

锂离子电池边角料中直接回收合成 LiCoO_2 的性能

刘云建, 胡启阳, 李新海, 王志兴, 郭华军, 彭文杰

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 研究了一种从锂离子电池正极片的边角料中直接回收钴酸锂的新工艺。先用二甲基乙酰胺(DMAC)浸泡正极片, 将 LiCoO_2 从铝箔上剥离, 再在高温下除去正极中的聚偏氟乙烯(PVDF)和碳粉等杂质。然后添加不同的锂盐(Li_2CO_3 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiAc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)调节回收粉末中的 Li 与 Co 的量比为 1.00, 再在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 12 h 得到最终产品。用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)分析技术对得到的样品进行微观形貌与晶相结构的研究。研究表明, 添加 Li_2CO_3 合成的 LiCoO_2 层状结构发育最为完善, 其首次放电容量和循环性能也最好; 在 3.0~4.3 V 进行充放电, 首次放电容量达到 $160\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 经 30 次循环以后, 仍有 $150\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

关键词: LiCoO_2 ; 回收; 合成; 放电容量; 循环性能

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Synthesis and electrochemical performances of LiCoO_2 recycled from incisors bound of Li-ion batteries

LIU Yun-jian, HU Qi-yang, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A new LiCoO_2 recovery technology from Li-ion battery was studied. LiCoO_2 was peeled off the Al foil with dimethyl acetamide(DMAC), and then the polyvinylidene fluoride(PVDF) and carbon powders in the active material were eliminated by high temperature calcining. And then the Li_2CO_3 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiAc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were added into the recycled powders to adjust the molar ratio of Li to Co to 1.00. The new LiCoO_2 was obtained by calcining the mixture at $850\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h in the air. Structure and morphology of the recycled powders and resulted sample were observed by XRD and SEM technique, respectively. The layered structure of the LiCoO_2 synthesized by adding Li_2CO_3 is best with the characteristics as cathode material in terms of charge-discharge capacity and cycling performance. The first discharge capacity is $160\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ from 3.0 V to 4.3 V. The discharge capacity after cycled 30 times is still $150\text{ mA}\cdot\text{h/g}$.

Key words: LiCoO_2 ; recycle; synthesis; discharge performance; cycling performance

LiCoO_2 因为其良好的电化学性能, 目前是锂离子电池中使用最广泛的正极材料。随着各种移动电子设备的需求越来越多, 锂离子电池的需求量也在快速增长。据报道, 截止 2006 年, 锂离子电池的销售额已经突破 100 亿美元, 这就需要大量的金属 Co 来满足锂离子电池市场的发展, 而金属 Co 比较稀缺, 并且价格昂贵^[1]。所以, 目前一方面人们正在积极开发低钴或是无钴的正极材料, 如 LiMn_2O_4 ^[2-4]、 LiFePO_4 ^[5-7] 和 $\text{Li}[\text{NiCoMn}]\text{O}_2$ ^[8-9], 另外一方面, 许多研究工作者

正在研究回收锂离子电池^[10-14]。

JINSIK 等^[10]研究用硝酸浸泡溶解废旧锂离子电池中的 LiCoO_2 , 并以钛为电极, 最终电解沉积得到 Co_3O_4 。ZHANG 等^[11]利用溶解萃取法从废旧锂离子电池中回收 Co 和 Li。LAIN^[12]采用萃取电解液、溶解正极和钴还原等方法, 回收废旧电池中的每种元素。LEE 和 RHEE^[13]、CONTESTAILE 等^[14]不仅回收废旧电池中的有价金属, 并且利用它们来重新制备 LiCoO_2 。上述研究都是针对废旧锂离子电池, 且回收流程相对较

长。随着锂离子电池需求量的增加, 在锂离子电池制造过程中产生了大量未经充放电的边角废料。

为此, 本文作者针对在锂离子电池制造过程中出现的边角料, 首次报道处理该部分 LiCoO₂ 的方法。首先将正极材料中的 PVDF, 碳黑等杂质在高温下被除去, 再在回收的粉末中添加 Li₂CO₃、LiOH·H₂O 和 LiAc·2H₂O 以调节粉末中的 Li 与 Co 的量比为 1.00, 并且对回收合成的 LiCoO₂ 的结构、形貌以及电化学性能进行研究。

1 实验

先称取一定量的铝钴膜放入烧杯中, 然后加入一定量的 N, N-二甲基乙酰胺(DMAC), 浸泡 3 h 之后, 取出铝片, 将活性物质和溶剂静置 2 h 之后过滤。过滤后的样品先在 120 °C 下烘烤 12 h, 取出研磨, 然后将样品在 450 °C 下加热 2 h, 再在 600 °C 下加热 5 h。最后将热处理样品用热水洗涤数遍。利用滴定法和原子吸收光谱测试粉末中的 Co 和 Li 的含量, 利用碳硫分析和比色法分析 C 和 F 的含量。

加入一定量的 Li₂CO₃、LiOH·H₂O 和 LiAc·2H₂O 调节粉末样品的 Li 与 Co 的量比为 1.00。然后在 850 °C 下焙烧 12 h 后随炉冷却至室温, 得到 LiCoO₂ 样品粉末。

利用 X 射线衍射仪(Rigaku 公司, 日本)分别对回收粉末样品和合成的 LiCoO₂ 样品粉末进行物相分析。测试条件: 以 Cu K_α 靶作为辐射源, 电压为 40 kV, 电流为 50 mA, 步宽为 0.02°, 扫描速度为 2(°)/min, 扫描范围为 10°~90°。用 JSM-5600 型扫描电子显微镜对再生 LiCoO₂ 的表面形貌进行表征。

通过 2025 型扣式电池测试材料的电化学性能。LiCoO₂、乙炔黑(电池级, 广东省化工进出口公司)和 PVDF(聚偏二氟乙烯, 电池级, 法国阿托化学)按质量比 8:1:1 混合并研磨均匀后, 加入适量有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 纯度为 99.9%, 南京京龙化工厂生产) 研磨成均匀糊状物后涂于铝箔上, 在 120 °C 真空干燥 12 h。在充满干燥氩气的手套箱中, 以金属锂片作为负极, 以 Celgard2400 微孔聚丙烯膜(Celgard Inc.USA)为隔膜, 以 1 mol/L LiPF₆ 的 EC(碳酸乙烯酯)/DMC(1, 2-二甲基碳酸酯)/EMC(碳酸甲乙酯)(体积比为 1:1:1)的溶液为电解液组装 2025 型扣式电池。在 BTS-51 型二次电池性能检测仪(深圳新威尔多电子有限公司生产)上测试电池的充放电性能。采用恒流

恒压法对电池进行充、放电, 充、放电电压为 3.0~4.3 V, 充电电流为 0.2 C, 温度维持在 25 °C 左右。

2 实验结果

2.1 回收样品分析

回收样品粉末的 SEM 图如图 1 所示。在图 1 中, 有很多直径约为 1 μm 的小颗粒, 这可能是在回收过程中烧结和洗涤造成的。

回收 LiCoO₂ 粉末样品的 XRD 谱如图 2 所示。在图 2 中, 可以看到在衍射角为 32.220°和 36.821°处出现杂质 Co₃O₄ 的衍射峰。将回收粉末用热水洗涤并过滤, 再将 CaCl₂ 溶液加入到粉末的洗涤液中, 溶液中出现白色沉淀。这白色沉淀应该是 CaF₂。所以, 可以推断, 在加热过程中, PVDF 分解放出 HF, HF 又和 LiCoO₂ 反应生成 LiF。

对回收样品中的元素含量进行分析, 结果列于表 1 中。从表 1 可以换算出 Li 与 Co 的量比为 0.914, 这与正常的 LiCoO₂ 中 Li 与 Co 的量比有较大的差异。

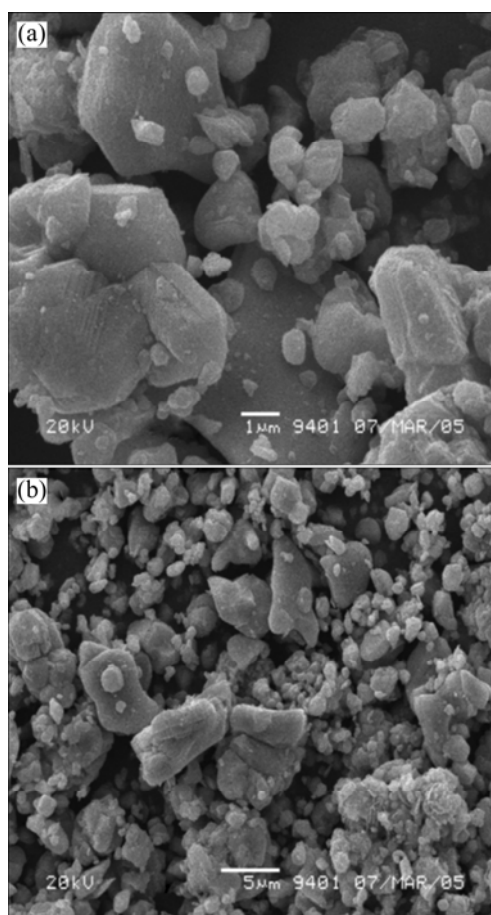


图 1 回收样品的 SEM 图

Fig.1 SEM image of recycled powders

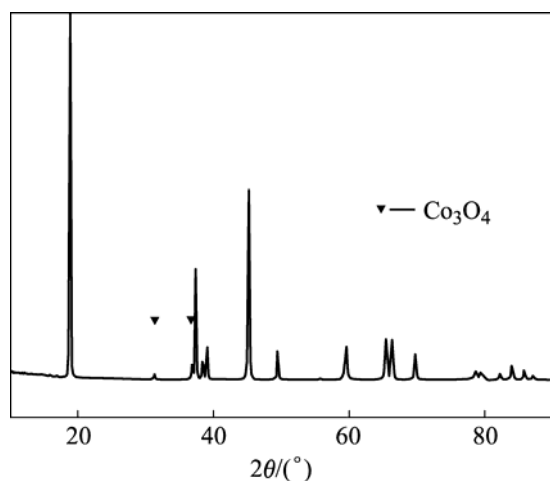


图2 回收样品的XRD谱

Fig. 2 XRD pattern of recycled powders

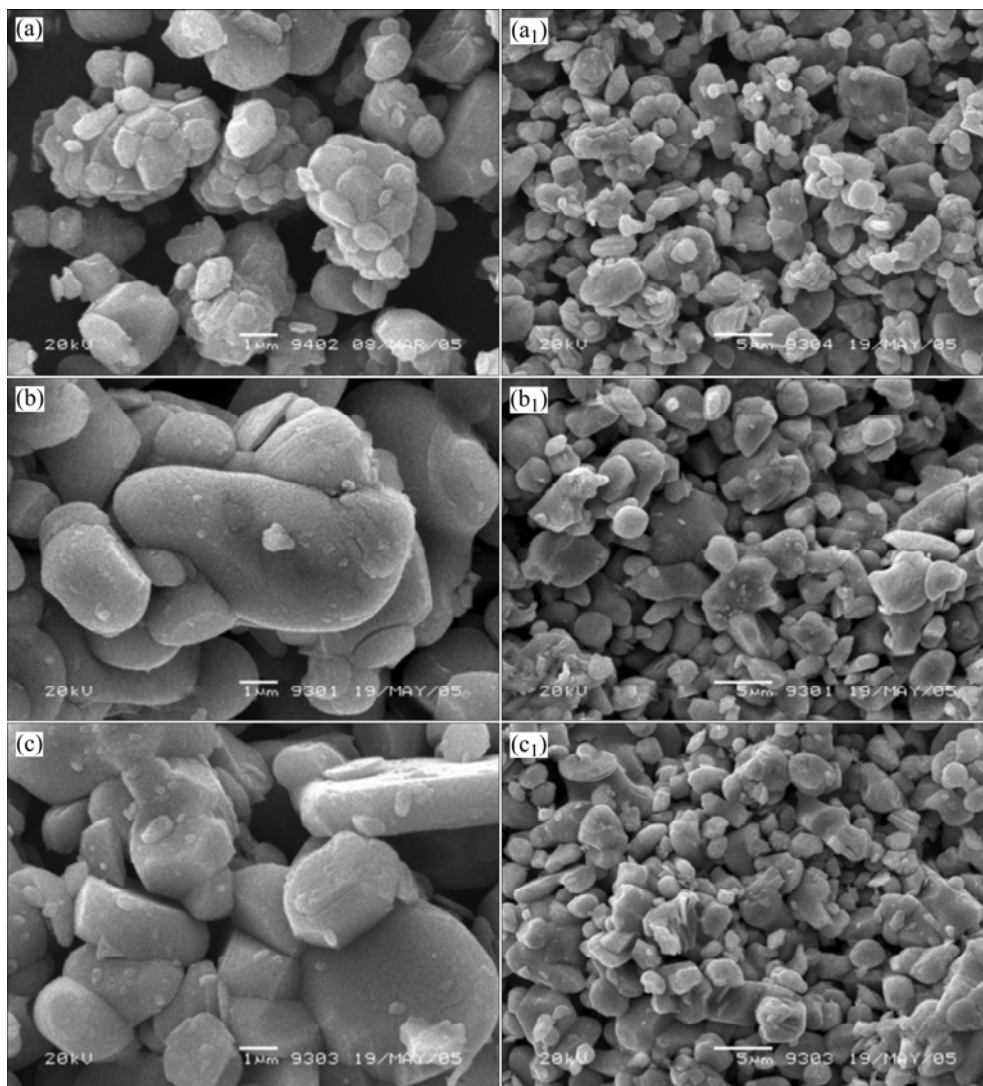
表1 回收样品中的各元素含量

Table 1 Content of elements in recycled powders (mass fraction, %)

Li	Co	C	F
6.76	62.88	0.018	0.021

在不同烧结温度下得到样品的SEM图如图3所示。与图1相比,经过烧结,回收样品中的小颗粒的粒径有所增大。这是因为熔融状态的锂盐促进了小颗粒的熔融长大。此外,从图3中还可以看出,添加LiAc·2H₂O和LiOH·H₂O合成的LiCoO₂的粒径比添加Li₂CO₃合成的LiCoO₂的粒径大。这可能是因为LiAc·2H₂O和LiOH·H₂O的熔点比Li₂CO₃的熔点低。

添加不同锂盐合成LiCoO₂的X射线衍射谱如图4所示。从图4中可以看出,没有出现Co₃O₄的衍射峰,并且其它杂质的衍射峰也没有出现。层状结构的

图3 不同锂盐合成LiCoO₂的形貌Fig. 3 SEM images of LiCoO₂ synthesized by adding different lithium salts: (a), (a₁) Li₂CO₃; (b), (b₁) LiAc·2H₂O; (c), (c₁) LiOH·H₂O

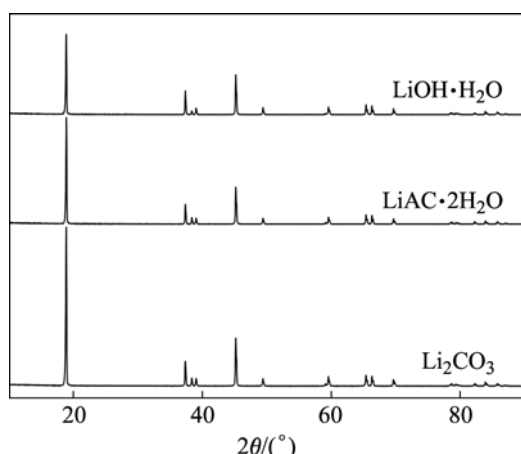


图4 添加不同锂盐合成的 LiCoO_2 的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of LiCoO_2 synthesized by adding different lithium salts

LiCoO_2 的(003)晶面的衍射峰强度大,(006)/(012)和(018)/(110)晶面的衍射峰分裂明显。这表明,在高温下 Co_3O_4 和锂盐发生反应合成的 LiCoO_2 呈现出明显的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构。

添加不同锂盐合成的 LiCoO_2 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的值列于表2中。由表2可知,添加 Li_2CO_3 合成的 LiCoO_2 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 最大,达到2.711。而添加 $\text{LiAc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ 合成 LiCoO_2 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 分别为2.270和1.626。 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 越大,表明 LiCoO_2 的层状结构发育越完善^[15]。因此,利用 $\text{LiAc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ 合成 LiCoO_2 的层状发育不理想,这可能是由于 $\text{LiAc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ 易于吸水,在称量过程中不易称量准确,造成合成的 LiCoO_2 的Li与Co的量比与正常 LiCoO_2 的粗比有差别,从而影响其层状结构的发育。

将不同锂盐合成的 LiCoO_2 做成扣式电池,对其进行电化学性能检测。充电方式为恒流恒压,充电电流约为0.2C,充电终止电压为4.3 V,放电终止电压为3.0 V。3个样品的首次放电曲线如图5所示。

3种样品的首次放电容量分别为160, 144和138 $\text{mA}\cdot \text{h}/\text{g}$ 。其中,利用 Li_2CO_3 合成的 LiCoO_2 的首次放电容量最高,这是因为其 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 最大,层状结构发育最完善, Li^+ 脱/嵌最容易。此外,从放电曲线中还可以看出,其首次放电的主平台为3.9~4.0 V,这和正常高温合成的 LiCoO_2 的结构相一致。

用不同锂盐合成的 LiCoO_2 的循环性能如图6所示。3个样品经30次充、放电后容量分别为150、133和126 $\text{mA}\cdot \text{h}/\text{g}$,容量损失率分别为6.3%、7.6%和8.7%,表现出较好的循环性能,其中利用 Li_2CO_3 合成的 LiCoO_2 的循环性能最佳。综合首次放电曲线和循环性

表 2 不同锂盐合成的 LiCoO_2 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值

Table 2 $I_{(003)}/I_{(104)}$ of LiCoO_2 synthesized by adding different lithium salts

Lithium salt	Li_2CO_3	$\text{LiAc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$
$I_{(003)}/I_{(104)}$	2.711	2.270	1.626

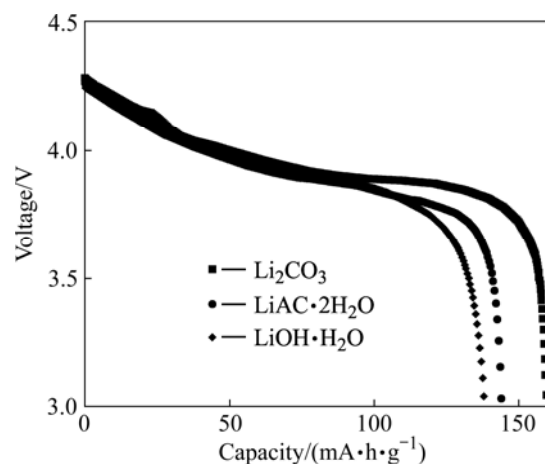


图5 不同锂盐合成的 LiCoO_2 电池材料的首次放电曲线

Fig. 5 Discharge curves of LiCoO_2 synthesized by adding different lithium salts

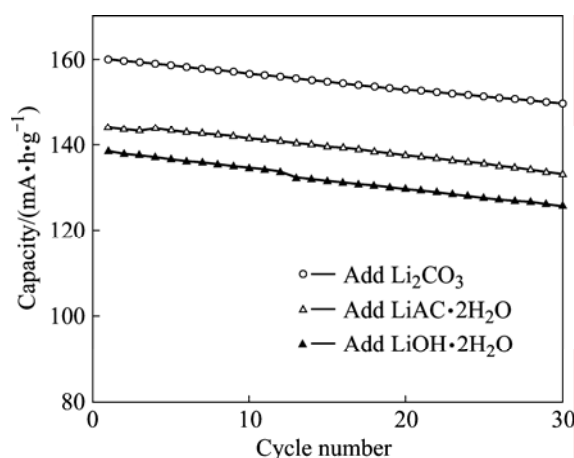


图6 不同锂盐合成的 LiCoO_2 的循环性能

Fig. 6 Cycling performance of LiCoO_2 synthesized by adding different lithium salts

能曲线可知,添加 LiCoO_2 合成的 LiCoO_2 的电化学性能最优,其 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 最大,层状结构发育最完善。

3 结论

1) 利用二甲基乙酰胺浸泡锂离子电池正极边角料,将正极活性物质从铝箔上剥离,然后在高温下烧结除去PVDF和碳粉等杂质,得到的粉末中含有少量

的 Co_3O_4 。

2) 在回收的粉末中添加一定量的 Li_2CO_3 、 $\text{LiAc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$, 然后在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 12 h, 得到新的 LiCoO_2 。其中添加 Li_2CO_3 合成的 LiCoO_2 层状结构发育最为完善。

3) 电化学性能测试表明, 利用 Li_2CO_3 合成的 LiCoO_2 电化学性能最为优异, 首次放电容量为 $160\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 经 30 次循环以后, 容量损失率为 6.3%。

REFERENCES

- [1] KIM J, BYOUNG S K, LEE J G, CHO J, BYUNG PP W. Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells(I): Technique and application[J]. *J Power Sources*, 2005, 139(1/2): 289–294.
- [2] LI J G, HE X M, ZHAO R S. Electrochemical performance of SrF_2 -coated LiMn_2O_4 cathode material for Li-ion batteries[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007, 17(6): 1324–1327.
- [3] LI Yang, MICHIO T, WANG Bao-feng. A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling[J]. *Electrochemical Acta*, 2006, 51(9): 3228–3234.
- [4] DENG B H, NAKAMURA H, YOSHIO M. Comparison and improvement of the high rate performance of different types of LiMn_2O_4 spinels[J]. *J Power Sources*, 2005, 141(1): 116–121.
- [5] VERONICA P, AINTZANE G, IZASKUN G M, IRATXE M, MIGUEL B, OSCAR M, TEOFILO R. New freeze-drying method for LiFePO_4 synthesis[J]. *J Power Sources*, 2007, 171(2): 879–885.
- [6] WANG Yang-qiang, WANG Jiu-lin, YANG Jun, NULI A Y. High-rate LiFePO_4 electrode material synthesis by a novel route from $\text{FePO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(2): 2135–2140.
- [7] XIA Y G, MASAKI Y, HIDEYUKI N. Improved electrochemical performance of LiFePO_4 by increasing its specific surface area[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(1): 240–245.
- [8] ZHANG Shi-chao, QIU Xin-ping, HE Zhi-qi, WENG Dang-sheng, ZHU Wen-tao. Nanoparticle $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode material for high-rate lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2006, 153(1): 350–353.
- [9] CHO T H, SHIOSAKI Y, NOGUCHI H. Preparation and characterization of layered $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material by an oxalate co-precipitation method[J]. *J Power Sources*, 2006, 159(4): 1322–1327.
- [10] JINSIK M, JUNG Y W, LEE J Y, TAK Y S. Cobalt oxide preparation from waste LiCoO_2 by electrochemical-hydrothermal method[J]. *J Power Sources*, 2002, 112(2): 639–642.
- [11] ZHANG Ping-wei, YOKOYAMA T, ITABASHI O, SUZUKI T M, INOUE K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries[J]. *Hydrometallurgy*, 1998, 47(2/3): 259–271.
- [12] LAIN M J. Recycling of lithium ion cells and batteries[J]. *J Power Sources*, 2001, 97/98(S1): 736–738.
- [13] LEE C K, RHEE K I. Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2002, 109(1): 17–21.
- [14] CESTAILE M, PANERO S, SCROSATI B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process[J]. *J Power Source*, 2001, 92(1/2): 65–69.
- [15] FANG T, DUH J, SHEEN S. LiCoO_2 cathode material coated with nano-crystallized ZnO for Li-ion batteries[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 469/470(1): 361–365.

(编辑 杨 华)