

团 体 标 准

T/YXCLM 0002—2022

锂离子电池回收利用 回收及修复石墨负极

Lithium-ion battery recycling, recovery and repair of graphite anode

2022 - 08 - 25 发布

2022- 08 - 26 实施

新余市新材料产业联盟 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由新余市新材料联盟提出并归口。

本文件起草单位：湖南中科星城石墨有限公司、昆明理工大学、南昌航空大学、中南大学、浙江新时代中能循环科技有限公司、江西赣锋锂业股份有限公司、北京赛德美资源再利用研究院有限公司、江西赣锋循环科技有限公司、上饶市鼎鑫金属化工有限公司、江西金泰阁钴业有限公司。

本文件主要起草人：王志勇、胡孔明、余英奇、林艳、梁风、罗旭彪、杨利明、邵鹏辉、石慧、李荐、王利华、侯晓川、王超强、彭爱平、李良彬、赵小勇、李花、李玲玲、罗丰、黎永忠、刘钲。

2022年首次发布。

全國性信託平台

前 言

随着新能源汽车、储能电站、消费类电子产品应用规模的不断扩大，将会带来大量废旧锂离子电池处置、利用的问题。传统的锂离子电池回收利用技术主要是通过化学、冶金等方法回收锂离子电池中的有价元素。目前回收及修复石墨负极在国内已取得了技术突破，主要是采用元素补充，通过热处理技术还原材料的元素比例及晶格特征，修复的材料具有较高的电化学比容量、首次效率、循环寿命，技术稳定可靠，可应用于储能电池、小型电动交通工具等领域。

本标准所规范的材料修复技术不同于传统的回收利用技术，主要通过物理方法实现电极材料电化学性能、安全性能、物理性能的再生恢复。具有资源利用率高、能源消耗低的优点。本标准的制定、发布将推进国内电池的回收与再生产业，实现新型能源、锂离子电池行业的可持续稳步发展，进一步推动我国穿戴电子设备、移动通信、新能源行业、能源互联网等行业的可持续发展。对环境保护和资源无限循环使用起到积极的促进作用，同时也是贯彻落实碳达峰、碳中和战略部署的重要抓手。

锂离子电池回收利用 回收及修复石墨负极

1 范围

本标准规定了退役废旧锂离子动力电池拆解出的石墨负极粉料及修复石墨负极材料的术语和定义、分类要求、一般要求、原料要求、修复产品试验和检验要求、包装要求、标识、运输要求。

本标准适用于废旧石墨负极材料和修复石墨负极材料。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 24533-2019	锂离子电池石墨类负极材料
GB/T 191-2008	包装储运图示标志
GB/T 2001	焦炭工业分析测定方法
GB/T 19587	气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积
GB/T 16913	粉尘物性试验方法
GB/T 3521	石墨化学分析方法
GB/T 6388	运输包装收发货标志
GB/T 1552	硅、锗单晶电阻料测定 直排四探针法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

回收石墨负极 recycled Graphite negative electrode materials

废旧锂离子动力电池中的负极极片经粉碎、筛分获得的石墨粉末。

3.2

修复石墨负极 regeneration Graphite negative electrode materials

回收石墨在不经过酸/碱溶液溶解、氧化等破坏晶体结构、元素组成、形貌结构的原则下，直接进行热处理获得的材料。

4 技术要求

4.1 产品分类

修复石墨负极按照首次放电比容量、石墨化度及使用要求分为修复石墨负极-I、修复石墨负极-II。其中，I和II代表类别，具体性能要求详见表1。

4.2 产品代号

产品代号由类别和首次可逆比容量等一次排列组成，示例详见表1

表1 产品代号示例及其表示的含义

示例	表示的含义
修复石墨负极-I-340	首次可逆比容量 $\geq 340 \text{ mAh g}^{-1}$ 的I类修复石墨负极材料
修复石墨负极-II-350	首次可逆比容量 $\geq 350 \text{ mAh g}^{-1}$ 的II类修复石墨负极材料

4.3 外观

产品外观应为颜色均一的黑色粉末，无结块。

4.4 性能要求

回收石墨负极的杂质含量应符合表2的规定。修复石墨负极的理化性能、电化学性能及杂质含量应符合表3的规定。修复产品指标必须满足该类产品的所有指标，否则不归于该类别。不能归于表2或表3中产品类别或有特殊要求的产品由供需双方协商确定性能指标。

表2 回收石墨的杂质含量

技术指标	杂质	含量/ ppm
	铁、铬、镍、锌含量之和	≤ 2000
	铜含量	≤ 1000

表3 修复型石墨负极的理化性能、电化学性能及杂质含量

技术指标	产品代号		
	修复石墨负极-I 340	修复石墨负极-II 350	
理化	粒度 D50 / μm	8-25	8-25
	振实密度 / g cm^{-3}	≥ 0.9	≥ 0.9
	比表面积 / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	≤ 4	≤ 2
	固定碳含量/ %	≥ 99.90	≥ 99.95
	石墨化度/ %	≥ 92	≥ 94
	灰分	≤ 0.1	≤ 0.05
	PH	5.0-7.5	5.0-7.5
	水分	≤ 0.05	≤ 0.05
电化学性能	首次放电比容量 / mAh g^{-1}	≥ 340.0	≥ 350.0
	首次库伦效率/ %	≥ 92.5	≥ 93.0
杂质含量	铁、铬、镍、锌含量之和/ ppm	≤ 100	≤ 50
	铜含量 / ppm	≤ 30	≤ 15

注：特殊要求由供需双方协商确定

5 试验方法

5.1 外观

自然光条件下正常色品目视观察。

5.2 粒径D50

按照GB/T 24533-2019中附录A规定的测定方法进行测定。

5.3 水份含量

按照GB/T 24533-2019中附录B规定的测定方法进行测定。

5.4 pH值

按照GB/T 24533-2019附录C中规定的测定方法进行测定。

5.5 BET比表面积

按照GB/T 19587-2017中规定的气体吸附BET法进行测定。

5.6 振实密度

按照GB/T 24533-2019附录M中规定的测定方法进行测定。

5.7 灰分

按照GB/T 2001-2013中的测定方法对修复样品进行测定。

5.8 碳含量

按照GB/T 2001-2013中的测定方法对修复样品进行测定。

5.9 磁性物质铁含量

按照GB/T 24533-2019附录K中规定的测定方法进行测定。

5.10 铜含量

按照GB/T 24533-2019附录H中规定的测定方法进行测定。

5.11 首次库伦效率

以去离子水为溶剂，以CMC、SBR为粘结剂，SP为导电剂，按照GB/T 24533-2019附录G中规定的测定方法进行测定。

5.12 首次可逆比容量

以去离子水为溶剂，以CMC、SBR为粘结剂，SP为导电剂，按照GB/T 24533-2019附录G中规定的测定方法进行测定。

6 检验规则

6.1 取样

6.1.1.1 袋装物料：按照GB/T 13732中4.2.1和4.3.1规定取样。

6.1.1.2 散装物料：按照GB/T 6679-2016中3.2.3.2条的规定取样。

6.1.1.3 样品混合：为使回收和修复产品能够代表该批产品的质量，将采集好的全部样品放置于一个干燥、洁净的容器中，采用磁力搅拌或机械搅拌的方式使其混合均匀，混合后组成的样品应不小于500g。然后倒出，采用二分法将试样平均分为两份，每份样品质量不小于250g。取任意一份重复上述混合步骤，再次采用二分法将试样平均分为两份，每份样品质量不小于125g。重复上述步骤，直至单份样品质量不小于15g，取其中一份样品试验用。其余样品再次混合均匀后备用。

6.2 检验与验收

6.2.2 检验

6.2.2.2 鉴定检验

回收石墨负极理化特性应进行鉴定检验，周期为半年一次。修复石墨负极理化特性和电化学性能应进行鉴定检验，周期为半年一次。

产品的鉴定检验项目见表3。

6.2.2.3 质量一致性检验

对修复石墨负极产品每批次样品的理化特性和电化学性能等指标进行检验，检验合格后方可出货。

6.2.2.4 检验结果的判定

回收及修复石墨负极理化特性和电化学性能指标不合格时按批判不合格。

6.2.2.5 复验规则

在样品理化特性和电化学性能的检验中，当有一个试验结果不合格时，应从该批中再取双倍试样进行该不合格项目的重复检验，若仍有一个试验结果不合格时，则整批为不合格或逐件进行检验，合格者单独编批验收。

6.2.3 验收

6.2.3.1 出货方

生产厂商的质监部门应保证出厂的样品符合本标准规定的全部要求，并在每批次产品出厂时给与收货方寄送有效的产品质量检验报告。

6.2.3.1 收货方

收货方有权按照本标准对产品进行检验验收，有权拒绝不符合本标准要求的產品。收货方在收到产品一个月内应对产品进行验收检验。如有异议，应以备用样重新检验，或送于双方认可的第三方检测结构检测。若仍有异议，则由上级质量监管部门仲裁。

6.3 检验项目及取样

6.3.1 检验分类

本标准规定的产品检验分为：

- a) 鉴定检验；
- b) 质量一致性检验。

6.3.2 鉴定检验

鉴定检验项目应为产品所有技术要求。当双方对检验数据存在较大分歧时，应以备用样重新检验，或送于双方认可的第三方检测结构检测。若仍有异议，则由上级质量监管部门仲裁。

6.3.3 质量一致性检验

质量一致性检验分为逐批检验和周期检验，周期检验应 1 个月进行一次。质量一致性检验的项目及取样数量见表 2。

6.4 检验结果判定

6.4.1 产品的粒度、振实密度、比表面积、固定碳含量、石墨化度、灰分、PH 值、水分、首次放电比容量、首次库伦效率、磁性物质含量、铜含量的检验中有一项不合格，判该批不合格。

6.4.2 外观质量检验不合格时，判该件产品不合格。

6.4.3 以去离子水为溶剂，以 CMC、SBR 为粘结剂，SP 为导电剂，按 GB-T 24533-2019 规定的方法制成 6 只试验电池，任取其中 3 只电池做首次放电比容量和首次充放电效率的检验，若有 2 只电池性能都达不到本标准要求时，允许另取 3 只电池做重复试验，若仍有 2 只电池性能都达不到本标准要求，判该批不合格。

6.4.4 按 GB/T 23365 规定的方法制成 6 只试验电池，任取其中 3 只电池做循环寿命的检验，若有 2 只电池性能都达不到本标准要求时，允许另取 3 只电池做重复试验，若仍有 2 只电池性能都达不到本标准要求，判该批不合格。

7 标识、包装、运输、贮存

7.1 标识

在检验合格每批产品上应有如下标志：

- a) 供方名称、地址和联系电话；
- b) 产品名称、牌号；
- c) 规格；
- d) 批号；
- e) 生产日期，保质期；
- f) 储存环境。

7.2 包装、运输和贮存

7.2.1 回收及修复石墨负极包装重量可按净重25Kg/包、50Kg/包或供需双方协商。

7.2.2 每箱产品应附有产品合格证或加盖合格证。

7.2.3 回收及修复石墨负极在运输和储存时，应防止碰伤、化学腐蚀，存储于干燥环境中。

7.3 质量证明书

每批回收及修复石墨负极应附有质量证明书，其上注明：

- a) 生产厂名称、地址和联系电话；
 - b) 产品名称；
 - c) 牌号；
 - d) 型号与规格；
 - e) 所执行标准的编号；
 - f) 净重和件数；
 - g) 批号；
 - h) 产品规格书；
 - i) 警示说明；
 - J) 其他标识；
 - K) 也可根据客户要求要求进行标识。
-