

废锂离子电池中失效钴酸锂材料超声再生

朱曙光^{1,2,3}, 贺文智², 李光明², 黄菊文²

- (1. 安徽建筑大学 环境与能源工程学院, 合肥 230601;
2. 同济大学 环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;
3. 上海第二工业大学 上海电子废弃物资源化产学研合作开发中心, 上海 201209)

摘 要: 为了恢复锂离子电池中正极钴酸锂材料的电化学活性, 对置于 LiOH 溶液中的失效钴酸锂进行超声再生研究。采用 XRD 和 Raman 光谱分析钴酸锂晶体结构, 采用 SEM 分析钴酸锂表面形貌和颗粒大小, 采用 FT-IR 光谱仪和 TGA 热分析仪分析钴酸锂表面粘附的有机物。结果表明: 超声空化效应可以有效地去除钴酸锂表面的有机物, 并有利于钴酸锂晶体在 LiOH 溶液中 Co 和 Li 阳离子的重排。室温条件下, 失效的钴酸锂在 2.0 mol/L LiOH 溶液中经过 12 h 超声处理后, 成功恢复了其电化学活性。锂离子电池的首次充电容量为 132.2 mA·h/g, 首次放电容量为 131.9 mA·h/g, 第 50 次循环时的电容保持率为 97.2%。

关键词: 废锂离子电池; 钴酸锂; 超声辐射; 再生

中图分类号: X705

文献标志码: A

Regeneration of lithium cobalt oxide in spent lithium ion batteries by ultrasonic irradiation

ZHU Shu-guang^{1,2,3}, HE Wen-zhi², LI Guang-ming², HUANG Ju-wen²

- (1. School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China;
2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
3. Shanghai Cooperative Centre for Waste Electric and Electronic Equipment Recycling, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: The spent LiCoO₂ was treated in LiOH solution exerted by ultrasound with the aim to renovate its electrochemical characteristics. The crystal structures of LiCoO₂ were characterized by XRD and Raman spectroscopy, respectively. The morphology and particle sizes of LiCoO₂ were analyzed by SEM. The organic substance adhered to the used LiCoO₂ particle surfaces was determined by using Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. The results show that ultrasonic cavitation can be effectively used to remove organic substance stuck on LiCoO₂ surface and facilitate the cation rearrangement of Co⁺ and Li⁺ in LiOH. At room temperature, the spent LiCoO₂ is successfully renovated in 2.0 mol/L LiOH solution treated by ultrasound for 12 h. The charge capacity in the first cycle is 132.2 mA·h/g, the discharge capacity is 131.9 mA·h/g, and 97.2% of the discharge capacity is retained after 50 cycles.

Key words: spent lithium-ion battery; LiCoO₂; ultrasonic irradiation; regeneration

在便携终端电子产品中广泛应用的锂离子电池使用报废后,如处理处置不当,其中所含的有机电解液、钴元素会对环境构成潜在的污染风险。而另一方面,废锂电池中的钴、锂、铜及塑料等均是宝贵资源,具有极高的回收价值^[1]。基于其环保性和经济性考虑,当前废锂电池资源化的重点与难点是针对正极中钴和锂处理研究。常用的方法有湿法冶金^[2-6]、火法分离^[7-9]和机械物理法^[10-11]等。湿法冶金工艺成熟且效率较高,但因消耗大量的酸、碱及沉淀剂等而易形成二次污染。火法分离是通过高温加热去除电极上的粘结剂,以使粘附于铝箔上的钴酸锂剥离,然后分离回收钴酸锂富集体和金属铝。机械物理法则是借助废锂电池组分间的物理特性差异,通过破碎解离、风选、磁选及静电分选等方法对其组成材料进行分离富集。火法及机械物理方法获得的钴酸锂富集体仍为多组分混合物,需后续的湿法冶金等方法进行精制以获得高纯度的目标产品。

从钴酸锂在锂电池产业中的循环利用来看,如能采用科学有效的方法对失效的钴酸锂直接再生回收利用,则可大大降低环境风险和简化处理工艺环节。

通常钴酸锂失效是在多次充放电后因贫锂导致其不可逆相变,从而减少了正极的有效容量,直至电化学性能失效。粘附于钴酸锂表面的聚偏二氟乙烯(PVDF)粘结剂和有机电解液会因温度、电压等因素的改变而造成氧化分解,并以氧化残体形式沉积在钴酸锂微孔中,也加剧了钴酸锂材料电化学性能的失效。本文作者以废锂离子电池正极材料中失效钴酸锂为研究对象,针对失效钴酸锂因其微孔表面及晶体结构变化而导致的可逆储能电化学性能衰退,基于超声空化效应能为化学反应提供瞬态局部高温、高压强作用以及具有强氧化能力的羟基自由基等原理,在超声作用下对失效钴酸锂进行再生研究。

1 实验

1.1 实验原料

使用机械工具剥离废锂离子电池外壳,分离获得到电池的正极材料;借助刮刀等工具收集附着在铝箔上的失效钴酸锂粉体材料以备后续实验使用。实验过程中使用的试剂包括氢氧化锂(分析纯)和去离子水。

1.2 实验过程

1) 实验称取 15 g 失效钴酸锂粉末置于特制的反应容器中,加入 2.0 mol/L 的 LiOH 溶液 200 mL,固

定超声发生器(d 10 mm 超声变幅杆)、磁力搅拌及冷凝回流装置,如图 1 所示。

2) 室温条件下,打开超声发生器电源,设置超声功率为 (1000 ± 2) W,对失效的钴酸锂进行超声处理实验。实验过程中,为减少超声产生高温导致水分的蒸发,进行冷凝回流保护;同时,为了保证超声能均匀地作用于钴酸锂粉末,在反应容器底部加上磁力搅拌装置,搅拌速度 200 r/min。

3) 超声反应 12 h 后,取下反应器,将反应容器中黑色混合物进行抽滤,滤渣使用去离子水清洗多次后于烘箱内 80 °C 烘至恒质量,收集以备后续检测及电池制作。

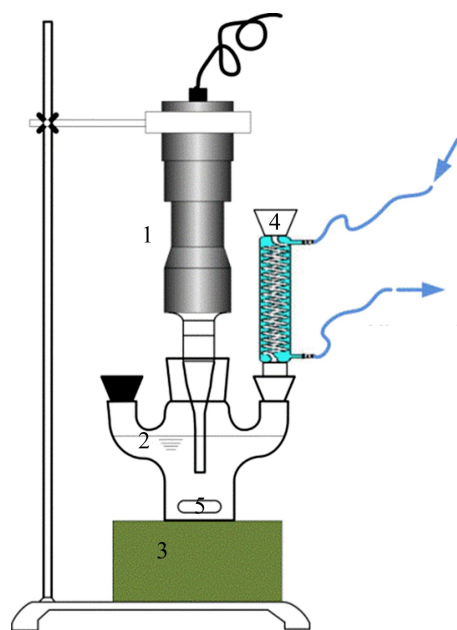


图 1 超声实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ultrasound reaction system: 1—Ultrasonic transformer; 2—Three neck glass flask; 3—Magnetic stirrer; 4—Condenser; 5—Teflon stirrer

1.3 分析方法

本研究中采用 XRD、Raman 分析钴酸锂晶体结构,采用 SEM 分析钴酸锂表面形貌和颗粒大小,采用 Nicolet 5700 智能傅立叶红外光谱仪和 Q600 TGA 热分析仪分析钴酸锂表面的有机物,采用深圳新威 BTS 高精度电池检测系统对超声再生钴酸锂装配的扣式电池进行充放电性能测试。

2 结果与分析

2.1 钴酸锂的 XRD 分析

图 2 所示为失效钴酸锂和超声再生钴酸锂的 XRD

谱。由图2可看出,在物相分析时,超声再生的钴酸锂样品XRD谱中,(003)、(101)、(006)、(012)、(104)、(015)、(107)、(018)、(110)、(113)等特征峰明显,峰型尖锐。样品1和2与标准钴酸锂(JCPDS No. 50-0653)的XRD谱基本一致。超声再生钴酸锂晶体XRD谱中出现(018)和(110)峰分叉以及(006)和(012)峰分叉,表明超声处理后钴酸锂材料为层状结构,结构有序,且有利于 Li^+ 在其中嵌入和脱出^[12-13]。

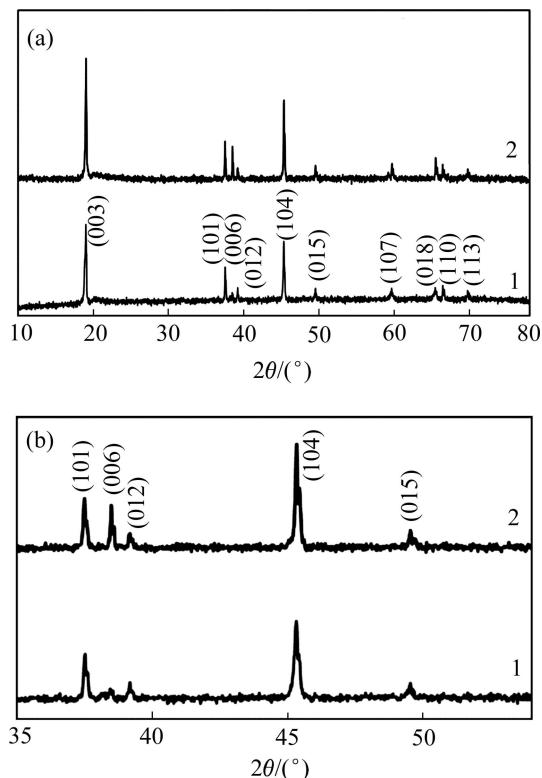


图2 钴酸锂样品XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of used LiCoO_2 (1) and renovated LiCoO_2 (2) powders

$I(003)/I(104)$ 的比值反映了钴酸锂晶体的结晶程度,比值越大,结晶越好, Li^+ 、 Co^+ 、 O^{2-} 离子在 $[111]$ 面上排列越有序,也越有利于 Li^+ 的脱嵌^[14-17]。 $I(003)/I(104)$ 比值较低表明钴酸锂晶体结构有缺陷,如 Li^+ 量不足,则 Co 占据了 Li 的八面体位置; $I(003)/I(104)$ 值增大,表明钴酸锂样品中阳离子的无序度降低,结构的规整性提高。通过对比,超声再生钴酸锂样品的 $I(003)/I(104)$ 值比失效钴酸锂的大,说明在富 Li^+ 环境中,经过超声再生钴酸锂样品比失效钴酸锂更加有序,且具有更好的 Li^+ 脱嵌和插入性能。

$I(006)/I(104)$ 值是衡量钴酸锂纯度的重要指标,产品质量和(006)的强度有直接的关系, $I(006)/I(104)$ 值越大,表明其纯度越高^[18-19]。相应的,若产品的晶格结

构产生混乱或缺陷,就可能减弱(006)峰的强度甚至使它消失,即 $I(006)/I(104)$ 值减小。由图2可知,超声再生钴酸锂的 $I(006)/I(104)$ 值比失效钴酸锂的大。

$I(006)/I(003)$ 值代表钴酸锂材料的循环寿命, $I(006)/I(003)$ 值增大说明其循环性能的提高^[16-17]。超声处理后,钴酸锂的 $I(006)/I(003)$ 值变大,表明超声处理可提高其循环寿命。

2.2 钴酸锂的 Raman 分析

图3所示为超声前后的样品粉末钴酸锂的拉曼光谱。由图3可看出,失效 LiCoO_2 的4个特征峰的位置在 455 、 508 、 592 和 678 cm^{-1} 处。失效钴酸锂拉曼图谱中 455 cm^{-1} 的吸收峰是钴酸锂电极材料与电解液接触时通过自发的化学反应在电极表面生成的固体电解质中间相(SEI)膜物种的拉曼峰^[20];而 678 cm^{-1} 的吸收峰应为钴酸锂电极材料在脱锂后生成的钴的氧化物的拉曼峰。

层状结构的钴酸锂有两种拉曼活性模式: $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ 弯曲振动 E_g 模式和 $\text{Co}-\text{O}$ 对称伸缩振动 A_{1g} 模式,其峰位分别在 487 cm^{-1} 和 597 cm^{-1} ^[21-22]。超声处理后钴酸锂的两个特征峰的位置在 489 cm^{-1} 和 594 cm^{-1} 处,前者为八面体分子 CoO_6 的 ν_2 振动,归属 E_g ,后者为八面体分子 CoO_6 的 ν_1 伸缩振动,归属 A_{1g} 。拉曼图谱分析说明超声后的钴酸锂层状结构明显。

2.3 钴酸锂的形貌分析

图4所示为钴酸锂样品电镜图。由图4可知,失效钴酸锂含有大量的絮状物。通过红外分析,絮状物主要是粘结剂PVDF以及少量的电解液残余有机物。图4(b)中,经过超声处理后,絮状物明显减少,且钴

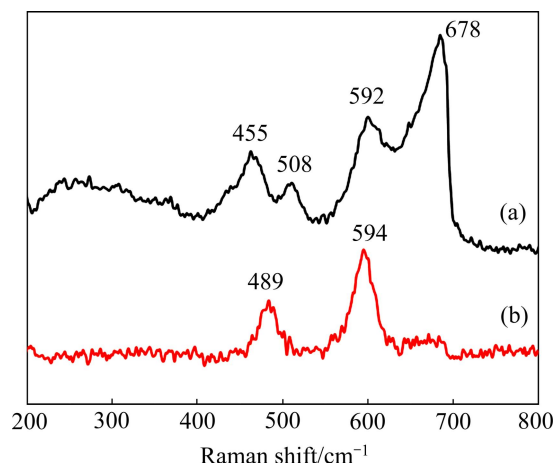


图3 钴酸锂样品Raman散射谱

Fig. 3 Raman spectra of used LiCoO_2 (a) and renovated LiCoO_2 (b) powders

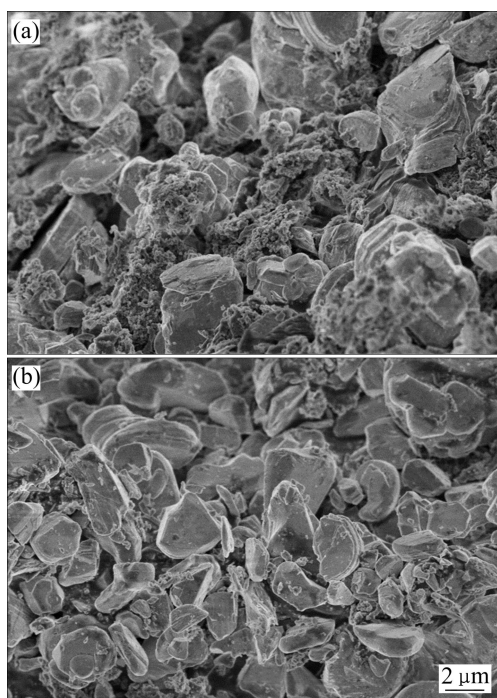


图 4 钴酸锂样品的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of used LiCoO_2 (a) and renovated LiCoO_2 (b) powders

酸锂颗粒尺寸变小。

超声作用能减少样品表面絮状物有两种原因：一是超声的强力冲击造成了有机絮状体与钴酸锂颗粒分离，在超声反应的溶液中检出了 PVDF；二是超声形成的自由基及局部高温高压的“热点”能够对有机残体进行有效降解去除。超声处理后，钴酸锂中粘附的有机物数量减少通过热重分析也得到了证实：电解液残余有机物能够全部去除，粘结剂 PVDF 的去除率则达到 57.6%。

2.4 超声再生钴酸锂电化学性能分析

图 5 所示为超声实验所得样品在 2.8~4.2 V 之间进行恒电流充放电试验的充/放电曲线，放电倍率为 0.2C。

从图 5 可以看出，首次充电容量 132.2 mA·h/g，首次放电容量为 131.9 mA·h/g，第一次循环效率高达 99.8%，说明在第一次充电过程，几乎所有的 Li^+ 都被抽出，而在随后放电过程中，绝大部分被抽出的 Li^+ 完全插入到正极，具有良好的可逆性。随着循环次数的增加，充放电容量均有所下降，50 次循环后，放电容量仍为 128.2 mA·h/g，容量仅有不到 2.8% 的衰减。对照国家标准《钴酸锂》(GBT 20252—2006) 中电化学性能指标，超声再生钴酸锂的首次放电比容小于商用

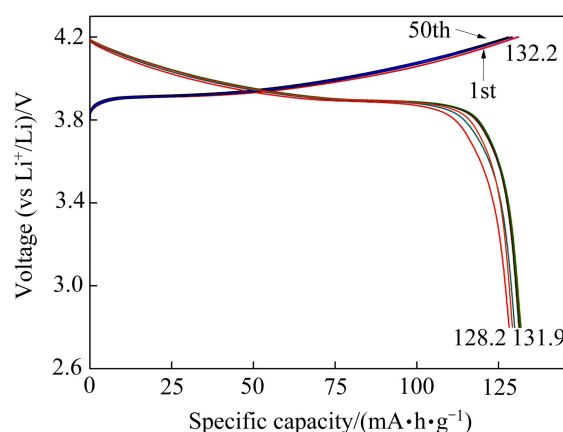


图 5 超声再生钴酸锂制备电池充放电曲线

Fig. 5 Charge-discharge characteristics of LiCoO_2 powder at C/5 (renovated by ultrasonic irradiation)

钴酸锂的(150 mA·h/g); 而超声再生钴酸锂的首次放电效率(99.8%)要优于标准限值(94%)。

3 结论

1) 通过上述失效钴酸锂超声再生实验，探讨了一种对废锂电池中失效钴酸锂的再生资源化利用方法。

2) 通过 XRD 和 Raman 光谱分析表明，超声再生的钴酸锂材料为层状结构，结晶程度较好，结构有序，有利于材料的电化学循环寿命的提高。

3) 通过对钴酸锂材料形貌分析和有机物检测，结合超声处理，样品的 $I(006)/I(104)$ 值增大，表明钴酸锂晶体因为表面有机物有效去除，有机杂质减少。

4) 通过电化学分析，超声再生的钴酸锂样品的首次充放电容量为 132.2 和 131.9 mA·h/g，经过 50 次循环后，电容保持率为 97.2%，具有良好的电化学性能。

REFERENCES

- [1] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451: 652–657.
- [2] LI L, LU J, REN Y, ZHANG X X, CHEN R J, WU F, AMINE K. Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2012, 218: 21–27.
- [3] LI L, DUNN J B, ZHANG X X, GAINES L, CHEN R J, WU F, AMINE K. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment[J]. J Power Sources, 2013, 233: 180–189.
- [4] SUN L, QIU K. Organic oxalate as leachant and precipitant for

- the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2012, 32(8): 1575–1582.
- [5] ZHU S G, HE W Z, LI G M, X. ZHOU, ZHANG X J, HUANG J W. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by the combination method of acid leaching and chemical precipitation[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(9): 2274–2281.
- [6] 潘晓勇, 彭玲, 陈伟华, 韦泽平, 卢满, 陈正, 王婕. 废旧锂离子电池中钴和锂的回收及综合利用[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(7): 2047–2054.
- PAN Xiao-yong, PENG Ling, CHEN Wei-hua, WEI Ze-ping, LU Xiao, CHEN Zheng, WANG Jie. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries and their comprehensive utilization[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(7): 2047–2054.
- [7] PAULINO J F, BUSNARDO N G, AFONSO J C. Recovery of valuable elements from spent Li-batteries[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 150: 843–849.
- [8] LIU Y J, HU Q Y, LI X H, WANG Z X, GUO H J. Recycle and synthesis of LiCoO_2 from incisors bound of Li-ion batteries[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(4): 956–959.
- [9] BAHAT M, FARGHALY F E, ABDEL BASIR S M, FOUAD O A. Synthesis, characterization and magnetic properties of microcrystalline lithium cobalt ferrite from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 183: 117–121.
- [10] 周旭, 朱曙光, 次西拉姆, 贺文智, 李光明, 黄菊文. 废锂离子电池负极材料的机械分离与回收[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(12): 3082–3086.
- ZHOU Xu, ZHU Shu-guang, CIXI La-mu, HE Wen-zhi, LI Guang-ming, HUANG Ju-wen. Mechanical separation and recovery process of anode materials from spent lithium-ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(12): 3082–3086.
- [11] LI J G, ZHAO R S, HE X M, LIU H. Preparation of LiCoO_2 cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2009, 15: 111–113.
- [12] GOPUKUMAR S, JEONG Y, KIM K B. Synthesis and electrochemical performance of tetravalent doped LiCoO_2 in lithium rechargeable cells[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 159(3/4): 223–232.
- [13] ZOU M J, YOSHIO M, GOPUKUMAR S, YAMAKI J I. Synthesis of high-voltage (4.5 V) cycling doped LiCoO_2 for use in lithium rechargeable cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(25): 4699–4702.
- [14] DAHN J R, SACKEN U, MICHAL A R. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure[J]. *Solid State Ionics*, 1990, 44(1/2): 87–97.
- [15] LUO X F, WANG X Y, LIAO L, GAMBOA S, SEBASTIAN P J. Synthesis and characterization of high tap-density layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material via hydroxide co-precipitation[J]. *J Power Sources*, 2006, 158(1): 654–658.
- [16] GUPTA R, MANTHIRAM A. Chemical extraction of lithium from layered LiCoO_2 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 121(2): 483–491.
- [17] WU F, WANG M, SU Y F, BAO L Y, CHEN S. A novel method for synthesis of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material for lithium-ion battery[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(8): 2362–2367.
- [18] 吕文广. 高结晶度钴酸锂制备及微结构表征[J]. *稀有金属快报*, 2004, 23(12): 30–33.
- LÜ Wen-guang. Preparation and microstructure characterization of high crystallinity lithium cobalt oxide[J]. *Rare Metals Letters*, 2004, 23(12): 30–33.
- [19] 王志远, 崔宏祥, 万均. 废旧锂离子电池正极材料钴酸锂层状结构的活化研究[J]. *天津理工大学学报*, 2008, 24(5): 5–8.
- WANG Zhi-yuan, CUI Hong-xiang, WANG Jun. Study on the activation of layered structure LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Tianjin University of Technology*, 2008, 24(5): 5–8.
- [20] 符娟, 刘彩云, 刘照军, 余红静, 莫育俊. 锂离子电池正极材料 LiCoO_2 在电池充放电过程中结构变化的谱学研究[J]. *光散射学报*, 2009, 21(1): 52–58.
- FU Juan, LIU Cai-yun, LIU Zhao-jun, YU Hong-jin, MO Yu-jun. Spectroscopy study of structural change of LiCoO_2 cathode material for lithium ion batteries during charge-discharge[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2009, 21(1): 52–58.
- [21] INABA M, IRIYAMA Y, OGUMI Z, TODZUKA Y, TASAKA A. Raman study of layered rock-salt LiCoO_2 and its electrochemical lithium deintercalation[J]. *Raman Spectroscopy*, 1997, 28(8): 613–617.
- [22] MENDOZA L, BADDOUR-HADJEAN R, CASSIR M, PEREIRA-RAMOS J P. Raman evidence of the formation of LT-LiCoO_2 thin layers on NiO in molten carbonate at 650 °C[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 225(1/4): 356–361.

(编辑 李艳红)