(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 2 月 22 日 (22.02.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/036698 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/54 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/120625

(22) 国际申请日: 2022 年 9 月 22 日 (22.09.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210975086.4 2022年8月15日 (15.08.2022) CN

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (**GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司(**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人:李爱霞(**LI, Aixia**); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。张学梅(**ZHANG, Xuemei**); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。余海军(**YU, Haijun**); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。谢英豪(**XIE, Yinghao**); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。李长东(**LI, Changdong**); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (**JIAQUAN IP LAW**); 中国广东省广州市天

(54) **Title:** METHOD FOR RECOVERING AND TREATING ELECTROLYTIC SOLUTION OF LITHIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 锂离子电池的电解液的回收处理方法

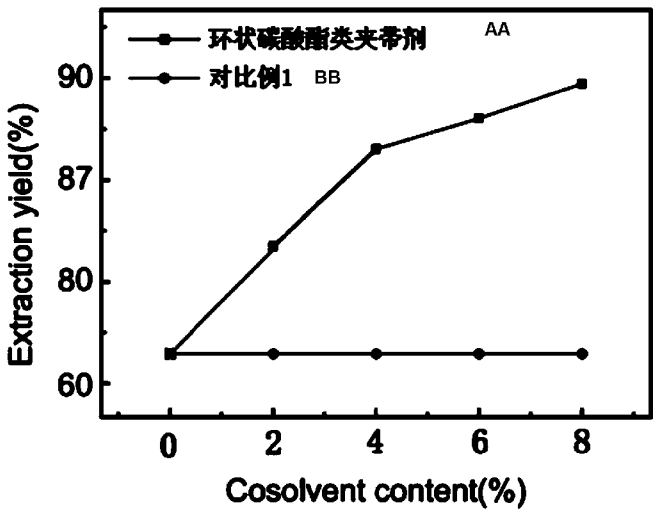


图 1

AA Cyclic carbonate entrainer
BB Comparative example 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to the technical field of battery recycling, and specifically relates to a method for recovering and treating an electrolytic solution of a lithium-ion battery. The method comprises: cooling a fully discharged lithium-ion battery to a temperature below the solidifying point of an electrolytic solution thereof, and then disassembling and crushing same to obtain a crushed solid containing the electrolytic solution; placing the crushed solid into a supercritical CO2 extraction instrument under the protection of an inert gas, wherein an entrainer is added to the supercritical CO2 extraction instrument; performing extraction; and collecting an

WO 2024/036698 A1

[见续页]

河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910, Guangdong 510627 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:
— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

extraction product by means of a cryogenic device, adsorbing water in the extraction product by using a 4 Å type lithiated molecular sieve, adsorbing HF in the extraction product by using a weak-base anion-exchange resin, and adsorbing an organic acid and an alcohol in the extraction product by using a 5 Å type lithiated molecular sieve. Water, HF, an organic acid and an alcohol in the extraction product are adsorbed by means of the 4Å type lithiated molecular sieve, the weak-base anion-exchange resin and the 5Å type lithiated molecular sieve, such that an electrolytic solution recovery product which can be directly reused can be conveniently obtained.

(57) 摘要: 本发明涉及电池回收再利用技术领域，具体而言，涉及锂离子电池的电解液的回收处理方法，包括：将充分放电后的锂离子电池冷却至电解液凝固点以下，然后拆解、粉碎，得到含有电解液的粉碎固体；在惰性气体的保护下将粉碎固体置于超临界C02萃取仪器内，且超临界C02萃取仪器内添加有夹带剂；萃取；将萃取产物通过低温装置收集，使用4Å型锂化分子筛吸附萃取产物中的水，使用弱碱性阴离子交换树脂吸附萃取产物中的HF,使用5Å型锂化分子筛吸附萃取产物中的有机酸和醇。通过4Å型锂化分子筛、弱碱性阴离子交换树脂以及5Å型锂化分子筛将萃取产物中的水、HF、有机酸和醇吸附，以便于得到可直接再利用的电解液回收产物。

锂离子电池的电解液的回收处理方法

技术领域

本发明涉及电池回收再利用技术领域，具体而言，涉及锂离子电池的电解液的回收处理方法。

背景技术

废旧锂电池正呈现爆发式累积性增长趋势，其健康、环境、安全隐患的累积效应成倍放大。将废旧锂电池回收再利用，可以改善废旧锂电池累积，而带来的环境污染、安全性等问题；特别是，废旧锂电池的电解液内包含有毒有害物质，在自然环境中极易发生副反应，造成二次污染，将废旧锂电池的电解液回收利用，则可以有效地改善二次污染问题。

相关技术提供的锂电池的电解液回收方法主要采用有机溶剂萃取工艺和超临界 CO_2 萃取工艺。有机溶剂萃取工艺主要通过引入与电解液溶解性能相近的溶剂，对破碎后的电池进行浸泡，将电解液转移到溶剂中，再将溶剂与电解液分离，该方法的不足之处在于溶剂成本高，萃取产物分离工艺复杂，能耗高，萃取产物有溶剂残留等问题；而与有机溶剂萃取工艺相比，引入超临界 CO_2 对电池电解液进行萃取，可避免溶剂残留等问题，但是超临界 CO_2 的极性较弱，与电解液之间的互溶效果还有待提高，电解液的回收技术难度大，难以获得能够直接再利用的电解液回收产物。

发明内容

本发明的目的在于提供锂离子电池的电解液的回收处理方法，能够获得可直接再利用的电解液回收产物。

本发明是这样实现的：

本发明提供一种锂离子电池的电解液的回收处理方法，包括：

S1：将充分放电后的废旧锂离子电池冷却至电解液凝固点以下，然后拆解、粉碎，得到含有电解液的粉碎固体；

S2：在惰性气体的保护下将粉碎固体置于超临界 CO_2 萃取仪器内，且超临界 CO_2 萃取仪器内添加有夹带剂；

S3：萃取；

S4：将萃取产物通过低温装置收集，使用 4Å 型锂化分子筛吸附萃取产物中的水，使用弱碱性阴离子交换树脂吸附萃取产物中的 HF，使用 5Å 型锂化分子筛吸附萃取产物中的有机酸和醇。

在可选的实施方式中，4Å 型锂化分子筛采用 LiCl 乙醇溶液对 4Å 型分子筛锂化处理制得；和/或，

5Å 型锂化分子筛采用 LiCl 乙醇溶液对 5Å 型分子筛锂化处理制得。

在可选的实施方式中，LiCl 乙醇溶液的浓度为 1.8-2.2mol/L；锂化处理的次数为 5-10 次。

在可选的实施方式中，夹带剂包括环状碳酸酯类。

在可选的实施方式中，夹带剂还包括 N,N-二甲基甲酰胺。

在可选的实施方式中，环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺的质量比为 3-4:1。

在可选的实施方式中，萃取包括静态萃取和动态萃取。

在可选的实施方式中，在动态萃取开始时，夹带剂的添加流量为 CO_2 流量的 8-10%。

在可选的实施方式中，静态萃取的时间为 18-22min，动态萃取的时间为 35-55min。

在可选的实施方式中，萃取的压力为 21-35MPa，温度为 40-55℃。

本发明具有以下有益效果：

本发明实施例提供的锂离子电池的电解液的回收处理方法，在超临界CO_2萃取后，使用 4Å 型锂化分子筛吸附萃取产物中的水，使用弱碱性阴离子交换树脂吸附萃取产物中的 HF，使用 5Å 型锂化分子筛吸附萃取产物中的有机酸和醇；如此，通过 4Å 型锂化分子筛、弱碱性阴离子交换树脂、以及 5Å 型锂化分子筛将萃取产物中的水、HF、有机酸和醇吸附，以便于得到可直接再利用的电解液回收产物。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单的介绍，应当理解，以下附图仅示出了本发明的某些实施例，因此不应被看作是对范围的限定，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相关的附图。

图 1 为本发明中环状碳酸酯类夹带剂和不添加夹带剂与电解液萃取效率关系曲线图；

图 2 为本发明中环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺混合夹带剂的不同质量比与电解液萃取效率关系曲线图；

图 3 为本发明中不同种类夹带剂及夹带剂用量与电解液萃取效率关系曲线图。

具体实施方式

为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

本发明提供一种锂离子电池的电解液的回收处理方法，可用于回收废

旧锂离子电池的电解液，包括：

S1：将充分放电后的废旧锂离子电池冷却至电解液凝固点以下，然后拆解、粉碎，得到含有电解液的粉碎固体；

S2：在惰性气体的保护下将粉碎固体置于超临界 CO_2 萃取仪器内，且超临界 CO_2 萃取仪器内添加有夹带剂；

S3：萃取；

S4：将萃取产物通过低温装置收集，使用 4Å 型锂化分子筛吸附萃取产物中的水，使用弱碱性阴离子交换树脂（弱碱性阴离子交换膜）吸附萃取产物中的 HF，使用 5Å 型锂化分子筛吸附萃取产物中的有机酸和醇。

通过 4Å 型锂化分子筛、弱碱性阴离子交换树脂、以及 5Å 型锂化分子筛将萃取产物中的水、HF、有机酸和醇吸附，以便于得到可直接再利用的电解液回收产物。

由于带有残余电量的废旧锂离子电池经过多次的循环，存在内部缺陷的几率增加；在这种状态下，如遇到机械碰撞或特殊温度、湿度及接触不良等情况或环境下可能瞬间放电产生大量电流，引发自燃或爆炸。为了尽量减少这些危害和事故的发生，在步骤 S1 中，需要使废旧的锂离子电池充分放电后，再开始后续的工艺，例如：可以将废旧锂离子电池放入浓度为 0.8mol/L 的 $MnSO_4$ 电解液，在温度为 80℃、pH 值为 2.78 条件下，放电 8h，当残余电压降低到 0.54V 时，锂电池放电达到最佳，满足绿色高效的放电条件；对于电动汽车用锂离子电池组，由于残余容量较多，更适宜用充放电机收集残余电量，检测残余电压处于安全范围后再进入后续的拆解或粉碎工艺。

在一些实施方式中，废旧锂离子电池的拆解在-200℃液氮环境下进行，可以起到安全防护的作用。

发明人研究发现，由于工艺条件和设备要求等因素的限制，超临界 CO_2 流体的溶解度在达到一定上限后，仅仅通过改变工艺条件很难继续改善萃

取效果；故本发明通过加入特定夹带剂，改善萃取效果和提高萃取效率。

在一些实施方式中，夹带剂包括环状碳酸酯类，例如：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯。环状碳酸酯类为电解液常用有机溶剂，是极性较大的溶剂，不用担心残留问题；而且，环状碳酸酯类夹带剂还对 $LiPF_6$ 的萃取效率有一定提高作用，且不会加速 $LiPF_6$ 的分解。

进一步地，夹带剂还包括 N,N-二甲基甲酰胺，即在另一些实施方式中，夹带剂为环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺的混合物，环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺的质量比为 3-4:1，例如：3:1、4:1 等。

N,N-二甲基甲酰胺也是电解液常用有机溶剂，是极性较大的溶剂，不用担心残留问题，即本发明的夹带剂均为容易与萃取物分离的试剂；若是夹带剂残留，则需要在使用夹带剂后在萃取后多一道分离夹带剂的处理工艺，如果夹带剂残留在萃取物中没有去除或不易去除，那么超临界流体萃取就失去了清洁、环保的优点。

发明人通过气相色谱分析，确定环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺两种夹带剂均没有破坏电解液的化学性质，这样一来，本发明的电解液回收方法不会使电解液有机溶剂组分发生分解或生成新的物质，可以将电解液中的组分较为完整的萃取出来。

使用环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺混合的夹带剂，其中，N,N-二甲基甲酰胺夹带剂用于协同增强萃取效率，两者在质量比为 3-4:1 下萃取效率达到最优。

通过发明人研究发现，CO_2 的极性相对较弱，对于锂离子电池电解液中极性较弱的亲脂性物质在纯超临界 CO_2 中可获得较高的萃取效率；但相反的，极性较强的化合物或者电解液锂盐的萃取效率不够理想。虽然可以通过调节萃取过程中超临界 CO_2 的压力和温度提高极性组分的萃取效率，但实际操作却受到多种因素的制约。为此，采用环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺混合夹带剂，能够降低极性溶质的溶解压力，有效地提高极性溶质

的溶解度，使极性物质的萃取效率得到显著的提高。

另一方面，本发明利用 N,N-二甲基甲酰胺夹带剂的极性大于环状碳酸酯类夹带剂，且 N,N-二甲基甲酰胺夹带剂具有比环状碳酸酯类夹带剂更低的黏度，比较利于两种夹带剂在电解液吸附质中的扩散，增加两种夹带剂与电解液的接触，也增加了电解液的溶出。

由此可知，在环状碳酸酯类中加入复配 N,N-二甲基甲酰胺夹带剂，在多因素综合作用下，两种夹带剂的协同使用增强萃取效率，且萃取效果远大于使用单一夹带剂。

在一些实施方式中，在步骤 S3 中，在压力为 21-35MPa，例如：21MPa、25MPa、27MPa、30MPa、35MPa 等，温度为 40-55℃条件下，例如：40℃、45℃、50℃、55℃等，进行超临界 CO_2 和夹带剂的共同萃取，分离出电解液中的电解质，并获得萃取产物。

进一步地，萃取包括静态萃取和动态萃取；可选地，静态萃取的时间为 18-22min，例如：18min、20min、22min 等，动态萃取的时间为 35-55min，35min、40min、45min、50min、55min 等。

静态萃取和动态萃取两种方法结合，先采用静态萃取，待溶质充分溶解后再采用动态萃取，能够减少溶质在样品基体中的残留，提高萃取效率。

可选地，在萃取开始时，提前向超临界 CO_2 萃取仪器加入夹带剂，夹带剂的用量可以按萃取釜溶剂的相应比例进行添加，如釜溶剂的 10%。当动态萃取开始时，超临界 CO_2 萃取仪器中的夹带剂的量维持在 8-10%，即夹带剂的添加流量为 CO_2 流量的 8-10%，例如：8%、9%、10%等。

在一些实施方式中，4Å 型锂化分子筛采用 LiCl 乙醇溶液对 4Å 型分子筛锂化处理制得；5Å 型锂化分子筛采用 LiCl 乙醇溶液对 5Å 型分子筛锂化处理制得。

进一步地，LiCl 乙醇溶液的浓度为 1.8-2.2mol/L，例如：1.8mol/L、2.0mol/L、2.2mol/L 等；锂化处理的次数为 5-10 次，例如：5 次、6 次、7

次、8 次、9 次、10 次。

需要说明的是，将 4Å 型分子筛和 5Å 型分子筛用 LiCl 乙醇溶液浸泡 36h 左右后，真空干燥，并重复 5-10 次，即可获得 4Å 型锂化分子筛和 5Å 型锂化分子筛。

以下结合实施例对本发明作进一步的详细描述。

实施例 1

S1：对废旧锂离子电池进行充分放电，然后将废旧锂离子电池冷却至电解液凝固点以下，然后拆解粉碎废旧锂离子电池，获得含有电解液的粉碎固体。

S2：向超临界 CO_2 萃取仪器中加入环状碳酸酯类夹带剂。在惰性气体的保护下将步骤 S1 中的粉碎固体置于超临界 CO_2 萃取仪器。

S3：在压力为 21MPa，温度 40℃的条件下进行超临界 CO_2 和夹带剂的共同萃取，分离出所述电解液中的电解质，并获得萃取产物，萃取时间为静态萃取 20min，然后动态萃取 55min。

其中，当动态萃取开始时，超临界 CO_2 萃取仪器中的环状碳酸酯类夹带剂的量维持在 8%，环状碳酸酯类夹带剂的添加流量为 CO_2 流量的 8%。

S4：将步骤 S3 中的萃取产物通过低温装置收集，使用 4Å 型锂化分子筛吸附萃取产物中的水，使用弱碱性阴离子交换树脂吸附萃取产物中的 HF，使用 5Å 型锂化分子筛吸附萃取产物中的有机酸和醇，制得可再利用电解液回收产物。

实施例 2

S1：对废旧锂离子电池进行充分放电，然后将废旧锂离子电池冷却至电解液凝固点以下，然后拆解粉碎废旧锂离子电池，获得含有电解液的粉碎固体。

S2：向超临界 CO_2 萃取仪器中加入环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺的混合夹带剂，环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺的质量比为 4:1。在惰性

气体的保护下将步骤 S1 中的粉碎固体置于超临界 CO_2 萃取仪器。

S3：在压力为 21MPa，温度 40℃的条件下进行超临界 CO_2 和夹带剂的共同萃取，分离出所述电解液中的电解质，并获得萃取产物，萃取时间为静态萃取 20min，然后动态萃取 55min。

其中，当动态萃取开始时，超临界 CO_2 萃取仪器中的两种夹带剂混合物的量维持在 8%，两种夹带剂混合物的添加流量为 CO_2 流量的 8%。

S4：将步骤 S3 中的萃取产物通过低温装置收集，使用 4Å 型锂化分子筛吸附萃取产物中的水，使用弱碱性阴离子交换树脂吸附萃取产物中的 HF，使用 5Å 型锂化分子筛吸附萃取产物中的有机酸和醇，制得可再利用电解液回收产物。

实施例 3

S1：对废旧锂离子电池进行充分放电，然后将废旧锂离子电池冷却至电解液凝固点以下，然后拆解粉碎废旧锂离子电池，获得含有电解液的粉碎固体。

S2：向超临界 CO_2 萃取仪器中加入环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺的混合夹带剂，环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺的质量比为 4:1。在惰性气体的保护下将步骤 S1 中的粉碎固体置于超临界 CO_2 萃取仪器。

S3：在压力为 35MPa，温度 55℃的条件下进行超临界 CO_2 和夹带剂的共同萃取，分离出所述电解液中的电解质，并获得萃取产物，萃取时间为静态萃取 20min，然后动态萃取 35min。

其中，当动态萃取开始时，超临界 CO_2 萃取仪器中的两种夹带剂混合物的量维持在 8%，两种夹带剂混合物的添加流量为 CO_2 流量的 8%。

S4：将步骤 S3 中的萃取产物通过低温装置收集，使用 4Å 型锂化分子筛吸附萃取产物中的水，使用弱碱性阴离子交换树脂吸附萃取产物中的 HF，使用 5Å 型锂化分子筛吸附萃取产物中的有机酸和醇，制得可再利用电解液回收产物。

对比例 1

对比例 1 与实施例 1 相比，在步骤 S2 中，没有添加任何的夹带剂，其余工艺均参照实施例 1。

对比例 2

对比例 2 与实施例 2 相比，在步骤 S2 中，环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺的质量比为 1:1，其余工艺均参照实施例 2。

对比例 3

对比例 3 与实施例 2 相比，在动态萃取开始时，两种夹带剂混合物的添加流量为 CO_2 流量的 4%，其余工艺均参照实施例 2。

对比例 4

对比例 4 与实施例 2 相比，在动态萃取开始时，两种夹带剂混合物的添加流量为 CO_2 流量的 6%，其余工艺均参照实施例 2。

对比例 5

对比例 5 与实施例 2 相比，步骤 S2 中夹带剂选用丙酮，其余工艺均参照实施例 2。

对比例 6

对比例 6 与实施例 2 相比，步骤 S4 中，利用 4Å 型分子筛和 5Å 型分子筛吸附步骤 S3 中的萃取产物，其余工艺均参照实施例 2。

1、基于实施例 1 与对比例 1 进行对比实验，在优化后的工艺条件下（压

力为21MPa，温度40℃，萃取时间为静态萃取20min，然后动态萃取55min），夹带剂添加量为0~8%的萃取条件下，不添加夹带剂及环状碳酸酯类夹带剂与电解液萃取效率关系曲线如图1所示。

由图 1 可见，不添加夹带剂与添加环状碳酸酯类夹带剂，两者的萃取效率差距明显，不添加夹带剂（即夹带剂添加量为0%）的电解液萃取效率仅有66.05%。环状碳酸酯类夹带剂的用量0～8%的变化范围内，随着夹带剂的用量的增加，电解液的萃取效率也随之增大。在夹带剂用量达到8%时（实施例1），使用添加环状碳酸酯类夹带剂的电解液萃取效率为88.87%。

2、基于实施例2与对比例2进行对比实验，在优化后的工艺条件下（压力为21MPa，温度40℃，萃取时间为静态萃取20min，然后动态萃取55min，夹带剂用量 8%），混合夹带剂的不同质量比与电解液萃取效率关系曲线如图2所示。

由图2可见，环状碳酸酯类和N,N-二甲基甲酰胺的质量比，随着N,N-二甲基甲酰胺夹带剂的占比减小，电解液的萃取效率也随之增大。在环状碳酸酯类和N,N-二甲基甲酰胺的质量比达到4:1时（实施例2），电解液萃取效率分别为96.24%。因此选择4:1的最佳用量。

3、基于实施例 2 与对比例 3、对比例 4、对比例 5 进行对比实验，在优化后的工艺条件下（压力为21MPa，温度40℃，萃取时间为静态萃取20min，然后动态萃取55min，环状碳酸酯类和N,N-二甲基甲酰胺的质量比为4:1），不同种类夹带剂及夹带剂用量与电解液萃取效率关系曲线如图3所示。

由图3可见，环状碳酸酯类和N,N-二甲基甲酰胺混合夹带剂，随着用量的增大，在8%时（实施例2）为96.24%，电解液的萃取效率也随之增大。随后电解液的萃取效率增速趋于平缓，因此选择8%为夹带剂的最佳用量。

而且，本发明的环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺混合夹带剂，电解液萃取效率远远高于使用丙酮。

4、通过上述实施例的记载可知，实施例1和实施例2的区别在于：实

施例的夹带剂仅包括环状碳酸酯类，实施例 2 的夹带剂为环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺的混合物；根据图 1 和图 3 可知，实施例 1 的电解液萃取效率为 88.87%，实施例 2 的电解液萃取效率分别为 96.24%，由此可见，环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺两者协同对电解液萃取效果有着明显的提升。

5、超临界 CO_2 回收的电解液中，由于含氟锂盐的分解会导致 HF 含量较高，HF 的去除也是实现电解液再利用的一个重要的环节。由于超临界 CO_2 萃取过程中水分的影响因素不能完全排除（例如：CO_2、萃取釜和萃取设备管路中的水分），因此电解液萃取过程中会引入一定量的水分，电解液锂盐的水解过程虽然会消耗一定量的水分，但是水分含量仍会过高。

实施例 1 采用 4Å 型锂化分子筛、5Å 型锂化分子筛和弱碱性阴离子交换树脂除去废旧锂离子电池电解液回收产物中的水分和 HF；其中，可以使水含量降至 20ppm 以下，HF 含量降低到 50ppm 以下。按照商品化电解液的配方，给实施例 1 回收的电解液补充成分合成再利用电解液，并对再利用电解液的物理化学性能进行表征，结果表明，再利用电解液的 HF 含量、水分含量、离子电导率、锂离子迁移数、电化学窗口等满足相关指标要求。

而对比例 6 的电解液中 HF 含量过高会造成电池内部腐蚀，导致电池内阻增大，引起电池比容量和库伦效率衰减等问题。

综上所述，本发明的锂离子电池的电解液的回收处理方法，对超临界 CO_2 萃取电解液工艺的参数进行优化，在特定压力和体系温度下，控制 CO_2 的极性以提高电解液萃取效率，使 CO_2 的密度和极性等物理性质通过压力和温度进行控制，使 CO_2 对溶质更具选择性。本发明还通过静态萃取和动态萃取相结合，静态萃取时有利于溶质充分溶解，随后进行动态萃取以减少溶质在基体中的残留，提高萃取效率；而萃取时间短以减少易挥发组分和易分解组分的损失，添加环状碳酸酯类夹带剂以提高组分的萃取效率，能够兼顾大多数主要成分的萃取规律，保证在萃取产物中各组分都实现较

高的回收效率。

在本发明特定的体系温度和压力条件下，向超临界 CO_2 中加入环状碳酸酯类夹带剂，流体密度增加，导致电解液的溶解度增大。另一方面，在特定工艺参数下，结合 N,N-二甲基甲酰胺夹带剂，环状碳酸酯类和 N,N-二甲基甲酰胺两者协同对电解液萃取效果有着明显的提升，且不会使电解液有机溶剂组分发生分解或生成新的物质，显著提升电解液的萃取效率。

以上仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种锂离子电池的电解液的回收处理方法，其特征在于，包括：

S1：将充分放电后的废旧锂离子电池冷却至电解液凝固点以下，然后拆解、粉碎，得到含有电解液的粉碎固体；

S2：在惰性气体的保护下将所述粉碎固体置于超临界 CO_2 萃取仪器内，所述超临界 CO_2 萃取仪器内添加有夹带剂；

S3：萃取；

S4：将萃取产物通过低温装置收集，使用 4Å 型锂化分子筛吸附所述萃取产物中的水，使用弱碱性阴离子交换树脂吸附所述萃取产物中的 HF，使用 5Å 型锂化分子筛吸附所述萃取产物中的有机酸和醇。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池的电解液的回收处理方法，其特征在于，所述 4Å 型锂化分子筛采用 LiCl 乙醇溶液对 4Å 型分子筛锂化处理制得；和/或，

所述 5Å 型锂化分子筛采用 LiCl 乙醇溶液对 5Å 型分子筛锂化处理制得。

3. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池的电解液的回收处理方法，其特征在于，所述 LiCl 乙醇溶液的浓度为 1.8-2.2mol/L；锂化处理的次数为 5-10 次。

4. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池的电解液的回收处理方法，其特征在于，所述夹带剂包括环状碳酸酯类。

5. 根据权利要求 4 所述的锂离子电池的电解液的回收处理方法，其特征在于，所述夹带剂还包括 N,N-二甲基甲酰胺。

6. 根据权利要求 5 所述的锂离子电池的电解液的回收处理方法，其特征在于，所述环状碳酸酯类和所述 N,N-二甲基甲酰胺的质量比为 3-4:1。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的锂离子电池的电解液的回收处理方法，其特征在于，所述萃取包括静态萃取和动态萃取。

8. 根据权利要求 7 所述的锂离子电池的电解液的回收处理方法，其特征在于，在所述动态萃取开始时，所述夹带剂的添加流量为 CO_2 流量的 8-10%。

9. 根据权利要求 7 所述的锂离子电池的电解液的回收处理方法，其特征在于，所述静态萃取的时间为 18-22min，所述动态萃取的时间为 35-55min。

10. 根据权利要求 7 所述的锂离子电池的电解液的回收处理方法，其特征在于，所述萃取的压力为 21-35MPa，温度为 40-55℃。

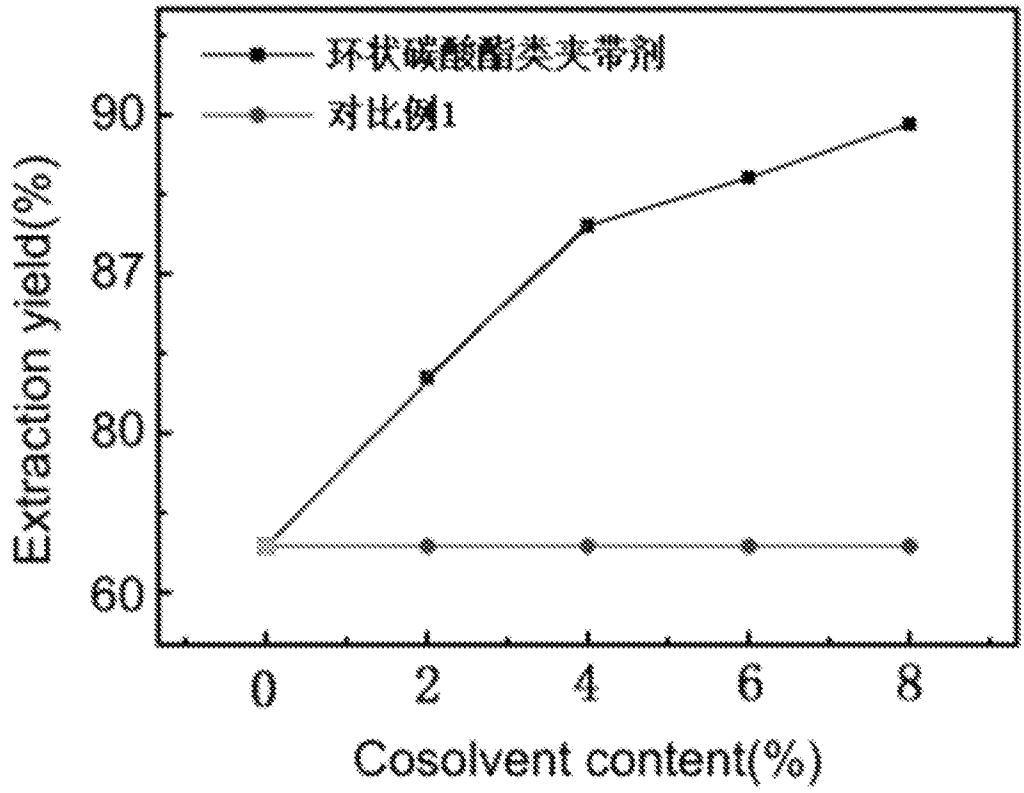

环状碳酸酯类夹带剂
对比例1
Extraction yield(%)
90
87
80
60
0
2
4
6
8
Cosolvent content(%)

图 1

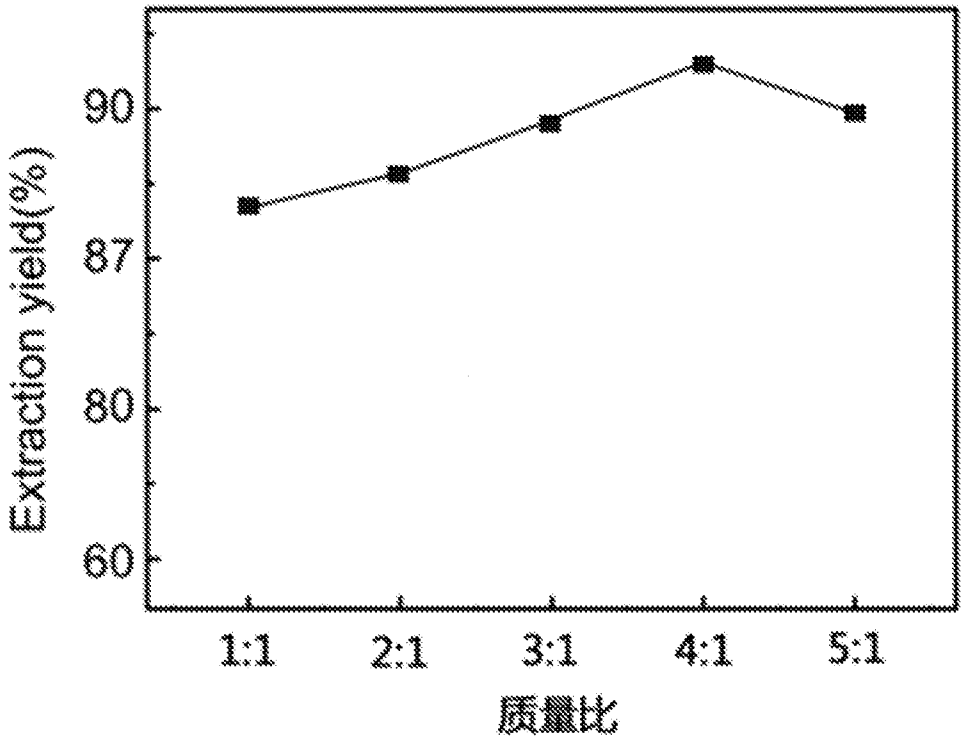


图 2

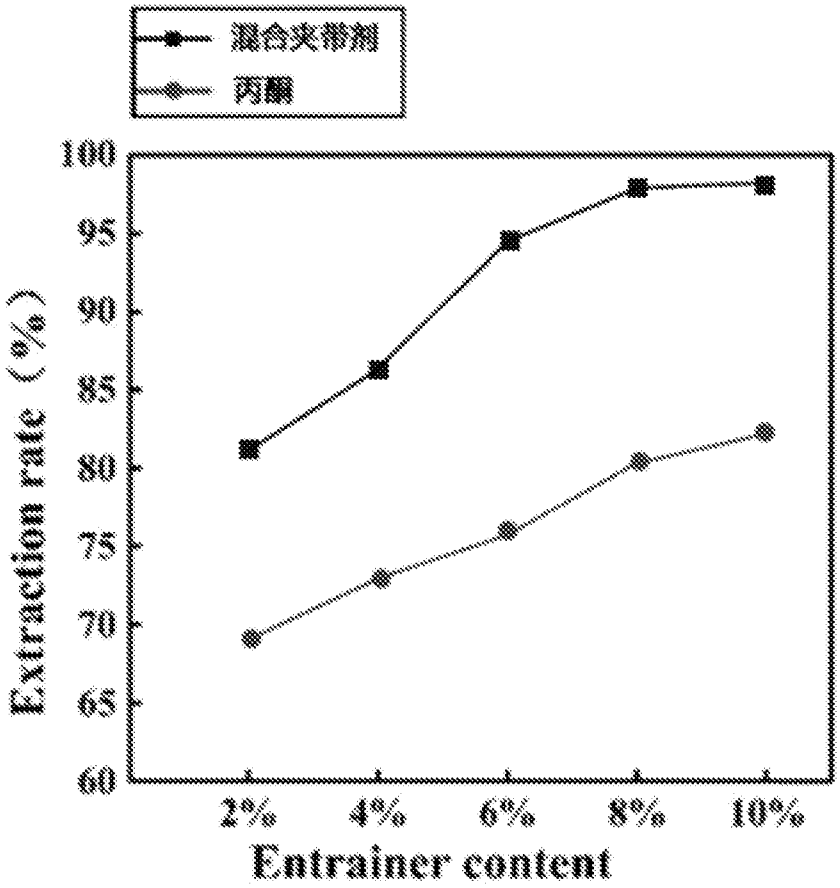

混合夹带剂
丙酮
100
95
90
85
80
75
70
65
60
Extraction rate（%）
2%
4%
6%
8%
10%
Entrainer content

图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/120625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/54(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; WPABS; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI: 电池, 电解液, 回收, 超临界, 二氧化碳, CO2, 夹带剂, 环状碳酸酯, N, N-二甲基甲酰胺, DMF, battery, electrolyte, recycle, supercritical, carbon dioxide, entrainer, cyclic carbonate, N, N-dimethylformamide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 109037828 A (GUANGZHOU QIANNENG TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 December 2018 (2018-12-18) description, paragraphs [0007]-[0041]	1-5, 7-10
Y	CN 110620276 A (CHANGZHOU UNIVERSITY) 27 December 2019 (2019-12-27) description, paragraphs 3-15	1-5, 7-10
Y	王威 (WANG, Wei). "基于超临界CO2萃取技术的锂离子电池电解液回收及再利用研究 (Research on Recycling and Reusing of Lithium-ion Battery Electrolyte Based on Supercritical CO2 Extraction)" *中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑 (C鰐na Master's Theses Full-Text Database, Engineering Science & Technology I),* No. 1, 15 January 2022 (2022-01-15), ISSN: 1674-0246, page 32, paragraphs 1-2, and page 36 paragraph 1-page 38 paragraph 1	5, 7, 8

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 April 2023	**27 April 2023**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/120625

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	刘元龙 (LIU, Yuanlong). "碳酸酯基锂离子电池电解液超临界CO2回收及再利用研究 (Research on Recycling and Reusing of Carbonate Based Electrolyte for Lithium Ion Batteries by Supercritical CO2)" *中国博士学位论文全文数据库 工程科技II辑 (Engineering Science and Technology II, C鑰na Doctoral Dissertations Full-Text Database),* No. 1, 15 January 2018 (2018-01-15), ISSN: 1674-022X, page 66, last paragraph-page 68 paragraph 1, and page 82 paragraph 4-page 83 paragraph 2	1-5, 7-10
A	US 2022231350 A1 (UCHICAGO ARGONNE LLC.) 21 July 2022 (2022-07-21) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/120625

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 109037828 A	18 December 2018	None	
CN 110620276 A	27 December 2019	CN 110620276 B	17 June 2022
US 2022231350 A1	21 July 2022	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/120625

A. 主题的分类

H01M10/54(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS; CNTXT; WPABS; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI:电池，电解液，回收，超临界，二氧化碳，CO2，夹带剂，环状碳酸酯，N，N-二甲基甲酰胺，DMF，battery, electrolyte, recycle, supercritical, carbon dioxide, entrainer, cyclic carbonate, N, N-dimethylformamide

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 109037828 A (广东乾能科技股份有限公司) 2018年12月18日 (2018-12-18) 说明书第7-41段	1-5、7-10
Y	CN 110620276 A (常州大学) 2019年12月27日 (2019-12-27) 说明书第3-15段	1-5、7-10
Y	王威. "基于超临界CO2萃取技术的锂离子电池电解液回收及再利用研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑, 第1期，2022年1月15日 (2022-01-15)， ISSN：1674-0246, 第32页第1-2段，第36页第1段至第38页第1段	5、7-8
Y	刘元龙. "碳酸酯基锂离子电池电解液超临界CO2回收及再利用研究" 中国博士学位论文全文数据库 工程科技II辑, 第1期，2018年1月15日 (2018-01-15)， ISSN：1674-022X, 第66页倒数第1段至第68页第1段，第82页第4段至第83页第2段	1-5、7-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"D" 申请人在国际申请中引证的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2023年4月20日	2023年4月27日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 梁锦娟 电话号码 (+86) 020-28950409

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/120625

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2022231350 A1 (UCHICAGO ARGONNE LLC) 2022年7月21日 (2022 - 07 - 21) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/120625

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 109037828 A	2018年12月18日	无	
CN 110620276 A	2019年12月27日	CN 110620276 B	2022年6月17日
US 2022231350 A1	2022年7月21日	无	