极粉末由小颗粒杂乱无章团聚而成, 结晶度较差, 对比图 4a、4b 与图 4c EDS 能谱可见, 图 4c 中只含有铁、钒、磷和氧, 没有铝元素, 说明热处理过程集流体铝箔与活性物质分离完全, 铝箔没有进入活性物质粉末中, 图 4c 中没有氟元素, 证明粘结剂 PVDF 分解完全。

2.2 回收产物的结构分析

图 5 为经热处理后回收得到的混合粉末的 XRD

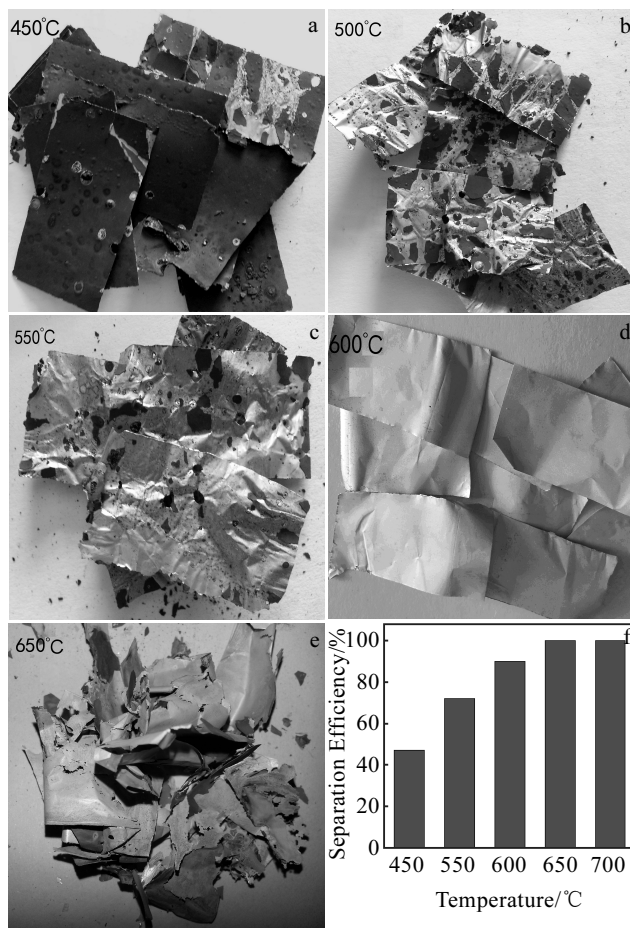


图 3 450、500、550、600、650 °C 热处理 1 h 形貌及分离效率

Fig.3 Macrostructures (a-e) and separation efficiency (f) of cathode sheet at 450 °C (a), 500 °C (b), 550 °C (c), 600 °C (d), and 650 °C (e) for 1 h

图谱, 经过热处理后, LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的结构已被破坏, 烧结产物由多种成分构成, Li 主要以 Li_3P 、 Li_3PO_4 的形式存在, V 主要以钒的氧化物 V_2O_3 和 V_2O_5 的形式存在, Fe 主要以铁的氧化物 Fe_2O_3 的形式存在。

图 6 为根据回收材料废旧 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的不同组分, 将热处理后得到的混合粉体, ICP-OES 测试其中的 Li、Fe、V 和 P 的含量, 调整 Li、Fe、V 和 P 源比例后, 球磨、锻烧得到的不同 Fe 和 V 比例的 XRD 图谱, 其中 $x:y=1:0$ 和 $x:y=0:1$ 分别为单独回收废旧 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池 XRD 图谱, 与文献[17,18]报导的纯相 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 JCPDS 相一致。由图 6 可见回收得到的各产物的 XRD 谱线均具有尖锐的衍射峰, 说明回收合成的产物结晶度高。 $x:y$ 分别为 5:1、7:1 和 9:1 的不同复合体系中同时存在着正交晶系的 LiFePO_4 和单斜晶系 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 特征衍射峰, 说明 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 为两相并存, 没有

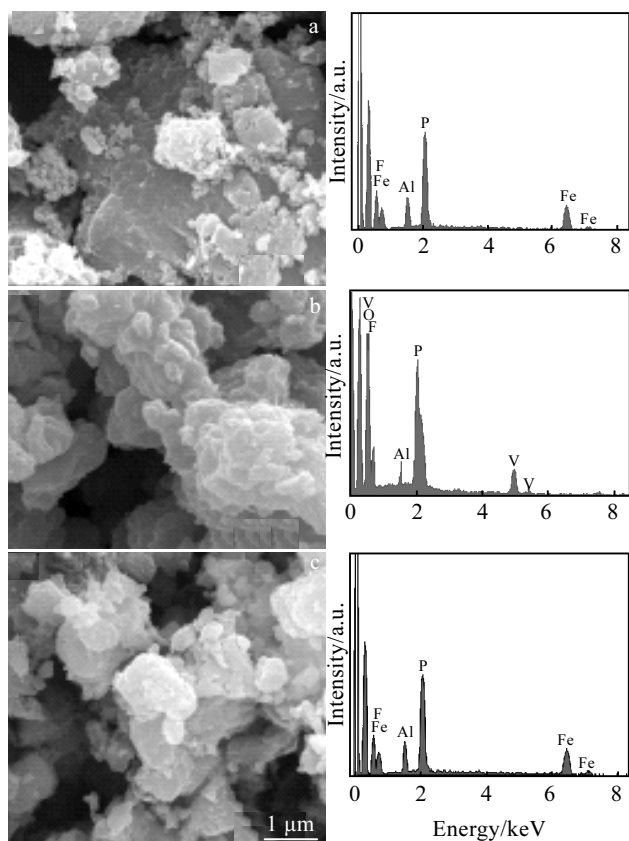


图 4 废旧 LiFePO_4 正极片, 废旧 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极片, 热处理后 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 混合正极粉末的 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.4 SEM images and EDS spectra of spent LiFePO_4 cathode sheet (a), spent $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode sheet (b), and cathode powder reclaimed from calcinated LiFePO_4 and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode (c)

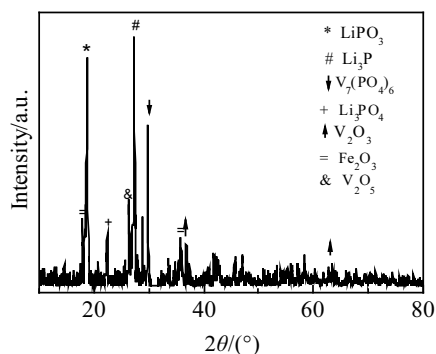


图 5 热处理后得到的混合粉体 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of active cathode materials after thermal treatment

其他物相生成, 且它们各自具有相对的独立性。随着 V 含量逐渐增加, 复合材料中生成的磷酸钒锂所占的

比例增加, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的特征峰逐渐明显增加。

2.3 回收产物的形貌分析

图 7 显示了 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 复合材料样品 SEM 照片。与图 4 对比, 回收得到的各样品材料颗粒细小, 尺寸均匀, 团聚现象明显减少, 颗粒的分散性较好。

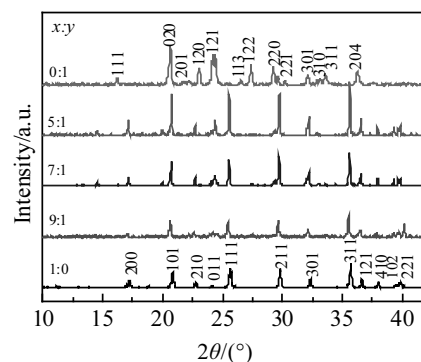


图 6 回收材料合成的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the re-synthesized $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ samples

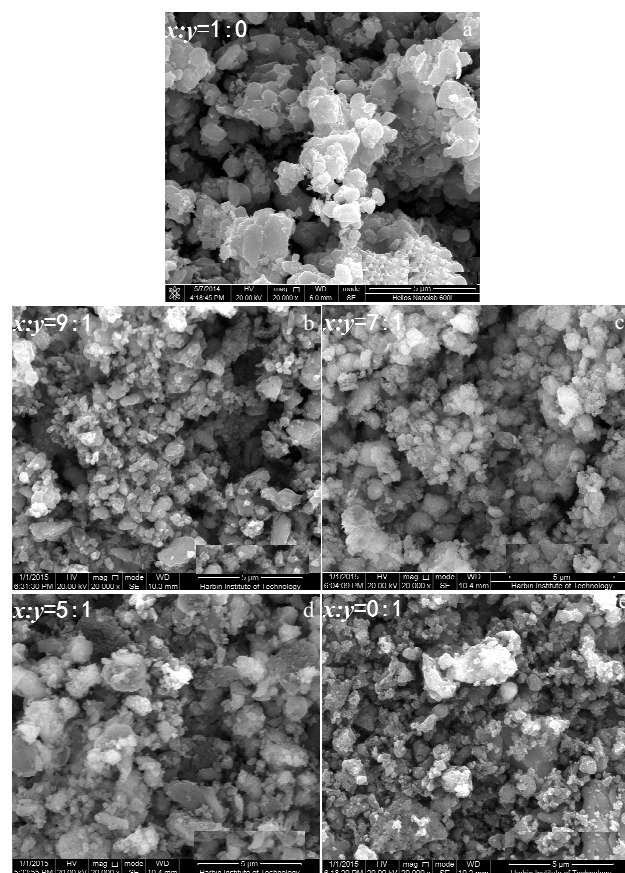


图 7 回收材料合成 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of the re-synthesized $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sample: (a) x:y=1:0, (b) x:y=9:1, (c) x:y=7:1, (d) x:y=5:1, and (e) x:y=0:1

2.4 回收产物杂质含量分析

表 1 为回收材料再制备 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x:y=9:1, 7:1, 5:1$) 与 LiFePO_4 行业标准^[19]中杂质元素质量分数对比。由 ICP-OES 测试回收再制备样品中 Na、Ca、Mg、Zn、Cu、Ni 和 Mn 含量, 由表 1 可见, 回收产品中各杂质元素的含量均不高于行业标准, 说明此回收方法获得的产品中杂质的含量符合行业标准, 达到商品化产品的要求。

2.5 回收产物再制备 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学性能

图 8 为回收材料合成的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 常温下分别以 0.2, 1, 2, 5 和 10 C (1 C=150 mAh·g⁻¹) 倍率下充、放电性能测试, 充电截止电压 4.3 V, 放电截止电压 2.5 V。由图 8 可见, 回收材料制备的

表 1 回收 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x:y=9:1, 7:1, 5:1$) 杂质元素成分分析

Table 1 Chemical composition of impurity elements of the recovered $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x:y=9:1, 7:1, 5:1$) (wt%)

Element	LiFePO ₄ standard	$x:y=9:1$	$x:y=7:1$	$x:y=5:1$
Na	≤0.03	0.025	0.027	0.025
Ca	≤0.03	0.026	0.025	0.026
Mg	≤0.03	0.028	0.028	0.027
Cu	≤0.005	0.004	0.005	0.004
Ni	≤0.05	0.047	0.045	0.045
Mn	≤0.02	0.015	0.015	0.016
Zn	≤0.03	0.027	0.025	0.025

$x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在 $x:y$ 分别为 1:0, 9:1, 7:1, 5:1 和 0:1 下材料充放电性能均不相同。在这 5 种材料中, $x:y$ 为 1:0 时, 回收 LiFePO_4 材料在 0.2 C 下放电容量为 145 mAh·g⁻¹, 随着 V 含量的增加, 放电容量逐渐减小, 可见在小电流密度充放电条件下, 回收的 LiFePO_4 放电容量最高, 随着电流密度的提高, 回收的 LiFePO_4 放电容量下降幅度最大, 在 10 C 倍率下放电容量仅为 38 mAh·g⁻¹。 $x:y=0:1$ 时, 回收的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料在小电流密度充放电条件下, 放电容量最低, 0.2 C 下为 123 mAh·g⁻¹。这是由于该材料在 2.5~4.3 V 充放电条件下的理论比容量最低。随着充放电电流密度的提升, 该材料的放电容量下降幅度最小。而在 $x:y$ 分别为 9:1、7:1 和 5:1 时, 由于协同作用小电流时表现出优于 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电化学性能, 在 5 和 10 C 电流密度下均表现出优于 LiFePO_4 的电化学性能。说明将废旧 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池混合回收合成的不同比例的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 均有较优异的电化学性能。回收材料的充放电性能与文献报道的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 纯化学物质固相法合成的材料接近^[20], 说明该种回收方法可行。

图 9 为回收材料合成的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 分别在 0.2、1、2、5 和 10 C 倍率下各循环 20 次后再返回 0.2 C 的倍率性能曲线。在最初 0.2 C 倍率下, 循环 20 次放电容量几乎无衰减, 随着倍率的增大, 容量衰减逐渐加大, 一旦恢复到 0.2 C 倍率, $x:y$ 为 1:0、9:1、

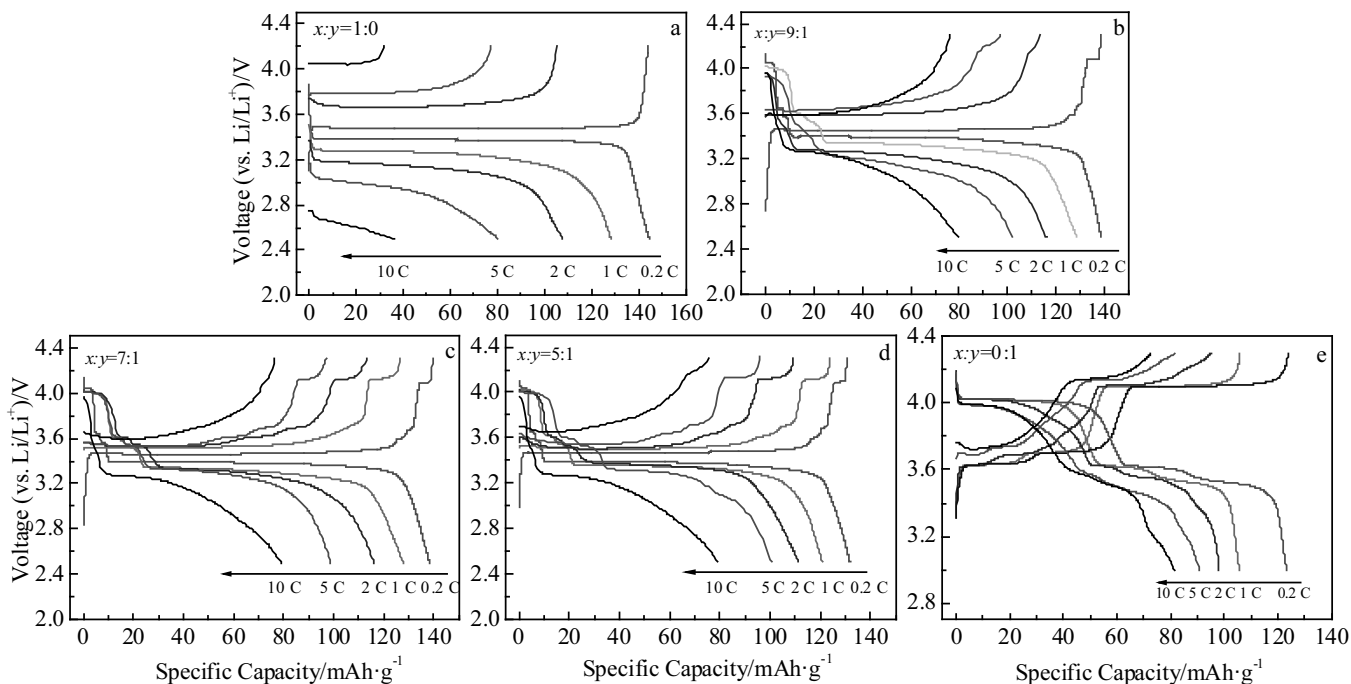
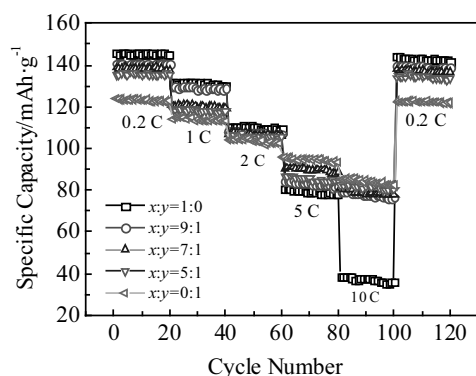


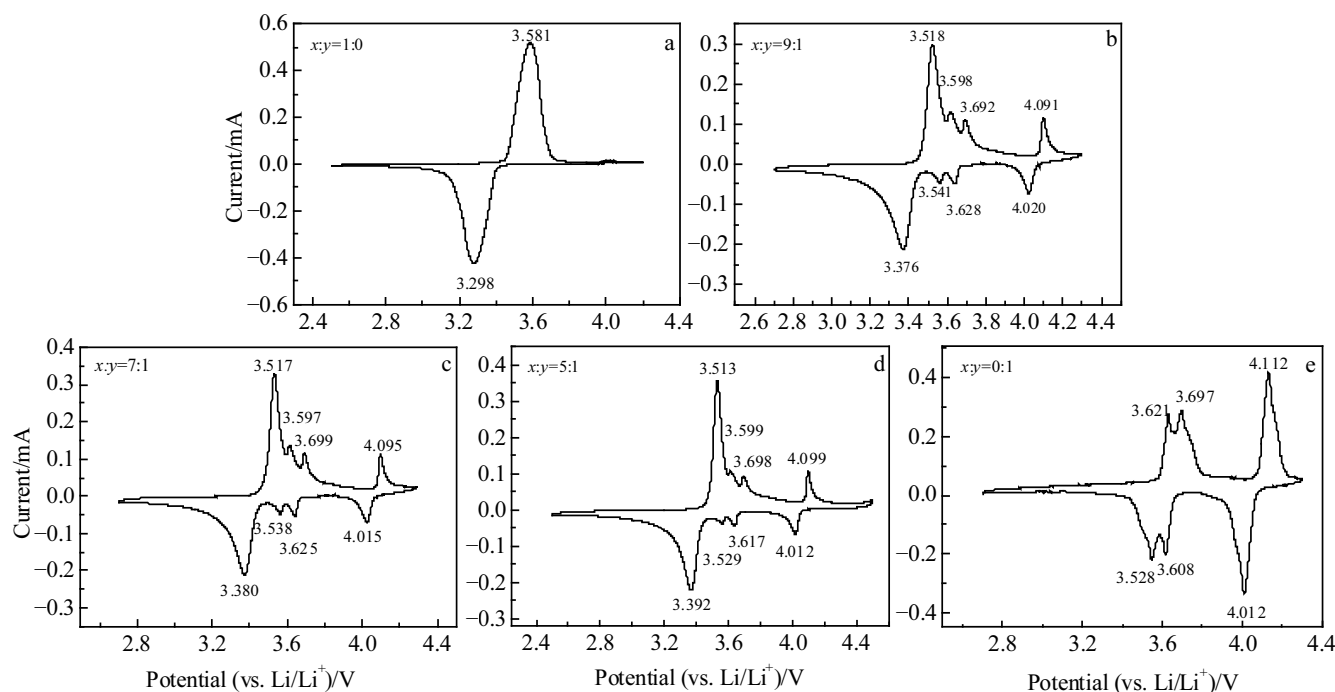
图 8 回收材料合成的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 充放电曲线

Fig.8 Charge and discharge curves of the re-synthesized $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sample: (a) $x:y=1:0$, (b) $x:y=9:1$, (c) $x:y=7:1$, (d) $x:y=5:1$, and (e) $x:y=0:1$

图9 回收材料合成 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 倍率性能Fig.9 Rate capability of the re-synthesized $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sample

7:1、5:1 以及 0:1 放电容量均可恢复。表明回收材料具有优异的结晶性能和较好的结构稳定性。

图 10 为回收材料合成的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x:y=5:1, 7:1, 9:1$) 循环伏安曲线, 可见复合材料的充放电平台由 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在 3.9, 3.6 和 3.5 V 附近放电平台以及 LiFePO_4 在 3.3 V 附近的放电平台构成。从氧化峰和还原峰的图形可以判断出, 复合材料的充放电过程是单独的 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料充放电过程的组合。这表明了复合材料将同时具有 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 两种材料的电化学性质。可见, 复合材料确实是由 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 复合而成, 基本是 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 各自平台的叠加^[18]。由图 10 中可见, 复合材料相应的氧化还原峰之间的电势间距

图 10 回收材料合成的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 循环伏安曲线Fig.10 Cyclic voltammograms of the re-synthesized $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sample: (a) $x:y=1:0$, (b) $x:y=9:1$, (c) $x:y=7:1$, (d) $x:y=5:1$, and (e) $x:y=0:1$

要明显的小于单一的 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 这说明复合材料的脱/嵌锂的性能要明显优于单一的 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。这是一方面由于一部分 LiFePO_4 被具有良好离子导电性的 NASICON 结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 所取代而引起的; 另一方面由于复合材料中存在 Fe/V 相互掺杂而引起的。

3 结 论

1) 通过对废旧 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池混合回收, 重新制备 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 复合电极材料,

给出了相应的回收制备方案, 废旧磷酸铁锂、磷酸钒锂电池放电处理后超临界回收电解液, 拆分电池外壳、负极和隔膜回收, 正极材料机械粉碎, 600 °C 热处理 1 h 去除粘结剂分离正极活性物质与集流体。调整 Li、Fe、V、P 的比例, 采用碳热还原法再制备不同比例的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 锂离子电池正极材料。

2) XRD 分析表明, 回收合成 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_2$ 复合材料具有较好的结晶性能; SEM 测试结果显示, 回收材料减小了团聚, 分散度较好。

3) 对回收材料合成的 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电

化学性能测试表明, 在 $x:y$ 分别为 5:1、7:1 和 9:1, 电压范围为 2.5~4.3 V 条件下, 复合材料将同时具有 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 两种材料的电化学性质, 能显著改善 LiFePO_4 的倍率性能, 该材料显示出了优异的充放电性能和循环倍率性能。

参考文献 References

- [1] Zeng Xianlai, Li Jinhui. *Singh Sci Technol*[J], 2014, 44: 1129
- [2] Zeng Xianlan, Li Jinhui, Singh N. *Crit Rev Environ Sci Technol* [J], 2014, 44: 1129
- [3] Zeng Xianlai, Li Jinhui, Liu Lili. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2015, 52: 1759
- [4] Cai Guoqiang, Fung K Y, Ng K M. *Chem Res*[J], 2014, 53: 18 245
- [5] Reck B K, Graedel T E. *Science*[J], 2012, 337(10): 690
- [6] Zhao Yu, Peng Lele, Liu Borui *et al. Nano Lett*[J], 2014, 14(5), 2849
- [7] Li Hongquan(刘洪权), Zheng Tiantian(郑田田), Guo Qianying (郭倩颖) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(4): 748
- [8] Sha Ou(沙 鸥), Zhao Minshou(赵敏寿), Zhai Jing(翟 静) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(11): 2060
- [9] Yu Feng, Ge Shenguang, Li Bing *et al. Inorganic Chemistry*[J], 2012(2): 194
- [10] Si Yuchang(司玉昌), Qiu Jingyi(邱景义), Wang Weikun(王维坤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(5): 1096
- [11] Wu Feng, Wang Feng, Wu Chuan *et al. J Alloys and Compounds*[J], 2012, 513: 236
- [12] Zhai Jing(翟 静), Zhao Mingtao(赵敏涛), Sha Ou(沙 欧) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1310
- [13] Min Xiujuan, Huo Hua, Li Ruhong *et al. J Electroanalytical Chemistry*[J], 2016, 774(1): 76
- [14] Chen X J, Cao G S, Zhao X B *et al. J Alloys and Compounds*[J], 2008, 463: 385
- [15] Guo Yong, Huang Yudai, Jia Dianzeng. *J Power Sources*[J], 2014, 246: 912
- [16] Liu Yuanlong, Mu Deying, Zheng Rujuan *et al. RSC Adv*[J], 2014, 4: 54 525
- [17] Huang H, Yin S C, Kerr T *et al. Adv Mater*[J], 2002, 14(21): 1521
- [18] Chen Zhenyu, Yuan Guohui, Dai Changsong *et al. Ionics*[J], 2013, 19: 1077
- [19] YS/T 1027-2015[S]. 2015
- [20] Fan Changling, Zhang Weihua, Zeng Taotao. *Bull Korean Chem Soc*[J], 2015, 36(11): 2664

Recovery of Li, Fe and V from Spent Lithium Ion Batteries and Preparation of $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Zheng Rujuan^{1,2}, Liu Yuanlong¹, Ma Quanxin¹, Mu Deying¹, Li Ruhong¹, Dai Changsong¹

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: Li, Fe and V were reclaimed from spent LiFePO_4 and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ LIBs (Lithium Ion Batteries) due to their similar characteristics and preparation methods and then $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ material was prepared. The spent battery material was heat treated at 600 °C for 1 h in air to remove the PVDF binder, and then the active materials and aluminum foil collector were separated effectively. The $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x:y=5:1, 7:1, 9:1$) was prepared through adjusting the mole ratio of Li, Fe, V and P, ball milling and calcining. The morphology, structure and electrochemical properties of the composite material were characterized. The results show that the prepared composite material has the electrochemical properties of both LiFePO_4 and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ simultaneously, which can significantly improve the rate capability of LiFePO_4 .

Key words: spent lithium-ion batteries; LiFePO_4 ; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; recycling

Corresponding author: Dai Changsong, Ph. D., Professor, School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, E-mail: changsd@hit.edu.cn