



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115961141 A

(43) 申请公布日 2023.04.14

(21) 申请号 202310050148.5

C22B 3/16 (2006.01)

(22) 申请日 2023.02.01

H01M 10/54 (2006.01)

(71) 申请人 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所

地址 450006 河南省郑州市陇海西路328号

(72) 发明人 王威 柳林 刘红召 曹耀华 王洪亮

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理有限公司 11562

专利代理师 程小芳

(51) Int. Cl.

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)

C22B 23/00 (2006.01)

C22B 47/00 (2006.01)

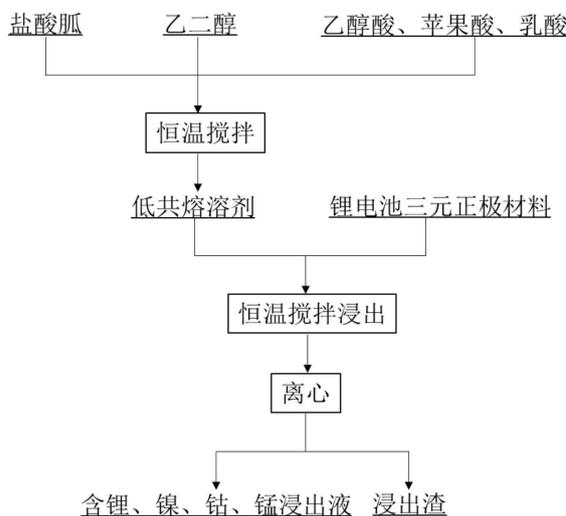
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种低共熔溶剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种低共熔溶剂及其制备方法和应用,属于湿法冶金和二次资源综合回收技术领域。所述低共熔溶剂由盐酸胍、乙二醇和有机酸组成;所述有机酸为乙醇酸、苹果酸或乳酸中的至少一种。本发明利用盐酸胍、乙二醇和有机酸配置的低共熔溶剂体系,具有制备成本低、粘度低、能够循环利用等优点。利用该体系浸出三元锂电池正极材料中的锂、钴、镍、锰,具有浸出温度低、浸出时间短,锂、钴、镍、锰浸出效率高的优势。



1. 一种低共熔溶剂,其特征在于,由盐酸胍、乙二醇和有机酸组成;所述有机酸为乙醇酸、苹果酸或乳酸中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的低共熔溶剂,其特征在于,所述盐酸胍、乙二醇和有机酸的摩尔比为1:(1~2):(1~3)。
3. 一种权利要求1或2所述低共熔溶剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将盐酸胍、乙二醇和有机酸混合,搅拌后制得所述低共熔溶剂。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述搅拌的温度为80~90℃,时间为1~2h。
5. 权利要求1或2所述低共熔溶剂在回收废旧锂电池三元正极材料中锂、钴、镍、锰的应用。
6. 根据权利要求5所述的应用,其特征在于,回收方法包括以下步骤:将所述低共熔溶剂与所述废旧锂电池三元正极材料混合,浸出,固液分离,得到含锂、钴、镍、锰的溶液。
7. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于,所述废旧锂电池三元正极材料与所述低共熔溶剂的质量体积比为1g:(40~100)mL。
8. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于,所述浸出的温度为90~120℃,时间为2~6h。

一种低共熔溶剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及湿法冶金和二次资源综合回收技术领域,特别涉及一种低共熔溶剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来,特别是“双碳”目标提出以来,基于能源可持续发展及安全的迫切需求,新能源汽车、电子产品等产业的迅猛发展,我国锂离子电池的需求量也显著提升。然而,锂离子电池的使用寿命为3~6年,据预测,2023年我国将会产生283亿只废旧锂离子电池,废旧锂离子电池带来的环境污染和资源浪费问题日益严重。

[0003] 目前,对于废旧锂离子电池的研究受到广泛的关注。国内外学者已开展了锂电池正极金属材料回收方法的研究,主要有火法、湿法、生物法等。火法工艺存在着操作温度高、成本高、以及产生有害废气等缺点,目前主要在欧美等发达国家应用。湿法工艺是我国处理废旧锂电池的主流工艺,主要采用强酸强碱等浸出剂提取正极材料中的有价组分,虽然回收成本、回收金属纯度以及回收率能得到有效解决,但是仍存在使用强酸强碱造成设备损坏率高、酸碱废酸污染等问题。

[0004] 低共熔溶剂是指由一定化学计量比的氢键受体和氢键给体组合而成的两组分或三组分低共熔混合物,具有溶解性优良、制备简单、不易挥发等优点,目前已被研究应用于电催化、金属去腐蚀、有机合成、材料制备等诸多领域。

[0005] 申请号CN202210458210.X的专利,公布了一种由氢键受体(甜菜碱、硫代甜菜碱和盐酸甜菜碱中的至少一种)和氢键供体(乙醇、乙二醇和聚乙二醇中的至少一种;柠檬酸、甲酸、对甲苯磺酸、草酸、丙二酸和戊二酸中的至少一种)制备的低共熔溶剂,其中硫代甜菜碱与乙二醇、硫代甜菜碱与聚乙二醇、硫代甜菜碱与柠檬酸组合制备的低共熔溶剂对废旧锂电池三元正极材料中有价金属具有较优的浸出效果。申请号CN202111111233.5的专利,公布了一种由氢键受体(氯化胆碱)和氢键供体(对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、甲磺酸、氨基磺酸中的至少一种)制备的低共熔溶剂,该低共熔溶剂对废旧锂电池三元正极材料中有价金属具有较优的浸出效果。但开发新型低共熔溶剂实现废旧锂电池三元正极材料中有价金属绿色高效回收,对锂电池行业可持续发展仍具有重要意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种低共熔溶剂及其制备方法和应用。通过以盐酸胍、乙二醇和有机酸配置的低共熔溶剂体系,高效地浸出废旧锂电池三元正极材料中的锂、钴、镍、锰。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供了如下技术方案:

[0008] 本发明技术方案之一:提供一种低共熔溶剂,由盐酸胍、乙二醇和有机酸组成;所述有机酸为乙醇酸、苹果酸或乳酸中至少一种。

[0009] 优选地,所述盐酸胍、乙二醇和有机酸的摩尔比为1:(1~2):(1~3)。

[0010] 本发明技术方案之二：提供一种上述低共熔溶剂的制备方法，包括以下步骤：将盐酸胍、乙二醇和有机酸混合，搅拌后制得所述低共熔溶剂。

[0011] 优选地，所述搅拌的温度为80~90℃，时间为1~2h。

[0012] 本发明技术方案之三：提供一种上述低共熔溶剂在回收废旧锂电池三元正极材料中锂、钴、镍、锰的应用。

[0013] 回收方法包括以下步骤：

[0014] 将所述低共熔溶剂与所述三元锂电池正极材料混合，浸出，固液分离，得到含锂、钴、镍、锰的溶液。

[0015] 优选地，所述废旧锂电池三元正极材料与所述低共熔溶剂的质量体积比为1g：(40~100)mL。

[0016] 优选地，所述浸出的温度为90~120℃，时间为2~6h。

[0017] 本发明的有益技术效果如下：

[0018] 本发明利用盐酸胍、乙二醇和有机酸配置的低共熔溶剂体系，具有粘度低(粘度高不利于锂电池正极材料在低共熔溶剂中的分散和溶解，导致浸出时间长，浸出率偏低)、成本低等优点。利用该体系浸出三元锂电池正极材料中的锂、钴、镍、锰，具有浸出温度低、浸出时间短，锂、钴、镍、锰浸出效率高的优势。

附图说明

[0019] 图1为本发明利用低共熔溶剂回收废旧锂电池三元正极材料锂、钴、镍、锰的工艺流程示意图；

[0020] 图2为浸出时间对实施例1制备的低共熔溶剂浸出锂、钴、镍、锰的影响；

[0021] 图3为浸出温度对实施例1制备的低共熔溶剂浸出锂、钴、镍、锰的影响；

[0022] 图4为浸出液固比对实施例1制备的低共熔溶剂浸出锂、钴、镍、锰的影响。

具体实施方式

[0023] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式，该详细说明不应认为是对本发明的限制，而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式，并非用于限制本发明。

[0024] 另外，对于本发明中的数值范围，应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值，以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0025] 除非另有说明，否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料，但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。

[0026] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等，均为开放性的用语，即意指包含但不限于。

[0027] 本发明利用低共熔溶剂回收废旧锂电池三元正极材料锂、钴、镍、锰的工艺流程示意图见图1。

[0028] 实施例1

[0029] (1) 低共熔溶剂的制备:将盐酸胍、乙二醇及乳酸按1:1:2的摩尔比混合,采用水浴加热的方式在70℃下混合搅拌1h,获得澄清透明溶液,即为低共熔溶剂(粘度为130mPa.s)。

[0030] (2) 废旧锂电池三元正极材料浸出:将废旧锂电池三元正极材料加入到步骤(1)制备成的低共熔溶剂中,所加的废旧锂电池三元正极材料与低共熔溶剂质量体积比为1g:50mL,在90℃恒温搅拌浸出3h。

[0031] (3) 将步骤(2)所得浸出液体系离心,离心速率为4000rpm。

[0032] (4) 对步骤(3)离心得到的溶液进行锂和锰含量检测,计算得到锂、钴、镍、锰的浸出率分别为92.6%、89.6%、89.7%、88.4%。

[0033] 实施例2

[0034] (1) 低共熔溶剂的制备:将盐酸胍、乙二醇及乙醇酸按1:1:2的摩尔比混合,采用水浴加热的方式在80℃下混合搅拌2h,获得澄清透明溶液,即为低共熔溶剂(粘度为112mPa.s)。

[0035] (2) 三元锂电池正极材料浸出:将废旧锂电池三元正极材料加入到步骤(1)制备成的低共熔溶剂中,所加的废旧锂电池三元正极材料与低共熔溶剂质量体积比为1g:60mL,在100℃恒温搅拌浸出4h。

[0036] (3) 将步骤(2)所得浸出液体系离心,离心速率为4000rpm。

[0037] (4) 对步骤(3)离心得到的溶液进行锂、钴、镍、锰含量检测,计算得到锂、钴、镍、锰的浸出率分别为91.4%、85.2%、83.1%、79.6%。

[0038] 实施例3

[0039] (1) 低共熔溶剂的制备:将盐酸胍、乙二醇及乳酸按1:2:3的摩尔比混合,采用水浴加热的方式在80℃下混合搅拌1h,获得澄清透明溶液,即为低共熔溶剂(粘度为176mPa.s)。

[0040] (2) 三元锂电池正极材料浸出:将废旧锂电池三元正极材料加入到步骤(1)制备成的低共熔溶剂中,所加的废旧锂电池三元正极材料与低共熔溶剂质量体积比为1g:60mL,在90℃恒温搅拌浸出4h。

[0041] (3) 将步骤(2)所得浸出液体系离心,离心速率为4000rpm。

[0042] (4) 对步骤(3)离心得到的溶液进行锂、钴、镍、锰含量检测,计算得到锂、钴、镍、锰的浸出率分别为98.8%、92.8%、95.5%、91.3%。

[0043] 实施例4

[0044] (1) 低共熔溶剂的制备:将盐酸胍、乙二醇及苹果酸按1:2:1的摩尔比混合,采用水浴加热的方式在90℃下混合搅拌2h,获得澄清透明溶液,即为低共熔溶剂(粘度为1862mPa.s)。

[0045] (2) 三元锂电池正极材料浸出:将废旧锂电池三元正极材料加入到步骤(1)制备成的低共熔溶剂中,所加的废旧锂电池三元正极材料与低共熔溶剂质量体积比为1g:100mL,在120℃恒温搅拌浸出6h。

[0046] (3) 将步骤(2)所得浸出液体系离心,离心速率为4000rpm。

[0047] (4) 对步骤(3)离心得到的溶液进行锂、钴、镍、锰含量检测,计算得到锂、钴、镍、锰的浸出率分别为91.1%、82.3%、80.4%、79.6%。

[0048] 实施例5

[0049] (1) 低共熔溶剂的制备:将盐酸胍、乙二醇、乳酸、乙醇酸按1:2:1:1的摩尔比混合,采用水浴加热的方式在80℃下混合搅拌2h,获得澄清透明溶液,即为低共熔溶剂(粘度为92mPa.s)。

[0050] (2) 三元锂电池正极材料浸出:将废旧锂电池三元正极材料加入到步骤(1)制备成的低共熔溶剂中,所加的废旧锂电池三元正极材料与低共熔溶剂质量体积比为1g:100mL,在110℃恒温搅拌浸出4h。

[0051] (3) 将步骤(2)所得浸出液体系离心,离心速率为4000rpm。

[0052] (4) 对步骤(3)离心得到的溶液进行锂、钴、镍、锰含量检测,计算得到锂、钴、镍、锰的浸出率分别为99.2%、94.6%、94.8%、90.2%。

[0053] 考查浸出时间、浸出温度及浸出液固比对本发明实施例1制备的低共熔溶剂浸出锂、钴、镍、锰的浸出率的影响;

[0054] 将废旧锂电池三元正极材料与低共熔溶剂按照质量体积比为1:20g/mL,并在90℃下恒温搅拌浸出时,考察浸出时间对锂、钴、镍、锰的浸出率的影响,结果见图2;

[0055] 将废旧锂电池三元正极材料与低共熔溶剂按照质量体积比为1:20g/mL,恒温搅拌浸出2h,考察浸出温度对锂、钴、镍、锰的浸出率的影响,结果见图3;

[0056] 将废旧锂电池三元正极材料与低共熔溶剂按照一定质量体积比90℃下恒温搅拌浸出2h,考察浸出液固体积质量比对锂、钴、镍、锰的浸出率的影响,结果见图4。

[0057] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

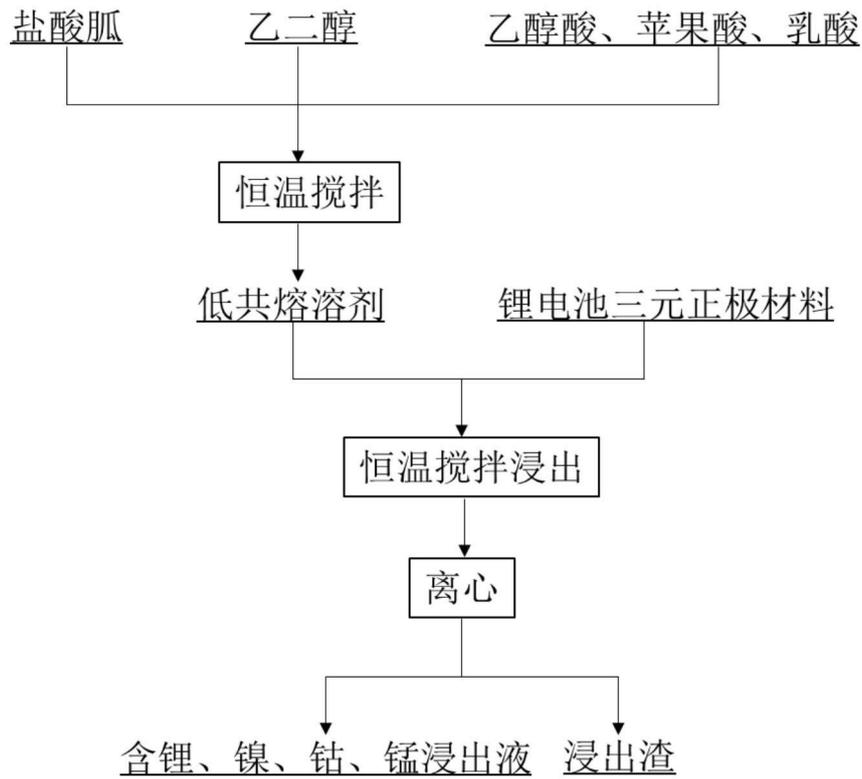


图1

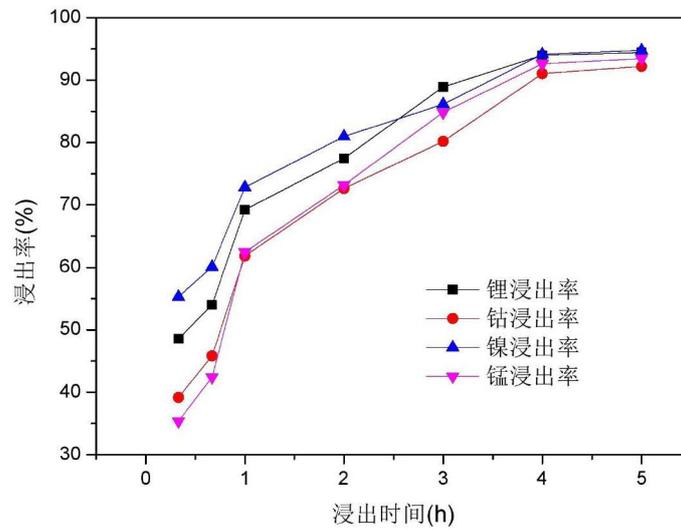


图2

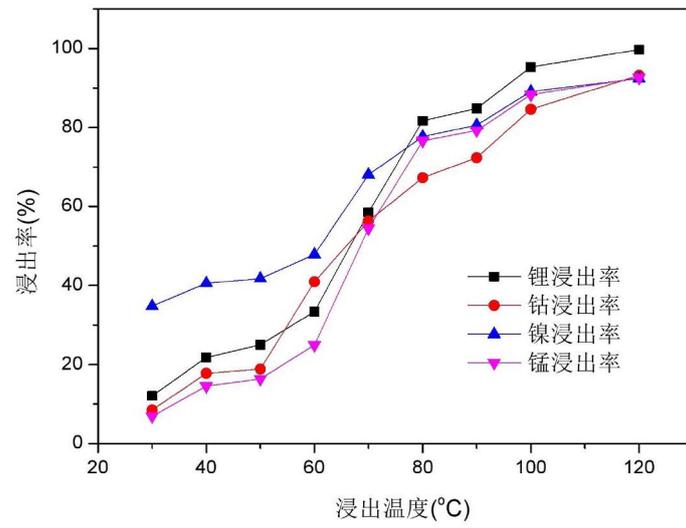


图3

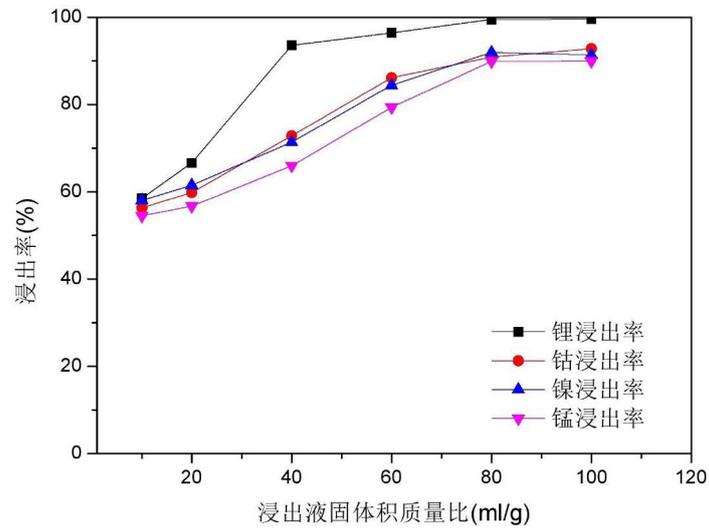


图4