



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114864930 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 05

(21) 申请号 202210652044.7

H01M 10/54 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.09

C01B 25/45 (2006.01)

(71) 申请人 江苏协鑫锂电科技有限公司

地址 221011 江苏省徐州市经济开发区杨山路66号江苏中能硅业科技发展有限公司

(72) 发明人 黄长靓 高伟

(74) 专利代理机构 北京精金石知识产权代理有限公司 11470

专利代理师 刘俊玲

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

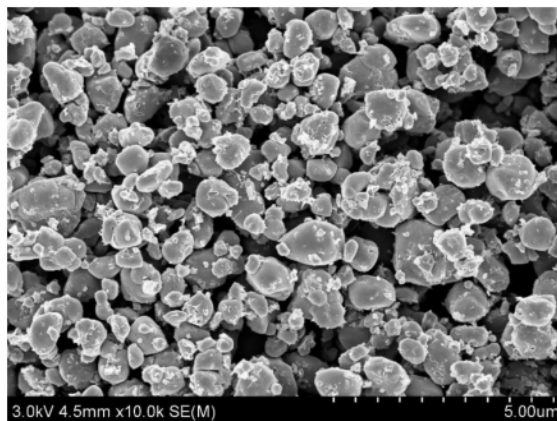
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种废旧磷酸铁锂再生利用的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种废旧磷酸铁锂再生利用的方法,属于锂离子电池正极材料技术领域。包括以下步骤:(1)将废旧磷酸铁锂、锂源、铁源、磷源、添加剂混合后研磨、干燥,将得到的干燥粉体在有氧氛围下进行烧结,得到氧化后的磷酸铁锂粉体;(2)将氧化后的磷酸铁锂粉体、添加剂、碳源混合进行二次研磨、干燥,将得到的干燥粉体在惰性氛围下进行烧结,待烧结结束后,进行分级破碎,最终得到再生磷酸铁锂/碳复合材料。本发明整个制备过程避免了酸、碱处理、减少了废酸、废碱、废水的产生,同时提高了磷酸铁锂表面颗粒表面光滑度以及磷酸铁锂压实密度。



1. 一种废旧磷酸铁锂再生利用的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将废旧磷酸铁锂、锂源、铁源、磷源、添加剂混合后研磨、干燥,将得到的干燥粉体在有氧氛围下进行烧结,得到氧化后的磷酸铁锂粉体;

(2) 将氧化后的磷酸铁锂粉体、添加剂、碳源混合进行二次研磨、干燥,将得到的干燥粉体在惰性氛围下进行烧结,待烧结结束后,进行分级破碎,最终得到再生磷酸铁锂/碳复合材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述废旧磷酸铁锂选自磷酸铁锂厂家生产的不合格产品或者磷酸铁锂极片剥离出的黑色磷酸铁锂粉体的一种或者两种,其碳含量为1.2-6%。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述废旧磷酸铁锂的添加量占氧化后的磷酸铁锂质量的30-60%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述锂源、铁源、磷源添加时,控制锂、铁、磷元素的摩尔比为1-1.1:0.9-1.1:1-1.1。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述添加剂选自二氧化锆、二氧化钛、钛酸四丁酯、乙酸镁、氢氧化镁、氧化镁、氧化锆、氢氧化锆、五氧化二铌、氢氧化铌、乙酸镍、乙酸锰、氧化铝、氧化钼、钼酸铵中的至少一种;添加剂质量占氧化后的磷酸铁锂粉体质量的0-0.5%。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述有氧氛围包括空气氛围、氧气氛围;步骤(2)中,所述惰性氛围的气体为氮气、氩气、氦气、二氧化碳中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述烧结的温度为650-750度,烧结的时间为3-6小时。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述添加剂为二氧化锆、二氧化钛、钛酸四丁酯、乙酸镁、氢氧化镁、氧化镁、氧化锆、氢氧化锆、五氧化二铌、氢氧化铌、乙酸镍、乙酸锰、氧化铝、氧化钼、钼酸铵中的至少一种和葡萄糖、环糊精、聚乙二醇20000、蔗糖、冰糖、淀粉中的至少一种的组合;进一步优选为二氧化钛、五氧化二铌中的至少一种和葡萄糖、环糊精、聚乙二醇20000、蔗糖、冰糖、淀粉中的至少一种的组合,添加剂质量占再生磷酸铁锂/碳复合材料质量的0-0.5%。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述烧结温度为700-780℃,烧结时间为6-10h。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述再生磷酸铁锂/碳复合材料中碳的质量分数为1.4-2.5%。

## 一种废旧磷酸铁锂再生利用的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池正极材料技术领域,具体涉及一种废旧磷酸铁锂再生利用的方法。

### 背景技术

[0002] 由于原材料价格低廉,理论容量较高(170mAh/g),结构稳定、工作电压平稳,无毒环保、安全长循环寿命等优点,磷酸铁锂一直受到动力和储能市场的广泛青睐。随着新能源行业的快速发展,锂电行业也发展的如火如荼,尤其是在电动汽车和储能市场领域,这使得磷酸铁锂产量快速增长。在大量生产磷酸铁锂材料、以及制备磷酸铁锂电池过程中,与此同时也会产生大量不合格品磷酸铁锂废料、废极片以及边角料,再加上每年大量产生的磷酸铁锂报废电池中的电池极片,其量值很大。如何将这大量废料最大化利用,众多学者与企业也做了大量的相关工作。

[0003] 传统的废旧磷酸铁锂材料回收利用主要采用焙烧、酸浸或者两者相结合的方法。通过加酸和氧化剂加热溶解,得到锂、铁、磷溶液,然后加碱调节pH值形成磷酸铁,过滤,接着往滤液加入碳酸钠、经过过滤、提纯,最终得到碳酸锂和磷酸铁。但该回收工艺复杂,投入设备多,且在整个过程中易产生副产物,同时伴随大量废酸、废碱、废水的产生,不利于环保。

[0004] 为了避免液相回收利用过程中的缺点,许多技术通过焙烧法将磷酸铁锂废料中的残余碳去除,得到氧化后的磷酸铁锂(其主要是成份为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),然后加入少量的锂源和碳源重新混合,一混一烧得到再生的磷酸铁锂。但是该工艺的制备的磷酸铁锂压实密度低、电化学容量较差且杂质含量高,根本无法满足动力电池市场的要求。

[0005] 有鉴于此,本专利在上述基础上,通过使用废旧磷酸铁锂粉体与锂源、铁源、磷源混合、在有氧氛围下中烧结,得到氧化后的磷酸铁锂,接着将氧化后的磷酸铁锂粉体与碳源混合、烧结,最终通过二混二烧可制备出压实密度高、加工性能好、电化学性能优异再生磷酸铁锂/碳复合材料。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有技术存在的问题,提供了一种更加环保(无需酸浸出过程,避免了废酸、废水的产生)、成本低廉、适合于大规模生产的废旧磷酸铁锂回收利用方法。通过使用废旧磷酸铁锂粉体与锂源、铁源、磷源混合、在有氧氛围下中烧结,得到氧化后的磷酸铁锂,接着将氧化后的磷酸铁锂粉体与碳源混合、烧结,整个制备过程避免了酸、碱处理处理、减少了废酸、废碱、废水的产生,同时二混二烧过程和特定工艺参数的选择,有助于提高磷酸铁锂表面颗粒表面光滑度以及磷酸铁锂压实密度。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0008] 一种废旧磷酸铁锂再生利用的方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 将废旧磷酸铁锂、锂源、铁源、磷源、添加剂混合后研磨、干燥,将得到的干燥粉

体在有氧氛围下进行烧结,得到氧化后的磷酸铁锂粉体;

[0010] (2)将氧化后的磷酸铁锂粉体、添加剂、碳源混合进行二次研磨、干燥,将得到的干燥粉体在惰性氛围下进行烧结,待烧结结束后,进行分级破碎,最终得到再生磷酸铁锂/碳复合材料。

[0011] 优选地,步骤(1)中,所述废旧磷酸铁锂选自磷酸铁锂厂家生产的不合格产品或者磷酸铁锂极片剥离出的黑色磷酸铁锂粉体的一种或者两种,其碳含量为1.2-6%,进一步优选为1.5-4%。

[0012] 优选地,步骤(1)中,所述废旧磷酸铁锂的添加量占氧化后的磷酸铁锂质量的30-60%。

[0013] 优选地,步骤(1)中,所述锂源、铁源、磷源添加时,控制锂、铁、磷元素的摩尔比为1-1.1:0.9-1.1:1-1.1。

[0014] 优选地,步骤(1)中,所述添加剂选自二氧化锆、二氧化钛、钛酸四丁酯、乙酸镁、氢氧化镁、氧化镁、氧化锆、氢氧化锆、五氧化二铌、氢氧化铌、乙酸镍、乙酸锰、氧化铝、氧化钼、钼酸铵中的至少一种;进一步优选为氧化镁、二氧化钛、二氧化锆、钼酸铵中的至少一种。

[0015] 优选地,步骤(1)中,添加剂质量占氧化后的磷酸铁锂粉体质量的0-0.5%。

[0016] 优选地,步骤(1)中,所述研磨为研磨至粒度350-500nm,进步优选为450nm。

[0017] 优选地,步骤(1)或步骤(2)中,所述研磨的过程为:先以1500-2500r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50} < 1\mu\text{m}$ ,转移至砂磨机中进行细磨。

[0018] 优选地,步骤(1)或步骤(2)中,所述干燥包括但不限于静态干燥、喷雾干燥等。

[0019] 优选地,步骤(1)中,所述有氧氛围包括空气氛围、氧气氛围。

[0020] 优选地,步骤(1)中,所述烧结的温度为650-750度,烧结的时间为3-6小时。

[0021] 优选地,步骤(1)或步骤(2)中,所述混合时使用的溶剂选自水、甲醇、乙醇、丙酮、NMP(N-甲基吡咯烷酮)中的至少一种。

[0022] 优选地,步骤(2)中,所述添加剂为二氧化锆、二氧化钛、钛酸四丁酯、乙酸镁、氢氧化镁、氧化镁、氧化锆、氢氧化锆、五氧化二铌、氢氧化铌、乙酸镍、乙酸锰、氧化铝、氧化钼、钼酸铵中的至少一种和葡萄糖、环糊精、聚乙二醇20000、蔗糖、冰糖、淀粉中的至少一种的组合;进一步优选为二氧化钛、五氧化二铌中的至少一种和葡萄糖、环糊精、聚乙二醇20000、蔗糖、冰糖、淀粉中的至少一种的组合。

[0023] 优选地,步骤(2)中,添加剂质量占再生磷酸铁锂/碳复合材料质量的0-0.5%。

[0024] 优选地,步骤(2)中,所述惰性氛围的气体为氮气、氩气、氦气、二氧化碳中的至少一种。

[0025] 优选地,步骤(2)中,所述烧结温度为700-780℃,烧结时间为6-10h。

[0026] 优选地,步骤(2)中,所述再生磷酸铁锂/碳复合材料中碳的质量分数为1.4-2.5%。

[0027] 本发明的有益效果为:

[0028] (1)本发明提供的方法具有成本低廉、过程简单、可进行大规模生产的特点,生产过程中无需酸碱使用浸出、整个再生过程无废水废酸、废碱产生,对环境友好,对回收的磷酸铁锂产品品质选择性较广,尤其是针对高碳废旧磷酸铁锂的处理效果好。

[0029] (2) 本发明通过二混二烧结过程,有利于提高磷酸铁锂产品纯度、晶型的生长、碳包覆以及提高压实密度,同时有助于改善磷酸铁锂材料的加工性能。其中一次混料有利于将锂、铁、磷和添加剂金属元素混合均匀,通过研磨将废旧磷酸铁锂一次颗粒重新塑形,提高磷酸铁锂前驱体表面光滑度;而在有氧氛围下一次烧结,一方面有助于将废旧磷酸铁锂材料中含有的碳和有机物烧尽,提高一烧烧结过程中一次颗粒的长大和表面光滑度,另一方面一次烧结有助于减少新加入的磷酸铁锂原材料(锂源、铁源、磷源)中的杂质含量(如原材料中的硫酸根、有机物等通过烧结挥发或者氧化后以气体形式排出),提高产品的纯度,从而有利于原材料的充分反应,减少一些副反应的产生;而通过二次混料二次烧结,一方面有助于在碳源在氧化后的磷酸铁锂光滑表面的附着,提高碳源的包覆均匀性,另一方面有助于提高磷酸铁锂与添加剂的融合均匀性以及压实密度。

[0030] (3) 本发明以一次烧结得到氧化后的磷酸铁锂(主要成分为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )为前驱体,在二次烧结中,减少了反应中气体的排放,而这变相的有利于提高碳层的包覆均匀性与致密度。

[0031] (4) 本发明的再生磷酸铁锂/碳复合极材料具有较好的加工性能、电化学性能、较高的压实密度,能应用于动力电池和高端储能市场。

## 附图说明

[0032] 图1为根据实施例1所制备的磷酸铁锂前驱体的SEM照片;

[0033] 图2为根据实施例1所制备的磷酸铁锂/碳复合材料的电化学性能验证图。

## 具体实施方式

[0034] 以下非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面的理解本发明,但不以任何方式限制本发明。下述内容仅仅是对本申请要求保护的范围的示例性说明,本领域技术人员可以根据所公开的内容对本申请的发明作出多种改变和修饰,而其也应当属于本申请要求保护的范围之内。

[0035] 下面以具体实施例的方式对本发明作进一步的说明。本发明实施例中所使用的各种化学试剂如无特殊说明均通过常规商业途径获得。若无特殊说明,下文中所述含量均为质量含量。若无特殊说明,理解为在室温下进行。

[0036] 实施例1

[0037] (1) 磷酸铁锂前驱体的制备

[0038] 依次将39.35g碳酸锂(99.5wt%)、89.29g羟基氧化铁(99.5wt%)、119.12g磷酸二氢铵(99.5wt%)、165g碳含量为3%的废旧磷酸铁锂粉体、0.8g氧化镁加入到含有1000mL无水乙醇的2L的篮氏研磨机中,其中新添加的锂源、铁源与磷源的摩尔比 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1.06:1:1.03$ ,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50}<1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静态干燥,将得到的干燥粉体至于鼓入空气氛围下的气氛炉中进行烧结,烧结温度为710℃,恒温时间为4h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、破碎,得到红色氧化后的磷酸铁锂前驱体300g。

[0039] (2) 磷酸铁锂材料的制备

[0040] 依次将300g氧化后的磷酸铁锂前驱体、25g葡萄糖、5g环糊精,0.8g二氧化钛加入

到含有1000mL无水乙醇的2L的篮氏研磨机中,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50} < 1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静态干燥,将得到的干燥粉体至于氮气氛围下的管式炉中进行烧结,烧结温度为780℃,恒温时间为8h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、分级破碎,得到碳含量为1.5%的再生磷酸铁锂,经分析,再生磷酸铁锂的锂、铁、磷摩尔比 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1.05:1:1.025$ ,粉末压实为 $2.58\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0041] 对得到再生磷酸铁锂材料进行扫描电子显微镜观察,结果如图1。从图1可知,所制备的一次颗粒大小范围在0.2-1 $\mu\text{m}$ 左右,大多数颗粒主要集中在0.5-0.6 $\mu\text{m}$ 左右。

[0042] 以制备的锂离子电池正极用磷酸铁锂/碳复合材料为正极材料,乙炔黑为导电剂,聚四氟乙烯为粘结剂,制成电极片,以金属锂为负极,组装成模拟扣式电池。在2-3.75V、常温下,采用不同充放电电流条件测试,结果见图2。从图2可以看出,以0.1C进行充放电初始可逆容量为158.3mAh/g,以0.2C进行充放电初始可逆容量为156.2mAh/g,以1C进行充放电初始可逆容量为144.9mAh/g(见表1)。

[0043] 实施例2

[0044] (1) 磷酸铁锂前驱体的制备

[0045] 依次将39.72g碳酸锂(99.5wt%)、80.24g氧化铁(99.6wt%)、119.12g磷酸二氢铵(99.5wt%)、180g碳含量为2%的废旧磷酸铁锂、1.4g二氧化钛加入到含有1000mL水的2L的篮氏研磨机中,其中新添加的锂源、铁源与磷源的摩尔比 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1.07:1:1.03$ ,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50} < 1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行喷雾干燥,将得到的干燥粉体至于鼓入空气氛围下的气氛炉中进行烧结,烧结温度为700℃,恒温时间为4h,待气氛炉自然降温至80℃,将料取出、破碎,得到红色氧化后的磷酸铁锂前驱体300g。

[0046] (2) 磷酸铁锂材料的制备

[0047] 依次将300g氧化后的磷酸铁锂前驱体、25g冰糖、4g环糊精、2g淀粉、0.5g五氧化二铌加入到含有1000mL无水乙醇的2L的篮氏研磨机中,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50} < 1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静态干燥,将得到的干燥粉体至于氮气氛围下的管式炉中进行烧结,烧结温度为760℃,恒温时间为8h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、分级破碎,得到碳含量为1.6%的再生磷酸铁锂,经分析,再生磷酸铁锂的锂、铁、磷摩尔比 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1.06:1:1.035$ ,粉末压实为 $2.56\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0048] 以制备的锂离子电池正极用磷酸铁锂/碳复合材料为正极材料,乙炔黑为导电剂,聚四氟乙烯为粘结剂,制成电极片,以金属锂为负极,组装成模拟扣式电池。在2-3.75V、常温下,采用不同充放电电流条件测试,以0.1C进行充放电初始可逆容量为158.4mAh/g,以0.2C进行充放电初始可逆容量为155.3mAh/g,以1C进行充放电初始可逆容量为142.1mAh/g(见表1)。

[0049] 实施例3

[0050] (1) 磷酸铁锂前驱体的制备

[0051] 依次将40.10g碳酸锂(99.5wt%)、188.85g草酸铁(99.5wt%)、137.22g磷酸氢二铵(99.6wt%)、120g碳含量为4%的废旧磷酸铁锂粉体(来自磷酸铁锂极片)、1g二氧化锆加

入含有1200ml无水乙醇的2L蓝氏研磨机中,其中新添加的锂源、铁源与磷源的摩尔比Li:Fe:P=1.08:1:1.035,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50}<1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静态干燥,将得到的干燥粉体至于鼓入空气氛围下的气氛炉中进行烧结,烧结温度为680℃,恒温时间为4h,待气氛炉自然降温至80℃,将料取出、破碎,得到红色氧化后的磷酸铁锂前驱体250g。

[0052] (2) 磷酸盐正极材料的制备

[0053] 依次将250g磷酸铁锂前驱体、23g蔗糖、8g聚乙二醇20000,1g五氧化二铌加入到含有1200mL去离子水的2L的篮氏研磨机中,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,研磨数分钟后,待浆料粒度 $D_{50}<1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行喷雾干燥,将得到的干燥粉体至于氩气氛围下的管式炉中进行烧结,烧结温度为770℃,恒温时间为8h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、分级破碎,得到碳含量为1.6wt%的再生磷酸铁锂,经分析,再生磷酸铁锂的锂、铁、磷摩尔比Li:Fe:P=1.06:1:1.03,粉末压实为 $2.51\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0054] 以制备的锂离子电池正极用磷酸铁锂/碳复合材料为正极材料,乙炔黑为导电剂,聚四氟乙烯为粘结剂,制成电极片,以金属锂为负极,组装成模拟扣式电池。在2-3.75V、常温下,采用不同充放电电流条件测试,以0.1C进行充放电初始可逆容量为158.6mAh/g,以0.2C进行充放电初始可逆容量为156.5mAh/g,以1C进行充放电初始可逆容量为144.1mAh/g(见表1)。

[0055] 实施例4

[0056] (1) 磷酸铁锂前驱体的制备

[0057] 依次将38.98g碳酸锂(99.5wt%)、77.56g四氧化三铁(99.5wt%)、117.8g磷酸二氢铵(99.6wt%)、200g碳含量为1.5%的废旧磷酸铁锂粉体、1.2g钼酸铵加入含有1200ml去离子水中的2L蓝氏研磨机中,其中新添加的锂源、铁源与磷源的摩尔比Li:Fe:P=1.05:1:1.02,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50}<1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行喷雾干燥,将得到的干燥粉体至于鼓入空气氛围下的气氛炉中进行烧结,烧结温度为730℃,恒温时间为3h,待气氛炉自然降温至80℃,将料取出、破碎,得到红色氧化后的磷酸铁锂前驱体330g。

[0058] (2) 磷酸铁锂材料的制备

[0059] 依次将300g磷酸铁锂前驱体、24g葡萄糖、4g环糊精、8g聚乙二醇20000、0.5g二氧化钛加入到含有1200mL去离子水的2L的篮氏研磨机中,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,研磨数分钟后,待浆料粒度 $D_{50}<1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行喷雾干燥,将得到的干燥粉体至于氩气氛围下的管式炉中进行烧结,烧结温度为760℃,恒温时间为10h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、分级破碎,得到碳含量为1.4wt%的再生磷酸铁锂,经分析,再生磷酸铁锂的锂、铁、磷摩尔比Li:Fe:P=1.05:1:1.035,粉末压实为 $2.53\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0060] 以制备的锂离子电池正极用磷酸铁锂/碳复合材料为正极材料,乙炔黑为导电剂,聚四氟乙烯为粘结剂,制成电极片,以金属锂为负极,组装成模拟扣式电池。在2-3.75V、常温下,采用不同充放电电流条件测试,以0.1C进行充放电初始可逆容量为158.9mAh/g,以0.2C进行充放电初始可逆容量为154.8mAh/g,以1C进行充放电初始可逆容量为144.9mAh/g

(见表1)。

[0061] 实施例5

[0062] 与实施例1不同的是,步骤(1)中的添加剂为0.8g钼酸铵,其余皆相同。

[0063] (1) 磷酸铁锂前驱体的制备

[0064] 依次将39.35g碳酸锂(99.5wt%)、89.29g羟基氧化铁(99.5wt%)、119.12g磷酸二氢铵(99.5wt%)、165g碳含量为3%的废旧磷酸铁锂粉体、0.8g钼酸铵加入到含有1000mL无水乙醇的2L的篮氏研磨机中,其中新添加的锂源、铁源与磷源的摩尔比Li:Fe:P=1.06:1:1.03,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50}<1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静态干燥,将得到的干燥粉体至于鼓入空气氛围下的气氛炉中进行烧结,烧结温度为710℃,恒温时间为4h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、破碎,得到红色氧化后的磷酸铁锂前驱体300g。

[0065] (2) 磷酸铁锂材料的制备

[0066] 依次将300g氧化后的磷酸铁锂前驱体、25g葡萄糖、5g环糊精,0.8g二氧化钛加入到含有1000mL无水乙醇的2L的篮氏研磨机中,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50}<1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静态干燥,将得到的干燥粉体至于氮气氛围下的管式炉中进行烧结,烧结温度为780℃,恒温时间为8h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、分级破碎,得到碳含量为1.5%的再生磷酸铁锂,经分析,再生磷酸铁锂的锂、铁、磷摩尔比Li:Fe:P=1.05:1:1.025,粉末压实为 $2.63\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0067] 以制备的锂离子电池正极用磷酸铁锂/碳复合材料为正极材料,乙炔黑为导电剂,聚四氟乙烯为粘结剂,制成电极片,以金属锂为负极,组装成模拟扣式电池。在2-3.75V、常温下,采用不同充放电电流条件测试,以0.1C进行充放电初始可逆容量为158.5mAh/g,以0.2C进行充放电初始可逆容量为156.6mAh/g,以1C进行充放电初始可逆容量为145.2mAh/g(见表1)。

[0068] 实施例6

[0069] 与实施例1不同的是,步骤(2)中的添加剂为25g葡萄糖、5g环糊精和0.8g五氧化二铌,其余皆相同。

[0070] (1) 磷酸铁锂前驱体的制备

[0071] 依次将39.35g碳酸锂(99.5wt%)、89.29g羟基氧化铁(99.5wt%)、119.12g磷酸二氢铵(99.5wt%)、165g碳含量为3%的废旧磷酸铁锂粉体、0.8g氧化镁加入到含有1000mL无水乙醇的2L的篮氏研磨机中,其中新添加的锂源、铁源与磷源的摩尔比Li:Fe:P=1.06:1:1.03,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50}<1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静态干燥,将得到的干燥粉体至于鼓入空气氛围下的气氛炉中进行烧结,烧结温度为710℃,恒温时间为4h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、破碎,得到红色氧化后的磷酸铁锂前驱体300g。

[0072] (2) 磷酸铁锂材料的制备

[0073] 依次将300g氧化后的磷酸铁锂前驱体、25g葡萄糖、5g环糊精,0.8g五氧化二铌加入到含有1000mL无水乙醇的2L的篮氏研磨机中,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50}<1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静



态干燥,将得到的干燥粉体至于氮气氛围下的管式炉中进行烧结,烧结温度为780℃,恒温时间为8h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、分级破碎,得到碳含量为1.5%的再生磷酸铁锂,经分析,再生磷酸铁锂的锂、铁、磷摩尔比Li:Fe:P=1.05:1:1.025,粉末压实为2.61g/cm<sup>3</sup>。

[0074] 以制备的锂离子电池正极用磷酸铁锂/碳复合材料为正极材料,乙炔黑为导电剂,聚四氟乙烯为粘结剂,制成电极片,以金属锂为负极,组装成模拟扣式电池。在2-3.75V、常温下,采用不同充放电电流条件测试,以0.1C进行充放电初始可逆容量为159.1mAh/g,以0.2C进行充放电初始可逆容量为156.8mAh/g,以1C进行充放电初始可逆容量为146.9mAh/g(见表1)。

[0075] 对比例1

[0076] 与实施例1相比,对比例1的原材料采用单独的废品磷酸铁锂,不加入锂源、磷源、铁源,其他步骤与实例1相同。

[0077] (1) 将310g碳含量为3%的废旧磷酸铁锂粉体、0.8g氧化镁加入到含有1000mL无水乙醇的2L的篮氏研磨机中,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度D50<1μm将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静态干燥,将得到的干燥粉体至于鼓入空气氛围下的气氛炉中进行烧结,烧结温度为710℃,恒温时间为4h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、破碎,得到红色氧化后的磷酸铁锂前驱体300g。

[0078] (2) 磷酸铁锂材料的制备

[0079] 依次将300g氧化后的磷酸铁锂前驱体、25g葡萄糖、5g环糊精,0.8g二氧化钛加入到含有1000mL无水乙醇的2L的篮氏研磨机中,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度D50<1μm将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静态干燥,将得到的干燥粉体至于氮气氛围下的管式炉中进行烧结,烧结温度为780℃,恒温时间为8h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、分级破碎,得到碳含量为1.5%的再生磷酸铁锂,经分析,再生磷酸铁锂的锂、铁、磷摩尔比Li:Fe:P=1.04:1:1.05,粉末压实为2.42g/cm<sup>3</sup>。

[0080] 以制备的锂离子电池正极用磷酸铁锂/碳复合材料为正极材料,乙炔黑为导电剂,聚四氟乙烯为粘结剂,制成电极片,以金属锂为负极,组装成模拟扣式电池。在2-3.75V、常温下,采用不同充放电电流条件测试,以0.1C进行充放电初始可逆容量为138.5mAh/g,以0.2C进行充放电初始可逆容量为132.3mAh/g,以1C进行充放电初始可逆容量为120.1mAh/g(见表1)。

[0081] 对比例2

[0082] 与实施例1相比,对比例2不同点是在一混过程中加入少量的锂、磷元素和废品磷酸铁锂混合,达到实施例1合成的磷酸铁锂相同的配比,其他步骤与实例1相同。

[0083] (1) 将310g碳含量为3%的废旧磷酸铁锂粉体、1.2g碳酸锂(99.5wt%)、0.8g磷酸二氢铵、0.8g氧化镁加入到含有1000mL无水乙醇的2L的篮氏研磨机中,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度D50<1μm将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静态干燥,将得到的干燥粉体至于鼓入空气氛围下的气氛炉中进行烧结,烧结温度为710℃,恒温时间为4h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、破碎,得到红色氧化后的磷酸铁锂前驱体300g。

[0084] (2) 磷酸铁锂材料的制备

[0085] 依次将300g氧化后的磷酸铁锂前驱体、25g葡萄糖、5g环糊精,0.8g二氧化钛加入到含有1000mL无水乙醇的2L的篮氏研磨机中,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50} < 1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静态干燥,将得到的干燥粉体至于氮气氛围下的管式炉中进行烧结,烧结温度为780℃,恒温时间为8h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、分级破碎,得到碳含量为1.5%的再生磷酸铁锂,经分析,再生磷酸铁锂的锂、铁、磷摩尔比 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1.05:1:1.025$ ,粉末压实为 $2.45\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0086] 以制备的锂离子电池正极用磷酸铁锂/碳复合材料为正极材料,乙炔黑为导电剂,聚四氟乙烯为粘结剂,制成电极片,以金属锂为负极,组装成模拟扣式电池。在2-3.75V、常温下,采用不同充放电电流条件测试,以0.1C进行充放电初始可逆容量为145.5mAh/g,以0.2C进行充放电初始可逆容量为140.3mAh/g,以1C进行充放电初始可逆容量为130.3mAh/g(见表1)。

[0087] 对比例3

[0088] 与实施例1相比,对比例3一次烧结的氛围为惰性气体氮气,其二混中碳源的质量有所不同,但最终的碳含量与实施例1一样,其他步骤与实验例1相同。

[0089] (1) 磷酸铁锂前驱体的制备

[0090] 依次将39.35g碳酸锂(99.5wt%)、89.29g羟基氧化铁(99.5wt%)、119.12g磷酸二氢铵(99.5wt%)、165g碳含量为3%的废旧磷酸铁锂粉体、0.8g氧化镁加入到含有1000mL无水乙醇的2L的篮氏研磨机中,其中新添加的锂源、铁源与磷源的摩尔比 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1.06:1:1.03$ ,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50} < 1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静态干燥,将得到的干燥粉体至于氮气氛围下的的气氛炉中进行烧结,烧结温度为710℃,恒温时间为4h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、破碎,得到碳含量为1.1%灰黑色的的磷酸铁锂前驱体300g。

[0091] (2) 磷酸铁锂材料的制备

[0092] 依次将300g氧化后的磷酸铁锂前驱体、8g葡萄糖、1.6g环糊精,0.8g二氧化钛加入到含有1000mL无水乙醇的2L的篮氏研磨机中,加完料后,以2000r/min转速开始进行粗磨,待浆料粒度 $D_{50} < 1\mu\text{m}$ 将其转移至砂磨机中进行细磨,待浆料粒度控制在450nm后,进行静态干燥,将得到的干燥粉体至于氮气氛围下的管式炉中进行烧结,烧结温度为780℃,恒温时间为8h,待管式炉自然降温至80℃,将料取出、分级破碎,得到碳含量为1.5%的再生磷酸铁锂,经分析,再生磷酸铁锂的锂、铁、磷摩尔比 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1.05:1:1.025$ ,粉末压实为 $2.38\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0093] 以制备的锂离子电池正极用磷酸铁锂/碳复合材料为正极材料,乙炔黑为导电剂,聚四氟乙烯为粘结剂,制成电极片,以金属锂为负极,组装成模拟扣式电池。在2-3.75V、常温下,采用不同充放电电流条件测试,以0.1C进行充放电初始可逆容量为154.1mAh/g,以0.2C进行充放电初始可逆容量为150.1mAh/g,以1C进行充放电初始可逆容量为138.5mAh/g(见表1)。

[0094] 表1. 实施例与对比例的化学性能与粉末压实度结果

	0.1C 放电容量 mAh/g	0.2C 放电容量 mAh/g	1C 放电容量 mAh/g	粉末压实密度 g/cm <sup>3</sup>
实施例 1	158.3	156.2	144.9	2.58
实施例 2	158.4	155.3	142.1	2.56
实施例 3	158.6	156.5	144.1	2.51
[0095] 实施例 4	158.9	154.8	144.7	2.53
实施例 5	158.5	156.6	145.2	2.63
实施例 6	159.1	156.8	146.9	2.61
对比例 1	138.5	132.3	120.1	2.42
对比例 2	145.5	140.3	130.3	2.45
对比例 3	154.1	150.1	138.5	2.38

[0096] 由表1结果可见,和对比例1不加入锂源、磷源、铁源的再生产品相比,实施例1显著提高了放电容量和粉末压实密度。对比例2数据表明,只加入少量的锂源和磷源,不加入铁源,与实施例比,其放电容量和粉末压实度均有所也下降,证明实施例1中新加入多量的锂源、铁源和磷源起到提高放电性能和粉末压实度的效果,对比例3在步骤(1)中选择惰性氛围烧结,尽管最终碳含量相同,但是和有氧氛围烧结相比,放电性能和粉末压实度均差于实施例1。

[0097] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

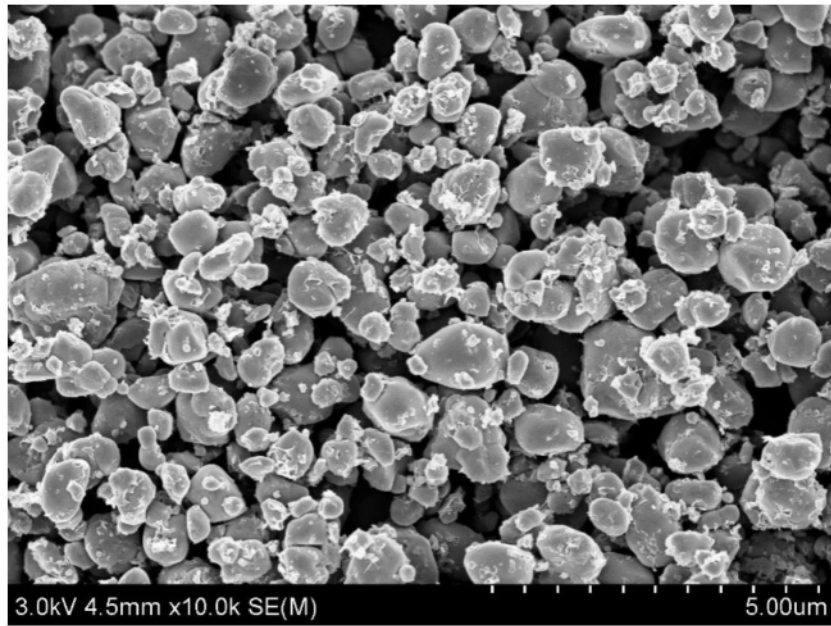


图1

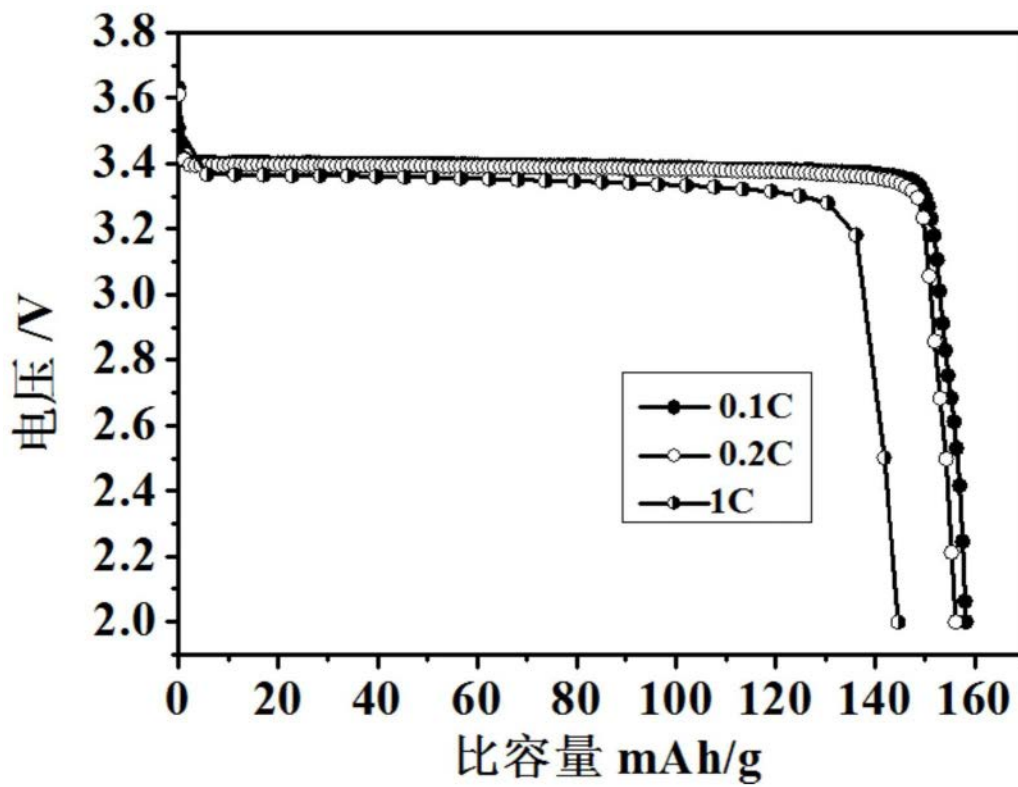


图2