



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117063329 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 14

(21) 申请号 202280022818.6

(22) 申请日 2022.08.19

(30) 优先权数据

10-2021-0113482 2021.08.26 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2022/012460 2022.08.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/027436 K0 2023.03.02

(71) 申请人 株式会社LG新能源

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金珉锄 梁斗景 朴世浩 徐镛植

成恩圭 李政倍

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 武肅 解延雷

(51) Int.Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

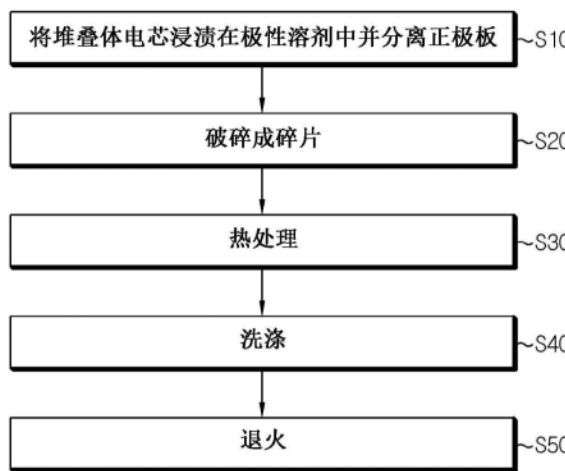
权利要求书2页 说明书21页 附图13页

(54) 发明名称

正极活性材料的再利用方法

(57) 摘要

本发明的正极活性材料的再利用方法包括以下步骤:将堆叠和组合有正极板、隔膜和负极板的堆叠体电芯浸渍在极性溶剂中,以分离正极板;对分离的正极板进行热处理,以将正极板的正极活性材料层中的粘合剂和导电材料热分解,从而将正极板的集流体与活性材料层分离,并回收活性材料层中的活性材料;用锂化合物的水溶液洗涤回收的活性材料,所述锂化合物在其水溶液中表现出碱性;将锂前体添加到经洗涤的活性材料中,然后进行退火,从而获得可再利用的活性材料。



1. 一种正极活性材料的再利用方法,其包括以下步骤:
将包含堆叠的且一体化的正极板、隔膜和负极板的堆叠体电芯浸渍在极性溶剂中,以分离所述正极板;
对分离的所述正极板进行热处理,以使所述正极板的正极活性材料层中的粘合剂和导电材料热分解,将所述正极板的集流体与所述正极活性材料层分离,并回收所述活性材料层中的活性材料;
在水溶液状态下呈碱性的锂化合物水溶液洗涤所回收的活性材料;和
将锂前体加入经洗涤的活性材料中并进行退火,从而得到可再利用的活性材料。
2. 如权利要求1所述的正极活性材料的再利用方法,其中,使用丙酮作为所述极性溶剂。
3. 如权利要求1所述的正极活性材料的再利用方法,所述方法还包括对经退火的活性材料进行表面涂覆的步骤。
4. 如权利要求1所述的正极活性材料的再利用方法,所述方法还包括在洗涤经退火的活性材料后对经退火的活性材料进行表面涂覆的步骤。
5. 如权利要求1所述的正极活性材料的再利用方法,其中,所述热处理在空气中或在氧气气氛中在300℃至650℃下进行。
6. 如权利要求1所述的正极活性材料的再利用方法,其中,所述锂化合物水溶液制备成使得其包含的锂化合物的量大于0%且等于或小于15%。
7. 如权利要求1所述的正极活性材料的再利用方法,其中,所述洗涤通过用所述锂化合物水溶液浸渍所回收的活性材料同时进行搅拌来进行。
8. 如权利要求1所述的正极活性材料的再利用方法,其中,用于所述退火的锂前体为选自LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃和Li₂O中的至少一种。
9. 如权利要求1所述的正极活性材料的再利用方法,其中,所述锂前体的添加量使得与所述活性材料层所用的原始活性材料中的锂与其它金属的比率相比损失的锂的比率可以得到补充。
10. 如权利要求9所述的正极活性材料的再利用方法,其中,所述锂前体以锂对应于0.001~0.4的摩尔比的量添加。
11. 如权利要求9所述的正极活性材料的再利用方法,其中,基于锂:其他金属为1:1的摩尔比,以进一步添加0.0001~0.1的摩尔比的锂的方式添加所述锂前体。
12. 如权利要求1所述的正极活性材料的再利用方法,其中,所述退火在空气或氧气气氛中在400℃至1000℃下进行。
13. 如权利要求1所述的正极活性材料的再利用方法,其中,所述退火步骤的温度是高于所述锂前体的熔点的温度。
14. 如权利要求1所述的正极活性材料的再利用方法,其中,所述活性材料层中的活性材料以粉末形式回收,并且在表面上不残留由粘合剂或导电材料碳化产生的任何碳质成分。
15. 如权利要求3或4所述的正极活性材料的再利用方法,其中,所述表面涂覆步骤如下进行:用金属、有机金属、碳质成分中的至少一种经由固相工艺或液相工艺涂覆所述活性材料的表面,然后在100℃至1200℃进行热处理。

16. 如权利要求4所述的正极活性材料的再利用方法,其中,所述正极活性材料为含有镍、钴以及锰或铝的锂过渡金属复合氧化物,并且镍含量为过渡金属总摩尔数的60摩尔%以上。

17. 如权利要求1所述的正极活性材料的再利用方法,其中,所述可再利用的活性材料的氟(F)含量为100ppm以下。

18. 如权利要求1所述的正极活性材料的再利用方法,其中,所述方法在洗涤所回收的活性材料的步骤之后,还包括将经洗涤的活性材料与锂前体溶液混合并进行喷雾干燥的步骤。

正极活性材料的再利用方法

技术领域

[0001] 本公开涉及一种在制造锂二次电池时再循环资源的方法。特别地,本公开涉及一种从在锂二次电池的制造过程中产生的缺陷堆叠体电芯或从使用后丢弃的锂二次电池中回收和再利用正极活性材料的方法。本申请要求在韩国于2021年8月26日提交的韩国专利申请No.10-2021-0113482的优先权,其公开内容通过引用并入本文。

背景技术

[0002] 可再充电锂二次电池作为化石能源的替代已受到关注。锂二次电池已大量用于手持设备,例如手机、摄像机和电动工具。然而,近来,锂二次电池的应用趋于逐渐扩展至电力驱动车辆(EV、HEV和PHEV)、大容量储能系统(ESS)和不间断电源系统(UPS)等。

[0003] 锂二次电池设置有:包含有一组单元芯的电极组件,单元芯具有各自包含涂覆在集流体上的活性材料的正极板和负极板并在其中间设有隔膜的结构;以及用于将电极组件和电解质一起容纳并密封的壳体(即电池壳体)。锂二次电池用正极活性材料主要使用锂基氧化物,而负极活性材料使用碳质材料。锂基氧化物包含金属,例如钴、镍或锰。特别地,镍和锰是昂贵的贵金属,并且更特别地,钴属于战略金属,其供求受到世界各国的特别关注。已知的是,因为钴生产国的数量有限,所以钴是一种供求不稳定的金属。当战略金属原材料的供求发生不平衡时,原材料的成本很可能上升。

[0004] 根据相关技术,已经进行了大量关于从停用以及使用后丢弃的锂二次电池(废弃电池)中回收并再循环这种贵金属的研究。根据相关技术,多数用于回收正极活性材料的方法包括在盐酸、硫酸、硝酸等中溶解正极,并提取活性材料元素,例如钴、镍和锰,作为制备正极活性材料所用原料再利用。然而,作为回收纯原料的工艺,所述使用酸提取活性材料元素的工艺并不环保,并且需要中和步骤以及废水处理步骤,导致工艺成本不利地增加。此外,还有正极活性材料元素中的主要元素,即锂,不能被回收的缺点。为了解决所述缺点,需要直接再利用正极活性材料而不溶解正极活性材料并且不以元素形式提取活性材料的方法。

[0005] 同时,在各种锂二次电池中的袋型电池的情况下,使用通过堆叠正极板、隔膜和负极板并对所得结构体进行热压(所谓的层压)以进行一体化而形成的堆叠体电芯。当使用涂覆有陶瓷颗粒(例如无机化合物/无机氧化物颗粒)的隔膜时,陶瓷颗粒可能在热压期间转移至正极板的正极活性材料。为了从在锂二次电池的制造过程中产生的缺陷堆叠体电芯的劣化电极或从使用后丢弃的锂二次电池中回收和再循环正极活性材料,基本上需要去除转移到正极活性材料的陶瓷颗粒。然而,在相关技术的回收正极活性材料的方法中,尚未提出将正极与堆叠体电芯或劣化电极分离的明确方法。此外,没有考虑转移到正极活性材料的陶瓷颗粒的处理。

发明内容

[0006] [技术问题]

[0007] 本公开被设计用于解决相关技术的问题,并因此本公开旨在提供从堆叠体电芯或劣化电极中回收并再利用正极活性材料的方法。

[0008] [技术方案]

[0009] 本公开的一个方面提供了再利用正极活性材料的方法,其包括以下步骤:将包含堆叠的且一体化的正极板、隔膜和负极板的堆叠体电芯浸渍在极性溶剂中以分离所述正极板;对分离的所述正极板进行热处理,以使所述正极板的正极活性材料层中的粘合剂和导电材料热分解,将所述正极板的集流体与正极活性材料层分离,并回收活性材料层中的活性材料;用水溶液状态下呈碱性的锂化合物水溶液洗涤所回收的活性材料;将锂前体加入经洗涤的活性材料中并进行退火,以获得可再利用的活性材料。

[0010] 根据本公开的一个实施方式,优选使用丙酮作为所述极性溶剂。

[0011] 根据本公开的一个实施方式,该方法还可以包括对经退火的活性材料进行表面涂覆的步骤。

[0012] 根据本公开的一个实施方式,该方法还可以包括在洗涤经退火的活性材料之后对经退火的活性材料进行表面涂覆的步骤。

[0013] 热处理可以在空气中或在氧气气氛中在300°C-650°C下进行。

[0014] 热处理可以以5°C/min的升温速率在550°C进行30分钟。

[0015] 锂化合物水溶液制备成使得其包含的锂化合物的量可以大于0%且等于或小于15%,并且优选使用LiOH。洗涤可以通过用锂化合物水溶液浸渍回收的活性材料同时进行搅拌来进行。

[0016] 锂前体可以是选自LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃和Li₂O中的至少一种。

[0017] 锂前体的添加量可以使与活性材料层所用的原活性材料中锂与其他金属的比率相比损失的锂的比率得到补充。

[0018] 例如,锂前体可以以锂对应于0.001~0.4的摩尔比的量添加。

[0019] 此外,基于锂:其他金属为1:1的摩尔比,可以进一步添加0.0001~0.1的摩尔比的锂的方式优选地添加锂前体。

[0020] 所述退火可以在空气或氧气气氛下在400~1000°C下进行。

[0021] 退火步骤的温度可以是高于锂前体熔点的温度。

[0022] 活性材料层中的活性材料可以以粉末形式回收,并且不会在表面上残留由粘合剂或导电材料碳化产生的碳质成分。

[0023] 可以通过固相工艺或液相工艺在活性材料的表面上涂覆金属、有机金属和碳质成分中的至少一种,然后在100~1200°C进行热处理来进行表面涂覆步骤。

[0024] 根据本公开的一个实施方式,正极活性材料可以为含有镍、钴以及锰或铝的锂过渡金属复合氧化物,镍含量可以为过渡金属总摩尔数的60摩尔%以上。

[0025] 可再利用的活性材料的氟(F)含量可以为100ppm以下。

[0026] 在洗涤所回收的活性材料的步骤之后,所述方法可以还包括将经洗涤的活性材料与锂前体溶液混合并进行喷雾干燥的步骤。

[0027] [有益效果]

[0028] 根据本公开,正极活性材料能够以环保的方式再循环,而不使用任何酸。本公开的方法不需要中和步骤或废水处理步骤,并因此能够减少环境问题并节省工艺成本。

[0029] 根据本公开,能够在没有任何金属元素无法回收的情况下回收正极活性材料。此外,因为不使集流体溶解,所以可以回收集流体。本公开的方法不是提取活性材料元素使其可以作为制备正极活性材料的起始材料再次使用的方法,而是允许直接再利用以粉末形式回收的活性材料的方法,并因此具有成本效益。

[0030] 根据本公开,所述方法不使用有爆炸风险的溶剂,例如NMP、DMC、丙酮或甲醇,因此表现出高安全性。此外,所述方法使用简单的工艺,例如热处理、洗涤和退火,因此允许容易的工艺管理,并且适合大规模生产。

[0031] 根据本公开,回收的活性材料不经历电化学性能的劣化,并能够实现优异的电阻特性和容量特性。

[0032] 特别地,根据本公开,优点在于,可再利用的活性材料可以从在锂二次电池制造过程中产生的缺陷堆叠体电芯或劣化电极中获得,而不会引入异物,例如陶瓷颗粒。

附图说明

[0033] 附图示出了本公开的优选实施方式,并且与前述公开内容一起用于提供对本公开的技术特征的进一步理解,并且因此,本公开不被解释为限于附图。

[0034] 图1是示出本公开的一个实施方式的再利用活性材料的方法的流程图。

[0035] 图2是示出本公开的另一实施方式的再利用活性材料的方法的流程图。

[0036] 图3是示出本公开的再一实施方式的再利用活性材料的方法的流程图。

[0037] 图4a是堆叠体电芯的摄影图像,图4b是在形成堆叠体电芯之前的正极板的摄影图像,并且图4c和4d是在形成堆叠体电芯并且仅物理地将正极板与负极板和隔膜分离之后的正极板的摄影图像。

[0038] 图5是将图4c的正极板热处理之后回收的活性材料的摄影图像。

[0039] 图6是在将图4c的正极板浸渍在丙酮中并使其静置预定时间之后该正极板的摄影图像。

[0040] 图7a是浸渍在丙酮中的堆叠体电芯的摄影图像,图7b是示出在经过预定时间之后从堆叠体电芯揭起正极板的摄影图像,并且图7c是完全与堆叠体电芯分离的正极板的摄影图像。

[0041] 图8示出了实施例和比较例的使用NCM基活性材料的电芯的评价结果。

[0042] 图9示出了实施例和比较例的使用LCO基活性材料的电芯的评价结果。

[0043] 图10示出了实施例和比较例的使用另一LCO基活性材料的电芯的评价结果。

[0044] 图11示出了实施例和比较例各自的活性材料的X射线衍射(XRD)图谱。

[0045] 图12示出了实施例和比较例各自的活性材料的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0046] 图13是实施例和比较例各自的活性材料的粒径分布图。

[0047] 图14和图15示出了实施例和比较例的使用另一NCM基活性材料的电芯的评价结果。

[0048] 图16和图17示出了实施例和比较例的使用富Ni活性材料的电芯的评价结果。

具体实施方式

[0049] 下文中,将参照附图进行详细描述本公开的优选实施方式。在描述之前,应当理

解,说明书和所附权利要求中使用的术语不应解释为仅限于一般含义和字典含义,而应基于允许发明人适当地定义术语以获得最佳解释的原则,根据与本公开的技术方面相对应的含义和概念进行解释。因此,本文提出的描述是仅用于说明的目的的优选的实施例,而不是为了限制公开的范围,因此应当理解,可以在不脱离本公开的范围的情况下对其进行其他等同和变型。

[0050] 在以下描述中,将参照附图对本公开进行解释。具体实施方式、附图和权利要求书中的实施例仅用于非限制性目的。在不脱离本公开的范围的情况下可以进行其它实施方式和变型。此外,下文中和附图中描述的本公开的实施方式可以以不同的结构排列、改变、组合、分离和设计,并且需要注意的是,本文考虑了这些不同的实施方式。

[0051] 除非另有说明,否则本文所使用的所有技术和科学术语通常具有与本领域技术人员通常理解相同含义。

[0052] 应当理解,因为可以在公开的范围内进行各种更改和修改,所以本公开的范围不限于详细描述和具体实施例。此外,从详细描述中,本公开范围内的功能等同物对本领域技术人员而言将是显而易见的。这种变型和改变落入本公开的范围。本公开的范围由权利要求及其全部限定等同物定义。应当理解,本公开不限于可以改变的任何具体实施方式。本文中使用的术语仅用于描述具体实施例的目的,并不旨在限制本公开。

[0053] 活性材料再循环的常规工艺本质上基于以元素形式提取使用后性能劣化的锂二次电池活性材料中的贵金属(镍、钴、锰等),并重新合成活性材料。然而,本公开与常规工艺的区别在于:从锂二次电池制造工艺中产生的缺陷堆叠体电芯或包含堆叠体电芯的劣化电极中回收活性材料。

[0054] 此外,在已知的活性材料再循环工艺的情况下,添加了化学方法,其中,通过酸/碱溶解或还原剂/氧化剂熔融来提取贵金属,并且将贵金属转变为金属(直接还原工艺)或重新合成的活性材料。然而,本公开涉及直接再利用正极活性材料而不溶解正极活性材料的方法。

[0055] 为了直接再利用正极材料,需要从正极中去除集流体。从正极中去除集流体的方法可以包括通过高温热处理去除粘合剂、通过溶剂溶解粘合剂、完全熔融集流体、通过干式粉碎并筛分来分选活性材料等。

[0056] 在用溶剂溶解粘合剂的方法中,溶剂的稳定性很重要。虽然NMP是最高效的溶剂,但其缺点在于毒性和高成本。还有缺点在于可能需要溶剂回收步骤,包括回收废弃溶剂。与使用溶剂相比,完全熔融集流体的方法所需加工成本较低。然而,在此情况下,无法容易地去除再循环的活性材料表面上的杂质,并且在去除集流体期间会产生氢气从而导致爆炸风险。此外,当使用干式粉碎并筛分时,难以完美地使集流体与活性材料分离。在粉碎期间,活性材料经历粒径分布的改变,并且几乎无法去除粘合剂。因此,使用通过此方式再循环的活性材料的电池具有特性劣化的缺点。

[0057] 根据本公开,使用高温热处理使活性材料从集流体上分离。由于该方法包括仅基于加热的简单过程,因此其对大规模生产和商业化是有利的。然而,任何杂质都不应残留在再循环的活性材料的表面上。根据本公开,甚至建议采取去除再循环的活性材料表面上的异物的步骤。

[0058] 特别地,当从堆叠体电芯中再循环正极活性材料时,重要的是防止源自隔离膜的异

物掺入正极活性材料中。根据本公开,提出了一种完全分离正极板使得没有陶瓷颗粒可以掺入正极活性材料中的再循环正极活性材料的方法,即使当使用涂覆有陶瓷颗粒(例如无机化合物/无机氧化物颗粒)的隔膜并且因此陶瓷颗粒转移到正极活性材料时也是如此。

[0059] 在下文中,将参考图1-3解释本公开的一个实施方式的再利用活性材料的方法。

[0060] 首先,图1示出了当正极活性材料是锂钴氧化物例如 LiCoO_2 (LCO)时适用的方法。

[0061] 参照图1,将包括堆叠的且一体化的正极板、隔膜和负极板的堆叠体电芯浸渍在极性溶剂中以分离正极板(步骤S10)。

[0062] 可以从包括位于正极集流体(例如铝箔)上的正极活性材料层正极片上切割正极板。可以从包括位于负极集流体(例如铜箔)上的负极活性材料层负极片上切割负极板。隔膜可以包括涂覆有陶瓷颗粒(例如无机化合物/无机氧化物颗粒)的聚合物基材。当隔膜涂覆有陶瓷颗粒时,使用通过将粘合剂、陶瓷颗粒和分散剂添加到高挥发性溶剂中而制备的涂覆溶液,以便薄且快速地干燥涂层。

[0063] 堆叠体电芯通过热压(所谓的层压)进行一体化而获得。因此,当使用涂覆有陶瓷颗粒(例如无机化合物/无机氧化物颗粒)的隔膜时,陶瓷颗粒可能在热压期间转移到正极板的正极活性材料上。本公开提出的步骤S10非常适用于分离正极板,同时去除转移到正极活性材料的陶瓷颗粒。

[0064] 步骤S10中的极性溶剂优选为与用于制造隔膜的溶剂相同的溶剂。当将堆叠体电芯浸渍在溶剂中时,陶瓷颗粒脱离并留在溶剂中。优选地,所述极性溶剂为丙酮。当将堆叠体电芯浸渍在丙酮中时,堆叠体电芯的组成元件即正极板、负极板和隔膜容易分离,并且在隔膜的热压过程中转移至正极活性材料的陶瓷颗粒可与正极板分离。

[0065] 当仅在物理上将正极板与堆叠体电芯分离而不将其浸渍在极性溶剂中(如步骤S10那样)时,实验显示陶瓷颗粒的掺入比例增加。还显示,当所获得的再循环的活性材料掺有陶瓷颗粒时,容量实现的比率降低。因此,基本上需要根据本公开的方法的步骤S10来增加容量实现的比率。

[0066] 接下来,将分离的正极板破碎成合适尺寸的碎片(步骤S20)。破碎是指切割或切碎正极板,使得其可以破碎成具有能够容易处理的合适尺寸的碎片。一旦正极板破碎成碎片,则正极板可被切碎成更小的尺寸,例如 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的尺寸。为了进行破碎,可以使用各种干燥粉碎装置,例如手工磨机、销磨机、盘磨机、切割磨机和锤磨机,或者可以使用高速切割器。

[0067] 破碎可以考虑到正极板的处理和后续步骤中使用的装置中所需的性质来进行。例如,当使用需要连续加工的装置来装载和卸载正极板时,正极板应具有较高的流动性,因此过大的正极板应破碎成碎片。当正极板具有合适的尺寸时,可以省略破碎步骤S20。

[0068] 然后,对正极板进行热处理(步骤S30)。

[0069] 活性材料层是通过涂覆将活性材料、导电材料、粘合剂和溶剂混合而制得的浆料而形成的,从而在溶剂蒸发后具有活性材料和导电材料通过粘合剂相互连接的结构。因此,当粘合剂被去除时,活性材料可以与集流体分离。本公开就是基于此。

[0070] 为了使活性材料层中的粘合剂热分解,进行本公开的热处理。步骤S30的热分解可以在 $300 \sim 650^\circ\text{C}$ 进行,并因此也可以称为高温热处理。在低于 300°C 的温度下,几乎无法去除粘合剂,并因此不利地,无法使集流体分离。在高于 650°C 的温度下,集流体熔融(A1的熔点: 660°C),并因此无法使集流体分离。

[0071] 热处理维持一段时间使粘合剂充分地热分解。例如,热处理时间可以约为30分钟,优选为30分钟以上。随着热处理时间增加,粘合剂热分解的时间增加。然而,如果其长于特定时间,则热分解效果无差异。优选地,热处理时间可以是30分钟至5小时。

[0072] 热处理体系可以包括各种形状的炉。例如,考虑到生产率,热处理体系可以是箱式炉,或能够连续加工的回转窑。

[0073] 在热处理后,可以在空气中逐渐或迅速进行冷却。

[0074] 例如,热处理可以以5°C/分钟温升速率在550°C的温度下进行30分钟。例如,可以在不对正极板产生热冲击的情况下完成加热时,在箱式炉中毫无问题地实现所述温升速率。550°C的热处理温度是考虑到A1集流体的熔点并使粘合剂顺利地热分解。在此温度下,当进行热处理少于10分钟时,热分解发生得不充分,并因此热处理应进行10分钟以上,优选为30分钟以上。

[0075] 在通过热处理使活性材料层中的粘合剂和导电材料热分解的同时,将其转变为CO₂和H₂O并去除。由于去除了粘合剂,使活性材料从集流体上分离,并且即将回收的活性材料可以以粉末形式分选出来。因此,仅通过进行步骤S30,就能够使集流体与活性材料分离并回收活性材料层中的活性材料。

[0076] 重要的是,步骤S30热处理可以在空气或氧气气氛下进行。当在还原气体或惰性气体气氛下进行热处理时,粘合剂和导电材料不会热分解而仅会碳化。当仅进行碳化时,碳质成分可能残留在活性材料的表面上,导致再利用的活性材料的性能劣化。当在空气中进行热处理时,粘合剂或导电材料中的碳材料与氧反应并通过燃烧以CO或CO₂气体的形式去除,因此基本上去除了所有粘合剂和导电材料而无残留。

[0077] 因此,根据本公开,活性材料是以粉末形式回收的,并且不会残留任何由粘合剂或导电材料碳化形成的碳质成分。

[0078] 然后,洗涤所回收的活性材料(步骤S40)。在洗涤步骤中,重要的是用水溶液状态下呈碱性的锂化合物水溶液进行洗涤。所述锂化合物水溶液的制备方式使其包含锂化合物的量可以大于0%至小于等于15%,并优选地使用LiOH。LiOH的量优选为15%以下。使用过量的LiOH可能使过多的LiOH在洗涤之后残留在活性材料的表面上,从而不利地影响后续的退火步骤。为了在退火步骤之前将活性材料表面清洁至最高程度,添加过量的LiOH在工艺方面是不优选的,因此LiOH的量限制在15%以下。

[0079] 洗涤步骤可以通过将回收的活性材料浸在锂化合物水溶液中进行。回收的活性材料可以浸泡一周以内,优选为浸泡一天以内来进行洗涤。当回收的活性材料经历1周以上的洗涤之后,锂可能过度溶出导致容量劣化。因此,浸泡可以优选地进行1小时以内。洗涤步骤包括将回收的活性材料浸泡在水溶液状态下呈碱性的锂化合物水溶液中,并在浸泡回收的活性材料的同时可选地进行搅拌。搅拌也是优选进行的。当仅将回收的活性材料浸泡在锂化合物水溶液中而不搅拌时,洗涤步骤可能进行得缓慢导致锂溶解。当搅拌一同进行时,可以使处理时间最小化。因此,优选的是在将回收的活性材料浸泡在锂化合物水溶液中的同时进行搅拌。

[0080] 在洗涤步骤之后,可以进一步进行过滤以及在对流式烘箱中在空气中干燥。

[0081] 用水溶液状态下呈碱性的锂化合物水溶液洗涤回收的活性材料的原因是去除回收的活性材料的表面上可能存在的LiF和金属氟化物并进行表面改性。在步骤S30中的热处

理期间,活性材料层中的粘合剂和导电材料蒸发并去除。在此, CO_2 和 H_2O 可能与活性材料表面上的锂反应产生 Li_2CO_3 和 LiOH ,或者在粘合剂(例如PVDF)中存在的氟(F)可能与形成正极活性材料的金属元素反应形成 LiF 或金属氟化物。在残留有 LiF 或金属氟化物的情况下,当再利用活性材料时电池的特性可能劣化。根据本公开,为了去除可能在再循环的活性材料表面上形成的反应物,添加洗涤步骤(例如步骤S40),从而防止任何异物残留在再利用的活性材料表面上。

[0082] 在步骤S40中,重要的是用水溶液状态下呈碱性的锂化合物水溶液进行洗涤。当使用硫酸或盐酸水溶液而非水溶液状态下呈碱性的锂化合物水溶液时,活性材料表面上的F可能被洗掉,但活性材料中存在的过渡金属(Co、Mg)可能洗脱,导致再循环的正极活性材料的性能劣化。根据本公开,因为不仅能够去除即使在步骤S30热处理之后仍然可能以痕量残留的粘合剂,还能够在不导致活性材料中存在的过渡金属洗脱的同时具有补充洗涤过程中可能洗脱的锂的量的功能,所以水溶液状态下呈碱性的锂化合物水溶液是显著优选的。

[0083] 通过步骤S40能够将回收活性材料表面上的 LiF 的含量控制在小于500ppm,从而改善容量。优选地,F的含量可以控制为150ppm以下,更优选为100ppm以下,甚至更优选为30ppm以下。根据本公开,可以回收具有降低的F含量的活性材料,因此可以在回收的活性材料被再利用时实现优异的电阻和容量特性。

[0084] 此后,向经洗涤的活性材料添加锂前体并进行退火(步骤S50)。通过步骤S50可以获得可再利用的活性材料。

[0085] 在活性材料进行先前的步骤S30和S40时,可能发生锂的损失。在步骤S50中,补充所述锂的损失。

[0086] 此外,在步骤S50中,退火使活性材料的晶体结构恢复,因此使再循环的活性材料的特性恢复或改善至未使用过的新制活性材料的水平。

[0087] 在对活性材料进行先前的步骤S30和S40的同时,活性材料的表面上可能出现结构变形。

[0088] 此外,在 LCO 活性材料的情况下,通过热分解可以在表面上形成 Co_3O_4 。当在 Co_3O_4 残留在活性材料上的情况下制造电池时,电池可能显示较差的特性。根据本公开,通过步骤S50可以恢复晶体结构并去除 Co_3O_4 ,从而将初始特性恢复或改善至与新鲜活性材料相似的水平。

[0089] 步骤S50中的锂前体可以是选自 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 和 Li_2O 中的至少一种。

[0090] 锂前体的添加量可以使得与活性材料层所用原活性材料(即新制活性材料)中锂与其他金属的比率相比损失的锂的比率可以得到补充。例如,在新制活性材料中锂与其他金属的比率为1的条件下,所述锂前体以锂对应于0.001~0.4、适宜地为0.01~0.2的摩尔比的量添加。添加超过由于洗涤等损失的锂量的过量锂前体会在回收的活性材料中留下未反应的锂前体,在再利用活性材料期间引起电阻增加。因此,需要引入适量的锂前体。

[0091] 退火可以在空气或氧气气氛下在400℃至1000℃下进行。退火温度可以是600℃至900℃。退火温度应当取决于锂前体的具体类型在有限的范围内改变。退火时间可以是1小时以上,优选为约5小时。当使用长退火时间时,可以充分恢复晶体结构,但进行退火的时间过长并不显著影响性能。例如,退火时间可以是15小时以下。退火体系可以与热处理步骤S30中所用的相同或相似。

[0092] 例如,当使用 Li_2CO_3 作为锂前体时,退火温度适宜地为 $700 \sim 900^\circ\text{C}$,并更适宜地为 $710 \sim 780^\circ\text{C}$ 。这是因为 Li_2CO_3 的熔点为 723°C 。更优选地,在此情况下退火可以在 750°C 进行。当使用 LiOH 作为锂前体时,退火温度可以适宜地为 $400 \sim 600^\circ\text{C}$,并更适宜地为 $450 \sim 480^\circ\text{C}$ 。这是因为 LiOH 的熔点为 462°C 。

[0093] 退火温度优选为高于锂前体熔点的温度。然而在高于 1000°C 的温度下,可能使正极活性材料热分解导致活性材料性能劣化。因此,退火温度不应超过 1000°C 。

[0094] 因此,根据本公开,在洗涤步骤(步骤S40)中去除 LiF 或金属氟化物,在退火步骤(步骤S50)中去除 Co_3O_4 。使用在水溶液状态呈碱性的锂化合物水溶液的洗涤步骤是有利的,因为它是安全且成本有效的,可以除去 LiF 或金属氟化物而没有其它元素的损失,防止过渡金属的洗脱,并且可以补充在该过程期间可能发生的锂损失。此外,退火步骤的有利之处在于它是安全且成本有效的,可以有效地去除 Co_3O_4 ,并恢复晶体结构(即提高结晶度),从而允许再循环的活性材料恢复电池特性。

[0095] 根据本公开获得的可再循环的活性材料的粒径分布可以与已存在于正极板中的活性材料层中的活性材料的粒径分布相似,并且因此不需要单独的处理。由于没有残留从粘合剂或导电材料产生的碳质成分,因此不需要除去这样的碳质成分的步骤。因此,从图1所示的方法获得的活性材料可以不单独处理而以原样再利用,用于制造正极。

[0096] 根据本公开获得的再循环的活性材料可以在无成分修改的情况下100%按其原样使用,或可以与新制活性材料混合并进一步与导电材料、粘合剂和溶剂混合以制备浆料并使用。

[0097] 在下文中,将参考图2解释本公开的另一实施方式的方法。图2是当正极活性材料是锂过渡金属复合氧化物时适用的方法,所述锂过渡金属复合氧化物包括镍(Ni)、钴(Co)和锰(Mn)或铝(Al)(下文缩写为“NCM基、NCA基和NCMA基锂过渡金属复合氧化物”)。

[0098] 作为锂二次电池用正极活性材料,使用锂过渡金属复合氧化物。特别地,经常使用的是锂钴氧化物 LiCoO_2 、锂锰氧化物(例如 LiMnO_2 或 LiMn_2O_4)、磷酸铁锂(例如 LiFePO_4)或锂镍氧化物(LiNiO_2)。此外,为了改善 LiNiO_2 的低热稳定性同时维持其优异的可逆容量,使用部分镍被热稳定性优异的锰取代的镍锰基锂过渡金属复合氧化物、部分镍被锰和钴取代的NCM基锂过渡金属复合氧化物、部分镍被钴和铝取代的NCA基锂过渡金属复合氧化物,以及部分镍被钴、锰和铝取代的NCMA基锂过渡金属复合氧化物。图2所示的实施方式的方法特别适用于再利用这样的NCM基、NCA基和NCMA基锂过渡金属复合氧化物活性材料。

[0099] 参照图2,将包括堆叠的且一体化的正极板、隔膜和负极板的堆叠体电芯浸渍在极性溶剂中以分离正极板(步骤S110)。步骤S110可以与图1的S10相同的方式执行。

[0100] 接下来,将分离的正极板破碎成合适的尺寸(步骤S120)。对正极板进行热处理(步骤S130)。然后,洗涤回收的活性材料(步骤S140)。将锂前体添加到经洗涤的活性材料中,并进行退火(步骤S150)。此处,步骤S120、步骤S130、步骤S140和步骤S150可以分别以与图1的步骤S20、步骤S30、步骤S40和步骤S50相同的方式执行。

[0101] 特别地,当活性材料经历步骤S130和S140时,在活性材料表面上可能出现变形结构。例如,当活性材料是NCM基锂过渡金属复合氧化物时,由于步骤S140中的水,Ni可以转化成岩盐 $[\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$,因此可以形成尖晶石结构。当原样使用该活性材料制造电池时,电池可能表现出劣化的特性,例如容量下降。根据本公开,通过步骤S150恢复晶体结构。

例如,将活性材料NCM基锂过渡金属复合氧化物恢复为六方晶结构。因此,可以将初始特性恢复或提高到相似于新鲜活性材料的水平。

[0102] 在此实施方式中,向洗涤过的活性材料中添加锂前体的方法可以是将洗涤过的活性材料干燥并向其中添加固相或液相的锂前体。在一个变体中,可以通过向洗涤过的活性材料添加锂前体并进行喷雾干燥来进行所述方法,从而使干燥和添加锂前体可以在单个步骤中进行。锂前体溶液可以使用能够在水溶液或有机溶剂中溶解的锂化合物。

[0103] 如果洗涤过的活性材料直接在烘箱等中干燥,在通过洗涤步骤进行表面改性之后,活性材料颗粒可能团聚成块。因此,为了向团聚的颗粒加入锂前体可能需要研磨,或者为了加入固相的锂前体可能需要粉末混合或研磨工艺。在此情况下,工艺可能变得复杂并且难以进行连续加工。此外,特别是在NCM基正极活性材料的情况下,由于正极活性材料与水的浸渍,在水存在下进行的与锂前体的粉末混合或研磨可能导致严重的聚集。因此,在本实施方式中,建议将步骤S140中洗涤的活性材料与锂前体溶液混合并分散在其中,然后进行喷雾干燥。在这种情况下,能够解决由干燥和与固相的锂前体混合的不便导致的颗粒团聚。换言之,喷雾干燥的优点在于提供了粉末而非团块形式的活性材料。

[0104] 喷雾干燥时,将锂前体成分涂覆或接触到活性材料表面上,而锂前体溶液在喷涂之后立即干燥。在此,在充当溶剂的锂前体溶液干燥的同时,颗粒通过毛细力团聚,从而提供了粒径得到控制的优点。在将正极板转变为电极的情况下,表面上存在的颗粒可能由于压制步骤而加压、开裂或破碎。特别地,与LCO相比,NCM基活性材料更有可能由于电极形成过程中的压制而分裂,因此导致回收的活性材料包含更大量与新制活性材料相比更小的颗粒的问题,引起颗粒的不均匀性。

[0105] 特别地,常用的NCM基活性材料包含由粒径为数十至数百纳米的一次颗粒团聚形成的作为二次颗粒的大颗粒。在使用所述活性材料获得的正极中,在为了控制即将转变为一次颗粒或尺寸大于一次颗粒而小于大颗粒的更小颗粒的电极的孔隙度而进行的压制步骤期间,二次颗粒可能分裂。随着由于压制而分裂的颗粒数目增加,活性材料的比表面积增加。因此,在从压制过的电极获得再循环的活性材料的情况下,当再利用所述活性材料时,可能发生一些影响浆料的物理性质、电极粘附性和电极性能的问题。

[0106] 为了使再循环的活性材料处于可再利用的水平,其粒径分布优选地与新制活性材料的粒径分布无差异。根据该实施方式建议的喷雾干燥可以允许由压制期间分裂形成的更小颗粒的团聚并且将其恢复为更大的颗粒。因此,能够解决颗粒非均匀性的问题并且使再循环的活性材料的粒径接近于新制活性材料的初始特性。特别地,在先前的压制步骤中经历严重分裂的NCM基活性材料的情况下,此效果是显著的。因此,可以预期使用本公开的方法回收活性材料的电池表现出与使用新制活性材料的电池的特性相似的特性。

[0107] 如上所述,将锂前体涂覆在活性材料表面上,并且通过喷雾干燥步骤使所述活性材料的粒径得到控制。因为锂前体的添加,所以颗粒形成和干燥在单个步骤中进行,使整体工艺简化。此外,特殊之处在于喷雾干燥不是简单地获得活性材料的手段而是进行由已使用并由于先前的压制步骤而分裂的更小颗粒形成大颗粒的手段。

[0108] 此外,所述洗涤和喷雾干燥通过用/在预定浓度的锂前体溶液中将在先前步骤中洗涤过的活性材料颗粒简单地混合/分散,因此本公开的方法的优点在于允许连续加工。因此,本公开的一个实施方式的再利用活性材料的方法包括连续加工,并且锂前体的涂

覆、干燥和颗粒的形成(颗粒再调控(reregulation))在单个步骤中同时进行。

[0109] 同时,在步骤S150中,基于锂:其他金属为1:1的摩尔比,可以进一步添加0.0001~0.1的摩尔比的锂的方式添加锂前体。添加所述过量的锂的原因是用于通过如下文所述的表面涂覆在活性材料上形成表面保护层。当使用所述活性材料制造二次电池时,能够在抑制电解质导致的副反应的同时维持寿命特性。

[0110] 参照图2,对经退火的活性材料进行表面涂覆(步骤S160)。

[0111] 取决于最初使用的活性材料的特定类型,在工艺期间可能部分地损失特定元素,并且特别地,在表面改性步骤(步骤S140)中通过洗涤可能完全去除特定元素或者可能保留少量该元素,因此仅执行退火步骤S150可能不会完全恢复其性质。在这种情况下,本公开建议优选地进行额外的表面涂覆步骤(步骤S160)。表面涂层可以用作正极活性材料的表面保护层。表面涂覆可以是重构存在于新鲜活性材料中的表面保护层以及补充缺乏的特定元素的步骤。

[0112] 可以通过液相或固相工艺在活性材料的表面上涂覆至少一种金属、有机金属化合物和碳质成分,并在100~1200°C进行热处理来进行表面涂覆步骤。当在高于1200°C的温度进行热处理时,正极活性材料可能热分解导致性能劣化。通过液相或固相工艺进行的表面涂覆可以使用任何已知的方法,例如混合、碾磨、喷雾干燥或研磨。

[0113] 通过表面涂覆,由异种金属形成表面保护层。当在正极材料中锂:其他金属的摩尔比设为1:1时,活性材料中的锂可能与表面涂覆材料反应,因此正极材料中锂:其他金属的摩尔比降至低于1:1。在此情况下,无法使容量实现至100%。因此,为了使正极材料中锂:其他金属的摩尔比增加至1:1,以及为了基于锂:其他金属为1:1的摩尔比以0.0001~0.1的摩尔比进一步添加锂,过量地添加在先前的步骤S150中损失的锂。因此,在提供锂:其他金属为1:1的摩尔比的同时,在表面涂覆期间能够形成表面保护层。

[0114] 特别地,当将金属(例如B、W或B-W)的氧化物涂覆在活性材料上,然后进行热处理时,可以在活性材料表面上形成充当表面保护层的锂硼氧化物层。在步骤S150中以0.0001~0.1的摩尔比额外添加的锂在步骤S160中与所述金属(例如B、W或B-W)的氧化物反应,正极活性材料中的锂:其他金属的摩尔比不会降至低于1:1。因此,所述活性材料不会导致容量劣化。

[0115] 在下文中,将参考图3解释本公开的又一实施方式的方法。图3示出了当正极活性材料是富Ni正极活性材料、特别是含有高Ni含量的NCM基、NCA基或NCMA基锂复合金属氧化物时适用的方法。例如,镍含量可以是基于过渡金属的总摩尔数为60摩尔%以上。此外,镍含量可以是基于过渡金属的总摩尔数为80摩尔%以上。

[0116] 参照图3,将包括堆叠的且一体化的正极板、隔膜和负极板的堆叠体电芯浸渍在极性溶剂中以分离正极板(步骤S210)。步骤S210可以与图1的S10相同的方式执行。

[0117] 接下来,将分离的正极板破碎成合适的尺寸(步骤S220)。步骤S220可以与图1的S20相同的方式执行。

[0118] 然后,对正极板进行热处理(步骤S230)。步骤S230也可以与图1的S30相同的方式执行。特别地,当富Ni正极活性材料将被再循环时,为了Ni稳定性的目的,可以优选在氧气氛下进行热处理。在这种情况下,可以使用纯度为80%以上、优选90%以上的O₂。

[0119] 此后,洗涤所回收的活性材料(步骤S240)。将锂前体添加到经洗涤的活性材料中,

然后进行退火(步骤S250)。这里,步骤S240和步骤S250可以分别以与图1的步骤S40和步骤S50相同的方式执行。在步骤S250的退火中,当富Ni正极活性材料将被再循环时,为了Ni稳定性的目的,可以优选在氧气氛下进行退火。在这种情况下,可以使用纯度为80%以上、优选90%以上的 O_2 。

[0120] 然后,二次洗涤经退火的活性材料(步骤S260)。因为在步骤S250中添加锂前体之后不参与反应的锂前体在活性材料的表面上以 $LiOH$ 或 Li_2CO_3 的形式存在,所以需要去除残留的锂的步骤。二次洗涤步骤可以优选地使用水(蒸馏水)。特别地,锂杂质特别是碳酸锂(Li_2CO_3)杂质更容易残留在表面上,随着Ni含量增加,所述杂质可能与电解质反应导致电池性能劣化和产气。因此,在此情况下需要严格的管理。本实施方式包括作为一次洗涤步骤的步骤S240和作为二次洗涤步骤的步骤S260,并且步骤S260对于去除这种残留的锂化合物特别有效,因此本公开的该实施方式的方法特别适合于再利用富Ni正极活性材料的方法。

[0121] 然后,对经过二次洗涤的活性材料进行表面涂覆(步骤S270)。步骤S270可以与图2的步骤S160相同的方式执行。通过步骤S270可以获得可再利用的活性材料。

[0122] 实施例

[0123] 在下文中,将参考试验例更详细地解释本公开。

[0124] <试验例1:堆叠体电芯>

[0125] 图4a是示出堆叠体电芯的摄影图像。通过堆叠正极板、隔膜和负极板形成了25个堆叠体。隔膜包括由聚合物制成的基材并且可以是可热收缩的。为了防止热收缩,已经用几十至几百纳米尺寸的陶瓷颗粒涂覆了隔膜基材。在层压过程中,隔膜的陶瓷颗粒转移到正极板,并且正极受到加压。在该试验例中,陶瓷颗粒是 Al_2O_3 。

[0126] 图4b是示出在形成堆叠体电芯之前的正极板的摄影图像。正极板看起来是黑色的。

[0127] 图4c是示出了在形成堆叠体电芯并且仅在物理上分离隔膜和负极板之后正极板的前表面的摄影图像,并且图4d是示出该正极板的背面的摄影图像。与图4b相比,正极板上出现很多白色部分。这些白色部分对应于转移有陶瓷颗粒的部分。当将正极板与隔膜一体化时,层压工艺挤压陶瓷颗粒。因此,陶瓷颗粒被转移到正极板。可以看出,当正极板与隔膜仅物理分离时,转移到正极板表面的陶瓷颗粒仍残留在正极板上。当使用这种正极板进行再循环工艺时,陶瓷颗粒会不期望地保留在回收和再循环的活性材料中。

[0128] <试验例2:未在极性溶剂中浸渍时正极板的热处理>

[0129] 以与图1的步骤S30相同的方式对图4c和4d所示的正极板进行热处理。热处理在 $550^\circ C/0.5hr$ 的条件下进行,升温速率为 $5^\circ C/min$,空气流速为 $3L/min$ 。以这种方式,将粘合剂和导电材料从正极活性材料层去除,并且将活性材料与集流体分离。

[0130] 图5是示出热处理后回收的活性材料的摄影图像。与正极板的正极集流体分离的正极活性材料看起来为黑色,白色部分为从隔膜转移并残留在正极板上的陶瓷颗粒层。即使当图5的活性材料用325目筛筛分时,数百纳米级的陶瓷颗粒被一起筛分,因此不能与活性材料分离。因此,如本公开提出的,在进行热处理步骤之前,需要进行将正极板浸渍在极性溶剂中的步骤,以作为去除陶瓷颗粒的步骤。

[0131] <试验例3:在极性溶剂中浸渍的效果1>

[0132] 对图4c和4d所示的正极板进行与图1中步骤S10相应的步骤。

[0133] 当用陶瓷颗粒涂覆隔膜时,使用通过将粘合剂、陶瓷颗粒和分散剂添加到高挥发性溶剂中而制备的涂覆溶液,以便薄且快速地干燥涂层。当将堆叠体电芯浸渍在与用于制造隔膜的极性溶剂相同的极性溶剂中时,陶瓷颗粒分离并落入极性溶剂中。在该试验例中使用的极性溶剂是丙酮。

[0134] 图6是示出在形成堆叠体电芯、浸渍在丙酮中并在其中静置预定时间之后仅物理地与隔膜分离的正极板的摄影图像。可以看出,由于陶瓷颗粒与正极板分离,电极板上出现了大量的黑色部分。

[0135] <试验例4:在极性溶剂中浸渍的效果2>

[0136] 将图4a所示的堆叠体电芯浸渍在丙酮中并进行图1的步骤S10。

[0137] 图7a是浸渍在丙酮中的堆叠体电芯的摄影图像,图7b是示出在经过预定时间之后从堆叠体电芯揭起正极板的摄影图像。与图4c和图4d不同,可以看出不存在转移有陶瓷颗粒的白色部分,因此黑色正极板与隔膜明显分离。

[0138] 图7c是完全从堆叠体电芯分离的正极板的摄影图像。与图4c和4d相比,可以看出,在最终分离的正极板的表面上出现显著减少的量的陶瓷颗粒残留物。

[0139] <试验例5:在分离后使用NCM基正极活性材料的堆叠体电芯的充电/放电测试>

[0140] 比较例1:使用新鲜的NCM基锂过渡金属复合氧化物活性材料。

[0141] 实施例1:进行本公开的方法的所有步骤,获得再循环的活性材料。特别地,参考图2描述的方法执行步骤S110、S120、S130、S140、S150和S160。首先,将堆叠体电芯浸渍在丙酮中以分离正极板,在550°C/0.5小时、升温速率为5°C/min、空气流速为3L/min的条件下热处理正极板,从而分离活性材料。用LiOH洗涤活性材料10分钟。将锂前体(LiOH)引入活性材料中,引入量使得基于原始活性材料中的锂与其它金属的摩尔比(通过电感耦合等离子体(ICP)分析),可以进一步添加0.09的摩尔比的锂,然后在750°C下进行退火15小时。然后,加入1000ppm H₃BO₃以添加硼,从而在300°C/0.5hr、2°C/min的升温速率和3L/min的空气流速的条件下进行涂覆步骤。

[0142] 实施例2:以与实施例1相同的方式回收正极活性材料,使得可以再利用正极活性材料。然而,在步骤S150中锂前体的添加量增加至0.10mol。

[0143] 实施例3:以与实施例1相同的方式回收正极活性材料。然而,在步骤S150中锂前体的添加量增加至0.11mol。

[0144] 比较例2:正极板仅与堆叠体电芯物理分离,然后以与实施例2相同的方式进行处理,但从图2描述的方法的步骤S120开始,而不执行步骤S110。

[0145] 以对应于96.25重量%的量称取根据实施例和比较例回收或制备的每种正极活性材料,并且分别以1.5重量%和2.25重量%的量称取作为导电材料的炭黑和作为粘合剂的PVDF,然后将上述成分与NMP混合以形成浆料。然后,使用各浆料获得正极,并且使用所述正极制造硬币型半电池(CHC)并且评估其电化学性能。

[0146] 图8示出了使用实施例和比较例的各活性材料评价电芯的结果。评估了随着循环重复次数的容量以确定倍率性能。用于评估的仪器是通常在实验室中使用的充电/放电测试仪。没有根据测试仪器或方法的偏差。在图8的曲线图中,横轴表示循环数,纵轴表示容量。

[0147] 测试在3-4.3V的电压条件下进行,每个半电池在0.1C/0.1C-0.33C/0.33C-0.5C/

0.1C-0.5C/1C-0.5C/2C的条件下充电/放电。形成电芯的电解质包括包含比例为3:7 (EC:EMC) 的碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 的碳酸酯类化合物,并且添加预定量的添加剂 (LiPF_6)。

[0148] 以下表1示出了各实施例和比较例的充电容量、放电容量、效率和相对于比较例1的效率。

[0149] [表1]

	比较例1	比较例2	实施例1	实施例2	实施例3
0.1C充电容量 (mAh/g)	201.71	193.40	197.86	198.08	198.96
0.1C放电容量 (mAh/g)	183.50	172.42	178.54	179.15	179.00
效率 (%)	90.97	89.15	90.23	90.44	89.96
相对于比较例1的效率 (%)	100.00	93.96	97.29	97.62	97.54

[0151] 参考图8和表1,比较例2示出比实施例1-3中的每一个的充电/放电容量低7mAh/g以上的充电/放电容量。换句话说,获得这样的结果的原因是,当转移有陶瓷颗粒的正极板仅仅与堆叠体电芯物理分离、并且仍然对具有陶瓷颗粒的分离的正极板进行本公开的方法的步骤时,与已经进行了丙酮浸渍步骤的正极板相比,陶瓷颗粒的结合比例更高。换句话说,电阻由于陶瓷颗粒而增加,导致充电/放电容量的劣化。

[0152] 由上述结果可以看出,当根据实施例1-3通过将正极板浸在丙酮中分离陶瓷颗粒时,与比较例2相比,可以提高容量实现的比例。

[0153] <试验例6:在分离后使用LC0正极活性材料的堆叠体电芯的充电/放电测试>

[0154] 比较例3:使用新鲜的LC0活性材料。

[0155] 实施例4:进行本公开的方法的所有步骤,获得回收的活性材料。具体地,参照图1描述的方法执行步骤S10、S20、S30、S40和S50。首先,将堆叠体电芯浸渍在丙酮中以分离正极板,在550°C/0.5小时、升温速率为5°C/min、空气流速为3L/min的条件下热处理正极板。将获得的活性材料用LiOH洗涤10分钟。然后,基于再循环的LC0的锂的量以对应于2mol%过量的量引入锂前体 (Li_2CO_3),并且在750°C下进行退火15小时。

[0156] 比较例4:正极板仅与堆叠体电芯物理分离,然后以与实施例4相同的方式进行处理,但从图1描述的方法的步骤S20开始,而不执行步骤S10。

[0157] 以对应于96重量%的量称取根据实施例和比较例回收或制备的每种正极活性材料中,并且分别以2重量%和2重量%的量称取作为导电材料的炭黑和作为粘合剂的PVDF,然后将上述成分与NMP混合以形成浆料。然后,使用各浆料获得正极,并且使用所述正极制造硬币型半电池 (CHC) 并且评估其电化学性能。

[0158] 图9示出了使用实施例和比较例的各活性材料评价电芯的结果。评估了随着循环重复次数的容量以确定倍率性能。用于评估的仪器是通常在实验室中使用的充电/放电测试仪。没有根据测试仪器或方法的偏差。在图9的曲线图中,横轴表示循环数,纵轴表示容量。

[0159] 测试在3-4.55V的电压条件下进行,将每个半电池在0.2C/0.2C-0.1C/0.1C-0.5C/0.2C-0.5C/1C-0.5C/2C-0.5C/1C条件下充电/放电。形成电芯的电解质包括含有比例为3:4:3 (EC:DMC:EMC) 的碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸乙甲酯 (EMC),并且添加预定量的添加剂 (LiPF_6)。

[0160] 以下表2示出了各实施例和比较例的充电容量、放电容量、效率和相对于比较例3的效率。

[0161] [表2]

			比较例 3	比较例 4	实施例 5
[0162]	CHC	0.2C 充电容量	208.67	201.44	206.60
		0.2C 放电容量	195.48	187.23	191.65
		0.2C 效率	93.67	92.94	92.76
	归一化(基于比较例 3)	0.2C 效率	100.00	95.77	98.04

[0163] 参考图9和表2,与实施例5相比,比较例4显示出较低的充电/放电容量。换句话说,获得这样的结果的原因是,当转移有陶瓷颗粒的正极板仅仅与堆叠体电芯物理分离、并且对仍然具有陶瓷颗粒的分离的正极板进行本公开的活性材料再利用方法的步骤时,与已经进行丙酮浸渍步骤的正极板相比,陶瓷颗粒的结合比例更高。换句话说,电阻由于陶瓷颗粒而增加,导致充电/放电容量的劣化。

[0164] 由上述结果可以看出,当根据实施例5将正极板浸在丙酮中分离陶瓷颗粒时,与比较例4相比,可以提高容量实现的比例。

[0165] <试验例7:测定LCO正极活性材料再利用方法的效果>

[0166] 根据实施例和比较例获得每种正极活性材料,并评估残留LiF含量、电化学性能等。

[0167] 比较例5:使用作为新鲜材料的LCO,而不是再循环的活性材料。该活性材料与比较例3不同。

[0168] 实施例6:执行图1详细描述的步骤S10、S20、S30、S40和S50。使用包括与比较例5相同的正极活性材料的正极板制造堆叠体电芯,并将其浸渍在丙酮中以分离正极板,然后在空气中在550°C/0.5小时的条件下热处理正极板。将获得的活性材料用LiOH洗涤10分钟。然后,基于再循环的LCO的锂的量以对应于2摩尔%过量的量引入锂前体(Li₂CO₃),并且在750°C下进行退火15小时。

[0169] 比较例6:仅进行本公开的活性材料再利用方法的步骤S30的热处理,以去除粘合剂和导电材料,从而分离A1集流体并回收LCO活性材料。步骤S30在与实施例6相同的条件下进行。不进行本公开的活性材料再利用方法的步骤S40的表面改性和步骤S50的晶体结构恢复。

[0170] 比较例7:在比较例6之外,还进行本公开的活性材料再利用方法的步骤S40的表面改性,以回收LCO活性材料。换句话说,仅进一步进行表面改性,不进行本公开的活性材料再利用方法的步骤S50的晶体结构恢复。在与实施例6相同的条件下进行步骤S40。

[0171] 为了确定从比较例6和7各自回收的活性材料中的残留LiF含量,通过ICP检测和分析F。在比较例6中,确定F含量为1450mg/kg。在比较例7中,确定F含量为30ppm以下。可以看出,与比较例6相比,比较例7显示回收的正极活性材料中的F含量显著降低。换句话说,通过洗涤步骤将LiF完全溶解在锂化合物水溶液中,直至通过ICP无法检测到LiF的程度。因此,可以看出步骤S40显示了去除LiF的优异效果。

[0172] 以对应于96重量%的量称取根据实施例和比较例回收或制备的每种正极活性材料,并且分别以2重量%和2重量%的量称取作为导电材料的炭黑和作为粘合剂的PVDF,然后将上述成分与NMP混合以形成浆料。然后,使用各浆料获得正极,并使用所述正极制造电

芯,并评估其电化学性能。

[0173] 图10示出了使用实施例和比较例的活性材料评价电芯的结果。评估了随着循环重复次数的容量以确定倍率性能。用于评估的仪器是通常在实验室中使用的充电/放电测试仪。没有根据测试仪器或方法的偏差。在图10的曲线图中,横轴表示循环数,纵轴表示容量。

[0174] 测试在3-4.5V的电压条件下进行,在0.2C/0.2C条件下进行初始充放电以进行化成。形成电芯的电解质包括比率为3:7(EC:EMC)的EC和EMC,并且向其添加预定量的添加剂。

[0175] 参照图10,根据比较例6再循环的活性材料(但未进行本公开的表面改性和晶体结构恢复)显示出最低的倍率性能。这是因为粘合剂和导电材料在高温热处理步骤(步骤S30)期间以 CO_2 和 H_2O 的形式去除,并且 CO_2 和 H_2O 与正极活性材料表面上的锂反应以形成 Li_2CO_3 和 LiOH ,其与粘合剂中存在的F反应以形成 LiF 或金属氟化物。此外,认为通过LCO表面上的热解形成的 Co_3O_4 导致出现了不良的电池特性。

[0176] 与比较例6相比,比较例7经历了表面改性。在比较例7中,通过洗涤除去在表面上形成的反应物。因此,认为比较例7与比较例6相比显示出更好的结果。

[0177] 与比较例7相比,实施例6经历了退火。特别地,添加 Li_2CO_3 以补充在活性材料的回收期间损失的锂,并恢复结晶度,然后进行退火。认为在工艺期间可能发生的锂不足可以得到补充,并且在再利用期间可能出现在活性材料表面上的变形结构和 Co_3O_4 可以恢复成LCO晶体结构,因此实施例6显示出与比较例5的新鲜活性材料的初始特性相比改善的结果。

[0178] 从前述内容可以看出,可以将来自正极板的活性材料恢复到活性材料可以直接再利用的水平。本公开的方法不使用有爆炸风险的溶剂,例如NMP、DMC、丙酮或甲醇等,因此显示出高安全性。此外,该方法使用简单的工艺,例如热处理、洗涤和退火,并且因此允许容易地管理该工艺并且适合大规模生产。

[0179] 图11示出了实施例和比较例各自的活性材料的X射线衍射(XRD)图谱。在XRD图谱中,横轴表示 2θ (θ) (度, $^\circ$),纵轴表示强度。XRD图谱可以使用实验室中经常使用的通用X射线衍射仪获得。例如,可以通过使用购自Rigaku Co., XG-2100的X射线衍射仪进行XRD分析。然而,没有根据测试仪器或方法的偏差。

[0180] 图11的部分(a)显示比较例5的XRD图谱,即新鲜LCO。部分(b)显示比较例6的活性材料的XRD图谱,部分(c)显示比较例7的活性材料的XRD图谱。当将(b)和(c)分别与(a)比较时,鉴定出 Co_3O_4 相。换句话说,可以看出,在步骤S30的热处理期间,在LCO的表面上形成了 Co_3O_4 。

[0181] 图11的部分(d)显示了实施例6的活性材料的XRD图谱。当将(c)与(d)比较时,可以看出 Co_3O_4 相消失,并且通过步骤S50的退火将晶体结构恢复为LCO。参照XRD图谱中衍射峰的位置,(d)的晶体结构与(a)的晶体结构相似。因此,可以看出,本公开的实施例6恢复到比较例5的新鲜活性材料的水平。因此,可以将来自堆叠体电芯的正极活性材料恢复到回收的活性材料可以直接再使用的水平。

[0182] 图12示出了实施例和比较例的活性材料的扫描电子显微镜(SEM)图像。SEM图像是通过使用实验室中经常使用的一般SEM仪器拍摄的。例如,可以使用购自HITACH Co.的s-4200。然而,没有根据测试仪器或方法的偏差。

[0183] 图12的部分(a)是比较例5的新鲜LCO的SEM图像,部分(b)是实施例6的再循环的活性材料的SEM图像。与新鲜LCO相比,实施例回收的LCO显示出相同的构造。此外,仅观察到

LCO,这表明在高温热处理期间粘合剂和导电材料被去除。因此,可以看出,当仅在空气中进行热处理时,活性材料与集流体分离,并且粘合剂和导电材料很少残留在活性材料的表面上。因此,根据本公开,可以将活性材料与集流体分离,而不使用任何复杂的方法或有害材料,因此可以以环境友好的方式回收活性材料。可以在不使用任何酸的情况下再循环活性材料,从而避免了对中和步骤或废水处理步骤的需求,由此减少了环境问题并节省处理成本。

[0184] 图13是实施例和比较例各自的活性材料的粒径分布图。粒径分布可以通过使用实验室中经常使用的一般粒径分析仪获得。例如,可以使用购自Horiba Co.的LA 950V2粒径分析仪。然而,没有根据测试仪器或方法的偏差。在图13中,横轴表示粒径(μm),纵轴表示体积%。

[0185] 实施例6和比较例6和7的所有回收的活性材料显示出与比较例5的新鲜LCO的粒径分布相似的粒径分布。表述“相似的粒径分布”意味着具有相同粒径的颗粒的体积%显示 $\pm 2\%$ 范围内的差异。因此,认为本公开的活性材料在粒径分布方面没有显著差异,并且保持基本相同的初始特性,并且因此应用了再循环的活性材料的电池示出了与使用新鲜活性材料的电池相似的特性。

[0186] 除了LCO正极活性材料外,本公开的方法还适用于NCM基正极活性材料,以获得再循环的活性材料。在对再循环的活性材料进行测试之后,可以看出,通过本公开的方法获得的再循环的活性材料与新鲜活性材料的水平相似。这将在以下试验例8中说明。

[0187] <试验例8:测定NCM基正极活性材料再利用方法的效果>

[0188] 实施例7:进行图2详细描述的步骤S110、S120、S130、S140和S150。首先,将堆叠体电芯浸渍在丙酮中以分离正极板,然后在空气中在 $550^{\circ}\text{C}/0.5$ 小时、升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、气流为 $3\text{L}/\text{min}$ 的条件下热处理正极板。将获得的活性材料用LiOH洗涤10分钟。然后,基于锂与其他金属的摩尔比(ICP分析)以对应于 0.09 摩尔%过量的量引入锂前体(Li_2CO_3),并且在 750°C 下进行退火15小时。理论上,新鲜活性材料的锂与其它金属的摩尔比显示为 $1:1$,但用于测定摩尔比的ICP仪器的平均误差为约 ± 0.05 ,优选约 ± 0.02 。为此,通过ICP测定时,原始活性材料可以显示出锂与其它金属的摩尔比为 $1 \pm 0.05:1$ 。在该试验例中,进行ICP分析,并基于由此分析的摩尔比加入锂前体。

[0189] 实施例8:在实施例7之外,还按照图2的步骤S160进行了恢复活性材料表面保护层的步骤。然后,加入 $1000\text{ppm H}_3\text{BO}_3$ 以添加硼,从而在 $300^{\circ}\text{C}/0.5\text{hr}$ 、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率和 $3\text{L}/\text{min}$ 的空气流速的条件下进行涂覆步骤。

[0190] 比较例8:使用新鲜的NCM基锂过渡金属复合氧化物代替再循环的活性材料。

[0191] 比较例9:仅进行本公开的活性材料再利用方的法步骤S130的热处理,去除粘合剂和导电材料并分离A1集流体,回收NCM基锂过渡金属复合氧化物。步骤S130在与实施例7相同的条件下进行。不进行本公开的活性材料再利用方法的洗涤步骤S140、退火步骤S150和表面涂覆步骤S160。

[0192] 比较例10:在比较例9之外,将本公开的活性材料再利用方法进行至洗涤步骤S140,以回收活性材料。换言之,对活性材料进行表面改性,但是不进行本公开的活性材料回收方法的恢复晶体结构步骤S150和表面涂覆步骤S160。步骤S140在与实施例7相同的条件下进行。

[0193] 比较例11:在比较例9之外,将本公开的活性材料再利用方法进行至恢复晶体结构步骤S150,而不进行本公开的活性材料回收方法的表面改性步骤S140,从而回收NCM基锂过渡金属复合氧化物。与实施例7不同的是,在恢复晶体结构的退火步骤中,不添加锂前体。

[0194] 比较例12:以与实施例7相同的方式,仅进行步骤S130、S140和S150。然而,与实施例7不同的是,在恢复晶体结构的退火步骤中,不添加锂前体。

[0195] 通过ICP分析实施例和比较例中各自回收或制备的正极活性材料,以确定活性材料中的锂与其它金属的比率和特定元素(例如B或W)的含量。

[0196] 此外,以对应于96.25重量%的量称取实施例和比较例中各自回收或制备的正极活性材料,并且分别以1.5重量%和2.25重量%的量称取作为导电材料的炭黑和作为粘合剂的PVDF,然后将上述成分与NMP混合以形成浆料。然后,使用每种浆料获得正极,并且使用该正极制造硬币型半电池(CHC)并且评估其电化学性能。

[0197] 进行ICP以分析活性材料中的锂与其他金属的比率,以便确定正极活性材料的锂含量是否发生任何变化,同时通过本公开的方法的步骤S130和S140进行处理。结果如下表3所示。

[0198] [表3]

	比较例 8	比较例 9	比较例 10
[0199] 活性材料中锂与其他金属的比率	0.99	0.95	0.91

[0200] 参见表3,可以看出,与比较例8相比,比较例9示出了在步骤S130的热处理之后锂/其他金属的比例降低约0.2-0.5,并且与比较例9相比,比较例10示出了在步骤S140的洗涤和干燥之后锂/其他金属的比例降低约0.2-0.5。看上去NCM基锂过渡金属复合氧化物具有相对较大的颗粒比表面积并且经历了向尖晶石结构的转变,因此示出了锂与其他金属的比率的大幅降低。因此,可以看出应当对锂缺乏进行补充。

[0201] 表3示出了通过ICP分析确定的测量结果。如前所述,ICP分析具有约 ± 0.02 的误差。因此,在使用新鲜活性材料的比较例8的情况下,锂与其它金属的比例可以小于1。因此,补充锂损失的锂前体的添加量应当对应于:基于在活性材料层中使用的原始活性材料(即,新鲜活性材料)中的锂与其它金属的比率(ICP分析出的摩尔比)的锂含量降幅。

[0202] 图14和15示出了根据实施例和比较例使用另一种NCM基活性材料评价电芯的结果。在不同的电流值下,根据循环重复次数评估容量以确定倍率性能。用于评估的仪器是在实验室中经常使用的通用充电器。没有根据测试仪器或方法的偏差。在图14和15的图中,横轴表示循环数,纵轴表示容量。

[0203] 在3-4.5V电压条件下进行测试,在0.1C/0.1C.条件下进行初始充电/放电以进行化成。构成电池的电解质包括比率为3:7(EC:EMC)的EC和EMC,并且添加预定量的添加剂。

[0204] 参照图14,当将比较例9(经历了一次热处理以进行分离(550°C/30分钟)但不进行表面改性)与比较例10(进行表面改性)比较时,进行了表面改性的比较例10显示出电极容量迅速下降。这是因为NCM基锂过渡金属复合氧化物中的Ni由于如上所述的水而转化成岩盐,导致容量下降。

[0205] 然而,当进行退火(750°C/15hr)而不进行表面改性(在比较例11的情况下)时,与比较例9相比几乎没有改善容量的效果。这是因为当不执行表面改性时,LiF残留在活性材

料表面上。在上述测试例7中,证明应当进行洗涤步骤以将LiF去除到满意的水平。

[0206] 在一次热处理之后进行热处理和表面改性时,容量增加,如比较例12所示。这是因为,虽然进行了表面改性的比较例10仅显示出了容量下降,但是当通过表面改性从活性材料去除LiF并且退火活性材料时,Ni岩盐被还原并且其结构恢复为六方晶系。

[0207] 参考图15,与比较例12相比,实施例7显示了改进的容量。与比较例12相比,在实施例7中添加了锂前体。当添加锂前体时,可以补充之前步骤中的锂损失,从而提供改进的容量。前面参考表3描述了热处理和洗涤步骤期间的锂损失。

[0208] 参考ICP分析结果(表3),以对应于基于原始正极活性材料中的锂含量的锂损失比率的量添加锂化合物。结果,当锂化合物以0.09-0.1的摩尔比添加时,通过额外的测试显示容量改善到与比较例8相同水平的容量改善效果。

[0209] 从前述内容可以看出,可以将来自正极板的活性材料回收到活性材料可以直接再利用的水平。本发明的方法不使用有爆炸风险的溶剂,例如NMP、DMC、丙酮或甲醇等,因此显示高安全性。此外,该方法使用简单的工艺,例如热处理、洗涤和退火,并且因此允许容易地管理该工艺并且适合大规模生产。

[0210] 通过ICP分析来分析根据实施例和比较例回收或制备的每种正极活性材料的特定元素的含量。

[0211] [表4]

[0212]

	B含量 (mg/kg)	W含量 (mg/kg)
比较例8	500	3100
比较例9	200	2700
比较例10	ND	200
比较例12	ND	200
实施例7	ND	200

[0213] 如比较例8所示,用于该测试的新鲜活性材料还包括B和W。参照比较例9,在热处理之后B和W的含量降低。还可以看出,根据残留物结果确定,通过后续步骤基本上完全去除了B。ND是指30ppm以下的含量。在W的情况下,在表面改性步骤期间通过洗涤除去大量的W,如比较例10所示。

[0214] 因此,取决于最初使用的活性材料的类型,在该工艺期间可能部分地损失特定元素。特别地,在表面改性步骤期间通过洗涤可以完全去除这样的元素或其少量可以保留。因此,当根据实施例7进行退火步骤时,有时难以完全恢复性能。在这种情况下,优选实施本公开所提出的额外的表面涂覆步骤(S160)。在该测试中,表面涂覆步骤包括用B和W涂覆。表面涂层可以用作正极活性材料的表面保护层。表面涂层可以是不仅补充缺乏的特定元素而且重构存在于新鲜活性材料层上的表面保护层的步骤。在该测试中使用的新鲜活性材料的情况下,表面保护层包括B-W,因此应当理解,该过程期间的锂损失不是锂与其他金属的比率1:1,而是(活性材料本身的锂+形成表面保护层的锂)与其他金属的比率。因此,在该测试中,比较例10中的锂损失0.09的摩尔比可以理解为正极活性材料中锂的含量加上形成表面保护层的锂。因此,在实施例中,锂前体的添加量使得可以补充相应的锂损失。

[0215] <试验例9:测定富Ni NCM基正极活性材料再利用方法的效果>

[0216] 比较例13:使用富Ni NCM基锂过渡金属复合氧化物的新鲜活性材料。

[0217] 实施例9:进行本公开方法的所有步骤,得到再循环的活性材料。具体地,执行图3详细描述的步骤S210、S220、S230、S240、S250、S260和S270。首先,将堆叠体电芯浸渍在丙酮中以分离正极板,然后在550°C/0.5hr、5°C/min的升温速率、3L/min的O₂流速的条件下热处理正极板。将获得的活性材料在步骤S240中洗涤两次。首先,以活性材料:洗涤溶液为1:30的比率将活性材料与洗涤溶液在300rpm/10min的条件下搅拌,通过减压过滤仅提取活性材料。此外,以活性材料:洗涤溶液为1:10的比例进行洗涤。然后,以0.11mol的量引入锂前体(Li₂CO₃),并且在750°C/5hr、3L/min的O₂流速的条件下进行本公开的正极活性材料再利用方法的步骤S250的退火。此后,进行水洗步骤S260,以除去表面上残留的锂。以活性材料:洗涤溶液为1:1的比率将活性材料与洗涤溶液在300rpm下搅拌1分钟,进行减压过滤,随后真空干燥(130°C)过夜,由此进行水洗步骤。然后,加入1000ppm H₃BO₃以添加硼,从而在300°C/0.5hr、2°C/min的升温速率和3L/min的空气流速条件下进行涂覆步骤。

[0218] 实施例10:以与实施例9相同的方式回收正极活性材料。然而,在步骤S250中添加的锂前体的量增加至0.13mol。

[0219] 实施例11:以与实施例9相同的方式回收正极活性材料。然而,在步骤S250中添加的锂前体的量增加至0.15mol。

[0220] 实施例12:以与实施例9相同的方式回收正极活性材料。然而,在步骤S250中添加的锂前体的量增加至0.17mol。

[0221] 比较例14:重复实施例9,不同之处在于不进行第二洗涤步骤,即步骤S260。

[0222] 比较例15:重复实施例10,不同之处在于不进行第二洗涤步骤,即步骤S260。

[0223] 比较例16:重复实施例11,不同之处在于不进行第二洗涤步骤,即步骤S260。

[0224] 以对应于96.25重量%的量称取各正极活性材料,分别以1.5重量%和2.25重量%的量称取作为导电材料的炭黑和作为粘合剂的PVDF,然后将上述成分与NMP混合形成浆料。然后,使用每种浆料获得正极,并且使用该正极制造硬币型半电池(CHC)并且评估其电化学性能。

[0225] 图16和图17示出了使用实施例和比较例的富Ni活性材料评价电池的结果。在不同的电流值下,根据循环重复次数评估容量以确定倍率性能。用于评估的仪器是在实验室中经常使用的通用充电器。没有根据测试仪器或方法的偏差。在图16和图17的图中,横轴表示循环数,纵轴表示容量。

[0226] 测试在3-4.3V电压条件下进行,每个半电池在0.1C/0.1C-0.33C/0.33C-0.5C/0.1C-0.5C/1C-0.5C/2C的条件下充电/放电。形成电池的电解质包括以3:7(EC:EMC)的比例含有碳酸亚乙酯(EC)和碳酸乙甲酯(EMC)的碳酸酯类化合物,并且向其中添加预定量的添加剂。

[0227] 参照图16,将比较例13的新鲜活性材料与实施例9-12进行比较。此外,下表5示出了各实施例和比较例的充电容量、放电容量和效率的结果。

[0228] [表5]

样品	充电容量 (mAh/g)	放电容量 (mAh/g)	效率 (%)
比较例 13	228.58	207.82	90.91
[0229] 实施例 9	225.01	199.44	88.63
实施例 10	226.45	203.35	89.79
实施例 11	228.41	207.22	90.7
实施例 12	227.59	205.87	90.45

[0230] 参见图16和表5,在加入锂前体时,进行退火,然后通过本公开的实施方式的二次洗涤步骤去除残留在表面上的锂前体,再循环的活性材料显示出与新鲜活性材料相同水平的充放电容量。当在工艺期间以大于锂损失的量(0.11mol)添加锂前体时,与实施例9相比,容量实现的比率增加(实施例10至实施例12)。除了初始容量之外,C倍率容量与新鲜活性材料处于相似水平。

[0231] 接下来,图17示出了样品1与比较例14-16的比较结果。在比较例14-16中,在退火之后不进行二次洗涤步骤。下表6示出了充电容量、放电容量和效率。

[0232] [表6]

样品	充电容量 (mAh/g)	放电容量 (mAh/g)	效率 (%)
比较例 13	228.58	207.82	90.91
[0233] 比较例 14	224.7	196.18	87.3
比较例 15	224.86	196.85	87.54
比较例 16	223.39	196.33	87.88

[0234] 参见图17和表6,可以看出,即使在添加锂前体之后进行退火,仍未去除残留在表面上的锂前体,与新鲜活性材料相比,回收的活性材料显示出更低比例的容量实现。当在工艺期间以大于锂损失的量(0.11mol)添加锂前体时,初始容量不变,但是在高C倍率下容量稍微增加。

[0235] 在用水洗涤表面上残留的锂前体之前和之后分析残留锂的量。以5g的量称取比较例13、实施例11和12和比较例16各自的活性材料,将其分散在100mL蒸馏水中并在300rpm以下在其中混合5分钟,然后过滤掉活性材料。在用0.1M HCl溶液滴定滤液的同时,计算pH以及从各活性材料中洗脱的LiOH的浓度以及 Li_2CO_3 的浓度。当在电极制造期间过量的LiOH溶解在溶剂(NMP)中时,溶剂被碱化。碱化的溶剂与粘合剂混合会引起浆料的凝胶化,这使得不可能制造电极。此外,由存在于电解质中少量的过量水分子产生的HF容易攻击过量的 Li_2CO_3 并使其分解,从而产生气体。因此,需要去除锂化合物,例如 Li_2CO_3 ,从而提供残留锂。

[0236] [表7]

样品	Li_2CO_3 (重量%)	LiOH (重量%)	总计 (重量%)
比较例 13	0.115	0.401	0.516
[0237] 实施例 11	0.14	0.32	0.46
实施例 12	0.187	0.301	0.489
比较例 16	0.278	0.545	0.823

[0238] 当根据比较例16不去除残留在表面上的锂时,残留锂的总含量为0.823重量%的Li。相反,可以看出,当根据本公开的实施例11和12去除残留在表面上的锂时,残留锂被控

制到与比较例13相似的水平。

[0239] 从前述内容可以看出,使用本公开的简单、环境友好且成本有效的工艺,可以从堆叠体电芯中回收并再利用正极活性材料。当使用再循环的正极活性材料制造锂二次电池时,电池性能没有问题。

[0240] 已经详细描述了本公开。然而,应当理解,在指出本公开的优选实施方式的同时,仅通过说明的方式给出详细描述和具体实例,因为在本公开范围内的各种改变和修改对于本领域技术人员而言将从该详细描述变得显而易见。

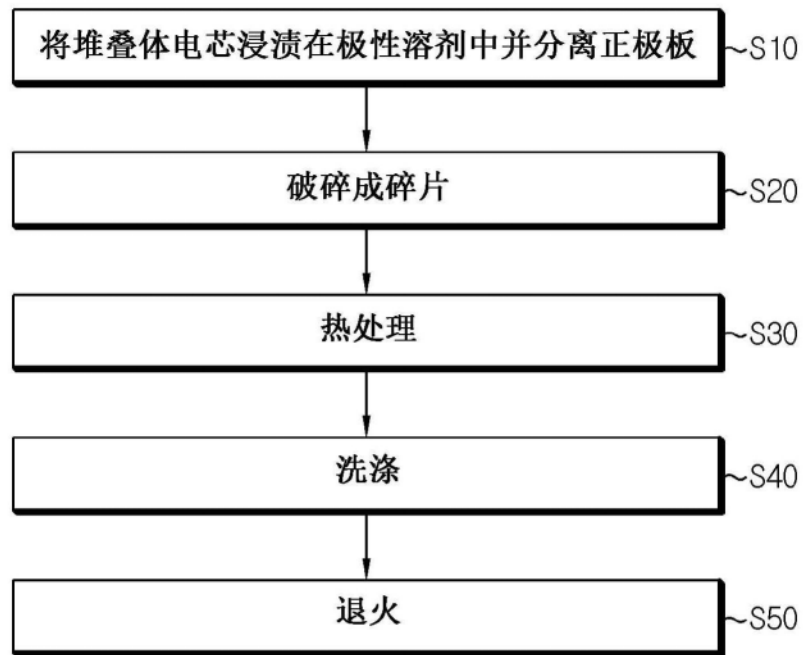


图1

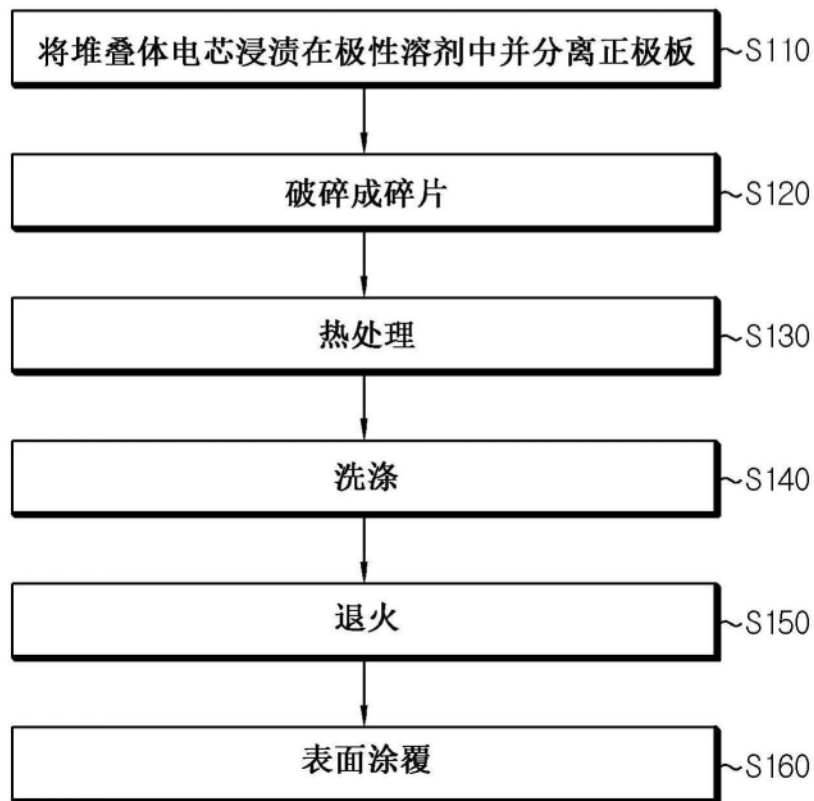


图2

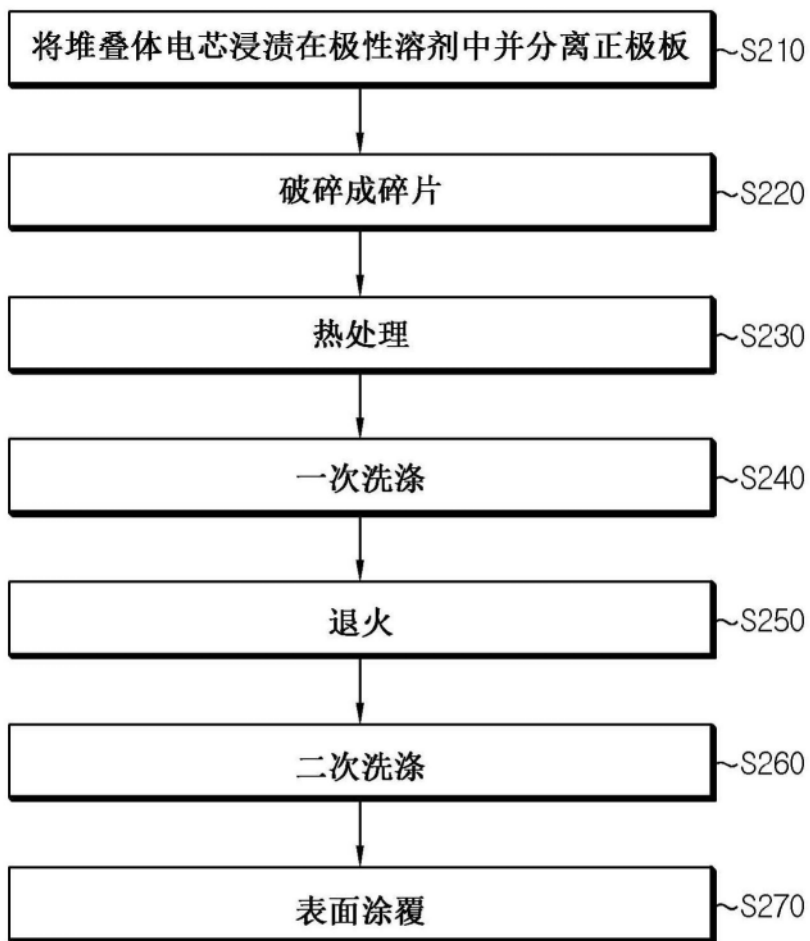


图3

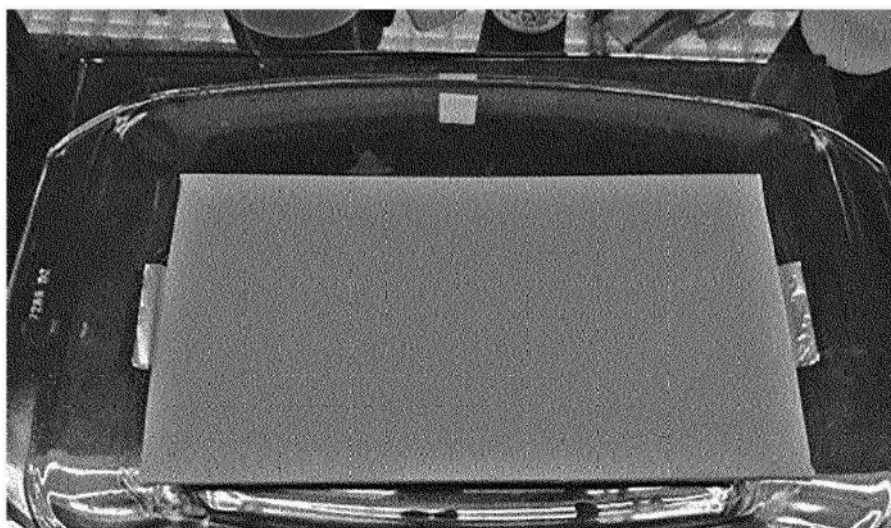


图4a

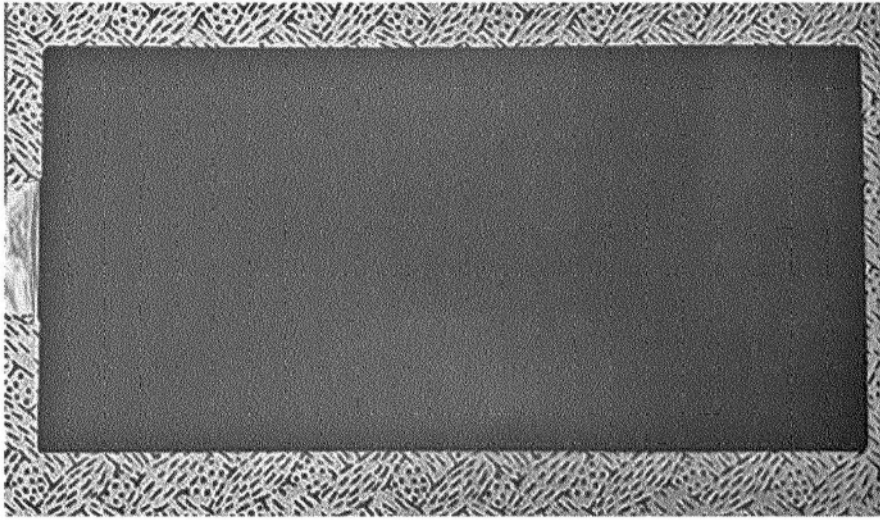


图4b

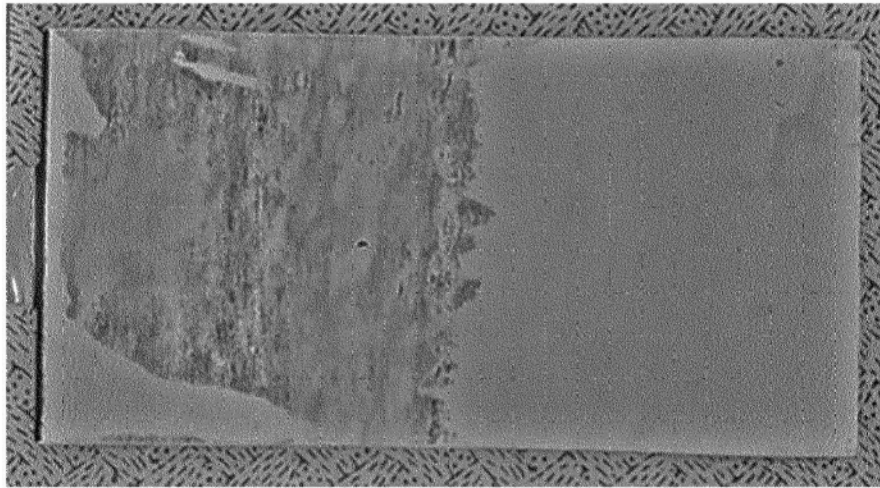


图4c

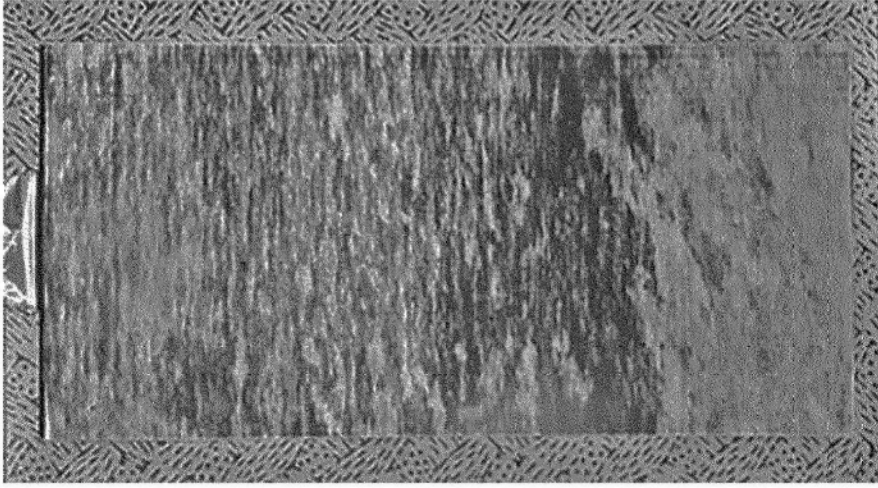


图4d

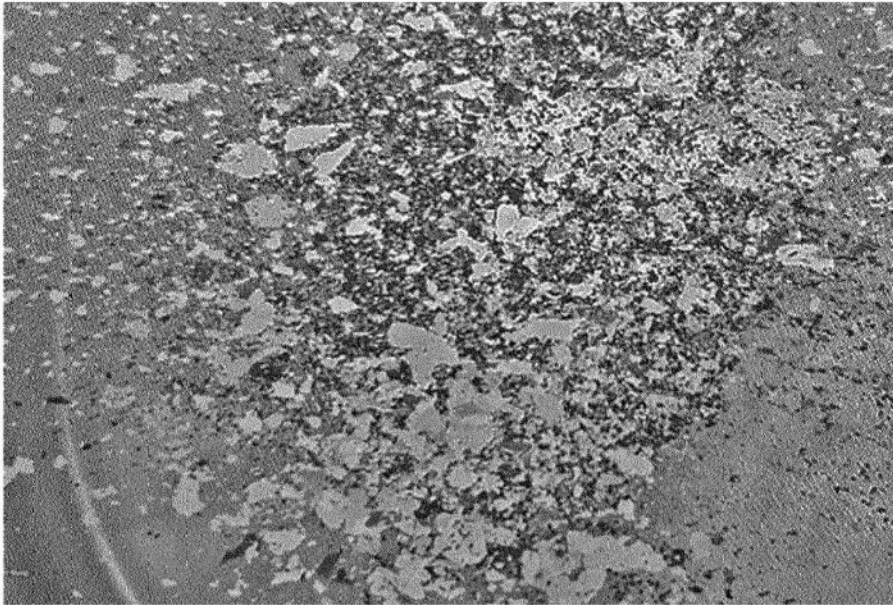


图5

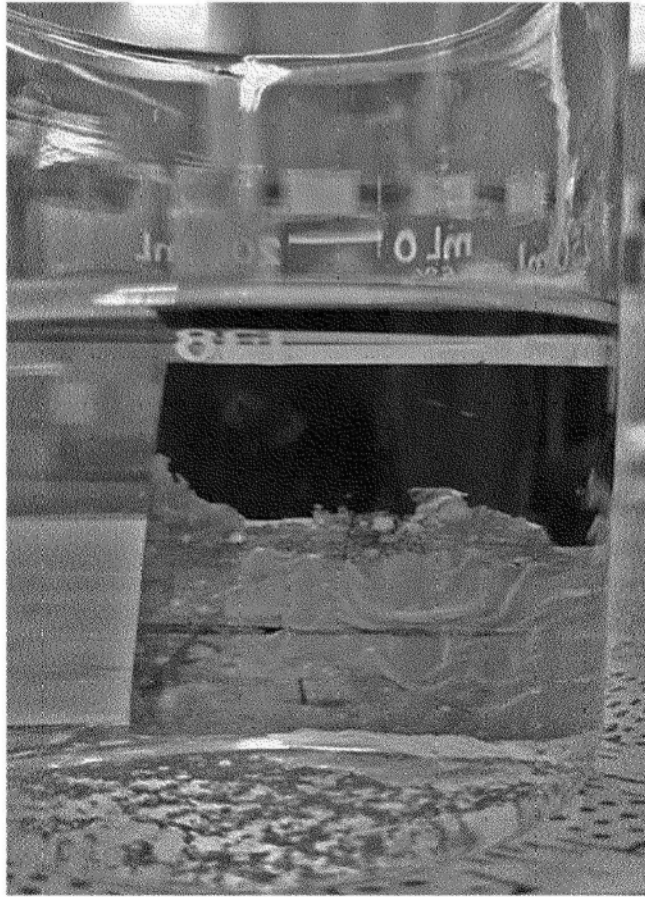


图6

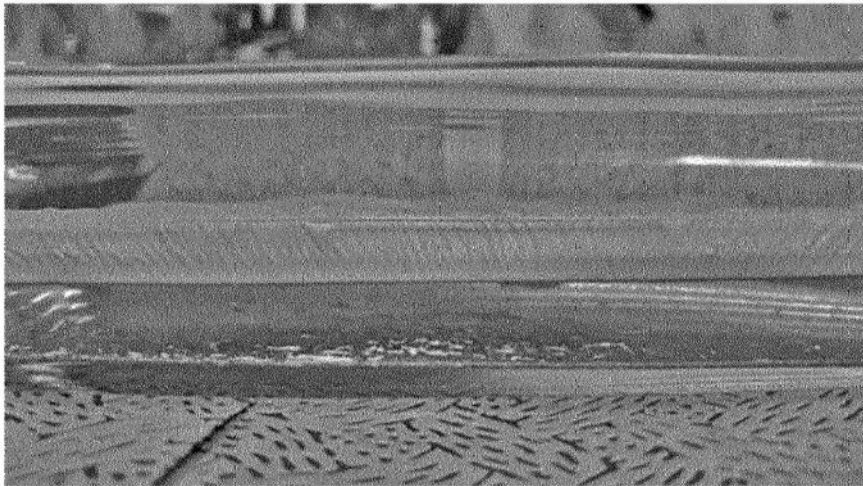


图7a

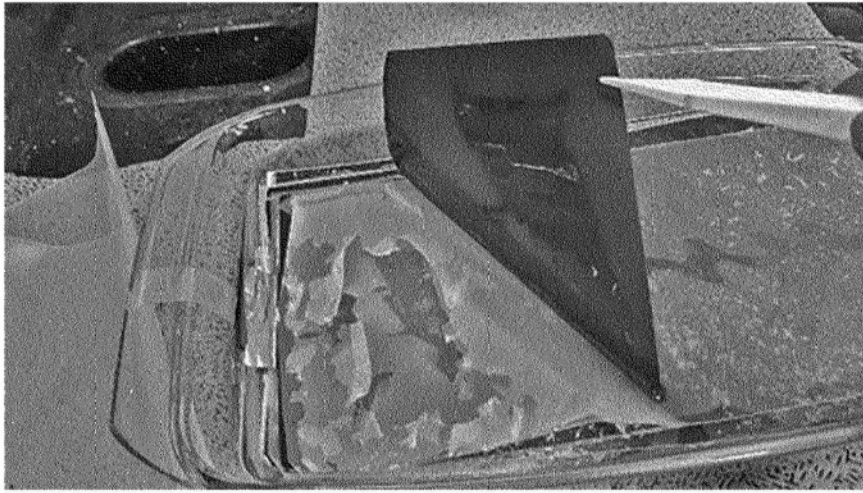


图7b

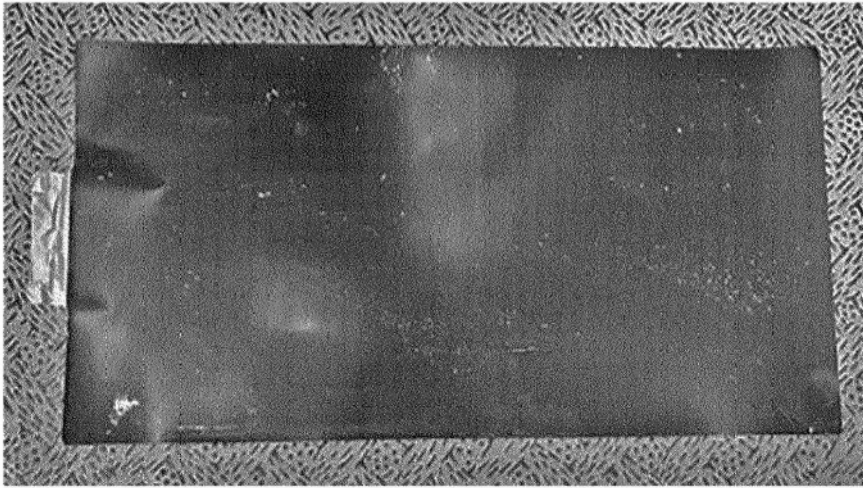


图7c

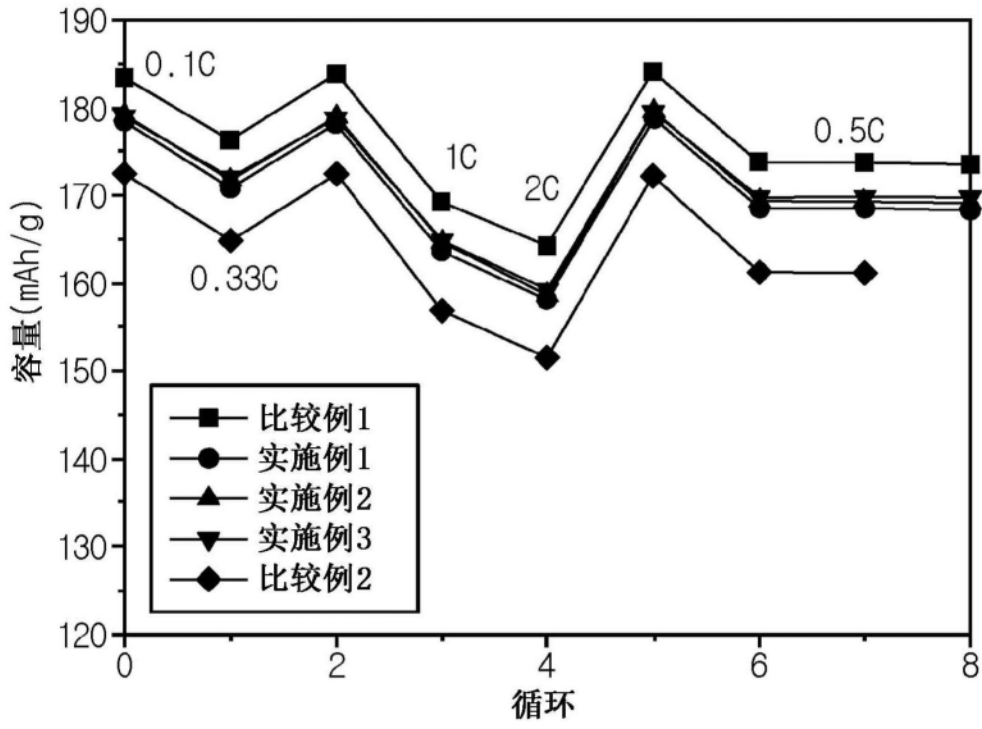


图8

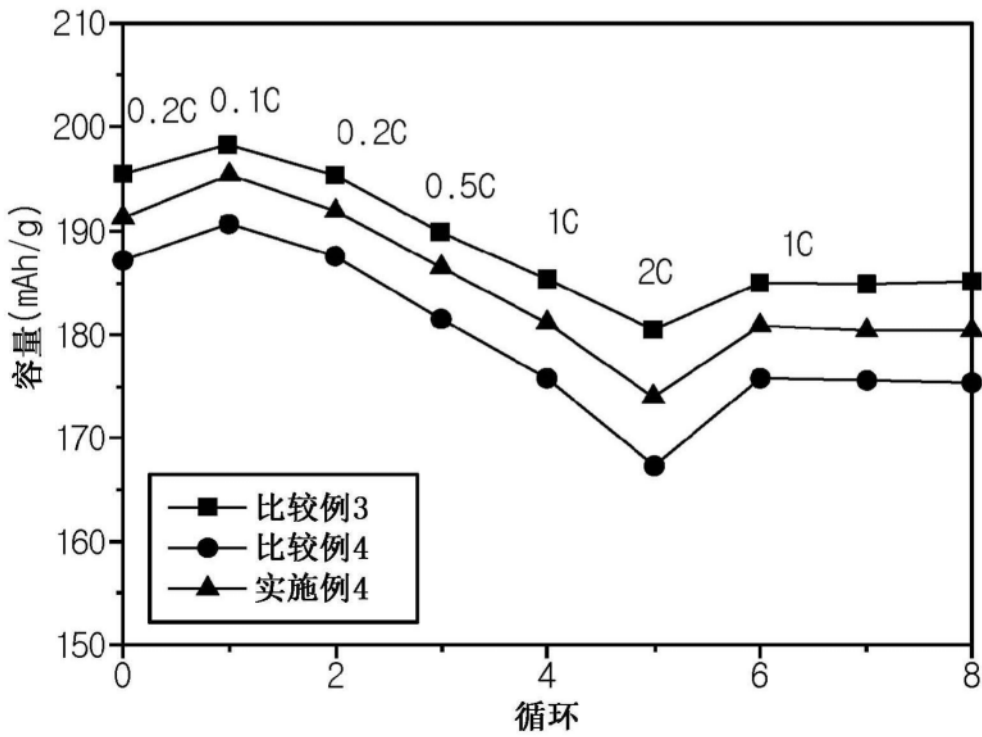


图9

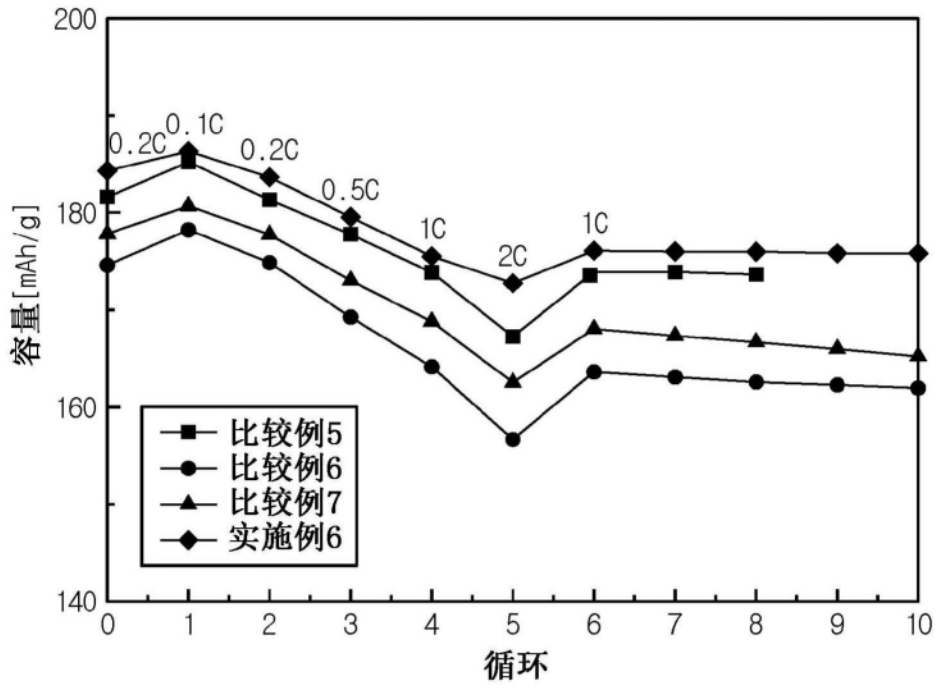


图10

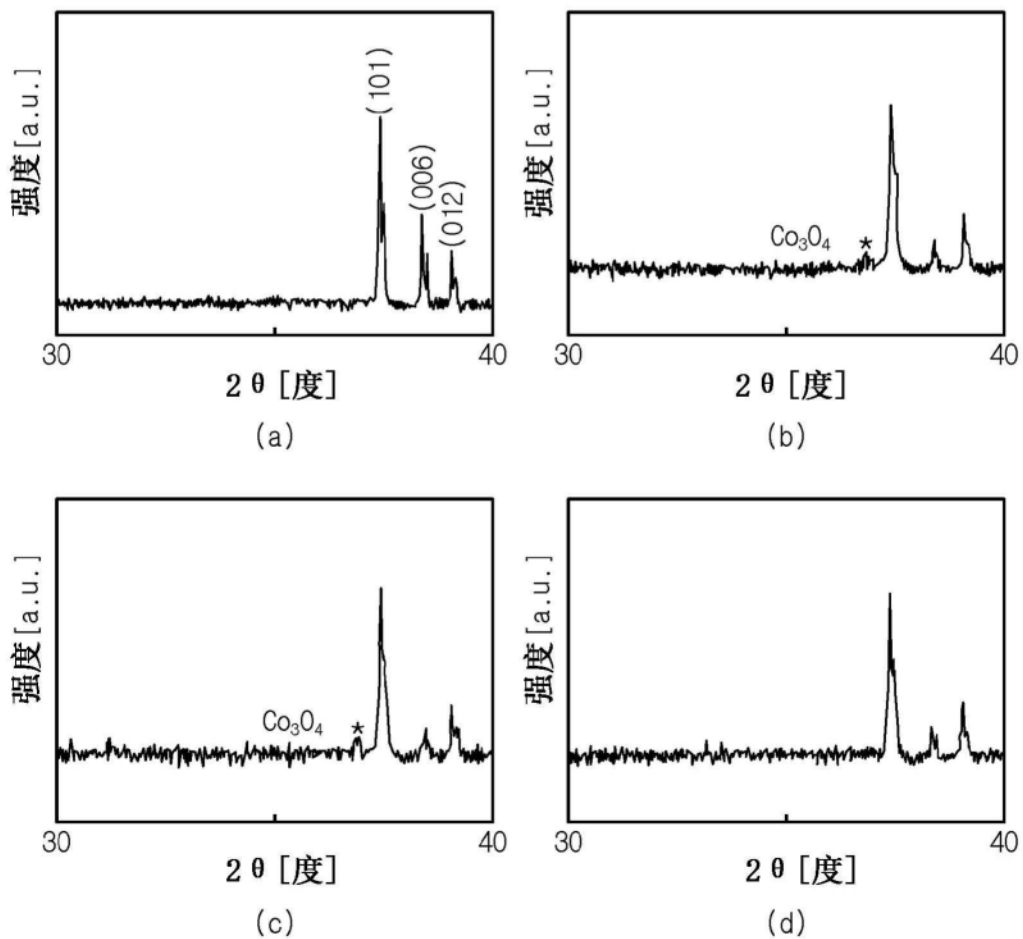


图11

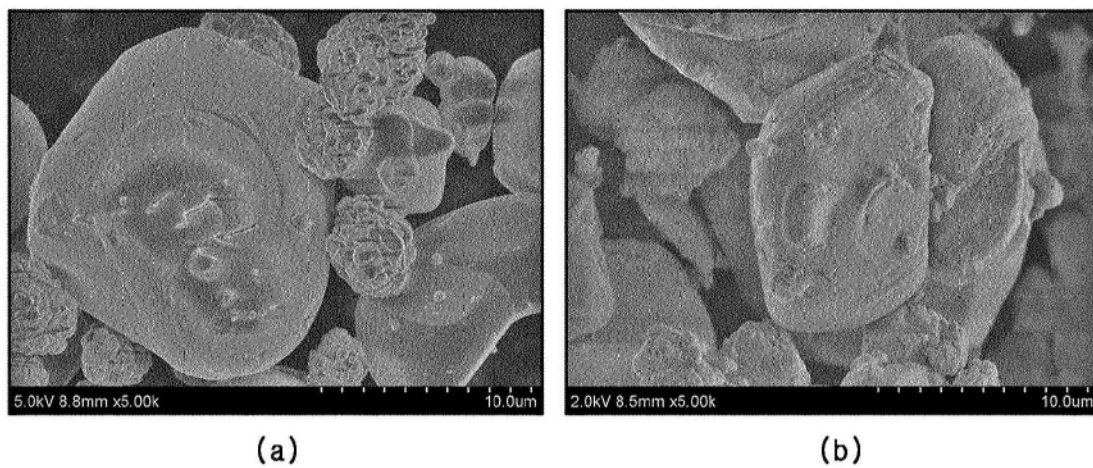


图12

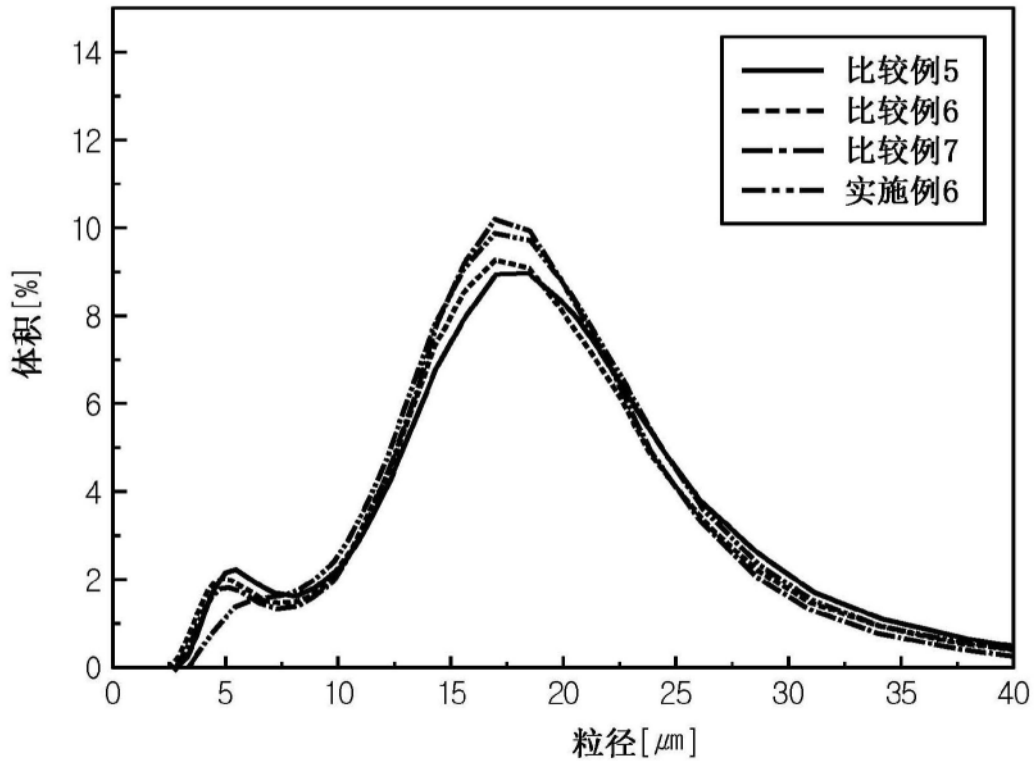


图13

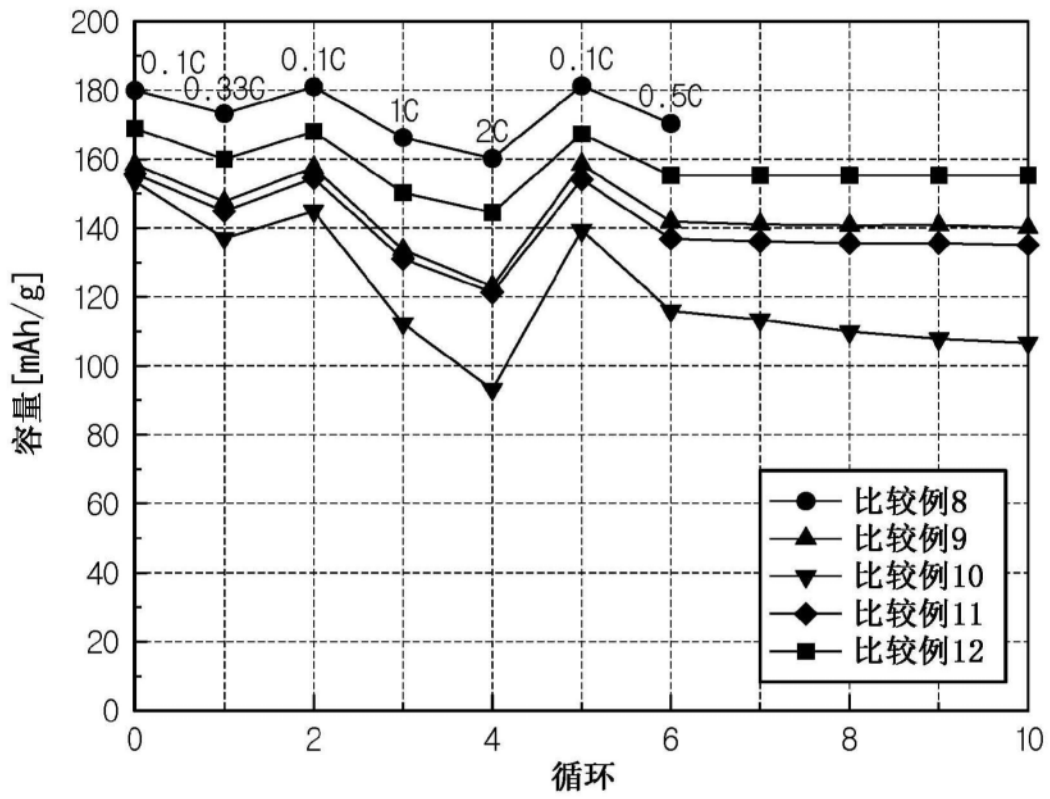


图14

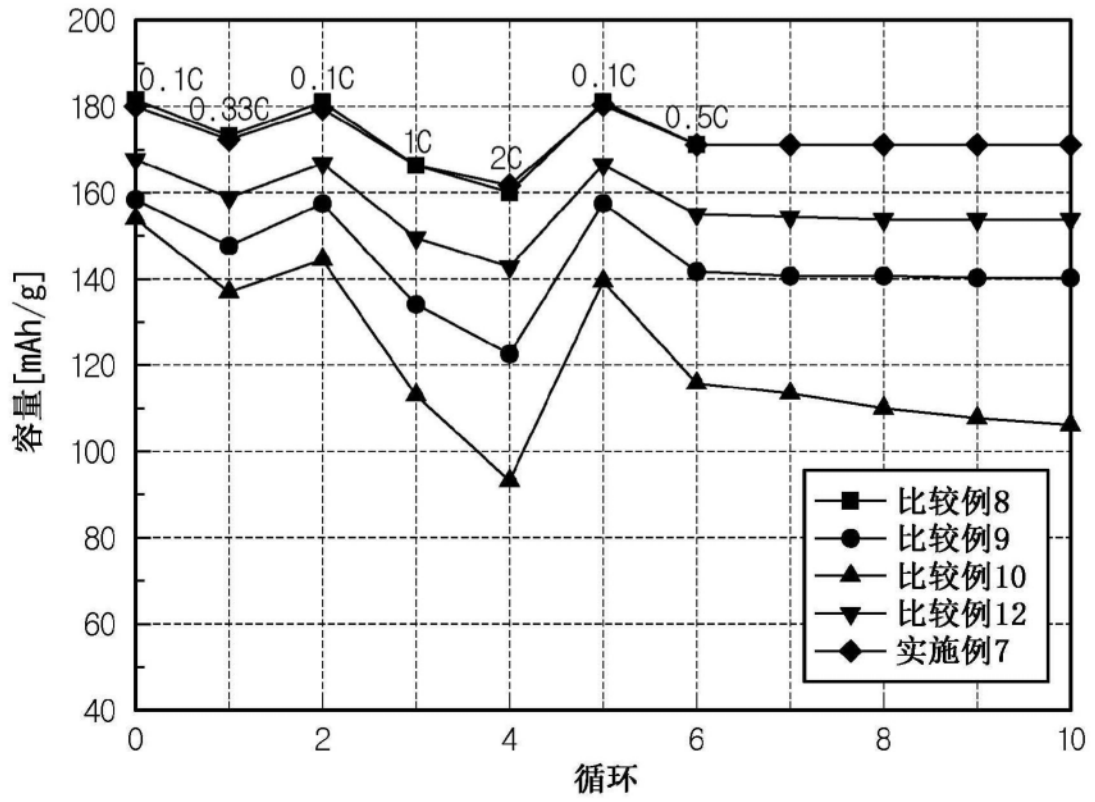


图15

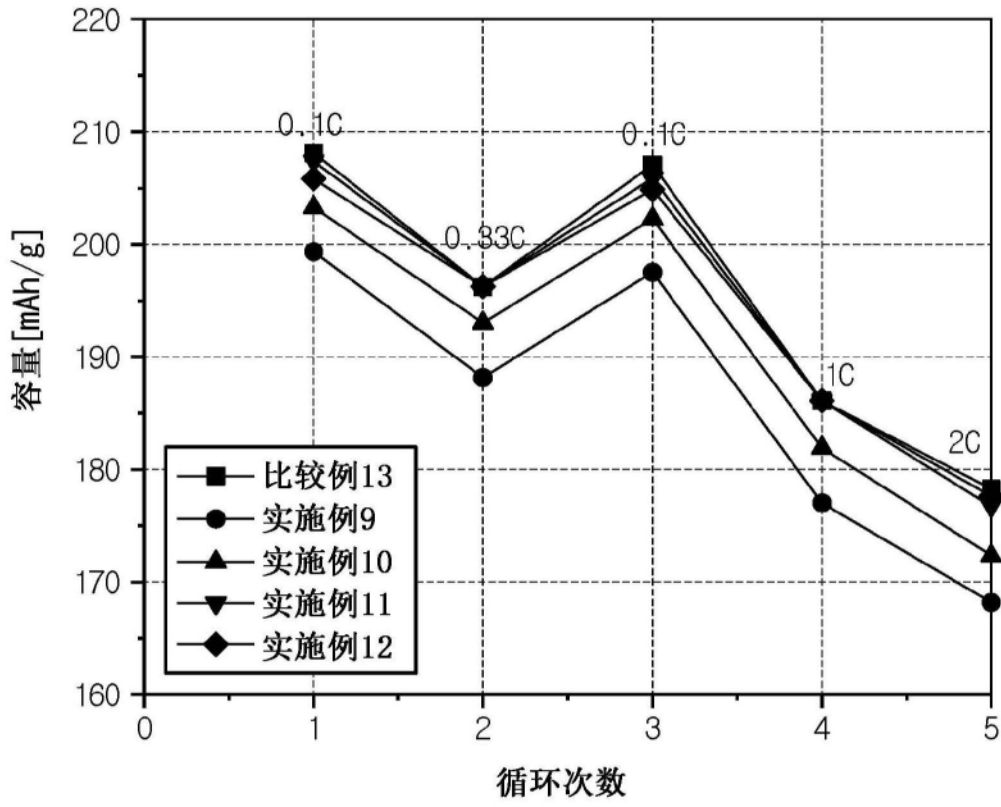


图16

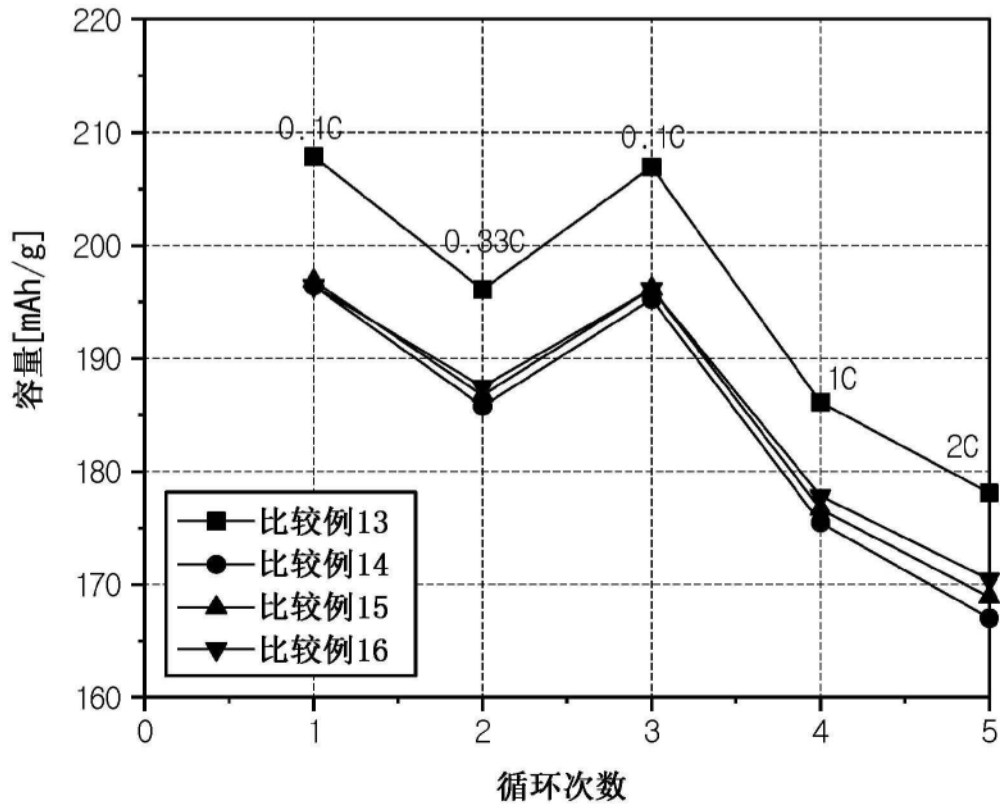


图17