

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 62704 A1** (51) Cl. internationale : **C22B 26/12; C22B 26/12; C22B 7/00**
- (43) Date de publication : **29.02.2024**

(21) N° Dépôt : **62704**

(22) Date de Dépôt : **24.08.2022**

(30) Données de Priorité : **30.11.2021 CN 202111445436.8**

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/CN2022/114550 24.08.2022**

(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)**
- **YICHANG BRUNP CONTEMPORARY AMPEREX CO., LTD., Room 6213, Innovation and Entrepreneurship Service Center, Development Avenue No. 57-5, Yichang Zone, China (Hubei) Free Trade Zone, Yichang, Hubei 443000 (CN)**

(72) Inventeur(s) : **YU, Haijun ; XIE, Yinghao ; LI, Changdong ; ZHONG, Yingsheng ; LI, Aixia ; LI, Bo**

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

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION DE BATTERIE AU LITHIUM-OXYDE DE COBALT USAGÉE**

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de récupération d'une batterie au lithium-oxyde de cobalt usagée, le procédé comprenant: l'introduction d'une poudre noire de batterie au lithium-oxyde de cobalt dans un récipient en forme de colonne, l'ajout d'un premier acide au récipient en forme de colonne pour la lixiviation thermique jusqu'à ce que les solides dans le récipient en forme de colonne ne soient plus réduits davantage, afin d'obtenir un premier lixiviat et des résidus de lixiviation, le premier acide étant un acide faible, et une structure de filtration étant disposée au fond du récipient en forme de colonne; et l'ajout d'un second acide au récipient en forme de colonne contenant les résidus de lixiviation pour la lixiviation thermique jusqu'à ce que les solides dans le récipient en forme

de colonne ne soient pas réduits davantage, afin d'obtenir un second lixiviat et du graphite, le second acide étant un acide fort. Selon la présente invention, le procédé de lixiviation de la poudre de noir de batterie est modifié, et le récipient en forme de colonne résistant aux acides est choisi pour être utilisé en coopération avec le premier acide et le second acide pour effectuer une lixiviation thermique sélective pour la lixiviation, de sorte que, d'une part, la consommation d'un acide fort inorganique peut être réduite, l'émission d'un gaz acide fort est réduite, et la lixiviation thermique écologique et à faible teneur en carbone de la poudre noire est obtenue; et d'autre part, le récipient en forme de colonne ayant une structure de filtration est utilisé, de sorte que la consommation d'acide peut être économisée.

ABRÉGÉ

La présente invention concerne un procédé de recyclage d'une batterie à l'oxyde de lithium-cobalt usagée, le procédé consiste à : introduire une batterie à l'oxyde de lithium-cobalt sous forme de poudre noire dans un récipient en forme de colonne, ajouter un premier acide au récipient en forme de colonne pour une lixiviation à chaud jusqu'à ce que les solides dans le récipient en forme de colonne ne soient plus réduits de manière à obtenir un premier lixiviat et des résidus de lixiviation, le premier acide étant un acide faible, et une structure de filtrage étant disposée au fond du récipient en forme de colonne ; et ajouter un second acide au récipient en forme de colonne contenant les résidus de lixiviation pour une lixiviation à chaud jusqu'à ce que les solides dans le récipient en forme de colonne ne soient plus réduits afin d'obtenir un second lixiviat et du graphite, le second acide étant un acide fort. Selon la présente invention, le procédé de lixiviation de la poudre noire de batterie est modifié, et le récipient en forme de colonne résistant aux acides est sélectionné pour être utilisé en coopération avec le premier et le second acide pour effectuer une lixiviation sélective à chaud, de sorte que, d'une part, la consommation d'un acide fort inorganique peut être réduite, l'émission de gaz d'acide fort est diminuée, et une lixiviation à chaud verte et à faible teneur en carbone de la poudre noire est réalisée ; et d'autre part, le récipient en forme de colonne ayant une structure filtrante est utilisé, de sorte que la consommation d'acide peut être économisée.

PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION DE BATTERIE AU LITHIUM-OXYDE DE COBALT USAGÉE

DOMAINE TECHNIQUE

5 [01] La présente invention appartient au domaine technique du recyclage des batteries lithium-ion, et concerne plus particulièrement un procédé de recyclage d'une batterie à l'oxyde de lithium-cobalt usagée.

CONTEXTE

10 [02] Les batteries lithium-ion (LIB) pour l'énergie automobile (batteries énergétiques) sont largement utilisées dans les transports, le stockage de l'énergie électrique et d'autres domaines, en raison de leurs avantages : tension de fonctionnement élevée, haute densité énergétique, faible coût et longue durée de vie. Étant donné que de nombreuses batteries LIB approchent de leur date de péremption, il y aura inévitablement un grand nombre de
15 batteries LIB usagées. Les piles usagées contiennent du lithium, du cobalt et d'autres métaux précieux, et elles pollueront l'environnement si elles ne sont pas traitées correctement. A l'heure actuelle, le recyclage des piles usagées permet non seulement de remédier au fait que les ressources existantes ne peuvent pas répondre à la croissance rapide de la demande, mais aussi de protéger l'environnement et d'économiser les
20 ressources. Il est donc urgent de développer des technologies de recyclage pour les batteries usagées.

[03] Les stratégies existantes pour le recyclage des batteries lithium-ion usagées comprennent principalement la récupération hydrométallurgique et pyrométallurgique. Le processus hydrométallurgique est plus largement utilisé car il est adapté à l'industrialisation,
25 en raison de son taux de récupération élevé et de sa réaction à température normale. Le processus hydrométallurgique actuel comprend le prétraitement, la lixiviation et la régénération. La clé du prétraitement est de séparer efficacement la feuille d'aluminium des déchets ou des plaques d'électrodes usagées. Les procédés de séparation couramment utilisés peuvent être classés en trois catégories : dissolution par solvant organique, pyrolyse,
30 lixiviation alcaline et lixiviation acide. Le procédé de dissolution par solvant organique permet de dissoudre le polyfluorure de vinylidène (PVDF) en peu de temps, mais il présente les inconvénients de la toxicité organique, de la volatilité et d'un prix élevé. Lorsque ce procédé est utilisé pour dissoudre des feuilles d'aluminium afin de séparer un matériau de cathode, il a tendance à endommager le dispositif. Le procédé de pyrolyse peut

être utilisé pour la décomposition du PVDF, mais il présente les inconvénients suivants : consommation d'énergie élevée, faible coût et dégagement de gaz nocifs. L'utilisation du procédé de lixiviation alcaline pour dissoudre l'aluminium présente généralement les problèmes suivants : élimination incomplète de l'aluminium, perte de cobalt, étapes de récupération fastidieuses et résidus dans la solution. L'utilisation de la lixiviation à l'acide inorganique pour dissoudre l'aluminium et le cuivre présente le problème qu'elle ne peut dissoudre sélectivement que quelques substances, et que les matériaux actifs de la cathode, l'aluminium et le cuivre seront tous dissous, ce qui nécessite une récupération supplémentaire de l'aluminium et du cuivre. En outre, dans la récupération hydrométallurgique, la récupération du cobalt nécessite un long processus comprenant la précipitation, l'extraction, la rétro-extraction, la cristallisation, etc., qui utilise de nombreux types de réactifs chimiques, ce qui rend le traitement ultérieur de la solution très fastidieux. Il est donc très important de développer un procédé de recyclage propre et efficace.

15 **SOMMAIRE**

[04] La présente invention vise à résoudre au moins l'un des problèmes techniques existant dans l'art antérieur. À cette fin, la présente invention propose un procédé de recyclage d'une batterie à l'oxyde de lithium-cobalt usagée.

[05] Selon un aspect de la présente invention, un procédé de recyclage d'une batterie à l'oxyde de lithium-cobalt usagée est proposé, comprenant les étapes suivantes:

[06] Étape 1: placement de poudres noires provenant d'une batterie à l'oxyde de lithium-cobalt dans un récipient en forme de colonne, ajout d'un premier acide dans le récipient en forme de colonne pour une lixiviation à chaud jusqu'à ce que les solides dans ledit récipient ne diminuent plus, afin d'obtenir un premier lixiviat et un résidu de lixiviation, dans lequel le premier acide est un acide faible, et le fond du récipient en forme de colonne est pourvu d'une structure filtrante; et

[07] Étape 2: ajout d'un deuxième acide au récipient en forme de colonne contenant le résidu de lixiviation pour une lixiviation à chaud jusqu'à ce que les matières solides dans le récipient en forme de colonne ne diminuent plus, afin d'obtenir un deuxième lixiviat et du graphite, le deuxième acide étant un acide fort.

[08] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 1, Les poudres noires provenant d'une batterie à l'oxyde de lithium-cobalt sont obtenues en démontant ladite batterie pour obtenir des cellules, mesurant la tension des cellules pour les classer en cellules basse tension et cellules haute tension, déchargeant, pyrolysant et

broyant les cellules basse tension, et retirant les feuilles de cuivre-aluminium et les séparateurs pour obtenir les poudres noires provenant de la batterie à l'oxyde de lithium-cobalt. De préférence, la décharge est effectuée en trempant les cellules basse tension dans une solution de décharge d'eau du robinet pendant 2 à 10 jours. De préférence, la pression des cellules basse tension est $< 2,5V$, et la pression des cellules haute tension est $\geq 2,5V$. De préférence, la pyrolyse est effectuée à $400-900^{\circ}C$ pendant 4-12h avec introduction d'oxygène.

[09] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, les cellules haute tension sont assemblées dans un bloc-batterie pour servir de source d'énergie de chauffage. De préférence, la batterie est assemblée de la manière suivante: connexion de cellules haute tension f en série pour obtenir une seule chaîne de batteries T_iV , connexion les chaînes r des batteries T_iV en parallèle, connexion à une plaque de protection de batterie et fixation avec un film protecteur pour obtenir une unité de batterie T_iV . En outre, T_1V est la tension de la 1^{ère} cellule haute tension; par analogie, T_rV est la tension de la $f^{\text{ième}}$ cellule haute tension; et alors $T_i = \sum(T_1+T_2+T_3+\dots+T_f)$, $2.5f \leq T_i \leq 4.2f$, $1 < f \leq 50$, et $0 \leq r \leq 50$, dans lesquelles f et r sont toutes deux des nombres naturels.

[010] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 1, la structure du filtre est soit à gravité ou à pression, et ne peut filtrer que du liquide.

[011] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, le procédé comprend en outre une étape consistant à produire de l'oxalate de cobalt à partir du premier lixiviat à travers

[012] L'ajout de l'alcali à ce dernier pour ajuster le pH et la séparation des précipitations d'hydroxyde d'aluminium;

[013] l'ajout du deuxième acide pour ajuster le pH à 3,0-4,5, l'ajout d'un extractant synergique pour l'extraction et la séparation d'une phase contenant du cobalt;

[014] l'ajout du deuxième acide à la phase contenant du cobalt pour la rétro-extraction et la séparation d'une phase aqueuse par rétro-extraction ; et

[015] l'ajout d'un composé contenant de l'oxalate à la phase aqueuse de la rétro-extraction et l'obtention d'un oxalate de cobalt par séparation solide-liquide.

[016] De préférence, le premier lixiviat est ajusté à 4,0-6,5 en ajoutant de l'alcali.

[017] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 1, le rapport solide-liquide (w/v) des poudres noires provenant d'une batterie à l'oxyde de lithium-cobalt et du premier acide est de (1-2) : (5-20).

[018] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 2, au

second lixiviat, on ajoute d'abord de la poudre d'aluminium pour séparer l'éponge de cuivre, puis on ajoute de l'alcali pour ajuster le pH à 4,0-6,5 et pour séparer l'hydroxyde d'aluminium. De préférence, la poudre d'aluminium est ajoutée à 0,25-0,40 par masse de cuivre dans le second lixiviat. De préférence, l'alcali est constitué d'hydroxyde de sodium et de 1 à 20 % en poids d'au moins un des éléments suivants : carbonate de sodium, carbonate d'ammonium ou bicarbonate d'ammonium.

[019] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 1, le premier acide est choisi dans le groupe constitué par l'acide méthanoïque, l'acide acétique, l'acide benzoïque et un mélange de ceux-ci, et la concentration du premier acide est de 0,1 à 35 % en poids.

[020] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 1, le premier acide a une température de 35 à 80°C, et contient en outre du thiosulfate de sodium dans une proportion de 0,1 à 12 % en poids. De préférence, il est chauffé électriquement par le bloc-batterie relié à un dispositif de chauffage. Le premier acide est un acide faible, et un ion d'acide faible a un grand rayon ionique, ce qui entrave l'activité de H⁺ ionisé par l'acide faible. Le chauffage et l'ajout de thiosulfate de sodium accélèrent la lixiviation.

[021] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 1, le premier lixiviat peut être utilisé seul ou en mélange avec le premier acide pour la lixiviation à chaud de l'étape 1.

[022] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 2, le second acide est choisi dans le groupe constitué des acides chlorhydrique, phosphorique, sulfurique, nitrique et d'un mélange de ceux-ci ; la concentration du second acide est de 0,01-0,2mol/L ; et le second acide a une température de 35-80°C. De préférence, le second acide est chauffé électriquement par le bloc-batterie connecté à un dispositif de chauffage. Les piles haute tension récupérées sont préparées comme source d'énergie pour chauffer les premier et second acides, et l'énergie résiduelle de la pile usagée est utilisée pour la lixiviation à chaud de la poudre noire à l'étape 1. La réutilisation des batteries usagées permet de réduire le coût de l'immersion à chaud de la poudre noire.

[023] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 2, pendant la lixiviation à chaud de l'étape 1, le rapport solide-liquide du résidu de lixiviation et du deuxième acide est de (1-2) : (0,2-20).

[024] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, L'agent d'extraction synergique se compose d'un agent d'extraction et de cyclohexane dans un rapport massique de (15-50) : (30-85). L'extractant est constitué d'acide dialkyl hypophosphoreux et de

mono-2-éthylhexyl (2-éthylhexyl)phosphonate dans un rapport de volume de (1-4) : (1-10). De préférence, la température d'extraction est comprise entre 45 et 75°C. L'oxalate de cobalt obtenu par extraction du cobalt du premier lixiviat avec un nouvel extractant synergique composé d'acide dialkylhypophosphoreux, de mono-2-éthylhexyl (2-éthylhexyl)phosphonate et de cyclohexane, et en ajoutant de l'acide oxalique, a une pureté conforme aux normes "GB/T 26005-2010", c'est-à-dire une teneur en cobalt > 31,5 %, en cuivre < 0,0008 %, en aluminium < 0,001 %, en sodium < 0,001 %, et en fer < 0,001 %. L'oxalate de cobalt obtenu est d'une grande pureté et répond aux exigences de la fabrication des batteries.

10 **[025]** Dans certains modes de réalisation de la présente invention, le composé contenant de l'oxalate est au moins l'un des composés suivants : acide oxalique, oxalate d'ammonium ou oxalate de sodium.

[026] Un mode de réalisation préféré selon la présente invention a au moins les effets bénéfiques suivants:

15 **[027]** 1. En tant que procédé de lixiviation modifié pour séparer les poudres noires des batteries, un récipient en forme de colonne résistant à l'acide est utilisé de manière créative en combinaison avec un premier et second acide, pour effectuer la lixiviation de manière sélective à chaud. Le premier acide est un acide faible, qui est utilisé pour lixivier sélectivement à chaud le cobalte de lithium, un matériau actif d'électrode positive, à partir de la poudre noire, et seule une petite partie de l'aluminium et du cuivre sera lixiviée dans le premier lixiviat. Ensuite, dans le récipient en forme de colonne, le deuxième acide est ajouté pour lixivier le cuivre et l'aluminium, le graphite insoluble dans l'acide restant comme résidu. En outre, le cuivre peut être recyclé par réduction à l'aide de poudre d'aluminium, et l'aluminium peut être recyclé en ajustant le pH pour le précipiter.

20 **[028]** La lixiviation sélective à chaud permet, d'une part, de réduire la consommation d'acide fort inorganique et son émission de gaz, et donc de lixivier à chaud la poudre noire de manière écologique et, d'autre part, l'utilisation d'un récipient cylindrique doté d'une structure filtrante permet de réduire la consommation d'acide.

30 **BREVE DESCRIPTION DES DESSINS**

[029] La présente invention sera décrite plus en détail en liaison avec les dessins et les exemples qui l'accompagnent.

[030] La figure 1 est un schéma illustrant la lixiviation à chaud dans l'exemple 1 de la

présente invention.

DESCRIPTION DETAILLEE

[031] Le concept de la présente invention et les effets techniques produits seront décrits clairement et complètement ci-dessous en référence aux exemples, afin d'aider à comprendre pleinement le but, les caractéristiques et les effets de la présente invention. Il est évident que les exemples décrits ne représentent qu'une partie des exemples de la présente invention, et non la totalité. Tous les autres exemples, reposant sur ces exemples, obtenus par une personne ayant des compétences ordinaires dans l'art, sans travail créatif, devraient relever du champ de protection de la présente invention.

Exemples

Example 1

[032] En référence à la figure 1, il est prévu un procédé de recyclage d'une batterie usagée à l'oxyde de lithium-cobalt avec un processus spécifique comme suit.

[033] Classification : Les packs (ou modules) de batteries d'alimentation usagées ont été divisés en cellules. Ces cellules ont été classées en deux catégories : les premières cellules usagées ($< 2,5V$) et les premières cellules usagées ($\geq 2,5V$), en fonction de leur tension de sortie résiduelle mesurée. Les premières cellules usagées ont été immergées dans un seau contenant une solution de décharge d'eau du robinet pendant 5 jours pour les décharger, puis pyrolysées dans un four à $840^{\circ}C$ pendant environ 7,5 heures, refroidies, broyées et criblées pour éliminer les feuilles de cuivre-aluminium et les séparateurs, puis la poudre noire a été obtenue. 5 cellules usagées ont été connectées en série pour obtenir une seule chaîne de batteries de 16V, puis 3 chaînes de batteries ont été connectées en parallèle, reliées à des cartes de protection des circuits et recouvertes d'un film réfractaire, pour obtenir un pack de batteries 5S3P 16V comme source d'énergie de chauffage. Les principaux composants mesurés de la poudre noire sont indiqués dans le tableau 1.

[034] Tableau 1

Composants	Cobalt	Lithium	Aluminium	Cuivre	Graphite
Contenu (%)	36.4	4.3	3.1	7.8	13.6

[035] 2. Lixiviation sélective à chaud : 400 g de poudre noire ont été placés dans un long cylindre avec un intérieur en polytétrafluoroéthylène résistant à l'acide (et avec un filtre au fond). La batterie de 16V a été connectée à un appareil de chauffage pour chauffer l'acide

acétique à environ 58°C. De l'acide acétique à 15,4 % en poids (contenant 4,7 % en poids de thiosulfate de sodium) a été versé dans le long cylindre pour effectuer une lixiviation à chaud sous agitation. La lixiviation à chaud a été poursuivie jusqu'à ce que les solides dans le récipient ne diminuent plus. Au total, 6,8 litres d'acide acétique ont été consommés. Par filtration à travers le filtre à tamis, 6,6 litres d'un premier lixiviat s'écoulant à travers le conteneur (les composants mesurés du premier lixiviat étaient : cobalt 19,3 g/l, lithium 2,4 g/l, aluminium 0,16 g/l et cuivre 0,20 g/l, à partir desquels le taux de lixiviation calculé du cobalt était de 87,5 %, le taux de lixiviation de l'aluminium était de 8,5 % et le taux de lixiviation du cuivre était de 4,2 %), et un résidu de lixiviation à l'intérieur du conteneur, ont été obtenus. La batterie de 16V a été connectée au chauffage pour chauffer l'acide sulfurique à environ 68°C. Au résidu de lixiviation, 7,7 % en poids d'acide sulfurique ont été ajoutés pour poursuivre la lixiviation à chaud jusqu'à ce que le résidu de lixiviation dans le conteneur ne diminue plus. Au total, 0,8 litre d'acide sulfurique a été consommé. La filtration à l'aide d'un tamis filtrant a permis d'obtenir du graphite et un second lixiviat. En ajoutant 9g de poudre d'aluminium au second lixiviat, 29,6g d'éponge de cuivre ont été obtenus par séparation. 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium (contenant 10,6wt% de carbonate de sodium) a été ajouté pour ajuster le second lixiviat à pH=6,1. Après filtration sous pression, 59,3 g d'hydroxyde d'aluminium ont été obtenus.

[036] 3. Extraction et préparation de l'oxalate de cobalt : Au premier lixiviat, 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium (contenant 10,1wt% de carbonate de sodium) a été ajouté pour contrôler le pH=6,3, puis 3,9 g de précipité d'hydroxyde d'aluminium ont été obtenus par séparation. Ensuite, 14,1 % en poids d'acide sulfurique ont été ajoutés pour contrôler le pH = 3,7, et mélangés à un nouvel extractant synergique (préparé en mélangeant 1,5 : 3,5 : 10 d'acide dialkyl hypophosphoreux : mono-2-éthylhexyl (2-éthylhexyl)phosphonate : cyclohexane, et en ajoutant 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium, saponification à 40 %) pour l'extraction. Le mélange a été agité à 60°C pendant 30 minutes dans une boîte d'agitation, et arrêté pendant 12 minutes. Après séparation, la phase contenant du cobalt obtenue a été additionnée de 7,1 % en poids d'acide sulfurique pour effectuer une rétro-extraction. Après séparation, une phase aqueuse a été obtenue par rétro-extraction. De l'oxalate de sodium a été ajouté à la phase aqueuse issue de la rétro-extraction jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation. Après séparation solide-liquide, un solide a été obtenu, lavé et séché, ce qui a donné 323 g d'oxalate de cobalt rouge clair de qualité batterie.

Exemple 2

[037] Un procédé de recyclage d'une batterie usagée à l'oxyde de lithium-cobalt a un processus spécifique comme suit.

[038] 1. Classification: Les packs (ou modules) de batteries d'alimentation usagées ont été divisés en cellules. Ces cellules ont été classées en deux catégories : les premières cellules usagées ($< 2,5V$) et les premières cellules usagées ($\geq 2,5V$), en fonction de leur tension de sortie résiduelle mesurée. Les premières cellules usagées ont été immergées dans un seau contenant une solution de décharge d'eau du robinet pendant 5 jours pour les décharger, puis pyrolysées dans un four à $840^{\circ}C$ pendant environ 7,5 heures, refroidies, broyées et criblées pour éliminer les feuilles de cuivre-aluminium et les séparateurs, puis de la poudre noire a été obtenue. 5 cellules usagées ont été connectées en série pour obtenir une seule chaîne de batteries de 16V, puis 3 chaînes de batteries ont été connectées en parallèle, reliées à des cartes de protection des circuits et recouvertes d'un film réfractaire, pour obtenir un pack de batteries 5S3P 16V comme source d'énergie de chauffage. Les principaux composants mesurés de la poudre noire sont indiqués dans le tableau 2.

15 [039] Tableau 2

Composants	Cobalt	Lithium	Aluminium	Cuivre	Graphite
Contenu (%)	36.4	4.3	3.1	7.8	13.6

[040] 2. Lixiviation sélective à chaud : 400 g de poudre noire ont été placés dans un long cylindre avec un intérieur en polytétrafluoroéthylène résistant à l'acide (et avec un filtre au fond). La batterie de 16V a été connectée à un appareil de chauffage pour chauffer l'acide acétique à environ $68^{\circ}C$. De l'acide acétique à 15,4 % en poids (contenant 4,7 % en poids de thiosulfate de sodium) a été versé dans le long cylindre pour effectuer une lixiviation à chaud sous agitation. La lixiviation à chaud a été poursuivie jusqu'à ce que les solides dans le récipient ne diminuent plus. Au total, 5,3 litres d'acide acétique ont été consommés. Par filtration à travers le filtre à tamis, 5,1 litres d'un premier lixiviat s'écoulant à travers le conteneur (les composants mesurés du premier lixiviat étaient : cobalt 26,3 g/l, lithium 3,2 g/l, aluminium 0,24 g/l et cuivre 0,53 g/l, à partir desquels le taux de lixiviation calculé du cobalt était de 92.1%, le taux de lixiviation de l'aluminium était de 9,8 % et le taux de lixiviation du cuivre était de 8,6 %), et un résidu de lixiviation à l'intérieur du conteneur, ont été obtenus. La batterie de 16V a été connectée au chauffage pour chauffer l'acide sulfurique à environ $73^{\circ}C$. Au résidu de lixiviation, 7,7 % en poids d'acide sulfurique ont été ajoutés pour poursuivre la lixiviation à chaud jusqu'à ce que le résidu de lixiviation dans

le conteneur ne diminue plus. Au total, 0,7 litre d'acide sulfurique a été consommé. La filtration à l'aide d'un tamis filtrant a permis d'obtenir du graphite et un second lixiviat. En ajoutant 9g de poudre d'aluminium au second lixiviat, une éponge de cuivre a été obtenue par séparation. 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium (contenant 10,1wt% de carbonate de sodium) a été ajouté pour ajuster le second lixiviat à pH=6,1. Après filtration sous pression, 59,6 g d'hydroxyde d'aluminium ont été obtenus.

[041] 3. Extraction et préparation de l'oxalate de cobalt : Au premier lixiviat, 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium (contenant 5,1wt% de carbonate de sodium) a été ajouté pour contrôler le pH=6,5, puis 4,1 g de précipité d'hydroxyde d'aluminium ont été obtenus par séparation. Ensuite, 14,1 % en poids d'acide sulfurique ont été ajoutés pour contrôler le pH = 3,8 et mélangés à un nouvel extractant synergique (préparé en mélangeant 1,5:3,5:10 d'acide dialkyl hypophosphoreux : mono-2-éthylhexyl (2-éthylhexyl)phosphonate:cyclohexane, et en ajoutant 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium, saponification à 40 %) pour l'extraction. Le mélange a été agité à 60°C pendant 30 minutes dans une boîte d'agitation, et arrêté pendant 12 minutes. Après séparation, la phase contenant du cobalt obtenue a été additionnée de 7,1 % en poids d'acide sulfurique pour effectuer une rétro-extraction. Après séparation, une phase aqueuse a été obtenue par rétro-extraction. De l'oxalate de sodium a été ajouté à la phase aqueuse issue de la rétro-extraction jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation. Après séparation solide-liquide, un solide a été obtenu, lavé et séché, ce qui a donné 326 g d'oxalate de cobalt rouge clair de qualité batterie.

Exemple 3

[042] Un procédé de recyclage d'une batterie usagée à l'oxyde de lithium-cobalt a un processus spécifique comme suit.

[043] 1. Classification: Les packs (ou modules) de batteries d'alimentation usagées ont été divisés en cellules. Ces cellules ont été classées en deux catégories : les premières cellules usagées (< 2,5V) et les premières cellules usagées ($\geq 2,5V$), en fonction de leur tension de sortie résiduelle mesurée. Les premières cellules usagées ont été immergées dans un seau contenant une solution de décharge d'eau du robinet pendant 5 jours pour les décharger, puis pyrolysées dans un four à 650°C pendant environ 12 heures, refroidies, broyées et criblées pour éliminer les feuilles de cuivre-aluminium et les séparateurs, puis de la poudre noire a été obtenue. 5 deuxièmes cellules usagées ont été connectées en série pour obtenir une seule chaîne de batteries de 16V, puis 3 chaînes de batteries ont été connectées

en parallèle, reliées à des cartes de protection des circuits et recouvertes d'un film réfractaire, pour obtenir un pack de batteries 5S3P 16V comme source d'énergie de chauffage. Les principaux composants mesurés de la poudre noire sont indiqués dans le tableau 3.

5 **[044]** Tableau 3

Composants	Cobalt	Lithium	Aluminium	Cuivre	Graphite
Contenu (%)	36.6	4.4	3.2	7.7	13.3

[045] 2. Lixiviation sélective à chaud : 400 g de poudre noire ont été placés dans un long cylindre avec un intérieur en polytétrafluoroéthylène résistant à l'acide (et avec un filtre au fond). La batterie de 16V a été connectée à un appareil de chauffage pour chauffer l'acide acétique à environ 74°C. De l'acide acétique à 15,4 % en poids (contenant 4,7 % en poids de thiosulfate de sodium) a été versé dans le long cylindre pour effectuer une lixiviation à 10 chaud sous agitation. La lixiviation à chaud a été poursuivie jusqu'à ce que les solides dans le récipient ne diminuent plus. Au total, 4,8 litres d'acide acétique ont été consommés. Par filtration à travers le filtre à tamis, 4,6 litres d'un premier lixiviat s'écoulant à travers le conteneur (les composants mesurés du premier lixiviat étaient: cobalt 29,5 g/l, lithium 3,6 15 g/l, aluminium 0,29 g/l et cuivre 0,43 g/l, à partir desquels le taux de lixiviation calculé du cobalt était de 92.7%, le taux de lixiviation de l'aluminium était de 10,4 % et le taux de lixiviation du cuivre était de 6,5 %), et un résidu de lixiviation à l'intérieur du conteneur, ont été obtenus. La batterie de 16V a été connectée au chauffage pour chauffer l'acide sulfurique à environ 78°C. Au résidu de lixiviation, 7,7 % en poids d'acide sulfurique ont 20 été ajoutés pour poursuivre la lixiviation à chaud jusqu'à ce que le résidu de lixiviation dans le conteneur ne diminue plus. Au total, 0,6 litre d'acide sulfurique a été consommé. La filtration à l'aide d'un tamis filtrant a permis d'obtenir du graphite et un second lixiviat. En ajoutant 10g de poudre d'aluminium au second lixiviat, une éponge de cuivre a été obtenu par séparation. 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium (contenant 10,1wt% de carbonate de sodium) a été ajouté pour ajuster le second lixiviat à pH=6,3. Après filtration sous pression, 25 61,1 g d'hydroxyde d'aluminium ont été obtenus.

[046] 3. Extraction et préparation de l'oxalate de cobalt : Au premier lixiviat, 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium (contenant 10,1wt% de carbonate de sodium) a été ajouté pour contrôler le pH=6,3, puis 4,3 g de précipité d'hydroxyde d'aluminium ont été obtenus par 30 séparation. Ensuite, 14,1 % en poids d'acide sulfurique ont été ajoutés pour contrôler le pH

= 3,8 et mélangés à un nouvel extractant synergique (préparé en mélangeant 1,5:3:8 d'acide dialkyl hypophosphoreux : mono-2-éthylhexyl (2-éthylhexyl)phosphonate:cyclohexane, et en ajoutant 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium, saponification à 45 %) pour l'extraction. Le mélange a été agité à 60°C pendant 30 minutes dans une boîte d'agitation, et arrêté pendant 5 12 minutes. Après séparation, la phase contenant du cobalt obtenue a été additionnée de 7,1 % en poids d'acide sulfurique pour effectuer une rétro-extraction. Après séparation, une phase aqueuse a été obtenue par rétro-extraction. De l'oxalate de sodium a été ajouté à la phase aqueuse issue de la rétro-extraction jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation. Après séparation solide-liquide, un solide a été obtenu, lavé et séché, ce qui a donné 332 g 10 d'oxalate de cobalt rouge clair de qualité batterie.

Exemple 4

[047] Un procédé de recyclage d'une batterie usagée à l'oxyde de lithium-cobalt a un processus spécifique comme suit.

15 **[048]** 1. Classification: Les packs (ou modules) de batteries d'alimentation usagées ont été divisés en cellules. Ces cellules ont été classées en deux catégories : les premières cellules usagées (< 2,5V) et les premières cellules usagées ($\geq 2,5V$), en fonction de leur tension de sortie résiduelle mesurée. Les premières cellules usagées ont été immergées dans un seau contenant une solution de décharge d'eau du robinet pendant 5 jours pour les 20 décharger, puis pyrolysées dans un four à 650°C pendant environ 12 heures, refroidies, broyées et criblées pour éliminer les feuilles de cuivre-aluminium et les séparateurs, puis de la poudre noire a été obtenue. 6 deuxièmes cellules usagées ont été connectées en série pour obtenir une seule chaîne de batteries de 19V, puis 4 chaînes de batteries ont été connectées en parallèle, reliées à des cartes de protection des circuits et recouvertes d'un film 25 réfractaire, pour obtenir un pack de batteries 6S3P 19V comme source d'énergie de chauffage. Les principaux composants mesurés de la poudre noire sont indiqués dans le tableau 4.

[049] Tableau 4

[050]

Composants	Cobalt	Lithium	Aluminium	Cuivre	Graphite
Contenu (%)	36.6	4.4	3.2	7.7	13.3

30 **[051]** 2. Lixiviation sélective à chaud : 400 g de poudre noire ont été placés dans un long

cylindre avec un intérieur en polytétrafluoroéthylène résistant à l'acide (et avec un filtre au fond). La batterie de 19V a été connectée à un appareil de chauffage pour chauffer l'acide acétique à environ 87°C. De l'acide acétique à 26,6 % en poids (contenant 7,3 % en poids de thiosulfate de sodium) a été versé dans le long cylindre pour effectuer une lixiviation à chaud sous agitation. La lixiviation à chaud a été poursuivie jusqu'à ce que les solides dans le récipient ne diminuent plus. Au total, 3,6 litres d'acide acétique ont été consommés. Par filtration à travers le filtre à tamis, 3,4 litres d'un premier lixiviat s'écoulant à travers le conteneur (les composants mesurés du premier lixiviat étaient: cobalt 40,7 g/l, lithium 4,99 g/l, aluminium 0,47 g/l et cuivre 0,72 g/l, à partir desquels le taux de lixiviation calculé du cobalt était de 94.5%, le taux de lixiviation de l'aluminium était de 12,5 % et le taux de lixiviation du cuivre était de 7,5 %), et un résidu de lixiviation à l'intérieur du conteneur, ont été obtenus. La batterie de 19V a été connectée au chauffage pour chauffer l'acide sulfurique à environ 85°C. Au résidu de lixiviation, 7,9 % en poids d'acide sulfurique ont été ajoutés pour poursuivre la lixiviation à chaud jusqu'à ce que le résidu de lixiviation dans le conteneur ne diminue plus. Au total, 0,5 litre d'acide sulfurique a été consommé. La filtration à l'aide d'un tamis filtrant a permis d'obtenir du graphite et un second lixiviat. En ajoutant 11g de poudre d'aluminium au second lixiviat, une éponge de cuivre a été obtenue par séparation. 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium (contenant 10,1wt% de carbonate de sodium) a été ajouté pour ajuster le second lixiviat à pH=6,2. Après filtration sous pression, 63,8 g d'hydroxyde d'aluminium ont été obtenus.

[052] 3. Extraction et préparation de l'oxalate de cobalt : Au premier lixiviat, 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium (contenant 10,1wt% de carbonate de sodium) a été ajouté pour contrôler le pH=6,3, puis 4,6 g de précipité d'hydroxyde d'aluminium ont été obtenus par séparation. Ensuite, 14,1 % en poids d'acide sulfurique ont été ajoutés pour ajuster le pH = 3,6 et mélangés à un nouvel extractant synergique (préparé en mélangeant 1,5:2,5:8 d'acide dialkyl hypophosphoreux: mono-2-éthylhexyl (2-éthylhexyl)phosphonate:cyclohexane, et en ajoutant 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium, saponification à 50 %) pour l'extraction. Le mélange a été agité à 60°C pendant 30 minutes dans une boîte d'agitation, et arrêté pendant 12 minutes. Après séparation, la phase contenant du cobalt obtenue a été additionnée de 7,1 % en poids d'acide sulfurique pour effectuer une rétro-extraction. Après séparation, une phase aqueuse a été obtenue par rétro-extraction. De l'oxalate de sodium a été ajouté à la phase aqueuse issue de la rétro-extraction jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation. Après séparation solide-liquide, un solide a été obtenu, lavé et séché, ce qui a donné 339 g d'oxalate de cobalt rouge clair de qualité batterie.

Exemple 5

[053] Un procédé de recyclage d'une batterie usagée à l'oxyde de lithium-cobalt a un processus spécifique comme suit.

5 **[054]** 1. Classification: Les packs (ou modules) de batteries d'alimentation usagées ont été divisés en cellules. Ces cellules ont été classées en deux catégories : les premières cellules usagées ($< 2,5V$) et les premières cellules usagées ($\geq 2,5V$), en fonction de leur tension de sortie résiduelle mesurée. Les premières cellules usagées ont été immergées dans un seau contenant une solution de décharge d'eau du robinet pendant 5 jours pour les
10 décharger, puis pyrolysées dans un four à $650^{\circ}C$ pendant environ 12 heures, refroidies, broyées et criblées pour éliminer les feuilles de cuivre-aluminium et les séparateurs, puis la poudre noire a été obtenue. 6 deuxièmes cellules usagées ont été connectées en série pour obtenir une seule chaîne de batteries de 19V, puis 4 chaînes de batteries ont été connectées en parallèle, reliées à des cartes de protection des circuits et recouvertes d'un film
15 réfractaire, pour obtenir un pack de batteries 6S3P 19V comme source d'énergie de chauffage. Les principaux composants mesurés de la poudre noire sont indiqués dans le tableau 5.

[055] Tableau 5

Composants	Cobalt	Lithium	Aluminium	Cuivre	Graphite
Contenu (%)	36.6	4.4	3.2	7.7	13.3

[056] 2. Lixiviation sélective à chaud : 400 g de poudre noire ont été placés dans un long
20 cylindre avec un intérieur en polytétrafluoroéthylène résistant à l'acide (et avec un filtre au fond). La batterie de 19V a été connectée à un appareil de chauffage pour chauffer l'acide acétique à environ $95^{\circ}C$. De l'acide acétique à 26,6 % en poids (contenant 7,3 % en poids de thiosulfate de sodium) a été versé dans le long cylindre pour effectuer une lixiviation à chaud sous agitation. La lixiviation à chaud a été poursuivie jusqu'à ce que les solides dans
25 le récipient ne diminuent plus. Au total, 3,2 litres d'acide acétique ont été consommés. Par filtration à travers le filtre à tamis, 3,1 litres d'un premier lixiviat s'écoulant à travers le conteneur (les composants mesurés du premier lixiviat étaient: cobalt 45,9 g/l, lithium 6,0 g/l, aluminium 0,65 g/l et cuivre 0,95 g/l, à partir desquels le taux de lixiviation calculé du cobalt était de 97.2%, le taux de lixiviation de l'aluminium était de 15,7 % et le taux de
30 lixiviation du cuivre était de 10,5 %), et un résidu de lixiviation à l'intérieur du conteneur,

ont été obtenus. La batterie de 19V a été connectée au chauffage pour chauffer l'acide sulfurique à environ 95°C. Au résidu de lixiviation, 7,7 % en poids d'acide sulfurique ont été ajoutés pour poursuivre la lixiviation à chaud jusqu'à ce que le résidu de lixiviation dans le conteneur ne diminue plus. Au total, 0,4 litre d'acide sulfurique a été consommé. La

5 filtration à l'aide d'un tamis filtrant a permis d'obtenir du graphite et un second lixiviat. En ajoutant 12g de poudre d'aluminium au second lixiviat, une éponge de cuivre a été obtenue par séparation. 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium (contenant 10,1wt% de carbonate de sodium) a été ajouté pour ajuster le second lixiviat à pH=6,1. Après filtration sous pression, 65,3 g d'hydroxyde d'aluminium ont été obtenus.

10 **[057]** 3. Extraction et préparation de l'oxalate de cobalt : Au premier lixiviat, 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium (contenant 10,1wt% de carbonate de sodium) a été ajouté pour contrôler le pH=6,3, puis 4,7 g de précipité d'hydroxyde d'aluminium ont été obtenus par séparation. Ensuite, 14,1 % en poids d'acide sulfurique ont été ajoutés pour ajuster le pH = 3,5 et mélangés à un nouvel extractant synergique (préparé en mélangeant 1,5:3,5:9 d'acide

15 dialkyl hypophosphoreux: mono-2-éthylhexyl (2-éthylhexyl)phosphonate:cyclohexane, et en ajoutant 0,15mol/L d'hydroxyde de sodium, saponification à 50 %) pour l'extraction. Le mélange a été agité à 60°C pendant 30 minutes dans une boîte d'agitation, et arrêté pendant 12 minutes. Après séparation, la phase contenant du cobalt obtenue a été additionnée de 7,1 % en poids d'acide sulfurique pour effectuer une rétro-extraction. Après séparation, une

20 phase aqueuse a été obtenue par rétro-extraction. De l'oxalate de sodium a été ajouté à la phase aqueuse issue de la rétro-extraction jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation. Après séparation solide-liquide, un solide a été obtenu, lavé et séché, ce qui a donné 348 g d'oxalate de cobalt rouge clair de qualité batterie.

25 **[058]** Tableau 6: Teneur en cobalt et autres impuretés de l'oxalate de cobalt des exemples 1 à 5

Exemples	Cobalt (%)	Cuivre (%)	Aluminium (%)	Sodium (%)	Fer (%)
Exemple 1	31.54	0.00031	0.000071	0.00023	0.00034
Exemple 2	31.59	0.00024	0.000077	0.00018	0.00031
Exemple 3	31.54	0.00037	0.00074	0.00021	0.00037
Exemple 4	31.63	0.00030	0.00060	0.00017	0.00052
Exemple 5	31.66	0.00034	0.00064	0.00016	0.00053

[059] Le tableau 6 montre que l'oxalate de cobalt préparé dans les exemples 1 à 5 avait une teneur en cobalt >31,5 %, une teneur en cuivre <0,0008 %, une teneur en aluminium

<0,001 %, une teneur en sodium <0,001 % et une teneur en fer <0,001 %, et que les puretés répondaient pleinement aux exigences de la norme "GB/T 26005-2010" pour l'oxalate de cobalt de qualité batterie. Ceci démontre que l'extractant synergique de la présente invention a une sélectivité élevée et un excellent effet d'extraction sur l'oxalate de cobalt.

- 5 **[060]** La présente invention a été décrite en détail ci-dessus en liaison avec des exemples, mais elle n'est pas limitée audits exemples. Diverses modifications peuvent être apportées par les personnes ayant des compétences ordinaires dans l'art, dans le cadre de leurs connaissances sans s'écarter de l'esprit de la présente invention. En outre, les exemples de la présente invention et les caractéristiques des exemples peuvent être
- 10 combinés les uns avec les autres sans conflit.

REVENDICATIONS

1. Un procédé de recyclage d'une batterie à l'oxyde de lithium-cobalt usagée, comprenant les étapes suivantes:

5 Étape 1: placement de poudres noires provenant d'une batterie à l'oxyde de lithium-cobalt dans un récipient en forme de colonne, ajout d'un premier acide dans le récipient en forme de colonne pour une lixiviation à chaud jusqu'à ce que les solides dans ledit récipient ne diminuent plus, afin d'obtenir un premier lixiviat et un résidu de lixiviation, dans lequel le premier acide est un acide faible, et le fond du récipient en forme
10 de colonne est pourvu d'une structure filtrante; et

 Étape 2: ajout d'un deuxième acide au récipient en forme de colonne contenant le résidu de lixiviation pour une lixiviation à chaud jusqu'à ce que les matières solides dans le récipient en forme de colonne ne diminuent plus, afin d'obtenir un deuxième lixiviat et du graphite, le deuxième acide étant un acide fort.

15

2. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel, à l'étape 1, les poudres noires provenant d'une batterie à l'oxyde de lithium-cobalt sont obtenues en démontant ladite batterie pour obtenir des cellules, mesurant la tension des cellules pour les classer en cellules basse tension et cellules haute tension, déchargeant, pyrolysant et broyant les
20 cellules basse tension, et retirant les feuilles de cuivre-aluminium et les séparateurs pour obtenir les poudres noires provenant de la batterie à l'oxyde de lithium-cobalt.

3. Le procédé selon la revendication 2, dans lequel, les cellules haute tension sont assemblées dans un bloc-batterie pour servir de source d'énergie de chauffage.

25

4. Le procédé selon la revendication 1, comprenant en outre une étape consistant à produire de l'oxalate de cobalt à partir du premier lixiviat à travers

l'ajout de l'alcali à ce dernier pour ajuster le pH et la séparation des précipitations d'hydroxyde d'aluminium;

30 l'ajout du deuxième acide pour ajuster le pH à 3,0-4,5, l'ajout d'un extractant synergique pour l'extraction et la séparation d'une phase contenant du cobalt;

l'ajout du deuxième acide à la phase contenant du cobalt pour la rétro-extraction et la séparation d'une phase aqueuse par rétro-extraction ; et

l'ajout d'un composé contenant de l'oxalate à la phase aqueuse de la rétro-extraction et

l'obtention d'un oxalate de cobalt par séparation solide-liquide.

5. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel, à l'étape 2, au second lixiviat, on ajoute d'abord de la poudre d'aluminium pour séparer l'éponge de cuivre, puis on ajoute de l'alcali pour ajuster le pH à 4,0-6,5 et pour séparer l'hydroxyde d'aluminium.
6. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel, à l'étape 1, le premier acide est choisi dans le groupe constitué par l'acide méthanoïque, l'acide acétique, l'acide benzoïque et un mélange de ceux-ci, et la concentration du premier acide est de 0,1 à 35 % en poids.
7. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel, à l'étape 1, le premier acide a une température de 35 à 80°C, et contient en outre du thiosulfate de sodium dans une proportion de 0,1 à 12 % en poids.
8. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel, à l'étape 2, le second acide est choisi dans le groupe constitué des acides chlorhydrique, phosphorique, sulfurique, nitrique et d'un mélange de ceux-ci ; la concentration du second acide est de 0,01-0,2mol/L; et ce dernier a une température de 35-80°C.
9. Le procédé selon la revendication 4, dans lequel, l'agent d'extraction synergique se compose d'un agent d'extraction et de cyclohexane dans un rapport massique de (15-50):(30-85). L'extractant est constitué d'acide dialkyl hypophosphoreux et de mono-2-éthylhexyl (2-éthylhexyl)phosphonate dans un rapport de volume de (1-4) : (1-10).
10. Le procédé selon la revendication 4, dans lequel, le composé contenant de l'oxalate est au moins l'un des composés suivants: acide oxalique, oxalate d'ammonium, oxalate de sodium ou un mélange de ceux-ci.

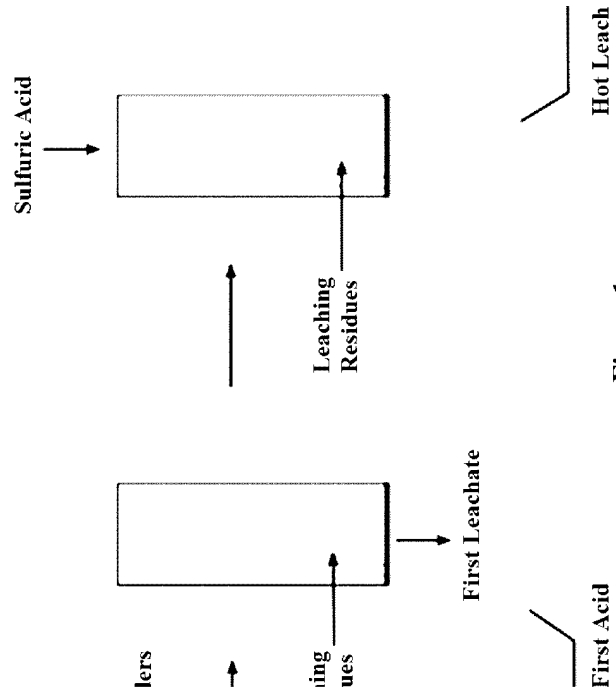


Figure 1

**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 : 62704

Date de dépôt : 24/08/2022

Date d'entrée en phase nationale : 05/10/2023

Déposant : GUANGDONG BRUNP
RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. ;
HUNAN BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. & YICHANG
BRUNP CONTEMPORARY AMPEREX CO.,
LTD.

Date de priorité: 30/11/2021

Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION DE BATTERIE AU LITHIUM-OXYDE DE
COBALT USAGÉE

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

- Cadre 1 : Base du présent rapport
 Cadre 2 : Priorité
 Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés

Partie 2 : Rapport de recherche

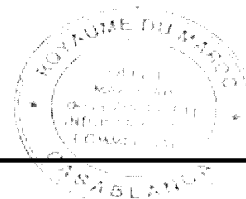
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

- Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté
 Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention
 Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité
 Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Examineur : ABDELFETTAH EL KADIRI

Date d'établissement du rapport : 30/01/2024

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
15 Pages
- Revendications
1-10
- Planches de dessin
1 Page

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C22B7/00, C22B26/12, H01M10/54, C01B32/215, C01F7/141, C22B3/00

CPC : C01B32/215, C01F7/141, C22B26/12, C22B3/00, C22B3/04, C22B3/40

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	CN 113517484 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 19 octobre 2021 (2021-10-19) Description, paragraphes 112-122 et 160	1-10
Y	CN 107429313 A (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 01 décembre 2017 (2017-12-01) Description, paragraphes 58-74	1-10
Y	CN 108432031 A (CONSEJO NAC DE INVESTIG CIENTIFICAS Y TECN (CONICET) ET AL.) 21 août 2018 (2018-08-21) Description, paragraphes 60-63	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 : CN113517484 A
D2 : CN107429313 A
D3 : CN108432031 A

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 est l'état de la technique le plus proche des revendications 1 à 10 et divulgue (voir la description, paragraphes 112 à 122 et 160) une méthode pour récupérer des métaux précieux étape par étape à partir d'un matériau de batterie lithium-ion usagé : décharger complètement la batterie au lithium-oxyde de cobalt usagée, puis la concasser ; cribler le produit concassé ; trier le produit surdimensionné pour obtenir un diaphragme, du plastique, du fer, une feuille de Cu et une feuille d'Al ; effectuer une activation mécanique sur l'objet criblé ; effectuer une lixiviation acide sur le produit activé à l'aide d'un acide organique dégradable pour obtenir un mélange ; et filtrer, le résidu de filtrage obtenu étant du graphite. La méthode comprend les étapes suivantes : placer une feuille d'aluminium dans une solution de lixiviation d'acide organique pour la purifier et la convertir, et effectuer une réaction de remplacement pour obtenir un produit de boue de Cu pur flocculé ; et effectuer une lixiviation acide humide en utilisant de l'acide acétique, dans laquelle la substance élémentaire de Cu est insoluble dans l'acide organique, de sorte que la substance simple de Cu nouvellement générée peut exister de manière stable dans la solution de lixiviation de l'acide acétique.

L'objet de la revendication 1 diffère de la revendication D1 en ce que : (1) les résidus de lixiviation sont soumis à une nouvelle lixiviation à l'acide fort ; la lixiviation à chaud dans un conteneur de type colonne est adoptée pour la lixiviation ; et (2) un procédé d'activation

mécanique n'est pas inclus.

Le problème technique objectif est la fourniture d'une méthode alternative à celle de D1.

Le document D2 divulgue (voir description, paragraphes 58-74) l'ajout d'un déchet de batterie au lithium-ion à une solution acide telle que l'acide sulfurique et sa lixiviation. Si le solide Al est complètement dissous, le Cu commence à se dissoudre. Dans l'exemple 1, 30 g de poudre de batterie sont ajoutés à 300 ml d'eau pure, les composants métalliques sont lixiviés à une température de liquide de 60 DEG C et à une vitesse d'agitation de 250 tr/min, le taux de lixiviation de Al est augmenté depuis le début de la lixiviation, et le taux de lixiviation de Cu est approximativement maintenu à un état zéro. Dans l'exemple comparatif 1, dans les mêmes conditions, aucune feuille d'Al n'étant ajoutée, le taux de lixiviation du Cu augmente dès le début de la lixiviation, ce qui entraîne la lixiviation d'une grande quantité de Cu.

Le document D3 divulgue (voir description, paragraphes 60-63) l'ajout de l'acide acétique ou de l'acide tartrique comme agent de lixiviation pour la dissolution acide d'une batterie au lithium-ion, une étape utilisant de l'acide H₄C₂O₂, H₆C₄O₆, H₈C₆O₇, HNO₃ ou H₂SO₄ dilué pour dissoudre la gomme afin d'obtenir une feuille d'aluminium et du LiCoO₂ sans impuretés. La deuxième étape utilise un temps court (& LT ; 60 minutes) et une température de 75 DEG C avec une faible concentration d'acide (& LT ; 15% V/V ou & LT ; 5% w/v) d'acide acétique ou d'acide tartrique pour dissoudre le solide, ce qui permet d'obtenir une dissolution élevée de l'oxyde mixte. La liaison chimique entre Co et O dans LiCoO₂ est extrêmement forte, et LiCoO₂ est difficile à dissoudre par un acide faible. Lorsque H₂O₂ est ajouté au système de réaction, l'oxygène produit par la décomposition du peroxyde restaure le Co (III) en Co (II), facilitant ainsi la dissolution.

En ce qui concerne la différence (1) mentionnée ci-dessus, D2 enseigne la lixiviation de l'Al et du Cu en utilisant de l'acide sulfurique, et les autres caractéristiques sont des connaissances générales courantes dans l'art. En ce qui concerne la différence (2), D3 enseigne qu'un acide faible est difficile à dissoudre LiCoO₂, et que le Co (III) est réduit en Co (II) pour faciliter la dissolution. Par conséquent, lorsque la lixiviation de l'Al n'est pas prévue, une personne compétente dans l'art peut utiliser l'Al comme agent réducteur de D1, de sorte que l'étape d'activation mécanique peut être omise. Par conséquent, sur la base de D1 combiné à D2, D3 et aux connaissances générales courantes dans l'art, il aurait été évident pour l'homme du métier d'arriver à la solution technique de la revendication 1, et la revendication 1 n'implique pas d'activité inventive.

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.

L'objet des revendications 1-10 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.