



(21) 申请号 202410364362.2

(22) 申请日 2024.03.28

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 118198565 A

(43) 申请公布日 2024.06.14

(73) 专利权人 广东华菁新能源科技有限公司

地址 528000 广东省佛山市顺德区陈村镇
赤花社区广隆工业区环镇东路4号顺
智科创园7栋10层1003房

(72) 发明人 陶志军 袁斌 胡仁宗 肖玉章

(74) 专利代理机构 广州圣理华知识产权代理有
限公司 44302

专利代理师 王平

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 114628808 A, 2022.06.14

CN 114709503 A, 2022.07.05

审查员 何姣

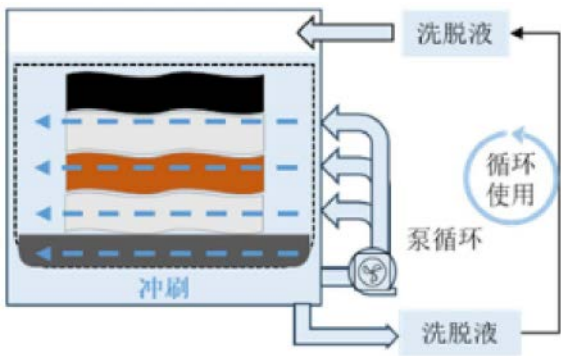
权利要求书1页 说明书10页 附图8页

(54) 发明名称

一种适用于退役锂离子动力电池的卷芯回收方法

(57) 摘要

本发明公开了一种适用于退役锂离子动力电池的卷芯回收方法,包括:先对退役锂离子动力电池的卷芯进行烘干预处理,然后采用第一洗脱液冲洗卷芯,获得分离的负极材料、完整的负极集流体、完整的隔膜和未分离的正极,对各物料分别进行浸泡清洗和干燥;再采用第二洗脱液冲洗未分离的正极,获得分离的正极材料和完整的正极集流体,再次对收集到的各物料分别进行浸泡清洗和干燥,即完成对卷芯的回收;本发明设计的回收工艺中不使用具有强氧化性、强腐蚀性、高毒性的物质,是一种绿色环保、操作简单、成本低廉的退役锂离子动力电池回收再利用方法,大幅度降低了退役锂离子动力电池的回收成本,完成对退役后的商业锂离子动力电池的良好分离及回收。



1. 一种适用于退役锂离子动力电池的卷芯回收方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 拆去退役锂离子动力电池的外壳,得到被电解液浸润的卷芯,对卷芯进行烘干预处理,去除电解液,获得干燥的卷芯;

2) 采用第一洗脱液通过泵循环以持续流动的状态冲洗干燥的卷芯,所述冲洗的具体操作为:控制流速为 $0.1 \sim 1\text{m/min}$,冲洗时长 $10 \sim 30\text{min}$,所述第一洗脱液为植酸盐的水溶液,pH为 $6.5 \sim 7.5$,所述第一洗脱液中植酸盐的质量百分比为 $0.1 \sim 2\%$,获得分离的负极材料、完整的负极集流体、完整的隔膜和未分离的正极,用清洗液对收集到的各物料分别进行浸泡清洗和干燥;

3) 采用第二洗脱液通过泵循环以持续流动的状态冲洗未分离的所述正极,所述冲洗的具体操作为:控制流速为 $1 \sim 5\text{m/min}$,冲洗时长 $1 \sim 10\text{min}$,所述第二洗脱液为植酸盐的酸溶液,pH为 $1 \sim 3$,所述第二洗脱液中植酸盐的质量百分比为 $2 \sim 10\%$,获得分离的正极材料和完整的正极集流体,用清洗液对收集到的各物料分别进行浸泡清洗和干燥,即完成对卷芯的回收。

2. 根据权利要求1所述的卷芯回收方法,其特征在于,在步骤1)中,所述烘干预处理的具体操作为:在负压空气或真空的环境下,烘干温度 $80 \sim 120^\circ\text{C}$,烘干时长为 $12 \sim 24\text{h}$ 。

3. 根据权利要求1所述的卷芯回收方法,其特征在于,所述第一洗脱液的植酸盐为植酸钠、植酸钾、植酸镍、植酸钴、植酸锰中的一种或一种以上任意比例混合。

4. 根据权利要求1所述的卷芯回收方法,其特征在于,所述第二洗脱液的植酸盐为植酸钠、植酸钾、植酸铜、植酸铁、植酸铝、植酸镍、植酸钴、植酸锰中的一种或一种以上任意比例混合;

所述第二洗脱液的酸溶液为肌醇六磷酸或柠檬酸中的一种或两种任意比例混合而成的水溶液。

5. 根据权利要求1所述的卷芯回收方法,其特征在于,在步骤2)和步骤3)中,所述清洗液为去离子水、自来水、乙醇水溶液中的一种或一种以上任意比例混合,浸泡清洗时长 $5 \sim 10\text{min}$ 。

6. 根据权利要求1或5所述的卷芯回收方法,其特征在于,在步骤2)和步骤3)中,所述干燥温度为 $100 \sim 150^\circ\text{C}$,干燥时间为 $10 \sim 20\text{min}$ 。

一种适用于退役锂离子动力电池的卷芯回收方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池回收技术领域,具体涉及一种适用于退役锂离子动力电池的卷芯回收方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是一种可循环使用的二次电源,是目前发展最快、规模化应用最广的电能储存技术。近年来锂离子动力电池的退役报废量急剧增加,因而对退役锂离子动力电池进行有效的回收利用,可以保护环境、节约资源,还可以缓解锂离子电池的关键元素和材料的供应压力,具有相当可观的经济收益。

[0003] 目前工业上针对退役锂离子动力电池的回收方法是:先人工拆除退役锂离子动力电池的外壳,得到卷芯,再通过人工将卷芯拆分成正极、负极和隔膜,最后对正极和负极分别进行回收处理。

[0004] 退役动力正、负极材料的回收方法主要是湿法冶金方法,其工序中的预处理机械破碎分离工序导致该方法无法完整地回收正、负极集流体(即铝箔和铜箔),而且后续的工序也不能将正、负极材料和正、负极集流体完全分离,破碎分选后部分正极材料仍残留在碎铝箔上,部分负极材料也残留在碎铜箔上,最终,该方法回收的正极材料含有高达到2~5%的Al和Cu杂质,正极材料的回收率一般为90~94%,还有一部分正极材料随回收Al和Cu黑粉而损失。

[0005] 上述的技术缺陷导致在后续的湿法冶金过程中需要专门增加去除残铝和残铜的工序,增加了正极材料湿法回收工艺的复杂性和成本,总的高价元素(Ni、Co、Li等)的回收率难以提升,综合预处理损失,元素最高回收率难以超过90%,且通过破碎分选获得铝屑含有较多的锂、镍等元素而回收价值较低,比高纯度回收铝低3000~4000元/吨,对于回收铜屑也是同理。

[0006] 为了解决上述问题,实现铝、铜箔与正、负极材料的高效、完全分离回收,实现电芯的经济性、规模化回收,本领域的技术人员积极探索碱溶解法、有机溶剂溶解法、热分解法等方法,但是,碱溶解法是直接溶解正极集流体(铝箔),即无法回收铝箔,还会产生大量碱液废液;有机溶剂法是基于锂离子电池正极活性材料通常依靠粘接剂PVDF粘结在集流体铝箔上的设计,对PVDF进行溶解以分离正极材料和正极集流体,后续也会产生大量有机废水,对环境造成威胁;传统热分解法则导致正极材料长时间处于高温环境中,容易破坏正极材料的晶体结构。

[0007] 公开号为CN115332661A的中国专利公开了一种处理废旧锂电池正极片的方法及应用,该方法将废旧锂电池正极片进行破碎、筛分得到正极片碎料和正极材料粉,将正极片碎料进行烘焙、钝化、碱洗、筛分、脱水、烘干得到铝箔碎料和正极材料洗液,再将所述正极材料洗液压滤后制浆浸出。该方法实现废旧锂电池正极片中铝箔与正极材料分离后再利用,但流程较长,也无法回收较完整的铝箔集流体。

[0008] 公开号为CN106252770A的中国专利公开了一种处理废旧锂电池正极片的方法及

应用装置,该方法将废旧锂离子电池放电拆解取出正极片,将洗净干燥后的正极片浸泡于电解液充分湿润,以正极片为正极、石墨片为负极、草酸溶液为电解液,通电进行电化阳极氧化反应,使铝箔集流体和正极材料分离,实现铝箔集流体和正极材料的回收再利用。该方法相对温和、环境友好,但该方法难以规模化,成本较高。

[0009] 另一方面,由于退役锂离子动力电池的负极材料回收价值明显低于正极活性材料,因此针对负极材料及负极集流体的分离回收方法相对较少。

[0010] 公开号为CN116914308A的中国专利公开了一种锂离子电池石墨负极的回收方法,该方法将锂离子电池拆解去壳获得裸电芯、剥离正极极片得到黏附有隔膜的复合负极极片,将复合负极极片平铺、隔膜朝上并对平铺后的复合负极极片进行加热使隔膜完全熔融,随后降温使熔融隔膜重新固化获得二次复合膜,再将所得二次复合膜在水中浸泡后进行揭膜使二次复合膜连带负极活性物质层与铜箔分离,最后加热热解使二次复合膜炭化,完成锂离子电池石墨负极的回收。该方法工艺较简单、分离效果较好,不过热解炭化过程需要一定的能耗且产生尾气。

[0011] 综上可知,目前本领域还没有一种同时对正、负极材料与正、负极集流体分离的高效且低成本方法,同时,现有技术都是需要工人拆解退役锂离子动力电池的卷芯,再分别处理正极和负极,没有较为精简成熟的“流水线式”的回收工艺,不利于放大技术以实现退役锂离子动力电池的批量回收处理。

发明内容

[0012] 针对相关技术中的问题,本发明提出一种适用于退役锂离子动力电池的卷芯回收方法,具体为一种能耗低、效率高、回收效果好、绿色环保的极片分步洗脱分离方法,实现了高效分离并分别回收正、负极材料、较完整的正、负极集流体以及隔膜,回收工艺流程简单、生产成本低、环境污染小、能耗低,以克服现有相关技术所存在的上述技术问题。

[0013] 本发明的技术方案是这样实现的:

[0014] 一种适用于退役锂离子动力电池的卷芯回收方法,包括以下步骤:

[0015] 1) 拆去退役锂离子动力电池的外壳,获得卷芯。

[0016] 所述卷芯包括负极、隔膜和正极,所述负极包括负极材料和负极集流体,所述正极包括正极材料和正极集流体,所述卷芯被电解液浸润;

[0017] 对卷芯进行烘干预处理,去除电解液,获得干燥的卷芯。

[0018] 2) 采用第一洗脱液冲洗干燥的卷芯,所述第一洗脱液为植酸盐的水溶液,pH为6.5~7.5,获得分离的负极材料、完整的负极集流体、完整的隔膜和未分离的正极,用清洗液对收集到的各物料分别进行浸泡清洗和干燥;

[0019] 所述第一洗脱液冲洗完毕后可过滤回收以循环使用,所述第一洗脱液可循环使用至少20次。

[0020] 3) 采用第二洗脱液冲洗未分离的所述正极,所述第二洗脱液为植酸盐的酸溶液,pH为1~3,获得分离的正极材料和完整的正极集流体,用清洗液对收集到的各物料分别进行浸泡清洗和干燥,即完成对卷芯的回收;

[0021] 所述第二洗脱液冲洗完毕后可过滤回收以循环使用,所述第二洗脱液可循环使用至少30次。

[0022] 本发明对回收工艺步骤进行了特定的顺序设计,先进行烘干预处理,去除电解液的同时使卷芯整体处于干燥状态,有利于后续的洗脱液接触浸润,提高处理效率,所述第一洗脱液不会对负极材料造成溶解或破坏,也不会对在后处理的正极材料造成溶解或破坏,正极在被第二洗脱液冲洗前也进行干燥处理,有利于第二洗脱液接触浸润,所述第二洗脱液不会对正极材料造成溶解或破坏,第一洗脱液和第二洗脱液均采用“冲洗”的方式处理正、负极,即洗脱液以持续流动的状态接触浸润正、负极,可及时带走已剥离的正、负极材料,提高处理回收效率。

[0023] 优选地,在步骤1)中,所述烘干预处理的具体操作为:在负压空气或真空的环境下,烘干温度 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$,烘干时长为 $12\sim 24\text{h}$ 。

[0024] 具体地,所述烘干预处理的负压控制在 $0.01\sim 0.06\text{MPa}$ 。

[0025] 优选地,所述第一洗脱液中植酸盐的质量百分比为 $0.1\sim 2\%$ 。更优选地,所述植酸盐为植酸钠、植酸钾、植酸镍、植酸钴、植酸锰中的一种或一种以上任意比例混合。

[0026] 优选地,在步骤2)中,所述冲洗的具体操作为:控制流速为 $0.1\sim 1\text{m/min}$,冲洗时长 $10\sim 30\text{min}$ 。

[0027] 优选地,所述第二洗脱液中植酸盐的质量百分比为 $2\sim 10\%$ 。

[0028] 更优选地,所述植酸盐为植酸钠、植酸钾、植酸铜、植酸铁、植酸铝、植酸镍、植酸钴、植酸锰中的一种或一种以上任意比例混合。

[0029] 更优选地,所述酸溶液为肌醇六磷酸或柠檬酸中的一种或两种任意比例混合而成的水溶液。

[0030] 优选地,在步骤3)中,所述冲洗的具体操作为:控制流速为 $1\sim 5\text{m/min}$,冲洗时长 $1\sim 10\text{min}$ 。

[0031] 优选地,在步骤2)和步骤3)中,所述清洗液为去离子水、自来水、乙醇水溶液中的一种或一种以上任意比例混合,浸泡清洗时长 $5\sim 10\text{min}$ 。

[0032] 优选地,在步骤2)和步骤3)中,所述干燥温度为 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$,干燥时间为 $10\sim 20\text{min}$ 。

[0033] 本发明的有益效果:

[0034] 首先,本发明采用的洗脱液不是对粘接剂进行降解使其失效,进而实现正、负极材料从集流体上剥离,而是通过对负极集流体和正极集流体进行快速的钝化处理,破坏原有的集流体表面,从而使负极材料和正极材料快速地剥离,可以保证构成卷芯的各物料形态较为完整,回收效果好;

[0035] 具体地,本发明可以有效分离回收正极材料、负极材料,同时不破坏正、负极集流体,本发明回收获得的正、负极集流体结构较为完整,纯度 99% 以上,回收价值高,可以直接用于熔炼再生或直接作为电池集流体使用;回收得到的正、负极材料粉末结构保持良好、杂质含量低、经济价值高,其中,负极材料中Cu杂质含量小于 0.3% ,Al杂质含量小于 0.2% ,可以直接用于高温修复再生,正极材料粉末的Al含量小于 0.3% ,Cu含量小于 0.2% ,可以直接用于后续的湿法冶金回收或修复再生过程,不需要额外的除铝或除铜工序。

[0036] 其次,退役锂离子动力电池拆除电池外壳后,卷芯便可直接进入本发明所设计的工艺进行回收处理,无需人工拆分正极、负极和隔膜,减少人力成本,同时,本发明整体为“直线型”的流水式工艺,操作精简,重现性和可控性良好,方便技术放大形成自动化生产

线,以实现退役锂离子动力电池的批量化回收处理。

[0037] 最后,本发明设计的回收工艺中不使用具有强氧化性、强腐蚀性、高毒性的物质,设计的洗脱液均可回收以循环使用,价格低廉、环境友好,回收方便,即本发明是一种绿色环保、操作简单、成本低廉的退役锂离子动力电池回收再利用方法,大幅度降低了退役锂离子动力电池的回收成本,完成对退役后的商业锂离子动力电池中回收正负极材料、隔膜与集流体铝箔、铜箔的良好分离及回收。

附图说明

- [0038] 图1为退役锂离子动力电池的产品图;
- [0039] 图2为退役锂离子动力电池的卷芯图;
- [0040] 图3为本发明的冲洗工序和洗脱液循环的流程示意图;
- [0041] 图4为本发明回收获得的负极集流体(即铜箔);
- [0042] 图5为本发明回收获得的隔膜;
- [0043] 图6为本发明回收获得的负极石墨材料;
- [0044] 图7为本发明回收获得的正极集流体(即铝箔);
- [0045] 图8为本发明回收获得的三元正极活性材料;
- [0046] 图9为对比例2中拆解卷芯后的正极片、隔膜和负极片;
- [0047] 图10为实施例1中使用中退役电池正极的热重分析-差示扫描量热曲线;
- [0048] 图11为实施例1中使用中退役电池负极的热重分析-差示扫描量热曲线;
- [0049] 图12为退役锂离子动力电池的负极石墨材料的扫描电镜图;
- [0050] 图13为本发明回收获得的负极石墨材料的扫描电镜图;
- [0051] 图14为退役锂离子动力电池中的三元正极活性材料的扫描电镜图;
- [0052] 图15为本发明回收获得的正极活性材料的扫描电镜图;
- [0053] 图16为对比例2回收获得的正极活性材料的扫描电镜图。

具体实施方式

[0054] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0055] 实施例1

[0056] 一种适用于退役锂离子动力电池的卷芯回收方法,包括以下步骤:

[0057] 1) 将退役锂离子动力电池(如图1所示)进行放电,然后拆去退役锂离子动力电池的外壳,获得卷芯(如图2所示)。

[0058] 所述卷芯包括负极、隔膜和正极,所述负极包括负极材料和负极集流体,所述正极包括正极三元材料和正极集流体,所述卷芯被电解液浸润。

[0059] 对卷芯进行烘干预处理,烘干温度80℃,0.01MPa负压,烘干24h,去除电解液,获得干燥的卷芯。

[0060] 2) 第一洗脱液为含质量百分比为0.1%的植酸锰水溶液(pH为7),如图3所示,采用

第一洗脱液冲洗干燥的卷芯,所述第一洗脱液的流速为1m/min,冲洗时长30min,获得分离的负极材料、完整的负极集流体、完整的隔膜和正极;

[0061] 用去离子水作为清洗液,对收集到的各物料分别浸泡清洗8min,然后110℃干燥20min,获得分离的完整的负极集流体(如图4所示铜箔)、完整的隔膜(如图5所示)、负极材料(石墨黑粉,如图6所示)和还未分离的、干燥的正极;

[0062] 所述第一洗脱液冲洗完毕后可过滤回收以循环使用。

[0063] 3) 第二洗脱液为含有质量百分比为2%的植酸铝的肌醇六磷酸水溶液(pH为1),如图3所示,采用第二洗脱液冲洗未分离的、干燥的所述正极,所述第二洗脱液的流速为1m/min,冲洗时长1min,获得分离的正极三元材料和完整的正极集流体;

[0064] 用去离子水作为清洗液,对收集到的各物料分别浸泡清洗10min,然后100℃干燥20min,获得分离的、干燥的完整的正极集流体(如图7所示铝箔)和三元正极活性材料(如图8所示),即完成对卷芯的回收;

[0065] 所述第二洗脱液冲洗完毕后可过滤回收以循环使用。

[0066] 实施例2

[0067] 一种适用于退役锂离子动力电池的卷芯回收方法,包括以下步骤:

[0068] 1) 将退役锂离子动力电池(如图1所示)进行放电,然后拆去退役锂离子动力电池的外壳,获得卷芯(如图2所示)。

[0069] 所述卷芯包括负极、隔膜和正极,所述负极包括负极材料和负极集流体,所述正极包括正极三元材料和正极集流体,所述卷芯被电解液浸润。

[0070] 对卷芯进行烘干预处理,烘干温度120℃,0.05MPa负压,烘干12h,去除电解液,获得干燥的卷芯。

[0071] 2) 第一洗脱液为含质量百分比为0.1%的植酸钾和质量百分比为0.1%植酸钠水溶液(pH为7.5),如图3所示,采用第一洗脱液冲洗干燥的卷芯,所述第一洗脱液的流速为0.5m/min,冲洗时长10min,获得分离的负极材料、完整的负极集流体、完整的隔膜和正极;

[0072] 用乙醇水溶液作为清洗液,对收集到的各物料分别浸泡清洗5min,然后150℃干燥10min,获得分离的负极材料(石墨黑粉)、完整的负极集流体(铜箔)、完整的隔膜和还未分离的、干燥的正极;

[0073] 所述第一洗脱液冲洗完毕后可过滤回收以循环使用。

[0074] 3) 第二洗脱液为含有质量百分比为5%的植酸铝和质量百分比为5%的植酸锰的肌醇六磷酸和柠檬酸混合水溶液(pH为1.5),如图3所示,采用第二洗脱液冲洗未分离的、干燥的所述正极,所述第二洗脱液的流速为1m/min,冲洗时长3min,获得分离的正极三元材料和完整的正极集流体;

[0075] 用乙醇水溶液作为清洗液,对收集到的各物料分别浸泡清洗10min,然后120℃干燥15min,获得分离的、干燥的三元正极活性材料和完整的正极集流体(铝箔),即完成对卷芯的回收;

[0076] 所述第二洗脱液冲洗完毕后可过滤回收以循环使用。

[0077] 实施例3

[0078] 一种适用于退役锂离子动力电池的卷芯回收方法,包括以下步骤:

[0079] 1) 将退役锂离子动力电池(如图1所示)进行放电,然后拆去退役锂离子动力电池

的外壳,获得卷芯(如图2所示)。

[0080] 所述卷芯包括负极、隔膜和正极,所述负极包括负极材料和负极集流体,所述正极包括正极三元材料和正极集流体,所述卷芯被电解液浸润。

[0081] 对卷芯进行烘干预处理,烘干温度100℃,0.03MPa负压,烘干18h,去除电解液,获得干燥的卷芯。

[0082] 2) 第一洗脱液已循环使用20次,具体为含质量百分比为0.1%的植酸钾和质量百分比为0.1%植酸钠水溶液(pH为7.5),如图3所示,采用第一洗脱液冲洗干燥的卷芯,所述第一洗脱液的流速为0.1m/min,冲洗时长30min,获得分离的负极材料、完整的负极集流体、完整的隔膜和正极;

[0083] 用自来水作为清洗液,对收集到的各物料分别浸泡清洗10min,然后125℃干燥15min,获得分离的负极材料(石墨黑粉)、完整的负极集流体(铜箔)、完整的隔膜和还未分离的、干燥的正极;

[0084] 所述第一洗脱液冲洗完毕后可过滤回收以循环使用。

[0085] 3) 第二洗脱液已循环使用30次,具体为含有质量百分比为5%的植酸铝和质量百分比为5%的植酸锰的肌醇六磷酸水溶液(pH为2),如图3所示,采用第二洗脱液冲洗未分离的、干燥的所述正极,所述第二洗脱液的流速为5m/min,冲洗时长10min,获得分离的正极三元材料和完整的正极集流体;

[0086] 用自来水作为清洗液,对收集到的各物料分别浸泡清洗5min,然后140℃干燥15min,获得分离的、干燥的三元正极活性材料和完整的正极集流体(铝箔),即完成对卷芯的回收;

[0087] 所述第二洗脱液冲洗完毕后可过滤回收以循环使用。

[0088] 对比例1

[0089] 与实施例1相比较,步骤3)中的第二洗脱液替换为去离子水,其余操作与实施例1相同。

[0090] 结果显示:负极石墨材料、铜箔和隔膜成功分离并回收,与实施例1基本无差别,正极则无法分离。

[0091] 对比例2

[0092] 如图9所示,以人工拆解的方式分离卷芯的负极、隔膜和正极,然后采用实施例1中的步骤3)处理正极。

[0093] 结果显示:三元正极活性材料和铝箔成功分离并回收,与实施例1基本无差别。

[0094] 对比例3

[0095] 与实施例1相比较,步骤2)和步骤3)颠倒。

[0096] 结果显示:在先进行步骤3)处理后,负极石墨材料与铜箔分离、正极三元材料与铝箔分离,但分离后的负极石墨材料和正极三元材料混合在一起无法分开。

[0097] 对比例4

[0098] 与实施例1相比较,取消步骤1),即不进行烘干预处理。

[0099] 结果显示:跳过步骤1)直接执行步骤2),负极的洗脱分离不完全且电解液中的有机溶剂污染了第一洗脱液使其无法回收使用,与本发明追求洗脱液循环使用的技术效果相悖。

[0100] 对比例5

[0101] 与实施例1相比较,第一洗脱液和第二洗脱液均不采用“冲洗”的方式接触剥离材料,而是采用“淹没浸泡”接触材料。

[0102] 结果显示:负极石墨材料与铜箔、正极三元材料与铝箔分别成功分离并回收,分离效果与实施例1基本无差别,但是各物料的分离时间均比实施例1长,且三元正极活性材料的粗回收率和铝箔的纯度均不如实施例1。

[0103] 对比例6

[0104] 与实施例1相比较,步骤2)取消“清洗液对未分离的正极浸泡清洗”工序和后续对未分离正极的“干燥”工序,

[0105] 步骤3)中取消“清洗液对收集到的各物料分别浸泡清洗”工序。

[0106] 结果显示:正极三元材料与铝箔分别成功分离并回收,分离效果与实施例1基本无差别,但是正极分离时间比实施例1长且分离后得到的三元正极材料和铝箔的杂质含量都很高。

[0107] 对比例7

[0108] 与实施例1相比较,第一洗脱液不包含植酸盐,替换为植酸水溶液,第二洗脱液则不包含植酸盐。

[0109] 结果显示:在第一洗脱液处理后,负极石墨材料与铜箔分离、正极三元材料与铝箔分离,但分离后的负极石墨材料和正极三元材料混合在一起无法分开。

[0110] 对比例8

[0111] 一种适用于退役锂离子动力电池的卷芯回收方法,包括以下步骤:

[0112] 1)将退役锂离子动力电池进行放电,然后拆去退役锂离子动力电池的外壳,获得卷芯。

[0113] 所述卷芯包括负极、隔膜和正极,所述负极包括负极材料和负极集流体,所述正极包括正极三元材料和正极集流体,所述卷芯被电解液浸润。

[0114] 对卷芯进行烘干预处理,烘干温度130℃,0.01MPa负压,烘干24h,去除电解液,获得干燥的卷芯。

[0115] 2)第一洗脱液为含质量百分比为3%的植酸锰水溶液(pH为8),采用第一洗脱液冲洗干燥的卷芯,所述第一洗脱液的流速为5m/min,冲洗时长30min,获得分离的负极材料、完整的负极集流体、完整的隔膜和正极;

[0116] 用去离子水作为清洗液,对收集到的各物料分别浸泡清洗8min,然后160℃干燥20min,获得分离的负极材料(石墨黑粉)、完整的负极集流体(铜箔)、完整的隔膜和还未分离的、干燥的正极;

[0117] 所述第一洗脱液冲洗完毕后可过滤回收以循环使用。

[0118] 3)第二洗脱液为含有质量百分比为1%的植酸钠的肌醇六磷酸水溶液(pH为5),采用第二洗脱液冲洗未分离的、干燥的所述正极,所述第二洗脱液的流速为10m/min,冲洗时长1min,获得分离的正极三元材料和完整的正极集流体;

[0119] 用去离子水作为清洗液,对收集到的各物料分别浸泡清洗10min,然后160℃干燥20min,获得分离的、干燥的三元正极活性材料和完整的正极集流体(铝箔),即完成对卷芯的回收;

[0120] 所述第二洗脱液冲洗完毕后可过滤回收以循环使用。

[0121] 测试实验

[0122] 1、采用差示扫描量热法 (DSC) 和热重分析法 (TG) 分析实施例1至3的正极和负极, 由于得到的曲线高度相似, 仅以实施例1的曲线为例展示分析。

[0123] 图10为三元正极片的TG-DSC曲线, 正极片在含氧条件下重量损失区间在约30 ~ 560°C之间, 这部分损失来自粘接剂的分解。在665°C左右的吸热峰对应的是铝箔的熔点, 但实际操作中发现正极片中的铝箔在200 ~ 300°C区间已经开始发生软化变脆。处理回收的温度越高越容易造成铝箔破碎、混入三元正极材料中, 造成杂质铝含量升高。

[0124] 图11为负极片的TG-DSC曲线, 负极片在含氧条件下在400 ~ 700°C区间有非常明显的质量损失与放热峰, 这部分损失来自石墨材料的氧化分解。

[0125] 因此, 本发明需要严格控制步骤2)、步骤3) 的烘干处理温度区间。综合考虑到冷却时间、能耗情况和处理设备, 选择100 ~ 150°C为烘干处理温度区间。

[0126] 2、电镜扫描

[0127] 对实施例1至3进行电镜扫描, 观察回收前和回收后的正、负极材料形貌。

[0128] 由于电镜图高度相似, 仅以实施例1为例分析, 图12为处理前的负极石墨材料电镜图, 图13为经过本发明工艺处理回收的负极石墨材料电镜图, 可以看出负极石墨材料的结构保持完整, 说明本发明的处理回收工艺不会对负极材料造成破坏;

[0129] 图14为处理前的正极活性材料电镜图, 图15为经过本发明工艺处理回收的正极活性材料电镜图, 可以看出正极活性材料的结构保持完整, 说明本发明的处理回收工艺不会对正极材料造成破坏。

[0130] 3、分析对比例1至3:

[0131] 对比例1可以顺利分离和回收组成负极的各物料, 且与实施例1基本无差别, 却无法分离正极, 说明步骤2) 的洗脱工序只对负极石墨材料有用, 无法处理回收正极, 但仅靠对比例1无法确定步骤2) 是否会破坏正极或步骤2) 是否会影响步骤3) 的洗脱效果;

[0132] 因而需要再结合对比例2, 用本发明设计的步骤3) 直接单独处理正极, 处理分离获得的正极活性材料、铝箔和实施例1基本无差别, 对比例2获得的回收正极活性材料的扫描电镜图如图16所示, 其材料结构没有被破坏, 说明步骤2) 对负极石墨材料的洗脱不会影响步骤3) 的洗脱效果, 也不会破坏正极活性材料。

[0133] 进一步地, 颠倒步骤2) 和步骤3) 的对比例3在先执行了步骤3) 后, 负极石墨材料与铜箔、正极三元材料与铝箔分别良好分离但分离后的负极石墨材料和正极三元材料混合在一起无法分开, 说明本发明的工艺顺序为特定设计, 不能先执行步骤3), 再执行步骤2)。

[0134] 4、回收效果指标测试

测试项目		实施例 1	实施例 2	实施例 3
[0135]	负极石墨材料	粗回收率%	99.2	98.9
		Cu 含量%	0.18	0.28
		Al 含量%	0.02	0.12
	负极集流体 (铜箔)	粗回收率%	98.6	98.6
		纯度%	99.5	99.1
	三元正极活性 材料	粗回收率%	99.0	98.7
		Cu 含量%	0.05	0.15
		Al 含量%	0.15	0.25
	正极集流体 (铝箔)	粗回收率%	99.4	99.2
		纯度%	99.5	99.2
	隔膜	粗回收率%	99.4	98.6
测试项目		对比例 5	对比例 6	对比例 8
[0136]	负极石墨材料	粗回收率%	98.1	99.5
		Cu 含量%	0.17	0.32
		Al 含量%	0.12	0.13
	负极集流体 (铜箔)	粗回收率%	98.5	98.5
		纯度%	98.6	98.9
	三元正极活性 材料	粗回收率%	97.8	99.7
		Cu 含量%	0.09	0.34
		Al 含量%	0.15	0.66
	正极集流体 (铝箔)	粗回收率%	99.0	99.5
		纯度%	97.8	97.8
	隔膜	粗回收率%	99.2	99.1

[0137] 对比上述表格的数据结果,实施例1至3各物料的粗回收率达到 $>98.5\%$,纯度 $\geq 99\%$,负极材料中Cu杂质含量小于 0.3% ,Al杂质含量小于 0.2% ,正极材料粉末的Al含量小于 0.3% ,Cu含量小于 0.2% ;同时,实施例3采用了已循环使用20次的第一洗脱液和已循环使用30次的第二洗脱液,证明了本发明研发设计的第一洗脱液和第二洗脱液循环使用的有效性。

[0138] 至于对比例5、对比例6和对比例8虽然存在对部分物料的回收效果较佳,但是无法稳定地使各物料均处于高回收率、高纯度和低杂质含量。

[0139] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式方式进行变更和修改,因此,本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对本发明的

一些修改和变更也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。



图1

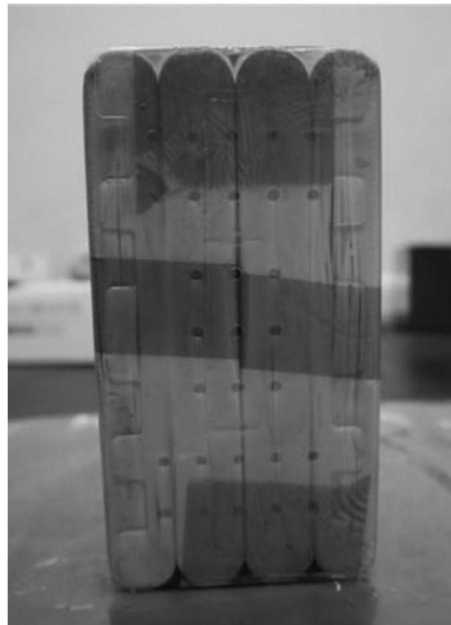


图2

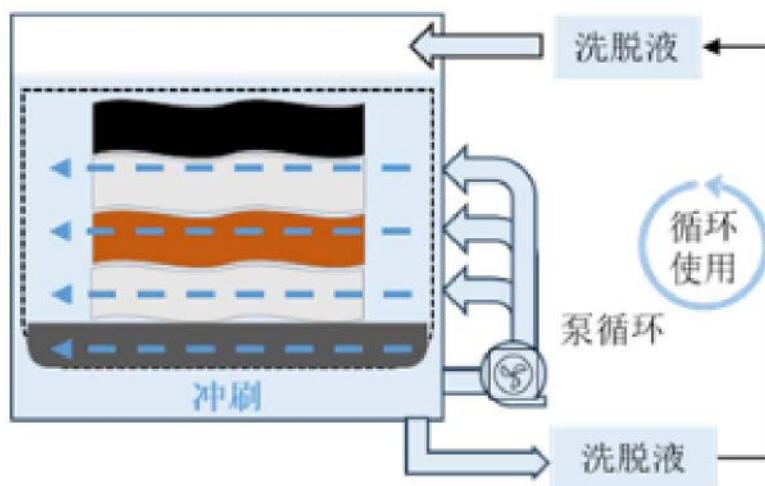


图3



图4



图5



图6



图7



图8



图9

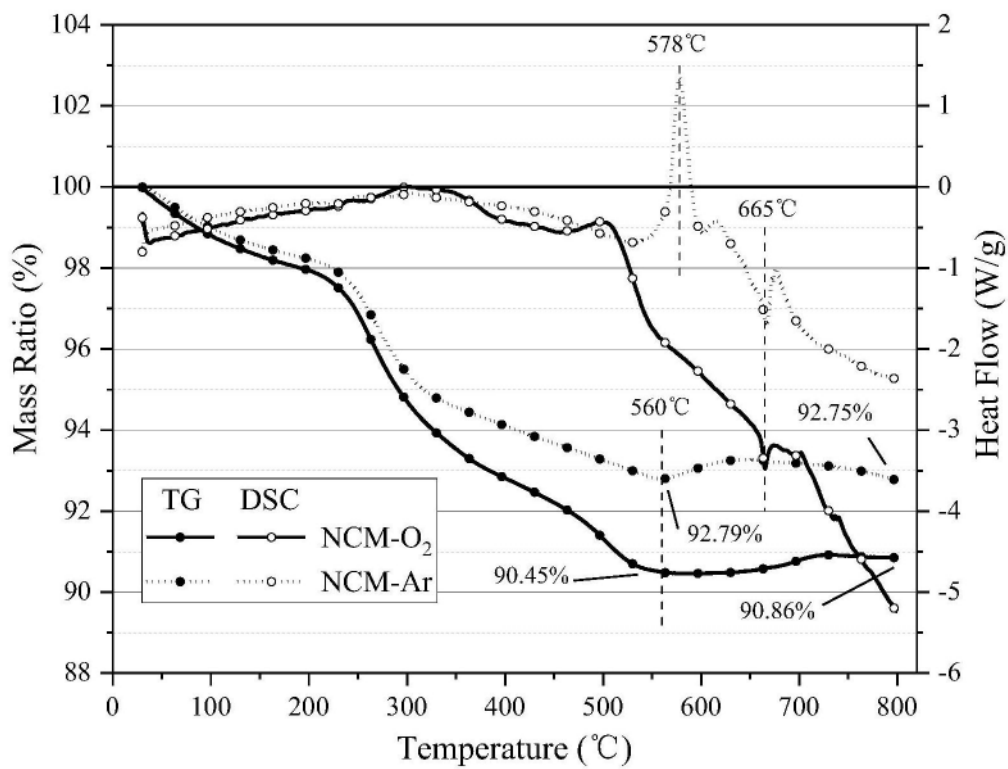


图10

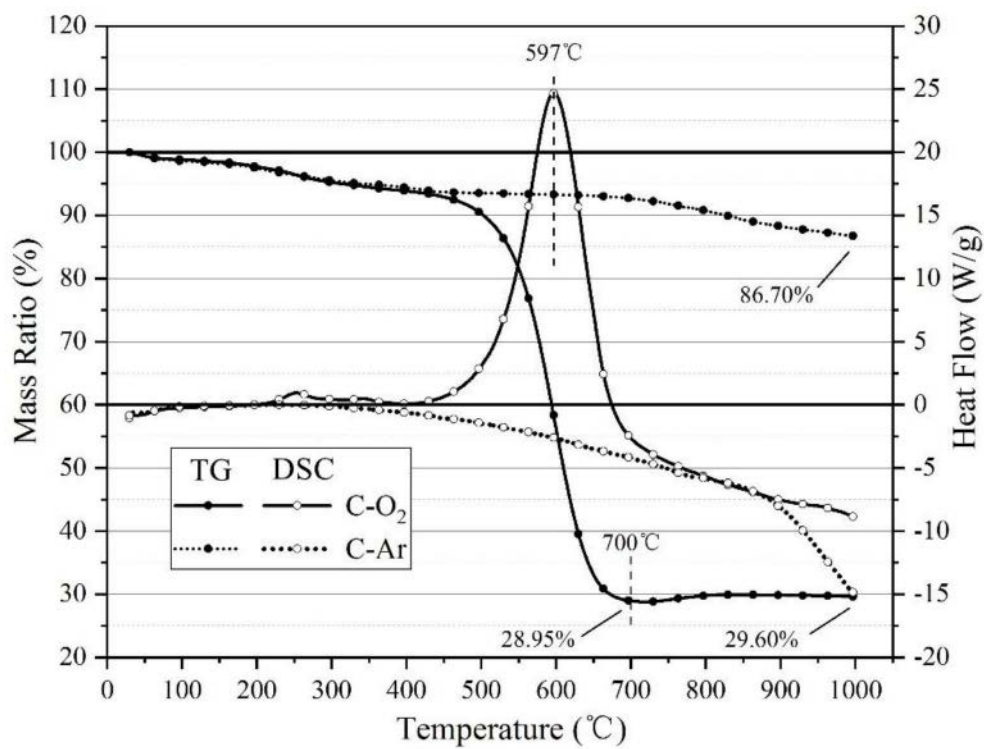


图11

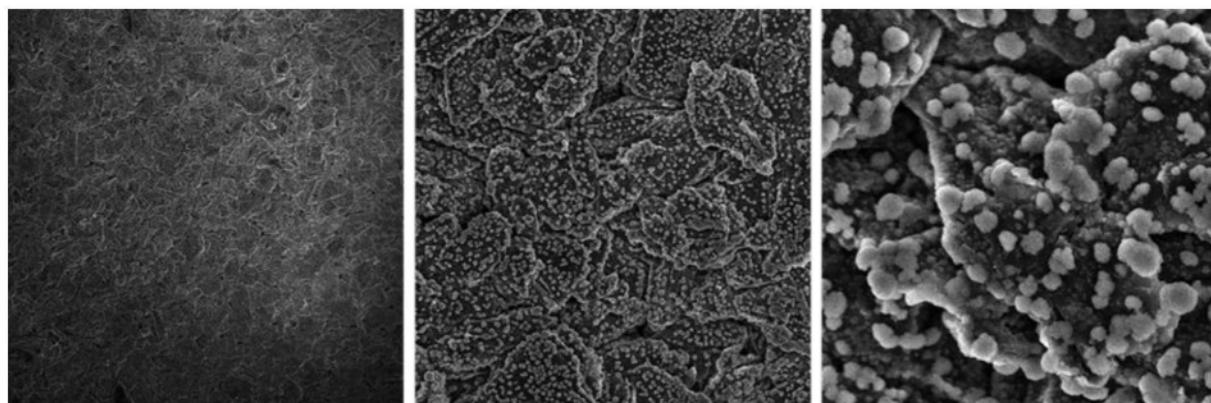


图12

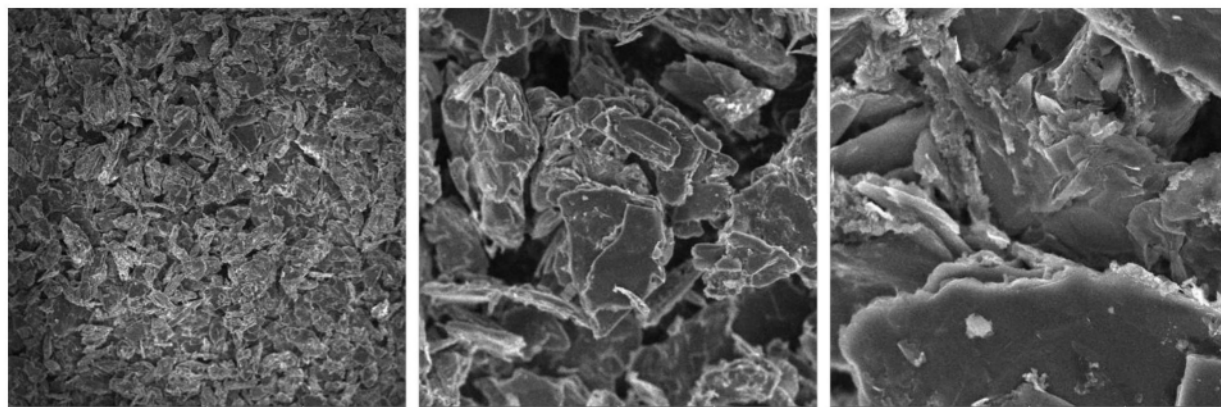


图13

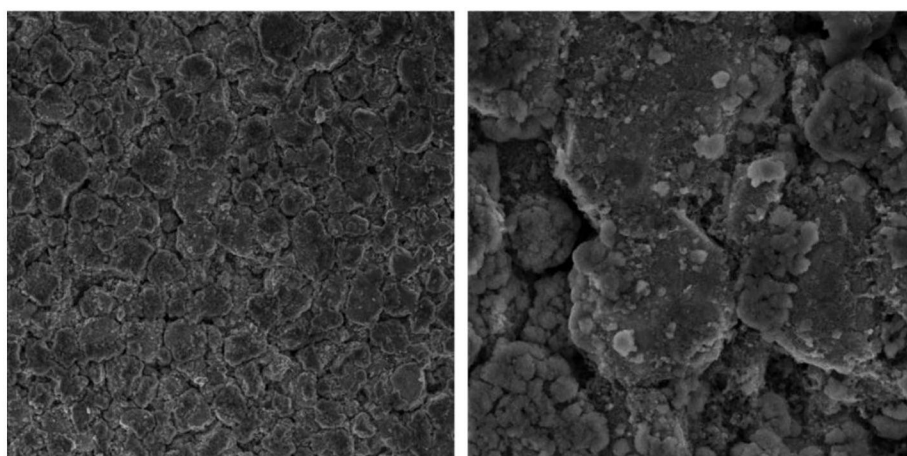


图14

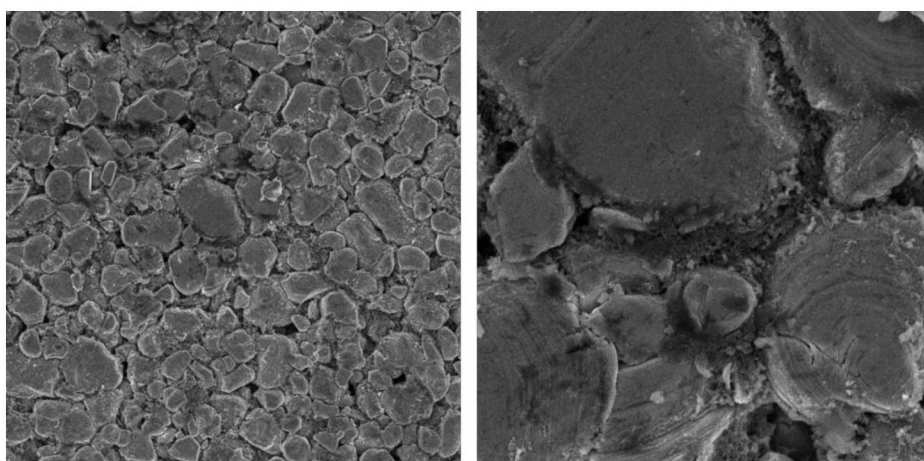


图15

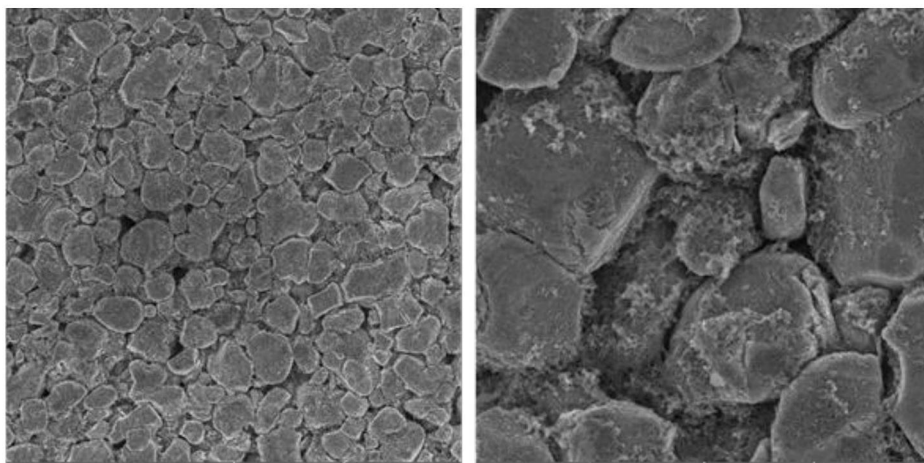


图16