

回收废旧锂离子电池制备镧掺杂钴铁氧体

席国喜, 赵婷婷, 衡晓莹

(河南师范大学 化学化工学院; 河南省环境污染控制重点实验室, 河南 新乡 453007)

摘要:以废旧锂离子电池为原料, 柠檬酸为凝胶剂, 通过溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备出镧掺杂钴铁氧体, 用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、振动样品磁强计(VSM)和磁致伸缩性能自动测量仪分析所制备样品的晶型、形貌、磁性和磁致伸缩性。结果表明, 镧掺杂的钴铁氧体具有尖晶石结构, 性能较纯钴铁氧体有所改变, 随着 La 元素掺杂量的增加, 样品的饱和磁化强度, 磁致伸缩系数, 应变导数逐渐减小。当掺杂量 $x = 0.025$ 时, 应变导数在较低的磁场下取得最大值 -1.18×10^{-9} m/A, 这有利于氧化铁系的磁致伸缩材料在非接触式传感器和执行器方面的应用。

关键词:废旧锂离子电池; 溶胶-凝胶自蔓延燃烧法; 钴铁氧体; 磁致伸缩材料

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

锂离子电池因具有工作电压高、应用温度范围广、循环寿命长、安全性好等独特优势, 近年来一直备受电子信息和新型电动汽车行业的青睐^[1-3]。但是随着锂离子电池用量的逐年增长, 废旧锂离子电池的有效处理成为不可忽视的问题。一方面传统的填埋、焚烧处理废电池的方式会带来严重的环境污染, 另一方面废旧的锂离子电池中含有铜、铝、铁、钴、锂等大量有价值的金属, 因此对锂离子电池的回收再资源化很有必要。目前, 国内外学者对废旧电池再资源化的研究集中于单纯的分离提取钴、锂、铁等贵金属^[4-5], 现有的回收方法有^[6-7]: 浮选法, 对锂离子电池进行破碎处理、浮选分离等一系列操作从而分离出钴、锂金属离子, 该方法处理流程长, 成本高; 机械研磨法, 利用研磨产生的热能使磨料与电极材料发生反应, 将电极中的钴锂的化合物分离出来再进行分离提纯处理, 该方法成本高且易造成钴的损失; 火法冶金, 高温燃烧除去电池中的有机物, 使电池中的组分材料分离, 该方法简单但处理过程中易产生废气污染环境。因此, 还需要开发一些廉价的、简便的、环境友好的回收方法。

磁致伸缩材料因在非接触式传感器和执行器方面具有很大的潜在应用价值, 近年来吸引了众多研究者的关注。相对于被普遍应用的稀土合金磁致伸缩材料如 $Tb_x Dy_{1-x} Fe_2$ 等, 烧结的多晶钴铁氧体因其价格便宜, 具有较大的饱和磁化强度、较高的磁晶各向异性、良好的化学稳定性和耐磨损等性能被广泛研究^[8-10]。目前主要通过化学原料来合成铁氧体, 有成熟的制备工艺但成本较高。而废旧锂离子电池中含有大量钴、铁金属离子, 将废旧锂离子电池经过拆卸、溶解、分离出金属离子的混合物直接用于钴铁氧体制备, 不但降低了对废旧锂离子电池的分离要求, 而且降低了钴铁氧体的合成成本^[11-12]。

钴铁氧体($CoFe_2O_4$)具有反尖晶石结构, 一般表示为 $(Co_x^{2+} Fe_{1-x}^{3+}) [Co_{1-x}^{2+} Fe_x^{3+}] O_4$, x 为占据四面体 A 位的 Co^{2+} 离子含量^[13]。采用不同的金属离子, 如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Nd^{3+} 等, 取代尖晶石钴铁氧体结构中正四面体或八面体上的 Co^{2+} 或 Fe^{3+} 离子, 导致正四面体或八面体上的离子重排, 进而对其结构和性能造成不同程度的影响^[14-17]。镧(La)元素作为一种稀土元素, 具有较大的离子半径和较为稳定的化合价, 当 La^{3+} 离子取代 Fe^{3+} 离子进入到立方尖晶石晶格中, 会产生离子间的相互作用及 $3d-4f$ 轨道的自旋-耦合, 从而改变钴铁氧体的磁性和磁致伸缩性^[18-19]。

收稿日期: 2017-12-06; **修回日期:** 2018-04-08.

基金项目: 国家自然科学基金(51174083); 河南省高等学校重点科研项目应用研究计划(18B150008).

作者简介(通信作者): 席国喜(1959-), 男, 河南孟州人, 河南师范大学教授, 博士生导师, 主要从事固体废弃物再资源化研究, E-mail: hnsdxgx@163.com.

本文尝试将废旧锂离子电池正极材料分离、溶解、过滤、提取出金属离子的混合物,直接进行加工制备钴铁氧体磁致伸缩材料,工艺简单,回收利用率高,不仅能合理利用废旧资源创造经济价值,而且能够降低环境污染.对钴铁氧体的磁性和磁致伸缩性做了进一步的探讨,为废旧锂离子电池的回收再资源化制备钴铁氧体提供了科学依据及实验基础.

1 实验过程

1.1 仪器和试剂

Z-5000 型原子吸收分光光度计(日本日立公司);Brukeraxs 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司);SUPRA-40 型场发射扫描电镜(德国蔡司公司);JDM-30 磁致伸缩性能自动测量仪(北京科技大学);Versa Lab 型振动样品磁强计(美国 Quantum Design 公司);WSJB-03 型恒温磁力搅拌器(河南中良科学仪器有限公司);XMTD-8222 型干燥箱(上海精宏试验设备有限公司).硝酸钴、硝酸铁、硝酸镧、柠檬酸、氨水、硝酸、双氧水均为分析纯.

1.2 样品合成

将收集到的废旧锂离子电池(可循环充放电的手机电池)拆分,将分离出的正极材料用含有双氧水的 3.5 mol/L 的硝酸溶液溶解.氨水调节溶液的 pH 值,使 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 充分沉淀,过滤、洗涤得到固体沉淀物.用硝酸溶液再次溶解得到的沉淀物,使用原子吸收分光光度计测量溶解液中 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 的含量,补充加入硝酸钴、硝酸铁和硝酸镧调节溶液中的离子比使 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{La}^{3+}) = 1 : (2-x) : x$ ($x=0, 0.025, 0.050, 0.100$).加入柠檬酸搅拌溶解后,在 60 °C 下用氨水调节溶液的 pH = 6.5, 80 °C 恒温水浴下不断搅拌使形成凝胶,将凝胶转移到烘干箱中 110 °C 干燥得到干凝胶.将干凝胶进行自蔓延燃烧,燃烧后的灰烬用玛瑙研钵研磨,得到黑色粉末状样品.纯钴铁氧体用 CF 表示, La^{3+} 离子掺杂量为 0.025、0.050、0.100 的样品分别表示为 CF-La1、CF-La2、CF-La3.

1.3 样品表征

用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析样品的晶体结构和微观形貌.取一定量的样品加入 8%~10%(质量分数)的聚乙烯醇溶液(PVA),混合均匀,在压力为 10 MPa 下压成圆柱样品(直径 10 mm×长度 20 mm),将样品在 1 450 °C 煅烧 6 h 得到铜掺杂的钴铁氧体器件.随后采用磁致伸缩性能测量仪和振动样品磁强计测量器件的磁致伸缩性能和磁性能.

2 结果与讨论

2.1 不同含量的 La^{3+} 掺杂钴铁氧体的晶型和形貌

图 1 为不同含量的 La^{3+} 掺杂钴铁氧体的 XRD 图谱,从图中可以看出,制备样品的衍射峰均与 CoFe_2O_4 标准卡片(JCPDS No.22-1086)相对应,说明合成的样品主要为 CoFe_2O_4 .衍射峰的峰型尖锐,说明样品结晶度好.此外 CF-La1、CF-La2、CF-La3 样品中还可能存在一些杂质峰(以“■”表示),该杂质峰对应 LaFeO_3 (JCPDS No.37-1493)晶体,杂质峰的峰强随着掺杂量的增大而逐渐增强.杂质相的产生可能是由于 La^{3+} 离子的半径较大,而其溶解度限制有限,过量的 La^{3+} 离子累积在晶界上,形成了二次相^[18,20].用 Scherrer 公式^[21]计算出样品的晶粒尺寸见表 1.Scherrer 公式为 $d_{\text{XRD}} = k\lambda/(\beta\cos\theta)$,式中 λ 代表 X 射线衍射的波长值为 0.154 06 nm; k 为谢乐常数,取值 0.9; θ 为布拉格角度; β 为半峰宽.从表 1 可以看出样品的平均晶粒尺寸随着 La^{3+} 含量的升高而增大,这是由于 La^{3+} 离子取代 Fe^{3+} 离子, La^{3+} 离子半径较大,使得钴铁氧体发生了晶格应变^[10].

图 2 是未掺杂的钴铁氧体 CF 和 $x=0.025$ 下 La 掺杂的钴铁氧体 CF-La1 的 SEM 图,从图中可以看出,掺杂前后样品的形貌没有发生明显变化.自蔓延烧结后样品是由颗粒组成的具有空隙的层状结构.空隙的形成可能是因为在自蔓延烧结过程中,前驱体中有机物燃烧分解出的大量气体在短时间内逸出导致的^[11,22].堆叠的层状结构可能是由于样品具有磁性,颗粒之间团聚造成的.

图 3 是样品 CF 和 CF-La1 的 TEM 图.从图 3(a,c)中可以进一步看出掺杂前后样品均是由无规则颗粒组成,且有一定的团聚.图 3(b) CF 样品中可观察到 CoFe_2O_4 的 (311) 和 (400) 晶面衍射环.图 3(d) 是 CF-

La1 样品的高分辨透射电镜图(HRTEM),图中 0.25 nm、0.29 nm 的晶格条纹分别对应着 CoFe_2O_4 的 (311)、(220) 的晶面间距,而 0.27 nm 的晶格条纹则对应着 LaFeO_3 (002) 的晶面间距^[8],这与 XRD 的表征结果一致.

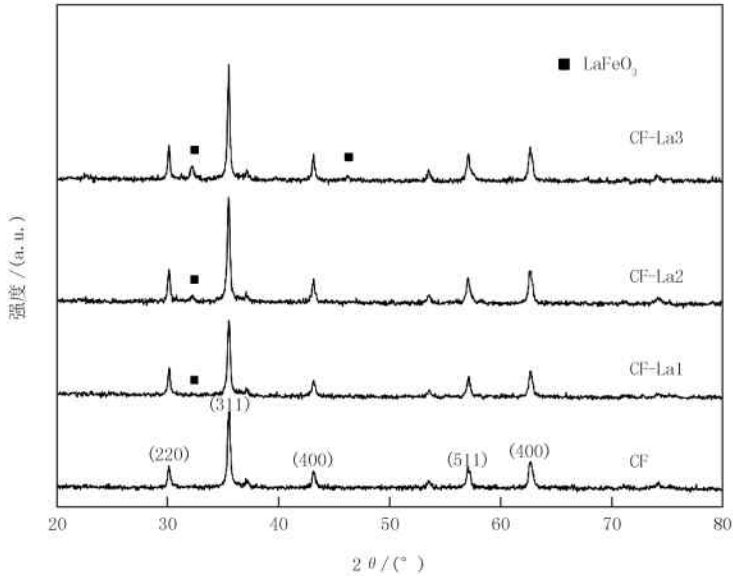


图1 样品CF、CF-La1、CF-La2、CF-La3的XRD图

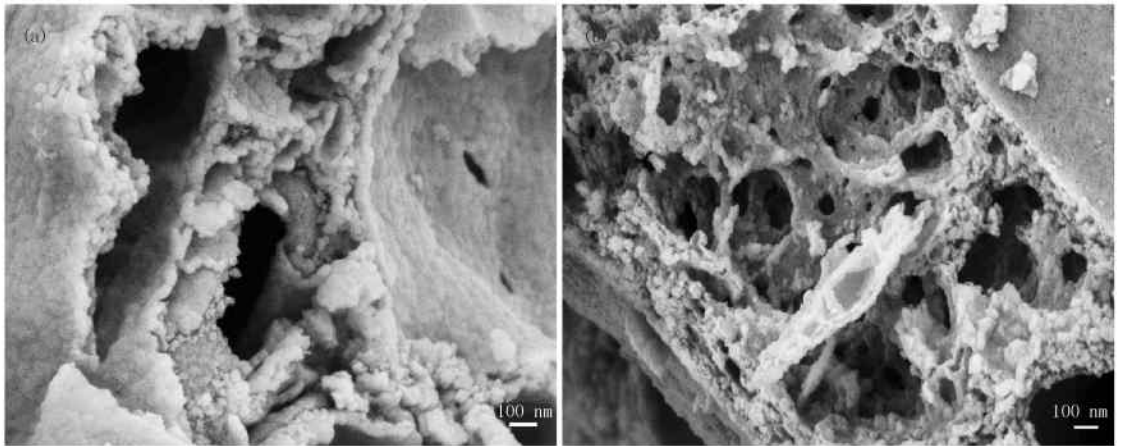


图2 CF(a)和CF-La1(b)的扫描电镜图

2.2 La^{3+} 含量对磁性能的影响

图4是在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h 后样品的磁滞回线图,从图中可以看出样品的饱和磁化强度值 M_s 是随着 La 元素含量的增加呈减弱的趋势,具体数值见表1.这可能是 M_s 的大小与 A 位和 B 位上的阳离子之间的相互作用造成的,当用 La^{3+} 离子取代八面体 B 位上的 Fe^{3+} ,导致 B 位上的部分 Co^{2+} 离子迁移到四面体 A 位,造成了尖晶石铁氧体整体的磁矩变化,从而使 M_s 降低.与文献相比^[18],本工作中合成样品的饱和磁化强度整体偏高,表明样品具有较好的磁性.

2.3 La^{3+} 含量对磁致伸缩性的影响

图5是在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧制得的不同含量的 La 掺杂钴铁氧体样品的磁致伸缩曲线图.由图可知高温煅烧后的纯钴铁氧体的磁致伸缩系数 λ 较大,随着 La 含量的增加磁致伸缩系数逐渐减小,不同含量 La 掺杂钴铁氧体的最大磁致伸缩系数 (λ_{\max}) 见表1.因为在立方尖晶石相的钴铁氧体中八面体 B 位上的 Co^{2+} 和

Fe^{3+} 拥有较大的负磁致伸缩,而 La^{3+} 离子取代 Fe^{3+} 占据八面体 B 位,且拥有很大的正磁致伸缩,所以,在实验过程中随着 La 含量的增加,钴铁氧体的磁致伸缩系数逐渐减小^[19,23].

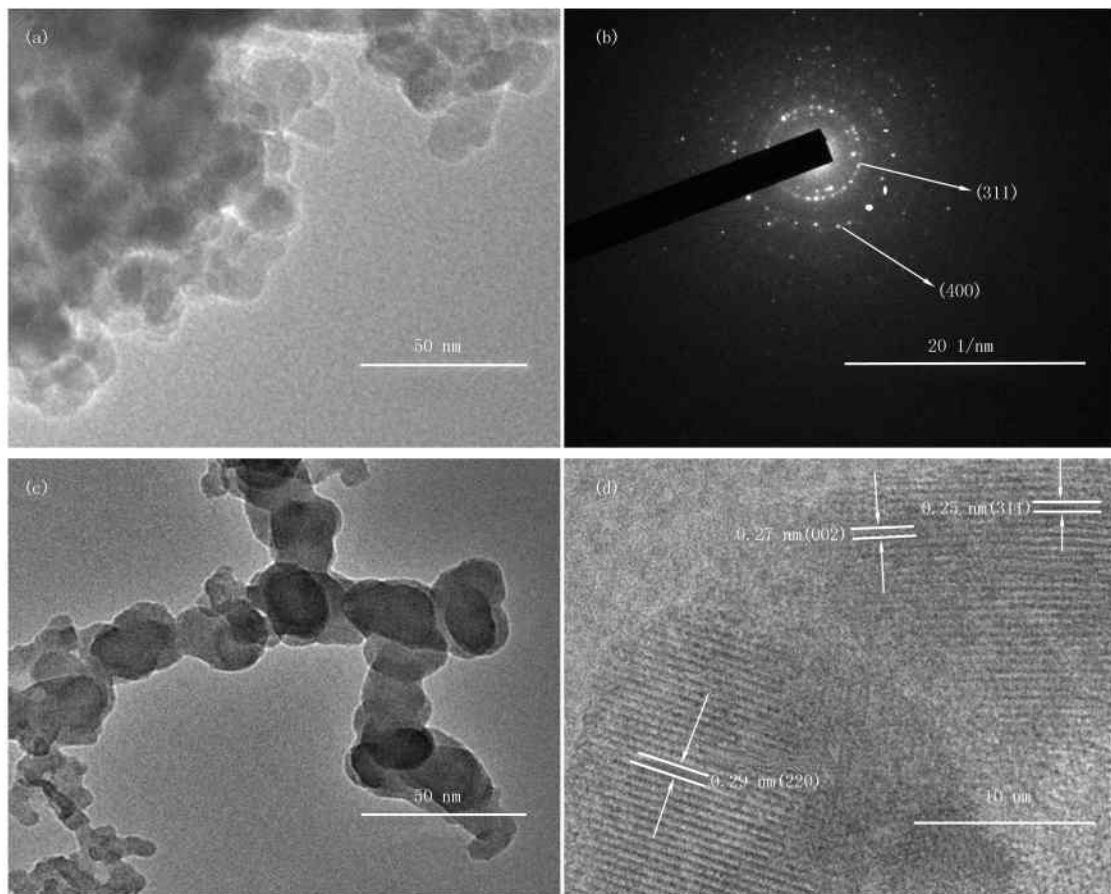


图 3 CF 的 TEM 图 (a) 和衍射图 (b),CF-La1 的 TEM 图 (c) 和 HRTEM 图 (d)

表 1 样品的平均粒径 d_{XRD} , 饱和磁化强度 M_s , 最大磁致伸缩系数 λ_{max} 和应变导数 $d\lambda/dH_{max}$

样品	平均粒径/nm	饱和磁化强度/(emu · g ⁻¹)	最大磁致伸缩系数/ $\times 10^{-6}$	应变导数/($10^{-9} m \cdot A^{-1}$)
CF	27.08	78.96	-180.7	-1.18
CF-La1	28.37	73.04	-130.6	-1.18
CF-La2	30.22	72.87	-100.7	-0.74
CF-La3	35.05	69.20	-99.3	-0.70

图 6 是样品的应变导数($d\lambda/dH$)曲线,应变导数可以描述为: $dB/d\sigma = d\lambda/dH = \frac{2\mu_0\lambda_s M}{NK_1}$,其中 $dB/d\sigma$ 是对压力或扭矩的磁化敏感度, λ_s 代表饱和磁致伸缩系数, M 代表磁化强度, N 为常数,其大小取决于材料的各向异性, K_1 是磁晶各向异性系数^[24].从图 6 中可以看出随着 La 掺杂量的增加样品的应变导数也表现出减少的趋势.饱和磁致伸缩与磁致伸缩各向异性系数 λ_s/K_1 的比值是决定应变灵敏度的重要因素,而 λ_s 与立方尖晶石铁氧体结构中的离子位置密切相关^[11].研究表明,掺杂量的提高会带来晶格畸变和磁晶各向异性的改变,所以当 La 的掺杂量由 0.025 变为 0.050 时 $d\lambda/dH$ 急剧减小,随后 La 掺杂量的增加并没有带来较大的改变,这可能与 La 进入晶格的溶解限度有关.由于 La 的加入,最大的应变导数 $d\lambda/dH_{max}$ 在较低的磁场获得,尤其是当 La^{3+} 的掺杂量是 0.025 时,样品的最大应变导数对应磁场强度在 20 KA/m 左右.该磁场强度不但较纯钴铁氧体对应的场强低,并且较 Kakade S G^[23] 和 Dascalu G^[19] 用稀土离子掺杂研究中的场强也明显偏低,这使该材料在传感器和执行器的应用方面有很大的前景.

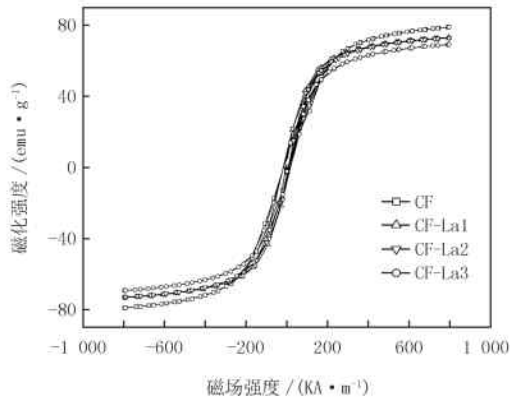


图4 样品CF、CF-La1、CF-La2、CF-La3的磁滞回线图

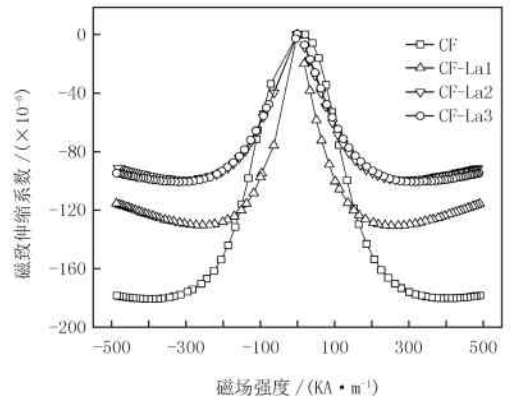


图5 样品CF、La1、La2、La3的磁致伸缩应变曲线图

3 结论

以废旧的锂离子电池为原料,柠檬酸为凝胶剂,制备出的钴铁氧体具有较好的磁性和磁致伸缩性,La³⁺离子取代的Fe³⁺离子进入立方尖晶石晶格中,造成铁氧体的平均晶粒尺寸增大,磁晶各向异性的改变,促使钴铁氧体的磁性和磁致伸缩性发生变化。微量的La掺杂虽然没有提高钴铁氧体磁性和磁致伸缩性,但当La的掺杂量在 $x = 0.025$ 时,钴铁氧体达到最大的应变导数值的磁场强度远低于纯钴铁氧体,这在磁致伸缩材料的应用方面有重要影响。

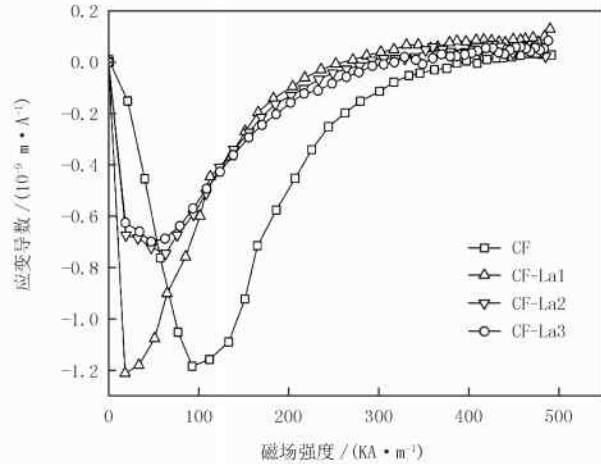


图6 样品CF、CF-La1、CF-La2、CF-La3的应变导数曲线图

参 考 文 献

- [1] 高金辉,杜浩.电动汽车锂电池组的新型双向均衡法[J].河南师范大学学报(自然科学版),2016,44(6):53-56.
- [2] Wei J,Zhao S, Ji L, et al. Reuse of Ni-Co-Mn oxides from spent Li-ion batteries to prepare bifunctional air electrodes[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 129: 135-142.
- [3] Winslow K M, Laux S J, Townsend T G. A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 129: 263-277.
- [4] Huang Y, Han G, Liu J, et al. A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process[J]. Journal of Power Sources, 2016, 325: 555-564.
- [5] Georgi-Maschler T, Friedrich B, Weyhe R, et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 207: 173-182.
- [6] 唐艳芬,高虹.国内外废旧电池的回收处理现状研究[J].有色矿业,2007,23(4):50-52.
- [7] 张笑笑,王鸯鸯,刘媛,等.废旧锂离子电池回收处理技术与资源化再生技术进展[J].化工进展,2016,35(12):4026-4032.
- [8] Sharma R, Bansal S, Singhal S. Augmenting the catalytic activity of CoFe₂O₄ by substituting rare earth cations into the spinel structure[J]. Rsc Advances, 2016, 6: 71676-71691.
- [9] Mohaideen K K, Joy P A. Studies on the effect of sintering conditions on the magnetostriction characteristics of cobalt ferrite derived from

- nanocrystalline powders[J].*Journal of the European Ceramic Society*,2014,34(3):677-686.
- [10] Nlebedim I C,Ranvah N,Williams P I,et al.Effect of heat treatment on the magnetic and magnetoelastic properties of cobalt ferrite[J].*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,2010,322(14):1929-1933.
- [11] Xi G,Lu W,Zhao T.Magnetic and magnetostrictive properties of RE-doped Cu-Co ferrite fabricated from spent lithium-ion batteries[J].*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,2017,424:130-136.
- [12] Xi G,Xi Y.Effects on magnetic properties of different metal ions substitution cobalt ferrites synthesis by sol-gel auto-combustion route using used batteries[J].*Materials Letters*,2016,164:444-448.
- [13] Zhao L,Yang H,Yu L,et al.Magnetic properties of CoFe_2O_4 ferrite doped with rare earth ion[J].*Materials Letters*,2006,60(1):1-6.
- [14] Sekhar B C,Rao G S N,Caltun O F,et al.Magnetic and magnetostrictive properties of Cu substituted Co-ferrites[J].*Journal Of Magnetism and Magnetic Materials*,2016,398:59-63.
- [15] Bham S D,Joy P A.Enhanced strain sensitivity in magnetostrictive spinel ferrite $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [J].*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,2018,447:150-154.
- [16] Mathe V L,Sheikh A D.Magnetostrictive properties of nanocrystalline Co-Ni ferrites[J].*Physica B*,2010,405(17):3594-3598.
- [17] Zhao L,Yang H,Yu L,et al.Study on magnetic properties of nanocrystalline La-,Nd-,or Gd-substituted Ni-Mn ferrite at low temperatures[J].*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,2006,305(1):91-94.
- [18] Bulai G,Diamandescu L,Dumitru I,et al.Effect of rare earth substitution in cobalt ferrite bulk materials[J].*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,2015,390:123-131.
- [19] Dascalu G,Popescu T,Feder M,et al.Structural,electric and magnetic properties of $\text{CoFe}_{1.8}\text{RE}_{0.2}\text{O}_4$ (RE=Dy,Gd,La) bulk materials[J].*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,2013,333:69-74.
- [20] Morales L A,Sierra-Gallego G,Barrero C A,et al.Relative recoilless F-factors in REFeO_3 (RE=rare-earth La,Pr,Nd and Sm) orthoferrites synthesized by self-combustion method[J].*Materials Science and Engineering B*,2016,211:94-100.
- [21] Anantharamaiah P N,Joy P A.Enhancing the strain sensitivity of CoFe_2O_4 at low magnetic fields without affecting the magnetostriction coefficient by substitution of small amounts of Mg for Fe[J].*Physical Chemistry Chemical Physics*,2016,18(15):10516-10527.
- [22] Mohaideen K K,Joy P A.High magnetostriction parameters for low-temperature sintered cobalt ferrite obtained by two-stage sintering [J].*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,2014,371:121-129.
- [23] Kakade S G,Kambale R C,Ramanna C V,et al.Crystal strain,chemical bonding,magnetic and magnetostrictive properties of erbium (Er^{3+}) ion substituted cobalt-rich ferrite ($\text{Co}_{1.1}\text{Fe}_{1.9-x}\text{Er}_x\text{O}_4$)[J].*Rsc Advances*,2016,6(40):33308-33317.
- [24] Rao G S N,Caltun O F,Rao K H,et al.Improved magnetostrictive properties of Co-Mn ferrites for automobile torque sensor applications [J].*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,2013,341:60-64.

Recovering spent Li-ion batteries preparation of La-doped cobalt ferrite

Xi Guoxi, Zhao Tingting, Heng Xiaoying

(School of Chemistry and Chemical Engineering;

Key Laboratory for Environmental Pollution Control of Henan Province, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Using spent Li-ion batteries as raw materials, critic acid as gelatin, a series of La-doped cobalt ferrite were synthesized by a sol-gel auto-combustion technique. The crystalline form, structural, magnetic and magnetostrictive properties of the samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning election microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), vibrating sample magnetometer (VSM), and magnetostrictive coefficient measuring system. Results showed that the La-doped cobalt ferrites had a spinel structure. The particle sizes were uniform, and the properties were changed compared with the pure cobalt ferrite. The saturation magnetization, magnetostriction coefficients, and strain derivative for each samples decreased with increasing La-doped content. When the doped content x was 0.025, the strain derivative reached a maximum value -1.18×10^{-9} m/A under a lower magnetic field which was advantageous for the application of the iron oxide-based magnetostrictive material in non-contact sensors and actuator.

Keywords: Li-ion batteries; sol-gel auto-combustion; cobalt ferrite; magnetostriction