



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115395122 A

(43) 申请公布日 2022.11.25

(21) 申请号 202211088095.8

(22) 申请日 2022.09.07

(71) 申请人 中国矿业大学

地址 221116 江苏省徐州市大学路1号中国
矿业大学科研院

(72) 发明人 王海锋 牛家慧 郝娟 张真兴
何亚群 张光文

(74) 专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所
(普通合伙) 32249

专利代理人 李悦声

(51) Int.Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极
材料的回收方法

(57) 摘要

本发明提供了一种采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法，属于锂离子电池回收技术领域。将氯化胆碱、木糖醇和去离子水按摩尔比混合后先加热再冷却至室温配置成低共熔溶剂；破碎废旧锂离子电池的正极电极材料；将正极电极片破碎物料与配置好的低共熔溶剂混合后加热处理，破坏粘结剂后分离出正极材料颗粒和铝箔，经筛选、过滤，得到正极材料颗粒、铝箔和低共熔溶剂滤液。该方法剥离效率高，正极材料颗粒保持完整，有利于再生利用，采用的低共熔溶剂不产生污染，经济环保，能够充分的脱除粘结剂，应用前景广泛。



1. 一种采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法,其特征在于,步骤为:将氯化胆碱、木糖醇和去离子水按摩尔比混合,之后先加热在冷却至室温,从而配置得用以脱除粘结剂的低共熔溶剂;从废旧锂离子电池中拆解出废旧的正电极材料;粉碎正电极材料后加入低共熔溶剂混合后加热处理,从而充分脱除正电极材料与铝箔之间的粘结剂,分离出正电极材料颗粒和铝箔,再经筛分、过滤,将正极材料颗粒、铝箔和低共熔溶剂滤液分离;低共熔溶剂滤液再生循环利用。

2. 根据权利要求1所述采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法,其特征在于,具体步骤如下:

将氯化胆碱、木糖醇和去离子水按摩尔比1:1:13—3:1:13进行混合配比,之后将混合物加热处理,再冷却至室温,从而配置成低共熔溶剂;

将废旧锂离子电池进行拆解并分选处理后,分选出需要回收的废旧锂离子电池正电极材料;

对废旧锂离子电池正电极材料进行剪切破碎处理;

将破碎后正电极材料与配置好的低共熔溶剂混合后进行加热处理从而脱除电池正电极材料中的粘结剂,电池正电极材料与低共熔溶剂的固液比为:4:1 g/L—16:1 g/L,低共熔溶剂提供了大量的强健能的氢键,破坏了正电极材料中有机粘结剂聚偏氟乙烯的单位结构,导致聚偏氟乙烯中的氟离子与其他供给电子基团所形成的的氢键断裂,形成新的化学键,致使正电极材料中的粘结剂失活后正极材料与铝箔分离;

再经筛分、过滤,分离得到颗粒形式的正极材料、铝箔和低共熔溶剂滤液,最终使用常规的蒸馏手段获得再生正极材料,同时低共熔溶剂滤液再生循环利用。

3. 根据权利要求2中所述的采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法,其特征在于:低共熔溶剂配置中,氯化胆碱、木糖醇和去离子水按摩尔比混合并配置成低共熔溶剂时需要进行加热,加热温度为60-100 °C、加热时间为10-30 min,并持续搅拌,加热完成后冷却至室温,即可得到配置好的低共熔溶剂。

4. 根据权利要求2中所述的采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法,其特征在于,将破碎后正电极材料与配置好的低共熔溶剂混合后进行加热处理从而脱除电池正电极材料中的粘结剂,其中正电极材料与低共熔溶剂反应时,加热温度100-180 °C、加热时间10-30 min。

5. 根据权利要求1中所述的采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法,其特征在于,过滤得到的低共熔溶剂滤液,通过蒸馏后可以再生循环利用。

采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池回收技术领域,尤其适用于一种采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池通常由正极、负极、隔膜、电解液以及外壳等其他包装组件构成。废旧锂离子电池正极材料中存在着大量的贵重金属元素,具有极高的回收价值。有机粘结剂聚偏氟乙烯是一种半结晶聚合物,其重复单元为 $-(CH_2CF_2)_n-$,具有较高的机械强度、良好的耐化学性和热稳定性以及优异的耐老化性和抗腐蚀性,不易被酸、碱和强氧化剂等分解,这些特征在实际化学应用中具有良好的表现。聚偏氟乙烯的强大的粘结能力及其高稳定性严重阻碍了正极材料从废旧锂离子电池铝箔中的分离。

[0003] 为了实现正极材料与铝箔的有效分离,方便后续的回收处理,在现有的分离方法中主要有火法冶金、湿法冶金、火法焙烧—湿法冶金联合法。具体而言,火法冶金工艺在处理废旧锂离子电池时通常需要1500 °C的高温,不仅会消耗大量的能量并且产生HF的有害气体,还会破坏正极材料中的晶体结构;在湿法冶金工艺中会使用强酸,包括盐酸、硫酸、硝酸等,大量的无机强酸会腐蚀设备不仅会产生大量的废液,造成环境的污染,还会导致后续的回收过程变得更加复杂。相比之下,聚偏氟乙烯的溶剂溶解或可能是回收正极材料的最佳选择,这样不仅可以回收完整的正极材料颗粒,铝箔也可以完整干净的回收,大幅度降低废旧锂离子电池的回收高成本。

[0004] 目前通常使用的有机溶解剂的高价和微毒性增加了环境污染和回收成本,极大程度上限制了工业应用,正极材料表面的有机粘结剂具有很强的吸电子能力和极强的键合能力;近几年来提出了使用离子液体对废旧锂离子电池正极材料进行回收,虽然环保低毒但是价格昂贵,限制了其应用前景。

发明内容

[0005] 针对上述技术的不足之处,提供一种采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法,如何快速去除正极材料与铝箔之间的粘结剂,能够无毒、环保、经济的回收废旧锂离子电池正极材料。

[0006] 为实现上述技术目的,本发明的一种采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法,步骤为:将氯化胆碱、木糖醇和去离子水按摩尔比混合,之后先加热在冷却至室温,从而配置得用以脱除粘结剂的低共熔溶剂;从废旧锂离子电池中拆解出废旧的正电极材料;粉碎正电极材料后加入低共熔溶剂混合后加热处理,从而充分脱除正电极材料与铝箔之间的粘结剂,分离出正电极材料颗粒和铝箔,再经筛分、过滤,将正极材料颗粒、铝箔和低共熔溶剂滤液分离;低共熔溶剂滤液再生循环利用。

[0007] 具体步骤如下:

将氯化胆碱、木糖醇和去离子水按摩尔比1:1:13—3:1:13进行混合配比,之后将

混合物加热处理,再冷却至室温,从而配置成低共熔溶剂;

将废旧锂离子电池进行拆解并分选处理后,分选出需要回收的废旧锂离子电池正电极材料;

对废旧锂离子电池正电极材料进行剪切破碎处理;

将破碎后正电极材料与配置好的低共熔溶剂混合后进行加热处理从而脱除电池正电极材料中的粘结剂,电池正电极材料与低共熔溶剂的固液比为:4:1 g/L—16:1 g/L,低共熔溶剂提供了大量的强健能的氢键,破坏了正电极材料中有机粘结剂聚偏氟乙烯的单位结构,导致聚偏氟乙烯中的氟离子与其他供给电子基团所形成的的氢键断裂,形成新的化学键,致使正电极材料中的粘结剂失活后正极材料与铝箔分离;

再经筛分、过滤,分离得到颗粒形式的正极材料、铝箔和低共熔溶剂滤液,最终使用常规的蒸馏手段获得再生正极材料,同时低共熔溶剂滤液再生循环利用。

[0008] 进一步,低共熔溶剂配置中,氯化胆碱、木糖醇和去离子水按摩尔比混合并配置成低共熔溶剂时需要进行加热,加热温度为60-100 °C、加热时间为10-30 min,并持续搅拌,加热完成后冷却至室温,即可得到配置好的低共熔溶剂。

[0009] 进一步,将破碎后正电极材料与配置好的低共熔溶剂混合后进行加热处理从而脱除电池正电极材料中的粘结剂,其中正电极材料与低共熔溶剂反应时,加热温度100-180 °C、加热时间10-30 min。

[0010] 进一步,过滤得到的低共熔溶剂滤液,通过蒸馏后可以再生循环利用。

[0011] 上述技术方案具有如下优点或者有益效果:

本方法在废旧锂离子电池深度放电、拆解、剪切后,使用低共熔溶剂对正极电极片进行解离处理,通过油浴加热、固液分离实现正极颗粒与铝箔的分离。本方法采用低共熔溶剂对正极电极解离进行解离处理,这种方法可以直接对正极电极片进行加热解离,其加热速度快,处理效率好,低毒无害,环保经济,并且能够高效的去除粘结剂将正极材料与铝箔分离,为后续正极材料与铝箔的再生或浸出处理提供了良好的条件。

附图说明

[0012] 图1为本发明采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法的流程示意图。

[0013] 图2为正极材料与铝箔在各个变量下的分离效率示意图;

图中(a)为不同低共熔溶剂各组分的摩尔比下的分离效率示意图;图中(b)为在低共熔溶剂中不同加热时间下的分离效率示意图;图中(c)为在低共熔溶剂中不同加热温度下的分离效率示意图;图中(d)为在低共熔溶剂中不同的固液比的分离效率示意图;

图3为废旧锂离子电池正极电极材料采用低共熔溶剂分离前后的对比图。

具体实施方式

[0014] 下面结合附图对本发明的实施例做进一步说明:

本发明公开一种采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下为本发明进一步详细说明。应当理解为,此处所描写是具体实施例仅用于解释本发明,并不用于限定本发明。

[0015] 如图1所示,本发明的一种采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法,步骤如下:

将氯化胆碱、木糖醇和去离子水按照一定的摩尔比进行配置后,进行水浴加热至无色均匀的液体,冷却到室温后,制成低共熔溶剂。

[0016] 将深度放电后的废旧锂离子电池进行拆解并分选处理后得到废旧的正极电极,经剪切后得到正极电极片。

[0017] 将剪切后的正极电极置于配置好的低共熔溶剂中进行加热解离处理后得到正极材料和铝箔,实现正极材料与铝箔的分离。经筛分、过滤,得到正极材料颗粒、铝箔和低共熔溶剂滤液,低共熔溶剂滤液再生循环利用。

[0018] 具体来讲,在采用传统热解或使用有机溶剂溶解的方法来实现正极材料与铝箔的分离时,由于其具有毒性或者昂贵的价格,限制了实际的应用。基于此,本发明公开了一种经济、低毒、环保的脱电极材料表面粘结剂分离正极材料与铝箔的回收方法。选择低共熔溶剂相比于其他溶剂具有低毒经济环保等优点。正极材料表面的有机粘结剂具有很强的吸电子能力和极强的键合能力,而在反应过程中低共熔溶剂提供了大量的强健能的氢键,破坏了有机粘结剂聚偏氟乙烯的单位结构,导致聚偏氟乙烯中的氟离子与其他供给电子基团所形成的氢键断裂,形成新的化学键,致使粘结剂失活后正极材料与铝箔分离,本发明的化学品用量少,并且所得的产品产率和纯度更高。

[0019] 下面通过具体实施例对本发明做进一步的解释说明:

实施例1

本实施例对电池正极材料中的回收过程中控制各个变量(低共熔溶剂各组分的摩尔比;加热时间;加热温度;固液比),并计算在各变量下的分离效率,结果如图2所示,从图2可以看出,在保持其他影响因素不变,控制低共熔溶剂各组分的摩尔比时,正极材料与铝箔的分离效率呈现先增长后下降的趋势,说明在摩尔比过小的情况下,各组分之间形成的氢键键能不足以破坏聚偏氟乙烯在正极材料颗粒间及正极材料与铝箔之间的结合力;当溶液的粘度过大时,溶液流动速度减慢,阻碍了溶液中的氢键与聚偏氟乙烯发生作用,从而导致了分离效率的降低;在保持其他影响因素不变,控制加热时间时,发现正极材料与铝箔的分离效率变化不明显,说明加热时间对其影响较小;在保持其他影响因素不变,控制加热温度时,正极材料与铝箔的分离效率先升高后下降,刚温度过高时,铝箔变的破损且易碎,由此说明温度过高会对铝箔造成破坏;在保持其他影响因素不变,控制固液比时,正极材料与铝箔的分离效率逐渐降低,说明低共熔溶剂提供的氢键不足以破坏全部的聚偏氟乙烯与正极材料之间的氢键作用,而在保证分离效率合理的同时考虑经济最低后确定最佳实验条件。

[0020] 实施例2一种采用低共熔溶剂分离废旧锂离子电池正极材料的回收方法,包括以下步骤:

1. 将氯化胆碱、木糖醇和去离子水按照2:1:13的摩尔比进行配置后,进行80 °C、15 min的水浴加热至无色均匀的液体,冷却到室温后,制成低共熔溶剂;

2. 将深度放电后的废旧锂离子电池进行拆解并分选处理后得到废旧的正极电极,经剪切得到5*5 cm²的正极电极片;

3. 将5*5 cm²的正极电极置于配置好的低共熔溶剂中控制加热时间为20 min、加热温度140 °C、固液比为4:1 g/L进行加热解离处理后得到正极材料和铝箔,实现正极材料

与铝箔的分离。分离前后结果如图3所示；

4. 最后通过抽滤进行固液分离,使用镊子夹住铝箔,用去离子水冲洗铝箔表面残留的黑粉和低共熔溶剂。

[0021] 综上所述,本发明在对废旧锂离子电池的正极材料使用低共熔溶剂进行回收,通过低共熔溶剂的配置、废旧锂离子电池的放电和正极材料的拆解、剪切等处理后,对正极材料进行油浴加热处理,最终实现正极材料与铝箔的分离。本发明采用低共熔溶剂对正极电极解离进行解离处理,这种方法可以直接对正极电极片进行加热解离,其加热速度快,处理效率好,低毒无害,环保经济,并且能够高效的去除粘结剂将正极材料与铝箔分离,为后续正极材料与铝箔的再生或浸出处理提供了良好的条件。

[0022] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或者变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权要求的保护范围。

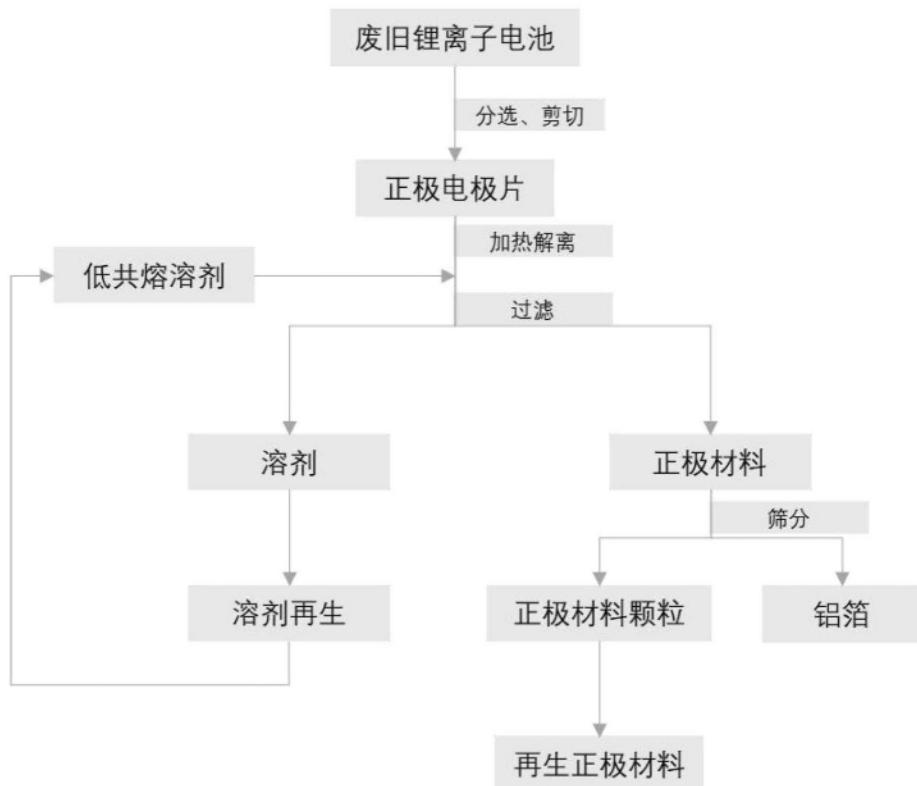


图1

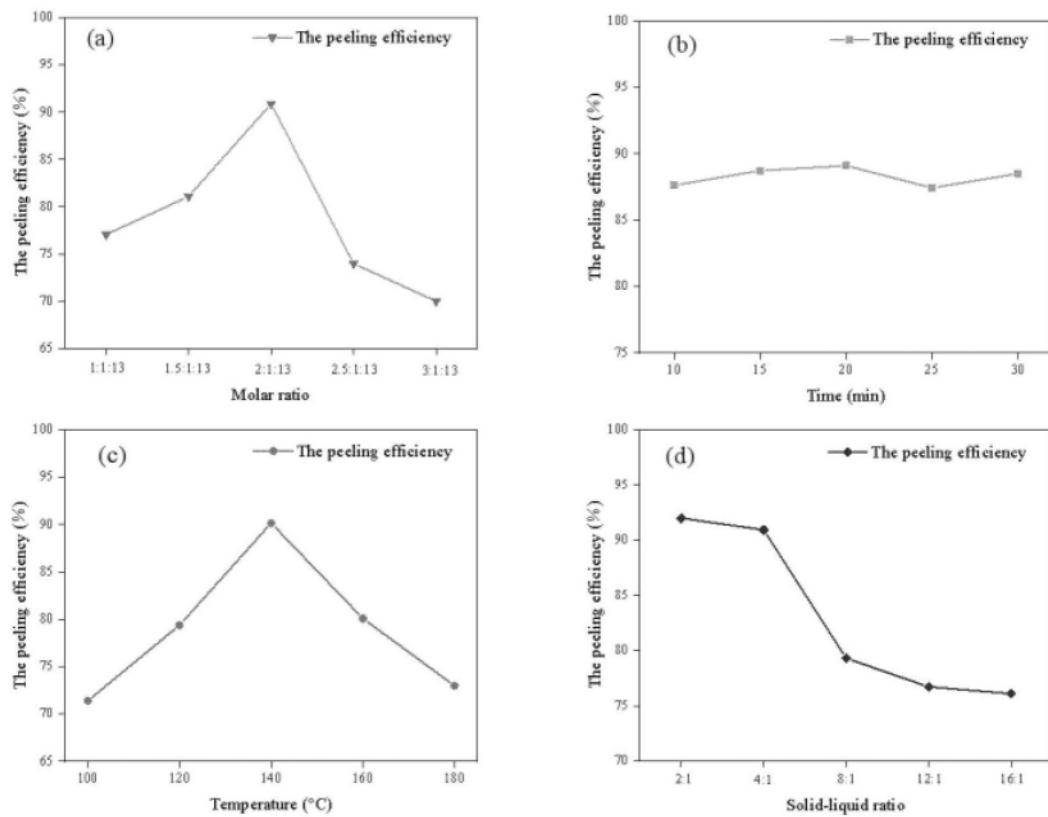


图2

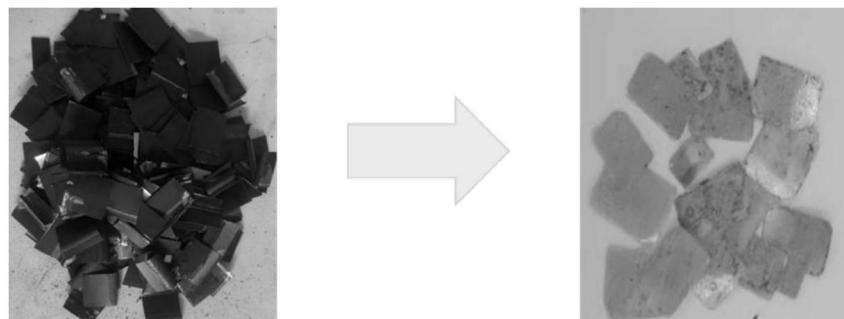


图3