

LiCoO₂ 在酸性焙烧环境中元素赋存形式的演变规律及分布特征研究

王大辉, 王耀军, 陈怀敬, 彭勃, 文豪, 姜丽丽

(兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 系统地了解钴酸锂(LiCoO₂)在不同介质环境中的物理化学性质有助于从理论上指导该物质的合成工艺设计以及报废 LiCoO₂ 再利用的工艺设计。本实验将 LiCoO₂ 与 NaHSO₄·H₂O、LiCoO₂ 与 Na₂S₂O₇ 分别按摩尔比 1:3、1:1.5 的比例混合后进行酸性焙烧, 采用 TG-DSC-MS、XRD、SEM、EDS 研究了焙烧过程中元素赋存形式的演变规律以及元素分布特征。结果表明: LiCoO₂ 与 NaHSO₄·H₂O、Na₂S₂O₇ 的混合物在焙烧过程中发生了明显的化学反应。焙烧产物中 Na 元素的赋存形式有 Na₂SO₄、LiNaSO₄ 和 Na₆Co(SO₄)₄, Li 元素的赋存形式为 LiNaSO₄, Co 元素的赋存形式为 Na₆Co(SO₄)₄。焙烧产物致密, 形状不规则, Co 元素在焙烧产物中分布均匀。

关键词: LiCoO₂; 酸性焙烧; 赋存形式; 元素分布

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)06-1500-05

在金属钴的消费结构中, 其主要用于锂离子电池正极活性材料钴酸锂(LiCoO₂)中。LiCoO₂ 是 1980 年由 Mizushima 等人^[1]提出用作锂离子电池的正极材料。相比其它锂离子电池正极材料, LiCoO₂ 在可逆性、放电容量、充电效率和电压稳定性等方面综合性能最好, 是目前锂离子电池中应用量最大的正极材料。对 LiCoO₂ 的晶体结构、物理化学性质等的深入了解有助于从理论上指导该材料的新型合成工艺设计以及从报废的 LiCoO₂ 中回收钴、锂的新型工艺设计。

目前已经进行的研究报道, 表明 LiCoO₂ 具有如下的晶体结构、物理化学性质。LiCoO₂ 的理论组成(质量分数)为 Li 含量 7.09%, Co 含量 60.2%。LiCoO₂ 具有 3 种物相, 即层状结构的 HT-LiCoO₂、尖晶石结构 LT-LiCoO₂ 和岩盐相 LiCoO₂^[2,3]。人工合成用于商用锂离子电池的 LiCoO₂ 是具有 α-NaFeO₂ 型层状结构的晶体, 晶格常数 $a=0.2805$ nm, $b=0.2805$ nm, $c=1.406$ nm, c/a 比为 4.899, 空间群为 $R\bar{3}m$, LiCoO₂ 中氧离子按 ABC 叠层立方密堆排列成基本骨架, 氧的八面体间隙被阳离子 Li⁺、Co³⁺ 占据, Li⁺ 和 Co³⁺ 交替排列在立方结构的(111)面, 并引起点阵畸变为六方对称, Li⁺ 和 Co³⁺ 分别位于 3a 和 3b 位置, O²⁻ 位于 6c 位置^[2]。Li-Co-H₂O 系 E-pH 图表明^[4], LiCoO₂ 在酸性溶液中其热力学稳定区处于水的热力学稳定区之上, 表现出很

强的氧化性。采用硫酸^[5-14]、盐酸^[15-20]或硝酸^[21-24]溶液浸出 LiCoO₂ 时, 浸出过程将产生 O₂、Cl₂ 或 NO_x。采用柠檬酸^[25]、DL-苹果酸^[26]浸出 LiCoO₂ 时, 浸出过程也将产生 O₂。固体炭在 500 °C 下与 LiCoO₂ 反应后, 产物为 LiCoO₂、CoO、Co₃O₄ 和金属 Co 的混合物^[27,28]。作者^[29]将硫酸氢钠、硫酸氢钾、焦硫酸钠、焦硫酸钾与 LiCoO₂ 混合后进行酸性焙烧后, 焙烧产物能完全溶解于水中, 该结果表明, LiCoO₂ 在酸性焙烧环境中 Li、Co 元素能够发生迁移, 但元素迁移的途径、化学模型及元素分布与分配的控制机理不清楚。

元素在固相中的赋存形式能反映固相形成时的物理化学环境。研究元素的赋存形式可以作为判断已发生的化学作用的条件、元素迁移-演化历史特征的依据。本实验将 LiCoO₂ 与硫酸氢钠、焦硫酸钠按一定比例混合后酸性焙烧, 研究在该介质环境中 Li、Co 等元素赋存形式的演变规律及元素的分布特征。

1 实验

将收集来的某品牌报废锂离子电池经放电处理后, 手工拆解获得正极片, 正极片经 550 °C, 2 h 条件的煅烧, 煅烧后的残余物采用 1 mol/L 的 NaOH 溶液进行处理, 再经过滤、洗涤、烘干获得 LiCoO₂ 粉末。将获得的 LiCoO₂ 粉末与化学纯级别的硫酸氢钠、焦

收稿日期: 2015-06-14

基金项目: 国家自然科学基金(51264027); 国家重点基础研究发展规划(“973”计划), (2012CB722806); 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室基金(SKL12003)

作者简介: 王大辉, 男, 1972 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973563, E-mail: wangdh@lut.cn

硫酸钠分别按摩尔比 1:3、1:1.5 的比例混合均匀后置于加陶瓷盖的陶瓷坩埚中,放入 KSL-1200X 型的台式箱式电阻炉(控温精度 ± 1 °C)中进行焙烧实验。

利用 STA-449FC 热分析仪研究焙烧过程的质量变化与热量变化,测试条件为:升温速率 10 °C/min,氮气气氛,流量 50 mL/min,温度范围 25~800 °C。采用 ThermostatTM 四极质谱仪对焙烧过程逸出气体的组分进行质谱表征。四极质谱仪真空度为 10^{-4} Pa。测量用多重离子检测(MID)模式进行。质量质谱滤波时间为 1 s,质量扫描速度为 5000 amu/s。质谱正离子信号用通道电子管 CH~TRON 记录。XRD 分析在 X'Pert Pro 型 X 射线衍射分析仪上进行,采用 Cu 靶 K α 辐射,特征波长 $\lambda=0.154\ 05$ nm,扫描速度 10 °/min,扫描范围 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。采用日本 JSM-6701F 型冷场发射型扫描电子显微镜观察产物形貌,利用能谱仪对产物微区做成分分析。

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC-MS 分析

图 1 为 LiCoO₂、NaHSO₄·H₂O、Na₂S₂O₇ 以及 LiCoO₂ 分别与 NaHSO₄·H₂O、Na₂S₂O₇ 混合样品的 TG-DSC 曲线。从图 1a 可以看出, LiCoO₂ 在给定的加热温度范围内,无明显的失重平台,略微失重及相对应温度下的吸热、放热现象与从废锂离子电池中获得的 LiCoO₂ 仍含有极少量的碳粉、有机物等杂质有关。从图 1b、1c 可以看出, NaHSO₄·H₂O 在加热过程表现出 4 个明显的失重平台, Na₂S₂O₇ 在加热过程表现出 3 个明显的失重平台,失重平台对应的失重过程中均存在吸热现象。NaHSO₄·H₂O、Na₂S₂O₇ 在加热过程出现失重与吸热情况,与这两种物质加热过程中失去吸附水以及在不同的温度下发生了离解反应分别产生了水和 SO₃ 有关^[30]。但 NaHSO₄·H₂O 相对于 Na₂S₂O₇ 含有结晶水,因此其热解过程比 Na₂S₂O₇ 表现出了更多的失重平台。对比图 1a、1b 和 1d,可以看出, LiCoO₂ 和 NaHSO₄·H₂O 混合后的 TG-DSC 曲线在失重台阶、失重率以及吸热峰方面均与单一的 LiCoO₂ 和 NaHSO₄·H₂O 表现出了明显的不同,同样的现象也出现在图 1a、1c、1e 的对比上,这表明 LiCoO₂ 和 NaHSO₄·H₂O 按摩尔比 1:3 的混合物、LiCoO₂ 和 Na₂S₂O₇ 按摩尔比 1:1.5 的混合物在焙烧过程中必然发生了化学反应。此外, LiCoO₂ 和 NaHSO₄·H₂O 的混合样、LiCoO₂ 和 Na₂S₂O₇ 的混合样焙烧温度高于 500 °C,质量均再无明显变化,表明焙烧过程中发生化学反应的温度低于 500 °C。但图 1d 中 DSC 曲线在 546.7 °C 时出现了 1 个吸热峰,是否是锂、钴、钠的混合硫酸盐熔化造成的,有待进一步研究。对比图 1d、

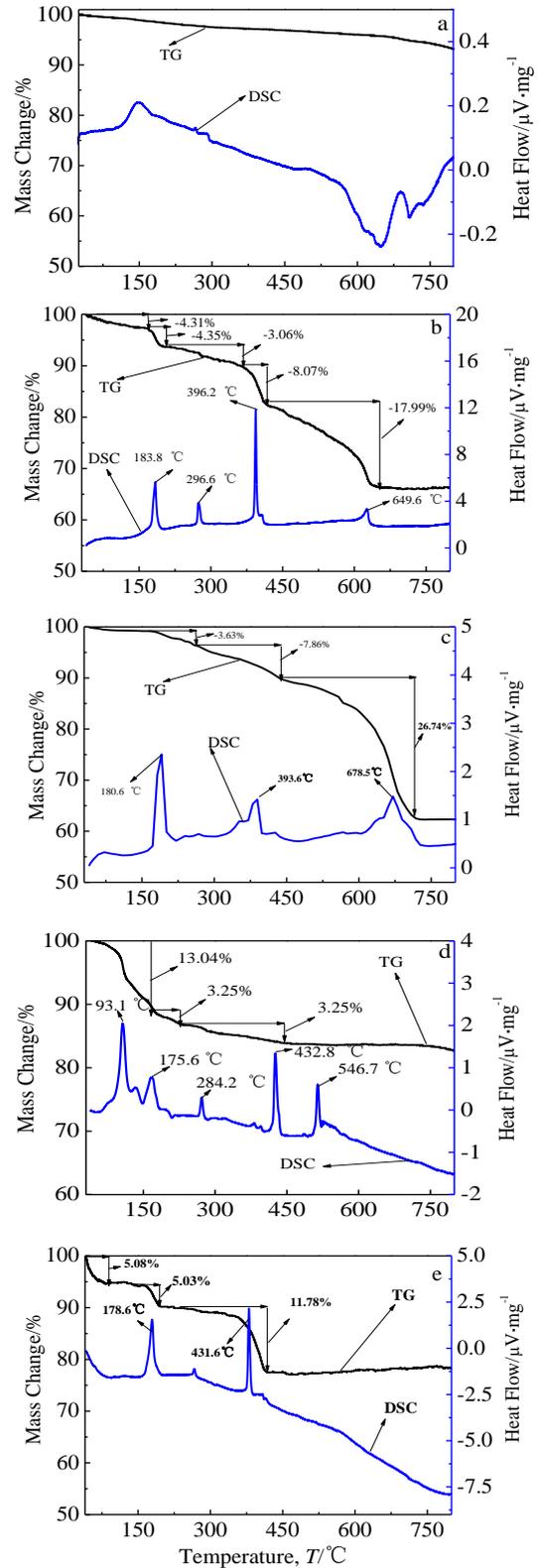


图 1 LiCoO₂、NaHSO₄·H₂O、Na₂S₂O₇ 以及 LiCoO₂ 分别与 NaHSO₄·H₂O、Na₂S₂O₇ 混合样品的 TG-DSC 曲线
Fig.1 TG-DSC curves of samples: (a) LiCoO₂, (b) NaHSO₄·H₂O, (c) Na₂S₂O₇, (d) LiCoO₂ and NaHSO₄·H₂O mixed samples, and (e) LiCoO₂ and Na₂S₂O₇ mixed samples

1e中DSC曲线,可以看出,由于 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 需经过热解产生 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$,因此表现出更多的吸热峰,二者在175和431 °C左右有相同的吸热峰,但二者TG曲线失重平台对应的失重温度、失重率仍表现出较大差异,这与硫酸氢钠热解产生水蒸汽以及其自身熔化有关(硫酸氢钠熔点为315 °C)。

图2为 LiCoO_2 与 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合样品的MS曲线。图2a表明,MS曲线在93.1 °C左右出现了 $\text{H}_2\text{O}^+(m/z=18)$,对应图1d DSC曲线出现吸热峰,在175.6 °C左右又出现了 $\text{H}_2\text{O}^+(m/z=18)$,相应的DSC曲线在175.6 °C出现了1个吸热峰,这表明 LiCoO_2 和 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合样在加热初期,气相中由于 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分解有水蒸汽存在。图2b表明,MS曲线在432.8 °C左右出现了 $\text{SO}_2^+(m/z=64)$ 。但在400~500 °C,对应图1d中TG曲线比较平缓,质量基本上没有发生变化,相应的DSC曲线却在432.8 °C出现了1个吸热峰,表明 LiCoO_2 和 NaHSO_4 在此温度左右发生了元素迁移转化的反应,但少量 SO_3 气体逸出未参与反应,在质谱测试高真空环境下, SO_3 在电子的轰击下被分解了 SO_2^+ 和 O_2^+ 。由于氧的量少,在检测的过程中被背景所覆盖而在图谱中没有反映出来。

2.2 XRD 分析

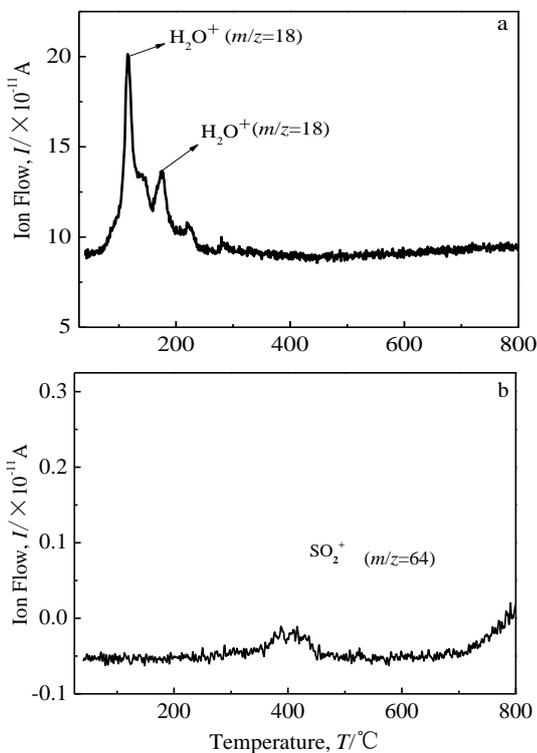


图2 LiCoO_2 和 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合样的质谱图

Fig.2 Mass spectra of LiCoO_2 and NaHSO_4 mixed samples: (a) $m/z=18$ and (b) $m/z=64$

图3是 LiCoO_2 、 LiCoO_2 分别与 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 混合后经500 °C,1h焙烧样品的XRD图谱。从图3可以看出, LiCoO_2 和 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比1:3的混合、 LiCoO_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 按摩尔比1:1.5的混合经过500 °C和1h焙烧后, LiCoO_2 的特征衍射峰完全消失,该结果表明,经过该条件下的焙烧,Li、Co元素能够发生从以 LiCoO_2 为赋存形式到以其他化合物为赋存形式的演变,元素的赋存状态发生了迁移转化,表明在该体系的物理化学作用条件下 LiCoO_2 不是Li、Co元素的热力学稳定状态。此外,从该衍射图谱中还可以看出, LiCoO_2 分别与 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 混合经500 °C,1h焙烧后,Na元素的赋存形式有3种: Na_2SO_4 、 LiNaSO_4 和 $\text{Na}_6\text{Co}(\text{SO}_4)_4$ 。Li元素的赋存形式为: LiNaSO_4 。Co元素的赋存形式: $\text{Na}_6\text{Co}(\text{SO}_4)_4$ 。没有观察到 Li_2SO_4 、 CoSO_4 、 $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ 的特征衍射峰。该结果表明, LiNaSO_4 、 $\text{Na}_6\text{Co}(\text{SO}_4)_4$ 是Li、Co元素在该体系物理化学条件下的热力学稳定状态。对比 LiCoO_2 与 LiNaSO_4 、 $\text{Na}_6\text{Co}(\text{SO}_4)_4$ 化合物中锂钴元素的价态,可以发现,Li元素的价态保持+1价态没有变化,而Co元素的价态则从+3价态(LiCoO_2 中Co元素价态)转变为+2价态($\text{Na}_6\text{Co}(\text{SO}_4)_4$ 中Co元素价态),在该体系作用条件下,Co元素价态演变所对应的化学反应模型等需要进一步研究。

2.3 SEM-EDS 分析

图4是 LiCoO_2 与 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合样(a)、 LiCoO_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 混合样经500 °C,1h焙烧后的SEM照片,从图4中可以看出,焙烧产物颗粒以块状为主、致密,形状不规则,没有观察到粉末状颗粒。焙烧产物的形状、致密程度与焙烧样品在500 °C下发生熔化后冷却再结晶有关。

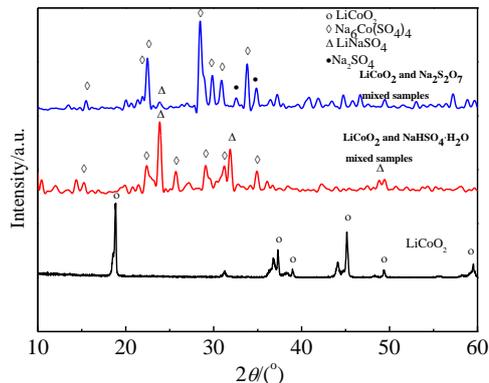


图3 LiCoO_2 、 LiCoO_2 分别与 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 混合后经500 °C,1h焙烧后样品的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of LiCoO_2 , LiCoO_2 and $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mixture, LiCoO_2 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ mixture roasted at 500 °C for 1 h

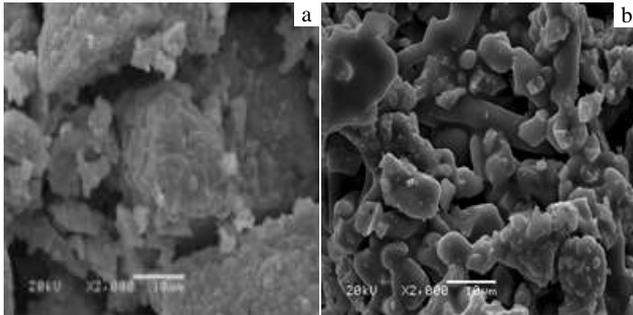


图 4 LiCoO_2 与 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合样、 LiCoO_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 混合样经 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h 焙烧后的 SEM 照片

Fig.4 SEM micrographs of LiCoO_2 and $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mixture (a), LiCoO_2 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ mixture (b) roasted at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h

图 5 是 LiCoO_2 与 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合样经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、1 h 焙烧后产物中 Co 元素的面分布图, 从图 5 中可以看出, Co 元素在产物中分布比较均匀, 且分布区域较广, 但仍观察到一些 Co 含量较少的阴暗区域。这些区域分布呈弥散特点, 阴暗区域的存在及弥散分布特征与产物中 LiNaSO_4 物相的存在有关系。

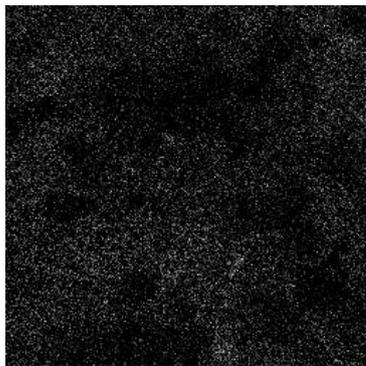


图 5 LiCoO_2 与 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合样经 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h 焙烧后产物中 Co 元素的面分布图

Fig5 Co element distribution of the LiCoO_2 and $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mixture roasted at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h

3 结 论

1) LiCoO_2 与 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 分别按摩尔比 1:3、1:1.5 比例的混合物在焙烧过程中发生了明显的化学反应。

2) 在焙烧产物中, Na 元素的赋存形式有 3 种: Na_2SO_4 、 LiNaSO_4 和 $\text{Na}_6\text{Co}(\text{SO}_4)_4$ 。Li 元素的赋存形式为 LiNaSO_4 。Co 元素的赋存形式为 $\text{Na}_6\text{Co}(\text{SO}_4)_4$ 。

3) 焙烧产物致密, 形状不规则, Co 元素在产物中分布比较均匀。

参考文献 References

- [1] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J *et al.* *Mater Res Bull*[J], 1980, 15: 783
- [2] Huang Kelong(黄可龙), Wang Zhaoxiang(王兆翔), Liu Suqin(刘素琴). *Lithium Ion Batteries Principles and Key Technologies*(锂离子电池原理与关键技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 60
- [3] Yan Shijian(闫时建), Zhang Mingang(张敏刚), Tian Wenhui(田文怀) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(3): 440
- [4] Wen Shimei(文士美), Zhao Zhongwei(赵中伟), Huo Guangsheng(霍广生). *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2005, 29: 423
- [5] Nan J, Han D, Zuo X. *J Power Sources*[J], 2005, 152: 278
- [6] Shin S M, Kim N H, Sohn J S *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2005, 79: 172
- [7] Dorella G, Mansur M B. *J Power Sources*[J], 2007, 170: 210
- [8] Chen L, Tang X, Zhang Y *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2011, 108: 80
- [9] Ferreira D A, Prados L M Z, Majuste D *et al.* *J Power Sources*[J], 2009, 187: 238
- [10] Nan J, Han D, Yang M *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2006, 84: 5
- [11] Sun L, Qiu K. *J Hazard Mater*[J], 2011, 194: 378
- [12] Aktas S, Fray D J, Burheim O *et al.* *Miner Process Extr M (Trans Inst Min Metall C)*[J], 2006, 115: 95
- [13] Kang J, Senanayake G, Sohn J *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2010, 100: 168
- [14] Kang J, Sohn J, Chang H *et al.* *Adv Powder Technol*[J], 2010, 21: 175
- [15] Contestabile M, Panero S, Scrosati B. *J Power Sources*[J], 2001, 92: 65
- [16] Li J, Shi P, Wang Z *et al.* *Chemosphere*[J], 2009, 77: 1132
- [17] Zhang P, Yokoyama T, Itabashi O *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 1998, 47: 259
- [18] Wang R C, Lin Y C, Wu S H *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2009, 99: 194
- [19] Li J, Li X, Hu Q *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2009, 99: 7
- [20] Li J, Li X, Zhang Y *et al.* *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2009, 19: 751
- [21] Lee C K, Rhee K I. *Hydrometallurgy*[J], 2003, 68: 5
- [22] Li L, Chen R, Sun F *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2011, 108: 220
- [23] Lee C K, Rhee K I. *J Power Sources*[J], 2002, 109: 17
- [24] Castillo S, Ansart F, Laberty-Robert C *et al.* *J Power*

- Sources[J], 2002, 112: 247
- [25] Li L, Ge J, Wu F *et al.* *J Hazard Mater*[J], 2010, 176: 288
- [26] Li L, Ge J, Chen R *et al.* *Waste Manag*[J], 2010, 30: 2615
- [27] Li Dunfang(李敦钊), Wang Chengyan(王成彦), Yin Fei(尹飞) *et al.* *Nonferrous Metals*(有色金属)[J], 2009(03): 83
- [28] Li Dunfang(李敦钊), Wang Chengyan(王成彦), Yin Fei(尹飞) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2009, 33: 382
- [29] Wang Dahui(王大辉), Zhang Shengquan(张胜全). *China Patent*, 200910117702.7[P], 2011
- [30] Laboratory of Inorganic Chemistry in Dalian University of Technology(大连理工大学无机化学教研室). *Inorganic Chemistry*(无机化学)[M]. Beijing: Higher Education Press, 1990: 668

Occurrence Evolution and Distribution of Elements in LiCoO_2 during the Sulfating Roasting Process

Wang Dahui, Wang Yaojun, Chen Huaijing, Peng Bo, Wen Hao, Jiang Lili

(State Key Laboratory of Advance Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: It is of benefit for synthesizing and reusing process design of LiCoO_2 to understand the physicochemical property of LiCoO_2 in the different conditions. In the present paper, the mixture samples of LiCoO_2 and $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with the molar ratio of 1:3, LiCoO_2 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ with the molar ratio of 1:1.5 were roasted. Occurrence evolution and distribution of elements in the sulfating roasting process of LiCoO_2 have been studied by TG-DSC-MS, XRD, SEM and EDS. The results show that reactions have taken place in roasting. Occurrence of Na element is Na_2SO_4 , LiNaSO_4 and $\text{Na}_6\text{Co}(\text{SO}_4)_4$. The occurrence of Li and Co element is LiNaSO_4 and $\text{Na}_6\text{Co}(\text{SO}_4)_4$, respectively in roasting products. The roasting products are of dense tissue and irregular shape, in which the distribution of Co element is homogeneous.

Key words: LiCoO_2 ; sulfating roasting; occurrence; distribution of elements

Corresponding author: Wang Dahui, Ph. D., Professor, Department of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973563, E-mail: wangdh@lut.cn