

废旧正极材料溶胶-凝胶自蔓延燃烧法 制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的研究

李伟伟

(新乡学院化学化工学院,河南 新乡 453003)

摘要:以废旧 NiCoMn 三元材料为原材料,采用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备出优良的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 锂离子电池正极三元复合材料,用 XRD、SEM 和充放电测试等方法对材料的结构、形貌和电化学性能进行了表征,并研究了煅烧温度的影响。结果表明,制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 不仅具有较好的层状结构,还具有多孔的特性;在 2.75~4.30 V 测试条件下,900℃ 合成的样品的首次放电容量为 169.4 mAh/g,库伦效率约为 88.6%,经过 30 次循环后,0.2 C 倍率下的容量保持率为 95.5%,具有最高的比容量和较好的循环性能。

关键词:废旧正极;溶胶-凝胶;自蔓延燃烧; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$

中图分类号:O646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)06-0087-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.020

Preparation of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ by sol-gel self-propagating combustion method using waste cathode material

LI Wei-wei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China)

Abstract: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, an eligible ternary cathode material of lithium ion battery, is synthesized by sol-gel self-propagating combustion method using waste NiCoMn ternary material as raw material. Then the structure, morphology and electrochemical performance of the prepared material are characterized by XRD, SEM, as well as charge-discharge cycling test. The effects of calcination temperature on the structure, morphology and electrochemical performance of prepared material are studied. The results indicate that the material not only has a good laminated structure, but also has characteristics of porous. Under the test conditions of 2.75 - 4.30 V, the sample calcined at 900℃ has better electrochemical performance, its first time discharge specific capacity is 169.4 mAh/g, and the coulomb efficiency is about 88.6%. After 30 cycles at 0.2 C rate, its capacity retention ratio is about 95.5%, featuring highest specific capacity and better cycling performance.

Key words: waste cathode; sol-gel; self-propagating combustion; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$

锂离子电池从诞生的那一天起就受到人们的广泛关注。寻找更高能量密度的正极材料一直是科学家追求的目标^[1]。层状 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 复合氧化物因 Ni、Co、Mn 的三元协同效应,单一 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 正极材料成为研究的焦点。Co、Mn 的存在能够减少阳离子混合占位的情况,有效地稳定材料的层状结构;Ni 的存在能提高材料的容量,并且 Ni 的质量分数越多,其相应容量越大^[2-4]。层状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 复合氧化物由于有相对较高的容量和相对简单的制备工艺,成为三元正极材料的一个焦点^[5]。

在大量应用和生产锂离子电池的同时,也产生大量的废旧锂离子电池,锂离子电池的回收技术主要集中在如何回收再利用其中的有色金属。

目前,大量的锂离子电池回收研究集中在分离回收 Ni、Co、Mn 金属上,而对 Li 金属回收的研究不多^[6-8]。

笔者以废旧正极材料为原料,经过酸溶解后,以柠檬酸为凝胶剂,采用凝胶-溶胶自蔓延燃烧法制备了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,该工艺简单,无需将 Ni、Co、Mn 和 Li 分离,能有效利用各种有色金属,具备较高的研究价值。

1 实验

1.1 样品制备

废旧 NiCoMn 三元正极材料来源于河南科隆新能源股份有限公司,为实验废弃料,主要是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}$

$\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的混合物, 3 种材料的比例未知。

称取一定量的废旧 NiCoMn 三元正极材料, 用硝酸溶液并滴加双氧水将其溶解, 并过滤出微量不溶物, 然后用 ICP 方法测定溶液中的 Li、Ni、Co、Mn 的质量分数。经测量, $n(\text{Li}) : n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) : n(\text{Mn}) = 1.000 : 0.592 : 0.131 : 0.224$ 。Ni、Co、Mn 3 种元素的摩尔比最接近 5:2:3, 因此, 拟定的产物为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。为了弥补材料在自蔓延燃烧和热处理过程中的损失, 拟使 Li 元素过量 10%。

用量筒量取一定体积的溶解液, 然后按化学计量比 $n(\text{Li}) : n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) : n(\text{Mn}) = 1.1 : 0.5 : 0.2 : 0.3$ 补加所需金属元素(碳酸锂、硝酸盐)。将精确配比好的溶液置于 80°C 的水浴中, 用磁力搅拌器进行搅拌, 加入一定量的柠檬酸, 柠檬酸与总金属离子的摩尔比为 1:1, 并滴加氨水至 pH 为 5 左右。持续搅拌, 直至形成凝胶。将湿凝胶转移至培养皿上, 在干燥箱中 120°C 干燥若干小时, 得到干凝胶。将干凝胶破碎后放入坩埚中, 在电炉上加热直至自蔓延燃烧。最后将自蔓延燃烧后的产物置于管式炉中, 首先在 400°C 下预烧 2 h, 再分别升温至 700°C 、 800°C 和 900°C , 煅烧 8 h, 对应的样品分别记为 A、B、C。整个煅烧过程通氧气。

1.2 样品表征

样品的形貌采用美国 FEI Quanta 250 FEG SEM 进行观察; 元素的质量分数采用美国 PE Optima 8300 ICP-AES 进行测定; 热分析采用德国耐驰 STA449F3 同步热分析仪; X 射线衍射分析(XRD) 采用德国布鲁克公司生产的 D8 Advance 型 X 射线仪, 扫描范围为 $15 \sim 70^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。

1.3 样品电化学性能测试

室温下, 将样品和导电石墨、乙炔黑、PVDF 按质量比为 90:2:2:6 在 NMP 溶液中充分搅拌混合均匀, 然后涂覆在铝箔集流体上。经过 110°C 干燥后, 切成直径为 15 mm 的圆形极片。在充满高纯氩气的手套箱中将正极极片、金属锂负极、隔膜和电解液组装成扣式电池。电解液为 1 mol/L LiPF_6 。采用蓝电测试仪进行电性能测试, 充放电电压为 2.75 ~ 4.30 V, 放电倍率分别为 0.2 C。

2 结果与讨论

煅烧后所得样品的 SEM 照片如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 所得 3 个产物一次颗粒十分细小, 大部分一次颗粒团聚在一起, 形成一种多孔的大颗粒, 这种多孔的结构有利于材料与电解液的接触, 增

加 Li 离子的脱嵌能力, 增强材料的循环稳定性。经过仔细比较分析, 随着煅烧温度的提高, 孔结构越来越明显, C 样品中孔的结构更均匀, 一次颗粒团聚的最轻。这是由于煅烧温度升高, 有利于一次颗粒之间夹杂物的脱除。

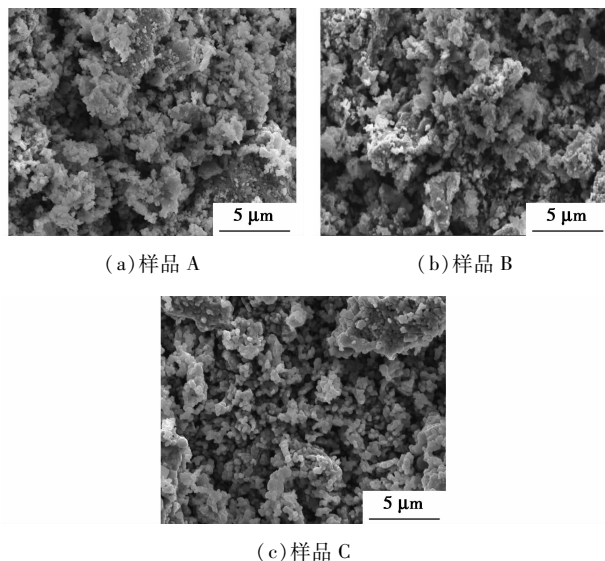


图 1 煅烧后产物的 SEM 照片

用 10 mL 量筒测量 A、B、C 3 个样品的振实密度。方法如下: 将样品填装至 10 mL 处, 手工振动至样品的体积不再变化为止, 样品的质量除以体积得到样品的振实密度。经测量, A、B、C 3 个样品的振实密度分别为 1.151、1.158、1.155 g/mL, 振实密度基本一样, 表明煅烧温度对样品的振实密度基本无影响。相对于固相法和共沉淀法制备的同样组成的产品, 溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法制备的样品振实密度较低, 仅有 1.155 g/mL 左右, 这是由于样品多孔结构的原因, 也与 SEM 照片的结果相对应。

干凝胶自蔓延燃烧后产物的热重曲线如图 2 所示, 热分析条件为室温至 1000°C , 加热速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气气氛。从图 2 可以看出, 自蔓延燃烧后产物的可以分为 3 个阶段: 室温 ~ 150°C 之间的失重量约为 1.5%, 这是产物吸附水的脱除; $150 \sim 500^\circ\text{C}$ 之间为残留有机物的氧化脱除, 失重量约为

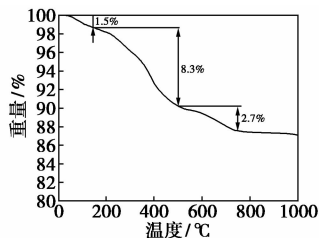
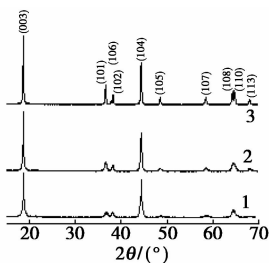


图 2 自蔓延燃烧后产物的 TG 曲线

8.3%,表明经过自蔓延燃烧后,绝大部分的有机物已经燃烧;500~750℃之间的失重量约为2.7%,原因是单一金属氧化物的重整,失去部分氧反应生成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,并形成晶体;750℃以后,质量几乎不发生任何变化, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 晶体继续生长。

经过不同温度煅烧后所得产物的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可以看出,不同温度下所制备的样品均为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -型结构,属六方晶系, $R3m$ 空间群,在此结构中, Li^+ 占据 3a 位,过渡金属离子占据 3b 位,氧离子占据 6c 位^[5,9]。比较不同温度煅烧后的样品发现,随着温度的升高,主强峰(003)和次强峰(104)的强度逐渐增强;38°和 65°附近的峰在 900℃煅烧时分别分裂为两对峰,这两对峰分别为(006)/(102)和(108)/(110),其分裂的程度体现了正极材料层状结构的优劣^[10],表明 900℃煅烧的样品具有最好的层状结构,这是因为煅烧温度的升高为材料的结晶提供了足够的动力。



1—样品 A;2—样品 B;3—样品 C

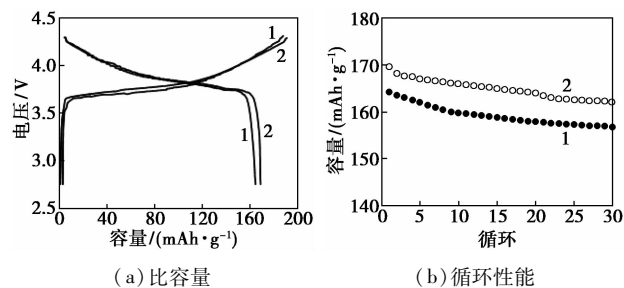
图 3 煅烧后产物的 XRD 图谱

对于正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,易造成一部分 Ni^{2+} 占据 Li^+ 的 3a 位置,形成阳离子混排。 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值通常被用来衡量材料中阳离子混排的程度,其值小于 1.2 时,认为发生了较严重的阳离子混排^[11]。A、B、C 3 个样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值分别为 1.19、1.53、1.59,表明随着煅烧温度的升高,阳离子混排程度逐渐减少,B、C 样品中阳离子混排程度较小,具有良好的电化学性能;而 A 样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值相对于 B、C 样品小很多,并且小于 1.2,说明阳离子混排程度较高,预示着其电化学性能较差。A 样品的煅烧温度为 700℃,从图 2 可知 700℃时自蔓延燃烧的样品质量仍在变化,样品结晶不完整,这说明了为什么 A 样品的阳离子混排程度较高。

根据图 3 的分析,选择电化学性能较好的 B、C 样品进行电化学性能测试,结果如图 4 所示。

由图 4(a)可以看出,B 样品的首次放电容量约为 164.7 mAh/g,首次充电容量约为 188.3 mAh/g,

库伦效率约为 87.3%;C 样品的首次放电容量约为 169.4 mAh/g,首次充电容量约为 191.2 mAh/g,库伦效率约为 88.6%;C 样品的容量和库伦效率均稍好与 B 样品。由图 4(b)可以看出,在 0.2 C 放电倍率下,经过 30 次循环后,B、C 样品的放电容量分别保持初始放电容量的 95.3%、95.5%,可见低倍率下二者都具有较好的循环性能,并且几乎无差别。



(a) 比容量 (b) 循环性能

1—样品 B;2—样品 C

图 4 样品的电化学性能

取少量的自蔓延燃烧后的前驱体及 A、B、C 3 个样品,用硝酸加双氧水的方法充分溶解,然后用 ICP 方法测 4 种金属元素的摩尔比,结果如表 1 所示。

表 1 4 种金属元素的摩尔比

样品	$n(\text{Li}) : n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) : n(\text{Mn})$
前驱体	1.053 : 0.501 : 0.197 : 0.300
A	1.053 : 0.501 : 0.196 : 0.302
B	1.046 : 0.502 : 0.201 : 0.298
C	1.035 : 0.502 : 0.202 : 0.301

由表 1 可以看出,所有样品中 Ni、Co、Mn 3 种元素的摩尔比接近于 5 : 2 : 3,自蔓延燃烧后所得前驱体中 Li 具有一定量的损失,这是因为干凝胶在燃烧过程中所产生的温度较高,导致 Li 元素的挥发损失。在 A、B、C 3 个样品中,与自蔓延燃烧后的前驱体相比表明,在 700℃下煅烧 Li 基本无损失,但是随着煅烧温度的提高,Li 元素的含量逐渐减少。

3 结论

以废旧 NiCoMn 三元材料为原材料,采用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备出优良的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 锂离子电池正极材料,该材料不仅具有较好的层状结构,还具有多孔的特性,在 2.75~4.30 V 测试条件下,900℃煅烧的样品具有最好的性能,其首次放电容量为 169.4 mAh/g,库伦效率约为 88.6%,经过 30 次循环后,0.2 C 倍率下容量保持率为 95.5%,循环稳定性较好。

(下转第 91 页)

反应器专用器皿中,并向其中加入定量的引发剂硝酸铈铵,设置微波辐射加热功率为 600 W,待反应体系达到 60℃时暂停微波辐射加热,并启用冷水进行冷却,待温度降至 55℃时再启动微波辐射加热,这样做的目的在于减少反应体系中均聚物的形成。反复进行微波辐射加热-冷水冷却循环至反应体系形成凝胶状时停止辐射,待反应完成后取出凝胶状产物,加入过量的丙酮进行洗涤、过滤,烘干至恒重,粉碎过筛即得 F-g-PAM。

1.3 性能测试与结构表征

1.3.1 特性黏度与接枝率

按照 GB/T 10247—2008 中所述的方法,利用乌氏黏度计进行特性黏度测定。

准确称取 F-g-PAM 质量,计算接枝率:

$$\text{接枝率}(\%) =$$

$$[(\text{接枝产物质量} - \text{果聚糖质量}) / \text{果聚糖质量}] \times 100\%$$

1.3.2 红外光谱分析

用 FTIR920 型傅里叶红外光谱仪测定果聚糖和 F-g-PAM 4 000~400 cm^{-1} 的红外光谱。

1.3.3 TGA 分析

用 TG/DTA7200 型热分析仪对 F-g-PAM 进行热失重分析。升温范围从室温至 800℃,升温速度 20℃/min, N_2 流速 20 mL/min。

1.3.4 SEM 分析

用扫描电子显微镜 (JSM-5510LV, Japan) 对果聚糖和 F-g-PAM 的微观结构和表面形态进行测定。

1.3.5 絮凝性能

配置质量分数为 1% 的煤粉悬浮液为模拟污

水。取上述 300 mL 污水于 500 mL 的烧杯中,加入一定量的果聚糖及接枝絮凝剂,180 r/min 搅拌 20 s,60 r/min 搅拌 5 min,静置 20 min,取上层清液,用浊度仪测定其浊度。

2 结果与讨论

2.1 接枝率与特征黏度

考察了 AM 质量、CAN 质量对 F-g-PAM 接枝率与特性黏度的影响,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,F-g-PAM 的接枝率和特性黏度随着 CAN 质量的增大先增大后减小,这是因为当反应体系中 CAN 质量增大时,果聚糖产生的自由基数量增多,反应活性中心数增大,加快了接枝共聚反应的进行;当 CAN 的质量进一步增大时,过多的自由基促使链增长提前终止,同时也加大了单体间生产均聚物的几率,CAN 的最佳质量为 0.2 g。此外,F-g-PAM 的接枝率和特性黏度随着 AM 质量的增大均表现出增大的特点,且当 AM 质量增大到一定值时,接枝率和特性黏度增加不再显著,AM 最适宜质量为 16 g。实验中测得果聚糖的特性黏度为 0.09 dL/g,AM 的接枝显著增大了其特性黏度,这是因为聚丙烯酰胺链段的引入而导致 F-g-PAM 的流体分子体积的增大,空间位阻的增大以及分子链段的伸展。特性黏度的增加归因于聚丙烯酰胺链段的接枝增大了分子质量,这与马克-霍温克方程 $[\eta] = KM^a$ 表现出良好的一致性^[9]。由上述分析可知,反应体系原料与引发剂最优质量比为 $m(\text{F}) : m(\text{AM}) : m(\text{CAN}) = 1 : 16 : 0.2$ 。

(上接第 89 页)

参考文献

- [1] 田君,金翼,官亦标,等.高电压正极材料在全固态锂离子电池应用中的展望[J].科学通报,2014,59(7):537-550.
- [2] Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries [J]. Chemistry Letters, 2001, 30: 642-643.
- [3] Sum Y K, Lee B R, Noh H J, et al. A novel concentration gradient $\text{Li}[\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.10}]\text{O}_2$ material for high-energy lithium-ion batteries [J]. Chemistry of Materials, 2011, 21, 10108-10112.
- [4] Lou G, Zhao J, Ke X, et al. Structure, electrode voltage and activation energy of $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ solid solutions as cathode materials for Li batteries from first-principles [J]. J Electrochem Soc, 2012, 159(8): A1203.

- [5] 周友元,何敏,周耀,等.高容量球形 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 锂电正极材料的制备[J].矿业工程,2012,32(5):113-116.
- [6] 潘晓勇,彭玲,卢潇,等.废旧锂离子电池正极活性材料的焙烧及其浸出[J].广州化工,2014,42(7):42-45.
- [7] 吴越,裴锋,贾璐,等.废旧锂离子电池中有价金属的回收技术进展[J].稀有金属,2013,37(2):320-329.
- [8] 湛谷春,唐新村,王志敏,等.废旧锂电池中镍钴锰的回收及正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备[J].无机化学学报,2011,27(10):1987-1992.
- [9] 马全新,孟军霞,杨磊,等.锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的制备及电化学性能[J].中国有色金属学报,2013,23(2):456-462.
- [10] 钟盛文,金柱,梅文捷,等.高容量锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的制备与性能[J].电源技术,2016,40(1):23-26.
- [11] 杨祖光,缙泽博,张军,等.铅掺杂以提升 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的高温电化学性能[J].物理化学学报,2016,32(5):1056-1061. ■