



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111048862 B

(45) 授权公告日 2021.09.07

(21) 申请号 201911162281.X

CN 105244495 A, 2016.01.13

(22) 申请日 2019.11.25

CN 104801307 A, 2015.07.29

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107706477 A, 2018.02.16

申请公布号 CN 111048862 A

US 2016240324 A1, 2016.08.18

EP 2444507 A1, 2012.04.25

(43) 申请公布日 2020.04.21

审查员 吕兆倩

(73) 专利权人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区天山路17号

(72) 发明人 刘逸群

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01G 11/30 (2013.01)

(56) 对比文件

CN 107644743 A, 2018.01.30

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种高效回收锂离子电池正负极材料为超级电容器电极材料的方法

(57) 摘要

本发明提供一种回收利用废旧锂离子电池正负极材料的方法。该方法将废旧锂离子电池拆解,分离出正极和负极,浸泡分离得到正极活性物质和负极活性物质。正极活性物质通过焙烧,酸溶解,得到一种含有二价镍钴锰离子的混合盐溶液,将该溶液混入由负极活性物质制得的氧化石墨烯溶液,该混合物溶液经过沉淀反应,分离洗涤,得到一种复合镍材料,该材料为均匀混合还原氧化石墨烯的掺杂有钴-锰的片状氢氧化镍。该复合镍材料应用于超级电容器,具有比电容高,倍率性能好的特点。

1. 一种以废旧锂离子电池正极和负极为原料制备含还原氧化石墨烯且掺杂钴-锰的复合镍材料的方法,其特征在于,该方法将锂离子电池的三元正极和石墨负极同时回收制成一种复合材料,该方法包含如下步骤:

S1:将废旧锂离子电池拆解得到正极片和负极片分别置于分离液中,得到正极活性物质P和负极活性物质N;

S2:将P还原焙烧,处理焙烧渣,滤除不溶物得到混合溶液L1;

S3:根据目标产物的元素组成在L1中补充相应的金属元素,得到镍-钴-锰混合溶液L2;

S4:将N制备为氧化石墨,经处理得到还原氧化石墨烯溶液L3;

S5:向L2加入碱液,并与L3混合,进行反应,分离、洗涤、干燥滤出物后得到复合镍材料;

其中,步骤S1中所述废旧锂离子电池的正极材料含有Li、Ni、Co和Mn元素,负极材料为天然石墨、人造石墨和石墨化中间相碳微球中的一种或多种;

其中,步骤S5得到含还原氧化石墨烯且掺杂钴-锰的片状氢氧化镍。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S1中所述废旧锂离子电池的正极材料为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S1中所述分离液选自小分子醇或小分子醇水溶液,其中小分子醇选自乙醇、正丙醇、异丙醇和丙三醇中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S2中在还原焙烧前进行氧化焙烧,所述氧化焙烧的氧化性气氛是氧气、空气、体积比99:1-20:80的氧气-氮气混合气体中的一种或多种;

所述氧化焙烧温度为500-900 °C;所述氧化焙烧时间为0.5-10小时。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤S2中所述氧化焙烧的氧化性气氛是空气;

所述氧化焙烧温度为550-700 °C;所述氧化焙烧时间为1-3小时。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S2中所述还原焙烧的还原性气氛为氨气、硫化氢、氢气、一氧化碳和水煤气中的一种或多种;

所述还原焙烧温度为300-600 °C;所述还原焙烧时间为0.5-4小时。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,步骤S2中所述还原焙烧的还原性气氛为水煤气。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S2中所述处理焙烧渣的方式为酸浸处理,处理时使用的酸为稀硫酸、稀磷酸、稀醋酸和稀草酸中的一种或多种;

所述酸配制成水溶液,浓度为0.1-5 mol/L;

酸浸处理后滤除不溶物得到的混合溶液L1含有 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,步骤S2中所述处理焙烧渣时使用的酸为稀硫酸。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S3中先对混合溶液L1进行金属元素分析。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S3在L1中补充相应金属元素的方式是加入相应的二价金属元素盐。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,步骤S3在L1中补充的二价金属元素盐为硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、乙酸盐、草酸盐、氯化物盐、溴化物盐和碘化物盐中的一种或多种。

13. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,步骤S3在L1中补充的二价金属元素盐为硫酸盐。

14. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S4将N制备为氧化石墨的方法是Hummers法;

将氧化石墨溶于蒸馏水中用超声处理得到氧化石墨烯;

所述超声处理的时间为15 min-3 h;

超声处理后将氧化石墨烯溶液L3升温至50 °C-100 °C。

15. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S5中在L2中加入的碱液为尿素;

L2中尿素比例为0.5wt% - 5wt%;

尿素中混合分散剂。

16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,步骤S5中所述分散剂为羟丙基甲基纤维素。

17. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S5中L2中以总金属离子计算的物质的量与L3中以碳计算的物质的量的比例为15: (1-5);

所述L2与L3反应时间为30 min - 10 h;所述反应温度为50 °C-100 °C。

18. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S5中所述L2与L3反应时间为1-6 h。

19. 一种采用权利要求1-18中任一项所述方法制备的含还原氧化石墨烯且掺杂钴-锰的复合镍材料。

20. 根据权利要求19所述的复合镍材料,其特征在于,所述复合镍材料为含还原氧化石墨烯且掺杂有氢氧化钴和氢氧化锰的氢氧化镍材料。

21. 根据权利要求20所述的复合镍材料,其特征在于,所述掺杂钴-锰的氢氧化镍材料具有通式 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ 所示的组成,其中 $0.8 \leq x \leq 0.95$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.1$, 且 $x+y+z=1$ 。

22. 权利要求1-18中任一项所述方法制备的含还原氧化石墨烯且掺杂钴-锰的复合镍材料或权利要求19-21中任一项所述的含还原氧化石墨烯且掺杂钴-锰的复合镍材料作为电极材料的应用。

23. 根据权利要求22所述的应用,其特征在于,所述电极材料应用于超级电容器的电极材料领域。

一种高效回收锂离子电池正负极材料为超级电容器电极材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于废旧电池再生领域,具体涉及一种高效回收锂离子电池正负极材料为超级电容器电极材料的方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子设备的便携化,及以电动汽车为代表的电动交通工具的日益普及,锂离子电池的生产和使用逐年增长。据统计,2000年全世界锂离子电池的消费量是5亿只,2015年达到了70亿只。锂离子电池使用寿命有限,一般而言,锂离子电池的使用寿命大约仅为三年,循环周期为500~1000次。因此,大量的废旧锂离子电池也随之产生。以中国为例,2020年我国废弃的锂电池将超过250亿只,总重超过50万吨。

[0003] 锂离子电池的主要组成部分为正极、负极、隔膜及电解液。其中电池正极是由正极活性材料、导电剂、粘结剂、集流体铝箔等组成。电池负极主要是由负极活性材料、集流体等组成。由聚合物构成的隔膜将正负极分离开。电解液起着在正负极之间传导锂离子的作用。废弃电池,尤其是以钴酸锂和三元材料为正极材料的锂离子电池中含有有毒的重金属物质,会对环境中土壤和水质造成损害。这些有毒物质扩散进入人和动物体内,会危害身体健康。对有价金属循环再利用,不仅能够改善环境,而且可提高企业的经济效益。以三元材料NCM523为例,该正极材料含有大量贵金属,其中钴占12%,镍占30%,锰占17%,锂占7%,所含金属大多是稀有金属,可以被合理的回收再利用

[0004] 超级电容器作为一种介于传统电容器和二次电池之间的储能元件,近年来被关注。与二次电池相比,超级电容器具有更高的功率密度,并且具有更长的循环寿命(大于 10^5 次)。与传统电容器相比,超级电容器由更大的能量密度。从电化学储存的机理来看,可以分为双电层电容和法拉第准电容。双电层电容主要由碳材料作为电极材料,在碳电极/电解液界面上由于电荷分离所产生电容。而法拉第准电容主要来自于过渡金属氧化物或氢氧化物,由电极表面及体相内发生氧化还原反应所引发的吸附电容产生。在相同的电极面积情况下,后者的电容值约为前者的10倍。对于贵金属氧化物电容而言,其电容主要来自于两个方面,一小部分来自于界面上产生双电层电容,大部分来自于碳表面sp²和sp³悬键上所发生的氧化还原过程所引起的法拉第准电容。

[0005] 通常的法拉第准电容器,或者叫做赝电容器的电极材料主要包括金属氧化物材料和导电聚合物材料。经常的,金属氧化物材料为Ru, Ir等贵金属。而Ni作为一种较为便宜且储量较为丰富的过渡金属元素,且由于氢氧化镍所具备的较高电容和化学稳定性,近年来受到广泛关注。在窗口电压为0.5V时,氢氧化镍的理论比电容高达2082F/g。

[0006] 石墨烯作为一种高比表面积的碳材料,具有良好的化学稳定性,快速的电子传递性,是理想的超级电容器电极材料。但是石墨烯容易发生团聚,使有效比表面积减小,导致比电容迅速衰减而限制了其应用。因此,将石墨烯与氢氧化镍复合,可以在利用其高电容的基础上抑制团聚,有效提高氢氧化镍的化学稳定性,并集合双电层电容和法拉第准电容器

的优点。

[0007] 目前,废旧锂离子电池的回收方法主要包括生物法、高温燃烧法、酸溶解法和电化学溶解法等方法。但现存的回收方法大都针对元素分别进行回收,例如通过酸溶解或者电化学将阳极材料溶解,然后使用有机溶剂萃取得到不同的金属元素。这样的方法的优点在于金属元素的回收率高,但是在回收工艺中使用萃取剂等化学物质,容易产生污染,且若使用分离出的重金属重新进行三元材料的合成,残留在回收物中的少量萃取剂会对前驱体的合成造成很大的影响。相比于分别回收单独的金属元素,目前也有少数专利利用废旧正极材料中的各项元素直接合成新的锂离子电池正极材料或者前驱体。这样可以省去多项繁琐步骤,降低成本,且元素利用率也更高。但是,目前尚未有将锂离子电池材料直接回收为超级电容器电极材料的报道。

[0008] 在公开的废旧锂离子电池回收处理的专利文献中,CN106785177A公开了一种从废旧镍钴锰三元锂离子电池回收、制备镍钴锰铝四元正极材料的方法,包括以下步骤:将废旧电池拆解、磁选、破碎、有机溶剂浸泡、筛分、酸浸之后,得到浸出液;除杂后,调整金属离子摩尔比,投加碱金属氢氧化物并调控体系pH值,得沉淀有NCMA氢氧化物的混浊液;添加碳酸盐进行二级沉淀,经固液分离得到Li四元材料前驱体,前驱体经煅烧后得到Al掺杂NCM的四元正极材料。在该专利中有硫化盐除铜过程,该过程产生的硫化渣属于危险废弃物,对环境危害较大,另一方面会导致部分的镍钴沉淀,造成镍钴的损失,不利于资源的综合回收。

[0009] CN102651490A公开了一种废旧电池正极活性材料再生的方法,将从旧正极材料极片上剥离得到的正极物料经过补充锂源、烧结、粉碎、水洗等工艺得到再生的正极活性材料,然而,用以浸泡正极物料的分选溶液为N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、四氢呋喃、丙酮等易燃有机溶剂,且具有一定的毒性。

[0010] CN110085440A涉及氢氧化镍/还原氧化石墨烯超级电容器电极材料的制备方法。该方法包括还原氧化石墨烯的制备,氢氧化镍的制备,氢氧化镍/还原氧化石墨烯的制备,电极的制备,超级电容器的组装。但是该方法先分别单独合成氢氧化镍和还原氧化石墨烯,然后再将两者物理复合。这样复合的混合程度无法达到均匀复合的效果。尤其是单独制造的还原氧化石墨烯本身极易团聚,在复合时很难再分散开与氢氧化镍均匀混合。

发明内容

[0011] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种可以直接将废弃锂离子电池三元正极材料和石墨负极材料回收为可以广泛应用的超级电容器电极材料的方法,该方法回收率高,操作简便,环境友好。

[0012] 为达成上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0013] 一种以废旧锂离子电池正极和负极为原料制备含石墨烯(rGO)且掺杂钴-锰的复合镍材料的方法,该方法将锂离子电池的三元正极和石墨负极同时回收制成一种复合材料,该方法包含如下步骤:

[0014] S1:将废旧锂离子电池拆解得到正极片和负极片分别置于分离液中,得到正极活性物质(P)和负极活性物质(N);

[0015] S2:将P还原焙烧,处理焙烧渣,滤除不溶物得到混合溶液L1;

[0016] S3:根据目标产物的元素组成在L1中补充相应的金属元素,得到镍-钴-锰混合溶

液L2;

[0017] S4:将N制备为氧化石墨,经处理得到氧化石墨烯(rGO)溶液L3;

[0018] S5:向L2加入碱液,并与L3混合,进行反应,分离、洗涤、干燥滤出物后得到复合镍材料。

[0019] 本发明中,步骤S1中所述废旧锂离子电池的正极材料含有Li、Ni、Co和Mn元素,优选正极材料为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 中的一种或多种,更优选 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。目前绝大部分 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料没有经过包覆,可以避免因为在生产过程中掺入原先正极材料的包覆元素,造成不同批次产品的不一致性。

[0020] 本发明中,步骤S1中所述废旧锂离子电池的负极材料为天然石墨、人造石墨和石墨化中间相碳微球中的一种或多种。层状的石墨可以被剥离成为石墨烯,而软碳硬碳等非石墨化的碳无法被剥离,只能被超声震碎成更为细小的颗粒。

[0021] 本发明中,步骤S1中所述分离液选自小分子醇或小分子醇水溶液,其中小分子醇选自乙醇、正丙醇、异丙醇和丙三醇中的一种或多种。

[0022] 本发明中,任选的,步骤S2中在还原焙烧前进行氧化焙烧,所述氧化焙烧的氧化性气氛是氧气、空气、氧气-氮气混合气体(体积比99:1-20:80)中的一种或多种,优选为空气。正极材料在氧化性气氛中焙烧可除去正极材料中残留的电解液、粘结剂、导电剂等可燃物质,这样在之后的溶解步骤后,盐溶液中就不会残留有机物质,以避免对后续反应造成不良影响。

[0023] 本发明中,步骤S2中所述氧化焙烧温度为500-900℃,优选为550-700℃;所述焙烧时间为0.5-10小时,优选为1-3小时。

[0024] 本发明中,步骤S2中所述还原焙烧的还原性气氛为氨气、硫化氢、氢气、一氧化碳和水煤气中的一种或多种,优选为水煤气。正极材料在还原性气氛中焙烧可将原先正极材料中平均价态为+3价的过渡金属元素还原为+2价,否则在后续的酸浸步骤中,会在溶液中共同存在三价过渡金属与二价金属,影响合成的前驱体沉淀产物的晶体形状和形貌。作为超级电容器的电极材料,氢氧化镍中的镍必须为正二价。使用上述几种还原性气氛,尤其是水煤气的价格便宜,具有极佳的还原性能,且还原产物为水和二氧化碳,对空气无污染,还有利于进一步降低焙烧温度,节省能源消耗。

[0025] 本发明中,步骤S2中所述还原焙烧温度为300-600℃;所述焙烧时间为0.5-4小时。

[0026] 本发明中,步骤S2中所述处理焙烧渣的方式为酸浸处理,处理时使用的酸为稀硫酸、稀磷酸、稀醋酸和稀草酸中的一种或多种,优选为稀硫酸。

[0027] 本发明中,步骤S2中所述酸配制成水溶液,浓度为0.1-5mol/L。

[0028] 本发明中,步骤S2中酸浸处理后滤除不溶物得到的混合溶液L1含有 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 。

[0029] 本发明中,步骤S3中先对混合溶液L1进行金属元素分析。

[0030] 本发明中,步骤S3在L1中补充相应金属元素的方式是加入相应的二价金属元素盐。

[0031] 优选的,所述金属元素盐为硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、乙酸盐、草酸盐、氯化物盐、溴化物盐和碘化物盐中的一种或多种,更优选为硫酸盐。

[0032] 本发明中,步骤S4将N制备为氧化石墨的方法是Hummers法。公知的,Hummers法是制备氧化石墨烯的方法,例如称量一定量的石墨粉末与 NaNO_3 进行混合,加入浓硫酸置于冰浴中加以搅拌,加入高锰酸钾,待反应后,移入温水浴中继续反应,然后缓慢加入去离子水,并保持反应温度,搅拌后加入适量过氧化氢至不产生气泡,趁热过滤,并用去离子水和盐酸溶液进行多次洗涤至中性。离心后在真空干燥箱中充分干燥即得到氧化石墨。

[0033] 本发明中,步骤S4将氧化石墨溶于蒸馏水中用超声处理得到氧化石墨烯。

[0034] 本发明中,步骤S4所述超声处理的时间为15min-3hr。

[0035] 本发明中,步骤S4超声处理后将氧化石墨烯溶液L3升温至 50°C - 100°C 。经过此步骤,可以将氧化石墨经过超声剥离为氧化石墨烯,再通过加热还原为还原氧化石墨烯(rGO)。

[0036] 本发明中,步骤S5中在L2中加入的碱液为尿素。

[0037] 本发明中,步骤S5中L2中尿素比例为0.5wt%-5wt%。

[0038] 本发明中,步骤S5中尿素中混合分散剂。

[0039] 本发明中,步骤S5中所述分散剂为HPMC(hydroxyl propyl methyl cellulose)。

[0040] 本发明中,步骤S5中L2中以总金属离子计算的物质的量与L3中以C计算的物质的量的比例为15:(1-5)。

[0041] 本发明中,步骤S5中所述L2与L3反应时间为30min-10h,优选为1-6h;所述反应温度为 50°C - 100°C 。

[0042] 本发明中,尿素的作用是沉淀剂。尿素在高温的水浴中时,水解缓慢释放出 NH_3 , NH_3 与水作用生成沉淀剂 NH_4OH 。这种方法避免了直接添加沉淀剂造成局部不均匀性,并可以制得颗粒很细小的样品。与此同时,在反应浆料中,添加分散剂HPMC,可以防止小颗粒的团聚,这样可以得到细小的片状氢氧化镍钴锰晶体。并且,因为尿素释放氨的速度很缓慢,可以以较慢的速度得到很细小的样品,这些缓慢生产的氢氧化物可以在搅拌的情况下与rGO均匀复合。

[0043] 本发明的另一目的在于提供一种复合镍材料。

[0044] 一种采用所述制备方法制备的含石墨烯(rGO)且掺杂钴-锰的复合镍材料。

[0045] 本发明中,所述复合镍材料为含还原氧化石墨烯(rGO)且掺杂有氢氧化钴和氢氧化锰的氢氧化镍材料,优选所述掺杂钴-锰的氢氧化镍材料具有通式 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ 所示的组成,其中 $0.8 \leq x \leq 0.95$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.1$,且 $x+y+z=1$,所述比例关系为摩尔比。

[0046] 本发明的又一目的在于提供一种所述复合镍材料的应用。

[0047] 一种采用所述制备方法制备的含石墨烯(rGO)且掺杂钴-锰的复合镍材料或所述的含石墨烯(rGO)且掺杂钴-锰的复合镍材料作为电极材料的应用。

[0048] 优选的,所述电极材料应用于超级电容器的电极材料领域。

[0049] 本发明中,使用了废弃的三元材料作为镍源,同时引入了钴和锰,使得到的片状氢氧化镍掺杂有钴和锰。钴和锰的掺杂有利于提高氢氧化镍的电子导电性,而合成出小粒径的亚微米级片状颗粒有利于其离子扩散性能。两者结合,可以进一步提高超级电容器的倍率性能。更进一步的,在本发明的方法步骤中,因为将废弃的石墨负极制作成了石墨烯材料,并和氢氧化镍钴锰均匀复合,可以将氢氧化镍钴锰插入rGO的层间,避免rGO的团聚。作

为电极材料时,一方面获得了氢氧化镍钴锰的准电容特性,一方面充分利用了rGO的大比表面积的特性,得到较大的双电层电容。且由于rGO的快电子导电性,使得使用该电极材料制成的超级电容器具有大电容,高倍率,高循环性的特点。

[0050] 本发明的积极效果在于:

[0051] (1) 本发明将锂离子电池正负极的多种原料同时回收,制成了单一的复合材料;

[0052] (2) 掺杂钴和锰有利于形成掺杂离子晶格缺陷,提高氢氧化镍的电子导电性,且亚微米级的片状颗粒,有利于离子扩散,所以该复合材料用于非对称超级电容器的电极材料时,具有优异的比电容和倍率特性,其中,在1A/g的电流密度下,一些优选方案的比电容可达1068F/g,80%比电容保持率的循环寿命达3670次。

[0053] (3) 本发明方法使废旧锂离子电池正极和负极原料回收率高,使其可以得到充分的回收利用。

具体实施方式

[0054] 以下通过实施例更进一步的说明本发明,但本发明并不受实施例的限制。

[0055] 主要原料信息如下:

[0056] 六水合硫酸镍(电池级),金川集团,

[0057] 七水合硫酸钴(电池级),华友钴业,

[0058] 一水合硫酸锰(电池级),贵州大龙汇成新材料有限公司,

[0059] 尿素(分析纯),阿拉丁,

[0060] 聚偏氟乙烯(PVDF)(分析纯),Solvay,

[0061] N-甲基吡咯烷酮(NMP)(分析纯),阿拉丁,

[0062] 羟丙基甲基纤维素(HPMC)(分析纯),阿拉丁,

[0063] 氢氧化钾(分析纯),国药集团。

[0064] 主要测试设备信息如下:

[0065] 电化学测试设备为瑞士万通电化学工作站Autolab;

[0066] 氧化焙烧和还原焙烧设备采用合肥科晶的管式炉,型号为OTF-1500X;

[0067] 数控超声波清洗器为上海必能信超声有限公司的KQ-50D型。

[0068] Hummers法制备氧化石墨烯的通用方法如下:

[0069] 称量20g的石墨粉末与20g NaNO_3 进行混合,加入800mL浓硫酸置于冰浴中加以搅拌,30分钟后加入60g高锰酸钾,待反应60分钟后,移入50℃温水浴中继续反应30分钟,然后缓慢加入去离子水,并保持反应温度为90℃,搅拌10分钟后加入适量过氧化氢至不产生气泡,趁热过滤,并用去离子水和5%盐酸进行多次洗涤至中性。离心后在80℃真空干燥箱中充分干燥即得到氧化石墨。

[0070] 工作电极的制备方法如下:

[0071] 称取5g的复合材料,与作为导电剂的炭黑及作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比为8:1:1混合,再用10mL N-甲基吡咯烷酮(NMP)做分散剂制成浆料,并搅拌均匀。将浆料涂在15mm X 15mm的正方形泡沫镍片上,于60℃的真空干燥箱中干燥6小时,最后取出并压片作为电极。

[0072] 电化学测试在三电极体系中进行,其中参比电极为甘汞电极,对电极为空白泡沫

镍片。电解液为6mol/L的KOH溶液。在1A/g的电流密度下,测试该复合电极材料的比电容。再持续进行充放电测试,记录比电容降低至初始比电容80%时的循环次数。

[0073] 实施例1

[0074] S1:使用 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 为正极材料,天然石墨为负极的废旧锂离子电池,经过人工拆解,取正极片和负极片。将100g正极片置于200mL乙醇中,经过抽滤,将潮湿固体粉末置于鼓风干燥箱中在80℃下干燥3小时,得到69g $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极活性物质;将100g负极片以同样方式处理,得到57g天然石墨粉末。

[0075] S2:将140g $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极活性物质在CO的还原性气氛中以600℃焙烧1小时。将得到的128g焙烧渣使用4L 0.5mol/L的稀硫酸水溶液进行溶解处理,经过过滤,除去不溶物得到含有 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 的混合溶液L1。

[0076] S3:使用ICP分析混合溶液的镍钴锰比例,比值为1.02:0.98:0.99。取3L混合溶液,以最终镍钴锰比例为8:1:1为目标,向混合溶液中投入917g六水合硫酸镍,2.3g七水合硫酸钴,0.56g一水合硫酸锰并添加去离子水定容至5L,得到金属摩尔浓度为1mol/L且镍钴锰摩尔比为8:1:1的混合溶液L2,备用。

[0077] S4:将步骤S1的天然石墨20g使用Hummers法制为氧化石墨,将该氧化石墨溶于1L蒸馏水中超声30min,得到氧化石墨烯(rGO)溶液L3,将该溶液加热至80℃,备用。

[0078] S5:在1L的L2中加入10g尿素使尿素的质量浓度为1%。另外,往混合溶液中添加1g分散剂HPMC,其质量浓度为0.1%。将L2与200mL L3混合,保持温度恒定为80℃,反应5小时,使用真空抽滤分离固液两相,再使用去离子水洗涤固体粉末至洗涤水的电导率小于20uS/cm,随后将滤饼放入鼓风干燥箱120℃干燥5小时即可得到目标材料。

[0079] 所制备的复合电极材料的电化学性能采用电化学工作站进行测试分析。测试得到复合电极材料的比电容为1012F/g。循环了3600次之后,该电极材料可以保持80%的比电容。

[0080] 实施例2

[0081] 按照实施例1的实施方法,在S1步骤中,使用以 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 作为正极材料和使用石墨化中间相碳微球为负极材料的废旧锂离子电池作为回收原料。最终,该复合电极材料的比电容为997F/g,80%比电容保持率的循环寿命为3670次。

[0082] 实施例3

[0083] 按照实施例1的实施方法,在S1步骤中,使用以 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 作为正极材料和使用人造石墨为负极材料的废旧锂离子电池作为回收原料。最终,该复合电极材料的比电容为1038F/g,80%比电容保持率的循环寿命为3520次。

[0084] 实施例4

[0085] 按照实施例1的实施方法,在S2步骤中,对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极活性物质的还原性焙烧使用氨气气氛,焙烧温度为300℃,焙烧时间为0.5小时。最终,该复合电极材料的比电容为1017F/g,80%比电容保持率的循环寿命为3490次。

[0086] 实施例5

[0087] 按照实施例1的实施方法,在S2步骤中,对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极活性物质的还原性焙烧使用水煤气气氛,焙烧温度为300℃,焙烧时间为0.5小时。最终,该复合电极材料的比电容为1002F/g,80%比电容保持率的循环寿命为3523次。

[0088] 实施例6

[0089] 按照实施例1的实施方法,在S2步骤中,对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极活性物质的还原性焙烧使用水煤气气氛,焙烧温度为 600°C ,焙烧时间为0.5小时。最终,该复合电极材料的比电容为 1011F/g ,80%比电容保持率的循环寿命为3551次。

[0090] 实施例7

[0091] 按照实施例1的实施方法,在S2步骤中,对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极活性物质的还原性焙烧使用水煤气气氛,焙烧温度为 300°C ,焙烧时间为4小时。最终,该复合电极材料的比电容为 1015F/g ,80%比电容保持率的循环寿命为3516次。

[0092] 实施例8

[0093] 按照实施例1的实施方法,在S2步骤中,在酸浸步骤使用 3mol/L 醋酸。在添加镍盐,钴盐,锰盐时使用硝酸盐。最终,该复合电极材料的比电容为 990F/g ,80%比电容保持率的循环寿命为3485次。

[0094] 实施例9

[0095] 按照实施例1的实施方法,在S3步骤中,在金属离子配比步骤将镍钴锰的离子摩尔比配为 $90:5:5$ 。最终,该复合电极材料的比电容为 1046F/g ,80%比电容保持率的循环寿命为3366次。

[0096] 实施例10

[0097] 按照实施例1的实施方法,在S3步骤中,在金属离子配比步骤将镍钴锰的离子摩尔比配为 $94:1:5$ 。最终,该复合电极材料的比电容为 1058F/g ,80%比电容保持率的循环寿命为3250次。

[0098] 实施例11

[0099] 按照实施例1的实施方法,在S5步骤中,使用 5g 尿素,使其质量分数为 0.5% 。最终,该复合电极材料的比电容为 985F/g ,80%比电容保持率的循环寿命为3565次。

[0100] 实施例12

[0101] 按照实施例1的实施方法,在S5步骤中,使用 50g 尿素,使其质量分数为 5% 。最终,该复合电极材料的比电容为 974F/g ,80%比电容保持率的循环寿命为3619次。

[0102] 实施例13

[0103] 按照实施例1的实施方法,在S5步骤中,保持反应浆料温度为 50°C ,反应时间为1小时。最终,该复合电极材料的比电容为 1047F/g ,80%比电容保持率的循环寿命为3451次。

[0104] 实施例14

[0105] 按照实施例1的实施方法,在S5步骤中,保持反应浆料温度为 90°C ,反应时间为1小时。最终,该复合电极材料的比电容为 1032F/g ,80%比电容保持率的循环寿命为3398次。

[0106] 实施例15

[0107] 按照实施例1的实施方法,在S5步骤中,保持反应浆料温度为 80°C ,反应时间为 30min 。最终,该复合电极材料的比电容为 1004F/g ,80%比电容保持率的循环寿命为3487次。

[0108] 实施例16

[0109] 按照实施例1的实施方法,在S5步骤中,保持反应浆料温度为 80°C ,反应时间为8小时。最终,该复合电极材料的比电容为 1022F/g ,80%比电容保持率的循环寿命为3519次。

[0110] 实施例17

[0111] 按照实施例1的实施方法,在S4步骤中,对氧化石墨烯的超声时间为2h。最终,该复合电极材料的比电容为990F/g,80%比电容保持率的循环寿命为3421次。

[0112] 实施例18

[0113] 按照实施例1的实施方法,在S4步骤中,对氧化石墨烯的超声时间为15min。最终,该复合电极材料的比电容为982F/g,80%比电容保持率的循环寿命为3396次。

[0114] 实施例19

[0115] 按照实施例1的实施方法,在S4步骤中,使用的石墨的量为10g。最终,该复合电极材料的比电容为1052F/g,80%比电容保持率的循环寿命为2345次。

[0116] 实施例20

[0117] 按照实施例1的实施方法,在S4步骤中,使用的石墨的量为5g。最终,该复合电极材料的比电容为1068F/g,80%比电容保持率的循环寿命为2124次。

[0118] 实施例21

[0119] 按照实施例1的实施方法,在S2步骤之前,取200g $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极活性物质在氧气气氛中以600℃焙烧1小时,然后取140g焙烧渣进行S2及后续步骤。最终,该复合电极材料的比电容为1053F/g,80%比电容保持率的循环寿命为3612次。

[0120] 实施例22

[0121] 按照实施例1的实施方法,在S2步骤之前,取200g $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极活性物质在空气气氛中以800℃焙烧6小时,然后取140g焙烧渣进行S2及后续步骤。最终,该复合电极材料的比电容为1024F/g,80%比电容保持率的循环寿命为3577次。

[0122] 对比例1

[0123] 按照实施例1的实施方法,在全部的步骤中,不使用任何负极材料。最终,该复合电极材料的比电容为1104F/g,80%比电容保持率的循环寿命为450次。

[0124] 本对比例中,没有复合还原氧化石墨烯的材料,最终虽然不改变其初始比电容,但是循环寿命大大降低。

[0125] 对比例2

[0126] 按照实施例1的实施方法,在步骤S1中,使用包覆了2000ppm Al_2O_3 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 作为正极材料的废旧锂离子电池作为回收原料。最终,该复合电极材料的比电容为823F/g,80%比电容保持率的循环寿命为1648次。

[0127] 本对比例中,因为使用了含有Al杂质的正极材料,最终该Al杂质被引入了复合材料,导致电容降低,循环性降低。

[0128] 对比例3

[0129] 按照实施例1的实施方法,在步骤S1中,使用以硬碳作为负极材料的废旧锂离子电池作为回收原料。最终,该复合电极材料的比电容为386F/g,80%比电容保持率的循环寿命为569次。

[0130] 本对比例中,使用的是非石墨化的碳,无法得到石墨烯,因此比电容和循环寿命都很低。

[0131] 对比例4

[0132] 按照对比例1的实施方法合成90g细小片状 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料之后,混入经

过超声30分钟的20g氧化天然石墨材料,使用高速混合机将两种材料混合均匀。最终,该复合电极材料的比电容为866F/g,80%比电容保持率的循环寿命为689次。

[0133] 本对比例中,分别单独合成细小片状氢氧化镍钴锰材料和石墨烯之后,物理混合两者,这样的话石墨烯片层结构无法与片状氢氧化物均匀混合,导致电容稍有降低,以及循环寿命大大降低。

[0134] 对比例5

[0135] 按照实施例1的实施方法,在步骤S5中,将200mL 1mol/L氨水作为沉淀剂将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 沉淀。最终,该复合电极材料在电镜下的形貌为细小颗粒状,其比电容为547F/g,80%比电容保持率的循环寿命为1452次。

[0136] 本对比例中,直接使用氨水作为沉淀剂,而不是用缓慢释放氨的尿素作为沉淀剂。此时沉淀出的是细小颗粒状的氢氧化物,而非片状。因此比电容和循环性能都受到了影响。