



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116635546 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 22

(21) 申请号 202180085963.4

(22) 申请日 2021.12.15

(30) 优先权数据

10-2020-0181119 2020.12.22 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2021/019105 2021.12.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/139310 KO 2022.06.30

(71) 申请人 SK新技术株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 河铉培 金铉中 金相基 金完基

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司

公司 11002

专利代理师 刘成春 蒋洪之

(51) Int.Cl.

C22B 7/00 (2006.01)

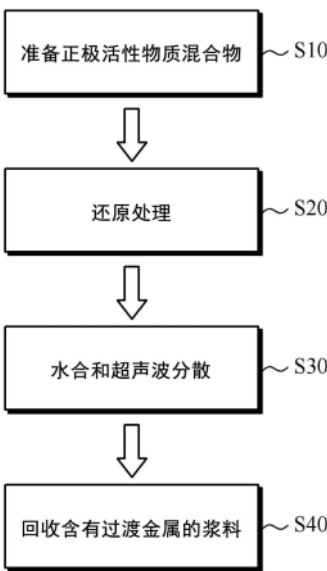
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

回收锂二次电池的活性金属的方法

(57) 摘要

在回收锂二次电池的活性金属的方法中,准备包含锂-过渡金属氧化物的正极活性物质颗粒;将正极活性物质颗粒进行还原处理;将还原处理的正极活性物质颗粒进行超声波分散和水合。将水合的过渡金属浆料进行回收。通过使用超声波分散来消除聚集,可以提高锂和过渡金属的回收率。



1. 一种回收锂二次电池的活性金属的方法,其包括以下步骤:
准备包含锂-过渡金属氧化物的正极活性物质颗粒;
将所述正极活性物质颗粒进行还原处理;
将还原处理的所述正极活性物质颗粒进行超声波分散和水合;以及
将水合的过渡金属浆料进行回收。
2. 根据权利要求1所述的回收锂二次电池的活性金属的方法,其中,所述还原处理步骤包括由所述正极活性物质颗粒形成锂前驱体颗粒、过渡金属氧化物颗粒和过渡金属颗粒。
3. 根据权利要求2所述的回收锂二次电池的活性金属的方法,其中,在所述还原处理步骤中形成所述锂前驱体颗粒、所述过渡金属氧化物颗粒和所述过渡金属颗粒的聚集体。
4. 根据权利要求3所述的回收锂二次电池的活性金属的方法,其中,所述超声波分散和水合步骤包括将所述聚集体进行分解。
5. 根据权利要求4所述的回收锂二次电池的活性金属的方法,其中,通过所述超声波分散和水合步骤,所述聚集体被分解成粒度为 $300\mu\text{m}$ 以下的颗粒。
6. 根据权利要求1所述的回收锂二次电池的活性金属的方法,其中,所述超声波分散和水合步骤包括固相-液相的两相工艺。
7. 根据权利要求1所述的回收锂二次电池的活性金属的方法,其中,所述超声波分散和水合步骤包括施加功率为50-110W的超声波。
8. 根据权利要求1所述的回收锂二次电池的活性金属的方法,其中,所述超声波分散和水合步骤包括以1g的聚集体为基准施加功率为2.5-5.5W/g的超声波。
9. 根据权利要求1所述的回收锂二次电池的活性金属的方法,其中,所述超声波分散和水合步骤包括以1g的回收的所述过渡金属浆料为基准施加功率为0.6-1.4W/g的超声波。
10. 根据权利要求1所述的回收锂二次电池的活性金属的方法,其中,将所述正极活性物质颗粒进行还原处理的步骤在使用还原性气体的流化床反应器中进行。
11. 根据权利要求1所述的回收锂二次电池的活性金属的方法,其中,进一步包括将回收的所述过渡金属浆料进行再水合的步骤。
12. 根据权利要求1所述的回收锂二次电池的活性金属的方法,其中,在将所述正极活性物质颗粒进行还原处理的步骤之前,进一步包括在 500°C 以下的温度下将所述正极活性物质颗粒进行热处理的步骤。

回收锂二次电池的活性金属的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种回收锂二次电池的活性金属的方法。更详细地,本发明涉及一种从锂二次电池的正极中回收活性金属的方法。

背景技术

[0002] 近年来,作为便携式摄像机、手机、笔记本电脑等便携式电子通讯设备和混合动力汽车、电动汽车等车辆的动力源,正在广泛应用和开发二次电池。作为二次电池,锂二次电池具有高的工作电压和每单位重量的能量密度,并且有利于充电速度和轻量化,因此积极地开发和应用锂二次电池。

[0003] 所述锂二次电池的正极用活性物质可以使用锂金属氧化物。所述锂金属氧化物可以进一步含有镍、钴和锰等过渡金属。

[0004] 由于所述正极用活性物质中使用上述高成本的有价金属,制备正极材料需要制备成本的20%以上。此外,随着近年来环保问题日渐突出,正在对回收利用正极用活性物质的方法进行研究。

[0005] 例如,可以通过使废正极活性物质进行还原反应来分离和回收锂和过渡金属。但是,当还原反应条件控制不当时,可能会引起活性物质颗粒的团聚和聚集。在这种情况下,无法回收的锂和过渡金属的比例可能会增加,并且回收的活性金属的纯度也可能会降低。

[0006] 例如,韩国授权专利第10-0709268号公开了一种回收利用废锰电池和碱性电池的装置及方法,但没有提出一种以高选择性和高收率再生有价金属的基于干法的方法。

发明内容

[0007] 要解决的技术问题

[0008] 本发明的一个目的在于提供一种以高效率和高纯度回收锂二次电池的活性金属的方法。

[0009] 技术方案

[0010] 在根据示例性的实施方案的回收锂二次电池的活性金属的方法中,准备包含锂-过渡金属氧化物的正极活性物质颗粒;将所述正极活性物质颗粒进行还原处理;将还原处理的所述正极活性物质颗粒进行超声波分散和水合;将水合的过渡金属浆料进行回收。

[0011] 在一些实施方案中,通过所述还原处理,可以由所述正极活性物质颗粒形成锂前驱体颗粒、过渡金属氧化物颗粒和过渡金属颗粒。

[0012] 在一些实施方案中,通过所述还原处理,可以形成所述锂前驱体颗粒、所述过渡金属氧化物颗粒和所述过渡金属颗粒的聚集体。

[0013] 在一些实施方案中,通过所述超声波分散和水合,可以将所述聚集体进行分解。

[0014] 在一些实施方案中,通过所述超声波分散和水合,所述聚集体可以被分解成粒度为300 μm 以下的颗粒。

[0015] 在一些实施方案中,所述超声波分散和水合可以包括固相-液相的两相工艺。

[0016] 在一些实施方案中,在所述超声波分散和水合中可以施加功率为50-110W的超声波。

[0017] 在一些实施方案中,在所述超声波分散和水合中可以以1g的聚集体为基准施加功率为2.5-5.5W/g的超声波。

[0018] 在一些实施方案中,在所述超声波分散和水合中可以以1g的回收的所述过渡金属浆料为基准施加功率为0.6-1.4W/g的超声波。

[0019] 在一些实施方案中,所述正极活性物质颗粒的还原处理可以在使用还原性气体的流化床反应器中进行。

[0020] 在一些实施方案中,可以将回收的所述过渡金属浆料进行再水合。

[0021] 在一些实施方案中,在将所述正极活性物质颗粒进行还原处理之前,可以在500℃以下的温度下将所述正极活性物质颗粒进行热处理。

[0022] 有益效果

[0023] 根据上述示例性的实施方案,例如,可以通过使用干法还原工艺的基于干法的工艺从废正极活性物质中回收锂前驱体。因此,无需由酸溶液的基于湿法的工艺引起的复杂的浸出工艺和附加的工艺就可以以高纯度获得锂前驱体。

[0024] 根据示例性的实施方案,对于由于所述干法还原工艺过度进行或还原反应热的过度增加而形成的聚集体,可以通过超声波分散来消除聚集。因此,在水合工艺中可以提高包含过渡金属的浆料的回收率,并且可以减少未回收的聚集体的量。

[0025] 在一些实施方案中,所述超声波分散在固体和液体的两相状态下进行,从而可以提高浆料的回收率。

附图说明

[0026] 图1是用于说明根据示例性的实施方案的回收锂二次电池的活性金属的方法的示意性流程图。

[0027] 图2至图4是示出还原工艺和水合工艺中的颗粒的流动和相变化的示意图。

具体实施方式

[0028] 本发明的实施方案提供一种通过还原反应从锂二次电池中以高纯度和高收率回收活性金属的方法。

[0029] 以下,参照附图,对本发明的实施方案进行详细的说明。然而,这仅仅是示例性的实施方案,本发明并不受限于示例性地说明的具体实施方案。

[0030] 本说明书中使用的术语“前驱体”用于泛指为了提供电极活性物质中包含的特定金属而包含所述特定金属的化合物。

[0031] 图1是用于说明根据示例性的实施方案的回收锂二次电池的活性金属的方法的示意性流程图。图2至图4是示出还原工艺和水合工艺中的颗粒的流动和相变化的示意图。

[0032] 参照图1,例如,在步骤S10中,可以准备正极活性物质混合物。

[0033] 根据示例性的实施方案,可以由锂二次电池的废正极准备活性物质颗粒(例如,废正极活性物质颗粒)。

[0034] 所述锂二次电池可以包括电极组件,所述电极组件包括正极、负极以及介于所述

正极和负极之间的隔膜。所述正极和负极可以包括分别涂布在正极集流体和负极集流体上的正极活性物质层和负极活性物质层。

[0035] 例如,所述正极活性物质层中包含的正极活性物质可以包含含有锂和过渡金属的氧化物。

[0036] 在一些实施方案中,所述正极活性物质可以包含由以下化学式1表示的化合物。

[0037] [化学式1]

[0038] $\text{Li}_x\text{M1}_a\text{M2}_b\text{M3}_c\text{O}_y$

[0039] 在化学式1中,M1、M2和M3可以为选自Ni、Co、Mn、Na、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Zn、Ge、Sr、Ag、Ba、Zr、Nb、Mo、Al、Ga或B中的过渡金属。在化学式1中,可以是 $0 < x \leq 1.1$, $2 \leq y \leq 2.02$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < a+b+c \leq 1$ 。

[0040] 在一些实施方案中,所述正极活性物质可以为包含镍、钴和锰的NCM基锂氧化物。

[0041] 可以通过从所述废锂二次电池中分离所述正极来回收废正极。如上所述,所述废正极可以包括正极集流体(例如,铝(Al))和正极活性物质层,并且所述正极活性物质层可以包含上述正极活性物质以及导电材料和粘合剂。

[0042] 所述导电材料例如可以包含石墨、炭黑、石墨烯、碳纳米管等碳基物质。所述粘合剂例如可以包含偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate)等树脂物质。

[0043] 在一些实施方案中,可以从所述正极集流体剥离所述正极活性物质层,并且将分离的所述正极活性物质层进行粉碎以形成正极活性物质颗粒。因此,所述正极活性物质颗粒可以制成粉末形式,例如可以以黑色粉末(black powder)形式收集。

[0044] 如上所述,所述正极活性物质颗粒可以包含锂-过渡金属氧化物的粉末,例如可以包含NCM基锂氧化物粉末(例如, $\text{Li}(\text{NCM})\text{O}_2$)。在这种情况下,所述化学式1中的M1、M2和M3分别可以为Ni、Co、Mn。

[0045] 本发明中使用的术语“正极活性物质颗粒”可以是指从所述废正极中实质上去除正极集流体后加入到下述的还原反应处理中的原料物质。在一个实施方案中,所述正极活性物质颗粒可以包含所述NCM基锂氧化物。在一个实施方案中,所述正极活性物质颗粒可以包含一部分源自所述粘合剂或所述导电材料的成分。

[0046] 在一些实施方案中,所述正极活性物质颗粒的平均粒径(D50)(体积累计分布中的平均粒径)可以为5-100 μm 。在上述范围内,可以通过下述流化床反应器进行还原反应。

[0047] 例如,在工艺S20中,可以在还原反应器100中使所述正极活性物质颗粒进行还原反应。

[0048] 参照图2和图3,可以将上述正极活性物质颗粒50加入到还原反应器100中(例如,步骤S21)。

[0049] 在一些实施方案中,正极活性物质颗粒50可以在还原处理之前进行热处理。通过所述热处理,可以去除或减少正极活性物质颗粒50中包含的所述导电材料和粘合剂等杂质,从而可以将所述锂-过渡金属氧化物以高纯度进行还原处理。

[0050] 所述热处理温度例如可以为约500 $^{\circ}\text{C}$ 以下,在一个实施方案中,可以为约100-500 $^{\circ}\text{C}$,优选可以为约350-450 $^{\circ}\text{C}$ 。在上述范围内,可以实质上去除所述杂质,并且可以防止锂-

过渡金属氧化物的分解和损伤。

[0051] 在一个实施方案中,所述热处理可以在还原反应器100中进行。在这种情况下,通过设置在还原反应器100的底部的气体注入部110注入载气,例如氮气(N_2)、氦气(He)、氩气(Ar)等,并且可以在还原反应器100中进行流化热处理。

[0052] 在一个实施方案中,正极活性物质颗粒50可以在热处理后加入到还原反应器100中。

[0053] 例如,可以在S23步骤中将正极活性物质颗粒50进行还原处理。根据示例性的实施方案,还原反应器100可以提供为流化床反应器。通过气体注入部110从还原反应器100的底部注入还原性气体,从而可以在还原反应器100中形成正极活性物质颗粒50引起的流化层,并且可以诱导还原反应。

[0054] 所述还原性气体可以包含氢气(H_2)。所述还原性气体可以进一步包含氮气、氦气、氩气(Ar)等载气。

[0055] 所述还原性气体从还原反应器100的底部供应的同时与正极活性物质颗粒50接触,因此正极活性物质颗粒50可以移动到还原反应器100的上部或者停留在还原反应器100中的同时与所述还原性反应气体进行反应。

[0056] 如上所述,可以通过注入所述还原性气体来形成流化层。在所述流化层中,正极活性物质颗粒50与还原性气体接触并重复上升、停留、下降,从而可以增加反应接触时间,并且可以提高颗粒的分散。

[0057] 此外,所述还原性气体从还原反应器100的底部供应的同时与正极活性物质颗粒50接触,因此正极活性物质颗粒50可以移动到还原反应器100的上部的同时扩大反应区域。

[0058] 但是,本发明的概念并不必须受限于流化床反应。例如,还可以进行将正极活性物质混合物预先装载在间歇(batch)式反应器或管式反应器中后供应还原性反应气体的固定反应。

[0059] 在一些实施方案中,可以在还原反应器100的底部设置分散板120。可以通过分散板120中包括的喷射孔(injection hole)来促进还原性气体的上升和喷射。

[0060] 随着还原反应的开始,可以由正极活性物质颗粒50形成锂前驱体颗粒60。例如,随着还原工艺的进行, $Li(NCM)O_2$ 晶体结构坍塌,Li可以从所述晶体结构中脱离,并且可以还原成氢氧化锂(LiOH)、氧化锂(例如, Li_2O)和/或碳酸锂(Li_2CO_3)的形式。在一个优选的实施方案中,锂前驱体颗粒60可以包含氢氧化锂(LiOH)。

[0061] 另外,过渡金属可以从所述晶体结构还原以形成过渡金属氧化物颗粒70。例如,过渡金属氧化物颗粒70可以包含NiO和CoO等过渡金属氧化物。

[0062] 参照图3,例如,在步骤S25中,随着还原反应的进一步进行,可以形成附加的过渡金属颗粒75。例如,过渡金属颗粒75可以包含镍(Ni)或钴(Co)。随着过渡金属颗粒75的形成,颗粒的聚集或团聚可以根据反应热的增加而开始。

[0063] 当还原反应过度进行时,例如,在步骤S27中,颗粒之间可能发生团聚或烧结(sintering)而形成聚集体80。

[0064] 例如,为了防止过度的还原,可以将还原反应温度调节为500℃以下。但是,由于还原反应时产生的反应热,还原反应器100内部的温度可能升高到超过500℃,从而过渡金属氧化物颗粒70或正极活性物质颗粒50被过度还原,因此可能会形成过渡金属颗粒75。

[0065] 此外,通过过渡金属颗粒75之间的金属键或烧结产生聚集体80,并且锂前驱体颗粒60和过渡金属氧化物颗粒70可以一起附着并包含在聚集体80中。

[0066] 参照图1和图4,可以将通过还原反应形成的颗粒进行超声波分散的同时进行水合(例如,工艺S30)。

[0067] 例如,可以将水供应到通过上述还原处理形成的聚集体80以进行水合。所述水合可以与超声波分散一起进行。所述水合可以通过在还原反应器100中加入水来进行,或者可以通过在单独的储存容器中一起加入聚集体80和水来进行。

[0068] 例如,可以将超声波探头150浸入添加有所述聚集体80的水溶液中之后通过电源供应部(P)施加电源。

[0069] 例如,如步骤S34所示,通过超声波分散和水合,可以消除聚集体80的烧结,同时可以使锂前驱体颗粒60实质上溶解在水溶液中。此外,包含在聚集体80中的过渡金属氧化物颗粒70和过渡金属颗粒75可以单独分离并以固相分散在水溶液中。

[0070] 如上所述,通过一起进行锂前驱体颗粒60的水合和超声波分散来分解聚集体80,因此可以显著提高过渡金属的回收率。

[0071] 再次参照图1,例如,可以通过过滤工艺来回收含有过渡金属的浆料(例如,工艺S40)。

[0072] 如上所述,通过超声波分散工艺,聚集体80可以实质上分解成单独的颗粒,或者可以分解成微粒。因此,可以实质上去除以聚集体80的形式残留而未回收的部分,并且可以实质上将过渡金属成分完全回收得到浆料中。

[0073] 在一些实施方案中,通过所述超声波分散工艺,可以实质上将具有1000 μm 以上的粒度的聚集体进行分解和去除。例如,通过所述超声波分散工艺,可以将聚集体80均分解成具有300 μm 以下的粒度的颗粒。

[0074] 所述过渡金属浆料中包含的过渡金属成分可以通过酸处理作为过渡金属前驱体回收。例如,可以使用硫酸溶液分别回收作为所述过渡金属前驱体的 NiSO_4 、 CoSO_4 和 MnSO_4 。

[0075] 溶解在水溶液中的锂前驱体颗粒60例如可以通过结晶化工艺作为氢氧化锂形式的锂前驱体回收。在一些实施方案中,可以对所述过渡金属浆料进行再水合工艺(例如,水洗工艺)。通过所述再水合,再次溶解残留在过渡金属浆料中的锂成分,从而可以提高锂前驱体的回收率。

[0076] 如上所述,根据示例性的实施方案,所述水合和分散工艺实质上可以通过使用超声波的固相-液相的两相工艺进行。因此,可以缩短消除聚集的时间,并且可以确保实质上接近100%的过渡金属的回收率。

[0077] 在比较例中,为了分解聚集体80,可以在还原反应器100中加入水后通过气体注入部110供应载气以进行流化水合。

[0078] 在这种情况下,随着分散工艺通过固相-液相-气相的三相工艺进行,消除聚集的时间可能过度增加,并且锂和过渡金属的回收率也可能会显著降低。

[0079] 但是,根据上述示例性的实施方案,通过使用超声波的两相分散工艺,显著缩短消除聚集的时间,从而可以防止颗粒的再聚集,并且可以显著提高锂和过渡金属的回收率。

[0080] 在一些实施方案中,在所述超声波分散时,施加的功率(W)可以为50W以上。在这种情况下,可以缩短分散时间,并且可以获得实质上提高的过渡金属和锂的回收率。

[0081] 优选地,在所述超声波分散时,施加的功率(W)可以为50-110W。例如,当施加的功率超过110W时,无法获得进一步的回收率的提高,并且在经济上可能不优选。

[0082] 在一些实施方案中,对每1g的聚集体80所施加的功率可以为2.5W/g以上,优选可以为2.5-5.5W/g。

[0083] 在一些实施方案中,对每1g的回收的过渡金属浆料所施加的功率可以为0.6W/g以上,优选可以为0.6-1.4W/g以上。

[0084] 以下,提出用于帮助理解本发明的具体的实验例,但这仅用于例示本发明,而不是用于限制权利范围,在本发明的范畴和技术思想范围内可以对实施例进行各种改变和修改,这对于本领域技术人员而言是显而易见的,并且这些改变和修改也属于权利范围。

[0085] 实施例

[0086] 将从废锂二次电池中分离的1kg的正极材料在450℃下热处理1小时。将经热处理的所述正极材料切割成小单元,并通过碾磨进行粉碎处理,从而获得Li-Ni-Co-Mn氧化物正极活性物质样品。在流化床反应器中加入200g的所述正极活性物质样品,在将反应器内部温度保持在480℃的状态下,从反应器的底部以5.5L/分钟的流量注入100%的氮气以进行流化热处理3小时。

[0087] 在热处理工艺后,将反应器的温度降低至460℃,并从反应器的底部以5.5L/分钟的流量注入20体积%的氢气和80体积%的氮气的混合气体4小时以进行还原反应。此时,流化床反应器的内部温度保持在460℃。在进行还原反应后,将反应器的温度降低至25℃,并收集20g的聚集体。

[0088] 在20g的所述聚集体中加入60g的水,并将超声波探头浸入水溶液中,然后在表1中记载的功率和分散时间的条件下进行消除聚集的工艺。

[0089] 比较例

[0090] 在通过与实施例相同的方法进行还原反应并收集的20g的聚集体中加入60g的水,并将氮气(N₂)供应到水溶液中来代替超声波分散进行分散300分钟。

[0091] 通过从实施例和比较例中获得的分散液收集含有过渡金属的浆料,然后进行水洗工艺。之后,如下测量浆料的回收率和锂的回收率。

[0092] 1) 浆料的回收率的测量

[0093] 测量在进行还原工艺后形成的聚集体的重量(A)以及在进行分散后未分散成浆料形式而残留在反应器内部的固相的聚集体的重量(B),并计算浆料的回收率($= (1 - B/A) * 100$) (%)。

[0094] 2) 锂的回收率的测量

[0095] 在浆料状态的分散液中进一步加入19倍(以重量为基准)的水并搅拌,然后回收氢氧化锂和碳酸锂溶解在水中的锂前驱体,测量相对于初始正极活性物质样品中的锂的重量的溶解在水中的锂的重量,从而计算锂的回收率(%)。

[0096] 评价结果一起记载于下表1中。

[0097] [表1]

[0098]		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例
	功率(W)	5	20	50	50	110	110	-
	施加时间(分钟)	30	30	5	15	3	5	
	浆料的回收率(%)	25	37	82	100	86	100	75
	锂的回收率(%)	20	30	72	95	76	95	64

[0099] 另外,在实施例中,以1g的回收的浆料为基准和以1g的聚集体为基准换算功率,并记载于下表2中。

[0100] [表2]

[0101]		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
[0102]	以 1g 的浆料为基准的施加的功率 (W/g)	0.06	0.25	0.63	0.63	1.38	1.38
	以 1g 的聚集体为基准的施加的功率 (W/g)	0.25	1.00	2.50	2.50	5.50	5.50

[0103] 参见表1和表2,与进行三相分散工艺的比较例相比,在进行超声波分散和水合的实施例中整体上在缩短的分散时间内确保了提高的回收率。

[0104] 例如,在实施例3至实施例6中,例如,在通过供应50W以上的功率进行超声波分散的情况下,确保了80%以上的浆料的回收率和70%以上的锂的回收率。

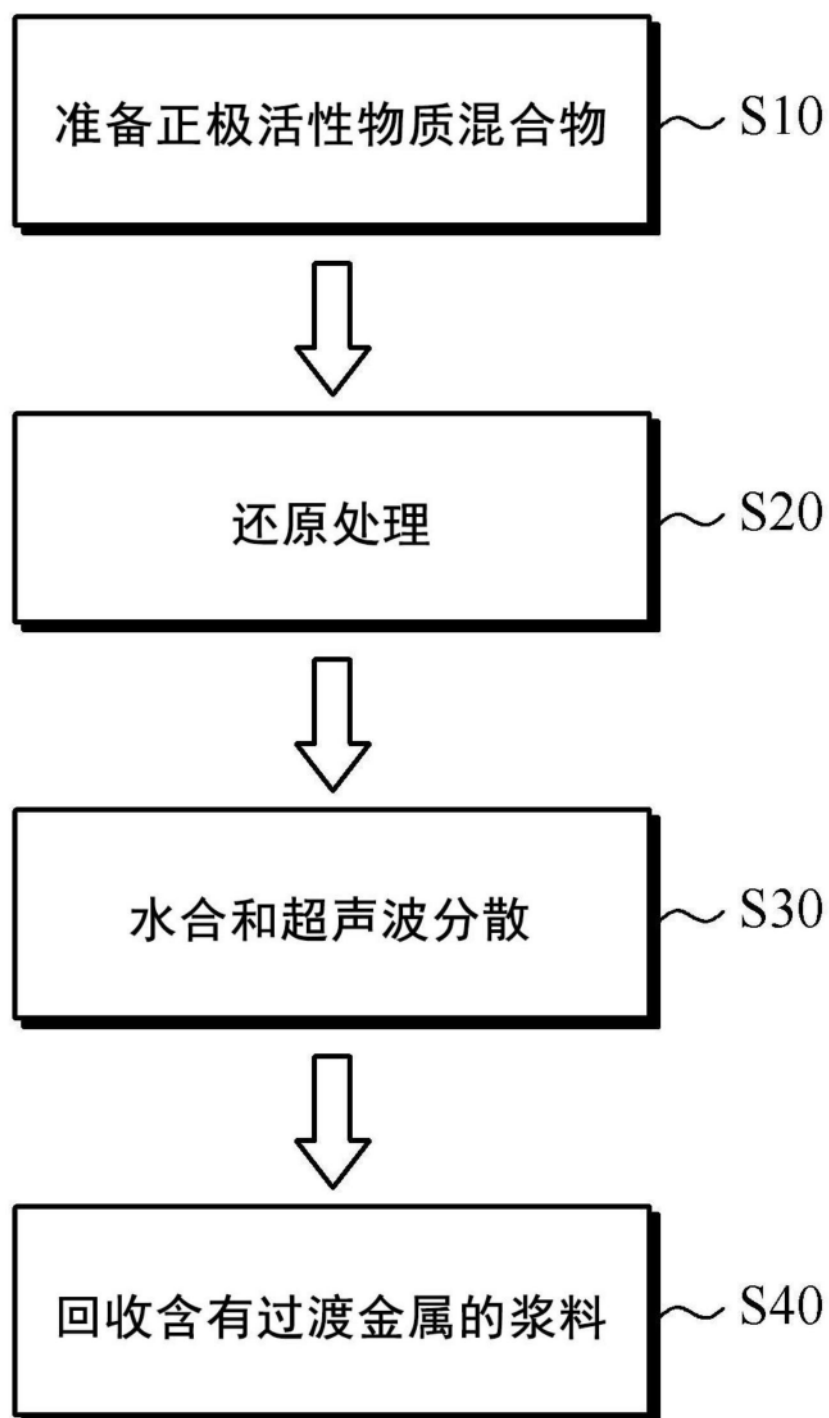


图1

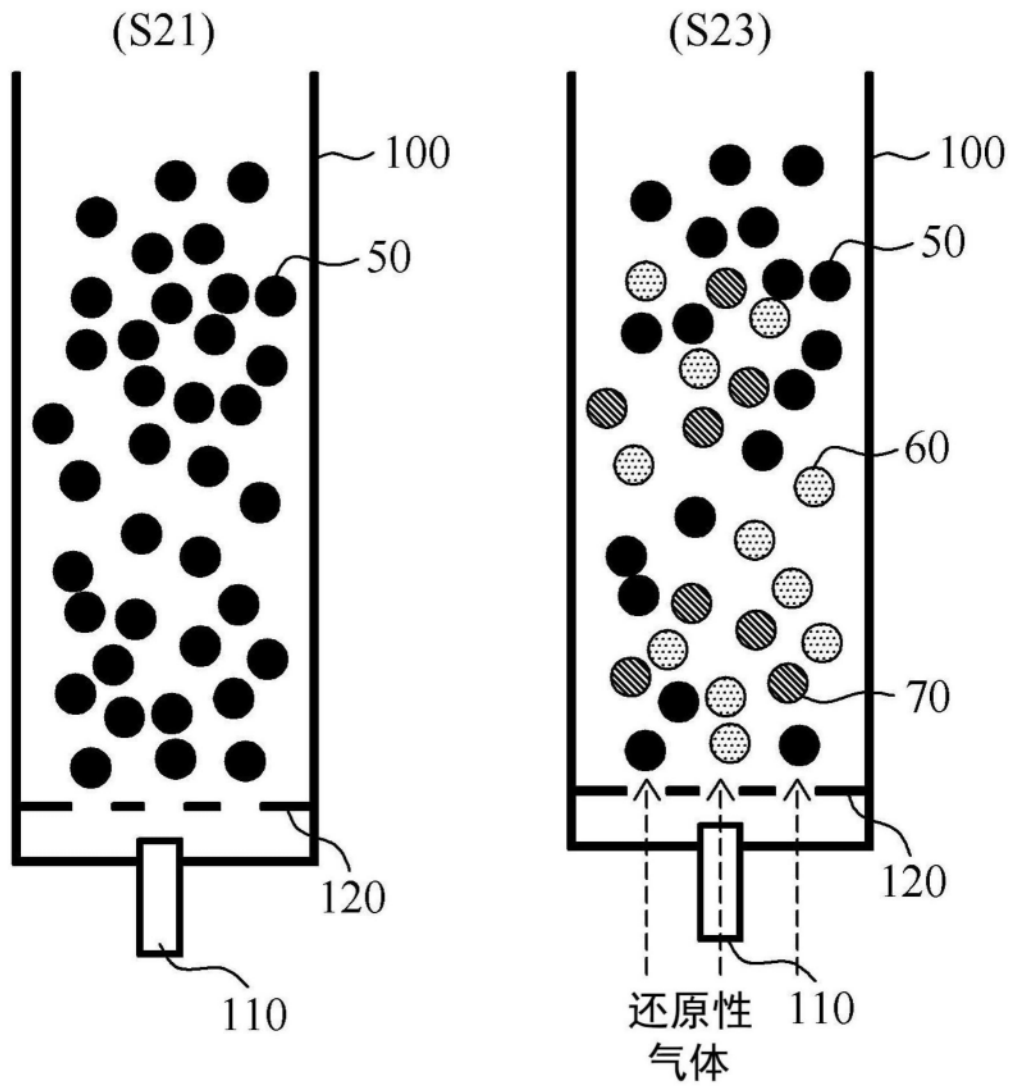


图2

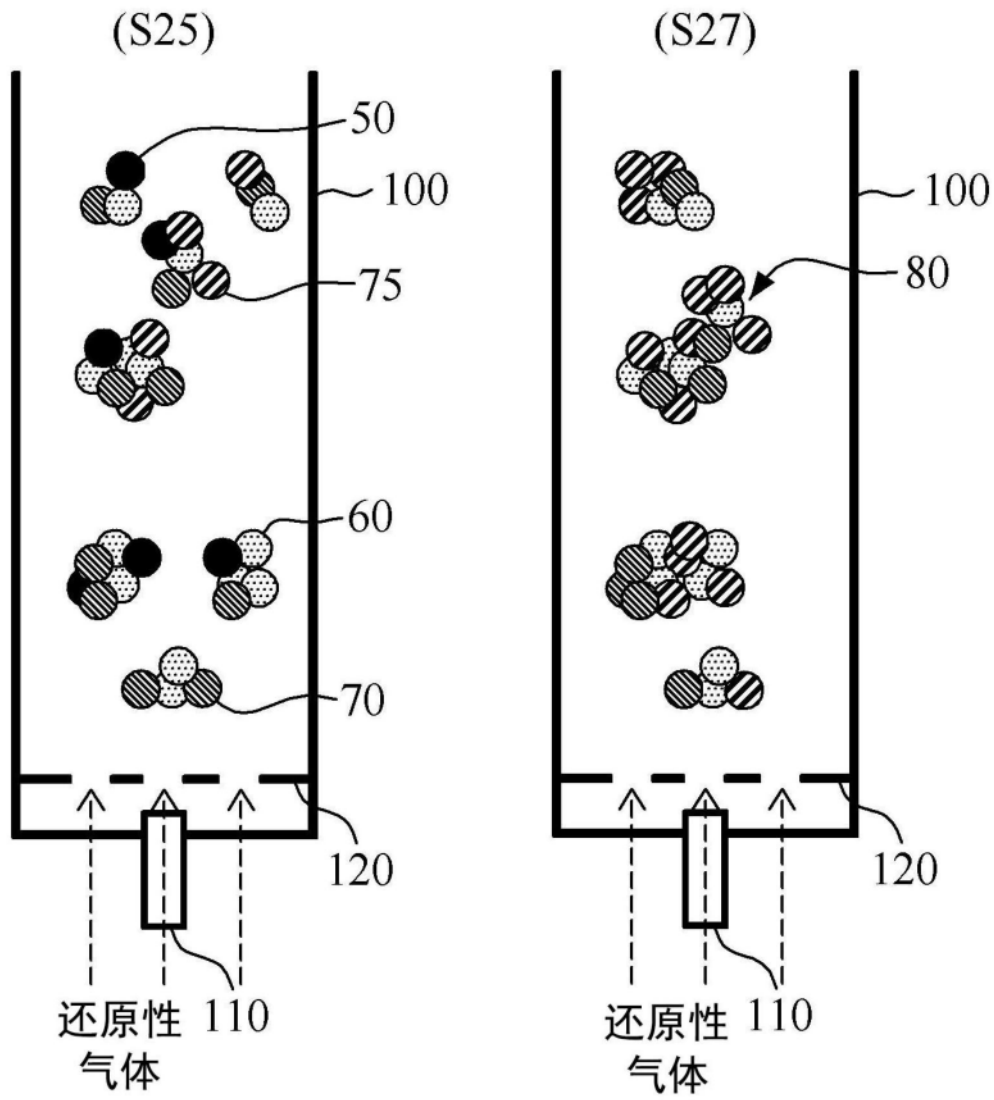


图3

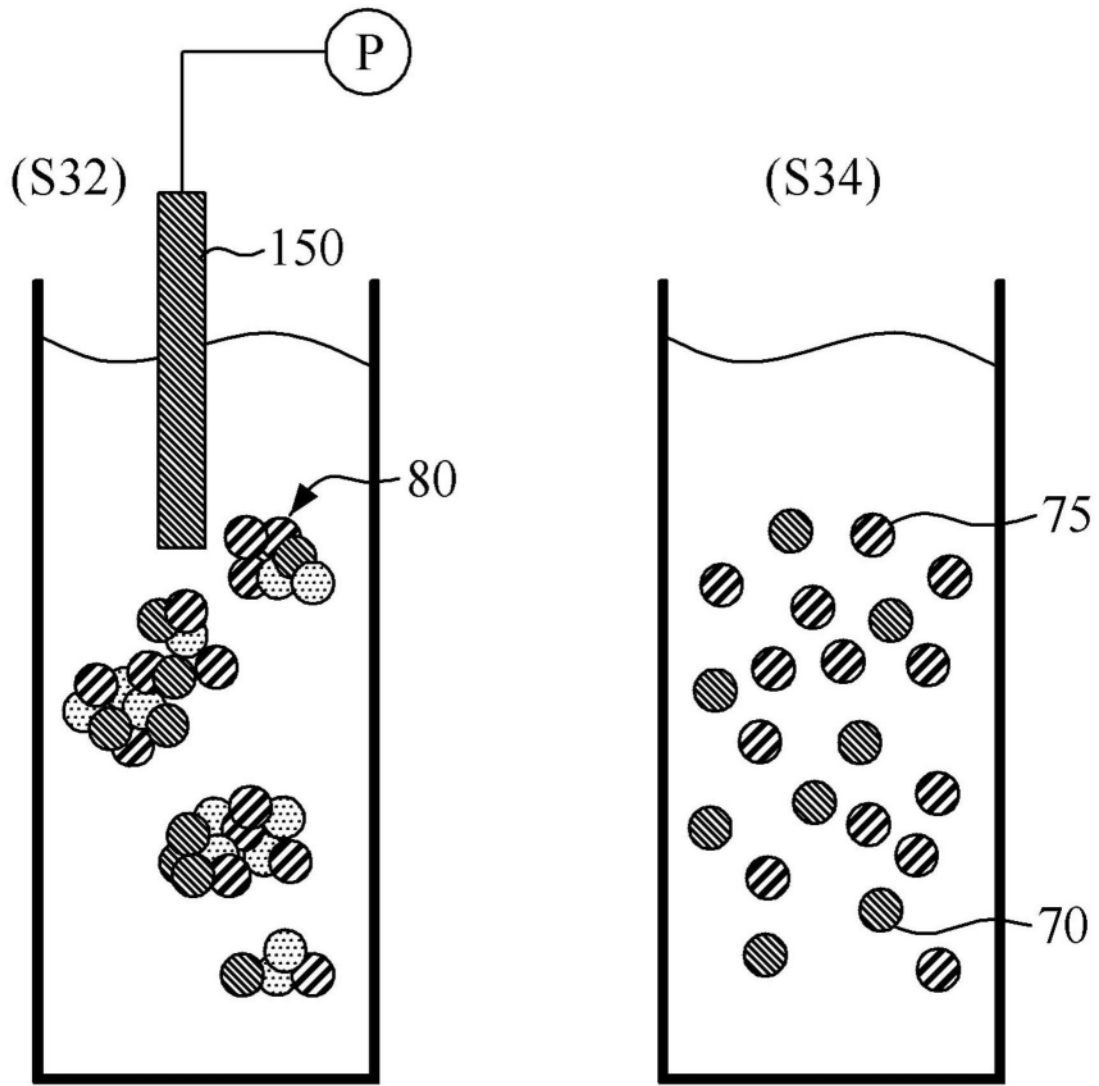


图4