

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/54

H01M 6/52



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97129772. X

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1144314C

[22] 申请日 1997. 12. 24 [21] 申请号 97129772. X

[30] 优先权

[32] 1996. 12. 24 [33] JP [31] 355439/1996

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 川上总一郎

审查员 田 宏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

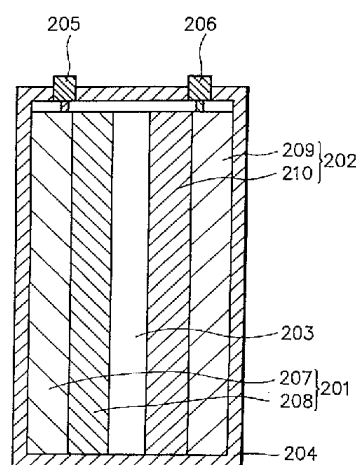
代理人 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图 7 页

[54] 发明名称 用于回收电池构成组件的方法和装置

[57] 摘要

一种用于回收电池的构成组件的回收方法，电池至少具有形成在集电器上的活性材料层，所述方法至少包括通过至少冷却电极来把热冲击作用于电极从而分离所述活性材料层与所述集电器的步骤。



1. 一种用于回收电池的构成组件的回收方法，所述电池具有电池壳，电池组件装配在其中并由所述电池壳密封，电池组件至少包括电极，该电极至少包括形成在集电器上的活性材料层，所述方法包括如下步骤：

(i) 打开所述电池壳；

(ii) 从所述电池壳中取出所述电池组件；

(iii) 把在所述步骤(ii)中取出的所述电池组件分成包括所述电极的单个组件；以及

(iv) 通过至少冷却电极把热冲击作用于在所述步骤(iii)中分开的电极，从而把电极的活性材料层与集电器分离。

2. 根据权利要求1的回收方法，其中冷却电极进行一次或多次。

3. 根据权利要求1的回收方法，其中步骤(iv)包括加热电极的步骤。

4. 根据权利要求3的回收方法，其中加热电极进行一次或重复多次。

5. 根据权利要求1的回收方法，其中步骤(iv)包括把冲击能或振动能作用于电极，从而从集电器剥离并分离活性材料层的步骤。

6. 根据权利要求1的回收方法，其中步骤(iv)包括用固化时具有使体积膨胀特性的液体材料充满包括形成在集电器上的活性材料层的电极的孔中，并且快速冷却孔中充满所述液体材料的电极，从而固化并使包含在电极的孔中的液体材料体积膨胀，由此使活性材料层与集电器分离。

7. 根据权利要求6的回收方法，其中活性材料层的孔中充满液体材料。

8. 根据权利要求6的回收方法，其中液体材料是其主要成分是水液体材料。

9. 根据权利要求6的回收方法，其中液体材料含表面活性剂。

10. 根据权利要求6的回收方法，其中在减压条件下用液体材料充满电极的孔。

11. 根据权利要求1的回收方法，其中电极含有用在其中的粘合剂，并且电极冷却到比所述粘合剂的玻璃化转变温度低的温度。

12. 根据权利要求1的回收方法，其中活性材料层含有用在其中的粘

剂。

13. 根据权利要求 12 的回收方法，其中电极冷却到比所述粘合剂的玻璃化转变温度低的温度。

14. 根据权利要求 12 的回收方法，其中在步骤 (iv) 中活性材料层与集电器分离后，把活性材料层快速冷却到比粘合剂的玻璃化转变温度低的温度，并且把活性材料层粉化。

15. 根据权利要求 1 的回收方法，其中通过把电极浸在液氮中来冷却电极。

16. 一种用于回收电池的构成组件的回收装置，所述电池具有电池壳，电池组件装配在其中并由所述电池壳密封，电池组件至少包括电极，该电极至少包括形成在集电器上的活性材料层的电极，所述装置包括：

(a) 用于打开所述电池壳的装置；

(b) 用于从所述电池壳中取出所述电池组件并冲洗所述电池组件的装置；

(c) 用于把所述电池组件分成包括所述电极的单个组件的装置，及

(d) 用于至少通过冷却电极把热冲击作用于电极上，从而分离活性材料层与集电器的装置。

17. 根据权利要求 16 的回收装置，其中装置 (d) 包括用于加热电极的装置。

18. 根据权利要求 16 的回收装置，其中装置 (d) 包括用于把冲击能或振动能作用于电极的装置。

19. 根据权利要求 16 的回收装置，其中装置 (d) 包括把具有固化时使体积膨胀特性的液体材料充满包含形成在集电器上的活性材料层的电极的孔中的充填装置，以及用于冷却孔中充满所述液体材料的电极的冷却装置。

20. 根据权利要求 19 的回收装置，其中通过冷却装置把电极冷却到比液体材料的固化温度低的温度。

21. 根据权利要求 19 的回收装置，其中充填装置包括在其内至少容纳电极和液体材料的容器以及用于降低所述容器内压的排气装置。

22. 根据权利要求 21 的回收装置，其中容器至少设有把液体材料供给

容器的液体储存器和用于把液体材料从容器返回到液体储存器的装置。

23. 根据权利要求 19 的回收装置，其中液体材料是其主要成分是水
的液体材料。

24. 根据权利要求 16 的回收装置，其中液氮用于装置 (d) 中，以便冷
却电极。

25. 一种通过使用根据权利要求 1 的回收方法回收的电池的活性材料和
/或集电器制造的电池。

用于回收电池构成组件的方法和装置

本发明涉及用于回收电池构成组件的方法和装置。本发明尤其涉及能有效地使电池构成组件相互分离并有效回收这些组件的方法和装置。

近来，由于增加的大气 CO_2 量，已预计由所谓温室效应引起的全球变暖。为防止此变暖现象进一步发展，趋于禁止建造把燃烧矿物燃料或类似物获得的热能转化成电能的新热电厂，热电厂会排放大量 CO_2 。

在这种情况下，为有效利用电能，建议实行负载调整。负载调整包括在公共地方设置可充电电池，用来存储夜间未使用的过剩电能，称作剩余电能。由此存储的电能在电能需求增加的白天使用，根据发电调整负载需求。

另外，存在日益增加的对开发用于电动汽车、具有高能量密度的高性能可充电电池的社会需求，电动汽车不排放如 CO_x 、 NO_x 、 CH 等的空气污染物。进一步增加的社会需求是开发小型化、重量轻、高性能可充电电池，用作如小型个人计算机、文字处理器、摄像机和便携式电话这样的便携式仪器的电源。

对包括用于上述用途的可充电电池的电池来说，已研制出所谓镍-金属氢化物电池和可充电锂离子电池。

这种镍-金属氢化物电池是可充电电池，其中，能在其中存储氢离子的存储（吸收）氢的合金用作阳极的阳极活性材料并利用氢离子进出阳极活性材料的性能。在稀土金属混合物用作阳极活性材料的储氢合金的情况下，通常通过使用树脂粘合剂把粉状稀土金属混合物固定到阳极集电器上来形成阳极。通常通过用镍氢氧化物（具体地，氢氧化镍）充满多孔镍材料来形成阴极。

作为这种可充电锂离子电池的典型例子，已知摇摆椅式锂离子电池，其中如石墨的含碳材料用作阳极活性材料，嵌有锂离子的嵌入化合物用作阴极活性材料，并且充电时在电池反应中锂离子嵌入碳原子形成的六元网面中存储。通常通过使用树脂粘合剂把含碳材料固定在给定金属箔构成的阳极集电器上来形成锂离子电池的阳极。通常通过使用树脂粘合剂把由作为阴极活性材料的粉状过渡金属化合物的氧化物和含非晶碳材料的导电助剂构成的混合物固定在给定金属箔构成的阴极集电器上来形成锂离子电池的阴极。

顺便提及，这些电池目前已特别用在各种便携式装置中，并认为随着新的便携式装置的开发，它们的消耗将进一步增加。因此，对用过的电池，不仅由于环境保护，而且就将来期望开发新的充电电池，使它们能用于电动汽车、负载调节器、电能存储或类似情况的观点而论，对回收它们并再循环它们的元件的社会需要在将来将进一步增加。

然而，对镍-金属氢化物电池和可充电锂离子电池，特别是为使它们有稳定的性能，通过把阳极或阴极活性材料牢固地固定到相应的集电器来形成各个电极（阳极和阴极），由此，通过从集电器分离来回收这些活性材料不易实施。鉴于此，日益增加的需要是提供一种方法，该方法能有效地使活性材料与集电器分离，从而理想地回收它们。

本发明目的是提供在使活性材料与集电器分离的同时能有效回收电池的构成组件的方法和装置，该电池具有在集电器上形成的活性材料层构成的电极。

本发明的另一目的是提供用于回收电池构成组件的回收方法，该电池至少具有相反的电极组件，电极组件含有在集电器上形成的活性材料层，电极组件装配在电池壳中并密封在其中，所述方法包括如下步骤：打开电池的电池壳，从电池壳中至少取出电极组件，把电极组件分成单个，以及至少通过冷却或优选通过快速冷却对所分开的每个电极组件进行热冲击，从而对两个电极组件的每个使活性材料层与集电器分离。

本发明的另一目的是提供用于回收电池构成组件的回收装置，该电

池至少含有相反的电极组件，电极组件含有在集电器上形成的活性材料层，电极组件装配在电池壳中，同时密封在其中，所述回收装置至少包括：用于打开电池的电池壳的装置，用于从电池壳中取出电极组件并冲洗它们的装置，用于把电极组件分成单个的装置，以及至少通过冷却或优选通过快速冷却对两个电极组件的每个进行热冲击的装置，其中对每个电极组件使活性材料层与集电器分离。

图1是示意流程图，示意说明根据本发明的用于回收电池组件的回收方法的主要部分的一个例子。

图2(a)-2(c)是示意横截面图，示意说明在本发明中用于回收电池组件的回收方法的一个实施例，其中，对于含有在集电器上形成的活性材料层的电极（阳极或阴极），在所述电极中掺入液体材料（具有当固化时使体积膨胀的特性），以填充在所述电极中存在的孔，使电极的孔中包含的液体材料经受体积膨胀，从而把活性材料层与集电器分离。

图3是示意图，示意说明用于把液体材料（具有当固化时使体积膨胀的特性）填充在电极的孔中的装置的例子的结构，电极含有在集电器上形成的活性材料层，所述装置是本发明中用于回收电池组件的回收装置的一部分。

图4是示意说明其组件在本发明中回收的电池的例子的基本构成的示意横截面图。

图5是示意说明硬币形状电池的例子的示意横截面图。

图6是示意说明螺旋卷绕圆柱形电池的例子的示意图。

图7是示意说明棱柱形电池的例子的透视图。

如上所述，本发明提供用于回收电池构成组件的回收方法，该电池至少包括相反的电极组件（阳极组件和阴极组件），每个电极组件包括在集电器上形成的活性材料层，电极组件装配在电池壳中并密封在其中，所述方法包括如下步骤：打开电池的电池壳，从电池壳中至少取出电极组件，把电极组件分成单个，以及通过冷却或优选通过快速冷却对由此分开的每个电极组件进行热冲击，从而对每个电极组件使

活性材料层与集电器分离。

根据本发明的回收方法，对于每个电极组件，能容易地把活性材料层的活性材料与集电器分离，而不破坏活性材料，在此能有效并理想地回收活性材料层的活性材料和电极组件的集电器。由此回收的这些组件能有效地再循环用于电池制造。

在根据本发明的回收方法中，在从集电器分离和除去活性材料层时，除了热能外还能采用冲击能或振动能。这样，简化从集电器分离活性材料层。

在本发明中通过冷却热冲击指仅通过冷却（优选地，通过快速冷却）或通过冷却（优选地，快速冷却）和加热的结合对材料的所谓收缩-膨胀处理。冷却能一次进行或重复几次。同样地，加热也可一次进行或重复几次。

另外，在本发明的回收方法中，优选在至少包含在集电器上形成的活性材料层的电极组件中存在的孔中充满液体材料，该液体材料具有固化时使体积膨胀的特性，随后进行冷却或优选地进行快速冷却，在此使电极组件的孔中包含的液体材料固化膨胀，结果由于液体材料的膨胀，活性材料层破裂。据此，活性材料层的活性材料可容易地从集电器剥离并分开。此时期望进行冷却（快速冷却）使电极组件的孔中含有的液体材料冷却到低于液体材料固化温度的温度。在电极组件的孔中含有的液体材料快速冷却到低于液体材料固化温度的温度情况下，更进一步促进活性材料层从集电器剥离和分离。

液体材料可含表面活性剂。此时，改善液体材料对活性材料层的润湿性，使液体材料理想地侵入活性材料层每个孔的最里面，结果，液体材料充分充满电极组件的孔中。

如上所述，本发明回收方法目的在于从集电器剥离并分开活性材料层（形成在集电器上）。因此，本发明回收方法能有效回收电池的构成组件，无论它是原电池还是二次（可充电）电池，只要它具有活性材料层形成在集电器上的结构。

如前所述，本发明包括用于回收电池构成组件的回收装置，该电池

至少包括相反的电极组件（阳极组件和阴极组件），每个电极组件包含在集电器上形成的活性材料层，电极组件装配在电池壳中并密封在其中，所述回收装置至少包括：用于打开电池的电池壳的装置，用于从电池壳中取出电极组件并冲洗它们的装置，用于把电极组件分成单个的装置，以及至少通过冷却（优选地，通过快速冷却）对两个电极组件的每个进行热冲击的装置，其中对于每个电极组件，活性材料层充分并有效地从集电器分离。

对于每个电极组件，本发明回收装置能容易地从集电器分离活性材料层的活性材料，而不损坏活性材料，在此能有效并理想地回收活性材料层的活性材料和两个电极组件的集电器。由此回收的这些组件能有效地再循环，用于电池制造。

在本发明回收装置中，用于对电极组件提供热冲击的装置可带有至少能迅速加热电极组件的装置。这样，能理想地增加作用于电极组件的热冲击幅度，能促进阳极活性材料层从阴极分离。

本发明回收装置可设置有：在这些电极组件分开成单个后把液体材料（具有当固化时使体积膨胀的特性）充满在每个电极组件（每个包含在集电器上形成的活性材料层）的孔中的装置，及用于把掺有液体材料的每个电极组件迅速冷却到低于液体材料固化温度的温度的装置。这样，对于每个电极组件，能进一步促进活性材料层从集电器分离。

用于用液体材料充满电极组件的孔的装置可至少包括：用于在其中容纳电极组件和液体材料的容器，以及用于降低容器内压的排气装置。这样，液体材料能侵入电极组件的活性材料层中存在的孔的最里面，使孔中充分充满液体材料。据此，极大地促进活性材料层的活性材料通过固化液体材料从集电器分离。

用于在其中容纳电极组件和液体材料的容器可设置有用于从含有液体材料的储存器中提供液体材料给容器并从容器中返回液体材料给储存器的装置。这样，液体材料能被循环。

下面将参照附图更详细地描述本发明。

图4是示意说明电池的一个例子的基本构成的示意横截面图，该电池的构成组件在本发明中回收。

在图4所示的电池中，包含隔板203（含有电解质）的组合物由电池壳204（或电池容器）密封，隔板203夹在阳极201和阴极202之间，阳极201包含在阳极集电器207上形成的阳极活性材料层208，阴极202包含在阴极集电器209上形成的阴极活性材料层210。

在固体电解质用作电解质的情况下，有时不设隔板。

参数205表示负极端子（负极输出和输入端子），负极端子设在电池壳的帽盖处，同时通过引线电连接至阳极集电器207，参数206表示正极端子（正极输出和输入端子），正极端子设在电池壳的帽盖处，同时通过引线电连接至阴极集电器209。

本发明中的术语“活性材料”指在电池中进行重复的充电和放电的电化学可逆反应的材料。除了自身与上述反应有关的所述材料外，活性材料还包括能进行上述反应的其它材料。

对于构成组件在本发明中回收的电池构形，可呈平的圆形（或硬币形状）、圆柱形、棱形或片状形。对于电池结构，可包括单层式、多层式和螺旋卷绕式。

图1是示意说明根据本发明的用于回收电池组件的回收方法的主要部分的一个例子的示意流程图。

在下面将按照图1所示流程图解释在回收图4所示构形的电池构成组件的情况下本发明的回收方法。

在第一步骤中，根据形状或类型对要回收构成组件的已使用电池（具有图4所示构形）分类，以便有效进行分解和回收。

在第二步骤中，对第一步骤中分类的电池的一个，打开电池壳204。

在第三步骤中，从电池壳204中取出包含阳极201、阴极202和隔板203的组合物。

在第四步骤中，用溶剂冲洗在第三步骤中从电池壳204中取出的组合物，以除去包括电解质溶液在内的吸附材料，电解质溶液存在于组

合体上或组合体内。包含在在此用于冲洗组合体的溶剂中的电解质溶液在分离步骤中单独回收。

在第五步骤中，分解组合体并分成单个组件（包含阳极 201 的电极组件，包含阴极 202 的电极组件，包含隔板 203 的组件和类似物）。

在第六步骤中，对第五步骤中分开的包含阳极 201 的电极组件和包含阴极 202 的电极组件单独进行冷却或优选快速冷却，如果必要的话，同时快速加热这些电极组件，在此电极组件的集电器（207，209）和活性材料层（208，210）受到热冲击，结果，剥离出现在每个电极组件的活性材料层和集电器之间的界面处，从而活性材料层与集电器分离。

在这种情况下，如果必须的话，能把冲击能或振动能作用于这些电极组件，以便使活性材料层与集电器的分离容易（第七步骤）。

在第六或第七步骤中或任选地在第五步骤后不进行第六和第七步骤，在每个电极组件的活性材料层中存在的孔中充满液体材料（第八步骤），该液体材料具有固化时使体积膨胀的特性，接着最好快速冷却每个电极到低于液体材料固化温度的温度，从而使液体材料体积膨胀，在此充分进行每个电极组件中的活性材料层与集电器分离（第九步骤）。此时，如果需要，能把冲击能或振动能作用于每个电极组件。

然后，使活性材料层（208，210）与集电器（207、209）充分分离并使它们回收（第十步骤）。

对于已从集电器（207，209）分离的活性材料层（208，210），这些活性材料层各自能冷却到低于包含在其中的粘合剂的玻璃化转变温度的温度，接着粉化成粉状活性材料。

上述回收方法的状况在图 2(a)-2(c)中示意表示。具体地，图 2(a)到 2(c)是示意说明当包含在一个电极组件的孔中的液体材料受到体积膨胀从而分离活性材料层与集电器时的实施例的示意横截面图。更详细地，图 2(a)-2(c)是说明对于含有在集电器上形成的活性材料层的电极（阳极或阴极），电极中掺入液体材料（具有固化时使体积膨胀的特性）以使之充满电极的孔并且使包含在电极的孔中的液体材料体积膨

胀,从而使活性材料层与集电器分离时回收方法中给定电极(阳极或阴极)的状态转化(具体而言是在上面的第八至九步中)。

图 2(a)是示意说明含有在集电器 101 上形成的活性材料层 102 的电极 100 (阳极或阴极)的示意横截面图。

图 2(b)是示意说明当活性材料层 102 中存在的孔中充满上述液体材料 103 (具有当固化时使体积膨胀的特性)时的电极的实施例的示意横截面图。

图 2(c)是示意说明当包含在活性材料层的孔中的液体材料通过快速冷却液体材料到使液体材料凝固的液体材料固化温度以下的温度而体积膨胀时的电极的实施例的示意横截面图。在图 2(c)中,参数 104 指已体积膨胀的液体材料,参数 105 指已与集电器分离的活性材料层的活性材料。

图 3 是示意说明用于把液体材料(具有当固化时使体积膨胀的特性)充满电极组件的活性材料层的孔(上述第八和第九步骤)的装置的例子的结构示意图,所述装置是本发明中用于回收电池组件的回收装置的一部分。

图 3 所示装置包括:用于在其中容纳电极组件 100 的容器 107;包括真空泵或类似物的排气装置 108,用于通过抽空容器内部来降低容器 107 的内压;用于在其内储存液体材料 106 (具有固化时使体积膨胀的特性)的液体储存器 111;用于防止当排气装置 108 抽空容器内部时液体材料到达排气装置 108 的冷却阱 109;设有排气阀 116 的排气管 112,通过排气管 112 使容器 107 的内部与冷却阱 109 的内部连通;设有排气阀 117'的排气管 117,排气管 117 从排气装置 108 延伸并与冷却阱 109 内部连通;从液体储存器 111 延伸通过液体传输阀 120 并且通过液体传输阀 119 与容器 107 内部连通的液体传输管 113;以及用于从压缩气体供给源(未示出)提供压缩气体 110 给容器 107 的气体传输管 114。

参数 115 指设在容器 107 处的容器阀,并且通过该容器阀使排气管 116 与容器 107 内部连通。参数 118 指设在气体传输管 114 处的气体传

输阀。气体传输管 114 与排气管 112 相通。

下面,依据图 3 进行描述。具体地,对通过打开电池壳从壳中取出并用溶剂冲洗(在前面第二到第四步骤中)的电极组件,使用图 3 所示装置用液体材料(具有固化时使体积膨胀的特性)充满电极组件中存在的孔,例如,如下所述。

电极组件(100)位于容器 107 内。通过驱动排气装置 108 的真空泵和打开排气阀 116、117'和容器阀 115,同时关闭液体传输阀 119、120 和气体导入阀 118,通过排气管 117、112 把容器 107 内部抽空到预定真空。此后,关闭排气阀 116、117'和容器阀 115。然后,通过打开液体传输阀 119、120,液体材料 106 从液体储存器 111 通过液体传输管 113 引入容器 107,在此引入容器 107 的液体材料 106 侵入到电极组件 100 的孔中使孔中充分充满液体材料 106。接着,通过打开气体导入阀 118 和容器阀 115,压缩气体 110 从压缩气体供给源(未示出)通过气体传输管 114 引入容器 107,这样剩余在容器中的液体材料 106 回到液体储存器 111。此后,关闭气体导入阀 118 和容器阀 115。然后,从装置中取出孔中充满液体材料的电极组件 100。

如此处理的电极组件快速冷却到液体材料固化温度以下的温度,这样含在电极组件 100 的孔中的液体材料固化使体积膨胀,从而活性材料层与集电器分离。

下面将详细描述用于回收电池构成组件的本发明上述回收方法中的主要步骤。

电池壳的打开

[上述第二步骤,参见图 1]

通过利用高压水或能量束切割或者通过现有机机械切割方法,可采用适当的打开方法来打开电池壳。

例如,可通过喷嘴把喷射状的最好 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 或更高,更优选 $3000\text{kg}/\text{cm}^2$ 或更高的超高压水喷在电池的电池壳上来进行利用高压水的切割。此时,要喷射的超高压水依据电池壳的构成组分种类可含有适当的磨料。

上述能量束可包括激光束，电子束和类似物。

通过使用以高速旋转盘状刀片（具有硬和锋利的刃）或通过剪切来切割物体的切割装置来实施上述机械切割方法。

电池组件的冲洗

[上述第四步骤，参看图 1]

如上所述，在打开电池壳后，从电池壳中取出电池组件并用适当的溶剂冲洗它们。把如此冲洗的电池组件分成单个，接着进行使它们回收的回收步骤。在此冲洗步骤中，能回收电解质溶液。另外，能除去吸附在电池组件上或其内的电解质溶液，电池组件包括电极组件（阳极或阴极）、隔板、电池壳和类似物。此条件能容易地进行每个电池组件的回收，这将在后面进行。

作为上述冲洗溶剂，希望在电解质溶液由含水电解质溶液构成的情况下使用水。在电解质溶液由非水电解质溶液构成的情况下，希望使用有机溶剂。这种有机溶剂的具体例子是甲醇、丙酮、1,2-丙二醇、二甲亚砜、丁内酯、和碳酸亚丙酯。

电极的分类

[上述第五步骤；参见图 1]

由现有分类法能容易地把阳极和阴极分成单个。例如，在具有铁磁材料仅用在阳极和阴极之一中的电极结构的电池情况下，在回收电池组件时通过使用电磁铁吸引含铁磁材料的电极，就能容易地把阳极和阴极分成单个。

热冲击的应用

[上述第六步骤；参见图 1]

当热冲击作用于电极组件时，在冷却和加热处理前后的温度差最好是 100 °C 或更高，更优选是 200 °C 或更高。

至于提供热冲击给电极组件的加热温度，必须低于包含在电极组件中的粘合剂或类似物破坏的温度。至于加热速率（即，温度升高速率），最好大于 20 °C/分。

至于提供热冲击时的冷却速率（即温度降低速率），希望最好大于

5 °C/秒，或更优选地，大于 10 °C/秒。

在利用粘合剂把活性材料粘附在集电器上的电极组件（阳极或阴极）的情况下，希望快速冷却电极组件到比粘合剂的玻璃化转变温度更低的温度。

在电极组件的活性材料层的孔中充满液体材料（具有固化时使体积膨胀的特性）之后，电极组件快速冷却到低于液体材料固化温度的温度，使活性材料层与集电器分离，接着回收活性材料层的活性材料和集电器的情况下，使冷却温度为低于液体材料固化温度的温度。具体地，冷却温度最好是 0 °C 或更低，或者更优选地，-20 °C 或更低。

通过使用不可燃烧的压缩气体快速冷却或者通过使用液化气体或冷却剂快速冷却来冷却电极组件。

液化气体可包括液态氮、液态氩和类似物。在使用这种液化气体的情况下，能采用电极组件直接浸入液化气体来快速冷却电极组件的冷却方法，或者由液化气体产生的低温气体喷射到电极组件上来快速冷却电极组件的冷却方法。

上述冷却剂可包括干冰-甲醇、干冰-乙醇、冰和类似物。

在电极的孔中充满液体材料和液体材料的体积膨胀

[上述第八和第九步骤；参见图 1]

如上所述，对于至少包括活性材料层和集电器（活性材料层形成在集电器上）的电极组件（阳极或阴极），为了有效地分离活性材料层与集电器，用具有固化时使体积膨胀的特性的特定液体材料充满电极组件中存在的孔，接着快速冷却电极使包含在电极组件的孔中的液体材料固化。

作为这种液体材料的优选例子，有主要成分包含水的材料。

液体材料最好含有表面活性剂。

正如参照图 3 所示装置在前面所述的，希望把液体材料（具有固化时使体积膨胀的性能）充满要回收的电极组件的孔中在减压下进行。

另外，以上述方法回收的例如电池壳、包括活性材料和集电器的电极构件、电解质和类似物这样的电池构成组件能有效地再循环，用于

电池制造。

构成组件被回收的电池

将描述根据本发明回收其构成组件的电池。

对于根据本发明回收其构成组件的电池形状，可呈平的圆形（或硬币形）、圆柱形、棱柱形、或片状形。

对于电池结构，可包括单层式、多层式和螺旋卷绕式。

在由绕给定轴多层卷绕的层叠体（包括夹在阳极和阴极之间的隔板）构成的螺旋卷绕圆柱形电池的情况下，其优点是能按需要增加电池面积并且在进行充电和放电时能让大电流流过。

在无论棱柱形或片形的电池的情况下，其优点是能有效地利用用于包容电池的装置的空间。

下面参照图 5、6 和 7 更详细描述这种电池的结构和形状。

图 5 是示意说明单层结构式扁平电池的一个例子的示意横截面图。图 6 是示意说明螺旋卷绕圆柱形电池的例子的示意横截面图。图 7 是示意说明棱柱形电池的一个例子的示意透视图。这些电池基本具有类似于图 4 所示的结构，它们包括阳极、阴极、含电解质的隔板、电池壳和一对端子。

在图 5 中，参数 301 表示含阳极活性材料层的阳极，参数 303 表示含阴极活性材料的阴极，参数 305 表示阳极帽盖（或阳极端子），参数 306 表示阴极壳（或阴极端子），参数 307 表示电解质（或电解质溶液）保留在其中的隔板，以及参数 310 表示垫圈（或绝缘密封件）。

在图 6 中，参数 400 表示阳极集电器，401 表示阳极活性材料层，402 表示阳极，403 表示阴极活性材料，404 表示阴极集电器，405 表示阳极帽盖（或阳极端子），406 表示阴极壳（或阴极端子），407 表示电解质（或电解质溶液）保留在其中的隔板，408 表示阴极，410 表示垫圈（或绝缘密封件），411 表示绝缘板，412 表示阳极引线，413 表示阴极引线，以及 414 表示安全孔。

具体地，在图 5 所示的单层结构式扁平电池（所谓硬币形电池）中，从阴极侧至少经隔板 307 由依次层叠的阴极 303（含阴极活性材料）

和阳极 301 (含阳极活性材料层) 构成的组件安装在阴极壳 306 中, 隔板 307 中保持有电解质溶液。在阴极壳 306 中的组件的阳极侧由作为阳极端子的阳极帽盖 305 密封并且阴极壳 306 的剩余内部空间由垫圈 410 (由绝缘材料构成) 充填。

在图 6 所示的螺旋卷绕圆柱形电池中, 绕给定轴多层卷绕的组件安放在作为阴极端子的阴极壳 406 内, 使组件的侧面和给定底面侧由阴极壳 406 覆盖, 所述组件至少包括夹在阴极 408 和阳极 402 之间的其内保持有电解质溶液的隔板 407, 阴极 408 包含形成在阴极集电器 404 上的阴极活性材料层 403, 阳极 402 包含形成在阳极集电器 400 上的阳极活性材料层 401。在阴极壳 406 的未覆盖侧中, 安装作为阳极端子的阳极帽盖 405。阴极壳 406 的剩余内部空间由垫圈 410 (由绝缘材料构成) 充填。具有圆柱形结构的层叠电极组件通过绝缘板 411 与阳极帽盖侧电绝缘。阳极 402 通过阳极引线 412 电连接到阳极帽盖 405。类似地, 阴极 408 通过阴极引线 413 电连接到阴极壳 406。在阳极盖帽侧上, 设有调节电池内压的安全孔 414。

图 7 所示的棱柱形电池包括多个单元电池, 单元电池在有帽盖的电池壳 509 中通过集电器并联成一体, 每个单元电池包括夹在含阳极活性材料的阳极 501 和含阴极活性材料的阴极 503 之间的其内保持有电解质溶液的隔板 507。阳极 501 电连接到阳极端子 505, 并且阴极 503 电连接到阴极端子 506。棱柱形电池在电池壳 509 的帽盖处设有多个安全孔 514。

具有图 5 或图 6 所示结构的电池可以例如下面方式制造。

含夹在阳极活性材料层 (301, 401) 和阴极活性材料层 (303, 403) 之间的隔板 (307, 407) 的组件安放在阴极壳 (306, 406) 内。此后, 在其中引入电解质。用阳极帽盖 (305, 405) 和垫圈 (310, 410) 组装, 接着进行嵌缝处理。因此, 得到图 5 或图 6 所示的结构 of 电池。

用于锂电池的构成材料的制备希望在水分无干燥空气气氛中或无干燥惰性气氛中进行, 以防锂与水的化学反应发生并且以防

由于电池内锂与水的化学反应而引起的可充电锂电池损坏。

具有图 7 所示结构的棱柱形电池例如以下面方法制造。

多个单元电池通过集电器 500 并联集成成组合体,每个单元电池包括夹在阳极 501 和阴极 503 之间的隔板 507。将该组合体置入电池壳 509 中。此后,电解质溶液注入电池壳 509 内。然后,集电器 502 电连接到阳极端子 506 并且也连到阴极端子 507。最后,把帽盖放到电池壳 509 上来密封电池壳内部。由此,获得具有图 7 所示结构的棱柱形电池。

下面将描述根据本发明回收其构成组件的上述电池的构成。

电池壳

在根据本发明回收其构成组件的电池是图 5 或 6 所示结构的情况下,阴极壳(306, 406)和阳极帽盖(305, 405)也分别起电池壳的作用。因此,它们最好由例如钛包覆不锈钢、铜包覆不锈钢、镀镍钢或类似物这样的不锈钢构成。

至于根据本发明回收其构成组件的电池是图 7 所示结构的情况下,其中电池壳不当作阴极或阳极帽盖,除了上述不锈钢外,电池壳的构成还包括如锌的金属、如聚丙烯的塑料,以及金属或玻璃纤维与塑料的复合物。

安全孔

根据本发明回收其构成组件的电池最好设有合适的安全孔,正如图 6 所示结构(其中设有安全孔 414)或图 7 所示结构(其中设有安全孔 514)的情况,通过把电池里面与外面连通,从而降低增加的电池内压,以便在电池内压偶然增加时保证安全。

安全孔可由包含橡胶、弹簧、金属球(metal boll)或破裂箔的材料构成。

垫圈

至于垫圈(310, 410)的构成,能使用例如聚烯烃树脂、氟树脂、聚酰胺树脂、聚砜树脂或各种橡胶。

在图 5 或 6 所示结构的情况下,通常利用垫圈嵌缝来进行电池密

封。此外，也可利用玻璃密封、粘合剂密封、焊接或熔接。

另外，至于图6所示绝缘板411的构成，能使用有机树脂和陶瓷。

阳极

作为根据本发明回收其构成组件的电池的代表例子，能提及的有镍-金属氢化物电池和包括锂离子电池在内的可充电锂电池，它们都是高性能蓄电池。

在这种镍-金属氢化物电池中的阳极包括通过烧结或使用粘合剂形成在阳极集电器上的阳极活性材料层，阳极活性材料层包括粉状稀土金属混合物系或过渡金属系吸氢合金。在此的粘合剂包括聚氯乙烯、羧甲基纤维素和类似物。

在这种锂电池中的阳极包括在放电前的时间段保持锂在其中的基本组分和至少一个阳极集电器。

这种基本组分的具体例子是锂金属、能嵌入锂的含碳材料、过渡金属氧化物、过渡金属硫化物、和锂合金。

包含能嵌入锂的这种含碳材料或类似物的阳极活性材料层通常通过使用粘合剂把含碳材料或类似物固定到阳极集电器上来形成。

阳极集电器用来提供电流使在充电和放电时电流有效地消耗用于电极反应，或者用来收集产生的电流。

因此，希望阳极集电器由高导电性并且对电池反应不活泼的适当材料构成。

这种材料的具体例子是如Ni、Ti、Cu、Al、Pt、Pd、Au和Zn这样的金属，这些金属的合金如不锈钢，以及两种或更多所述金属的复合金属。

阳极集电器可呈板状形、箔状形、网状形、多孔形海绵、纤维形、冲孔金属形、或延展金属形。

阴极

如上所述，根据本发明回收其构成组分的电池的代表例子，包括镍-金属氢化物电池和包括锂离子电池在内的可充电锂电池。

在上述锂电池中的阴极一般包括阴极集电器、阴极活性材料、导电

助剂和粘合剂。

通常通过把阴极活性材料、导电助剂和粘合剂的混合物置于能当作阴极集电器的构件上来形成这里的阴极。

导电助剂可包括石墨、如石墨化炭黑和乙炔黑的炭黑、和镍或类似物的金属细粉末。

作为粘合剂，其示例有：如聚乙烯、聚丙烯和类似物这样的聚烯烃，如聚偏二氟乙烯、四氟乙烯聚合物和类似物这样的氟树脂。

作为上述锂电池中的阴极活性材料，通常使用从过渡金属氧化物、过渡金属硫化物、锂-过渡金属氧化物、和锂-过渡金属硫化物中选择的化合物。这些过渡金属氧化物和过渡金属硫化物的金属包括部分具有d-电子层或f-电子层的金属。

这种金属的具体例子是Sc、Y、镧系元素、铈系元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag和Au，其中，Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni和Cu是特别合适的。

对于上述镍-金属氢化物电池中的阴极，通常用氢氧化镍来充满给定的多孔集电器形成。作为这种多孔集电器，通常使用细镍粉末的烧结体或发泡状成型镍构件。

阴极集电器用来提供电流使在进行充电和放电时电流能有效地消耗用于电极反应，或者用来收集产生的电流。

因此，希望阴极集电器由高导电性并且对电池反应不活泼的材料构成。

构成阴极集电器的材料包括如Ni、Ti、Al、Pt、Pb、Au和Zn这样的金属，如不锈钢这样的这些金属的合金，以及两种或多种所述金属的复合金属。

阴极集电器可加工成板状形、箔状形、网格形、多孔形状海绵、纤维形、冲孔金属形、或延展金属形。

隔板

根据本发明回收其构成组件的电池中的隔板夹在阳极和阴极之

间，它用来防止阳极和阴极受到内部短路。另外，隔板也用来保持电解质溶液。

要求隔板具有多孔结构，能够使电池的充电和放电反应中涉及的锂、氢或类似物的离子由此通过，也要求隔板不溶于电解质溶液并且对电解质溶液稳定。

隔板通常由玻璃、聚烯烃如聚丙烯或聚乙烯、氟树脂、或聚酰胺构成的具有微孔结构的无纺布或膜构成。另一方面，隔板可由分别有许多微孔的金属氧化物膜或与金属氧化物结合的树脂膜构成。

电解质

对于根据本发明回收其构成组件的电池中所用的电解质，能使用直接的适当电解质，溶解在溶剂中的所述电解质的溶液，或者使用胶凝剂固化的所述溶液的材料。

然而，溶解适当电解质在溶剂中获得的电解质溶液通常以使所述电解质溶液保持在隔板上的方式使用。

电解质的导电率愈高愈好。特别是，希望使用的电解质在 25℃ 的导电率最好是 $1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 或更高，或者更优选地， $5 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 或更高。

至于在锂电池的情况下的电解质，通常使用溶解在给定溶剂中的给定电解质。

电解质可包括如 H_2SO_4 、 HCl 和 HNO_3 之类的无机酸，如 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 或 BPh_4^- （Ph 是苯基）这样的 Lewis 酸离子与 Li^+ （锂离子）的盐；以及两种或多种所述盐的混合物。此外，上述 Lewis 酸离子与如钠离子、钾离子、四烷基铵离子或类似物这样的阳离子的盐也能使用。

无论如何，希望例如通过在减压下热处理对上述盐进行脱水作用或脱氧作用后使用上述盐。

电解质溶解在其中的溶剂包括乙腈、苄腈、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、硝基苯、二氯乙烷、二乙氧基乙烷、1,2-二甲氧基乙烷、氯苯、 γ -丁内酯、二

氧戊环、环丁砜、硝基甲烷、二甲硫醚、二甲亚砜、甲酸甲酯、3-甲基-2-噁唑烷酮 (oxdazolydinone)、2-甲基四氢呋喃、3-丙基sydonone、二氧化硫、磷酰氯、亚硫酰氯、磺酰氯、和它们两种或多种的混合物。

至于这些溶剂，在它们使用之前，最好使用活性氧化铝、分子筛、五氧化二磷、或氯化钙对它们进行脱水作用。另一方面，在碱金属存在的情况下可在惰性气体组成的气氛中对它们蒸馏，除去水分和异物。

为防止电解质溶液泄漏，最好使用合适的胶凝剂使电解质溶液胶凝。

在这种情况下可使用的胶凝剂包括具有吸收电解质溶液的溶剂从而膨胀的特性的聚合物。这种聚合物的具体例子是聚环氧乙烷、聚乙烯醇和聚丙烯酰胺。

作为镍-金属氢化物电池的电解质，使用含溶解在作为溶剂的水中的给定碱的电解质。这种碱包括氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化锂。此时，为防止电解质溶液泄漏，最好使用适当的胶凝剂使电解质溶液胶凝。

在这种情况下可使用的胶凝剂包括具有吸收电解质溶液的溶剂从而膨胀的特性的聚合物。这种聚合物的具体例子是聚环氧乙烷、聚乙烯醇、和聚丙烯酰胺。此外，淀粉也可使用。

下面将参照例子更详细描述本发明，这些例子仅用来示意说明而不限制本发明的范围。

例子 1

在本例子中，对于具有图 6 所示结构的圆柱形可充电锂电池，依据图 1 所示流程图，打开电池壳，接着进行冲洗，分解成单个电池组件，及单独回收这些电池组件，其中使用图 3 所示装置来分离每个电极的活性材料层。

I. 作为上述电池，使用已用过的圆柱形可充电锂电池。此圆柱形可充电锂电池是通过如下方式获得的一种：绕给定轴多层卷绕组合件[含

依次层叠的隔板/阴极(含阴极活性材料层和阴极集电器)/隔板/阳极(含阳极活性材料层)], 把卷绕好的组合件插入阴极壳中, 把从阴极集电器延伸的阴极引线焊接到阴极壳, 把从阳极集电器延伸的阳极引线焊接到阳极帽盖, 把电解质溶液注入到阴极壳, 加盖阳极帽盖到阴极壳, 接着通过嵌缝密封,

其中, 阳极包括使用含聚偏二氟乙烯的粘合剂把粉状石墨(作阳极活性材料)固定在铜箔(作阳极集电器)的相对面上获得的阳极; 阴极包括使用含聚偏二氟乙烯的粘合剂把含锂钴氧化物(作阴极活性材料)和乙炔黑(作导电助剂)的混合物固定在铝箔(阴极集电器)的相对面上而获得的阴极; 隔板由有许多微孔的聚乙烯件构成; 以及电解质溶液包括把 1M (mol/l) 的六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解在由等量混合比的碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 组成的混合溶剂中而获得的电解质溶液。

II. 下面将参照图 1 和 3 依次解释打开电池的步骤, 取出和冲洗电极的步骤, 及通过快速冷却分离活性材料与集电器的步骤。

作为冷却装置, 使用液氮。

1. 首先, 为保证打开电池壳时的安全并且为保证活性材料在理想状态下回收, 把电容器电连接到圆柱形可充电锂电池, 接着对电池放电, 从而电池中的剩余电容转移到电容器中。

2. 把 $3500\text{kg}/\text{cm}^2$ 的高压水(含粉状磨料)喷射到在上述步骤 1 中已放电的圆柱形可充电锂电池上来切割电池的阳极帽盖, 从而打开电池壳(在图 1 中的第二步骤)。

3. 从电池的阴极壳中取出由阳极组件、阴极组件和隔板(掺有电解质溶液)构成的组合体(在图 1 中的第三步骤), 接着用甲醇冲洗, 这里从所得甲醇溶液中回收电解质溶液。然后, 又用水冲洗组合体, 接着再用甲醇冲洗(图 1 中的第四步骤)。

4. 将在上述步骤 3 中冲洗的组合体分解成阳极组件、阴极组件和隔板(在图 1 中的第五步骤)。在此, 回收隔板。

5. 如下所述, 使用图 3 所示的装置处理阴极和阳极组件中的每个。

阳极组件的处理

阳极组件放在图 3 所示装置的容器 107 中。通过驱动排气装置 108 的真空泵和打开排气阀 116、117' 和容器阀 115，同时关闭液体传输阀 119、120 和气体导入阀 118，容器 107 内部通过排气管 117、112 抽空。此后，关闭排气阀 116、117' 和容器阀 115。然后，通过打开液体传输阀 119、120，包含在液体储存器 111 中的 10wt% 甲醇水溶液通过液体传输管 113 引入到容器 107 中，在此引入容器 107 的甲醇水溶液侵入到阳极的相对阳极活性材料层的孔中，使甲醇水溶液充满孔（在图 1 中的第八步骤）。接着，通过打开气体传输阀 118 和容器阀 115，压缩空气通过气体传输管 114 引入容器 107 中，这里剩余在容器 107 中的甲醇水溶液借助压缩空气的作用回到液体储存器 111。

此后，关闭气体导入阀 118 和容器阀 115。然后，从装置中取出孔中充满甲醇水溶液的阳极。

把阳极浸入装在杜瓦瓶中的液氮中，以 10 °C/sec 的冷却速率（温度降低速率）把阳极从 15 °C 快速冷却到 -196 °C，从而包含在阳极的阳极活性材料层的孔中的甲醇水溶液（具体地，水）凝固，使阳极活性材料层的孔膨胀而有龟裂，其中包含在阳极活性材料层中的粘合剂转变成玻璃态。然后，用锤把冲击力作用于由此处理过的阳极，从而阳极活性材料层充分与阳极集电器分离（图 1 中的第九步骤）。从所得产物中，单独回收作为阳极集电器的铜箔，作为阳极活性材料的石墨和粘合剂（在图 1 的第十步骤）。

阴极组件的处理

按照上述处理阳极组件的步骤处理阴极组件，从而单独回收作为阴极集电器的铝箔，作为阴极活性材料的锂钴氧化物，作为导电助剂的乙炔黑和粘合剂。

例子 2

在本例子中，对于具有图 6 所示结构的圆柱形锂原电池，依据图 1 所示流程图，打开电池壳，接着进行冲洗，分解成单个电池组件，以及单独回收这些电池组件。

I.作为上述电池，使用已用过的圆柱形锂原电池。这种圆柱形锂原电池通过如下方式制备：绕给定轴多层卷绕组合件[含依次层叠的隔板/阴极（含阴极活性材料层和阴极集电器）/隔板/阳极（含阳极活性材料层）]，把卷绕后的组合件插入阴极壳，把从阴极集电器延伸的阴极引线焊接到阴极壳，把从阳极集电器延伸的阳极引线焊接到阳极帽盖，注入电解质溶液到阴极壳中，加盖阳极帽盖到阴极壳，接着由嵌缝密封，

其中，阳极包括把锂金属箔（作阳极活性材料层）压叠在镍的延展金属（作阳极集电器）的相对表面上而获得的阳极；阴极包括把作为阴极活性层的膏[通过混合二氧化锰（作阴极活性材料）、乙炔黑（作导电助剂）和聚偏二氟乙烯（作粘合剂）得到混合物并把N-甲基吡咯烷酮加入到混合物中获得]涂敷在作为阴极集电器的镍网件的相对表面上并干燥而获得的阴极；隔板由有许多微孔的聚乙烯件构成；以及电解质溶液包括把1M（mol/l）四氟硼酸锂溶解在含碳酸亚丙酯的溶剂中获得的电解质溶液。

II.下面将参照图1依次说明打开电池的步骤，取出和冲洗电极的步骤，通过快速冷却从集电器分离活性材料的步骤。

作为冷却装置，使用液氮。

1.首先，为保证在打开电池壳时的安全并且为保证在理想状态下回收活性材料，把电容器电连接到圆柱形锂原电池，接着对电池放电，从而在电池中的剩余电容转移到电容器。

2.通过高速旋转具有硬而锋利刃的盘状形刀片并使刀片接触阳极帽盖来切割在上述步骤1中已放电的圆柱形锂原电池的阳极帽盖，从而打开电池壳（在图1的第二步骤）。

3.从电池的阴极壳中取出含阳极组件、阴极组件和隔板（掺有电解质溶液）的合体（在图1的第三步骤），接着用丙酮冲洗（在图1的第四步骤），这里从所得丙酮溶液中回收电解质溶液。由此冲洗过的组合件分解成阳极组件、阴极组件和隔板（在图1的第五步骤）。用水冲洗阴极组件和隔板，接着又用甲醇冲洗（图1的第五步骤）。

在此回收隔板。对于阳极组件和阴极组件，对它们进行如下所述的进一步处理。

4.阳极组件在 Ar 气组成的气氛中逐渐与低于 10 °C 的冷水反应，把仍剩余在作为阳极集电器的镍的延展金属的相对表面上的金属锂（作为阳极活性材料层）转化成氢氧化锂，单独回收作为阳极集电器的镍的延展金属和上述氢氧化锂。

在上述中，利用使用 Pd 的空气净化器来除去金属锂与水反应时产生的氢气，在此回收 Ar 气和氢气。

5.把阴极组件浸入添加有非离子表面活性剂的纯水中，纯水容纳在处理装置中，使用能产生 37,000 到 47,000Hz 的超声波的超声洗涤器对阴极组件进行超声振动处理，从而添加有非离子表面活性剂的纯水（此后称“含非离子表面活性剂的水”）侵入到阴极集电器上的阴极活性材料层的孔中，使含非离子表面活性剂的水充分充满孔中并且一定程度的分离出现在每个阴极活性材料层和阴极集电器之间的界面（图 1 的第七步骤）。

然后，把阴极组件（其中阴极活性材料层仍存在，同时稍微与阴极集电器接触）浸入装在杜瓦瓶中的液氮中，以 7 °C/sec 的冷却速率（温度降低速率）把阴极组件从 15 °C 快速冷却到 -196 °C。然后，把借助锤的冲击力作用到由此处理过的阴极组件，从而阴极活性材料层与阴极集电器充分分离（图 1 的第八和第九步骤）。

从所得产物，单独回收作为阴极集电器的镍网件、作为阴极活性材料的二氧化锰（锂嵌入其中）、导电助剂和粘合剂（图 1 的第十步骤）。

例子 3

在本例子中，对于具有图 6 所示结构的圆柱形可充电镍-金属氢化物电池，依据图 1 所示的流程图，打开电池壳，接着进行冲洗，分解成单个电池组件，以及单独回收这些电池组件，其中使用图 3 所示装置来进行每个电极的活性材料层分离。

I.作为上述电池，使用已用过的圆柱形可充电镍-金属氢化物电池。这种圆柱形可充电镍-金属氢化物电池是通过如下方式制备的一种：绕

给定轴多层卷绕组合体[含依次层叠的隔板/阴极(含阴极活性材料层和阴极集电器)/隔板/阳极(含阳极活性材料层)],把组合体插入在阴极壳中,把从阴极集电器延伸的阴极引线焊接到阴极壳,把从阳极集电器延伸的阳极引线焊接到阳极帽盖,注入电解质溶液到阴极壳中,加盖阳极帽盖到阴极壳,接着通过嵌缝密封,

其中阳极包括把过渡金属合金系吸氢合金(作阳极活性材料)的细粉状材料加压涂敷在镍网件(作阳极集电器)的相对表面上并进行烧结而获得的阳极;阴极包括把浸渍有亚硝酸镍(作阴极活性材料)的多孔镍烧结体(作阴极集电器)进行化学转化处理而获得的阴极;隔板由经过亲水处理的无纺布物聚丙烯构件组成;以及电解质溶液包括添加有氢氧化锂的氢氧化钾水溶液。

II.下面将参照图1和3依次说明打开电池的步骤,取出并冲洗电极的步骤,以及通过快速冷却把活性材料与集电器分离的步骤。

作为冷却装置来说,可使用液氮。

1.首先,为保证在打开电池壳时的安全并且为保证在理想状态下回收活性材料,把电容器电连接到圆柱形可充电镍-金属氢化物电池,接着进行放电,从而将电池中的剩余电容转移到电容器。

2.使用 CO_2 激光束,同时喷射氮气到电池来对上述步骤1中已放电的电池进行切割处理,切开电池的阳极帽盖,从而打开电池壳(图1的第二步骤)。

3.从电池的阴极壳中取出含阳极组件、阴极组件和隔板(掺有电解质溶液)的组合体(图1的第三步骤),接着用水冲洗,这里从所得水溶液中回收电解质溶液(图1的第四步骤)。如此冲洗后的组合体分解成阳极组件、阴极组件和隔板(图1的第五步骤)。

在此回收隔板。对于阳极组件和阴极组件对它们进行下面所述的进一步处理。

4.把阳极组件快速加热到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,接着浸入到装在杜瓦瓶中的液氮中,在此以 $17\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 的冷却速率(温度降低速率)把阳极组件从 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 迅速冷却到 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。重复此过程三次(图1的第六步骤)。如此处

理过的阳极组件的温度回到室温。

5.在上述步骤4中处理过的阳极组件安放在图3所示装置的容器107中。通过驱动排气装置108的真空泵和打开排气阀116、117'及容器阀115,同时关闭液体传输阀119、120和气体导入阀118,容器107的内部通过排气管117、112被抽空。此后,关闭排气阀116、117'和容器阀115。然后,通过打开液体传输阀119、120,包含在液体储存器111中的纯水通过液体传输管113引入到容器107中,引入到容器107中的水侵入阳极组件的相对阳极活性层的孔中使孔中充分充满水(图1的第八步骤)。接着,通过打开气体传输阀118和容器阀115,压缩空气通过气体传输管114引入到容器107中,仍在容器107中的水借助压缩空气的作用回到液体储存器111。

此后,关闭气体导入阀118和容器阀115。然后从装置中取出孔中充满水的阳极组件。阳极组件浸入装在杜瓦瓶中的液氮中,这里以12℃/sec的冷却速率(温度降低速率)将阳极组件从15℃快速冷却到-196℃,从而包含在阳极组件的阳极活性材料层的孔中的水凝固,使阳极活性材料层的孔膨胀而有龟裂。然后,借助锤的冲击力作用于阳极组件,从而阳极活性材料层与阳极集电器充分分离(图1的第九步骤)。从所得产物中单独回收作为阳极集电器的镍网件和作为阳极活性材料的过渡金属合金系吸氢合金(图1的第十步骤)。

6.对于阴极组件,以上述步骤4的同样方式把热冲击作用于其上(图1的第六步骤)。然后,按照上述步骤5的上述程序处理阴极组件,从而纯水侵入到阴极组件的相对阴极活性材料层的孔中使孔充分充满水(图1的第八步骤)。

经如此处理的阴极组件浸入到杜瓦瓶中的液氮中,阴极组件以12℃/sec的冷却速率(温度降低速率)从15℃快速冷却到-196℃,从而包含在阴极组件的阴极活性材料层的孔中的水凝固而使阴极活性材料层的孔膨胀,从而阴极活性材料层破裂。

从杜瓦瓶中取出阴极组件并且通过振动器把振动作用于阴极组件,从而阴极活性材料层与阴极集电器充分分离(图1的第十步骤)。

从所得产物中单独回收作为阴极集电器的镍烧结体和作为阴极活性材料的氢氧化镍（图 1 的第九步骤）。

例子 4

在本例子中，对于具有图 6 所示结构的圆柱形可充电镍-金属氢化物电池，依据图 1 所示的流程图，打开电池壳，接着进行冲洗，分解成单个电池组件并且单独回收这些电池组件，使用图 3 所示装置进行每个电极的活性材料层分离。

I. 作为上述电池，使用已用过的圆柱形可充电镍-金属氢化物电池。该圆柱形可充电镍-金属氢化物电池是通过如下方式制备的一种：绕给定轴多层卷绕组合体[含依次层叠的隔板/阴极（含阴极活性材料层和阴极集电器）/隔板/阳极（含阳极活性材料层）]，把组合体插入阴极壳中，把从阴极集电器延伸的阴极引线焊接到阴极壳，把从阳极集电器延伸的阳极引线焊接到阳极帽盖，注入电解质溶液到阴极壳中，加盖阳极帽盖到阴极壳，通过嵌缝密封，

其中，阳极包括把由稀土金属混合物系吸氢合金（作为阳极活性材料）的细粉状材料、粉状镍材料（作导电助剂）和聚氯乙烯与羧甲基纤维素的混合物（作粘合剂）组成的混合物填充到发泡镍件（作阳极集电器）并且对所得产物进行压模而获得的阳极；阴极包括对浸渍有硝酸镍（作阴极活性材料）的多孔镍烧结体（作阴极集电器）进行化学转化处理而获得的阴极；隔板由有许多微孔并经过亲水处理的聚丙烯件构成；以及电解质溶液包括添加有氢氧化锂的氢氧化钾水溶液。

II. 下面将参照图 1 依次说明打开电池的步骤，取出和冲洗电极的步骤，以及通过快速冷却分离活性材料与集电器的步骤。

作为冷却装置，使用液氮。

1. 首先，为保证打开电池壳时的安全并且为保证活性材料在理想状态下回收，把电容器电连接到圆柱形可充电镍-金属氢化物电池，接着进行放电，从而把电池的剩余电容转移到电容器。

2. 通过高速旋转有硬而锋利刃的盘状形刀片，同时使刀片接触阳极帽盖来切割在上述步骤 1 中已放电的圆柱形可充电镍-金属氢化物电池

的阳极帽盖，从而打开电池壳（图 1 的第二步骤）。

3.从电池的阴极壳中取出含阳极组件、阴极组件和隔板（掺有电解质溶液）的组合物（图 1 的第三步骤），接着用水冲洗（图 1 的第四步骤），这里从所得到水溶液中回收电解质溶液。

经如此冲洗过的组合物分解成阳极组件、阴极组件和隔板（图 1 的第五步骤）。在此，回收经如此冲洗过的隔板。对于阳极组件和阴极组件，将进行下面所述的进一步处理。

4.把阳极组件浸入到装在杜瓦瓶中的液氮中，阳极组件以 $12\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 的冷却速率（温度降低速率）从室温（ $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）快速冷却到 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，从而将热冲击作用于阳极组件，使龟裂存在于阳极组件的阳极活性材料层中（图 1 的第六步骤）。经如此处理过的阳极组件的温度回到室温。

5.把在上述步骤 4 中处理过的阳极组件浸入到装在处理装置中的四氢呋喃中，从而把作为粘合剂的聚氯乙烯洗脱到四氢呋喃中，由此除去聚氯乙烯。然后，把阳极组件浸入到装在处理装置中的水中以便把羧甲基纤维素洗脱到水中，从而除去羧甲基纤维素，接着干燥。此后，通过振动器把振动作用于阳极组件（图 1 的第七步骤），从而阳极活性材料层与阳极集电器充分分离。从所得产物中单独回收作为阳极集电器的镍构件和作为阳极活性材料的稀土金属混合物系吸氢合金（图 1 的第十步骤）。

6.对于阴极组件，以上述步骤 4 的同样方式把热冲击作用于其上（图 1 的第六步骤），接着浸入装在处理装置中的纯水中，使水充满阴极组件的阴极活性材料层的孔中（图 1 的第八步骤）。此后，阴极组件浸入装在杜瓦瓶中的液氮中，阴极组件以 $12\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 的冷却速率（温度降低速率）从 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 快速冷却到 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，从而包含在阴极组件的阴极活性材料层的孔中的水凝固，使阴极活性材料层的孔膨胀，其中阴极活性材料层破裂。

经如此处理的阴极组件的温度回到室温。此后，使用能够产生 37,000 到 47,000Hz 超声波的超声洗涤器对阴极组件进行超声振动处理，从而阴极活性材料层与阴极集电器充分分离（图 1 的第九步骤）。

从所得产物中单独回收作为阴极集电器的镍烧结体和作为阴极活性材料的氢氧化镍（图1的第十步骤）。

例子5

除了例子3的步骤4外重复例子3的程序，在冷却处理后借助锤子的冲击力作用于阳极组件。结果，阳极活性材料层与集电器的分离比例子3的情况更容易。

在主要集中在活性材料和集电器的回收的同时进行的前述例子1到5的任何一个中，能容易且有效地进行电池组件的回收。

顺便说说，在前述例子1到5中，已描述了可充电锂电池、锂原电池和可充电镍-金属氢化物电池的电池组件的回收。应当明白这些例子仅用于示意说明，并且本发明能任意地应用在任何种类的电池，该电池具有包括形成在集电器上的活性材料层的电极，以便回收它们的电池组件。

从上述说明中显而易见，本发明具有如下所述的各种显著优点。根据本发明，对于包含形成在集电器上的活性材料层的电极的给定电池，它的构成组件以合理成本被有效地分离并且单独回收，而不损坏它们。特别是能容易地进行电池组件的回收，具体地说是集电器和活性材料的回收，并且能理想而有效地循环这些回收的电池组件用于电池制造。

图 1

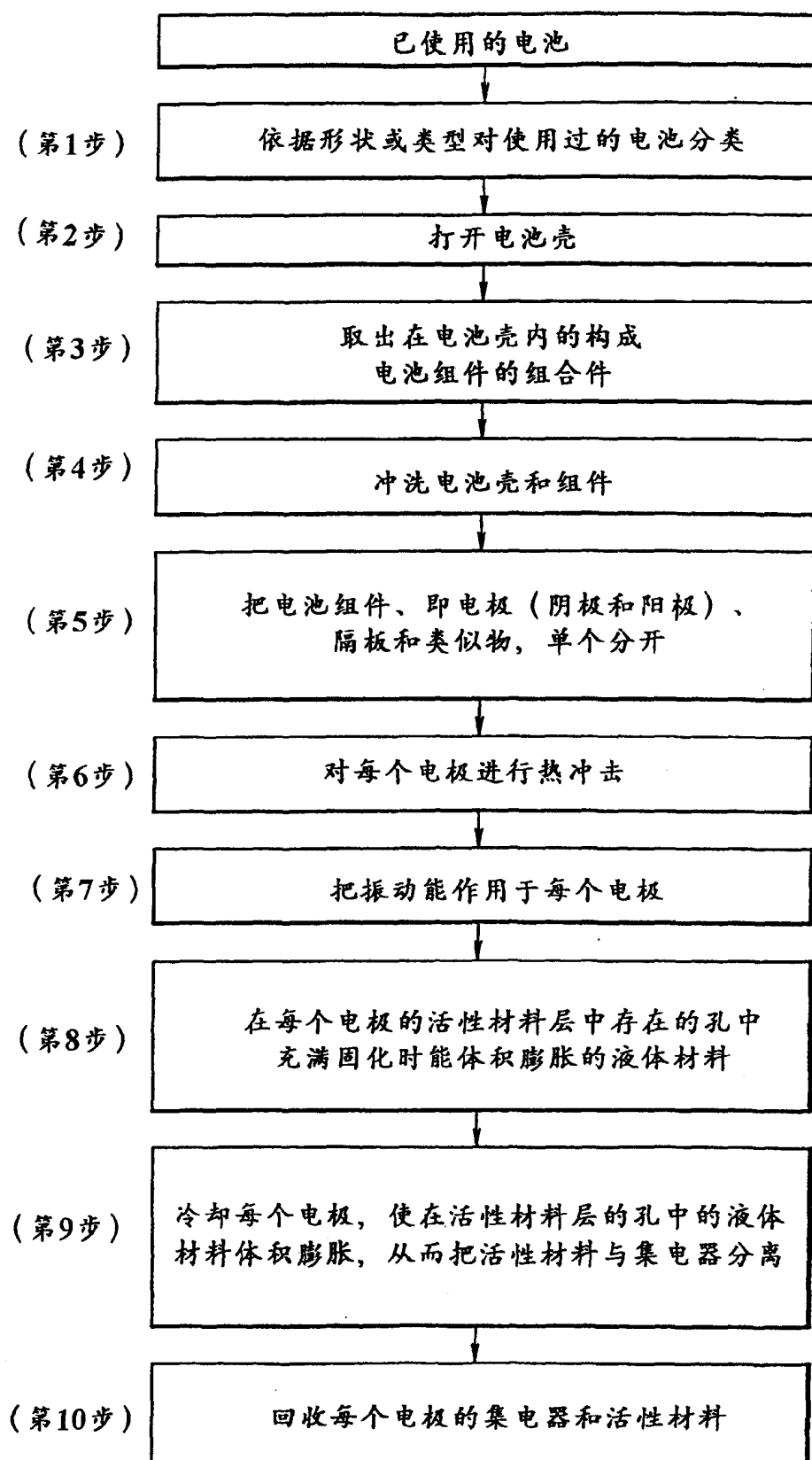


图 2(a)

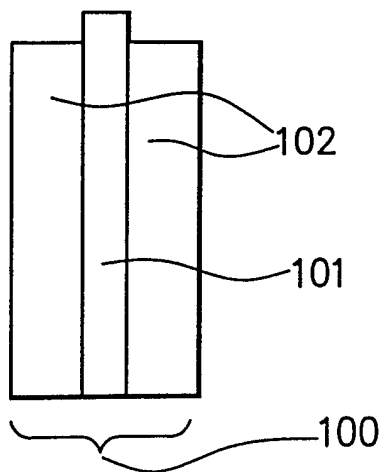


图 2(b)

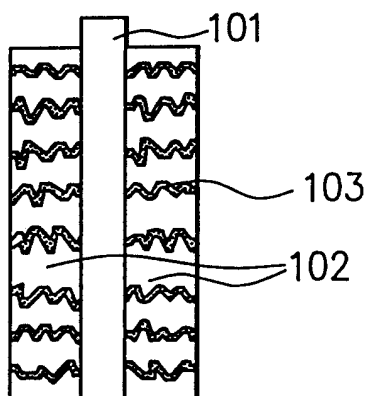


图 2(c)

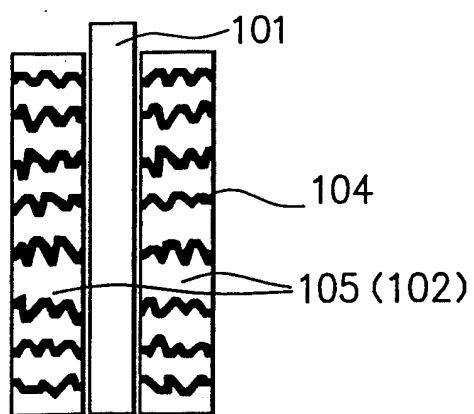


图 3

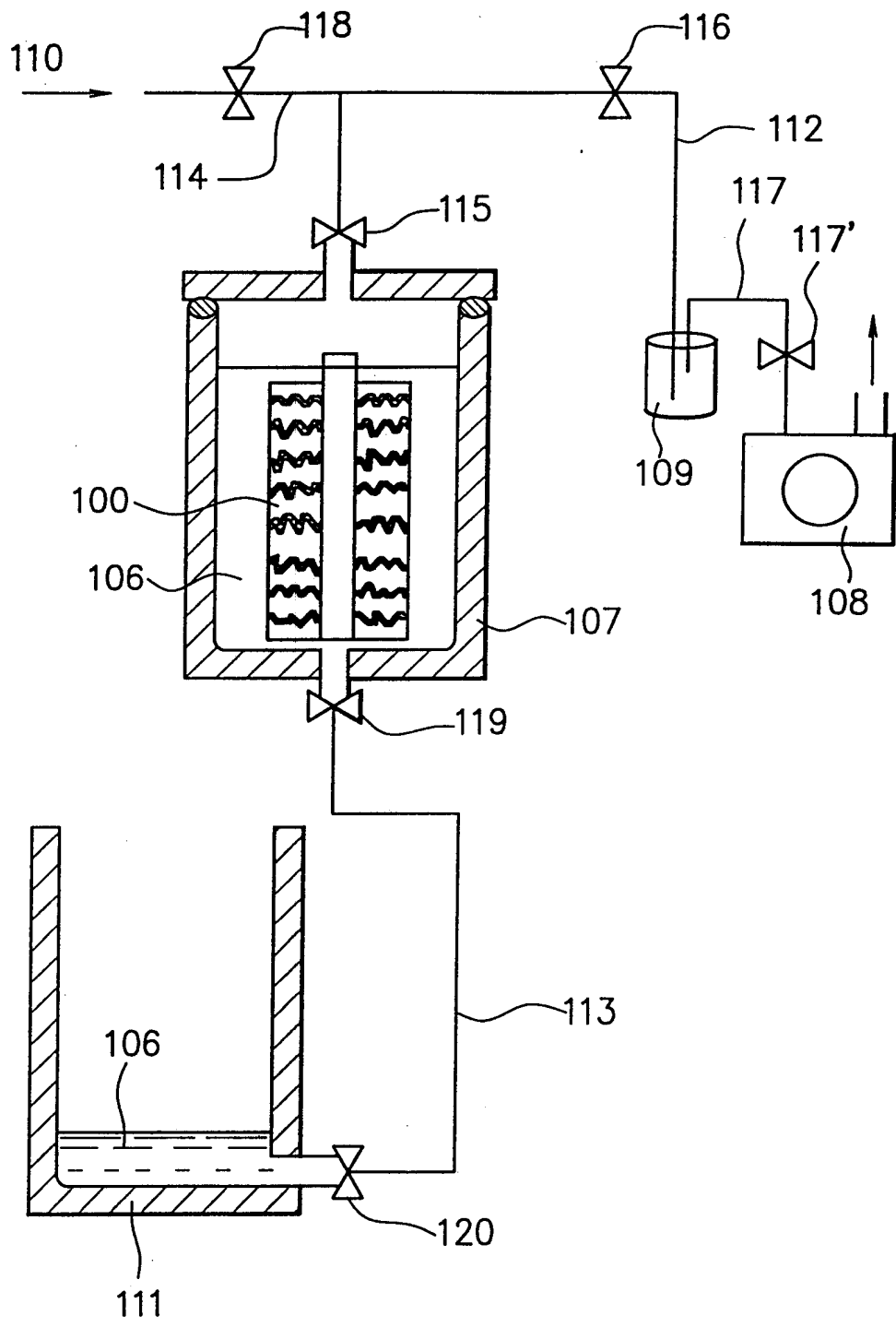


图 4

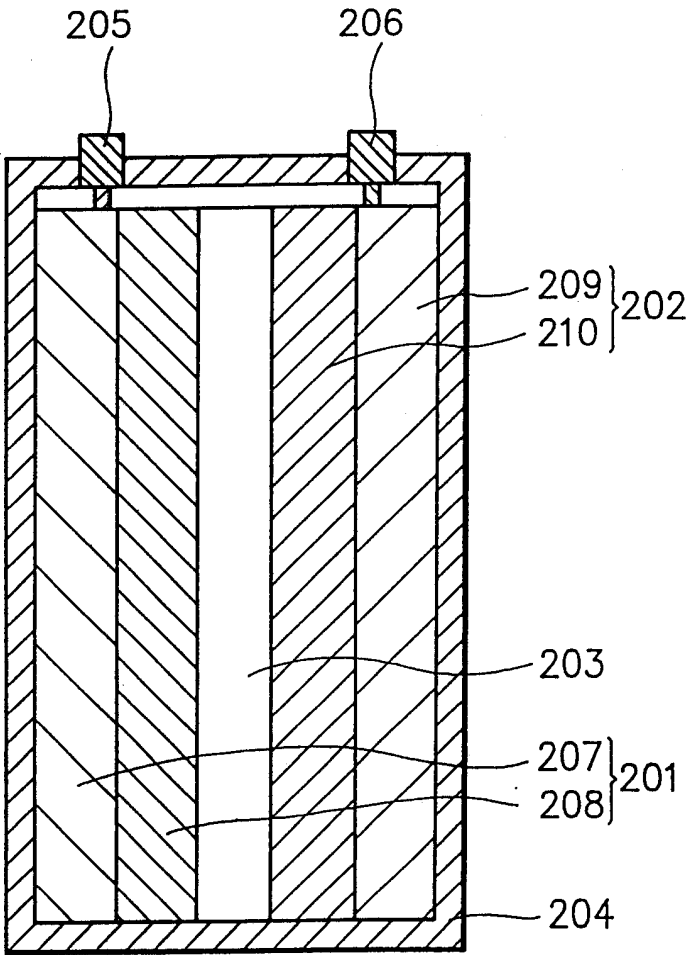


图 5

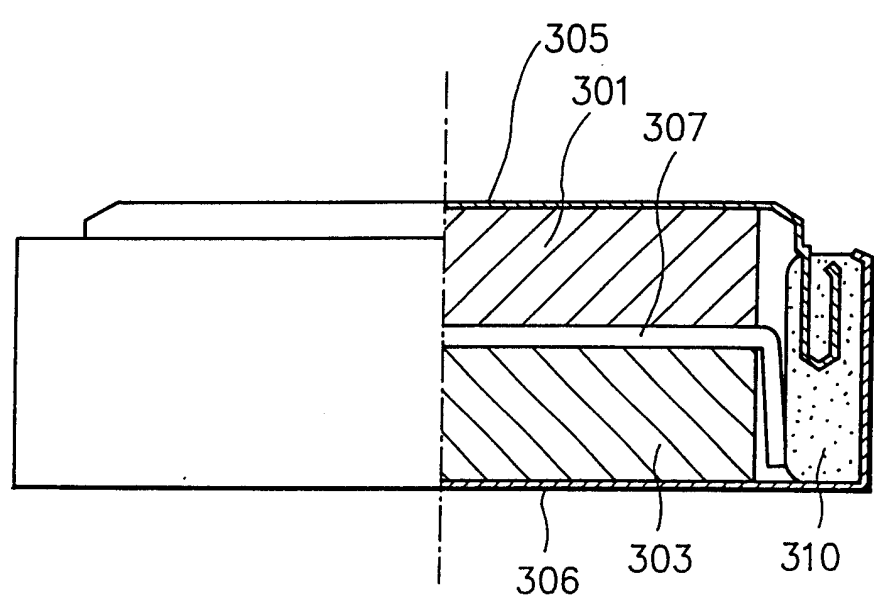


图 6

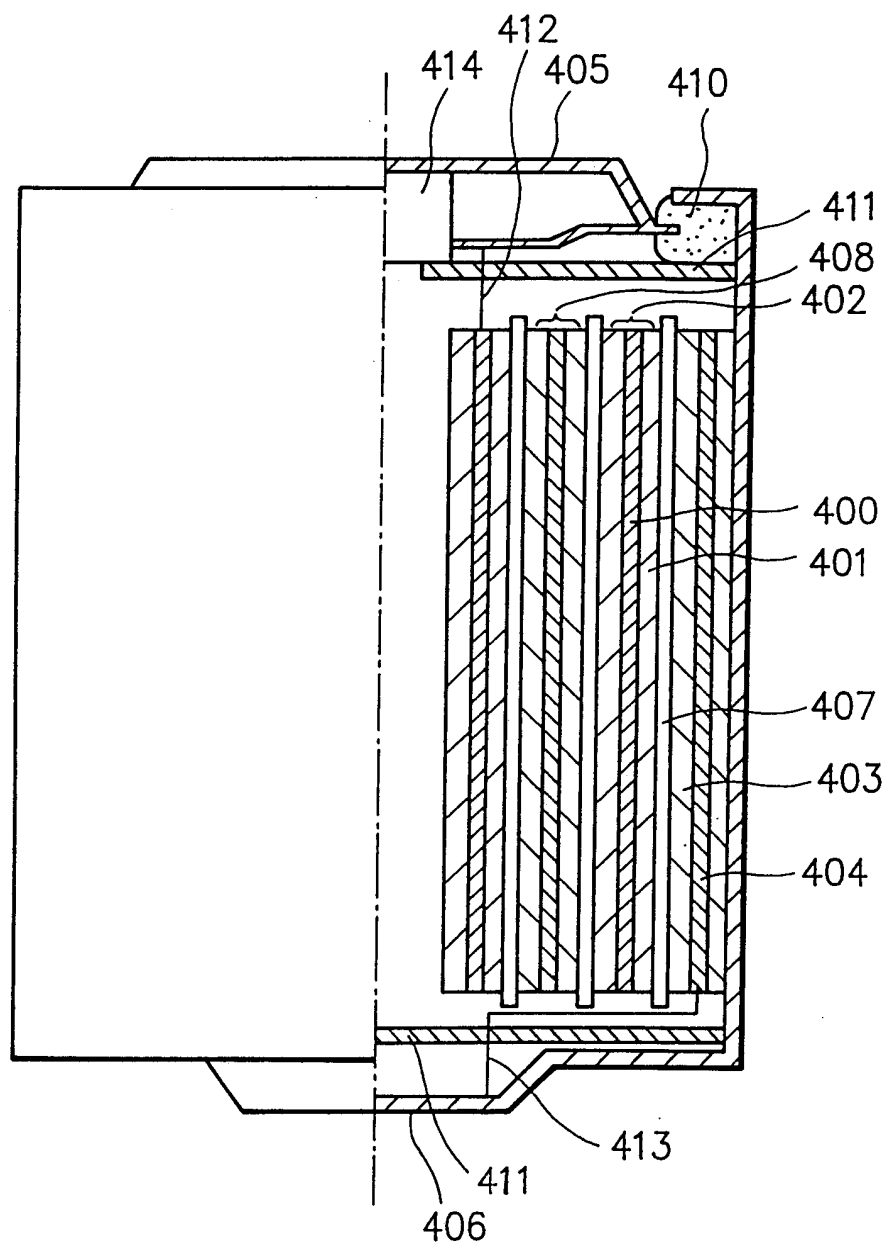


图 7

