



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115036605 A

(43) 申请公布日 2022.09.09

(21) 申请号 202210728130.1 *H01M 4/485* (2010.01)
(22) 申请日 2022.06.24 *H01M 4/52* (2010.01)
(71) 申请人 云南云天化股份有限公司 *H01M 4/525* (2010.01)
地址 650000 云南省昆明市西山区滇池路 *H01M 4/58* (2010.01)
1417号 *H01M 4/13* (2010.01)
(72) 发明人 王韵珂 马航 万邦隆 刘文彪
延卫 杨国锐
(74) 专利代理机构 昆明普发诺拉知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
53209
专利代理师 葛玉军
(51) Int. Cl.
H01M 10/54 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种退役锂电池再生复合正极材料的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种退役锂电池再生复合正极材料的方法,涉及锂电池回收再利用技术领域。经过前处理后,将负极回收的石墨粉制备成高性能石墨烯,正极回收的含锂粉料与复合盐混合,在低温下反应生成易溶于水的化合物,经过水浸和过滤后,在滤液中加入沉淀络合剂和制备的石墨烯物料,在一定的摩尔比、温度、时间和压力下进行溶剂热反应后,过滤洗涤干燥,得到复合碳复合的锂电池正极材料。过程中有效避免了酸碱等化学试剂的引入,操作简单,缩短了整体工艺流程,提高了再生锂离子电池正极材料的电化学性能,具有合理的能源强度,是一种绿色高效的退役锂离子电池回收处理新技术,极具工业化应用前景。

1. 一种退役锂电池再生复合正极材料的方法,其特征在于包括如下步骤:

S1. 将废旧锂电池进行拆解,去除塑料外壳后,将电极材料在溶液中浸泡并超声处理,使电解液和粘结剂溶解于溶液中,正极活性物质、负极活性物质和导电剂从铝箔、铜箔上脱落,再根据比重分别回收,得到正极活性物质为含锂粉料,负极活性物质为石墨粉;将负极活性物质石墨粉制备成石墨烯;

S2. 将正极活性物质含锂粉料与复合盐混合均匀,置于马弗炉中以1~10°C/min的升温速率从室温升温至200~600°C,保温0.1~6h进行煅烧;

S3. 按照固液比为10~500g/L,向煅烧产物中加入去离子水,于磁力搅拌器上搅拌5~20min,搅拌至溶液清澈,对溶液进行抽滤,得到滤液;

S4. 向滤液中加入沉淀络合剂,搅拌均匀后形成混合溶液;将步骤S1中的石墨烯按照生成的正极材料质量的0.1~4.5wt%加入混合溶液中,超声30~60min分散均匀,转移至聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,在150~400°C反应1~6h;

S5. 待反应完冷却至室温后,将得到的沉淀物洗涤过滤,干燥6~12h,得到高性能碳复合正极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种退役锂电池再生复合正极材料的方法,其特征在于:所述锂电池正极为钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、镍钴酸锂、镍锰酸锂、钴锰酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂中的一种,负极为石墨负极。

3. 根据权利要求1所述的一种退役锂电池再生复合正极材料的方法,其特征在于:所述复合盐为氯化盐、磷酸盐、硫代硫酸盐、焦硫酸盐和过硫酸酸盐中的一种或几种的混合物,复合盐加入量为含锂粉料的1~10倍。

4. 根据权利要求1所述的一种退役锂电池再生复合正极材料的方法,其特征在于:所述步骤S2中含锂粉料与复合盐通过球磨混匀,球磨机转速为300~800r/min,球磨时间为1~6h。

5. 根据权利要求1所述的一种退役锂电池再生复合正极材料的方法,其特征在于:所述沉淀络合剂为尿素、碳酸铵、乙酰胺、碳酸氢铵和丙烯酰胺中的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的一种退役锂电池再生复合正极材料的方法,其特征在于:所述沉淀络合剂的摩尔量与溶液中金属离子的总摩尔量的比值为5~15:1。

7. 根据权利要求1所述的一种退役锂电池再生复合正极材料的方法,其特征在于:所述步骤S5中沉淀物洗涤具体为用水、乙醇或两者的混合溶液进行洗涤过滤,至电导率 $\leq 120\mu\text{s/cm}$, $\text{pH} \geq 3$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种退役锂电池再生复合正极材料的方法,其特征在于:步骤S1中所述溶液为碳酸丙烯酯、乙腈、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种。

一种退役锂电池再生复合正极材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池回收再利用技术领域,具体涉及一种退役锂电池再生复合正极材料的方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池 (LIB) 在能量密度、功率密度和寿命方面比传统二次电源具有明显的优势。由于过去十年技术的快速发展和政策市场的多重作用,锂离子电池在多个领域蓬勃发展。首先是消费电子,其次是电动汽车 (EV) 和电网,锂离子电池在全球的市场份额突飞猛涨。然而,受运行寿命的限制,越来越多退役的电池面临严重的积累。退役锂电池存在严重的安全隐患和环境污染性,如不妥善处理,将不可避免地对生态和社会环境造成负面影响。同时退役锂电池中富集了大量贵金属资源且含量远高于天然矿石,例如钴元素和锂元素,我国进口依赖度超过80%,是重要的战略资源。退役锂电池回收可消纳退役锂电池产生的危害,同时为锂电池生产提供原料,缓解目前资源短缺的现状,可以保障我国新能源产业可持续发展。

[0003] 合理高效的电池回收技术有利于锂离子电池的可持续发展。传统溶解金属、分离和纯化,以获得高附加值的产品的回收流程要经历繁琐的步骤,包括酸碱浸出、过滤、溶剂萃取、沉淀等,不仅成本提高,对大气环境、水环境也造成了严重的二次污染。目前,退役锂离子电池回收的发展趋势已经从优化传统的冶金工艺逐渐转变为发展更加多样化和绿色环保的方式,回收过程的可持续性已然成为一个重要的评价因素。直接再生是一种与传统冶金工艺完全不同的闭环工艺。整个过程从一个电池开始,到一个电池结束,省去了许多分离和提纯步骤。但目前直接再生正极材料对原料的纯度要求较高,例如专利CN110797602A通过直接补锂,修复再生了正极材料,但其采用的原材料仅为正极材料制作的极片失效后处理得到的粉料,或正极材料的边角料,材料较纯,不具有广泛性。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种退役锂电池再生复合正极材料的方法,解决现有技术中再生锂电池正极材料过程中对使用的原材料要求高导致成本高、适用性差的问题。

[0005] 为解决上述的技术问题,本发明采用以下技术方案:一种退役锂电池再生复合正极材料的方法,其特征在于包括如下步骤:

[0006] S1. 将废旧锂电池进行拆解,去除塑料外壳后,将电极材料在溶液中浸泡并超声处理,使电解液和粘结剂溶解于溶液中,正极活性物质、负极活性物质和导电剂从铝箔、铜箔上脱落,再根据比重分别回收,得到正极活性物质为含锂粉料,负极活性物质为石墨粉;将负极活性物质石墨粉制备成石墨烯;

[0007] S2. 将正极活性物质含锂粉料与复合盐混合均匀,置于马弗炉中以1~10°C/min的升温速率从室温升温至200~600°C,保温0.1~6h进行煅烧;

[0008] S3. 按照固液比为10~500g/L,向煅烧产物中加入去离子水,于磁力搅拌器上搅拌

5~20min, 搅拌至溶液清澈, 对溶液进行抽滤, 得到滤液;

[0009] S4. 向滤液中加入沉淀络合剂, 搅拌均匀后形成混合溶液; 将步骤S1中的石墨烯按照生成的正极材料质量的0.1~4.5wt%加入混合溶液中, 超声30~60min分散均匀, 转移至聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中, 在150~400℃反应1~6h;

[0010] S5. 待反应完冷却至室温后, 将得到的沉淀物洗涤过滤, 干燥6~12h, 得到高性能碳复合正极材料。

[0011] 更进一步的技术方案是所述锂电池正极为钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、镍钴酸锂、镍锰酸锂、钴锰酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂中的一种, 负极为石墨负极。

[0012] 更进一步的技术方案是所述复合盐为氯化盐、磷酸盐、硫代硫酸盐、焦硫酸盐和过硫酸酸盐中的一种或几种的混合物, 复合盐加入量为含锂粉料的1~10倍。

[0013] 更进一步的技术方案是所述步骤S2中含锂粉料与复合盐通过球磨混匀, 球磨机转速为300~800r/min, 球磨时间为1~6h。

[0014] 更进一步的技术方案是所述沉淀络合剂为尿素、碳酸铵、乙酰胺、碳酸氢铵和丙烯酰胺中的至少一种。

[0015] 更进一步的技术方案是所述沉淀络合剂的摩尔量与溶液中金属离子的总摩尔量的比值为5~15:1。

[0016] 更进一步的技术方案是所述碳纳米物料为石墨烯、无定形碳球和碳纳米角中的一种或几种的混合物。

[0017] 更进一步的技术方案是所述步骤S5中沉淀物洗涤具体为用水、乙醇或两者的混合溶液进行洗涤过滤, 至电导率 $\leq 120\mu\text{s}/\text{cm}$, $\text{pH} \geq 3$ 。

[0018] 更进一步的技术方案是步骤S1中所述溶液为碳酸丙烯酯、乙腈、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种。

[0019] 与现有技术相比, 本发明的有益效果是:

[0020] 本发明采用退役锂电池作为原料, 经过前处理后, 将负极回收的石墨粉制备成高性能石墨烯, 正极回收的含锂粉料与复合盐混合, 在低温下反应生成易溶于水的化合物, 经过水浸和过滤后, 在滤液中加入沉淀络合剂和制备的石墨烯物料, 在一定的摩尔比、温度、时间和压力下进行溶剂热反应后, 过滤洗涤干燥, 得到复合碳复合的锂电池正极材料。过程中有效避免了酸碱等化学试剂的引入, 操作简单, 缩短了整体工艺流程, 提高了再生锂离子电池正极材料的电化学性能, 具有合理的能源强度, 是一种绿色高效的退役锂离子电池回收处理新技术, 极具工业化应用前景。改善了目前回收过程存在的酸碱试剂耗量大、废液处理难、金属流失严重、焙烧温度高、能耗大、回收率低的技术问题, 以及回收产品杂质含量高、电化学性能差的质量问题。

附图说明

[0021] 图1是实施例2制备的退役锂电池再生复合正极材料的SEM图。

[0022] 图2是实施例1制备的退役锂电池再生复合正极材料不同倍率下的性能图。

[0023] 图3是实施例1制备的退役锂电池再生复合正极材料1C倍率下循环性能图。

具体实施方式

[0024] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0025] 实施例1

[0026] 一种退役锂电池再生复合正极材料的方法如下:

[0027] (1) 采用未拆的磷酸铁锂退役锂电池电芯作为原料,将废旧锂电池进行拆解,去除塑料外壳后,将电极材料在溶液(溶液为碳酸丙烯酯、乙腈、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种)中浸泡并超声处理,使电解液和粘结剂溶解于溶液中,正极活性物质、负极活性物质和导电剂从铝箔、铜箔上脱落,将铜箔和铝箔取出,利用比重离心分离,分别回收,得到正极活性物质为含锂粉料,负极活性物质为石墨粉和导电剂。

[0028] (2) 将负极活性物质石墨粉制备成石墨烯,制备方法参考专利CN108046249A《一种石墨烯的制备方法》。

[0029] (3) 将前处理得到的正极活性物质磷酸铁锂(含锂粉料)与磷酸二氢铵按质量比1:2混合均匀,置于马弗炉中以 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升温到 200°C ,保温4h;按照固液比为 $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,向煅烧产物中加入定量的去离子水,于磁力搅拌器上搅拌5min,搅拌至溶液清澈,对溶液进行抽滤,得到滤液,向滤液中加入沉淀络合剂尿素,搅拌均匀后形成混合溶液。

[0030] (3) 将制备的石墨烯材料按照最终生成的正极材料质量的4.5wt%加入混合溶液中超声30min,转移至聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,在 180°C 反应240min。待反应完冷却至室温后,将得到的沉淀物用去离子水及乙醇清洗数次,置于 80°C 真空干燥箱干燥12h,得到高性能碳复合正极材料LFP@GO。

[0031] 将复合碳复合正极材料LFP@GO在开放的空气气氛下(湿度60%,温度 26°C),与PVDF、导电炭黑以质量比8:1:1的比例研磨混匀后加入NMP溶剂继续研磨,直到形成粘稠均匀的浆液,将浆液均匀涂覆在洁净的铝箔上面,在涂布机内进行时长0.5h温度为 80°C 的预烘干,之后将其放入真空干燥箱中继续烘干,保持 80°C 干燥12h,最后通过冲片机制备出面积为 1.33cm^2 的正极片,得到扣式电池的正极极片,在充满高纯氩气的手套箱中进行,以金属锂片为负极,Teklon的UH20140隔膜,1mol/L的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (三者体积比为1:1:1)溶液为电解液,组装成CR2025型号的扣式模拟电池;以新威电池测试系统在 30°C 条件下进行电化学性能检测。以新威电池测试系统在室温下以1C倍率进行充放电循环性能测试,在不同倍率(0.1C-0.2C-0.5C-1C-2C-5C-10C)进行充放电倍率性能测试,结果曲线分别如图2和图3所示,1C下放电容量为 152mAh/g ,10C下放电容量为 116mAh/g ,电性能可与商业材料的性能的对。比。

[0032] 实施例2

[0033] 一种退役锂电池再生复合正极材料的方法如下:

[0034] (1) 退役锂电池电芯破碎、拆解、分拣工序同实施例1,回收的石墨粉制备成石墨烯材料。

[0035] (2) 将回收得到的正极活性物质镍钴铝酸锂与 NH_4Cl 粉末按照质量比1:3.5混合均匀,置于马弗炉中以 $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升温至 400°C ,保温5h;按照 $150\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 固

液比,加入去离子水,于磁力搅拌器上搅拌15min,搅拌至溶液清澈,对溶液进行抽滤,得到滤液,向滤液中加入沉淀络合剂碳酸铵,搅拌均匀后形成混合溶液。

[0036] (3) 将制备的石墨烯材料按照生成的正极材料质量的2.0wt%加入混合溶液中超声45min,转移至聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,在400℃反应180min。待反应完冷却至室温后,清洗干燥同实施例1,得到高性能碳复合正极材料LiNiCoAlO₂@GO。其SEM图如图1所示,石墨烯均匀附在正极材料周围。

[0037] 实施例3

[0038] 一种退役锂电池再生复合正极材料的方法如下:

[0039] (1) 退役锂电池电芯破碎、拆解、分拣工序同实施例1,回收的石墨粉制备成石墨烯材料。

[0040] (2) 将回收得到的正极活性物质锰酸锂与焦硫酸钠按照质量比1:1混合均匀,置于马弗炉中以10℃·min⁻¹的升温速率从室温升温至550℃,保温30min;按照200g·L⁻¹固液比,加入去离子水,于磁力搅拌器上搅拌10min,至溶液清澈,对溶液进行抽滤,得到滤液,向滤液中加入沉淀络合剂丙烯酰胺,搅拌均匀后形成混合溶液。

[0041] (3) 将制备的石墨烯材料按照生成的正极材料质量的0.5wt%加入混合溶液中超声60min,转移至聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,在150℃反应120min。待反应完冷却至室温后,清洗干燥同实施例1,得到高性能碳复合正极材料LiMn₂O₄@CNH。

[0042] 实施例4

[0043] 一种退役锂电池再生复合正极材料的方法如下:

[0044] (1) 退役锂电池电芯破碎、拆解、分拣工序同实施例1,回收的石墨粉制备成石墨烯材料。

[0045] (2) 将回收得到的正极活性物质钴酸锂与Na₂S₂O₃按照质量比1:10混合均匀,置于马弗炉中以5℃·min⁻¹的升温速率从室温升温至300℃,保温2h;按照200g·L⁻¹固液比,加入去离子水,于磁力搅拌器上搅拌20min,搅拌至溶液清澈,对溶液进行抽滤,得到滤液,向滤液中加入沉淀络合剂碳酸氢铵,搅拌均匀后形成混合溶液。

[0046] (3) 将制备的多层石墨烯碳纳米材料按照生成的正极材料质量的0.1wt%加入混合溶液中超声15min,转移至聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,在250℃反应60min。待反应完冷却至室温后,清洗干燥同实施例1,得到高性能碳复合正极材料LiCoO₂@GO。

[0047] 尽管这里参照本发明的多个解释性实施例对本发明进行了描述,但是,应该理解,本领域技术人员可以设计出很多其他的修改和实施方式,这些修改和实施方式将落在本申请公开的原则范围和精神之内。更具体地说,在本申请公开、附图和权利要求的范围内,可以对主题组合布局的组成部件或布局进行多种变形和改进。除了对组成部件或布局进行的变形和改进外,对于本领域技术人员来说,其他的用途也将是明显的。

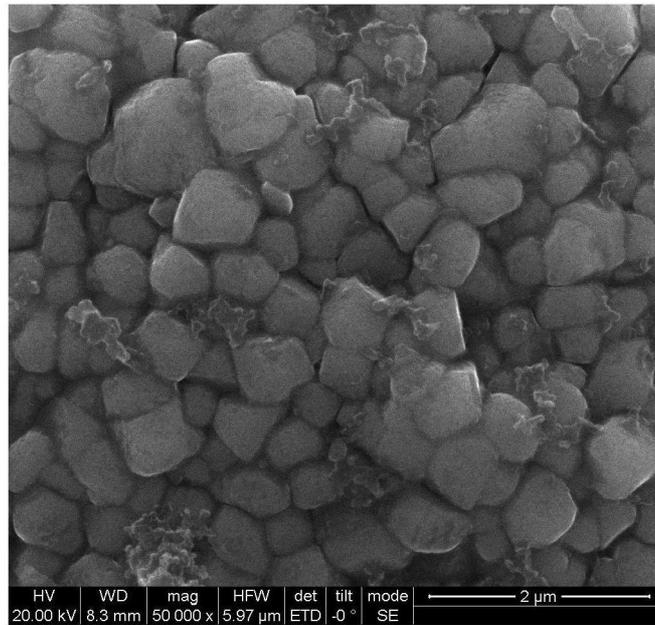


图1

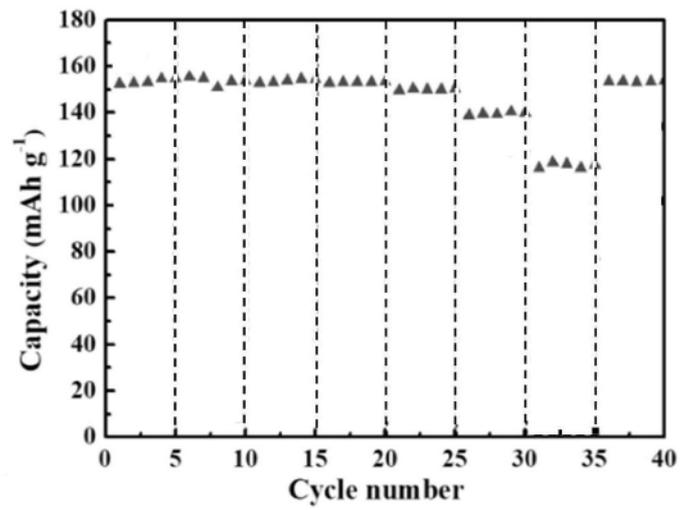


图2

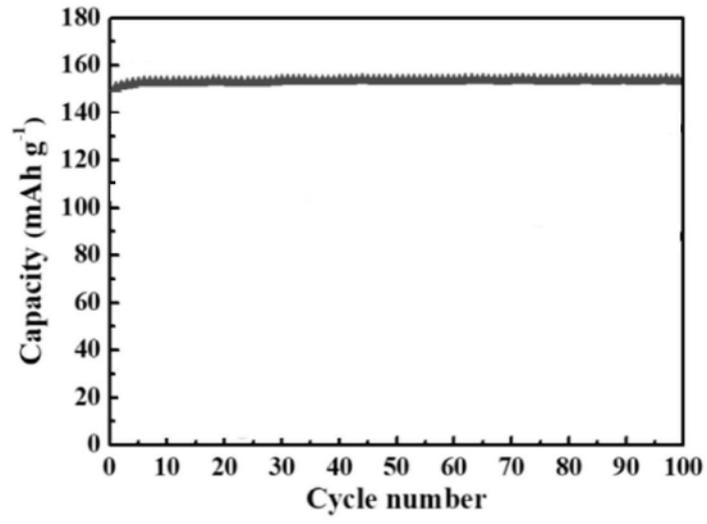


图3