

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 2 日 (02.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/134773 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 25/45 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/54* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/120509

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 25 日 (25.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811637478.X 2018 年 12 月 29 日 (29.12.2018) CN

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 林永寿(LIN, Yongshou); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。赵丰刚(ZHAO, Fenggang); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。刘晓梅(LIU, Xiaomei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。郑先锋(ZHENG, Xianfeng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。王国宝(WANG, Guobao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。王凡(WANG, Fan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 上海光华专利事务所(普通合伙)(J.Z.M.C. PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国上海

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING AND PREPARING LITHIUM IRON PHOSPHATE CATHODE MATERIAL

(54) 发明名称: 一种回收制备磷酸铁锂正极材料的方法

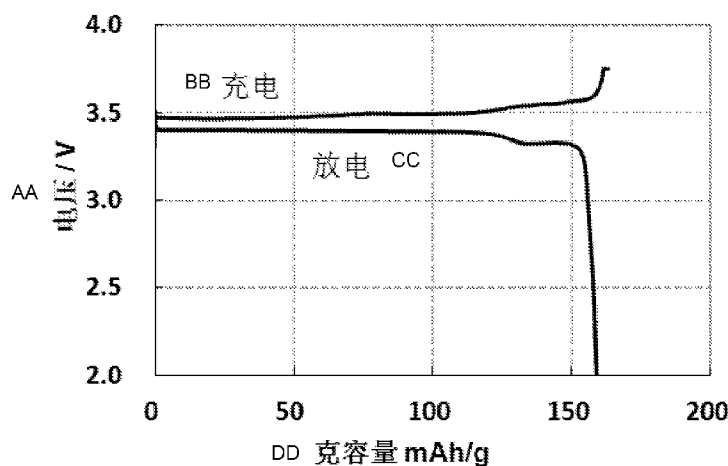


图 1

AA Voltage/V
BB Charging
CC Discharging
DD Capacity per gram mAh/g

(57) Abstract: Disclosed is a method for recovering and preparing a lithium iron phosphate cathode material, comprising contacting a recycled battery cell material with an acid solution, followed by performing solid-liquid separation to obtain a first liquid phase and an insoluble matter; adjusting the pH value of the first liquid phase, followed by performing solid-liquid separation to obtain a first lithium-containing solution and a first precipitate; mixing the first precipitate and a second lithium-containing solution with an auxiliary agent to obtain a second liquid phase; adjusting the contents of Li, Fe, P and C in the second liquid phase to obtain a third liquid phase; removing a solvent in the third liquid phase to obtain a lithium iron phosphate precursor; and calcining the precursor in a reducing environment to obtain the lithium iron phosphate cathode material. Also disclosed is a lithium iron phosphate cathode material

市杨浦区国定路335号5022室余明伟,
Shanghai 200433 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

recovered and prepared by the method, and a lithium ion battery comprising the lithium iron phosphate cathode material. The method has the advantages of a simple process, high recovery and recycling rate, and low impurity content in the product, among others, and has a good prospect for industrialization.

(57) 摘要: 提供一种回收制备磷酸铁锂正极材料的方法, 包括: 将回收的电芯材料与酸溶液接触, 固液分离得到第一液相和不溶物; 调节第一液相的pH值, 固液分离得到第一含锂溶液和第一沉淀; 将第一沉淀、第二含锂溶液与助剂混合, 得到第二液相; 调节第二液相中Li元素、Fe元素、P元素、C元素的含量, 得到第三液相; 脱除第三液相的溶剂, 得到磷酸铁锂前驱体; 将前驱体在还原环境下煅烧, 得到磷酸铁锂正极材料。还提供一种由该方法回收制备的磷酸铁锂正极材料和一种包含该磷酸铁锂正极材料的锂离子电池。该方法具有工艺简单、回收利用率高、产品杂质含量低等优点, 具有良好的产业化前景。

一种回收制备磷酸铁锂正极材料的方法

技术领域

本发明涉及电化学领域，特别是涉及一种回收制备磷酸铁锂正极材料的方法。

背景技术

随着政府对新能源汽车的大力支持，我国新能源汽车行业的快速发展，领跑全球。然而我们必须清晰的看到，越来越多退役的动力电池该如何处理。如果这些电池得不到妥善处理，不仅会对环境造成重大污染，同时也是对资源的一种浪费。

目前国内外的研究者对磷酸铁锂电池的前处理和回收已经有了较多的研究，但是现有的方法依然有着各种缺陷。因此，开发一种简单、高效、回收成本低、环境污染少、杂质含量低的回收废旧磷酸铁锂电池的方法，对本领域具有非常重大的意义。

发明内容

鉴于以上所述现有技术的缺点，本发明的目的在于提供一种回收制备磷酸铁锂正极材料的方法及其制备获得的回收的磷酸铁锂正极材料，并进一步提供包括所述回收的磷酸铁锂正极材料的锂离子电池，用于解决现有技术中的问题。

为实现上述目的及其他相关目的，本发明一方面提供一种回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，包括：

- a) 将回收的电芯材料与酸溶液接触，固液分离得到第一液相和不溶物；
- b) 调节步骤 a) 所提供的第一液相的 pH 值，固液分离得到第一含锂溶液和第一沉淀；
- c) 调节步骤 b) 所提供的第一含锂溶液的 pH 值，固液分离得到第二含锂溶液和第二沉淀；
- d) 将步骤 b) 所提供的第一沉淀、步骤 c) 所提供的第二含锂溶液与助剂混合，得到第二液相；
- e) 调节步骤 d) 所提供的第二液相中 Li 元素、Fe 元素、P 元素、C 元素的含量，得到第三液相；
- f) 脱除步骤 e) 所提供的第三液相的溶剂，得到磷酸铁锂前驱体；
- g) 将步骤 f) 所提供的磷酸铁锂前驱体在还原环境下煅烧，得到磷酸铁锂正极材料。

本发明另一方面提供一种回收制备的磷酸铁锂正极材料，通过所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法制备获得。

本发明另一方面提供一种锂离子电池，包括所述的回收制备的磷酸铁锂正极材料。

相对于现有技术，本发明具有以下有益效果：

1、回收方法简单，将电芯拆解后直接于酸溶液接触，进行简单分离直接一步合成磷酸铁锂正极材料，无需进行正负极片、隔离膜机械分离以及极片和活性材料分离的步骤。

2、回收利用率高，磷酸铁锂电芯中具有化学计量比的锂源、铁源、磷源，且电解液中的锂盐为补充可用的锂盐，电池中的有机物和负极片上的碳材料，为补充可用的碳源。本发明充分利用电解液中的锂元素和负极片中的碳材料，使得在步骤 d 中仅需添加回收过程少量损失的元素，甚至完全不需要添加额外的元素即可合成磷酸铁锂正极材料。

3、用于电池的磷酸铁锂正极材料，需要对重金属杂质离子含量有所限制，而本发明相当于在已控制重金属离子含量的体系之基础上，进一步回收提纯，回收过程中新增杂质金属离子仅来自于基材中的铜和铝，基本不含其它过渡金属杂质元素，处理简便。

4、回收成本低，节省中间工序，一步合成最终磷酸铁锂正极材料产品，节约回收成本。

5、回收合成的磷酸铁锂正极材料具有很好的综合性能。

附图说明

图 1 显示为本发明实施例结果示意图。

具体实施方式

下面详细说明本发明的锂离子电池及其制备方法。

本发明第一方面提供一种回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，包括：

- a) 将回收的电芯材料与酸溶液接触，固液分离得到第一液相和不溶物；
- b) 调节步骤 a) 所提供的第一液相的 pH 值，固液分离得到第一含锂溶液和第一沉淀；
- c) 调节步骤 b) 所提供的第一含锂溶液的 pH 值，固液分离得到第二含锂溶液和第二沉淀；
- d) 将步骤 b) 所提供的第一沉淀、步骤 c) 所提供的第二含锂溶液与助剂混合，得到第二液相；
- e) 调节步骤 d) 所提供的第二液相中 Li 元素、Fe 元素、P 元素、C 元素的含量，得到第三液相；
- f) 脱除步骤 e) 所提供的第三液相的溶剂，得到磷酸铁锂前驱体；
- g) 将步骤 f) 所提供的磷酸铁锂前驱体在还原性气体存在的条件下煅烧，得到磷酸铁

锂正极材料；

本发明所提供的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法可以通过将电芯拆解后直接与酸溶液接触，可以简单分离直接一步合成磷酸铁锂正极材料，整个制备过程中通过回收套用可以充分利用电解液中的锂元素，最终制备获得的磷酸铁锂正极材料杂质含量少。所述磷酸铁锂电池通常指以磷酸铁锂作为正极材料的锂离子电池，所述磷酸铁锂的化学式可以是 $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}'_z\text{PO}_4/\text{C}_b$ ($b \geq 0$, M' 选自 Cr、Mg、Ti、Al、Zn、W、Nb、Zr 中一种或多种的组合, $0.1 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.9$)。

本发明所提供的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法中，可以包括：将回收的电芯材料与酸溶液接触，固液分离得到第一液相。本领域技术人员可选择合适的方式获得回收的电芯材料，所述回收的电芯材料通常包括正积极片，例如，本领域技术人员可以使用未去除壳体的磷酸铁锂电池电芯，所述电芯材料包括电池金属（一般为 Al 或钢）壳或聚合物壳体、正负极片、隔离膜和电解液；再例如，本领域技术人员可以使用去除壳体的磷酸铁锂电池电芯，以获得包括正积极片的电芯，更具体可以是包括正积极片的裸电芯；再例如，所述电芯材料可以是正积极片，本领域技术人员可以将获得的包括正积极片的电芯进一步分离，以获得正积极片。所述回收的电芯通常为放电后的电芯，例如，可以将电芯放电至 2.5V 以下，以保证处理过程的安全性。所述回收的电芯可以为整体回收的电芯，即拆解以后并未进一步将电芯的各部件进行分离，所述回收的电芯材料通常可以包括正积极片，还可以包括隔离膜和/或负积极片等，还可以包括电解液，由于所述电解液为回收的电解液，所以所述电解液中通常含有一定量的锂元素，电解液中的锂元素的含量通常在电解液中的含量为 0.5%~2%，由于电芯中注液量的不同，电解液中元素含量也有所区别，通常锂元素含量相对与正极活性物质百分比为 0.2%~0.8%、0.2%~0.4%、0.4%~0.6%、或 0.6%~0.8%。所述酸溶液通常为水溶液，酸溶液的摩尔浓度可以为 0.5~10M、0.5~1M、1~2M、2~3M、3~4M、4~5M、5~6M、6~8M、或 8~10M，优选可以为 1~6M。所述酸溶液中的酸可以是无机酸和/或有机酸，酸溶液中的无机酸优选为无机强酸，具体可以是包括但不限于盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸、氯酸等中的一种或多种的组合，酸溶液中的有机酸优选为有机强酸，具体可以是包括但不限于 2,4,6-三硝基苯酚、2,4,6-三硝基苯甲酸、三氟乙酸、三氯乙酸、甲磺酸、苯磺酸、KMD 酸等中的一种或多种的组合。所述酸溶液还可以具有氧化性，例如，所述酸溶液中的酸可以是具有氧化性的酸，再例如，所述酸溶液可以包括过氧化氢，具体可以是酸的过氧化氢溶液，过氧化氢在酸溶液中的摩尔浓度可以为 0.5~10M、0.5~1M、1~2M、2~3M、3~4M、4~5M、5~6M、6~8M、或 8~10M，优选可以为 1~6M。

本发明所提供的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法中，在所述步骤 a) 中，所述第一液相中 Fe^{2+} 的浓度可以 $<30\text{ppm}$ 、 $<40\text{ppm}$ 、 $<50\text{ppm}$ 、 $<60\text{ppm}$ 、 $<80\text{ppm}$ 、或 $<100\text{ppm}$ ，优选的，优选的，第一液相中 Fe^{2+} 的浓度 $\leq 50\text{ppm}$ 。本领域技术人员可选择合适的方法调节第一液相中的 Fe^{2+} 的浓度，例如，可以通过使用具有氧化性的酸溶液，以还原溶液中的 Fe^{2+} ，再例如，所述步骤 a) 还可以包括：将第一液相进行氧化处理。所述氧化处理通常指将第一液相与具有氧化性的物质接触，从而使第一液相中具有还原性的物质（例如，亚铁离子 Fe^{2+} ）被氧化的处理方法。溶液中的亚铁离子被转变成铁离子以后，在后续调 pH 值分离 Fe 元素的回收率更高，其原因在于 $\text{pH} < 3$ ，磷酸铁基本完全沉淀，而磷酸亚铁完全沉淀 pH 需 > 5 ，与 Al、Cu 沉淀有交叉。 Fe^{2+} 的浓度可以使用邻二氮菲分光光度法进行测定。将第一液相进行氧化处理的方法对于本领域技术人员来说应该是已知的，如果在第一液相中未添加过氧化氢溶液或者过氧化氢溶液含量不足，可以继续添加如下氧化剂，例如，可以将第一液相与氧化剂接触，所述氧化剂可以是例如氧气等，更具体可以是向第一液相中通入含有氧气的气体，所述含有氧气的气体可以是包括但不限于氧气、空气、氧气与其他合适气体的混合（例如，惰性气体等）等中的一种或多种的组合。

本发明所提供的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法中，本领域技术人员可选择合适的回收的电芯材料与酸溶液接触的反应条件，以达到快速、充分溶解电芯中磷酸铁锂活性材料的目的，例如，回收电芯与酸溶液接触的温度条件可以为 $10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 、 $10^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 、或 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ ，优选可以为 $15^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ ，更优选可以为 $20^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ ，再例如，回收电芯与酸接触的时间可以为 $0.5\text{h} \sim 5\text{h}$ 、 $0.5\text{h} \sim 1\text{h}$ 、 $1\text{h} \sim 2\text{h}$ 、 $2\text{h} \sim 3\text{h}$ 、 $3\text{h} \sim 4\text{h}$ 、或 $4\text{h} \sim 5\text{h}$ ，优选可以为 $1\text{h} \sim 3\text{h}$ 。回收的电芯材料与酸溶液接触后，通常可以通过固液分离的方法，提供第一液相和其他不溶的第二沉淀（通常可以是杂质组分），所述第一液相中，通常可以溶解有回收电芯中的磷酸铁锂活性物质、石墨负极中的锂、铝箔、铜箔等组分，所述第一液相中的主要元素可以有 Fe、P、Li、Al、Cu、C、O、H 等，所述，分离所获得的第二沉淀中通常可以包括石墨、导电碳、粘结剂、隔离膜、基材等，分离所获得的第二沉淀可以进一步被分离以获取石墨，这些方法对于本领域技术人员来说应该是已知的，例如，可以采用不同孔径的滤网过滤，从而筛分获得石墨。

本发明所提供的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法中，还可以包括：调节步骤 a) 所提供的第一液相的 pH 值，固液分离得到第一含锂溶液和第一沉淀。步骤 a) 所提供的第一液相的 pH 值通常为强酸性，本领域技术人员可以根据第一液相的 pH 值，适当调整所述酸溶液的用量，例如，所述第一液相的 pH 值可以 <0.8 、 <1 、 <1.2 、 <1.4 、 <1.6 、 <1.8 、或 <2 ，

优选的，所述第一液相的 pH 值可以 ≤ 1 。通过调节第一液相的 pH 值，随着 pH 值的逐渐升高，可以使溶液中的组分先后析出，以达到分离组分的目的。本领域技术人员可选择合适的 pH 处理条件，例如，可以调节第一液相的 pH 值，固液分离（例如，可以是过滤等方法），以获得第一沉淀和第一含锂溶液，所述第一沉淀的主要组分通常是磷酸铁，所述第一含锂溶液可以是磷酸铁充分析出后的处理液。具体的，可以将第一液相的 pH 调节值至 1~3、1~1.5、1.5~2、2~2.5、或 2.5~3，优选可以将第一液相的 pH 值调节至 1.5~2.5，以使得第一液相中磷酸铁等组分可以被充分地析出，而其余组分则依然溶解于溶液中。

发明所提供的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法中，还可以包括：调节步骤 b) 所提供的第一含锂溶液的 pH 值，固液分离得到第二含锂溶液和第二沉淀。通过调节第一含锂溶液的 pH 值，随着 pH 值的逐渐升高，可以使溶液中的组分先后析出，以达到分离组分的目的。本领域技术人员可选择合适的 pH 处理条件，例如，可以调节第一含锂溶液的 pH 值，固液分离（例如，可以是过滤等方法），以获得第二含锂溶液和第二沉淀。所述第二含锂溶液为主要组分为锂盐的锂盐溶液，所述第二含锂溶液中，所含有的锂盐可以是 LiCl 、 LiNO_3 等，所述第二沉淀中，主要可以包括磷酸铝、磷酸铜、氢氧化铜等。具体的，可以调节第一含锂溶液的 pH 值至 4~11、4~5、5~6、6~7、7~8、8~9、9~10、或 10~11，优选可以调节第一含锂溶液的 pH 值至 6~10，以使得 Al、Cu 等金属（通常为杂质组分）可以被充分地析出以形成第二沉淀，而含锂的化合物则大部分依然溶解于溶液中，例如，所述第二含锂溶液中的 Al 元素含量不高于 30 ppm。

发明所提供的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法中，本领域技术人员可选择合适的碱以用于调节第一液相的 pH 值和/或第一含锂溶液的 pH 值，所使用的碱可以是无机碱和/或有机碱，所述无机碱可以是包括但不限于氨水、氢氧化钠、氢氧化钾等中的一种或多种的组合，所述有机碱可以是包括但不限于甲胺、乙胺、乙醇胺、乙二胺、二甲胺、三甲胺、三乙胺、丙胺、异丙胺、1,3-丙二胺、三丙胺、丁胺、异丁胺、叔丁胺、己胺、辛胺、环己胺等中的一种或多种的组合。

本发明所提供的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法中，还可以包括：将步骤 b) 所提供的第一沉淀、步骤 c) 所提供的第二含锂溶液与助剂混合，得到第二液相。所述第二液相可以是均匀的溶液，也可以是均匀分散的悬浮液。所述助剂通常用于增加溶液体系对于磷酸铁的溶解性，从而可以有助于形成各种离子分布均匀的溶液，本领域技术人员可选择合适种类和配比的组分，以提供所述助剂，助剂的使用质量可以是磷酸铁与含锂溶液质量的 0.1%~20%、0.1%~0.5%、0.5%~1%、1%~2%、2%~3%、3%~5%、5%~10%、10%~15%、或

15%~20%，构成所述助剂的组分通常可以包括但不限于酸、分散剂、表面活性剂、螯合剂等中的一种或多种的组合。助剂中的酸可以是无机酸和/或有机酸，助剂中的无机酸优选为无机强酸，具体可以是包括但不限于盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸、氯酸等中的一种或多种的组合，助剂中的有机酸优选为有机强酸，具体可以是包括但不限于 2,4,6-三硝基苯酚、2,4,6-三硝基苯甲酸、三氟乙酸、三氯乙酸、甲磺酸、苯磺酸、KMD 酸等中的一种或多种的组合。所述分散剂可以是包括但不限于水、乙醇、丙酮、丙醇、异丙醇、甲醇、正丁醇、乙腈、四氢呋喃、乙醚二氯甲烷、氯仿、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺等中的一种或多种的组合。所述表面活性剂可以是包括但不限于十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚丙烯酰胺或羧甲基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物等中的一种或多种的组合。所述螯合剂可以是包括但不限于次氨基三乙酸、1,2-环己二胺四乙酸、乙二胺四乙酸、柠檬酸、苹果酸、草酸、乙酸、水杨酸等中的一种或多种的组合。

本发明所提供的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法中，还可以包括：调节步骤 d) 所提供的第二液相中 Li 元素、Fe 元素、P 元素、C 元素的含量，得到第三液相。本领域技术人员可根据所需制备的磷酸铁锂正极材料的种类，确定第三液相中 Li 元素、Fe 元素、P 元素、C 元素的含量，例如，Fe 元素和 P 元素之间的摩尔比通常是基本等量的，Fe 元素和 P 元素之间的摩尔比具体可以是 1:0.95~1.05，再例如，Li 和 C 由于在最终热处理过程中有一定损耗（挥发），因而 Li 的使用量通常是过量的，具体可以是 Li 元素、Fe 元素之间的摩尔比可以为 (1~1.5): (0.95~1.05)，Li 元素、P 元素之间的摩尔比可以为 (1~1.5): (0.95~1.05)，Li 元素、C 元素之间的摩尔比可以为 (1~1.5): (0.5~4)。调整液相中各元素的含量时，可以通过合适的分析方法确定体系中的元素含量，这些方法对于本领域技术人员来说应该是已知的，可适用的分析方法可以是包括但不限于 ICP、化学滴定、液相色谱、沉淀法、碳硫分析法等中的一种或者多种的组合确定体系中的元素含量。调整液相中各元素的方法对于本领域技术人员来说应该是已知的，通常可以通过引入对应的锂源、铁源、磷源、碳源等中的一种或多种的组合以调节第二液相中各元素的含量，所述锂源、铁源、磷源、碳源通常可以是各种适用于制备磷酸铁锂正极材料的原材料，例如，所使用的锂源可以是包括但不限于碳酸锂、磷酸二氢锂、磷酸锂、醋酸锂、氢氧化锂、草酸锂、硝酸锂等中的一种或多种的组合，所使用的铁源可以是包括但不限于三氧化二铁、四氧化三铁、磷酸铁、磷酸亚铁、硝酸铁、氯化铁、硝酸亚铁、氯化亚铁、醋酸铁、碳酸铁、碳酸亚铁、乙酰丙酮铁等中的一种或多种的组合，所使用的磷源可以是包括但不限于磷酸二氢铵、磷酸二氢锂、磷酸铁、磷酸亚铁、磷酸等中的一

种或多种的组合，所使用的碳源可以是包括但不限于石墨、导电碳、乙炔黑、导电炭黑、碳纤维、碳纳米管、纳米碳微球、葡萄糖、蔗糖、果糖、聚丙烯腈等中的一种或多种的组合，所述碳源优选为可溶性碳源。在所述步骤 e) 中，用于调节第二液相中铁元素的含量的铁源可以包括至少部分的步骤 b) 中所提供的第一沉淀，从而可以实现磷酸铁的充分回收套用。在所述步骤 e) 中，用于调节第二液相中碳元素的含量的碳源可以包括至少部分的步骤 a) 中所述不溶物经筛分得到的碳源，从而可以实现材料的充分回收套用。所述步骤 e) 中，调节元素比例时所引入的 Fe 元素通常不超过第三液相中 Fe 元素总量的 25%、20%、15%、10%、或 5%，调节元素比例时所引入的 Li 元素通常不超过第三液相中 Li 元素总量的 25%、20%、15%、10%、或 5%，调节元素比例时所引入的 P 元素通常不超过第三液相中 P 元素总量的 25%、20%、15%、10%、或 5%，调节元素比例时所引入的 C 元素可以占第三液相中 C 元素总量的 50%~100%、50%~60%、60%~70%、70%~80%、80%~90%、或 90%~100%。

本发明所提供的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法中，还可以包括：脱除步骤 e) 所提供的第三液相的溶剂，得到磷酸铁锂前驱体。本领域技术人员可选择合适的方法脱除步骤 e) 所提供的第三液相的溶剂，例如，脱除溶剂的方法可以干燥等，更具体可以是包括但不限于常压干燥、减压干燥、喷雾干燥、沸腾干燥、冷冻干燥等中的一种或多种的组合。

本发明所提供的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法中，还可以包括：将步骤 f) 所提供的磷酸铁锂前驱体在还原环境下煅烧，得到磷酸铁锂正极材料。本领域技术人员可选择合适的方法，通过步骤 f) 所提供的前驱体以制备磷酸铁锂正极材料，例如，可以通过还原性气体和/或还原性液体提供所述还原环境，具体可以通过氢气和/或一氧化碳，或者那些在加热条件下能够产生氢气和/或一氧化碳的气体 and/或液体，用于提供所述还原环境的还原性气体和/或还原性液体可以是包括但不限于氢气、一氧化碳、乙炔、甲醇、乙醇、甲烷、乙烷等中的一种或多种的组合。再例如，煅烧温度可以为 500°C~700°C、500°C~550°C、550°C~600°C、600°C~650°C、或 650°C~700°C；再例如，煅烧时间可以为 10min~300min、10min~20min、20min~30min、30min~50min、50min~100min、100min~150min、150min~200min、或 200min~300min。

本发明所提供的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法中，制备获得的回收的磷酸铁锂正极材料杂质金属离子仅来自于基材中的铜和铝，基本不含其它过渡金属杂质元素，例如，基本不含有 Ni、Co、Mn、K 等金属离子，具体的，Cu、Al 杂质离子含量之和 < 200 ppm，除 Cu、Al 以外的重金属杂质离子含量之和可以小于 200 ppm，钠钾元素含量之和可以小于 300 ppm。

本发明第二方面提供一种回收制备的磷酸铁锂正极材料，由本发明第一方面所提供的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法制备获得。在所述回收制备的磷酸铁锂正极材料中，杂质金属离子仅来自于基材中的铜和铝，基本不含其它过渡金属杂质元素，Cu、Al 杂质离子含量之和<200 ppm，除 Cu、Al 以外的重金属杂质离子含量之和可以小于 200 ppm，钠钾元素含量之和可以小于 300 ppm。

本发明第三方面提供一种锂离子电池，包括如本发明第二方面所提供的回收制备的磷酸铁锂正极材料。所述锂离子电池通常包括正极大片，所述正极大片通常包括正极集流体和位于正极集流体上的正极活性物质层，所述正极活性物质层通常可以包括如本发明第一方面所提供的回收的磷酸铁锂正极材料。所述锂离子电池还可以包括其他可以用于锂离子电池的部件，例如，还可以包括负极大片、电池隔膜、电解液、外接电极、极耳、包装壳等。

以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式，本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用，本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用，在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。

须知，下列实施例中未具体注明的工艺设备或装置均采用本领域内的常规设备或装置。

此外应理解，本发明中提到的一个或多个方法步骤并不排斥在所述组合步骤前后还可以存在其他方法步骤或在这些明确提到的步骤之间还可以插入其他方法步骤，除非另有说明；还应理解，本发明中提到的一个或多个设备/装置之间的组合连接关系并不排斥在所述组合设备/装置前后还可以存在其他设备/装置或在这些明确提到的两个设备/装置之间还可以插入其他设备/装置，除非另有说明。而且，除非另有说明，各方法步骤的编号仅为鉴别各方法步骤的便利工具，而非为限制各方法步骤的排列次序或限定本发明可实施的范围，其相对关系的改变或调整，在无实质变更技术内容的前提下，当亦视为本发明可实施的范畴。

实施例 1

步骤 a) 拆解一个 35Ah 容量衰减到 80%的磷酸铁锂硬壳电芯，剪去极耳，将卷芯 (~600 g) 和残余电解液 (~20 g) 投入 1.5L，浓度为 5M 的盐酸溶液中，然后加入 250ml 3M 双氧水溶液，25℃条件下，搅拌浸泡 2h。

将上述混合物通过 100 目筛网进行筛分，除去不溶杂质，得到悬浊液；将悬浊液减压过滤，获得回收碳源和第一液相，第一液相的 pH 值 pH(a)=0.6。

步骤 b) 向上述溶液中滴加 5M 的氨水溶液，至 pH(b)=2.0，过滤生成主要组分为磷酸铁

的第一沉淀 (~230 g) 和第一含锂溶液。

步骤 c) 继续在上述第一含锂溶液中滴加 5M 的氨水溶液, 至 $\text{pH(c)}=6.4$, 过滤后得到第二含锂溶液。

步骤 d) 将分离得到的第一沉淀和第二含锂溶液混合, 在搅拌过程中滴加含有 5M 盐酸、1M 聚乙二醇、1M 柠檬酸混合溶液至溶液变成均匀的悬浊液。

步骤 e) 通过 ICP 测试锂、铁、磷元素含量, 使用碳硫分析仪测试 C 元素含量, 加入 18g 前述步骤 a) 获得的碳源 (主要为石墨), 和 1g 磷酸铁, 使得悬浊液中锂元素: 铁元素: 磷元素: 碳元素的摩尔比为 1.12: 1: 1: 0.8。

步骤 f) 将上述溶液充分搅拌后, 采用喷雾干燥法, 在喷雾干燥炉, 加热至 200°C 进行喷雾干燥, 获得前驱体粉料。

步骤 g) 将上述前驱体粉料置于气氛炉中, 5°C/min 升温至 600°C 煅烧 5h, 期间通入氢氩混合气, 制备获得回收的磷酸铁锂正极材料 1。

实施例 2

步骤 a) 拆解一个 35Ah 容量衰减到 80% 的磷酸铁锂硬壳电芯, 剪去极耳, 将卷芯 (~600 g) 和残余电解液 (~20 g) 投入 1.5L, 浓度为 3M 的硝酸溶液中, 30°C 条件下, 搅拌浸泡 3h。

将上述混合物通过 100 目筛网进行筛分, 除去不溶杂质, 得到悬浊液; 将悬浊液减压过滤, 获得回收碳源和第一液相, 第一液相的 pH 值: $\text{pH(a)}=0.8$ 。

步骤 b) 向上述溶液中滴加三乙胺, 至 $\text{pH(b)}=1.5$, 过滤生成主要组分为磷酸铁的第一沉淀 (~229 g), 第一含锂溶液。

步骤 c) 继续在上述第一含锂溶液中滴加三乙胺溶液, 至 $\text{pH(c)}=5.0$, 过滤后得到第二含锂溶液。

步骤 d) 将分离得到的第一沉淀和第二含锂溶液混合, 在搅拌过程中滴加含有 2M 硝酸、1M 聚氧化乙烯、1M 苹果酸混合溶液至溶液变成均匀的悬浊液。

步骤 e) 通过 ICP 测试锂、铁、磷元素含量, 使用碳硫分析仪测试 C 元素含量, 加入 17g 前面步骤 a) 获得的碳源 (主要为石墨), 和 0.8g 三氧化二铁和 1.0g 磷酸, 使得溶液中锂元素: 铁元素: 磷元素: 碳元素的摩尔比为 1.12: 1: 1: 0.5。

步骤 f) 将上述溶液充分搅拌后, 在 90°C 下减压干燥, 获得前驱体粉料。

步骤 g) 将上述前驱体粉料置于气氛炉中, 5°C/min 升温至 600°C 煅烧 3h, 期间通入一氧化碳、氩气混合气, 制备获得回收的磷酸铁锂正极材料 2。

实施例 3

步骤 a) 拆解一个 35Ah 容量衰减到 80% 的磷酸铁锂硬壳电芯，剪去极耳，将卷芯 (~600 g) 和残余电解液 (~20 g) 投入 1.5L，浓度为 3M 的三氯乙酸溶液中，然后加入 250ml 1M 双氧水溶液，20℃ 条件下，搅拌浸泡 5h。

将上述混合物通过 100 目筛网进行筛分，除去不溶杂质，得到悬浊液；将悬浊液减压过滤，获得回收碳源和第一液相。第一液相的 pH 值 $\text{pH(a)}=0.4$ 。

步骤 b) 向上述溶液中滴加三乙胺，至 $\text{pH(b)}=1.0$ ，过滤生成主要组分为磷酸铁的第一沉淀 (~220 g)，第一含锂溶液。

步骤 c) 继续在上述溶液中滴加三乙胺溶液，至 $\text{pH(c)}=7.0$ ，过滤后得到第二含锂溶液。

步骤 d) 将分离得到的第一沉淀和第二含锂溶液混合，在搅拌过程中滴加含有 3M 三氯乙酸、1M 十六烷基三甲基溴化铵、1M 草酸混合溶液至溶液变成均匀的悬浊液。

步骤 e) 通过 ICP 测试锂、铁、磷元素含量，使用碳硫分析仪测试 C 元素含量，加入 25g 前面步骤 a) 获得的碳源（主要为石墨），2.3g 硝酸铁和 0.9g 磷酸，使得溶液中锂元素：铁元素：磷元素：碳元素的摩尔比为 1.11: 1: 1: 1。

步骤 f) 将上述溶液充分搅拌后，100℃ 直接蒸发干燥，获得前驱体粉料。

步骤 g) 将上述前驱体粉料置于气氛炉中，5℃/min 升温至 600℃ 煅烧 3h，期间通入甲烷氩气混合气，制备获得回收的磷酸铁锂正极材料 3。

对比例 1

步骤 a) 拆解一个 35Ah 容量衰减到 80% 的磷酸铁锂硬壳电芯，剪去极耳，将卷芯 (~600 g) 和残余电解液 (~20 g) 投入 3L，浓度为 0.8M 的盐酸溶液中，30℃ 条件下，搅拌浸泡 5h。

将上述混合物通过 100 目筛网进行筛分，除去不溶杂质，得到悬浊液；将悬浊液减压过滤，获得回收碳源和第一液相。第一液相的 pH 值 $\text{pH(a)}=1.5$ 。

步骤 b) 向上述溶液中滴加三乙胺，至 $\text{pH(b)}=2.4$ ，过滤生成主要组分为磷酸铁的第一沉淀 (~200 g)，第一含锂溶液。

步骤 c) 继续在上述溶液中滴加三乙胺溶液，至 $\text{pH(c)}=9.5$ ，过滤后得到第二含锂溶液。

步骤 d) 将分离得到的第一沉淀和第二含锂溶液混合，在搅拌过程中滴加含有 5M 盐酸、1M 聚乙二醇、1M 柠檬酸混合溶液至溶液变成均匀的悬浊液。

步骤 e) 通过 ICP 测试锂、铁、磷元素含量，使用碳硫分析仪测试 C 元素含量，加入 18g 前面步骤 a) 获得的碳源（主要为石墨），2g 三氧化二铁和 3.1g 磷酸二氢铵、磷元素，使得

溶液中锂元素：铁元素：磷元素：碳元素的摩尔比为 1.13：1：1：1：0.7。

步骤 f) 将上述溶液充分搅拌后，采用喷雾干燥法，在喷雾干燥炉，加热至 200℃进行喷雾干燥，获得前驱体粉料。

步骤 g) 将上述前驱体粉料置于气氛炉中，5℃/min 升温至 600℃煅烧 3h，期间通入氢氩混合气，制备获得回收的磷酸铁锂正极材料 4。

对比例 2

步骤 a) 拆解一个 35Ah 容量衰减到 80%的磷酸铁锂硬壳电芯，剪去极耳，将卷芯(~600 g)和残余电解液(~20 g)投入 1.5L，浓度为 2M 的盐酸溶液中，30℃条件下，搅拌浸泡 3h。

将上述混合物通过 100 目筛网进行筛分，除去不溶杂质，得到悬浊液；将悬浊液减压过滤，获得回收碳源和第一液相。第一液相的 pH 值 pH(a)=1.0。

步骤 b) 向上述溶液中滴加三乙胺，至 pH(b)=3.6，过滤生成主要组分为磷酸铁的第一沉淀(~218 g)，第一含锂溶液。

步骤 c) 继续在上述溶液中滴加三乙胺溶液，至 pH(c)=6.8，过滤后得到第二含锂溶液。

步骤 d) 将分离得到的第一沉淀和第二含锂溶液混合，在搅拌过程中滴加含有 5M 盐酸、1M 聚乙二醇、1M 柠檬酸混合溶液至溶液变成均匀的悬浊液。

步骤 e) 通过 ICP 测试锂、铁、磷元素含量，使用碳硫分析仪测试 C 元素含量，加入 18g 前面步骤 a) 获得的碳源（主要为石墨），和 2.5g 磷酸铁，使得溶液中锂元素：铁元素：磷元素：碳元素的摩尔比为 1.12：1：1：1：0.7。

步骤 f) 将上述溶液充分搅拌后，采用喷雾干燥法，在喷雾干燥炉，加热至 200℃进行喷雾干燥，获得前驱体粉料。

步骤 g) 将上述前驱体粉料置于气氛炉中，5℃/min 升温至 600℃煅烧 3h，期间通入氢氩混合气，制备获得回收的磷酸铁锂正极材料 5。

对比例 3

步骤 a) 拆解一个 35Ah 容量衰减到 80%的磷酸铁锂硬壳电芯，剪去极耳，将卷芯(~600 g)和残余电解液(~20 g)投入 1.5L，浓度为 3M 的盐酸溶液中，30℃条件下，搅拌浸泡 3h。

将上述混合物通过 100 目筛网进行筛分，除去不溶杂质，得到悬浊液；将悬浊液减压过滤，获得回收碳源和第一液相。第一液相的 pH 值 pH(a)=0.4。

步骤 b) 向上述溶液中滴加三乙胺，至 pH(b)=2.8，过滤生成主要组分为磷酸铁的第一沉淀(~231 g)，第一含锂溶液。

步骤 c) 继续在上述溶液中滴加三乙胺溶液, 至 $\text{pH(c)}=3.9$, 过滤后得到第二锂盐溶液。

步骤 d) 将分离得到的第一沉淀和第二含锂溶液混合, 在搅拌过程中滴加含有 5M 盐酸、1M 聚乙二醇、1M 柠檬酸混合溶液至溶液变成均匀的悬浊液。

步骤 e) 通过 ICP 测试锂、铁、磷元素含量, 使用碳硫分析仪测试 C 元素含量, 加入 18g 前面步骤 a) 获得的碳源 (主要为石墨), 和 2.1g 磷酸铁, 使得溶液中锂元素: 铁元素: 磷元素: 碳元素的摩尔比为 1.11: 1: 1: 0.7。

步骤 f) 将上述溶液充分搅拌后, 采用 90°C , 减压干燥, 获得前驱体粉料。

步骤 g) 将上述前驱体粉料置于气氛炉中, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 600°C 煅烧 3h, 期间通入氢氩混合气, 制备获得回收的磷酸铁锂正极材料 6。

实施例与对比例中, pH 调节变化情况, 如下表所示, 其中 pH 值使用 pH 计进行测量, 离子浓度使用 ICP 进行检测:

表 1

	pH(a)	pH(b)	第一沉淀质量/g	第一沉淀 Cu 含量 /ppm	第一含锂溶液 Fe 含量/ppm	pH(c)	第二含锂溶液中 Al 含量 /ppm
实施例 1	0.6	2.0	230	24	5.2	6.4	12
实施例 2	0.8	1.5	229	21	5.1	5.0	13
实施例 3	0.4	1.0	220	15	8.4	7.0	11
对比例 1	1.5	2.4	200	30	4.5	9.5	10
对比例 2	1.0	3.6	218	89	2.3	6.8	12
对比例 3	0.4	2.8	231	42	3.5	3.9	105

从上述结果可以看出, 当 pH(a) 值大于等于 1 时, 第一沉淀质量明显降低, 这主要是由于磷酸铁锂溶解不完全造成的, 损失较多的磷酸铁; 当 pH(b) 值大于 3 时, 第一沉淀中 Cu 含量明显增加, 这主要是由于 $\text{pH(b)} > 3$, 磷酸铜开始沉淀; 随着 pH(b) 增加, 第一含锂溶液 Fe 含量减少, 但是差异不大; 当 pH(c) 小于 5, 第二含锂溶液中 Al 含量明显升高, 而当 pH(c) 大于 7 后, 第二含锂溶液中 Al 含量差异不大。

通过 ICP 测试所合成实施例 1 中磷酸铁锂中金属杂质离子的含量, 结果如表 2 所示, 可以看出各项金属杂质离子浓度均处于非常低的含量水平, 并且未检测出 Ni、Co、Mn、K 金属离子, Li 元素的回收利用率为 93%, 铁元素的回收利用率为 96%, 磷元素的回收利用率为

96%。

表 2

元素	含量/ppm
Li	44878
Ni	--
Co	--
Mn	--
Al	112
Ca	20
Cr	5
Cu	58
Fe	348230
K	--
Mg	5
Na	117
Ti	--
P	196289

使用实施例 1 制备的磷酸铁锂作为正极材料，SP 为导电剂，聚偏氟乙烯为粘结剂，氮甲基吡咯烷酮为溶剂，LiFePO₄: SP: PVDF: NMP=92:4:4:100，使用铝箔为正极集流体，冲切成直径 14mm 的小圆片，制备成磷酸铁锂正极极片，以直径为 16mm 的金属锂为负极，是有直径为 18mm 的 PE 隔离膜，电解液使用 EC: EMC: DEC=1: 1: 1，1mol/L 的六氟磷酸锂的电解液，组装扣电半电池，正极活性物质面密度为 15mg/cm² 将制备获得的电池在 2.0~3.75V 的电压范围内进行充放电测试，具体方法如下：

0.1C 充电至 3.75V，恒压至 0.05C，然后 0.1C 放电至 2.0V。

结果如图 1 所示，从图中可以看出，此款回收合成的磷酸铁锂 0.1C 放电克容量可达 159 mAh/g，充放电效率达 97.9%。

综上所述，本发明有效克服了现有技术中的种种缺点而具高度产业利用价值。

上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效，而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下，对上述实施例进行修饰或改变。因此，举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变，仍应由本发明的权利要求所涵盖。

- 1、一种回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，包括：
 - a) 将回收的电芯材料与酸溶液接触，固液分离得到第一液相和不溶物；
 - b) 调节步骤 a) 所提供的第一液相的 pH 值，固液分离得到第一含锂溶液和第一沉淀；
 - c) 调节步骤 b) 所提供的第一含锂溶液的 pH 值，固液分离得到第二含锂溶液和第二沉淀；
 - d) 将步骤 b) 所提供的第一沉淀、步骤 c) 所提供的第二含锂溶液与助剂混合，得到第二液相；
 - e) 调节步骤 d) 所提供的第二液相中 Li 元素、Fe 元素、P 元素、C 元素的含量，得到第三液相；
 - f) 脱除步骤 e) 所提供的第三液相的溶剂，得到磷酸铁锂前驱体；
 - g) 将步骤 f) 所提供的磷酸铁锂前驱体在还原环境下煅烧，得到磷酸铁锂正极材料。
- 2、如权利要求 1 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，所述步骤 a) 中，所述电芯材料包括未去除电池壳体的电芯、去除电池壳体的电芯、以及将去除电池壳体的电芯进行拆解得到的正极极片中的至少一种；

所述电芯材料中含有电解液。
- 3、如权利要求 1 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，所述步骤 a) 中的所述酸溶液为无机强酸和/或有机强酸的水溶液；

所述酸溶液的摩尔浓度为 0.5 M~10M，优选的，所述酸溶液的摩尔浓度为 1M~6M。
- 4、如权利要求 3 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，所述无机强酸选自盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸、氯酸中的一种或多种的组合；所述有机强酸选自 2,4,6-三硝基苯酚、2,4,6-三硝基苯甲酸、三氟乙酸、三氯乙酸、甲磺酸、苯磺酸、KMD 酸中的一种或多种的组合。
- 5、如权利要求 1~4 任一权利要求所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，在所述步骤 a) 中，所述酸溶液具有氧化性；

和/或，所述酸溶液中含有过氧化氢，优选的，过氧化氢在所述酸溶液中的摩尔浓度为 0.5 M~10M，优选为 1 M~6M。
- 6、如权利要求 1 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，在所述步骤 a) 中，所述第一液相中 Fe^{2+} 的浓度 $\leq 50\text{ppm}$ 。
- 7、如权利要求 1 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，在所述步骤 a) 中，所述电芯材料与所述酸溶液接触的温度为 $10^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $15^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，更优选为

20°C~35°C。

8、如权利要求 1 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，在所述步骤 a) 中，所述电芯材料与所述酸溶液接触的时间为 0.5 h~5h，优选为 1 h~3h。

9、如权利要求 1 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，在所述步骤 c) 中，所述第二含锂溶液的 Al 元素含量不高于 30 ppm。

10、如权利要求 1 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，在所述步骤 a) 中，所述第一液相的 pH 值 < 1；

在所述步骤 b) 中，调节步骤 a) 所提供的第一液相的 pH 值至 1~3，固液分离得到所述第一沉淀和所述第一含锂溶液，优选的，调节 pH 值至 1.5~2.5；

在所述步骤 c) 中，调节步骤 b) 所提供的第一含锂溶液的 pH 值至 4~11，固液分离得到所述第二含锂溶液和所述第二沉淀，优选的，调节 pH 值至 6~10。

11、如权利要求 1 或 10 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，在所述步骤 b) 和/或所述步骤 c) 中，使用无机碱和/或有机碱调节 pH 值；

优选的，所述无机碱选自氨水、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种的组合，所述有机碱选自甲胺、乙胺、乙醇胺、乙二胺、二甲胺、三甲胺、三乙胺、丙胺、异丙胺、1,3-丙二胺、三丙胺、丁胺、异丁胺、叔丁胺、己胺、辛胺、环己胺中的一种或多种的组合。

12、如权利要求 1 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，所述步骤 d) 中，所述助剂包括酸、分散剂、表面活性剂、螯合剂中的一种或多种的组合；

所述助剂中的酸选自无机酸和/或有机酸，所述无机酸优选为无机强酸，更优选为盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸、氯酸中的一种或多种的组合，所述有机酸优选为有机强酸，更优选为 2,4,6-三硝基苯酚、2,4,6-三硝基苯甲酸、三氟乙酸、三氯乙酸、甲磺酸、苯磺酸、KMD 酸中的一种或多种的组合；

所述分散剂选自水、乙醇、丙酮、丙醇、异丙醇、甲醇、正丁醇、乙腈、四氢呋喃、乙醚二氯甲烷、氯仿、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺中的一种或多种的组合；

所述表面活性剂选自十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚丙烯酰胺或羧甲基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物中的一种或多种的组合；

所述螯合剂选自次氨基三乙酸、1,2-环己二胺四乙酸、乙二胺四乙酸、柠檬酸、苹果酸、草酸、乙酸、水杨酸中的一种或多种的组合。

- 13、如权利要求 1 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，在所述步骤 e) 中，通过 ICP、化学滴定、液相色谱、沉淀法、碳硫分析法中的一种或者多种的组合确定体系中的元素含量；

所述第三液相中 Li 元素、Fe 元素、P 元素、C 元素的摩尔比为(1~1.5): (0.95~1.05): (0.95~1.05): (0.5~4)。

- 14、如权利要求 1 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，所述步骤 e) 中，通过锂源调节第二液相中 Li 元素的含量，所述锂源选自碳酸锂、磷酸二氢锂、磷酸锂、醋酸锂、氢氧化锂、草酸锂、硝酸锂中的一种或多种的组合；

通过铁源调节第二液相中 Fe 元素的含量，所述铁源选自三氧化二铁、四氧化三铁、磷酸铁、硝酸铁、氯化铁、硝酸亚铁、氯化亚铁、醋酸铁、碳酸铁、碳酸亚铁、乙酰丙酮铁中的一种或多种的组合；至少部分的步骤 b) 中所提供的第一沉淀作为铁源调节第二液相中 Fe 元素的含量；

通过磷源调节第二液相中 P 元素的含量，所述磷源选自磷酸二氢铵、磷酸二氢锂、磷酸铁、磷酸中的一种或多种的组合；

通过碳源调节第二液相中 C 元素的含量，所述碳源选自石墨、导电碳、乙炔黑、导电炭黑、碳纤维、碳纳米管、纳米碳微球、葡萄糖、蔗糖、果糖、聚丙烯腈中的一种或多种的组合，所述碳源优选为可溶性碳源。

- 15、如权利要求 1 或 14 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，在所述步骤 e) 中，通过加入碳源调节第二液相中 C 元素的含量，至少部分的碳源为所述步骤 a) 中所述不溶物经筛分得到。

- 16、如权利要求 1 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，所述步骤 f) 中，所述脱除溶剂的方法选自常压干燥、减压干燥、喷雾干燥、沸腾干燥、冷冻干燥中的一种或多种的组合。

- 17、如权利要求 1 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，所述步骤 g) 中，提供所述还原环境的物质选自还原性气体和/或还原性液体，优选选自氢气、一氧化碳、乙炔、甲醇、乙醇、甲烷、乙烷中的一种或多种的组合；

所述煅烧温度为 500°C~700°C；

所述煅烧时间为 10min~300min。

- 18、如权利要求 1 所述的回收制备磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于，在所述步骤 g) 提供的磷酸铁锂正极材料中，Cu、Al 杂质离子含量之和 < 200 ppm。

- 19、一种回收制备的磷酸铁锂正极材料，通过权利要求 1~18 中任一权利要求所述的方法制备。
- 20、如权利要求 19 所述回收制备的磷酸铁锂正极材料，其特征在于，在所述回收制备的磷酸铁锂正极材料中，Cu、Al 杂质离子含量之和<200 ppm。
- 21、一种锂离子电池，包括如权利要求 19 或 20 中任一权利要求所述的回收制备的磷酸铁锂正极材料。

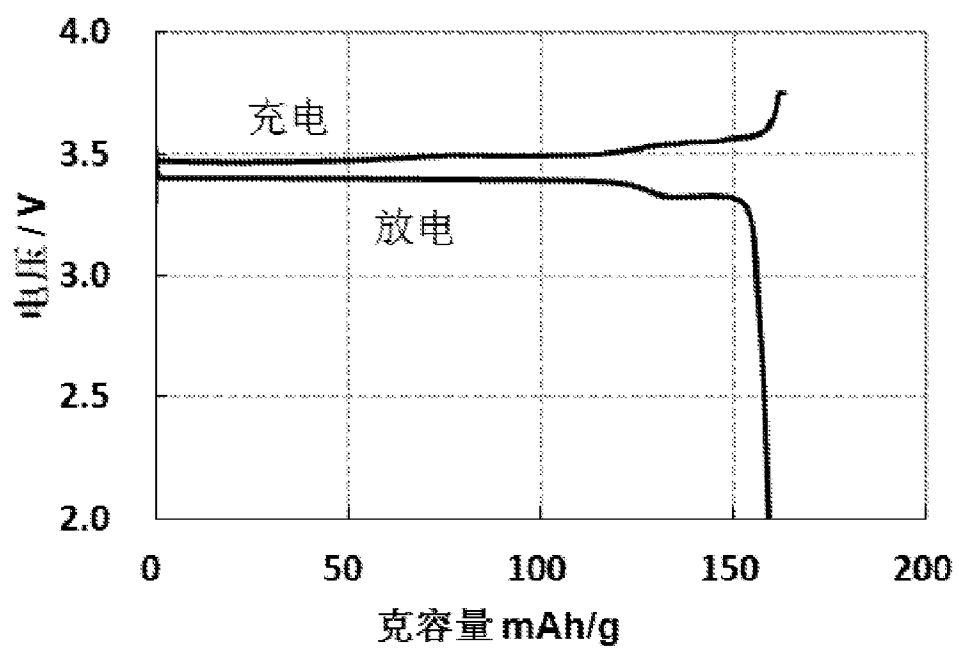


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/120509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 25/45(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/54(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 25/-; H01M 4/-; H01M 10/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, VEN, WEB OF SCIENCE: 磷酸铁锂, 磷酸亚铁锂, LiFePO₄, LFP, 回收, 再生, lithium iron phosphate, recover, recycle, regenerate**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109721043 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 07 May 2019 (2019-05-07) claims 1-21	1-21
Y	CN 108075202 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 25 May 2018 (2018-05-25) description, paragraphs [0003] and [0008]-[0029]	1-18
Y	CN 101847763 A (CHERY AUTOMOBILE CO., LTD.) 29 September 2010 (2010-09-29) description, paragraphs [0005]-[0027]	1-18
X	CN 101847763 A (CHERY AUTOMOBILE CO., LTD.) 29 September 2010 (2010-09-29) description, paragraphs [0005]-[0027]	19-21
Y	WO 2018209164 A1 (WORCESTER POLYTECH INST) 15 November 2018 (2018-11-15) description, page 2, line 15 to page 6, line 2, and claims 1-19	1-18
X	WO 2018209164 A1 (WORCESTER POLYTECH INST) 15 November 2018 (2018-11-15) description, page 2, line 15 to page 6, line 2, and claims 1-19	19-21
A	CN 106684485 A (TIANQI LITHIUM CORPORATION) 17 May 2017 (2017-05-17) entire document	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2020

Date of mailing of the international search report

02 March 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/120509

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103474719 A (STATE GRID CORPORATION OF CHINA et al.) 25 December 2013 (2013-12-25) entire document	1-21
A	CN 107069132 A (TIANQI LITHIUM CORPORATION) 18 August 2017 (2017-08-18) entire document	1-21
A	CN 102956936 A (SHENZHEN GEM HIGH-TECH CO., LTD.) 06 March 2013 (2013-03-06) entire document	1-21
A	CN 105244564 A (FUZHOU UNIVERSITY) 13 January 2016 (2016-01-13) entire document	1-21
A	WO 2012072619 A1 (UMICORE) 07 June 2012 (2012-06-07) entire document	1-21
A	乔延超等 (QIAO, Yanchao et al.). "磷酸铁锂废料中磷、铁、锂的综合回收 (Comprehensive Recovery of Phosphorus, Iron and Lithium from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries)" <i>矿冶工程 (Mining and Metallurgical Engineering)</i> , Vol. 38, No. (3), 30 June 2018 (2018-06-30), pp. 118-122	1-21
A	吴越等 (WU, Yue et al.). "从废旧磷酸铁锂电池中回收铝、铁和锂 (Recovery of Aluminum, Iron and Lithium from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries)" <i>电源技术 (Chinese Journal of Power Sources)</i> , Vol. 38, No. (4), 30 April 2014 (2014-04-30), pp. 629-631	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/120509

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	109721043	A	07 May 2019	None	
CN	108075202	A	25 May 2018	None	
CN	101847763	A	29 September 2010	None	
WO	2018209164	A1	15 November 2018	None	
CN	106684485	A	17 May 2017	None	
CN	103474719	A	25 December 2013	CN 103474719 B	19 August 2015
CN	107069132	A	18 August 2017	None	
CN	102956936	A	06 March 2013	CN 102956936 B	15 April 2015
CN	105244564	A	13 January 2016	CN 105244564 B	04 July 2017
WO	2012072619	A1	07 June 2012	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/120509

A. 主题的分类

C01B 25/45(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/54(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01B 25/-; H01M 4/-; H01M 10/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS、CNKI、VEN、WEB OF SCIENCE; 磷酸铁锂、磷酸亚铁锂、LiFeP04、LFP、回收、再生、lithium iron phosphate、recover、recycle、regenerate

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 109721043 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年 5月 7日 (2019 - 05 - 07) 权利要求1-21	1-21
Y	CN 108075202 A (中国科学院过程工程研究所) 2018年 5月 25日 (2018 - 05 - 25) 说明书第[0003]和[0008]-[0029]段	1-18
Y	CN 101847763 A (奇瑞汽车股份有限公司) 2010年 9月 29日 (2010 - 09 - 29) 说明书第[0005]-[0027]段	1-18
X	CN 101847763 A (奇瑞汽车股份有限公司) 2010年 9月 29日 (2010 - 09 - 29) 说明书第[0005]-[0027]段	19-21
Y	WO 2018209164 A1 (WORCESTER POLYTECH INST) 2018年 11月 15日 (2018 - 11 - 15) 说明书第2页第15行到第6页第2行和权利要求1-19	1-18
X	WO 2018209164 A1 (WORCESTER POLYTECH INST) 2018年 11月 15日 (2018 - 11 - 15) 说明书第2页第15行到第6页第2行和权利要求1-19	19-21
A	CN 106684485 A (天齐锂业股份有限公司) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 全文	1-21

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)
“Q” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 2月 14日

国际检索报告邮寄日期

2020年 3月 2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

徐东勇

电话号码 62084852

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/120509

G. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103474719 A (国家电网公司等) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 全文	1-21
A	CN 107069132 A (天齐锂业股份有限公司) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 全文	1-21
A	CN 102956936 A (深圳市格林美高新技术股份有限公司) 2013年 3月 6日 (2013 - 03 - 06) 全文	1-21
A	CN 105244564 A (福州大学) 2016年 1月 13日 (2016 - 01 - 13) 全文	1-21
A	WO 2012072619 A1 (UMICORE) 2012年 6月 7日 (2012 - 06 - 07) 全文	1-21
A	乔延超等. “磷酸铁锂废料中磷、铁、锂的综合回收” 《矿冶工程》, 第38卷, 第3期, 2018年 6月 30日 (2018 - 06 - 30), 第118-122页	1-21
A	吴越等. “从废旧磷酸铁锂电池中回收铝、铁和锂” 《电源技术》, 第38卷, 第4期, 2014年 4月 30日 (2014 - 04 - 30), 第629-631页	1-21

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/120509

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109721043	A	2019年 5月 7日	无	
CN	108075202	A	2018年 5月 25日	无	
CN	101847763	A	2010年 9月 29日	无	
WO	2018209164	A1	2018年 11月 15日	无	
CN	106684485	A	2017年 5月 17日	无	
CN	103474719	A	2013年 12月 25日	CN 103474719	B 2015年 8月 19日
CN	107069132	A	2017年 8月 18日	无	
CN	102956936	A	2013年 3月 6日	CN 102956936	B 2015年 4月 15日
CN	105244564	A	2016年 1月 13日	CN 105244564	B 2017年 7月 4日
WO	2012072619	A1	2012年 6月 7日	无	