



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116190819 B

(45) 授权公告日 2025. 07. 04

(21) 申请号 202310144737.X

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2023.02.21

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116190819 A

(56) 对比文件

CN 106654255 A, 2017.05.10

CN 110265659 A, 2019.09.20

(43) 申请公布日 2023.05.30

审查员 黄丝丝

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学

地址 150006 黑龙江省哈尔滨市西大直街
92号

(72) 发明人 戴长松 金珊 穆德颖 林天宁
田雨扬 赵力

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569
专利代理师 赵晓琳

(51) Int. Cl.

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

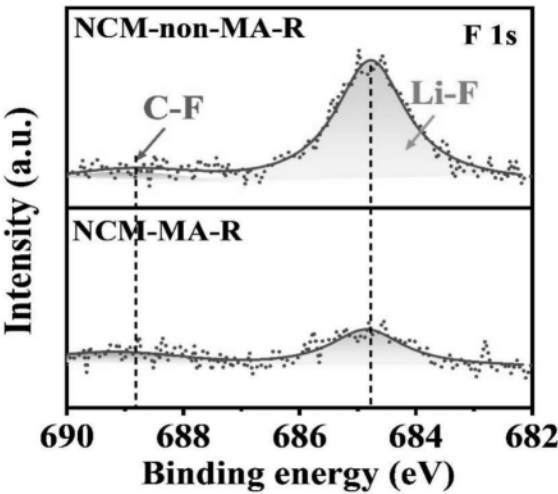
权利要求书1页 说明书6页 附图7页

(54) 发明名称

一种废旧锂电池正极材料表面杂质去除和转化的方法

(57) 摘要

本发明属于废旧电池再生技术领域,具体涉及一种废旧锂电池正极材料表面杂质去除和转化的方法。本发明提出基于机械活化和热处理协同修复策略,在补锂阶段改变表面杂质相的分布,使杂质相与锂源充分接触,提高反应活性。在热处理过程中锂杂质相与补充的锂源形成共晶体系,促进锂原子补充到晶格中,提高了热处理过程中锂杂质相的去除和转化,特别是促进了绝缘相氟化锂的转变,最终获得的再生电极材料表面锂杂质相含量明显减少,同时存在氟原子掺杂。氟原子的掺入促进再生电极材料表面形成更多的氧空位,从而提高材料的结构稳定性,降低内阻,提升电化学性能。



1. 一种废旧锂电池正极材料表面杂质去除和转化的方法,其特征在于,包括以下步骤:
在废旧锂电池的正极材料中补加锂源,所得混合料依次进行初级球磨和深度球磨,得到球磨料;将所述球磨料在氧气气氛下进行煅烧再生,得到再生正极材料;
所述初级球磨的转速为400~550rpm,时间为5~30min;
所述深度球磨的转速为300~450rpm,时间为6~20h;
所述正极材料包括 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$;
所述正极材料表面的杂质包括氟化锂和碳酸锂的混合物或氟化锂、碳酸锂和氢氧化锂的混合物;
所述煅烧再生包括依次进行第一煅烧和第二煅烧;
所述第一煅烧的温度为480~520°C,所述第一煅烧的时间为1.8~2.2h;
所述第二煅烧的温度为780~820°C,所述第二煅烧的时间为15~18h;
所述初级球磨所得材料的粒径为0.5~5 μm ;
所述深度球磨所得材料的粒径为9~22 μm ,孔隙率为8.5%~22.5%。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,升温至所述第一煅烧的温度的升温速率为3.5~7.5°C/min;升温至所述第二煅烧的温度的升温速率为4.5~9.5°C/min。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述锂源包括氢氧化锂、碳酸锂和硝酸锂中的一种或几种。
4. 根据权利要求1或3所述的方法,其特征在于,所述正极材料中的过渡金属元素的摩尔量之和与所述锂源和正极材料中的锂元素摩尔量之和的比为1:1~1.1。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述初级球磨和深度球磨的球料比独立地为15~25:1。

一种废旧锂电池正极材料表面杂质去除和转化的方法

技术领域

[0001] 本发明属于废旧电池再生技术领域,具体涉及一种废旧锂电池正极材料表面杂质去除和转化的方法。

背景技术

[0002] 全球移动电气化系统的快速发展导致对可充电锂离子电池的需求激增,大量含有高价值金属的废旧锂离子电池被制造出来,这意味着废旧锂离子电池的回收利用存在着巨大的机会。

[0003] 锂离子电池中正极材料的直接再生是目前研究人员关注的重点,它是一种新型的废旧锂离子电池短程处理技术,既可以实现有价金属的回收利用,又可以实现电极材料的可持续再利用。然而,电极材料结构的复杂性及其存在失效模式的多样性都给直接再生带来困难。由于循环过程中电极和电解质界面结构的不稳定,引发了多种副反应的发生,产生了大量离子绝缘的锂盐杂质相,如 LiF 、 Li_2CO_3 和 LiOH ,这些副产物使界面膜变厚并增加内阻。特别是 LiF ,化学性质稳定,很难被去除,常以 LiF 涂层的形式存在于再生电极材料表面,增大内阻,影响电化学性能。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种废旧锂电池正极材料表面杂质去除和转化的方法。本发明提供的方法能够促进废旧锂电池正极材料表面杂质去除,同时实现正极材料的再生,提高电化学性能。

[0005] 为了解决上述问题,本发明提供了一种废旧锂电池正极材料表面杂质去除和转化的方法,包括以下步骤:

[0006] 在废旧锂电池的正极材料中补加锂源,所得混合料依次进行初级球磨和深度球磨,得到球磨料;将所述球磨料在氧气气氛下进行煅烧再生,得到再生正极材料;

[0007] 所述初级球磨的转速为400~550rpm,时间为15~60min;

[0008] 所述深度球磨的转速为300~450rpm,时间为6~20h;

[0009] 所述正极材料包括 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$;

[0010] 所述正极材料表面的杂质包括氟化锂和碳酸锂的混合物或氟化锂、碳酸锂和氢氧化锂的混合物。

[0011] 优选地,所述煅烧再生包括依次进行第一煅烧和第二煅烧;

[0012] 所述第一煅烧的温度为480~520℃,所述第一煅烧的时间为1.8~2.2h;

[0013] 所述第二煅烧的温度为780~820℃,所述第二煅烧的时间为15~18h。

[0014] 优选地,升温至所述第一煅烧的温度的升温速率为3.5~7.5℃/min;升温至所述第二煅烧的温度的升温速率为4.5~9.5℃/min。

[0015] 优选地,所述锂源包括氢氧化锂、碳酸锂和硝酸锂中的一种或几种。

[0016] 优选地,所述正极材料中的过渡金属元素的摩尔量之和与所述锂源和正极材料中

的锂元素摩尔量之和的比为1:1~1.1。

[0017] 优选地,所述初级球磨和深度球磨的球料比独立地为15~25:1。

[0018] 优选地,所述初级球磨所得材料的粒径为0.5~5 μm 。

[0019] 优选地,所述深度球磨所得材料的粒径为9~22 μm ,孔隙率为8.5%~22.5%。

[0020] 本发明提出基于机械活化和热处理的协同修复策略,在补锂阶段改变表面杂质相的分布,使杂质相与锂源充分接触,提高反应活性。在热处理过程中锂杂质相与补充的锂源形成共晶体系,促进锂原子补充到晶格中,提高了热处理过程中锂杂质相的去除和转化,特别是促进了绝缘相氟化锂的转变,最终获得的再生电极材料表面锂杂质相含量明显减少,同时存在氟原子掺杂。氟原子的掺入促进再生电极材料表面形成更多的氧空位,从而提高材料的结构稳定性,降低内阻,提升电化学性能。

附图说明

[0021] 图1为对比例3中NCM-N的SEM图和粒径统计图;

[0022] 图2为对比例1中NCM-S的SEM图和粒径统计图;

[0023] 图3为对比例2中NCM-non-MA材料的SEM图;

[0024] 图4为实施例1中初级球磨后所得材料的SEM图;

[0025] 图5为实施例1中NCM-MA材料的SEM图;

[0026] 图6为对比例2中NCM-non-MA-R材料的SEM图和粒径统计图;

[0027] 图7为实施例1中NCM-MA-R材料的SEM图和粒径统计图;

[0028] 图8为对比例3中NCM-N和对比例1中NCM-S材料的XPS的Li 1s谱图;

[0029] 图9为对比例2中NCM-non-MA和实施例1中NCM-MA材料的XPS的Li 1s谱图和拟合结果图;

[0030] 图10为对比例3的NCM-N和对比例1的NCM-S材料的XPS的F1s谱图;

[0031] 图11为对比例2中NCM-non-MA和实施例1的NCM-MA材料的XPS的F1s谱图;

[0032] 图12为对比例2中NCM-non-MA-R和实施例1中的NCM-MA-R材料的XPS的F1s谱图;

[0033] 图13为对比例1的NCM-S、对比例2中NCM-non-MA-R和实施例1中的NCM-MA-R材料的EPR谱图;

[0034] 图14为实施例1中NCM-MA-R、对比例2中NCM-non-MA-R、对比例3中的NCM-N和对比例1中的NCM-S首圈充放电曲线;

[0035] 图15为实施例1中NCM-MA-R、对比例2中NCM-non-MA-R、对比例3中的NCM-N以及对比例1中的NCM-S倍率性能测试图;

[0036] 图16为实施例1中NCM-MA-R、对比例2中NCM-non-MA-R在循环过程中的阻抗拟合结果图。

具体实施方式

[0037] 本发明提供了一种废旧锂电池正极材料表面杂质去除和转化的方法,包括以下步骤:

[0038] 在废旧锂电池的正极材料中补加锂源,所得混合料依次进行初级球磨和深度球磨,得到球磨料;将所述球磨料在氧气气氛下进行煅烧再生,得到再生正极材料;

- [0039] 所述初级球磨的转速为400~550rpm,时间为5~30min;
- [0040] 所述深度球磨的转速为300~450rpm,时间为6~20h;
- [0041] 所述正极材料包括 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$;
- [0042] 所述正极材料表面的杂质包括氟化锂和碳酸锂的混合物或氟化锂、碳酸锂和氢氧化锂的混合物。
- [0043] 本发明在废旧锂电池的正极材料中补加锂源,所得混合料依次进行初级球磨和深度球磨,得到球磨料。
- [0044] 在本发明中,所述废旧锂电池的正极材料的分离,优选包括以下步骤:
- [0045] 将废旧锂电池依次进行放电和拆解,得到正极片和负极片;
- [0046] 将所述正极片去除电解质和粘结剂后,依次进行干燥和极片分离,得到废旧正极黑粉;
- [0047] 将所述废旧正极黑粉进行煅烧,得到分离的废旧锂电池正极材料。
- [0048] 本发明将废旧锂电池依次进行放电和拆解,得到正极片和负极片。
- [0049] 在本发明中,对所述废旧正极黑粉表面存在大量的循环副产物,主要包括氟化锂,碳酸锂,氢氧化锂。在本发明中,对所述放电的操作不作具体限定,采用本领域技术人员熟知的操作即可。
- [0050] 本发明将所述正极片去除电解质和粘结剂后,依次进行干燥和极片分离,得到废旧正极黑粉。
- [0051] 在本发明中,所述去除电解质优选包括将正极片浸入碳酸二甲酯溶剂,溶解去除电解质。在本发明中,所述去除粘结剂优选包括将去除电解质后的正极片浸入N-甲基-2-吡咯烷酮中,溶解去除粘结剂。在本发明中,所述干燥的温度优选为75~120℃,更优选为100℃,时间优选为16~28h,更优选为19~21h。
- [0052] 本发明将所述废旧正极黑粉进行煅烧,得到分离的废旧锂电池正极材料。
- [0053] 在本发明中,所述正极材料包括 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,优选为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。
- [0054] 在本发明中,所述煅烧包括依次进行的第一煅烧和第二煅烧,所述第一煅烧的温度为480~520℃,更优选为495~515℃,时间优选为1.8~2.2h,更优选为2~2.1h;所述第二煅烧的温度为780~820℃,优选为795~810℃,时间优选为15~18h,更优选为15.5~16.5h。
- [0055] 在本发明中,所述锂源优选包括氢氧化锂、碳酸锂和硝酸锂中的一种或几种,更优选为氢氧化锂,所述氢氧化锂优选为一水合氢氧化锂。在本发明中,所述正极材料中的过渡金属元素的摩尔量之和与所述锂源和正极材料中的锂元素摩尔量之和的比优选为1:1~1.1,更优选为1:1.05。
- [0056] 在本发明中,所述初级球磨前,优选还包括将所得混合料进行人工研磨,所述人工研磨后的材料的粒径优选为10~15 μm 。
- [0057] 在本发明中,所述初级球磨的转速为400~550rpm,更优选为450~500rpm,时间为15~60min,优选为20~40min。在本发明中,所述初级球磨所得材料的粒径优选为0.5~5 μm ,更优选为0.8~2.2 μm 。
- [0058] 在本发明中,所述深度球磨的转速为300~450rpm,更优选为355~385rpm,时间为

6~20h,优选为9.5~12.5h。在本发明中,所述初级球磨和深度球磨的球料比独立地优选为15~25:1,更优选为20:1。在本发明中,所述初级球磨和深度球磨的磨球材质独立优选为氧化锆。

[0059] 在本发明中,所述深度球磨所得材料的粒径优选为9~22 μm ,更优选为10~20 μm ,孔隙率优选为8.5~22.5%,更优选为10~20%。

[0060] 在本发明中,所述深度球磨的过程中,会先将球磨料研磨至粒径较小的一次颗粒,随之深度球磨时间的增加,一次颗粒聚集;所述一次颗粒的尺寸优选为420~850nm,更优选为490~620nm。

[0061] 得到球磨料后,本发明将所述球磨料在氧气气氛下进行煅烧再生,得到再生正极材料。

[0062] 在本发明中,所述煅烧再生优选包括依次进行的第一煅烧和第二煅烧。在本发明中,所述第一煅烧的温度优选为480~520 $^{\circ}\text{C}$,更优选为500 $^{\circ}\text{C}$;时间优选为1.8~2.2h,更优选为2h。在本发明中,升温至第一煅烧温度的升温速率优选为3.5~7.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,更优选为5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0063] 在本发明中,所述第二煅烧的温度优选为780~820 $^{\circ}\text{C}$,更优选为800 $^{\circ}\text{C}$;时间优选为15~18h,更优选为16h。在本发明中,升温至第二煅烧温度的升温速率优选为4.5~9.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,更优选为6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0064] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的技术方案进行详细叙述,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0065] 实施例1

[0066] 正极材料的分离:

[0067] 将电池容量降低至原容量80%的废旧三元锂电池(正极材料为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)经过放电充分放电后在一个充满惰性氩气的手套箱中拆解,手工分离正负极,得到正极片。将正极片浸入碳酸二甲酯中,去除并回收剩余的电解质。

[0068] 将去除电解质的正极片浸入N-甲基-2-吡咯烷酮中溶解粘结剂,分离电极片,所得废旧正极材料依次进行干燥和煅烧,得到分离的废旧锂电池正极材料(记为NCM-S),其中干燥的温度为80 $^{\circ}\text{C}$,时间为20min,煅烧的温度为600 $^{\circ}\text{C}$,时间为300min。

[0069] 再生正极材料的获取:

[0070] 在所得正极材料中补加 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$,添加量根据正极材料缺锂量测定结果(所述正极材料中的过渡金属元素的摩尔量之和与所述锂源和正极材料中的锂元素摩尔量之和的比为1:1.05),所得混合料手动研磨后(研磨后的材料的粒径为10~15 μm),用行星式球磨机进行初级球磨(初级球磨后材料的粒径为0.8~2.2 μm)和深度球磨(深度球磨后的粒径为10~20 μm);所述初级球磨的转速为480rpm,时间为30min,深度球磨的转速为360rpm,时间为10h,球料比均为20:1,得到的再生前驱体材料,记为NCM-MA。将球磨所得球磨料在氧气气氛下依次第一煅烧和第二煅烧,第一煅烧的温度为500 $^{\circ}\text{C}$,时间为2h,第二煅烧的温度为800 $^{\circ}\text{C}$,时间为16h,得到再生正极材料,记为NCM-MA-R。

[0071] 对比例1

[0072] 实施例1中拆解得到的分离的废旧锂电池正极材料NCM-S(分子式: $\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)。

[0073] 对比例2

[0074] 正极材料的分离同实施例1。

[0075] 再生正极材料的获取：

[0076] 在所得正极材料中补加 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，添加量根据正极材料缺锂量测定结果，所得混合料手动研磨后，得到的再生前驱体材料，记为NCM-non-MA。将再生前驱体材料在氧气气氛下依次第一煅烧和第二煅烧，第一煅烧的温度为 500°C ，时间为2h，第二煅烧的温度为 800°C ，时间为16h，得到再生正极材料，记为NCM-non-MA-R。

[0077] 对比例3

[0078] 采用共沉淀法制备的新 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ，记为NCM-N。

[0079] 对比例4

[0080] 正极材料的分离同实施例1。

[0081] 再生正极材料的获取：

[0082] 在所得正极材料中补加 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，添加量根据正极材料缺锂量测定结果，所得混合料手动研磨后，用行星式球磨机进行深度球磨，深度球磨的转速为360rpm，时间为10h，球料比均为20:1，得到的再生前驱体材料。将再生前驱体材料在氧气气氛下依次第一煅烧和第二煅烧，第一煅烧的温度为 500°C ，时间为2h，第二煅烧的温度为 800°C ，时间为16h，得到再生正极材料。

[0083] 本发明将对比例3的NCM-N材料、对比例1的NCM-S材料进行了电镜扫描，扫描结果见图1~2，从图1可知：对比例3的NCM-N材料形貌呈现二次球型，表明光滑均匀。从图2可知：对比例1的NCM-S中由于废旧电池长期循环造成的应力差异，使得颗粒发生破碎，存在大量的裂纹，表面粗糙，存在杂质，需要进一步修复其形貌、结构并去除杂质，再生为新的正极材料实现循环再利用。

[0084] 图3为对比例2中NCM-non-MA材料的SEM图，从图3可知：在修复过程中，经过补锂，手动研磨后的NCM-non-MA颗粒保留了NCM-S的形貌特征，表面仍存在裂纹， LiOH 为大尺寸块状晶体。

[0085] 图4为实施例1中初级球磨后材料的SEM图，从图4可知：在初步破碎阶段，颗粒沿着裂纹发生破裂，一次颗粒大量暴露在外。

[0086] 图5为实施例1中NCM-MA的SEM图，从图5可知：在深度球磨时，相比于初级球磨，球磨时间的增加，破碎后的颗粒逐渐细化，分布更加均匀，所述分离的废旧锂电池正极材料失去了原来的形状， LiOH 变成了均匀分散的微小颗粒吸附在正极材料表面，同时微小的一次颗粒发生二次聚集。

[0087] 图6为对比例2中NCM-non-MA-R的SEM图和粒径统计图，图7为实施例1中NCM-MA-R的SEM图和粒径统计图，从图6~7可知：对比例2手动研磨后直接煅烧得到的电极材料形貌仍存在裂纹的状态，一次颗粒由于微裂纹的出现尺寸变小。而实施例1得到的电极材料的形貌为多孔聚集体，孔隙率更高，颗粒尺寸比新NCM-N更小，颗粒表面更加光滑。

[0088] 本发明采用XPS检测技术对比修复前后电极材料表面的杂质相变化，获得实施例1和对比例1~3制备得到的再生正极材料的 $\text{Li } 1s$ 和 $\text{F } 1s$ 谱图，检测结果见图8~12，在 $\text{Li } 1s$ 谱图中，54.25eV的峰值是电极材料晶格中锂原子的特征，而55.25eV和56.2eV附近的峰值则分别归因于杂质 Li_2CO_3 和 LiF 。在 $\text{F } 1s$ 谱图中，684.8eV为 LiF 的峰。

[0089] 图8为对比例3中NCM-N和对比例1中NCM-S材料的XPS的Li 1s谱图,从图8可知:分离的废旧锂电池正极材料NCM-S表面 Li_2CO_3 杂质相较多,由于循环过程中电解液发生化学反应,使得表面也存在LiF杂质相。

[0090] 图9为对比例2中NCM-non-MA和实施例1中NCM-MA材料的XPS的Li 1s谱图和拟合结果图。从图9可知:实施例1中NCM-MA的表面 Li_2CO_3 (29.05%) 和LiF (3.91%) 的比例明显低于对比例2中NCM-non-MA的 Li_2CO_3 (45.3%) 和LiF (7.4%) 的比例。

[0091] 图10为对比例3的NCM-N和对比例1的NCM-S材料的XPS的F1s谱图;图11为对比例2中NCM-non-MA和实施例1的NCM-MA材料的XPS的F1s谱图。从图10~11可知:NCM-MA表面的LiF含量低于NCM-non-MA,说明机械活化过程促进了表面LiF杂质相的去除。

[0092] 图12为对比例2中NCM-non-MA-R和实施例1中的NCM-MA-R材料的XPS的F1s谱图,从图12可知:实施例1的材料经过高温煅烧后表面LiF的含量进一步下降,未经过机械活化修复(球磨)的对比例2表面仍存在大量的LiF涂层,说明机械活化的修复过程可以促进锂盐杂质特别是LiF的去除和转化,有利于提升再生材料的导电性,恢复其电化学性能。

[0093] 图13为对比例1的NCM-S、对比例2中NCM-non-MA-R和实施例1中的NCM-MA-R材料的EPR谱图,从图13可知:经过机械活化修复的实施例1具有最强的震动峰,对比例2峰强度最小,并且低于修复前的NCM-S材料,说明实施例1获得的再生材料表面出现了丰富的氧空位,这是由于部分LiF转化为F掺入再生材料中,促使氧空位的形成,有利于提高材料导电性,并减少工作过程中的氧气产生;相比之下,同为氧气氛围下煅烧获得的对比例2再生材料的氧含量明显增加,说明LiF杂质未发生转化,以LiF涂层的形式存在与NCM-non-MA-R材料表面,增加再生材料的电阻,影响电化学性能。

[0094] 图14为实施例1中制备得到的NCM-MA-R、对比例2制备得到的NCM-non-MA-R、对比例3中的NCM-N以及对比例1中的NCM-S首圈充放电曲线,图15为实施例1中制备得到的NCM-MA-R、对比例2制备得到的NCM-non-MA-R、对比例3中的NCM-N以及对比例1中的NCM-S倍率性能测试图,从图14~15可知:利用机械活化再生的电极材料倍率性能和放电容量更好,远高于未使用机械活化的对比例2,同时超过了NCM-N材料,这意味着机械活化增强手段再生后的正极材料更有利于锂离子的插入和提取。

[0095] 本发明对实施例1和对比例2制备得到的再生正极材料进行了循环过程中的非原位电化学阻抗测试,测试方法为:在3~4.3V范围下,0.1C倍率下活化三次,在0.5C倍率下测试200圈,分别在第1圈、10圈、20圈、50圈、100圈、150圈、200圈循环后进行电化学阻抗测试,对测试结果进行拟合和统计,结果见图16,从图16可知:对比例2制备得到的再生正极材料在循环过程中, R_{ct} 始终高于实施例1制备得到的再生正极材料,随循环次数的增加对比例2制备得到的再生正极材料的 R_{ct} 逐渐增大到800 Ω 左右,实施例1制备得到的再生正极材料的 R_{ct} 始终保持在200 Ω 左右,说明机械活化修复的电极材料的电阻更小,这归因于机械活化促进再生电极材料表面杂质相的有效去除和转化,从而进一步提升电化学性能,说明机械活化是一种有效的手段,对于再生此类电极材料具有显著效果。

[0096] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

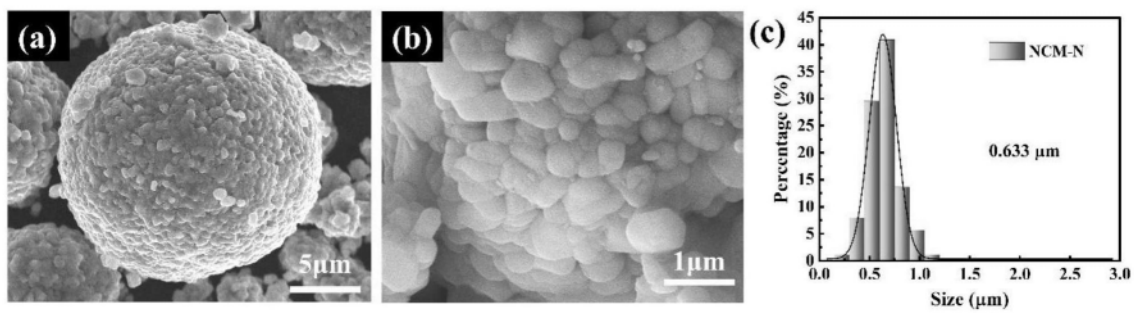


图1

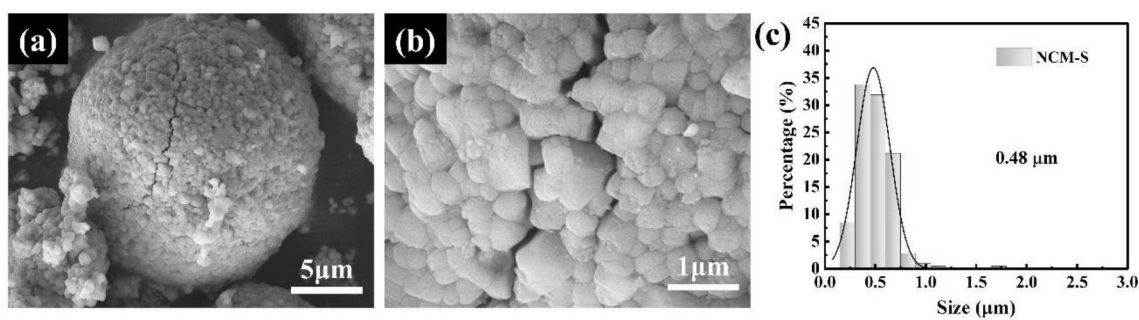


图2

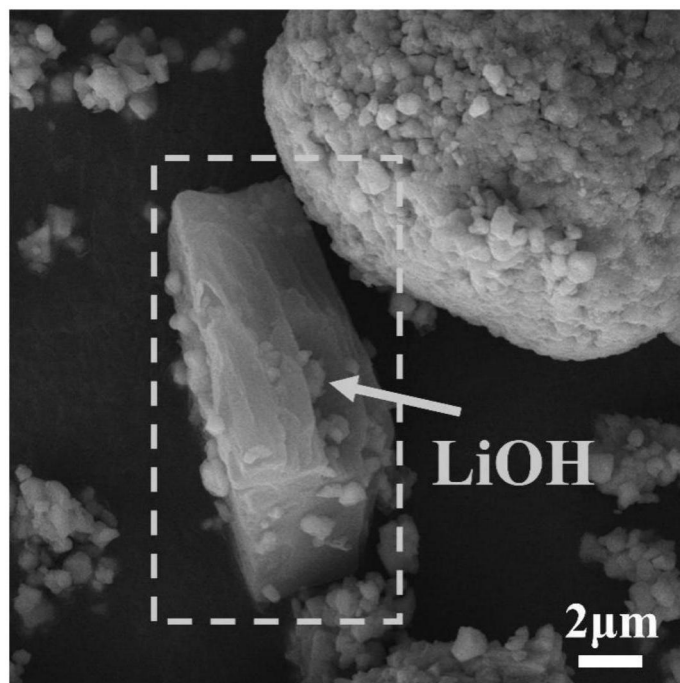


图3

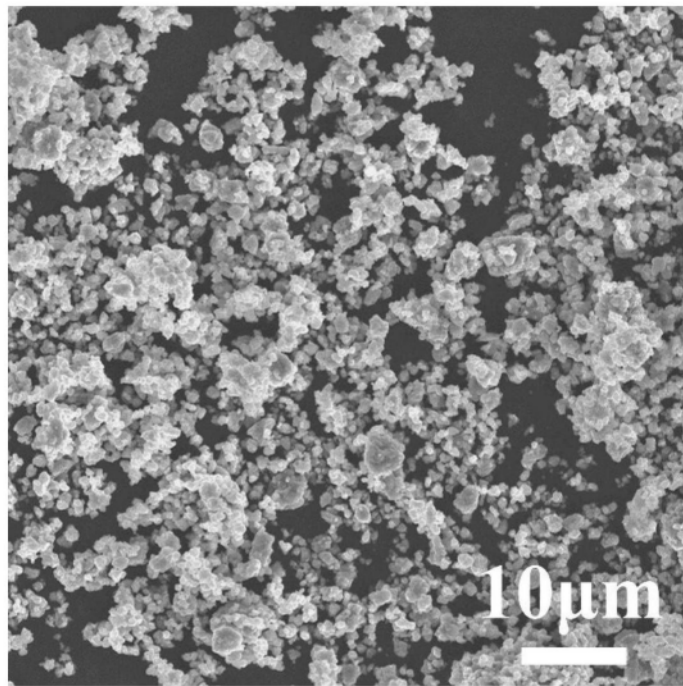


图4

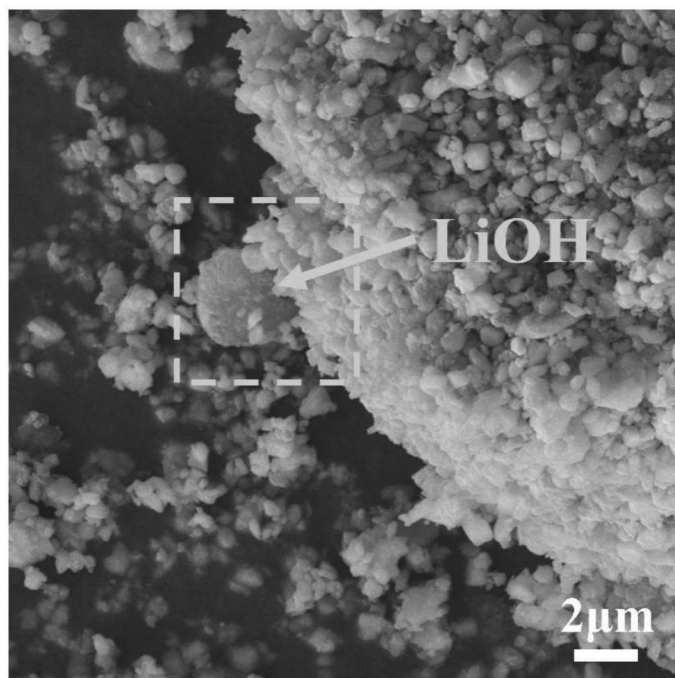


图5

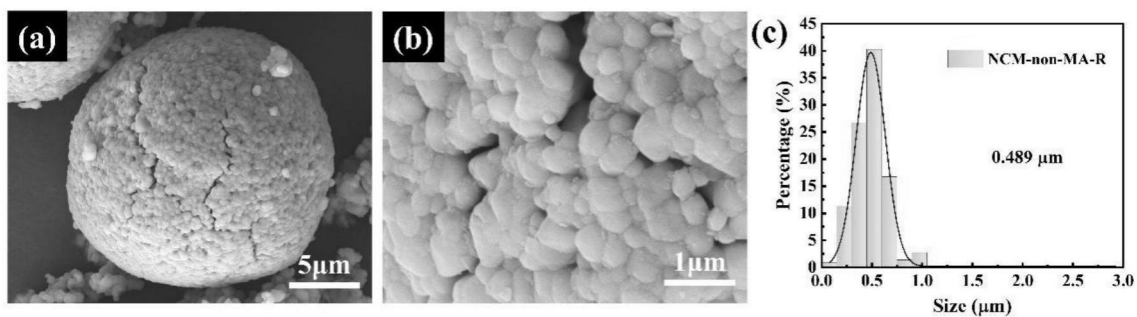


图6

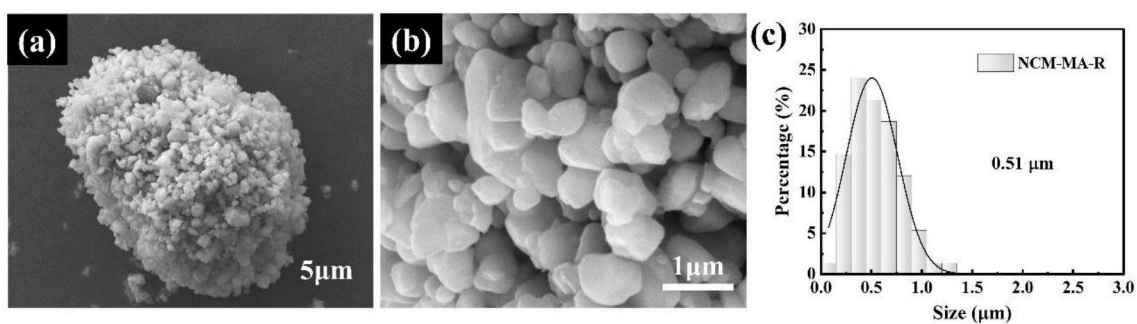


图7

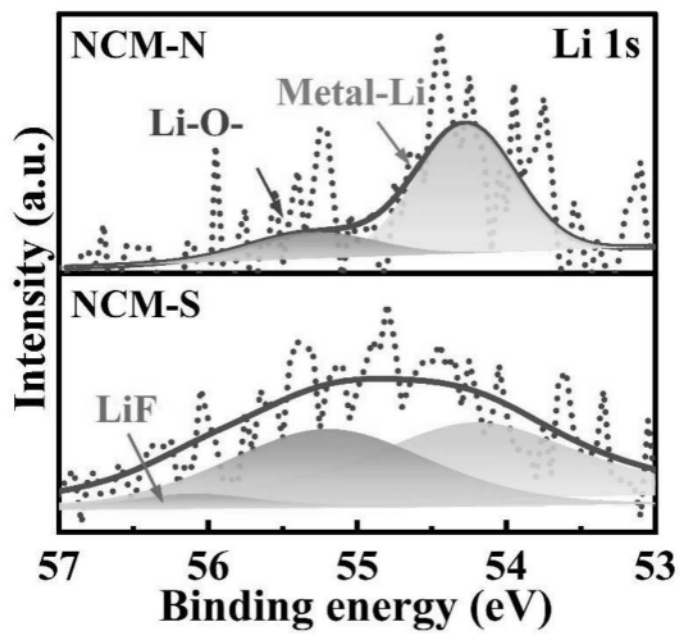


图8

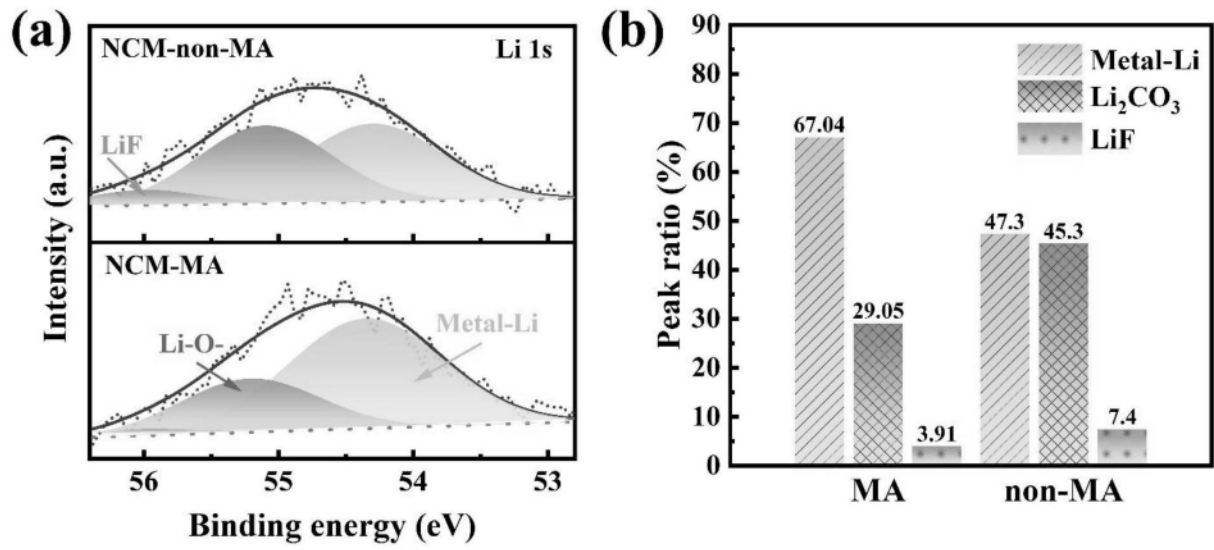


图9

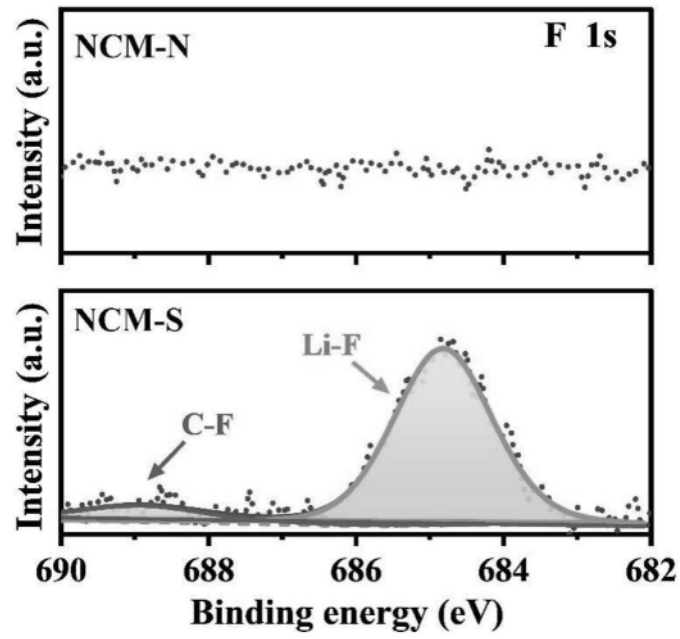


图10

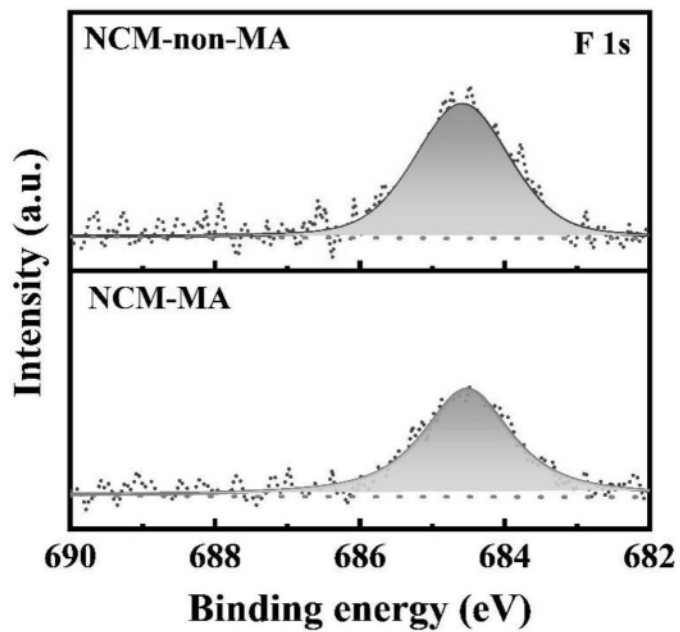


图11

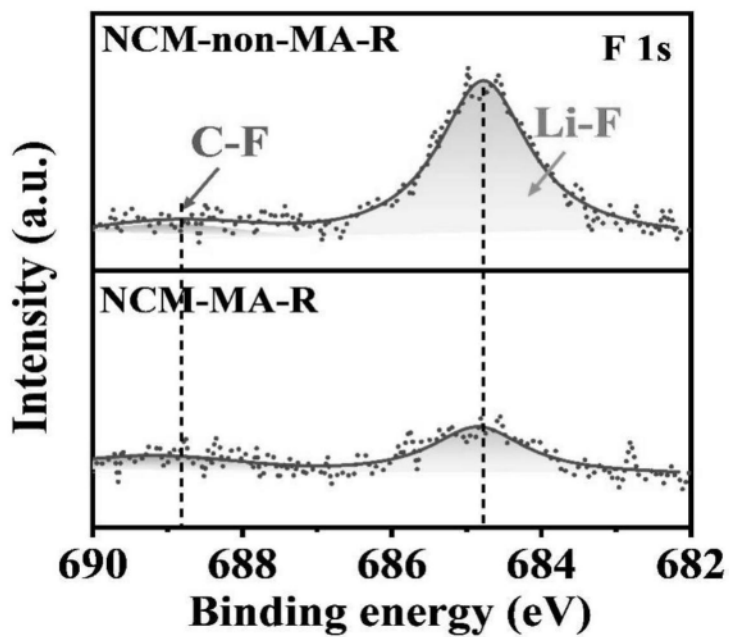


图12

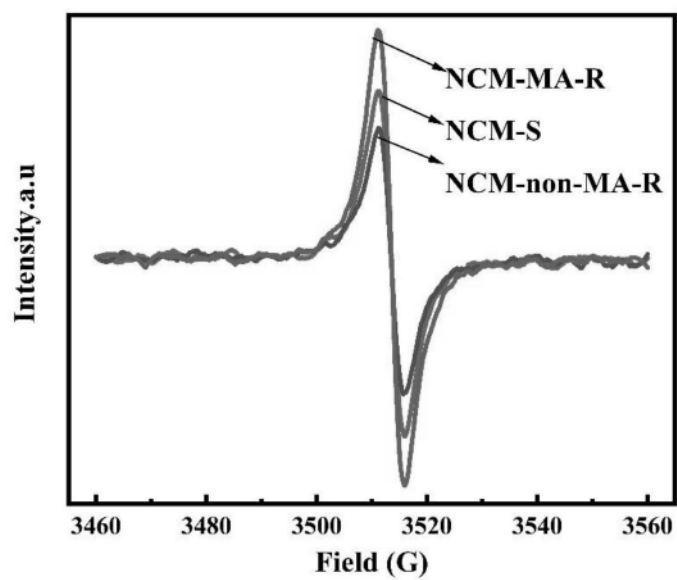


图13

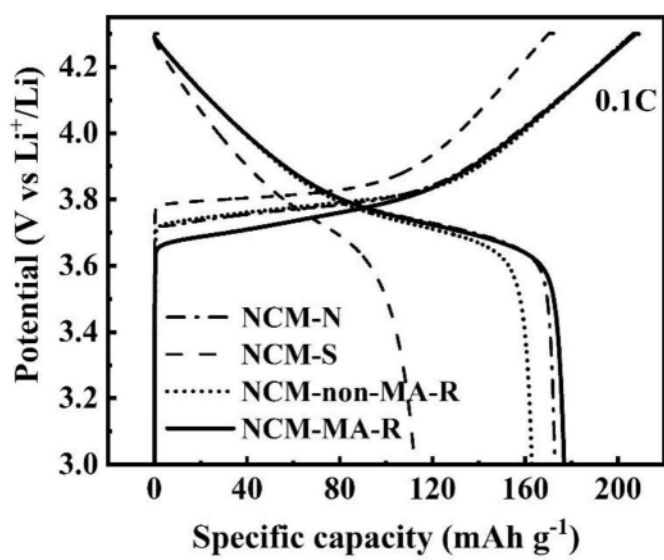


图14

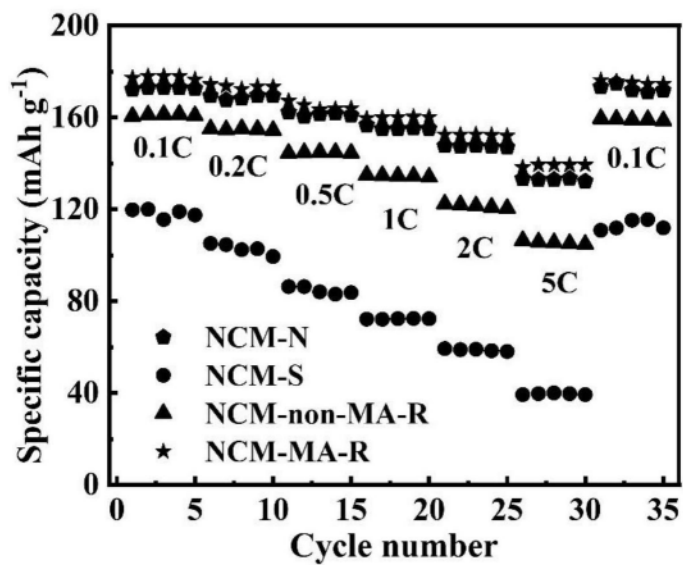


图15

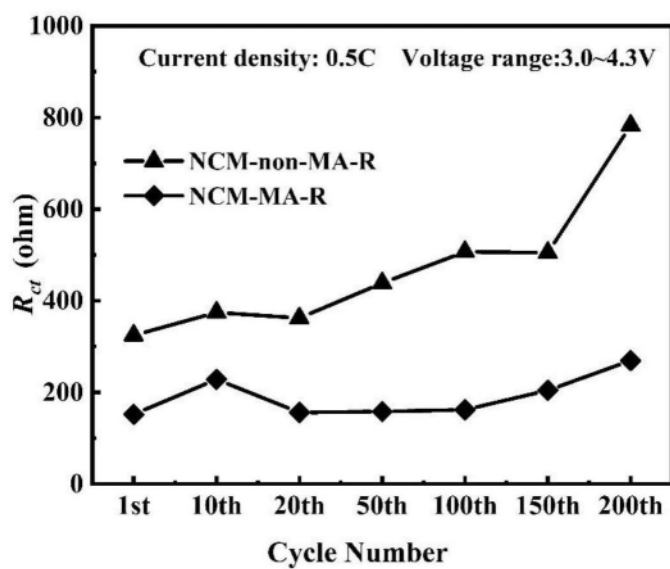


图16