



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114400394 A

(43) 申请公布日 2022.04.26

(21) 申请号 202210051587.3

(22) 申请日 2022.01.17

(71) 申请人 惠州市恒创睿能环保科技有限公司

地址 516000 广东省惠州市惠阳区新圩镇  
新丰村塘口村民小组地段(厂房A、B及  
办公楼)

(72) 发明人 陈志鹏 邱凯伦 李惠祥 林睿

(74) 专利代理机构 北京和信华成知识产权代理

事务所(普通合伙) 11390

代理人 李莹

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,属于废弃锂电池回收领域;正极活性材料中有价金属以离子形式进入液相;另一方面,有机酸分子可与浸出液中金属离子发生螯合反应,生成凝胶螯合物析出,最后经分段加热,分解多余的有机酸,得到再生的正极活性材料。本发明既避免了不必要的分离提纯步骤,同时减少了固废和液废的排放,缩短了工艺流程,具有更高的经济效益,对节能减排和环境保护具有重要意义。

1. 一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,其特征在于,包括以下步骤:  
S1、将正极活性材料、具有螯合作用的有机酸和过氧化氢混合反应后,得到浸出液;  
S2、加热所述浸出液,生成凝胶螯合物;  
S3、将所述凝胶螯合物进行烧结。
2. 根据权利要求1所述一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,其特征在于,步骤S1中,所述有机酸的浓度为 $0.25\sim 4\text{mol/L}$ ,所述过氧化氢的用量为所述有机酸体积的 $0.5\%\sim 3\%$ ,所述有机酸和所述过氧化氢组成液相,所述正极活性材料和液相的用量比为 $(2\sim 15)\text{g/L}$ ,反应温度为 $20\sim 60^\circ\text{C}$ ,反应时间为 $20\sim 60\text{min}$ 。
3. 根据权利要求2所述一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,其特征在于,所述正极活性材料是通过正极片破碎、筛分得到。
4. 根据权利要求3所述一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,其特征在于,步骤S1中所述正极活性材料粒度小于 $74\mu\text{m}$ 。
5. 根据权利要求4所述一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,其特征在于,步骤S1的反应过程中不断搅拌,搅拌速度为 $50\sim 500\text{rpm}$ 。
6. 根据权利要求1所述一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,其特征在于,所述废弃锂电池拆解前置于质量百分数为 $5\%$ 的氯化钠溶液中放电 $24\sim 48\text{h}$ 。
7. 根据权利要求1所述一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,其特征在于,步骤S2中,所述浸出液的加热温度为 $60\sim 90^\circ\text{C}$ ,加热至析出的所述凝胶螯合物体积不再增大。
8. 根据权利要求1所述一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,其特征在于,所述有机酸为葡萄糖酸、柠檬酸和乙二胺四乙酸中的一种。
9. 根据权利要求1所述一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,其特征在于,所述废弃锂电池为钴酸锂电池或NCM三元动力电池。
10. 根据权利要求1所述一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,其特征在于,步骤S3中,所述凝胶螯合物在空气或氧气气氛中,先于 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 焙烧 $2\sim 8\text{h}$ ;再于 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 焙烧时间为 $4\sim 10\text{h}$ 。

## 一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废弃锂电池回收领域,尤其涉及一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法。

### 背景技术

[0002] 锂电池由于不含铅、镉、汞等重金属而常被认为是绿色环保电池,对环境污染小,但其实锂离子电池含镍、锰、砷等多种金属物质,是各类电池中包含毒害性物质最多的电池,具有很强的腐蚀性和污染性,通过与大城市生活垃圾混合填埋,经过大自然的物理化学作用,电池外壳被腐蚀脱落后其内部的金属物质及电解液泄露流出,进入土壤与水体后,对大气、水、土壤造成严重的污染也对资源造成极大的浪费,如Zn、Cd、Mn的氧化物在土壤的长期作用下发生化学反应,生成锌锰酸式盐,由于其溶于水,随液体逐渐渗入地下,从而污染地下饮用水;此外由于金属的迁移累积过程,通过食物链进入人体,其中一些金属物质在人体的某些器官中累积而形成慢性中毒,锂离子电池中含有多种此类金属。

[0003] 锂电池中主要金属包含有钴,铜,锂,铝,铁等物质。锂是构成电池的重要金属物质,属于不可再生资源,电子产品的普及使锂的需要量增加,因此也产生巨大的消耗量,钴(Co)原子序数27,属过渡金属,具有磁性,在国防建设中发挥着重要作用,是制造合金材料和高科技产品重要原料,上世纪80年代回收钴材料开始引起关注,同时由于我国钴资源储存量少,且大部分为贫矿,钴含量低,每年需从国外进口大量的钴产品,如果通过一种可行的技术能从废弃的锂电池中提取锂、钴资源,使其得到再生利用,将具有非常广阔的开发前景与经济效益。

[0004] 当前废弃锂离子电池的资源化方法主要分为火法冶金与湿法冶金两大类,其中火法冶金操作简单、处理量大,但过程中通常伴随着有毒气体产生,导致对环境的二次污染,且能耗较大,生产成本高。与火法冶金相比,湿法冶金具有金属回收率高、能耗低、建设投资少、产品附加值高等优点,因此在废弃锂离子电池工业化应用中有着巨大潜力。

[0005] 常规湿法冶金工艺以无机酸作为浸出剂,具有较强的腐蚀性,对设备要求高,在一定程度上增加了生产成本。废弃锂离子电池中不仅富含众多价组分,同时也含有电解液、重金属等有害物质,从废物利用和环境保护的角度,本发明提出了一种废弃锂离子电池有价组分回收和正极活性材料再生的短流程方法。一般来说,废弃锂离子电池正极活性材料的资源化目标是获得有价金属单质或盐类沉淀,以继续用于新正极活性材料的再合成。常规湿法冶金浸出液中,同为过渡金属的镍、钴、锰离子化学性质非常接近,将其完全从溶液中分离是极为困难的,通常需要伴随着复杂的萃取和沉淀工艺。且过程中浸出液需要经过调节pH、萃取、分步沉淀等步骤,再生流程花费时间过长。因此亟需一种低能耗、短流程、污染小的废气锂电池正极材料再生方法,可适用范围广泛,工业化应用前景广阔。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是解决当前锂电池回收再利用费用昂贵的问题,以及造成的新型环

保问题,提供了一种高效、安全、低成本、环保、能连续回收废弃锂电池的方法,采用的具体方案是:

[0007] 一种锂电池正极材料环保回收再利用的方法,本发明的目的采用以下技术方案实现:

[0008] 一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,包括以下步骤:

[0009] S1、将正极活性材料、具有螯合作用的有机酸和过氧化氢混合反应后,得到浸出液;

[0010] S2、加热浸出液,生成凝胶螯合物;

[0011] S3、将凝胶螯合物进行烧结。

[0012] 优选的,步骤S1中,有机酸的浓度为0.25~4mol/L,过氧化氢的用量为有机酸体积的0.5%~3%,有机酸和过氧化氢组成液相,正极活性材料和液相的用量比为(2~15)g/L,反应温度为20~60℃,反应时间为20~60min。

[0013] 优选的,正极活性材料是通过正极片破碎、筛分得到。通过破碎、筛分,使正极片上的活性材料与铝箔分离。

[0014] 优选的,步骤S1中正极活性材料粒度小于74 $\mu$ m。

[0015] 优选的,步骤S1的反应过程中不断搅拌,搅拌速度为50~500rpm。

[0016] 优选的,废弃锂电池拆解前置于质量百分数为5%的氯化钠溶液中放电24~48h。

[0017] 优选的,步骤S2中,浸出液的加热温度为60~90℃,加热至析出的凝胶螯合物体积不再增大。

[0018] 优选的,有机酸为葡萄糖酸、柠檬酸和乙二胺四乙酸中的一种。

[0019] 优选的,废弃锂电池为钴酸锂电池或NCM三元动力电池。

[0020] 优选的,步骤S3中,凝胶螯合物在空气或氧气气氛中,先于400~600℃焙烧2~8h;再于700~900℃焙烧时间为4~10h。

[0021] 相比现有技术,本发明的有益效果在于:

[0022] 本发明再生方法在有机酸和过氧化氢的作用下,正极活性材料中有价金属以离子形式进入液相;另一方面,有机酸分子可与浸出液中金属离子发生螯合反应,生成凝胶螯合物析出,最后经分段加热,分解多余的有机酸,得到再生的正极活性材料。本发明既避免了不必要的分离提纯步骤,同时减少了固废和液废的排放,缩短了工艺流程,具有更高的经济效益,对节能减排和环境保护具有重要意义。

### 具体实施方式

[0023] 为使本发明解决的技术问题、采用的技术方案和达到的技术效果更加清楚,下面将对本发明实施方式的技术方案作进一步的详细描述,显然,所描述的实施方式仅仅是本发明一部分实施方式,而不是全部的实施方式。基于本发明中的实施方式,本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施方式,都属于本发明保护的范围。

[0024] 实施例1

[0025] 一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,包括以下步骤:

[0026] S1、将粒径小于74 $\mu$ m的正极活性材料、具有螯合作用的葡萄糖酸和过氧化氢混合反应后,得到浸出液;

- [0027] S2、加热浸出液,生成凝胶螯合物;
- [0028] S3、将凝胶螯合物进行烧结。
- [0029] 步骤S1中,葡萄糖酸的浓度为2mol/L,过氧化氢的用量为葡萄糖酸体积的0.5%,正极活性材料和液相的用量比为15g/L,反应温度为60℃,反应时间为60min。
- [0030] 步骤S1的反应过程中不断搅拌,搅拌速度为400rpm。
- [0031] 步骤S2中,浸出液的加热温度为70℃,加热至析出的凝胶螯合物体积不再增大。
- [0032] 废弃锂电池为钴酸锂电池。
- [0033] 步骤S3中,凝胶螯合物在空气或氧气气氛中,先于450℃焙烧2h;再于800℃焙烧时间为5h,得到再生的正极活性材料。
- [0034] 实施例2
- [0035] 一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,包括以下步骤:
- [0036] S1、将粒径小于74um的正极活性材料、具有螯合作用的柠檬酸和过氧化氢混合反应后,得到浸出液;
- [0037] S2、加热浸出液,生成凝胶螯合物;
- [0038] S3、将凝胶螯合物进行烧结。
- [0039] 步骤S1中,柠檬酸的浓度为0.25mol/L,过氧化氢的用量为柠檬酸体积的1.5%,正极活性材料和液相的用量比为10g/L,反应温度为20℃,反应时间为50min。
- [0040] 步骤S1的反应过程中不断搅拌,搅拌速度为500rpm。
- [0041] 步骤S2中,浸出液的加热温度为60℃,加热至析出的凝胶螯合物体积不再增大。
- [0042] 废弃锂电池为钴酸锂电池。
- [0043] 步骤S3中,凝胶螯合物在空气或氧气气氛中,先于400℃焙烧8h;再于900℃焙烧时间为4h,得到再生的正极活性材料。
- [0044] 实施例3
- [0045] 一种废弃锂电池正极材料环保回收再利用的方法,包括以下步骤:
- [0046] S1、将粒径小于74um的正极活性材料、具有螯合作用的乙二胺四乙酸和过氧化氢混合反应后,得到浸出液;
- [0047] S2、加热浸出液,生成凝胶螯合物;
- [0048] S3、将凝胶螯合物进行烧结。
- [0049] 步骤S1中,乙二胺四乙酸的浓度为4mol/L,过氧化氢的用量为乙二胺四乙酸体积的3%,正极活性材料和液相的用量比为2g/L,反应温度为60℃,反应时间为60min。
- [0050] 步骤S1的反应过程中不断搅拌,搅拌速度为50rpm。
- [0051] 步骤S2中,浸出液的加热温度为90℃,加热至析出的凝胶螯合物体积不再增大。
- [0052] 步骤S3中,凝胶螯合物在空气或氧气气氛中,先于600℃焙烧2h;再于700℃焙烧时间为10h,得到再生的正极活性材料。
- [0053] 将实施例1-3中得到的再生正极活性材料、导电剂乙炔黑、有机粘结剂按照质量比8:1:1制成均匀的浆料,采用涂布器将其均匀涂覆在铝箔上,于110℃真空烘箱中干燥24h制成正极片。以金属锂片为负极,1mol/L的LiPF<sub>6</sub>为电解液,组装为CR2025型纽扣电池。
- [0054] 实施例1再生的正极活性材料在1C下的循环性能和库伦效率,首周放电容量达到157.5mAh/g,经过160周循环后可逆容量仍达到137.2mAh/g,容量保持率为87.1%,库伦效

率基本维持 98%以上,再生的正极活性材料具有良好的电化学性能。

[0055] 上述实施方式仅为本发明的部分优选实施方式,不能以此来限定本发明保护的范  
围,本领域的技术人员在本发明的基础上所做的任何非实质性的变化及替换均属于本发明  
所要求保护的范