

# 以废旧锂电池为原料制备 Li-Co 铁氧体及磁性能研究

刘银\*, 黄关火, 程 骞, 于 冲, 臧 靖, 练 伟  
(安徽理工大学 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001)

**摘要:**以废旧锂电池正极电解质、氧化铁为原料,利用固相法成功地制备了 Li-Co 铁氧体粉体。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、激光粒度分析仪等分析了其物相、微观结构和形貌,用振动样品磁强计测量其室温下磁性能。结果表明:于 700℃ 煅烧 2 h,废旧锂电池电解质主要组成为 LiCoO<sub>2</sub>。基于 Li-Co 铁氧体化学计量比,称取废旧锂电池电解质和氧化铁,600℃ 微波煅烧 3 h,可以获得尖晶石型 Li-Co 铁氧体粉体,平均颗粒尺寸约为 2 μm。室温下,样品磁滞回线显示了典型软磁材料特性,其比磁饱和强度和矫顽力分别为 36.3 emu/g 和 134 Oe。

**关键词:**废旧锂电池;钴酸锂;Li-Co 铁氧体;磁性能

**中图分类号:**X798

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)12-0117-02

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.12.030

## Synthesis and magnetic property of Li-Co ferrite by using waste lithium battery

LIU Yin\*, HUANG Guan-huo, CHENG Qian, YU Chong, ZANG Jing, LIAN Wei

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

**Abstract:** Using waste lithium battery and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as raw materials, Li-Co ferrite powder is successfully prepared by solid state method. The phase and microstructure are investigated by using XRD, SEM as well as LP. Magnetic property is measured with vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. The results show that the content of black paste electrolyte is LiCoO<sub>2</sub>, as it is calcined at 700℃ for 2 hours. The spinel Li-Co ferrite powder is obtained by the waste lithium battery electrolyte and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder calcined at 600℃ for 3 hours, The particle size of Li-Co ferrite powder is about 2 μm. The specific saturation magnetization and coercivity of sample are about 36.3 emu/g and 134 Oe, respectively.

**Key words:** waste lithium batteries; LiCoO<sub>2</sub>; Li-Co ferrite; magnetic properties

锂电池以其体积小,电容量大,使用寿命长,成为手机、电动车等电器的电源材料<sup>[1]</sup>。锂电池给生产生活带来诸多便利的同时,也给环境和消费者安全带来诸多的隐患<sup>[2]</sup>,同时造成电池中大量贵金属的浪费<sup>[3]</sup>,如何安全可靠地处理废旧锂电池成为当前亟待解决的问题。锂电池结构和成分主要包括铝极片、铜极片、聚合物隔膜、铝外壳等。其中铝极片由铝箔和黑色电解质构成,黑色电解质的主要成分为钴酸锂和少量的炭黑<sup>[4]</sup>。金属锂是一种稀有资源,随着锂电池大量使用而逐渐变得稀缺,因此对锂电池资源化利用具有显著的经济和社会效益。Dorella 等<sup>[5]</sup>通过酸浸处理可以从锂电池中浸出 80% 的钴。Shin shun Myung 等<sup>[6]</sup>采用物理破碎酸浸法,钴的浸出率高于 95%。L. Yang 等<sup>[7]</sup>首先采用物理分离技术得到废旧电极材料,并制备得到钴铁氧化物。席国喜等<sup>[8]</sup>以废旧锂离子电池为原料,利用溶胶-凝胶法制备了钴铁氧体。目前,直接采用废旧锂电池电极材料为原料,固相合成锂钴铁氧

体的文献报道较少。笔者以废旧锂电池正极电解质和氧化铁为原料,采用固相法合成了 Li-Co 铁氧体,并对其物相和性能进行了研究。

## 1 实验

选取 5~8 节普通废旧锂电池,通过机械拆解法分离获得废旧锂电池铝极和正极。室温下将锂电池正极用 10% 硝酸浸泡 0.5 h,超声并用去离子水多次洗涤,得到黑色正极物质。称取烘干黑色正极材料,研磨 0.5 h,于 700℃ 煅烧 2 h。根据 Li-Co 铁氧体配比,称取煅烧锂电池正极电解质与相应摩尔配比 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,混合料通过行星式球磨机球磨 30 min,最后置于微波烧结炉中至 600℃ 后保温 3 h,自然冷却后,即得到产品。

采用日本岛津 LabX XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析试样物相;通过日本岛津 SALD-7101 型激光粒度分析仪测试试样粒度;利用日本日立 3000N 型扫描电镜观察样品的显微结构;采用南京大学 HH-

2 型振动样品磁强计测量样品室温磁性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煅烧废旧锂电池正极黑色电解质的物相

700℃煅烧废旧锂电池正极黑色电解质 2 h 后粉料的 XRD 图谱如图 1 所示。与 LiCoO<sub>2</sub> 的 JCPDS 卡片 (No:75-532) 对照可知,煅烧后正极黑色电解质粉料为 LiCoO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>,未见炭黑等其他杂质。

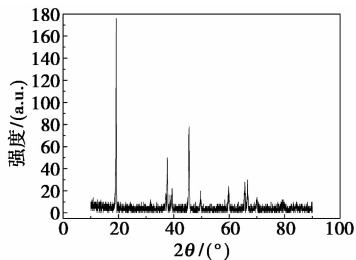


图 1 废旧锂电池正极黑色电解质的 XRD 图谱

### 2.2 Li-Co 铁氧体的物相与微观形貌

600℃煅烧废旧锂电池正极电解质与氧化铁混合物 3 h,得到的锂钴铁氧体粉料的 XRD 图谱如图 2 所示。将样品 XRD 图谱与锂钴铁氧体的 JCPDS 卡片 (No:40-1119) 对照可知,样品为尖晶石立方面心结构 (FCC) 的锂钴铁氧体,未发现其他物相存在。

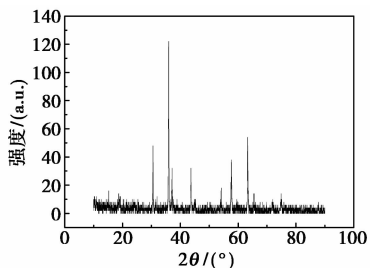


图 2 Li-Co 铁氧体的 XRD 图谱

600℃煅烧 3 h Li-Co 铁氧体粉体的 SEM 照片如图 3 所示。由图 3 可知,Li-Co 铁氧体颗粒较为均一,颗粒尺寸约为 2 μm。600℃煅烧 3 h 得到 Li-Co 铁氧体磁粉的粒度分布曲线如图 4 所示,其中样品中位径 D<sub>50</sub> = 23.4 μm,较 SEM 观察的颗粒尺寸略

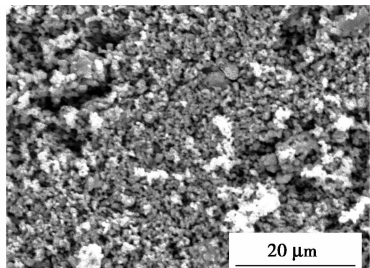


图 3 Li-Co 铁氧体 SEM 照片

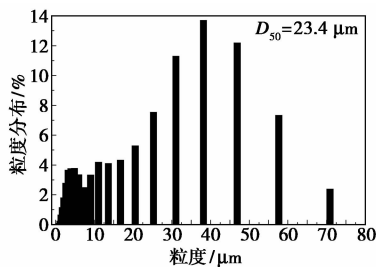


图 4 Li-Co 铁氧体的粒度分布曲线

大,这归因于 Li-Co 铁氧体具有弱磁性,易团聚<sup>[10]</sup>。

### 2.3 Li-Co 铁氧体的磁性能

室温 Li-Co 铁氧体的磁滞回线如图 5 所示。由图 5 可知,Li-Co 铁氧体表现出典型软磁材料特性。在外磁场 4 000 Oe 时,Li-Co 铁氧体磁化强度开始饱和,并随外场增加 (~6 000 Oe) 而完全趋于饱和。Li-Co 铁氧体比磁饱和强度和矫顽力分别为 36.3 emu/g 和 134 Oe。

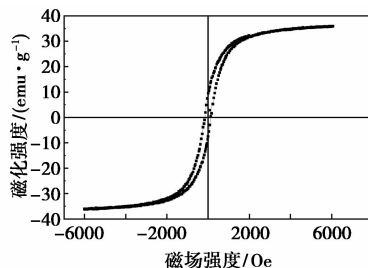


图 5 Li-Co 铁氧体磁滞回线

## 3 结论

- (1) 700℃煅烧废旧锂电池电解质 2 h,可以获得纯相 LiCoO<sub>2</sub> 粉体。
- (2) 以废旧锂电池电解质和氧化铁为原料,600℃煅烧 3 h,成功制备得到锂钴铁氧体。
- (3) 室温下,Li-Co 铁氧体粉体比磁饱和强度和矫顽力分别为 36.3 emu/g 和 134 Oe。

### 参考文献

[1] 王福鸾,杜军,裴金海. 全球锂电池市场状况和应用发展综述 [J]. 电源技术,2014,38(3):564-568.

[2] 阴军英,张超,王彩红. 废旧锂电池的回收和综合利用研究 [J]. 广东化工,2011,38(7):84-86.

[3] 李健,赵乾,崔宏祥. 废旧手机锂离子电池回收利用效益分析 [J]. 中国资源综合利用,2007,25(5):15-18.

[4] 吴国良,杨新河,阚素荣,等. 锂离子电池及其电极材料的研制 [J]. 电池,1998,28(6):258-262.

(液态排渣,满足高灰熔点煤的气化),达 1 500 ~ 1 600℃,气化炉整体温度适宜,减少水冷壁热损失,提高气化效率(见图 1)。

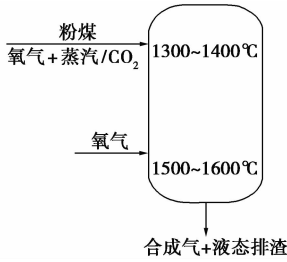


图 1 多喷嘴分级给氧气流床气化技术(JE 炉)原理示意

该技术气化工艺流程如图 2 所示。

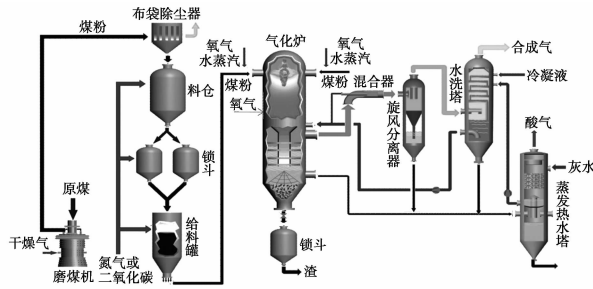


图 2 多喷嘴分级给氧气流床气化技术(JE 炉)工艺流程

### 1.2 关键技术

该气化技术主要具有以下关键技术。

(1) 气化炉采用射流 + 撞击流,强化混合,优化停留时间分布。

(2) 气化炉采用分级给氧 + 气渣并流,通过在气化炉中下部设置氧气喷嘴,实现渣口局部高温,气化炉整体温度适宜,减少水冷壁热损失,提高气化效率。

(3) 采用具有 2 ~ 4 个下料口的发料罐结构和粉煤密相气力输送技术,为多个气化喷嘴提供均匀、稳定、可控的煤粉流量。

(4) 设置粉煤称重罐,可实现粉煤流量的离线

与在线准确标定,确保气化炉的氧煤比调控。

(5) 采用喷淋床与鼓泡床组成的复合床式洗涤冷却设备,抑制合成气带水、带灰功能。

(6) 主要由混合器、旋风分离器和水洗塔组成合成气洗涤,实现粉煤气化细灰的高效分离,并具有节能功效。

(7) 采用蒸汽与灰水直接接触换热工艺,利用蒸发热水塔回收渣水热量,具有节能与抗堵渣功能,确保装置长周期运行。

### 1.3 设计技术指标

在实验室试验结果的基础上,通过 Aspen Plus 软件模拟,数值计算,以晋城无烟末煤为气化原料(灰分质量分数 25%, FT > 1 500℃),该技术主要设计技术指标如表 1 所示。

表 1 多喷嘴分级给氧气流床气化技术(JE 炉)设计技术指标

项目	数值
气化压力/MPa	4.0
单炉有效气(CO + H <sub>2</sub> )产量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	≥100000
气化操作温度/℃	1600
碳转化率/%	≥99
冷煤气效率/%	≥81
比氧耗/(m <sup>3</sup> ·km <sup>-3</sup> )	≤337
比煤耗/(kg·km <sup>-3</sup> )	≤639

## 2 技术开发情况

### 2.1 技术开发目标

(1) 研究开发单炉日处理 1 500 t 级原料煤的多喷嘴分级给氧干粉煤气流床气化技术—JE 炉。

(2) 完成成套工业示范装置的运行和考核。

(3) 解决山西乃至全国高熔点及低质末煤的利用问题。

### 2.2 技术开发内容

技术开发分应用开发研究、工艺软件包编制,示范工程设计与建设,示范装置的运行与优化 4 部分。

(上接第 118 页)

[5] Dorella G, Mansur M B. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues [J]. Journal of Power Sources, 2007, 170(1): 210 - 215.

[6] Shin S, Kim N, Sohn J, et al. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes [J]. Hydrometallurgy, 2005, 79(3): 172 - 181.

[7] Li Yang, Qinghua Yan, Guoxi Xi, et al. Preparation of cobalt ferrite nanoparticles by using spent Li-ion batteries [J]. Journal of Materi-

als Science, 2011, 46(18): 6106 - 6110.

[8] 席国喜, 焦玉宇, 路迈西. 废旧锂离子电池溶胶-凝胶法制备钴铁氧体的研究 [J]. 材料导报, 2008, 22(10): 127 - 129.

[9] 李新海, 郭永兴, 王志兴, 等. LiCoO<sub>2</sub> 结构及性能与锂离子电池电压特性的关系 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 739 - 742.

[10] 刘银, 丘泰, 沈春英, 等. 纳米晶 Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 铁氧体的制备及 Ni<sup>2+</sup> 对其磁性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(2): 160 - 163. ■