

LiCoO₂ 烧结用匣钵侵蚀机制研究^①

张丽芬¹, 万洪强¹, 王奉刚¹, 马云聪¹, 黄彦强¹, 孙振华^{2,3}, 李少鹏³

(1.长沙矿冶研究院有限责任公司,湖南长沙 410012; 2.中国地质大学(北京)材料科学与工程学院,北京 100083; 3.中国科学院绿色过程与工程重点实验室(中国科学院过程工程研究所),战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心,北京 100190)

摘要:以工业上用于烧结合成 LiCoO₂、经反复多次使用报废的匣钵为研究对象,通过荧光分析、化学成分分析、物相分析、微观结构以及能谱分析等研究了 LiCoO₂ 高温合成过程对匣钵的侵蚀机理。结果表明,用于盛装碱式碳酸钴和碳酸锂并在 950 °C 下煅烧 15 h 的匣钵在使用 15 次后发生侵蚀损毁,在 LiCoO₂ 合成过程中,对匣钵的侵蚀主要为锂离子侵蚀,侵蚀产物主要有四方晶系 LiAlO₂、α-LiAlO₂、LiAlSiO₄、Li₃AlSiO₅ 和 Li_{3.17}Si_{0.7}S_{0.3}O₄; 钴离子不参与侵蚀反应,但合成的锂钴化合物会沿着匣钵的孔道进行迁移,并沿着迁移孔道沉积。

关键词: 高温合成; 合成装置; 钴酸锂; 匣钵; 侵蚀机理

中图分类号: TB302

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.04.031

文章编号: 0253-6099(2023)04-0144-03

Erosion Mechanism of Sagger Used for LiCoO₂ Sintering

ZHANG Lifan¹, WAN Hongqiang¹, WANG Fenggang¹, MA Yuncong¹, HUANG Yanqiang¹, SUN Zhenhua^{2,3}, LI Shaopeng³
(1. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China; 2. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Beijing 100190, China)

Abstract: The out-of-life sagger after repeated use for LiCoO₂ sintering in industry was taken to explore its erosion mechanism during high temperature synthesis of LiCoO₂ by adopting fluorescence analysis, chemical composition analysis, X-ray diffraction analysis, microstructure and energy spectrum analysis. Results show that when sagger is used to hold basic cobalt carbonate and lithium carbonate and calcined at 950 °C for 15 h, it is eroded and damaged after 15 times of operation. During LiCoO₂ synthesis, sagger is mainly eroded by lithium ions, with the dominant erosion products including tetragonal LiAlO₂, α-LiAlO₂, LiAlSiO₄, Li₃AlSiO₅ and Li_{3.17}Si_{0.7}S_{0.3}O₄. Cobalt ions are not involved in the chemical erosion but the synthesized lithium cobalt compounds migrate along the pores and also deposit along the migrating pores of sagger.

Key words: high temperature synthesis; synthesis device; LiCoO₂; sagger; erosion mechanism

随着我国新能源产业发展,锂电池正极材料的市场需求持续增长,导致烧结正极材料所用锂电匣钵需求也逐渐增长。锂电正极材料的高温烧结合成过程就是将含锂原料与镍钴锰等的氧化物混合后置于匣钵内在高温下进行煅烧合成^[1-2],高温合成过程中容易出现匣钵的侵蚀甚至剥落,造成正极材料被污染以及匣钵材料被损毁。近年来越来越多学者对匣钵的制备以及

锂电材料合成过程对匣钵材料的侵蚀进行研究,但主要集中在锂电正极材料烧结过程中匣钵的抗热震性、力学性能、损毁机理等方面^[3-12]。本文采用工业上用于焙烧 LiCoO₂、经过反复多次使用报废的废旧匣钵为研究对象,通过荧光分析、化学成分分析、物相分析、微观结构以及能谱分析探讨了 LiCoO₂ 高温合成过程对匣钵的侵蚀机理。

① 收稿日期: 2022-10-20

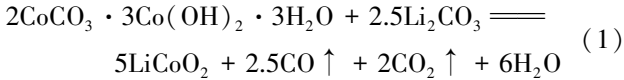
基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1901802); 国家自然科学基金(52204425); 中国科学院青年创新促进会项目(2021045)

作者简介: 张丽芬(1983—),女,广东清远人,硕士,高级工程师,主要从事有色金属冶金及固废资源回收研究。

1 实验

1.1 实验原料及实验方法

实验原料为某公司用于高温煅烧合成钴酸锂的新匣钵。以碱式碳酸钴和碳酸锂为原料,在 950 °C 下煅烧 15 h 高温合成钴酸锂,合成反应式为:



新匣钵在该合成条件下经过 15 次反复使用后发生侵蚀损毁。采用切割机对相应的新匣钵、废旧匣钵侵蚀层进行切割、打磨、取样备用。

1.2 样品表征

采用荧光分析仪对打磨出来的样品进行荧光分析,同时对样品锂元素溶样后进行 ICP-OES 化学成分分析。使用布鲁克 D8 ADVANCE 型衍射仪进行物相分析。利用 EVA 和 TOPAS 软件对新匣钵以及废旧匣钵侵蚀层进行定性和定量分析。将侵蚀后的匣钵沿径向切割,再采用环氧树脂对侵蚀表面进行固化保护后,打磨、抛光、制成光片,使用 JSM-IT500LVE 型扫描电镜对试样进行微观结构和区域能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 荧光分析与化学成分分析

新匣钵和废旧匣钵化学成分分析结果分别见表 1 和表 2。从表 1~2 可以看出,新匣钵组成元素主要为铝、硅、镁和氧;废旧匣钵侵蚀层中仍然含有铝、硅、镁和氧,同时还含有钴和锂,其他元素含量较少。

表 1 新匣钵主要化学成分分析结果(质量分数) %

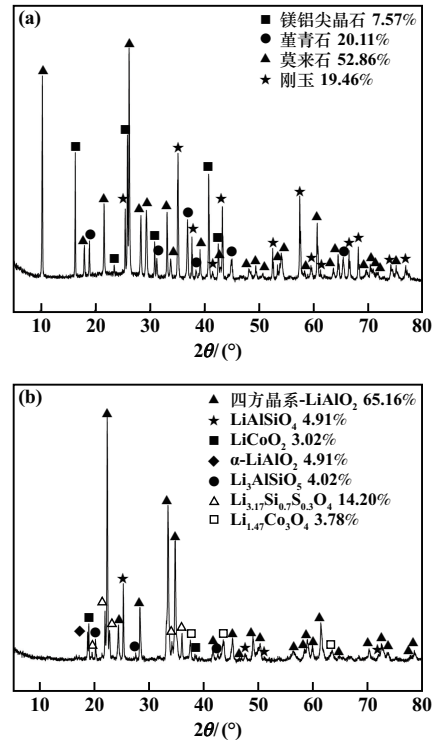
O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K
41.30	0.252	2.129	26.53	13.52	0.031	0.007	0.59
Ca	Ti	Cr	Li	Mn	Fe	Co	Ni
0.268	0.308	0.009	0.048	0.026 9	0.553 7	0.009 1	0.185
Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr	Ba	
0.007 3	0.006 5	0.005 5	0.002	0.017	0.020 5	0.021	

表 2 废旧匣钵侵蚀层主要化学成分分析结果(质量分数) %

O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K
40.8	0.152	5.168	18.73	11.06	0.047	0.134	0.01
Ca	Ti	Cr	Li	Mn	Fe	Co	Ni
0.702	0.403	0.006	10.17	0.033 8	0.497	4.945	0.050 2
Cu	Zn	Ga	Sr	Zr	V		
0.007	0.019 1	0.003	0.008 3	0.241 6	0.005		

2.2 X 射线衍射分析

新匣钵粉体和废旧匣钵侵蚀层 X 射线衍射图谱见图 1。从图 1 可以看出,新匣钵主要含有莫来石、堇青石、刚玉以及少量镁铝尖晶石;匣钵被侵蚀后,原有的镁铝尖晶石、堇青石、莫来石和刚玉物相消失,锂离子侵蚀进入形成四方晶系 LiAlO₂ 和 α-LiAlO₂, 同时与硅、铝形成化合物 LiAlSiO₄、Li₃AlSiO₅ 和 Li_{3.17}Si_{0.7}S_{0.3}O₄, 另外还有 LiCoO₂ 和 Li_{1.47}Co₃O₄ 相。

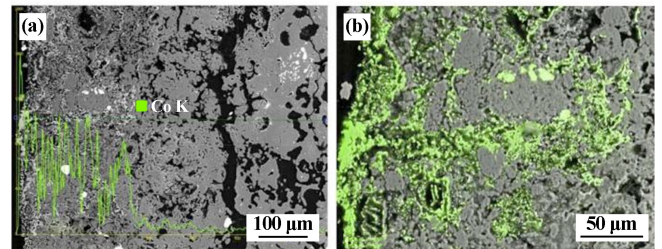


(a) 新匣钵粉体; (b) 废旧匣钵侵蚀层

图 1 匣钵粉体 X 射线衍射图谱

2.3 微观结构与能谱分析

侵蚀后匣钵沿径向切割后断面的线扫描和面扫描 SEM-EDS 结果如图 2 所示。样品废旧匣钵厚度为 14 mm,侵蚀后匣钵从表面向内部出现疏松多孔状,从表面到内部大约 300 μm 可以检测出钴的存在,结合面扫描图,钴沿着孔道迁移并沉积在孔道表面。线扫描和面扫描图中都可以看出,距离表面 300 μm 以下

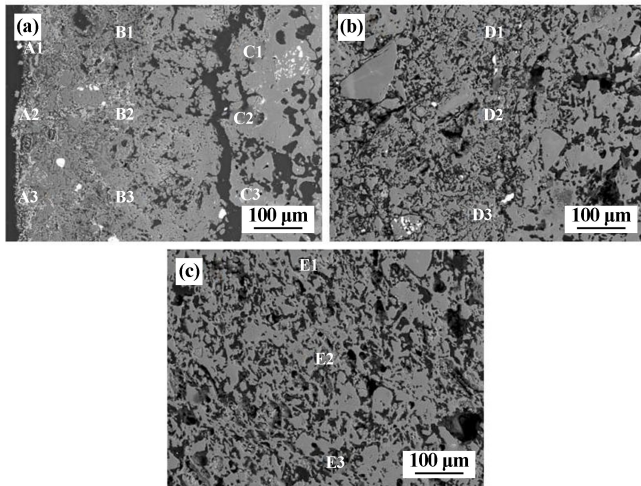


(a) 线扫描; (b) 面扫描

图 2 切割断面线扫描和面扫描 SEM-EDS 图

位置仍然有很多孔道结构,但钴离子并没有进一步向前迁移。

图3为距离表面不同位置处的SEM-EDS图。从图3可以看出,从侵蚀表面的疏松多孔状到中间过渡状再到区域均匀状,不同深度处显微结构不同,说明侵蚀由外到内逐渐变弱,对结构的破坏也逐渐减少。



(a) 侵蚀表面下 700 μm 范围; (b) 中心线距离表面 4.66 mm;
(c) 中心线距离表面 11.2 mm

图3 切割断面不同位置 SEM-EDS 图片

表3为不同位置区域能谱分析结果。从表3可以看出,在侵蚀表面位置(A1、A2、A3)钴平均含量为6.70%,到距离表面600 μm 处(C1、C2、C3)时,钴平均含量降到0.11%,在距离表面4.66 mm处几乎检测不出钴,与线扫描结果一致。锂离子虽然不能被能谱分析出来,但能谱分析结果显示不同深度处匣钵镁、铝、硅和氧含量一直在变化,说明锂离子侵蚀距离更长,造成废旧匣钵内部硅、铝、镁和氧原子比一直在变化。

表3 不同位置区域能谱分析

元素	原子质量/%				
	A	B	C	D	E
O	46.39	53.97	62.82	50.37	53.34
Mg	35.75	8.87	5.79	10.61	7.69
Al	7.11	23.5	16.76	31.26	20.27
Si	3.14	6.65	13.77	6.41	17.76
Co	6.70	2.59	0.11	—	—

2.4 侵蚀机理研究

根据表3可知,不同区域Mg、Al、Si和O原子比呈梯度变化,说明在高温焙烧过程中锂离子参与侵蚀反应,造成废旧匣钵内部原子比变化。结合图1,匣钵被侵蚀过程中生成了四方晶系 LiAlO_2 、 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 、 LiAlSiO_4 、 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 和 $\text{Li}_{3.17}\text{Si}_{0.7}\text{S}_{0.3}\text{O}_4$,进一步说明锂在高温焙烧

过程中参与了匣钵的侵蚀反应,且侵蚀层中原有新匣钵的物相全部消失,生成了含锂的新物相。

图3显示,钴从表面到内部逐渐迁移,范围在0~300 μm 之间,沿着孔道往内部迁移并沉积在孔道表面,结合图1,侵蚀层中含钴化合物主要为 LiCoO_2 和 $\text{Li}_{1.47}\text{Co}_3\text{O}_4$,且含量不多,说明钴离子没有参与侵蚀,只是在高温合成过程中生成化合物并沿孔道迁移沉积。因此建议在锂电匣钵制备过程中增加耐侵蚀反应涂层以及合理设计孔隙率,可抑制锂离子侵蚀和钴化合物扩散,减少对匣钵的破坏并提高匣钵的使用寿命。

结合图2~3和表3,钴离子迁移主要在距离表面300 μm 处。距离表面600 μm 处,钴含量已经非常少,再往内部就检测不出来了,而内部硅、镁、铝和氧的原子比从表面到距离表面4.66 mm处一直变化,可以看出锂离子的侵蚀路径较钴离子的迁移距离更长,可能是新生成的锂化合物较新匣钵的物相致密,造成孔道堵塞,使钴化合物不能进一步沿着孔道迁移^[12]。

3 结 论

1) 钴酸锂高温合成过程中,锂离子参与匣钵侵蚀反应,造成废旧匣钵内部原子比梯度变化,侵蚀产物主要为四方晶系 LiAlO_2 、 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 、 LiAlSiO_4 、 LiAlSiO_5 和 $\text{Li}_{3.17}\text{Si}_{0.7}\text{S}_{0.3}\text{O}_4$;钴离子不参与侵蚀反应,但在高温合成过程中生成 LiCoO_2 和 $\text{Li}_{1.47}\text{Co}_3\text{O}_4$ 并沿着孔道迁移沉积。

2) 锂离子侵蚀的路径较钴化合物的迁移距离更长,可能是新生成的锂化合物较新匣钵的物相致密,堵塞孔道,导致钴化合物不能进一步沿着孔道迁移。

3) 建议在锂电匣钵制备过程中增加耐侵蚀反应涂层以及合理设计孔隙率,可抑制锂离子侵蚀和钴化合物扩散,减少对匣钵的破坏并提高匣钵的使用寿命。

参考文献:

- [1] 习小明,廖达前. 多相氧化还原法制备钴酸锂的烧结和电化学性能的研究[J]. 矿冶工程, 2013,33(1):97-100.
- [2] 李华成,张发明,曾文明,等. 不同预烧温度制备钴酸锂及其性能研究[J]. 矿冶工程, 2010,30(6):90-92.
- [3] 段雪珂,王新福,刘国齐,等. 锂电池正极材料合成用堇青石-莫来石质匣钵研究进展[J]. 耐火材料, 2020,54(2):172-176.
- [4] 陈洋,邓承继,丁军,等. 堇青石-莫来石质匣钵材料抗热震性和抗侵蚀性研究[J]. 硅酸盐通报, 2019,38(5):1550-1555.
- [5] 单峙霖,赵惠忠,江文涛,等. 锂电池正极材料烧成用匣钵材料性能的研究[J]. 耐火材料, 2020,54(4):305-309.
- [6] DING D F, YE G T, CHEN L G. Superior corrosion resistance KAl-Si₂O₆-containing materials for calcining Li-ion battery cathode materials[J]. Corros Sci, 2019,157:324-330.

(下转第153页)

球负极材料容量波动较小,循环稳定性较强;小球负极在循环过程中较大球负极容量保持率波动较大,经30次循环后,容量保持率为99.15%。

3 结 论

以内蒙古某微细鳞片石墨矿为原料,通过对原料进行球形化、提纯、包覆碳化及电化学测试试验,得到以下主要结论:

1) 内蒙古某石墨原料固定碳含量95.61%,杂质元素主要为Al、Si、Fe以及少量Ca、S等。原料微观形貌中央尖锐棱角清晰可见,粒径、振实密度较小,比表面积较大,鳞片厚度较大,径厚比较小。

2) 原料球形化过程经6次粉碎、10次整形,得到 D_{50} 分别为16.42 μm (大球产品)和11.68 μm (小球产品)的2种球形化产品,成球率分别为36.28%和14.20%,总成球率50.48%。大球产品在液固比2.5 mg/L、氢氟酸体积分数50%、反应温度60 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间3 h条件下提纯,固定碳含量达99.95%;小球产品在液固比2.0 mg/L、氢氟酸体积分数40%、反应温度60 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间2 h条件下提纯,固定碳含量可达99.97%。

3) 球形化产品经提纯、包覆及碳化后进行电化学测试,大球产品和小球产品首次放电容量分别为366.6 mAh/g和364.3 mAh/g,首次库伦效率分别为93.40%和92.32%,经30次循环充放电后容量保持率分别为

99.40%和99.15%,有着较高的放电容量与循环稳定性,是较优的锂离子电池负极材料。

参考文献:

- [1] Manuel Mundsinger, Sarvenaz Farsi, Manfred Rapp, et al. Morphology and texture of spheroidized natural and synthetic graphites[J]. Carbon, 2017,111:764-773.
- [2] 滕德亮. 天然石墨球形化的研究[D]. 绵阳:西南科技大学环境与资源学院, 2021.
- [3] 李荣改, 尤文卉, 邱杨率, 等. 河南某石墨精矿制备负极材料试验研究[J]. 非金属矿, 2021,44(5):75-78.
- [4] WU Xuan, YANG Xuelin, ZHANG Fei, et al. Carbon-coated isotropic natural graphite spheres as anodematerial for lithium-ion batteries[J]. Ceramics International, 2017,43(12):9458-9464.
- [5] 容亮斌, 张国恒, 李展江, 等. 石墨形貌对锂离子电池倍率性能的影响[J]. 电池, 2018,48(2):113-116.
- [6] 何慧娟, 朱敏, 戴涛, 等. 石墨孔结构对锂离子电池倍率性能的影响[J]. 电池, 2020,50(6):569-573.
- [7] 马思琪, 李邑柯, 蓝键, 等. 碳材料形貌与结构对锂离子电池循环性能影响[J]. 电源技术, 2020,44(11):1580-1582.
- [8] Yoshio M, WANG H Y, Fukuda K, et al. Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material from raw flake to carbon-coated sphere[J]. Journal of Materials Chemistry, 2004,14(11):1754-1758.

引用本文: 张宇, 邱杨率, 张凌燕, 等. 内蒙古某微细鳞片石墨制备锂离子电池负极材料的研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):147-153.

(上接第146页)

- [7] 尹亦铭. 加入钾霞石对三元锂电池正极材料层性能的影响研究[D]. 郑州:郑州大学材料科学与工程学院, 2018.
- [8] 段雪珂. 锂电池三元正极材料合成用耐火材料抗侵蚀性能研究[D]. 洛阳:中钢集团洛阳耐火材料研究院, 2020.
- [9] 翟鹏涛, 刘明杨, 周文英, 等. 镁铝尖晶石对煅烧 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 正极材料用层材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2021,55(2):102-106.
- [10] MENG K, WANG Z X, GUO H J, et al. Improving the cycling performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by surface coating with Li_2TiO_3 [J].

Electrochimica Acta, 2016,211:822-831.

- [11] Arvind A, Kumar R, Deo M N, et al. Preparation, structural and thermo-mechanical properties of lithium aluminum silicate glass-ceramics[J]. Ceramics International, 2009,35(4):1661-1666.
- [12] 解华婧, 任耘, 肖国庆, 等. 莫来石-堇青石质层材料的制备及侵蚀机理[J]. 硅酸盐学报, 2020,48(6):1-8.

引用本文: 张丽芬, 万洪强, 王奉刚, 等. LiCoO_2 烧结用层材料侵蚀机制研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):144-146.