

钴酸锂的再生及其电化学性能

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: 采用提取的含少量 Co_3O_4 的 LiCoO_2 为原料, 在不同温度下合成正极材料 LiCoO_2 , 烧结时间为 12 h, 并采用 XRD 和 SEM 技术研究合成的 LiCoO_2 的晶相结构与微观形貌。结果发现: 烧结温度对 LiCoO_2 的晶体结构影响较大, 烧结温度越高, LiCoO_2 的层状结构发育越完整。循环伏安曲线很好地反映了再生 LiCoO_2 的脱/嵌锂行为。将 LiCoO_2 样品做成电池进行电化学检测, 结果发现, 烧结温度为 850 °C 的样品首次放电容量为 151 mA·h/g, 30 次循环之后, 放电容量仍有 141 mA·h/g, 表现出良好的电化学性能。

关键词: 钴酸锂; 正极材料; 再生; 电化学性能

中图分类号: TM 912

文献标识码: A

Recovery of LiCoO_2 and its electrochemical performance

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: LiCoO_2 was synthesized at different temperatures from recycled power containing little Co_3O_4 , and the calcinating time was 12 h. The structure and morphology of resulted samples were observed by XRD and SEM, respectively. The results show that the calcinating temperature has great significant on the structure of LiCoO_2 . The layered structure of LiCoO_2 is improved when the calcinating temperature increases. The cyclic voltammograms curve shows the exaction/insertion performance of LiCoO_2 well. The initial discharge capacity of LiCoO_2 calcined at 850 °C is 151 mA·h/g. The discharge capacity after cycled 30 times is still 141 mA·h/g.

Key words: lithium cobalt oxide; cathode materials; recovery; electrochemical performance

锂离子二次电池因为其工作电压高、比能量大、自放电小、循环寿命长、无记忆效应、环境污染少等优点, 已经在移动电子设备、电动汽车技术等领域得到广泛的应用。锂离子电池的核心——锂离子电池正极材料一直都是研究与开发的热点。 LiCoO_2 由于电化学性能优异, 所以成为目前应用最广泛的正极材料。

锂离子电池行业的迅速发展导致钴的需求量急剧增加, 但是由于钴资源缺乏, 价格昂贵, 且本身对环境有不良影响, 所以目前一方面人们正在积极研究 LiCoO_2 正极材料的替代品, 如 LiMn_2O_4 ^[1-3] 和

LiFePO_4 ^[4-8], 或者其他含钴量较低的复合氧化物正极材料^[9-12], 以降低生产成本; 另一方面, 国内外很多学者已经开始研究锂离子电池的回收问题^[13-16], 以便通过回收废旧锂离子蓄电池来制备新的锂离子电池正极材料, 从而降低生产成本。

本文作者从利用不合格锂离子电池正极边角料的角度出发, 针对不合格正极片的组成, 根据之前的研究成果^[17], 合理地调整其中的锂钴摩尔比, 在高温下使混合粉末中 Li、Co 和 O 原子再生成电池级的钴酸锂。结果发现, 在高温下提取样品中少量的 Co_3O_4 与

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50302016)

收稿日期: 2006-10-13; 修订日期: 2007-01-31

通讯作者: 胡启阳, 男, 副教授; 电话: 0731-8836633; E-mail: hqyangbox@163.com

碳酸锂反应, 并全部转化为 LiCoO_2 。利用 X 射线衍射和扫描电镜对再生 LiCoO_2 进行检测和表征, 并且研究了再生 LiCoO_2 的电化学性能。

1 实验

1.1 实验原料

首先用二甲基乙酰胺浸泡正极边角料, 取出铝箔, 过滤。将滤饼在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h, 然后将得到的粉末分别在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 2 h 和 5 h, 得到再生原料。详细过程见文献[16]。

1.2 LiCoO_2 的再生

以制得的含少量 Co_3O_4 的 LiCoO_2 为原料, 利用原子吸收光谱和容量分析法分析回收 LiCoO_2 样品中 Li、Co、C 和 F 等元素的含量以及 Li 与 Co 的摩尔比, 然后加入一定量的 Li_2CO_3 (99.9%, 新余市赣丰锂业有限公司), 调整其 $n(\text{Li})/n(\text{Co})$ 为 1, 添加适量乙醇充分研磨后烘干。在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下预热 4 h, 再分别在 750 、 800 、 850 、 900 及 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 12 h 后随炉冷却至室温, 得到 LiCoO_2 样品粉末。

1.3 物相分析和形貌表征

利用 X 射线衍射仪(Rigaku 公司, 日本)分别对文献[16]中的提取样品和再生 LiCoO_2 样品粉末进行物相分析, 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 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。

用 JSM-5600 型扫描电子显微镜对再生 LiCoO_2 的表面形貌进行表征。

1.4 循环伏安测试

循环伏安测试采用三电极体系, 辅助电极和参比电极采用金属锂, 工作电极分别为再生 LiCoO_2 和原生 LiCoO_2 , 测试仪器为上海辰华 CHI660 电化学工作站。扫描速度为 0.1 mV/s , 扫描电位区间为 $3.0\sim 4.4\text{ V}$ 。

1.5 电化学性能检测

通过 2025 型扣式电池测试材料的电化学性能。 LiCoO_2 、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 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 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 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 LiPF_6 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 $3.0\sim 4.2\text{ V}$, 充电电流为 0.2 C , 温度维持在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

2 结果与讨论

2.1 提取样品的 XRD 分析

图 1 所示是提取样品的 XRD 谱。从图中可以看出, 提取样品的 XRD 谱中在衍射角为 32.220° 和 36.821° 处出现杂质 Co_3O_4 的衍射峰, 但是其衍射峰高度较低, 强度较弱, 这证明提取样品中的 Co_3O_4 含量比较少。因为在热处理过程中, 只有少部分的 LiCoO_2 结构遭到破坏, 从而生成杂质 Co_3O_4 [16]。

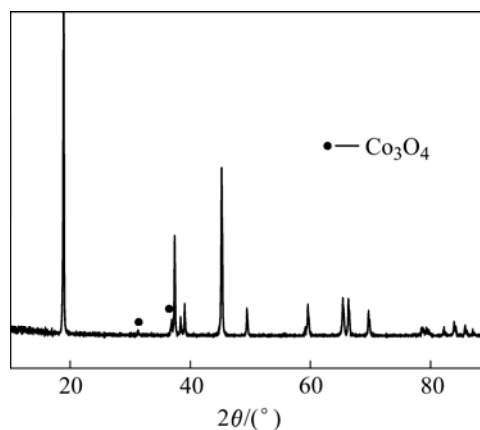


图 1 提取样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of recovered sample

分别采用原子吸收光谱和容量分析法分析提取样品中的 Li 和 Co 含量以便确定添加锂盐的量。并且利用 CS800 型红外碳硫检测仪(Eltar 公司, 德国)对样品中的碳进行分析, 用蒸馏比色法测定样品中氟的含量, 结果列于表 1。从表 1 可以折算出 Li 与 Co 的摩尔比为 0.914, 这与正常的 LiCoO_2 中 Li 与 Co 的摩尔比有较大的差异, 这主要是由于提取过程造成的[17]。

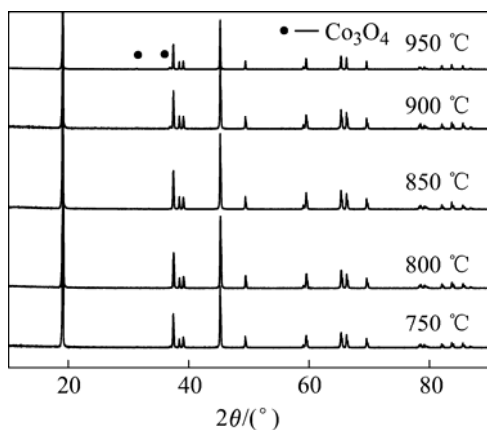
表1 提取样品中各元素的含量

Table 1 Content of elements in recovered sample (mol)

Li	Co	C	F
0.975	1.067	0.001 5	0.001 1

2.2 再生 LiCoO₂ 的结构与形貌

温度是影响高温固相反应的重要因素。本实验研究不同烧结温度对产物结构的影响。图2所示是750、800、850、900和950℃下烧结的LiCoO₂的XRD谱。从图2可知,750、800、850和900℃下再生的样品都没有出现Co₃O₄的衍射峰。再生LiCoO₂呈现明显的 α -NaFeO₂型层状结构。

图2 不同烧结温度下LiCoO₂的XRD谱Fig.2 XRD patterns of LiCoO₂ calcined at different temperatures

当温度达到950℃时,在LiCoO₂的XRD谱中又出现很明显的杂质Co₃O₄衍射峰,且LiCoO₂的各条衍射峰强度变弱,宽度变宽。这是因为在高温下, LiCoO₂发生分解,又重新生成了Co₃O₄,并且破坏了原来LiCoO₂的层状结构, Co₃O₄的出现导致LiCoO₂的结晶程度下降^[18-19]。

不同烧结温度下LiCoO₂的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值列于表2中。由表可知,该比值是先随着温度的升高而增加,当烧结温度为850℃时,其比值达到最大;当温度进一步升高时,其比值又开始下降。这主要是因为温度过高,造成一部分锂损失,从而引起晶格缺陷和结晶程度下降。 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值越大,证明LiCoO₂的层状结构发育越完善^[20-21]。由此可见,适当提高烧结温度,有利于LiCoO₂晶格的发育和完善,进而有利于电化学性能的提高。因此,850℃为LiCoO₂的理想再生温度。经过XRD分析,850℃烧结12h后样品

的晶格参数 $a=0.2817$ nm, $c=1.4063$ nm, $c/a=4.992$,这与文献[22]报道的结果非常吻合。

表2 不同烧结温度下LiCoO₂的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值Table 2 Ratio of $I_{(003)}$ to $I_{(104)}$ of LiCoO₂ calcined at different temperatures

Synthesis temperature/°C	$I_{(003)}/I_{(104)}$
750	2.20
800	2.27
850	2.71
900	2.39
950	1.96

图3所示是不同烧结温度时样品的SEM像。从图3可以看出,温度较低时,样品颗粒较小,粒径大约为1~5 μm,且表面还存在许多细小的附着物。但是随着烧结温度的升高,产品颗粒粒径有所增大,并且随着温度的升高,产物出现一定程度的团聚现象。当温度到达900℃时,团聚现象基本消失,并且出现较大颗粒。这是由于熔融状态的Li₂CO₃促进了小颗粒的进一步熔融长大。

2.2 再生 LiCoO₂ 电极过程的循环伏安研究

图4所示是850℃下烧结12h的再生LiCoO₂样品和原生LiCoO₂样品的循环伏安曲线。由图可知,两种LiCoO₂样品在氧化过程中出现2个明显的氧化峰以及1个不太明显的氧化峰(如箭头所示),在还原过程中出现3个还原峰。其主要氧化峰分别为4.045和4.047 V,而主还原峰为3.818和3.819 V。两者的氧化峰和还原峰电位一致,可以证明再生LiCoO₂和原生LiCoO₂在结构上没有区别,再生过程可以很好地还原LiCoO₂的结构。

此外,再生LiCoO₂的氧化还原峰比较尖锐,表明脱嵌锂较为容易。Jeong和Lee^[23]的研究表明,放电过程中3.818 V处的主还原峰对应LiCoO₂到Li_{0.8}CoO₂规则结构的转变,而其它2个氧化还原峰则对应Li_{0.8}CoO₂从规则六方晶系结构到不规则Li_{0.5}CoO₂单斜晶系结构的转变。该图能够很好地反映了再生LiCoO₂在充放电过程中的脱/嵌锂行为。

2.3 电化学性能

将750、800、850和900℃制备的再生LiCoO₂做成扣式电池,对其进行电化学性能检测(950℃下再

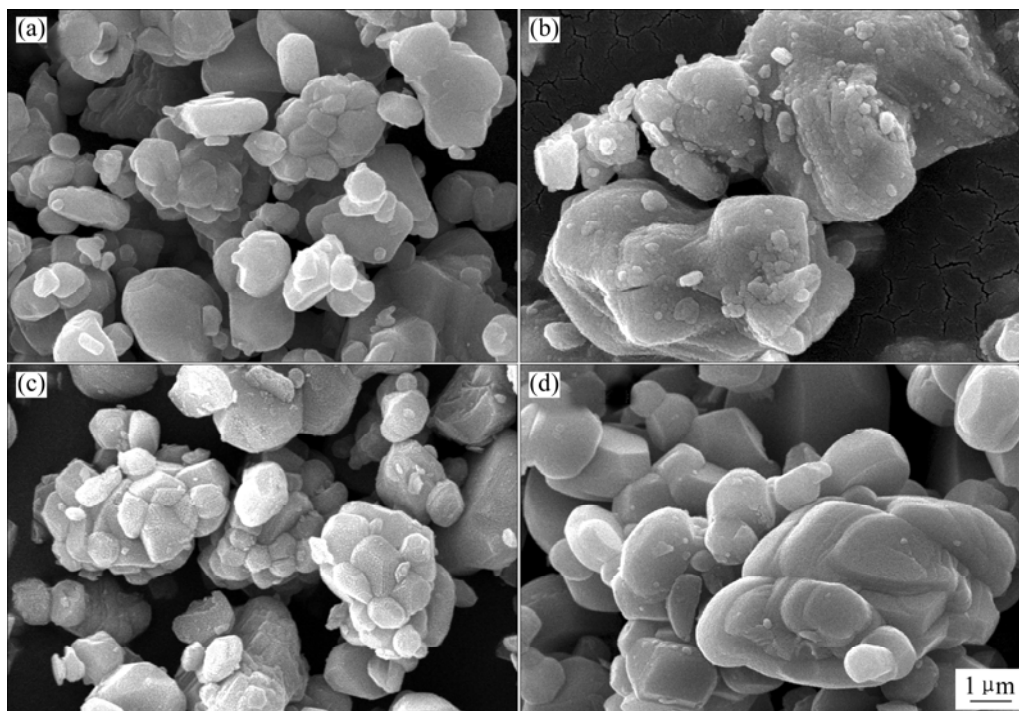


图 3 不同烧结温度下 LiCoO₂ 的 SEM 像

Fig.3 SEM images of LiCoO₂ calcined at different temperatures: (a) 750 °C; (b) 800 °C; (c) 850 °C; (d) 900 °C

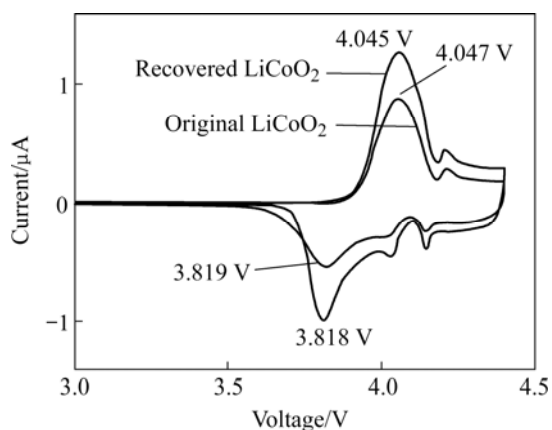


图 4 LiCoO₂ 的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms curves of LiCoO₂

生 LiCoO₂ 中出现 Co₃O₄, 实验中没有测试其电化学性能)。充电方式为恒流恒压, 充电电流约为 0.2 C。充电终止电压为 4.2 V, 放电终止电压为 3.0 V。4 个样品的首次放电曲线如图 5 所示。

4 种再生样品的首次放电容量分别为 142, 145, 151 和 147 mA·h/g。其中 850 °C 下再生的 LiCoO₂ 首次放电容量最高, 这是因为其 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值最大, 层状结构发育最完善, Li⁺ 脱/嵌最为容易。此外, 从图

中还可以看出, 4 条放电曲线重合很好, 这说明在不同温度下再生的 LiCoO₂ 的基本结构是相同的。从放电曲线中可以看出, 其首次放电的主平台为 3.9~4.0 V, 此外, 在 4.05 V 以上分别还出现了 2 个小平台。这与循环伏安实验结果相吻合。

图 6 所示是不同温度下, 4 种再生 LiCoO₂ 的循环性能曲线图, 30 次充放电后容量分别为 126、135、141 和 136 mA·h/g。容量损失率分别为 11.3%、6.9%、6.6% 和 7.5%, 表现出较好的循环性能, 其中 850 °C 下烧

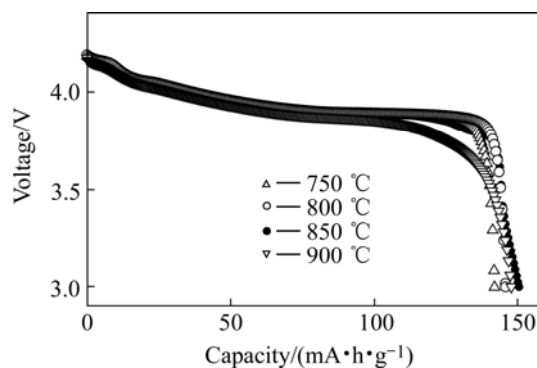


图 5 不同烧结温度下 LiCoO₂ 的首次充放电曲线

Fig.5 Curves of initial charge and discharge capacity of LiCoO₂ calcined at different temperatures

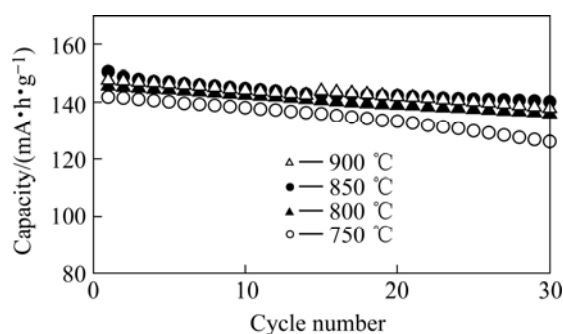


图6 不同烧结温度下再生LiCoO₂的循环性能曲线

Fig.6 Curves of cycling performance of recovered LiCoO₂ calcined at different temperatures

结12 h再生LiCoO₂的循环性能最佳。由此可见,适当提高烧结温度有利于循环性能的改善。综合首次放电曲线和循环性能曲线可知,850 °C下焙烧12 h再生LiCoO₂的电化学性能最优,因为其 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值最大,层状结构发育最为完善。

3 结论

1) 采用提取的含少量Co₃O₄的LiCoO₂为原料,加入Li₂CO₃,分别在750, 800, 850, 900和950 °C下合成正极材料LiCoO₂,烧结时间为12 h,反应完成后Co₃O₄已经全部转化为LiCoO₂(950 °C时的除外);样品颗粒细小,分布均匀。

2) 循环伏安曲线很好地反映了再生LiCoO₂的脱/嵌锂行为。烧结温度为850 °C的样品首次放电容量达到151 mA·h/g,30次循环后,可逆容量仍有141 mA·h/g,容量损失仅为6.6%。经过回收处理后再生的LiCoO₂仍具有较好的电化学性能,并且该工艺简单,易于操作,具有较强的应用前景。

REFERENCES

[1] Dong H J, Young J S, Seung M O. Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4 V Li/LiMn₂O₄ cells [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(7): 2204–2210.
 [2] Pistoia G, Zane D, Zhang Y, Yoshio M. Some aspects of LiMn₂O₄ electrochemistry in the 4 V range [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(8): 2551–2557.
 [3] Yong Y X, Takeshige H, Noguchi H. Synthesis and electrochemical behaviour of Li_xMn₂O₄[J]. J Power Sources, 1995, 56(1): 61–67.

[4] Andersson A S, Kalska B, Haggstrom L, Thomas J O. Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: an X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study [J]. Solid State Ionics, 2000, 130(1/2): 41–52.
 [5] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes [J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(3): A224–229.
 [6] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, Sakurai Y. Characterization of LiFePO₄ as the cathode material for rechargeable batteries [J]. J Power Sources, 2001, 97/98(5): 508–511.
 [7] Andersson A S, Thomas J O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO₄ [J]. J Power Source, 2001, 5(97/98): 498–502.
 [8] YANG Shou-feng, Peter Y Z, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes [J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3 (9): 505–508.
 [9] Naoaki Y, Ohzuku T. Novel lithium insertion material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for advanced lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2003, 119/121(1): 171–174.
 [10] MacNeil D D, Lu Z, Dahn J R. Structure and electrochemical of Li[Co_xNi_{1-2x}Mn_x]O₂(0≤x≤1/2) [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(10): 1332–1336.
 [11] Kang S H, Kim J, Stoll M E, Abraham D, Sun Y K, Amine K. Layered Li(Ni_{0.5-x}Mn_{0.5-x}M'_{2x})O₂ (M'=Co, Al, Ti; x=0, 0.025) cathode materials for Li-ion rechargeable batteries [J]. J Power Sources, 2002, 112 (1): 41–48.
 [12] Masaki Y, Hideyuki N, Itoh J I, Okada M, Mouri T. Preparation and properties of LiCo_yMn_xNi_{1-x-y}O₂ as a cathode for lithium ion batteries [J]. J Power Sources, 2000, 90(2): 176–181.
 [13] ZHANG Ping-wei, Yokoyama T, Itabashi O, Suzuki M T, Inoue K. Hydrometallurgical process for recovery of metal from spent lithium-ion secondary batteries [J]. Hydrometallurgy, 1998, 47(2/3): 259–271.
 [14] 吴芳. 从废旧锂离子二次电池中回收钴和锂 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 697–701.
 WU Fang. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion secondary batteries [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 697–701.
 [15] 钟海云, 李荐, 柴立元. 从锂离子二次电池正极废料—铝钴膜中回收钴的工艺研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2001, 144(4): 1–4.
 ZHONG Hai-yun, LI Jian, CHAI Li-yuan. Study on technology for recycling cobalt from Li-ion secondary battery anodes scrap of Al-Co film [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2001, 144(4): 1–4.
 [16] Contestable M, Panero S, Scrosato B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process [J]. J Power Sources, 2001, 92(1/2): 65–69.

- [17] 刘云建, 胡启阳, 李新海, 王志兴, 郭华军, 彭文杰. 从不合格锂离子蓄电池中直接回收钴酸锂[J]. 电源技术, 2006, 30(4): 308-310.
LIU Yun-jian, HU Qi-yang, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie. Study on the direct recovery LiCoO₂ from the Li-ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2006, 30(4): 308-310.
- [18] Markovsky B, Rodkin A, Salitra G. The impact of Co²⁺ ions in solutions on the performance of LiCoO₂, Li, and lithiated graphite electrodes [J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(7): 1068-1076.
- [19] Amatucci G G, Tarascon J M, Klein L C. CoO₂, the end member of the Li_xCoO₂ solid solution[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(4): 1114-1118.
- [20] Myung S T, Kumagai N, Komaba S, Chung H T. Effects of Al doping on the microstructure of LiCoO₂ cathode materials[J]. Solid State Ionics, 2001, 139(1): 47-56.
- [21] Fang T, Duh J G, Sheen S R. LiCoO₂ cathode material coated with nano-crystallized ZnO for Li-ion batteries[J]. Thin Solid Films, 2004, 469/470(1): 361-365.
- [22] 刘景, 温兆银, 吴梅梅, 顾中华, 曹佳弟, 林祖缙. LiCoO₂ 正极材料的络合法合成及其电化学性能研究 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(6): 1157-1162.
LIU Jing, WEN Zhao-yin, WU Mei-mei, GU Zhong-hua, CAO Jia-di, LIN Zu-xiang. Synthesis by a complexation route and characterization of LiCoO₂ cathode materials [J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(6): 1157-1162.
- [23] Jeong W T, Lee K S. Electrochemical cycling behavior of LiCoO₂ cathode by mechanical alloying of hydroxides[J]. J Power Sources, 2002, 104(1): 195-200.

(编辑 龙怀中)