

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.01.017

废旧锂离子电池化学放电试验研究

苏勇^{1,2} 卢世杰^{1,2} 周宏喜^{1,2} 杨文旺^{1,2}

(1. 北矿机电科技有限责任公司, 北京 100160;

2. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

摘要: 废旧锂离子电池退役后仍有电量残余, 为便于安全、高效地开展废旧锂离子电池的综合回收利用, 构建以硫酸钠、硫酸铜、硫酸锌溶液为放电介质的化学放电体系对废旧锂离子单体电池进行放电处理, 探究不同介质、浓度、温度对放电效率的影响。结果表明, 三种介质均可安全放电至 0 V, 满足安全放电要求, 其中硫酸钠溶液放电过程中介质无损耗, 在 50% 饱和浓度时放电效率较高; 三种介质低温环境下放电效率均极其缓慢, 在工业化应用中, 应采取避免环境温度对放电效率的影响。

关键词: 废旧锂离子电池; 电化学放电; 安全回收

中图分类号: TP272 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2021)01-0090-06

Experimental study on chemical discharge of waste power lithium-ion batteries

SU Yong^{1,2} LU Shi-jie^{1,2} ZHOU Hong-xi^{1,2} YANG Wen-wang^{1,2}

(1. BGRIMM Machinery & Automation Technology Co. Ltd., Beijing 100160, China;

2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;)

Abstract: There is still residual electricity after the retirement of waste lithium-ion batteries. In order to facilitate the safe and efficient comprehensive recycling of waste lithium-ion batteries, a chemical discharge system with sodium sulfate, copper sulfate and zinc sulfate solution as the discharge medium was constructed to discharge the waste lithium-ion batteries, and the effects of different medium, concentration and temperature on the discharge efficiency were explored. The results show that the three kinds of dielectric can discharge safely to 0 V, which can meet the requirements of safe discharge. Sodium sulfate solution has no dielectric loss in the discharge process, and the discharge efficiency is higher at 50% saturation concentration. The discharge efficiency of the three kinds of dielectric is extremely slow in low temperature environment, so measures should be taken to avoid the influence of environmental temperature on the discharge efficiency in industrial application.

Key words: lithium-ion battery; chemical discharge; safety; recycling

按目前新能源汽车的增长速度, 2021—2022 年退役动力电池的回收量将达到 36~40 万 t/a, 到 2025 年, 累计退役量约为 78 万 t。规模庞大的动力电池市场伴生的将是锂电池回收行业的发展机

遇, 锂电池回收在避免资源浪费和环境污染的同时也将产生可观的经济效益^[1-3]。据预测, 2023 年从废旧动力电池中回收钴、镍、锂等资源的经济效益将超过 300 亿元^[4]。在对废旧动力三元锂电池综合回收过程中, 由于电池残余电压的存在, 在后续拆解、破碎过程中容易由于电池短路而大量放热, 甚至可能出现爆炸等危险状况, 引发事故^[5-6], 为实现安全拆解, 废旧动力电池拆解前应进行放电

收稿日期: 2020-05-11

基金项目: 矿冶科技集团基金资助项目(JTZD 0130-1904)

第一作者: 苏勇, 硕士, 高级工程师, 主要从事废旧动力电池安全放电技术研究。E-mail: mseboy@126.com

处理,但目前尚未见到可对废旧动力锂离子电池进行工业化、自动化、规模化放电的报道。基于此,本文以方形铝壳废旧动力锂离子电池为研究对象,开展化学放电试验,对比不同残余电压下化学放电的安全性,考虑不同化学介质、不同浓度对放电效率的影响。

1 试验

1.1 原料及其预处理

市场上各种三元动力锂电池种类大小及形状各不相同,各厂家生产的动力电池用于不同场合所用材料配比也不尽相同,本文试验选取北京普莱德新能源电池科技有限公司生产的18芯(3并6串)三元锂电池模组作为研究对象。受限于方形铝壳单体电芯无法直接获得,对模组采用人工拆解方式获得单体电芯用于试验。由于退役后动力锂电池单体电芯荷电状态(SOC: state of charge)不可直接获得,采用测量残余电压方式评价残余电量。利用德普BTS2000充放电测试系统将模组按照充电电流1 C,恒流充电至12.6 V后转恒压充电,当充电电流小于1 A或最大单体电压大于等于4.2 V后,充电截止。德普BTS2000充放电测试系统如图1所示,充电过程中电压、电流曲线如图2所示,充电完成后拆解的单体电芯如图3所示。由模组拆解成单体电芯的动力电池参数见表1。



图1 德普BTS2000充放电测试系统

Fig. 1 Techpow BTS2000 charge and discharge test system

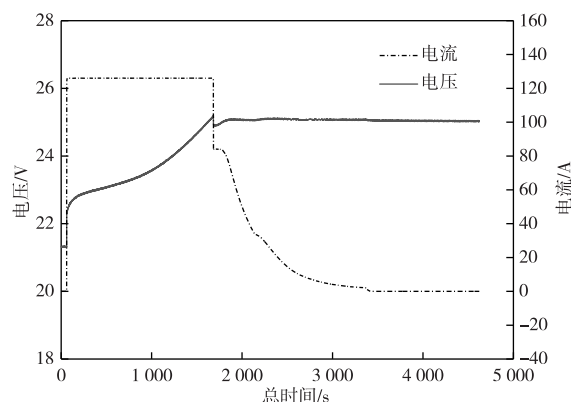


图2 模组充电试验电压、电流曲线

Fig. 2 Module charging test curves of voltage and current

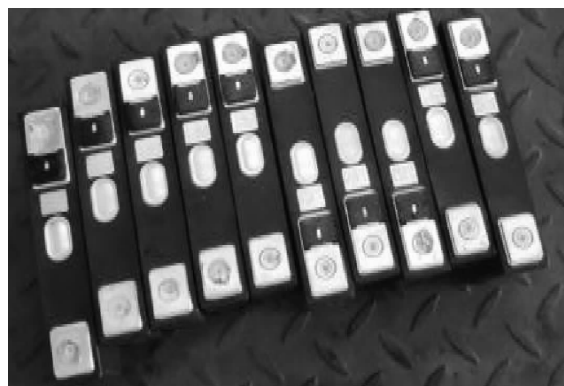


图3 充电完成后的单体电芯

Fig. 3 Single cell after charging

表1 动力电池单体参数

Table 1 Parameters of power battery cells

项目	参数
厂家	普莱德
型号	C50EB
标称电压/V	3.99
标称容量/Ah	42
重量/kg	0.8
尺寸/mm	150×90×27
外壳	铝合金
电池材料体系	镍钴锰酸锂-石墨
正负极与外壳导通	正极与外壳导通

1.2 材料与仪器

溶液中的 Cl^- 能破坏多种金属及其合金表面的钝化膜,从而易引起金属设备多种局部腐蚀(点蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀开裂等),给设备

正常运行、新工艺实现及产品质量等带来各种麻烦和隐患^[7-11]。考虑废旧动力锂电池后续湿法回收过程中引入 Cl^- 带来的隐患, 采用硫酸盐作为放电介质, 选用分析纯硫酸钠、硫酸铜、硫酸锌开展对比试验, 试验用水为自来水, 电压表为 Fluke 787 数字万用表。

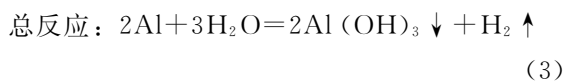
1.3 试验方法

分别按照常温下硫酸钠、硫酸铜、硫酸锌溶液饱和浓度的 0、25%、50%、75%、100% 比例配制 5 种不同浓度溶液作为放电介质, 将前述 SOC=100% 的方型铝壳电芯(不戳穿安全阀), 浸泡于不同浓度溶液中, 溶液温度约为 25 ℃, 在拟定的间隔时间内采用数字万用表检测电池正负极两端的电压。

2 结果与讨论

2.1 硫酸钠溶液放电结果分析

废旧锂离子电池在溶液中的放电实质为电解水反应, 加入的硫酸钠在溶液中仅作为导电介质, 自身并不参与电化学反应, 由于方型铝壳电池正极与外壳导通, 在放电过程中正极逐渐溶解, 基本无气泡冒出, 负极不溶解, 有大量气泡冒出。反应过程如式 1~3 所示。



正极溶解后, 电池形成孔洞, 溶液进入电池内部与电解液反应, 加速放电过程, 由于锂离子电池电解液由六氟磷酸锂溶于有机溶剂组成, 电池外壳破损后电解反应转变为水与六氟磷酸锂在油相与水相之间的界面反应, 反应较缓慢, 反应后的产物及产生的 HF 气体作为电解质加快放电速率。

硫酸钠溶液放电曲线如图 4 所示, 通过放电曲线可知硫酸钠浓度为 0, 即未添加电解质时电池残余电压几乎不变, 50%、75%、100% 饱和浓度的硫酸钠溶液在持续放电时间约 46 h 后电池残余电压下降到 1 V 左右, 25% 饱和浓度的溶液持续约 54 h 后电池残余电压下降到 1 V。

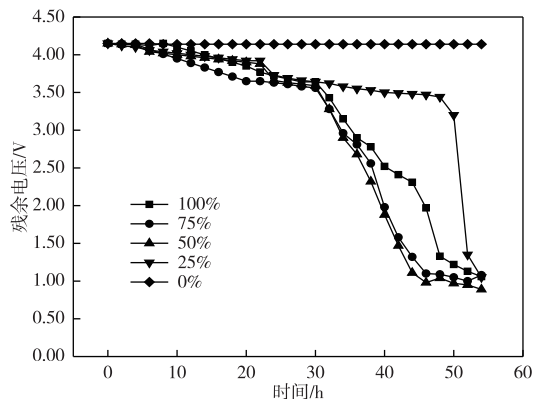
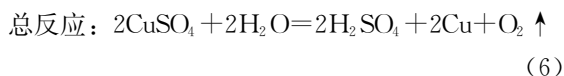
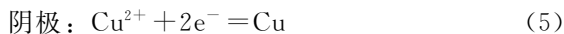
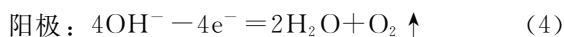


图 4 不同浓度硫酸钠溶液放电的残余电压—时间曲线
Fig. 4 Voltage—Time curves of sodium sulfate solution discharge with different concentrations

2.2 硫酸铜溶液放电结果分析

硫酸铜溶液放电初期可见负极有金属铜析出, 正极产生明显气泡, 无明显异味, 随着放电反应的进一步进行, 单体电芯铝壳外露部分均有金属铜析出, 发生化学反应如式 4~6 所示。



硫酸铜溶液放电曲线如图 5 所示, 通过放电曲线可知硫酸铜浓度为 25% 时历时约 16 h 残余电压降至 0, 浓度为 75% 时历时约 38 h 降至 0, 50%、100% 及 0 浓度的溶液放电缓慢, 残余电压几乎维持不变。25%、75% 浓度的硫酸铜溶液放电能快速降至 0, 原因是阴极持续析出的金属铜堆积从而作

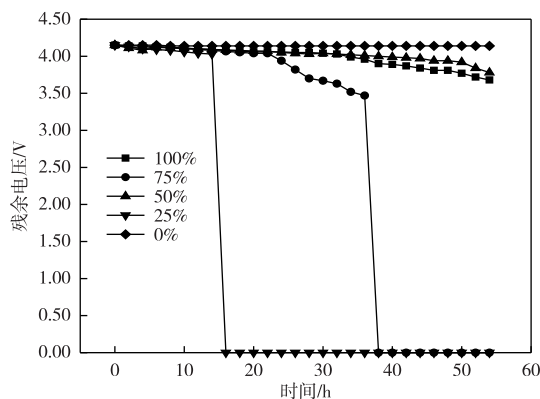


图 5 不同浓度硫酸铜溶液放电的残余电压—时间曲线
Fig. 5 Voltage—Time curves of copper sulfate solution discharge with different concentrations

为良好的导体导致正、负极在溶液中短路，单体电芯残余电压快速下降至 0，放电效率较高。

2.3 硫酸锌溶液放电结果分析

硫酸锌溶液放电初期可见负极金属锌析出，正极产生明显气泡，伴随刺激性气味，通过放电溶液颜色变化可知电解液已泄漏，硫酸锌溶液放电曲线如图 6 所示，通过放电曲线可知采用硫酸锌作为电解质，依然需要约 46 h 单体电芯，残余电压方能降至 1 V，放电过程极为缓慢。

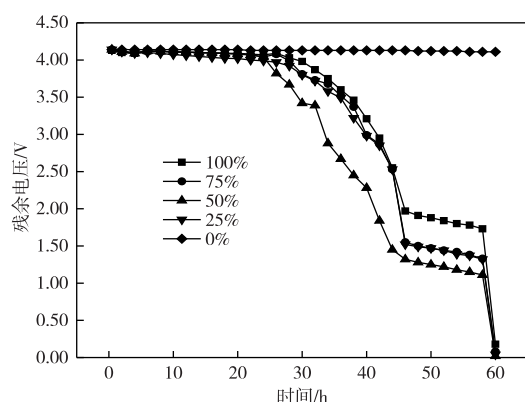


图 6 不同浓度硫酸锌溶液放电的残余电压—时间曲线

Fig. 6 Voltage—Time curves of zinc sulfate solution discharge with different concentrations

2.4 温度对放电效率影响分析

在环境温度 0 ℃ 下，对 25% 饱和溶度的硫酸钠、硫酸铜及硫酸锌溶液开展放电试验，结果如图 7 所示。从图 7 可知，4.15 V 的电池在 0 ℃ 低温环境下经历约 70 h 后电池残余电压依然高达 3.7 V，放电速率非常缓慢。

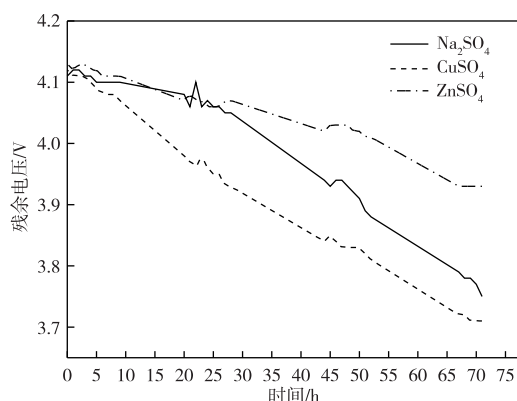
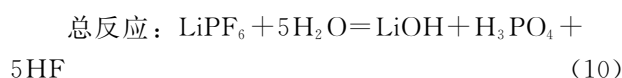
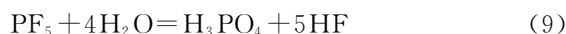


图 7 0 ℃ 下不同类型放电液的残余电压—时间曲线

Table 7 Curves of residual voltage-time with different types of discharge fluid at 0 ℃

2.5 化学放电有害气体分析

在化学放电试验过程中，电化学腐蚀引发外壳破损不可避免造成电解液泄漏，导致电解液中电解质与水发生反应和有机溶剂泄露。其中，电解质与水反应生成 HF，有机溶剂泄露导致挥发扩散的碳酸有机酯(碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等)进入空气^[12]。HF 为剧毒且有强腐蚀性的气体，碳酸有机酯具有刺激性气味，二者均污染环境且对人体有害^[13]，反应过程见式 7~10。



2.6 单体电芯放电结果分析

25 ℃ 环境温度下经过硫酸钠、硫酸铜、硫酸锌溶液放电后的电芯如图 8 所示。由图 8 可见，电芯防爆孔均已破损，电解液产生泄漏。经过硫酸钠



图 8 硫酸钠、硫酸铜、硫酸锌溶液放电电芯

Fig. 8 Cells discharged by sodium sulfate, copper sulfate and zinc sulfate solution

溶液放电的电芯, 由于硫酸钠本身不参与电化学反应, 硫酸钠溶质基本无损耗, 放电反应本质是电解水反应, 析出氢气; 硫酸铜和硫酸锌溶液放电实质为硫酸铜和硫酸锌的电解, 单质铜和锌在溶液中析出。从不同浓度下放电曲线可知, 采用化学溶液方法对废旧动力锂离子电池放电, 针对硫酸钠溶液, 50%饱和浓度下放电效率较高, 针对硫酸铜、硫酸锌溶液, 在 25%饱和浓度下放电效率较高。

3 结论

1) 化学溶液放电适用范围广, 对电池种类、形状、安全性无要求, 放电过程对电池内部造成不可逆破坏, 可实现安全放电至 0, 放电后电压不反弹。

2) 采用金属性弱于铝的金属硫酸盐譬如硫酸铜、硫酸锌, 在溶液饱和浓度为 25%时可以显著加快放电进程。采用硫酸钠溶液放电, 在 50%饱和溶度下放电效率较高, 放电过程中本身无损耗, 与硫酸铜、硫酸锌溶液相比, 有着显著优势。

3) 低温环境下电池放电性能显著变差, 较低的环境温度会大幅增加放电时间, 在工业化应用中, 应采取相应措施避免环境温度对放电效率的影响。

4) 化学溶液放电过程中, 电化学腐蚀引发外壳破损导致电解液泄漏产生有害气体及废水, 在工业化应用中, 必须考虑配套相应环保处理措施以减轻对周围环境的影响。

参考文献

- [1] 崔晓林. 中国锂矿资源需求预测及供需分析 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
CUI X L. Demand projection of lithium resource and its demand & supply analysis in china [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017.
- [2] 史红彩. 废旧锂离子动力电池中镍钴锰酸锂正极材料的回收及再利用 [D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
SHI H C. Recovery and reuse of Li(Co, Ni, Mn) O₂ cathode material in waste lithium ion battery [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017.
- [3] 张哲鸣, 吴正斌. 废旧动力电池回收政策及资源化研究[J]. 广州化工, 2018, 46(3): 132-135.
ZHANG Z M, WU Z B. Recycling policy and resources research of waste power batteries [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46 (3): 132-135.
- [4] 李金辉, 郑顺, 熊道陵, 等. 废旧锂离子电池正极材料有价资源回收方法[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(4): 29-35.
LI J H, ZHENG S, XIONG D L, et al. Methods for valuable resource recovery from cathode materials of spent lithium ion battery[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(4): 29-35.
- [5] 咎振峰. 废旧 LiCoO₂ 锂离子电池回收及再利用研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
ZAN Z F. Study on recycling of spent LiCoO₂ lithium ion batteries [D] Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [6] 王光旭. 破碎-分选后失效锂离子电池的电极材料中 Co、Li 和 C 的分离回收 [D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
WANG G X. Recycling of cobalt, lithium and carbon from crushing-separating spent lithium batteries [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.
- [7] 陈慧慧, 袁礼锐, 李梦星, 等. 去除溶液中氯离子的技术的研究进展[J]. 材料保护, 2015, 48(3): 31-35, 7.
CHEN H U, YUAN L R, LI M X, et al. Research progress in technology of chloride removal from aqueous solution [J]. Material Protection, 2015, 48(3): 31-35, 7.
- [8] 袁利杰. 硫酸锌溶液氯离子脱除与脱氯剂固载应用研究 [D]. 湖南湘潭: 湖南科技大学, 2014.
YUAN L J. Study on removal of chloride ions in the zinc sulfate solution and immobilized antichlor [D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2014.
- [9] 胡一航, 王海北, 王玉芳. 锌冶炼中氟氯的脱除方法[J]. 矿冶, 2016, 25(1): 36-40.
HU Y H, WANG H B, WANG Y F. Removal of fluorine and chlorine in zinc extraction process[J]. Mining and Metallurgy, 2016, 25(1): 36-40.
- [10] 谭青, 李启厚, 刘志宏, 等. 湿法炼锌过程中氟氯脱除技术研究现状[J]. 湿法冶金, 2015, 34(4): 264-269.
TAN Q, LI Q H, LIU Z H, et al. Current situation on removal of fluorine and chlorine in zinc hydrometallurgy [J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(4): 264-269.
- [11] 俞娟, 杨洪英, 李林波, 等. 全湿法炼锌系统中氟氯的影响及脱除方法[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(6): 17-21.