

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 221**

21 Número de solicitud: 202390061

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

12.05.2022

30 Prioridad:

17.08.2021 CN 202110944649

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.11.2024

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)**

No. 6 Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui

528137 District Foshan, Guangdong CN;

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.3%) y**

**HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.
(33.3%)**

72 Inventor/es:

HU, Haijun;

XIE, Yinghao;

LI, Aixia;

ZHANG, Xuemei y

LI, Changdong

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

54 Título: **Método para reciclar el material de cátodo de batería de litio**

57 Resumen:

La presente invención describe un método para reciclar un material de cátodo de batería de litio. El método prepara un material de cátodo ternario monocristalino al someter una lámina de electrodo positivo a lixiviación con álcali para la eliminación de litio y la sinterización con suplementación de litio de dos etapas. En el método, el aluminio residual en la lámina de electrodo positivo se disuelve mediante una disolución de hidróxido de sodio, y el litio en el material de cátodo entra en la disolución durante la disolución del aluminio, de manera que se libera un potencial iónico en el material de cátodo; se lava un residuo para evitar la contaminación con iones de sodio, después se seca, y se deja reaccionar con litio metálico y sulfuro de litio bajo calentamiento, de modo que cambian las redes cristalinas del material; un producto después de la suplementación de litio de primera etapa se sinteriza directamente con una fuente de litio en una atmósfera de oxígeno (suplementación de litio de segunda etapa) para obtener aglomerados de material de cátodo ternario monocristalino, en el que se controlan un método de sinterización y una temperatura de sinterización; y los aglomerados se trituran, después se lavan para eliminar el litio residual en la superficie, y se secan para obtener un material de cátodo ternario monocristalino, que tiene el rendimiento similar al del material de cátodo monocristalino sintetizado inicialmente.

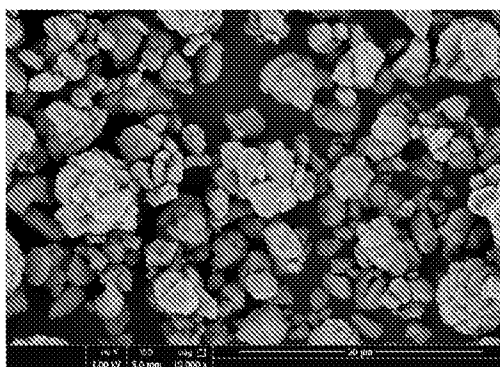


FIG. 3

ES 2 986 221 A2

DESCRIPCIÓN

Método para reciclar el material de cátodo de batería de litio

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención pertenece al campo técnico del reciclaje de baterías de litio, y específicamente se refiere a un método para reciclar un material de cátodo de batería de litio.

ANTECEDENTES

10 El material de cátodo ternario se ha convertido en uno de los materiales de cátodo más importantes para las baterías de ion de litio (LIB) debido a su rendimiento de alta capacidad y alto costo, y se usa ampliamente en dispositivos electrónicos portátiles tales como teléfonos móviles, fuentes de alimentación móviles, y ordenadores portátiles. Además, con el desarrollo continuo de la industria automotriz de nuevas energías, la demanda del mercado de las LIB está aumentando. Después de casi 30 años de desarrollo, las tecnologías de producción y ensamblaje de diversos componentes en LIB y, las tecnologías de uso y mantenimiento de LIB, están bastante maduras. Con el uso cada vez mayor de las LIB, también ha aumentado la cantidad de las LIB desechadas. En una LIB desechada, el colector de corriente y la capa de material activo tienen la relación integral más grande y el valor económico más alto, y por lo tanto su recuperación es muy importante.

15 Un material activo de electrodo positivo de LIB ternaria es principalmente $\text{LiNi}_x\text{CO}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (en la que $x + y + z = 1$). Un electrodo positivo de LIB se fabrica de la siguiente manera: mezclando completamente un material activo de electrodo positivo (óxido de metal de transición de litio (LTMO)), una pequeña cantidad de un aditivo conductor (generalmente negro de acetileno), y un aglutinante orgánico, y revistiendo uniformemente la mezcla resultante en un colector de corriente de papel de aluminio para formar el electrodo positivo. Durante un procedimiento de ciclo de una batería, la eflorescencia de partículas secundarias, la caída continua de voltaje, y la degradación estructural de una fase laminar a una fase de espinela darán lugar a ciclos de vida cortos, baja estabilidad térmica, disolución de metales de transición, y reacciones secundarias tales como una reacción de interfaz entre un material y un electrolito, y estos problemas conducirán a una serie de comportamientos de macrofallos de la batería, tal como una rápida atenuación de la capacidad del material, mayor resistencia interna, consumo de electrolito, película interfacial engrosada, y disminución del comportamiento de seguridad, lo que acortará el ciclo de vida del material.

20 Industrialmente, los principales métodos de reciclaje para una LIB ternaria de desecho incluyen actualmente el procedimiento de pirólisis y el procedimiento húmedo. El procedimiento de pirólisis logra el reciclaje de un material de batería a través de un tratamiento térmico, que es relativamente simple, pero tiene una baja tasa de recuperación y es fácil que cause contaminación medioambiental. El procedimiento húmedo logra el reciclaje de un material de batería a través de lixiviación, purificación y separación a baja temperatura, lo cual es complicado.

25 Por lo tanto, es muy necesario proporcionar un método de regeneración directo de material de cátodo ternario para resolver los problemas técnicos anteriores.

SUMARIO DE LA INVENCION

35 La presente invención pretende solucionar al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior. Debido a esto, la presente invención proporciona un método para reciclar un material de cátodo de batería de litio. En el método, una lámina de electrodo positivo se somete a eliminación de impurezas, eliminación de litio, y sinterización con suplementación de litio de dos etapas para obtener un material de cátodo ternario monocristalino, que tiene un rendimiento similar al del material de cátodo sintetizado inicialmente.

40 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para reciclar un material de cátodo de una batería de litio, que comprende las siguientes etapas:

S1: someter una lámina de electrodo positivo de una batería de litio ternaria de desecho a lixiviación selectiva en una disolución de hidróxido de sodio, llevar a cabo la separación sólido-líquido (SSL) para obtener un licor de lixiviación y un residuo de lixiviación, y lavar y secar el residuo de lixiviación para obtener un residuo de lixiviación seco;

45 S2: mezclar el residuo de lixiviación seco con litio reductor, y calentar la mezcla resultante en una atmósfera inerte para obtener un material suplementado con litio de primera etapa; y

S3: mezclar el material suplementado con litio de primera etapa con una fuente de litio, someter la mezcla resultante a calcinación en una atmósfera de oxígeno para obtener un material suplementado con litio de segunda etapa, y triturar, lavar, secar, y tamizar el material suplementado con litio de segunda etapa para obtener un material de cátodo monocristalino regenerado;

50 en el que el litio reductor es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en litio metálico y sulfuro de litio.

En algunas realizaciones de la presente invención, en S1, el secado se lleva a cabo a 80-120°C durante 5 h a 24 h.

- En algunas realizaciones de la presente invención, antes de S1, el método incluye además: desmontar la batería de litio ternaria de desecho, recolectar la lámina de electrodo positivo, y remojar la lámina de electrodo positivo en un disolvente orgánico para obtener una lámina de electrodo positivo sin impurezas. El disolvente orgánico se usa para eliminar el electrolito residual en la lámina de electrodo positivo, que también puede disolver un aglutinante, eliminando así también el aglutinante.
- En algunas realizaciones de la presente invención, el disolvente orgánico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en *N*-metilpirrolidona, *N,N*-dimetilacetamida, carbonato de propileno, 1,3-dioxolano, carbonato de dimetilo, y carbonato de etilo y metilo.
- En algunas realizaciones de la presente invención, en S1, la disolución de hidróxido de sodio tiene una concentración de 0,5-8,0 mol/l; y preferiblemente, una relación sólido a líquido de la lámina de electrodo positivo a la disolución de hidróxido de sodio es 0,1 a 50 g/l.
- En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, en S1, la lixiviación se lleva a cabo a 20-90°C.
- En algunas realizaciones de la presente invención, en S1, el carbonato de sodio se añade al licor de lixiviación, y después se lleva a cabo la SSL para obtener carbonato de litio, que puede usarse como fuente de litio en S3.
- En algunas realizaciones de la presente invención, en S2, una relación másica del residuo de lixiviación seco al litio reductor es 100:(0,01-0,5).
- En algunas realizaciones de la presente invención, en S2, el gas inerte es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, helio, y argón.
- En algunas realizaciones de la presente invención, en S2, el calentamiento se lleva a cabo a 200-600°C; y preferiblemente, el calentamiento se lleva a cabo durante 0,5-8 h.
- En algunas realizaciones de la presente invención, en S3, la fuente de litio puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de litio y carbonato de litio.
- En algunas realizaciones de la presente invención, en S3, en la mezcla del material suplementado con litio de primera etapa y la fuente de litio, una relación de una masa molar total de níquel, cobalto, y manganeso a una masa molar de litio es 1:(1,05-1,10).
- En algunas realizaciones de la presente invención, en S3, la calcinación comprende: calcinar primero a 400-700°C durante 4-12 h, y después a 700-900°C durante 5-40 h.
- En algunas realizaciones de la presente invención, en S3, el lavado se lleva a cabo durante 5-60 min.
- En algunas realizaciones de la presente invención, en S3, el secado se lleva a cabo a 80-120°C, y además, el secado se lleva a cabo durante 5-24 h.
- Según una implementación preferida de la presente invención, la presente invención tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:
1. La presente invención prepara un material de cátodo ternario monocristalino sometiendo una lámina de electrodo positivo a lixiviación con álcali para la eliminación de litio y sinterización con suplementación de litio de dos etapas. En el método, el aluminio residual en la lámina de electrodo positivo se disuelve con una disolución de hidróxido de sodio, y el litio en el material de cátodo entra en la disolución durante la disolución del aluminio, de manera que se libera un potencial iónico en el material de cátodo; se lava un residuo para evitar la contaminación con iones de sodio, después se seca, y se deja reaccionar con litio metálico y sulfuro de litio bajo calentamiento, de modo que cambian las redes cristalinas del material; un producto después de la suplementación de litio de primera etapa se sinteriza directamente con una fuente de litio en una atmósfera de oxígeno (suplementación de litio de segunda etapa) para obtener aglomerados de material de cátodo ternario monocristalino, en el que se controlan un método de sinterización y una temperatura de sinterización; y los aglomerados se trituran, después se lavan para eliminar el litio residual en la superficie, y se secan para obtener un material de cátodo ternario monocristalino.
 2. La presente invención prepara un material de cátodo monocristalino mediante sinterización. Mediante la sinterización, las partículas fragmentadas en el material de cátodo de desecho se vuelven a fundir y cristalizar con una fuente de litio para obtener un material de cátodo monocristalino con un rendimiento similar al del material de cátodo sintetizado inicialmente. El método puede evitar muchos problemas tales como la contaminación medioambiental y el procedimiento complicado causado por los métodos húmedo y de pirólisis para reciclar un material de cátodo de batería.
- BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS
- La presente invención se describe adicionalmente a continuación con referencia a los dibujos y ejemplos que se acompañan.

La FIG. 1 es un diagrama esquemático que ilustra un flujo de procedimiento del Ejemplo 1 de la presente invención.

La FIG. 2 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del material de cátodo monocristalino preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención, a un aumento de 50.000; y

5 La FIG. 3 es una imagen de SEM del material de cátodo monocristalino preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención, a un aumento de 10.000.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

10 Los conceptos y efectos técnicos de la presente invención se describen clara y completamente a continuación junto con ejemplos, para permitir que los objetivos, características y efectos de la presente invención se entiendan completamente. Aparentemente, los ejemplos descritos son simplemente unos pocos de todos los ejemplos de la presente descripción. Todos los demás ejemplos obtenidos por el experto en la técnica basados en los ejemplos de la presente descripción sin esfuerzos creativos deben caer dentro del alcance de protección de la presente invención.

Ejemplo 1

15 Se proporcionó un método para reciclar un material de cátodo NCM622 de desecho, y como se muestra en la FIG. 1, un procedimiento específico fue como sigue:

(1) Eliminación de materia orgánica: se desmontó una batería de litio ternaria de desecho, y se extrajo una lámina de electrodo positivo y se remojó en NMP para eliminar el electrolito y el aglutinante que quedaban en la lámina de electrodo positivo.

20 (2) Lixiviación con NaOH: según una relación sólido a líquido de 10 g/l, la lámina de electrodo positivo remojada se sometió a lixiviación selectiva a 90°C en una disolución de hidróxido de sodio 1,0 mol/l, y después de que se disolvió completamente la hoja de aluminio residual, se llevó a cabo la SSL para obtener un licor de lixiviación y un residuo de lixiviación; y se añadió carbonato de sodio al licor de lixiviación, y después se llevó a cabo la SSL para obtener carbonato de litio, que podría usarse como fuente de litio para la suplementación de litio de segunda etapa.

(3) Lavado con agua de primera etapa: el residuo de lixiviación se lavó con agua pura.

25 (4) Secado de primera etapa: el residuo de lixiviación lavado con agua se secó a 110°C durante 24 h.

(5) Suplementación de litio de primera etapa: después de que el residuo de lixiviación seco se mezcló completamente con sulfuro de litio en una relación molar de 100:0,1, la mezcla resultante se calentó a 600°C durante 5 h en una atmósfera de nitrógeno.

30 (6) Suplementación de litio de segunda etapa: después de que se completó la suplementación de litio de primera etapa, según una relación de una masa molar total de níquel, cobalto, y manganeso a una masa molar de litio de 1:1,08, se añadió carbonato de litio, y la mezcla resultante se sinterizó primero a 700°C durante 5 h en una atmósfera de oxígeno, y después a 900°C durante 5 h.

(7) Lavado con agua de segunda etapa: se trituró un material sinterizado y después se lavó con agua pura durante 5 min.

35 (8) Secado de segunda etapa: después de completar el lavado con agua de segunda etapa, el material resultante se secó a 120°C durante 24 h, se tamizó, y después se sometió a eliminación de hierro con un eliminador de hierro para obtener el material de cátodo monocristalino NCM622.

40 La FIG. 1 y la FIG. 2 son imágenes de SEM del material de cátodo monocristalino preparado en este ejemplo a aumentos de 50.000 y 10.000, respectivamente, y se puede ver en las figuras que la superficie de la partícula monocristalina es relativamente lisa y tiene poco micropolvo y daños.

La Tabla 1 muestra la comparación del rendimiento electroquímico del material de cátodo monocristalino preparado en este ejemplo y el material de cátodo monocristalino NCM622 sintetizado inicialmente. El rendimiento electroquímico se evaluó en un intervalo de voltaje de 3 V a 4,4 V.

Tabla 1

	Capacidad de descarga específica inicial a 0,8 C (mAh/g)	Retención después de 100 ciclos a 0,8 C (%)
Ejemplo 1	173,5	95,3
NCM622 sintetizado inicialmente	175,2	96,7

Se puede ver a partir de la Tabla 1 que el rendimiento del material de cátodo regenerado en el Ejemplo 1 es similar al del material de cátodo monocristalino NCM622 sintetizado inicialmente.

Ejemplo 2

5 Se proporcionó un método para reciclar un material de cátodo NCM523 de desecho, y un procedimiento específico fue como sigue:

(1) Eliminación de materia orgánica: se desmontó una batería de litio ternaria de desecho, y se extrajo una lámina de electrodo positivo y se remojó en una mezcla de NMP y EMC para eliminar el electrolito y el aglutinante que quedaban en la lámina de electrodo positivo.

10 (2) Lixiviación con NaOH: según una relación sólido a líquido de 15 g/l, la lámina de electrodo positivo remojada se sometió a lixiviación selectiva a 80°C en una disolución de hidróxido de sodio 2,0 mol/l, y después de que se disolvió completamente la hoja de aluminio residual, se llevó a cabo la SSL para obtener un licor de lixiviación y un residuo de lixiviación; y se añadió carbonato de sodio al licor de lixiviación, y después se llevó a cabo la SSL para obtener carbonato de litio, que podría usarse como fuente de litio para la suplementación de litio de segunda etapa.

15 (3) Lavado con agua de primera etapa: el residuo de lixiviación se lavó con agua pura.

(4) Secado de primera etapa: el residuo de lixiviación lavado con agua se secó a 120°C durante 20 h.

(5) Suplementación de litio de primera etapa: después de que el residuo de lixiviación seco se mezcló completamente con litio metálico en una relación másica de 100:0,05, la mezcla resultante se calentó a 200°C durante 3 h en una atmósfera de nitrógeno.

20 (6) Suplementación de litio de segunda etapa: después de que se completó la suplementación de litio de primera etapa, según una relación de una masa molar total de níquel, cobalto, y manganeso a una masa molar de litio de 1:1,05, se añadió carbonato de litio, y la mezcla resultante se sinterizó primero a 500°C durante 5 h en una atmósfera de oxígeno, y después a 800°C durante 10 h.

25 (7) Lavado con agua de segunda etapa: se trituró un material sinterizado y después se lavó con agua pura durante 10 min.

(8) Secado de segunda etapa: después de completar el lavado con agua de segunda etapa, el material resultante se secó a 120°C durante 20 h, se tamizó, y después se sometió a eliminación de hierro con un eliminador de hierro para obtener el material de cátodo monocristalino NCM523.

30 La Tabla 2 muestra la comparación del rendimiento electroquímico del material de cátodo monocristalino preparado en este ejemplo y el material de cátodo monocristalino NCM523 sintetizado inicialmente. El rendimiento electroquímico se evaluó en un intervalo de voltaje de 3 V a 4,4 V.

Tabla 2

	Capacidad de descarga específica inicial a 0,5 C (mAh/g)	Retención después de 300 ciclos a 0,5 C (%)
Ejemplo 2	163,9	96,7
NCM523 sintetizado inicialmente	165,6	98,0

35 Se puede ver a partir de la Tabla 2 que el rendimiento del material de cátodo regenerado en el Ejemplo 2 es similar al del material de cátodo monocristalino NCM523 sintetizado inicialmente.

Ejemplo 3

Se proporcionó un método para reciclar un material de cátodo NCM811 de desecho, y un procedimiento específico fue como sigue:

40 (1) Eliminación de materia orgánica: se desmontó una batería de litio ternaria de desecho, y se extrajo una lámina de electrodo positivo y se remojó en una mezcla de DMAC y NMP para eliminar el electrolito y el aglutinante que quedaban en la lámina de electrodo positivo.

- 5 (2) Lixiviación con NaOH: según una relación sólido a líquido de 20 g/l, la lámina de electrodo positivo remojada se sometió a lixiviación selectiva a 70°C en una disolución de hidróxido de sodio 3,0 mol/l, y después de que se disolvió completamente la hoja de aluminio residual, se llevó a cabo la SSL para obtener un licor de lixiviación y un residuo de lixiviación; y se añadió carbonato de sodio al licor de lixiviación, y después se llevó a cabo la SSL para obtener carbonato de litio, que podría usarse como fuente de litio para la suplementación de litio de segunda etapa.
- (3) Lavado con agua de primera etapa: el residuo de lixiviación se lavó con agua pura.
- (4) Secado de primera etapa: el residuo de lixiviación lavado con agua se secó a 120°C durante 24 h.
- 10 (5) Suplementación de litio de primera etapa: después de que el residuo de lixiviación seco se mezcló completamente con sulfuro de litio en una relación másica de 100:0,2, la mezcla resultante se calentó a 500°C durante 8 h en una atmósfera de nitrógeno.
- (6) Suplementación de litio de segunda etapa: después de que se completó la suplementación de litio de primera etapa, según una relación de una masa molar total de níquel, cobalto, y manganeso a una masa molar de litio de 1:1,10, se añadió hidróxido de litio, y la mezcla resultante se sinterizó primero a 500°C durante 4 h en una atmósfera de oxígeno, y después a 850°C durante 9 h.
- 15 (7) Lavado con agua de segunda etapa: se trituró un material sinterizado y después se lavó con agua pura durante 20 min.
- (8) Secado de segunda etapa: después de completar el lavado con agua de segunda etapa, el material resultante se secó a 120°C durante 24 h, se tamizó, y después se sometió a eliminación de hierro con un eliminador de hierro para obtener el material de cátodo monocristalino NCM811.
- 20 Los ejemplos de la presente descripción se describen en detalle con referencia a los dibujos que se acompañan, pero la presente descripción no se limita a los ejemplos anteriores. Dentro del alcance del conocimiento que poseen aquellos de pericia normal en el campo técnico, también se pueden realizar diversos cambios sin apartarse del propósito de la presente invención. Además, los ejemplos en la presente invención o las características en los ejemplos pueden combinarse entre sí en una situación sin conflictos.

25

REIVINDICACIONES

1. Un método para reciclar un material de cátodo de batería de litio, que comprende las siguientes etapas:

S1: someter una lámina de electrodo positivo de una batería de litio ternaria de desecho a lixiviación selectiva en una disolución de hidróxido de sodio, llevar a cabo la separación sólido-líquido para obtener un licor de lixiviación y un residuo de lixiviación, y lavar y secar el residuo de lixiviación para obtener un residuo de lixiviación seco;

S2: mezclar el residuo de lixiviación seco con litio reductor, y calentar la mezcla resultante en una atmósfera inerte para obtener un material suplementado con litio de primera etapa; y

S3: mezclar el material suplementado con litio de primera etapa con una fuente de litio, someter la mezcla resultante a calcinación en una atmósfera de oxígeno para obtener un material suplementado con litio de segunda etapa, y triturar, lavar, secar, y tamizar el material suplementado con litio de segunda etapa para obtener un material de cátodo monocristalino regenerado;

en el que el litio reductor es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en litio metálico y sulfuro de litio.

2. El método según la reivindicación 1, en el que, antes de S1, el método comprende además: desmontar la batería de litio ternaria de desecho, recolectar la lámina de electrodo positivo, y remojar la lámina de electrodo positivo en un disolvente orgánico para obtener una lámina de electrodo positivo sin impurezas.

3. El método según la reivindicación 2, en el que el disolvente orgánico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en *N*-metilpirrolidona, *N,N*-dimetilacetamida, carbonato de propileno, 1,3-dioxolano, carbonato de dimetilo, y carbonato de etilo y metilo.

4. El método según la reivindicación 1, en el que, en S1, la disolución de hidróxido de sodio tiene una concentración de 0,5-8,0 mol/l; y preferiblemente, una relación sólido a líquido de la lámina de electrodo positivo a la disolución de hidróxido de sodio es 0,1-50 g/l.

5. El método según la reivindicación 1, en el que, en S1, se añade carbonato de sodio al licor de lixiviación, y después se lleva a cabo la separación sólido-líquido para obtener carbonato de litio, el carbonato de litio puede usarse como fuente de litio en S3.

6. El método según la reivindicación 1, en el que, en S2, una relación másica del residuo de lixiviación seco al litio reductor es 100:(0,01-0,5).

7. El método según la reivindicación 1, en el que, en S2, el calentamiento se lleva a cabo a 200-600°C; y preferiblemente, el calentamiento se lleva a cabo durante 0,5-8 h.

8. El método según la reivindicación 1, en el que, en S3, la fuente de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de litio y carbonato de litio.

9. El método según la reivindicación 1, en el que, en S3, en la mezcla del material suplementado con litio de primera etapa y la fuente de litio, una relación de una masa molar total de níquel, cobalto, y manganeso a una masa molar de litio es 1:(1,05-1,10).

10. El método según la reivindicación 1, en el que, en S3, la calcinación comprende: calcinar primero a 400-700°C durante 4-12 h, y después a 700-900°C durante 5-40 h.

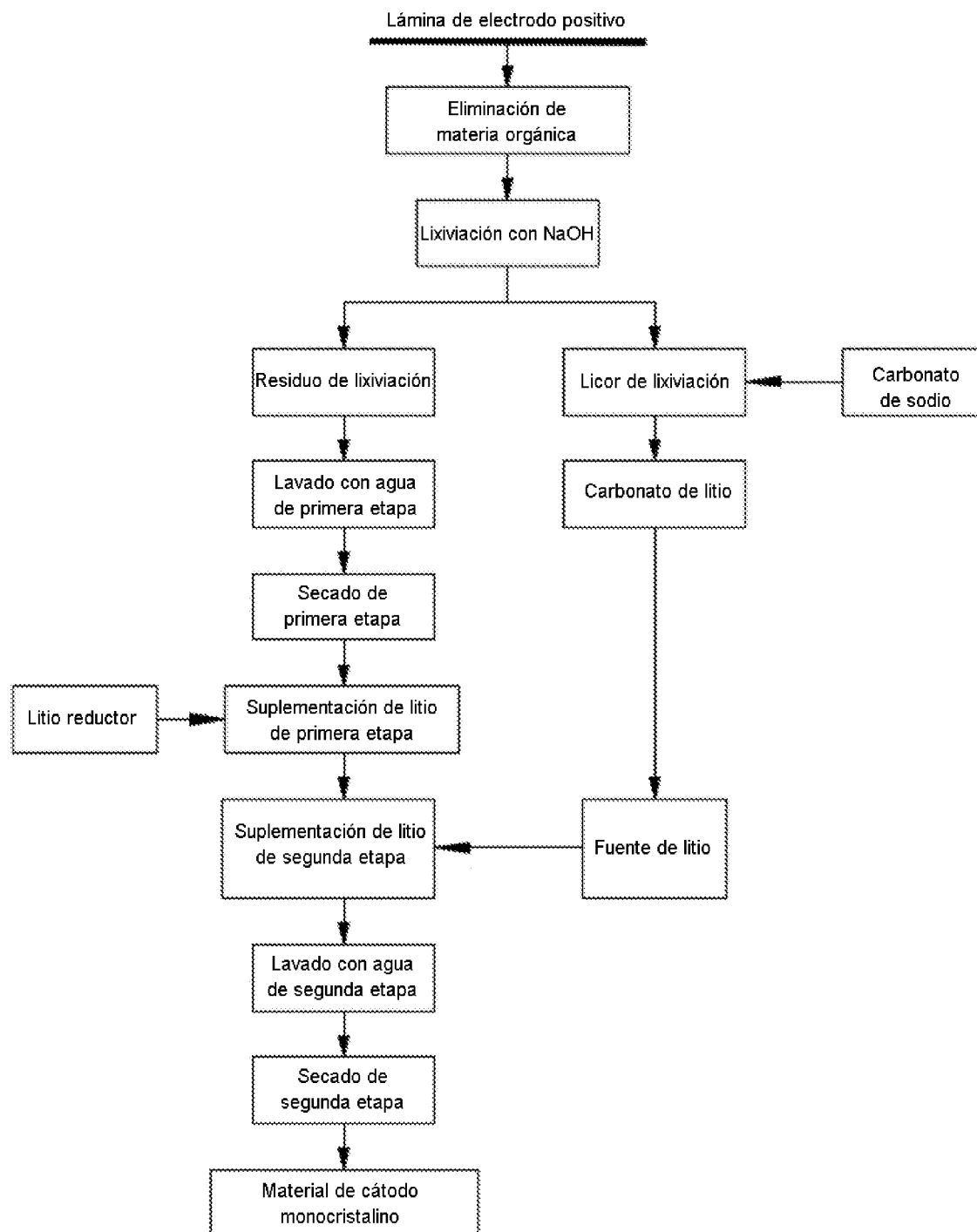


FIG. 1

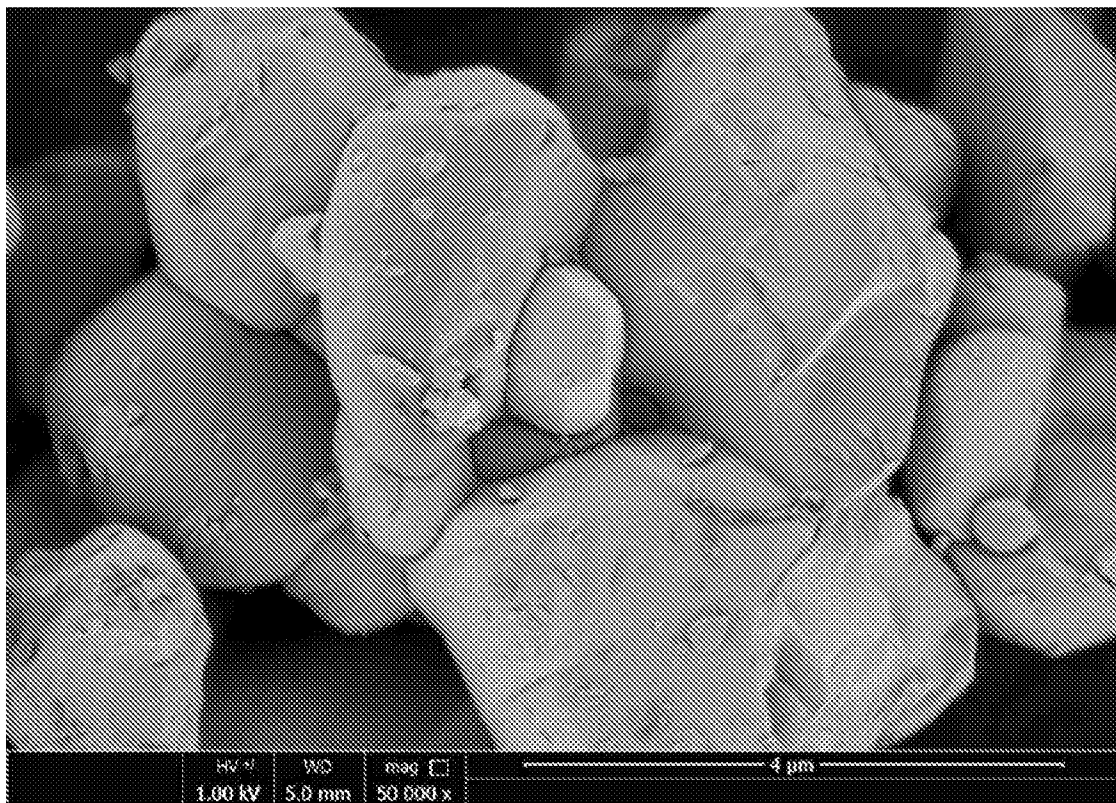


FIG. 2

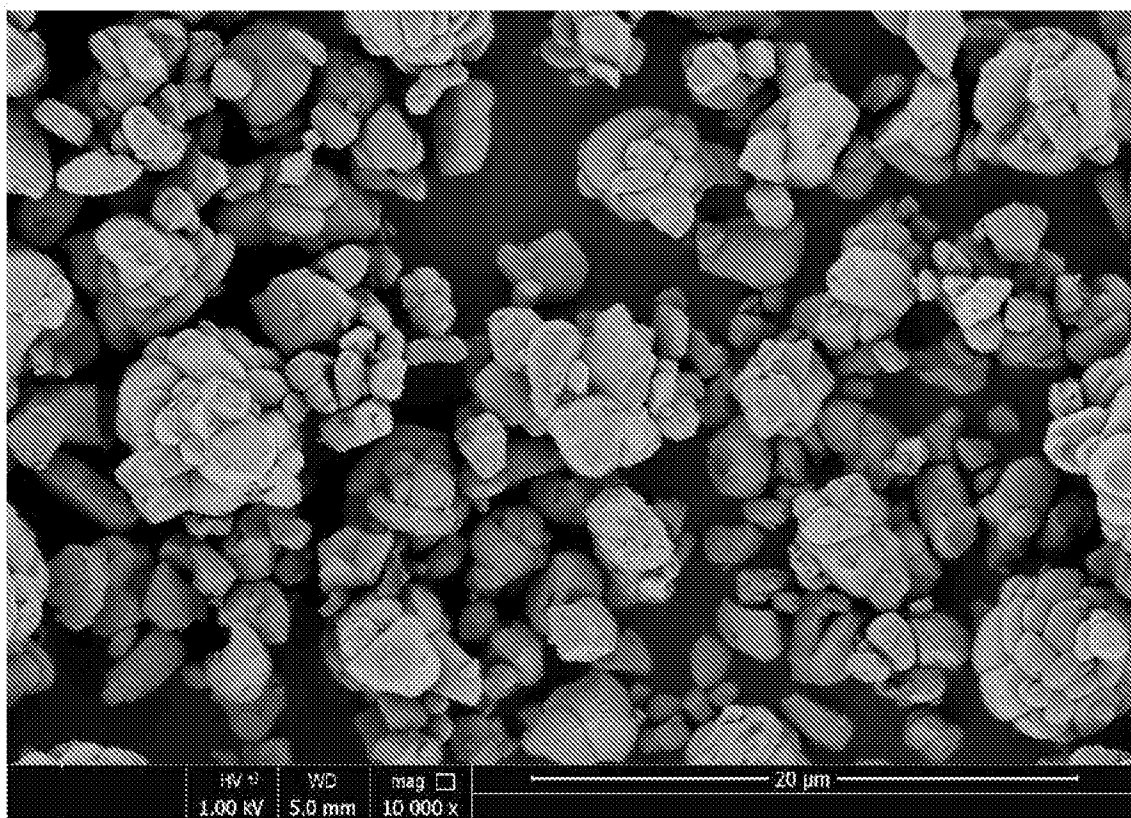


FIG. 3