



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115064805 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 16

(21) 申请号 202210912088.9

(22) 申请日 2022.07.29

(71) 申请人 南京信息工程大学

地址 210044 江苏省南京市浦口区宁六路  
219号

申请人 南京信息工程大学南通研究院

(72) 发明人 郝玉佳 张明道 靳亚超 宋力  
邱慧 方昊

(74) 专利代理机构 北京同辉知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11357

专利代理师 何静

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

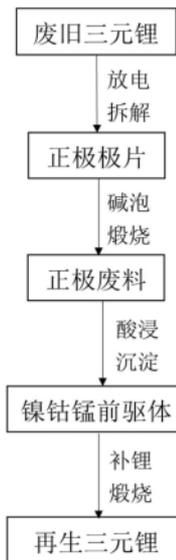
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

## (54) 发明名称

一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法

## (57) 摘要

本发明公开了锂离子电池回收利用技术领域的一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法,将废旧三元锂电池完全放电后拆解得到正极极片,经碱溶液除掉铝杂质,煅烧除掉粘结剂及导电碳等杂质,有机混合酸浸出镍钴锰等金属,草酸溶液沉淀出镍钴锰前驱体与锂源混合后煅烧再生,得到再生后的三元锂正极材料。本发明通过酸浸共沉淀再生的方法,能够有效地将内部结构已损坏的废旧的三元锂离子电池正极材料的活性恢复再生,可广泛应用于各类废旧三元锂离子电池的回收再生;本发明中酸浸不同于传统的酸浸技术,采用更环保的、可天然降解的有机酸,同时还原剂采用具有还原性的有机酸替代大部分技术使用的过氧化氢溶液。



1. 一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:预处理,将废旧的三元锂离子电池放电后,在手套箱内拆解,分离正、负极极片,将正极极片浸泡在碱溶液中去除铝箔,使用去离子水清洗后获得正极粉料;

步骤二:煅烧除杂,将步骤一中的正极粉料烘干,在马弗炉中煅烧去除粘结剂及导电碳等杂质,得到废旧的三元锂离子电池正极粉末;

步骤三:酸浸,将步骤二中得到的三元锂离子电池正极粉末与有机酸混合进行酸浸、搅拌、加热,过滤得到酸浸滤液;

步骤四:共沉淀,将步骤三中得到的酸浸滤液与沉淀剂溶液混合,对搅拌速度、温度和时间进行控制,过滤后真空干燥烘干得到镍、钴、锰前驱体;

步骤五:煅烧再生,将步骤四得到的镍、钴、锰前驱体与锂源混合分段煅烧,得到再生的三元锂正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法,其特征在于,所述步骤一中的碱溶液为NaOH、KOH溶液的其中一种,正极极片与碱溶液的固液比55~100g/L,碱溶液浓度为0.5~3mol/L,浸泡时间为1~10h。

3. 根据权利要求1所述的一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法,其特征在于,所述步骤二中煅烧温度为650~750℃,保温时间2~5h,升温速率为3~10℃/min。

4. 根据权利要求1所述的一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法,其特征在于,所述步骤三中有有机酸包括柠檬酸、酒石酸、琥珀酸、乙酸中的一种或多种,还原性有机酸包括甲酸、乳酸、抗坏血酸中的一种或多种,其中有机酸浓度为0.5~1.5mol/L,还原性有机酸浓度为0.2~1.0mol/L,固液比为10~20g/L,酸浸加热温度为60~90℃,酸浸时间为30~90min。

5. 根据权利要求1所述的一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法,其特征在于,所述步骤四中沉淀剂为草酸溶液,浓度为0.5mol/L,草酸与三元锂正极材料摩尔比为1.2~1.5,搅拌速度为200~500rpm,搅拌温度为40~50℃,搅拌时间为1~24h。

6. 根据权利要求1所述的一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法,其特征在于,所述步骤四中干燥温度为80~90℃,时间为12~24h。

7. 根据权利要求1所述的一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法,其特征在于,所述步骤五中锂源为碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂和草酸锂中的一种或多种,所混合的摩尔比为 $\text{Li}:\text{M}=1.05\sim 1.25$ ,M为 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 的摩尔数总和。

8. 根据权利要求1所述的一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法,其特征在于,所述步骤五中分段煅烧过程为,先升温450~550℃,保温3~6h,再升温至800~950℃,保温10~14h,升温速率为3~10℃/min,自然降温得到再生的三元锂正极材料。

## 一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池回收利用技术领域,具体涉及一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池因具有能量密度高、循环寿命长、质量轻等优势被广泛应用于电子设备和电动汽车等领域。随着锂离子电池在各领域的普及,废旧的锂离子电池用量逐年增加。如果这些废电池不及时处理,其中的重金属、电解液,及其产生的有害气体会对环境造成巨大破坏,也是对资源的巨大浪费。就废旧锂离子电池而言,对其正极材料进行回收再生是解决这些问题的首选方法。

[0003] 三元锂离子电池是锂离子电池的一种重要类型,具有能量密度高、循环性能好等优点,在目前电动汽车等领域占据主要地位。三元锂离子电池的正极材料为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ,其中有价金属离子种类丰富且含量高。因此,如何高效、环保、低成本的回收废旧三元锂离子电池具有更重要的价值。

[0004] 目前,三元锂离子电池回收方法主要分为火法冶金和湿法回收两大类。火法冶金是在高温下加热从正极材料中提取有价金属的过程,这个过程不仅成本高还会排出有毒气体。湿法回收是将正极材料中的有价金属浸出分离再回收的过程。传统的湿法回收过程中通常采用无机酸作为酸浸液,采用过氧化氢作为还原剂。然而这些无机酸和过氧化氢都具有难降解的阴离子,会造成二次污染,并且高温下分解会产生有毒气体。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法,以解决上述背景技术中提出的问题。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案实现:

[0007] 一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤一:预处理,将废旧的三元锂离子电池放电后,在手套箱内拆解,分离正、负极极片,将正极极片浸泡在碱溶液中去除铝箔,使用去离子水清洗后获得正极粉料;

[0009] 步骤二:煅烧除杂,将步骤一中的正极粉料烘干,在马弗炉中煅烧去除粘结剂及导电碳等杂质,得到废旧的三元锂离子电池正极粉末;

[0010] 步骤三:酸浸,将步骤二中得到的三元锂离子电池正极粉末与有机酸混合进行酸浸、搅拌、加热,过滤得到酸浸滤液;

[0011] 步骤四:共沉淀,将步骤三中得到的酸浸滤液与沉淀剂溶液混合,对搅拌速度、温度和时间进行控制,过滤后真空干燥烘干得到镍、钴、锰前驱体;

[0012] 步骤五:煅烧再生,将步骤四得到的镍、钴、锰前驱体与锂源混合分段煅烧,得到再生的三元锂正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 。

[0013] 优选地,所述步骤一中的碱溶液为NaOH、KOH溶液的其中一种,正极极片与碱溶液

的固液比55~100g/L,碱溶液浓度为0.5~3mol/L,浸泡时间为1~10h。

[0014] 优选地,所述步骤二中煅烧温度为650~750℃,保温时间2~5h,升温速率为3~10℃/min。

[0015] 优选地,所述步骤三中有机酸包括柠檬酸、酒石酸、琥珀酸、乙酸中的一种或多种,还原性有机酸包括甲酸、乳酸、抗坏血酸中的一种或多种,其中有机酸浓度为0.5~1.5mol/L,还原性有机酸浓度为0.2~1.0mol/L,固液比为10~20g/L,酸浸加热温度为60~90℃,酸浸时间为30~90min。

[0016] 优选地,所述步骤四中沉淀剂为草酸溶液,浓度为0.5mol/L,草酸与三元锂正极材料摩尔比为1.2~1.5,搅拌速度为200~500rpm,搅拌温度为40~50℃,搅拌时间为1~24h。

[0017] 优选地,所述步骤四中干燥温度为80~90℃,时间为12~24h。

[0018] 优选地,所述步骤五中锂源为碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂和草酸锂中的一种或多种,所混合的摩尔比为Li:M=1.05~1.25,M为Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>的摩尔数总和。

[0019] 优选地,所述步骤五中分段煅烧过程为,先升温450~550℃,保温3~6h,再升温至800~950℃,保温10~14h,升温速率为3~10℃/min,自然降温得到再生的三元锂正极材料。

[0020] 本发明的有益效果:

[0021] 1、本发明通过酸浸共沉淀再生的方法,能够有效地将内部结构已损坏的废旧的三元锂离子电池正极材料的活性恢复再生,可广泛应用于各类废旧三元锂离子电池的回收再生,具有推广意义;

[0022] 2、本发明中酸浸不同于传统的酸浸技术,采用更环保的、可天然降解的有机酸,同时还原剂采用具有还原性的有机酸替代大部分技术使用的过氧化氢溶液;

[0023] 3、本发明使用的沉淀剂为草酸,同时起到络合的作用,相对于大部分技术使用的络合剂氨水更加绿色可靠,一举两得,使回收再生地过程更加环保、安全、便捷。

## 附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0025] 图1是本发明回收再生方法的流程示意图;

[0026] 图2是本发明实施例中废旧三元锂离子正极材料再生前后的扫描电镜照片;

[0027] 图3是本发明实施例中废旧三元锂离子正极材料再生前后的XRD图;

[0028] 图4是本发明实施例中废旧三元锂离子电池正极材料在0.05C倍率下首圈充放电比容量~电压曲线图;

[0029] 图5是本发明实施例中废旧三元锂离子电池正极材料再生前后,在不同倍率下循环圈数~放电比容量曲线图。

## 具体实施方式

[0030] 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,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,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它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0031] 请参阅图1所示,本发明提出一种废旧三元锂离子电池正极材料的回收再生方法,将废旧三元锂电池完全放电后拆解得到正极极片,经碱溶液除掉铝杂质,煅烧除掉粘结剂及导电碳等杂质,有机混合酸浸出镍钴锰等金属,草酸溶液沉淀出镍钴锰前驱体与锂源混合后煅烧再生,得到再生后的三元锂正极材料。

[0032] 回收再生方法包括以下步骤:

[0033] 实施例一:

[0034] 将拆解后的三元锂正极极片剪块取15g,放入200mL 2mol/L的NaOH溶液中,浸泡搅拌2h,去离子水洗3~5次后粉末放入烘箱80℃烘干水分。烘干后的粉末放入坩埚,在马弗炉中煅烧,升温速率为10℃/min,煅烧温度650℃,保持5h后自然降温。

[0035] 取煅烧后的粉末5g,加入装有250mL 0.5mol/L柠檬酸溶液和0.25mol/L甲酸的三颈烧瓶中,在90℃下搅拌1h进行浸出,过滤得到浸出液,在滤液中加入0.5mol/L草酸溶液150mL,在50℃下400rpm搅拌12h,抽滤,沉淀在真空干燥箱中80℃12h烘干得到镍钴锰前驱体。

[0036] 碳酸锂和镍钴锰前驱体摩尔比1.2球磨混合放入坩埚,在马弗炉煅烧,升温速率为10℃/min,煅烧温度500℃,保持5h后,再升温至900℃保持12h后,自然降温得到再生的三元锂正极材料。

[0037] 对再生后的材料进行表征测试。图2为本发明实施例一中废旧三元锂正极材料再生前后的电子显微图,废料的颗粒间有明显的杂质,再生后的材料没有杂质且颗粒均匀。图3为本发明实施例一中废旧三元锂正极材料再生前后的XRD图,再生后的材料峰强增强、峰分裂也比废料的清晰,说明再生后的粉料已经恢复了大部分结构,但和新料相比还有些差距。

[0038] 按再生后的三元锂正极材料:导电剂:粘结剂=8:1:1的质量比制作成正极极片,以金属锂片为负极,Celgard 2400聚丙烯多孔膜为隔膜,以1mol/LLiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液为电解液,在水和氧含量均小于0.01ppm的充满氩气的手套箱中组装成2032型扣式电池,进行充放电测试。

[0039] 对再生后的材料进行电池性能测试。图4为本发明实施例一中废旧三元锂正极材料在0.05C倍率下首圈充放电比容量~电压曲线图,再生后的正极材料放电比容量达到161mAh/g,远高于废料的102mAh/g,接近于新料的173mAh/g。图5为本发明实施例一中废旧三元锂正极材料再生前后,在不同倍率下循环圈数~放电比容量曲线图,再生后的材料在0.1C、0.2C、0.5C、1C等倍率下放电比容量均远高于废料,接近于新料。

[0040] 实施例二:

[0041] 将拆解后的三元锂正极极片剪块取15g,放入200mL 1mol/L的NaOH溶液中,浸泡搅拌3h,去离子水洗3~5次后粉末放入烘箱80℃烘干水分。烘干后的粉末放入坩埚,在马弗炉中煅烧,升温速率为10℃/min,煅烧温度700℃,保持3h后自然降温。

[0042] 取煅烧后的粉末5g,加入装有250mL 0.5mol/L柠檬酸溶液和0.8mol/L的抗坏血酸的三颈烧瓶中,在70℃下搅拌1h进行浸出,过滤得到浸出液,在滤液中加入0.5mol/L草酸溶液125mL,在50℃下500rpm搅拌1h,抽滤,沉淀在真空干燥箱中80℃12h烘干得到镍钴锰前驱

体。

[0043] 氢氧化锂和镍钴锰前驱体摩尔比1.05球磨混合放入坩埚,在马弗炉煅烧,升温速率为5°C/min,煅烧温度500°C,保持5h后,再升温至900°C保持14h后,自然降温得到再生的三元锂正极材料。

[0044] 按再生后的三元锂正极材料:导电剂:粘结剂=8:1:1的质量比制作成正极极片,以金属锂片为负极,Celgard 2400聚丙烯多孔膜为隔膜,以1mol/LLiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液为电解液,在水和氧含量均小于0.01ppm的充满氩气的手套箱中组装成2032型扣式电池,进行充放电测试。

[0045] 实施例三:

[0046] 将拆解后的三元锂正极极片剪块取15g,放入250mL 1mol/L的KOH溶液中,浸泡搅拌5h,去离子水洗3~5次后粉末放入烘箱80°C烘干水分。烘干后的粉末放入坩埚,在马弗炉中煅烧,升温速率为5°C/min,煅烧温度750°C,保持3h后自然降温。

[0047] 取煅烧后的粉末5g,加入装有250mL 0.6mol/L乙酸溶液和0.5mol/L乳酸的三颈烧瓶中,在60°C下搅拌2h进行浸出,过滤得到浸出液,在滤液中加入0.5mol/L草酸溶液140mL,在50°C下500rpm搅拌1h,抽滤,沉淀在真空干燥箱中80°C12h烘干得到镍钴锰前驱体。

[0048] 草酸锂和镍钴锰前驱体摩尔比1.15球磨混合放入坩埚,在马弗炉煅烧,升温速率为5°C/min,煅烧温度500°C,保持5h后,再升温至930°C保持10h后,自然降温得到再生的三元锂正极材料。

[0049] 按再生后的三元锂正极材料:导电剂:粘结剂=8:1:1的质量比制作成正极极片,以金属锂片为负极,Celgard 2400聚丙烯多孔膜为隔膜,以1mol/LLiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液为电解液,在水和氧含量均小于0.01ppm的充满氩气的手套箱中组装成2032型扣式电池,进行充放电测试。

[0050] 实施例四:

[0051] 将拆解后的三元锂正极极片剪块取15g,放入150mL 1mol/L的KOH溶液中,浸泡搅拌10h,去离子水洗3~5次后粉末放入烘箱80°C烘干水分。烘干后的粉末放入坩埚,在马弗炉中煅烧,升温速率为5°C/min,煅烧温度700°C,保持5h后自然降温。

[0052] 取煅烧后的粉末5g,加入装有250mL 1.0mol/L酒石酸溶液和0.6mol/L的抗坏血酸的三颈烧瓶中,在80°C下搅拌6h进行浸出,过滤得到浸出液,在滤液中加入0.5mol/L草酸溶液150mL,在50°C下350rpm搅拌5h,抽滤,沉淀在真空干燥箱中80°C12h烘干得到镍钴锰前驱体。

[0053] 乙酸锂和镍钴锰前驱体摩尔比1.25球磨混合放入坩埚,在马弗炉煅烧,升温速率为3°C/min,煅烧温度500°C,保持5h后,再升温至850°C保持14h后,自然降温得到再生的三元锂正极材料。

[0054] 按再生后的三元锂正极材料:导电剂:粘结剂=8:1:1的质量比制作成正极极片,以金属锂片为负极,Celgard 2400聚丙烯多孔膜为隔膜,以1mol/LLiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液为电解液,在水和氧含量均小于0.01ppm的充满氩气的手套箱中组装成2032型扣式电池,进行充放电测试。

[0055] 本发明提供的制备方法应用在废旧三元锂电池正极材料的回收再生方面,相比于传统酸浸方法中无机酸酸浸以及过氧化氢还原,本发明过程中使用更环保绿色的混合有机

酸,使回收过程更加绿色环保、安全、快速高效。

[0056] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“示例”、“具体示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何的一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0057] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。

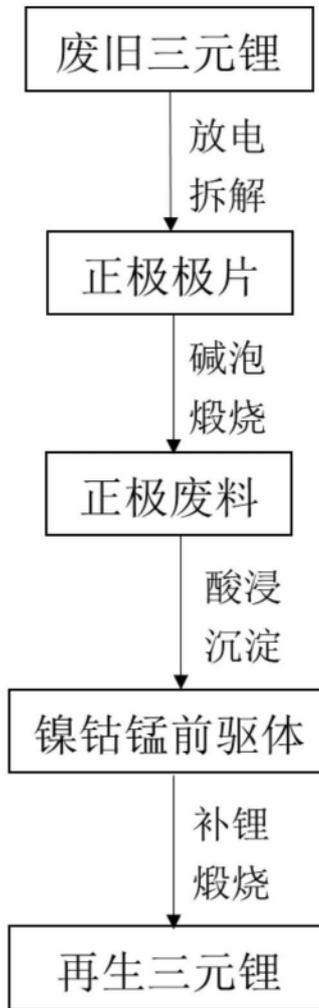


图1

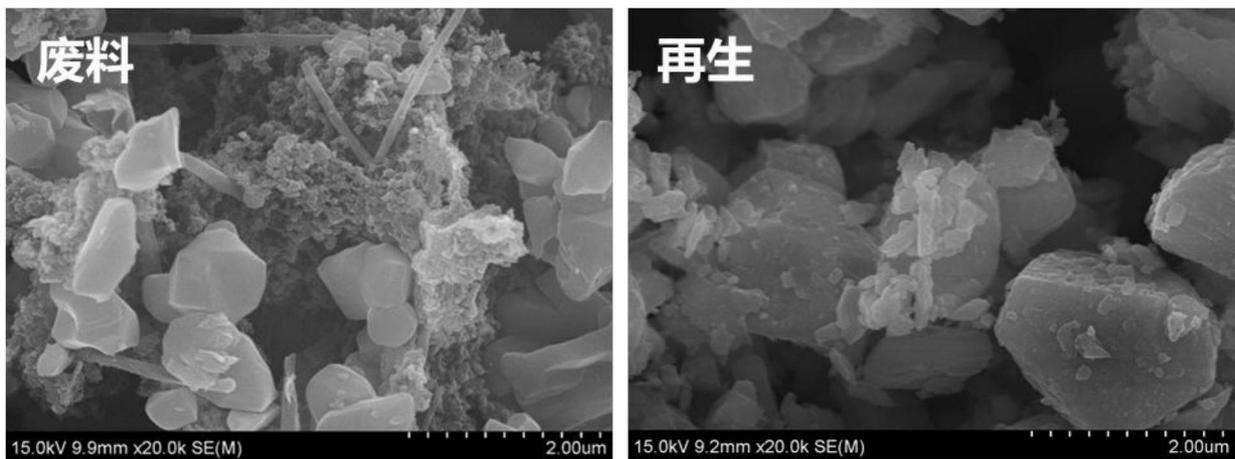


图2

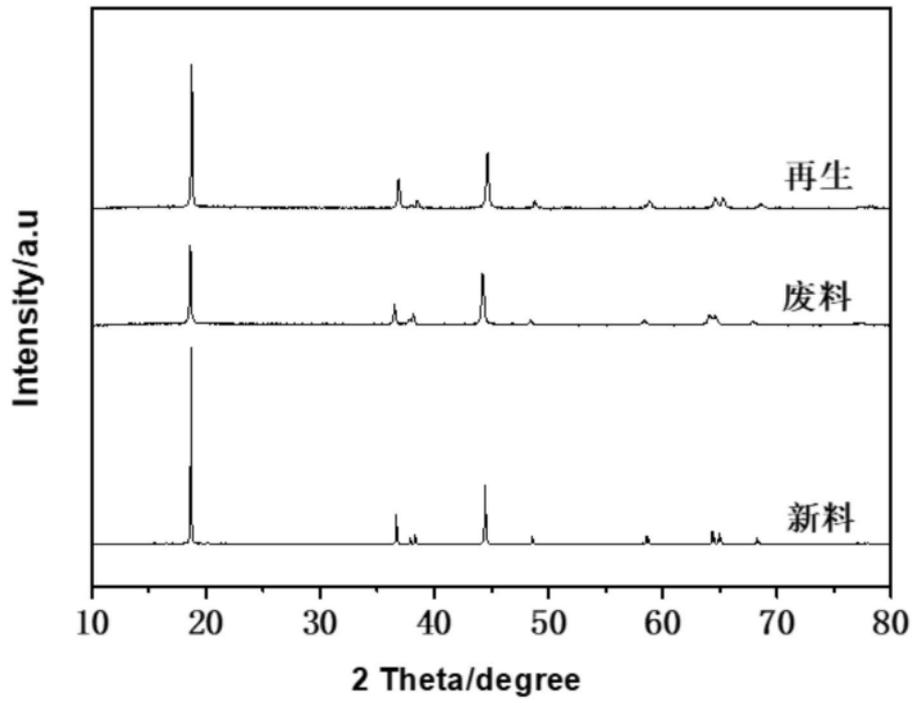


图3

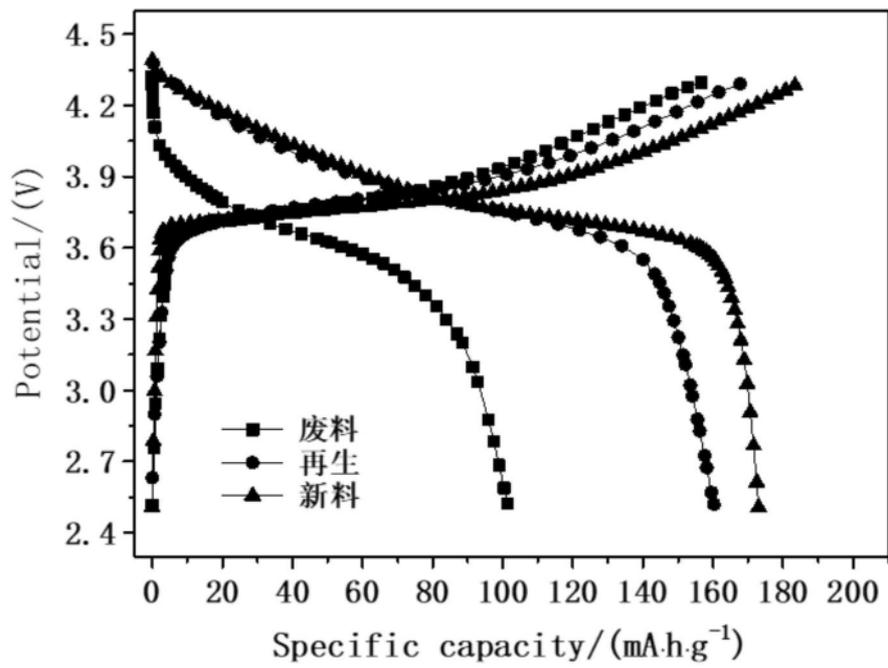


图4

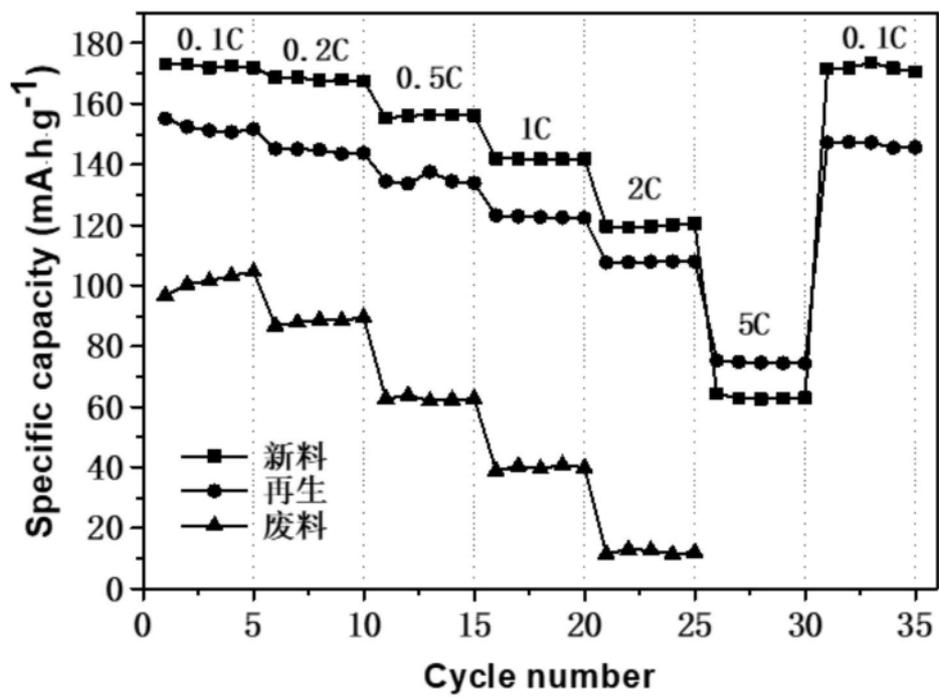


图5