



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104466292 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201410833979. 0

(22) 申请日 2014. 12. 30

(71) 申请人 兰州理工大学

地址 730050 甘肃省兰州市兰工坪 287 号

(72) 发明人 陈怀敬 王大辉 文豪 赵午祥

曹胜强 黄允文

(74) 专利代理机构 兰州振华专利代理有限责任
公司 62102

代理人 董斌

(51) Int. Cl.

H01M 10/54(2006. 01)

C22B 7/00(2006. 01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

从钴酸锂正极材料的废锂离子电池中回收钴
锂金属的方法

(57) 摘要

从钴酸锂正极材料的废锂离子电池中回收钴
锂金属的方法,其步骤为:将废锂离子电池进行
放电、拆解获得废正极片,废正极片焙烧、水溶解、
过滤获得废钴酸锂粉末;将废钴酸锂粉末与硫酸
氢钠按一定比例混合后焙烧,焙烧产物用水浸出,
然后向溶液中加入碳酸钠溶液后过滤,滤渣中补
充一定量的碳酸锂后将其球磨、压紧、放入电阻炉
中焙烧,重新获得电化学性能良好的钴酸锂正极
材料。滤液用硫酸调整成分并进行结晶处理后获
得的硫酸氢钠能够被再次利用。

1. 从钴酸锂正极材料的废锂离子电池中回收钴锂金属的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

步骤(1):将收集来的以钴酸锂做正极材料的报废锂离子电池在室温下放置于 0.1-1.0mol/L 的氢氧化钠水溶液中进行 1-3h 的放电处理;放电处理后,将报废的锂离子电池进行拆解,获得正极片;收集以钴酸锂做正极材料的锂离子电池制造过程产生的正极边角料、正极残片,获得正极片;

步骤(2):将步骤(1)中获得的正极片按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例 -g/mL 为 1:10-1:15 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 5°C /min 的升温速率使炉温升到 550°C 保温 0.5-1h,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例 -g/mL 为 1:40-1:70 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器搅拌 5-30min,搅拌过程中水的温度为 20-50°C,搅拌速度为 10-200r/min;停止搅拌后,将容器里的混合物用 10-20 目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗 1-3 次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗 1-3 次,获得正极活性物质;

步骤(3):将步骤(2)中获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以 5°C /min 的升温速率使炉温升到 500-700°C 并保温 0.5-3h,获得废钴酸锂粉末;

步骤(4):将步骤(3)得到的废钴酸锂粉末与硫酸氢钠按质量比 -g/g 为 1:0.4-1:2 的比例混合后放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上,然后放入箱式电阻炉中焙烧,以 3-10°C /min 的升温速率使炉温升到 400-650°C 并保温 10-60min;

步骤(5):焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 20-50°C 的水进行浸出,浸出时间 5-30min,固液比 -g/mL 为 1:10-1:50;然后把浸出液升温到 95-98°C,将 1.0-3.0mol/L 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液,然后过滤,洗涤滤渣并干燥,分析滤渣中 Li、Co 的含量,按照锂与钴的摩尔比为 1.05:1 的要求往滤渣补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中充分球磨,球磨时间为 0.5-2h,转速为 200-500r/min,再将其在 0.1-100MPa 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 650-700°C 恒温 2-6h,再升温至 900°C 下保温 10h 后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;

步骤(6):将步骤(5)过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 0.5-1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 0.012-0.015MPa、温度 120-140°C,结晶物在 50-80°C 和 0.2-3h 下干燥获得硫酸氢钠,获得的硫酸氢钠返回步骤(4)中使用。

2. 根据权利要求 1 所述的从钴酸锂正极材料的废锂离子电池中回收钴锂金属的方法,其特征在于步骤(4)中所述的硫酸氢钠为:硫酸氢钠的化工产品或步骤(6)中获得的硫酸氢钠或二者以任意比例混合形成的混合物;

根据权利要求 1 所述的从钴酸锂正极材料的废锂离子电池中回收钴锂金属的方法,其特征在于步骤(4)中所述的废钴酸锂粉末与硫酸氢钠的混合比例为:质量比 -g/g 为 1:0.4-1:2。

3. 根据权利要求 1 所述的从钴酸锂正极材料的废锂离子电池中回收钴锂金属的方法,其特征在于步骤(4)中电阻炉中焙烧的工艺条件为:升温速率为 3-10°C /min,焙烧温度为

400-650℃,保温时间为 10-60min。

4. 根据权利要求 1 所述的从钴酸锂正极材料的废锂离子电池中回收钴锂金属的方法,其特征在于步骤(5)中所述的浸出温度为 20-50℃,浸出时间 5-30min,固液比 -g/mL 为 1:10-1:50。

从钴酸锂正极材料的废锂离子电池中回收钴锂金属的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从钴酸锂正极材料的废锂离子电池中回收钴锂金属的技术。

背景技术

[0002] 锂离子电池是 20 世纪 90 年代迅速发展起来的新一代二次电池,广泛用于小型便携式电子通讯产品和电动交通工具。据统计,2009 年我国锂离子电池产量达 18.7 亿只,2010 年我国锂离子电池的产量达到 26.8 亿只。由于锂离子电池的使用寿命一般为 2-3 年,因此,报废锂离子电池带来的环境污染和资源浪费问题也日益突出,如何合理处置废弃锂离子电池的问题是不容忽视的。对废锂离子电池中 Co、Ni、Mn、Li、Al 和 Cu 等资源的回收再利用,既克服了丢弃方法处置报废锂离子电池对环境造成的污染,同时还使有限的资源得以循环利用,不仅具有重大的经济效益,在环境保护方面也具有重大的意义。

[0003] 锂离子电池采用的正极材料是制造锂离子电池的关键材料之一,在锂离子电池中占据核心地位。目前已产业化应用的正极材料主要有钴酸锂 (LiCoO_2)、锰酸锂 (LiMn_2O_4)、镍钴锰酸锂 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 三元材料和磷酸铁锂 (LiFePO_4),其中,钴酸锂仍是主流使用的正极材料,应用于高端电子产品用小型高能量密度锂离子电池领域。

[0004] 已经公开报道的从采用钴酸锂做为正极材料的废锂离子电池中回收有价金属的方法主要有,Zhang P W 等在《Hydrometallurgy》Vol. 47 No. 2-3, 1998, 259-271 中报道了采用盐酸浸出锂离子电池正极废料,再经萃取、沉淀等操作获得硫酸钴和碳酸锂。吴芳在《中国有色金属学报》Vol. 14 No. 4, 2004, 697-701 中报道了废锂离子电池中获得的正极废料采用在高温下用硫酸和双氧水酸浸出,再经过萃取、沉淀操作获得硫酸钴和碳酸锂。Myoung J 等在《Journal of Power Sources》Vol. 112, 2002, 639-642 中报道了用热硝酸溶解废锂离子电池中获得的正极废料,然后经过电沉积操作、低温煅烧后获得 Co_3O_4 。专利 [CN201210491084] 报道了一种从废旧锂离子电池中制取 Co_3O_4 的方法,将报废锂离子电池正极浸渍在有机溶剂中,使正极粉体材料和铝箔集流体分离开,再向正极粉体材料中添加含氟有机物后焙烧,得到 Co_3O_4 材料。专利 [CN201210167969] 报道了一种高效强化浸出废弃锂离子电池中金属的方法,通过在稀酸溶液中加入钴酸锂粉末,控制固液比并加入硫酸亚铁,通直流电压,提高了钴酸锂的浸出效率。专利 [CN201180048492] 报道了一种用于回收 Li 离子的方法,通过引入一种或多种环硅氧烷,以使锂离子形成一种或多种环硅氧烷-Li 离子配合物,再将含有环硅氧烷-Li 离子配合物的有机相与水相分离。专利 [CN201010523257] 报道了一种从废旧锂离子电池及废旧极片中回收锂的方法,通过用酸和还原剂将其浸出,并用化学法除去浸出液中的铁、铜、铝等杂质,再用氟盐沉淀浸出液中的锂,得氟化锂产品。专利 [CN200910117702] 报道了通过将废 LiCoO_2 粉末与碱金属钠和钾的盐混合后于较高的温度下焙烧,焙烧产物用水浸出,浸出液经沉钴和沉锂操作获得草酸钴和碳酸锂。专利 [CN200910093727] 报道了一种利用废旧锂离子电池回收制备钴酸锂的方法,通过将废旧锂离子电池消电、拆分、粉碎、NMP 处理、煅烧,得到废旧 LiCoO_2 材料,然后将 LiCoO_2 材料与天然有机酸和双氧水混合后球磨,并得到 Li^+ 、 Co^{2+} 的溶液,在溶液中滴加

氨水制备干凝胶并二次煅烧得到钴酸锂电极材料。专利 [CN200910039217] 公开了一种废旧锂离子电池阴极材料的回收与再生的方法,通过将废旧锂离子电池阴极废料进行破碎、研磨、除铝、酸浸、萃铜、化学除杂、沉淀、加入锂源二次高温焙烧操作,实现阴极材料再生。专利 [CN200810028730] 公开了一种从废旧锂离子电池中回收、制备钴酸锂的方法。通过将废旧锂离子电池正极片粉碎、筛分后,获得废钴酸锂;在恒温电阻炉中除去粘结剂、导电剂乙炔黑,配入适当比例的碳酸锂,于马弗炉中高温烧结合成具有活性的钴酸锂电池材料。专利 [CN200710057623] 公开了一种废旧锂离子电池正极材料钴酸锂活化工艺。将废旧锂离子电池正极材料在高温下去除粘结剂 PVDF,在高温下煅烧钴酸锂,使失效钴酸锂产生结晶反应,重新具备层状结构。专利 [CN200510018601] 报道了一种从废旧锂离子电池的正极材料钴酸锂中分离回收钴的方法。废旧锂离子电池进行物理拆解、煅烧、有机溶剂浸泡后,得到废钴酸锂,将废钴酸锂置于酸性条件下用 H_2O_2 或 $Na_2S_2O_3$ 作为还原剂,溶解得到含有 Co^{2+} 和 Li^+ 的溶液,再以 NaOH 溶液为沉淀剂,将溶液中的 Co^{2+} 离子转化成 $Co(OH)_2$ 沉淀。专利 [CN200510015078] 公开了一种从报废的锂离子电池中回收制备 Li_xCoO_2 的方法。将废旧锂离子电池正极材料剪成小碎片并浸泡在 N-甲基-2-吡咯烷酮液体中,分离获得活性物质 Li_xCoO_2 黑色粉末,再将黑色粉末分散于硝酸溶液或盐酸溶液中,再经过滤、沉淀操作,得到蓝色沉淀,沉淀物在高温下焙烧,得到 Li_xCoO_2 粉体。

[0005] 目前已经报道的从以钴酸锂做为正极材料的废旧锂离子电池中回收有价金属的方法中采用硫酸加双氧水、硫代硫酸钠、盐酸、硝酸溶解废 $LiCoO_2$,浸出过程中不可避免地产生含酸气体、 Cl_2 或 NO_x 废气,回收过程对环境造成了严重的二次污染。此外,浸出液的后续处理工序多、流程长导致回收成本高;浸出过程为了提高金属回收率和缩短浸出时间又都采用了较高的酸浓度和浸出温度,这对浸出设备防腐的要求很高。采用废 $LiCoO_2$ 粉末与碱金属钠和钾的盐混合后焙烧的方法,存在着焙烧过程中碱金属钠和钾的盐用量大、回收过程中沉淀剂草酸盐用量多,导致回收成本高的缺点;采用废 $LiCoO_2$ 材料与天然有机酸和双氧水混合后球磨技术,存在回收过程容易使球磨设备受到腐蚀并引入杂质的缺点。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种从钴酸锂正极材料的废旧锂离子电池中回收钴锂金属的方法。

[0007] 本发明是从钴酸锂正极材料的废旧锂离子电池中回收钴锂金属的方法,其步骤为:

步骤(1):将收集来的以钴酸锂做正极材料的报废锂离子电池在室温下放置于 0.1-1.0mol/L 的氢氧化钠水溶液中进行 1-3h 的放电处理;放电处理后,将报废的锂离子电池进行拆解,获得正极片;收集以钴酸锂做正极材料的锂离子电池制造过程产生的正极边角料、正极残片,获得正极片;

步骤(2):将步骤(1)中获得的正极片按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例 -g/mL 为 1:10-1:15 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 $5^{\circ}C/min$ 的升温速率使炉温升到 $550^{\circ}C$ 保温 0.5-1h,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例 -g/mL 为 1:40-1:70 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器搅拌 5-30min,搅拌过程中水的温度为 $20-50^{\circ}C$,搅拌速度为 10-200r/min;停止搅拌后,将容器里的混合物用 10-20 目的筛网进行筛分,筛上

物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗 1-3 次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗 1-3 次,获得正极活性物质;

步骤(3):将步骤(2)中获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 $500\text{--}700^{\circ}\text{C}$ 并保温 0.5-3h,获得废钴酸锂粉末;

步骤(4):将步骤(3)得到的废钴酸锂粉末与硫酸氢钠按质量比 $-\text{g}/\text{g}$ 为 $1:0.4\text{--}1:2$ 的比例混合后放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上,然后放入箱式电阻炉中焙烧,以 $3\text{--}10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 $400\text{--}650^{\circ}\text{C}$ 并保温 10-60min;

步骤(5):焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 $20\text{--}50^{\circ}\text{C}$ 的水进行浸出,浸出时间 5-30min,固液比 $-\text{g}/\text{mL}$ 为 $1:10\text{--}1:50$;然后把浸出液升温到 $95\text{--}98^{\circ}\text{C}$,将 $1.0\text{--}3.0\text{mol}/\text{L}$ 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液,然后过滤,洗涤滤渣并干燥,分析滤渣中 Li、Co 的含量,按照锂与钴的摩尔比为 $1.05:1$ 的要求往滤渣补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中充分球磨,球磨时间为 0.5-2h,转速为 $200\text{--}500\text{r}/\text{min}$,再将其在 $0.1\text{--}100\text{MPa}$ 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 $650\text{--}700^{\circ}\text{C}$ 恒温 2-6h,再升温至 900°C 下保温 10h 后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;

步骤(6):将步骤(5)过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 $0.5\text{--}1.0$,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 $0.012\text{--}0.015\text{MPa}$ 、温度 $120\text{--}140^{\circ}\text{C}$,结晶物在 $50\text{--}80^{\circ}\text{C}$ 和 0.2-3h 下干燥获得硫酸氢钠,获得的硫酸氢钠返回步骤(4)中使用。

[0008] 本发明与现有技术比较具有工艺流程短、回收成本低、易操作、对设备防腐要求低、金属钴和锂回收率高、处理过程中不产生二次污染的优点。

具体实施方式

[0009] 本发明是从钴酸锂正极材料的废锂离子电池中回收钴锂金属的方法,其步骤为:

步骤(1):将收集来的以钴酸锂做正极材料的报废锂离子电池在室温下放置于 $0.1\text{--}1.0\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠水溶液中进行 1-3h 的放电处理;放电处理后,将报废的锂离子电池进行拆解,获得正极片;收集以钴酸锂做正极材料的锂离子电池制造过程产生的正极边角料、正极残片,获得正极片;

步骤(2):将步骤(1)中获得的正极片按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例 $-\text{g}/\text{mL}$ 为 $1:10\text{--}1:15$ 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 550°C 保温 0.5-1h,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例 $-\text{g}/\text{mL}$ 为 $1:40\text{--}1:70$ 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器搅拌 5-30min,搅拌过程中水的温度为 $20\text{--}50^{\circ}\text{C}$,搅拌速度为 $10\text{--}200\text{r}/\text{min}$;停止搅拌后,将容器里的混合物用 10-20 目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗 1-3 次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗 1-3 次,获得正极活性物质;

步骤(3):将步骤(2)中获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 $500\text{--}700^{\circ}\text{C}$ 并保温 0.5-3h,获得废钴酸锂粉末;

步骤(4):将步骤(3)得到的废钴酸锂粉末与硫酸氢钠按质量比 $-\text{g}/\text{g}$ 为 $1:0.4\text{--}1:2$ 的

比例混合后放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上,然后放入箱式电阻炉中焙烧,以 $3-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 $400-650^{\circ}\text{C}$ 并保温 $10-60\text{min}$;

步骤(5):焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 $20-50^{\circ}\text{C}$ 的水进行浸出,浸出时间 $5-30\text{min}$,固液比 $-\text{g}/\text{mL}$ 为 $1:10-1:50$;然后把浸出液升温到 $95-98^{\circ}\text{C}$,将 $1.0-3.0\text{mol}/\text{L}$ 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液,然后过滤,洗涤滤渣并干燥,分析滤渣中 Li 、 Co 的含量,按照锂与钴的摩尔比为 $1.05:1$ 的要求往滤渣补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中充分球磨,球磨时间为 $0.5-2\text{h}$,转速为 $200-500\text{r}/\text{min}$,再将其在 $0.1-100\text{MPa}$ 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 $650-700^{\circ}\text{C}$ 恒温 $2-6\text{h}$,再升温至 900°C 下保温 10h 后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;

步骤(6):将步骤(5)过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 $0.5-1.0$,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 $0.012-0.015\text{MPa}$ 、温度 $120-140^{\circ}\text{C}$,结晶物在 $50-80^{\circ}\text{C}$ 和 $0.2-3\text{h}$ 下干燥获得硫酸氢钠,获得的硫酸氢钠返回步骤(4)中使用。

[0010] 根据以上所述的方法,步骤(4)中所述的硫酸氢钠为:硫酸氢钠的化工产品或步骤(6)中获得的硫酸氢钠或二者以任意比例混合形成的混合物;

根据以上所述的方法,步骤(4)中所述的废钴酸锂粉末与硫酸氢钠的混合比例为:质量比 $-\text{g}/\text{g}$ 为 $1:0.4-1:2$ 。

[0011] 根据以上所述的方法,步骤(4)中电阻炉中焙烧的工艺条件为:升温速率为 $3-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,焙烧温度为 $400-650^{\circ}\text{C}$,保温时间为 $10-60\text{min}$ 。

[0012] 根据以上所述的方法,步骤(5)中所述的浸出温度为 $20-50^{\circ}\text{C}$,浸出时间 $5-30\text{min}$,固液比 $-\text{g}/\text{mL}$ 为 $1:10-1:50$ 。

[0013] 实施例 1:

收集以钴酸锂做正极材料的报废锂离子电池,在室温下放置于 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠水溶液中进行 2h 的放电处理;放电处理后,将报废的锂离子电池进行拆解,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例 (g/mL) 为 $1:15$ 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 550°C 并保温 20min ,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例 (g/mL) 为 $1:50$ 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以 $50\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速度搅拌 20min ,搅拌过程中水的温度为 30°C ;停止搅拌后,将容器里的混合物用 10 目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗 3 次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗 3 次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 600°C 并保温 30min ,获得废钴酸锂粉末;将废钴酸锂粉末与购买的硫酸氢钠化工产品按质量比 (g/g) 为 $1:1.41$ 的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 600°C 并保温 30min ;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 50°C 的水以固液比 (g/mL) 为 $1:20$ 浸出 30min ;然后把浸出液升温到 98°C ,将 $3.0\text{mol}/\text{L}$ 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中 Li 、 Co 的含量,按照锂与钴

的摩尔比为 1.05:1 的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以 400r/min 的速度充分球磨 2h,再将其在 10MPa 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 650℃恒温 6h,再升温至 900℃保温 10h 后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 0.015MPa、温度 120℃,结晶物在 80℃以及 2h 下干燥获得硫酸氢钠。

[0014] 实施例 2

收集以钴酸锂做正极材料的报废锂离子电池,在室温下放置于 1.0mol/L 的氢氧化钠水溶液中进行 2h 的放电处理;放电处理后,将报废的锂离子电池进行拆解,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例 (g/mL) 为 1:15 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 550℃并保温 30min,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例 (g/mL) 为 1:50 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以 50r/min 的搅拌速度搅拌 20min,搅拌过程中水的温度为 30℃;停止搅拌后,将容器里的混合物用 10 目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗 3 次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗 3 次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 600℃并保温 30min,获得废钴酸锂粉末;将回收处理得到的钴酸锂粉末与购买的硫酸氢钠化工产品按质量比 (g/g) 为 1:1.41 的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 550℃并保温 30min;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 50℃的水以固液比 (g/mL) 为 1:20 浸出 30min;然后把浸出液升温到 98℃,将 3.0mol/L 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中 Li、Co 的含量,按照锂与钴的摩尔比为 1.05:1 的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以 400r/min 的速度充分球磨 2h,再将其在 10MPa 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 650℃恒温 6h,再升温至 900℃保温 10h 后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 0.015MPa、温度 120℃,结晶物在 80℃以及 2h 下干燥获得硫酸氢钠。

[0015] 实施例 3

收集以钴酸锂做正极材料的锂离子电池制造过程产生的正极边角料、正极残片,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例 (g/mL) 为 1:15 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 550℃并保温 30min,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例 (g/mL) 为 1:50 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以 50r/min 的搅拌速度搅拌 20min,搅拌过程中水的温度为 30℃;停止搅拌后,将容器里的混合物用 10 目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗 3 次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗 3 次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以 5℃/min 的升温

速率使炉温升到 600℃并保温 30min,获得废钴酸锂粉末;将回收处理得到的钴酸锂粉末与购买的硫酸氢钠化工产品按质量比(g/g)为 1:1.41 的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 500℃并保温 30min;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 50℃的水以固液比(g/mL)为 1:20 浸出 30min;然后把浸出液升温到 98℃,将 3.0mol/L 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中 Li、Co 的含量,按照锂与钴的摩尔比为 1.05:1 的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以 400r/min 的速度充分球磨 2h,再将其在 10MPa 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 650℃恒温 6h,再升温至 900℃保温 10h 后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 0.015MPa、温度 120℃,结晶物在 80℃以及 2h 下干燥获得硫酸氢钠。

[0016] 实施例 4

收集以钴酸锂做正极材料的锂离子电池制造过程产生的正极边角料、正极残片,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例(g/mL)为 1:15 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 550℃并保温 30min,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例(g/mL)为 1:50 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以 50r/min 的搅拌速度搅拌 20min,搅拌过程中水的温度为 30℃;停止搅拌后,将容器里的混合物用 10 目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗 3 次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗 3 次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 600℃并保温 30min,获得废钴酸锂粉末;将回收处理得到的钴酸锂粉末与购买的硫酸氢钠化工产品按质量比(g/g)为 1:1.41 的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 450℃并保温 30min;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 50℃的水以固液比(g/mL)为 1:20 浸出 30min;然后把浸出液升温到 98℃,将 3.0mol/L 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中 Li、Co 的含量,按照锂与钴的摩尔比为 1.05:1 的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以 400r/min 的速度充分球磨 2h,再将其在 10MPa 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 650℃恒温 6h,再升温至 900℃保温 10h 后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 0.015MPa、温度 120℃,结晶物在 80℃以及 2h 下干燥获得硫酸氢钠。

[0017] 实施例 5

收集以钴酸锂做正极材料的锂离子电池制造过程产生的正极边角料、正极残片,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例(g/mL)为 1:15 的比例将正极片装入陶

瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 550°C 并保温 30min,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例 (g/mL) 为 1:50 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以 $50\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速度搅拌 20min,搅拌过程中水的温度为 30°C ;停止搅拌后,将容器里的混合物用 10 目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗 3 次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗 3 次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 600°C 并保温 30min,获得废钴酸锂粉末;将回收处理得到的钴酸锂粉末与本发明步骤 (6) 中获得的硫酸氢钠按质量比 (g/g) 为 1:0.99 的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 600°C 并保温 30min;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 50°C 的水以固液比 (g/mL) 为 1:20 浸出 30min;然后把浸出液升温到 98°C ,将 $3.0\text{mol}/\text{L}$ 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中 Li、Co 的含量,按照锂与钴的摩尔比为 1.05:1 的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以 $400\text{r}/\text{min}$ 的速度充分球磨 2h,再将其在 10MPa 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 650°C 恒温 6h,再升温至 900°C 保温 10h 后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 0.015MPa 、温度 120°C ,结晶物在 80°C 以及 2h 下干燥获得硫酸氢钠。

实施例 6

收集以钴酸锂做正极材料的锂离子电池制造过程产生的正极边角料、正极残片,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例 (g/mL) 为 1:15 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 550°C 并保温 30min,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例 (g/mL) 为 1:50 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以 $50\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速度搅拌 20min,搅拌过程中水的温度为 30°C ;停止搅拌后,将容器里的混合物用 10 目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗 3 次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗 3 次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 600°C 并保温 30min,获得废钴酸锂粉末;将回收处理得到的钴酸锂粉末与本发明步骤 (6) 中获得的硫酸氢钠按质量比 (g/g) 为 1:0.99 的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使炉温升到 550°C 并保温 30min;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 50°C 的水以固液比 (g/mL) 为 1:20 浸出 30min;然后把浸出液升温到 98°C ,将 $3.0\text{mol}/\text{L}$ 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中 Li、Co 的含量,按照锂与钴的摩尔比为 1.05:1 的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以 $400\text{r}/\text{min}$ 的速度充分球磨 2h,再将其在 10MPa 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 650°C 恒温 6h,再升温至 900°C 保温 10h 后缓慢

冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 0.015MPa、温度 120℃,结晶物在 80℃以及 2h 下干燥获得硫酸氢钠。

[0018] 实施例 7

收集以钴酸锂做正极材料的报废锂离子电池,在室温下放置于 1.0mol/L 的氢氧化钠水溶液中进行 2h 的放电处理;放电处理后,将报废的锂离子电池进行拆解,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例 (g/mL) 为 1:15 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 550℃并保温 30min,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例 (g/mL) 为 1:50 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以 50r/min 的搅拌速度搅拌 20min,搅拌过程中水的温度为 30℃;停止搅拌后,将容器里的混合物用 10 目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗 3 次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗 3 次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 600℃并保温 30min,获得废钴酸锂粉末;将回收处理得到的钴酸锂粉末与本发明步骤 (6) 中获得的硫酸氢钠按质量比 (g/g) 为 1:0.99 的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 500℃并保温 30min;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 50℃的水以固液比 (g/mL) 为 1:20 浸出 30min;然后把浸出液升温到 98℃,将 3.0mol/L 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中 Li、Co 的含量,按照锂与钴的摩尔比为 1.05:1 的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以 400r/min 的速度充分球磨 2h,再将其在 10MPa 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 650℃恒温 6h,再升温至 900℃保温 10h 后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 0.015MPa、温度 120℃,结晶物在 80℃以及 2h 下干燥获得硫酸氢钠。

[0019] 实施例 8

收集以钴酸锂做正极材料的报废锂离子电池,在室温下放置于 1.0mol/L 的氢氧化钠水溶液中进行 2h 的放电处理;放电处理后,将报废的锂离子电池进行拆解,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例 (g/mL) 为 1:15 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 550℃并保温 30min,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例 (g/mL) 为 1:50 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以 50r/min 的搅拌速度搅拌 20min,搅拌过程中水的温度为 30℃;停止搅拌后,将容器里的混合物用 10 目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗 3 次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗 3 次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 600℃并保温 30min,获得废钴酸锂粉末;将回收处理得到的钴酸锂粉末与本发明步骤

(6) 中获得的硫酸氢钠按质量比 (g/g) 为 1:0.99 的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以 5°C/min 的升温速率使炉温升到 400°C 并保温 30min;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 50°C 的水以固液比 (g/mL) 为 1:20 浸出 30min;然后把浸出液升温到 98°C,将 3.0mol/L 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中 Li、Co 的含量,按照锂与钴的摩尔比为 1.05:1 的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以 400r/min 的速度充分球磨 2h,再将其在 10MPa 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 650°C 恒温 6h,再升温至 900°C 保温 10h 后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 0.015MPa、温度 120°C,结晶物在 80°C 以及 2h 下干燥获得硫酸氢钠。

[0020] 实施例 9

收集以钴酸锂做正极材料的报废锂离子电池,在室温下放置于 1.0mol/L 的氢氧化钠水溶液中进行 2h 的放电处理;放电处理后,将报废的锂离子电池进行拆解,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例 (g/mL) 为 1:15 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 5°C/min 的升温速率使炉温升到 550°C 并保温 30min,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例 (g/mL) 为 1:50 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以 50r/min 的搅拌速度搅拌 20min,搅拌过程中水的温度为 30°C;停止搅拌后,将容器里的混合物用 10 目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗 3 次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗 3 次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以 5°C/min 的升温速率使炉温升到 600°C 并保温 30min,获得废钴酸锂粉末;将回收处理得到的钴酸锂粉末与购买的硫酸氢钠化工产品按质量比 (g/g) 为 1:2 的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以 5°C/min 的升温速率使炉温升到 600°C 并保温 30min;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 50°C 的水以固液比 (g/mL) 为 1:20 浸出 30min;然后把浸出液升温到 98°C,将 3.0mol/L 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中 Li、Co 的含量,按照锂与钴的摩尔比为 1.05:1 的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以 400r/min 的速度充分球磨 2h,再将其在 10MPa 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 650°C 恒温 6h,再升温至 900°C 保温 10h 后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 0.015MPa、温度 120°C,结晶物在 80°C 以及 2h 下干燥获得硫酸氢钠。

[0021] 实施例 10

收集以钴酸锂做正极材料的报废锂离子电池,在室温下放置于 1.0mol/L 的氢氧化钠水溶液中进行 2h 的放电处理;放电处理后,将报废的锂离子电池进行拆解,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例 (g/mL) 为 1:15 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 5°C/min 的升温速率使炉温升到 550°C 并保温 30min,

然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例(g/mL)为1:50将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以50r/min的搅拌速度搅拌20min,搅拌过程中水的温度为30℃;停止搅拌后,将容器里的混合物用10目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗3次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗3次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以5℃/min的升温速率使炉温升到600℃并保温30min,获得废钴酸锂粉末;将回收处理得到的钴酸锂粉末与购买的硫酸氢钠化工产品按质量比(g/g)为1:0.4的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以5℃/min的升温速率使炉温升到600℃并保温20min;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用40℃的水以固液比(g/mL)为1:20浸出30min;然后把浸出液升温到95℃,将3.0mol/L的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中Li、Co的含量,按照锂与钴的摩尔比为1.05:1的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以400r/min的速度充分球磨2h,再将其在10MPa的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于650℃恒温6h,再升温至900℃保温10h后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过500目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的pH值为1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度0.015MPa、温度120℃,结晶物在80℃以及2h下干燥获得硫酸氢钠。

[0022] 实施例 11

收集以钴酸锂做正极材料的锂离子电池制造过程产生的正极边角料、正极残片,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例(g/mL)为1:15的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以5℃/min的升温速率使炉温升到550℃并保温30min,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例(g/mL)为1:50将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以50r/min的搅拌速度搅拌20min,搅拌过程中水的温度为30℃;停止搅拌后,将容器里的混合物用10目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗3次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗3次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以5℃/min的升温速率使炉温升到600℃并保温30min,获得废钴酸锂粉末;将回收处理得到的钴酸锂粉末与本发明步骤(6)中获得的硫酸氢钠按质量比(g/g)为1:1.41的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以5℃/min的升温速率使炉温升到600℃并保温20min;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用50℃的水以固液比(g/mL)为1:20浸出30min;然后把浸出液升温到98℃,将1.0mol/L的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中Li、Co的含量,按照锂与钴的摩尔比为1.05:1的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以400r/min的速度充分球磨2h,再将其在10MPa的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于650℃恒温6h,再升温至900℃保温10h后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过500目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的pH值为1.0,然后在蒸发结

晶器中结晶,结晶控制条件为真空度0.015MPa、温度120℃,结晶物在80℃以及2h下干燥获得硫酸氢钠。

[0023] 实施例 12

收集以钴酸锂做正极材料的锂离子电池制造过程产生的正极边角料、正极残片,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例(g/mL)为1:15的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以5℃/min的升温速率使炉温升到550℃并保温30min,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例(g/mL)为1:50将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以50r/min的搅拌速度搅拌20min,搅拌过程中水的温度为30℃;停止搅拌后,将容器里的混合物用10目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗3次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗3次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以5℃/min的升温速率使炉温升到600℃并保温30min,获得废钴酸锂粉末;将回收处理得到的钴酸锂粉末与购买的硫酸氢钠化工产品按质量比(g/g)为1:1.41的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以5℃/min的升温速率使炉温升到550℃并保温20min;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用50℃的水以固液比(g/mL)为1:20浸出30min;然后把浸出液升温到98℃,将1.0mol/L的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中Li、Co的含量,按照锂与钴的摩尔比为1.05:1的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以400r/min的速度充分球磨2h,再将其在10MPa的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于650℃恒温6h,再升温至900℃保温10h后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过500目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的pH值为1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度0.015MPa、温度120℃,结晶物在80℃以及2h下干燥获得硫酸氢钠。

[0024] 实施例 13

收集以钴酸锂做正极材料的报废锂离子电池,在室温下放置于1.0mol/L的氢氧化钠水溶液中进行2h的放电处理;放电处理后,将报废的锂离子电池进行拆解,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例(g/mL)为1:15的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以5℃/min的升温速率使炉温升到550℃并保温30min,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例(g/mL)为1:50将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以50r/min的搅拌速度搅拌20min,搅拌过程中水的温度为30℃;停止搅拌后,将容器里的混合物用10目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗3次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗3次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以5℃/min的升温速率使炉温升到600℃并保温30min,获得废钴酸锂粉末;将回收处理得到的钴酸锂粉末与本发明步骤(6)中获得的硫酸氢钠按质量比(g/g)为1:1.41的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以5℃/min的

升温速率使炉温升到 500℃并保温 30min;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 50℃的水以固液比(g/mL)为 1:20 浸出 20min;然后把浸出液升温到 98℃,将 1.0mol/L 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中 Li、Co 的含量,按照锂与钴的摩尔比为 1.05:1 的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以 400r/min 的速度充分球磨 2h,再将其在 10MPa 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 650℃恒温 6h,再升温至 900℃保温 10h 后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 0.015MPa、温度 120℃,结晶物在 80℃以及 2h 下干燥获得硫酸氢钠。

[0025] 实施例 14

收集以钴酸锂做正极材料的报废锂离子电池,在室温下放置于 1.0mol/L 的氢氧化钠水溶液中进行 2h 的放电处理;放电处理后,将报废的锂离子电池进行拆解,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例(g/mL)为 1:15 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 550℃并保温 30min,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例(g/mL)为 1:50 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以 50r/min 的搅拌速度搅拌 20min,搅拌过程中水的温度为 30℃;停止搅拌后,将容器里的混合物用 10 目的筛网进行筛分,筛上物为铝箔,筛下物为含有正极活性物质的溶液;铝箔用水清洗 3 次,经自然干燥获得铝箔;筛下物进行抽滤,滤上物用水清洗 3 次,获得正极活性物质;将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 600℃并保温 30min,获得废钴酸锂粉末;将回收处理得到的钴酸锂粉末与本发明步骤(6)中获得的硫酸氢钠按质量比(g/g)为 1:1.41 的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀,然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 600℃并保温 30min;焙烧结束后,将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 50℃的水以固液比(g/mL)为 1:40 浸出 30min;然后把浸出液升温到 98℃,将 1.0mol/L 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,分析沉淀物中 Li、Co 的含量,按照锂与钴的摩尔比为 1.05:1 的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂,然后在行星式球磨机中以 400r/min 的速度充分球磨 2h,再将其在 10MPa 的压力下压紧,放入干净的陶瓷坩埚中,在空气气氛中于 650℃恒温 6h,再升温至 900℃保温 10h 后缓慢冷却至室温,烧制后的样品粉碎、研磨,过 500 目筛,获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料;将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 1.0,然后在蒸发结晶器中结晶,结晶控制条件为真空度 0.015MPa、温度 120℃,结晶物在 80℃以及 2h 下干燥获得硫酸氢钠。

[0026] 实施例 15

收集以钴酸锂做正极材料的报废锂离子电池,在室温下放置于 1.0mol/L 的氢氧化钠水溶液中进行 2h 的放电处理;放电处理后,将报废的锂离子电池进行拆解,获得正极片;按正极片的质量与陶瓷坩埚的容积的比例(g/mL)为 1:15 的比例将正极片装入陶瓷坩埚中,然后置于箱式电阻炉中从室温开始以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 550℃并保温 30min,然后使箱式电阻炉断电,自然冷却到室温;取出经过焙烧的正极片,按照正极片的质量与水的体积的比例(g/mL)为 1:50 将正极片放入装有水的容器中并用电动搅拌器以 50r/min 的

搅拌速度搅拌 20min, 搅拌过程中水的温度为 30℃; 停止搅拌后, 将容器里的混合物用 10 目的筛网进行筛分, 筛上物为铝箔, 筛下物为含有正极活性物质的溶液; 铝箔用水清洗 3 次, 经自然干燥获得铝箔; 筛下物进行抽滤, 滤上物用水清洗 3 次, 获得正极活性物质; 将获得的正极活性物质装入陶瓷坩埚中, 然后置于箱式电阻炉中以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 600℃ 并保温 30min, 获得废钴酸锂粉末; 将回收处理得到的钴酸锂粉末与本发明步骤 (6) 中获得的硫酸氢钠按质量比 (g/g) 为 1:1.41 的比例放入陶瓷研钵中充分研磨混合均匀, 然后将研磨后的混合物装入陶瓷坩埚并加陶瓷盖盖上放入箱式电阻炉中以 5℃/min 的升温速率使炉温升到 450℃ 并保温 30min; 焙烧结束后, 将坩埚中的物质在搅拌的条件下用 50℃ 的水以固液比 (g/mL) 为 1:40 浸出 30min; 然后把浸出液升温到 98℃, 将 1.0mol/L 的碳酸钠溶液缓慢加入浸出液产生沉淀物, 所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥后, 分析沉淀物中 Li、Co 的含量, 按照锂与钴的摩尔比为 1.05:1 的要求往沉淀物补充一定量的碳酸锂, 然后在行星式球磨机中以 400r/min 的速度充分球磨 2h, 再将其在 10MPa 的压力下压紧, 放入干净的陶瓷坩埚中, 在空气气氛中于 650℃ 恒温 6h, 再升温至 900℃ 保温 10h 后缓慢冷却至室温, 烧制后的样品粉碎、研磨, 过 500 目筛, 获得电化学性能良好的钴酸锂正极材料; 将上述步骤中过滤得到的溶液用浓硫酸调整成分使溶液的 pH 值为 1.0, 然后在蒸发结晶器中结晶, 结晶控制条件为真空度 0.015MPa、温度 120℃, 结晶物在 80℃ 以及 2h 下干燥获得硫酸氢钠。