

[19] Patents Registry
The Hong Kong Special Administrative Region
香港特別行政區
專利註冊處

[11] 1237993 B
CN 106688135 B

[12] **STANDARD PATENT (R) SPECIFICATION**
轉錄標準專利說明書

[21] Application no. 申請編號 17111425.3
[51] Int. Cl. H01M 10/54 (2006.01) H01M 4/485 (2006.01)
[22] Date of filing 提交日期 07.11.2017
H01M 10/0525 (2006.01)

[43] METHOD FOR RECYCLING POSITIVE-ELECTRODE MATERIAL OF A LITHIUM-ION BATTERY
回收鋰離子電池的正極材料的方法

[30] Priority 優先權 06.08.2014 US 62/034,105	[73] Proprietor 專利所有人 Steven E. SLOOP 史蒂文 . E . 斯盧普 2534 NW Torsway Street Bend Oregon 97703 UNITED STATES OF AMERICA
[43] Date of publication of application 申請發表日期 20.04.2018	[72] Inventor 發明人 Steven E. SLOOP 史蒂文 . E . 斯盧普
[45] Date of publication of grant of patent 批予專利的發表日期 09.10.2020	[74] Agent and / or address for service 代理人及/或送達地址 CHAN, TANG & KWOK Rooms 2503-04, 25/F., Shanghai Industrial Investment Building 48-62 Hennessy Road, Wanchai HONG KONG
[86] International application no. 國際申請編號 PCT/US2015/044103	
[87] International publication no. and date 國際申請發表編號及日期 WO2016/022858 11.02.2016 CN Application no. & date 中國專利申請編號及日期 CN 201580049244.1 06.08.2015 CN Publication no. & date 中國專利申請發表編號及日期 CN 106688135 17.05.2017 Date of grant in designated patent office 指定專利當局批予專利日期 27.09.2019	



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106688135 B

(45)授权公告日 2019.09.27

(21)申请号 201580049244.1

(22)申请日 2015.08.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106688135 A

(43)申请公布日 2017.05.17

(30)优先权数据
62/034,105 2014.08.06 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.03.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/044103 2015.08.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/022858 EN 2016.02.11

(73)专利权人 史蒂文·E·斯卢普
地址 美国俄勒冈州

(72)发明人 史蒂文·E·斯卢普

(74)专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所
(普通合伙) 31261

代理人 曹芳玲

(51)Int.Cl.
H01M 10/54(2006.01)
H01M 4/485(2006.01)
H01M 10/0525(2006.01)

(56)对比文件
CN 102017277 A,2011.04.13,
US 2010203366 A1,2010.08.12,
CN 102017277 A,2011.04.13,
JP H10255862 A,1998.09.25,
US 5882811 A,1999.03.16,
US 6261712 B1,2001.07.17,
JP H1154159 A,1999.02.26,
US 2003222020 A1,2003.12.04,
CN 100442595 C,2008.12.10,

审查员 高涛

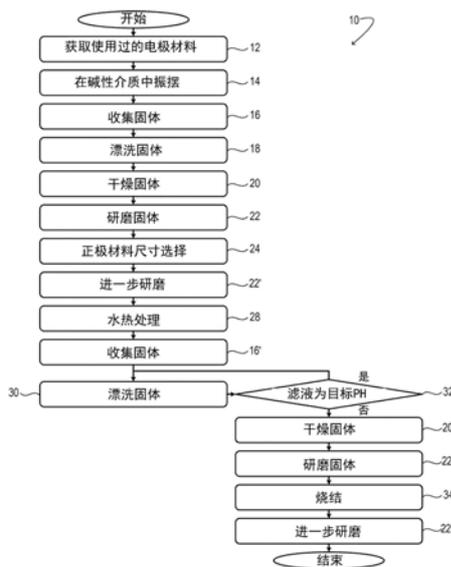
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

回收锂离子电池的正极材料的方法

(57)摘要

本发明公开了回收锂离子电池的正极材料的方法的示例。在一个示例中,正极材料在浓氢氧化锂溶液中在压力下被加热。加热之后,正极材料从浓氢氧化锂溶液中分离出来。分离之后,在碱性溶液中漂洗所述正极材料。漂洗之后,将所述正极材料干燥和烧结。



1. 一种回收锂离子电池的正极材料的方法,所述方法包括:
在包含锂离子的溶液中在压力下加热正极材料,所述正极材料包括镍-锰-钴正极材料;
加热之后,从包含锂离子的溶液中分离所述正极材料;
分离之后,在碱性液体中漂洗所述正极材料;和
漂洗之后,干燥和烧结所述正极材料。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,漂洗所述正极材料包括使用碱性pH的溶液或缓冲液漂洗。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,漂洗所述正极材料包括使用水和氢氧化锂的溶液漂洗。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,漂洗所述正极材料包括使用甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、正丁醇、乙二醇及聚乙二醇中的一种或多种的非水溶剂或包含所述非水溶剂的溶液漂洗。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,还包括在加热之前,将所述正极材料过筛,以使所述正极材料与其它固体分离。
6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,还包括在使所述正极材料过筛之前,在碱性介质、非水溶剂中的一种或多种中,或者在包含非水溶剂的溶液中振摆所述正极材料,所述非水溶剂包含甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、正丁醇、乙二醇、聚乙烯二醇、液体二氧化碳以及超临界二氧化碳中的一种或多种。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,振摆所述正极材料包括在氢氧化锂溶液中进行振摆。
8. 根据权利要求6或7所述的方法,其特征在于,在使所述正极材料振摆之后、过筛之前,还包括在丙酮和/或乙醇中漂洗所述正极材料以除去在振摆时使用的碱性介质,且除去在振摆之前保留在负载的正极材料上的电解质,所述电解质包括碳酸亚乙酯和/或碳酸二乙酯。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,还包括在烧结之后,在二氧化碳中冷却所述正极材料,以将所述正极材料中的残余氧化锂转化为碳酸锂。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,还包括在干燥之后,研磨所述正极材料以减小所述正极材料的粒径。
11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述包含锂离子的溶液包括氢氧化锂溶液。
12. 一种回收锂离子电池的正极材料的方法,所述方法包括:
在氢氧化锂溶液中在压力下加热正极材料,所述正极材料包括镍-锰-钴正极材料;
加热之后,从所述氢氧化锂溶液中分离所述正极材料;
分离之后,在碱性液体中漂洗所述正极材料;和
漂洗之后,干燥和烧结所述正极材料。
13. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,漂洗所述正极材料包括用水和氢氧化锂的溶液漂洗。
14. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,漂洗所述正极材料包括使用甲醇、乙醇、

异丙醇、叔丁醇、正丁醇、乙二醇、聚乙二醇、液体二氧化碳以及超临界二氧化碳中的一种或多种的非水溶剂,或者包含所述非水溶剂的溶液漂洗。

15. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,还包括在加热之前,将所述正极材料过筛,以使所述正极材料与其它固体分离。

16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,还包括在使所述正极材料过筛之前,在碱性介质中振摆所述正极材料。

17. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,振摆所述正极材料包括在氢氧化锂溶液中进行振摆。

18. 根据权利要求16或17所述的方法,其特征在于,在使所述正极材料振摆之后、过筛之前,还包括在丙酮和/或乙醇中漂洗所述正极材料以除去在振摆时使用的碱性介质,且除去在振摆之前保留在负载的正极材料上的电解质,所述电解质包括碳酸亚乙酯和/或碳酸二乙酯。

19. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,还包括在烧结之后,在二氧化碳中冷却所述正极材料,以将所述正极材料中的残余氧化锂转化为碳酸锂。

20. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,还包括在干燥之后,研磨所述正极材料以减小所述正极材料的粒径。

21. 一种回收锂离子电池的正极材料的方法,所述方法包括:

在碱性介质中振摆正极材料,所述正极材料包括镍-锰-钴正极材料;

通过过滤收集正极材料;

在氢氧化锂溶液中在压力下加热所述正极材料;

加热之后,从所述氢氧化锂溶液中分离所述正极材料;

分离之后,在碱性液体中漂洗所述正极材料;和

漂洗之后,干燥和烧结所述正极材料。

22. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于,还包括在烧结之后,在二氧化碳中冷却所述正极材料,以将所述正极材料中的残余氧化锂转化为碳酸锂。

回收锂离子电池的正极材料的方法

[0001] 关于联邦政府资助研究或开发的声明

[0002] 美国政府在本发明中具有已付费许可,并且有权在有限的情况下要求专利所有者按照如能源部授予的创新研究奖DE SC-0006336的条款所规定的合理条款许可他人。

技术领域

[0003] 本申请涉及锂离子电池领域,更具体地说是回收锂离子电池的正极材料。

背景技术

[0004] 锂离子电池为从汽车到智能手机的产品提供动力。这些电池可以在许多循环后再充电,耐受各种环境因素,并且具有相对长的使用寿命。然而,它们最终会失效或在失效之前被丢弃,因此造成了显著和不断增长的废物流。针对这种情况,环境法规、工业标准和收集服务已经兴起以促进锂离子电池的再循环。

发明内容

[0005] 本发明公开了回收锂离子电池的正极材料的方法的示例。在一个示例中,正极材料在浓氢氧化锂溶液中在压力下被加热。加热之后,正极材料从浓氢氧化锂溶液中分离出来。分离之后,在碱性溶液中漂洗所述正极材料。漂洗之后,将所述正极材料干燥和烧结。

附图说明

[0006] 图1示出了根据本公开的实施方式的回收锂离子电池的方法的示例。

具体实施方式

[0007] 图1示出了回收先前使用的锂离子电池的正极材料的示例性方法10的各个方面。所示的示例对于基于镍-锰-钴(NMC)化学组成的正极材料来说,某种程度上是最佳化的,其中正极材料包括锂镍锰钴氧化物(NMC:Li [Ni (1/3) Co (1/3) Mn (1/3)]O₂具有1:1:1的Ni:Co:Mn比例,并且存在具有不同金属比例的许多种类,例如6:2:2、5:2:3、4:2:2及其它)作为电活性材料。然而,所示方法的所有方面也可应用于其它化学组成的正极。其它正极材料的示例包括但不限于镍处于+3氧化态的其它材料。

[0008] 在方法10中的12,获取一定量的先前使用的正极材料。正极材料可以从任何合适的源中获取,例如锂离子电池废料或再循环流。在其他实施方式中,可以从普通废物或再循环流中获取正极材料。在一些情况下,可以从超过推荐的保存期限或推荐的最大再充电循环次数的电池中获取正极材料。

[0009] 在12处进行的获取可以包括拆卸一个或多个锂离子电池和取出该电池中的正极材料。通常情况下,锂离子电池包括壳体,其支撑正极外部端子和负极外部端子并且封闭正极、负极以及非水电解质溶液。正极外部端子可通过壳体连接到正极,而负极外部端子可通过壳体连接到负极上。根据电池结构,壳体可以通过切割、钻孔和/或撬开来开口,以暴露正

极材料、负极材料和电解质。在一些实施方式中,壳体可以在低氧气和/或低湿度的气氛下被开口。例如,壳体可以在氮气、氩气或二氧化碳的覆盖下被开口。这样的措施可以有助于防止负极材料(其可以包括金属锂或锂嵌入的碳)燃烧或释放不希望的热量。

[0010] 通常,在12处进行的获取包括去除壳体、外部端子、非水电解质和负极。如果需要,这些组分可以被单独回收。去除壳体、外部端子、非水电解质和负极后留下正极,正极可以包括负载在铝或其它金属/导电箔基板上的正极材料。正极材料还可以包括大量的聚合物粘合剂(例如,含氟聚合物或苯乙烯聚丁二烯)。

[0011] 在一个实施方式中,正极材料可以包括NMC(具有各种Ni:Mn:Co比例的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$,例如1:1:1;5:3:2;4:4:2;6:2:2;2:6:2)。在另一实施方式中,正极材料可以包括锂钴氧化物(LiCoO_2 , LCO)、锂锰氧化物(LiMn_2O_4 , LMO)、锂镍钴铝氧化物($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, NCA)、磷酸铁锂(LiFePO_4 , LFP)或钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)。在通常从废料或再循环回收的形式中,这些化合物可能是缺锂的。换句话说,与最初制造的锂金属氧化物材料相比,它们可能包含少于化学计量数的锂离子(Li^+)。因此,本文所描述的回收方法提供将回收的正极材料的锂含量补满的额外益处。

[0012] 继续参考图1,在14处,负载的正极材料在碱性介质中被机械地振摆(thrash)。该行为机械地将正极材料从支撑体上分离(即,剥落),部分地分离了正极材料和粘合剂,并将这些组分中的每一种粉碎至可控的粒径以促进随后的机械和化学处理(参见下文)。已经发现,在振摆过程中,在碱性介质(与酸性或中性介质相反)中的振摆降低了正极材料的分解速率。在一些实施方式中,碱性介质可以是液体介质,例如水性或非水性溶液,正极材料悬浮于其中。在一个实施方式中,正极材料悬浮在用氢氧化锂(LiOH)碱化的pH在11.0至11.5范围内的室水中。该pH范围的碱性足以延缓作为正极材料的NMC的酸水解,但不足以促进正极材料的铝箔支撑体的快速氧化,该快速氧化可通过该体系使铝离子激增。在其它实施方式中,可以使用不同的碱、溶剂和pH范围。特别地,可以基于正极材料的化学特性来调节pH范围,例如,更高碱性的pH范围对应更高碱性的材料,更低的碱性范围对应更低碱性的材料。在一个特别的实施方式中,适于漂洗的pH与悬浮的正极材料赋予去离子水的pH相同。

[0013] 继续参考图1,作为一个非限制性示例,悬浮的正极材料的振摆可以在旋转叶片振摆容器中进行,其大致类似于家用搅拌器,但是可以容纳1升至10升的样品。在典型的操作中,将0.5至2千克负载的正极材料在1升碱化水中振摆5分钟。自然地,也可以考虑其它样品尺寸和振摆时间。

[0014] 在16处,从振摆后的浆料中收集得到源于负载的正极材料中的各种固体。该固体可以通过例如重力过滤、压力过滤、真空过滤和/或离心来收集。

[0015] 在18处,使用液体漂洗收集的固体以除去在振摆时使用的碱性介质,且除去在振摆之前保留在负载的正极材料上的任何电解质(盐和非水溶剂)。漂洗可以在用于固体收集的过滤或离心设备中进行。在一些实施方式中,有机溶剂可用于漂洗。最好是选择的溶剂可以与水部分或完全混溶,使得漂洗过程也除去收集的固体中夹带的水(源于碱性的振摆介质)。还最好是溶剂可以从漂洗液中回收,对工人和环境无害,和/或适合于符合应用法规的便宜处理。由于丙酮、乙醇和一些其它醇类与水的混溶性、相对低的毒性以及能够溶解非水电解质的溶剂和盐(例如六氟磷酸锂及其分解产物,例如LiF和各种磷酸盐;三氟甲磺酸锂;碳酸亚乙酯;碳酸二乙酯等),丙酮、乙醇和一些其它醇类可以作为漂洗溶剂的良好候选物。

通过减压蒸馏,丙酮和乙醇也可能从漂洗液中回收。

[0016] 由于丙酮对于有机物来说是良好的溶剂,而对于LiOH是相对较差的溶剂,因此其作为漂洗溶剂具有额外的引人注目的特性。更具体地,各种有机化合物(例如,低分子量聚合物和含氟聚合物、增塑剂等)可以存在于用于将正极材料粘附到基底上的粘合剂中。用丙酮洗涤会使这些组分中的至少一些溶解或增溶,使得它们被漂洗掉并从随后的处理中排除。这提高了回收的正极材料的纯度。此外,在用氢氧化锂(LiOH)碱化的水中进行振摆的实施方式中,LiOH在丙酮中的低溶解度是有益的。这里,漂洗的固体上保留有少量的LiOH,其可以在回收过程中起到抑制正极材料的酸水解的作用。

[0017] 在其它实施方式中,收集的固体可在具有合适pH的水溶液(例如pH为11.0-11.5的LiOH水溶液)中在不同的有机溶剂中漂洗。也可以使用超临界二氧化碳进行漂洗。尽管在18处进行的漂洗具有优势,但该步骤并不是必须的,并且在一些实施方式中可以省略。

[0018] 在20处,干燥漂洗后的固体以除去吸附的水和残留的漂洗溶剂。在此考虑的各种实施方式中,干燥可以在真空中、或在除湿(例如,加热)的空气或其它干燥气体例如氮气、氩气或二氧化碳的气流下进行。在一个实施方式中,将漂洗后的固体置于140°C的真空烘箱中干燥。

[0019] 在22处,干燥后的固体被机械研磨。该研磨步骤的目的是减小正极材料的粒径,特别是提高随后筛分中的产率。在一个非限制性示例中,球磨机可用于研磨。在一个典型的操作中,向400毫升容量的球磨机中加入60克干燥固体和0.5至1厘米混合直径的30#玛瑙球。例如,球磨机可以在50Hz下运行3至5分钟。应注意,在22处进行的研磨可能不适宜地将一些铝基底降低至与正极材料的粒径相当的粒径,这可能会降低随后的通过尺寸选择进行的纯化的有效性。省略或缩短研磨步骤或修改球磨机频率可以降低产率为代价来提高产物纯度。

[0020] 在24处,使用一个或多个细筛对研磨后的固体进行尺寸选择,以使正极材料可以与在获取步骤期间因将电池切开而产生的基底片、粘合剂和钢屑分离。在一个实施方式中,被选择用于进一步加工的正极材料是通过38至45微米筛子、优选38微米筛子的部分。将该部分在22'处进行第二次研磨步骤以进一步减小其粒径。不希望受理论束缚,第二次研磨步骤被认为提高了后续的水热处理的效率,以恢复回收的正极材料的化学计量的锂含量。当然,也可考虑研磨和尺寸排除的其它顺序。在一些实施方式中,在碱化液体介质中进行的精细过滤步骤可以用来代替筛分。

[0021] 在28处,将研磨两次的固体与浓LiOH水溶液一起引入高压釜中。水热处理可有助于例如通过置换任何外来阳离子(即杂质)或可能存在的错位的阳离子(即可迁移到晶格中的锂位点的镍离子)来恢复正极材料的化学计量的锂含量。在一个实施方式中,对于每千克正极材料可以使用1升的24%LiOH。应当注意,在特定的环境温度下,这个浓度的LiOH会超过饱和。高压釜的内容物可以以5°C/分钟的速率从250°C的环境温度升至275°C,并在该温度下保持12至14小时。更高的温度被发现可能会通过促进涉及残余粘合剂的不期望的副反应而降低产率。在其他示例中,除氢氧化锂溶液之外的任何其它合适的锂离子溶液都可以在水热处理中使用。

[0022] 在16'处,收集冷却的水热处理后的固体,并且在30处,漂洗固体以除去过量的LiOH。实验表明,回收的正极材料的性能对该工艺阶段的漂洗方式较为敏感。尤其是,似乎

应该避免中性至酸性条件,以便优化正极材料的理想的电化学性能(例如,容量和电流容量)。不希望受理论束缚,因为粘合剂已经被消除大部分,在该阶段对酸水解的敏感性可能特别大。因此,收集的固体可以用被LiOH碱化至与漂洗步骤18中使用的相同范围的pH(例如对于NMC,pH为 11.0至11.5)的水漂洗。或者,可以用较小碱性或甚至去离子水漂洗收集的固体,同时在32处,连续监测滤液的pH值。用于漂洗的其它合适的溶剂可以包括但不限于非水溶剂,例如,液体二氧化碳、超临界二氧化碳、甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、正丁醇、乙二醇、聚乙二醇、和/或其溶液。当滤液的pH落在所需范围内时,漂洗结束。对于一批特定的500克正极材料,在pH降至目标范围之前可能需要使用总共4升的洗涤水。在另一个实施方式中,可以使用4升在所需pH范围内的LiOH水溶液。

[0023] 在20'处,将漂洗的、水热处理后的固体在150至160°C下真空干燥,在22'处,将固体经过第三次研磨至所需的粒径。不希望受理论的束缚,在该阶段的研磨被认为提高了后续烧结的效率。在36处,第三次研磨后的固体在空气或氧气流下烧结。在一个实施方式中,管式炉可用于烧结。作为一个非限制性示例,炉中样品的温度可以以2至3°C/分钟的速率从环境温度升至900°C,并在该温度下保持8小时。烧结可有助于增大正极材料的晶粒,并将其转化为一种在较高温度下更稳定的同素异形体。实验表明,NMC的高温同素异形体在锂离子电池中具有更好的性能。烧结的最后阶段包括样品的快速冷却。在一个实施方式中,作为一个非限制性示例,将样品以约50°C/分钟的速率从900°C降低至环境温度。这种冷却速率可以有助于将正极材料的晶粒“锁定”于高温下最稳定的同素异形体,并且防止其反转成在较低温度下更稳定的形式。在烧结过程中氧气的使用可有助于氧化NMC配方中的镍离子。

[0024] 在一个实施方式中,烧结样品的快速冷却可在允许进入炉中的二氧化碳流下进行。二氧化碳将氧化锂(源自过量LiOH)转化成碳酸锂(Li₂CO₃)。初步证据表明,与正极材料一起引入的少量Li₂CO₃可以改善锂离子电池的性能。例如,将过量LiOH转化为吸湿性较低的Li₂CO₃可有助于在储存和运输期间保持正极材料更干燥。在22''处,为了提供特别适合应用于新的正极支撑体上的粒度,再次研磨烧结后的正极材料。

[0025] 在不脱离本公开的范围的情况下,在一些实施方式中可以省略在此描述和/或示出的一些处理步骤。同样,所指出的处理步骤的顺序可能并不总是实现预期的结果所需的,而是为了便于说明和描述而提供。取决于所使用的特定策略,可以重复执行所示出的动作、功能或操作中的一个或多个。应当理解,上文描述的物品、系统和方法是本公开的实施方式—非限制性示例,对于这些示例,也可以预期多种变化和扩展。本公开还包括上述物品、系统和方法以及其任何和所有等同形式的所有新颖的和非显而易见的组合和子组合。

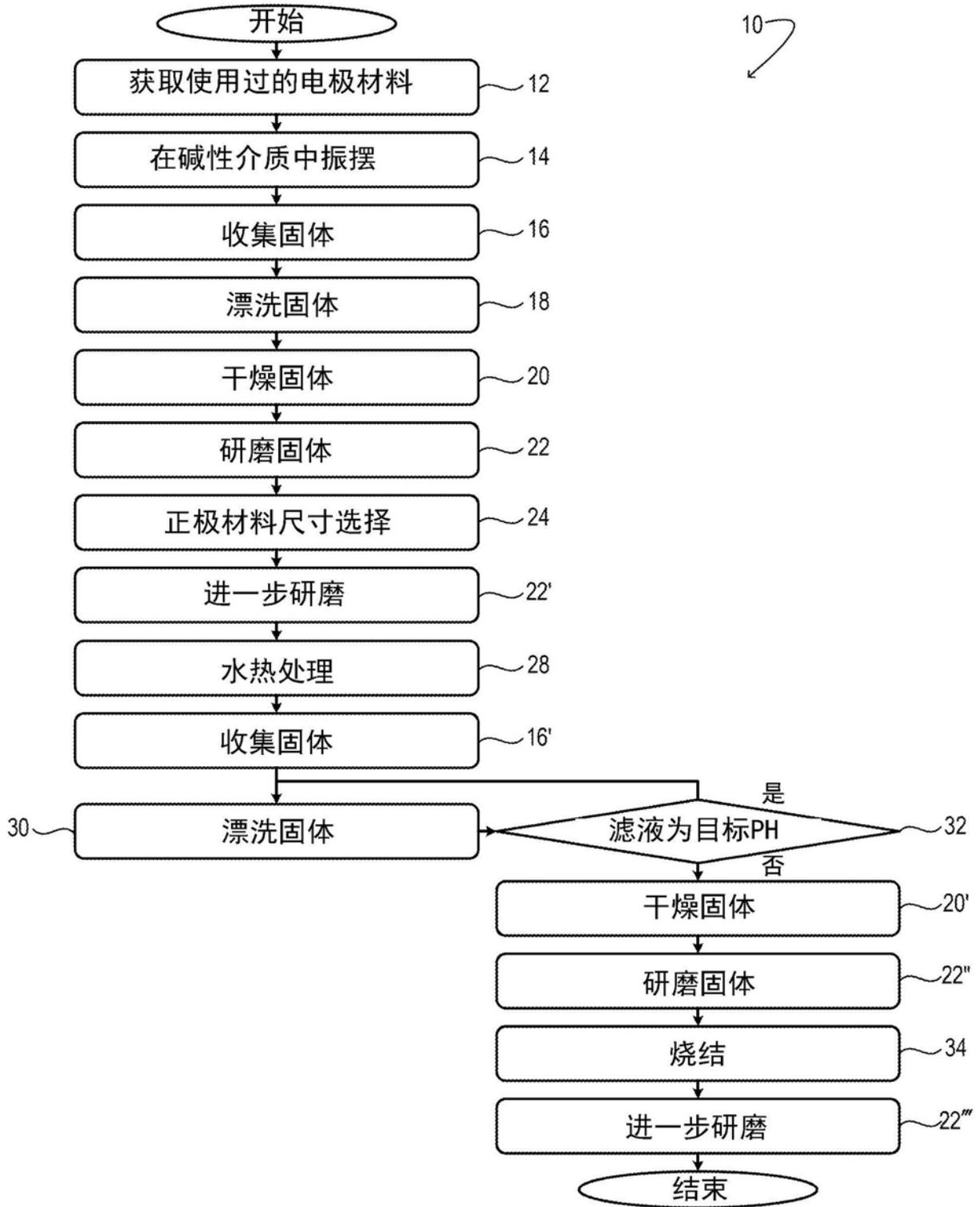


图 1