



(10) 授权公告号 CN 115190868 B

(45) 授权公告日 2024.08.16

(21) 申请号 202080097668.6

(22) 申请日 2020.10.19

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115190868 A

(43) 申请公布日 2022.10.14

(30) 优先权数据

10-2020-0025135 2020.02.28 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.08.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2020/014253 2020.10.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/172688 KO 2021.09.02

(73) 专利权人 东友精细化工有限公司

地址 韩国全罗北道

(72) 发明人 金明珍 李志薰 崔凤珍

(74) 专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理有限公司 11291

专利代理师 黄志华 何月华

(51) Int.Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108193050 A, 2018.06.22

KR 102064668 B1, 2020.01.09

审查员 符淑钗

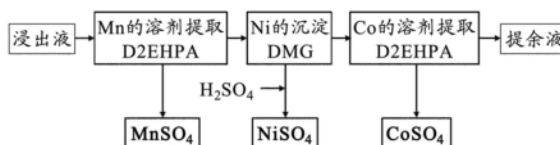
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

制造正极活性材料的前体材料和用于二次锂电池的正极活性材料的方法及由此制造的用于二次锂电池的正极活性材料

(57) 摘要

本发明提供一种通过利用废二次锂电池制备正极活性材料的前体材料的方法,提供一种制备用于二次锂电池的正极活性材料的方法,该正极活性材料包含通过所述前体材料的制备方法所制备的正极活性材料的前体材料,以及提供一种通过所述正极活性材料的制备方法所制备的用于二次锂电池的正极活性材料。

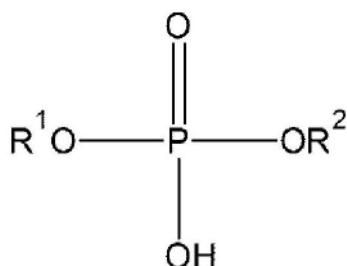


1. 一种制备正极活性材料的前体材料的方法,所述方法包括:

- 1) 通过对废锂二次电池的正极活性材料进行浸出,得到含有Mn、Ni和Co的浸出液;
- 2) 通过用第一基于磷酸的材料对所述浸出液进行一次溶剂提取,得到Mn盐,所述Mn盐包括硫酸锰;
- 3) 通过用基于脞的材料对所述一次溶剂提取的提余液进行沉淀,得到Ni盐,所述Ni盐包括硫酸镍;和
- 4) 通过用第二基于磷酸的材料对经过所述沉淀的浸出液进行二次溶剂提取,得到Co盐,所述Co盐包括硫酸钴,

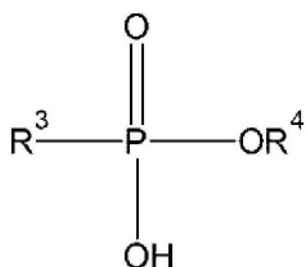
其中,所述第一基于磷酸的材料和所述第二基于磷酸的材料各自独立地包括选自由式2或式3表示的化合物的一种或多种化合物,

[式2]



在式2中, R^1 和 R^2 各自独立地表示包含或不包含杂原子的直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基,

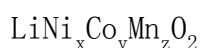
[式3]



在式3中, R^3 和 R^4 各自独立地表示包含或不包含杂原子的直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述废锂二次电池的正极活性材料包括由式1表示的正极活性材料:

[式1]



在式1中, $0 < x < 10$, $0 < y < 10$, $0 < z < 10$, 并且 $x + y + z = 10$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一基于磷酸的材料和所述第二基于磷酸的材料各自独立地包括选自二-(2-乙基己基)磷酸和2-乙基己基膦酸单2-乙基己酯的一者或多者。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述基于脞的材料包括选自二甲基乙二醇脞、二乙基乙二醇脞、二丙基乙二醇脞和乙基甲基乙二醇脞组成的组中的一者或多者。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤2)至步骤4)在酸性气氛中进行。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,

步骤2)在2至4的pH水平下进行,

步骤3) 在4至6的pH水平下进行,并且

步骤4) 在4至5.5的pH水平下进行。

7. 根据权利要求1所述的方法,还包括将硫酸添加到步骤3) 中得到的所述Ni盐中。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,通过将所述废锂二次电池粉碎、然后热处理粉碎后的废锂二次电池,得到所述废锂二次电池的正极活性材料。

制造正极活性材料的前体材料和用于二次锂电池的正极活性材料的方法及由此制造的用于二次锂电池的正极活性材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由废锂二次电池制备正极活性材料的前体材料的方法、一种由通过该方法制备的正极活性材料的前体材料制备用于锂二次电池的正极活性材料的方法、以及由该方法制备的正极活性材料。

背景技术

[0002] 由于对小型到中型电子设备(例如移动设备、笔记本电脑、无线电设备、电动车辆和电动汽车)的各种储能设备的开发和需求,对作为能源的二次电池的需求急剧增加。在这样的二次电池中,广泛使用具有高能量密度、高工作电位、长循环寿命和低自放电率的锂二次电池。

[0003] 锂二次电池通常由含有正极活性材料的正极、含有负极活性材料的负极、隔膜和电解质构成。锂二次电池是通过锂离子的嵌入/脱嵌而充电和放电的二次电池。锂二次电池具有高能量密度、高电动力和高容量的优点。因此,锂二次电池可以用于多种应用中。

[0004] 用于锂二次电池的正极活性材料包括过渡金属,包括锂和钴,这些是相对昂贵的金属。其中,众所周知,钴在全球范围内供应不稳定。因此,在回收废锂二次电池时,特别是在从废锂二次电池的正极中回收过渡金属(例如锂、钴、镍和锰)并作为原料再利用时,回收的材料可给企业带来产品价格竞争力,并为企业带来意想不到的收益。

[0005] 为了从废锂二次电池中回收和再利用过渡金属(例如锰、镍和钴),首先从废电池中分离出正极活性材料,从正极活性材料中分离出过渡金属,将得到的过渡金属精炼,精炼后的产物经过后处理过程以作为用于制备新的正极活性材料的原料而再利用。

[0006] 例如,韩国专利申请公开号10-2011-0036628公开了一种回收方法,包括从废电池中得到包括锂、镍、钴和锰的有价金属粉末,将有价金属粉末在还原气氛中用酸浸出以得到浸出液,从浸出液中得到镍、钴和锰的氢氧化物和碳酸锂(Li_2CO_3)。然而,由于不能单独分离每种过渡金属,过渡金属的使用受到限制。当过渡金属用作正极活性材料时,添加额外的过渡金属盐来调整组成以具有所想要的比例。在提取过渡金属后,需要相当多的能量和时间来去除杂质。

[0007] 此外,研究了在基于锂二次电池金属氧化物的正极活性材料再处理过程中通过沉淀和/或溶剂提取分离和回收锰、镍和钴的方法。然而,在分离和回收镍和钴时,存在提取效率差的缺点,并且由于镍和钴是以不经过额外的处理过程不能直接用作正极活性材料的前体材料的形式(例如二氧化锰和二甲基乙二肟(Ni-DMG))而被回收的,因此需要额外的过程以获得正极活性材料。

[0008] 因此,如果可以开发能够以高提取效率分离和收集过渡金属组分并能够直接将收集的过渡金属组分用于制备用于锂二次电池的活性材料的方法,则有望可以以更简单和更有效的方式回收利用废锂二次电池。

[0009] 相关技术文献(专利文献1)韩国专利申请公开号10-2011-0036628

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 本发明是鉴于相关技术中存在的问题而做出的,本发明的目的是提供一种通过以高提取效率提取其盐形式的Mn、Ni和Co中的每一者来制备正极活性材料的前体材料的方法、一种由通过该方法制备的前体材料制备用于锂二次电池的正极活性材料的方法、以及通过该方法制备的用于锂二次电池的正极活性材料。

[0012] 技术方案

[0013] 为了实现上述目的中的一者,本发明提供了一种制备正极活性材料的前体材料的方法,该方法包括:(1)通过对废锂二次电池的正极活性材料进行浸出,得到含有Mn、Ni和Co的浸出液;(2)通过用第一基于磷酸的材料对浸出液进行一次溶剂提取,得到锰盐;(3)通过用基于脲的材料对一次溶剂提取所产生的提余液进行沉淀,得到镍盐;和(4)通过用第二基于磷酸的材料对经过沉淀的浸出液进行二次溶剂提取,得到钴盐。

[0014] 本发明提供了一种制备用于锂二次电池的正极活性材料的方法,该方法通过将锂盐和通过上述前体材料制备方法所制备的正极活性材料的前体材料混合,产生由 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (其中, $0 \leq x' \leq 10, 0 \leq y' \leq 10, 0 \leq z' \leq 10$, 并且 $x' + y' + z' = 10$) 表示的正极活性材料。

[0015] 此外,本发明提供了一种通过所述正极活性材料制备方法所制备的用于锂二次电池的正极活性材料。

[0016] 有利效果

[0017] 根据本发明的制备正极活性材料的前体材料的方法可以将废锂二次电池的正极活性材料中所含的有价金属以硫酸盐的形式分离。由于有价金属是以硫酸盐的形式分离的,不需要额外的过程从回收的有价金属制备新的正极活性材料,因此回收的有价金属可以按原样用作正极活性材料的前体。

[0018] 此外,锂二次电池的正极活性材料中所含的锰、镍和钴在不同的pH范围内形成螯合物。由于螯合锰、钴和镍中的每一者的合适pH范围按锰、钴和镍的顺序升高,因此用于收集正极活性材料的常规溶剂提取按锰、钴和镍的顺序进行。然而,当按锰、钴和镍的顺序进行提取时,由于每个步骤中形成螯合物的pH差不大,因此存在必须使用已知为昂贵的常规溶剂提取材料的Cyanex 272的问题,导致提取过程的单位成本增加。为了解决该问题,根据本发明,将正极活性材料中所含组分中的每一者按锰、镍和钴的顺序分离,并通过沉淀法回收镍。因此,可以使用基于磷的材料代替Cyanex 272用于溶剂提取。因此可以解决提取过程的单位成本高的问题。

[0019] 此外,由于按锰、镍和钴的顺序提取组分,因此连续进行的处理步骤之间的pH差增大,导致提高了溶剂提取过程中金属盐的提取效率。

附图说明

[0020] 图1是根据本发明的一个实施方式的正极活性材料的前体材料的制备流程图。

具体实施方式

[0021] 本发明涉及一种制备用于锂二次电池的正极活性材料的方法,该方法包括:从废

锂二次电池的正极活性材料分别得到锰 (Mn) 盐、镍 (Ni) 盐和钴 (Co) 盐。此外,本发明涉及通过该正极活性材料的制备方法所制备的正极活性材料。

[0022] 具体地,制备用于锂二次电池的正极活性材料的前体材料的方法可以包括:(1)对废锂二次电池的含有Mn、Ni和Co的正极活性材料进行浸出以得到含有Mn、Ni和Co的浸出液;(2)对浸出液进行一次溶剂提取以得到锰盐;(3)对一次溶剂提取的提余液进行沉淀以得到镍盐;和(4)对经过沉淀的浸出液进行二次溶剂提取以得到钴盐。本发明还包括由通过该前体材料制备方法所制备的正极活性材料前体制备用于锂二次电池的正极活性材料的方法、以及通过该正极活性材料制备方法所制备的用于锂二次电池的正极活性材料。

[0023] 根据本发明的制备正极活性材料的前体材料的方法可以将废锂二次电池的正极活性材料中所含的有价金属以硫酸盐的形式分离。由于有价金属是以硫酸盐的形式分离的,不需要额外的过程从回收的有价金属制备新的正极活性材料,因此回收的有价金属可以直接用作正极活性材料的前体。

[0024] 此外,锂二次电池的正极活性材料中所含的锰、镍和钴在不同的pH范围内形成螯合物。由于螯合锰、钴和镍中的每一者的合适pH范围按锰、钴和镍的顺序升高,因此用于收集正极活性材料的常规溶剂提取按锰、钴和镍的顺序进行。然而,当按锰、钴和镍的顺序进行提取时,由于在连续步骤之间形成螯合物的pH差不大,因此存在必须使用已知为昂贵的常规溶剂提取材料的Cyanex 272的问题,导致提取过程的单位成本增加。为了解决该问题,根据本发明,按锰、镍和钴的顺序分离正极活性材料中含有的组分,并通过沉淀法回收镍。因此,无需使用Cyanex 272,可以使用基于磷的材料代替Cyanex 272用于溶剂提取。因此,可以解决溶剂提取过程单位成本高的问题。

[0025] 另外,由于按锰、镍和钴的顺序提取组分,因此连续进行的处理步骤之间的pH差增大,导致提高了溶剂提取过程中金属盐的提取效率。

[0026] 下文中,将详细描述根据本发明的制备正极活性材料的前体材料的方法、由通过前体材料制备方法所制备的前体材料制备正极活性材料的方法、以及通过正极活性材料制备方法所制备的正极活性材料。然而,本发明不限于该描述。

[0027] <制备正极活性材料的前体材料的方法>

[0028] 根据本发明的制备正极活性材料的前体材料的方法包括:(1)对废二次电池的含有Mn、Ni和Co的正极活性材料进行浸出以得到含有Mn、Ni和Co的浸出液;(2)用第一提取剂对浸出液进行一次溶剂提取以得到锰盐;(3)对一次溶剂提取的提余液用沉淀剂进行沉淀以得到镍盐;和(4)用第二提取剂对经过沉淀的浸出液进行二次溶剂提取以得到钴盐。此外,根据本发明的制备正极活性材料的前体材料的方法还可以包括回收锂盐。在该方法中,第一提取剂和第二提取剂包括基于磷酸的材料,沉淀剂包括基于肼的材料。

[0029] 特别地,在本发明中,由于与锰 (Mn) 盐得到步骤相比,具有最大最佳溶剂提取pH差的镍 (Ni) 盐得到步骤直接在锰盐得到步骤之后进行,因此Ni盐制备效率最大化。因此,通过最小化浸出液(通过溶剂提取将从该浸出液中得到Co盐)中所含的非Co组分,从而使制备昂贵的Co盐的效率最大化。

[0030] 本发明的正极活性材料的前体材料包括作为Mn盐的硫酸锰、作为Ni盐的硫酸镍和作为Co盐的硫酸钴。

[0031] (1)通过对废锂二次电池的正极活性材料进行浸出得到含有Mn、Ni和Co的浸出液

的步骤

[0032] 在本发明中,废锂二次电池正极活性材料含有Mn、Ni和Co并且由下式1表示:

[0033] [式1]

[0034] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

[0035] 在式1中,满足条件“ $0 < x < 10, 0 < y < 10$, 并且 $0 < z < 10, x+y+z=10$ ”。优选地, $x=5, y=2$, 并且 $z=3$ 。

[0036] 用于对正极活性材料进行浸出的材料可以是硫酸或过氧化氢。

[0037] 本发明的正极活性材料前体制备方法还可以包括用于得到废锂二次电池的正极活性材料的预处理过程,其中正极活性材料含有Mn、Ni和Co。预处理过程可以是在废锂二次电池粉碎步骤之后的热处理过程。

[0038] 在预处理过程中,也可以在粉碎之前进行废锂二次电池的放电步骤。在放电完成后,即使在非惰性气氛中也可以安全地进行后续的回收过程。放电可以在放电溶液中进行。蒸馏水可用作放电溶液。可以通过检查电压随时间的降低来确定放电水平。废锂二次电池中的电解质大部分在放电过程中被去除。

[0039] 粉碎可以通过研磨进行。研磨可以是机械研磨。特别地,研磨可以通过选自由辊磨、球磨、喷射研磨、行星式研磨和磨盘研磨组成的组的一种或多种方法进行。

[0040] 粉碎物可以具有 $1\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的粒度。优选地,粉碎物可以具有 $1\mu\text{m}$ 至 $7\mu\text{m}$ 的粒度。更优选地,粉碎物的粒度可以为 $2\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。

[0041] 预处理过程还可以包括在粉碎步骤之后的分级步骤。粉碎物可以通过筛分主要地分类成微电极复合粉末和其他组分(例如,正极、负极和隔膜)。因此,优选通过分级从粉碎物中收集电极复合粉末。

[0042] 预处理过程还可以包括分级步骤之后的重力分离步骤。可以使用具有水位的清洗槽来进行重力分离。通过重力分离,可以去除隔膜。此外,可以分离电极组件、隔膜和集流体。

[0043] 预处理过程还可以包括在重力分离步骤之后的磁分离步骤。当废锂二次电池含有不锈钢(SUS)时,不锈钢(SUS)通过磁分离从粉碎物中选择性地去除。

[0044] 在预处理过程中,热处理可以在磁分离步骤之后进行。可以进行热处理以去除除了正极活性材料之外的杂质。例如,可以去除废锂二次电池中包含的正极粘合剂、正极导电材料、负极活性材料、负极粘合剂、负极导电材料和软包(pouch)。热处理可以在 600°C 或更高且低于 1000°C 的温度范围内进行,优选在 700°C 至 900°C 的温度范围内,更优选在 800°C 至 900°C 的温度范围内。当热处理温度为 1000°C 或更高时,正极活性材料中的锂会被不期望地去除。

[0045] 另外,根据本发明的制备正极活性材料的前体材料的方法可包括杂质去除步骤,在该步骤中,将热处理后的预处理材料与硫酸混合,使余下的杂质、例如碳材料(负极活性材料)和铜可以被去除。

[0046] 废锂二次电池包括正极、负极、隔膜和电解质。废锂二次电池还可以包括软包。特别地,废锂二次电池可以是构造成在负极与正极之间配置有隔膜、并且隔膜设有含有电解质的电解质溶液的电池。更特别地,废锂二次电池可以是例如通过以下制造的电池:将负极、隔膜和正极以此顺序堆叠,然后卷绕或折叠该叠层,接着将卷绕或折叠的叠层放入圆柱

形或棱角状电池外壳或软包中,最后将有机电解质注入电池外壳或软包中。

[0047] 废锂二次电池的正极可以由锂金属或锂过渡金属氧化物制成。废锂二次电池的正极可以通过本领域已知的常规方法制造的正极。例如,将正极活性材料添加至溶剂并通过搅拌混合以制备浆料。如果需要,可以将粘合剂、导电材料和分散剂额外添加至浆料。然后将该浆料施加在正极集流体上,压缩并干燥以制造正极。

[0048] 正极活性材料可以包括一种或多种由式1表示的化合物:

[0049] [式1]

[0050] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

[0051] 在式1中,满足条件“ $0 < x < 10, 0 < y < 10$,并且 $0 < z < 10, x+y+z=10$ ”。优选地, $x=5, y=2$,并且 $z=3$,但 x, y 和 z 的值不限于此。

[0052] 用于正极的溶剂可以是N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、丙酮、水或其混合物。作为用于正极的导电材料,可以使用导电辅助材料,例如聚丙烯酸、乙炔黑、炉黑、石墨、碳纤维或茆。

[0053] 用于正极的粘合剂是有助于将正极活性材料的颗粒彼此结合并且有助于将正极活性材料与正极集流体结合的组分。粘合剂的实例可包括聚丙烯酸、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、磺化EPDM、丁苯橡胶(styrene butyrene rubber)、氟橡胶、其各种共聚物等。

[0054] 正极集流体可以具有约 $3\mu\text{m}$ 至约 $500\mu\text{m}$ 的厚度。正极集流体的材料没有特别限制,只要它具有高导电性并且不在电池中引起化学变化即可。例如,可以使用不锈钢、铝、镍、钛或经热处理的碳。替选地,可以使用用选自碳、镍、钛、银及其组合组成的组的材料进行表面处理的铝或不锈钢。正极集流体可以成型为在其表面上具有细微的凹凸,从而可以增加对正极活性材料的附着。正极集流体可以是膜、片、箔、网、多孔体、泡沫或非织造体的形式。

[0055] 可以通过本领域已知的常规方法制造废锂二次电池的负极。例如,将负极活性材料添加至溶剂并通过搅拌混合以制备浆料。如果需要,可以将粘合剂、导电材料和分散剂额外添加至浆料。然后将该浆料施加在负极集流体上,压缩并干燥以制造负极。

[0056] 负极活性材料可以是能够嵌入或脱嵌锂离子的碳材料、锂金属、硅或锡。优选地,负极活性材料可以是碳材料,并且碳材料的实例可以包括低结晶碳、高结晶碳等。低结晶碳的实例包括软碳和硬碳。高结晶碳的实例包括高温塑性碳,例如天然石墨、初生石墨、热解碳、基于中间相沥青的碳纤维、中间相碳微珠、中间相沥青和源自石油或煤焦油沥青的焦炭。

[0057] 用于负极的溶剂可以是N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、丙酮、水或其混合物。作为用于负极的导电材料,可以使用导电辅助材料,例如聚丙烯酸、乙炔黑、炉黑、石墨、碳纤维或茆。

[0058] 用于负极的粘合剂是有助于将负极活性材料的颗粒彼此结合以及有助于将负极活性材料与负极集流体结合的组分。粘合剂的实例可包括聚丙烯酸、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、磺化EPDM、丁苯橡胶(styrene butyrene rubber)、氟橡胶、其各种共聚物等。

[0059] 通常,负极集流体具有约 $3\mu\text{m}$ 至约 $500\mu\text{m}$ 的厚度。负极集流体的材料没有特别限制,只要它具有导电性并且不在电池中引起化学变化即可。例如,可以使用铜、不锈钢、铝、镍、

钛或经热处理的碳。替代地,可以使用用碳、镍、钛或银进行表面处理的铜或不锈钢。进一步替代地,可以使用铝镉合金。另外,与正极集流体同样,负极集流体可以成型为在其表面具有细微的凹凸,从而可以增加对负极活性材料的附着。负极集流体可以是膜、片、箔、网、多孔体、泡沫或非织造体的形式。

[0060] 虽然废锂二次电池的隔膜的种类没有特别限制,但隔膜可以是由基于聚烯烃的聚合物制成的多孔基材,该基于聚烯烃的聚合物选自自由乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物和乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物组成的组。替代地,隔膜可以是由聚合物制成的多孔基材,该聚合物选自自由聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫(polyphenylenesulfite)和聚乙烯萘组成的组。进一步替代地,隔膜可以是由无机颗粒和粘合剂聚合物的混合物制成的多孔基材。特别地,为了使锂离子供给核心单元的锂离子容易转移到外部电极,优选使用对应于由选自自由聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫(polyphenylenesulfite)、聚乙烯萘或其任意组合组成的组的聚合物制成的多孔基材的非织造隔膜。

[0061] 隔膜具有约 $0.01\mu\text{m}$ 至约 $10\mu\text{m}$ 范围内的孔径,并且具有约 $5\mu\text{m}$ 至约 $300\mu\text{m}$ 范围内的厚度。

[0062] 废锂二次电池的电解质可以是使用PEO、PVdF、PVdF-HFP、PMMA、PAN或PVAC的凝胶型聚合物电解质。替代地,电解质可以是使用PEO、聚环氧丙烷(PPO)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚环硫乙烷(polyethylene sulphide, PES)或聚醋酸乙烯酯(PVAc)的固体电解质。此外,电解质可以是使用碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯(MF)、 γ -丁内酯(γ -BL)、环丁砜、乙酸甲酯(MA)或丙酸甲酯(MP)的非水性溶液。电解质可以还包括锂盐。例如,锂盐可以是 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷锂、低级脂肪族碳酸锂或四苯基硼酸锂。

[0063] 在本申请的一个实施方式中,废锂二次电池除了隔膜之外还可以额外使用有机固体电解质和/或无机固体电解质,但本发明不限于此。当使用有机固体电解质和/或无机固体电解质时,在某些情况下,固体电解质也可以起到隔膜的作用。在这些情况下,没有必要使用上述隔膜。

[0064] 有机固体电解质可包括但不限于聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、聚乙烯醇或聚偏氟乙烯。无机固体电解质可包括但不限于选自自由 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 及其组合组成的组中的一者。

[0065] (2) 对浸出液进行一次溶剂提取以得到锰(Mn)盐的步骤

[0066] 根据本发明的正极活性材料前体制备方法包括通过用第一基于磷酸的材料对浸出液进行一次溶剂提取来提取Mn盐。一次溶剂提取可以在酸性气氛中进行,优选在2至4的pH水平下进行,更优选在3至4的pH水平下进行,最优选在约为4的pH水平下进行。

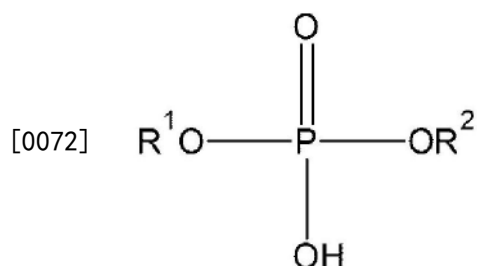
[0067] 在本发明中,锰盐包括硫酸锰(MnSO_4)。

[0068] 第一基于磷酸的材料可以是锰盐提取剂。锰盐提取剂可以包括能够在2至4的pH范围内、优选在3至4的pH范围内、更优选在4的pH水平下以80%或更高的效率提取Mn盐的材料。Mn盐的提取效率可以为80%或更高,优选为85%或更高,更优选为90%或更高。

[0069] 第一基于磷酸的材料可以包括皂化材料,并且第一基于磷酸的材料可以处于溶解在有机溶剂中的状态。

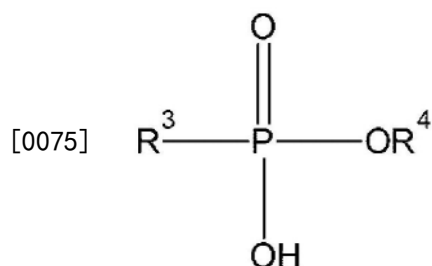
[0070] 在本发明中,第一基于磷酸的材料可以包括选自由式2或式3表示的化合物的一种或多种化合物。

[0071] [式2]



[0073] 在式2中, R^1 和 R^2 可以各自独立地为具有或不具有杂原子的 C_1 至 C_{30} 的直链或支链烷基,优选具有或不具有杂原子的 C_1 至 C_{23} 的直链或支链烷基,更优选 C_6 至 C_{10} 的直链或支链烷基,但不限于此。杂原子可以是选自氧、硫和氮的一种或多种元素的原子。

[0074] [式3]



[0076] 在式3中, R^3 和 R^4 可以各自独立地为具有或不具有杂原子的 C_1 至 C_{30} 的直链或支链烷基,优选具有或不具有杂原子的 C_1 至 C_{23} 的直链或支链烷基,更优选 C_6 至 C_{10} 的直链或支链烷基,但不限于此。杂原子可以是选自氧、硫和氮的一种或多种元素的原子。

[0077] 例如,第一基于磷酸的材料可以是选自二-(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)和2-乙基己基膦酸单2-乙基己酯(PC88A)的一种或多种材料。优选地,第一基于磷酸的材料可以是二-(2-乙基己基)磷酸。

[0078] 另外,锰盐的纯度可以为80%或更高,优选为85%或更高,更优选为88%或更高。

[0079] 一次溶剂提取可以包括在使用第一基于磷酸的材料提取之后的洗涤和反提取,其中可以使用硫酸进行洗涤和反提取。通过使用硫酸,可以得到硫酸盐形式的锰盐。

[0080] 由于想要的金属通过利用提取剂的螯合而被提取,并且在金属被提取时释放出氢离子,因此不可避免地需要进行pH调节以调节反应平衡。

[0081] 进行洗涤以去除比所想要的金属更早被提取出的杂质金属,并且进行反提取以快速提高氢离子浓度以引起提取的逆反应。提取和反提取可以由以下反应式表示。

[0082] 提取: $\text{M}^{2+}+2\text{RH}\rightarrow\text{MR}_2+2\text{H}^+$

[0083] 反提取: $\text{MR}_2+2\text{H}^+\rightarrow\text{M}^{2+}+2\text{RH}$

[0084] (3) 对溶剂提取的提余液进行沉淀以得到镍(Ni)盐

[0085] 根据本发明的正极活性材料前体制备方法包括通过使用基于脞的材料对一次溶剂提取的提余液进行沉淀来提取Ni盐。沉淀可在酸性气氛中进行,优选在4至6的pH水平下

进行,更优选在5至6的pH水平下进行,最优选在约为6的pH水平下进行。

[0086] 当镍和钴都通过溶剂提取进行提取时,由于Ni提取和Co提取是在pH水平具有小的差异下进行的,因此提取效率和提取物的纯度较低。然而,根据本发明,由于首先通过沉淀法分离Ni盐,然后通过溶剂提取法提取Co盐,因此可以提高Co的提取效率和纯度。

[0087] 此外,通过对溶剂提取的提余液进行沉淀得到Ni盐的步骤可以包括添加硫酸。

[0088] 在本发明中,镍盐包括硫酸镍(NiSO_4)。

[0089] 基于肟的材料可以是镍盐沉淀剂。沉淀剂可以包括能够在4至6的pH范围内、优选在5至6的pH范围内、更优选在6的pH水平下以80%或更高的效率提取Ni盐的材料。Ni盐的浸出效率可以为80%或更高,优选为85%或更高,更优选为90%或更高。

[0090] 例如,基于肟的材料可以是选自二甲基乙二肟(DMG)、二乙基乙二肟、二丙基乙二肟和乙基甲基乙二肟组成的组的一种或多种材料。特别地,基于肟的材料可以是二甲基乙二肟。在相关技术中,二甲基乙二肟已主要用作沉淀物中是否存在镍的指示剂。然而,在本发明中,二甲基乙二肟用于对含镍浸出液进行沉淀以分离镍盐。

[0091] 基于肟的材料可以以留在溶剂提取的提余液中的镍的摩尔的2倍至4倍的摩尔比添加,优选以2.2倍的摩尔比添加。

[0092] 另外,镍盐的纯度可以为90%或更高,优选为95%或更高,更优选为99%或更高。

[0093] (4) 对经过沉淀的浸出液进行二次溶剂提取以得到钴(Co)盐的步骤

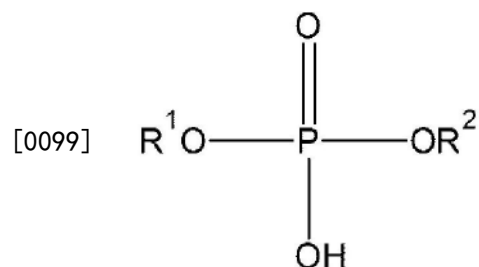
[0094] 根据本发明的正极活性材料前体制备方法包括通过用第二基于磷酸的材料对经过沉淀的浸出液进行二次溶剂提取来提取Co盐。二次溶剂提取可以在酸性气氛中进行,优选在4至5.5的pH水平下进行,更优选在4至5的pH水平下进行,最优选在约为5的pH水平下进行。

[0095] 在本发明中,钴盐包括硫酸钴(CoSO_4)。

[0096] 第二基于磷酸的材料可以是钴浸出剂。第二基于磷酸的材料可以包括能够在4至5.5的pH范围内,优选在4至5的pH范围内,更优选在约为5的pH水平下以80%或更高的效率提取Co盐的材料。Co盐的提取效率可以为80%或更高,优选85%或更高,更优选90%或更高。第二基于磷酸的材料可以包括皂化材料。

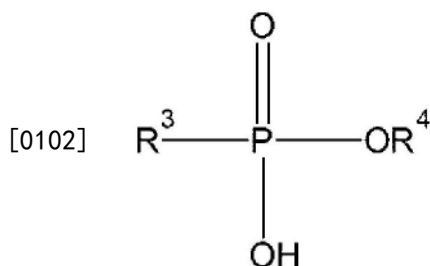
[0097] 在本发明中,第二基于磷酸的材料可以包括选自式2或式3表示的化合物的一种或多种化合物。

[0098] [式2]



[0100] 在式2中, R^1 和 R^2 可以各自独立地为具有或不具有杂原子的 C_1 至 C_{30} 的直链或支链烷基,优选具有或不具有杂原子的 C_1 至 C_{23} 的直链或支链烷基,更优选 C_6 至 C_{10} 的直链或支链烷基,但不限于此。杂原子可以是选自氧、硫和氮的一种或多种元素的原子。

[0101] [式3]



[0103] 在式3中, R^3 和 R^4 可以各自独立地为具有或不具有杂原子的 C_1 至 C_{30} 的直链或支链烷基, 优选具有或不具有杂原子的 C_1 至 C_{23} 的直链或支链烷基, 更优选 C_6 至 C_{10} 的直链或支链烷基, 但不限于此。杂原子可以是选自氧、硫和氮的一种或多种元素的原子。

[0104] 例如, 第二基于磷酸的材料可以是选自二-(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)或2-乙基己基膦单2-乙基己酯(PC88A)的一种或多种材料。优选地, 第二基于磷酸的材料可以是二-(2-乙基己基)磷酸。特别地, 与Cyanex 272(已知为用于溶剂提取的常规钴提取剂)相比, 二-(2-乙基己基)磷酸相对便宜, 从而降低了工艺成本。

[0105] 另外, 钴盐的纯度可以为90%或更高, 优选为95%或更高, 更优选为99%或更高。

[0106] 二次溶剂提取可以包括在使用第二基于磷酸的材料提取之后的洗涤和反提取, 其中可以使用硫酸进行洗涤和反提取。通过使用硫酸, 可以得到硫酸盐形式的钴盐。

[0107] <制备用于锂二次电池的正极活性材料的方法>

[0108] 本发明提供了一种制备锂二次电池的正极活性材料的方法, 该方法通过将锂盐与通过根据本发明的正极活性材料前体的制备方法所制备的正极活性材料前体混合而得到由 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (其中, $0 \leq x' \leq 10, 0 \leq y' \leq 10, 0 \leq z' \leq 10$, 并且 $x' + y' + z' = 10$)表示的正极活性材料。

[0109] 根据本发明所制备的正极活性材料没有特别限制, 只要该材料包括镍盐、钴盐或锰盐。正极活性材料可以是包含镍、钴和锰中的至少两者的二元正极活性材料, 或者是包含镍、钴和锰的三元正极活性材料。

[0110] 本发明的锂二次电池正极活性材料的制备方法除了使用根据本发明所制备的正极活性材料前体以外, 可以按照已知的方法进行。

[0111] <用于锂二次电池的正极活性材料>

[0112] 此外, 本发明提供一种锂二次电池正极活性材料, 其是通过根据本发明的正极活性材料制备方法制备的。本发明的锂二次电池正极活性材料除了使用根据本发明所制备的正极活性材料前体以外, 可以按照已知的方法制备。

[0113] 本发明的实施例

[0114] 将参考下面描述的实施例更详细地描述本发明。这些实施例旨在更详细地描述本发明, 但本发明的范围不受这些实施例的限制。

[0115] [实施例1]

[0116] 将从废锂二次电池分离的900kg NCM 523(一种正极材料)通过研磨粉碎至具有 $2\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 的粒度。将得到的粉末与硫酸溶液反应6小时或更长时间, 从而得到含有Li、Mn、Co、Ni的浸出液。在该实施例中, 按以下顺序进行提取: Mn盐、Ni盐和Co盐。

[0117] 首先, 为了从含有Li、Mn、Co和Ni的浸出液中提取Mn, 将作为进料溶液的浸出液的pH水平调节为4。作为提取剂, 使用煤油稀释的D2EHPA的1M溶液(50%皂化)。作为洗涤溶液,

使用0.25M硫酸。作为反提取剂,使用2M硫酸。将进料溶液、提取剂、洗涤溶液和反提取剂分别以33mL/min的流速、66mL/min的流速、13mL/min的流速和13mL/min的流速供应至混合沉降器装置。因此,通过按此顺序进行的提取、洗涤和反提取进行溶剂提取。在反提取过程后,得到高纯度硫酸锰溶液。

[0118] 然后将由Mn溶剂提取产生的提余液调节为具有6的pH水平,然后以相对于Ni的2.2倍摩尔比添加二甲基乙二肟(DMG)。滤出沉淀并将滤液用于Co溶剂提取。将沉淀硫酸盐化以得到高纯度硫酸镍。

[0119] 将从中分离出Ni的滤液经历Co溶剂提取。将滤液调节为具有5.0的pH水平,将经pH调节的滤液用作进料溶液。提取剂为煤油稀释的D2EHPA的1M溶液(50%皂化),使用0.25M硫酸作为洗涤溶液,使用2M硫酸作为反提取剂。将进料溶液、洗涤溶液和反提取剂分别以50mL/min的流速、7mL/min的流速、7mL/min的流速供应至混合沉降器装置。因此,通过按此顺序进行的提取、洗涤和反提取进行溶剂提取。在反提取过程后,得到高纯度硫酸钴溶液。

[0120] 图1示出根据本实施例的从废锂二次电池制备正极活性材料的前体的过程。本实施例的各步骤中所得的材料的提取效率和纯度示于表1中。

[0121] [实施例2]

[0122] 以与上述实施例1和对比例1相同的方式得到含有Li、Mn、Co和Ni的浸出液。以与上述实施例1相同的方式得到硫酸锰溶液后,得到硫酸镍。

[0123] 除了使用PC88A作为提取剂之外,以与上述实施例1相同的方式进行钴盐提取以得到硫酸钴溶液。

[0124] 实施例2的各步骤中得到的正极活性材料前体的提取效率和纯度示于下表1中。

[0125] [对比例1]

[0126] 将900kg NCM 523(一种从废锂二次电池分离的正极材料)通过研磨粉碎。将得到的正极活性材料粉末与硫酸溶液反应6小时或更长时间,从而得到含有Li、Mn、Co、Ni的浸出液。在本对比例中,按以下顺序进行提取:Mn盐、Co盐和Ni盐。

[0127] 为了从含有Li、Mn、Co和Ni的浸出液中提取Mn盐,使用D2EHPA 1M(50%皂化)作为溶剂提取剂,0.2M至0.25M硫酸溶液作为洗涤溶液,2M硫酸溶液作为反提取剂。使用混合沉降器装置以提取、洗涤和反提取的顺序进行操作。反提取后,得到硫酸锰溶液。

[0128] 对Mn提取后得到的提余液进行后续的Co溶剂提取操作。Co提取在使用Cyanex 272 1M(50%皂化)、0.2M至0.25M硫酸溶液作为洗涤溶液、2M硫酸溶液作为反提取剂的条件下进行。使用混合沉降器装置以提取、洗涤和反提取的顺序进行操作。反提取后,得到硫酸钴溶液。

[0129] 对Co提取后得到的提余液进行Ni溶剂提取操作。Ni提取在使用D2EHPA 1M(60%皂化)、0.2M至0.25M硫酸溶液作为洗涤溶液、2M硫酸溶液作为反提取剂的条件下进行。使用混合沉降器装置以提取、洗涤和反提取的顺序进行操作。反提取后,得到硫酸镍溶液。

[0130] 对比例1的各步骤中得到的正极活性材料前体的提取效率和纯度示于下表1中。

[0131] [对比例2]

[0132] 以与实施例1和对比例1相同的方式得到含有Li、Mn、Co和Ni的浸出液。接下来,以下述方式得到Mn盐、Ni盐和Co盐。

[0133] 将浸出液调节为具有2.5的pH水平,并在浸出液的温度保持在80℃的同时添加

KMnO_4 。在这种情况下, KMnO_4 的摩尔数与 Mn 的摩尔数相同。反应约 1 小时后, 通过过滤收集沉淀以得到 MnO_2 。

[0134] 将通过 Mn 沉淀得到的上清液调节至 5.0 的 pH 水平, 将上清液的温度保持在 80°C , 并向其中加入 DMG。在这种情况下, DMG 的使用量是 Ni 量的两倍。反应 1 小时后, 通过过滤收集沉淀以得到 Ni-DMG 。

[0135] 对 Ni 提取后剩余的提余液进行后续的 Co 溶剂提取操作。 Co 提取在使用煤油稀释的 Cyanex 272 1M (50% 皂化)、0.2M 至 0.25M 硫酸溶液作为洗涤溶液、2M 硫酸溶液作为反提取剂的条件下进行。使用混合沉降器装置以提取、洗涤和反提取的顺序进行操作。反提取后, 得到硫酸钴溶液 (CoSO_4)。

[0136] 在对比例 2 的各步骤中得到的正极活性材料前体的提取效率和纯度示于下表 1 中。

[0137] [对比例 3]

[0138] 除了钴盐提取和镍盐提取的顺序改变, 对比例 3 以与上述实施例 1 相同的方式进行。即, 以 Mn 盐、 Co 盐和 Ni 盐的顺序进行提取。

[0139] 对比例 3 的各步骤中得到的正极活性材料前体的提取效率和纯度示于下表 1 中。

[0140] [表 1]

[0141]

实施例 1			
提取顺序	(1) Mn	(2) Ni	(3) Co
使用的材料	D2EHPA	DMG	D2EHPA
产物	MnSO ₄	NiSO ₄	CoSO ₄
提取效率	82%	90%	95%
纯度	88%	99.95%	99.60%
实施例 2			
提取顺序	(1) Mn	(2) Ni	(3) Co
使用的材料	D2EHPA	DMG	PC88A
产物	MnSO ₄	NiSO ₄	CoSO ₄
提取效率	83%	90%	87%
纯度	88%	99.93%	99.50%
对比例 1			
提取顺序	(1) Mn	(2) Co	(3) Ni
使用的材料	D2EHPA	Cyanex 272	D2EHPA
产物	MnSO ₄	CoSO ₄	NiSO ₄
提取效率	81%	87%	74%
纯度	88.20%	99.40%	93.60%
对比例 2			
提取顺序	(1) Mn	(2) Ni	(3) Co
使用的材料	KMnO ₄	DMG	Cyanex 272
产物	MnO ₂	Ni-DMG	CoSO ₄
提取效率	80%	89%	81%
纯度	99.20%	99.94%	91.55%
对比例 3			
提取顺序	(1) Mn	(2) Co	(3) Ni
使用的材料	D2EHPA	D2EHPA	DMG
产物	MnSO ₄	CoSO ₄	NiSO ₄
提取效率	82%	72%	68%
纯度	88%	74%	99.93%

[0142] 参见表1,当以与本发明的任何实施例相同的顺序进行处理时,正极活性材料的前体材料以Mn硫酸盐、Ni硫酸盐和Co硫酸盐的形式得到,它们能直接用作正极活性材料前体。

此外,发现每种产物的提取效率和纯度均高于80%。

[0143] 另一方面,在提取顺序与本申请不同的对比例1和对比例3的情况下,可以得到硫酸盐形式的产物,但镍盐或钴盐的提取效率为80%或更低。另一方面,在提取顺序与本发明的方法相同、但未使用本发明中使用的提取剂的对比例2的情况下,不能得到硫酸盐形式的产物。

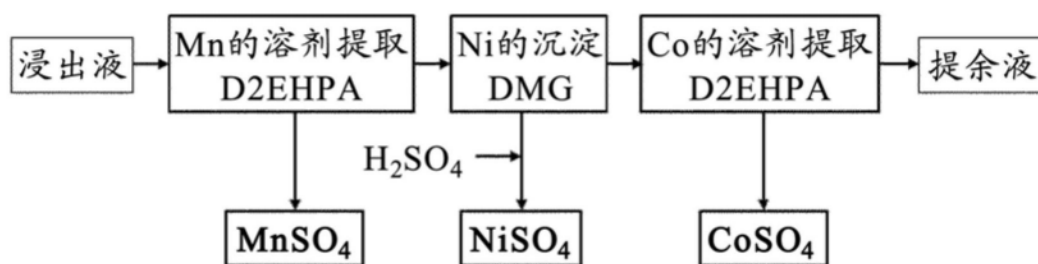


图1