

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 61499 A1** (51) Cl. internationale : **H01M 10/0525; C22B 26/12**

(43) Date de publication :  
**30.11.2023**

---

(21) N° Dépôt :  
**61499**

(22) Date de Dépôt :  
**06.06.2022**

(30) Données de Priorité :  
**22.07.2021 CN 202110831643.0**

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:  
**PCT/CN2022/097178 06.06.2022**

(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) :  
**RUAN, Dingshan ; LI, Changdong ; CHEN, Ruokui ; QIAO, Yanchao ; LI, Bo ; BAO, Donglian**

(74) Mandataire :  
**SABA & CO., TMP**

---

(54) Titre : **PROCÉDÉ D'EXTRACTION SÉLECTIVE DE LITHIUM À PARTIR D'UNE BATTERIE USAGÉE ET APPLICATION DU PROCÉDÉ**

(57) Abrégé : Sont divulgués ici un procédé d'extraction sélective de lithium à partir d'une batterie usagée et une application du procédé. Selon le procédé, sur la base d'un effet d'échange d'ions entre un ion manganèse divalent et un ion lithium, un matériau d'électrode positive et un sel de manganèse divalent sont mélangés selon une certaine proportion et préparés de sorte à former une suspension, et le sel de manganèse divalent et le matériau d'électrode positive sont entièrement mélangés au moyen d'un processus de broyage à boulets, de sorte qu'une structure maillée du matériau d'électrode positive est efficacement endommagée, ce qui permet de réduire l'énergie d'activation de l'échange de l'ion manganèse divalent et de l'ion lithium et de réduire considérablement l'énergie de

réaction requise par un processus d'extraction de lithium de sous-séquence. Un matériau mélangé après broyage à boulets est calciné à une température inférieure de sorte que le manganèse bivalent dans le sel de manganèse occupe une position de lithium dans une structure en couches, et le remplacement du manganèse-lithium est effectué directement pour obtenir une solution de lixiviation contenant du lithium pur. Le présent procédé améliore considérablement le taux de lixiviation et la sélectivité vis-à-vis du lithium. La présente invention utilise un mode consistant à réaliser d'abord un mélange par broyeur à boulets et à réaliser ensuite une calcination, et présente ainsi une faible consommation d'énergie, une sécurité élevée, un bon taux de lixiviation et une bonne sélectivité vis-à-vis du lithium, et de vastes perspectives d'application.

**RESUME**

La présente invention concerne un procédé d'extraction sélective du lithium d'une batterie usagée et une application de ce procédé. Selon ce procédé, sur la base d'un effet d'échange d'ions entre un ion manganèse divalent et un ion lithium, un matériau d'électrode positive et un sel de manganèse divalent sont mélangés selon une certaine proportion et préparés en une boue, et le sel de manganèse divalent et le matériau d'électrode positive sont entièrement mélangés au moyen d'un processus de broyage par billes, de manière à détruire efficacement la structure en forme de maille du matériau d'électrode positive, réduisant ainsi l'énergie d'activation de l'échange entre l'ion manganèse divalent et l'ion lithium et réduisant considérablement l'énergie de réaction requise par un processus ultérieur d'extraction du lithium. Un matériau mélangé après broyage à billes est calciné à une température plus basse de sorte que le manganèse bivalent dans le sel de manganèse occupe une position de lithium dans une structure en couches, et le remplacement manganèse-lithium est directement effectué pour obtenir une solution de lixiviation pure contenant du lithium. Ce procédé améliore considérablement le taux de lixiviation et la sélectivité du lithium. La présente invention utilise un mode qui consiste à effectuer d'abord un mélange dans un broyeur à billes, puis une torréfaction, ce qui se traduit par une faible consommation d'énergie, une sécurité élevée, un bon taux de lixiviation et une bonne sélectivité du lithium, et des perspectives d'application étendues.

## **PROCÉDÉ D'EXTRACTION SÉLECTIVE DE LITHIUM À PARTIR D'UNE BATTERIE USAGÉE ET APPLICATION DU PROCÉDÉ**

### **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention concerne le domaine technique de la récupération des batteries hors d'usage, et plus particulièrement un procédé d'extraction sélective du lithium d'une batterie usagée et son utilisation.

### **CONTEXTE**

L'objectif de la "neutralité carbone" se rapprochant de plus en plus, le marché des nouvelles ressources énergétiques est en plein essor et ses perspectives sont illimitées. Les batteries lithium-ion sont très appréciées sur le marché actuel des ressources énergétiques. Toutefois, leur durée de vie n'est que de 3 à 5 ans. Étant donné que de plus en plus de batteries au lithium entrent dans une période d'obsolescence, l'élimination raisonnable et efficace des batteries hors d'usage est devenue une exigence inévitable pour la protection de l'environnement et le développement durable des ressources.

Actuellement, les procédés de récupération des batteries au lithium usagées se divisent principalement en deux catégories : la voie humide et la voie pyrogène. Toutefois, qu'il s'agisse d'hydrométallurgie ou de pyrométallurgie, les métaux précieux tels que le nickel, le cobalt, le manganèse et autres sont récupérés de manière concentrée et préférentielle, et le lithium à faible teneur est souvent éliminé à la fin du processus, ce qui entraîne une perte importante de lithium et un taux de récupération extrêmement faible. Par conséquent, la manière d'extraire sélectivement le lithium des batteries usagées est devenue un problème urgent à résoudre dans ce domaine. Les voies techniques actuellement étudiées comprennent : la réduction au carbone, la réduction aluminothermique, le grillage au sulfate, la lixiviation acide à haute température et à haute pression, l'échange d'ions à haute température et à haute pression, etc. Cependant, qu'il s'agisse de la réduction au carbone ou de la réduction aluminothermique, le taux de lixiviation est faible, et le processus de grillage au sulfate libère une grande quantité de gaz toxiques et nocifs, tandis que la lixiviation acide à haute température et à haute pression et l'échange d'ions

présentent tous deux une faible sélectivité, une pression plus élevée, des difficultés d'industrialisation et d'autres problèmes.

### SOMMAIRE

La présente invention vise à résoudre au moins l'un des problèmes techniques susmentionnés existant dans l'art antérieur. En conséquence, la présente invention propose un procédé d'extraction sélective du lithium d'une batterie usagée et son utilisation. Le procédé se caractérise par une faible consommation d'énergie, une sécurité élevée, un taux de lixiviation et une sélectivité du lithium excellents.

Selon un aspect de la présente invention, un procédé d'extraction sélective du lithium d'une batterie hors d'usage est proposé, comprenant les étapes suivantes:

Étape 1: le mélange d'un matériau d'électrode positive de batterie au lithium et d'un sel manganeux, l'ajout d'un solvant pour préparer une boue, et le broyage à billes de la boue pour obtenir un matériau mixte broyé à billes;

Étape 2: la calcination du matériau mélangé broyé à l'aide d'une bille pour obtenir un produit calciné; et

Étape 3: l'ajout du produit calciné dans un agent de lixiviation pour obtenir une solution de lixiviation riche en lithium.

Dans lequel le matériau de l'électrode positive présente une structure en couches.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 1, la batterie usagée est au moins l'une des batteries suivantes : manganate de lithium, cobaltate de lithium, manganate de nickel-cobalt de lithium ou aluminate de nickel-cobalt de lithium.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 2, le solvant est au moins l'un des solvants suivants: eau, solution d'acide chlorhydrique, solution d'acide sulfurique, solution de nitrate de manganèse ou solution de sulfate de manganèse.

Dans certains modes de réalisation préférés de la présente invention, le solvant est l'eau.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 2, le rapport solide/liquide de la boue est compris entre 500 g/L et 5000 g/L.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, le rapport solide/liquide de la boue est compris entre 800 g/L et 2000 g/L.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 2, le sel de manganèse est au moins l'un des produits suivants : sulfate de manganèse, chlorure de manganèse, nitrate de manganèse, phosphate de manganèse, acétate de manganèse, oxalate de manganèse ou acétylacétone de manganèse.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 2, le rapport molaire entre les ions manganèse du sel manganeux et les ions lithium du matériau de l'électrode positive est de (0,1-2) : 1.

Dans certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, le rapport molaire entre les ions manganèse dans le sel manganeux et les ions lithium dans le matériau de l'électrode positive est de (0,4-0,6) : 1.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 2, le rapport bille/matière du broyage à billes est de (1-100) : 1, la vitesse de rotation du broyage à billes est comprise entre 200 et 1200 tours/minute, et la durée du broyage à billes est comprise entre 0,5 et 8 heures.

Dans certains modes de réalisation préférés de la présente invention, le rapport bille/matière du broyage à billes est de (2-10) : 1, la vitesse de rotation du broyage à billes est comprise entre 300 tr/min et 600 tr/min, et la durée du broyage à billes est comprise entre 1 h et 5 h.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 3, une température de calcination est de 200°C à 800°C, une vitesse de chauffage est de 1°C/min à 20°C/min, et une durée de calcination est de 1 h à 12 h.

Dans certains modes de réalisation préférés de la présente invention, une température de calcination est de 200°C à 400°C, une vitesse de chauffage est de 2°C/min à 8°C/min, et une durée de calcination est de 2 h à 4 h.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 4, l'agent de lixiviation est au moins l'un des éléments suivants : eau, solution d'acide carbonique, solution d'acide sulfurique, solution d'acide chlorhydrique ou solution d'hydroxyde de sodium.

Dans certains modes de réalisation préférés de la présente invention, l'agent de lixiviation est l'eau.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 4, le rapport solide/liquide entre le produit calciné et l'agent de lixiviation est compris entre 100 g/L et 800

g/L.

La présente invention propose également l'utilisation du procédé susmentionné pour la préparation d'un sel de lithium.

Un mode de réalisation préféré de la présente invention a au moins les effets bénéfiques suivants.

Dans la présente invention, sur la base d'un effet d'échange d'ions entre les ions manganèse et les ions lithium, le matériau d'électrode positive et le sel manganeux sont mélangés dans un certain rapport pour préparer une boue, et le sel manganeux et le matériau d'électrode positive sont soigneusement mélangés par un processus de broyage à billes, détruisant efficacement la structure de réseau du matériau d'électrode positive, réduisant ainsi l'énergie d'activation de l'échange d'ions manganèse et d'ions lithium, et réduisant considérablement l'énergie de réaction requise pour un processus ultérieur d'extraction de lithium. Le matériau mixte broyé est calciné à une température plus basse, de sorte que le manganèse bivalent du sel de manganèse occupe la position du lithium dans la structure en couches pour effectuer directement un remplacement manganèse-lithium, et enfin, un lixiviat pur contenant du lithium est obtenu. Ce procédé améliore considérablement le taux de lixiviation et la sélectivité du lithium. La présente invention adopte le procédé de broyage à billes du matériau mélangé, puis de calcination, qui présente une faible consommation d'énergie, une sécurité élevée, un taux de lixiviation et une sélectivité du lithium excellents, ainsi qu'un grand potentiel d'application.

### **BREVE DESCRIPTION DES DESSINS**

La présente invention sera décrite plus en détail à l'aide des dessins et des exemples qui l'accompagnent.

La figure 1 est un organigramme du processus de l'exemple 1 de la présente invention.

La figure 2 est une diffraction des rayons X (XRD) d'un résidu de lixiviation de l'exemple 1 de la présente invention.

### **DESCRIPTION DETAILLEE DES MODES DE REALISATION**

Ci-après, le concept de la présente invention et les effets techniques produits seront décrits clairement et complètement en référence aux exemples, afin de comprendre pleinement l'objectif,

les caractéristiques et les effets de celle-ci. Il est évident que les exemples décrits ne constituent qu'une partie des exemples de la présente invention, et non la totalité et que d'autres exemples obtenus par les personnes compétentes en la matière sur la base des exemples de la présente invention sans effort créatif entrent dans le champ de protection de celle-ci.

### **Exemple 1**

Un procédé d'extraction sélective du lithium d'une batterie de type 111 au lithium nickel cobalt manganate est proposé. En se référant à la figure 1, les procédés spécifiques sont les suivants.

A l'étape 1, la batterie usagée au lithium nickel cobalt manganate de type 111 a été placée dans une saumure saturée pour être déchargée, une feuille d'électrode positive a été démontée et séparée, puis séchée, et la feuille d'électrode positive a été broyée et tamisée pour obtenir un matériau d'électrode positive au lithium nickel cobalt manganate de type 111.

A l'étape 2, 5 g de matériau d'électrode positive et de chlorure de manganèse ont été mélangés à un rapport molaire de 2:1 entre les ions lithium et les ions manganèse, et de l'eau désionisée a été ajoutée à un rapport solide/liquide de 1000 g/L. Après un broyage complet pour préparer une boue visqueuse, la boue a été broyée à billes avec un rapport bille/matériau de 10:1 et une vitesse de rotation de 300 tr/min pendant 2 heures, pour obtenir un matériau mixte broyé par billes.

A l'étape 3, le matériau mélangé broyé par billes a été calciné dans un four à moufle à une vitesse de chauffage de 5°C/min à 250°C pendant 5 h pour obtenir un produit calciné.

A l'étape 4, le produit calciné a été mélangé avec de l'eau désionisée à un rapport solide/liquide de 200 g/L, et agité pendant 30 minutes, puis filtré et lavé pour obtenir 0,055 L de solution de lixiviation riche en lithium et 6,22 g de résidu de lixiviation. La solution de lixiviation riche en lithium avait une concentration de lithium de 5,40 g/L, de nickel de 0,017 g/L et de manganèse de 0,01 g/L. Aucun cobalt ni aluminium n'était présent dans la solution de lixiviation riche en lithium. Aucun cobalt ni aluminium n'a été détecté.

Le matériau d'électrode positive et le résidu de lixiviation de cet exemple ont été détectés par un spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et un spectrophotomètre d'absorption atomique. Les résultats de la détection sont indiqués dans le tableau 1. Le taux de lixiviation du lithium = (volume de la solution de lixiviation \*



concentration de lithium) / (masse du matériau de lixiviation \* teneur en lithium) \* 100 %, la sélectivité du lithium = (volume de la solution de lixiviation \* concentration de lithium) / (volume de la solution de lixiviation \* (concentration de lithium + concentration de nickel + concentration de cobalt + concentration de manganèse + concentration d'aluminium))\* 100 %, le taux de lixiviation du lithium à l'étape 4 a été calculé comme étant de 95,6 %, et la sélectivité était de 99,5 %. La solution de lixiviation riche en lithium peut être utilisée pour préparer divers sels de lithium après avoir été enrichie. Le résidu de lixiviation de l'étape 4 a été analysé au moyen d'un diffractomètre à rayons X (XRD). Les résultats sont présentés dans la figure. 2. Les phases principales étaient des oxydes de nickel, de cobalt et de manganèse. Le résidu de lixiviation peut être utilisé pour préparer divers sels de métaux de transition après avoir été dissous à l'acide et séparé.

Tableau 1 Composition du matériau d'électrode positive et du résidu de lixiviation de l'exemple 1

Elément	Li	Ni	Co	Mn	Al
% de matériau d'électrode positive	6.21	18.91	17.12	18.11	0.81
% de résidus de lixiviation	0.15	15.31	14.98	35.23	0.66

### Exemple 2

Un procédé d'extraction sélective du lithium d'une batterie de type 523 au lithium nickel cobalt manganate est fourni, les procédés spécifiques étant les suivants:

A l'étape 1, la batterie au lithium nickel cobalt manganate de type 523 a été placée dans une saumure saturée pour être déchargée, une feuille d'électrode positive a été démontée et séparée, puis séchée, et la feuille d'électrode positive a été broyée et tamisée pour obtenir un matériau d'électrode positive au lithium nickel cobalt manganate de type 523.

A l'étape 2, 5 g de matériau d'électrode positive et de nitrate de manganèse ont été mélangés à un rapport molaire de 2:1 entre les ions lithium et les ions manganèse, et de l'eau désionisée a été ajoutée à un rapport solide/liquide de 1000 g/L. Après un broyage complet pour préparer une boue visqueuse, la boue a été broyée à billes avec un rapport bille/matériau de 10:1 et une vitesse de rotation de 300 tr/min pendant 2 heures, pour obtenir un matériau mixte broyé à billes.

A l'étape 3, le matériau mélangé broyé par billes a été calciné dans un four à moufle à une vitesse de chauffage de 5°C/min à 250°C pendant 5 h pour obtenir un produit calciné.

A l'étape 4, le produit calciné a été mélangé avec de l'eau déminéralisée à un rapport solide/liquide de 200 g/L, et agité pendant 30 minutes, puis filtré et lavé pour obtenir 0,060 L de solution de lixiviation riche en lithium et 6,34 g de résidu de lixiviation. La solution de lixiviation riche en lithium avait une concentration de lithium de 5,54 g/L, de nickel de 0,032 g/L et de manganèse de 0,040 g/L. Aucun cobalt ni aluminium n'a été détecté.

Le matériau d'électrode positive et le résidu de lixiviation de cet exemple ont été détectés par un spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et un spectrophotomètre d'absorption atomique. Les résultats de la détection sont présentés dans le tableau 2. Le taux de lixiviation du lithium = (volume de la solution de lixiviation \* concentration de lithium) / (masse du matériau de lixiviation \* teneur en lithium) \* 100 %, la sélectivité du lithium = (volume de la solution de lixiviation \* concentration de lithium) / (volume de la solution de lixiviation \* (concentration de lithium + concentration de nickel + concentration de cobalt + concentration de manganèse + concentration d'aluminium)) \* 100 %, le taux de lixiviation du lithium à l'étape 4 a été calculé comme étant de 94,7 %, et la sélectivité était de 98,7 %. La solution de lixiviation riche en lithium peut être utilisée pour préparer divers sels de lithium après avoir été enrichie. Le résidu de lixiviation à l'étape 4 a été analysé par un diffractomètre à rayons X (XRD) et les phases principales étaient des oxydes de nickel, de cobalt et de manganèse. Le résidu de lixiviation peut être utilisé pour préparer divers sels de métaux de transition après avoir été dissous à l'acide et séparé.

Tableau 2: Composition du matériau d'électrode positive et du résidu de lixiviation de l'exemple 2

Elément	Li	Ni	Co	Mn	Al
% de matériau d'électrode positive	7.02	31.56	10.34	11.28	0.56
% de résidus de lixiviation	0.28	25.34	8.59	29.04	0.37

### Exemple 3

Un procédé d'extraction sélective du lithium d'une batterie de type 811 au lithium nickel cobalt manganate est fourni, les procédés spécifiques étant les suivants:

A l'étape 1, la batterie au lithium nickel cobalt manganate de type 811 a été placée dans une saumure saturée pour être déchargée, une feuille d'électrode positive a été démontée et séparée,

puis séchée, et la feuille d'électrode positive a été broyée et tamisée pour obtenir un matériau d'électrode positive au lithium nickel cobalt manganate de type 811.

A l'étape 2, 5 g de matériau d'électrode positive et de nitrate de manganèse ont été mélangés à un rapport molaire de 2:1 entre les ions lithium et les ions manganèse, et de l'eau désionisée a été ajoutée à un rapport solide/liquide de 1000 g/L. Après un broyage complet pour préparer une boue visqueuse, la boue a été broyée à billes avec un rapport bille/matériau de 10:1 et une vitesse de rotation de 300 tr/min pendant 2 heures, pour obtenir un matériau mixte broyé par billes.

A l'étape 3, le matériau mélangé broyé par billes a été calciné dans un four à moufle à une vitesse de chauffage de 5°C/min à 250°C pendant 5 h pour obtenir un produit calciné.

A l'étape 4, le produit calciné a été mélangé avec de l'eau déminéralisée à un rapport solide/liquide de 200 g/L, et agité pendant 30 minutes, puis filtré et lavé pour obtenir 0.056 L de solution de lixiviation riche en lithium et 6.37 g de résidu de lixiviation. La solution de lixiviation riche en lithium avait une concentration de lithium de 5.92 g/L, de nickel de 0.032 g/L, et de manganèse de 0.082 g/L. Aucun cobalt ni aluminium n'a été détecté.

Le matériau d'électrode positive et le résidu de lixiviation de cet exemple ont été détectés par un spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et un spectrophotomètre d'absorption atomique. Les résultats de la détection sont présentés dans le tableau 3. Dans lesquels le taux de lixiviation du lithium = (volume de la solution de lixiviation \* concentration de lithium) / (masse du matériau de lixiviation \* teneur en lithium) \* 100 %, la sélectivité du lithium = (volume de la solution de lixiviation \* concentration de lithium) / (volume de la solution de lixiviation \* (concentration de lithium + concentration de nickel + concentration de cobalt + concentration de manganèse + concentration d'aluminium))\* 100 %, le taux de lixiviation du lithium à l'étape 4 a été calculé comme étant de 92.1%, et la sélectivité était de 98.1%. La solution de lixiviation riche en lithium peut être utilisée pour préparer divers sels de lithium après avoir été enrichie. Le résidu de lixiviation à l'étape 4 a été analysé par un diffractomètre à rayons X (XRD) et les phases principales étaient des oxydes de nickel, de cobalt et de manganèse. Le résidu de lixiviation peut être utilisé pour préparer divers sels de métaux de transition après avoir été dissous à l'acide et séparé.

Tableau 3: Composition du matériau d'électrode positive et du résidu de lixiviation de l'exemple 3

Elément	Li	Ni	Co	Mn	Al
% de matériau d'électrode positive	7.20	39.58	5.08	4.97	0.69
% de résidus de lixiviation	0.45	30.10	4.15	25.39	0.51

#### Exemple 4

Un procédé pour extraire sélectivement le lithium d'une batterie au cobaltate de lithium usagée, dont les processus spécifiques sont les suivants:

A l'étape 1, la batterie au cobaltate de lithium usagée a été placée dans une saumure saturée pour être déchargée, une feuille d'électrode positive a été démontée et séparée, puis séchée, et la feuille d'électrode positive a été broyée et tamisée pour obtenir un matériau d'électrode positive au cobaltate de lithium.

A l'étape 2, 5 g de matériau d'électrode positive et de chlorure de manganèse ont été mélangés dans un rapport molaire de 2:1 entre les ions lithium et les ions manganèse, et de l'eau désionisée a été ajoutée dans un rapport solide/liquide de 1000 g/L. Après un broyage complet pour préparer une boue visqueuse, la boue a été broyée à billes avec un rapport bille/matériau de 10:1 et une vitesse de rotation de 300 tr/min pendant 2 heures, pour obtenir un matériau mixte broyé à billes.

A l'étape 3, le matériau mélangé broyé par billes a été calciné dans un four à moufle à une vitesse de chauffage de 5°C/min à 250°C pendant 5 h pour obtenir un produit calciné.

A l'étape 4, le produit calciné a été mélangé avec de l'eau déminéralisée à un rapport solide/liquide de 200 g/L, et agité pendant 30 minutes, puis filtré et lavé pour obtenir 0,062 L de solution de lixiviation riche en lithium et 6,64 g de résidu de lixiviation. La solution de lixiviation riche en lithium avait une concentration de lithium de 5,33 g/L, de cobalt de 0,085 g/L et de manganèse de 0,034 g/L. Aucun nickel ni aluminium n'a été détecté dans la solution de lixiviation riche en lithium. Aucun nickel ni aluminium n'a été détecté.

Le matériau d'électrode positive et le résidu de lixiviation de cet exemple ont été détectés par un spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et un spectrophotomètre d'absorption atomique. Les résultats de la détection sont indiqués dans le tableau 4. Le taux de lixiviation du lithium = (volume de la solution de lixiviation \* concentration de lithium) / (masse du matériau de lixiviation \* teneur en lithium) \* 100 %, la

sélectivité du lithium = (volume de la solution de lixiviation \* concentration de lithium) / (volume de la solution de lixiviation \* (concentration de lithium + concentration de nickel + concentration de cobalt + concentration de manganèse + concentration d'aluminium))\* 100 %, le taux de lixiviation du lithium à l'étape S4 a été calculé comme étant de 94,7 %, et la sélectivité du lithium était de 97,8 %. La solution de lixiviation riche en lithium peut être utilisée pour préparer divers sels de lithium après avoir été enrichie. Le résidu de lixiviation de l'étape S4 a été analysé par un diffractomètre à rayons X (XRD) et les phases principales étaient des oxydes de cobalt. Le résidu de lixiviation peut être utilisé pour préparer divers sels de métaux de transition après avoir été dissous à l'acide et séparés.

Tableau 4: Composition du matériau d'électrode positive et du résidu de lixiviation de l'exemple 4

Elément	Li	Ni	Co	Mn	Al
% de matériau d'électrode positive	6.98	0	56.89	0	1.23
% de résidus de lixiviation	0.05	0	45.12	21.20	1.08

### Exemple 5

Un procédé pour extraire sélectivement le lithium d'une batterie au manganate de lithium usagée, les procédures spécifiques étant les suivantes:

A l'étape 1, la batterie au manganate de lithium usagée a été placée dans une saumure saturée pour être déchargée, une feuille d'électrode positive a été démontée et séparée, puis séchée, et la feuille d'électrode positive a été broyée et tamisée pour obtenir un matériau d'électrode positive au manganate de lithium.

A l'étape 2, 5 g de matériau d'électrode positive et de chlorure de manganèse ont été mélangés dans un rapport molaire de 2:1 entre les ions lithium et les ions manganèse, et de l'eau désionisée a été ajoutée dans un rapport solide/liquide de 1000 g/L. Après un broyage complet pour préparer une boue visqueuse, la boue a été broyée à billes avec un rapport bille/matériau de 10:1 et une vitesse de rotation de 300 tr/min pendant 2 heures, pour obtenir un matériau mixte broyé à billes.

A l'étape 3, le matériau mélangé broyé par billes a été calciné dans un four à moufle à une vitesse de chauffage de 5°C/min à 250°C pendant 5 h pour obtenir un produit calciné.

A l'étape 4, le produit calciné a été mélangé avec de l'eau déminéralisée à un rapport solide/liquide de 200 g/L, et agité pendant 30 minutes, puis filtré et lavé pour obtenir 0.071 L de solution de lixiviation riche en lithium et 6.17 g de résidu de lixiviation. La solution de lixiviation riche en lithium avait une concentration de lithium de 2.63 g/L, et de manganèse de 0.095 g/L. Aucun nickel, cobalt ou aluminium n'ont été détectés.

Le matériau d'électrode positive et le résidu de lixiviation de cet exemple ont été détectés par un spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et un spectrophotomètre d'absorption atomique. Les résultats de la détection sont présentés dans le tableau 5. Dans lesquels le taux de lixiviation du lithium = (volume de la solution de lixiviation \* concentration de lithium) / (masse du matériau de lixiviation \* teneur en lithium) \* 100 %, la sélectivité du lithium = (volume de la solution de lixiviation \* concentration de lithium) / (volume de la solution de lixiviation \* (concentration de lithium + concentration de nickel + concentration de cobalt + concentration de manganèse + concentration d'aluminium))\* 100 %, le taux de lixiviation du lithium à l'étape 4 a été calculé comme étant de 90.6%, et la sélectivité du lithium était de 98.1%. La solution de lixiviation riche en lithium peut être utilisée pour préparer divers sels de lithium après avoir été enrichie. Le résidu de lixiviation à l'étape 4 a été analysé par un diffractomètre à rayons X (XRD) et les phases principales étaient des oxydes de nickel, de cobalt et de manganèse. Le résidu de lixiviation peut être utilisé pour préparer divers sels de métaux de transition après avoir été dissous à l'acide et séparé 96.5%. La solution de lixiviation riche en lithium peut être utilisée pour préparer divers sels de lithium après avoir été enrichie. Le résidu de lixiviation à l'étape 4 a été analysé par un diffractomètre à rayons X (XRD) et les phases principales étaient des oxydes de nickel, de cobalt et de manganèse. Le résidu de lixiviation peut être utilisé pour préparer divers sels de métaux de transition après avoir été dissous à l'acide et séparé.

Tableau 5: Composition du matériau d'électrode positive et du résidu de lixiviation de l'exemple 5

Elément	Li	Ni	Co	Mn	Al
% de matériau d'électrode positive	4.12	0	0	62.50	0.21
% de résidus de lixiviation	0.30	0	0	72.89	0.12

**Exemple 6**

Un procédé pour extraire sélectivement le lithium d'une batterie au manganate de lithium usagée, les procédures spécifiques étant les suivantes:

A l'étape 1, la batterie au manganate de lithium usagée a été placée dans une saumure saturée pour être déchargée, une feuille d'électrode positive a été démontée et séparée, puis séchée, et la feuille d'électrode positive a été broyée et tamisée pour obtenir un matériau d'électrode positive au manganate de lithium.

A l'étape 2, 5 g de matériau d'électrode positive et de chlorure de manganèse ont été mélangés dans un rapport molaire de 1:1, et 2,5 mol/L d'acide sulfurique dilué ont été ajoutés à un rapport solide/liquide de 1000 g/L. Après un broyage complet pour préparer une boue visqueuse, la boue a été broyée à billes avec un rapport bille/matériau de 10:1 et une vitesse de rotation de 300 tr/min pendant 2 heures, pour obtenir un matériau mixte broyé à billes.

A l'étape 3, le matériau mélangé broyé par billes a été calciné dans un four à moufle à une vitesse de chauffage de 5°C/min à 250°C pendant 5 h pour obtenir un produit calciné.

A l'étape 4, le produit calciné a été mélangé avec de l'eau déminéralisée à un rapport solide/liquide de 200 g/L, et agité pendant 30 minutes, puis filtré et lavé pour obtenir 0.069 L de solution de lixiviation riche en lithium et 5.62 g de résidu de lixiviation. La solution de lixiviation riche en lithium avait une concentration de lithium de 2.63 g/L, de nickel de 0.016 g/L, et de manganèse de 0.11 g/L. Aucun cobalt ni aluminium n'a été détecté.

Le matériau d'électrode positive et le résidu de lixiviation de cet exemple ont été détectés par un spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et un spectrophotomètre d'absorption atomique. Les résultats de la détection sont présentés dans le tableau 3. Dans lesquels le taux de lixiviation du lithium = (volume de la solution de lixiviation \* concentration de lithium) / (masse du matériau de lixiviation \* teneur en lithium) \* 100 %, la sélectivité du lithium = (volume de la solution de lixiviation \* concentration de lithium) / (volume de la solution de lixiviation \* (concentration de lithium + concentration de nickel + concentration de cobalt + concentration de manganèse + concentration d'aluminium))\* 100 %, le taux de lixiviation du lithium à l'étape 4 a été calculé comme étant de 91.5%, et la sélectivité du lithium était de 95.4%. %. La solution de lixiviation riche en lithium peut être utilisée pour préparer divers sels de lithium après avoir été enrichie. Le résidu de lixiviation à l'étape 4 a été

analysé par un diffractomètre à rayons X (XRD) et les phases principales étaient des oxydes de nickel, de cobalt et de manganèse. Le résidu de lixiviation peut être utilisé pour préparer divers sels de métaux de transition après avoir été dissous à l'acide et séparé.

Tableau 6: Composition du matériau d'électrode positive et du résidu de lixiviation de l'exemple 6

Elément	Li	Ni	Co	Mn	Al
% de matériau d'électrode positive	3.96	0	0	65.50	0.27
% de résidus de lixiviation	0.29	0	0	71.53	0.11

### Exemple comparatif 1

Un procédé d'extraction sélective du lithium d'une batterie usagée de type 811 au lithium nickel cobalt manganate est fourni, avec une différence par rapport à l'exemple 3, à savoir que le matériau mixte broyé à bille n'a pas été calciné. Les procédures spécifiques sont les suivantes.

A l'étape 1, la batterie usagée au lithium nickel cobalt manganate de type 811 a été placée dans une saumure saturée pour être déchargée, une feuille d'électrode positive a été démontée et séparée, puis séchée, et la feuille d'électrode positive a été broyée et tamisée pour obtenir un matériau d'électrode positive au lithium nickel cobalt manganate de type 811.

A l'étape 2, 5 g de matériau d'électrode positive et de chlorure de manganèse ont été mélangés à un rapport molaire de 2:1 entre les ions lithium et les ions manganèse, et de l'eau désionisée a été ajoutée à un rapport solide/liquide de 1000 g/L. Après un broyage complet pour préparer une boue visqueuse, la boue a été broyée à billes avec un rapport bille/matériau de 10:1 et une vitesse de rotation de 300 tr/min pendant 2 heures, pour obtenir un matériau mixte broyé par billes.

A l'étape 3, le matériau mélangé broyé par billes a été mélangé avec de l'eau désionisée à un rapport solide/liquide de 200 g/L, et agité pendant 30 minutes, puis filtré et lavé pour obtenir 0.056 L de solution de lixiviation riche en lithium et du résidu de lixiviation. La solution de lixiviation riche en lithium avait une concentration de lithium de 1.52 g/L, de manganèse de 1.09 g/L, et de nickel de 0.03 g/L. Aucun cobalt ni aluminium n'a été détecté.

Le matériau d'électrode positive et le résidu de lixiviation de cet exemple ont été détectés par un spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et un



spectrophotomètre d'absorption atomique. Les résultats de la détection sont présentés dans le tableau 7. Dans lesquels, le taux de lixiviation du lithium = (volume de la solution de lixiviation \* concentration de lithium) / (masse du matériau de lixiviation \* teneur en lithium) \* 100 %, le taux de lixiviation du lithium à l'étape 3 a été calculé comme étant de 23,6 %.

Tableau 7 Composition du matériau d'électrode positive et du résidu de lixiviation de l'exemple comparatif 1

Elément	Li	Ni	Co	Mn	Al
% de matériau d'électrode positive	7.20	39.58	5.08	4.97	0.69
% de résidus de lixiviation	5.69	41.58	6.21	5.21	0.63

Le taux de lixiviation extrêmement faible de cet exemple comparatif montre que, si le matériau mixte broyé à billes n'est pas calciné, l'effet de remplacement sera fortement réduit. Par conséquent, la solution de la présente invention doit d'abord être broyée pour détruire la structure du réseau du matériau de l'électrode positive, réduisant ainsi l'énergie d'activation de l'échange d'ions manganèse et d'ions lithium. La calcination est ensuite effectuée à une température plus basse, de sorte que le manganèse divalent du sel manganèse occupe la position du lithium dans la structure du matériau d'électrode positive pour effectuer directement un remplacement manganèse-lithium, ce qui montre que les étapes du broyage à billes et de la calcination sont indispensables.

### Exemple comparatif 2

Un procédé d'extraction sélective du lithium d'une batterie lithium-fer-phosphate usagée est fourni, avec une différence par rapport à l'exemple 3, à savoir que le matériau de l'électrode positive était différent. Les processus spécifiques étaient les suivants:

A l'étape 1, la batterie au lithium batterie lithium-fer-phosphate usagée a été placée dans une saumure saturée pour être déchargée, une feuille d'électrode positive a été démontée et séparée, puis séchée, et la feuille d'électrode positive a été broyée et tamisée pour obtenir un matériau d'électrode positive au lithium-fer-phosphate.

A l'étape 2, 5 g de matériau d'électrode positive et de sulfate de manganèse ont été mélangés à un rapport molaire de 2:1 entre les ions lithium et les ions manganèse, et de l'eau désionisée a été ajoutée à un rapport solide/liquide de 1000 g/L. Après un broyage complet pour préparer une

boue visqueuse, la boue a été broyée à billes avec un rapport bille/matériau de 10:1 et une vitesse de rotation de 300 tr/min pendant 2 heures, pour obtenir un matériau mixte broyé par billes.

A l'étape 3, le matériau mélangé broyé par billes a été calciné dans un four à moufle à une vitesse de chauffage de 5°C/min à 250°C pendant 5 h pour obtenir un produit calciné.

A l'étape 4, le produit calciné a été mélangé avec de l'eau déminéralisée à un rapport solide/liquide de 200 g/L, et agité pendant 30 minutes, puis filtré et lavé pour obtenir 0.062 L de solution de lixiviation de lithium et du résidu de lixiviation. La solution de lixiviation de lithium avait une concentration de lithium de 0.59 g/L et de fer de 0.05 g/L.

Le matériau d'électrode positive et le résidu de lixiviation de cet exemple ont été détectés par un spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et un spectrophotomètre d'absorption atomique. Les résultats de la détection sont présentés dans le tableau 8. Dans lesquels le taux de lixiviation du lithium = (volume de la solution de lixiviation \* concentration de lithium) / (masse du matériau de lixiviation \* teneur en lithium) \* 100 %, le taux de lixiviation du lithium à l'étape 3 a été calculé comme étant de 17.65%.

Tableau 8 Composition du matériau d'électrode positive et du résidu de lixiviation de l'exemple comparatif 2

Elément	Li	Fe	P	Al
% de matériau d'électrode positive	4.13	31.5	22.6	1.57
% de résidus de lixiviation	2.89	25.66	19.87	1.46

Le taux de lixiviation de cet exemple comparatif est très faible, ce qui s'explique par le fait que le phosphate de fer lithié a une structure olivine, alors que le matériau d'électrode positive sélectionné dans la présente invention a une structure en couches. Le principe de la présente invention est que le manganèse divalent du sel manganeux occupe la position du lithium dans la structure en couches pour effectuer directement le remplacement manganèse-lithium afin d'obtenir une solution de lixiviation contenant du lithium pur. La structure et la composition du phosphate de fer lithié sont différentes de celles du matériau d'électrode positive de la présente invention, ce qui entraîne une grande différence entre les propriétés physicochimiques des deux. L'exemple comparatif 2 utilise le procédé actuel pour extraire le lithium du phosphate de fer

lithié, cependant, en raison de la différence de structure et du mécanisme de remplacement différent, le manganèse divalent ne peut pas occuper directement la position du lithium dans la structure du phosphate de fer lithié pour le remplacer. Au lieu de cela, le manganèse divalent remplace le fer divalent dans le phosphate de fer lithié et provoque en même temps la désintercalation du lithium, ce qui permet d'obtenir une solution de lixiviation mixte fer-lithium. En outre, le remplacement dans le phosphate de fer lithié présente une barrière énergétique plus élevée, tandis que la calcination à basse température du présent procédé ne peut pas fournir suffisamment d'énergie. Si le matériau de l'électrode positive de la présente invention est remplacé par du phosphate de fer lithié, l'objectif de la présente invention ne sera pas atteint.

Les modes de réalisation de la présente invention sont décrits en détail ci-dessus en référence aux dessins qui l'accompagnent, mais la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation susmentionnés, et diverses modifications peuvent être apportées sans s'écarter de son objectif, dans le cadre des connaissances possédées par les personnes ayant des aptitudes ordinaires dans l'art. En outre, les modes de réalisation de la présente invention et les caractéristiques des modes de réalisation peuvent être combinés les uns avec les autres, à condition qu'il n'y ait pas de conflit.

**Revendications:**

1. Un procédé d'extraction sélective du lithium d'une batterie usagée est fourni, comprenant les étapes suivantes:

Étape 1: le mélange d'un matériau d'électrode positive de batterie au lithium et d'un sel manganeux, l'ajout d'un solvant pour préparer une boue, et le broyage par billes de la boue pour obtenir un matériau mixte broyé par billes;

Étape 2: la calcination du matériau mélangé broyé par billes pour obtenir un produit calciné; et

Étape 3: l'ajout du produit calciné dans un agent de lixiviation pour obtenir une solution de lixiviation riche en lithium.

2. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape 1, le matériau d'électrode positive de la batterie au lithium est au moins l'un des matériaux d'électrode positive de batterie suivants : manganate de lithium, cobaltate de lithium, manganate de nickel cobalt de lithium ou aluminate de nickel cobalt de lithium.

3. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape 2, le solvant est au moins l'un des solvants suivants: eau, solution d'acide chlorhydrique, solution d'acide sulfurique, solution de nitrate de manganèse ou solution de sulfate de manganèse.

4. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape 2, le rapport solide/liquide de la boue est compris entre 500 g/L et 5000 g/L.

5. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape 2, le sel de manganèse est au moins l'un des produits suivants : sulfate de manganèse, chlorure de manganèse, nitrate de manganèse, phosphate de manganèse, acétate de manganèse, oxalate de manganèse ou acétylacétone de manganèse.

6. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape 2, le rapport molaire entre les ions manganèse du sel manganeux et les ions lithium du matériau de l'électrode positive est de (0,1-2) : 1.

7. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape 2, le rapport bille/matière du broyage à billes est de (1-100) : 1, la vitesse de rotation du broyage à billes est comprise entre 200 et 1200 tours/minute, et la durée du broyage à billes est comprise entre 0,5 et 8 heures.

8. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape 3, la température de calcination est de 200°C à 800°C, la vitesse de chauffage est de 1°C/min à 20°C/min, et la durée de calcination est de 1 h à 12 h.

9. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape 4, l'agent de lixiviation est au moins l'un des éléments suivants: eau, solution d'acide carbonique, solution d'acide sulfurique, solution d'acide chlorhydrique ou solution d'hydroxyde de sodium.

10. L'utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la préparation d'un sel de lithium.

## DESSINS

BY23EX0796FGPC-MA

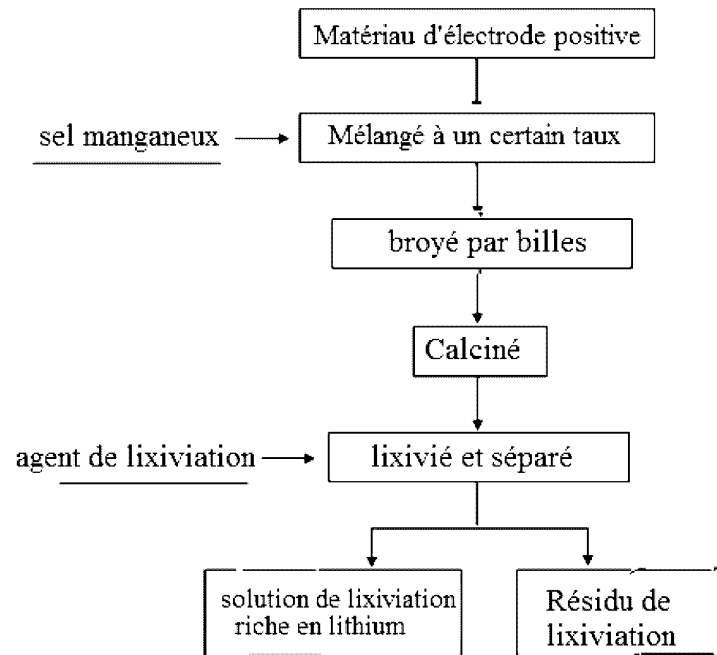


FIGURE 1

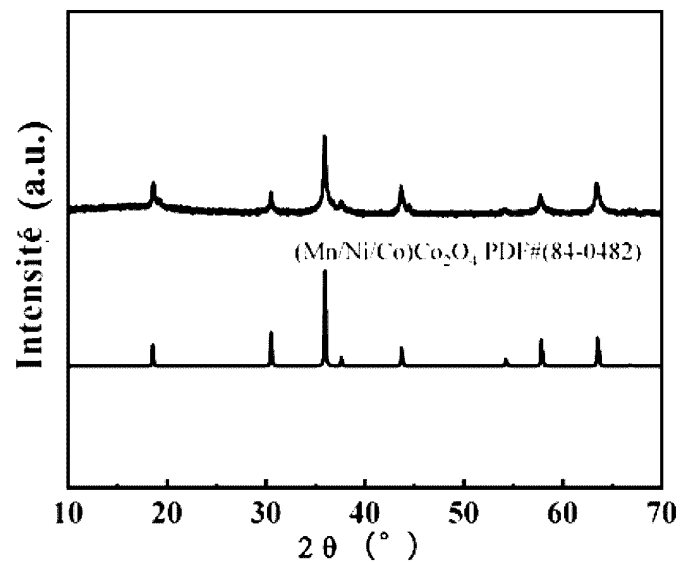


FIGURE 2

**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)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 61499	Date de dépôt : 06/06/2022
Déposant : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.; HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. & HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.	Date d'entrée en phase nationale : 21/06/2023
	Date de priorité: 22/07/2021
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ D'EXTRACTION SÉLECTIVE DE LITHIUM À PARTIR D'UNE BATTERIE USAGÉE ET APPLICATION DU PROCÉDÉ	
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 <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , 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 : 17/11/2023
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  
16 Pages
- Revendications  
1-10
- Planches de dessin  
1 Page

**Partie 2 : Rapport de recherche**

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C22B 26/12, C22B 1/06, C22B 7/00, H01M 10/54

CPC : C22B 1/02, C22B 26/12, C22B 7/006, C22B 7/007, C22B 7/008, H01M 10/0525

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
X	CN110760686A (JIUJIANG TINCI MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 février 2020 (2020-02-07) Description, paragraphes 5-16, et description, table 1	1-10
A	CN111170343A (BGRIMM TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) 19 mai 2020 (2020-05-19) document entier	1-10
A	JP0517832A (DAITO KAGAKU K.K. ET AL.) 26 janvier 1993 (1993-01-26) document entier	1-10
A	CN102544475A (HUBEI WANRUN NEW ENERGY TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD. ET AL.) 04 juillet 2012 (2012-07-04) 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 : CN110760686A

**1. Nouveauté**

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques des revendications 1-10. Ainsi 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 pour recycler le lithium d'une batterie lithium-ion usagée (voir description, paragraphes 5 à 16). La méthode comprend les étapes suivantes : S1, préparation d'un matériau d'acidification : mélange de la poudre d'électrode positive obtenue à partir d'une batterie lithium-ion usagée avec de l'acide sulfurique concentré, de sorte que le rapport molaire entre le lithium et le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans la poudre d'électrode positive soit de 1 : 0,5-1 : 0.6, et broyage uniforme pour obtenir le matériau acidifié ; et S2, grillage à haute température : grillage du matériau acidifié obtenu à l'étape S1 à 450-550 DEG C pour obtenir un matériau grillé ; S3, extraction du lithium par lixiviation : ajout d'eau dans le matériau grillé obtenu à l'étape S2 selon un rapport solide-liquide de 1 : 2-3, réaction d'agitation, et séparation solide-liquide pour obtenir un lixiviat et des scories de nickel-cobalt-manganèse ; S4, alcalinisation et élimination d'impuretés : ajout d'un alcali inorganique dans le lixiviat obtenu à l'étape S3, ajustement de la valeur pH du lixiviat à 12-13, la réaction d'agitation est effectuée, la séparation solide-liquide est effectuée, le filtrat est réservé, et le filtrat est un liquide de purification contenant du lithium (équivalent à une solution de lixiviation riche en lithium) ; et la poudre d'électrode positive est au moins l'une parmi l'oxyde de cobalt de lithium, le manganate de lithium, l'oxyde de manganèse de nickel de lithium et le manganate de cobalt de nickel de lithium. À l'étape S1, un mode de broyage à billes est adopté pour préparer le matériau acidifié. À l'étape S2, le temps de grillage est de 1 à 2 heures ; S3, l'eau est de l'eau du robinet ; et S4, la base inorganique est au moins l'une des

suivantes : hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et hydroxyde de lithium. S6, précipitation du carbonate de sodium : ajout d'une solution de carbonate de sodium dans la solution concentrée contenant du lithium obtenue à l'étape S5. Le carbonate de lithium de qualité batterie est obtenu par séchage. Selon cette méthode, la poudre d'électrode positive contenant du lithium et l'acide sulfurique concentré est broyée et mélangée, puis torréfiée, le lithium peut être efficacement recyclé par extraction du lithium par lixiviation, et le nickel-cobalt-manganèse est laissé dans le laitier de lixiviation. Par rapport à l'art antérieur, la séparation du lithium et du nickel-cobalt-manganèse est complète, le taux de récupération du lithium atteint 93 % ou plus, la consommation de matières auxiliaires est faible, le nickel-cobalt-manganèse ne subit pratiquement aucune perte, le carbonate de lithium de qualité batterie finalement obtenu (la pureté atteint 99,6 % ou plus), la teneur en impuretés est faible, le processus est simple et la méthode est adaptée à la production industrielle.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce qu'un sel de manganèse divalent est ajouté à un matériau d'électrode positive de batterie au lithium.

Le problème technique objectif est la fourniture d'une méthode alternative de pour recycler le lithium d'une batterie lithium-ion usagée.

Bien que D1 ne divulgue pas l'ajout d'un sel de manganèse divalent à un matériau d'électrode positive d'une batterie au lithium, d'autres procédés identiques à ceux de la présente demande sont utilisés, et une solution de lixiviation riche en lithium est également obtenue, de sorte que la séparation du lithium et du nickel-cobalt-manganèse est complète, le taux de récupération du lithium peut atteindre 93 % ou plus, et le taux de lixiviation du lithium, tel que 94,61 % et 97,43 % peuvent être obtenus (voir description, tableau 1) et, par rapport au taux de lixiviation. On peut constater que le sel de manganèse divalent est utilisé comme substance conventionnelle, que l'ajout ou non du sel de manganèse divalent est facile à sélectionner par l'homme du métier comme une alternative évidente, et par rapport à l'art antérieur, l'ajout du sel de manganèse divalent n'apporte pas un meilleur effet technique à l'art antérieur. Par conséquent, la solution technique de la revendication 1 aurait été évidente par rapport à D1.

Ainsi, l'objet de la revendication 1 n'implique pas d'activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet de de la revendication 10 n'implique pas d'activité inventive également au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les caractéristiques supplémentaires des revendications 2 à 9 sont soit divulguées dans D1, soit constituent des choix conventionnels dans l'art, ou auraient été facilement obtenues par l'homme du métier sur la base de D1.

Par conséquent, l'objet des revendications 2 à 9 n'implique pas d'activité inventive au sens de 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.