

基于废旧锂电池回收制备 Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$) 材料作为锂-氧气电池正极催化剂的电化学性能研究

张爽^a 杨成飞^b 杨玉波^b 冯宁宁^{*,b} 杨刚^{*,a,b}

(^a 苏州大学材料与化学化工学部 苏州 215006)

(^b 常熟理工学院江苏省先进材料实验室 常熟 215500)

摘要 锂-氧气电池因其超高的理论比容量而受到科研界的广泛关注, 但其存在较为严重的充放电极化和较差的循环稳定性等问题, 从而极大地限制其商业化进程. 因此设计出有效的正极催化剂是解决锂-氧气电池面临的这些棘手问题的必要手段. 通过对不同充电状态的废旧锂电池正极进行回收制得三种不同锂含量的多元金属氧化物 Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$), 并分别用作锂-氧气电池正极催化剂. 系统研究了 Li_xMO 材料中锂含量及晶体结构对其电化学性能的影响. 电化学测试结果表明, 与 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 催化剂相比, 基于 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧气电池在电流密度 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 和限定容量 $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的条件下具有较高的放电比容量($14655.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、较低的充电电压(3.83 V)和较高的能量转换效率(72.2%). 而且该电池体系在充放电循环 140 圈后充电终止电压仍低于 4.3 V . 最终认为制得的 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 材料具有优异的催化性能归因于其稳定的层状-岩盐相复合结构以及结构中富含的氧化镍相和氧空位之间的协同作用. 这些优点能够促进放电产物的可逆形成与分解, 从而提高锂-氧气电池循环性能.

关键词 废旧锂离子电池; 锂含量; 多元金属氧化物; 正极催化剂; 锂-氧气电池

Electrochemical Behaviors of Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$) Recycled from Spent Li-ion Batteries as Cathodic Catalyst for Lithium-Oxygen Battery

Zhang, Shuang^a Yang, Chengfei^b Yang, Yubo^b Feng, Ningning^{*,b} Yang, Gang^{*,a,b}

(^a School of Materials Science and Engineering, Soochow University, Suzhou 215006)

(^b Jiangsu Laboratory of Advanced Functional Materials, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500)

Abstract Lithium-oxygen battery has been studied as a hot spot because of its high theoretical specific capacity. But its severe discharge/charge polarization and poor cycle stability greatly hinder its large-scale applications at current stage. The rational design of cathodic catalysts for the oxygen reduction/evolution reaction (ORR/OER) is thus essential to reduce overpotential and extend cycling stability. Three kinds of multi-metal oxides Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$) with different lithium contents, which were recycled from the cathodes of spent lithium-ion batteries in different charging states, were explored as cathodic catalysts for lithium-oxygen batteries, respectively. The lithium content and phase structure of these multi-metal oxides Li_xMO were determined by inductive coupled plasma emission spectrometer (ICP) and X-ray diffraction (XRD). Phase transformation from layer to NiO-like rock-salt was observed upon continuous deintercalation of Li^+ in Li_xMO materials ($0.79 \rightarrow 0.30 \rightarrow 0.08$). The dependence of the electrochemical behaviors on the lithium content and lattice structure of the Li_xMO catalysts was also investigated systematically. Compared to that of $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ and $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$, lithium-oxygen batteries with $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ catalyst have delivered a higher specific capacity of $14655.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, a lower charge potential of 3.83 V , and a higher round-trip efficiency of 72.2% under the limited capacity of $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and current density of $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. Moreover, the charge terminal voltage of $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ catalyst is stable lower than 4.3 V even after 140 cycles. Furthermore, the *ex-situ* scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques were used to elucidate the reaction mechanisms with different Li_xMO catalysts. The superior catalytic activity of $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ cathode can be mainly attributed to the synergistic effect between its layered/NiO-like rock-salt complex structure and oxygen vacancy formed, which can promote the reversible formation and decomposition of discharge product and improve the cycling stability of lithium-oxygen battery. Hence, the result corroborates that recycling of spent cathodes from lithium-ion batteries can serve as novel strategy to design large-scale and effective catalysts for lithium-oxygen battery.

* E-mail: nningfeng89@csig.edu.cn; gyang@csig.edu.cn

Received May 4, 2022; published August 9, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22109015), the Natural Science Foundation of Jiangsu Educational Department of China (No. 18KJA430001) and the Natural Science Foundation of the Higher Education Institutions of Jiangsu Province (No. 21KJB150025).

项目受国家自然科学基金(No. 22109015)、江苏省高校自然科学基金重大项目(No. 18KJA430001)和江苏省高等学校基础科学面上项目(No. 21KJB150025)资助.

Keywords spent lithium-ion battery; lithium content; multi-metal oxide; cathodic catalyst; lithium-oxygen battery

1 引言

锂-氧气电池一经问世就因其巨大的理论能量密度而备受瞩目,甚至可以媲美石油的能量密度使其成为未来动力电池的首选^[1-3]。但目前锂-氧气电池尚未商业化,这是因为它仍有诸多亟待解决的难题,比如电池充放电极化作用严重、能量转换效率低以及循环稳定性差等^[4]。理想的锂-氧气电池放电与充电过程伴随着 Li_2O_2 的可逆形成与分解,但大量实验发现,因放电产物 Li_2O_2 的低电子电导特性,导致充电过程 Li_2O_2 的分解反应动力学缓慢,充电分解电压过高^[5]。同时,过高的充电电压可能诱发电解液分解等副反应,严重时导致电池循环过早结束。为了解决锂-氧气电池面临的上述棘手难题,科研人员开发出了许多性能优异的正极催化剂来降低其充放电过程的电压差,提高电池的循环稳定性,主要有贵金属催化剂^[6-8]、碳材料^[9-11]和金属氧化物^[12-14]等。

碳材料是锂-氧气电池中最常见的正极催化剂,导电性好,孔隙率较大^[15-16],但其催化分解 Li_2O_2 性能欠佳,充电电压过高,一般作为正极催化剂的载体^[17]。贵金属材料如 Ru、Au 和 Ag 等,虽然具有优异的催化性能,但由于资源稀缺及价格昂贵等缺点也限制它们在锂-氧气电池中的广泛应用。为了寻找能够替代碳材料和贵金属材料的正极催化剂,科研人员将目光更多地放在金属氧化物上。Bruce 等^[12]曾在锂-氧气电池中系统研究了多种过渡金属氧化物的催化性能,结果表明 Fe_3O_4 、 CuO 以及 CoFe_2O_4 有较好的催化性能,而 Co_3O_4 不仅具有较高的放电比容量而且还拥有良好的循环性能。目前对于金属氧化物研究热点主要集中于复合多相金属氧化物或者多元过渡金属氧化物。Li 等^[13]通过水热法合成了具有异质结构的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 正极催化剂,并研究其在锂-氧气电池中的性能,研究发现该正极催化剂具有较高的放电比容量,达到 $12980 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而且该电池体系具有较长的循环寿命,在电流密度 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下可稳定循环 331 圈。另外, Sun 等^[14]合成了具有无定形异质结的多元过渡金属氧化物,其中基于 CoFeCe-2 正极催化剂的锂-氧气电池放电比容量为 $12340 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且在电流密度 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 及限定容量 $1000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的条件下可稳定工作 2900 h,他们还通过密度泛函理论分析发现氧化物之间的协同作用以及非晶态的异质结构能够增强对放电中间体 LiO_2 的吸附能力,有效促进 Li_2O_2 的形成与分解,从而提高锂-氧气电池性能。这些实验结果均证明了过渡金属氧化物在锂-氧气电池体系中表现出优异的催化性能,但利用简单有效的合成方法制备出优异的多元过渡金属氧化物作为锂-氧气电池催化剂仍就是个难题。

当前锂离子电池已大范围普及应用,对于废旧锂离子

电池的回收^[18]是当下迫切需要考虑的问题。伴随汽车动力电池需求的不断增大,废旧电池组的数量呈指数增加。有研究机构预测^[19],在 2025 年车辆废旧电池将达到 200 万,2035 年将增加至 676 万,2050 年将达到 1800 万,因此废旧电池的回收在现在以至未来都会具有非常大的市场。目前动力汽车电池中正极材料大部分使用的是镍钴锰三元正极材料,是一种多元金属氧化物,这也是锂电池主要回收的部分^[20-22],根据中国有色金属工业协会锂业分会数据,2021 年我国正极材料产量约 111.17 万吨,其中三元材料产量 44.05 吨,占据较大的市场体量。镍^[23]、钴^[24]和锰^[25]类氧化物应用于锂-氧气电池中作催化剂的研究屡见不鲜,但由这三种过渡金属共同组成的氧化物应用于锂-氧气电池中还未有文献报道。

因此,本工作以回收废旧锂离子电池正极材料为出发点,经过简单电化学方法制备出三种不同锂含量的多元过渡金属氧化物 Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$)材料,并系统研究 Li_xMO 材料中锂含量及晶体结构不同对其相应锂-氧气电池性能的影响。材料结构表征结果说明随着锂含量的减少, Li_xMO 材料结构从层状结构向氧化镍岩盐相过渡。其中 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 材料具有稳定层状与岩盐相的复合结构。电化学测试结果表明, $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 正极催化剂具有更加优异的氧还原和氧析出双催化性能。基于 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧气电池不仅充电终止电压降至 3.83 V,还可稳定循环 140 圈。本实验在“变废为宝”基础之上,探究不同锂含量的废旧正极材料应用在锂-氧气电池上的性能影响,同时为锂离子电池的回收再利用和锂-氧气电池正极催化剂的制备提供了新思路。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

表 1 是回收所得的 Li_xMO 材料利用 ICP 技术测出多种金属元素含量。理论上来说,原始正极材料中锂含量是 1。如图 1 所示, A 是经过长循环后的软包电池处于未充电状态下拆开的,在长循环过程中正极材料由于脱嵌锂导致锂含量损失,锂含量变为 0.79; B 是在 A 基础上恒电流充电至 3 Ah,充电过程中锂离子从正极材料中脱出嵌入负极石墨层中,造成锂离子从正极材料中损失,锂含量仅为 0.30; C 是在 A 基础上的满充状态,容量截止为 6 Ah,此时大量锂离子脱出导致锂含量仅为 0.08。通过表 1,可显著看到在充电过程中正极材料锂元素含量的变化,但同时三种过渡金属元素 Ni、Co 和 Mn 含量并没有发生变化,物质的量始终维持着 0.85 : 0.10 : 0.05 的比例,这也说明通过该方法回收的废旧电

池正极材料不存在过渡金属元素的损失, 有较高的资源利用率. 为了方便后续数据表述, 将 A、B 和 C 对应的回收正极材料依据锂含量分别记为 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 、 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$.

表 1 制得三种不同锂含量 Li_xMO 的电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)数据^a

Table 1 ICP-OES data of the recycled Li_xMO with different lithium content

Sample	Li	Ni	Co	Mn
A	0.79	0.85	0.10	0.05
B	0.30	0.85	0.10	0.05
C	0.08	0.85	0.10	0.05

^a The total amount of metal cations (Ni+Co+Mn) is normalized to 1.00 for all samples.

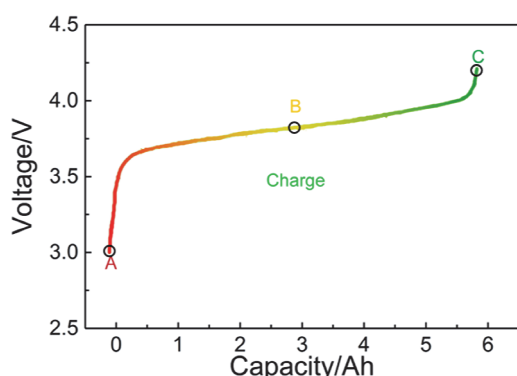


图 1 废旧锂电池所处的不同充电状态

Figure 1 Different charging states of spent Li-ion batteries

图 2a 是回收废旧锂电池正极制得的不同锂含量的

Li_xMO 催化剂材料的 X 射线衍射(XRD)图谱. 由图 2a 可知, $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 的衍射峰位置与 LiNiO_2 标准 PDF#09-0063 卡片吻合, 属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 六方晶系^[26], 说明 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 具有结晶性较好的层状结构. 然而从 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 材料的 XRD 图中, 可发现其 2θ 在 37.3° 、 43.3° 、 62.9° 和 75.4° 处出现新的衍射峰, 分别对应 NiO 结构的(111)、(200)、(220)和(311)晶面; 18.79° 位置衍射峰对应 LiNiO_2 的(003)晶面, 并结合 ICP 数据, 可知 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 具有 NiO 型岩盐结构和 LiNiO_2 型层状结构的多相复合结构, 根据衍射峰强度可以推测出氧化镍相为主要晶体结构. 而当锂含量降至 0.08 时, $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 材料中已经没有 LiNiO_2 的峰, 只存在 NiO 的特征峰(NiO PDF #04-0835), 这说明 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 材料中层状结构基本消失, 主要是 NiO 的多元过渡金属氧化物. 此外需要说明的是 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 材料在 15.8° 存在的异常衍射峰是由于用碱浸渍拆开正极前驱材料时 Na^+ 占据了部分锂空位^[27]. 基于以上结果可得, 从材料 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 到 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 再到 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$, 随着 Li^+ 的脱出, 层状结构逐渐消失, 晶体结构转化为氧化镍岩盐相. 其中 NiO 可高效催化放电产物 Li_2O_2 和副产物 Li_2CO_3 ^[28-29]. 同时依据三种 Li_xMO 催化剂材料的孔径分布图(图 S1, 见支持信息)可知, 回收制备的 Li_xMO 催化剂材料中存在介孔, 这有利于电解液的浸润和锂离子的传输^[30].

图 2b~2d 分别是 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 、 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 材料的扫描电子显微镜(SEM)图. 由图可知, 层状结构的 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 晶体表面比较光滑平整, 颗粒尺寸约为 $2\ \mu\text{m}$; 而具有层状结构和氧化镍岩盐相结构的 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$

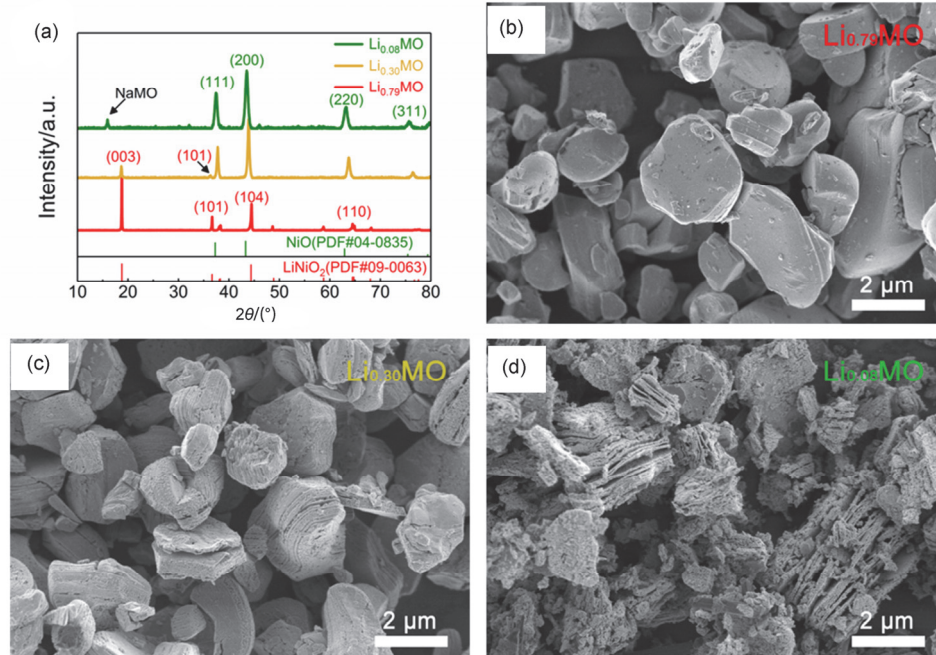


图 2 (a)回收制备的不同锂含量 Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $M=\text{Ni/Co/Mn}$)的 XRD 谱图和(b) $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 和(c) $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 以及(d) $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 的 SEM 图
Figure 2 (a) XRD patterns of recycled Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $M=\text{Ni/Co/Mn}$) with different lithium content and (b) SEM images of $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$, (c) $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ and (d) $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$

材料表面出现明显一层一层的面重叠, 且形成许多孔洞和小颗粒. 当锂离子脱至 0.08 时, $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 材料的层状结构完全崩塌, 形成无序的纳米级小颗粒, 即形成了新的多元过渡金属元素 Ni/Co/Mn 的氧化物相.

为了进一步确定三种不同锂含量的 Li_xMO 催化材料中各元素的价态, 对回收制备得到的 Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$) 进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析. 其中图 3a 是它们相应 Li 1s 谱图, 通过分析发现只有 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 催化材料中检测到 Li^+ 特征峰(结合能 54.9 eV)^[31], 而 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 材料中并未检测到锂特征峰, 这可能是因为 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 材料表面锂离子脱出导致其含量降低, 也可推断出 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 两种催化材料表面被镍钴锰基过渡金属氧化物覆盖. 同时, 从 Ni 2p 的 XPS 谱图(图 3b)可知, 三种 Li_xMO 催化材料中均存在 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} , 其中 Ni^{2+} 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 结合能分别在 853.9 和 871.2 eV, Ni^{3+} 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 结合能分别在 855.8 和 873.1 eV^[32]; 但随着 Li_xMO 材料中锂含量的减少, 氧化镍相在 855 eV 附近特有的多重分裂峰越来越明显, 即从 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 到 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 材料, NiO 含量逐渐增加, 这一结果与三种材料的 XRD 数据分析相一致. 此外, 通过对三种 Li_xMO 材料的 Co 2p 和 Mn 2p 的 XPS 谱图(图 S2)分析可知, Li_xMO 催化剂表面均存在 Co^{2+} (结合能 781.3 和 796.3 eV)、 Co^{3+} (结合能 779.8 和 794.8 eV)^[33]以及锰元素(Mn 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 的结合能分别为 642.5 和 653.7 eV)^[34]. 从 O 1s 的 XPS(图 3c)谱图, 可以发现三种 Li_xMO 催化材料均在 529.3 eV 处存在晶格氧特征峰, 且在 531.8 eV 处检测出氧空位特征峰^[24]. 但对于 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 材料中检测到吸附氧的特征峰(533.1 eV)^[35], 这说明该两种材料中均存在氧空位^[36]; 且 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 材料中氧空位浓度高于 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 的. 基于前人研究表明, 这些氧空位的引入可能对改善 Li_xMO 材料的催化活性有一定积极作用^[37].

2.2 电化学性能分析

为了排除三种回收所得的 Li_xMO 催化剂在电池充放电过程中发生自身嵌脱锂离子带来干扰, 因此我们测定了三种 Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$) 催

化剂在 1.0 mol/L 双三氟甲磺酰亚胺锂/四乙二醇二甲醚(LiTFSI/TEGDME)电解液, 封闭电池中的充放电曲线. 由图 S3 可知, 基于废旧锂电池回收制备的三种 Li_xMO 催化剂在电压窗口 2.0~4.5 V 结构稳定. 后续将其分别用作锂-氧气电池正极催化剂, 并研究不同锂含量 Li_xMO 催化剂对锂-氧气电池性能影响. 图 4a 是 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 、 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 三种催化材料在扫速为 0.1 mV·s⁻¹、电压范围为 2.0~4.5 V 之间的 CV 曲线. 在负扫描过程中, 三种 Li_xMO 正极催化剂随着锂含量的降低, 其对应氧还原反应(ORR)的起始电位分别为 2.72、2.78 和 2.80 V; 在正扫描过程中, 上述三种催化材料的氧析出反应(OER)氧化峰均在小于 4.0 V, 且相比之下, $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 催化剂的起始氧化峰电位更低. 图 4b 是分别基于 Super P、 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 、 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 催化材料为正极的锂-氧气电池首圈充放电曲线. 其中测试条件为电流密度 100 mA·g⁻¹, 限定比容量 800 mAh·g⁻¹. 从图 4b 明显看出, 与普通碳催化剂 Super P 相比, 上述三种 Li_xMO 材料均对放电氧还原和充电氧析出过程具有良好的催化性能. 具体来说, 基于上述三种 Li_xMO 为正极催化剂的锂-氧气电池放电平台均在 2.75 V 左右. 但在充电过程中, 基于 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧气电池充电终压仅为 3.83 V 且能量转换效率高 72.2%, 明显优于 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ (充电中压 4.05 V, 能量转换效率 67.9%)和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ (充电中压 4.02 V, 能量转换效率 68.4%). 再者, 又分别研究了基于 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 、 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 催化材料为正极的锂-氧气电池充放电循环性能. 如图 4c~4f 所示, 基于 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 为正极的锂-氧气电池显示出比其他两个电池更好的循环稳定性能. 具体来说, 当以 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 作为锂-氧气电池正极催化剂, 充放电循环 100 圈后电池的放电终止电压降到 2.0 V 之下; 基于 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 催化剂的锂-氧气电池虽然可循环 224 圈, 但其充电电压在第 30 圈升到 4.5 V 左右, 降低了该电池体系的能量转换效率. 对比可发现, 基于 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧气电池可稳定充放电循环 140 圈, 第 140 圈的放电终止电压保持在 2.38 V, 且充电终止电压仅为 4.29 V. 此外, 在电流密度 100 mA·g⁻¹ 下, 将上

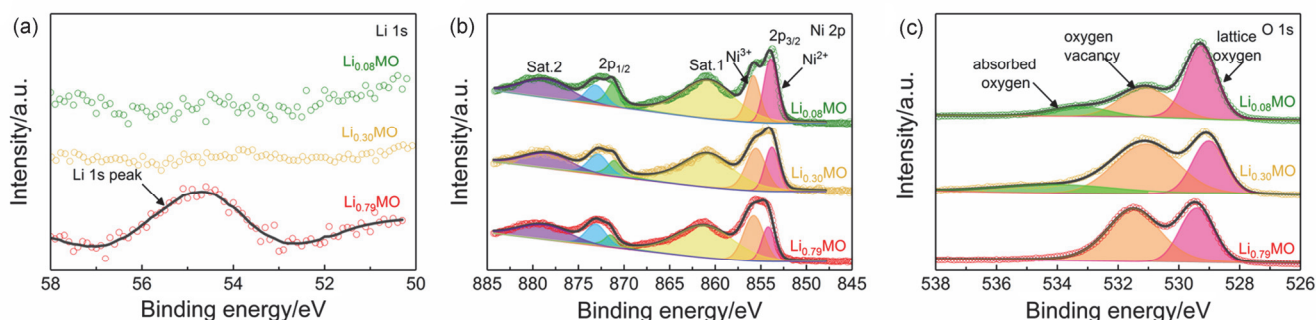


图 3 回收制备的不同锂含量 Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$) 的 XPS 谱图

(a) Li 1s, (b) Ni 2p 和 (c) O 1s

Figure 3 XPS spectra of recycled Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$) with different lithium content

(a) Li 1s, (b) Ni 2p and (c) O 1s

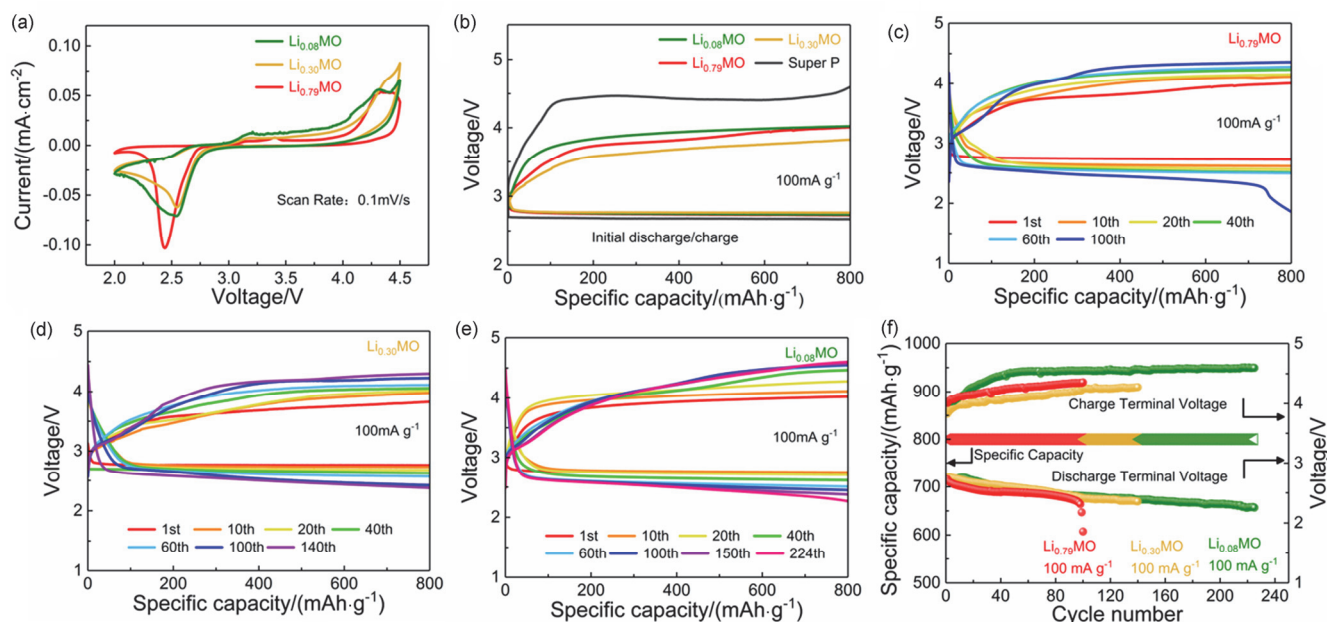


图4 基于回收制备的 Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$) 正极催化剂的锂-氧电池的(a)循环伏安曲线和(b)首圈充放电曲线图、基于(c) $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 、(d) $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 和(e) $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧电池循环曲线图以及(f)基于回收制备的 Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$) 正极催化剂的锂-氧电池的循环性能比较图

Figure 4 (a) CV curves and (b) initial discharge/charge curves of lithium-oxygen batteries with recycled Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$) cathodic catalysts, cycling curves of lithium-oxygen batteries with (c) $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$, (d) $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ and (e) $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$, and (f) comparison of cycle performance of lithium-oxygen batteries with recycled Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$) cathodic catalysts

述三种正极催化剂组装的锂-氧电池放电至 2.0 V, 如图 S4 所示, 以 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧电池表现出较高的放电比容量($14655.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). 这一结果明显高于 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 电极($10457.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 电极($11393.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). 这些结果说明 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 催化材料具有良好的 ORR 和 OER 催化活性, 从而降低充放电过电位差, 提高电池的能量转换效率和循环稳定性。这主要归因于 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 材料中具有层状与岩盐的多相复合结构, 且结构中富含 NiO 和氧空位, 这些优点的协同作用保证了放电产物 Li_2O_2 的可逆形成与分解。

2.3 放电产物表征

为了进一步探究这三种不同锂含量的 Li_xMO 催化剂对锂-氧电池性能的影响, 对不同充放电状态下的 Li_xMO 电极片形貌和结构进行表征。

图 5 和 S5 所示为不同锂含量的 Li_xMO 正极催化剂在放电与充电后的电极 SEM 图。从图 5a、5d 和 5g 可知, 三种催化材料对应的初始电极表面除了导电炭黑和催化剂外, 没有其他杂质。当放电至 2.3 V 时, $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 、 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 电极片表面的放电产物形貌各不相同, $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 表面形成直径约为 500 nm 的环形放电产物(图 5b 和 S5a), $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 表面则形成片状的产物(图 5e 和 S5c), 而 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 表面形成团簇状花朵的放电产物, 且产物的尺寸更小更密集(图 5h 和 S5e)。当电池充电结束后, 上述三种形貌的放电产物均已消失。同时, 结合非原位 XPS 表征技术, 确定上述三种 Li_xMO 正极催化剂

电极表面在放电后和充电后成分的变化。图 6a、6c 和 6e 分别是三种 Li_xMO 催化剂的 Li 1s 的 XPS 谱图。当放电结束时, 三种 Li_xMO 电极片上均可明显检测到 $\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$ 和 Li_2O_2 两种产物。且与 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 电极片相比, $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 电极上含有更多 $\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$ 产物。有研究表明 $\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$ 相比于 Li_2O_2 更易分解^[38], 即 $\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$ 分解电压较低。这一结果与基于 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧电池较低的充电电位相一致。图 6b、6d 和 6f 分别是 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 、 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 和 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 电极的 C 1s 的 XPS 谱图, 当放电结束时三种 Li_xMO 电极片表面均检测到 Li_2CO_3 的生成(结合能 289.7 eV)^[39]; 当充电结束后, 三种 Li_xMO 电极片表面的 Li_2CO_3 特征峰强度均有所减弱, 即 Li_2CO_3 一定程度上分解。但相比之下, $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 电极上 Li_2CO_3 特征峰几乎消失。这说明 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 材料不仅促进了放电产物 $\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$ 或 Li_2O_2 的可逆形成与分解, 同时对放电副产物 Li_2CO_3 分解也有良好的催化性能, 故相应锂-氧电池具有良好的可逆性。

3 结论

通过电化学方法对废旧锂离子电池充电, 巧妙地制备出三种不同锂含量的多元金属氧化物 Li_xMO ($x=0.79, 0.30, 0.08$; $\text{M}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$)。并系统研究 Li_xMO 材料中锂含量、晶体结构不同对其相应锂-氧电池性能的影响。由于锂含量的不同, 它们结构与形貌产生较大差异。随着锂含量的减少, Li_xMO 材料结构从层状结构

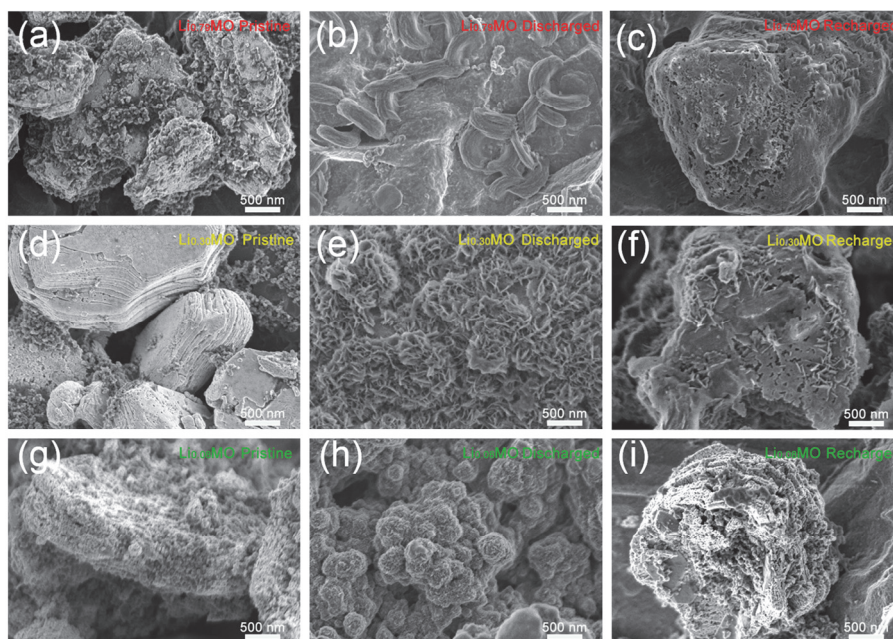


图5 (a)以 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧气电池的原始电极SEM图、(b)放电至2.3 V时的SEM图、(c)充电结束的SEM图、(d)以 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧气电池的原始电极SEM图、(e)放电至2.3 V时的SEM图、(f)充电结束的SEM图、(g)以 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧气电池的原始电极SEM图、(h)放电至2.3 V时的SEM图和(i)充电结束的SEM图

Figure 5 (a) SEM images of pristine electrode, (b) electrode after discharged to 2.3 V, (c) electrode after charged in lithium-oxygen batteries with $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$, (d) SEM images of pristine electrode, (e) electrode after discharged to 2.3 V, (f) electrode after charged in lithium-oxygen batteries with $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$, (g) SEM images of pristine electrode, (h) electrode after discharged to 2.3 V and (i) electrode after charged in lithium-oxygen batteries with $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$

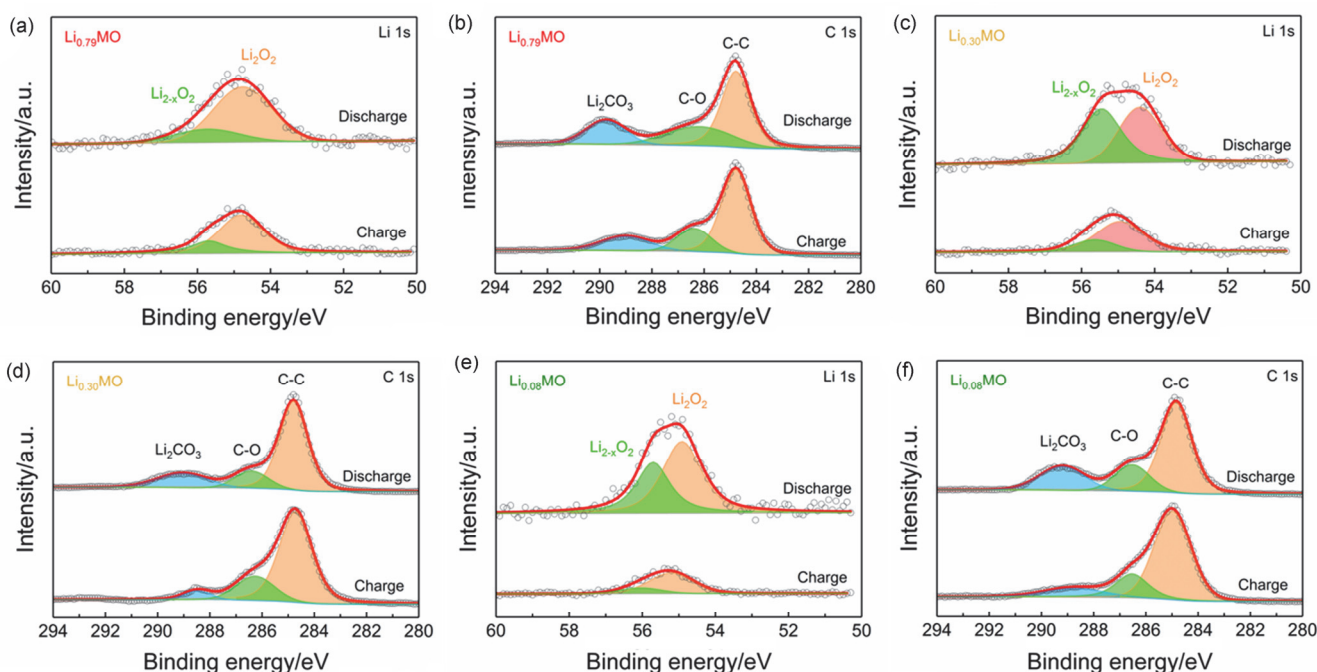


图6 以 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧气电池的放电至2.3 V和充电结束时电极的XPS谱图[(a) Li 1s, (b) C 1s]、以 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧气电池的放电至2.3 V和充电结束时电极的XPS谱图[(c) Li 1s, (d) C 1s]以及以 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧气电池的放电至2.3 V和充电结束时电极的XPS谱图[(e) Li 1s, (f) C 1s]

Figure 6 XPS spectra of electrodes after discharged to 2.3 V and charged in lithium-oxygen batteries with $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ [(a) Li 1s and (b) C 1s], XPS spectra of electrodes after discharged to 2.3 V and charged in lithium-oxygen batteries with $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ [(c) Li 1s and (d) C 1s] and XPS spectra of electrodes after discharged to 2.3 V and charged in lithium-oxygen batteries with $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ [(e) Li 1s and (f) C 1s]

向氧化镍岩盐相过渡. 其中 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 材料具有层状与岩盐相的多种复合结构, 该结构不仅可提供比 $\text{Li}_{0.79}\text{MO}$ 更大的比表面积, 还比 $\text{Li}_{0.08}\text{MO}$ 结构稳定. 比较基于上述三种 Li_xMO 正极催化剂的锂-氧气电池性能发现, $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 正极催化剂具有更加优异的 ORR 和 OER 催化性能. 基于 $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 为正极催化剂的锂-氧气电池不仅充电终止电压降至 3.83 V, 还可稳定循环 140 圈, 实现了电池良好的可逆性. 我们认为, $\text{Li}_{0.30}\text{MO}$ 优异的催化性能主要是由于其层状与岩盐相的复合稳定结构, 以及结构中富含的 NiO 和氧空位的协同作用. 这些优点促进了放电产物的可逆形成与分解, 从而改善了电池能量转换效率和循环性能. 本工作将废旧锂电池变废为宝用于锂-氧气电池中, 立意新颖, 制备方法独特, 既为锂离子电池回收再利用另辟蹊径, 也为锂-氧气电池催化剂设计提供了新思路.

4 实验部分

4.1 材料回收制备

本实验制备不同锂含量的多元过渡金属氧化物的思路是将废旧锂电池在恒定电流下充电, 使正极材料脱出不同含量的锂, 后经过拆解、烧结等处理过程获得目标催化剂材料. 选用的废旧锂离子电池是基于高镍正极和石墨负极的, 具有容量 6 Ah. 具体如下: 首先, 将经过放电处理的废旧锂离子电池在电流为 100 mA 和电压窗口 2.9~4.1 V 的条件下缓慢恒电流充电, 得到如图 1 所示的三个不同充电状态的废旧电池(分别标记为 A、B、C); 再进行电极材料回收过程, 在通风橱中将三个不同状态的废旧电池依次拆解, 取出铝箔正极, 放置一段时间让溶剂挥发, 这里需要注意的是拆解操作过程中切勿让正负极接触以免引发危险; 之后, 将正极材料和铝箔一并浸入配好的浓度 1.0 mol/L 的氢氧化钠溶液, 多次水洗并离心, 最后一次乙醇清洗, 在鼓风烘箱中 80 °C 烘干得到深色沉淀物; 最后, 将得到的正极材料放置马弗炉中进行 500 °C, 3 h 的煅烧处理, 从而除去导电炭黑、粘结剂和电解质, 最终得到三种不同锂含量的多元过渡金属氧化物材料, 并将其命名为 Li_xMO , 其中 x 代表锂含量, M 代表 Ni、Co 和 Mn, O 代表氧原子.

拆解电池安全声明: 本实验不同于一般电池拆解, 在拆解过程时需完全在氩气氛手套箱中进行, 均使用绝缘工具进行拆卸, 整个过程中避免正负极的接触以免发生危险.

4.2 材料表征

Li_xMO 材料通过 X 射线衍射来表征晶体结构, 仪器来自日本 Rigaku 公司, 型号为 SmartLabSE, 采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线, 铜靶波长为 0.154 nm, 采用连续扫描模式, 扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $0.5 (^\circ)\cdot\text{min}^{-1}$, 步长为 0.02° . 利用日本日立冷场发射扫描电镜(SEM)对所有材料的表

面形貌进行分析. 元素的化学含量是通过电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)测定, 得到金属元素的具体比例, 采用的是美国进口的 OPTIMA 8000. 使用英国的 Thermo Fisher 的 Nexsa 型号的 X 射线光电子能谱(XPS)对材料表面化学元素组成以及价态的分析. BET 比表面积的测试是使用美国 micromeritics 公司的 TriStar II 3020 高性能多通道全自动比表面积与孔隙度分析仪. 对放电后和充电后的正极电极片表征是先在氩气手套箱中拆解锂-氧气电池取出电极片, 并用 1,2-二甲基乙烷溶剂清洗其表面残留的锂盐和有机电解液, 干燥后在惰性气氛中储存以备测.

4.3 电化学性能测试

本实验均采用 CR 2032 型扣式电池, 为了能够让氧气自由进出, 在正极壳处带有 7 个直径 2.0 mm 的小孔, 自制密闭性优异的氧气瓶子, 集导线和夹具于一体, 便于电化学测试. 实验所用锂片直径为 15 mm, 厚度 0.6 mm, 隔膜采用的是聚丙烯薄膜(型号为 Celgard 2300), 吸液膜是玻璃纤维 GF/B, 电解液是 1.0 mol/L 双三氟甲磺酰亚胺锂/四乙二醇二甲醚 ($\text{LiTFSI}/\text{TEGDME}$).

电极材料制备: 称取一定量的催化材料 Li_xMO 与 Super P 和聚偏氟乙烯混合均匀, 对应的质量比为 8 : 1 : 1, 用 1-甲基 2-吡咯烷酮作为溶剂, 搅拌均匀后将浆料均匀地涂覆在碳纸上, 后放入真空烘箱中 120 °C 保温 10 h, 其中碳纸上正极催化剂的负载量为 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右.

电池的组装: 电池组装在一个氩气手套箱里进行 (O_2 和 H_2O 的体积分数均小于 $0.1 \text{ cm}^3/\text{m}^3$). 电池组装封口后放入特制的锂-氧气电池测试瓶中, 在氧气气氛下静置 10 h.

使用武汉金诺电子公司的 LAND 电池测试系统(型号为 CT2001A)进行所有的充放电测试. 电池的循环伏安测试以及电化学阻抗的测试均是使用上海辰华公司的 CHI 760E 电化学工作站, CV 测试的电压区间为 2.0~4.5 V, 扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 电化学阻抗(EIS)测试的频率为 0.01~105 Hz. 所有的电池测试均处在恒温 25 °C 的环境下进行.

References

- [1] Kwak, W. J.; Rosy, Sharon, D.; Xia, C.; Kim, H.; Johnson, L. R.; Bruce, P. G.; Nazar, L. F.; Sun, Y. K.; Frimer, A. A.; Noked, M.; Freunberger, S. A.; Aurbach, D. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6626.
- [2] Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W. J. *Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2193.
- [3] Li, F.; Zhang, T.; Zhou, H. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1125.
- [4] Padbury, R.; Zhang, X. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4436.
- [5] Jiang, J.; Liu, X.; Zhao, S.; He, P.; Zhou, H. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 417 (in Chinese). (蒋颀, 刘晓飞, 赵世勇, 何平, 周豪慎, 化学学报, **2014**, *72*, 417.)
- [6] Hu, X.; Luo, G.; Zhao, Q.; Wu, D.; Yang, T.; Wen, J.; Wang, R.; Xu, C.; Hu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16776.
- [7] Luo, N.; Ji, G. J.; Wang, H. F.; Li, F.; Liu, Q. C.; Xu, J. J. *ACS Nano* **2020**, *14*, 3281.
- [8] Yue, K.; Yan, Z.; Sun, Z.; Li, A.; Qian, L. *Funct. Mater. Lett.* **2020**, *13*, 20510455.

- [9] Kang, J.; Kim, J. M.; Kim, D. Y.; Suk, J.; Kim, J.; Kim, D. W.; Kang, Y. *J. Energy Chem.* **2020**, *48*, 7.
- [10] Lin, Z.; Liang, G.; Wu, Y.; Huang, G.; Li, J.; Zhang, H.; Chen, J.; Xie, F.; Jin, Y.; Meng, H. *J. Catal.* **2020**, *383*, 199.
- [11] Dong, H.; Ning, C.; Yang, G.; Ji, H.; Li, Y. *Nanoscale* **2021**, *13*, 12727.
- [12] Débart, A.; Bao, J.; Armstrong, G.; Bruce, P. G. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1177.
- [13] Li, J.; Shu, C.; Hu, A.; Ran, Z.; Li, M.; Zheng, R.; Long, J. *Chem. Eng. J.* **2020**, *381*, 122678.
- [14] Sun, Z.; Cao, X.; Tian, M.; Zeng, K.; Jiang, Y.; Rummeli, M. H.; Strasser, P.; Yang, R. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2100110.
- [15] Cheng, F.; Chen, J. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 473 (in Chinese). (程方益, 陈军, 化学学报, **2013**, *71*, 473.)
- [16] Song, H.; Xu, S.; Li, Y.; Dai, J.; Gong, A.; Zhu, M.; Zhu, C.; Chen, C.; Chen, Y.; Yao, Y.; Liu, B.; Song, J.; Pastel, G.; Hu, L. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *8*, 1701203.
- [17] Kwak, W. J.; Lau, K. C.; Shin, C. D.; Amine, K.; Curtiss, L. A.; Sun, Y. K. *ACS Nano* **2015**, *9*, 4129.
- [18] Fan, E.; Li, L.; Wang, Z.; Lin, J.; Huang, Y.; Yao, Y.; Chen, R.; Wu, F. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7020.
- [19] Zhang, X.; Li, L.; Fan, E.; Xue, Q.; Bian, Y.; Wu, F.; Chen, R. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7239.
- [20] Zhang, X.; Bian, Y.; Xu, S.; Fan, E.; Xue, Q.; Guan, Y.; Wu, F.; Li, L.; Chen, R. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 5959.
- [21] Wang, T.; Luo, H.; Bai, Y.; Li, J.; Belharouak, I.; Dai, S. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001204.
- [22] Xu, P.; Dai, Q.; Gao, H.; Liu, H.; Zhang, M.; Li, M.; Chen, Y.; An, K.; Meng, Y. S.; Liu, P.; Li, Y.; Spangenberg, J. S.; Gaines, L.; Lu, J.; Chen, Z. *Joule* **2020**, *4*, 2609.
- [23] Xiao, L.; Qin, Z.; Yi, J.; Dong, H.; Liu, J. *J. Energy Chem.* **2020**, *51*, 216.
- [24] Liu, X.; Zhao, L.; Xu, H.; Huang, Q.; Wang, Y.; Hou, C.; Hou, Y.; Wang, J.; Dang, F.; Zhang, J. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001415.
- [25] Li, Z.; Song, K.; Wang, K.; Chen, L.; Wei, D.; Lv, Y.; Yu, Y.; Yang, B.; Yuan, L.; Hu, X. *Nanotechnology* **2020**, *31*, 165709.
- [26] Li, T.; Li, D.; Zhang, Q.; Gao, J.; Kong, X.; Fan, X.; Gou, L. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 678 (in Chinese). (李童心, 李东林, 张清波, 高建行, 孔祥泽, 樊小勇, 苟蕾, 化学学报, **2021**, *79*, 678.)
- [27] Yang, J.; Tang, M.; Liu, H.; Chen, X.; Xu, Z.; Huang, J.; Su, Q.; Xia, Y. *Small* **2019**, *15*, e1905311.
- [28] Wang, R.; Yu, X.; Bai, J.; Li, H.; Huang, X.; Chen, L.; Yang, X. *J. Power Sources* **2012**, *218*, 113.
- [29] Wang, C.; Lu, Y.; Lu, S.; Ma, S.; Zhu, X.; Li, Z.; Liu, Q. *J. Power Sources* **2021**, *495*, 229782.
- [30] Yu, Y.; Zhang, X. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1434 (in Chinese). (于越, 张新波, 化学学报, **2020**, *78*, 1434.)
- [31] Luo, D.; Ding, X.; Fan, J.; Zhang, Z.; Liu, P.; Yang, X.; Guo, J.; Sun, S.; Lin, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 23061.
- [32] Deng, B.; Zhou, Z.; Wang, W.; Wang, D. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 14022.
- [33] Liu, Y.; Ma, C.; Zhang, Q.; Wang, W.; Pan, P.; Gu, L.; Xu, D.; Bao, J.; Dai, Z. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900062.
- [34] He, J.; Ma, H.; Zhang, H.; Song, D.; Shi, X.; Deng, Q.; Li, C.; Jiao, L.; Zhang, L. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 2215.
- [35] Li, J.; Deng, Y.; Leng, L.; Liu, M.; Huang, L.; Tian, X.; Song, H.; Lu, X.; Liao, S. *J. Power Sources* **2020**, *450*, 227725.
- [36] Li, J.; Shu, C.; Liu, C.; Chen, X.; Hu, A.; Long, J. *Small* **2020**, *16*, e2001812.
- [37] Yuan, H.; Li, J.; Yang, W.; Zhuang, Z.; Zhao, Y.; He, L.; Xu, L.; Liao, X.; Zhu, R.; Mai, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 16410.
- [38] Zhao, C.; Shu, C.; Zheng, R.; Du, D.; Ren, L.; He, M.; Li, R.; Xu, H.; Wen, X.; Long, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *607*, 1215.
- [39] Wang, P.; Zhao, D.; Hui, X.; Qian, Z.; Zhang, P.; Ren, Y.; Lin, Y.; Zhang, Z.; Yin, L. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003069.

(Zhao, C.)