

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 522**

21 Número de solicitud: 202390262

51 Int. Cl.:

C01G 51/04 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

01.12.2022

30 Prioridad:

22.02.2022 CN 202210163654

43 Fecha de publicación de la solicitud:

13.12.2024

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)
No.6, Zhixin Avenue, Leping Town
Sanshui District
528137 Foshan, Guangdong CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.3%) y
HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.
(33.3%)**

72 Inventor/es:

**YU, Haijun;
LI, Aixia;
XIE, Yinghao;
LI, Bo y
LI, Changdong**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **ÓXIDO COBALTÓSICO DOPADO CON ALUMINIO EN FORMA DE AGUJA Y MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL MISMO**

57 Resumen:

La presente solicitud pertenece al campo técnico de los materiales para baterías, y divulga un óxido cobaltósico en forma de aguja dopado con aluminio y un método de preparación del mismo. El método de preparación comprende los siguientes pasos mezclar un polvo de batería de desecho y un aminoácido, ajustar el pH hasta alcanzar un estado alcalino, y someter el mismo a separación sólido-líquido para obtener un polvo de batería que contenga aluminio y un primer filtrado; añadir un ácido al polvo de batería que contenga aluminio, mezclar el mismo, y someter el mismo a separación sólido-líquido para obtener una solución ácida que contenga cobalto y una escoria que contenga cobre; añadir, gota a gota, un agente de templado a la solución ácida que contiene cobalto, añadir después un álcali para ajustar el pH, centrifugar la misma y someterla a un tratamiento térmico para obtener un óxido cobaltósico en forma de aguja dopado con aluminio. En la presente solicitud, el aluminio de las pilas usadas se recupera eficazmente utilizando un aminoácido; cuando se añade el agente de templado y se ajusta el pH, se realiza un tratamiento térmico; y el cobalto queda envuelto por el carbono, el aluminio, etc. que se generan por el tratamiento térmico, de forma que se mitigan la aglomeración posterior y el acoplamiento del agente de templado y los iones de cobalto durante un proceso de encapsulación, y se obtiene un óxido cobaltósico en forma de aguja con una buena morfología.

ES 2 992 522 A2

DESCRIPCIÓN

Óxido cobaltósico dopado con aluminio en forma de aguja y método de preparación del mismo

5 Campo de la invención

La presente divulgación pertenece al campo técnico de las baterías de iones de litio, concretamente se refiere al tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio y a un método de preparación del mismo.

10

Antecedentes

Las estrategias existentes para reciclar las baterías de iones de litio gastadas incluyen principalmente la recuperación hidrometalúrgica y pirometalúrgica. Entre ellos, el proceso
15 hidrometalúrgico se utiliza más ampliamente por ser adecuado para la industrialización, debido a su alta tasa de recuperación, y la reacción a temperatura normal. El proceso hidrometalúrgico actual comprende el pretratamiento, la lixiviación y la regeneración. En términos generales, la clave del pretratamiento como base del proceso, es separar eficazmente el papel de aluminio de los materiales de desecho y las placas de electrodos de
20 desecho.

El método de separación más utilizado puede clasificarse en disolución con disolventes orgánicos, pirólisis, lixiviación con álcalis y lixiviación con ácidos. El método de disolución con disolventes orgánicos puede disolver el fluoruro de polivinilideno (PVDF) en poco tiempo, pero
25 tiene los inconvenientes de la toxicidad orgánica, la volatilidad y el elevado precio. Cuando este método se utiliza para disolver láminas de aluminio para separar un material catódico, tiende a dañar el dispositivo. El método de pirólisis puede utilizarse para la descomposición del PVDF, pero tiene un alto consumo de energía, un bajo coste y una liberación de gases nocivos. El uso del método de lixiviación alcalina para disolver el aluminio generalmente tiene
30 los problemas de la eliminación incompleta del aluminio, la pérdida de cobalto, los engorrosos pasos de recuperación y los residuos en la solución. El uso de la lixiviación con ácido inorgánico para disolver el aluminio tiene el problema de que sólo puede disolver selectivamente unas pocas sustancias, y tanto los materiales activos del electrodo positivo como el aluminio se disolverán, por lo que se requiere una recuperación adicional del aluminio.
35 Además, en la recuperación hidrometalúrgica, la recuperación del cobalto requiere un largo proceso que incluye la precipitación, la extracción, la retroextracción, la cristalización, etc., en

donde se utilizan muchos tipos de reactivos químicos, lo que hace que el tratamiento posterior de la solución sea muy engorroso. Por lo tanto, es importante desarrollar un método de reciclaje limpio y eficaz para recuperar el aluminio y prepararlo en tetróxido de tricobalto dopado.

5

Breve Descripción de la Invención

A continuación, se resumen las materias descritas en detalle en la presente divulgación. No se propone que este resumen limite el alcance de protección de las reivindicaciones.

10

La presente divulgación pretende resolver al menos uno de los problemas técnicos del arte previo antes mencionado. Para ello, la presente divulgación proporciona tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio y un método para preparar el mismo. Según este método de preparación, se puede recuperar eficazmente el aluminio de las pilas gastadas y producir tetróxido de tricobalto con morfología en forma de aguja, realizando un tratamiento térmico tras ajustar el pH bajo la condición de la adición de un agente de plantilla para cubrir el cobalto con el carbono o el aluminio generado por el tratamiento térmico y debilitar la aglomeración posterior y el acoplamiento del agente de plantilla con los iones de cobalto durante el envasado.

20

Para realizar el objetivo anterior, la presente divulgación adopta la siguiente solución técnica:

Un método para preparar tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio comprende las siguientes etapas:

25

(1) mezclar el polvo de batería usado con una solución de aminoácido, ajustar el pH a la alcalinidad y realizar la separación sólido-líquido, para obtener polvo de batería sin aluminio y un primer filtrado;

30

(2) mezclar el polvo de batería retirado del aluminio con una solución ácida, y realizar una separación sólido-líquido, para obtener una solución que contenga ácido de cobalto y una escoria que contenga cobre; y

35

(3) añadir gota a gota un agente de plantilla en la solución que contiene ácido de cobalto, ajustar el pH con un álcali, realizar el centrifugado y el tratamiento térmico, para obtener el tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio.

Preferiblemente, en el paso (1), el polvo de batería gastado se prepara dividiendo en celdas un paquete de baterías eléctricas de cobalto de litio gastado, descargando las celdas, realizando la descomposición térmica de las celdas en un horno rotatorio, enfriando, triturando y tamizando.

Además, preferentemente, la descarga de las celdas consiste en descargarlas por resistencia sobre un armazón metálico hasta que la tensión de una sola celda sea $< 2,0$ V.

Además, preferentemente, la descomposición térmica en el horno rotatorio se lleva a cabo a una temperatura de $400-800^{\circ}\text{C}$ durante una duración de 4-24 h bajo una atmósfera de gas nitrógeno.

Preferiblemente, en el paso (1), el aminoácido es ácido aminoacético; y la proporción sólido-líquido del polvo de pila gastado con respecto a la solución de aminoácido es de 10-60 g/L.

Más preferiblemente, la solución de aminoácidos tiene una concentración del 5-20 % en peso.

Preferiblemente, en el paso (1) y (3), el álcali utilizado en el ajuste del pH es uno del grupo que consiste en hidróxido de litio, hidróxido de sodio, potasio e hidróxido.

Preferiblemente, en el paso (1), el ajuste del pH a la alcalinidad significa ajustar el pH a 9,5-12.

Preferiblemente, en el paso (2), la solución ácida tiene una temperatura $< 10^{\circ}\text{C}$.

Preferiblemente, en el paso (2), la solución ácida es ácido sulfúrico.

Más preferiblemente, el ácido sulfúrico tiene una concentración de 0,01-0,05 mol/L.

Preferiblemente, en el paso (2), la proporción sólido-líquido del polvo de batería extraído del aluminio con respecto a la solución ácida es de 10-150 g/L.

Preferiblemente, en el paso (3), el método comprende además diluir la solución que contiene ácido de cobalto con agua, para obtener una solución que contiene ácido de cobalto con una concentración de cobalto de 0,01-0,05 mol/L.

Preferiblemente, en el paso (3), el agente de plantilla se añade en la solución que contiene ácido de cobalto gota a gota en una cantidad de 1-5 veces por molar de cobalto en la solución que contiene ácido de cobalto.

5

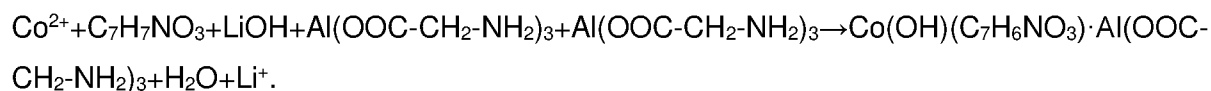
Más preferentemente, el método comprende añadir el primer filtrado obtenido en el paso (1) en una cantidad de 0,001-0,01 en volumen de la solución que contiene ácido de cobalto durante la adición del agente de plantilla gota a gota en la solución que contiene ácido de cobalto.

10

Preferiblemente, en el paso (3), el agente molde es uno del grupo formado por el ácido aminosalicílico y el ácido benzoico que contiene hidroxilo.

Preferentemente, el $\text{Co(OH)(C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{)}$ se sintetiza por:

15



Mediante la deshidrogenación del grupo carboxilo, la unión del álcali tras la delitiación con iones de cobalto, se sintetiza $\text{Co(OH)(C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{)}$.

20

Preferiblemente, en el paso (3), ajustar el pH con un álcali significa ajustar el pH a 6,5-7,2.

Preferiblemente, en el paso (3), el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de 550-750°C durante una duración de 1-6 h.

25

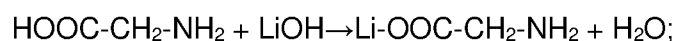
Preferiblemente, en el paso (3), el tratamiento térmico se lleva a cabo bajo una atmósfera de aire.

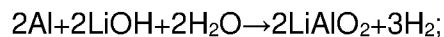
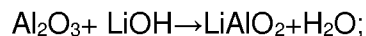
El tratamiento térmico es un proceso de descomposición del $\text{Co(OH)(C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{)}$, deshidratación, desoxidación y descarbonización a alta temperatura.

30

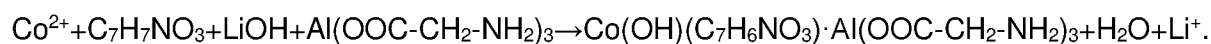
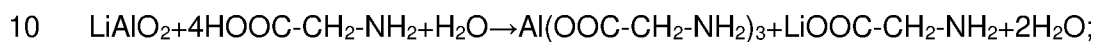
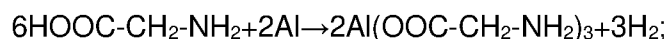
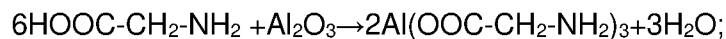
El tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio se prepara mediante la siguiente ecuación de reacción:

35





5



15 Se proporciona tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio preparado según el método mencionado, que tiene una fórmula química de $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y una superficie específica de 3,4-3,6 m²/g.

20 La presente divulgación proporciona además el uso del mencionado tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio en la preparación de un catalizador, un material de electrodo positivo o un condensador.

En comparación con la técnica anterior, la presente divulgación tiene los siguientes efectos beneficiosos.

25 Según la presente divulgación, el aluminio de la pila gastada se recupera eficazmente utilizando aminoácidos, y tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio con buena morfología, realizando un tratamiento térmico después de ajustar el pH bajo la condición de la adición de un agente de plantilla para cubrir el cobalto con el carbono o el aluminio generado por el tratamiento térmico y debilitar la aglomeración posterior y el
30 acoplamiento del agente de plantilla con los iones de cobalto durante el envasado.

Según la presente divulgación, el polvo de pila y el aminoácido (ácido aminoacético) se mezclan y se ajustan a un pH alcalino. El protón del grupo carboxilo del aminoácido (ácido aminoacético) se elimina para formar aniones de ácido aminoacético. Por un lado, el exceso
35 de álcali reacciona con el óxido de aluminio o el aluminio para producir iones de metaaluminato, impidiendo la formación de la precipitación de hidróxido de aluminio a pH

alcalino débil; los iones de metaaluminato reaccionan entonces con el ácido aminoacético para producir un quelato de $\text{Al}(\text{OOC-CH}_2\text{-NH}_2)_3$. Por otra parte, el ácido aminoacético reacciona con el óxido de aluminio o el aluminio para producir un quelato $\text{Al}(\text{OOC-CH}_2\text{-NH}_2)_3$, que se une eficazmente al Al^{3+} en condiciones de acidez o basicidad débiles, para formar un producto más estable y evitar la formación de precipitación de hidróxido de aluminio a pH alcalino débil. A continuación, se sintetiza $\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3) \cdot \text{Al}(\text{OOC-CH}_2\text{-NH}_2)_3$ introduciendo iones de cobalto y ácido aminosalicílico como agente molde. Después, mediante el tratamiento térmico, el $\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3)$ se deshidrata, se desoxigena y se descarboniza, el carbono y el aluminio producidos a partir de la carbonización del $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3^-$ entre las capas de $\text{Co}(\text{OH})^+$ y el $\text{Al}(\text{OOC-CH}_2\text{-NH}_2)_3$ recubre el cobalto, lo que debilita la aglomeración posterior y el nanoacoplamiento durante el envasado, dando como resultado un tetróxido de tricobalto en forma de aguja con buena morfología.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es una imagen SEM del tetróxido de tricobalto en forma de aguja preparado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación; y

La FIGURA 2 es una imagen TEM del tetróxido de tricobalto en forma de aguja preparado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación.

Descripción Detallada

El concepto de la presente divulgación y los efectos técnicos producidos se describirán clara y completamente a continuación con referencia a los ejemplos, de modo que el objetivo, las características y los efectos de la presente divulgación puedan comprenderse plenamente. Aparentemente, los ejemplos descritos son sólo una parte de los ejemplos de la presente divulgación, y no todos. Todos los demás ejemplos, que se basan en estos ejemplos de la presente divulgación, obtenidos por una persona con conocimientos ordinarios de la técnica sin trabajo creativo deberían entrar dentro del ámbito de protección de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

Este ejemplo proporciona un método para preparar tetróxido de tricobalto en forma de aguja

dopado con aluminio que comprende las siguientes etapas:

- (1) Un paquete de baterías de litio cobalto gastado se dividió en celdas. Las celdas se descargaron por resistencia sobre un armazón metálico hasta que el voltaje de la celda individual fue $< 2,0$ V, y después se sometieron a descomposición térmica en un horno rotatorio a 400°C durante 6 h bajo gas nitrógeno. El producto resultante se enfrió, se trituró y se tamizó para eliminar el cobre y el papel de aluminio, así como el separador, para obtener polvo de pila gastado.
- (2) El polvo de pila gastado y el 15,3% en peso de solución de ácido aminoacético se mezclaron en una proporción sólido-líquido de 15 g/L. A la solución resultante se le añadió hidróxido de litio para ajustar su pH a 10,3, y se sometió a separación sólido-líquido para obtener polvo de pila sin aluminio y un primer filtrado.
- (3) El polvo de batería retirado del aluminio se mezcló con 0,0147 mol/L de ácido sulfúrico que tenía una temperatura $< 10^{\circ}\text{C}$ (a una relación sólido-líquido de 35 g/L), y se sometió a separación sólido-líquido, para obtener una solución que contenía ácido de cobalto y una escoria que contenía cobre.
- (4) El contenido de cobalto en la solución que contiene ácido de cobalto se determinó en 3,47 g/L. se diluyeron 150 mL de la solución que contenía ácido de cobalto con agua hasta que su concentración de cobalto fue de 0,029 g/L. A continuación, a la solución que contenía ácido cobalto, se añadió gota a gota ácido aminosalicílico hasta que la concentración fue de 0,057 mol/L, y también se añadieron 0,3 mL del primer filtrado (con un contenido de aluminio de 0,23 g/L). A la solución que contenía ácido de cobalto se le añadió hidróxido de litio para ajustar su pH a 6,8, se dejó reposar durante aproximadamente 1,5 h, se centrifugó y se lavó para obtener un tercer sólido de $\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3)$.
- (5) El tercer sólido $\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3)$ se calentó a 565°C mediante un dispositivo de calentamiento, y se mantuvo durante unas 3 h, para obtener el tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

La FIGURA 1 es una imagen SEM del tetróxido de tricobalto en forma de aguja preparado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación. La FIGURA 2 es una imagen TEM del tetróxido de tricobalto en forma de aguja preparado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación. Como puede observarse en las FIGURAS 1-2, el tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado

con aluminio preparado ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$) tenía forma de aguja alargada, un diámetro de unos 0,3 μm y presentaba una morfología uniforme y una buena dispersión.

Ejemplo 2

5

Este ejemplo proporciona un método para preparar tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio que comprende las siguientes etapas:

10

(1) Un paquete de baterías de litio cobalto gastado se dividió en celdas. Las celdas se descargaron por resistencia sobre un armazón metálico hasta que el voltaje de la célula individual fue $< 2,0 \text{ V}$, y después se sometieron a descomposición térmica en un horno rotatorio a 400°C durante 6 h bajo gas nitrógeno. El producto resultante se enfrió, se trituyó y se tamizó para eliminar el cobre y el papel de aluminio, así como el separador, para obtener polvo de pila gastado.

15

(2) El polvo de pila gastado y el 15,3% en peso de solución de ácido aminoacético se mezclaron en una proporción sólido-líquido de 18 g/L. A la solución resultante se le añadió hidróxido de litio para ajustar su pH a 10,1, y se sometió a separación sólido-líquido para obtener polvo de pila sin aluminio y un primer filtrado.

20

(3) El polvo de batería retirado del aluminio se mezcló con 0,0147 mol/L de ácido sulfúrico que tenía una temperatura $< 10^\circ\text{C}$ (a una relación sólido-líquido de 42 g/L), y se sometió a separación sólido-líquido, para obtener una solución que contenía ácido de cobalto y una escoria que contenía cobre.

25

30

(4) Se determinó que el contenido de cobalto en la solución que contenía ácido de cobalto era de 4,22 g/L, se diluyeron 150 mL de la solución que contenía ácido de cobalto con agua hasta que su concentración de cobalto fue de 0,034g/L, A continuación, a la solución que contenía ácido de cobalto, se añadió ácido aminosalicílico gota a gota hasta que la concentración fue de 0,063mol/L, y se añadieron 0,5 mL del primer filtrado (que tenía un contenido de aluminio de 0,25 g/L). A la solución que contenía ácido de cobalto se le añadió hidróxido de litio para ajustar su pH a 6,3, se dejó reposar durante aproximadamente 1,5 h, se centrifugó y se lavó para obtener un tercer sólido de $\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3)$;

35

(5) El tercer sólido $\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3)$ se calentó a 615°C mediante un dispositivo de calentamiento, y se mantuvo durante unas 3 h, para obtener el tetróxido de tricobalto en forma

de aguja dopado con aluminio($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Ejemplo 3

- 5 Este ejemplo proporciona un método para preparar tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio que comprende las siguientes etapas:

- (1) Un paquete de baterías de litio cobalto gastado se dividió en celdas. Las celdas se
descargaron por resistencia sobre un armazón metálico hasta que el voltaje de la celda
10 individual fue $< 2,0 \text{ V}$, y después se sometieron a descomposición térmica en un horno
rotatorio a 400°C durante 6 h bajo gas nitrógeno. El producto resultante se enfrió, se trituro y
se tamizó para eliminar el cobre y el papel de aluminio, así como el separador, para obtener
polvo de pila gastado.
- 15 (2) El polvo de pila gastado y el 12,5% en peso de solución de ácido aminoacético se
mezclaron en una proporción sólido-líquido de 34 g/L. A la solución resultante se le añadió
hidróxido de litio para ajustar su pH a 10,2, y se sometió a separación sólido-líquido para
obtener polvo de pila sin aluminio y un primer filtrado.
- 20 (3) El polvo de batería retirado del aluminio se mezcló con 0,0147 mol/L de ácido sulfúrico que
tenía una temperatura $< 10^\circ\text{C}$ (a una relación sólido-líquido de 66 g/L), y se sometió a
separación sólido-líquido, para obtener una solución que contenía ácido de cobalto y una
escoria que contenía cobre.
- 25 (4) El contenido de cobalto en la solución que contiene ácido de cobalto se determinó en 6,49
g/L. se diluyeron 150 mL de la solución que contenía ácido de cobalto con agua hasta que su
concentración de cobalto fue de 0,027 g/L. A continuación, a la solución que contenía ácido
cobalto, se añadió gota a gota ácido aminosalicílico hasta que la concentración fue de 0,077
mol/L, y se añadieron 0,5 mL del primer filtrado (que tenía un contenido de aluminio de 0,27
30 g/L. A la solución que contenía ácido de cobalto se le añadió hidróxido de litio para ajustar su
pH a 7,0, se dejó reposar durante aproximadamente 1,5 h, se centrifugó y se lavó para obtener
un tercer sólido de $\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3)$.
- (5) El tercer sólido $\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3)$ se calentó a 565°C mediante un dispositivo de
35 calentamiento, y se mantuvo durante unas 3 h, para obtener el tetróxido de tricobalto en forma
de aguja dopado con aluminio($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Ejemplo 4

El método de preparación del tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio de este ejemplo comprendía los siguientes pasos:

(1) Un paquete de baterías de litio cobalto gastado se dividió en celdas. Las celdas se descargaron por resistencia sobre un armazón metálico hasta que el voltaje de la celda individual fue $< 2,0$ V, y después se sometieron a descomposición térmica en un horno rotatorio a 400°C durante 6 h bajo gas nitrógeno. El producto resultante se enfrió, se trituyó y se tamizó para eliminar el cobre y el papel de aluminio, así como el separador, para obtener polvo de pila gastado.

(2) El polvo de pila gastado y el 12,5% en peso de solución de ácido aminoacético se mezclaron en una proporción sólido-líquido de 34 g/L. A la solución resultante se le añadió hidróxido de litio para ajustar su pH a 10,3, y se sometió a separación sólido-líquido para obtener polvo de pila sin aluminio y un primer filtrado.

(3) El polvo de batería retirado del aluminio se mezcló con 0,0147 mol/L de ácido sulfúrico que tenía una temperatura $< 10^{\circ}\text{C}$ (a una relación sólido-líquido de 66 g/L), y se sometió a separación sólido-líquido, para obtener una solución que contenía ácido de cobalto y una escoria que contenía cobre.

(4) El contenido de cobalto en la solución que contiene ácido de cobalto se determinó en 6,49 g/L. se diluyeron 150 mL de la solución que contenía ácido de cobalto con agua hasta que su concentración de cobalto fue de 0,027 g/L. A continuación, a la solución que contenía ácido cobalto, se añadió gota a gota ácido aminosalicílico hasta que la concentración fue de 0,077 mol/L, y se añadieron 0,5 mL del primer filtrado (con un contenido de aluminio de 0,27 g/L). A la solución que contenía ácido de cobalto se le añadió hidróxido de litio para ajustar su pH a 7,0, se dejó reposar durante aproximadamente 1,5 h, se centrifugó y se lavó para obtener un tercer sólido de $\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3)$.

(5) El tercer sólido $\text{Co}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3)$ se calentó a 565°C mediante un dispositivo de calentamiento, y se mantuvo durante unas 3 h, para obtener el tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio ($\text{Co}_3\text{O}_4@C/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Análisis del ejemplo 1-4:

Tabla 1 Relación entre el aluminio contenido en cada muestra y el aluminio total en los Ejemplos 1-4

Elementos	polvo de batería con impurezas	primer filtrado (tasa de recuperación de aluminio)	escoria que contiene cobre	solución que contiene ácido de cobalto
Ejemplo 1	7,1%	85,7%	1,3%	6,0%
Ejemplo 2	5,0%	89,8%	1,9%	3,2%
Ejemplo 3	2,8%	94,5%	0,6%	2,1%
Ejemplo 4	3,9%	92,3%	0,9%	2,8%

5

Tabla 2 Relación entre el cobalto contenido en cada muestra y el cobalto total en los Ejemplos 1-4

Elementos	polvo de batería con impurezas	primer filtrado	escoria que contiene cobre	solución que contiene ácido de cobalto
Ejemplo 1	91,9%	1,5%	6,1%	0,5%
Ejemplo 2	92,7%	2,8%	3,8%	0,7%
Ejemplo 3	94,9%	2,5%	2,4%	0,2%
Ejemplo 4	93,8%	0,3%	3,6%	0,4%

Tabla 3 Superficie específica y tamaño de partícula del tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio preparado en los Ejemplos 1-4

Elementos	Área de superficie específica (m ² /g)	D _{max} (µm)	D _{min} (µm)
Ejemplo 1	3,47	15,6	0,14
Ejemplo 2	3,53	15,3	0,13
Ejemplo 3	3,45	16,1	0,15
Ejemplo 4	3,41	15,9	0,14

10

Como puede verse en las tablas 1-3, en el ejemplo 1-4, el aluminio contenido en el primer filtrado representaba el 85,7%, 89,8%, 94,5% y 92,3% del aluminio total (el aluminio total era la suma del aluminio en el polvo de pila que contenía impurezas, el primer filtrado, la escoria
5 que contenía cobre y la solución que contenía ácido de cobalto); el aluminio contenido en el polvo de pila que contenía impurezas representaba el 7.1%, 5,0%, 2,8% y 3,9% del aluminio total, mientras que el cobalto contenido en el polvo de batería con impurezas representaba el 91,9%, 92,7%, 94,9% y 93,8% del cobalto total. Esto demuestra que el uso de ácido aminoacético en combinación con la adición de álcali es eficaz para eliminar selectivamente
10 el aluminio, ya que se eliminó la mayor parte del aluminio del polvo de batería que contenía impurezas, mientras que el cobalto quedó retenido en la escoria que contenía cobre, y el aluminio se recuperó eficazmente de forma ecológica. Además, como se muestra en la tabla 3, el tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio preparado en los ejemplos 1 a 4 mostró datos relativamente cerrados en cuanto a su superficie específica, $D_{\max}$ y $D_{\min}$, lo
15 que indica que sus morfologías son muy consistentes.

Los ejemplos de la presente divulgación se han descrito anteriormente en detalle junto con los dibujos, pero no limitan esta invención. Sus variaciones pueden ser realizadas por los expertos en la materia dentro del ámbito de sus conocimientos y sin apartarse del espíritu de
20 la presente invención. Además, las características de estos ejemplos pueden combinarse entre sí en caso de que no haya conflicto.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio, que comprende los siguientes pasos:

5

(1) mezclar el polvo de batería usado con una solución de aminoácido, ajustar el pH a la alcalinidad y realizar la separación sólido-líquido, para obtener polvo de batería sin aluminio y un primer filtrado;

10 (2) mezclar el polvo de batería retirado del aluminio con una solución ácida, y realizar una separación sólido-líquido, para obtener una solución que contenga ácido de cobalto y una escoria que contenga cobre; y

(3) añadir gota a gota un agente de plantilla en la solución que contiene ácido de cobalto, 15 ajustar el pH con un álcali, realizar el centrifugado y el tratamiento térmico, para obtener el tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso (1), el polvo de batería gastado se prepara dividiendo en celdas un paquete de baterías de energía de cobalto de litio 20 gastado, descargando las celdas, realizando la descomposición térmica de las celdas en un horno rotatorio, enfriando, triturando y tamizando.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso (1), la solución de aminoácido es una solución de ácido aminoacético que tiene una concentración de 5-20 wt%; 25 y la proporción sólido-líquido del polvo de pila gastado con respecto a la solución de aminoácido es de 10-60 g/L.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso (1) y en el paso (3), el álcali utilizado en el ajuste del pH es uno del grupo que consiste en hidróxido de litio, hidróxido 30 de sodio e hidróxido de potasio.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso (3), el agente de plantilla se añade en la solución que contiene ácido de cobalto gota a gota en una cantidad de 1-5 35 veces por molar de cobalto en la solución que contiene ácido de cobalto.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso (3), comprende además:

añadir el primer filtrado obtenido en el paso (1) en una cantidad de 0,001-0,01 en volumen de la solución que contiene ácido de cobalto durante la adición gota a gota del agente de plantilla en la solución que contiene ácido de cobalto.

- 5 7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso (3), el agente de plantilla es uno del grupo que consiste en ácido aminosalicílico y ácido benzoico que contiene hidroxilo.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso (3), el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de 550-750°C durante una duración de 1-6 h bajo una
- 10 atmósfera de aire.
9. Tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio, preparado por el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que tiene una fórmula química de $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y una superficie específica de 3.4-3.6 m²/g.
- 15 10. Uso del tetróxido de tricobalto en forma de aguja dopado con aluminio de acuerdo con la reivindicación 9 en la preparación de un catalizador, un material de electrodo positivo o un condensador.

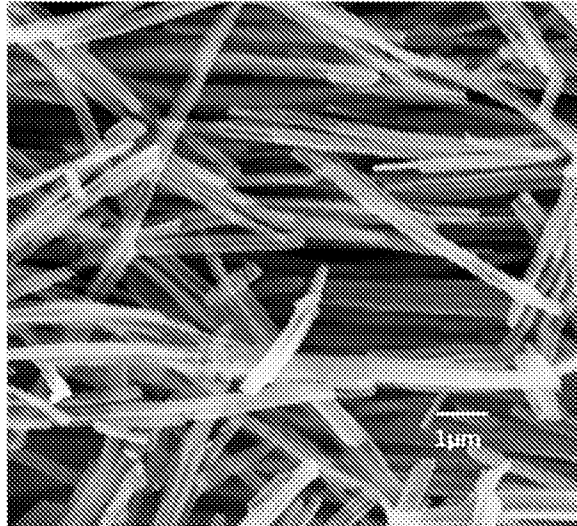


FIG. 1

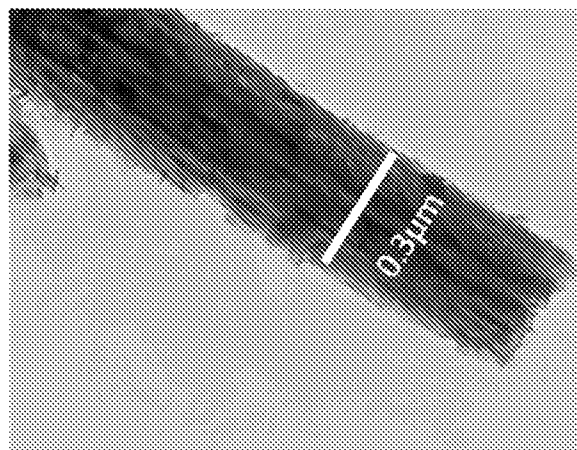


FIG. 2