



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115149139 A

(43) 申请公布日 2022.10.04

(21) 申请号 202210998548.4

(22) 申请日 2022.08.19

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 韩俊伟 覃文庆 钟雪虎 谷昆泓 高雪松

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

专利代理师 张伟

(51) Int.Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

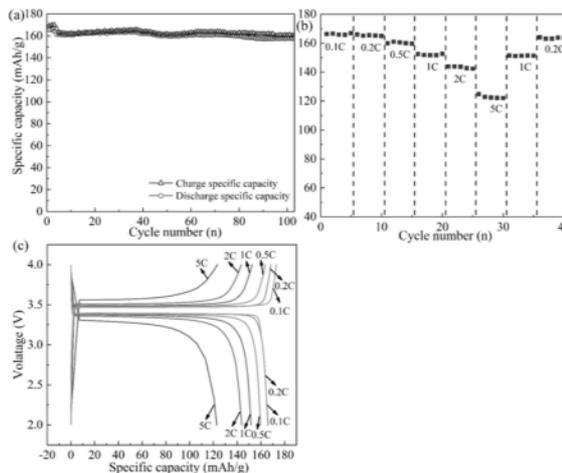
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法,该方法是将废旧磷酸铁锂电池的正极片和负极片进行热解后,通过磁选或浮选分离回收磷酸铁锂活性物质;将磷酸铁锂活性物质与锂源、三价铁化合物及有机碳源混合球磨,得到混合料,所述混合料在保护气氛下进行焙烧处理,即得再生修复磷酸铁锂。该方法在废旧磷酸铁锂电池正极材料再生修复过程中将负极与正极活性物质进行耦合再生修复,获得电化学性能好的磷酸铁锂正极材料,且相对现有的再生修复,该方法省去了复杂除杂过程,成本较低,为大规模工业化再生修复废旧磷酸铁锂活性物质提供了可能。



1. 一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法,其特征在于:将废旧磷酸铁锂电池的正极片和负极片进行热解后,通过磁选或浮选分离回收磷酸铁锂活性物质;将磷酸铁锂活性物质与包括锂源、三价铁化合物及有机碳源在内的原料混合球磨,得到混合料,所述混合料在保护气氛下进行焙烧处理,即得。

2. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法,其特征在于:所述热解的条件为:热解气氛为氮气,温度为500~600℃,时间为1~3h。

3. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法,其特征在于:所述磷酸铁锂活性物质中包含的石墨碳及不定形碳杂质的质量百分比含量为5~50%。

4. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法,其特征在于:

所述有机碳源包括葡萄糖、蔗糖、苯类、酯类中至少一种;

所述三价铁化合物包括 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FePO}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中至少一种;

所述锂源包括 $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 中至少一种。

5. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法,其特征在于:所述混合料中碳与铁的摩尔量之比为0.9:1~4:1,有机碳和无机碳的摩尔比为0.1:1~10:1,锂与铁的摩尔比为0.9:1~1.1:1。

6. 根据权利要求1或5所述的一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法,其特征在于:所述混合料中碳与铁的摩尔量之比为1.5:1~2.5:1,有机碳和无机碳的摩尔比为0.8:1~2:1,锂与铁的摩尔比为0.95:1~1.05:1。

7. 根据权利要求1或5所述的一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法,其特征在于:所述混合料中掺入质量百分比含量为0.1~5%的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法,其特征在于:所述焙烧的条件为:升温速率为1~30℃/min,温度为550~900℃,时间为8~24小时。

9. 根据权利要求1或8所述的一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法,其特征在于:所述焙烧的条件为:升温速率为5~20℃/min,温度为600~800℃,时间为9~12小时。

## 一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种废旧磷酸铁锂电池中正极活性物质再生修复的方法,具体涉及一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法,属于二次资源回收与利用领域。

### 背景技术

[0002] 由于废旧锂电池中含有有毒有害的电解液及重金属元素,如果不能对废旧锂电池进行妥善处理,将会对环境及人体健康造成严重的危害,另一方面,废旧锂电池中含有有价值的金属铜、铝、铁、锂等元素,是一种不可或缺的二次资源,因此,废旧锂电池的回收与利用已经成为了最近研究的重点问题之一。

[0003] 废旧锂离子电池的回收与利用可以分为电池收集、预处理、活性物质分离、有价成分提取及正极活性物质再生修复,由于正极活性物质是废旧锂电池中最具价值的物质,因此正极活性物质的再生修复成为了废旧锂电池回收利用过程中最重要的环节之一。而目前,正极活性物质再生修复最主要的方法为湿法冶金与火法冶金。湿法冶金利用强酸或有机酸将正极活性物质中的有价成分浸出到溶液中去,再对溶液进行除杂、分步沉淀、净化,最终得到前驱体后再补充相应的缺失的金属元素进行再生修复。而火法冶金利用高温炉对废旧锂电池中的有价成分进行高温熔炼,得到去除有机物杂质后的金属混合物后,再用酸浸将金属物质进行提纯,最终得到前驱体再进行再生修复。中国专利CN114566727A公开了将废旧磷酸铁锂电池材料置于空气中燃烧,在去除碳等其他有机杂质后,加入锂源、铁源、磷源、碳源、铝源和活化剂球磨后再对磷酸铁锂正极活性物质进行再生修复,该流程较为复杂,且该流程中的工艺参数很难控制,比较难以用于工业生产。中国专利CN110828887A公开了向手工分选得到的磷酸铁锂正极活性物质中加入一定量的磷源、锂源、铁源后进行烧结再生修复。该流程中手工拆解很难在工业生产中实现,因此该流程只适用于小规模锂电池回收领域。虽然有许多学者都对废旧磷酸铁锂电池的再生修复进行过大量研究,但其中依然存在再生修复流程长,成本高等缺点。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明的目的是在于提供一种废旧锂离子电池正负极活性物质耦合再生修复的方法,该方法能够将废旧磷酸铁锂电池中的正极材料和负极材料变废为宝,通过两者的耦合再生,获得电化学性能好的磷酸铁锂正极材料,相对现有的再生修复过程,该方法省去了复杂且昂贵的除杂过程,且成本较低,为大规模工业化再生修复废旧磷酸铁锂活性物质提供了可能。

[0005] 为了实现上述技术目的,本发明提供了一种废旧磷酸铁锂电池正负极活性物质耦合再生修复的方法,该方法是将废旧磷酸铁锂电池的正极片和负极片进行热解后,通过磁选或浮选分离回收磷酸铁锂活性物质;将磷酸铁锂活性物质与包括锂源、三价铁化合物及有机碳源在内的原料混合球磨,得到混合料,所述混合料在保护气氛下进行焙烧处理,即

得。

[0006] 本发明的技术方案先对废旧磷酸铁锂电池的极片(包括正极片和负极片)进行热解,让正负极上的活性物质更好地脱落,将活性物质收集后,采用浮选分离或者磁选等方法来分离正极活性物质和负极活性物质,其中正极活性物质的主要成分为磷酸铁锂,还包含石墨碳以及少量的不定形碳材料和粘结剂,经过分析可知,得到的磷酸铁锂活性物质中主要成分为晶体结构不完整的磷酸铁锂,其他成分为回收过程中粘附在正极活性物质表面的有机物质、不定形碳以及负极石墨碳。基于回收的磷酸铁锂活性物质的成分组成特点,本发明技术方案添加了适量的三价铁化合物作为氧化剂,用来调节再生修复后的正极材料的碳含量,而未被氧化少量负极石墨碳在再生修复后的磷酸铁锂材料中可以作为导电剂,增加再生修复后磷酸铁锂材料的导电性,同时通过引入适量锂源和有机碳源对晶体结构不完整的磷酸铁锂进行再生修复,修复再生后的正极活性物质的导电性及比容量有了很好的提升。

[0007] 本发明的技术方案在废旧磷酸铁锂电池中失效磷酸铁锂的再生修复过程关键在于体现在外部添加的有机碳源与回收的磷酸铁锂活性物质中残留的少量有机碳源、负极石墨碳源、外部添加的三价铁化合物以及回收得到的正极活性物质表面上的三价铁之间的耦合作用。耦合作用主要体现在,在再生修复过程中,在升温焙烧的初级阶段(小于300℃),混合原料中的有机碳源会在热量的作用下发生流动,能够更好地分散或包覆在三价铁化合物及失效磷酸铁锂的表面,随着温度的进一步升高(300~400℃),有机碳源开始热解产生气体及不定形碳,此时,作为具有氧化性的三价铁化合物开始氧化部分碳,在最终的再生修复温度下(600~800℃)。三价铁化合物氧化多余的热解碳及负极石墨,而包覆在磷酸铁锂表面的不定形碳进一步碳化,形成稳定性较高的导电层,同时锂源进入补充废旧磷酸铁锂中缺失的锂,并与三价铁化合物引入的铁反应形成新的磷酸铁锂,因此,最终得到的再生修复后的磷酸铁锂中既有热解碳作为包覆碳,又有负极石墨作为导电‘桥梁’,且碳含量也被控制在合理的范围内。本发明技术方案有效地解决了废旧磷酸铁锂电池回收利用过程中,负极活性物质、有机物及热解碳会不可避免地掺入正极活性物质中而导致分离困难的技术问题,巧妙地将残留在磷酸铁锂正极材料中的负极石墨作为再生修复后导电的桥梁,同时为调节再生修复后磷酸铁锂中碳的含量加入高价的铁化合物,使得负极活性物质与正极活性物质能够在一定条件下耦合再生修复成为电化学性能优异的磷酸铁锂,为高效、绿色、低成本工业化回收利用磷酸铁锂提供一条经济、简单的回收方法。

[0008] 作为一个优选的方案,所述热解的条件为:气氛为氮气,温度为500~600℃,时间为1~3h。

[0009] 作为一个优选的方案,所述磷酸铁锂活性物质中包含的石墨碳及不定形碳的杂质质量百分比含量为5~50%,杂质碳含量越少再生修复后正极活性物质的一致性越好,杂质碳含量越多再生修复后正极活性物质的一致性越差。所述磷酸铁锂活性物质中包含的石墨及碳的杂质质量百分比含量进一步优选为15~35%。

[0010] 作为一个优选的方案,所述混合料中碳与铁的摩尔量之比为0.9:1~4:1,有机碳和无机碳的摩尔比为0.1:1~10:1,锂与铁的摩尔比为0.9:1~1.1:1。作为一个较优选的方案,所述混合料中碳与铁的摩尔量之比为1.5:1~2.5:1,有机碳和无机碳的摩尔比为0.8:1~2:1,锂与铁的摩尔比为0.95:1~1.05:1。混合料中的C、Fe和Li需控制在适当范围内才

能保证达到最佳的修复效果,有时候还可以根据需要适当补充磷酸盐。

[0011] 作为一个优选的方案,所述混合料中掺入质量百分比含量为0.1~5%的 $V_2O_5$ 。为保证再生耦合修复效果,可以在混合料中掺入适量的过渡金属钒氧化物,对再生修复过程中产生的磷酸铁锂正极活性物质进行过渡金属掺杂,改善再生修复后磷酸铁锂正极活性物质的电化学性能。

[0012] 作为一个优选的方案,所述焙烧的条件为:升温速率为1~30°C/min,温度为550~900°C,时间为8~24小时。进一步优选的焙烧条件为:升温速率为5~20°C/min,温度为600~800°C,时间为9~12小时。如果温度过低不利于再生修复的补锂过程及修复后磷酸铁锂材料的结晶过程;温度过高会让结晶后的磷酸铁锂烧结在一起形成颗粒较大的磷酸铁锂物质不利于电化学性能的提升。焙烧在惰性气体气氛中进行(如氩气和/或氮气),不能为还原性气氛下进行(如含氢气和/或一氧化碳的气氛)。

[0013] 本发明采用的废旧磷酸铁锂电池的正极片和负极片是通过现有技术中常规的物理方法得到:具体如将废旧磷酸铁锂电池进行破碎,并去除破碎后废旧锂电池中含有的电解液,再通过物理分选选出很重的金属外壳及很轻的隔膜类物质。

[0014] 作为一个优选的方案,所述有机碳源包括葡萄糖、蔗糖、苯类、酯类中至少一种;苯类主要为包含苯环的有机小分子,如甲苯、二甲苯、苯甲酸等等,脂类主要为含有酯基的有机小分子,如乙酸乙酯等等。优选的有机碳源在焙烧过程中能够在磷酸铁锂材料表面生成包覆碳层。

[0015] 作为一个优选的方案,所述三价铁化合物包括 $Fe_2O_3$ 、 $FePO_4$ 、 $Fe_3O_4$ 中至少一种。优选为三价铁物质,其一方面作为氧化剂,主要是对碳进行氧化,另一方面作为铁源,主要是与锂源和磷酸盐等进行反应形成新的磷酸铁锂活性物质。

[0016] 作为一个优选的方案,所述锂源包括 $LiH_2PO_4$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $LiOH$ 中至少一种。

[0017] 本发明回收的磷酸铁锂正极活性物质为含有较高碳含量(碳来自于热解过程中产生的不定形碳及负极的石墨碳)的失活磷酸铁锂,由于采用了催化热解得到的极粉中铜铝及其他金属的含量很低几乎可以忽略不计。一般来说,磷酸铁锂正极活性物质由于现有的常规分离手段难以将负极石墨碳高效彻底分离,而本发明技术方案对磷酸铁锂正极活性物质的分离手段要求较低,并且残留在失活磷酸铁锂正极活性物质中的石墨碳及有机碳能够得到充分利用,通过耦合再生修复技术可以得到电化学性能优异的磷酸铁锂活性物质。

[0018] 本发明的磷酸铁锂正负极活性物质耦合再生修复技术中,再生修复原料中碳含量可以高达50%,碳可以为有机物中含有的碳,热解过程中产生的热解碳以及负极石墨碳。

[0019] 相对现有技术,本发明的技术方案带来的有益效果:

[0020] 1) 本发明对废旧磷酸铁锂电池正极活性物质进行修复的过程,避免了复杂的碳除杂过程,降低了回收利用过程中的二次污染,减少了回收工艺流程,降低了回收利用成本。

[0021] 2) 本发明对废旧磷酸铁锂电池再生修复过程中,利用正极材料、负极材料、有机碳源及氧化铁源进行耦合再生修复,得到了电化学性能好的磷酸铁锂正极材料,让废旧锂电池中的负极材料、正极材料都能够变废为宝,循环利用。

[0022] 3) 本发明的再生修复方法简单,能耗低,得到的正极活性物质电化学性能优异适用于工业化大规模生产。

## 附图说明

[0023] 图1为实施例1通过耦合再生修复后磷酸铁锂的循环性能图；

[0024] 图1中a是经过耦合再生修复后的磷酸铁锂正极活性物质组成的半电池的充放电循环图,图1中b和c是再生修复后的磷酸铁锂正极活性物质组成的半电池在不同放电速率下的充放电循环图;图1中a表明在0.2C下再生修复后的磷酸铁锂放电容量为161.37mAh/g,在100次循环后放电比容量为157.89mAh/g,容量保持率为97.29%。耦合再生修复后其循环性能和比容量都能够接近或达到新的磷酸铁锂正极活性物质的标准;图1中b和c表明在0.5C下再生修复的磷酸铁锂放电比容量为160.51mAh/g,2C下放电比容量为142.75mAh/g,5C下放电比容量为122.36mAh/g,且再生修复的磷酸铁锂材料具有稳定且长的充放电平台。图2为实施例1通过耦合再生修复后磷酸铁锂的电化学性能图；

[0025] 图2中a~c分别是废旧磷酸铁锂材料的循环伏安测试结果,EIS测试结果及EIS低频区拟合结果,图2中a表明废旧磷酸铁具有稳定的氧化还原峰说明其循环性能较好,EIS测试和EIS低频区拟合表明废旧磷酸铁锂活性物质制成的半电池中其电子的传递速率为 $2.79 \times 10^{-12} \text{cm}^2 \text{S}^{-1}$ ;说明废旧磷酸铁锂正极活性物质具有较好的电化学性能,其主要是因为废旧磷酸铁锂活性物质中含有大量的碳,这些碳提高了正极活性物质的电化学性能;图2中d~f分别是再生修复后磷酸铁锂材料的循环伏安测试结果,EIS测试结果及EIS低频区拟合结果,图2中d表明再生修复后的磷酸铁具有稳定的氧化还原峰说明其循环性能较好,EIS测试和EIS低频区拟合表明再生修复后磷酸铁锂活性物质制成的半电池中其电子的传递速率为 $5.55 \times 10^{-13} \text{cm}^2 \text{S}^{-1}$ ;说明再生修复后的磷酸铁锂正极活性物质具有较好的电化学性能。

[0026] 图3为实施例1通过耦合再生修复后磷酸铁锂的电镜及透射电镜结果;图3中 a~c是再生修复后磷酸铁锂活性物质的TEM测试结果,图3中d是再生修复后正极活性物质的SEM测试结果;图3中a~c表明再生修复后的磷酸铁锂正极活性物质表面的包覆碳包覆的很均匀,且再生修复后的磷酸铁锂结晶完整,晶面间距等晶体结构信息与标准的磷酸铁锂相差不多;图3中d可以看到在再生修复的磷酸铁锂中含有一部分棒状的石墨,这部分物质是再生修复原料中的石墨或者有机碳,该棒状物质可以作为桥梁增加再生修复后的磷酸铁锂的电化学性能。

[0027] 图4为实施例1通过耦合再生修复前后正极活性物质的XRD图谱;图4为再生修复前后正极活性物质的XRD图,由图可知废旧磷酸铁锂正极活性物质的晶体结构在长时间的使用过程中已经被破坏,其各个衍射峰的强度及位置相对于标准磷酸铁锂已经发生了很大的变化,由该图可知通过耦合再生修复后废旧磷酸铁锂正极活性物质的晶体结构已经得到了很好的修复,说明本发明提出的再生修复方法能够很好地修复废旧磷酸铁锂正极活性物质的晶体缺陷。

## 具体实施方式

[0028] 以下将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0029] 实施例1

[0030] 本实施例中,废旧锂离子电池的正负极耦合修复的方法如下:

[0031] 1) 将废旧锂离子电池进行带电破碎。

[0032] 2) 对破碎后的废旧磷酸铁锂电池中的电解液进行处理,处理后用物理分选选出其中的隔膜、外壳等物质。

[0033] 3) 将得到的废旧锂电池正负极片进行热解( $N_2$ 气氛,  $550^\circ C$ , 2h), 热解后得到金属含量很少的正负极活性物质的混合物。

[0034] 4) 用浮选的方法得到磷酸铁锂含量为85%左右的废旧磷酸铁锂正极活性物质, 经过检测分析可知, 得到的废旧磷酸铁锂正极活性物质中主要的杂质为负极石墨碳, 还有少量的在热解过程中产生的碳及很少量的含氟化合物。

[0035] 5) 通过添加适量的 $Li_2CO_3$ ,  $FePO_4$ ,  $C_6H_{12}O_6$ ,  $V_2O_5$ 使得添加后混合物料中元素的摩尔比满足:  $Li:Fe=1:1$ ;  $C:Fe=2:1$ ; 有机碳与无机碳的摩尔比为1:1;  $V_2O_5$ 占总物料的1%。

[0036] 6) 对混合以后的物料在无水乙醇溶液中以700rpm的速度球磨6h, 球磨后在真空干燥箱里面进行干燥。

[0037] 7) 将干燥后的再生修复料放入管式炉中, 通入高纯氩气, 以 $10^\circ C/min$ 的升温速率升至 $650^\circ C$ , 在 $650^\circ C$ 下焙烧11个小时, 得到再生修复后的磷酸铁锂正极活性物质。修复后的磷酸铁锂中碳含量为3.12%, 与商用磷酸铁锂碳含量相近。在0.2C下首次放电容量为161.37mAh/g, 在100次循环后放电比容量为157.89 mAh/g, 容量保持率为97.29%。耦合再生修复后其循环性能和比容量都能够接近或达到新的磷酸铁锂正极活性物质的标准。在0.5C下放电比容量为160.51mAh/g, 2C下放电比容量为142.75mAh/g, 5C下放电比容量为122.36mAh/g (图1), 均与新的磷酸铁锂正极活性物质相差无几。

[0038] 耦合再生修复后的正极活性物质制成的半电池中其电子的专递速率为  $5.55 \times 10^{-13} cm^2 S^{-1}$  达到新的磷酸铁锂正极活性物质标准, 且颗粒表面形貌及晶体结构均得到了很好的修复(图2~4)。且未完全氧化的石墨在再生修复后的磷酸铁锂活性物质中充当了桥梁作用(图3中d)。

[0039] 实施例2(对比实施例)

[0040] 本实施例中, 正极活性物质耦合修复的步骤如下:

[0041] 对废旧锂离子电池进行前处理, 前处理过程与实施例1中的步骤1)~3)一致。

[0042] 4) 用浮选的方法分选得到的活性物质, 浮选选后得到约含有30%负极石墨的正极磷酸铁锂粉末。

[0043] 5) 通过添加适量的 $Li_2CO_3$ ,  $FePO_4$ ,  $V_2O_5$  (不添加有机碳源) 使得添加后混合物料中元素的摩尔比满足:  $Li:Fe=1:1$ ;  $C:Fe=2:1$ ;  $V_2O_5$  占总物料的0.1%。

[0044] 6) 对混合以后的物料在无水乙醇溶液中以700rpm的速度球磨7h, 球磨后在真空干燥箱里面进行干燥。

[0045] 7) 将干燥后的再生修复料放入管式炉中, 通入高纯氩气, 以 $10^\circ C/min$ 的升温速率升至 $650^\circ C$ , 在 $650^\circ C$ 下焙烧12个小时, 得到再生修复后的磷酸铁锂正极活性物质。修复后的磷酸铁锂在0.1C下首次放电容量为70.30mAh/g, 在100次循环后放电比容量为40.17mAh/g, 容量保持率为57.14%。在有机碳源不参与的耦合再生修复后, 其循环性能和比容量都能与新的磷酸铁锂正极活性物质有很大差别。因此有机碳源为本发明所必须添加的物质。

[0046] 实施例3(对比实施例)

[0047] 本实施例中, 正极活性物质耦合修复的步骤如下:

[0048] 对废旧锂离子电池进行前处理, 前处理过程与实施例1中的步骤1)~3)一致。

[0049] 4) 用浮选的方法分选得到的活性物质,浮选选后得到约含有20%负极石墨的正极磷酸铁锂粉末。

[0050] 5) 通过添加适量的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  (不添加铁源) 使得添加后混合物料中元素的摩尔比满足:  $\text{Li}:\text{Fe}=1:1$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$  占总物料的0.1%。

[0051] 6) 对混合以后的物料在无水乙醇溶液中以700rpm的速度球磨7h,球磨后在真空干燥箱里面进行干燥。

[0052] 7) 将干燥后的再生修复料放入管式炉中,通入高纯氩气,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $650^\circ\text{C}$ ,在 $650^\circ\text{C}$ 下焙烧12个小时,得到再生修复后的磷酸铁锂正极活性物质。修复后的磷酸铁锂在0.1C下首次放电容量为71.32mAh/g,在100次循环后放电比容量为69.53mAh/g,容量保持率为97.49%。在三价铁不参与的耦合再生修复实验中,由于无法对再生修复后材料的碳含量进行调控,其比容量受到了很大的影响与新的磷酸铁锂正极活性物质有很大差别。因此三价铁源为本发明所必须的调控产物碳含量的手段。

[0053] 实施例4

[0054] 本实施例中,正极活性物质耦合修复的步骤如下:

[0055] 对废旧锂离子电池进行前处理,前处理过程与实施例1中的步骤1)~3)一致。

[0056] 4) 用磁选的方法分选得到的活性物质,磁选后得到约含有20%负极石墨的正极磷酸铁锂粉末。

[0057] 5) 通过添加适量的 $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  使得添加后混合物料中元素的摩尔比满足:  $\text{Li}:\text{Fe}=1.01:1$ ;  $\text{C}:\text{Fe}=1.5:1$ ;  $\text{Fe}:\text{P}=1:1$ ; 有机碳与无机碳的摩尔比为1.02:1;  $\text{V}_2\text{O}_5$  占总物料的2%。

[0058] 6) 对混合以后的物料在无水乙醇溶液中以700rpm的速度球磨7h,球磨后在真空干燥箱里面进行干燥。

[0059] 7) 将干燥后的再生修复料放入管式炉中,通入高纯氩气,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $700^\circ\text{C}$ ,在 $700^\circ\text{C}$ 下焙烧12个小时,得到再生修复后的磷酸铁锂正极活性物质。修复后的磷酸铁锂在0.2C下首次放电容量为160.30mAh/g,在100次循环后放电比容量为156.12mAh/g,容量保持率为97.39%。耦合再生修复后其循环性能和比容量都能够接近或达到新的磷酸铁锂正极活性物质的标准。在0.5C下放电比容量为159.71mAh/g,2C下放电比容量为141.23mAh/g,5C下放电比容量为121.65mAh/g,均与新的磷酸铁锂正极活性物质相差无几。

[0060] 耦合再生修复后的正极活性物质制成的半电池中其电子的专递速率为  $6.31 \times 10^{-13} \text{cm}^2 \text{S}^{-1}$  达到新的磷酸铁锂正极活性物质标准,且其表面颗粒及晶体结构均得到了很好的修复。

[0061] 实施例5

[0062] 本实施例中,正极活性物质耦合修复的步骤如下:

[0063] 对废旧锂离子电池进行前处理,前处理过程与实施例1中的步骤1)~3)一致。

[0064] 4) 用磁选的方法分选得到的活性物质,磁选后得到约含有20%负极石墨的正极磷酸铁锂粉末。

[0065] 5) 通过添加适量的 $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 聚乙烯醇,  $\text{V}_2\text{O}_5$  使得添加后混合物料中元素的摩尔比满足:  $\text{Li}:\text{Fe}=1.01:1$ ;  $\text{C}:\text{Fe}=1.5:1$ ;  $\text{Fe}:\text{P}=1:1$ ; 有机碳与无机碳的摩尔比为1.02:1;

$V_2O_5$ 占总物料的1%。

[0066] 6) 对混合以后的物料在无水乙醇溶液中以700rpm的速度球磨7h,球磨后在真空干燥箱里面进行干燥。

[0067] 7) 将干燥后的再生修复料放入管式炉中,通入高纯氩气,以30°C/min的升温速率升至650°C,在650°C下焙烧12个小时,得到再生修复后的磷酸铁锂正极活性物质。修复后的磷酸铁锂在0.2C下首次放电容量为159.15mAh/g,在100次循环后放电比容量为156.12mAh/g,容量保持率为98.06%。耦合再生修复后其循环性能和比容量都能够接近或达到新的磷酸铁锂正极活性物质的标准。在0.5C下放电比容量为158.34mAh/g,2C下放电比容量为139.41mAh/g,5C下放电比容量为122.12mAh/g,均与新的磷酸铁锂正极活性物质相差无几。

[0068] 耦合再生修复后的正极活性物质制成的半电池中其电子的专递速率为  $5.86 \times 10^{-13} \text{cm}^2 \text{S}^{-1}$  达到新的磷酸铁锂正极活性物质标准,且其表面颗粒及晶体结构均得到了很好的修复。

[0069] 上述具体实施方式为本发明的优选实例,虽较为详细,但不能对本发明的权利要求进行限定,任何利用本发明所揭示的技术内容下所做的改变、修饰、替代、组合、简化均应为等效实施例,并且未脱离本发明的技术特征内容,均仍属于本发明技术特征范围,都应包含在本发明的保护范围内。

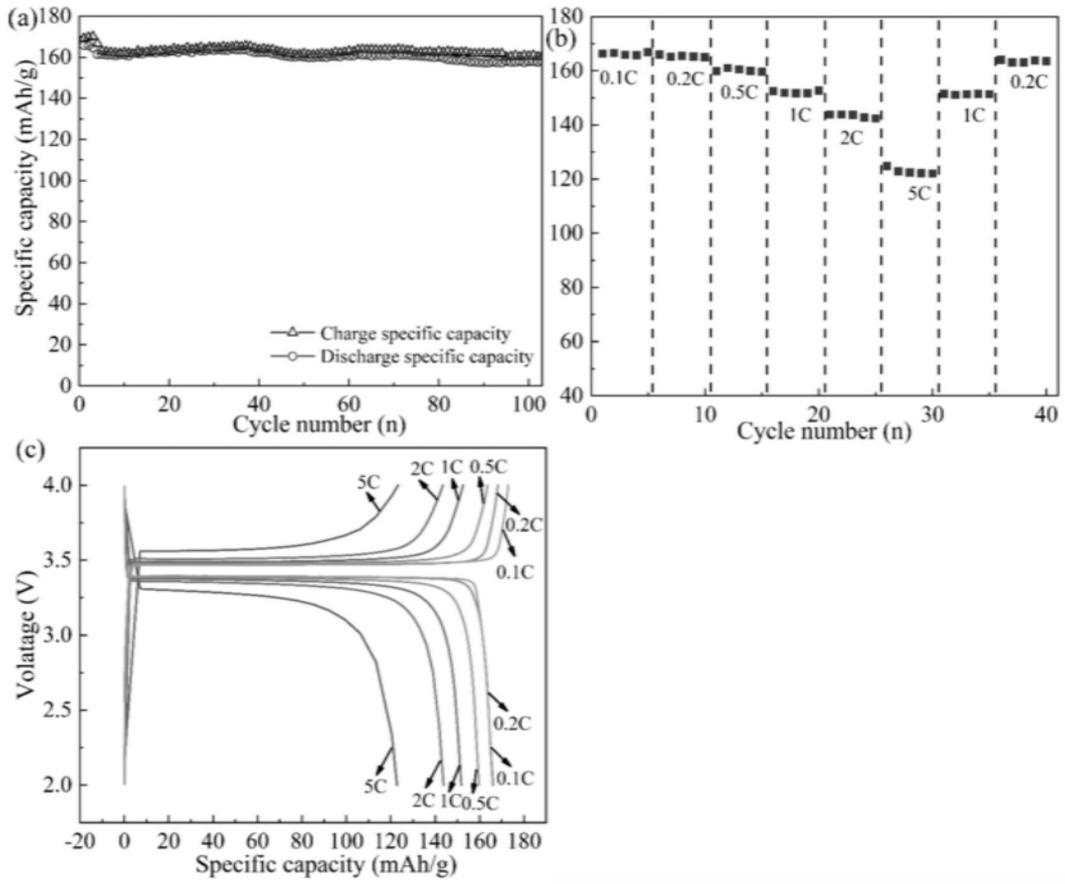


图1

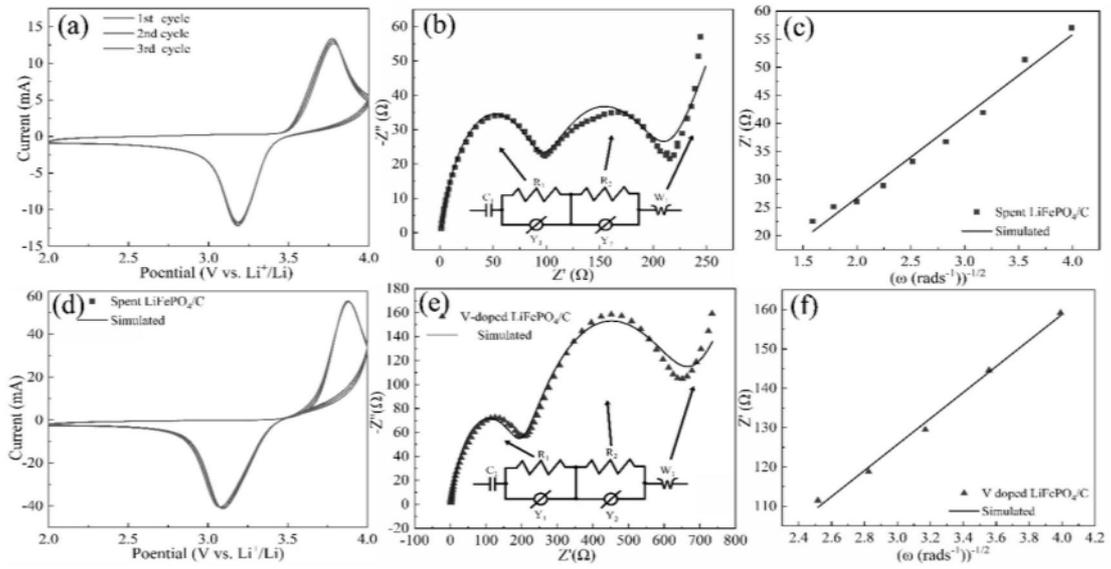


图2

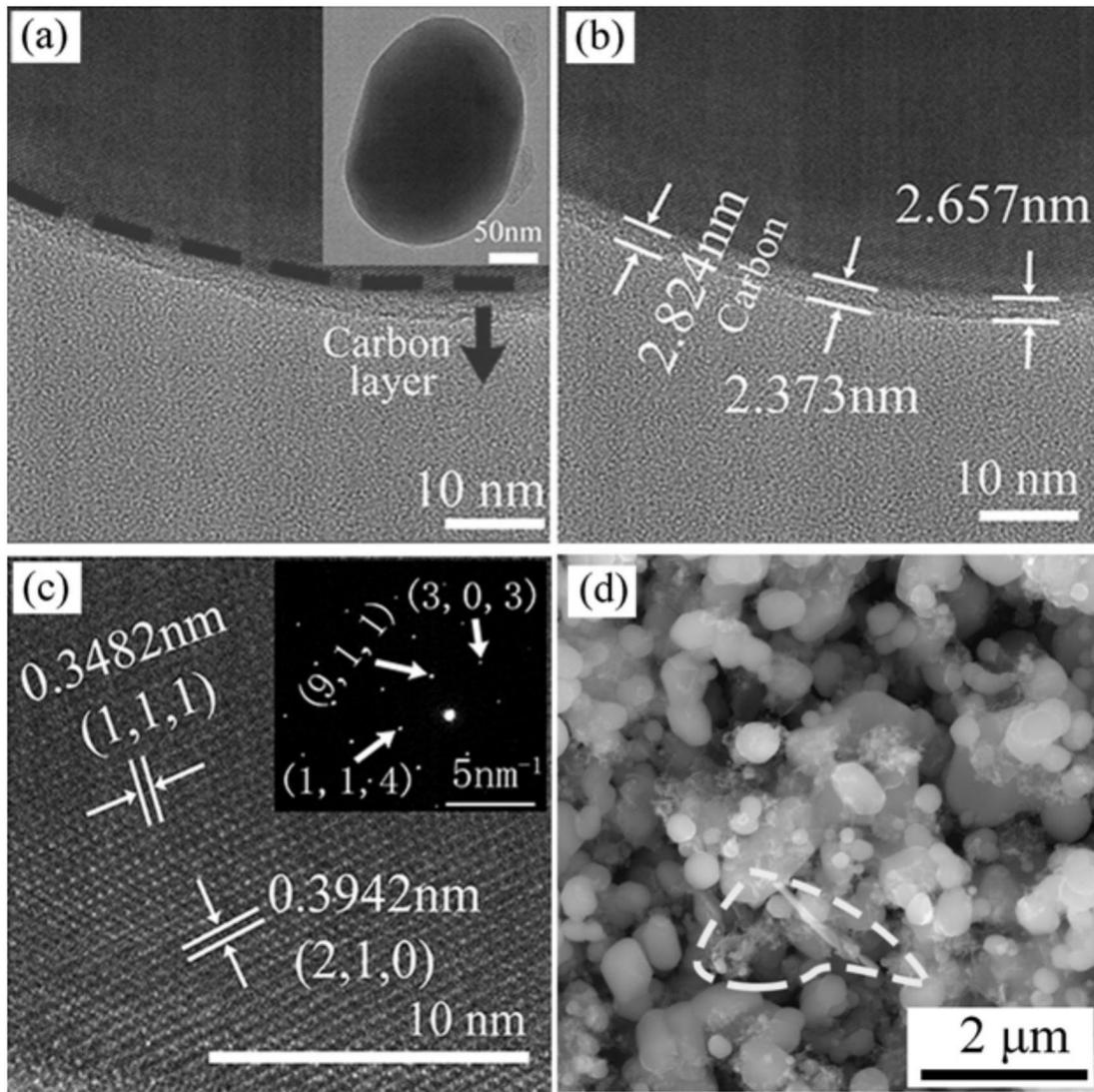


图3

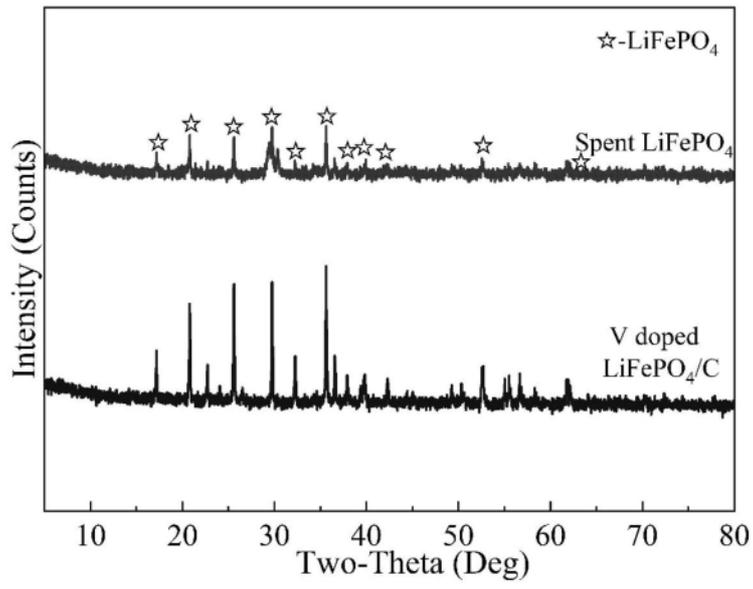


图4