Vol.50, No.9 September 2021

度旧 LiCoO₂ 材料再生 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 正极材料及性能

吴 形1, 王官格1, 刘博睿1, 巩珊珊1, 黄 擎1,2, 苏岳锋1,2

(1. 北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

(2. 北京理工大学重庆创新中心, 重庆 401135)

摘 要: 以废旧 LiCoO₂ 电池为原料,通过预处理、酸浸、共沉淀步骤,实现了 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 正极材料的再生。 ICP-OES 分析浸出液中的元素含量,SEM 和 XRD 表征材料形貌和结构,扣式电池的电化学测试定量分析材料的电化学性能。研究表明,利用浸出液可以再生与空白形貌相似和层状结构良好的正极材料(R-NCM),(R-NCM)在 0.2 C、2.8~4.3 V 电压范围内进行充放电循环测试,首周放电比容量可达到 210.8 mAh/g,经过 50 周充放电循环后放电比容量仍有 183 mAh/g,容量保持率为 87%,表现出良好的循环稳定性,为废旧锂离子电池的再生提供支撑并指出发展方向。 关键词: 废旧 LiCoO₂ 电池; 酸浸出; 再生; LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 正极材料; 回收

中图法分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3256-06

自 19 世纪以来,能源危机和环境保护的双重需求促进了锂离子电池的迅速增长,推动电池产业的兴起^[1-3]。目前市面上的电池种类繁多,而三元正极材料由于其良好的稳定性和安全性等综合优势成为电池产业的新起之秀,并且,钴矿的稀缺和不断攀高的价格,使具有高容量和安全性能的低钴镍基锂离子正极材料成为主要研究方向^[2]。同时,锂电池产量的爆发式增长,随之而来的是大量因服役寿命终止的废旧锂离子电池。 预计到 2025 年,废旧电池退役量将达86 GW h^[3,4]。LiCoO₂作为最早的商业化正极材料,其退役数量在废旧锂离子电池回收市场中占据较大的比例^[5-7]。并且,我国的 Cu、Co、Ni 等对外依存度仍然在 70%以上,基于此,回收废旧锂离子电池具有重要的现实意义^[8,9]。

由于湿法回收具有更高的效率,且回收的产物具有多元性,因而多采用湿法回收废旧 $LiCoO_2$ 电池 $^{[1,10]}$ 。目前,废旧 $LiCoO_2$ 电池的回收方向主要包括有价金属的分类回收和废旧 $LiCoO_2$ 正极材料再生。Verma 等 $^{[11]}$ 利用 $H_2C_2O_4$ 、(NH_4) $_2C_2O_4$ 作为浸出剂,通过调节 pH 值实现了废旧 $LiCoO_2$ 材料中的钴和锂的分离回收,回收产物为高纯度的 CoC_2O_4 $2H_2O$ 和 $Li_2C_2O_4$ 。废旧 $LiCoO_2$ 正极材料的再生途径有 2 种,一种是可以直接

通过处理修复废旧 $LiCoO_2$ 材料的结构,从而使其性能 得以恢复,如 Shi 等[12]通过水热法修复了废旧 LiCoO2 正极材料的结构缺陷和晶体结构,修复后的 LiCoO。 材料在 2.8~4.3 V、0.2 C 条件下充放电循环,表现出 出色的电化学性能。除了可以直接修复再生,也可以 将 LiCoO。作为其他正极材料的原料,同样能实现资源 的循环利用。Chen 等[13]利用 LiCoO₂等废旧电池,在 预处理和浸出后,调节溶液中过渡金属离子比例为 1:1:1,成功再生了LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料,实现 了废旧锂离子电池的闭环回收过程。Chu 等[14]利用包 含 LiCoO₂ 的混合废旧正极材料, 经酸浸出后, 将浸出 液再生了 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 正极材料,且再生的 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 材料具有理想的形貌和结构,并且 具有良好的循环稳定性。综上来看,对于废旧 LiCoO₂ 正极材料的再生, 多集中在 Co 和 Li 的不同程度再利 用过程和再生材料的类别选择上,且更偏向于选择三 元正极材料。

另外,由于研究锂离子电池湿法回收的方向主要集中在浸出液的再生过程,且利用浸出液再生高镍正极材料的研究工作并不多。因此,本研究利用废旧的 $LiCoO_2$ 电池浸出液,通过共沉淀法和固态合成法再生了 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 材料。采用XRD、SEM、电化

收稿日期: 2020-09-10

基金项目: 国家自然科学基金 (21875022, U1664255); 国家重点研发计划 (2016YFB0100301)

作者简介: 吴 彤, 女, 1996 年生, 硕士生, 北京理工大学材料学院, 北京 100081, 电话: 010-68918099, E-mail: 1187751656@qq.com

学性能测试来对合成的材料进行表征。该研究不仅集中在钴的高效利用上,同时能够响应整个电池市场的需求,有效实现废旧 $LiCoO_2$ 正极材料的再生,为后期的废旧电池回收提供可行性支持。

1 实验

整个反应的实验流程为: 首先将废旧的 LiCoO₂ 电池在 5%(质量分数)的 NaCl 溶液中放电 24 h; 拆卸分离塑料外壳、集流体、正极、负极和隔膜; 用 NaOH 浸泡除去 Al 箔后,将所得粉末用大量去离子水清洗,真空烘箱干燥得到废旧 LiCoO₂ 粉末。按固液比 60 g/L,取适量干燥的废旧 LiCoO₂ 粉末,2 mol/L 的硫酸和 1.5%(体积分数)的 H_2O_2 加入三颈烧瓶中,在转速为 300 r/min,70 °C下反应 1 h。最后,溶液离心分离浸出液和浸出残渣。将浸出液进行 ICP-OES 测定,结果如表 1 所示。

向浸出液中加入 NiSO₄ $6H_2O$ 、MnSO₄ H_2O ,调节溶液中 Ni:Co:Mn= 8:1:1,制备成均一盐溶液。在氩气气氛下,将均匀的盐溶液逐渐滴加到装有 NH₃ H_2O (水溶液)的五颈烧瓶(1.5 L)中。同时,将 2 mol/L NaOH与 2 mol/L NH₃ H_2O 的均匀混合物缓慢泵入反应器中。整个反应体系的 pH 值稳定在 11.4,搅拌速度为 700 r/min,反应在 50 ℃下持续进行 6 h,陈化 2 h 至反应完成。将前驱体溶液抽滤,用去离子水洗涤至滤液 pH 呈中性,所得前驱体在 80 ℃的真空烘箱中干燥 24 h。在滤液中加入适量无水 Na₂CO₃ 制备 Li₂CO₃。所得前驱体与Li₂CO₃(按照摩尔比 Li:(Ni+Co+Mn)=1.03:1)研磨,在 O₂气氛下和 500 ℃下预煅烧 5 h,800 ℃煅烧 15 h,得到的最终材料称为 R-NCM。未利用浸出液而合成的空白样LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂称为 P-NCM。

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Aglient-5110) 进行 ICP-OES 测试,测定浸出液中元素的含量。用 X 射线粉末衍射(Rigaku ultimaiv-185)分析样本的晶体结构 (Cu Kα, 10 ~80°, 扫描速度 1 %min)。用扫描电子显微镜(S-4800)观察所有样品的形貌。用 CR2025 半电池测定电池的电化学性能。正极粉末由 80%(质量分数)活性物质、10%(质量分数)导电剂乙炔黑、10%(质量分数)粘结剂 PVDF 组成,电解液为 1 mol/L LiPF₆,EC,EMC,DMC(体积比为 1:1:1),然后在装满氩气的手套箱内将

表 1 浸出液中金属离子含量
Table 1 Content of metal ion in leachate (g/L)

Metal ion	Co	Cu	Al
Content	19.44	0.0087	0.011

正极组装到以锂金属为负极的 CR2025 扣式电池中。在 CT2001A 仪器进行充放电测试,测试电压为 2.8~4.3 V。

2 结果与讨论

2.1 正极材料的 XRD 分析

图 1 为 R-NCM 和 P-NCM 的 XRD 图谱。从图中可 以发现, R-NCM 和 P-NCM 的衍射峰强度都较高并且尖 锐,具有较高的结晶度,且图中的特征峰与 Huang 等[15] 报道相一致。利用浸出液再生的 R-NCM 正极材料中并 未出现其余的杂质峰,峰的位置也未发生偏移,表明材 料的纯度较高,为典型的六方 α -NaFeO₂ 结构,同时, (006)/(102)和(108)/(110)衍射峰的分裂,证实2种材料都 具有良好的层状结构。因此,利用LiCoO2浸出液也可以 再生晶格结构良好的正极材料[16,17]。为了进一步探究浸 出液对再生材料阳离子混排程度的影响,计算 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的值可以发现, R-NCM 和 P-NCM 的比值为 0.76 和 1.14。 据文献[18]报道, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值大于 1.2,表明阳离子混排 程度较低,且峰强度比值越高,阳离子混排程度越低, 表明浸出液的加入会阻碍有序性晶状结构的生成,降低 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值。结合浸出液的 ICP-OES 结果可知,浸出液 中存在部分的 Cu2+, 而 Cu2+和 Li+具有相近的离子半径, 从而 Cu²⁺引入会造成阳离子混排程度的增加^[18],并且在 浸出液中存在相对较多的 Al3+, 而当 Al3+超过一定含量 时,材料的无序程度会有所增加[19]。所以,利用废旧 LiCoO₂ 电池浸出液再生的 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 正极材料 具有良好的层状结构和相对较高的阳离子混排。

2.2 正极材料的形貌分析

图 2 是 P-NCM 和 R-NCM 的前驱体和煅烧后的正极材料的 SEM 照片。图 2a 和图 2b 分别是 P-NCM 和 R-NCM 的前驱体 SEM 照片。从图中可以观察到明显的一次针状颗粒,针状颗粒长度约 200 nm,大小均一堆积

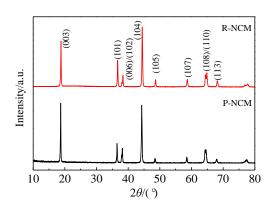


图 1 R-NCM 和 P-NCM 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of R-NCM 和 P-NCM cathode material

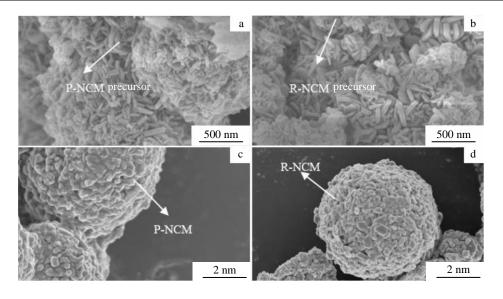


图 2 P-NCM 和 R-NCM 的前驱体及正极材料 P-NCM 和 R-NCM 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of precursor of P-NCM (a) and R-NCM (b); SEM images of cathode materials of P-NCM (c) and R-NCM (d)

成二次颗粒。图 2c 和 2d 分别为正极材料 P-NCM 和 R-NCM 的 SEM 照片。由图可知,正极材料均为粒径在 5~10 μm 的准球形颗粒,材料表面都是由大小一致的短棒状一次颗粒堆积而成,在煅烧后,一次颗粒之间的堆积更加紧密。在前驱体煅烧前后,R-NCM 均表现出和 P-NCM 相似的形貌结构和组成,并且 2 种材料的尺寸大小无明显区别。而之前的研究表明,在共沉淀合成三元正极材料过程中,颗粒的形貌与 pH 值密切相关,因此在整个反应中,尽量使 pH 值稳定在 11.4 左右,从而获得与空白样形貌和尺寸基本相近的再生正极材料。在制备前驱体的过程中,主要反应如下所示^[20,21],

$$M^{2+} + NH_3 \rightarrow \left[M \left(NH_3 \right)_n \right]^{2+} \tag{1}$$

$$\left[M\left(NH_{3}\right)_{n}\right]^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow M\left(OH\right)_{2} + nNH_{3}$$
 (2)

在第 1 步反应中,金属离子先与 NH_3 发生络合,生成配位化合物,该反应在相对低的 pH 条件下进行,随着 OH 浓度的增加,配位化合物逐渐与 OH 反应,转化为沉淀,因此反应(2)的 pH 值略高于反应(1),使得络合物能完全转变为氢氧化物沉淀。需要注意的是,在整个反应中,需要调节 NH_3 的浓度,控制球形颗粒的生长,以得到形貌良好的前驱体 $[^{20,22}]$ 。

2.3 正极材料的充放电曲线

图 3 是 P-NCM 和 R-NCM 在 2.8~4.3 V 电压范围内, 0.2C 倍率下的首周充放电曲线。从图中可以看出, R-NCM 和 P-NCM 的首周放电比容量分别为 210.8 和 189.9 mAh/g, R-NCM 表现出更高的充放电比容量和更

长的充放电平台。材料的初始充电比容量主要与 Li⁺数量有关,在利用浸出液合成正极材料的过程中,可能会使一部分 Li⁺与过渡金属共同沉淀进入前驱体中,从而具有更多的 Li⁺,也具有更高的充电比容量^[23]。不过,R-NCM和 P-NCM的首周库伦效率分别为 71.03%和 75.46%,而首周效率与阳离子混排程度密切相关,相较 P-NCM正极材料,R-NCM再生材料的阳离子混排程度更高。在充放电过程中,Li⁺在正负极间脱嵌,其扩散速率与层间距有关,而浸出液中含有少量 Cu²⁺,其更大的离子半径会造成过渡金属层间距的增大,且当 Li⁺进入过渡金属层也会扩大过渡金属层间距的增大,且当 Li⁺进入过渡金属层也会扩大过渡金属层间距的增大,且当 Li⁺进入过渡金属层也会扩大过渡金属层间距,导致相邻 Li 层间距减小,阻碍了 Li⁺的扩散,从而首周库伦效率下降^[24]。在利用浸出液合成的 R-NCM 材料中,即使材料的首周库伦效率略微有所降低,但是获得了比 P-NCM 更高的放电比容量。

2.4 正极材料的循环性能曲线

图 4 是 R-NCM 和 P-NCM 材料在 2.8~4.3 V 电压范围内, 0.2 C 倍率下的循环性能和库伦效率曲线。从图 4 中可以看出,随着循环次数的增加,2 种材料的放电比容量都逐渐衰减,且 R-NCM 材料的衰减程度更高。在循环 50 周后,R-NCM 的放电比容量仍有 183 mAh/g,容量保持率为 87%,而 P-NCM 材料循环 50 周的放电比容量为 175 mAh/g,容量保持率为 92%。由结果可知,R-NCM 再生材料和 P-NCM 材料都具有良好的循环性能和高容量保持率,且再生材料的放电比容量更高,但是由于浸出液中杂质的存在,限制了 R-NCM 材料充放电过程中Li⁺的扩散,且材料的无序性增加,减弱了材料结构的稳定性,使其容量保持率相对 P-NCM 材料有所

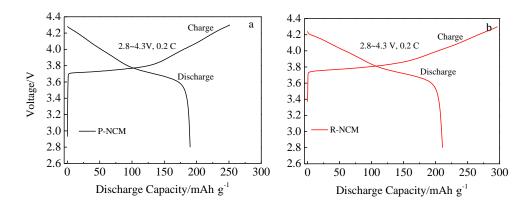


图 3 P-NCM 和 R-NCM 正极材料的首周充放电曲线

Fig. 3 Initial charge-discharge curves of P-NCM (a) and R-NCM (b) cathode materials between 2.8~4.3 V at 0.2 C

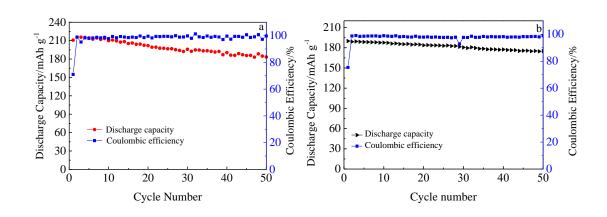


图 4 R-NCM 和 P-NCM 正极材料的循环性能和库伦效率曲线

Fig.4 Cycling performance and coulombic efficiency of R-NCM (a) and P-NCM (b)

降低[25]。除首周库伦效率较低以外,R-NCM和P-NCM 的库伦效率始终保持在99%以上。在同等条件下循环50 周后,利用浸出液再生的 R-NCM 材料表现出更出色的 放电比容量,其容量保持率接近于全新的P-NCM材料。 事实上,材料的放电比容量主要与晶格中脱出 Li⁺的数量 有关,当可逆 Li⁺的数目越多,材料的放电比容量越高, 同时晶格间距会影响 Li⁺的扩散速率,进一步影响材料的 充放电性能[26]。在利用浸出液再生正极材料的过程中, 浸出液中含有的部分 Li+会直接沉淀进入晶格中,在后续 煅烧的过程中会有更多的 Li⁺弥补煅烧过程中的锂损失, 因而获得了更多可逆的 Li+, 使 R-NCM 材料的放电比容 量明显提高[27]。同时,在 R-NCM 中存在少量的 Cu 和 Al 杂质,增加材料内部的副反应,降低 Li⁺嵌脱的可逆 性,且 Li 层间距减小,R-NCM 材料在充放电过程中也 存在更多的 Li⁺位点被 Ni²⁺占据,导致有效 Li⁺的数量减 少,阳离子无序性增加,加速 R-NCM 材料放电比容量 的衰减,但是由于在 R-NCM 中也存在相对较多 Li⁺,因此也表现了出色的容量保持率。

2.5 可行性分析

2.5.1 经济分析

根据实验流程,提出的工艺分为 3 个步骤,电极回收、酸浸出和再生 3 部分。电极回收部分实现了不同材料的分类回收,在酸浸出步骤中,99%以上的 Co 和 Li 都能被成功浸出,能实现 100%Co 的利用和 99%以上 Li 的回收。同时,根据细分的步骤来选择设备。能源费,材料费和收益都包含在分析中,详细计算在补充资料中。如表 2 所示,回收 1 kg 废旧 LiCoO₂ 电池的总成本为 122.46 元。产品的主要回收产物包括 Li₂CO₃、石墨、铝、铜、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 正极材料,回收每千克废旧 LiCoO₂ 电池的总收益为 64.29 元,这表明该工艺在经济上对工业应用是可行的,并且具有一定的经济前景。

表 2 经济分析

Table 2 Cost analysis of the recycling process

_	Category	Amount/CNY kg ⁻¹	Total revenue/CNY kg ⁻¹	
	Energy cost	38.23	64.29	
	Materials cost	84.23		

2.5.2 技术分析

虽然废旧电池的再生过程具有一定经济效益和理论 基础,但是,在大规模的实际应用中,还需要考虑以下 几个问题: (1) 如何量化电池的废旧程度: (2) 废旧电 池种类的多元化;(3)浸出过程酸性气体的后处理,如 SO₂、SO₃。针对废旧电池的现状,需要出台统一的回收 标准和废旧电池的标准量化体系,确定规范的技术路线。 目前,已经有部分企业对每个电池进行数字命名,通过 网络服务就可以检测到电池的种类和服役寿命等详细信 息[13]。其次,市面上的电池种类繁多,也出现了更多体 系的废旧电池,根据电池的再生体系进行分类,回收 LiFePO₄和LiCoO₂以及三元体系电池可以再生制备磷酸 铁锂和三元正极材料,只是在电池回收的第1步需要进 行分类,从而降低后续回收再生的难度[28,29]。最后,在 电池回收过程中产生的酸性气体可以利用其水溶性特点 再制备酸性溶液,并二次利用于浸出过程,达到更高的 原子利用率。并且,在大规模回收中,还需要考虑拆解 难度, 普通软包电池和动力电池组的拆解方式会有所区 别,都需要针对性的进行拆解,确保拆解过程的安全和 有效。

3 结 论

- 1) 研究了废旧 $LiCoO_2$ 再生高镍正极材料的回收制备流程,通过预处理, $H_2SO_4+H_2O_2$ 酸浸体系实现了 Co 的高效浸出,采用共沉淀法和高温固相法成功实现了 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 材料的再生。
- 2) 利用浸出液能够再生与空白样形貌相似的正极材料,表现为 $5\sim10~\mu m$ 准球形颗粒; R-NCM 再生材料的层状结构明显,为六方 α -NaFeO₂ 的结构; 在 $2.8\sim4.3~V$ 、0.2~C 条件下充放电循环,R-NCM 再生材料的放电比容量明显优于 P-NCM 材料,R-NCM 循环 50~ 周后容量保持率为 87%,放电比容量为 183~ mAh/g,远高于 P-NCM 材料循环 50~ 周后的放电比容量。
- 3) 该回收过程不仅实现了废旧 LiCoO₂ 材料的高效 回收和高镍材料的正极再生,同时具备较强的经济效益 和环境效益,这为废旧锂离子电池再生制备高镍正极材 料提供了理论基础、经济支持和技术支持。

参考文献 References

- [1] Zeng Xianlai, Li Jinhui, Singh Narendra. Critical Reviews in Environmental Science and Technology[J], 2014, 44 (10):1129
- [2] Wang Hongjiao(王泓蛟), Wang Hui(王 慧), Cao Huiqun(曹慧群) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1119
- [3] Ban Liqing(班丽卿), Bo Xiangtao(柏祥涛), Zhuang Weidong(庄卫东) *et al. Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2020, 36(1): 79
- [4] Liang Qian, Yue Haifeng, Wang Shaofeng et al. Electrochimica Acta[J], 2020, 330: 135 323
- [5] Lv Weiguang, Wang Zhonghang, Cao Hongbin et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineer[J], 2018, 6(2): 1504
- [6] Jiang Shifang(蒋世芳), Meng Huanju(孟焕菊), Zhang Yudong(张 宇栋) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 678
- [7] Wang Wei, Wu Yufeng. Resources, Conservation and Recycling[J], 2017, 127: 233
- [8] Lu Yao, Yong Feng, Guo Xixi. RSC Advances[J], 2015, 5 (55): 44 107
- [9] Zheng Rujuan(郑茹娟), Liu Yuanlong(刘元龙), Ma Quanxin(马全新) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 344
- [10] Chen Xiangping, Chen Yongbin, Zhou Tao. Waste Management[J], 2015, 38: 349
- [11] Verma A, Johnson G H, Corbin D R. ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2020, 8(15): 6100
- [12] Shi Yang, Chen Gen, Chen Zheng. Green Chemistry[J], 2018, 20(4):
 851
- [13] Chen Xiangping, Li Jiazhu, Kang Duozhi. Green Chemistry[J], 2019, 21(23): 6342
- [14] Chu Wei, Zhang Yali, Chen Xia et al. Journal of Power Sources[J], 2020, 449: 227 567
- [15] Huang Zhenjun, Wang Zhixing, Jing Qun et al. Electrochimica Acta[J], 2016, 192: 120
- [16] Jo Minsang, Park Sanghyuk, Song Junho. Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 764: 112
- [17] Wang Kangkang(王康康), Gao Fei(高 飞), Yang Kai(杨 凯) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(4): 1208
- [18] Wu Zhaojin, Wang Dong, Gao Zhifang et al. Dalton Transactions[J], 2015, 44(42): 18 624
- [19] Ren Jie, Li Ruhong, Liu Yuanlong et al. New Journal of Chemistry[J], 2017, 41(19): 10 959
- [20] Bai Xiangtao, Li Wenjin, Zhuang Weidong et al. Solid State Ionics[J], 2020, 355: 115 418

- [21] Hwang I, Lee C W, Kim J C et al. Materials Research Bulletin[J], 2012, 47(1): 73
- [22] Sa Q, Joseph A H, Lu Y et al. ACS Applied Material Interfaces[J], 2015, 7(37): 20 585
- [23] Zhou H M, Zhao X X, Yin C J et al. Electrochimica Acta[J], 2018, 291: 142
- [24] Wang Bin(王 滨), Zhang Hailang(张海朗). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2852
- [25] Pan Zhiguo(潘志国), Gao Biao(高标), Gan Qian(甘乾) et al.

 **Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工

- 程)[J], 2015, 44(9): 2318
- [26] He L P, Sun S Y, Yu J G. Ceramics International[J], 2018, 44(1): 351
- [27] Zhang Guangwen, Yuan Xue, He Yaqun et al. Waste Management[J], 2020, 115: 113
- [28] Shi Hancheng, Zhang Yibo, Dong Peng et al. Ceramics International[J], 2020, 46: 11 698
- [29] Yi Tingfeng(伊廷锋), Yue Caibo(岳彩波), Zhu Yanrong(朱彦荣) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1687

Regeneration Process of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode Material from Spent LiCoO₂ Batteries and Its Performance

Wu Tong¹, Wang Guange¹, Liu Borui¹, Gong Shanshan¹, Huang Qing^{1,2}, Su Yuefeng^{1,2}
(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)
(2. Chongqing Innovation Center, Beijing Institute of Technology, Chongqing 401135, China)

Abstract: LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode material was re-synthesized from discard LiCoO₂ batteries by pre-treatment, acid leaching and co-precipitation. The concentration of metal ion in leachate was analyzed by ICP-OES, the morphology and structure of cathode materials were characterized by the SEM and XRD, and the electrochemical properties of coin batteries were performed by the electrochemical tests. The results show that the regenerated material (R-NCM) from acid leaching lixivium exhibits the desired morphology and well layer structure. Under the condition of 2.8~4.3 V, the initial discharge capacity of R-NCM is 210.8 mAh/g at 0.2 C. After 50 cycles, the discharge capacity and capacity retention of re-synthesized cathode material are 183 mAh/g, 87%, respectively, showing good cycle performance, providing support and development direction for the regeneration of used lithium-ion batteries.

Key words: waste LiCoO₂ battery; acid leaching; regeneration; LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode material; recycle

Corresponding author: Huang Qing, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68918099, E-mail: huangqing3121@sina.com