第 48 卷第 2 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 2
2020 年 2 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　February，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190390

从废铜屑和铜线路板蚀刻废液中回收提取四面体 CuCl 及其储锂性能

朱　境[1]，侯宏英[1]，刘显茜[2]，姚　远[1]，邱进旭[1]，王　雷[1]

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院，昆明 650093；2. 昆明理工大学机电工程学院，昆明 650093)

摘　要：通过一步归中反应同时回收含铜蚀刻废液与金属铜边角料得到 CuCl 四面体晶粒，并考察其电化学储锂性能。结果表明：四面体 CuCl 晶粒具有 4 个光滑的三角形表面及 6 个等长的棱；即使在 10 C 循环 2 000 圈，CuCl 负极的可逆放电比容量仍能稳定在 101.8 mAh/g，高于同样条件下石墨负极的放电比容量，表现了良好的大倍率长循环储锂稳定性。该结果有助于推进废铜资源的循环经济模式和可持续能源的发展。

关键词：氯化亚铜；废铜；蚀刻废液；锂离子电池；负极材料；回收
中图分类号：O646　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0169–05
网络出版时间：2019–12–13



Extraction and Electrochemical Li-Storage Performance of Tetrahedron-Like CuCl from Waste Cu Scraps and Waste Copper Etchant

ZHU Jing[1], *HOU Hongying*[1], *LIU Xianxi*[2], *YAO Yuan*[1], *QIU Jinxu*[1], *WANG Lei*[1]

(1. Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Waste Cu scraps and waste copper etchant were simultaneously recycled in the form of tetrahedron-like CuCl crystal *via* one-step facile comproportionation reaction, and its electrochemical Li-storage performance was also evaluated. The results show that the resultant tetrahedron-like CuCl crystals possess four smooth triangular surfaces and six isometric sides. CuCl-based anode delivers a reversible discharge capacity of 101.8 mAh/g even cycling at 10 C for 2 000 cycles, which is greater than that of graphite anode under the same conditions, implying the satisfactory long term Li-storage cyclic stability at a high rate. These results could facilitate to promote the development of circular economy mode of waste Cu-based resources and sustainable energy.

Keywords: tetrahedron-like cuprous chloride; waste copper scraps; waste copper etchant; lithium ion battery; anode; recycle

金属铜具有良好的导电、导热、抗菌和机械性能，被广泛应用于电力、化工、厨具和机械等多种领域，但在加工过程中和退役后也不可避免地会产生大量的固体废金属铜[1–2]。此外，在生产铜印刷线路板过程中也会伴随着大量酸性蚀刻含铜废液的形成[3]。如果不及时合理回收这些含铜废弃物，会造成铜资源的浪费和环境污染[4]。因此，开展含铜废弃物的回收利用研究具有重要的环保意义。目前，通常采用湿法或干法工艺回收固体废铜资源，如采用酸浸出法回收废铜电路板或通过浮选法回收铜矿渣[5–6]。而针对含铜废液则往往通过化学沉淀、电还原、萃取等方法进行回收，如 Kobayashi 等通过酸碱中和反应从蚀刻废液中提取了氧化铜[7]；Sze 等通过萃取法从蚀刻液中回收得到了硫酸铜[8]。但值得注意的是，多数报道仅针对单一的废铜资源进行回收，而关于同时回收两种废铜资源的文献报

收稿日期：2019–06–08。　修订日期：2019–07–31。
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51566006 和 51363011)；云南省第十九批学术带头人资助项目。
第一作者：朱　境(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：侯宏英(1971—)，女，教授，博士研究生导师。

Received date: 2019–06–08.　**Revised date:** 2019–07–31.
First author: ZHU Jing (1994–), male, Master candidate.
E-mail: zhujkmust@163.com
Correspondent author: HOU Hongying (1971–), female, Professor.
E-mail: hongyinghou@kust.edu.cn

道还比较少。此外，作为一种重要的精细化工产品，CuCl 在石油、能源、冶金和医疗等行业中应用广泛。用作锂离子电池负极材料时，可基于转换反应机理而具备储锂活性，理论比容量为 269.4 mAh/g，如在充/放电倍率为 0.4 C 和 2 C 分别循环 50 圈和 100 圈后，其放电比容量分别为 201.4 mAh/g 和 171.8 mAh/g[9–10]。为此，通过蚀刻含铜废液与废金属铜在 NaCl 溶液中的一步归中反应，同时从废铜屑和蚀刻含铜废液中提取了四面体 CuCl 晶体，并考察其电化学储锂性能。

1 实验

1.1 废金属铜和蚀刻废液的回收

废铜主要来自废旧锂离子电池中的铜箔集流体或裁剪铜箔集流体过程中产生的铜边角料，墨绿色铜印刷线路板蚀刻废液由河南焦作禹沁电子有限公司提供，通过电感耦合等离子体发射光谱技术(ICP–OES) (Prodigy Leeman USA)测定了废液中铜离子的浓度为 95 g/L。将 0.5 g 处理干净并剪碎的废铜屑和 0.8 g NaCl 同时加入到 5 mL 铜印刷线路板蚀刻废液中，反应 10 min 后，过滤除去残留铜屑。然后加入 50 mL 蒸馏水稀释可得到白色沉淀，过滤并依次用 10% HCl 和无水乙醇清洗，真空干燥后备用。

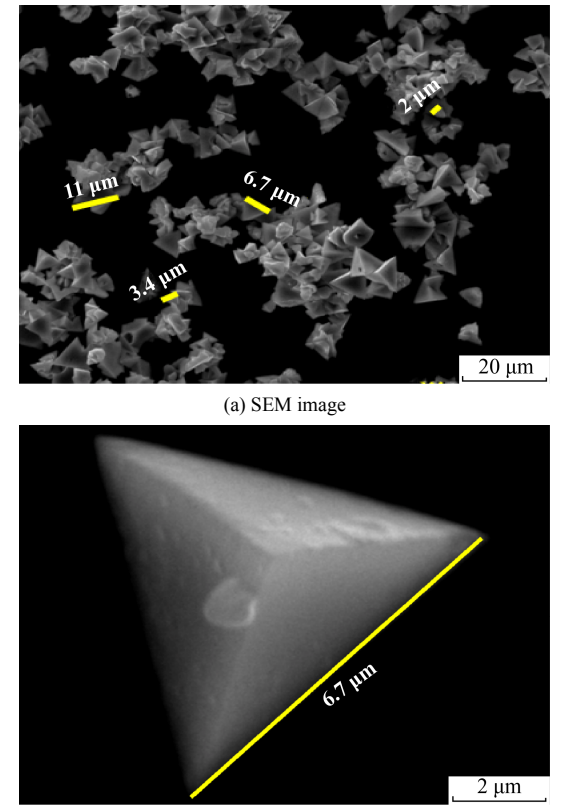
1.2 样品表征及电化学测试

分别采用扫描电子显微镜(Quanta 200, FEI, USA)、透射电子显微镜(JME–2100 JEOL Japan)、X 射线能量色散光谱仪(Apollo, EDAX, USA)(EDS)、X 射线衍射仪(TTR III, Rigaku, Japan)研究样品的微观形貌、化学元素组成及晶相结构。将含有 70% CuCl 粉末、20%乙炔黑和 10%聚偏氟乙烯的电极浆液涂覆在干净的铜箔集流体一侧表面上，干燥后得到 CuCl 电极片，其中 CuCl 的担载量约为 0.56 mg/cm^2。同时，将含有 80%商业石墨粉、10%乙炔黑和 10%聚偏氟乙烯的电极浆液涂覆在干净的铜箔集流体一侧表面上，干燥后得到石墨电极片，其中商业石墨的担载量约为 1.12 mg/cm^2。将所制备的两种电极片分别与锂箔、商品 Celgard2400 型多孔膜一起，在充满高纯氩气的手套箱中组装 CR2025 型扣式电池后，采用恒流充放电法测试并比较其充/放电性能，其中电解液为含 1 mol/L $LiPF_6$ 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯溶液(体积比 1:1)。最后采用电化学工作站(Princeton Parstat 4000，USA)测试 CuCl 负极的循环伏安(CV)曲线和交流阻抗谱(EIS)。

2 结果与讨论

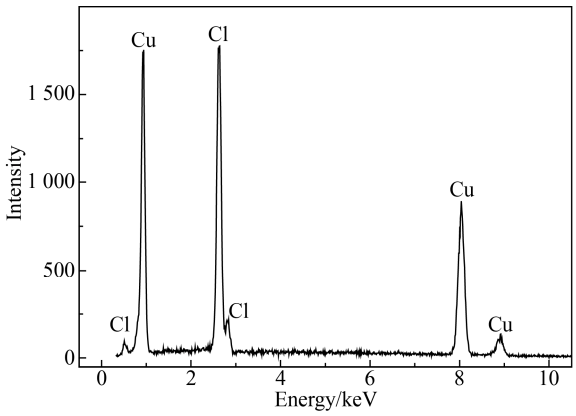
2.1 SEM-EDX 分析

图 1 为 CuCl 粉末的 SEM 照片和相应的元素能谱。由图 1a 可知，CuCl 粉末是由粒径大小不等的规则四面体状微粒堆积而成，棱长为 2~11 μm。由图 1b 中单个四面体状 CuCl 晶粒的形貌可知，该晶粒具有 4 个光滑的三角形表面和 6 个 6.7 μm 长的棱。由图 1c 中的元素能谱可知，出现了与 Cu、Cl 元素相对应的峰，不含其它杂质元素，表明 CuCl 粉末的纯度较高。



(a) SEM image

(b) Locally enlarged image



(c) EDS spectrum

图 1 四面体 CuCl 的 SEM 照片和 EDS 谱

Fig. 1 SEM images and EDS spectrum of the tetrahedron-like CuCl powders

2.2 XRD 分析

由图 2 中 CuCl 粉末的 XRD 谱可知，在 2θ =28°、47°和 56°检测到 3 个衍射峰，根据文献，可将这 3 个衍射峰分别归属为 CuCl 的(111)、(220)和(311) 3 个晶面。此外，衍射峰强且尖锐，表明结晶性好[11]。

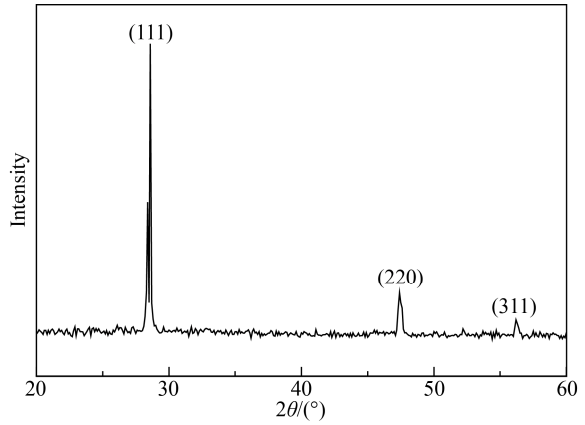
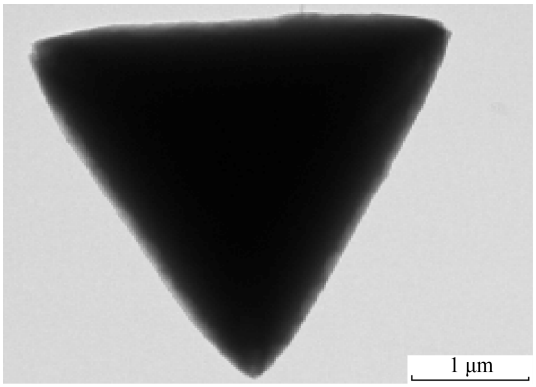


图 2　四面体 CuCl 晶体的 XRD 谱

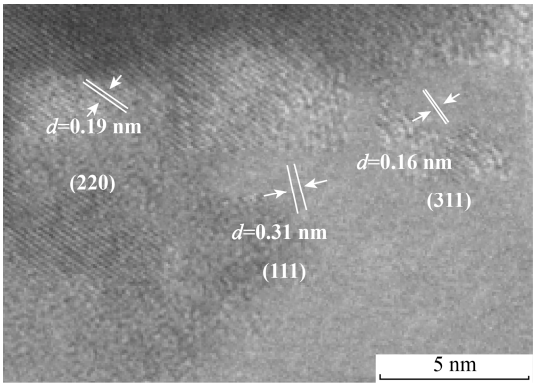
Fig. 2　XRD pattern of the tetrahedron-like CuCl crystal

2.3 TEM 观察

图 3 为 CuCl 粉末的 TEM 照片，其中图 3a 展示了单个正四面体状 CuCl 晶粒的透射电镜照片，该四面体的棱长约为 3.4 μm。由图 3b 中的高分辨率 TEM 照片可知，出现了 3 个 0.31、0.19 nm 和 0.16 nm 的晶面间距，分别对应于 CuCl 的(111)、(220)和(311)晶面。显然，TEM 结果与 SEM 照片、XRD 谱吻合良好。



(a) TEM image



(b) HRTEM image

图 3　四面体 CuCl 的 TEM 照片

Fig. 3　TEM images of tetrahedron-like CuCl powders

2.4 CuCl 负极的电化学储锂性能

图 4a 为 CuCl 和商业石墨负极在 2C 倍率时的首次充/放电曲线。由图 4 可知，CuCl 负极的初始放电比容量为 169.9 mAh/g，低于石墨负极的 292.9 mAh/g，但与文献报道结果相当[9–10]。然后进一步测试了两种负极材料在 2 C、5 C、7 C 和 10 C 倍率分别循环 500 圈、1 000 圈、1 000 圈和 2 000 圈时的充/放电性能，如图 4b、图 4c 和图 4d 所示。由图 4b 可知，CuCl 负极的放电曲线在 1.58~1.34 V 之间的区域对应于 CuCl 与 Li^+ 之间的转化反应，在 0.56~0.29 V 之间的区域与 SEI 膜的形成相对应。CuCl 负极在不同倍率时的可逆放比电容量分别稳定在 176.6，140.2，132.3 mAh/g 和 101.9 mAh/g，而商业石墨负极的可逆放电比容量分别稳定在 252.1，109.4，99.3 mAh/g 和 64.9 mAh/g。与商品石墨负极相比，CuCl 负极除了在 2 C 时的可逆放电比容量较低外，在其它 3 个较高倍率(5 C，7 C 和 10 C)时的可逆放电容量均高于商业石墨负极，表现了良好的大倍率长循环储锂稳定性(图 4d)。规则的四面体形貌可能提供了较大的开放空间、有利于促进电解液渗透和快速的离子/电子扩散、改善 CuCl 负极循环稳定性。

图 5a 为 CuCl 负极在不同扫描速率时的 CV 曲线。分别在电压为 1.4 V 和 2.7 V 时出现了一对还原/氧化峰，归因于 CuCl 与 Li^+之间的可逆转化反应；而在电压为 0.3 V 和 2.0 V 时的还原/氧化峰与 SEI 膜的形成与分解过程相对应[12]。

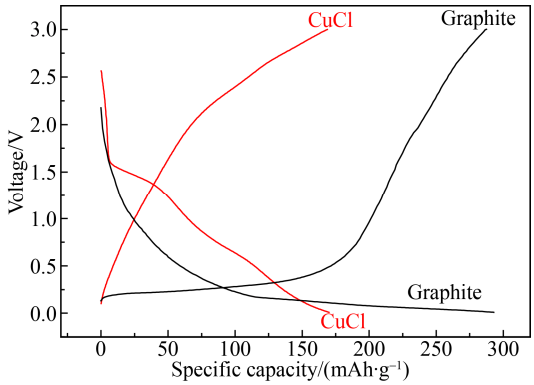
随着扫速的增加，浓差极化也渐渐增大，氧化峰和还原峰逐渐向两端移动，峰间距逐渐增加。CV 曲线的总电荷存储量主要包括 Faraday 过程和非 Faraday 过程，其中 Faraday 过程通常包括电极的表面赝电容过程和体相扩散控制的电荷转移过程，而非 Faraday 贡献主要来自双电层效应。进一步，Faraday 过程的贡献可以根据公式(1)计算[13]：

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (1)$$

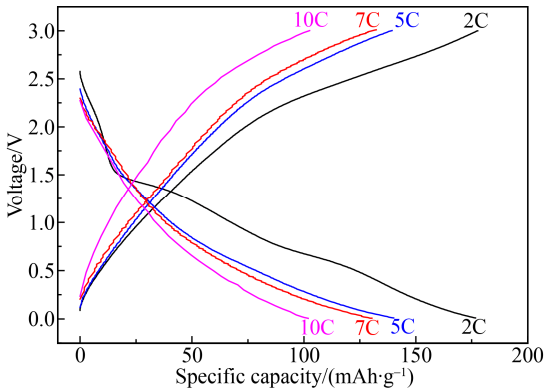
其中：$i(V)$为在某一电位时的总电流，v 为扫描速率，k_1 和 k_2 为常数，$k_1 v$ 和 $k_2 v^{1/2}$ 分别对应于赝电容贡献和体相扩散贡献。上式与 $v^{1/2}$ 相除后可得式(2)：

$$i(V)/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (2)$$

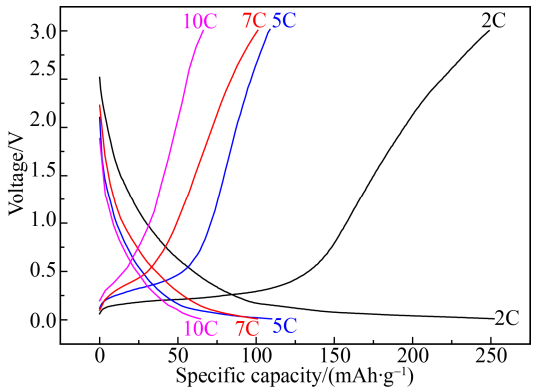
将不同电位时的 $i(V)/v^{1/2}$ 和 $v^{1/2}$ 进行关联，如图 5b



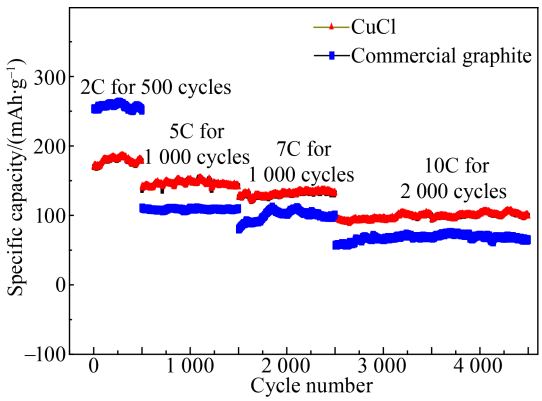
(a) Initial charge/discharge profiles of both anodes



(b) Representative charge/discharge profiles of CuCl anode



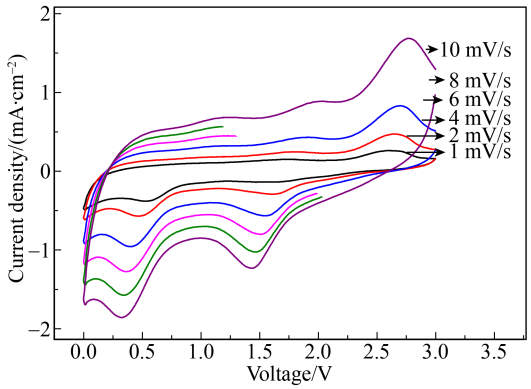
(c) Representative charge/discharge profiles of graphite anode



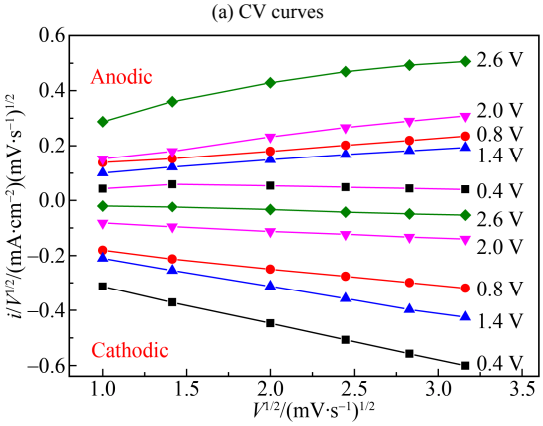
(d) Cyclic performance

图 4 CuCl 和商业石墨负极在不同倍率时的电化学性能

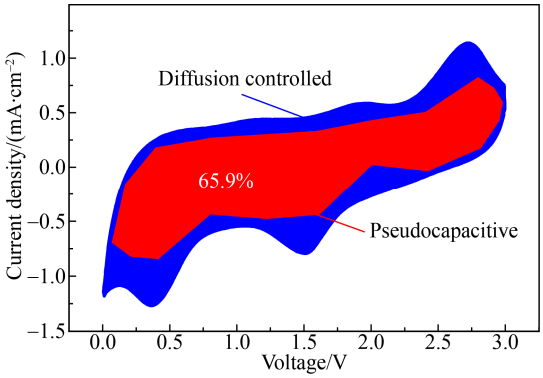
Fig. 4 Electrochemical performances at the various rates of CuCl and commercial graphite anodes



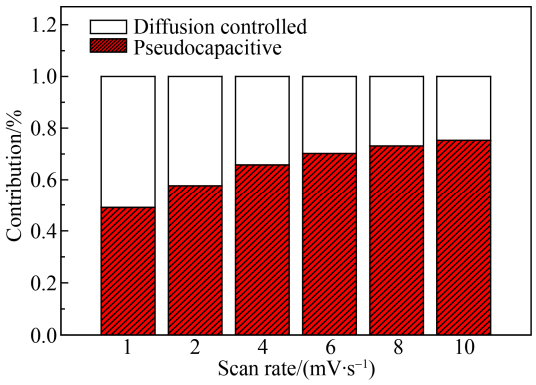
(a) CV curves



(b) Linear relationship between $i(V)/v^{1/2}$ and $v^{1/2}$



(c) Percentage of pseudocapacitive current at 4 mV/s



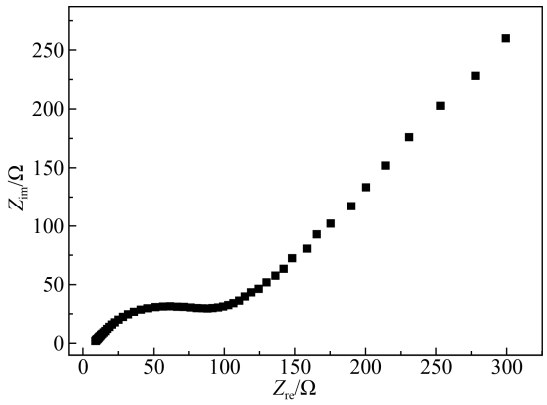
(d) Percentage of pseudocapacitive current at different scan rates

图 5 CuCl 负极在不同扫速时的 CV 曲线，$i(V)/v^{1/2}$ 和 $v^{1/2}$ 之间的线性关系及赝电容电流的百分比

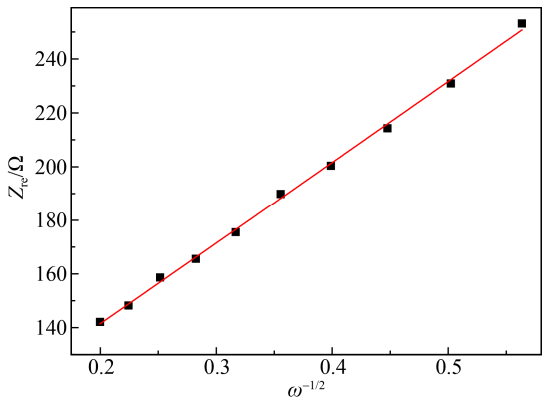
Fig. 5 CV curves, linear relationship between $i(V)/v^{1/2}$and $v^{1/2}$, the percentage of the pseudocapacitive current of the CuCl anode at different scanning rates

所示，可得到 k_1、k_2 及不同扫速时两个过程的贡献比，如图 5c 和 5d 所示。当扫速为 4 mV/s 时，赝电容过程占总电荷存储的贡献比为 65.9%，而扩散过程的贡献百分比为 34.1%(图 5c)。同理，在扫速分别为 1、2、4、6、8 mV/s 和 10 mV/s 时的赝电容贡献比分别为 49.1%、57.7%、65.9%、70.2%、73.2%和 75.3%，如图 6d 所示。显然，扫描速率越大，赝电容贡献越大，即在较大的扫描速率时，电流主要来自 CuCl 负极的表面赝电容效应[14]。

由图 6a 中 CuCl 负极的交流阻抗 Nyquist 谱可知，电极的内阻(R_s)与电荷转移电阻(R_{ct})分别为 8.9 Ω 和 88.2 Ω。图 6b 为 Z_{re} 与 $\omega^{-1/2}$ 的线性关系图，根据曲线的斜率确定 Warburg 系数(σ)约为 300.6 Ω/s$^{1/2}$[15]。根据文献可计算锂离子扩散系数约为 3.7×10^{-10} cm^2/s，高于 CuS 负极的锂离子表观扩散系数 1.98×10^{-11} cm^2/s，表明 CuCl 负极具有较好的电化学反应动力学[12, 16]。



(a) Nyquist plot



(b) Linearrelationship between Z_{re} and $\omega^{-1/2}$

图 6　CuCl 负极的电化学交流阻抗谱图及 Z_{re} 和 $\omega^{-1/2}$ 之间的线性关系

Fig. 6　EIS and the linear relationship between Z_{re} and $\omega^{-1/2}$ of CuCl anode

3　结论

通过一步归中反应，从两种工业含铜废料(废铜屑和酸性蚀刻废液)提取了具有光滑表面的规则四面体形貌的 CuCl 粉末，且 CuCl 负极表现了良好的大倍率长循环储锂稳定性。该结果将为废铜资源的循环经济模式和可持续能源产业的发展提供新的视角。

参考文献:

[1] 陈君华, 王飞, 陈忠平, 等. 铜银改性六方介孔硅材料的结构及抗菌性能[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(5): 760–766.
CHEN Junhua, WANG Fei, CHEN Zhongping, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(5): 760–766.

[2] 尚郑平, 王项, 范国栋, 等. 铜铝复合材料生产与应用[J]. 中国有色金属, 2014, 13(1): 45–46.
SHANG Zhengping, WANG Xiang, FAN Guodong, et al. Chin J Nonferrous Met (in Chinese), 2014, 13(1): 45–46.

[3] YU M, ZENG X, SONG L, et al. Examining regeneration technologies for etching solutions: A critical analysis of the characteristics and potentials[J]. J Clean Prod, 2016, 113(1): 973–980.

[4] KOBAYASHI T, KANO K, SUZUKI T, et al. Novel on-site cupric oxide recovery process from waste containing copper[J]. Jpn J Appl Phys, 2013, 52(5): 5–6.

[5] 王治科, 武海丽, 叶存玲, 等. 过硫酸钠直接回收废电路板金属富集体中的铜[J].中国有色金属, 2015(10): 34–36.
WANG Zhike, WU Haili, YE Cunling, et al. Chin J Nonferrous Met (in Chinese), 2015(10): 34–36.

[6] 雷贵春. 铜渣回收工艺研究[J]. 新疆有色金属, 1998(2): 14–19.
LEI Guichun. Xinjiang J Nonferrous Met (in Chinese), 1998(2): 14–19.

[7] KOBAYASHI T, KANO K, SUZUKI T, et al. A novel technology for on-site cupric oxide recovery from cupric chloride etchant waste[J]. Water Sci Technol, 2011, 64(2): 416–427.

[8] SZE Y K, WONG J. A study of a solvent extraction method for the regeneration of ammoniacal etching solutions of copper[J]. Environ Technol, 1994, 15(8): 785–793.

[9] HOU H, YAO Y, LIU S, et al. Recycled tetrahedron-like CuCl from waste Cu scraps for lithium ion battery anode[J]. Waste Manage, 2017, 65(1): 147–152.

[10] LIU S, HOU H, LIU X, et al. Recycled hierarchical tripod-like CuCl from Cu-PCB waste etchant for lithium ion battery anode[J]. J Hazard Mater, 2016, 324(1): 357–364.

[11] 许万祥, 张卜升, 李波, 等. 海绵铜浸出液还原沉淀氯化亚铜[J]. 湿法冶金, 2015(4): 301–304.
XU Wanxiang, ZHANG Pusheng, LI Bo, et al. Hydrometal Chin (in Chinese), 2015(4): 301–304.

[12] LI H, WANG Y, HUANG J, et al. Microwave-assisted synthesis of CuS/graphene composite for enhanced lithium storage properties[J], Electrochim Acta, 2017, 225(1): 443–451.

[13] AUGUSTYN V, COME J, LOWE M A, et al. High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance[J]. Nat Mater, 2013, 12(6): 518–522.

[14] LU P, SUN Y, XIANG H, et al. 3D amorphous carbon with controlled porous and disordered structures as a high-rate anode material for sodium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(8): 1–8.

[15] MENG R, HOU H, LIU X, et al. High performance binder-free quaternary composite CuO/Cu/TiO_2NT/Ti anode for lithium ion battery[J]. Ceram Int, 2016, 42(1): 6039–6045.

[16] 侯宏英, 段继祥, 廖启书, 等. 多级 ZnO 纳米片/Fe 负极的制备及锂电性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 35–39.
HOU Hongying, DUAN Jixiang, LIAO Qishu, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 35–39.