



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106910889 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710110134.2

(22)申请日 2017.02.27

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 方静 杨声海 刘文文 赖延清
张治安 洪波 张凯 李劼

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 魏娟

(51)Int.Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/54(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法

(57)摘要

本发明公开了一种磷酸铁锂电池正极活性物质的再生方法:1)将废旧磷酸铁锂电池经盐水放电后,拆解出有机溶剂、卷芯和外壳材料;2)卷芯经粉碎、焙烧等步骤后,振动筛选分离出活性物质、铜箔和铝箔。用石灰水吸收含氟废气,磁选法分离铜箔和铝箔,活性物质利用硫酸浸出,分离得到浸出液和碳渣;3)浸出液采用加入铁粉还原的方法将其中的 Cu^{2+} 还原成单质铜,同时将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,过滤除掉铜及多余铁渣后、碱液沉淀除铝,过滤后在再往滤液中补充磷源,并通过加碱液调节pH值,生成粗磷酸铁锂沉淀,最后经烧结得到电池级磷酸铁锂。本发明利用简单实用、经济可行的方法实现了废旧磷酸铁锂电池的综合利用以及活性物质的再生,不产生任何二次污染,适合工业化生产。

1. 一种从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法,其特征在于,包括以下步骤:
步骤(1):废旧磷酸铁锂电池充分放电后、拆解得卷芯;
步骤(2):所述的卷芯破碎后在空气氛围下焙烧;将焙烧的产物筛选得到铜、铝箔和活性物质;
步骤(3):将步骤(2)得到的活性物质浸渍在酸液中,所述酸液的pH小于或等于2;浸渍处理后经固液分离得浸出液;所述的浸出液中包含 Li^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 PO_4^{3-} ;
步骤(4):向步骤(3)的浸出液中加入铁,与 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 进行还原反应,反应后经固液分离得除铜液;所述的铁的投加摩尔量大于或等于使 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 还原的理论摩尔量;
步骤(5):调整除铜液pH至3~5,随后固液分离得包含 Li^+ 、 Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} 的前驱体溶液;
步骤(6):调整前驱体溶液中锂、铁、磷的摩尔比为1~1.2:1:1,随后在pH=5~7下析出沉淀、固液分离得磷酸铁锂前驱体;所述的磷酸铁锂前驱体再在保护性气氛下煅烧得磷酸铁锂。
2. 如权利要求1所述的从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法,其特征在于,步骤(2)中,焙烧的温度为400~600℃;焙烧时间为1~10h。
3. 如权利要求1所述的从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法,其特征在于,所述的铁的投加摩尔量为使 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 还原成 Fe^{2+} 和Cu的理论摩尔量的1~1.2倍。
4. 如权利要求3所述的从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法,其特征在于,步骤(3)中,酸液浸出过程中,控制 $\text{pH} \leq 1$ 。
5. 如权利要求4所述的从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法,其特征在于,步骤(5)中,调控除铜液的pH为3.5~4.5。
6. 如权利要求5所述的从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法,其特征在于,步骤(6)中,pH值为5.5~6.5。
7. 如权利要求1所述的从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法,其特征在于,步骤(6)中,向前驱体溶液中补入磷源调控所述的锂、铁、磷的摩尔比;所述的磷源为水溶性磷酸盐。
8. 如权利要求1所述的从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法,其特征在于,所述的保护性气氛为氮气和/或惰性气体;煅烧的温度为600~900℃。
9. 如权利要求1所述的从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法,其特征在于,步骤(1)中,破碎后产物的粒径控制在2.5mm~10mm;所述的充分放电指:将废旧磷酸铁锂电池经盐水放电至终止电压低于1V;所述的盐水为10~30g/L的氯化钠水溶液。
10. 如权利要求1~9任一项所述的从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法,其特征在于,再生制得的磷酸铁锂为电池级。

一种从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子二次电池回收领域,具体涉及一种从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法。

背景技术

[0002] 随着现代化科技的高速发展,社会能源与环境生态污染问题日益突出,各种废弃电池对环境及生态的污染问题已经成了社会关注的焦点。而磷酸铁锂电池由于其成本低、循环性能佳、安全性能好等特点被广泛应用于动力电池和储能电池,而动力和储能电池对电池材料的需求通常大于常规的小型电池。因此,在未来3~5年内,将有大量的磷酸铁锂电池报废,对其进行回收具有很高的社会价值。

[0003] 然而,目前国内尚还没有能够简单高效且能综合回收废旧磷酸铁锂电池的技术路线,也没有专业的磷酸铁锂电池回收公司,大部分打着回收旗号的公司,也仅仅回收库存旧料而非报废电池。因此,设计一条完整的可工业化的工艺路线至关重要。现有已公开的回收废旧磷酸铁锂电池的专利都不能很好地兼顾环保和经济效益。

[0004] 目前公开的回收磷酸铁锂废旧电池主要分为两种方法:

[0005] 其一是直接回收锂盐,而不对磷和铁元素进行任何有效地处理。

[0006] 例如,公开号为CN103280610A的中国专利文献公开了一种磷酸铁锂电池正极废片回收方法,该方法利用酸碱浸出法回收磷酸铁锂废旧电池正极废片中铝、铁和锂。该方法并没有涉及废水中磷元素的处理,对环境造成二次污染;另外,有价金属铁元素没有妥善的回收,也会降低该方案的经济效益。

[0007] 其二是分别沉淀出磷酸铁、碳酸锂,再经煅烧过程合成新的磷酸铁锂。

[0008] 例如,公开号为CN102664294A的中国专利文献公开了一种废旧磷酸铁锂电池的回收方法,该方法利用酸碱依次处理废电池正极材料,沉淀分离得到磷酸铁和碳酸锂,然后分析获得材料的铁、锂、磷的摩尔比,再加入适当的反应物调整配比,最后在惰性气氛中煅烧得到新的磷酸铁锂正极材料。该技术方案在沉淀磷酸铁、碳酸锂的过程中势必会残留部分在反应液里,从而影响有价元素的回收率;另外分别沉淀会直接导致回收流程变长,使得处理过程中不可控因素增多,而且需要添加的反应物增多,从而提高生产成本。此外,该技术方案最终制得的磷酸铁锂/无规则碳的复合正极材料的比容量和库伦效率会较差;原因主要为:制取的复合正极材料中的无规则碳不会提供任何容量,因此该复合材料的容量主要取决于磷酸铁锂的含量,也就是说碳含量越高,该复合材料的比容量必然越少;其次,包覆不规则碳材料,可能导致材料的比表面增大,在首圈放电过程中会产生多余的副反应(如SEI膜),从而影响首圈的库伦效率。

[0009] 综上所述,现有技术方案大多存在工艺复杂、目的元素回收率低、成本高外、制得的磷酸铁锂产品杂相多,物相均一性差、电化学性能较差等问题。

发明内容

[0010] 为解决现有回收的磷酸铁锂材料杂相多、物相均匀性差、回收工艺复杂、目的产物回收率低等问题,本发明提供一种磷酸铁锂电池正极活性物质的再生方法,旨在一步实现电池级磷酸铁锂的再生。

[0011] 一种从废旧磷酸铁锂电池中再生正极活性物质的方法,包括以下步骤:

[0012] 步骤(1):废旧磷酸铁锂电池充分放电后、拆解得卷芯;

[0013] 步骤(2):所述的卷芯破碎后在空气氛围下焙烧;将焙烧的产物筛选得到铜、铝箔和活性物质;

[0014] 步骤(3):将步骤(2)得到的活性物质浸渍在酸液中,所述酸液的pH小于或等于2;浸渍处理后经固液分离得浸出液;所述的浸出液中包含 Li^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 PO_4^{3-} ;

[0015] 步骤(4):向步骤(3)的浸出液中加入铁,与 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 进行还原反应,反应后经固液分离得除铜液;所述的铁的投加摩尔量大于或等于使 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 还原的理论摩尔量;

[0016] 步骤(5):调整除铜液pH至3~5,随后固液分离得包含 Li^+ 、 Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} 的前驱体溶液;

[0017] 步骤(6):调整前驱体溶液中锂、铁、磷的摩尔比为1~1.2:1:1,随后在pH=5~7下析出沉淀、固液分离得磷酸铁锂前驱体;所述的磷酸铁锂前驱体再在保护性气氛下煅烧得磷酸铁锂。

[0018] 本发明中,通过空气氛围下焙烧、所述pH下的酸浸处理、采用铁对浸出液的处理、除铜液pH范围的调控、所述前驱体溶液中锂、铁、磷的摩尔比的调控、磷酸铁锂前驱体析出pH等各参数及操作的协同,可实现磷酸铁锂前驱体在同一溶液体系内生成,可有效保证再生的磷酸铁锂的质量,例如降低产物的杂相、提高产物物相均匀性;进而显著提升制得的磷酸铁锂的电学性能。

[0019] 本发明中,步骤(1)中,将所述废旧磷酸铁锂电池经盐水充分放电,所述的充分放电指:将废旧磷酸铁锂电池经盐水放电至终止电压低于1V。

[0020] 作为优选,所述的盐水为10~30g/L的氯化钠水溶液。

[0021] 将充分放电后的废旧磷酸铁锂电池进行机械或人工拆解,得到有机溶剂、卷芯和外壳材料。

[0022] 作为优选,破碎后产物的粒径控制在2.5mm~10mm。在所述优选的粒径范围内,更利于后续的回收。若粒径过小会导致活性物质与极片难以分离,若粒径过大会导致粘接剂燃烧不完全,降低活性物质的回收率。

[0023] 本发明中,将破碎的物料在空气氛围下进行焙烧。

[0024] 作为优选,步骤(2)中,焙烧的温度为400~600℃。

[0025] 作为优选,步骤(2)中,焙烧时间为1~10h。更为优选的焙烧时间为5~8h。

[0026] 步骤(2)中,将焙烧的产物振动筛选得到活性物质的颗粒和铜/铝箔(铜/铝混合物);所述的铜、铝箔再通过磁选方式分离。

[0027] 步骤(2)中,焙烧产生的烟气(废气)经石灰水(氢氧化钙水溶液)吸收处理。

[0028] 焙烧产生的烟气中含有HF,本发明采用石灰水吸收焙烧废气,固定HF,并得到具有利用价值的氟化钙。

[0029] 作为优选,所述的石灰水的浓度不低于40mg/L。

[0030] 步骤(3)中,所述的酸液为盐酸或硫酸溶液。

[0031] 进一步优选,所述的酸液为硫酸溶液。

[0032] 更进一步优选,所述的硫酸溶液的浓度为 $0.1\sim 5\text{mol/L}$ (以 H_2SO_4 计)。

[0033] 本发明人发现,酸液浸出过程中,控制浸出体系的pH在所述的范围内,防止 Fe^{3+} 沉淀导致铁损失。

[0034] 更进一步优选,步骤(3)中,酸液浸出过程中,控制 $\text{pH}\leq 1$ 。

[0035] 步骤(3)中,将酸浸的固液体系进行固液分离,得到浸出渣和浸出液。所述的浸出渣主要为活性成分中的炭。所述的浸出液包含 Li^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 PO_4^{3-} 等离子。

[0036] 本发明人独创性地采用铁对浸出液进行处理,可出人意料地降低最终一步制得的磷酸铁锂的杂相,改善产品的电学性能。

[0037] 铁的加入量对降低制得的磷酸铁锂的杂相、提高电学性能具有影响,作为优选,所述的铁的投加摩尔量为使 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 还原成 Fe^{2+} 和Cu的理论摩尔量的 $1\sim 1.2$ 倍。

[0038] 控制铁的投加量,可一方面将浸出液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,另一方面也可以通过置换反应除去溶液中混有的 Cu^{2+} ,净化溶液。另一方面,可避免物料浪费以及溶液体系中亚铁离子失衡。

[0039] 加铁反应后,进行固液分离,得到的固体部分为生成的铜等杂质;得到的液体部分为除铜液,其中,主要含有 Li^+ 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 PO_4^{3-} 等离子。

[0040] 步骤(5)中,将除铜液的pH调整至 $3\sim 5$,使除铜液中的 Al^{3+} 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式析出,随后固液分离即可得到 Li^+ 、 Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} 在同一溶液体系内的前驱体溶液。

[0041] 本发明中,在所述的pH条件下可高选择性地沉淀体系中的 Al^{3+} ,可进一步保证后续磷酸铁锂产品的性能。高于所述的pH上限,容易使磷酸铁锂前驱体共同沉淀,影响回收效率;低于所述pH下限,制得的产物的杂相比较多。

[0042] 作为优选,步骤(5)中,调控除铜液的pH为 $3.5\sim 4.5$ 。

[0043] 步骤(6)中,向前驱体溶液中补入磷源调控所述的锂、铁、磷的摩尔比;所述的磷源为水溶性磷酸盐。

[0044] 作为优选,所述的磷源为磷酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二氨、磷酸钾、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾中的至少一种。

[0045] 步骤(6)中,将调整锂、铁、磷的摩尔比的溶液体系的pH调整至 $5\sim 7$,在所述的pH体系内,使磷酸铁锂前驱体在同一溶液体系内原位组合析出,物料的均一性好,纯度高、回收率高;有助于后续煅烧制得优异电学性能的磷酸铁锂。

[0046] 磷酸铁锂前驱体原位析晶的pH对产品的质量具有影响,高于所述pH上限,容易向产物中引入杂相,同时也会增加成本。

[0047] 作为优选,步骤(6):pH值为 $5.5\sim 6.5$ 。

[0048] 作为优选,步骤(6)中,煅烧的温度为 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 。

[0049] 步骤(6)中,所述的保护性气氛为氮气和/或惰性气体。

[0050] 所述的惰性气体例如为氦气、氩气等。

[0051] 在所述的煅烧温度下,优选的煅烧时间为 $12\sim 24\text{h}$ 。

[0052] 本发明中,再生制得的磷酸铁锂为电池级。

[0053] 本发明所述的再生方法制得的电池级磷酸铁锂用于磷酸铁锂电池的正极活性材料。

[0054] 本发明所述的固液分离可选用现有常规的方法,例如过滤、离心等。

[0055] 本发明调整体系pH所采用的碱液例如为氢氧化钠、氢氧化钾、氨水中的至少一种的水溶液。

[0056] 本发明一种优选的再生方法,具体包括如下步骤:

[0057] 步骤a) 磷酸铁锂电池拆分:

[0058] 将所述废旧磷酸铁锂电池经盐水充分放电后,机械或人工拆解出有机溶剂、卷芯和外壳材料;所述的盐水为10~30g/L的氯化钠溶液;所述的充分放电是指放电终止电压低于1V;

[0059] 步骤b) 活性物质分离:

[0060] 将步骤a) 得到的卷芯利用机械力破碎,在空气中400~600℃下焙烧1~10h,振动筛选出活性物质和铜、铝箔;

[0061] 用石灰水吸收焙烧废气得到氟化钙,所述的石灰水浓度不低于40mg/L;

[0062] 铜、铝箔采用磁选法分离得到铜箔和铝箔;

[0063] 活性物质利用硫酸浸出,过滤分离得到碳渣和含 Li^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 PO_4^{3-} 等离子的酸性浸出液;浸出过程的pH控制在2及以下;所述的硫酸的浓度为0.1~5mol/L (以 H_2SO_4 计);

[0064] 步骤c) 磷酸铁锂前驱体溶液制备:

[0065] 向步骤b) 得到的浸出液加入铁粉,所述的铁的投加摩尔量为使 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 还原成 Fe^{2+} 和Cu的理论摩尔量的1~1.2倍;所述的铁分别将 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 还原成 Fe^{2+} 和铜单质,反应后过滤、分离得到滤液(除铜液);再在滤液中添加碱液调节pH至3~5,使 Al^{3+} 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式析出,过滤得含 Li^+ 、 Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} 的磷酸铁锂前驱体溶液;

[0066] 步骤d) 电池级磷酸铁锂再生:

[0067] 向步骤c) 所述的前驱体溶液中补充磷源,使得锂、铁、磷的摩尔比调整到1~1.2:1:1,再利用碱液调节pH至5~7,过滤得到粗磷酸铁锂沉淀,最后在惰性气氛下,于600~900℃煅烧12~24h得到电池级磷酸铁锂。

[0068] 本发明将废旧磷酸铁锂电池放电拆解浸出后,加入廉价且具有还原性的Fe粉,一方面可以将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,另一方面也可以通过置换反应除去溶液中混有的 Cu^{2+} ,净化溶液(除铜液)。过滤后向其中加碱液调节pH到3~5除去 Al^{3+} ,过滤除杂后再调节pH至5~7制备磷酸铁锂前驱体;所述的磷酸铁锂前驱体再在保护性气氛下煅烧得磷酸铁锂。该方案不仅将磷元素得到了有效的回收,避免其造成环境的二次污染,而且也提高了其他有价金属的回收率。该方案采用的一步法沉磷酸铁锂,大大降低了生产成本,并且缩短了生产流程。另外,在一步法沉磷酸铁锂之前,先去除掉溶液中的杂质,从而使得制备出来的磷酸铁锂产物相均匀,结晶性能更好,进而获得更有益的电化学性能。

[0069] 本发明方法具体具有以下有益效果:

[0070] 本发明中,通过焙烧气氛、酸浸pH、铁处理及投加量、除铜液pH、锂、铁、磷的摩尔比、原位析出pH等各参数及操作的协同调控,可实现磷酸铁锂前驱体在同一溶液体系内组合生成,且可有效保证再生的磷酸铁锂的质量,降低产物的杂相、提高产物物相均匀性;进而显著提升制得的磷酸铁锂的电学性能。

[0071] 本发明利用简单的化学方法将活性物质与其他材料逐一分离,从而高效且低成本

地综合回收废旧磷酸铁锂的各部分有价值材料,同时一步实现电池级磷酸铁锂的再生,流程简单,回收率高。

[0072] 本发明实现了废旧磷酸铁锂电池的简单有效的综合回收,包括壳体、铜箔、铝箔、碳渣以及磷酸铁锂的回收;在回收处理过程中不会造成环境的二次污染;经再生所得的磷酸铁锂材料达到电池级,可直接用作二次电池的正极材料;另外,本发明方法兼顾环保和经济效益、工艺简单、生产成本低,适合大规模的工业化生产。

附图说明

[0073] 图1是本发明的流程示意图;

[0074] 图2是实施例1得到的电池级磷酸铁锂材料的X射线衍射谱图。

[0075] 图3为实施例1回收的磷酸铁锂的电化学性能测试图。

[0076] 图4为对比例1制备得到的产物的X射线衍射谱图。

具体实施方式

[0077] 以下为本发明的典型实施例,但应理解本发明不限于这些实施例。

[0078] 实施例1

[0079] 将废旧磷酸铁锂电池浸泡在20g/L的氯化钠溶液中,至放电终止电压为0.5V,人工拆解分离出有机溶剂、卷芯和壳体。卷芯经机械破碎,破碎后的粒径为5mm,在空气中于500℃下焙烧5h,然后震动筛选出活性物质和铜铝箔,焙烧废气用40mg/L石灰水溶液吸收,磁选分离得到铜箔和铝箔,活性物质用2mol/L的硫酸浸出,控制pH值为0.5,过滤分离得到碳渣和浸出液。然后向浸出液中添加除铜和 Fe^{3+} 理论量1.1倍的铁粉,将 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 还原成 Fe^{2+} 和铜单质,过滤后去除滤渣,再在滤液中添加适量氢氧化钠调节pH等于4,使 Al^{3+} 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式析出,过滤得到磷酸铁锂前驱体溶液。接着向得到的前驱体溶液中补充适量的磷酸钠,使得锂、铁、磷的摩尔比调整到1.05:1:1,添加适量氢氧化钠调节pH等于6,过滤得到粗磷酸铁锂沉淀,最后在 N_2 气氛下,于800℃煅烧12h得到电池级磷酸铁锂。根据推算,磷酸铁锂的回收率高达95%。

[0080] 实施例1制备得到的电池级磷酸铁锂材料的X射线衍射谱图如图2所示。

[0081] 磷酸铁锂正极材料的电极制备和电化学性能测试:

[0082] 将实例1制得的磷酸铁锂正极材料、导电碳、粘结剂(PVDF)按质量比为8:1:1充分混合,用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为分散剂,手工研磨至得到均一的浆料。将得到的浆料涂覆在铝箔片上,放入60℃的真空烘箱内干燥12h,然后打成直径为10mm的圆盘型极片。然后以该极片为工作电极,金属锂片为参比电极,Celgard 2400作为隔膜,1mol/L的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{DMC}$ 作为电解液,在充满氩气的手套箱内组装成CR2025扣式电池。在室温(25℃)下,限制电压为2~4.3V进行恒流充放电测试。经50圈循环后,磷酸铁锂依旧保持有155mAh/g的比容量。

[0083] 实例1回收的磷酸铁锂的电化学性能如图3所示。

[0084] 实施例2

[0085] 将废旧磷酸铁锂电池浸泡在30g/L的氯化钠溶液中,至放电终止电压为0.1V,拆解分离出有机溶剂、卷芯和壳体。卷芯经机械破碎,破碎后的粒径为6mm,在空气中于400℃下

焙烧10h,然后震动筛选出活性物质、铜铝箔,焙烧废气用40mg/L石灰水溶液吸收,磁选分离得到铜箔和铝箔,活性物质用5mol/L的硫酸浸出,控制pH值等于1,过滤分离得到碳渣和浸出液。然后向浸出液中理论除铜量和 Fe^{3+} 1倍的铁粉,过滤后去除含铜滤渣,再在滤液中添加适量氢氧化钾调节pH等于4,使 Al^{3+} 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式析出,过滤得到磷酸铁锂前驱体溶液。接着向得到的前驱体溶液中补充适量的磷酸钾,使得锂、铁、磷的摩尔比调整到1.2:1:1,添加适量氢氧化钾调节pH等于6,过滤得到粗磷酸铁锂沉淀,最后在 N_2 气氛下,于700℃煅烧20h得到电池级磷酸铁锂。据推算,磷酸铁锂的回收率高达92%。

[0086] 实施例2制备的磷酸铁锂正极材料的电化学性能测试和实例1相同。经50圈循环后,该磷酸铁锂电池的比容量为145mAh/g。

[0087] 实施例3

[0088] 将废旧磷酸铁锂电池浸泡在20g/L的氯化钠溶液中,至放电终止电压为0.5V,拆解分离出有机溶剂、卷芯和壳体。卷芯经机械破碎,破碎后的粒径为4mm,在空气中于600℃下焙烧8h,然后震动筛选出活性物质、铜铝箔,焙烧废气用60mg/L石灰水溶液吸收,磁选分离得到铜箔和铝箔,活性物质用0.1mol/L的硫酸浸出,控制pH值等于0.8,过滤分离得到碳渣和浸出液。然后向浸出液中添加理论除铜量和 Fe^{3+} 1.05倍的铁粉,过滤后得去除含铜滤渣,再在滤液中添加适量氢氧化钠调节pH等于4,使 Al^{3+} 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式析出,过滤得到磷酸铁锂前驱体溶液。接着向得到的前驱体溶液中补充适量的磷酸钠,使得锂、铁、磷的摩尔比调整到1:1:1,添加适量氢氧化钠调节pH等于6,过滤得到粗磷酸铁锂沉淀,最后在Ar气氛下,于600℃煅烧24h得到电池级磷酸铁锂。根据推算,磷酸铁锂的回收率高达94%。

[0089] 实施例3制备的磷酸铁锂正极材料的电化学性能测试和实例1相同。经50圈循环后,该磷酸铁锂电池的比容量为152mAh/g。

[0090] 实施例4

[0091] 将废旧磷酸铁锂电池浸泡在10g/L的氯化钠溶液中,至放电终止电压为1V,机械拆解分离出有机溶剂、卷芯和壳体。卷芯经机械破碎,破碎后的粒径为2.5mm,在空气中于600℃下焙烧1h,然后震动筛选出活性物质、铜铝箔,焙烧废气用50mg/L石灰水溶液吸收,磁选分离得到铜箔和铝箔,活性物质用2mol/L的盐酸浸出,控制pH等于2。过滤分离得到碳渣和浸出液。然后向浸出液中添加除铜和 Fe^{3+} 理论量1.1倍的铁粉,过滤后得到含铜滤渣,再在滤液中添加适量氨水调节pH等于5,使 Al^{3+} 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式析出,过滤得到磷酸铁锂前驱体溶液。接着向得到的前驱体溶液中补充适量的磷酸铵,使得锂、铁、磷的摩尔比调整到1.1:1:1,添加适量氨水调节pH等于6.5,过滤得到粗磷酸铁锂沉淀,最后在Ar气氛下,于600℃煅烧24h得到电池级磷酸铁锂。根据推算,磷酸铁锂的回收率为72%。

[0092] 实施例4制备的磷酸铁锂正极材料的电化学性能测试和实例1相同。经50圈循环后,该磷酸铁锂电池的比容量为145mAh/g。

[0093] 实施例5

[0094] 将废旧磷酸铁锂电池浸泡在30g/L的氯化钠溶液中,至放电终止电压为0.1V,拆解分离出有机溶剂、卷芯和壳体。卷芯经机械破碎,破碎后的粒径为10mm,在空气中于400℃下焙烧10h,然后震动筛选出活性物质、铜铝箔,焙烧废气用40mg/L石灰水溶液吸收,磁选分离得到铜箔和铝箔,活性物质用5mol/L的硫酸浸出,控制pH等于0.5,过滤分离得到碳渣和浸出液。然后向浸出液中添加为除铜和 Fe^{3+} 理论量1.1倍的铁粉,过滤后去除含铜滤渣,再在

滤液中添加适量氢氧化钾调节pH等于3.5,使 Al^{3+} 以 $Al(OH)_3$ 的形式析出,过滤得到磷酸铁锂前驱体溶液。接着向得到的前驱体溶液中补充适量的磷酸钾,使得锂、铁、磷的摩尔比调整到1.2:1:1,添加适量氢氧化钾调节pH等于7,过滤得到粗磷酸铁锂沉淀,最后在 N_2 气氛下,于700℃煅烧20h得到电池级磷酸铁锂。根据推算,磷酸铁锂的回收率为92%。

[0095] 实施例5制备的磷酸铁锂正极材料的电化学性能测试和实例1相同。经50圈循环后,该磷酸铁锂电池的比容量为120mAh/g。

[0096] 对比例1

[0097] 将废旧磷酸铁锂电池浸泡在20g/L的氯化钠溶液中,至放电终止电压为0.5V,人工拆解分离出有机溶剂、卷芯和壳体。卷芯经机械破碎,破碎后的粒径为5mm,在空气中于500℃下焙烧5h,然后震动筛选出活性物质和铜铝箔,焙烧废气用40mg/L石灰水溶液吸收,磁选分离得到铜箔和铝箔,活性物质用2mol/L的硫酸浸出,控制pH值为0.5,过滤分离得到碳渣和浸出液。不经任何除杂处理,直接向得到的浸出液中补充适量的磷酸钠,使得锂、铁、磷的摩尔比调整到1.05:1:1,添加适量氢氧化钠调节pH等于6,过滤得到混合物沉淀,最后在 N_2 气氛下,于800℃煅烧12h得到产物。

[0098] 对比例1制备得到的产物的X射线衍射谱图如图4所示。

[0099] 对比例1制备的磷酸铁锂正极材料的电化学性能测试和实例1相同。经50圈循环后,该磷酸铁锂电池的比容量为52mAh/g。

[0100] 对比例2

[0101] 将废旧磷酸铁锂电池浸泡在20g/L的氯化钠溶液中,至放电终止电压为0.1V,拆解分离出有机溶剂、卷芯和壳体。卷芯经机械破碎,破碎后的粒径为8mm,在空气中于300℃下焙烧10h,然后震动筛选出活性物质、铜铝箔,焙烧废气用40mg/L石灰水溶液吸收,磁选分离得到铜箔和铝箔,活性物质用3mol/L的硫酸浸出,控制pH等于0.5,过滤分离得到碳渣和浸出液。然后向浸出液中添加为除铜理论量1.3倍的铁粉,过滤后去除含铜滤渣,再在滤液中添加适量氢氧化钾调节pH等于4,使 Al^{3+} 以 $Al(OH)_3$ 的形式析出,过滤得到磷酸铁锂前驱体溶液。接着向得到的前驱体溶液中补充适量的磷酸钾,使得锂、铁、磷的摩尔比调整到1.2:1:1,添加适量氢氧化钾调节pH等于6,过滤得到粗磷酸铁锂沉淀,最后在 N_2 气氛下,于700℃煅烧20h得到电池级磷酸铁锂。根据推算,磷酸铁锂的回收率为62%。

[0102] 对比例2制备的磷酸铁锂正极材料的电化学性能测试和实例1相同。经50圈循环后,该磷酸铁锂电池的比容量为102mAh/g。

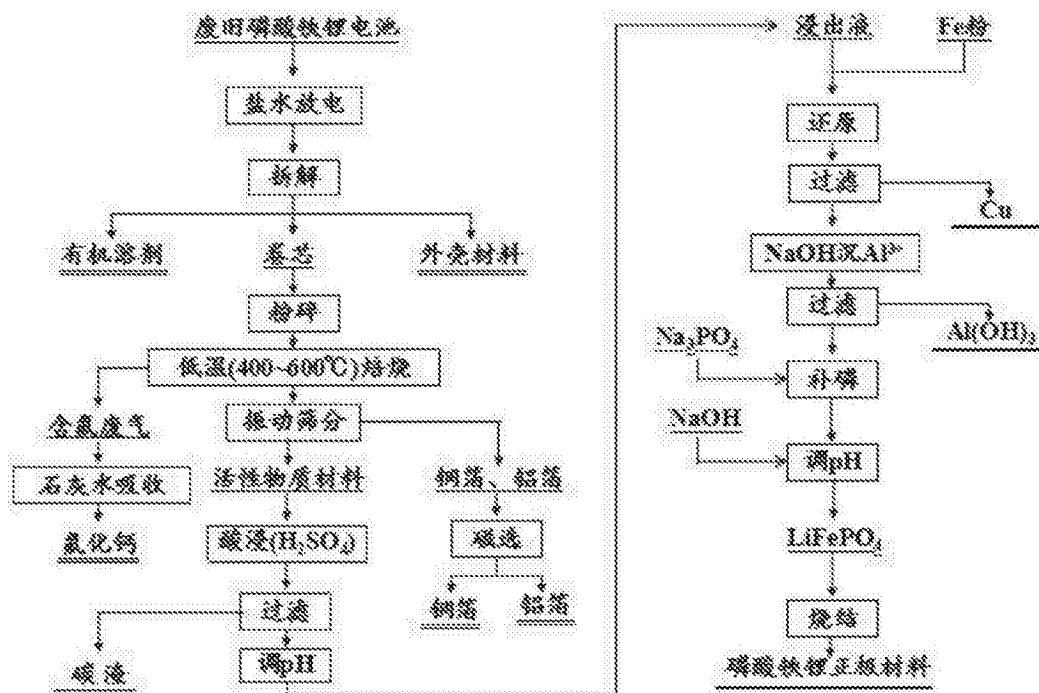


图1

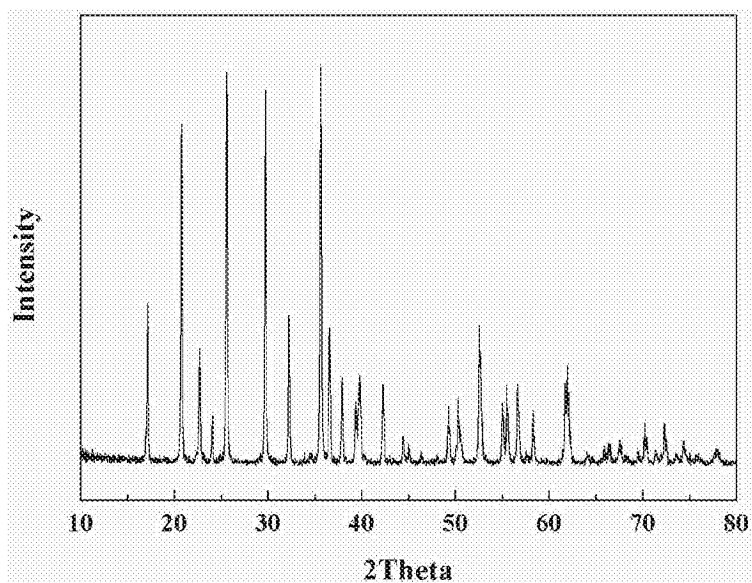


图2

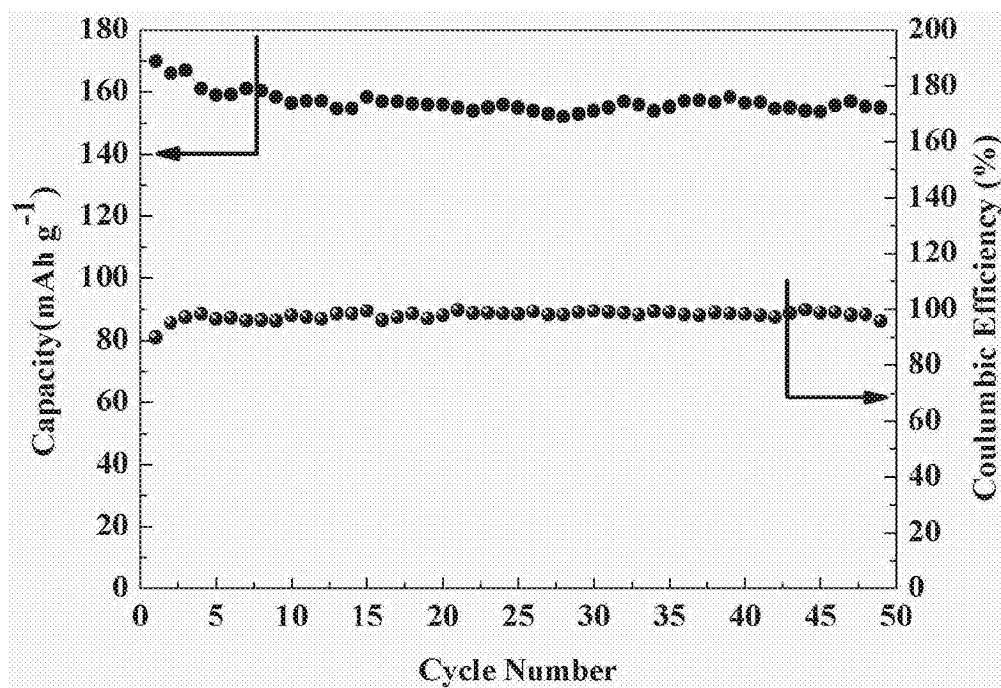


图3

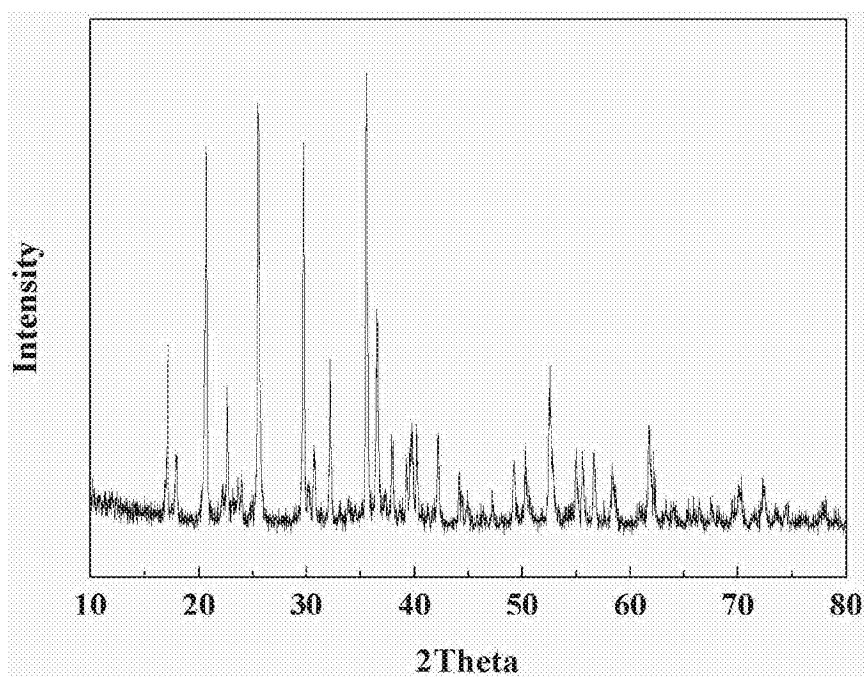


图4