



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115224380 A

(43) 申请公布日 2022.10.21

(21) 申请号 202210987113.X

C22B 7/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.17

(71) 申请人 厦门海辰储能科技股份有限公司

地址 361100 福建省厦门市火炬高新区(同翔)产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1

(72) 发明人 刘泉泉 易梓琦 唐阳 张芹

(74) 专利代理机构 广州德科知识产权代理有限公司 44381

专利代理师 张雪梅 万振雄

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C01D 15/02 (2006.01)

C22B 3/00 (2006.01)

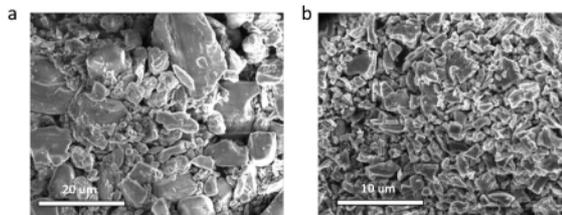
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

钴酸锂电池的正极材料的回收方法

(57) 摘要

本发明公开了一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法,回收方法包括以下步骤:混合:将钴酸锂电池的正极材料与有机锂溶液混合搅拌以进行反应,然后进行固液分离,以得到单质钴和氧化锂的固体混合物;回收钴:将单质钴和氧化锂的固体混合物与水混合,然后进行固液分离,以得到单质钴颗粒和氢氧化锂的水溶液。该回收方法易于操作,相较于火法冶金和湿法冶金而言,该回收方法无需高温处理、无需无机强酸,因此,对设备耐高温以及耐酸性要求低、能耗低,也不会产生污染性气体,减小了对环境的污染。



1. 一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法,其特征在于,所述回收方法包括以下步骤:  
混合:将钴酸锂电池的正极材料与有机锂溶液混合搅拌以进行反应,然后进行固液分离,以得到单质钴和氧化锂的固体混合物;  
回收钴:将所述单质钴和氧化锂的固体混合物与水混合,然后进行固液分离,以得到单质钴和氢氧化锂的水溶液。
2. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,在所述混合的步骤之前,所述回收方法还包括:  
将所述钴酸锂电池的正极材料研磨成粉末。
3. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,所述有机锂溶液中的有机锂包括含有稠环芳香烃的锂络合物;  
所述有机锂溶液中的溶剂包括:四氢呋喃、乙二醇二甲醚、正己烷中的一种或多种。
4. 根据权利要求3所述的回收方法,其特征在于,所述有机锂包括丁基锂、萘锂、联苯锂、二苯甲酮锂、二甲基联苯锂中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,所述有机锂溶液的浓度为0.1mol/L~2mol/L。
6. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,所述混合的步骤中,所述钴酸锂电池的正极材料与所述有机锂溶液的反应温度为20℃~60℃,反应的时间为0.5h~24h。
7. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,所述回收钴的步骤中,所述单质钴和氧化锂的固体混合物与所述水的质量比为1:2~1:50。
8. 根据权利要求1-7任一项所述的回收方法,其特征在于,在所述回收单质钴的步骤之后,所述回收方法还包括:  
回收锂:将所述氢氧化锂的水溶液蒸干,以得到氢氧化锂。
9. 根据权利要求1-7任一项所述的回收方法,其特征在于,在所述回收单质钴的步骤之后,所述回收方法还包括:  
回收锂:向所述氢氧化锂的水溶液中通入二氧化碳,以得到碳酸锂的水溶液,然后将所述碳酸锂的水溶液蒸干,以得到碳酸锂。
10. 根据权利要求9所述的回收方法,其特征在于,所述回收锂的步骤中,所述碳酸锂的水溶液蒸干的温度为50℃~400℃。

## 钴酸锂电池的正极材料的回收方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池回收技术领域,尤其涉及一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法。

### 背景技术

[0002] 以钴酸锂材料作为正极的钴酸锂电池具有工作电压高、使用寿命长、无自放电、无记忆效应、环境友好等优点,在便携式电子产品等领域得到了广泛的应用,锂离子电池的需求也日益增加。然而,随着锂电池的正极材料所需的活性金属(比如,锂、钴等)资源的不断消耗,锂电池的制造成本节节攀升,因此,迫切需要开发钴酸锂正极材料的回收再利用技术。

[0003] 相关技术中,锂电池中活性金属的回收主要采用火法冶金或者湿法冶金。其中,火法冶金需要高温热处理,对设备要求苛刻,能耗高,且产生的气体会对环境造成一定污染,不利于我国碳达峰和碳中和目标实现。湿法冶金主要采用盐酸、硫酸、硝酸等无机强酸先溶解浸出活性金属离子,然后再通过沉淀反应回收金属盐,这个过程中也会释放二氧化硫以及含氮和碳的有害气体,污染环境。

### 发明内容

[0004] 本发明实施例公开了一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法,能耗低且能够减少对环境的污染。

[0005] 为了实现上述目的,本发明实施例公开了一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法,所述回收方法包括以下步骤:

[0006] 混合:将钴酸锂电池的正极材料与有机锂溶液混合搅拌以进行反应,然后进行固液分离,以得到单质钴和氧化锂的固体混合物;

[0007] 回收钴:将所述单质钴和氧化锂的固体混合物与水混合,然后进行固液分离,以得到单质钴和氢氧化锂的水溶液。

[0008] 该旧钴酸锂电池的正极材料的回收方法,通过将钴酸锂电池的正极材料与有机锂溶液混合搅拌,使得有机锂与钴酸锂发生反应生成单质钴以及氧化锂,然后再将单质钴和氧化锂的固体混合物与水混合,使得氧化锂与水发生反应,生成氢氧化锂,这样,就可以通过固液分离将单质钴和氢氧化锂进行分离,以回收钴酸锂电池的正极材料的前驱体——单质钴。该回收方法简单,相较于火法冶金和湿法冶金而言,本申请的方法无需高温处理、无需无机强酸,因此,对设备耐高温以及耐酸性要求低、能耗低,也不会产生污染性气体,减小了对环境的污染。而且,本申请的回收方法无需先对钴酸锂电池的正极材料进行煅烧后再进行回收处理,有利于降低能耗以及减少对环境的污染。

[0009] 作为一种可选的实施方式,在本发明实施例中,在所述混合的步骤之前,所述回收方法包括:

[0010] 将所述钴酸锂电池的正极材料研磨成粉末。通过对钴酸锂电池的正极材料研磨成

粉末,能够增加与有机锂溶剂的接触面积,以提高反应速率,此外,还能够提高钴酸锂材料的反应的充分性,以提高钴酸锂材料的回收利用率。

[0011] 作为一种可选的实施方式,在本发明实施例中,所述有机锂溶液中的有机锂包括含有稠环芳香烃的锂络合物;所述有机锂溶液中的溶剂包括:四氢呋喃、乙二醇二甲醚、正己烷中的一种或多种。采用含有稠环芳香烃的锂络合物作为有机锂,其稳定性高同时还具有较高的反应活性。采用四氢呋喃、乙二醇二甲醚、正己烷等作为溶剂,能够充分溶解有机锂,有机锂溶液具有较高的浓度,有利于提高反应速率。可以理解的是,含有稠环芳香烃的锂络合物与钴酸锂反应后的产物中的有机溶剂为稠环芳香烃,其可以进行回收利用,比如,可以与锂反应形成有机锂溶液,从而减少废液排放。

[0012] 作为一种可选的实施方式,在本发明实施例中,所述有机锂包括丁基锂、萘锂、联苯锂、二苯甲酮锂、二甲基联苯锂中的一种或多种。当有机锂为丁基锂、萘锂、联苯锂、二苯甲酮锂、二甲基联苯锂时,有机锂的反应活性较高,以提高反应速率。尤其是联苯锂、萘锂的四氢呋喃溶液或者乙二醇二甲醚溶液,具有更高的反应活性,与碳酸锂的反应速率较快。

[0013] 作为一种可选的实施方式,在本发明实施例中,所述有机锂溶液的浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 2\text{mol/L}$ 。示例性地,有机锂溶液的浓度为 $0.1\text{mol/L}$ 、 $0.5\text{mol/L}$ 、 $1\text{mol/L}$ 、 $1.5\text{mol/L}$ 、 $2\text{mol/L}$ 等。通过合理设置有机锂溶液的浓度,一方面能够保证有机锂溶液具有足够的浓度以实现与钴酸锂的快速反应,另一方面还能够保证有机锂溶液的粘度在合理的范围内,从而便于搅拌,使得有机锂溶液能够与钴酸锂充分反应且具有较快的反应速率。当有机锂溶液的浓度小于 $0.1\text{mol/L}$ 时,有机锂溶液与钴酸锂的反应速率较慢,反应时间较长。当有机锂溶液的浓度大于 $2\text{mol/L}$ 时,有机锂溶液的粘度较大,不利于搅拌,反应速率较低,反应不够充分。

[0014] 作为一种可选的实施方式,在本发明实施例中,所述混合的步骤中,所述钴酸锂电池的正极材料与所述有机锂溶液的反应温度为 $20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ ,反应的时间为 $0.5\text{h} \sim 24\text{h}$ 。示例性地,反应温度为 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $30^{\circ}\text{C}$ 、 $40^{\circ}\text{C}$ 、 $50^{\circ}\text{C}$ 、 $60^{\circ}\text{C}$ 等,反应的时间为 $0.5\text{h}$ 、 $5\text{h}$ 、 $10\text{h}$ 、 $15\text{h}$ 、 $20\text{h}$ 、 $24\text{h}$ 等。通过设置合理的反应温度能够控制反应速率在合理的范围内,而且能够提高反应的充分性,以提高回收率。当反应温度低于 $20^{\circ}\text{C}$ 时,反应速率较慢、反应时间较长,而且难以反应完全。当反应温度高于 $60^{\circ}\text{C}$ 时,溶剂挥发速度较快,导致有机锂溶液的浓度发生变化,不易于控制反应过程。通过控制反应时间在合理的范围内,能够提高反应的充分性,有利于提高回收率。当反应时间小于 $0.5\text{h}$ 时,可能会存在反应不充分的情况,从而造成原料的浪费、回收率较低的问题。当反应时间大于 $24\text{h}$ 时,反应时间过长,生产效率较低。

[0015] 作为一种可选的实施方式,在本发明实施例中,所述回收钴的步骤中,所述单质钴和氧化锂的固体混合物与所述水的质量比为 $1:2 \sim 1:50$ 。示例性地,单质钴和氧化锂的固体混合物与水的质量比为 $1:2$ 、 $1:10$ 、 $1:20$ 、 $1:30$ 、 $1:40$ 、 $1:50$ 等。通过合理设置单质钴和氧化锂的固体混合物与水的质量比,一方面能够使得氧化锂与水完全反应,以保证固液分离后的固体为单质钴颗粒,另一方面能够保证产物氢氧化锂的浓度,以便于后续对氢氧化锂的利用,比如,将氢氧化锂溶液作为反应试剂或者将氢氧化锂溶液蒸干以得到氢氧化锂粉末。当单质钴和氧化锂的固体混合物与水的质量比小于 $1:2$ 时,水的量过少,可能会存在部分氧化锂未与水反应的情况,通过固液分离后的固体颗粒中还包含少量的氧化锂,钴的含量不纯。

[0016] 作为一种可选的实施方式,在本发明实施例中,在所述回收单质钴的步骤之后,所述回收方法还包括:

[0017] 回收锂:将所述氢氧化锂的水溶液蒸干,以得到氢氧化锂。

[0018] 通过将氢氧化锂的水溶液蒸干,从而得到氢氧化锂,可以理解的是,氢氧化锂也是碳酸锂正极材料的前驱体,因此,提高了钴酸锂电池正极材料的回收率。

[0019] 作为一种可选的实施方式,在本发明实施例中,在所述回收单质钴的步骤之后,所述回收方法还包括:

[0020] 回收锂:向所述氢氧化锂的水溶液中通入二氧化碳,以得到碳酸锂的水溶液,然后将所述碳酸锂的水溶液蒸干,以得到碳酸锂。

[0021] 通过氢氧化锂的水溶液中通入二氧化碳以得到碳酸锂的水溶液,再通过蒸干得到碳酸锂,可以理解的是,碳酸锂是钴酸锂电池的正极材料的前驱体,因此,能够提高钴酸锂电池正极材料的回收率,此外,碳酸锂相较于氢氧化锂的熔点更高,更利于作为钴酸锂电池的正极材料。

[0022] 作为一种可选的实施方式,在本发明实施例中,所述回收锂的步骤中,所述碳酸锂的水溶液蒸干的温度为 $50^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。示例性地,蒸干的温度为 $50^{\circ}\text{C}$ 、 $100^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ 、 $300^{\circ}\text{C}$ 、 $400^{\circ}\text{C}$ 等。通过设置合理的蒸干温度,能够使得蒸干的时间在合理的范围内,而且对设备的耐热能力要求较低,从而有利于降低生产成本。当蒸干的温度小于 $50^{\circ}\text{C}$ 时,温度过低,蒸干的时间过长,生产效率较低。当蒸干的温度大于 $400^{\circ}\text{C}$ 时,温度过高,从而对设备的耐热能力要求较高,生产成本较高,而且还可能会导致碳酸锂分解,无法获得碳酸锂的情况。

[0023] 相较于现有技术,本发明实施例的有益效果是:

[0024] 采用本实施例提供的一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法,通过将钴酸锂电池的正极材料与有机锂溶液混合搅拌,使得有机锂与钴酸锂发生反应生成单质钴以及氧化锂,然后再将单质钴和氧化锂的固体混合物与水混合,使得氧化锂与水发生反应,生成氢氧化锂,这样,就可以通过固液分离将单质钴和氢氧化锂进行分离,以回收钴酸锂电池的正极材料的前驱体——单质钴。该回收方法易于操作,相较于火法冶金和湿法冶金而言,本申请的方法无需高温处理、无需无机强酸,因此,对设备耐高温以及耐酸性要求低、能耗低,也不会产生污染性气体,减小了对环境的污染。

## 附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,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。

[0026] 图1是本实施例一中废旧钴酸锂粉末和回收后的单质钴粉末的扫描电子显微镜图;

[0027] 图2是本实施例一中回收后的碳酸锂的吸收谱;

[0028] 图3是本实施例二中回收所得的单质钴的X射线衍射图谱;

[0029] 图4是本实施例三中回收所得单质钴的扫描电子显微镜图片和X射线衍射图;

[0030] 图5是本实施例四中回收所得单质钴的扫描电子显微镜图片;

[0031] 图6是本实施例五中回收所得碳酸锂粉末的X射线衍射图。

## 具体实施方式

[0032] 在本发明中,术语“上”、“下”、“左”、“右”、“前”、“后”、“顶”、“底”、“内”、“外”、“中”、“竖直”、“水平”、“横向”、“纵向”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系。这些术语主要是为了更好地描述本发明及其实施例,并非用于限定所指示的装置、元件或组成部分必须具有特定方位,或以特定方位进行构造和操作。

[0033] 并且,上述部分术语除了可以用于表示方位或位置关系以外,还可能用于表示其他含义,例如术语“上”在某些情况下也可能用于表示某种依附关系或连接关系。对于本领域普通技术人员而言,可以根据具体情况理解这些术语在本发明中的具体含义。

[0034] 此外,术语“安装”、“设置”、“设有”、“连接”、“相连”应做广义理解。例如,可以是固定连接,可拆卸连接,或整体式构造;可以是机械连接,或电连接;可以是直接相连,或者是通过中间媒介间接相连,又或者是两个装置、元件或组成部分之间内部的连通。对于本领域普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0035] 此外,术语“第一”、“第二”等主要是用于区分不同的装置、元件或组成部分(具体的种类和构造可能相同也可能不同),并非用于表明或暗示所指示装置、元件或组成部分的相对重要性和数量。除非另有说明,“多个”的含义为两个或两个以上。

[0036] 本申请公开了一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法,该方法包括以下步骤:

[0037] 混合:将钴酸锂电池的正极材料与有机锂溶液混合搅拌以进行反应,然后进行固液分离,以得到单质钴和氧化锂的固体混合物;

[0038] 回收钴:将单质钴和氧化锂的固体混合物与水混合,然后进行固液分离,以得到单质钴和氢氧化锂的水溶液。

[0039] 本申请公开的钴酸锂电池的正极材料的回收方法,通过将钴酸锂电池的正极材料与有机锂溶液混合搅拌,使得有机锂与钴酸锂发生反应生成单质钴以及氧化锂,然后再将单质钴和氧化锂的固体混合物与水混合,使得氧化锂与水发生反应,生成氢氧化锂,这样,就可以通过固液分离将单质钴和氢氧化锂进行分离,以回收钴酸锂电池的正极材料的前驱体——单质钴。该回收方法简单,相较于火法冶金和湿法冶金而言,本申请的方法无需高温处理、无需无机强酸,因此,对设备耐高温以及耐酸性要求低、能耗低,也不会产生污染性气体,减小了对环境的污染。

[0040] 需要说明的是,在混合的步骤中,钴酸锂电池的正极材料为钴酸锂材料。该钴酸锂电池的正极材料可以为废旧钴酸锂电池的正极材料,还可以为在生产过程中产生的正极材料的废片,比如,在正极材料的涂布过程中,由于浆料中的颗粒和气泡的存在,而造成正极极片表面出现颗粒、划痕和气泡等情况从而形成的正极材料的废片,或者,由于在涂布过程中调试机器和更换基材等原因而造成的不符合要求的正极极片均可以称为正极材料的废片。

[0041] 在混合步骤中,钴酸锂电池的正极材料与有机锂溶剂的反应式为:

[0042]  $\text{LiCoO}_2 + \text{Li-A} \rightarrow \text{Co} + \text{Li}_2\text{O} + \text{A}$ ,其中,A为有机锂中与锂配位的官能团。

[0043] 可以理解的是,钴酸锂与有机锂溶液反应的产物除了钴单质、氧化锂外,还包括有机溶剂,该有机溶剂可以用于回收利用,这样,本申请的回收方法不会产生废液等污染物,减小了对环境的污染。

[0044] 为了提高反应速率,可选地,混合的步骤具体包括:

[0045] 将钴酸锂电池的正极材料研磨成粉末；

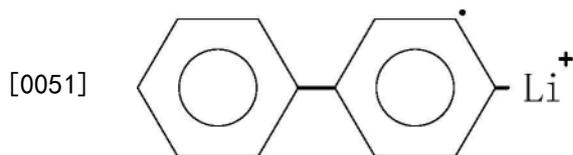
[0046] 将粉末与有机锂溶液混合搅拌以进行反应，然后进行固液分离，以得到单质钴和氧化锂的固体混合物。

[0047] 通过对钴酸锂电池的正极材料研磨成粉末，能够增加与有机锂溶剂的接触面积，以提高反应速率，此外，还能够提高钴酸锂电池的正极材料的反应的充分性，以提高钴酸锂电池的正极材料的回收利用率。

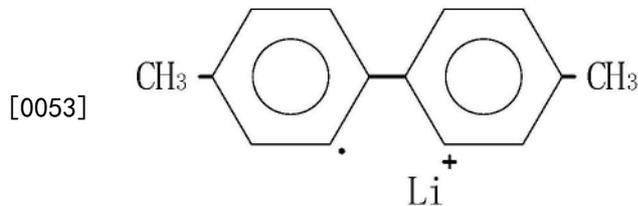
[0048] 可选地，有机锂溶液中的有机锂包括含有稠环芳香烃的锂络合物；有机锂溶液中的溶剂包括：四氢呋喃、乙二醇二甲醚、正己烷中的一种或多种。采用含有稠环芳香烃的锂络合物作为有机锂，其稳定性高同时还具有较高的反应活性。采用四氢呋喃、乙二醇二甲醚、正己烷等作为溶剂，能够充分溶解有机锂，有机锂溶液具有较高的浓度，有利于提高反应速率。可以理解的是，含有稠环芳香烃的锂络合物与钴酸锂反应后的产物中的有机溶剂为稠环芳香烃，其可以进行回收利用，比如，可以与锂反应形成有机锂溶液，从而减少废液排放。

[0049] 进一步地，有机锂包括丁基锂、萘锂、联苯锂、二苯甲酮锂、二甲基联苯锂中的一种或多种。当有机锂为丁基锂、萘锂、联苯锂、二苯甲酮锂、二甲基联苯锂时，有机锂的反应活性较高，以提高反应速率。尤其是联苯锂、萘锂的四氢呋喃溶液或者乙二醇二甲醚溶液，具有更高的反应活性，与碳酸锂的反应速率较快。

[0050] 需要说明的是，联苯锂的化学式为 $C_{12}H_9Li$ ，示例性地，联苯锂的结构式可以为：



[0052] 二甲基联苯锂的化学式为 $C_{14}H_{13}Li$ ，示例性地，二甲基联苯锂的结构式可以为：



[0054] 可选地，有机锂溶液的浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 2\text{mol/L}$ 。示例性地，有机锂溶液的浓度为 $0.1\text{mol/L}$ 、 $0.5\text{mol/L}$ 、 $1\text{mol/L}$ 、 $1.5\text{mol/L}$ 、 $2\text{mol/L}$ 等。通过合理设置有机锂溶液的浓度，一方面能够保证有机锂溶液具有足够的浓度以实现与钴酸锂的快速反应，另一方面还能够保证有机锂溶液的粘度在合理的范围内，从而便于搅拌，使得有机锂溶液能够与钴酸锂充分反应且具有较快的反应速率。当有机锂溶液的浓度小于 $0.1\text{mol/L}$ 时，有机锂溶液与钴酸锂的反应速率较慢，反应时间较长。当有机锂溶液的浓度大于 $2\text{mol/L}$ 时，有机锂溶液的粘度较大，不利于搅拌，反应速率较低，反应不够充分。

[0055] 一些实施例中，混合的步骤中，钴酸锂电池的正极材料与有机锂溶液的反应温度为 $20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ ，反应的时间为 $0.5\text{h} \sim 24\text{h}$ 。示例性地，反应温度为 $20^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 等，反应的时间为 $0.5\text{h}$ 、 $5\text{h}$ 、 $10\text{h}$ 、 $15\text{h}$ 、 $20\text{h}$ 、 $24\text{h}$ 等。通过设置合理的反应温度能够控制反应速率在合理的范围内，而且能够提高反应的充分性，以提高回收率。当反应温度低于 $20^\circ\text{C}$ 时，反应速率较慢、反应时间较长，而且难以反应完全。当反应温度高于 $60^\circ\text{C}$ 时，溶剂挥发速

度较快,导致有机锂溶液的浓度发生变化,不易于控制反应过程。通过控制反应时间在合理的范围内,能够提高反应的充分性,有利于提高回收率。当反应时间小于0.5h时,可能会存在反应不充分的情况,从而造成原料的浪费、回收率较低的问题。当反应时间大于24h时,反应时间过长,生产效率较低。

[0056] 一些实施例中,回收钴的步骤中,单质钴和氧化锂的固体混合物与水的质量比为1:2~1:50。示例性地,单质钴和氧化锂的固体混合物与水的质量比为1:2、1:10、1:20、1:30、1:40、1:50等。通过合理设置单质钴和氧化锂的固体混合物与水的质量比,一方面能够使得氧化锂与水完全反应,以保证固液分离后的固体为单质钴,另一方面能够保证产物氢氧化锂的浓度,以便于后续对氢氧化锂的利用,比如,将氢氧化锂溶液作为反应试剂或者将氢氧化锂溶液蒸干以得到氢氧化锂粉末。当单质钴和氧化锂的固体混合物与水的质量比小于1:2时,水的量过少,可能会存在部分氧化锂未与水反应的情况,通过固液分离后的固体颗粒中还包含少量的氧化锂,钴的含量不纯。

[0057] 一些实施例中,在回收单质钴的步骤之后,回收方法还包括:

[0058] 回收锂:将氢氧化锂的水溶液蒸干,以得到氢氧化锂。

[0059] 通过将氢氧化锂的水溶液蒸干,从而得到氢氧化锂粉末,可以理解的是,氢氧化锂粉末也是碳酸锂正极材料的前驱体,因此,提高了钴酸锂电池正极材料的回收率。

[0060] 另一些实施例中,在回收单质钴的步骤之后,回收方法还包括:

[0061] 回收锂:向氢氧化锂的水溶液中通入二氧化碳,以得到碳酸锂的水溶液,然后将碳酸锂的水溶液蒸干,以得到碳酸锂。

[0062] 通过氢氧化锂的水溶液中通入二氧化碳以得到碳酸锂的水溶液,再通过蒸干得到碳酸锂粉末,可以理解的是,碳酸锂粉末是钴酸锂电池的正极材料的前驱体,因此,能够提高钴酸锂电池正极材料的回收率,此外,碳酸锂相较于氢氧化锂的熔点更高,更利于作为钴酸锂电池的正极材料。

[0063] 可选地,回收锂的步骤中,碳酸锂的水溶液蒸干的温度为50℃~400℃。示例性地,蒸干的温度为50℃、100℃、200℃、300℃、400℃等。通过设置合理的蒸干温度,能够使得蒸干的时间在合理的范围内,而且对设备的耐热能力要求较低,从而有利于降低生产成本。当蒸干的温度小于50℃时,温度过低,蒸干的时间过长,生产效率较低。当蒸干的温度大于400℃时,温度过高,从而对设备的耐热能力要求较高,生产成本较高,而且还可能会导致碳酸锂分解,无法获得碳酸锂的情况。

[0064] 进一步地,碳酸锂的水溶液蒸干的温度为100℃~200℃。示例性地,蒸干的温度为100℃、120℃、150℃、180℃、200℃等。通过进一步设置合理的蒸干温度,能够使得蒸干的时间在合理的范围内,而且对设备的耐热能力要求较低,从而有利于降低生产成本。

[0065] 本申请公开的钴酸锂电池的正极材料的回收方法,在反应过程中无酸性溶液,整个回收过程中所使用的有机溶液可以回收再利用,无废液后处理工序,降低了制造成本且不会造成污染环境。此外,该回收方法的化学反应过程可控性高,可大幅度提升废旧钴酸锂的回收效率,而且回收转化成的单质钴和碳酸锂纯度高,可直接作为反应原材料制备电极材料,无需再次提纯处理,大大降低了材料制备成本。

[0066] 下面将结合实施例和附图对本发明的技术方案作进一步的说明。

[0067] 实施例一

[0068] 本发明实施例一公开了一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法,该回收方法包括以下步骤:

[0069] 混合:将100g拆解废旧钴酸锂电池的正极材料研磨所得的钴酸锂粉末与6L浓度为0.5mol/L的萘锂的四氢呋喃溶液在30℃下混和搅拌6h,然后进行固液分离,得到单质钴和氧化锂的固体混合物以及可重复利用的有机溶液。再对单质钴和氧化锂的固体混合物使用溶剂离心清洗三次并干燥。

[0070] 回收钴:将上述所得单质钴和氧化锂固体混合物与去离子水按照质量比为1:10混合并充分反应,进行固液分离,得到单质钴颗粒和氢氧化锂的水溶液。

[0071] 回收锂:将CO<sub>2</sub>通入氢氧化锂的水溶液在200℃蒸发干燥,即可得到碳酸锂粉末。

[0072] 如图1所示,图1为本实施例一中的废旧钴酸锂粉末和回收后的单质钴粉末的扫描电子显微镜图,其中,图1中的图a为废旧钴酸锂粉末的扫描电子显微镜图,图b为回收后的单质钴粉末的扫描电子显微镜图,由图1可知,废旧钴酸锂的粉末的颗粒尺寸为20μm左右,回收后的单质钴的颗粒尺寸在5μm左右,这是由于钴酸锂粉末与有机锂溶液反应时发生了体积膨胀、破裂而使得回收后的单质钴的颗粒尺寸减小。如图2所示,图2为本实施例一回收后的碳酸锂的吸收谱,由图2可知,回收所得的碳酸锂不含其他杂质,纯度较高。

[0073] 实施例二

[0074] 本发明实施例二公开了一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法,该回收方法包括以下步骤:

[0075] 混合:将100g拆解废旧钴酸锂电池的正极材料研磨所得的钴酸锂粉末与3L浓度为1mol/L的联苯锂的乙二醇二甲醚溶液在30℃下混和搅拌12h,然后进行固液分离,得到单质钴和氧化锂的固体混合物和可重复利用的有机溶液。再对单质钴和氧化锂的固体混合物使用溶剂离心清洗三次并干燥。

[0076] 回收钴:将上述所得单质钴和氧化锂固体混合物与去离子水按照质量比1:20的比例混合并充分反应,进行固液分离,得到单质钴颗粒和氢氧化锂的水溶液。

[0077] 回收锂:将CO<sub>2</sub>通入氢氧化锂的水溶液在250℃蒸发干燥,即可得到碳酸锂粉末。

[0078] 如图3所示,图3为本实施例二中回收所得的单质钴的X射线衍射图谱,由图3可知,所得粉末为纯相的单质钴颗粒。

[0079] 实施例三

[0080] 本发明实施例三公开了一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法,该回收方法包括以下步骤:

[0081] 混合:将100g拆解废旧钴酸锂电池的正极材料研磨所得的钴酸锂粉末球磨后与2L浓度为2mol/L的二苯甲酮锂的乙二醇二甲醚溶液在60℃下混和搅拌0.5h,然后进行固液分离,得到单质钴和氧化锂的固体混合物和可重复利用的有机溶液。再对单质钴和氧化锂的固体混合物颗粒使用溶剂离心清洗三次并干燥。

[0082] 回收钴:将上述所得单质钴和氧化锂固体混合物与去离子水按照质量比为1:50的比例混合并充分反应,进行固液分离,得到单质钴颗粒和氢氧化锂的水溶液。

[0083] 回收锂:将CO<sub>2</sub>通入氢氧化锂的水溶液在100℃蒸发干燥,即可得到碳酸锂粉末。

[0084] 如图4所示,图4中的图a和图b分别为本实施例三回收所得单质钴的扫描电子显微镜图片和X射线衍射图,由图4可知,废旧钴酸锂经过球磨再通过该回收方法生成的单质钴

颗粒的尺寸小于200nm,有利于降低回收反应所需的温度和反应时间,提升回收效率,降低回收成本。由于所得钴颗粒尺寸为纳米级,所以X射线衍射观察不到钴的衍射峰,侧面也印证了所得钴颗粒具有非常小的尺寸。

#### [0085] 实施例四

[0086] 本发明实施例四公开了一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法,该回收方法包括以下步骤:

[0087] 混合:将100g拆解废旧钴酸锂电池的正极材料研磨所得的钴酸锂粉末球磨后与3L浓度为0.1mol/L的二甲基联苯锂的四氢呋喃溶液在20℃下混和搅拌24h,然后进行固液分离,得到单质钴和氧化锂的固体混合物和可重复利用的有机溶液。再对单质钴和氧化锂的固体混合物使用溶剂离心清洗三次并干燥。

[0088] 回收钴:将上述所得单质钴和氧化锂固体混合物与去离子水按照质量比为1:2的比例混合并充分反应,进行固液分离,得到单质钴颗粒和氢氧化锂的水溶液。

[0089] 回收锂:将CO<sub>2</sub>通入氢氧化锂的水溶液在300℃蒸发干燥,即可得到碳酸锂粉末。

[0090] 如图5所示,图5为本实施例四回收所得单质钴的扫描电子显微镜图片,从图中可以看出废旧钴酸锂经过球磨并回收转化后生成的单质钴颗粒尺寸小于200nm。

#### [0091] 实施例五

[0092] 本发明实施例五公开了一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法,该回收方法包括以下步骤:

[0093] 混合:将100g拆解废旧钴酸锂电池的正极材料研磨所得的钴酸锂粉末与2L浓度为1.5mol/L的萘锂的正己烷溶液在40℃下混和搅拌8h,然后进行固液分离,得到单质钴和氧化锂的固体混合物和可重复利用的有机溶液。再对单质钴和氧化锂的固体混合物使用溶剂离心清洗三次并干燥。

[0094] 回收钴:将上述所得单质钴和氧化锂固体混合物与去离子水按照质量比为1:20的比例混合并充分反应,进行固液分离,得到单质钴颗粒和氢氧化锂的水溶液。

[0095] 回收锂:将CO<sub>2</sub>通入氢氧化锂的水溶液在150℃蒸发干燥,即可得到碳酸锂粉末。

[0096] 如图6所示,图6为本实施例五回收所得碳酸锂粉末的X射线衍射图,由图6可知,该碳酸锂粉末不含有其他杂质,为纯相的碳酸锂,可作为原材料直接用于制备其他锂电池电极材料。

#### [0097] 实施例六

[0098] 本发明实施例六公开了一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法,该回收方法与实施例一的回收方法的区别在于:有机锂为二苯甲酮锂,钴酸锂粉末与二苯甲酮锂的四氢呋喃溶液搅拌混合的反应时间为24h。

[0099] 由该实施例可知,有机锂采用萘锂时具有更高的反应活性,反应速率更快,反应时间更短,有利于提高生产效率。

#### [0100] 实施例七

[0101] 本发明实施例七公开了一种钴酸锂电池的正极材料的回收方法,该回收方法与实施例二的回收方法的区别在于:有机锂为二苯甲酮锂,钴酸锂粉末与二苯甲酮锂的乙二醇二甲醚溶液搅拌混合的反应时间为24h。

[0102] 由该实施例可知,有机锂采用联苯锂时具有更高的反应活性,反应速率更快,反应

时间更短,有利于提高生产效率。

[0103] 以上对本发明实施例公开的钴酸锂电池的正极材料的回收方法进行了详细介绍,本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的钴酸锂电池的正极材料的回收方法及其核心思想;同时,对于本领域的一般技术人员,依据本发明的思想,在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处,综上,本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

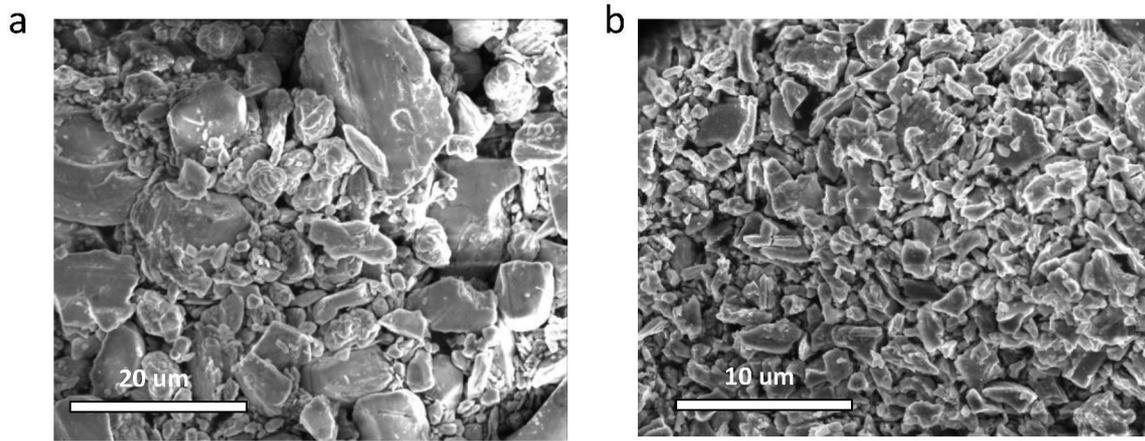


图1

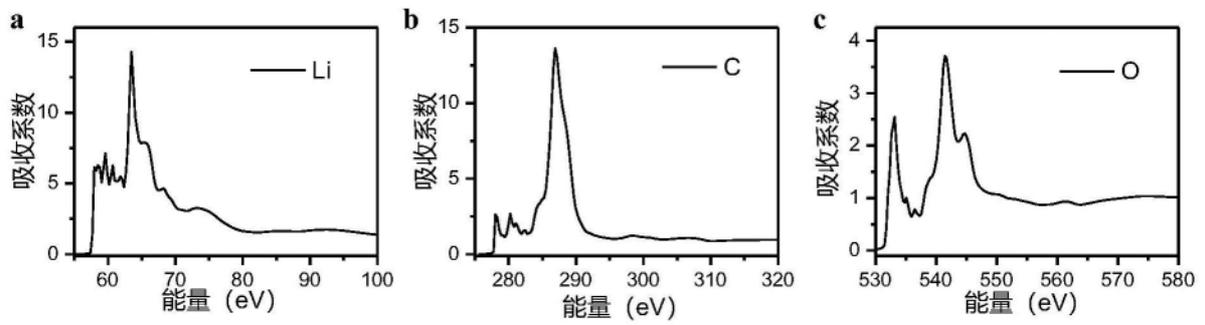


图2

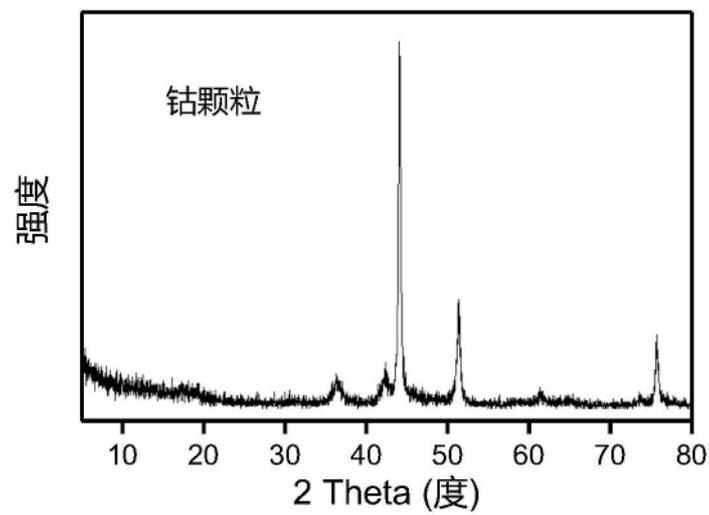


图3

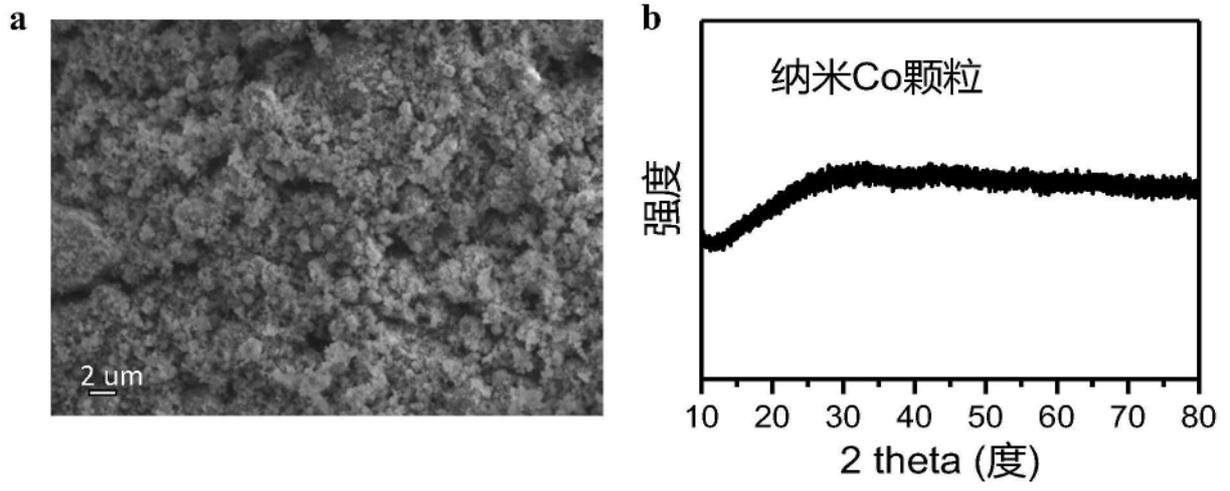


图4

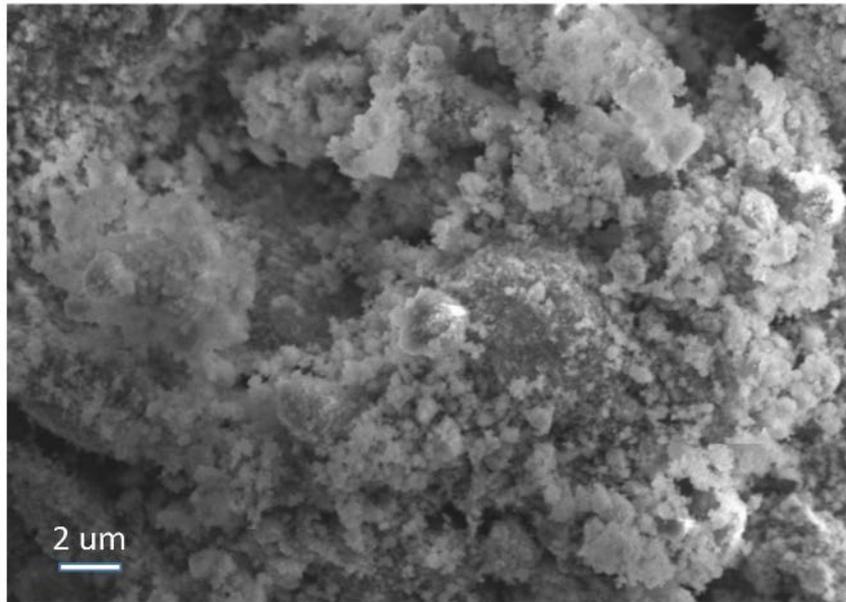


图5

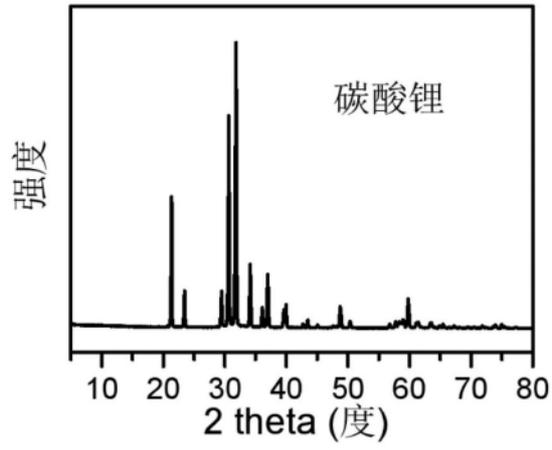


图6