



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115312903 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 08

(21) 申请号 202211245788.3

(22) 申请日 2022.10.12

(71) 申请人 常州锂源新能源科技有限公司

地址 213200 江苏省常州市金坛区尧塘镇
亿晶路9号

(72) 发明人 郭欢 岳海峰 王曼 王杰 范浩
黄祥坤 虎国栋 管攀磊

(74) 专利代理机构 常州恒玖智联知识产权代理
事务所(普通合伙) 32691

专利代理师 吕波

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法

(57) 摘要

本发明涉及电池回收再生技术领域,特别是
一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的
方法,将废旧磷酸铁锂粉和二硫化亚铁按摩尔比
加水调浆混匀;向浆料按废旧磷酸铁锂粉和氢
离子按摩尔比加入酸溶液,按固液比加水调浆
搅拌;将混合浆料转移至高压釜内,密封后通
入氧化性气体,升温搅拌反应后保温;将反应
后滤液过滤,滤液中补加磷源和锂源,加分散
剂后升温保温;将保温冷却后浆料抽滤洗涤,
喷雾得到喷雾料;将喷雾料在保护性气氛下
烧结处理得到碳包覆磷酸铁锂正极材料,将
碳包覆磷酸铁锂正极材料、粘结剂和导电碳
混合,加入NMP匀浆涂布组装电池。本发明不
产生二次污染,成本低,且制备的磷酸铁锂
成分和粒度均一,具有良好的倍率性能。



CN 115312903 A

1. 一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法,其特征在于:具体步骤如下:

步骤一,将废旧磷酸铁锂粉和二硫化亚铁按摩尔比加水调浆混匀;

步骤二,向步骤一中浆料按废旧磷酸铁锂粉和氢离子按摩尔比加入酸溶液,按固液比加水调浆搅拌;

步骤三,将步骤二中混合浆料转移至高压釜内,密封后通入氧化性气体,升温搅拌反应后保温;

步骤四,将步骤三中反应后滤液过滤,滤液中补加磷源和锂源,调节pH后转反应釜,加分散剂后升温保温;

步骤五,将步骤四中保温冷却后浆料抽滤洗涤,滤饼添加碳源,加水搅拌分散,喷雾得到喷雾料;

步骤六,将步骤五中喷雾料在保护性气氛下烧结处理得到碳包覆磷酸铁锂正极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法,其特征是:所述步骤一中的废旧磷酸铁锂粉和二硫化亚铁摩尔比为1:(2-6)。

3. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法,其特征是:所述步骤二中的废旧磷酸铁锂粉和氢离子按摩尔比为1:(2-8),且所述酸溶液为硝酸、磷酸、乙酸、草酸、柠檬酸中的一种或几种;所述浆料固液比为1:(3-10)。

4. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法,其特征是:所述步骤三中氧化性气体为臭氧、氧气、空气中的一种或几种,且废旧磷酸铁锂粉和氧化性气体摩尔比为1:(1-5)。

5. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法,其特征是:所述步骤三中保温温度为60-300℃,保温时长为30-240min。

6. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法,其特征是:所述步骤四中锂源为氢氧化锂、碳酸锂、草酸锂、磷酸锂中的一种或几种,所述磷源为磷酸、磷酸二氢锂、磷酸一氢锂、磷酸锂、磷酸二氢铵、磷酸一氢铵、磷酸铵中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法,其特征是:所述步骤四中补加磷源和锂源后滤液中 $\text{Li}/\text{Fe}=(1.1-3):1$, $\text{Fe}/\text{P}=(0.9-1.1):1$;所述pH为5.5-7.5。

8. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法,其特征是:所述步骤四中分散剂为柠檬酸、柠檬酸铵、乙二醇、PEG中的一种或几种。

9. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法,其特征是:所述步骤四中保温温度为80-200℃,保温时长为3-10h。

10. 根据权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法,其特征是:所述步骤五中碳源为PEG、蔗糖、葡萄糖、淀粉、聚乙烯醇中的一种或几种。

一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池回收再生技术领域,特别是一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法。

背景技术

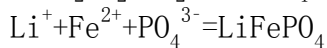
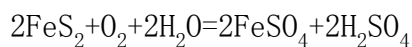
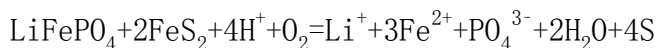
[0002] 常见的磷酸铁锂正极材料的回收利用主要包括有价金属的提取以及修复再生两种。现有技术中,有价金属的提取通常采用酸浸出的方式溶解正极材料,获得有价金属离子的溶液,最后通过除杂、沉淀,得到有价金属的无机盐;或采取预提锂方式处理正极材料,获得预提锂液和铁磷渣,这两种有价金属的提取方式简单易行,是目前最常见的回收利用废旧电池的方法,但是,这两种提取方法的处理成本高,需要消耗大量酸碱和氧化剂,并且会产生大量三废,对环境造成严重污染。修复再生则是将分离得到的正极材料通过补锂,补碳等添加剂,再烧实现材料的物理、化学指标的恢复,达到修复再生的目的;修复再生技术作为新兴技术,目前处于实验室研发中,该技术通过简单补锂,即可实现材料的修复再生,但是,与直接制备得到的电池材料相比,由于修复再生的电池材料其材料中存在一些杂质,在充放电的过程中,材料中的杂质会与电解液发生副反应,从而影响材料的循环性能,因此,该方法获得的电池材料的物化性能却相差较远,难以与商业化的材料进行比较。

发明内容

[0003] 本发明需要解决的技术问题是提供一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法,这种方法不产生二次污染,操作简单,绿色环保,成本低,且制备的磷酸铁锂成分和粒度均一,具有良好的倍率性能。

[0004] 为解决上述技术问题,本发明所采取的技术方案是:一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法,

化学反应方程式为:



具体步骤如下:

步骤一,将废旧磷酸铁锂粉和二硫化亚铁按摩尔比加水调浆混匀;

步骤二,向步骤一中浆料按废旧磷酸铁锂粉和氢离子按摩尔比加入酸溶液,按固液比加水调浆搅拌;

步骤三,将步骤二中混合浆料转移至高压釜内,密封后通入氧化性气体,升温搅拌反应后保温;

步骤四,将步骤三中反应后滤液过滤,滤液中补加磷源和锂源,调节pH后转反应釜,加分散剂后升温保温;

步骤五,将步骤四中保温冷却后浆料抽滤洗涤,滤饼添加碳源,加水搅拌分散,喷

雾得到喷雾料；

步骤六，将步骤五中喷雾料在保护性气氛下烧结处理得到碳包覆磷酸铁锂正极材料，将碳包覆磷酸铁锂正极材料：粘结剂：导电碳=90:5:5混合，加入NMP匀浆涂布组装电池。

[0005] 作为本发明进一步的方案，所述步骤一中的废旧磷酸铁锂粉和二硫化亚铁摩尔比为1:(2-6)。

[0006] 作为本发明进一步的方案，所述步骤二中的废旧磷酸铁锂粉和氢离子按摩尔比为1:(2-8)，且所述酸溶液为硝酸、磷酸、乙酸、草酸、柠檬酸中的一种或几种；所述浆料固液比为1:(3-10)。

[0007] 作为本发明进一步的方案，所述步骤三中氧化性气体为臭氧、氧气、空气中的一种或几种，且废旧磷酸铁锂粉和氧化性气体摩尔比为1:(1-5)。

[0008] 作为本发明进一步的方案，所述步骤三中保温温度为60-300℃，保温时长为30-240min。

[0009] 作为本发明进一步的方案，所述步骤四中锂源为氢氧化锂、碳酸锂、草酸锂、磷酸锂中的一种或几种，所述磷源为磷酸、磷酸二氢锂、磷酸一氢锂、磷酸锂、磷酸二氢铵、磷酸一氢铵、磷酸铵中的一种或几种。

[0010] 作为本发明进一步的方案，所述步骤四中补加磷源和锂源后滤液中Li/Fe=(1.1-3):1,Fe/P=(0.9-1.1):1；所述pH为5.5-7.5。

[0011] 作为本发明进一步的方案，所述步骤四中分散剂为柠檬酸、柠檬酸铵、乙二醇、PEG中的一种或几种。

[0012] 作为本发明进一步的方案，所述步骤四中保温温度为80-200℃，保温时长为3-10h。

[0013] 作为本发明进一步的方案，所述步骤五中碳源为PEG、蔗糖、葡萄糖、淀粉、聚乙烯醇中的一种或几种。

[0014] 由于本发明采用如上技术方案，本发明具有的优点和积极效果是：

1、本发明提供的废旧磷酸铁锂粉再生的方法，具有资源循环利用，节约资源，提高经济效益；

2、本发明使用低廉的二硫化亚铁作为还原剂，减少了杂质离子的引入，具有成本低廉，工艺简单优点；

3、采用本方法再生合成的磷酸铁锂电池成分和粒度均一，具有良好的倍率性能。

附图说明

[0015] 图1是本发明一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂的方法的流程图。

[0016] 图2是利用本发明的方法制备实施例1的电化学性能图。

[0017] 图3是利用本发明的方法制备实施例2的电化学性能图。

[0018] 图4是利用本发明的方法制备实施例3的电化学性能图。

具体实施方式

[0019] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0020] 实施例1

如图1所示,一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂电池的方法,具体步骤如下:

步骤一,将废旧磷酸铁锂粉和二硫化亚铁按摩尔比为1:2加水调浆混匀;

步骤二,向步骤一中浆料按废旧磷酸铁锂粉和氢离子按摩尔比为1:4加入草酸溶液,加水至固液比为1:10调浆搅拌;

步骤三,将步骤二中混合浆料转移至高压釜内,密封后按废旧磷酸铁锂粉和氧气摩尔比为1:1通入氧气,升温至120℃保温120min搅拌反应;

步骤四,将步骤三反应冷却后滤液过滤,滤液按Li/Fe摩尔比为1.8:1补加氢氧化锂,按Fe/P摩尔比为1:1补加磷酸,并调节pH至6.5后,转反应釜,并加入柠檬酸为分散剂,升温至180℃保温3h;

步骤五,将步骤四中保温冷却后浆料抽滤洗涤,滤饼添加PEG和蔗糖作为碳源,搅拌分散后喷雾得到喷雾料;

步骤六,将步骤五中喷雾料在保护性气氛下烧结处理得到碳包覆磷酸铁锂正极材料,将碳包覆磷酸铁锂正极材料:粘结剂:导电碳=90:5:5混合,加入NMP匀浆涂布组装电池。

[0021] 实施例2

一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂电池的方法,具体步骤如下:

步骤一,将废旧磷酸铁锂粉和二硫化亚铁按摩尔比为1:3加水调浆混匀;

步骤二,向步骤一中浆料按废旧磷酸铁锂粉和氢离子按摩尔比为1:6加入乙酸溶液,加水至固液比为1:8调浆搅拌;

步骤三,将步骤二中混合浆料转移至高压釜内,密封后按废旧磷酸铁锂粉和氧气摩尔比为1:0.8通入臭氧,升温至180℃保温90min搅拌反应;

步骤四,将步骤三反应冷却后滤液过滤,滤液按Li/Fe摩尔比为3:1补加草酸锂,按Fe/P摩尔比为0.97:1补加磷酸,并调节pH至7.0后,转反应釜,并加入乙二醇为分散剂,升温至150℃保温6h;

步骤五,将步骤四中保温冷却后浆料抽滤洗涤,滤饼添加PEG和葡萄糖作为碳源,搅拌分散后喷雾得到喷雾料;

步骤六,将步骤五中喷雾料在保护性气氛下烧结处理得到碳包覆磷酸铁锂正极材料,将碳包覆磷酸铁锂正极材料:粘结剂:导电碳=90:5:5混合,加入NMP匀浆涂布组装电池。

[0022] 实施例3

一种废旧磷酸铁锂再生制备倍率型磷酸铁锂电池的方法,具体步骤如下:

步骤一,将废旧磷酸铁锂粉和二硫化亚铁按摩尔比为1:4加水调浆混匀;

步骤二,向步骤一中浆料按废旧磷酸铁锂粉和氢离子按摩尔比为1:2加入硝酸溶液,加水至固液比为1:10调浆搅拌;

步骤三,将步骤二中混合浆料转移至高压釜内,密封后按废旧磷酸铁锂粉和氧气摩尔比为1:5通入空气,升温至300℃保温60min搅拌反应;

步骤四,将步骤三反应冷却后滤液过滤,滤液按Li/Fe摩尔比为2.4:1补加碳酸锂,按Fe/P摩尔比为0.98:1补加磷酸一氢铵,并调节pH至7.5后,转反应釜,并加入聚乙二醇为分散剂,升温至200℃保温3h;

步骤五,将步骤四中保温冷却后浆料抽滤洗涤,滤饼添加聚乙烯醇和淀粉作为碳

源,搅拌分散后喷雾得到喷雾料;

步骤六,将步骤五中喷雾料在保护性气氛下烧结处理得到碳包覆磷酸铁锂正极材料,将碳包覆磷酸铁锂正极材料:粘结剂:导电碳=90:5:5混合,加入NMP匀浆涂布组装电池。

[0023] 将实施例1-3所制得的电池分别置于LAND测试系统上进行测试,得到如图2-3所示的电化学性能。

[0024] 表1为实施例1-3所制得电池的不同倍率容量

样品 \ 不同倍率容量 (mA/g)	0.1C	0.3C	0.5C	1.0C
实施例 1	165.2	158.3	156.2	150.0
实施例 2	160.7	155.4	152.3	146.3
实施例 3	161.5	156.8	153.2	146.1

由表1可知,废旧磷酸铁锂再生合成的磷酸铁锂电池具有良好的倍率性能。

[0025] 本发明一方面将废旧磷酸铁锂粉回收再利用,实现磷酸铁锂资源的循环利用,节约企业生产成本,提高企业的经济效益;另一方面使用二硫化亚铁作为还原剂,减少了杂质离子的引入,成本低廉,制备工艺简单。

[0026] 虽然以上描述了本发明的具体实施方式,但是本领域熟练技术人员应当理解,这些仅是举例说明,可以对本实施方式作出多种变更或修改,而不背离本发明的原理和实质,本发明的保护范围仅由所附权利要求书限定。

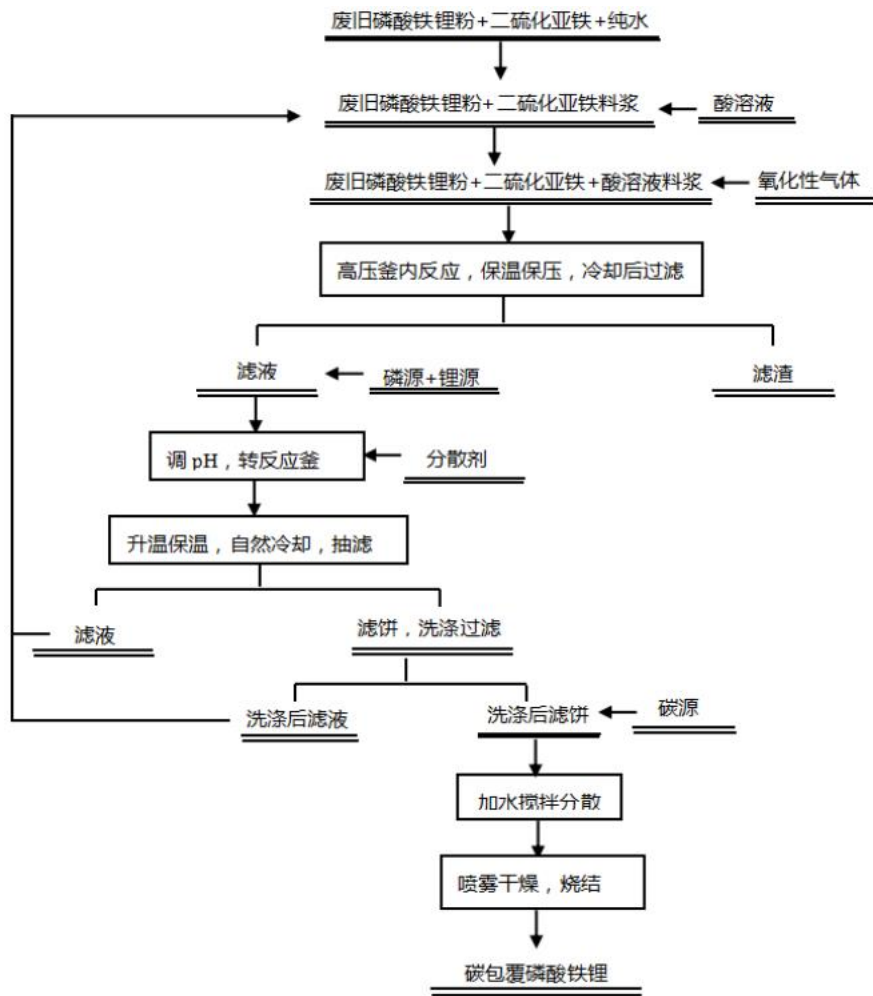


图1

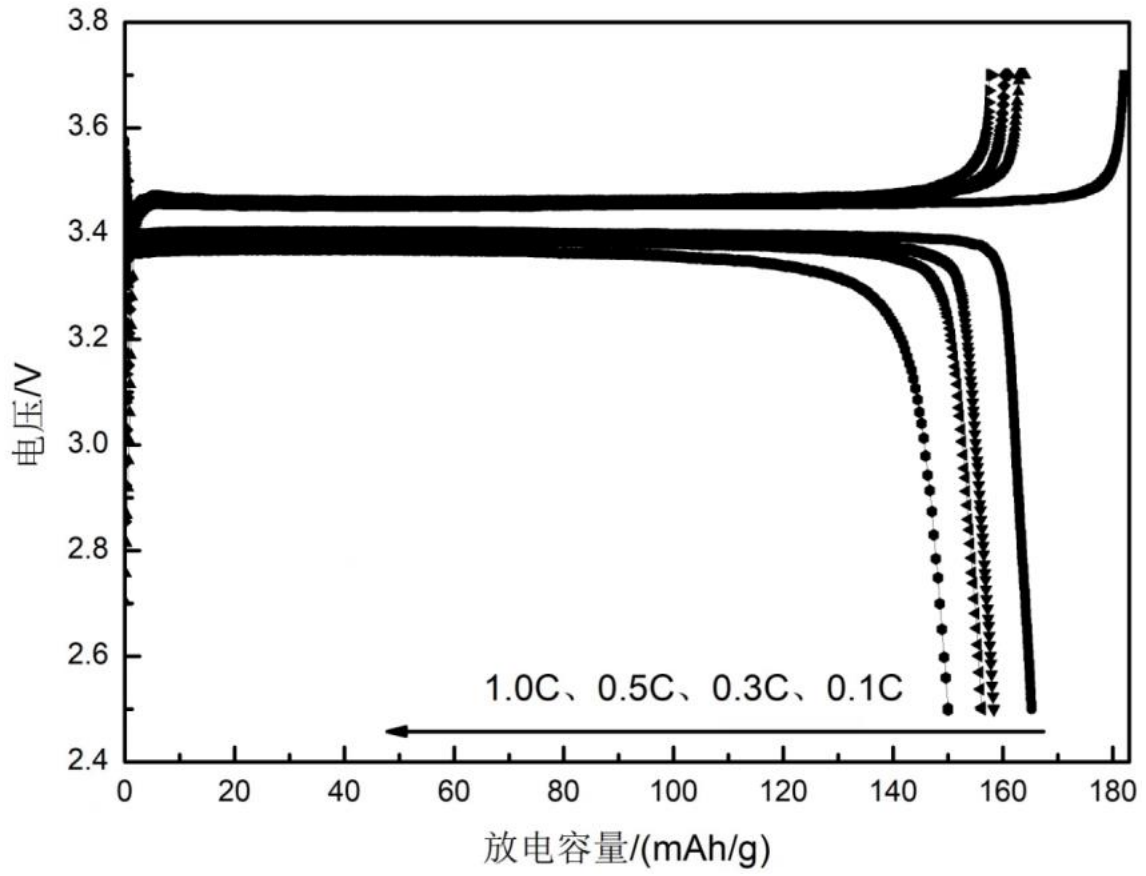


图2

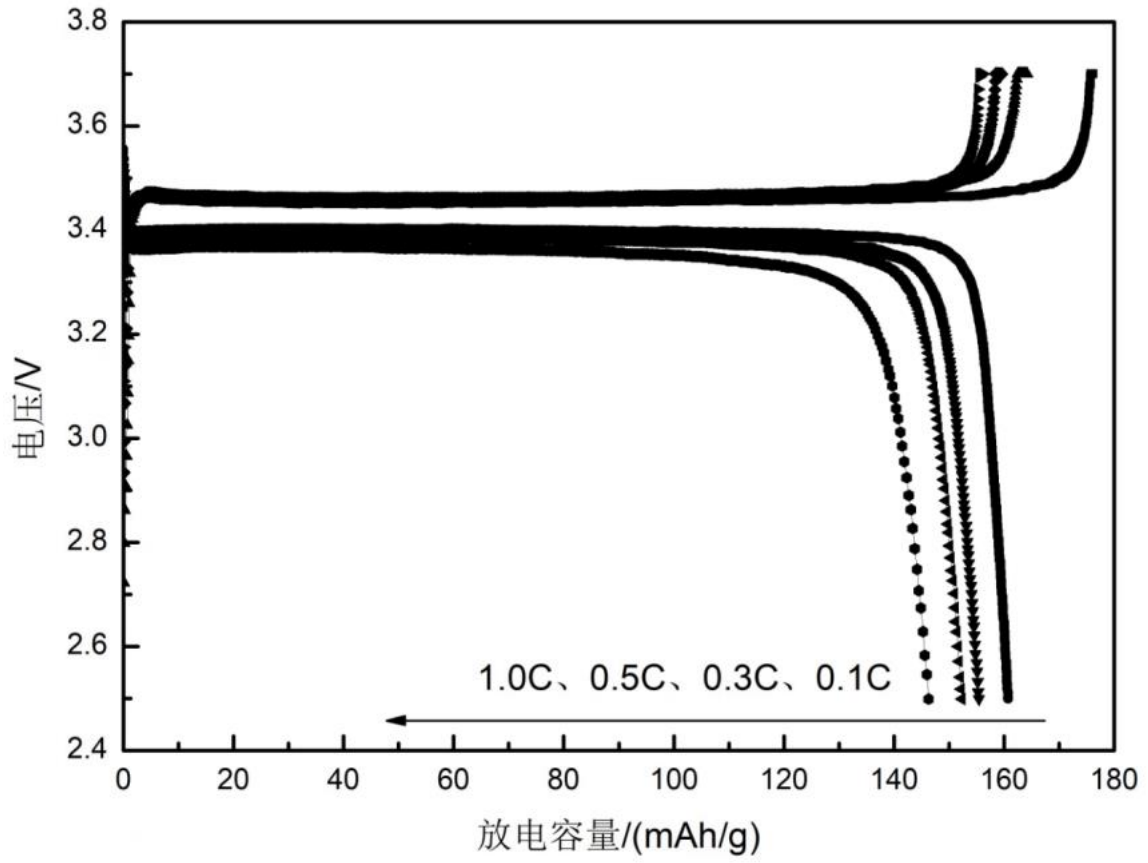


图3

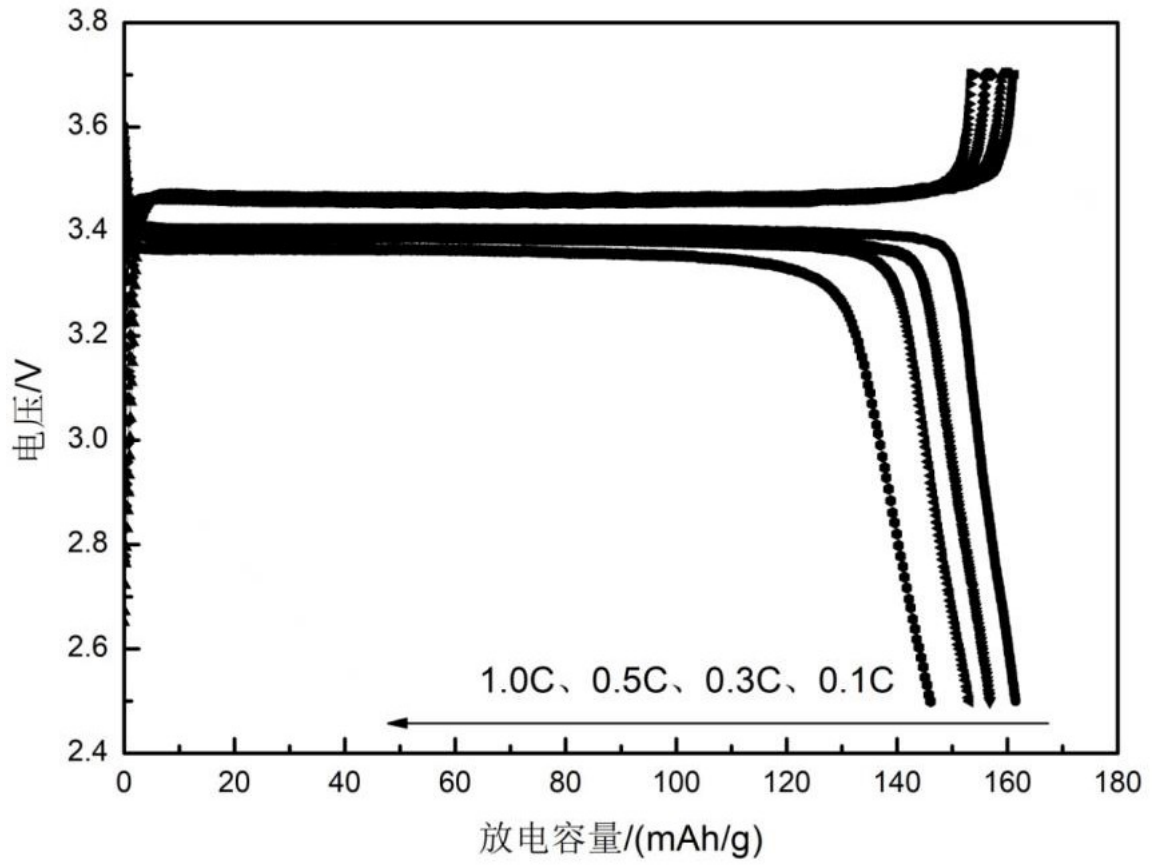


图4