



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111270072 B

(45) 授权公告日 2021.09.03

(21) 申请号 202010060073.5

(22) 申请日 2020.01.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111270072 A

(43) 申请公布日 2020.06.12

(73) 专利权人 广西师范大学
地址 541004 广西壮族自治区桂林市七星
区育才路15号

(72) 发明人 刘葵 杨生龙 范小萍 史莹
张鹏 王红强 潘齐常 郑锋华
蔡业政 马兆玲

(74) 专利代理机构 桂林市持衡专利商标事务所
有限公司 45107
代理人 唐智芳

(51) Int.Cl.

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

C22B 3/06 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/54 (2006.01)

审查员 王天天

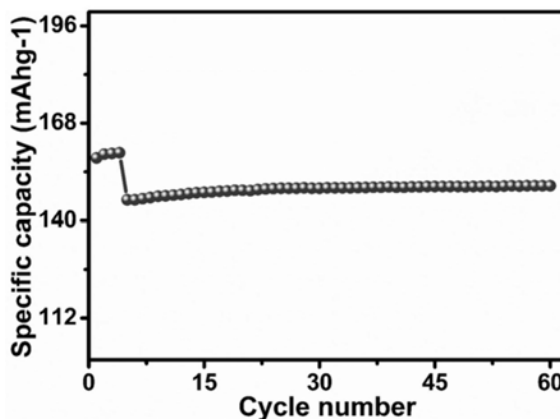
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法

(57) 摘要

本发明公开了一种废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法,包括以下步骤:1)收集废旧磷酸铁锂电池的正极片,将正极片置于氢氧化钠溶液中浸泡直至铝箔完全溶解,固液分离,收集固体,干燥,得到磷酸铁锂粉末;2)以焦磷酸溶液为浸出剂对磷酸铁锂粉末进行浸出,浸出完成后静置,之后进行固液分离,分别收集固体和液体;3)将步骤2)收集的液体制成锂源;4)以步骤2)收集的固体作为铁源,将其与磷源、锂源和碳源混合均匀,所得混合物置于保护气氛中煅烧,得到再生磷酸铁锂正极材料。与现有技术相比,本发明所述方法工艺更简单且成本更低。



1. 一种废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法,包括以下步骤:

1) 收集废旧磷酸铁锂电池的正极片,将正极片置于氢氧化钠溶液中浸泡直至铝箔完全溶解,固液分离,收集固体,干燥,得到磷酸铁锂粉末;

2) 以焦磷酸溶液为浸出剂对磷酸铁锂粉末进行浸出,浸出完成后静置,之后进行固液分离,分别收集固体和液体;其中固体为以磷酸铁为主的混合物,滤液为含锂离子的溶液;

3) 将步骤2)收集的液体制备成制备磷酸铁锂正极材料所需的锂源;

4) 以步骤2)收集的固体作为铁源,将其与磷源、锂源和碳源混合均匀,所得混合物置于保护气氛中煅烧,得到再生磷酸铁锂正极材料。

2. 根据权利要求1所述的废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法,其特征在于:步骤2)中,焦磷酸溶液的浓度为0.1-3mol/L。

3. 根据权利要求2所述的废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法,其特征在于:步骤2)中,控制磷酸铁锂粉末在焦磷酸溶液中的浓度为1-300g/L。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法,其特征在于:步骤2)中,浸出的时间 ≥ 0.5 h,静置的时间 ≥ 0.5 天。

5. 根据权利要求4所述的废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法,其特征在于:浸出的时间为1-10h,静置的时间1-15天。

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法,其特征在于:步骤1)中,氢氧化钠溶液的浓度为1-8mol/L。

7. 根据权利要求1-3中任一项所述的废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法,其特征在于:步骤4)中,煅烧在500-800℃条件下进行。

一种废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废旧锂离子电池的回收处理,具体涉及一种废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法。

背景技术

[0002] 自1997年首次报道以来,磷酸铁锂电池由于具有高比容量、低毒性、良好的循环稳定性以及较低的材料成本等特点而被广泛用于电动汽车(EV)、混合动力电动汽车(HEV)和大型储能设施领域。锂离子电池都有一定的使用寿命,通常约为3-5年。随着锂离子电池的市场需求和销售量的不断增加,大量的废旧锂离子电池随之产生。废旧锂离子电池中的电解液和铜、镍等重金属物质经泄露后会渗入垃圾、土壤中,会对地表水、地下水、土壤和生态环境造成严重污染,危害人类健康。对于废旧磷酸铁锂电池,其中含有铁、锂等金属,需加以回收利用。

[0003] 目前对废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收方法主要采用直接修复工艺和湿法冶金工艺。其中,直接修复工艺是通过高温煅烧去除电极片中的有机粘结剂,使磷酸铁锂粉末与铝箔片分离,获得废旧磷酸铁锂正极材料;接着补充加入适量铁盐、锂盐后经高温固相法合成新的磷酸铁锂。而湿法冶金工艺首先采用硫酸、盐酸、硝酸等酸液溶解废旧磷酸铁锂正极材料,使金属以离子形式进入浸出液中,然后采用沉淀、吸附等方法将浸出液中的铁、锂进行分离,得到铁的氧化物、氢氧化物和碳酸锂等产物。湿法回收工艺条件温和,适合工业化生产,是国内主流的废旧锂离子电池处理路线。但是,湿法回收工艺流程较长,需将浸出液中的金属逐一分离后才能重复利用,目前还没有直接利用浸出过程重新制备磷酸铁锂正极材料的相关报道。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种以焦磷酸为浸出剂,工艺简单且成本低的废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

[0006] 一种废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法,包括以下步骤:

[0007] 1) 收集废旧磷酸铁锂电池的正极片,将正极片置于氢氧化钠溶液(即氢氧化钠水溶液)中浸泡直至铝箔完全溶解,固液分离,收集固体,干燥,得到磷酸铁锂粉末;

[0008] 2) 以焦磷酸溶液(即焦磷酸水溶液)为浸出剂对磷酸铁锂粉末进行浸出,浸出完成后静置,之后进行固液分离,分别收集固体和液体;其中固体为以磷酸铁为主的混合物,滤液为含锂离子的溶液;

[0009] 3) 将步骤2)收集的液体制成制备磷酸铁锂正极材料所需的锂源;

[0010] 4) 以步骤2)收集的固体作为铁源,将其与磷源、锂源和碳源混合均匀,所得混合物置于保护气氛中煅烧,得到再生磷酸铁锂正极材料。

[0011] 本发明所述方法的步骤1)中,采用现有常规方法收集废旧磷酸铁锂电池的正极

片,通常需要先对废旧磷酸铁锂电池进行放电,然后拆解,再收集正极片。为了使铝箔能更快速的溶解完全,优选先将正极片进行破碎或剪碎后再置于氢氧化钠溶液中浸泡。所述氢氧化钠溶液的浓度可根据需要确定,本申请中优选为0.1-8mol/L。该步骤中,收集的固体通常是在60-90℃条件下进行干燥,干燥的时间优选控制在8-12h。

[0012] 本发明所述方法的步骤2)中,焦磷酸溶液的浓度优选为0.1-3mol/L,当采用此浓度的焦磷酸溶液为浸出剂时,磷酸铁锂粉末的用量则优选为控制其在焦磷酸溶液中的浓度为1-300g/L,更优选为10-250g/L。所述浸出在常温下进行,并优选是在搅拌条件下进行,浸出的时间通常 ≥ 0.5 h,优选为1-10h;静置的时间通常 ≥ 0.5 天,优选为1-10天。

[0013] 本发明所述方法的步骤3)中,所述制备磷酸铁锂正极材料所需的锂源与现有技术相同,具体可以是碳酸锂、氢氧化锂和氟化锂中的一种或两种以上。采用现有常规的工艺将步骤2)收集的液体制备成碳酸锂、氢氧化锂或氟化锂。

[0014] 本发明所述方法的步骤4)中,铁源和磷源的摩尔比通常为1:0.5-6,铁源和锂源的摩尔比通常为3-1:0.5,铁源和碳源的摩尔比通常为1-5:0.1-1。所述的磷源、锂源和碳源等均为现有技术中的常规选择,具体的,磷源可以是选自磷酸钾、磷酸钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢钠和磷酸钙等中的一种或两种以上的组合;碳源可以是葡萄糖和/或淀粉等,所述碳源以水溶液的形式加入,浓度优选为5-20wt%。保护气氛为氮气、氩气等惰性气体,煅烧的温度及时间均与现有技术相同,优选的,是在500-800℃煅烧2-18h。

[0015] 与现有技术相比,本发明的特点在于:

[0016] 1、与传统浸出工艺相比,本发明以焦磷酸溶液为浸出剂,无需添加任何的分离试剂或沉淀剂即可在浸出过程实现铁与锂的分离。

[0017] 2、与现有技术相比,按本发明所述方法回收废旧磷酸铁锂电池的正极材料工艺更为简单,成本更低。

[0018] 3、本发明所述方法的分离产物含锂溶液和磷酸铁固体可直接用于磷酸铁锂正极材料的再生产,完全实现了废旧磷酸铁锂电池中正极材料的重复利用,大大提高了废旧锂离子电池的回收经济效益。

附图说明

[0019] 图1为本发明实施例6制备的再生磷酸铁锂正极材料的XRD图谱;

[0020] 图2为本发明实施例6制备的再生磷酸铁锂正极材料的SEM图,其中A和B分别为不同放大倍数下的SEM图;

[0021] 图3为以本发明实施例6制备的再生磷酸铁锂正极材料作为正极材料制备的电池样品的首次充放电曲线;

[0022] 图4为以本发明实施例6制备的再生磷酸铁锂正极材料作为正极材料制备的电池样品的循环性能曲线。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的详述,以更好地理解本发明的内容,但本发明并不限于以下实施例。

[0024] 实施例1

[0025] 1) 对废旧磷酸铁锂电池进行拆解,收集其中的正极片并将正极片剪成1cm*1cm的块状极片,置于8mol/L氢氧化钠溶液中浸泡使铝箔完全溶解,然后过滤,将收集的滤渣在80℃下烘干8h,得到磷酸铁锂粉末;

[0026] 2) 将焦磷酸溶于水,配制成0.5mol/L的焦磷酸溶液;将步骤1)所得的粉末加入到焦磷酸溶液中,控制磷酸铁锂粉末的浓度为200g/L,于室温下搅拌反应9h,然后放置12天;之后对物料过滤,分别收集滤渣和滤液;其中滤渣为以磷酸铁为主的固体,滤液为含锂离子的溶液;

[0027] 3) 用步骤2)所得滤液按现有常规工艺制备氢氧化锂产品;

[0028] 4) 在步骤2)收集得到的滤渣中加入磷酸二氢钾、葡萄糖溶液(15wt%)和步骤3)制得氢氧化锂产品,控制磷酸二氢钾与滤渣中磷酸铁的摩尔比为2:1、葡萄糖与滤渣中磷酸铁的摩尔比为1:1、氢氧化锂与滤渣中磷酸铁的摩尔比为0.5:3,混合均匀,所得混合物在氮气气氛中于600℃煅烧12h,得到再生磷酸铁锂正极材料。

[0029] 将本实施例制得的磷酸铁锂正极材料与导电剂(SP)和粘接剂(PVDF-5130)按8:1:1的摩尔比的比例混合打浆、涂布在集流体铝箔上,负极用锂片,电解液用 LiPF_6 :EC:DMC(1:1:1),制备2025纽扣电池,对电池进行电化学性能测试。

[0030] 结果显示,在0.1C倍率下首次放电比容量达160.5mAh/g,充电比容量达155mAh/g,首效高达96.57%;在1C倍率下,经过60圈循环后,放电比容量达147mAh/g,容量保持率为91.58%。

[0031] 实施例2

[0032] 1) 对废旧磷酸铁锂电池进行拆解,收集其中的正极片并将正极片剪成1cm*1cm的块状极片,置于8mol/L氢氧化钠溶液中浸泡使铝箔完全溶解,然后过滤,将收集的滤渣在80℃下烘干9h,得到磷酸铁锂粉末;

[0033] 2) 将焦磷酸溶于水,配制成2.5mol/L的焦磷酸溶液;将步骤1)所得的粉末加入到焦磷酸溶液中,控制磷酸铁锂粉末的浓度为100g/L,于室温下搅拌反应7h,然后放置8天;之后对物料过滤,分别收集滤渣和滤液;其中滤渣为以磷酸铁为主的固体,滤液为含锂离子的溶液;

[0034] 3) 用步骤2)所得滤液按现有常规工艺制备碳酸锂产品;

[0035] 4) 在步骤2)收集得到的滤渣中加入磷酸钾、葡萄糖溶液(10wt%)和步骤3)制得碳酸锂产品,控制磷酸钾与滤渣中磷酸铁的摩尔比为0.5:1、葡萄糖与滤渣中磷酸铁的摩尔比为1:1、碳酸锂与滤渣中磷酸铁的摩尔比为0.5:1,混合均匀,所得混合物在氮气气氛中于800℃煅烧6h,得到再生磷酸铁锂正极材料。

[0036] 将本实施例制得的磷酸铁锂正极材料与导电剂(SP)和粘接剂(PVDF-5130)按8:1:1的摩尔比的比例混合打浆、涂布在集流体铝箔上,负极用锂片,电解液用 LiPF_6 :EC:DMC(1:1:1),制备2025纽扣电池,对电池进行电化学性能测试。

[0037] 结果显示,在0.1C倍率下首次放电比容量达168.5mAh/g,充电比容量161.2mAh/g,首效高达95.67%;在1C倍率下,经过60圈循环后,放电比容量达156.21mAh/g,容量保持率为92.71%。

[0038] 实施例3

[0039] 1) 对废旧磷酸铁锂电池进行拆解,收集其中的正极片并将正极片剪成1cm*1cm的

块状极片,置于8mol/L氢氧化钠溶液中浸泡使铝箔完全溶解,然后过滤,将收集的滤渣在80℃下烘干6h,得到磷酸铁锂粉末;

[0040] 2) 将焦磷酸溶于水,配制成1.5mol/L的焦磷酸溶液;将步骤1)所得的粉末加入到焦磷酸溶液中,控制磷酸铁锂粉末的浓度为80g/L,于室温下搅拌反应10h,然后放置12天;之后对物料过滤,分别收集滤渣和滤液;其中滤渣为以磷酸铁为主的固体,滤液为含锂离子的溶液;

[0041] 3) 用步骤2)所得滤液按现有常规工艺制备碳酸锂产品;

[0042] 4) 在步骤2)收集得到的滤渣中加入磷酸钾、葡萄糖溶液(10wt%)和步骤3)制得碳酸锂产品,控制磷酸钾与滤渣中磷酸铁的摩尔比为0.5:1、葡萄糖与滤渣中磷酸铁的摩尔比为1:1、碳酸锂与滤渣中磷酸铁的摩尔比为0.5:1,混合均匀,所得混合物在氮气气氛中于800℃煅烧6h,得到再生磷酸铁锂正极材料。

[0043] 将本实施例制得的磷酸铁锂正极材料与导电剂(SP)和粘接剂(PVDF-5130)按8:1:1的摩尔比的比例混合打浆、涂布在集流体铝箔上,负极用锂片,电解液用 LiPF_6 :EC:DMC(1:1:1),制备2025纽扣电池,对电池进行电化学性能测试。

[0044] 结果显示,在0.1C倍率下首次放电比容量达165.5mAh/g,充电比容量达159.8mAh/g,首效高达96.56%;在1C倍率下,经过60圈循环后,放电比容量达151.1mAh/g,容量保持率为91.30%。

[0045] 实施例4

[0046] 1) 对废旧磷酸铁锂电池进行拆解,收集其中的正极片并将正极片剪成1cm*1cm的块状极片,置于8mol/L氢氧化钠溶液中浸泡使铝箔完全溶解,然后过滤,将收集的滤渣在70℃下烘干12h,得到磷酸铁锂粉末;

[0047] 2) 将焦磷酸溶于水,配制成0.5mol/L的焦磷酸溶液;将步骤1)所得的粉末加入到焦磷酸溶液中,控制磷酸铁锂粉末的浓度为300g/L,于室温下搅拌反应5h,然后放置15天;之后对物料过滤,分别收集滤渣和滤液;其中滤渣为以磷酸铁为主的固体,滤液为含锂离子的溶液;

[0048] 3) 用步骤2)所得滤液按现有常规工艺制备碳酸锂产品;

[0049] 4) 在步骤2)收集得到的滤渣中加入磷酸钙、葡萄糖溶液(10wt%)和步骤3)制得碳酸锂产品,控制磷酸钙与滤渣中磷酸铁的摩尔比为0.5:1、葡萄糖与滤渣中磷酸铁的摩尔比为0.5:1、碳酸锂与滤渣中磷酸铁的摩尔比为0.5:1,混合均匀,所得混合物在氮气气氛中于800℃煅烧5h,得到再生磷酸铁锂正极材料。

[0050] 将本实施例制得的磷酸铁锂正极材料与导电剂(SP)和粘接剂(PVDF-5130)按8:1:1的摩尔比的比例混合打浆、涂布在集流体铝箔上,负极用锂片,电解液用 LiPF_6 :EC:DMC(1:1:1),制备2025纽扣电池,对电池进行电化学性能测试。

[0051] 结果显示,在0.1C倍率下首次放电比容量达160.5mAh/g,充电比容量达155.1mAh/g,首效高达96.64%;在1C倍率下,经过60圈循环后,放电比容量达146.1mAh/g,容量保持率为94.21%。

[0052] 实施例5

[0053] 1) 对废旧磷酸铁锂电池进行拆解,收集其中的正极片并将正极片剪成1cm*1cm的块状极片,置于8mol/L氢氧化钠溶液中浸泡使铝箔完全溶解,然后过滤,将收集的滤渣在70

℃下烘干12h,得到磷酸铁锂粉末;

[0054] 2) 将焦磷酸溶于水,配制成0.5mol/L的焦磷酸溶液;将步骤1)所得的粉末加入到焦磷酸溶液中,控制磷酸铁锂粉末的浓度为300g/L,于室温下搅拌反应5h,然后放置15天;之后对物料过滤,分别收集滤渣和滤液;其中滤渣为以磷酸铁为主的固体,滤液为含锂离子的溶液;

[0055] 3) 用步骤2)所得滤液按现有常规工艺制备氟化锂产品;

[0056] 4) 在步骤2)收集得到的滤渣中加入磷酸二氢钠、淀粉溶液(15wt%)和步骤3)制得氟化锂产品,控制磷酸二氢钠与滤渣中磷酸铁的摩尔比为0.8:1、淀粉与滤渣中磷酸铁的摩尔比为1:4、氟化锂与滤渣中磷酸铁的摩尔比为0.5:1,混合均匀,所得混合物在氩气气氛中于600℃煅烧14h,得到再生磷酸铁锂正极材料。

[0057] 将本实施例制得的磷酸铁锂正极材料与导电剂(SP)和粘接剂(PVDF-5130)按8:1:1的摩尔比的比例混合打浆、涂布在集流体铝箔上,负极用锂片,电解液用 LiPF_6 :EC:DMC(1:1:1),制备2025纽扣电池,对电池进行电化学性能测试。

[0058] 结果显示,在0.1C倍率下首次放电比容量达167.5mAh/g,充电比容量达160.2mAh/g,首效高达95.64%;在1C倍率下,经过60圈循环后,放电比容量达152mAh/g,容量保持率为90.01%。

[0059] 实施例6

[0060] 1) 对废旧磷酸铁锂电池进行拆解,收集其中的正极片并将正极片剪成1cm*1cm的块状极片,置于8mol/L氢氧化钠溶液中浸泡使铝箔完全溶解,然后过滤,将收集的滤渣在70℃下烘干12h,得到磷酸铁锂粉末;

[0061] 2) 将焦磷酸溶于水,配制成0.5mol/L的焦磷酸溶液;将步骤1)所得的粉末加入到焦磷酸溶液中,控制磷酸铁锂粉末的浓度为300g/L,于室温下搅拌反应5h,然后放置15天;之后对物料过滤,分别收集滤渣和滤液;其中滤渣为以磷酸铁为主的固体,滤液为含锂离子的溶液;

[0062] 3) 用步骤2)所得滤液按现有常规工艺制备碳酸锂产品;

[0063] 4) 在步骤2)收集得到的滤渣中加入磷酸钙、淀粉溶液(5wt%)和步骤3)制得碳酸锂产品,控制磷酸钙与滤渣中磷酸铁的摩尔比为0.5:1、淀粉与滤渣中磷酸铁的摩尔比为1:2.5、碳酸锂与滤渣中磷酸铁的摩尔比为1:1,混合均匀,所得混合物在氮气气氛中于500℃煅烧15h,得到再生磷酸铁锂正极材料。

[0064] 对本实施例制得的磷酸铁锂正极材料进行X射线衍射分析和电镜扫描分析,所得XRD图谱和SEM图分别如图1和图2所示。

[0065] 将本实施例制得的磷酸铁锂正极材料与导电剂(SP)和粘接剂(PVDF-5130)按8:1:1的摩尔比为比例打浆、涂布在集流体铝箔上,负极用锂片,电解液用 LiPF_6 :EC:DMC(1:1:1),制备2025纽扣电池,对电池进行电化学性能测试。

[0066] 图3为制备的电池在0.1C倍率下首次充放电曲线,由图3可知首次放电比容量达164.5mAh/g,充电比容量达158mAh/g,首效高达96%;图4为制备的电池在1C倍率下的循环性能曲线,由图4可知,经过60圈循环后,放电比容量达150mAh/g,容量保持率为91.18%。

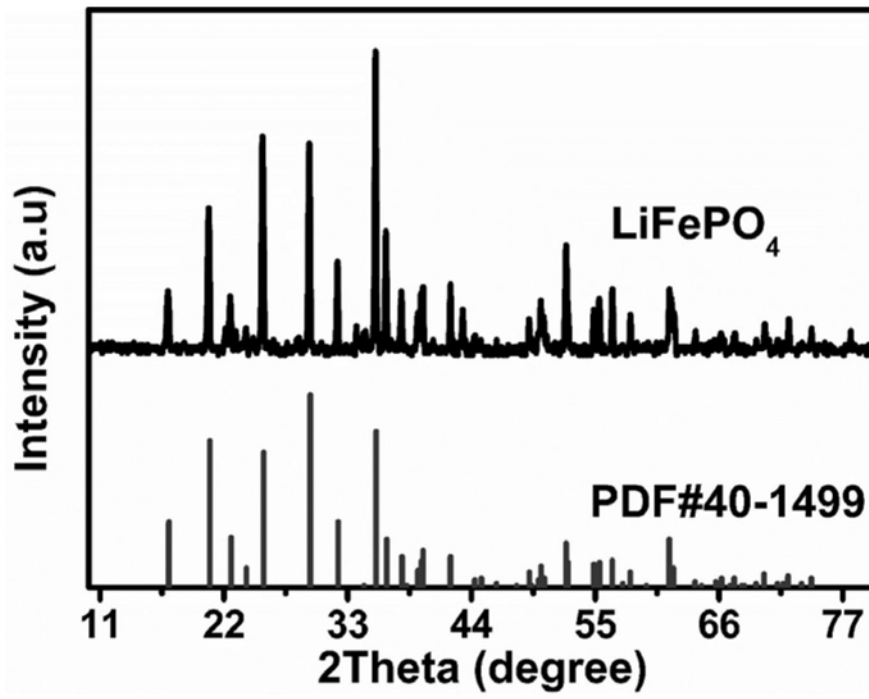


图1

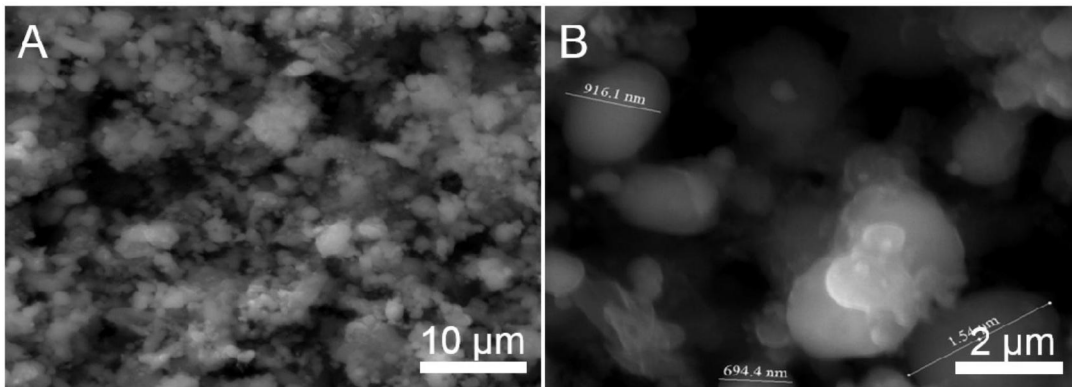


图2

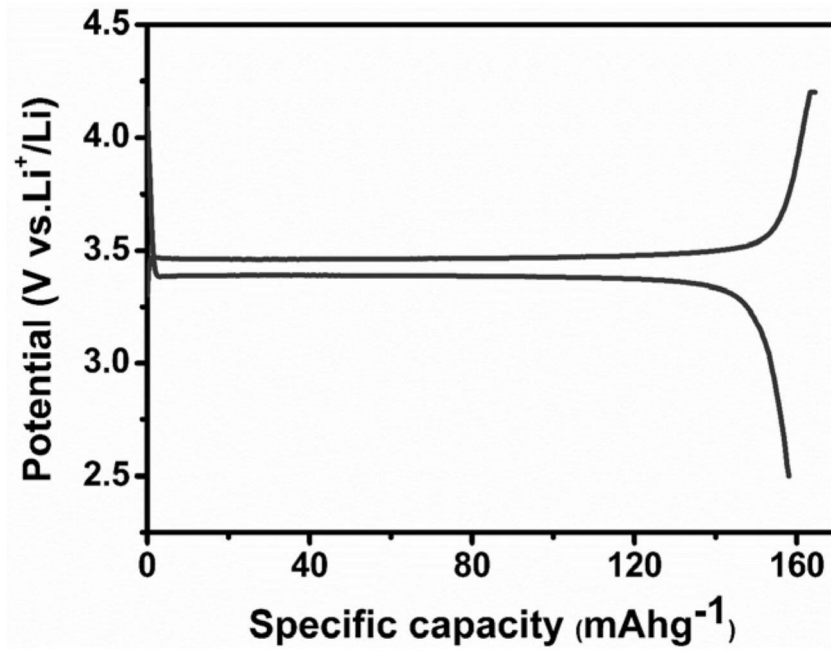


图3

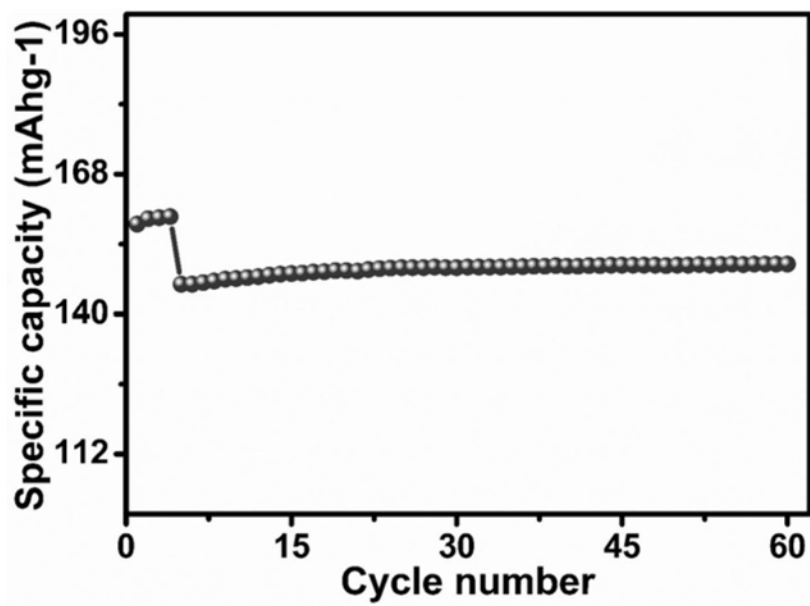


图4