

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 61489 A1** (51) Cl. internationale : **C01G 53/00; C01G 53/44; H01M 10/54**
- (43) Date de publication : **31.05.2024**

-
- (21) N° Dépôt : **61489**
- (22) Date de Dépôt : **12.05.2022**
- (30) Données de Priorité : **17.08.2021 CN 202110944649.9**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/CN2022/092455 12.05.2022**
- (71) Demandeur(s) :
- **GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., No.6, Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui District, Foshan City, Guangdong 528137 (CN)**
 - **HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., No. 508, East Jinning Road, Hi-Tech Zone Ningxiang Changsha, Hunan 410600 (CN)**
 - **HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD., No. 018 Jinsha East Road, Jinzhou New District Changsha, Hunan 410600 (CN)**
- (72) Inventeur(s) : **YU, Haijun ; XIE, Yinghao ; ZHANG, Xuemei ; LI, Changdong ; LI, Aixia**
- (74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE RÉGÉNÉRATION DE MATÉRIAU D'ÉLECTRODE POSITIVE DE BATTERIE AU LITHIUM**

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de régénération d'un matériau d'électrode positive d'une batterie au lithium, au moyen de la réalisation d'une élimination de lithium par lixiviation alcaline et d'un frittage de lithium supplémentaire en deux étapes sur une plaque positive, et enfin l'obtention d'un matériau d'électrode positive ternaire monocristallin. Tout d'abord, l'aluminium résiduel sur une plaque positive est dissous au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium. Pendant le procédé de dissolution d'aluminium, le lithium dans le matériau d'électrode positive entre en solution, de telle sorte que le matériau d'électrode positive libère le potentiel ionique. La plaque positive est lavée pour éviter une contamination par des ions sodium. Après séchage, la plaque positive est chauffée et réagit avec du lithium métallique et du sulfure de lithium, entraînant une

modification de son réseau cristallin. Pendant une seconde étape de supplémentation en lithium, sur la base de l'augmentation de température d'un supplément de lithium de la première étape, la plaque positive est directement frittée avec une source de lithium dans une atmosphère d'oxygène. Les moyens de frittage et la température sont régulés pour obtenir des agglomérats de matériau de cathode ternaire monocristallin. Après le broyage, le matériau de cathode ternaire monocristallin est lavé pour éliminer le lithium restant sur la surface. Après le séchage, un matériau d'électrode positive ternaire monocristallin est obtenu, et ses propriétés sont proches de celles d'un matériau d'électrode positive monocristallin initialement synthétisé.

- أ -

(طريقة لإعادة تدوير مادة كاثود لبطارية ليثيوم)الملخص

يتعلق الاختراع الحالي بالكشف عن طريقة لإعادة تدوير مادة كاثود لبطارية ليثيوم. تحضّر الطريقة مادة كاثود ثلاثية أحادية التبلور عن طريق تعريض لوح إلكترود موجب لترشيح قلوي لإزالة الليثيوم وتلييد واستكمال الليثيوم على مرحلتين. في هذه الطريقة، تتم إذابة الألومنيوم المتبقي على لوح الإلكترود الموجب بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم، ويدخل الليثيوم الموجود في مادة الكاثود المحلول أثناء إذابة الألومنيوم، بحيث يتم تفريغ جهد أيوني على مادة الكاثود؛ يتم غسل المادة المتبقية لتجنب تلوث أيونات الصوديوم، ثم تجفيفها، والسماح لها بالتفاعل مع الليثيوم المعدني وكبريتيد الليثيوم تحت التسخين، بحيث تتغير الشبكات البلورية للمادة؛ يتم تلييد منتج بعد استكمال الليثيوم في المرحلة الأولى مباشرةً باستخدام مصدر ليثيوم في جو أكسجين (استكمال الليثيوم في المرحلة الثانية) للحصول على نواتج تكتل مادة الكاثود الثلاثية أحادية التبلور، حيث يتم التحكم في طريقة تلييد ودرجة حرارة تلييد؛ ويتم سحق نواتج التكتل، ثم غسلها لإزالة الليثيوم المتبقي على السطح، وتجفيفها للحصول على مادة كاثود ثلاثية أحادية التبلور، والتي لها أداء قريب من أداء مادة الكاثود أحادية التبلور التخيلية في البداية.

(طريقة لإعادة تدوير مادة كاثود لبطارية ليثيوم)

الوصف الكامل

المجال التقني:

5 [0001] يتعلق الاختراع الحالي بالمجال التقني لإعادة تدوير بطارية ليثيوم، وبشكل أكثر تحديداً بطريقة لإعادة تدوير مادة كاثود لبطارية الليثيوم.

الخلفية التقنية:

[0002] أصبحت مادة الكاثود الثلاثية إحدى أهم مواد الكاثود لبطاريات أيون-الليثيوم (LIBS) نظراً لقدرتها العالية وأدائها عالي التكلفة ويتم استخدامها على نطاق واسع في الأجهزة الإلكترونية المحمولة مثل الهواتف المحمولة ومصادر الطاقة المحمولة ودفاتر الملاحظات. علاوة على ذلك، مع التطور المستمر لصناعة سيارات الطاقة الجديدة، يتزايد طلب السوق على LIBS. بعد ما يقرب من 30 عام من التطوير، أصبحت تقنيات الإنتاج والتجميع للمكونات المختلفة في LIB وتقنيات الاستخدام والصيانة ل LIB ناضجة تماماً. مع زيادة استخدام LIBS، زادت أيضاً كمية LIBS الخردة. في LIB الخردة، يكون للمجمع الحالي وطبقة المادة النشطة أكبر نسبة شاملة وأعلى قيمة اقتصادية، وبالتالي فإن استعادتها أمر مهم للغاية. 15

[0003] المادة النشطة للإلكترود الموجب لل LIB الثلاثية عبارة عن بشكل أساسي $LiNi_xCO_yMn_zO_2$ (حيث $1 = x + y + z$). يتم تصنيع الإلكترود الموجب لل LIB على النحو التالي: الخلط التام لمادة نشطة للإلكترود الموجب (أكسيد فلز انتقالي لليثيوم (LTMO))، وكمية صغيرة من مادة إضافة موصلية (بشكل عام أسود أسيتيلين)، ومادة رابطة عضوية، وتغليف خليط ناتج بشكل منتظم على مجمع تيار رقائق الألومنيوم المعدنية لتشكيل الإلكترود الموجب. أثناء عملية تدوير البطارية، سيؤدي ازدهار الجسيمات الثانوية، وانخفاض 20

الجهد المستمر، والتدهور الهيكلي من الطور الرقائقي إلى طور شباينل، إلى فترة تدوير قصيرة، واستقرار حراري منخفض، وإذابة الفلزات الانتقالية، وتفاعلات جانبية مثل تفاعل السطح البيني بين مادة وإلكتروليت، وستؤدي هذه المشكلات إلى سلسلة من سلوكيات تعطل البطارية الكبيرة مثل التوهين السريع لقدرة المادة، وزيادة المقاومة الداخلية، واستهلاك الإلكتروليت، والغشاء البيني السميكة، وانخفاض أداء السلامة، مما سيقصر من عمر تدوير المادة. 5

[0004] من الناحية الصناعية، تشمل طرق إعادة التدوير الرئيسية للـ LIB الثلاثية التالفة على عملية الحرق والعملية الرطبة في الوقت الحالي. تحقق عملية الحرق إعادة تدوير مادة البطارية من خلال المعالجة الحرارية، وهو أمر بسيط نسبيًا، ولكن معدل الاسترداد منخفض ويسهل التسبب في تلوث البيئة. تحقق العملية الرطبة إعادة تدوير مادة البطارية من خلال الترشيح والتنقية والفصل في درجات حرارة منخفضة، وهو أمر معقد. 10

[0005] لذلك، من الضروري جدًا توفير طريقة تجديد مباشرة لمادة الكاثود الثلاثية لحل المشكلات الفنية المذكورة أعلاه.

الكشف عن الاختراع:

[6000] يهدف الاختراع الحالي إلى حل مشكلة واحدة على الأقل من المشكلات التقنية الموجودة في التقنية السابقة. لهذا السبب، يوفر الاختراع الحالي طريقة لإعادة تدوير مادة كاثود لبطارية الليثيوم. في هذه الطريقة، يتم تعريض لوح إلكترود موجب لإزالة الشوائب، وإزالة الليثيوم، وتليد استكمال الليثيوم على مرحلتين للحصول على مادة كاثود ثلاثية أحادية التبلور، والتي لها أداء قريب من أداء مادة الكاثود التخليقية في البداية. 15

[0007] وفقًا لأحد جوانب الاختراع الحالي، يتم توفير طريقة لإعادة تدوير مادة كاثود لبطارية الليثيوم، تشمل على الخطوات التالية: 20

[0008] الخطوة 1: إخضاع لوح إلكتروود موجب لبطارية الليثيوم الثلاثية النافثة للترشيع

الانتقائي في محلول هيدروكسيد الصوديوم، وإجراء فصل المادة الصلبة عن السائل (SLS) للحصول على محلول ترشيع ومادة متبقية للترشيع، وغسل وتخفيف مادة المتبقية من الترشيع للحصول على مادة متبقية من الترشيع جافة؛

5 [0009] الخطوة 2: خلط المادة المتبقية من الترشيع المجففة مع الليثيوم المختزل، وتسخين

الخليط الناتج في جو خامل للحصول على مادة مكملة بالليثيوم مرحلة أولى؛

[0010] الخطوة 3: خلط المادة المكملة بالليثيوم في المرحلة الأولى مع مصدر الليثيوم،

وإخضاع الخليط الناتج للتحميص في جو أكسجين للحصول على مادة مكملة بالليثيوم في المرحلة الثانية، وسحق، وغسل، وتخفيف، ونخل المادة مكملة بالليثيوم في المرحلة الثانية للحصول على مادة كاثود أحادية التبلور مُجددة؛

10

[0011] حيث يكون الليثيوم المختزل عبارة عن واحد على الأقل يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من الليثيوم المعدني وكبريتيد الليثيوم.

[0012] في بعض نماذج الاختراع الحالي، في الخطوة 1، يتم إجراء التخفيف عند 80-120 م لمدة تتراوح من 5 ساعات إلى 24 ساعة.

15 [0013] في بعض نماذج الاختراع الحالي، قبل الخطوة 1، تشتمل الطريقة أيضًا على: تفكيك

بطارية الليثيوم الثلاثية، وتجميع لوح الإلكترونيود الموجب، ونقع لوح الإلكترونيود الموجب في مذيب عضوي للحصول على لوح إلكتروود موجب مُزال منه الشوائب. يتم استخدام المذيب العضوي لإزالة المحلول الإلكتروني المتبقي على لوح الإلكترونيود الموجب، والذي يمكنه أيضًا إذابة مادة رابطة، وبالتالي إزالة المادة الرابطة أيضًا.

[0014] في بعض نماذج الاختراع الحالي، يكون المذيب العضوي واحدًا على الأقل مختارًا من المجموعة التي تتكون من N-ميثيل بيروليدون، وN، N-داي ميثيل أسيتاميد، وبروبيلين، وكربونات، و1، 3-ديوكسولان، وداي ميثيل كربونات، وإيثيل ميثيل كربونات.

[0015] في بعض نماذج الاختراع الحالي، في الخطوة 1، يحتوي محلول هيدروكسيد الصوديوم على تركيز 0.5-8.0 مول/لتر؛ وبشكل مفضل تبلغ نسبة المادة الصلبة إلى السائل للوح 5 الإلكترود الموجب إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1-50 جم/لتر.

[0016] في بعض النماذج المفضلة للاختراع الحالي، في الخطوة 1، يتم إجراء الترشيح عند 20-90 م.

[0017] في بعض نماذج الاختراع الحالي، في الخطوة 1، تتم إضافة كربونات الصوديوم إلى محلول الترشيح، ثم يتم إجراء SLS للحصول على كربونات الليثيوم، التي يمكن استخدامها 10 كمصدر الليثيوم في الخطوة 3.

[0018] في بعض نماذج الاختراع الحالي، في الخطوة 2، تبلغ نسبة الكتلة للمادة المتبقية من الترشيح المجففة إلى الليثيوم المختزل 100:(0.5-0.01).

[0019] في بعض نماذج الاختراع الحالي، في الخطوة 2، يكون الغاز الخامل عبارة عن غاز واحد على الأقل يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من النيتروجين والهيليوم والأرجون. 15

[0020] في بعض نماذج الاختراع الحالي، في الخطوة 2، يتم إجراء التسخين عند 200-600 م؛ ويفضل إجراء التسخين لمدة تتراوح من 0.5 ساعة إلى 8 ساعات.

[0021] في بعض نماذج الاختراع الحالي، في الخطوة 3، يمكن أن يكون مصدر الليثيوم عبارة عن مصدر واحد على الأقل يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من هيدروكسيد الليثيوم 20 وكربونات الليثيوم.

[0022] في بعض نماذج الاختراع الحالي، في الخطوة 3، في خليط من المادة المكملة بالليثيوم المرحلة الأولى ومصدر الليثيوم، تبلغ نسبة الكتلة المولية الإجمالية للنيكل والكوبالت والمنجنيز إلى الكتلة المولية من الليثيوم 1: (1.05-1.10).

[0023] في بعض نماذج الاختراع الحالي، في الخطوة 3، يشتمل التحميص على: التحميص 5 أولاً عند 700-400 م لمدة تتراوح من 4 إلى 12 ساعة ثم عند 900-700 م لمدة تتراوح من 5 إلى 40 ساعة.

[0024] في بعض نماذج الاختراع الحالي، في الخطوة 3، يتم إجراء الغسل لمدة تتراوح من 5 إلى 60 دقيقة.

[0025] في بعض نماذج الاختراع الحالي، في الخطوة 3، يتم إجراء التجفيف عند 120-80 م، وبعد ذلك، يتم إجراء التجفيف لمدة تتراوح من 5 إلى 24 ساعة. 10

[0026] وفقاً لأحد التطبيقات المفضلة للاختراع الحالي، يكون للاختراع الحالي على الأقل التأثيرات المفيدة التالية:

[0027] 1- يحضّر الاختراع الحالي مادة كاثود ثلاثية أحادية التبلور عن طريق تعريض لوح إلكترود موجب لترشيح قلوي لإزالة الليثيوم وتلييد استكمال الليثيوم على مرحلتين. في هذه الطريقة، تتم إذابة الألومنيوم المتبقي على لوح الإلكترود الموجب بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم، ويدخل الليثيوم الموجود في مادة الكاثود المحلول أثناء إذابة الألومنيوم، بحيث يتم تفريغ الجهد الأيوني على مادة الكاثود؛ يتم غسل المادة المتبقية لتجنب تلوث أيونات الصوديوم، ثم تجفيفها، والسماح لها بالتفاعل مع الليثيوم المعدني وكبريتيد الليثيوم تحت التسخين، بحيث تتغير الشبكات البلورية للمادة؛ يتم تلييد منتج بعد استكمال الليثيوم في المرحلة الأولى مباشرة باستخدام مصدر الليثيوم في جو أكسجين (استكمال الليثيوم في المرحلة الثانية) للحصول على نواتج تكتل مادة الكاثود الثلاثية أحادية التبلور، حيث يتم التحكم في طريقة التلييد ودرجة 20

حرارة التلييد؛ ويتم سحق نواتج التكتل، ثم غسلها لإزالة الليثيوم المتبقي على السطح، وتخفيفها للحصول على مادة الكاثود الثلاثية أحادية التبلور.

[0028] 2- يحضر الاختراع الحالي مادة كاثود أحادية التبلور من خلال التلييد. من خلال

التلييد، يتم إعادة صهر الجسيمات المتشقة في مادة الكاثود التالفة وبلورتها بمصدر الليثيوم للحصول على مادة كاثود أحادية التبلور بأداء قريب من أداء مادة الكاثود التخليقية في البداية. 5

يمكن أن تتجنب هذه الطريقة العديد من المشكلات مثل التلوث البيئي والعملية المعقدة التي تسببها الطرق الرطبة والحرق لإعادة تدوير مادة كاثود للبطارية.

الوصف المختصر للأشكال والرسومات

[0029] يتم وصف الاختراع الحالي بمزيد من التفصيل أدناه بالإشارة إلى الرسومات والأمثلة المصاحبة. 10

[0030] شكل 1 عبارة عن مخطط تمثيلي يوضح تدفق العملية لمثال 1 للاختراع الحالي.

[0031] وشكل 2 عبارة عن صورة الفحص المجهر الإلكتروني (SEM) لمادة الكاثود أحادية التبلور المحضرة في مثال 1 للاختراع الحالي بتكبير يبلغ 50000؛

[0032] وشكل 3 عبارة عن صورة SEM لمادة الكاثود أحادية التبلور المحضرة في مثال 1 للاختراع الحالي بتكبير 10000. 15

الوصف التفصيلي للاختراع:

[0033] يتم وصف المفاهيم والتأثيرات التقنية للاختراع الحالي بشكل واضح وكامل أدناه بالاشتراك مع الأمثلة، وذلك للسماح بفهم أهداف وسمات وتأثيرات الاختراع الحالي بشكل

كامل. على ما يبدو، فإن الأمثلة الموصوفة هي فقط بعض الأمثلة وليس جميع أمثلة الاختراع الحالي. يجب أن تقع جميع الأمثلة الأخرى التي تم الحصول عليها من قبل أولئك المهرة في التقنية 20

بناءً على أمثلة الاختراع الحالي بدون جهود إبداعية تقع ضمن مجال الحماية للاختراع الحالي.

[0034] مثال 1

[0035] تم توفير طريقة لإعادة تدوير مادة كاثود NCM622 تالفة، وكما هو موضح في شكل 1، كانت عملية محددة على النحو التالي:

[0036] (1) إزالة المادة العضوية: تم تفكيك بطارية ليثيوم ثلاثية تالفة، وإخراج لوح إلكترود موجب ونقعه في NMP لإزالة المحلول الإلكتروليتي والمادة الرابطة المتبقية على لوح الإلكترود الموجب.

[0037] (2) ترشيح NaOH: وفقًا لنسبة المادة الصلبة إلى السائل التي تبلغ 10 جم/لتر، تم تعريض لوح الإلكترود الموجب المنقوع للترشيح الانتقائي عند 90 م في محلول هيدروكسيد الصوديوم 1.0 مول/لتر، وبعد ذلك تمت إذابة رقيقة الألومنيوم المعدنية المتبقية بشكل كامل، وتم إجراء SLS للحصول على محلول الترشيح والمادة المتبقية من الترشيح؛ تمت إضافة كربونات الصوديوم إلى محلول الترشيح، ثم تم إجراء SLS للحصول على كربونات الليثيوم، التي يمكن استخدامها كمصدر لليثيوم لاستكمال الليثيوم في المرحلة الثانية.

[0038] (3) غيسل الماء المرحلة الأولى: تم غسل المادة المتبقية من الترشيح بالماء النقي.

[0039] التجفيف المرحلة الأولى: تم تجفيف المادة المتبقية من الترشيح التي تم غسلها بالماء عند 110 م لمدة 24 ساعة.

[0040] (5) استكمال الليثيوم المرحلة الأولى: بعد خلط المادة المتبقية من الترشيح المجففة تمامًا مع كبريتيد الليثيوم بنسبة كتلة 0.1:100، وتم تسخين الخليط الناتج عند 600 م لمدة 5 ساعات في جو من النيتروجين.

[0041] (6) استكمال الليثيوم المرحلة الثانية: بعد إكمال استكمال الليثيوم المرحلة الأولى، وفقًا لنسبة الكتلة المولية الكلية للنيكل والكوبالت والمنجنيز إلى الكتلة المولية لليثيوم 1:

1.08، تمت إضافة كربونات الليثيوم، وتم تليد الخليط الناتج أولاً عند 700 م لمدة 5 ساعات في جو أكسجين ثم عند 900 م لمدة 5 ساعات.

[0042] (7) الغسل بالماء المرحلة الثانية: يتم سحق مادة مُلبدة ثم غسلها بماء نقي لمدة 5 دقائق.

5 [0043] (8) التجفيف المرحلة الثانية: بعد إكمال الغسل بالماء المرحلة الثانية، تم تجفيف المادة الناتجة عند 120 م لمدة 24 ساعة، ثم نخلها، ثم تعريضها لإزالة الحديد باستخدام مزيل الحديد للحصول على مادة الكاثود أحادية التبلور NCM622.

[0044] شكل 1 وشكل 2 عبارة عن صور SEM لمادة الكاثود أحادية التبلور تم تحضيرها في هذا المثال بتكبير 50.000 و 10000، على الترتيب، ويمكن ملاحظة من الأشكال أن سطح الجسيمات أحادية التبلور أملس نسبياً وبه القليل من المسحوق الميكروي والتلف. 10

[0045] يوضح جدول 1 مقارنة الأداء الكهروكيميائي لمادة الكاثود أحادية التبلور المحضرة في هذا المثال ومادة الكاثود أحادية التبلور NCM622 التخليقية في البداية. تم اختبار الأداء الكهروكيميائي في نطاق جهد يتراوح من 3 فولت إلى 4.4 فولت.

[0046] جدول 1

قدرة التفريغ المحددة الأولية عند 0.8 م (مل أمبير في الساعة/جم)	الاحتجاز بعد 100 دورة عند 0.8 م (%)	
173.5	95.3	مثال 1
175.2	96.7	NCM622 التخليقية في البداية

[0047] يمكن ملاحظة من الجدول 1 أن أداء مادة الكاثود المحددة في المثال 1 قريب من أداء مادة الكاثود أحادية التبلور NCM622 التخليقية في البداية.

[0048] مثال 2

[0049] تم توفير طريقة لإعادة تدوير مادة كاثود NCM523 تالفة، وكانت العملية المحددة على النحو التالي: 5

[0050] (1) إزالة المادة العضوية: تم تفكيك بطارية ليثيوم ثلاثية تالفة، وإخراج لوح إلكترود موجب ونقعه في خليط من NMP و EMC لإزالة المحلول الإلكتروليتي والماد الرابطة المتبقية على لوح الإلكترود الموجب.

[0051] (2) ترشيح NaOH: وفقًا لنسبة المادة الصلبة إلى السائل التي تبلغ 15 جم/لتر، تم تعريض لوح الإلكترود الموجب المنقوع للترشيح الانتقائي عند 80°م في 2.0 مول/لتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم، وبعد إذابة رقيقة الألومنيوم المعدنية المتبقية بشكل كامل، تم إجراء SLS للحصول على محلول الترشيح والمادة المتبقية من الترشيح؛ وتمت إضافة كربونات الصوديوم إلى محلول الترشيح، ثم تم إجراء SLS للحصول على كربونات الليثيوم، التي يمكن استخدامها كمصدر لليثيوم لاستكمال الليثيوم في المرحلة الثانية. 10

[0052] (3) الغسيل بالماء المرحلة الأولى: تم غسل المادة المتبقية من الترشيح بالماء النقي. 15

[0053] (4) التجفيف المرحلة الأولى: تم تجفيف المادة المتبقية من الترشيح التي تم غسلها بالماء عند 120°م لمدة 20 ساعة.

[0054] (5) استكمال الليثيوم المرحلة الأولى: بعد خلط المادة المتبقية من الترشيح المجففة تمامًا مع الليثيوم المعدني بنسبة كتلية تبلغ 100:0.05، وتم تسخين الخليط الناتج عند 200°م لمدة 3 ساعات في جو من النيتروجين. 20

[0055] (6) استكمال الليثيوم المرحلة الثانية: بعد إكمال استكمال الليثيوم المرحلة الأولى، وفقاً لنسبة الكتلة المولية الكلية للنكل والكوبالت والمنجنيز إلى الكتلة المولية لليثيوم التي تبلغ 1: 1.05، تمت إضافة كربونات الليثيوم، وتم تليد الخليط الناتج أولاً عند 500 م لمدة 5 ساعات في جو أكسجين ثم عند 800 م لمدة 10 ساعات.

5 [0056] الغسل بالماء المرحلة الثانية: تم سحق مادة مُلبدة ثم غسلها بالماء النقي لمدة 10 دقائق.

[0057] التجفيف المرحلة الثانية: بعد إكمال الغسيل بالماء المرحلة الثانية، تم تجفيف المادة الناتجة عند 120 م لمدة 20 ساعة، ثم نخلها، ثم تعريضها لإزالة الحديد باستخدام مزبل الحديد للحصول على مادة الكاثود أحادية التبلور NCM523.

10 [0058] يوضح جدول 2 مقارنة الأداء الكهروكيميائي لمادة الكاثود أحادية التبلور المحضرة في هذا المثال ومادة الكاثود أحادية التبلور NCM523 التخليقية في البداية. تم اختبار الأداء الكهروكيميائي في نطاق جهد يتراوح من 3 فولت إلى 4.4 فولت.

[0059] جدول 2

قدرة التفريغ المحددة الأولية عند 0.5 م (مل أمبير في الساعة/جم)	الاحتجاز بعد 300 دورة عند 0.5 م (%)	
163.9	96.7	مثال 2
165.6	98.0	NCM523 التخليقية في البداية

[0060] يمكن ملاحظة من الجدول 2 أن أداء مادة الكاثود المحددة في المثال 2 قريب من أداء مادة الكاثود أحادية التبلور NCM523 التخليقية في البداية.

[0061] مثال 3

[0062] تم توفير طريقة لإعادة تدوير مادة كاثود NCM811 تالفة، وكانت العملية المحددة على النحو التالي 5

[0063] (1) إزالة المادة العضوية: تم تفكيك بطارية الليثيوم الثلاثية التالفة، وإخراج لوح الإلكترود الموجب ونقعه في خليط من DMAC و NMP لإزالة المحلول الإلكتروليتي والمادة الرابطة المتبقية على لوح الإلكترود الموجب.

[0064] (2) ترشيح NaOH: وفقًا لنسبة المادة الصلبة إلى السائل التي تبلغ 20 جم/لتر، تم تعريض لوح الإلكترود الموجب المنقوع للترشيح الانتقائي عند 70° م في 3.0 مول/لتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم، وبعد إذابة رقيقة الألومنيوم المتبقية بشكل كال، تم إجراء SLS للحصول على محلول الترشيح والمادة المتبقية من الترشيح؛ وتمت إضافة كربونات الصوديوم إلى محلول الترشيح، ثم تم إجراء SLS للحصول على كربونات الليثيوم، التي يمكن استخدامها كمصدر لليثيوم لاستكمال الليثيوم في المرحلة الثانية. 10

[0065] (3) الغسيل بالماء المرحلة الأولى: تم غسل المادة المتبقية من الترشيح بالماء النقي. 15

[0066] (4) التجفيف المرحلة الأولى: تم تجفيف المادة المتبقية من الترشيح التي تم غسلها بالماء عند 120° م لمدة 24 ساعة.

[0067] (5) استكمال الليثيوم في المرحلة الأولى: بعد خلط المادة المتبقية من الترشيح المجففة تمامًا مع كبريتيد الليثيوم بنسبة كتلية تبلغ 100:0.2، وتم تسخين الخليط الناتج عند 500° م لمدة 8 ساعات في جو من النيتروجين. 20

[0068] (6) استكمال الليثيوم المرحلة الثانية: بعد إكمال استكمال الليثيوم المرحلة الأولى، وفقاً لنسبة الكتلة المولية الكلية للنيكل والكوبالت والمنجنيز إلى الكتلة المولية لليثيوم بنسبة 1: 1.10، تمت إضافة هيدروكسيد الليثيوم، وتم تلييد الخليط الناتج أولاً عند 500° م لمدة 4 ساعات في جو أكسجين ثم عند 850° م لمدة 9 ساعات.

5 [0069] (7) الغسل بالماء المرحلة الثانية: تم سحق المادة الملبدة ثم غسلها بالماء النقي لمدة 20 دقيقة.

[0070] (8) التجفيف المرحلة الثانية: بعد إكمال الغسيل بالماء المرحلة الثانية، تم تجفيف المادة الناتجة عند 120 م لمدة 24 ساعة، ثم نخلها، ثم تعريضها لإزالة الحديد باستخدام مزيل الحديد للحصول على مادة الكاثود أحادية التبلور NCM811.

10 [0071] يتم وصف أمثلة الاختراع الحالي بالتفصيل بالإشارة إلى الرسومات المصاحبة، لكن لا يقتصر الاختراع الحالي على الأمثلة المذكورة أعلاه. ضمن مجال المعرفة التي يمتلكها أصحاب المهارة العادية في المجال التقني، يمكن أيضاً إجراء تغييرات مختلفة بدون الخروج عن غرض الاختراع الحالي. بالإضافة إلى ذلك، يمكن دمج الأمثلة الموجودة في الاختراع الحالي أو السمات الموجودة في الأمثلة مع بعضها البعض في حالة عدم تضارب.

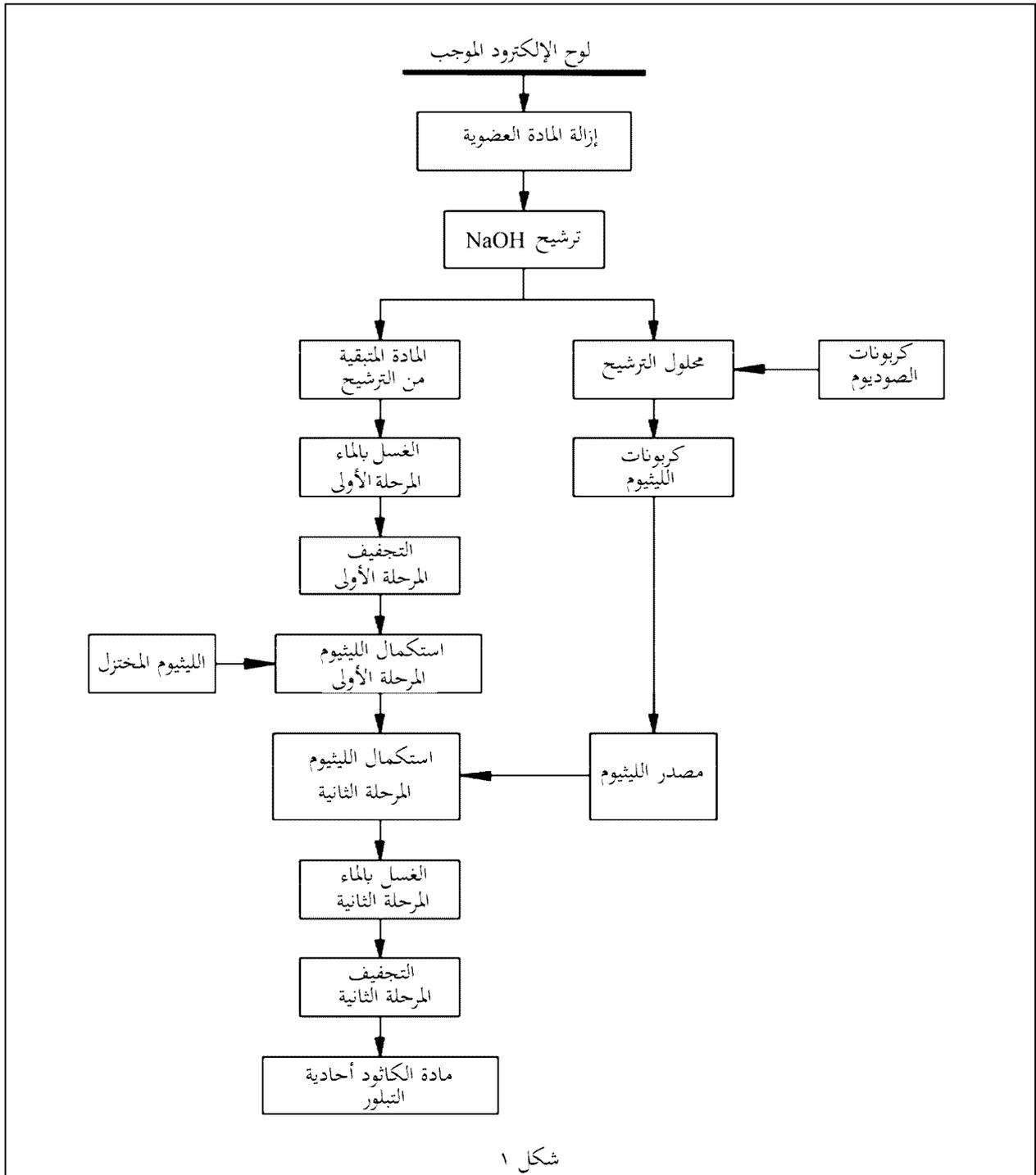
عناصر الحماية

- 1 -1 طريقة لإعادة تدوير مادة كاثود لبطارية ليثيوم، تشتمل على الخطوات التالية: 1
- الخطوة 1: إخضاع لوح إلكترود موجب لبطارية ليثيوم ثلاثية تالفة للترشيح الانتقائي 2
- في محلول هيدروكسيد الصوديوم، وإجراء فصل المادة الصلبة عن السائل (SLS) 3
- للحصول على محلول ترشيح ومادة متبقية للترشيح، وغسل وتجفيف المادة المتبقية من 4
- الترشيح للحصول على مادة متبقية من الترشيح مجففة؛ 5
- والخطوة 2: خلط المادة المتبقية من الترشيح المجففة مع ليثيوم مختزل، وتسخين الخليط 6
- الناتج في جو خامل للحصول على مادة مكتملة بالليثيوم في المرحلة الأولى؛ 7
- والخطوة 3: خلط المادة المكتملة بالليثيوم في المرحلة الأولى مع مصدر ليثيوم، وإخضاع 8
- خليط ناتج للتحميص في جو أكسجين للحصول على مادة مكتملة بالليثيوم في 9
- المرحلة الثانية، وسحق، وغسل، وتجفيف، ونخل المادة المكتملة بالليثيوم في المرحلة الثانية 10
- للحصول على مادة كاثود أحادية التبلور مُجددة؛ 11
- حيث يكون الليثيوم المختزل عبارة عن واحد على الأقل يتم اختياره من المجموعة التي 12
- تتكون من الليثيوم المعدني وكبريتيد الليثيوم. 13
- 2- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث تشتمل الطريقة، قبل الخطوة 1، أيضاً 1
- على: تفكيك بطارية الليثيوم الثلاثية التالفة، وتجميع لوح الإلكترود الموجب، ونقع لوح 2
- الإلكترود الموجب في مذيب عضوي للحصول على لوح إلكترود موجب مزال منه 3
- الشوائب. 4
- 3- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 2، حيث يكون المذيب العضوي عبارة عن مذيب 1
- واحد على الأقل يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من N-ميثيل بيروليدون، وN، 2
- N-داي ميثيل أسيتاميد، وبروبيلين كربونات، و1، و3-ديوكسولان، وداي ميثيل 3

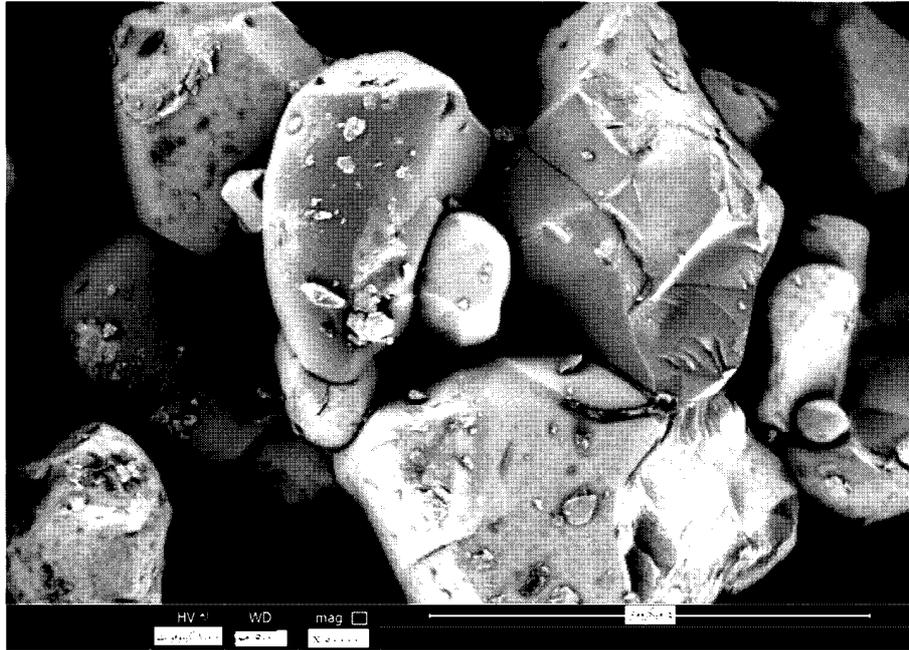
- 4 كربونات، وإيثيل ميثيل كربونات. 4
- 4- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث في الخطوة 1، يحتوي محلول هيدروكسيد 1 1
الصوديوم على تركيز 8.0-0.5 مول/لتر؛ وبشكل مفضل تتراوح نسبة مادة صلبة إلى 2
سائل للوح الإلكترود الموجب إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم من 0.1 إلى 50 3
جم/لتر. 4
- 5- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث، في الخطوة 1، تتم إضافة كربونات 1
الصوديوم إلى محلول الترشيح، ثم يتم إجراء فصل المادة الصلبة والسائل للحصول على 2
كربونات ليثيوم، ويمكن استخدام كربونات الليثيوم كمصدر الليثيوم في الخطوة 3. 3
- 6- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث في الخطوة 2، تكون نسبة كتلية للمادة 1
المتبقية من الترشيح المجفف إلى الليثيوم المختزل 100:(0.5-0.01). 2
- 7- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث في الخطوة 2، يتم التسخين عند 200- 1
600 م؛ وبشكل مفضل إجراء التسخين لمدة تتراوح من 0.5 إلى 8 ساعات. 2
- 8- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث في الخطوة 3، يكون مصدر الليثيوم هو 1
مصدر واحد على الأقل يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من هيدروكسيد الليثيوم 2
وكربونات الليثيوم. 3
- 9- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث في الخطوة 3، في خليط المادة المكتملة 1
بالليثيوم المرحلة الأولى ومصدر الليثيوم، تبلغ نسبة كتلة مولية كلية للنيكل والكوبالت 2
والمنجنيز إلى كتلة مولية لليثيوم 1:(1.10-1.05). 3
- 10- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث في الخطوة 3، تشمل عملية التحميص 1
على: التحميص أولاً عند 700-400 م لمدة 4-12 ساعة ثم عند 900-700 2
م لمدة 5-40 ساعة. 3

MA

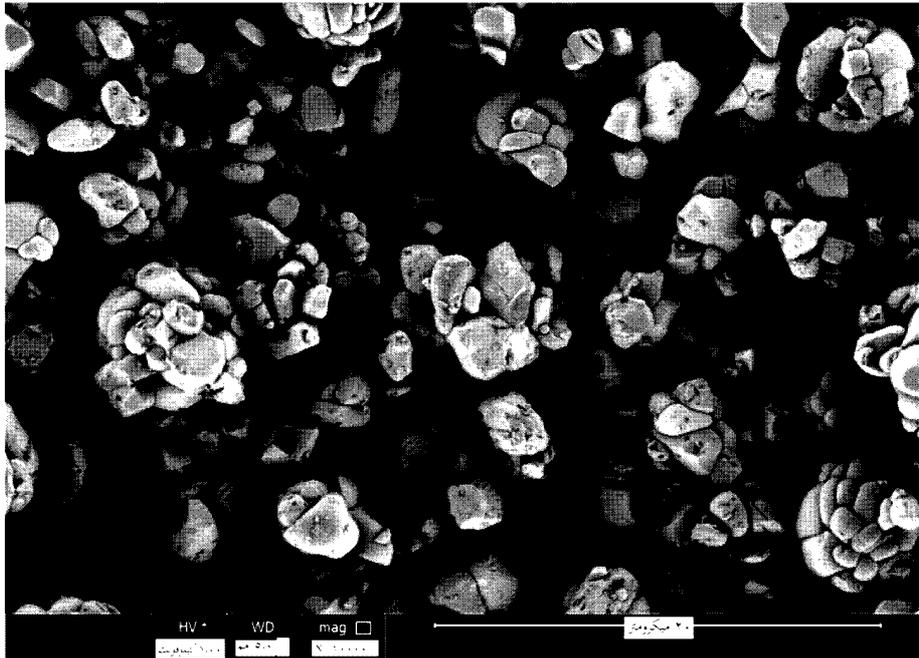
61489A1



أصل		
		اسم الطالب
1	رقم اللوحة	2
		عدد اللوحات
		رقم الطلب/التاريخ/الساعة
		توقيع الوكيل / الطالب



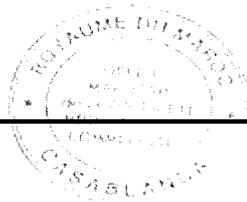
شكل ٢



شكل ٣

أصل		
اسم الطالب		
2	رقم اللوحة	2
رقم الطلب/التاريخ/الساعة		
توقيع الوكيل / الطالب		

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 61489	Date de dépôt : 12/05/2022
	Date d'entrée en phase nationale : 20/06/2023
Déposant : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.; HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. & HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.	Date de priorité: 17/08/2021
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE RÉGÉNÉRATION DE MATÉRIAU D'ÉLECTRODE POSITIVE DE BATTERIE AU LITHIUM	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 25/07/2023
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
12 Pages
- Revendications
1-10
- Planches de dessin
2 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C 01G53/00, H 01M10/54

CPC : C01G53/44, C01P2004/03, C01P2006/40, H01M10/54, Y02W30/84

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	CN111129487 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) (2020-05-08) Revendication 1	1-10
Y	CN109786746A (SHENZHEN BAK BATTERY CO LTD) (2019-05-21) Description, revendications	1-10
Y	CN102916165A (B) (AMPEREX TECHNOLOGY LTD) (2013-02-06) Document Entier	1-10

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications aucune Revendications 1-10	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN111129487A

D2 : CN109786746A

D3 : CN102916165A

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-10. Par conséquent, l'objet des revendications 1-10 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1, considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue une méthode de régénération hydrothermale de remodelage par pulvérisation de lithium pour un matériau d'électrode positive ternaire usagé. La méthode comprend les étapes suivantes : (1) placer une batterie ternaire au lithium usagée dans une solution de chlorure de sodium, puis la désassembler et la séparer pour obtenir une feuille d'aluminium d'électrode positive, une feuille de cuivre d'électrode négative, une enveloppe, un diaphragme et une languette ; (2) placer la feuille d'aluminium d'électrode positive obtenue dans une solution d'hydroxyde de sodium d'une concentration de 1 à 2 mol/L, et retirer le matériau d'électrode positive de la batterie ternaire au lithium usagée de la feuille d'aluminium ; (3) séchage, calcination et broyage du matériau d'électrode positive de batterie ternaire au lithium obtenu pour obtenir une poudre ; (4) ajout de la poudre obtenue dans un acide organique pour un prétraitement par lixiviation acide, et filtrage pour obtenir un matériau d'électrode positive activé ; et (5) ajout d'une solution de source de lithium dans le matériau d'électrode positive activé obtenu pour une réaction hydrothermale, et filtrage pour obtenir le matériau d'électrode positive à supplément de lithium. La méthode comprend les étapes suivantes : (6) prendre le matériau d'électrode positive à supplément de lithium obtenu comme cristal de semence, ajouter une source de nickel, une source de manganèse et une source de cobalt selon une proportion cible en fonction de la teneur en lithium, nickel,

manganèse et cobalt, obtenir un mélange, ajouter de l'eau, et mélanger uniformément pour obtenir une suspension de cristal de semence ; (7) ajouter la suspension de cristaux de semences obtenue dans un sécheur par pulvérisation, effectuer un remodelage par granulation par pulvérisation et préparer en continu pour obtenir un précurseur NCM sphérique ; et (8) fritter le précurseur NCM préparé en deux sections sous oxygène industriel pour obtenir un matériau d'électrode positive ternaire régénéré (voir revendication 1).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 par deux sections de supplémentation en lithium, dans lesquelles une section de supplémentation en lithium est réalisée dans une atmosphère inerte en utilisant du lithium métal ou du sulfure de lithium comme source de lithium.

Le problème à résoudre est la fourniture d'une méthode de régénération alternative à celle de D1.

Le document D2 divulgue la supplémentation de lithium divisée en deux sections, et que l'une d'entre elles se fait dans une atmosphère inerte afin d'obtenir un matériau riche en lithium pour l'électrode positive d'une batterie au lithium-ion.

Le document D3 divulgue un procédé de réapprovisionnement en lithium de la plaque négative d'une batterie Li-ion dans lequel, sous atmosphère inerte, une solution organique de lithium est pulvérisée ou égouttée sur la surface de la plaque négative de sorte que le lithium-ion dans la solution organique de lithium est réduit en lithium métallique qui est incorporé dans la plaque négative, et la plaque négative est ensuite séchée.

L'homme du métier peut utiliser les enseignements des documents D2 ou D3 pour arriver à la méthode objet de l'invention sans l'exercice d'une activité inventive.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 n'implique pas une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 2-10 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elle se réfère, définisse un objet satisfaisant aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.