

# 能量色散型 X 射线荧光光谱仪 分析废旧锂电池中三元正极回收料的成分

EDX-028

**摘要:** 新能源汽车的发展,带动了动力电池行业的发展,三元正极材料锂电池作为一种能量密度高的新型电池,被大量使用在新能源汽车上。锂电池的寿命周期一般为 4-6 年,经梯次利用可能延长几年使用寿命。逾期后报废的大量锂电池需要进行回收处理,锂电池正极回收料混合了正极活性材料、碳素等物质。锂电池中的有用金属资源等可以回收再利用,还可以做到对环境危害程度最小化。如何做到科学化、经济化的有效回收,需要对废旧锂电池中的三元正极回收料进行有效的检测,为回收过程工艺做好指导工作。本文使用岛津 EDX 荧光光谱仪,建立回收三元正极材料分析条件,利用样品的化学分析值做参考,校正工作曲线。该方法具有前处理简单,效率高、操作方便等优点。

**关键词:** 锂电池三元正极回收料 能量色散型 X 射线荧光分析仪

新能源汽车的发展,带动了锂电池行业的发展。三元材料电池是锂电池的主要种类。汽车三元材料电池一般在 4-6 年需要更换。对于三元材料电池,常用的回收手段仍为拆解。电池组成的拆解物中镍、钴、锰、锂、铜、铝等是具有较高经济价值的金属。由于镍、钴、锰等金属仍然是上游产业的稀缺资源,因此回收的镍、钴、锰、锂等可用于动力电池的再制造,三元电池的拆解未来具有很大市场潜力。

锂离子电池包含有正极、负极、电解质、隔膜等,其参考结构如图 1。正极材料涂布在铝箔集流体上,涂布的正极材料中含有大约 88% 左右的三元活性材料(回收主体),7%-8% 的乙炔黑导电剂,3%-4% 的粘结剂,三元材料的活性成分主要为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 。负极材料 90% 为含碳素物质,另外还有乙炔黑导电剂、粘结剂等组成。电解液由电解质和有机溶剂组成,电解质为六氟磷酸锂,有机溶剂为碳酸酯类。隔膜材料为多孔聚乙烯或者聚丙烯<sup>[1]</sup>。

废旧锂离子电池的回收流程见图 2,废旧三元锂

电池经过盐水放电处理后,电池体被机械解体分散,筛选分类回收金属外壳等材料、负极回收料、正极回收料,三元正极回收料中的有用金属为主要的回收对象。为防止六氟磷酸锂水解产生氟化氢,三元正极回收料置于碱液中浸出,Al 集流体随溶出液分离,得到正极活性材料混合物浸渣,再使用化学酸洗及沉淀手段萃取提纯得到含 Ni、Co、Mn 盐的化合物<sup>[2]</sup>。正极活性材料的混合物浸渣为黑色粉末物质,其中含有较高的 Ni、Co、Mn 含量,也包含有碳杂质成分。正极活性材料的混合物浸渣的成分检测结果,可为酸洗工艺提供直接的决策依据。

不同回收来源的三元正极材料锂电池的正极活性材料含量不同,活性物质外的组分含量也可能存在差异。本文模拟三元正极回收料样品,采用煅烧的方法,除去混合物浸渣中的碳及有机成分,利用岛津 EDX-7000X 射线荧光分析仪,分析煅烧后的样品中 Ni、Co、Mn 成分,具有分析速度快、过程相对简单,结果可靠、环境友好的优点。

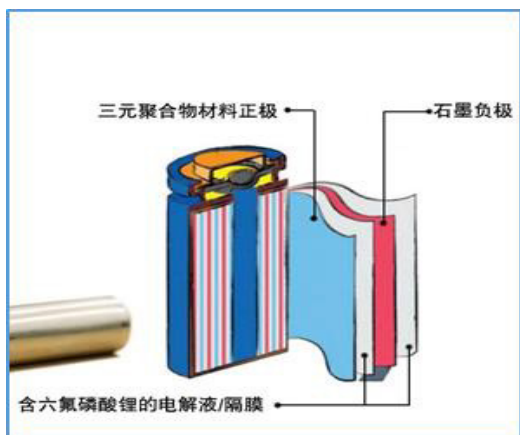


图 1 锂电池结构图（来源于网络）

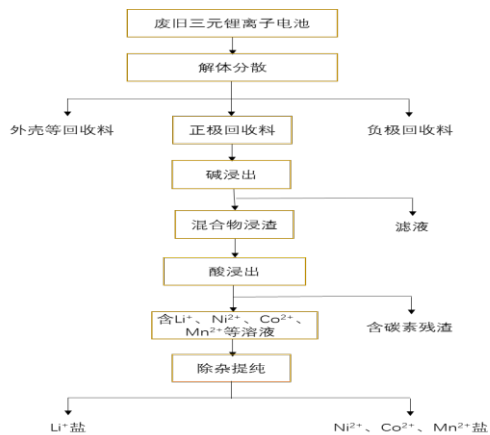


图 2 废旧锂电池回收流程图

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪。



### 1.2 分析条件

靶材：Rh                      滤光片：5#  
准直器：10mm              电压：50kV  
电流：Auto                  分析时间：100s

### 1.3 实验样品

原料样：采用不同型号的三元正极材料样品为原料样，组成为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ；

实验样：以经过三元电池处理工艺，完成酸浸提后的含碳素残留底物（主要成分为乙炔黑导电剂、有机粘结剂等）为添加物，该添加物基本不再含有其他金属成分。将原料样和添加物充分混合均匀，模拟配置成锂电池中的三元正极回收料 --- 实验样品。

实验样品添加物的配置比例信息如表 1。

表 1 配置实验样品的添加物比例

样品名称	HSL-1	HSL-2	HSL-3	HSL-4	HSL-5	HSL-6
添加物比例，%	15	10	20	10	20	10

### 1.4 样品前处理

锂电池中三元正极回收料样品中含有碳素粉末、PVDF 粘结剂等有机物成分，有机物成分的组成元素不在 EDX 的测试范围内，有机物的存在对测试存在影响。实验样品模拟了锂电池中三元正极回收料的组成方式，也含有上述有机物成分。为消除碳素及有机物等成分的影响，实验样品前处理需要进行高温煅烧，操作方法为：实验样品放在陶瓷坩埚中，在 750°C 的高温炉中煅烧 1-1.5 小时。煅烧完成后，取出样品待冷却后，在压片机中压制成片。压片实验样品放置在迈拉膜上，在仪器中进行分析。

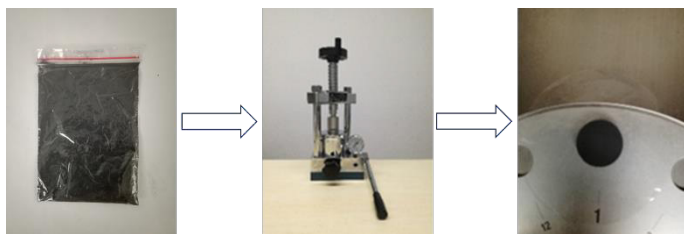


图 3 样品压片放置图

## ■ 结果与讨论

### 2.1 工作曲线

采用不同型号的三元正极材料有值样品作为校准样，将粉末压片的校准样品放在迈拉膜上测试（防止粉末掉落），使用选定的分析条件测试校准样品，计算校准样品含量与测试强度的拟合工作曲线，采用 Lachance-Trail 方法，校正元素间的荧光吸收影响，以下为工作曲线截图 [3]。

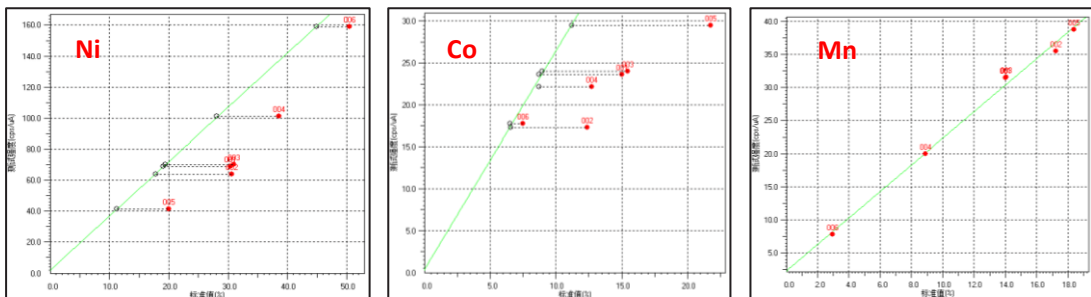


图 4 分析条件工作曲线

### 2.2 分析结果

将三元正极材料原料样的压片样品、煅烧后的压片实验样品，使用 EDX-7000 仪器上的选定条件各自进行分析，样品分析结果如表 2 所示。表格中相同列的实验样品来源于同列的原料样品配置。表格中相同列的实验样品来源于同列的原料样品配置。

表 2 样品分析结果

元素	项目	HSL-1	HSL-2	HSL-3	HSL-4	HSL-5	HSL-6
Ni, %	实验样	38.711	30.431	30.548	20.485	49.580	19.743
	原料样	38.840	30.794	30.794	20.340	49.868	20.001
	化学值	38.58	30.59	30.59	20.18	49.91	19.72
Co, %	实验样	12.062	15.401	15.474	21.742	7.516	21.867
	原料样	12.218	15.791	15.791	21.577	7.579	22.220
	化学值	12.21	15.59	15.59	21.77	7.53	21.93
Mn, %	实验样	8.869	14.286	14.408	17.773	2.753	17.446
	原料样	8.824	14.520	14.520	18.158	2.762	17.663
	化学值	8.88	14.22	14.22	18.19	2.92	17.36

### 2.3. 结果讨论

废旧锂电池三元正极回收料中, 包含的活性物质为三元正极材料, 活性物质以外的成分为碳素和粘结剂等有机物质。不同来源的三元正极回收料, 其活性成分含量不同, 添加物的有机物含量存在差异。采用三元正极材料分析条件直接分析三元正极回收料样品, 活性物质以外的有机物成分对分析结果存在影响。采用将三元正极回收料煅烧的前处理方法, 可以去除活性物质以外的碳素等有机物成分, 消除活性物质以外的有机物对测试结果的影响。样品的分析结果表明, 煅烧后的三元正极材料回收料样品, 分析结果与三元材料原样的分析值一致性好, 表明该方法有较好可行性和适用性。

### ■ 结论

废旧锂电池中三元正极回收料, 利用高温煅烧法, 除去碳素、有机物等三元正极材料活性物质以外的成分。煅烧后的实验样, 组成基本和原料样一致。采用岛津 X 射线荧光光谱仪 EDX-7000 分析实验样, 分析结果和原料样比较一致性好。该方法具有分析速度快、操作方便、环境友好、分析结果准确可靠等诸多优点, 适用于锂电池回收工厂的现场快速分析。

### ■ 参考文献

- [1] 蒋力, 李德鹏, 徐羚, 李飞, 徐新, 高云芳. 废旧三元正极材料锂离子电池的资源化利用技术. 中国资源综合利用, 2013, 31 (11): 46-50.
- [2] 李长东, 余海军, 陈清后. 从废旧锂电池中回收制备三元正极材料的研究. 技术, 2011, 08: 62-65.
- [3] 刘建红. 锂离子电池三元材料中 Ni、Co、Mn 的成分分析. 应用报告, EDX-018.