doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.010

废旧钴酸锂材料中 Co_3O_4 水热反应机理

陈王洋,韦能,力涛,何亚群

(中国矿业大学 化工学院,江苏 徐州 221116)

摘要:多次充放电循环后的废旧钴酸锂电池中,正极材料 $LiCoO_2$ 会发生相变产生 Co_3O_4,导致锂离子的传导速率降低,电化学性能下降。为了研究 Co_3O_4 水热修复为 $LiCoO_2$ 的机理,以纯 Co_3O_4 为试验对象,在 LiOH 溶液中进行水热反应试验。采用正交试验和单因素试验的方法来探索 H_2O_2 用量、水热温度、反应时间和初始 Li^+ 浓度四个因素对反应后 $LiCoO_2$ 产率的影响规律,并借助 SEM、XRD、XPS 等手段对水热反应前后材料的微观形貌、物相组成和钴元素化合价态进行了综合分析。结果表明:Co_3O_4 可以在 LiOH 溶液中发生水热合成反应,在加入 H_2O_2 溶液作为氧化剂的条件下生成 $LiCoO_2$。各因素对水热合成 $LiCoO_2$ 反应的影响顺序为:H_2O_2 用量>水热温度>反应时间>初始 Li^+ 浓度。在水热温度 220 ℃、反应时间 6 h、H_2O_2 用量 0.3 mL/g、初始 Li^+ 浓度 3 mol/L 的条件下,$LiCoO_2$ 的产率为 80.72%。

关键词:四氧化三钴;水热法;钴酸锂;废旧锂离子电池

中图分类号:TF803.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2023)09-0082-07

Hydrothermal Reaction Mechanism of Co_3O_4 in Spent Lithium Cobaltate Materials

CHEN Wangyang, WEI Neng, LI Tao, HE Yaqun

(School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: In the spent LIBs after multiple charge-discharge cycles, the cathode material $LiCoO_2$ will undergo phase transition to produce Co_3O_4, resulting in a decrease in the conduction rate of Li^+ and a decrease in the electrochemical performance. In order to study the mechanism of hydrothermal regeneration of Co_3O_4 to $LiCoO_2$, pure Co_3O_4 was used as the test object, and the hydrothermal reaction test was carried out in LiOH solution. The effects of four operational factors, i.e., H_2O_2 dosage, hydrothermal temperature, reaction time and initial Li^+ concentration, on the yield of $LiCoO_2$ were explored by orthogonal test and single factor test, and the microstructures, phase composition and cobalt valence of the material before and after hydrothermal reaction were comprehensively analyzed by SEM, XRD, and XPS. The results show that Co_3O_4 can undergo hydrothermal synthesis reaction in LiOH solution and can be transformed into $LiCoO_2$ by adding H_2O_2 solution as oxidant. The orthogonal test results show that the influence sequence of each operating factor on reaction of hydrothermal $LiCoO_2$ is as follows: H_2O_2 dosage>hydrothermal temperature>reaction time>Li^+ concentration. The yield of $LiCoO_2$ is 80.72% under the conditions including hydrothermal temperature of 220 ℃, reaction time of 6 h, dosage of H_2O_2 of 0.3 mL/g and initial concentration of Li^+ 3 mol/L.

Key words: cobalt tetroxide; hydrothermal method; lithium cobaltate; spent lithium-ion batteries

收稿日期:2023-04-26

基金项目:广东省重点领域研发计划项目(2020B090919003)

作者简介:陈王洋(1992-),男,硕士研究生;**通信作者:**何亚群(1963-),男,教授、博士生导师

锂离子电池因其具有能量密度大、工作电压高、无记忆效应、自放电效应小等优点而备受电子制造业的青睐,广泛应用于新能源汽车、便携电子设备和大型储能设备等领域[1]。根据工信部最新数据,2022 年我国锂离子电池产量达到 750 GWh,相比 2021 年增长超过 130%,产量持续快速增长[2]。由于锂离子电池使用寿命有限,导致废旧锂离子电池数量激增[3]。锂离子电池正极材料主要有:钴酸锂、三元材料和磷酸铁锂等[4],其中钴酸锂开发最早并广泛应用于 3C 电子领域。钴酸锂正极材料在多次充放电过程中,由于可循环锂的损失,结构发生改变生成尖晶石型结构的Co_3O_4,导致锂离子的传导速率降低,电化学性能下降[5]。

目前修复废旧钴酸锂的方法主要有高温固相法[6-7]和水热法[8-9]。高温固相法较为常用,工业上生产钴酸锂正极材料也基本以高温固相法为主,然而该方法存在物料混合困难、反应时间长、能耗高等问题[10]。而相较于高温固相法,水热法具有物料添加和混合的难度低、能耗较低、产物颗粒晶粒发育完整、粒度小等优点。KIM 等[8]将废旧锂离子电池的正极片放入 5 mol/L 的 LiOH 溶液中,在 200 ℃下恒温水热反应 20 h,将 $LiCoO_2$与集流体分离的同时实现其结构的恢复。SHI 等[11]通过水热补锂—煅烧联合的方法成功修复了废旧钴酸锂的结构,并在电化学性能和能源消耗方面与固相法修复进行了对比,发现水热法修复更具优势。然而,水热修复过程中Co_3O_4的反应机理尚缺乏研究,因此本文以纯Co_3O_4为研究对象,LiOH 为锂源,在高压反应釜中进行水热反应。通过正交试验和单因素试验探索水热条件下不同操作因素对生成 $LiCoO_2$产率的影响,为废旧钴酸锂正极材料修复提供理论依据。

1　试验部分

1.1　试验原料及方法

试验使用的化学试剂Co_3O_4、LiOH、30% H_2O_2溶液均为分析纯,LiOH 溶液为去离子水配制而成。

试验在 500 mL 高压反应釜中进行,取 5 g Co_3O_4粉末,放置于 500 mL 的聚四氟乙烯内衬中,加入 150 mL 一定浓度的 LiOH 溶液,再加入一定量的H_2O_2溶液,搅拌均匀后将内衬放入反应釜中密封。设定相应的加热温度、反应时间后开始加热,以 5 ℃/min 的升温速度加热,达到预设温度后保温并计时。反应结束后取出反应釜放置于空气中自然冷。待冷却至室温后打开反应釜,过滤溶液得到反应后的物料,使用去离子水和酒精反复洗涤至滤液 pH 呈中性,之后将过滤产物在鼓风干燥箱中 80 ℃干燥 2 h。

1.2　分析方法及仪器设备

将试验产物用王水消解后,使用激光剥蚀-等离子体质谱仪(LA-ICP-MS,7900)检测产物中锂、钴元素含量;借助扫描电子显微镜(SEM,Quanta 250)对反应前后物料的微观形貌进行分析;采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 ADVSNCE)对 Co_3O_4和反应产物进行物相结构分析;使用 X 射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB 250Xi)对反应前后物料中钴元素的化合价态进行分析。

1.3　反应效果评价指标

反应效果以反应产物中 $LiCoO_2$的产率 γ(%)进行评价,计算公式为:

$$\gamma=\frac{C_{Li}\times M_{LCO}}{M_{Li}}\times 100\% \tag{1}$$

式中,C_{Li}为产物中 Li 元素的质量百分比(%);M_{Li}为 Li 元素相对原子质量(g/mol);M_{LCO}为 $LiCoO_2$的相对分子质量(g/mol)。

2　结果与讨论

2.1　正交试验结果分析

为探究水热反应中不同操作因素对于反应效果的影响,在前期探索试验的基础上,设计 4 因素 3 水平正交试验。4 个影响因素为:A-反应时间、B-H_2O_2用量、C-水热温度、D-初始 Li^+浓度,设计 3 个水平,如表 1 所示。按照表 1 进行正交试验,以反应后产物中钴酸锂的产率 γ 为评价指标,试验结果及极差分析结果见表 2。

表 1　正交试验设计表

Table 1　Orthogonal experimental design table

因素	A-反应时间/h	B-H_2O_2用量/(mL·g^{-1})	C-水热温度/℃	D-初始 Li^+浓度/(mol·L^{-1})
水平 1	2	0.1	180	2
水平 2	4	0.2	200	3
水平 3	6	0.3	220	4

根据表 2 数据可知,原物料为单纯的 Co_3O_4,不含 Li 元素,反应之后所有的产物中都含有 Li 元素,正交试验得到 $LiCoO_2$的产率最高可达 79.68%,表明在加入 H_2O_2的 LiOH 溶液中,Co_3O_4确实可以通过水热反应生成 $LiCoO_2$。同时根据极差分析,H_2O_2用量、水热温度、反应时间、Li^+浓度 4 个因素对于该反应效果的影响程度顺序为:H_2O_2用量>水热温

度>反应时间>初始 Li^+ 浓度。

表 2　正交试验结果及极差分析

Table 2　Orthogonal experimental results and range analysis

试验号	A-H_2O_2 用量	B-水热温度	C-反应时间	D-初始 Li^+ 浓度	γ/%
1	1	1	1	1	48.53
2	1	2	3	2	50.19
3	1	3	2	3	52.23
4	2	1	3	3	70.30
5	2	2	2	1	74.46
6	2	3	1	2	75.02
7	3	1	2	2	77.56
8	3	2	1	3	78.35
9	3	3	3	1	79.68
k_1	50.32	65.46	67.30	67.56	最优组合 $A_3B_3C_2D_2$
k_2	73.26	67.67	68.08	67.59	
k_3	78.53	68.98	66.72	66.96	
极差 R	28.21	3.51	1.36	0.63	

2.2　水热条件对反应效果的影响

2.2.1　H_2O_2 用量对 $LiCoO_2$ 产率的影响

Co_3O_4 在温度 220 ℃、反应时间 6 h、初始 Li^+ 浓度 3 mol/L 的固定条件下，分别在 0、0.1、0.2、0.3、0.4 mL/g 的 H_2O_2 用量下进行水热试验，得到 H_2O_2 用量与 $LiCoO_2$ 产率的关系如图 1 所示。由图 1 可知，$LiCoO_2$ 产率随着 H_2O_2 用量的增加而升高。当 H_2O_2 用量从 0 提高到 0.2 mL/g 时，产率提高速度较快；0.2 mL/g 至 0.4 mL/g 时，产率接近稳定，反应接近平衡，0.4 mL/g 时产率最高为 82.56%。H_2O_2 不参加反应时，产率只有 45.65%，原因是 Co_3O_4 可以近似地看作氧化钴(CoO)与三氧化二钴(Co_2O_3)形成的化合物[12]，其中含有 Co^{2+}，H_2O_2 可以起到氧化剂的作用，将其氧化为 Co^{3+}，不加入 H_2O_2 只有反应釜中少量的氧气作为氧化剂。考虑到 H_2O_2 会分解产生氧气，增加用量会导致反应釜内压力升高，而且也会导致成本增加，从安全性和经济性等方面综合分析，H_2O_2 最佳用量为 0.3 mL/g。

2.2.2　水热温度对 $LiCoO_2$ 产率的影响

Co_3O_4 在 H_2O_2 用量 0.3 mL/g、反应时间 6 h、Li^+ 浓度 3 mol/L 的固定条件下，分别在 160、180、200、220、240 ℃的水热温度下进行水热试验，得到水热温度与 $LiCoO_2$ 产率的关系如图 2 所示。由图 2 可知，产率随着水热温度的升高而增大。当温度为 160 ℃时，产率只有 49.38%，温度达到 240 ℃时，产率提高到 88.70%。因为 Co_3O_4 几乎不溶于水，低温条件下 Co_3O_4 与 LiOH 溶液反应速率较低，随着温度提高，水的反应活性提高，尤其溶解度的提高会极大地提高反应速率。考虑到聚四氟乙烯内胆在 240 ℃时有融化迹象，实验室内最佳反应温度选择 220 ℃。

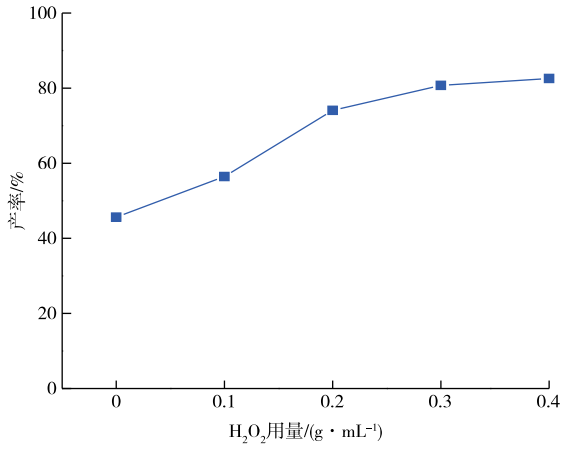

图 1　H_2O_2 用量对 LCO 产率的影响

Fig. 1　Effect of H_2O_2 dosage on yield of LCO

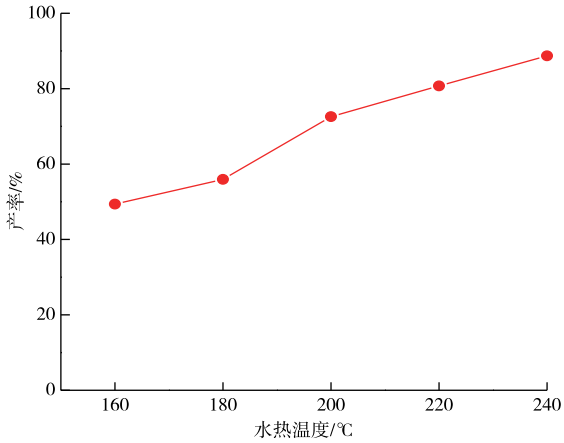

图 2　水热温度对 LCO 产率的影响

Fig. 2　Effect of hydrothermal temperature on yield of LCO

2.2.3　反应时间对 $LiCoO_2$ 产率的影响

在 H_2O_2 用量 0.3 mL/g、水热温度 220 ℃、Li^+ 浓度 3 mol/L 的固定条件下，探究反应时间在 2、4、6、8、10 h 时对于 Co_3O_4 水热合成 $LiCoO_2$ 反应效果的影响，结果如图 3 所示。由图 3 可知，$LiCoO_2$ 的产率随着反应时间的增加先提高后趋向稳定。当反应时间从 2 h 延长到 6 h，产率增长幅度较大，6～10 h，产率只是略有增加，表明此时反应已经达到相对平衡，后续再延长反应时间提升效果不明显，所以选择 6 h 作为最佳反应时间。

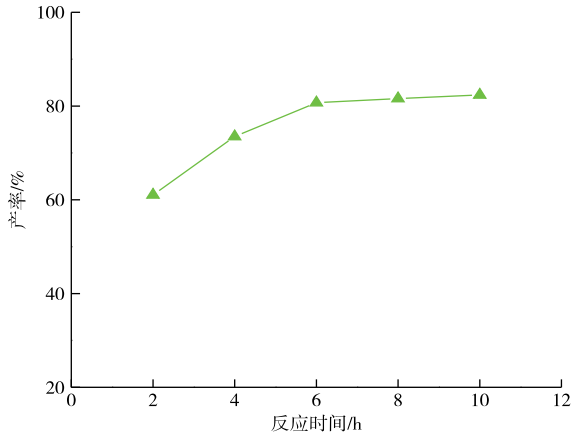

图 3　反应时间对产率的影响

Fig. 3　Effect of reaction time on yield of LCO

2.2.4　初始 Li^+ 浓度对 $LiCoO_2$ 产率的影响

随着反应的进行，溶液 Li^+ 浓度会逐渐下降，所以选择初始的 Li^+ 浓度作为影响因素。在 H_2O_2 用量 0.3 mL/g、水热温度 220 ℃、反应时间 6 h 的固定条件下，探究 Li^+ 浓度在 1、2、3、4、5 mol/L 时对 Co_3O_4 水热合成 $LiCoO_2$ 反应效果的影响，结果如图 4所示。由图 4 可知，$LiCoO_2$ 的产率随着 Li^+ 浓度的增加先提高，最后趋向稳定。初始 Li^+ 浓度在 1 mol/L 时，产率为 64.92%；初始 Li^+ 浓度在 3 mol/L 时，产率为 80.72%，初始 Li^+ 浓度从 3 mol/L 提升至 5 mol/L，产率只提升 1.85 个百分点，提升幅度较小。增加初始 Li^+ 浓度会导致成本增加，所以选择 3 mol/L 作为最佳初始 Li^+ 浓度。

总的来说，单因素寻优试验的结果基本与正交试验相符，H_2O_2 的用量和水热温度对于反应效果影响较大，$LiCoO_2$ 的产率随着 H_2O_2 的用量和水热温度的增加而提高；Li^+ 浓度和反应时间对于反应效果的影响相对较小。

2.3　水热反应过程的机理研究

2.3.1　微观形貌分析

借助 SEM 对原物料和最佳操作条件下(水热温度 220 ℃、反应时间 6 h、H_2O_2 用量 0.3 mL/g、初始 Li^+ 浓度 3 mol/L)的产物微观形貌进行研究，结果如图 5 所示。从图 5(a)～5(c)可以看出，反应前 Co_3O_4 由均匀的球状颗粒和碎屑组成，球状颗粒直径接近15 μm；由图 5(d)和图 5(e)可以看出，反应后视野中较大的球状颗粒基本消失，同时生成一些片状碎屑(图 5(f))，球状颗粒被剥蚀为更小的颗粒。这表明 Co_3O_4 的表面形貌在水热反应下遭到破坏，生成了形貌不同的产物。

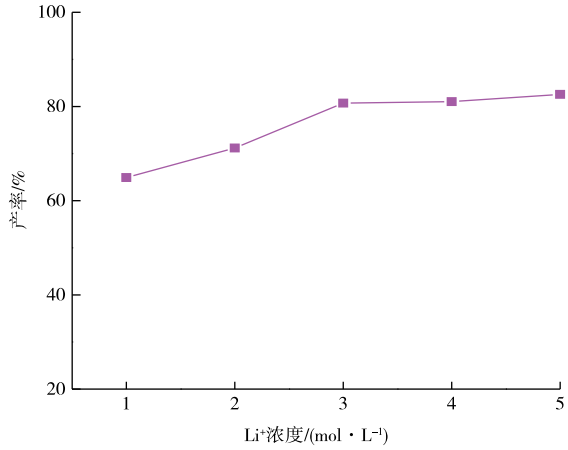

图 4　Li^+ 浓度对 LCO 产率的影响

Fig. 4　Effect of Li^+ concentration on yield of LCO

2.3.2　物相分析

借助 XRD 对原物料和最佳条件下反应产物的物相结构进行研究，结果如图 6 所示。从图 6 可以看出，反应前为单一物相尖晶石结构的 Co_3O_4，而反应后除原尖晶石结构的 Co_3O_4 外，出现了层状结构的 $LiCoO_2$ 相。由此说明 Co_3O_4 确实在水热条件下与 LiOH 和 H_2O_2 发生反应生成 $LiCoO_2$。

2.3.3　Co 元素价态分析

借助 XPS 对原料和最佳条件下反应产物中 Co 元素价态进行分析，结果如图 7 所示。由图 7(b)可知，试验产物中 Co^{2+} 特征峰面积明显减小，Co^{3+} 特征峰面积相应增大，说明原材料中部分 Co^{2+} 被氧化为 Co^{3+}，与 XRD 谱中生成的 $LiCoO_2$ 相对应。

上述分析结果表明，尖晶石结构的 Co_3O_4 经过水热反应后生成了层状结构的 $LiCoO_2$，H_2O_2 在反应中扮演氧化剂的角色，将 Co_3O_4 中的 Co^{2+} 氧化为 Co^{3+}；LiOH 一方面可以提供 Li^+，另一方面提供使 $LiCoO_2$ 生成所需的碱性环境。推测该反应的化学反应式为：

$$2Co_3O_4 + H_2O_2 + 6Li^+ + 6OH^- \rightarrow 6LiCoO_2 + 4H_2O \quad (2)$$

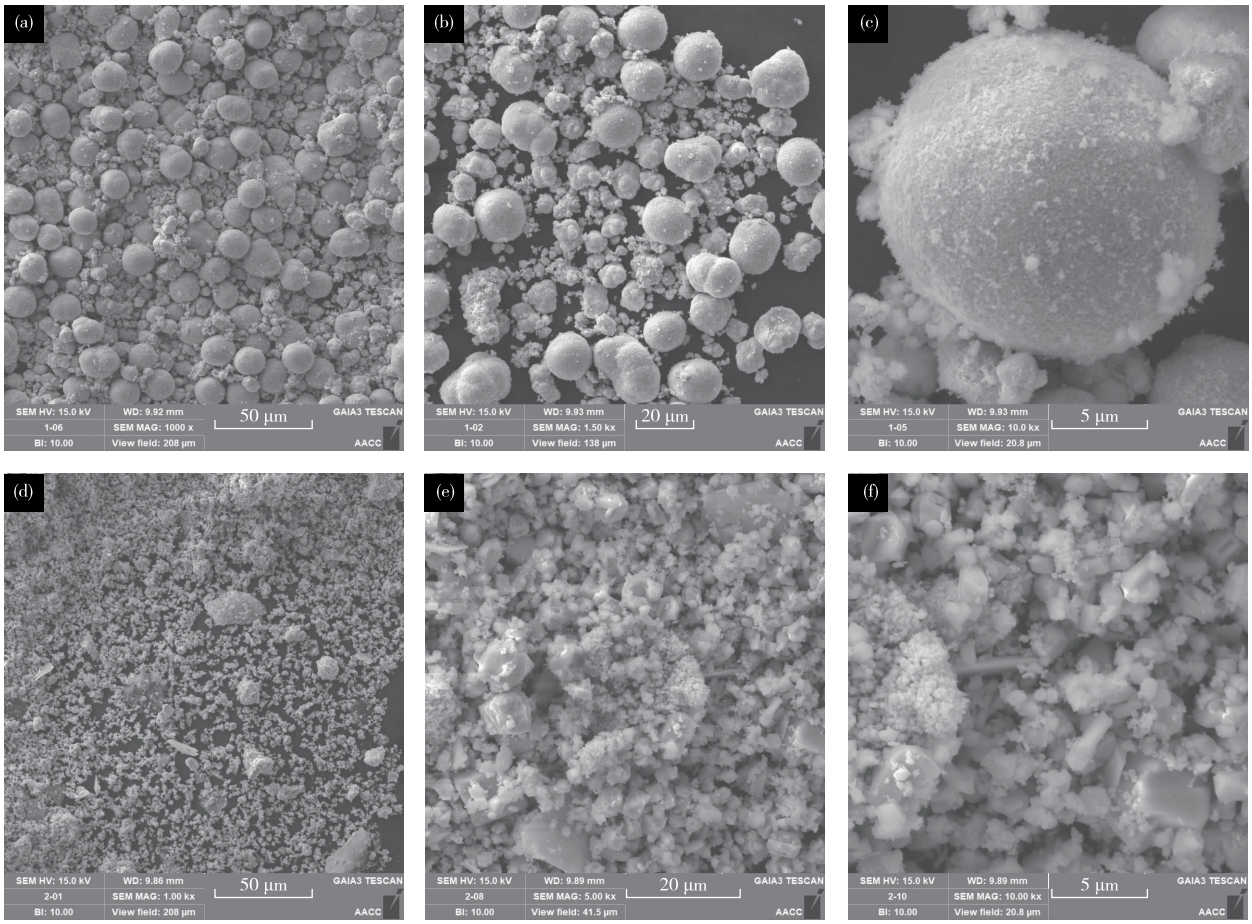

图 5　水热反应前(a、b、c)及反应后(d、e、f)物料的 SEM 照片

Fig. 5　SEM photos of materials before hydrothermal reaction (a, b, c) and after hydrothermal reaction (d, e, f)

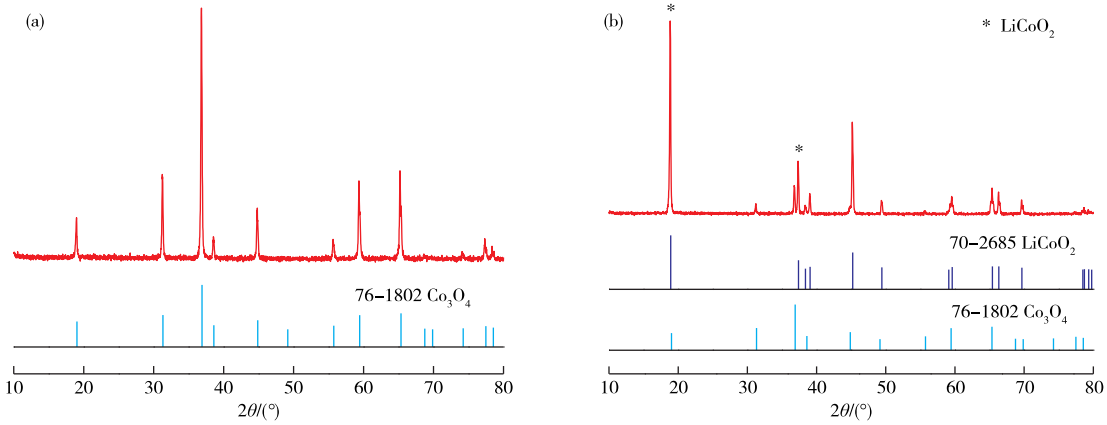

图 6　水热反应前 Co_3O_4(a)及反应后产物(b)的 XRD 谱

Fig. 6　XRD patterns of Co_3O_4 before hydrothermal reaction (a) and materials after hydrothermal reaction (b)

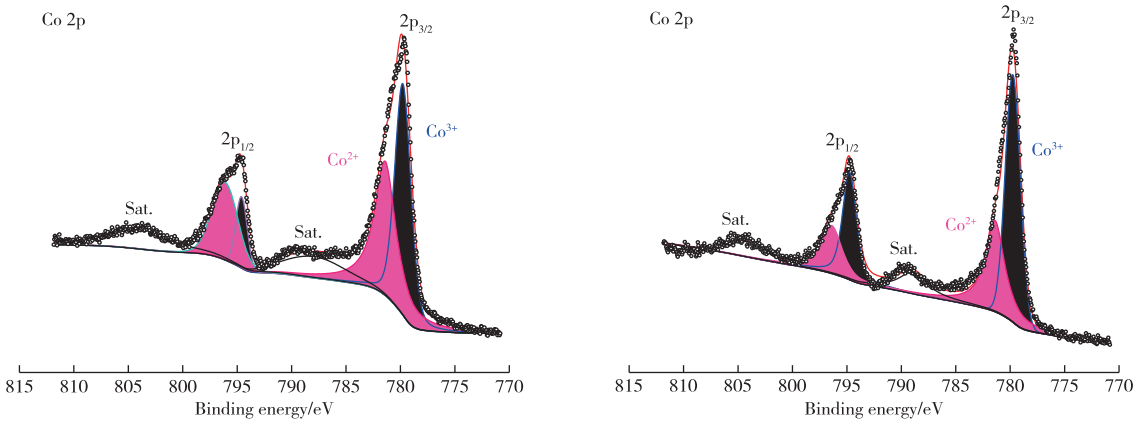

图 7　水热反应前 Co_3O_4 中(a)和水热反应后产物中(b)Co 元素的 XPS 图谱

Fig. 7　XPS spectra of Co in Co_3O_4 before hydrothermal reaction (a) and Co in materials after hydrothermal reaction

3　结论

1)在水热反应过程中,Co_3O_4 球形颗粒发生溶解、粉碎,在氧化剂 H_2O_2 作用下与 LiOH 发生反应并逐步转化为 $LiCoO_2$。

2)正交试验结果表明,各影响因素中 H_2O_2 的用量和水热温度对反应效果影响最显著,具体顺序为:H_2O_2 用量＞水热温度＞反应时间＞Li^+ 浓度。

3)Co_3O_4 在水热条件下反应生成 $LiCoO_2$ 的最佳条件为:水热温度 220 ℃、反应时间 6 h、H_2O_2 用量 0.3 mL/g、初始 Li^+ 浓度 3 mol/L,此时 $LiCoO_2$ 产率为 80.72%。

参考文献

[1] FU Y P, SCHUSTER J, PETRANIKOVA M, et al. Innovative recycling of organic binders from electric vehicle lithium-ion batteries by supercritical carbon dioxide extraction[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 172: 105666. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105666.

[2] 工信部:2022 年全国锂电池行业总产值突破万亿,历史首次[EB/OL]. [2023-03-02]. https://baijiahao.baidu.com/s?id=1758620205897575829&wfr=spider&for=pc.
Ministry of Industry and Information Technology: In 2022, the total output value of the national lithium battery industry exceeded one trillion Yuan, the first time in history[EB/OL]. [2023-03-02]. https://baijiahao.baidu.com/s?id=1758620205897575829&wfr=spider&for=pc.

[3] FU Y P, HE Y Q, YANG Y, et al. Microwave reduction enhanced leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 832: 154920. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154920.

[4] 杨绍斌,梁正. 锂离子电池制造工艺原理与应用[C]//第五届全国新能源与化工新材料学术会议:2020 全国能量转换与存储材料学术研讨会. 郑州,2020.
YANG S B, LIANG Z. Lithium-ion battery manufacturing process principle and application[C]//The 5th National Conference on New Energy and Chemical Materials: 2020 National Conference on Energy Conversion and Storage Materials. Zhengzhou, 2020.

[5] HAUSBRAND R, CHERKASHININ G, EHRENBERG H, et al. Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: methodology, insights and novel approaches[J]. Materials Science and Engineering: B, 2015, 192: 3-25.

[6] 叶建,曹余良,张云河,等. 废旧钴酸锂材料的修复再生及其电化学性能研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2018, 40(3): 261-264.
YE J, CAO Y L, ZHANG Y H, et al. Regeneration of spent cathode material $LiCoO_2$ and its electrochemical performance[J]. Journal of Hubei University (Natural Science), 2018, 40(3): 261-264.

[7] NIE H H, XU L, SONG D W, et al. $LiCoO_2$: recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis[J]. Green Chemistry, 2015, 17(2): 1128-1276.

[8] KIM D, SOHN J, LEE C, et al. Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium ion rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 2004, 132(1/2): 145-149.

[9] LIU Y, YU H J, WANG Y, et al. Microwave hydrothermal renovating and reassembling spent lithium cobalt oxide for lithium-ion battery[J]. Waste Management, 2022, 143: 186-194.

[10] 杨云广. 锂离子电池正极材料钴酸锂生产工艺技术研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2015.
YANG Y G. Study on the process technology of lithium ion battery cathode material for cobalt lithium oxide[D]. Ji'nan: Qilu University of Technology, 2015.

[11] 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 Chemistry, 2018, 20(4): 851-862.

[12] 汤春妮. 四氧化三钴的制备及应用研究进展[J]. 化学与生物工程, 2020, 37(11): 12-19.
TANG C N. Research progress in preparation and application of tricobalt tetroxide[J]. Chemical and Biological Engineering, 2020, 37(11): 12-19.

(上接第 57 页)

[12] 燕阳. 废旧光伏电池板多组分分离[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
YAN Y. Multi-component separation of waste photovoltaic panels[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.

[13] 林伟, 陈萼, 孙韵琳, 等. 旧光伏组件接线盒拆装方式分析[J]. 太阳能技术与产品, 2011(7): 26-29.
LIN W, CHEN Y, SUN Y L, et al. Analysis of disassembly and assembly mode of old photovoltaic module junction box[J]. Solar Energy Technology and Products, 2011(7): 26-29.

[14] GRANATA G, PAGNANELLIA F, MOSCARDINI E, et al. Recycling of photovoltaic panels by physical operations[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 123: 239-248.

[15] PAGNANELLI F, MOSCARDINI E, GRANATA G, et al. Physical and chemical treatment of end of life panels: an integrated automatic approach viable for different photovoltaic technologies[J]. Waste Management, 2017, 59: 422-431.