



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112186287 A

(43) 申请公布日 2021.01.05

(21) 申请号 202010982659.7

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.09.17

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

申请人 深圳市中金岭南科技有限公司

(72) 发明人 董鹏 邹昱凌 孟奇 张英杰

杨轩 李清湘 周少强 刘佩文

王皓逸 刘银 陈端云 周思源

(74) 专利代理机构 昆明人从众知识产权代理有

限公司 53204

代理人 周宇

(51) Int.Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

一种废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法

(57) 摘要

本发明公开一种废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,检测废旧锂离子电池镍钴锰酸锂正极粉末中各个元素的含量,将废旧锂离子电池镍钴锰酸锂正极粉末、锂盐、镍盐、钴盐、锰盐、粘结剂、离子液体混合放入行星球磨机进行球磨细化,混合物球磨处理得到悬浊液;将悬浊液搅拌均匀后进行喷雾干燥,收集粉末;将得到的粉末焙烧得到再生的镍钴锰酸锂正极材料;本发明提供的正极材料再生工艺清洁,成本低,无废水废气排放,有价金属能够高价值化利用,同时制备得到的镍钴锰三元材料振实密度高,一致性好,粒度可控,性能稳定,具有优异的物理和电化学性能。

1. 一种废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 将废旧锂离子电池在质量分数为5%的NaCl溶液中室温浸泡放电24h,手动拆卸分离电池壳和电芯,将正极片浸入浓度为3mol/L的NaOH溶液中将铝箔和正极材料剥离,用60-80℃浓度为0.5-1.5mol/L的氢氧化钠溶液洗涤3次以上,抽滤得到正极材料,在空气下650℃煅烧10h,研磨过200目筛得到废旧锂离子电池正极粉末;

(2) 检测废旧锂离子电池正极粉末中各个元素的含量,将废旧锂离子电池正极粉末、锂盐、镍盐、钴盐、锰盐、粘结剂、离子液体混合球磨,混合物球磨处理6-10h后得到悬浊液;

(3) 将步骤(2)的悬浊液搅拌均匀后进行喷雾干燥,收集粉末;

(4) 将步骤(3)得到的粉末焙烧得到再生的镍钴锰酸锂正极材料。

2. 根据权利要求1所述废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,其特征在于,步骤(2)锂盐为乙酸锂,镍盐为乙酸镍,钴盐为乙酸钴,锰盐为乙酸锰。

3. 根据权利要求1所述废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,其特征在于,步骤(2)离子液体为1-丁基-3-甲基咪唑溴离盐【Bmin】Br。

4. 根据权利要求1所述废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,其特征在于,步骤(2)粘结剂为聚乙二醇-6000,粘结剂占废旧锂离子电池正极粉末的质量百分比为4-6%。

5. 根据权利要求1所述废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,其特征在于,步骤(2)球磨时的球料比为10:1;球磨转速为300-500r/min。

6. 根据权利要求1所述废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,其特征在于,步骤(2)混合物中废旧锂离子电池正极粉末、锂盐、镍盐、钴盐、锰盐、粘结剂的总质量与离子液体体积的比例为40-60g/L。

7. 根据权利要求1所述废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,其特征在于,步骤(2)混合物中Li:M=1.05:1,M=Ni+Co+Mn的摩尔量,Ni:Co:Mn的摩尔比为5:2:3、6:2:2或8:1:1。

8. 根据权利要求1所述废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,其特征在于,步骤(3)喷雾干燥参数:空气流量30-50m³/h,进风温度180-240℃,出风温度140-160℃,吸料速度600-700mL/h。

9. 根据权利要求1所述废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,其特征在于,步骤(4)焙烧条件:在氧气气氛下,升温至450-500℃焙烧5h,再升温至800-850℃焙烧12h。

一种废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法

技术领域

[0001] 本发明属于废旧的锂离子电池正极材料回收技术领域,特别涉及一种废旧锂离子电池镍钴锰酸锂正极材料的球磨喷雾再生方法。

背景技术

[0002] 自2014年起,我国新能源汽车得到快速的发展,产销量呈现高速的增长趋势。据中汽协数据,2018年全年的新能源汽车销量已经达到125.6万辆,是2014年销售量的16.8倍,预计到2020年销量可能达到230万辆。磷酸铁锂电池一般报废期5年,三元锂电池报废期6年,预计2019年末动力电池将进入规模性报废期,到2020年动力电池报废装机量达到24.7GWh,至2025年,动力电池报废量有望达到126GWh。如若废旧锂离子不能得到有效的处置,将会对环境成严重的危害,威胁人类的生命安全,且若有价金属元素不能够回收利用,将会导致大量的资源白白浪费,因此废旧锂离子电池亟需回收处理。

[0003] 近年来,对废旧的锂离子电池的回收研究日趋增加,而回收中主要存在两个较大的问题:其一是回收过程中杂质的去除,其二是有效元素的回收率。目前现有技术中除杂工艺有两种途径:第一种方法是采用萃取工艺,此种工艺虽然除杂效果较好,可达到深度除杂,但萃取时需要消耗大量的酸,会产生大量的污水,存在废水排放和环境污染问题;另一种方法是采用中和沉淀除杂,由于镍和钴离子在较低pH值、非匀质的情况下会产生沉淀,因此在中和沉淀时将会夹带大量的有价金属,从而降低有价金属的回收率。而且,传统工艺一般加碳酸钠多级沉淀回收锂离子,工艺过程复杂,回收率低,回收成本高。

[0004] 目前公开的一些锂离子电池正极材料回收工艺专利文献中,是将废旧锂离子电池破碎后通过无机酸浸出,萃取除杂后通过碱液共沉淀得到前驱体,再煅烧得到正极材料。这些工艺同样会耗费大量的酸,能耗高,同时也会将有价金属和杂质元素同时浸出,难以保证回收后正极材料的品相及电化学性能,回收率低。因此,有必要解决上述现有技术的缺陷。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服上述现有技术的不足,提供了一种废旧锂离子电池镍钴锰酸锂正极材料再生方法,工艺清洁,回收成本低,无废水废气排放,有价金属高价值化利用,能够实现工业化生产。

[0006] 本发明提供一种废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,为了实现本发明目的,采用以下步骤:

(1)将废旧锂离子电池在质量分数为5%的NaCl溶液中室温浸泡放电24h,手动拆卸分离电池壳和电芯,将正极片浸入浓度为3mol/L的NaOH溶液中将铝箔和正极材料剥离,用60-80℃浓度为0.5-1.5mol/L的氢氧化钠溶液洗涤3次以上除去残留的铝等,抽滤得到正极材料,在空气下650℃煅烧10h,研磨过200目筛得到废旧锂离子电池NCM正极粉末;

(2)检测废旧锂离子电池NCM正极粉末中各个元素的含量,将废旧锂离子电池NCM正极粉末、锂盐、镍盐、钴盐、锰盐、粘结剂、离子液体混合放入行星球磨机进行球磨细化,混合物

球磨处理6-10h后得到悬浊液；

(3) 将步骤(2)的悬浊液搅拌均匀后进行喷雾干燥,收集粉末；

(4) 将步骤(3)得到的粉末焙烧得到再生的镍钴锰酸锂正极材料。

[0007] 步骤(2)锂盐为乙酸锂,镍盐为乙酸镍,钴盐为乙酸钴,锰盐为乙酸钴。

[0008] 步骤(2)离子液体为1-丁基-3-甲基咪唑溴离盐【Bmin】Br。

[0009] 步骤(2)粘结剂为聚乙二醇-6000,粘结剂占废旧锂离子电池NCM正极粉末的质量百分比为4-6wt%。

[0010] 步骤(2)球磨时的球料比为10:1;球磨转速:300-500r/min。

[0011] 步骤(2)混合物中废旧锂离子电池NCM正极粉末、锂盐、镍盐、钴盐、锰盐、粘结剂的总质量与离子液体的质量体积比为50g/L。

[0012] 步骤(2)混合物中Li:M(M=Ni+Co+Mn的摩尔量)=1.05:1,Ni:Co:Mn的摩尔比为5:2:3、6:2:2或8:1:1。

[0013] 步骤(3)喷雾干燥参数设置:空气流量30-50m³/h,进风温度180-240℃,出风温度140-160℃,吸料速度600-700mL/h。

[0014] 步骤(4)焙烧条件:在氧气气氛下,升温至450-500℃焙烧5h,再升温至800-850℃焙烧12h。

[0015] 本发明的有益效果是:

1、本发明所用原料不包含酸碱,设备成本低,无废水、废气排放,对设备要求低,有利于保护生产中的生态环境,有效降低了回收时使用的材料成本,且经济效益高。

[0016] 2、本发明以离子液体为溶剂,其会在烧结时400℃左右分解,同时可以避免三元材料的吸水情况,进一步降低其电化学性能,使喷雾后的粒子分散更加均匀,避免团聚,另外由于离子液体的浸润作用,烧结时颗粒表面的残留离子液体会使颗粒表面呈现一种多孔状的形貌,有利于锂离子的脱嵌,同时也增加了颗粒的稳定性,在保证循环过程中首圈效率的同时,还能保持电池循环的稳定性。

[0017] 2、传统工艺一般加碳酸钠多级沉淀回收锂离子,回收率低,回收成本高,本发明是通过球磨喷雾直接再生镍钴锰酸锂,不需要单独提纯锂离子,缩短了回收工艺,降低了回收成本。

[0018] 3、本发明工艺简单,工艺流程较短,再生利用率高,有利于工业化大规模生产,符合目前产业的需求,具有非常广泛的应用前景。

附图说明

[0019] 图1是实施例1废旧的NCM523正极材料的SEM图；

图2是实施例1再生的镍钴锰酸锂正极材料的SEM图；

图3是实施例1再生的镍钴锰酸锂正极材料和步骤(1)得到的研磨过筛得到废旧锂离子电池NCM523正极粉末的电化学图；

图4是实施例2废旧的NCM622正极材料的SEM图；

图5是实施例2再生的镍钴锰酸锂正极材料的SEM图；

图6是实施例2再生的镍钴锰酸锂正极材料和步骤(1)得到的研磨过筛得到废旧锂离子电池NCM622正极粉末的电化学图。

具体实施方式

[0020] 下面结合实施例对本发明进行详细说明,所述实施例只是对本发明权利要求的具体描述。

[0021] 实施例1

一种废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,采用以下步骤:

(1)将废旧锂离子电池NCM523浸入质量分数为5%的NaCl溶液中室温浸泡放电24h,然后手动拆卸分离电池壳和电芯,并将正极片浸入浓度为3mol/L的NaOH溶液中将铝箔和正极材料剥离,用60℃浓度为1.5mol/L的氢氧化钠溶液洗涤3次以上除去残留的铝等,然后进行抽滤得到正极材料,最后在空气下、650℃煅烧10h除去电极表面的pvdf和导电炭,研磨过200目筛得到废旧锂离子电池NCM523正极粉末;

(2)检测正极粉末中各个元素的含量,将该粉末、乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰、乙酸锂混合,调节有价金属比例,使得Li:M(M=Ni+Co+Mn的摩尔量)=1.05:1,Ni:Co:Mn的摩尔比为5:2:3,然后与离子液体1-丁基-3-甲基咪唑溴离盐【Bmin】Br、粘结剂聚乙二醇-6000混合放入行星球磨机进行球磨细化,粉末、乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰、乙酸锂、粘结剂的总质量与离子液体体积的比例为50g/L,粘结剂占废旧锂离子电池镍钴锰酸锂正极粉末的质量百分比为5%,设置球料比:10:1;球磨时间10h;球磨转速:400r/min,处理后得到悬浊液;

(3)将步骤(2)的悬浊液搅拌均匀后进行喷雾干燥,设置喷雾干燥参数:空气流量40m³/h,进风温度200℃,出风温度150℃,吸料速度650mL/h,收集粉末;

(4)将得到的粉末放置在管式炉中,在氧气气氛下,以3℃/min的升温速率升温至450℃焙烧5h,再以同样的升温速率升温至850℃煅烧12h,得到再生的镍钴锰酸锂正极材料。

[0022] 图1为本实施例步骤(1)研磨过筛得到废旧锂离子电池NCM523正极粉末的SEM图,从图中可以看出,废旧NCM523颗粒较大,颗粒表面出现枝晶现象,部分颗粒还伴有破碎的现象,结构破坏较为严重。

[0023] 图2为本实施例再生的镍钴锰酸锂正极材料的SEM图,从图中可以看出,重新处理过的颗粒呈现出一种细小条状聚合的状态,整体颗粒较小,成球效果很好,一次颗粒之间缝隙较大,这种形貌有助于锂离子的脱嵌,使再生后的材料具有良好的电化学性能。

[0024] 图3为本实施例再生的镍钴锰酸锂正极材料和步骤(1)得到的研磨过筛得到废旧锂离子电池NCM523正极粉末的电化学图,从图中可以看出,废料的循环性能比较糟糕,放电比容量下降迅速,在循环第100圈时放电比容量仅仅只有47.44mAh/g,而经过球磨喷雾法处理后的三元材料的电化学性能却比较好,比容量保持相当稳定,在100圈的容量保持率高达90%多,这证明经过球磨喷雾法处理后的三元材料能够恢复到原本的电化学性能。

[0025] 实施例2

一种废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,采用以下步骤:

(1)将废旧锂离子电池NCM622浸入质量分数为5%的NaCl溶液中室温浸泡放电24h,然后手动拆卸分离电池壳和电芯,并将正极片浸入浓度为3mol/L的NaOH溶液中将铝箔和正极材料剥离,用70℃浓度为1mol/L的氢氧化钠溶液洗涤3次以上除去残留的铝等,然后进行抽滤得到正极材料,最后在空气下650℃煅烧10h除去电极表面的pvdf和导电炭,研磨过200目筛得到废旧锂离子电池NCM622正极粉末;

(2)检测正极粉末中各个元素的含量,将该粉末、乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰、乙酸锂混合,

调节有价金属比例,使得Li:M(M=Ni+Co+Mn的摩尔量)=1.05:1,Ni:Co:Mn的摩尔比为6:2:2,然后与离子液体1-丁基-3-甲基咪唑溴离盐【Bmin】Br、粘结剂聚乙二醇-6000混合放入行星球磨机进行球磨细化,粉末、乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰、乙酸锂、粘结剂的总质量与离子液体体积的比例为50g/L,粘结剂占废旧锂离子电池镍钴锰酸锂正极粉末的质量百分比为6%,设置球料比:10:1;球磨时间6h;球磨转速:300r/min,处理后得到悬浊液;

(3)将步骤(2)的悬浊液搅拌均匀后进行喷雾干燥,设置喷雾干燥参数:空气流量30m³/h,进风温度240℃,出风温度140℃,吸料速度700mL/h,然后收集所得粉末;

(4)将得到的粉末放置在管式炉中,在氧气气氛下,以3℃/min的升温速率升温至500℃焙烧5h,再以同样的升温速率升温至820℃煅烧12h,得到再生的镍钴锰酸锂正极材料。

[0026] 图4为本实施例步骤(1)研磨过筛得到废旧锂离子电池NCM622正极粉末的SEM图,从图中可以看出,废旧NCM622颗粒的粒径大约在5-20μm,颗粒较大,颗粒表面有少部分的枝晶现象,一次颗粒大小均匀,大部分都成类球形,有部分散落的一次颗粒。

[0027] 图5为本实施例再生的镍钴锰酸锂正极材料的SEM图,从图中可以看出,再生后的粒径大约在2-5μm,成球效果良好,颗粒整齐明亮清晰,团聚现象有明显减少。

[0028] 图6为本实施例再生的镍钴锰酸锂正极材料和步骤(1)得到的研磨过筛得到废旧锂离子电池NCM622正极粉末的电化学图,从图中可以看出,再生过后的NCM622有良好的首次放电比容量和循环性能,首圈放电比容量为163.256mAh/g,循环100圈后,容量保持率为89.8%,对于NCM622,经过球磨喷雾再生后的三元材料依旧能恢复较好的循环性能。

[0029] 实施例3

一种废旧锂离子电池正极材料球磨喷雾再生方法,采用以下步骤:

(1)将废旧锂离子电池NCM811浸入质量分数为5%的NaCl溶液中室温浸泡放电24h,然后手动拆卸分离电池壳和电芯,并将正极片浸入浓度为3mol/L的NaOH溶液中将铝箔和正极材料剥离,用温度80℃,浓度0.5mol/L的氢氧化钠溶液洗涤3次以上除去残留的铝等,然后进行抽滤得到正极材料,最后在空气下,650℃煅烧10h除去电极表面的pvdf和导电炭,研磨过200目筛得到废旧锂离子电池NCM811正极粉末;

(2)检测正极粉末中各个元素的含量,将该粉末、乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰、乙酸锂混合,调节有价金属比例,使得Li:M(M=Ni+Co+Mn的摩尔量)=1.05:1,Ni:Co:Mn的摩尔比为8:1:1,然后与离子液体1-丁基-3-甲基咪唑溴离盐【Bmin】Br、粘结剂聚乙二醇-6000混合放入行星球磨机进行球磨细化,粉末、乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰、乙酸锂、粘结剂的总质量与离子液体体积的比例为50g/L,粘结剂占废旧锂离子电池镍钴锰酸锂正极粉末的质量百分比为4%,设置球料比:10:1;球磨时间8h;球磨转速:500r/min,处理后得到悬浊液;

(3)将步骤(2)的悬浊液搅拌均匀后进行喷雾干燥,设置喷雾干燥参数:空气流量50m³/h,进风温度180℃,出风温度160℃,吸料速度600mL/h,收集粉末;

(4)将得到的粉末放置在管式炉中,在氧气气氛下,以3℃/min的升温速率升温至480℃焙烧5h,再以同样的升温速率升温至800℃煅烧12h,得到再生的镍钴锰酸锂正极材料。

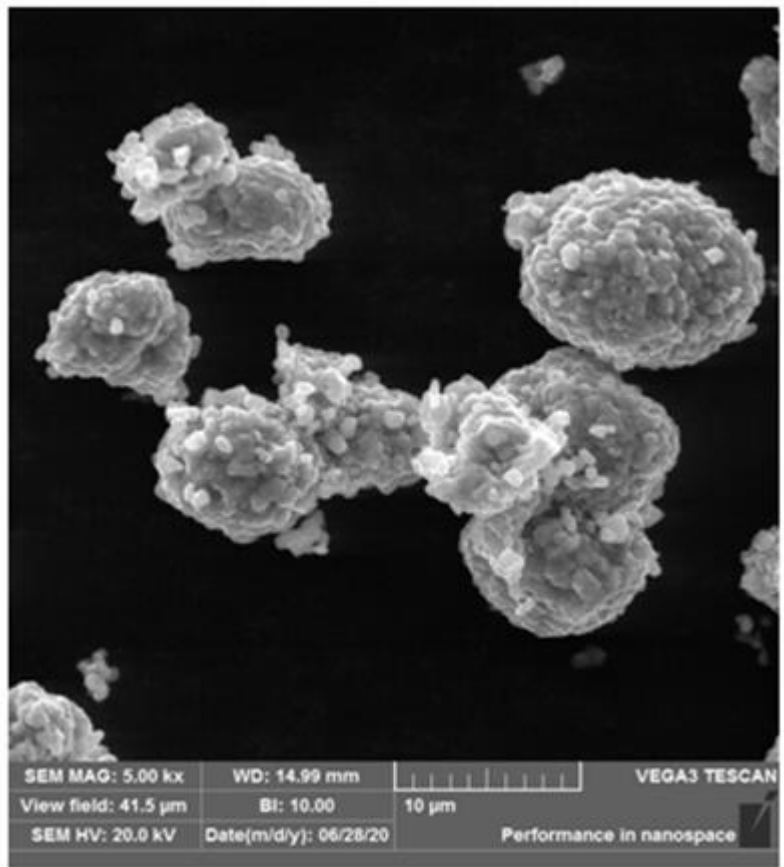


图1

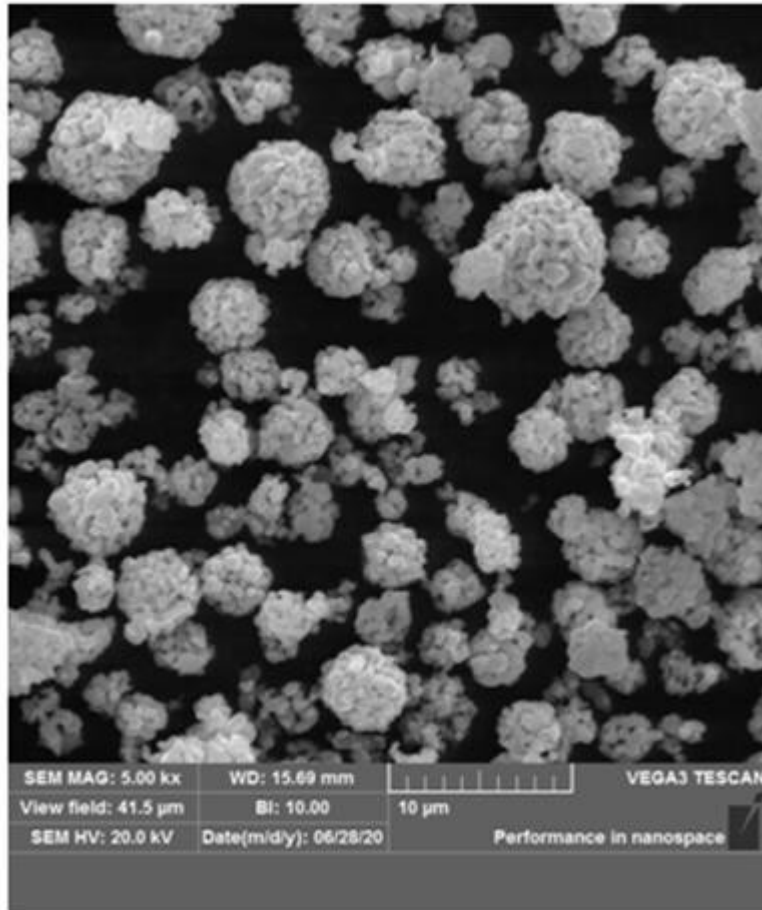


图2

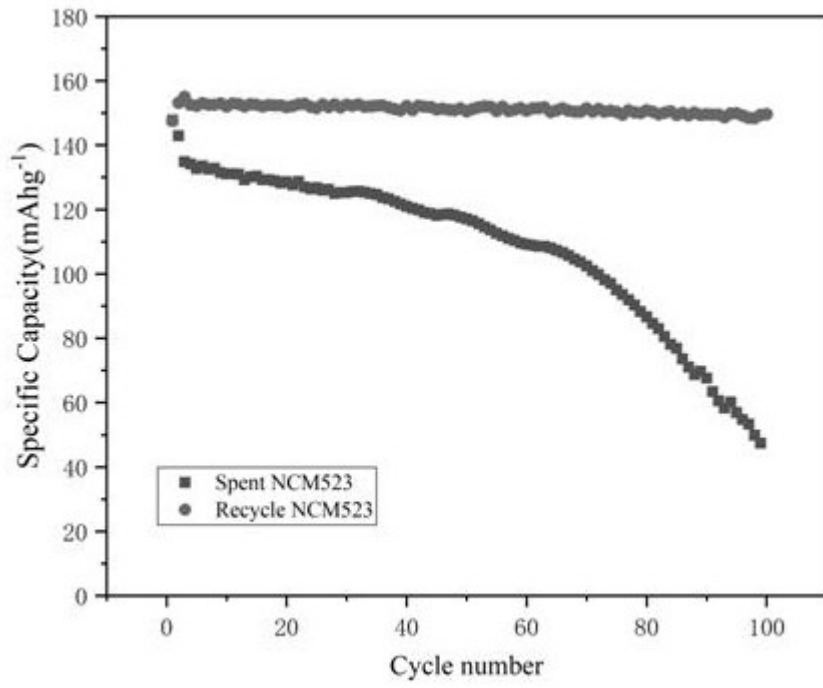


图3

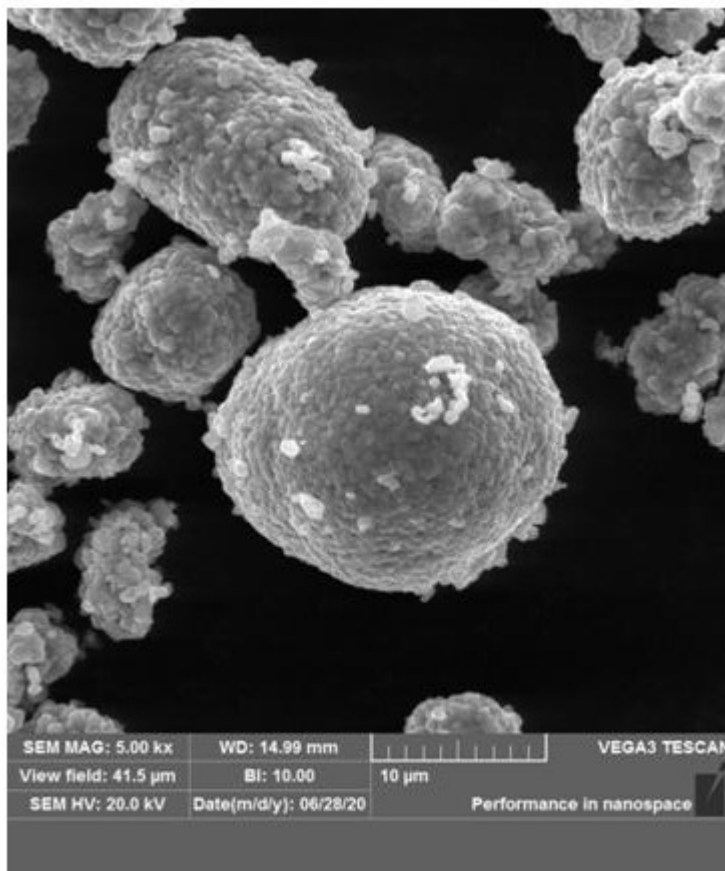


图4

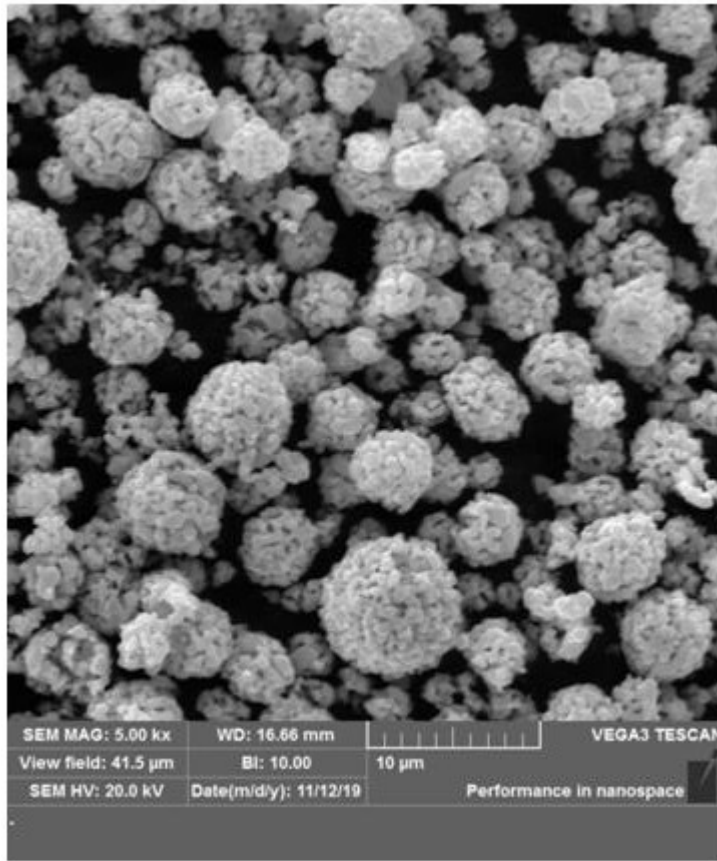


图5

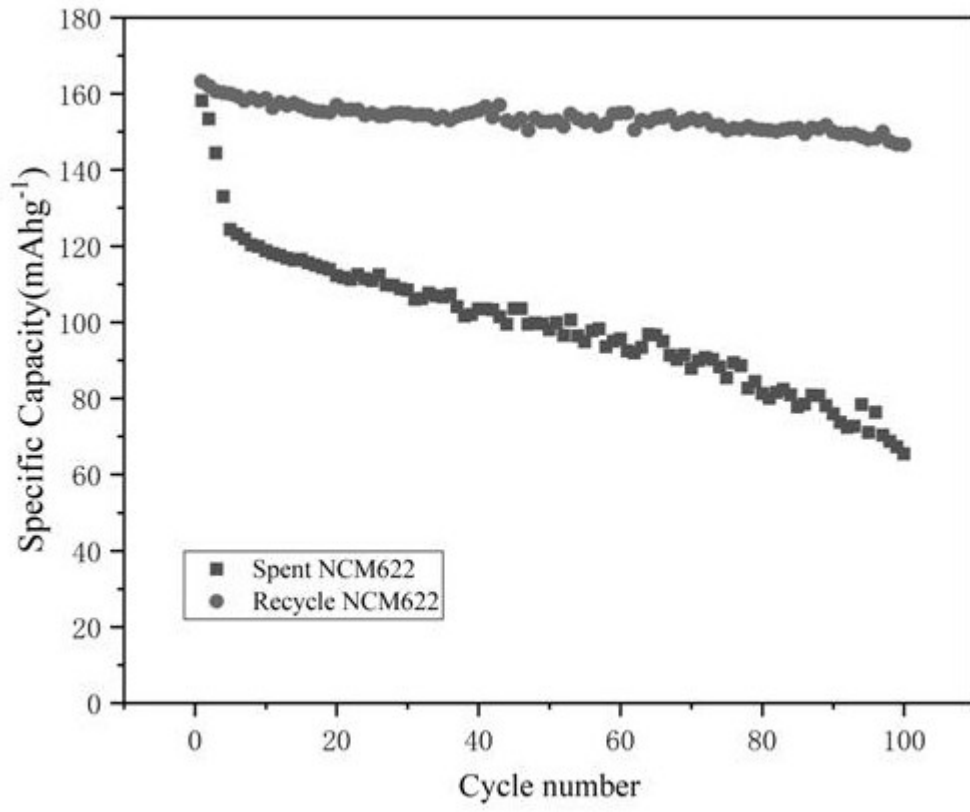


图6