

以废旧锂离子电池正极材料还原产物为原料熔盐合成钴酸锂循环利用

闫旭¹, 李继东¹, 李振², 王晓民²

(1. 辽宁科技大学材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051;

2. 辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室, 营口理工学院, 辽宁 营口 115014)

摘 要: 基于一种创新的废旧锂离子电池回收再合成的绿色循环路线, 以熔融 LiCl-KCl 作为熔盐介质, 废旧锂电池正极材料热还原转型产物 LiOH·H₂O 与 Co₂O₃ 为原料, 通过熔盐法合成了锂离子电池正极材料钴酸锂 LiCoO₂, 进而制备纽扣电池用以资源的循环利用。主要研究钴酸锂合成的反应动力学及反应条件对产物钴酸锂 LiCoO₂ 的材料结构、形貌结构的影响; 通过电化学分析手段对钴酸锂 LiCoO₂ 的电池性能进行测试表征。结果表明: 运用 Kissinger 法计算合成过程中的 3 个吸热反应过程的活化能依次为 34.212 00、168.539 25、221.261 81 kJ·mol⁻¹; 在 750 °C 焙烧 6 h, 产物 LiCoO₂ 具有良好的六方晶格结构; 在 0.2 C 倍率、测试电压范围在 2.4~4.2 V 的条件下对电池进行充放电及循环性能测试, 得出在 750 °C 焙烧 6 h 合成的 LiCoO₂ 制备出的实验电池, 其首次充放电比容量分别为 150 mA·h/g 和 147 mA·h/g, Coulombic 效率为 98%, 循环充放电 50 次之后的放电比容量仍有 129 mA·h/g; 经过倍率循环后电池仍有较好的充放电性能。

关键词: 锂离子电池; 熔盐合成; 钴酸锂; 回收

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1680-09

网络出版时间: 2023-06-09



Performance of Recycled Lithium Cobalt Oxide Synthesized with Molten Salt of Cathode Material Reduction Product of Waste Lithium Battery

YAN Xu¹, LI Jidong¹, LI Zhen², WANG Xiaomin²

(1. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China; 2. Key Laboratory of Synthesis and Separation of Chemical Auxiliaries in Liaoning Province, Ying Kou Institute of Technology, Yingkou 115014, Liaoning, China)

Abstract: Based on an innovative green recycling route for recycling and re-synthesis of spent lithium-ion batteries, LiCoO₂ was synthesized by a molten salt method with LiCl-KCl as a molten salt medium and LiOH·H₂O and Co₂O₃ as raw materials, and then the button batteries were prepared for resource recycling. The reaction kinetics of lithium cobalt oxide synthesis and the effect of reaction conditions on the structure and morphology of LiCoO₂ were investigated. The battery performance of LiCoO₂ was characterized by electrochemical analysis. The results show that the activation energies of the three endothermic reaction processes in the synthesis calculated by the Kissinger model are 34.212 00, 168.539 25 kJ/mol and 221.261 81 kJ/mol, respectively. The product of LiCoO₂ has a good hexagonal lattice structure when calcined at 750 °C for 6 h. The charge-discharge and cycle performance of the battery were tested at 0.2 C rate and 2.4~4.2 V. The experimental battery prepared by LiCoO₂ calcined at 750 °C for 6 h has the first charge-discharge specific capacity of 150 mA·h/g and 147 mA·h/g, the Coulombic efficiency is 98%, and the discharge specific capacity after 50 cycles of charge and discharge is still 129 mA·h/g. The battery still has a good charge and discharge performance after rate cycle.

Keywords: lithium-ion battery; molten salt synthesis; lithium cobalt oxide; recovery

锂离子电池从投入商业化之后, 因其具有高能量密度、高工作电压、没有记忆效应、对使用温度

要求低、充放电速度快、低放电频率、长寿命次数、对环境污染小和较高稳定性等特有优势, 被大量应

收稿日期: 2022-12-08。 修订日期: 2022-12-22。

基金项目: 辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室项目(ZJNK2107); 辽宁省自然科学基金指导计划(2019-ZD-0367)。

第一作者: 闫旭(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李继东(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-12-08. Revised date: 2022-12-22.

First author: YAN Xu (1998—), male, Master candidate.

E-mail: yanxu813@qq.com

Correspondent author: LI Jidong (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lijidong1014@163.com

用于小型电话、笔记本电脑、录像机和数码产品等移动电子设备,并也在工业、农业、手工业甚至军工领域中逐渐取代传统电池^[1-3]。

但锂离子电池经过数百次充放电后,会产生电池鼓胀,钴酸锂的结构变形并失去活性,会导致电池的性能直线降低甚至失去性能;锂离子电池的使用寿命一般为 3~5 年^[4-7]。因而,随着锂离子电池的大量使用,在未来几年将会出现大量废旧电池。且锂离子电池正极材料中的稀有元素 Co 若处理不当,便会导致能源损耗和危害环境,因此对锂离子电池的回收再利用迫在眉睫^[8-10]。目前,锂离子电池正极材料的回收方法主要有 3 种:1) 火法冶金,又称高温法或者干法,高温熔融状态下通过加入碳粉还原剂进行碳热还原,从而获得有价金属;2) 湿法冶金,先对锂离子电池进行破碎分选等预处理,再经过溶解、浸出、分离、回收的处理过程后,得到有价金属,其中湿法浸出分为酸浸和碱浸后酸浸;3) 电极直接修复技术,将预处理获得的电极材料,通过摧毁粘结剂(PVDF)使正极材料和集流体分离,然后再加入一定的元素直接对电池正极材料进行修复和改性,使得正极材料满足电池性能要求^[11-14]。

锂离子电池正极材料合成方法有高温固相法、溶胶凝胶法、共沉淀法、喷雾干燥法等^[15-17]。当前的方法都有一些缺点,如需要长时间高温加热、混合不均匀、形状不规则、步骤复杂等^[18]。熔盐化合法是以 1 种或多种较低熔化温度的盐类充当反应介质,将介质盐与反应物混合后,加热使盐融化呈液态,使合成反应在液态环境中进行;反应结束后,将反应产物冷却,以适当的溶剂将介质盐充分溶解,经洗涤、过滤、烘干,便能获得相应产物^[19-20]。熔盐化合法因使用熔化温度较低的盐其融化后能为反应提供液态条件,让反应由固固反应转变为固液或液液反应,与上述方法相比具有以下优点:产物的结构更加完善,细腻程度高,产物纯净,性质稳定,成份均匀,颗粒分散性好,没有团簇;大大降低反应温度,较之固相合成法约下降了 200 °C,节能环保,操作简便,生产成本低^[21-23]。因此采用熔盐法合成 LiCoO₂,选择的熔盐为 LiCl-KCl 混合熔盐,其熔点较低,并且 LiCl 是一种非氧化性助熔剂,同时作为一种良好的矿化剂,能够得到结晶良好的氧化物^[24]。

基于本课题组提出一种创新的废旧锂离子电池回收利用再合成的闭环路线,对废旧电池通过煅烧、酸浸、纯化、过滤、结晶获得废旧 LiCoO₂,再对废

旧 LiCoO₂ 进行碳热还原,得到还原产物 Co₂O₃ 及 Li₂CO₃,利用阳离子膜电解方法电解 LiCO₃ 制备 LiOH·H₂O。在此基础上,采用熔盐合成方法来合成高性能锂离子电池正极材料 LiCoO₂,研究以 LiOH·H₂O 与 Co₂O₃ 为原料、LiCl-KCl 为混合熔盐介质高温化合制备 LiCoO₂ 的实验过程及后续对合成 LiCoO₂ 的性能进行测试。

1 实验

1.1 制备

将 LiCl-KCl (分析纯,99%)、自制的前驱体 LiOH·H₂O 和 Co₂O₃ 以摩尔比 4.0:1.1:0.5 混合,其中 Li/Co 为 1.1:1.0 (为保证 Co₂O₃ 完全反应,将 LiOH·H₂O 过量 10%)混合粉体置于研钵,研磨均匀后放入刚玉坩埚中,用管式电阻炉在空气气氛下以 650、700、750 °C 或 800 °C 分别加热混合粉体 2、4、6 h 或 8 h,随后冷却至室温,经过去离子水水洗涤去除多余的 LiCl-KCl 和 LiOH,再经过过滤、真空干燥箱烘干获得反应产物。产物合成工艺条件为:20 °C/min 速率提升至 650、700、750、800 °C,保温 2、4、6、8 h,自然冷却缓慢降到室温。

1.2 反应动力学热分析及产物定性、观察形貌

采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Pyris TG-DSC 联用热分析仪,在空气气氛下对均匀研磨后的反应物,进行热重(TG)-差热(DSC)分析,研究 LiCoO₂ 合成过程中各阶段的反应步骤并计算各个阶段反应的表观活化能 E 、反应级数 n 及指前因子 A 。

XRD 表征采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 自动 X 射线衍射仪上进行,Cu 靶,入射波长 1.541 8 nm,石墨单色器,40 kV,100 mA,扫描范围 10°~90°,扫描时间 2 min,对反应产物进行定性分析、物相鉴定。SEM 测试采用荷兰 PHILIPS XL 30 ESEM 扫描电子显微镜,加速电压 20 kV,观察产物组织形貌结构。

1.3 组装实验电池

LiCoO₂ 在正极材料中的质量占比为 80%。将乙炔黑用作导电剂,其质量占比 10%;聚偏二氟乙烯 PVDF 为粘结剂,其质量为 10%。采用铝箔做正极材料的集流体。将 LiCoO₂、乙炔黑、PVDF 和 N-甲基吡咯烷酮经过电磁搅拌均匀后,将其用涂覆机涂覆在铝箔上确保均匀,真空干燥箱 120 °C 干燥,压片机切为直径 10 mm、厚度为 0.1 mm 的电极片,记录其重量。精准控制正极片制备过程,制备的电极片面积、厚度保证相同,避免其他因素作用测试效果。在水和氧气含量都小于等于 0.000 5%的惰性

气体手套箱中, 负极材料采用金属锂片, 用聚丙烯微孔薄膜作为隔膜, 以 1 mol/L LiPF_6 /(EC+DEC) (质量比 1:1) 为电解液, 将它们装配成实验电池, 密封实验电池并静置 12 h。

1.4 对电池进行电池性能测试

充放电性能、循环性能测试对实验电池在 0.2 C 倍率、测试电压范围为 2.4~4.2 V 的条件下采用武汉蓝电电池测试系统进行测试。

倍率性能测试分别在 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 C 不同倍率下对实验电池进行测试, 每个倍率下各充放电 5 圈, 电压范围为 2.4~4.2 V。

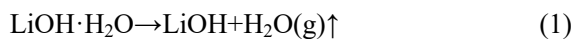
交流阻抗测试对实验电池在 0.2 C 倍率, 频率范围在 0.1 Hz~100 kHz, 振幅为 5 mV 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 热分析研究反应动力学

合成钴酸锂采用的是高温熔盐法, 是将反应物混合之后与选择的熔盐介质进行高温焙烧。焙烧方案对于合成钴酸锂起着至关重要的作用, 产物钴酸锂好坏直接关系到后续的组装电池的性能。譬如, 钴酸锂中的锂元素在过高的温度下会存在不稳定现象, 改变钴酸锂的结构, 进而使得电池性能下降, 因此探究合成钴酸锂的焙烧方案即高温熔盐下的反应动力学分析十分关键。本工作采用的是非等温法的多重升温速率的 TG-DSC 热分析手段对高温熔盐法合成钴酸锂的反应动力学进行探究, 根据动力学的相关文献, 采用 Kissinger 法对合成反应进行动力学参数的计算。

图 1 为 LiCl-KCl 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 Co_2O_3 混合物的 TG-DSC 曲线。由图 1 可见, 从室温到 333 °C 出现质量损失, 并在 95.1 °C 附近有股吸热峰, 这主要是由于 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 吸收热量发生分解反应析出结晶水造成的, 反应方程为:



在 421 °C 附近有强烈的吸热峰, 主要是因为 LiOH 吸收热量发生相变, 变成熔融状态, 反应方程为:



从 440 °C 到 639 °C 出现质量损失, 并在 468 °C 附近有股吸热峰, 主要是因为 LiOH 吸收能量与 Co_2O_3 发生反应生成 LiCoO_2 , 反应方程为:



之后没有吸热放热现象, 说明随后 LiCoO_2 晶格结构稳定, 并慢慢生长完整。

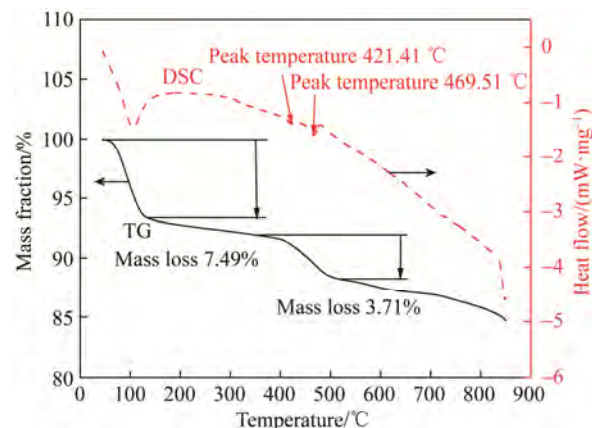


图 1 LiCl-KCl 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 Co_2O_3 混合物的 TG-DSC 曲线(空气气氛, 15 K/min)

Fig. 1 TG-DSC curves of mixture of LiCl-KCl , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and Co_2O_3 (air atmosphere, 15 K/min)

图 2 为不同升温速率下钴酸锂的 DSC 曲线。由图 2 可见, 在 4 次 DSC 测量中, 都出现了 3 个吸热峰。运用 Kissinger 法计算合成钴酸锂的反应动力学相关数据^[13, 25-30]。

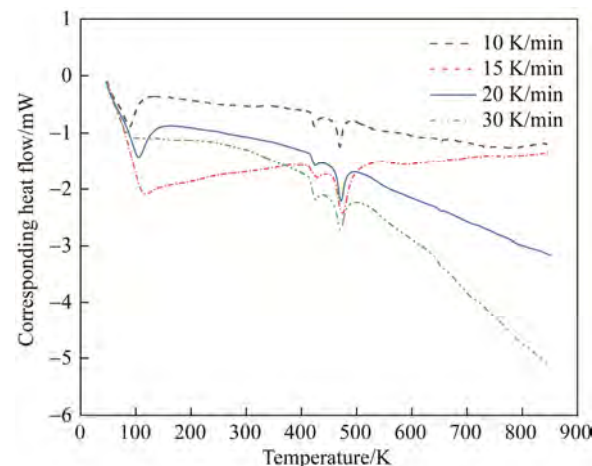


图 2 为不同升温速率下钴酸锂的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of lithium cobalt oxide at different heating rates

差热实验测得了 4 种升温速率下的 3 个吸热峰的峰值温度, 根据 Kissinger 法, 以 $\ln(\beta/T_{\text{max}}^2)$ 对 $1/T_{\text{max}}$ 作图(T_{max} 为峰值温度)可得到 1 条直线, 通过斜率 $k = -E/R$ 计算各个吸热峰的活化能, 给出了 3 个峰的 $\ln(\beta/T_{\text{max}}^2) - 1/T_{\text{max}}$ 图, 如图 3。

根据每个峰的起始温度和终止温度, 计算峰型因子并求出反应级数 n 。

$$n = 1.26I^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Kissinger 认为, $n(1 - \alpha_{\text{max}})^{n-1}$ 与 β 无关, 其值近似等于 1, 因此, 从动力学公式可知

$$\frac{E}{RT_{\max}^2} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right) \quad (5)$$

式中： E 为活化能； R 为摩尔气量常数； A 为指前因子； α 为反应度。

两边取对数，即 Kissinger 方程：

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\max i}^2}\right) = \ln\frac{A_k R}{E_k} - \frac{E_k}{R} \frac{1}{T_{\max i}} [i=1,2,3,4] \quad (6)$$

式中： β 为升温速率； E 为活化能，由式(5)计算得出； $T_{\max}$ 为峰值温度。动力学参数计算结果见表 1。

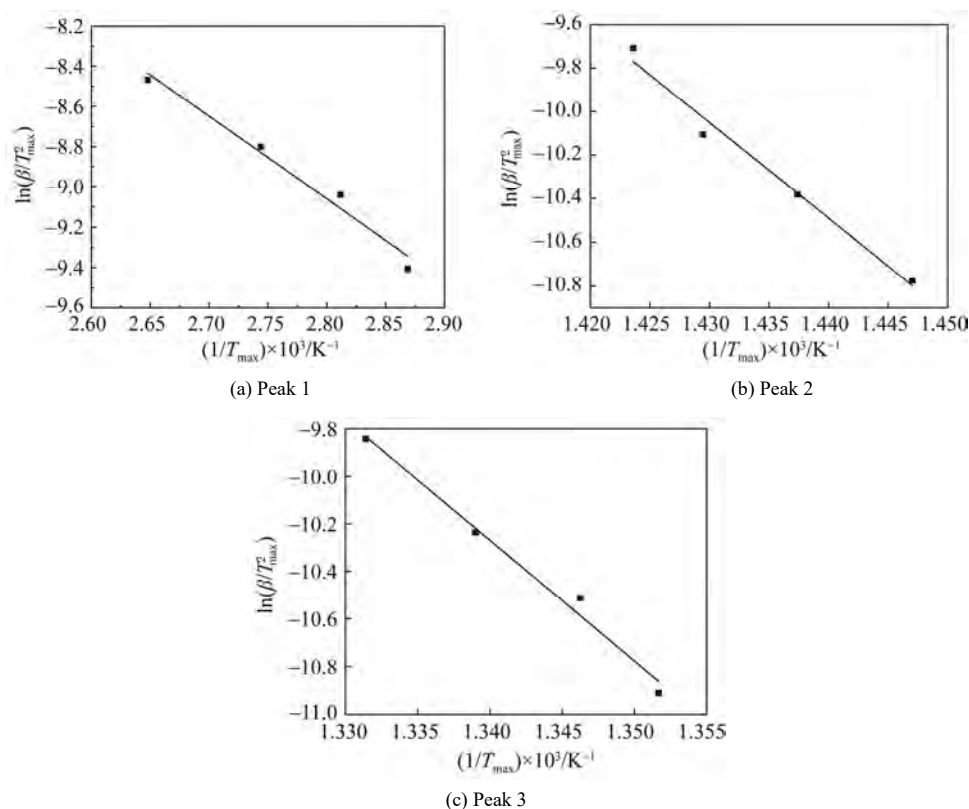


图 3 用 Kissinger 法分析 3 个吸热峰在不同升温速率下的 $\ln(\beta/T_{\max}^2) - 1/T_{\max}$
Fig. 3 Analysis of $\ln(\beta/T_{\max}^2) - 1/T_{\max}$ of two endothermic peaks at different heating rates by Kissinger method

表 1 不同升温速率下的峰值温度 $T_{\max}$ 、活化能 E 、峰型因子 I 、反应级数 n 及指前因子 A

Table 1 Peak temperature $T_{\max}$, activation energy E , peak factor I , reaction order n and pre-exponential factor A at different heating rates

Peak No.	$\beta/(\text{k}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_{\max}/\text{K}$	I	n	$A/10^{-4}$
1 ($k_1=4.115$ $E_1=34.212 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $r=0.988$)	10	348.593	0.876	1.179	3.426
	15	355.673	2.330	1.923	3.294
	20	364.457	1.236	1.401	3.121
	30	377.679	1.536	1.561	2.909
	Ave.			$n_{\text{av}}=1.516$	$A_{\text{av}}=3.187$
2 ($k_2=20.271$ $E_2=168.539 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $r=0.991$)	10	417.926	2.018	1.790	1.213
	15	423.563	1.581	1.584	1.776
	20	427.418	1.734	1.659	2.323
	30	429.294	1.229	1.397	3.452
	Ave.			$n_{\text{av}}=1.607$	$A_{\text{av}}=2.191$
3 ($k_3=26.613$ $E_3=221.261 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $r=0.993$)	10	465.673	0.888	1.187	1.301
	15	469.652	1.012	1.267	1.918
	20	473.679	0.919	1.208	2.513
	30	477.938	0.942	1.223	3.491
	Ave.			$n_{\text{av}}=1.221$	$A_{\text{av}}=2.306$

Satanva 认为: 将时间分割成无限小时, 非等温过程能够视为等温过程^[25]。根据质量作用定律 $\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n$, Arrhenius 公式 $k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ 和得到的动力学数据, 3 个吸热峰的速率方程分别为:

$$\text{Peak 1: } \frac{d\alpha}{dt} = 3.187 \times 10^4 e^{-\frac{34.212}{RT}} (1-\alpha)^{1.516} \quad (7)$$

$$\text{Peak 2: } \frac{d\alpha}{dt} = 2.191 \times 10^3 e^{-\frac{168.539}{RT}} (1-\alpha)^{1.607} \quad (8)$$

$$\text{Peak 3: } \frac{d\alpha}{dt} = 2.306 \times 10^3 e^{-\frac{221.261}{RT}} (1-\alpha)^{1.221} \quad (9)$$

2.2 XRD 及 SEM 产物定性及结构表征

固定焙烧时间条件不变, 选择焙烧温度在 650、700、750 °C 或 800 °C 的空气气氛下分别加热混合物, 分离合成的钴酸锂后, 进行 XRD 检测得到的结果如图 4, 再利用 JADE6.5 软件分析实验产物的 XRD 谱, 并且重复此过程 3 次, 最后将实验结果取平均值, 以保证减小实验误差, 产物钴酸锂的晶格常数 a 、 c 、 c/a 、 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的值与国产标准 LiCoO₂ 的晶格常数的值, 分别列于表 2。

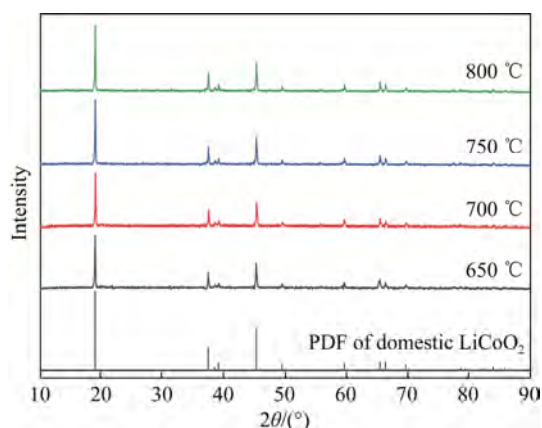


图 4 不同焙烧温度合成的 LiCoO₂ 的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of LiCoO₂ synthesized at different calcination temperatures

表 2 不同焙烧温度下 LiCoO₂ 和国产常规 LiCoO₂ 的晶格参数
Table 2 Lattice parameters of lithium cobalt oxide and domestic conventional lithium cobalt oxide at different calcination temperatures

Sample	$T/^{\circ}\text{C}$	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
LiCoO ₂	650	2.817	14.052	4.988	2.593
	750	2.816	14.054	4.991	2.619
	800	2.815	14.050	4.991	3.192
	850	2.816	14.054	4.991	3.129
Domestic LiCoO ₂		2.817	14.052	4.988	1.603

a and c are lattice constants; c/a is the interlayer spacing of LiCoO₂; $I_{(003)}/I_{(104)}$ is the degree of LiCoO₂ crystal integrity and positive ion arrangement order.

根据图 4 和表 2 可知, c/a 的值随着焙烧温度的升高而逐渐增大并在 750 °C 下达到最大值, c/a 的物理意义是 LiCoO₂ 的层间距, 数值越大, 代表容纳锂离子的空间也越大, 扩散速度加快, 对锂离子的嵌入和脱出有正向作用, 提高电池循环次数和比容量; 随着焙烧温度的升高, LiCoO₂ 的 (003) 衍射峰的峰值不断升高, 峰宽逐渐变细, 表示 LiCoO₂ 结晶度随着温度的升高不断提高, 其晶面形状更加规则且生长更好; 同时表示 LiCoO₂ 结晶完整程度和正离子排列有序度的比值 $I_{(003)}/I_{(104)}$, 随着温度升高而增大并在 750 °C 达到最大, 代表 LiCoO₂ 结晶越完整, 层状结构越好。

固定焙烧温度条件不变, 选择焙烧时间为 2、4、6 h 或 8 h 的条件下分别加热混合物, 分离合成的钴酸锂后, 进行 XRD 检测得到的结果如图 5, 再利用 JADE6.5 软件分析实验产物的 XRD 谱, 并且重复此过程 3 次, 最后将实验结果取平均值, 以保证减小实验误差, 产物钴酸锂的晶格常数 a 、 c 、 c/a 、 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的值与国产标准 LiCoO₂ 的晶格常数的值, 分别列于表 3。

由图 5 和表 3 可知, 在控制焙烧温度不变时, 晶格参数 c/a 与 LiCoO₂ 的 (003) 衍射峰的值基本没有

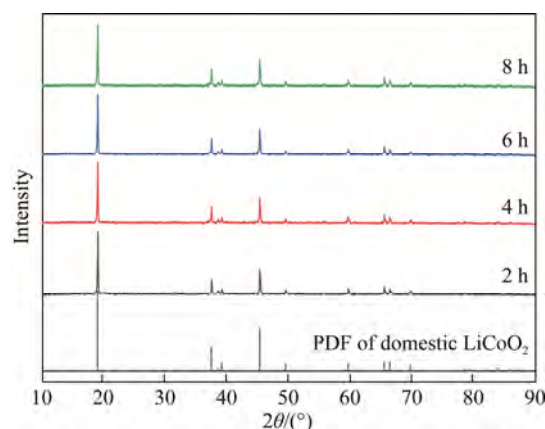


图 5 不同焙烧时间合成的 LiCoO₂ 的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of LiCoO₂ synthesized at different calcination temperature time

表 3 不同焙烧时间下 LiCoO₂ 和国产常规 LiCoO₂ 的晶格参数
Table 3 Lattice parameters of lithium cobalt oxide and domestic conventional lithium cobalt oxide under different calcination time

Sample	t/h	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
LiCoO ₂	2	2.815	14.050	4.991	3.187
	4	2.815	14.050	4.991	3.122
	6	2.815	14.050	4.991	3.561
	8	2.816	14.054	4.991	3.224
Domestic LiCoO ₂		2.817	14.052	4.988	1.603

随焙烧时间的增加而发生变化；而焙烧时间在 6 h 时， $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值达到最高，锂离子在其中的混排程度最低，表示 LiCoO_2 材料结晶完整程度和层状

结构在焙烧时间 6 h 最好最明显。

由图 6a~图 6d 可见，随着焙烧温度升高， LiCoO_2 分子的晶粒大小更加均匀，团簇现象减少，形貌更

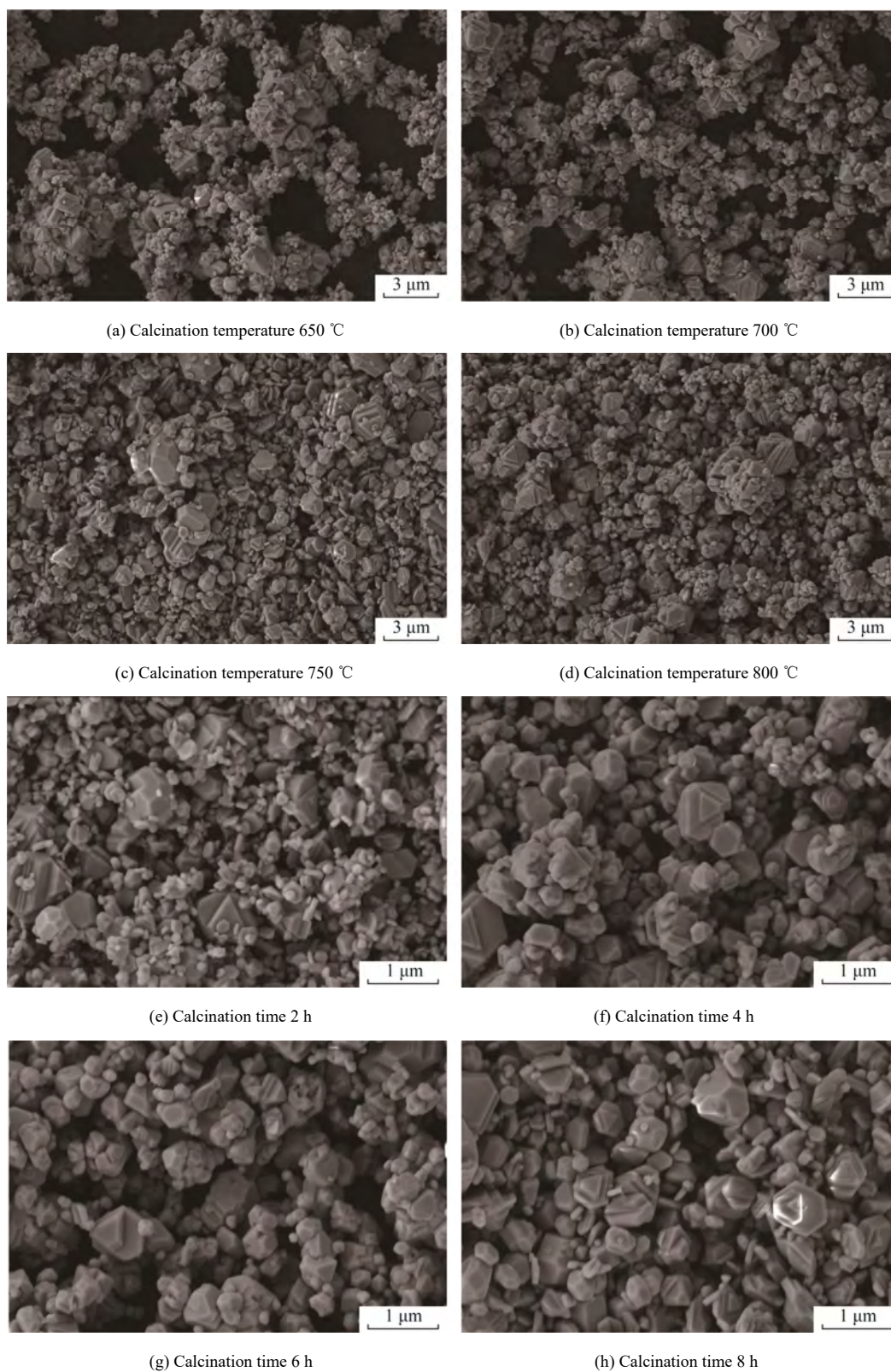


图 6 不同焙烧温度和时间 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of different calcination temperatures and time

加完整。由图 6e~图 6h 可见, 随着焙烧时间增长, LiCoO_2 晶粒尺寸逐渐减小, 颗粒表面更加平整, 晶面形状更加规则, 晶型发育更加完善。

2.3 电池性能测试

由图 7 可见, 焙烧温度 650、700、750、800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下制成的钴酸锂与国产钴酸锂制成电池的首次充电比容量分别为 128、138、150、147 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 134 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 放电比容量分别为 121、129、146、143 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 124 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$; 由图 8 可见, 在循环 50 次后, 焙烧温度 750 $^{\circ}\text{C}$ 下制成的 LiCoO_2 实验电池充放电比容量依旧能够保持 139 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 128 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, Coulombic 效率为 92.08%, 容量保持率为 87.67%; 进行倍率性能测试如图 9, 发现 750 $^{\circ}\text{C}$ 下制成的 LiCoO_2

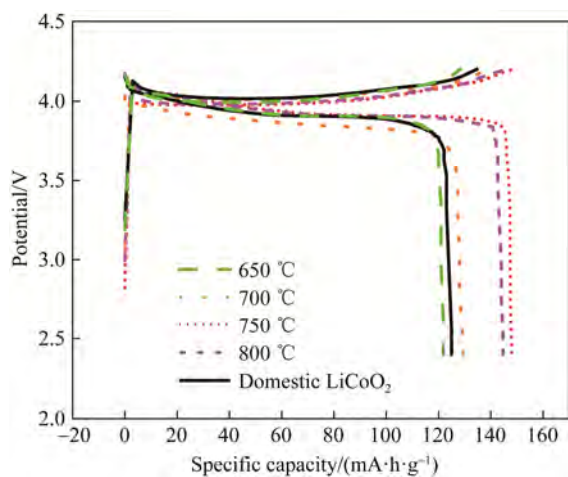


图 7 不同焙烧温度合成的 LiCoO_2 制成纽扣电池首次充放电曲线

Fig. 7 First charge-discharge curves of button battery made of lithium cobalt oxide synthesized by calcination at different calcination temperatures

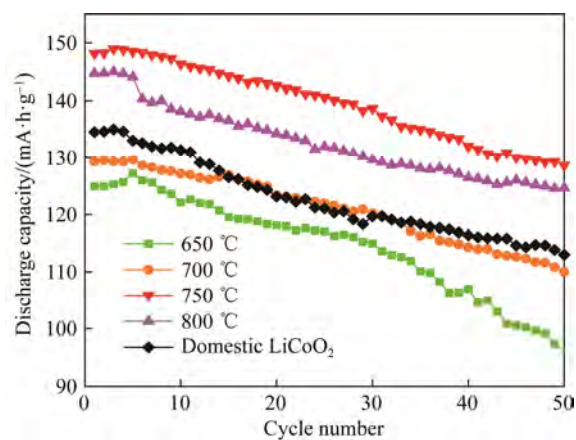


图 8 不同焙烧温度合成的 LiCoO_2 制成纽扣电池循环性能
Fig. 8 Cycle performance diagram of button battery made of LiCoO_2 synthesized at different calcination temperatures

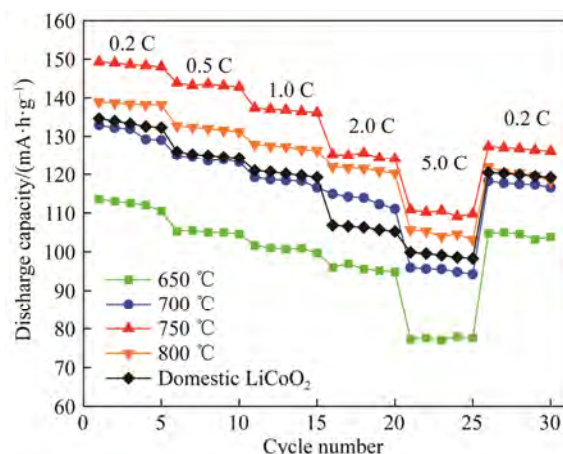


图 9 不同焙烧温度合成的 LiCoO_2 制成纽扣电池倍率性能
Fig. 9 Rate performance diagram of button battery made of LiCoO_2 synthesized at different calcination temperatures

实验电池比其他条件下具有良好的倍率循环性能。在此实验结果下, 750 $^{\circ}\text{C}$ 为 LiCoO_2 最佳的合成温度, 这与 XRD 谱和 SEM 照片中得到的结论相符合。

由图 10 可见, 焙烧时间 2、4、6、8 h 条件下制成的钴酸锂与国产钴酸锂制成电池的首次充电比容量分别为 134、138、150、147、134 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 放电比容量分别为 124、129、148、144、124 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$; 由图 11 可见, 在循环 50 次后, 焙烧时间 6 h 下制成的 LiCoO_2 实验电池充放电比容量依旧能够保持 140 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 129 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, Coulombic 效率为 92.14%, 容量保持率为 87.16%; 倍率性能测试结果如图 12, 发现焙烧时间 6 h 下制成的 LiCoO_2 实验电池比其他条件下具有更良好的倍率循环性能。在此实验结果下, LiCoO_2 最佳的合成时间为 6 h, 这也与 XRD 谱和 SEM 照片中得到的结论相符合。

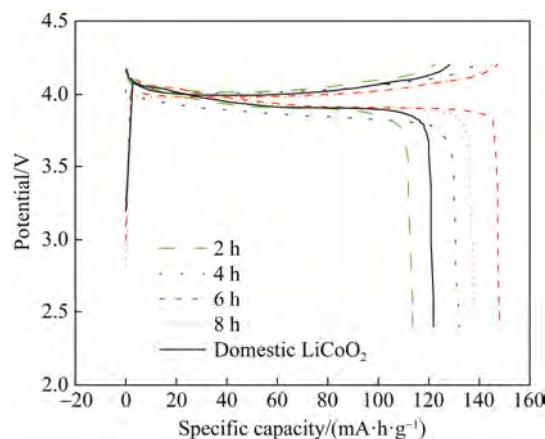


图 10 不同焙烧时间合成的 LiCoO_2 制成纽扣电池首次充放电曲线

Fig. 10 First charge-discharge curves of button battery made of lithium cobalt oxide synthesized by calcination at different calcination time

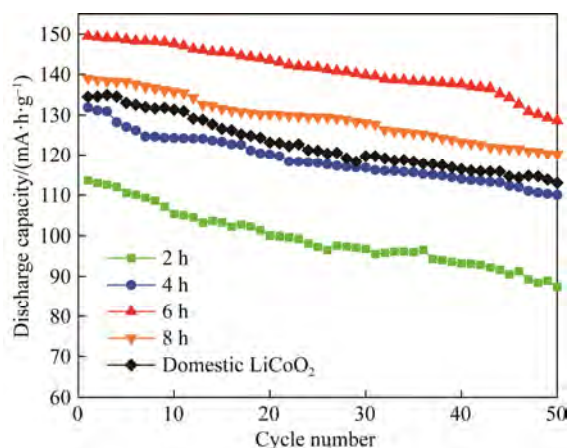


图 11 不同焙烧时间合成的 LiCoO_2 制成纽扣电池循环性能
Fig. 11 Cycle performance diagram of button battery made of LiCoO_2 synthesized at different calcination time

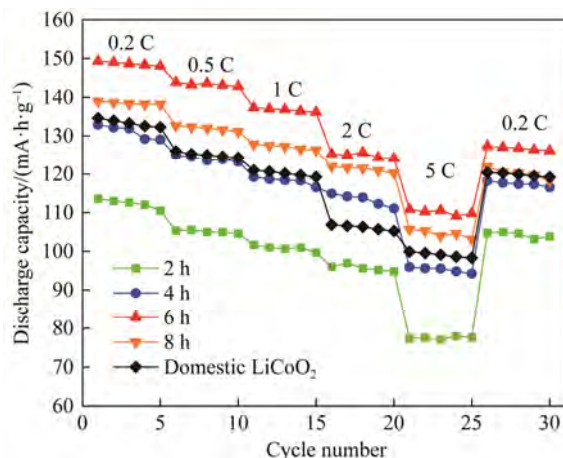


图 12 不同焙烧时间合成的 LiCoO_2 制成纽扣电池倍率性能
Fig. 12 Rate performance diagram of button battery made of LiCoO_2 synthesized at different calcination time

为了进一步分析电池的电化学性能,对最优条件下的钴酸锂与国产钴酸锂在 0.2 C 循环 30 次后进行了交流阻抗测试如图 13a,并进行了电路拟合如图 13b 所示,拟合的结果如表 4。由图 13a 可见,曲线都为高频区 1 个半弧和低频区 1 条直线构成,最优条件下制成的钴酸锂电池在高频区的曲线半径明显小于国产钴酸锂的曲线半径。

低频区的斜线斜率代表 Warburg 阻抗,与活性物质的锂离子扩散系数有关,根据阻抗图,分别按照式(4)对锂离子扩散系数 D_{Li} 进行计算。

$$D_{\text{Li}} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (10)$$

其中: R 为气体常数; T 为绝对温度; A 为电极面积; n 为转移电子数; C 为锂离子浓度; F 为 Faraday 常数; σ 为 Warburg 阻抗系数。

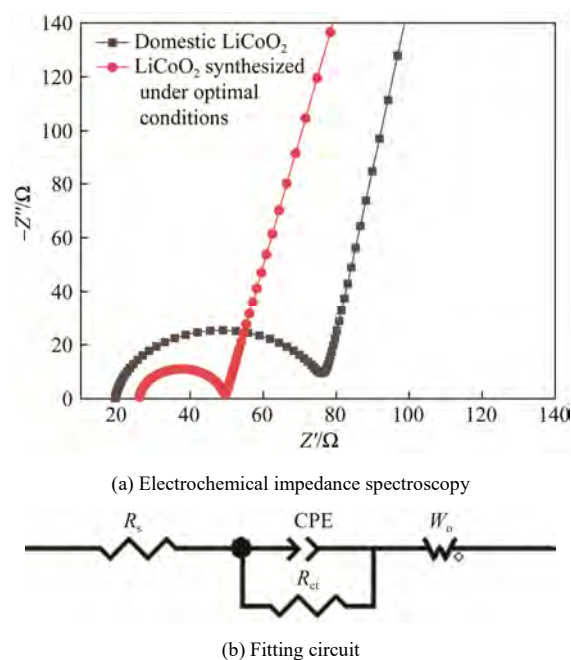


图 13 自制 LiCoO_2 与国产 LiCoO_2 的交流阻抗图及拟合电路
Fig. 13 EIS plots and fitting circuit of self-made LiCoO_2 and domestic LiCoO_2

表 4 电化学阻抗和锂离子扩散系数的模拟结果
Table 4 Simulation results of electrochemical impedance and lithium-ion diffusion coefficient

Material	R_s	R_{ct}	$D_{\text{Li}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
LiCoO_2 was prepared by calcination at 750 °C for 6 h	25.41	57	1.95×10^{-14}
Domestic LiCoO_2	26.01	22.6	5.69×10^{-15}

R_s is transfer diffusion resistance; R_{ct} is charge transfer resistance; D_{Li} is the lithium-ion diffusion coefficient.

3 结论

以熔融 LiCl 作为熔盐介质,自制前驱体 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Co_2O_3 为原料,合成了晶粒大小均匀、晶粒晶相完整,晶面形状规则的 LiCoO_2 ,根据 XRD 和 SEM 判断合成的 LiCoO_2 颗粒大小为 1 μm 左右并且具有良好六方晶格结构。

1) 根据热分析手段再利用 Kissinger 法计算 3 个吸热峰的活化能,每个峰的平均表观活化能分别为 34.212 00、168.539 25、221.261 81 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。利用 Kissinger 法计算出每个吸热峰的反应级数 n 分别为 1.516、1.607 和 1.221,指前因子 A 分别为 3.187×10^{-4} 、 2.191×10^{-3} 和 2.306×10^{-3} 。

2) 根据电池性能测试分析,在 750 °C 焙烧 6 h 下合成的 LiCoO_2 ,其首次充放电比容量为 150 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 和 146 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,Coulombic 效率为 97%,循环 50 次之后放电比容量仍有 129 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,容量保持率为

87.76%，对其进行倍率性能测试后，结果具有良好的倍率循环性。这些结果表明用熔盐法合成的 LiCoO_2 具有良好的充放电性能、循环性能和倍率性能。

参考文献:

- [1] NIE H H, XU L, SONG D W, et al. LiCoO_2 : Recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis[J]. *Green Chem*, 2015, 17(2): 1276–1280.
- [2] LI X, WANG N, GUO S, et al. Research progress in recycling of spent power Li-ion battery[J]. *Battery Bimonthly*, 2017, 47(1): 52–55.
- [3] HU G, HU N, WU J, et al. Research progress in recovery of valuable metals in cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chin J Nonferrous Metals*, 2021, 31(11): 3320–3343.
- [4] IVANISHCHEV A V, BOBRIKOV I A, IVANISHCHEVA I A, et al. Study of structural and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ electrode at lithium content variation[J]. *J Electroanal Chem*, 2018, 821: 140–151.
- [5] SHI Y, CHEN G, CHEN Z. Effective regeneration of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries: A direct approach towards high-performance active particles[J]. *Green Chem*, 2018, 20(4): 851–862.
- [6] QIU X J, HU J G, TIAN Y, et al. Highly efficient re-cycle/generation of LiCoO_2 cathode assisted by 2-naphthalenesulfonic acid[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 416: 126114.
- [7] WANG Y, YU H J, LIU Y, et al. Sustainable regenerating of high-voltage performance LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries by interface engineering[J]. *Electrochim Acta*, 2022, 407: 139863.
- [8] LIU W M, HU G R, DU K, et al. Synthesis and characterization of LiCoO_2 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Mater Lett*, 2012, 83: 11–13.
- [9] YANG X Y, YAN H G, CHEN J H, et al. Solid state synthesis of ultrafine- LiCoO_2 by enhanced thermal decomposition of carbonate precursors followed by double-calcining[J]. *Solid State Ion*, 2016, 289: 159–167.
- [10] HE J J. Preparation of ternary cathode materials from spent lithium batteries at low temperature[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2021: 210342.
- [11] PIĄTEK J, AFYON S, BUDNYAK T M, et al. Sustainable Li-ion batteries: Chemistry and recycling[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(43): 2003456.
- [12] CHEN X Q, YANG C F, YANG Y B, et al. Co-precipitation preparation of Ni-Co-Mn ternary cathode materials by using the sources extracting directly from spent lithium-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 909: 164691.
- [13] CAO Z K, LI J D, LI Z, et al. Experimental process and kinetic behavior of carbothermal reduction of lithium cobaltate as a cathode for waste lithium batteries[J]. *Mater Express*, 2021, 11(12): 1988–1996.
- [14] 常照荣, 陈中军, 吴锋, 等. LiOH-LiNO_3 低共熔混合锂盐体系合成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. *物理化学学报*, 2008, 24(3): 513–519.
CHANG Zhaorong, CHEN Zhongjun, WU Feng, et al. *Acta Phys Chim Sin (in Chinese)*, 2008, 24(3): 513–519.
- [15] HELAN M, BERCHMANS L J, HUSSAIN A Z. Synthesis of LiMn_2O_4 by molten salt technique[J]. *Ionics*, 2010, 16(3): 227–231.
- [16] CHANG Z R, YU X, TANG H W, et al. Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material with eutectic molten salt LiOH-LiNO_3 [J]. *Powder Technol*, 2011, 207(1–3): 396–400.
- [17] LUO D, LI G S, YU C, et al. Low-concentration donor-doped LiCoO_2 as a high performance cathode material for Li-ion batteries to operate between -10.4 and 45.4 °C[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(41): 22233–22241.
- [18] ZHAO Y J, REN W F, WU R, et al. Synthesis and modification of Li-rich cathode material $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiCoO}_2$ by molten salt method[J]. *Modern Chem Ind*, 2013, 33(8): 53–57, 59.
- [19] WANG F, WANG Y M, SUN D M, et al. High performance $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ prepared in molten KCl-NaCl for rechargeable lithium ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 119: 131–137.
- [20] ZHAO C H, HU Z B, SHEN Q. Molten salt-assisted template synthesis of lithium-rich layered oxide $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanorods as lithium-ion battery cathode[J]. *Micro Nano Lett*, 2015, 10(2): 122–125.
- [21] MA T F, GUO Z X, SHEN Z, et al. Molten salt-assisted regeneration and characterization of submicron-sized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ crystals from spent lithium ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 848: 156591.
- [22] LI L, LIU Y, YU H, et al. Hollow spherical $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ center dot $0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by facile molten salt method for enhanced long-cycle and rate capability of lithium-ion batteries[J]. *J Alloys Compounds*, 2021: 855–861.
- [23] LI X Q, ZHOU L M, WANG H, et al. Dopants modulate crystal growth in molten salts enabled by surface energy tuning[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(35): 19675–19680.
- [24] ZHANG Q L, XI B J, CHEN W H, et al. Synthesis of carbon nanotubes-supported porous silicon microparticles in low-temperature molten salt for high-performance Li-ion battery anodes[J]. *Nano Res*, 2022, 15(7): 6184–6191.
- [25] 赵铭姝, 翟玉春, 田彦文. 锂离子电池正极材料锰酸锂合成的动力学[J]. *物理化学学报*, 2002, 18(2): 188–192.
ZHAO Mingshu, ZHAI Yuchun, TIAN Yanwen. *Acta Phys Chimica Sin (in Chinese)*, 2002, 18(2): 188–192.
- [26] GAO K, DAI C S, LV J, et al. Thermal dynamics and optimization on solid-state reaction for synthesis of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ materials[J]. *J Power Sources*, 2012, 211: 97–102.
- [27] ERCEG M, KREŠIĆ I, JAKIĆ M, et al. Kinetic analysis of poly(ethylene oxide)/lithium montmorillonite nanocomposites[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2017, 127(1): 789–797.
- [28] LI J, LAI Y M, ZHU X Q, et al. Pyrolysis kinetics and reaction mechanism of the electrode materials during the spent LiCoO_2 batteries recovery process[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 398: 122955.
- [29] LLUSCO A, GRAGEDA M, USHAK S. Kinetic and thermodynamic studies on synthesis of Mg-doped LiMn_2O_4 nanoparticles[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2020, 10(7): 1409.
- [30] CHEN Z X, QIU S, CAO Y L, et al. Surface-oriented and nanoflake-stacked $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel for high-rate and long-cycle-life lithium ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(34): 17768–17772.