

废锂离子电池中钴酸锂水热修复研究

梁焯 戴长常

南通市通州区环境监测站

DOI:10.32629/eep.v2i6.307

[摘要] 锂离子电池有着优良的电化学性能和绿色环保的特点,被广泛地应用于电子产品领域,随之也产生了大量的废弃锂电池。对废弃锂电池进行资源化处理,特别是废锂电池正极材料的钴酸锂进行回收利用,对缓解环境压力和解决钴资源紧张的问题具有重大意义。本文以废锂电池正极材料中失效钴酸锂为研究对象,考察了加热时间、加热温度等因素对钴酸锂晶体结构修复效果的影响规律。

[关键词] 废锂离子电池; 钴酸锂; 晶体结构; 水热修复

1 实验材料和方法

1.1 实验物料与设备

废旧锂离子电池, 四溴双酚A, 98%, 钴酸锂标准样品, 无水乙醇, 超纯水; 水热合成反应釜; 抽滤机; 烘箱; 台式电子称。

1.2 实验方法

1.2.1 借助于机械工具(钳子等)剥离废锂电池塑料外壳, 得到电池单体。之后使用剪刀划破金属外壳, 剥除外壳后分离得到电池正极材料。放到通风橱以去除气味。最后借助刮刀等工具收集以备后续实验使用。

1.2.2 用刀片将附着在铝箔上的失效钴酸锂轻轻刮下, 研磨后放入烘箱, 温度为75℃, 1h后取出。

1.2.3 称取废钴酸锂样品5g加入250ml蒸馏水, 倒入水热反应釜, 拧紧, 放入水热盐浴炉中, 把水热反应温控装置温度设置为250℃, 待内杯温度升高到250℃时开始计时, 时间为30min。

1.2.4 到达时间后取出反应釜冷却, 当温度降到80℃以下时打开, 倒出样品, 进行抽滤, 将抽滤后的样品粉末放入烘箱, 温度为75℃, 1h后取出。

1.2.5 清洗仪器。

1.2.6 按照步骤(3)(4)(5), 做出样品分别为废钴酸锂样品5g、标准钴酸锂样品5g、废钴酸锂样品5g加四溴双酚A5g, 对应温度分别为250℃、300℃、350℃, 对应时间分别为30min、60min、90min等试样, 另外做一组废钴酸锂样品5g加四溴双酚A5g、350℃、90min的试样, 共28组样。

1.2.7 最后在28组样中选取10个样去检测。

2 实验结果与讨论

2.1 晶体结构修复效果

2.1.1 SEM观察分析

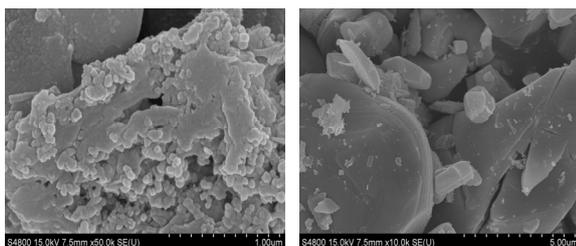


图 1

图1左图为废旧钴酸锂SEM图, 从图中可以明显看出钴酸锂晶体已破碎, 晶体表面粘附大量PVDF, 钴酸锂晶体被表面有机物包裹。右图为经过水热修复后的钴酸锂SEM图, 图中钴酸锂晶体表面光滑平整, 表面的PVDF脱落较为明显, 修复后的晶体成块状。图1表明, 经过水热加热后, 废旧钴酸锂晶体可以被修复。

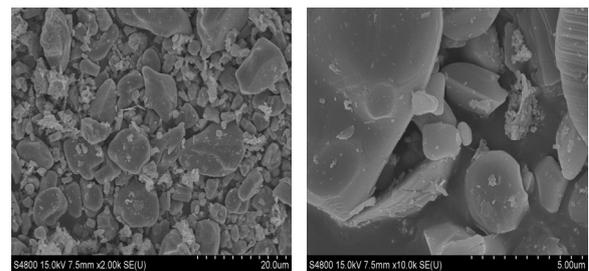


图 2

图2左图为废旧钴酸锂在250℃水热条件下加热30min的SEM图, 从图中看出钴酸锂晶体块状物较小, 表面仍有大量PVDF未脱落。右图为废旧钴酸锂在250℃水热条件下加热90min的SEM图, 图中可以观察到大面积的废旧锂离子电池的钴酸锂材料的形貌被完好的修复, 局部钴酸锂晶体表面的有机物杂质去除不是很完全, 但是已经出现了要脱落趋势。图2表明, 在温度低的条件下, 加热时间越长, 钴酸锂晶体修复越好。

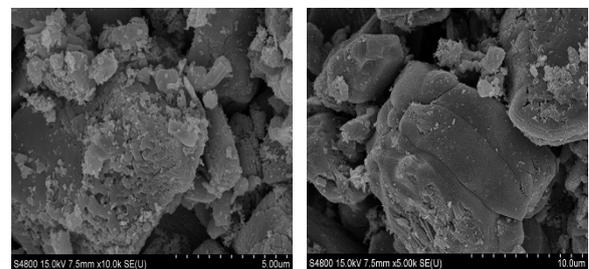


图 3

图3左图为废旧钴酸锂在350℃水热条件下加热30min的SEM图, 图中局部钴酸锂晶体表面已开始大面积修复。右图为废旧钴酸锂在350℃水热条件下加热90min的SEM图,

从图中可以看到已经修复好的钴酸锂晶体又被破坏,发生断裂现象,说明此温度不利于晶体的修复。图3表明,在温度高的条件下,加热时间越长,越不利于钴酸锂晶体的修复。

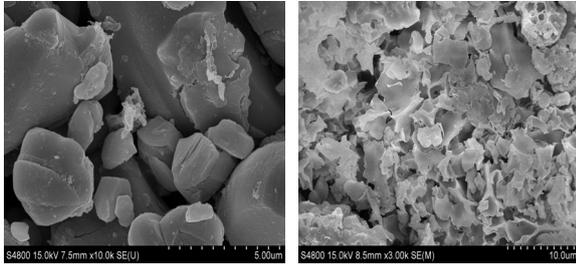


图 4

图4左图为钴酸锂原样的SEM图,图中晶体表面光滑,没有有机物杂质吸附;右图为加入四溴双酚A后的钴酸锂样品经过水热修复后的SEM图,与左图对比后发现晶体已完全被破坏,没有块状形状存在,呈片状、雪花状等,且晶体被腐蚀成洞。图4表明,加入的四溴双酚A会破坏腐蚀晶体结构,使晶体呈现另一种状态,很可能生成其他物质。

2. 1. 2 XRD分析

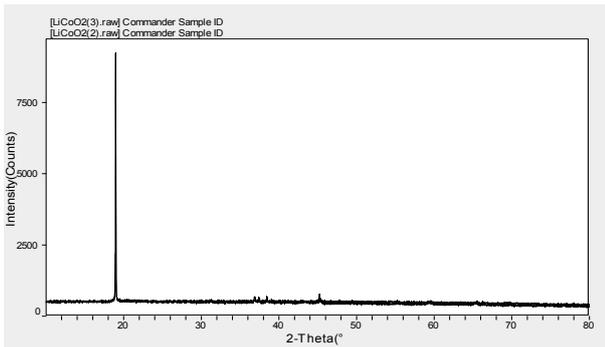


图5 钴酸锂原样的XRD图谱

从图5能够看到在20左右有一个明显的特征峰,且峰型尖锐,此峰为钴酸锂,又峰值较大,说明钴酸锂的成分较多。

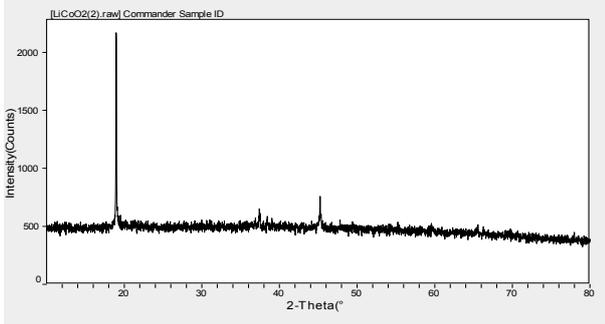


图6 废旧钴酸锂材料在250℃的水热条件下加热30min的XRD图

对比图5,图6中同样在20左右出现了特征峰,且峰值不高,说明已有少数晶体已被修复,从图中还可以看到有其他杂质峰,说明晶体表面还存在杂质。综合分析得知,此实验条件下,钴酸锂晶体可以被修复。

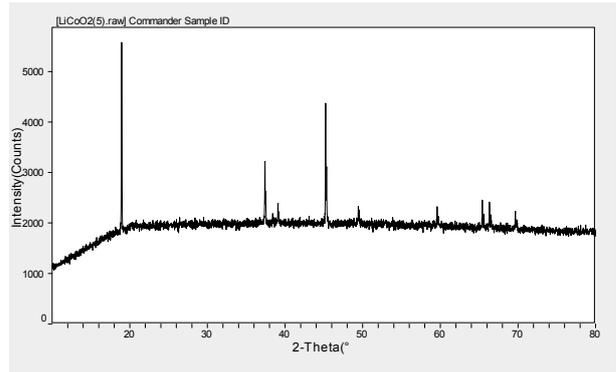


图7 标准钴酸锂材料在350℃的水热条件下加热90min的XRD图

对比图5,图7中已没有明显特征峰存在,且出现众多的杂质峰,说明此时的钴酸锂晶体结构已经被破坏,进一步说明此实验条件不利于钴酸锂晶体结构的修复。

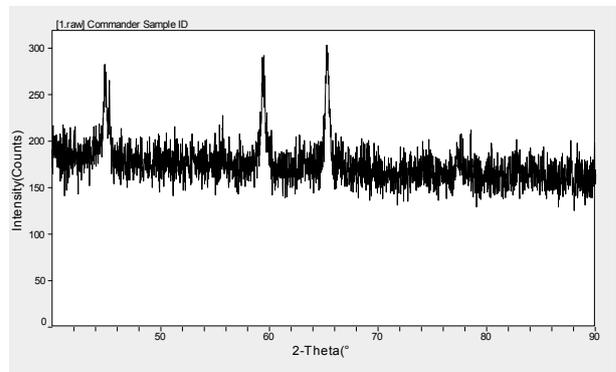


图8 加入四溴双酚A的废旧钴酸锂材料在250℃的水热条件下加热30min的XRD图

对比图5,图8已发生了明显变化,图谱中出现众多的杂质峰,有三个较为明显的特征峰,但其中没有一个与钴酸锂的特征峰出现的位置相同,表明钴酸锂晶体被破坏,晶体结构可能发生了重组,出现了新的物质。

2. 2 废旧钴酸锂的水热修复影响因素分析

2. 2. 1 反应温度的影响

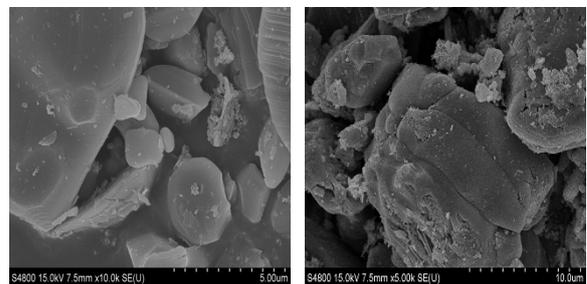


图 9

图9左图为废旧钴酸锂在250℃水热条件下加热90min的SEM图,大面积的废旧钴酸锂晶体的形貌被完好的修复,局部钴酸锂晶体表面的有机物杂质去除不是很完全;右图为废旧钴酸锂在350℃水热条件下加热90min的SEM图,已经修复好的钴酸锂晶体又被破坏,发生断裂现象。

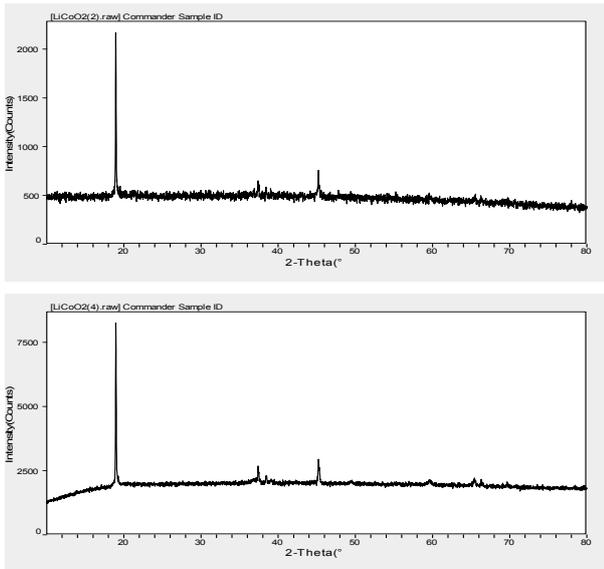


图 10

图10左图为废旧钴酸锂在250℃水热条件下加热30min的XRD图,右图为废旧钴酸锂在350℃水热条件下加热30min的XRD图,两张图均出现单一的峰值,表明两组实验中均有钴酸锂存在,即实验中均有钴酸锂晶体被修复成功,但是,350℃条件下的峰值明显高于250℃的峰值,说明350℃条件下晶体的修复效果优于250℃。

结合XRD和SEM的分析,可以得出,在时间较短的情况下,温度越高,废旧钴酸晶体的修复效果越好;在时间较长的情况下,温度越高,越不利于晶体的修复。

2.2.2反应时间的影响

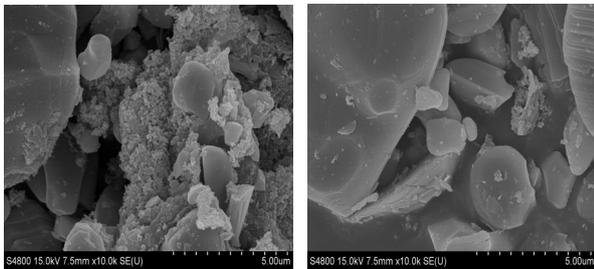


图 11

图11的左图为废旧钴酸锂在250℃水热条件下加热30min的SEM图,图中局部钴酸锂晶体被修复,晶体表面存在大量有机物杂质;右图为废旧钴酸锂在250℃水热条件下加热90min的SEM图,大面积废旧钴酸锂晶体被修复,局部晶体的表面存在杂质。

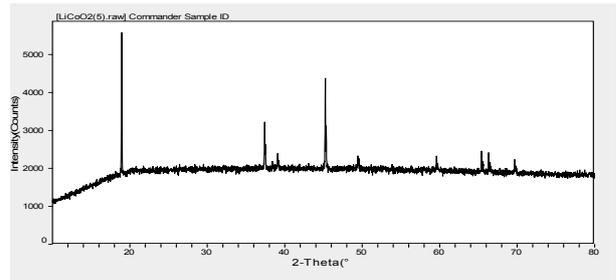
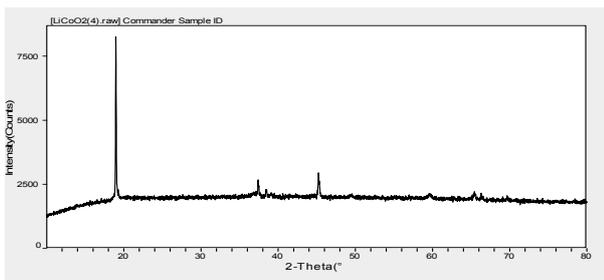
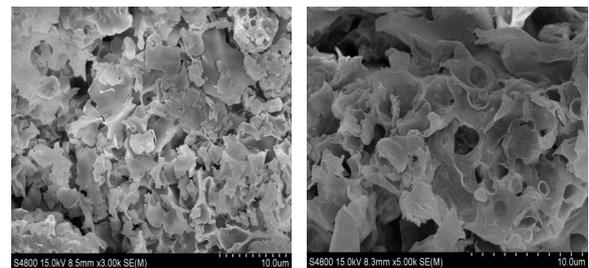


图 12

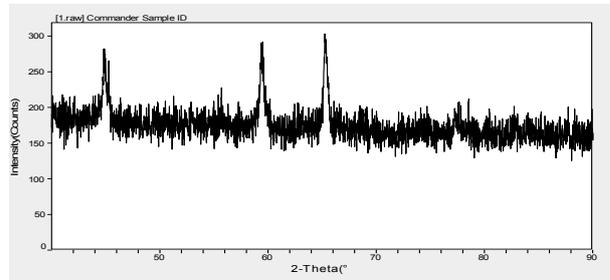
图12的左图为废旧钴酸锂在350℃水热条件下加热30min的XRD图,图中只有一个特征峰,且峰型尖锐,说明此条件下钴酸锂晶体修复较为明显;右图为废旧钴酸锂在350℃水热条件下加热90min的XRD图,图中出现多个杂质峰,说明晶体结构已遭到破坏,修复失败。

结合XRD和SEM的分析,可以得出,在温度较低的情况下,时间越长,废旧钴酸晶体的修复效果越好;在温度较高的情况下,时间越长,越不利于晶体的修复。

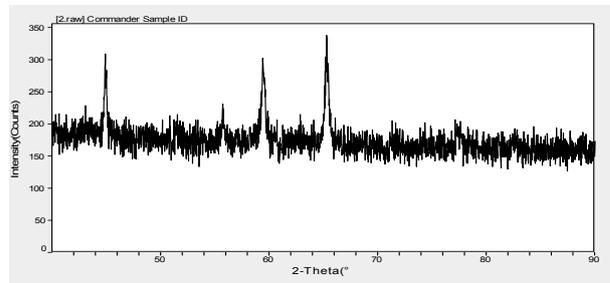
2.2.3四溴双酚A的影响



(a) (b)



(c)



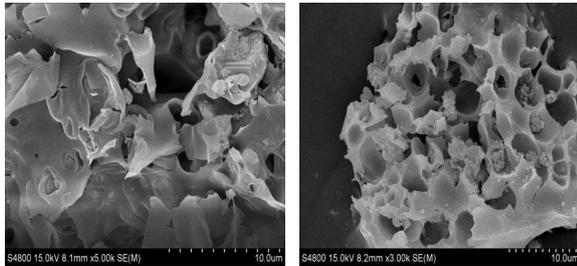
(d)

图 13

图13的(a)、(b)图分别为加入四溴双酚A的废旧电池的钴酸锂物料在250℃的水热条件下加热30min和90min的SEM

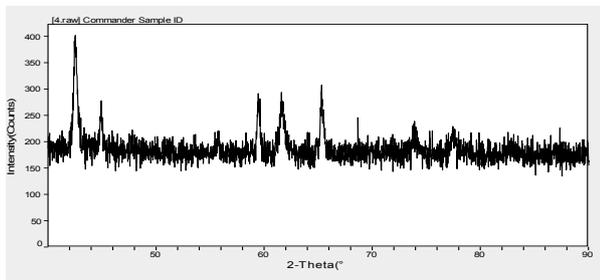
图, (c)、(d)图分别为30min和90min的XRD图。

比较(a)(b)两张图, 图中的钴酸锂晶体结构都被破坏, 呈现碎片状, 但(b)图中钴酸锂晶体结构被腐蚀的更厉害, 出现了一个个洞。说明250℃条件下, 时间越长, 腐蚀的效果越明显。比较(c)(d)两张图, 均出现大小不等的杂质峰, 有三个明显特征峰, 表明晶体结构遭到破坏, 生成了其他物质, 且(d)图中的峰值较(c)图高, 说明新生成的物质的含量较多。

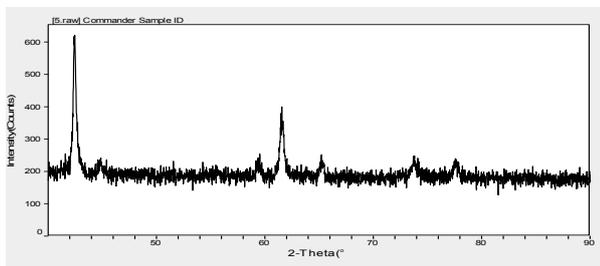


(a)

(b)



(c)



(d)

图 14

图14中的(a)、(b)图分别为加入四溴双酚A的废旧电池

的钴酸锂物料在350℃的水热条件下加热30min和90min的SEM图, (c)、(d)图分别为30min和90min的XRD图。

比较(a)(b)两张图, 图中的钴酸锂晶体结构都被破坏, 呈现碎片状, (b)图中钴酸锂晶体表面遭到严重腐蚀, 表面出现大坑, 并伴有雪花状的结晶体出现。说明350℃条件下, 时间越长, 晶体被破坏的程度越明显。比较(c)(d)两张图, 均出现大小不等的杂质峰, 表明晶体结构遭到破坏, 生成了其他物质, 而(d)图中出现一个峰值较高的特征峰, 说明此时新的物质已大量生成, (d)图的图谱可能与新物质的图谱较为接近。

3 结论

3.1通过XRD测试分析表明, 水热前后的钴酸锂材料为层状结构。

3.2废旧锂电池正极材料中失效钴酸锂经过水热反应, 能有效修复其晶体结构, 恢复后的钴酸锂可用于锂电池的生产。

3.3水热修复后的钴酸锂材料的电化学性能得到有效恢复。温度越低, 时间越长, 晶体结构越能得到修复; 温度越高, 时间越长, 越不利于晶体的修复。

3.4四溴双酚A在此次设定的实验条件下对废旧锂离子电池的钴酸锂物料的修复起到了破坏的作用, 生成新的物质。

3.5水热修复后的钴酸锂晶体颗粒随着水热时间的加强, 颗粒尺寸偏向于低粒径范围, 分布更为均匀。

【参考文献】

- [1]欧秀芹,孙新华,程耀丽.废锂离子电池的综合处理方法[J].中国资源综合利用,2002,(6):18-19.
- [2]李洪牧,姜亢.废旧锂离子电池对环境污染的分析与对策[J].上海环境科学,2004,23(5):201-203.
- [3]曹国庆,沈英娃,菅小东.废旧电池管理与环保法规.电池工业,2002,7(6):322-324.
- [4]驻华云.金属硫化物的水热合成及表征[D].硕士学位论文.杭州:浙江大学,2008,(09):78.
- [5]黄可龙,王兆翔,刘素琴.锂离子电池原理与关键技术[J].电源技术,2019,43(03):510.
- [6]张克从.近代晶体学基础[J].科学出版社,1987,(3):111-113.