

废旧锂电池负极碳的回收活化及其电容去离子脱盐研究

朱政铭, 韩胜男, 潘超*

大连海洋大学海洋科技与环境学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2022年6月10日; 录用日期: 2022年7月7日; 发布日期: 2022年7月14日

摘要

电容去离子技术(CDI)是一种新型水处理技术, 其相较传统水处理技术具有低电压、低能耗、再生简单、低成本和无二次污染的优点。电极材料是决定CDI性能的关键要素, 但目前主要是以开发新型电极材料为主, 而基于废旧碳粉的回收则研究较少。本文以废旧锂电池负极碳粉为碳源, 通过放电、拆解、清洗、活化等工艺得到了碳电极材料。并以其为活性材料组装成CDI模块, 测试了脱盐性能。研究了加载电压、溶液浓度和流速对脱盐性能的影响。结果表明, 在2.0 V电压、4 mL/min流速、500 mg/L NaCl浓度条件下, 电极具有最佳脱盐性能, 脱盐量(SAC)为19.9 mg/g。

关键词

废旧锂电池, 负极碳, 活化, 电容去离子

Research on Recycling and Activation of Anode Carbon from Waste Li-Ion Batteries for Capacitive Deionization

Zhengming Zhu, Shengnan Han, Chao Pan*

College of Ocean Technology and Environment, Dalian Ocean University, Dalian Liaoning

Received: Jun. 10th, 2022; accepted: Jul. 7th, 2022; published: Jul. 14th, 2022

Abstract

Capacitive deionization technology (CDI) is a new type of water treatment technology, which has the advantages of low voltage, low energy consumption, simple regeneration, low cost and no

*通讯作者。

文章引用: 朱政铭, 韩胜男, 潘超. 废旧锂电池负极碳的回收活化及其电容去离子脱盐研究[J]. 化学工程与技术, 2022, 12(4): 269-277. DOI: 10.12677/hjct.2022.124036

secondary pollution compared with traditional water treatment technology. Electrode materials are a key factor in determining CDI performance, but at present, the main focus is on the development of new electrode materials, and the recovery of waste carbon electrodes is less studied. Based on this, this paper uses the carbon slag of the anode of the waste lithium battery as the carbon source, and obtains the experimental materials through discharge, disassembly, cleaning and other processes. The electrode material was assembled into a CDI device, and its electrochemical properties and desalination properties were tested. The results show that the conditions of 2.0 V voltage, 4 mL/min flow rate and 500 mg/L NaCl concentration, it has the best desalination performance, and the salt adsorption capacity (SAC) is 19.9 mg/g.

Keywords

Waste Li-Ion Batteries, Anode Carbon, Activation, Capacitive Deionization

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锂离子电池(LIB)由于其高能量密度和快速充电速率,已被广泛应用于各种电子设备和车辆[1] [2]。而且随着电子产品如电动汽车、手机、笔记本电脑和电动工具的广泛使用,电池的生产量和消费量逐年递增,我国已成为世界上头号干电池生产和消费大国[3]。因此,面对日益增加的废旧电池,电池污染及其处理已经成为目前社会最为关注的环保焦点之一。

近十年来,废弃电池的回收利用成为世界各国广泛关注的重点,但大部分的研究都是以正极中金属材料(Li 和 Co 等) [4] [5]的回收为主要目标,而且目前的方法和技术已经比较成熟,主要有湿法冶金、电化学、生物浸提等回收方法[6] [7] [8]。然而,关于废旧电池中负极碳材料回收与利用方面的研究报道还很少。碳粉是电池的常用材料,而多孔碳作为新型电极材料,由于其嵌锂性能高、循环稳定性强,在锂离子电池中得到了广泛的研究和使用[9] [10]。因此每年电池的生产都要消耗大量的碳粉,但随着现代社会资源的匮乏,生产成本的增加,碳粉在废旧电池中的回收再利用问题不容忽视。

安全饮用水资源的匮乏已经成为全球需要面对的主要问题之一,据估计未来 20 年人均淡水供给量将下降三分之一。利用相关技术对海水进行淡化是一种解决淡水资源匮乏的有效方法,其中电容去离子脱盐技术(CDI)是一种新型海水淡化技术[11],其原理是基于双电层电容器原理进行充电脱盐和放电再生循环模式的一种新型海水淡化技术,相比于其它海水淡化技术(膜渗透等),CDI 在节能、环保、成本等方面优势非常突出,更具产业化发展前景。

CDI 的关键核心组件是炭基电极材料。在多孔炭电极中,双电层大部分在孔内形成,而不是电极表面;然而当孔的尺寸与双电层的厚度在量级上接近时,孔内的双电层因互相重叠而减弱,阻止离子进入微孔,从而降低了吸附容量。研究表明[12],发生重叠效应的临界截止孔径随着电压和盐分浓度变化而变化,但主要在微孔范围(<2 nm)。因此对电容去离子脱盐技术而言,具有高比表面积和合理孔径分布(2~10 nm)的多孔炭材料电极,才可能具有较大的双电层吸附电容,其大小直接决定着电容去离子脱盐效率。因此,近年来,炭电极材料研究主要集中在微/介孔含量丰富的炭材料上[13] [14] [15]。如 Farmer 等[16]将分级多孔炭气凝胶制备电吸附所用电极,并将多个电极进行串联,通过电吸附脱盐实验,对于溶液中的 NaCl 和 NaNO₃,脱除率可以高达 95%。大连理工大学邱介山教授采用离子液体做模板合成高介孔结构的

炭电极用于 CDI 水处理, 最大电吸附容量达到了 10.9 mg/g [17]。虽然微/介孔碳材料有很多的优点, 但是目前还没有大规模的投入生产, 主要因为其制备的原料昂贵、制备的设备成本也较高、制备的工艺复杂不易控制。因此, 目前微/介孔碳主要的研究方向是开发低成本的炭电极, 以及有效地控制其孔径结构并提高材料的比表面积, 从而提高微/介孔碳作为电极材料的电吸附脱盐能力。

本论文采用废旧锂电池的负极多孔碳粉为原料, 将其经过 KOH 预处理活化后, 制备得到微/介孔分级多孔碳。以碳粉为活性吸附电极组装 CDI 模块, 对模拟海水 NaCl 溶液进行脱盐实验。研究了加载电压、溶液浓度、流速对脱盐性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

18650 型废旧锂电池, 市场回收; 炭黑、聚乙烯醇缩丁醛酯(PVB)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、KOH、NaCl 均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 纯净水, 购于杭州哇哈哈集团有限公司。

2.2. 实验步骤

2.2.1. 锂电池负极碳粉的提取

首先, 将 18650 型号锂电池连接于电路中, 通过负载变阻箱对其残电进行放电, 直至电流为 0, 放电结束。然后, 拆解电池壳并收集电池负极基片上的炭粉, 并用 NMP 溶剂对炭粉进行超声洗涤, 以去除炭粉中的有机物。最后, 用去离子水反复离心洗涤, 以去除残留的 NMP, 置于 90℃ 的真空干燥箱中恒温 12 h, 得到纯净的碳粉。

2.2.2. 碳粉的 KOH 活化处理

首先, 将碳粉与 KOH 按照质量比 4:1 的比例混合均匀, 放入坩埚并置于管式炉中, 在 N₂ 保护下以 5℃/min 的升温速率, 由室温升至 900℃, 恒温 1 h 后自然降至室温。然后, 用 1 M 稀盐酸对样品进行超声洗涤, 以去除残留的 KOH, 并用去离子水反复洗涤直至溶液显中性。最后, 置于 90℃ 的真空干燥箱中恒温 12 h, 得到活化的碳粉。

2.3. 测试与表征

2.3.1. 微观结构表征

样品微观结构采用 JSM-7800F 型(JEOL Co., Japan)扫描电子显微镜表征。

2.3.2. 电化学性能测试

1) 电极制备: 将碳粉、乙炔黑(导电剂)和 PVDF (溶于 NMP, 5%)按照 8:1:1 的质量比混合, 将糊状物均匀涂抹到面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 泡沫镍上, 放入真空干燥箱中 120℃ 恒温干燥过夜, 压片机 10 MP 下压片制作成电极, 然后, 放入浓度为 6 M 的 KOH 溶液中, 真空条件下浸泡 12 h 至电解液完全浸润电极材料。

2) 电化学测试: 测试体系为三电极体系, 工作电极为活性炭电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 对电极为铂片电极($3 \times 2 \text{ cm}^2$)。电解液为 6 M 的 KOH 溶液。对电极进行循环伏安、交流阻抗、恒流充放电测试。循环伏安和恒流充放电电压区间均为 -1.0~0 V。

2.3.3. 脱盐性能测试

1) 电极片的制作: 将石墨纸裁剪成 $5 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ 的统一规格后称重(W_1)。将无水乙醇、PVB 和 PVP 按照质量比 8.5:1:0.5 混合在一起, 超声 30 min 后得到 PVB 粘结剂。按照碳粉、导电乙炔黑和 PVB 粘结

剂的质量比为 8:1:1 称量材料, 在研钵中研磨并混合均匀制成浆料。然后均匀涂覆在石墨纸上, 置于 80℃ 的干燥箱中恒温 12 h, 得到电极片, 称重(W_2)。电极材料质量: $W_3 = W_2 - W_1$, 单位: g。

2) CDI 器件组装: 本实验采用循环式脱盐模式, 组装示意图如图 1(a)所示。循环式脱盐模块由储水池经蠕动泵流经 CDI 模块之后又回到原储水池中, 溶液电导率由电导率仪实时进行监测。实验中使用 CDI 模块的组装方式如图 1(b)所示, 该模块以有机玻璃板为支撑, 以钛条作为集流体, 采用硅胶垫片密封, 以两片无纺布隔离正负两极制成。

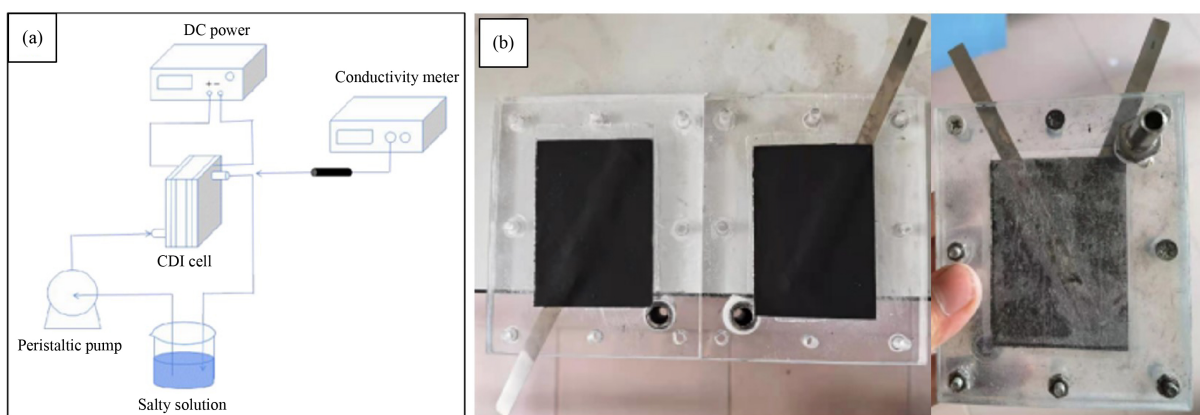


Figure 1. (a) Schematic diagram of CDI desalination device; (b) Physical diagram of CDI module device
图 1. (a) CDI 脱盐装置示意图; (b) CDI 模块装置实物图

3) NaCl 溶液电导率与浓度关系: 采用 NaCl 溶液作为模拟海水评价电极材料的脱盐性能。在 25℃ 恒温水域中测试了 NaCl 溶液的浓度与电导率之间的关系, 结果如图 2 所示。

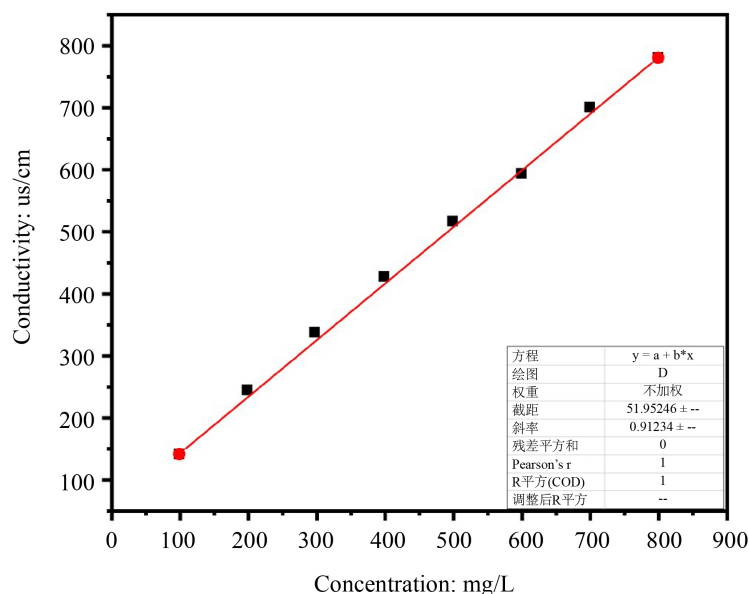


Figure 2. The linear relationship between the concentration of NaCl and the conductivity

图 2. NaCl 的浓度与电导率的线性关系曲线

由图可知, 对实验数据拟合后可得方程:

$$y = 0.912x + 51.95 \quad (1)$$

脱盐性能实验中测得的电导率,用公式(1)换算成浓度,计算脱盐量。

4) 脱盐性能测试

实验在 25℃ 恒温水浴中进行,模块出口处的电导率由 ET915 电导率仪实时测得,并通过 EPU357 调制器传输数据至电脑,采点频率为 1/s。脱盐量是评价 CDI 吸附过程的重要指标。脱盐量(Salt adsorption capacity, SAC)的计算公式如下:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Q : 脱盐量(mg/g),即每克电极材料吸附离子质量; C_0 : 溶液初始浓度(mg/L); C_e : 溶液平衡浓度(mg/L); V : 溶液体积(L); m : 电极质量(g)。

3. 结果与讨论

3.1. 碳粉微观结构表征

图 3 为 KOH 活化处理前后的碳粉颗粒微观结构图。对比处理前后的碳粉形貌,可以看出碳粉颗粒均呈现球形形状,颗粒尺寸直径为 20~30 μm ,这与文献报道一致[18],说明 KOH 活化处理并没有改变颗粒尺寸。而在微观结构上,可以看出经 KOH 处理后的碳颗粒表面出现了片层褶皱结构,这种结构有利于提高材料的比表面积,从而增大碳颗粒与溶液的有效接触面积,提高脱盐效率。

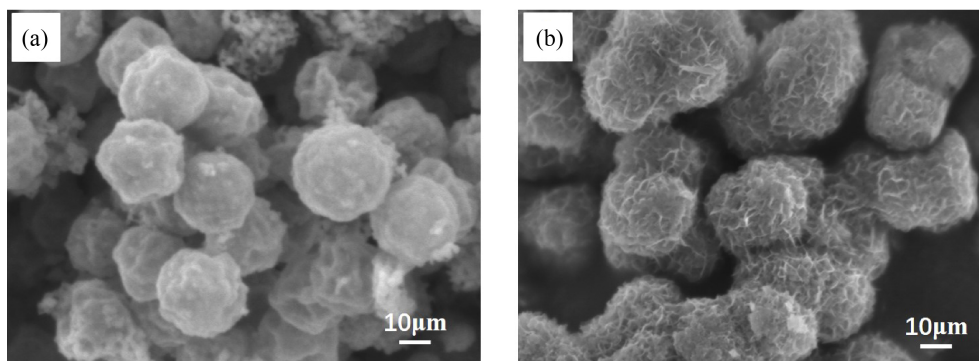


Figure 3. SEM image of carbon powders. (a): Primordial carbon powders; (b): KOH activated carbon powders

图 3. 碳粉颗粒 SEM 图。(a): 原始碳粉; (b): KOH 活化处理后的碳粉

3.2. 电化学性能表征

图 4(a)为碳粉在 0.01 V/s、0.02 V/s、0.03 V/s、0.05 mV/s、0.01 mV/s 的扫描速率下的循环伏安曲线。从图中可以看出,从低速率的 10 mV/s 增加到高速率的 100 mV/s,曲线形状没有明显变化,仍呈现类矩形特征,说明碳粉在高速扫描下仍保持较好的电化学稳定性。图 4(b)为 0.3 A/g、0.5 A/g、1.0 A/g、3.0 A/g 电流密度下的恒流充放电曲线,可以看出在不同的电流密度下,充放电曲线均呈现等腰三角形,这表明碳粉为典型的双电层电容存储机制,随着电流密度的增加,曲线形状没有发生明显变化,说明材料具有较好的倍率性能。图 4(c)为碳粉的交流阻抗频谱图,交流阻抗谱主要由高频区的半圆弧、中频区的 45°斜线和低频区近似垂直于实轴的直线组成。高频区是由电极材料的内阻、电解液的电阻、工作电极与泡沫镍之间的接触电阻的总和组成的,由图可知高频区阻抗曲线与实轴的交点为 0.52 Ω ,且半圆弧直径较小,

说明碳粉的内阻较小, 电化学性能较佳。

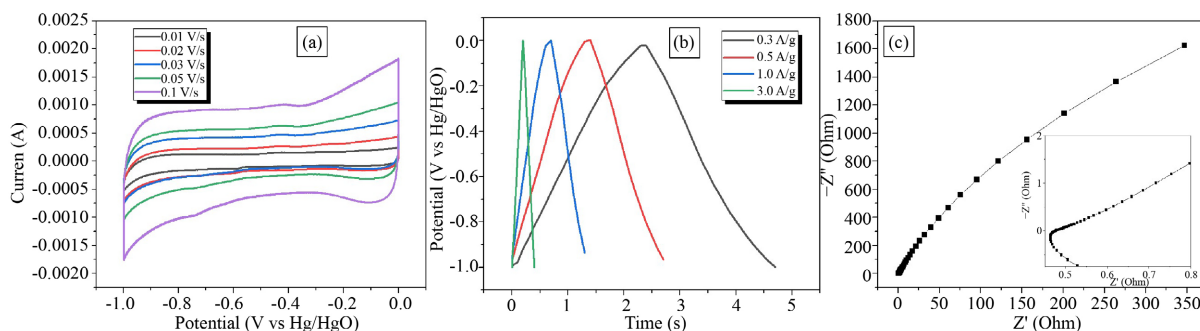


Figure 4. Electrochemical properties of carbon powders. (a): CV curve; (b): Constant current charge-discharge curve; (c): AC impedance spectrum

图 4. 碳粉的电化学性能。(a): CV 曲线; (b): 恒流充放电曲线; (c): 交流阻抗谱图

3.3. 脱盐性能表征

测试前先将制备的模块进行清洗, 去离子水通过蠕动泵流经模块, 去除电极片表面以及孔道内部的杂质离子, 反复洗涤后测试出水口溶液的电导率, 当电导率低于 $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 时清洗完毕。

3.3.1. 电压对脱盐性能的影响

为了保证实验的严谨性和可靠性, 采取了控制变量法, 除电压外, 其他条件均相同, 其中流速为 $2 \text{ mL}/\text{min}$ 、NaCl 浓度为 $500 \text{ mg}/\text{L}$, 改变电压分别为: 1.0 V 、 2.0 V 、 3.0 V , 测试碳粉的脱盐效果, 结果如图 5 所示。图 5(a)可以看出在三种不同电压下, 电导率均随着时间发生变化。刚开始通电时, 电导率均迅速下降, 随着时间的继续, 电导率下降到低值后开始缓慢上升, 直至最后趋于平衡。图 5(b)为碳粉的脱盐量与电压关系曲线, 可以看出 2.0 V 电压的情况下脱盐效果最好。

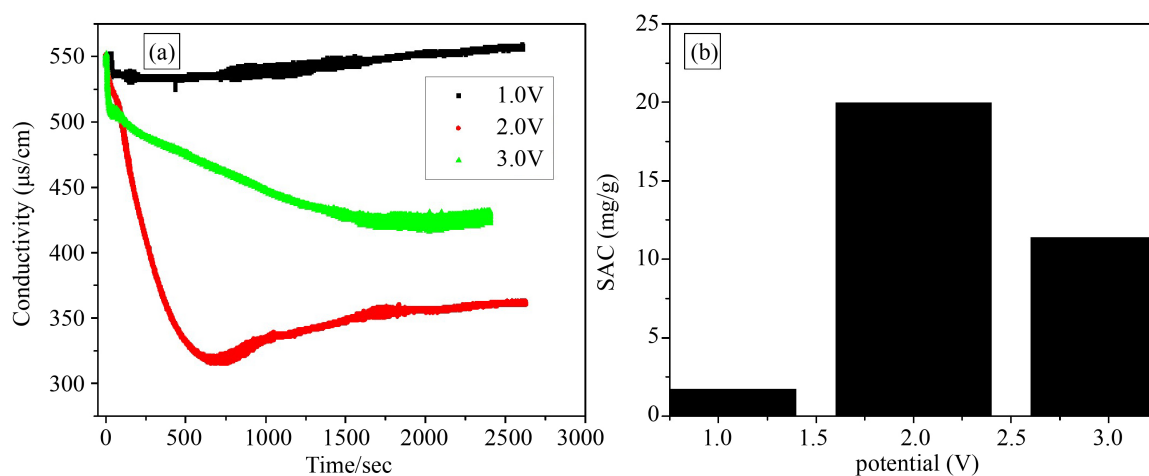


Figure 5. (a): The curve of conductivity with time at different voltages; (b): The relationship between the SAC and the voltage

图 5. (a): 不同电压下电导率随时间变化曲线; (b): 脱盐量与电压关系曲线

3.3.2. 流速对脱盐性能的影响

恒定电压为 2.0 V , 溶液浓度为 $500 \text{ mg}/\text{L}$, 分别以 $2 \text{ mL}/\text{min}$ 、 $4 \text{ mL}/\text{min}$ 、 $6 \text{ mL}/\text{min}$ 的流速进行脱盐

实验, 结果如图 6 所示。图 6(a)可以看出在三种流速下, 电导率在初始阶段均随着时间迅速下降, 随着时间的延长, 电导率开始缓慢上升, 最后达到平衡。图 6(b)为碳粉的脱盐量与流速关系曲线, 可以看出 4 mL/min 的情况下脱盐效果最好。

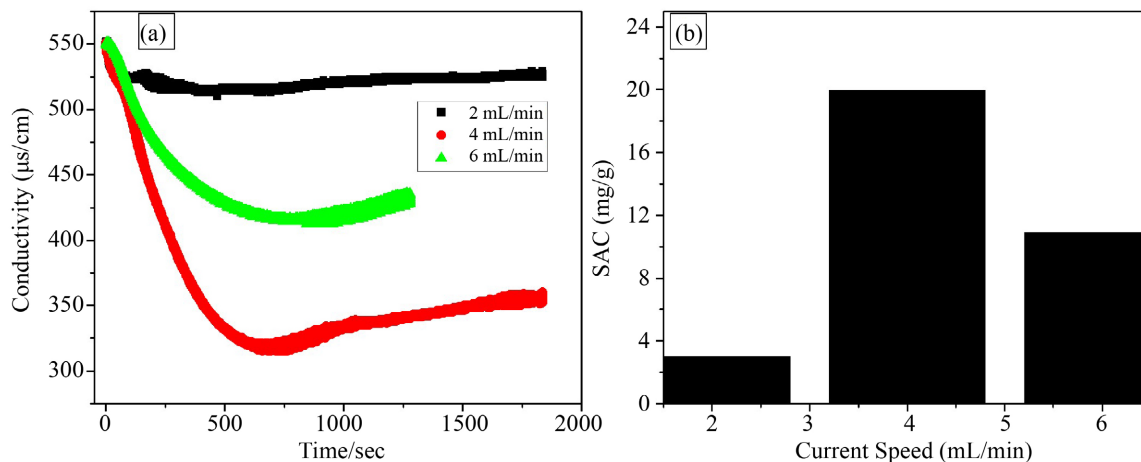


Figure 6. (a): The curve of conductivity with time at different flow rates; (b): Relationship between the SAC and flow rate

图 6. (a): 不同流速下的电导率随时间变化曲线; (b): 脱盐量与流速关系曲线

3.3.3. 浓度对脱盐性能的影响

根据前两组实验得到的结论, 当电压为 2.0 V, 流速为 4 mL/min 的时候, 脱盐效果最好, 所以本组均采用最佳电压和流速进行试验。溶液浓度分别为 300 mg/L、500 mg/L、700 mg/L, 结果如图 7 所示。可以看出 500 mg/L 的浓度下脱盐效果最好, 脱盐量为 19.9 mg/g。因此, 脱盐的最佳条件为: 电压 2.0 V、流速 4 mL/min、NaCl 溶液浓度 500 mg/L。

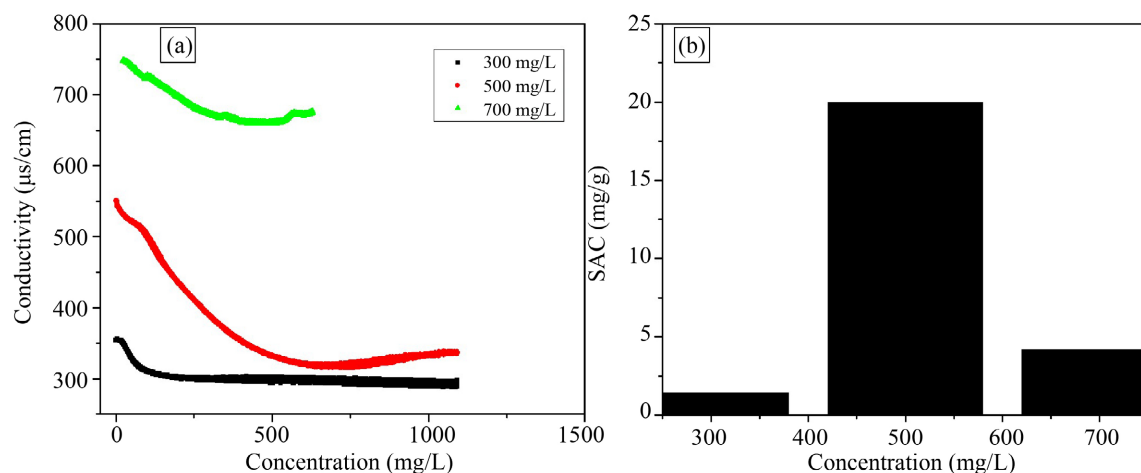


Figure 7. (a): The curve of conductivity with time at different solution concentration; (b): Relationship between the SAC and NaCl concentration

图 7. (a): 不同浓度下的电导率随时间变化曲线; (b): 脱盐量与 NaCl 浓度关系曲线

4. 结论

本论文以废旧锂电池负极碳为碳源, 经过放电、拆解、KOH 活化处理等工艺得到了高性能 CDI 电极

材料。电化学测试结果表明活化后的碳粉具有典型的双电层电荷存储特征。脱盐实验结果表明, 当电压为 2.0 V、流速为 4 mL/min、NaCl 溶液浓度为 500 mg/L 的条件下, 可有效脱除溶液中的 Na^+ 和 Cl^- , 具有最佳的脱盐性能, 脱盐量为 19.9 mg/g。

基金项目

感谢辽宁省自然科学基金(2019-ZD-0734), 辽宁省教育厅基金(LJKZ0710), 大连海洋大学“湛蓝学者”基金对本论文的资助。

参考文献

- [1] Scrosati, B. (2011) History of Lithium Batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **15**, 1623-1630. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1386-8>
- [2] Service, R.F. (2019) Lithium-Ion Battery Development Takes Nobel. *Science*, **366**, 292. <https://doi.org/10.1126/science.366.6463.292>
- [3] Wang, L., Dykstra, J.E., Lin, S.H. and Zeng, X. (2019) Energy Efficiency of Capacitive Deionization. *Environmental Science & Technology*, **53**, 3366-3378. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04858>
- [4] Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S. and Wu, B. (2010) Recovery of Cobalt and Lithium from Spent Lithium Ion Batteries Using Organic Citric Acid as Leachant. *Journal of Hazardous Materials*, **176**, 288-293. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026>
- [5] Kim, H.-J., Krishna, T., Zeb, K., Rajangam, V., Gopi, C.V.V.M., Sambasivam, S., Raghavendra, K.V.G. and Obaidat, I.M. (2020) A Comprehensive Review of Li-Ion Battery Materials and Their Recycling Techniques. *Electronics*, **9**, 1-45. <https://doi.org/10.3390/electronics9071161>
- [6] Chen, R.J., Chen, S., Wu, B.R., et al. (2010) Recovery of Cobalt and Lithium from Spent Lithium Ion Batteries Using Organic Citric Acid as Leachant. *Journal of Hazardous Materials*, **176**, 288-293. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026>
- [7] Swain, B., Jeong, J., Lee, J.-C., Lee, G.-H. and Sohn, J.-S. (2007) Hydrometallurgical Process for Recovery of Cobalt from Waste Cathodic Active Material Generated during Manufacturing of Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **167**, 536-544. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.046>
- [8] Garcia, E.M., Santos, J.S., Pereira, E.C. and Freitas, M.B.J.G. (2008) Electrodeposition of Cobalt from Spent Li-Ion Battery Cathodes by the Electrochemistry Quartz Crystal Microbalance Technique. *Journal of Power Sources*, **185**, 549-553. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.011>
- [9] Hou, H., Qiu, X., Wei, W., Zhang, Y. and Ji, X. (2017) Carbon Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1602898. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602898>
- [10] Ma, C.H., Wang, H.L. and Zhao, X.S. (2020) Porous Bamboo-Derived Carbon as Selenium Host for Advanced Lithium/Sodium-Selenium Batteries. *Energy Technology*, **8**, Article ID: 1901445. <https://doi.org/10.1002/ente.201901445>
- [11] Gamaethiralalage, J.G., Singh, K. and Sahin, S. (2021) Recent Advances in Ion Selectivity with Capacitive Deionization. *Energy & Environmental Science*, **14**, 1095-1120. <https://doi.org/10.1039/D0EE03145C>
- [12] Huang, Z.H., Yang, Z.Y., Kang, F.Y. and Inagaki, M. (2017) Carbon Electrodes for Capacitive Deionization. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 470-496. <https://doi.org/10.1039/C6TA06733F>
- [13] Gamaethiralalage, J.G., Singh, K., Sahin, S., Yoon, J. and Elimelech, M. (2021) Flow Electrode Capacitive Deionization (FCDI): Recent Developments, Environmental Applications, and Future Perspectives. *Environmental Science & Technology*, **55**, 4243-4267. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06552>
- [14] Vafakhaha, S., Beiramzadeha, Z. and Saeeidkhani, M. (2020) A Review on Free-Standing Electrodes for Energy-Effective Desalination: Recent Advances and Perspectives in Capacitive Deionization. *Desalination*, **493**, Article ID: 114662. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114662>
- [15] Zhao, X.Y., Wei, H.X., Zhao, H.C., Wang, Y.F. and Tang, N. (2020) Electrode Materials for Capacitive Deionization: A Review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **873**, Article ID: 114416. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114416>
- [16] Farmer, J.C., Fix, D.V., Mack, G.V., Pekala, R.W. and Poco, J.F. (1996) Capacitive Deionization of NaCl and NaNO₃ Solutions with Carbon Aerogel Electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, **143**, 159-169. <https://doi.org/10.1149/1.1836402>

-
- [17] Wang, G., Qian, B.Q., Dong, Q., Zhao, Z.B. and Qiu, J.S. (2013) Highly Mesoporous Activated Carbon Electrode for Capacitive Deionization. *Separation and Purification Technology*, **103**, 216-221.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.041>
- [18] Liang, H.J., Hou, B.H., Li, W.H., Ning, Q.L., Yang, X., Gu, Z.Y., Nie, X.J., Wang, G. and Wu, X.L. (2019) Staging Na/K-Ion De-/Intercalation of Graphite Retrieved from Spent Li-Ion Batteries in Operando X-Ray Diffraction Studies and an Advanced Anode Material for Na/K-Ion Batteries. *Energy & Environmental Science*, **12**, 3575-3584.
<https://doi.org/10.1039/C9EE02759A>