

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 945 487**

21 Número de solicitud: 202131237

51 Int. Cl.:

C22B 7/00 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
C22B 5/10 (2006.01)
C22B 3/22 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

31.12.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.07.2023

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
C/ Serrano, nº 117
28006 MADRID (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**LÓPEZ GÓMEZ, Félix Antonio;
ALGUACIL PRIEGO, Francisco José;
ALCARAZ ROMO, Lorena y
RODRÍGUEZ LARGO, Olga**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento para la obtención de Li, Ni y Co a partir de baterías de ion litio desechadas**

57 Resumen:

Procedimiento para la obtención de Li, Ni y Co a partir de baterías de ion litio desechadas.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de litio Li, níquel Ni y cobalto Co a partir de baterías de ion litio desechadas que comprende una etapa de reducción carbotérmica y una etapa de separación magnética. Por tanto, la presente invención tiene interés para los fabricantes de baterías de ion litio, concretamente para procesar los residuos que generan dichas baterías y obtener metales valiosos.

ES 2 945 487 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de Li, Ni y Co a partir de baterías de ion litio desechadas

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de litio Li, níquel Ni y cobalto Co a partir de baterías de ion litio desechadas que comprende una etapa de reducción carbotérmica y una etapa de separación magnética.

10 Por tanto, la presente invención tiene interés para los fabricantes de baterías de ion litio, concretamente para procesar los residuos que generan dichas baterías y obtener metales valiosos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Las baterías alimentan muchos dispositivos electrónicos, como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y cámaras digitales, así como coches eléctricos e híbridos. Sin embargo, cada año se generan toneladas de baterías gastadas o desechadas que suponen una amenaza para la salud de las personas y para el medio ambiente.

20

Las baterías de ion-litio representan una amenaza especial, ya que contienen un alto porcentaje de metales pesados peligrosos, por lo que la recuperación de dichos metales es clave para preservar los recursos naturales y el medio ambiente.

25 La química utilizada para extraer los distintos metales de las baterías de ion litio desechadas depende fundamentalmente de la composición de los cátodos y los ánodos de dichas baterías de iones litio. En la bibliografía se pueden encontrar procedimientos para recuperar metales valiosos (Pengcheng Liu et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Volume 136, pages 1323–1332 (2019)*, CN111996377A, CN112079369A y CN104611566B) a partir de
30 las baterías ion litio desechadas, sin embargo, la pureza de los metales obtenidos y el rendimiento de dichos procedimientos son bajos.

Por tanto, es necesario desarrollar nuevos procedimientos para obtener un alto rendimiento en la recuperación de los metales valiosos procedentes de los distintos tipos de baterías de
35 ion-litio que resulten en metales valiosos de alta pureza, es decir, con calidad suficiente para

ser reutilizados por ejemplo en la fabricación de baterías nuevas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de metales valiosos a partir de baterías de ion litio desechadas que comprende una etapa de reducción carbotérmica y una etapa de separación magnética. La principal ventaja que supone el procedimiento de la presente invención es la obtención de los metales níquel Ni, cobalto Co y litio Li con pureza mayor del 98 % y resultando en un rendimiento de obtención de metales de hasta un 98 %
10 para el níquel Ni, de hasta un 92 % para el cobalto Co y mayor del 99 % para el litio Li.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de litio Li, níquel Ni y cobalto Co a partir de baterías de ion litio desechadas, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 15 a) desmantelar una batería de ion litio desechada separando la mezcla del ánodo y del cátodo de la envolvente de aluminio Al y los conectores de cobre Cu, y triturando la mezcla del ánodo y del cátodo para obtener una primera masa negra;
- b) lavar con agua la primera masa negra obtenida en la etapa (a) para eliminar el electrolito, y secar para obtener una segunda masa negra;
- 20 c) reducir la segunda masa negra obtenida en la etapa (b) con un agente reductor seleccionado de entre coque y negro de carbono, donde dicha reducción se lleva a cabo a una temperatura de entre 650 °C y 750 °C durante un periodo de tiempo de entre 1 h y 2 h y bajo atmosfera inerte;
- d) lavar con agua el producto frío obtenido en la etapa (c) para obtener
 - 25 • un sólido magnético insoluble en agua que comprende grafito, níquel Ni y cobalto Co, y
 - una solución acuosa que comprende litio Li;
- e) eliminar el agua de la solución acuosa obtenida en la etapa (d) mediante evaporación en un rotavapor a una temperatura de entre 40 °C y 50 °C y una presión de entre 4666,28 Pa y 5999,51 Pa para obtener carbonato de litio LiCO_3 ; y f) eliminar
30 el grafito y otras impurezas no magnéticas del sólido magnético insoluble obtenido en la etapa (e) mediante separación magnética para obtener una mezcla magnética de níquel Ni y cobalto Co.

La etapa (a) del procedimiento se refiere a la obtención de una primera masa negra a partir
35 de una batería de ión litio desechada.

En la etapa (a) del procedimiento de la presente invención:

- se desmantela una batería de ion litio desechada separando la mezcla del ánodo y del cátodo de la envolvente de aluminio Al y los conectores de cobre Cu y
- se tritura la mezcla del ánodo y cátodo,

para obtener una primera masa negra que comprende litio Li, cobalto Co, níquel Ni y grafito.

Preferiblemente el material activo del cátodo de la batería de ion litio desechada se selecciona de entre LiCoO_2 , LiFePO_4 y $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$, es decir, baterías de ion-litio desechadas cuyo cátodo no comprende manganeso Mn.

La etapa (b) del procedimiento se refiere a lavar con agua la primera masa negra obtenida en la etapa (a) para eliminar el electrolito y secar, para obtener una segunda masa negra. Preferiblemente la proporción de primera masa negra en la etapa (b) oscila entre 10 g y 30 g por cada litro de agua.

En la etapa (c) se reduce la segunda masa negra obtenida en la etapa (b) con un agente reductor seleccionado de entre coque y negro de carbono, donde dicha reducción se lleva a cabo a una temperatura de entre 650 °C y 750 °C durante un periodo de tiempo de entre 1 h y 2 h bajo atmosfera inerte y donde la proporción del agente reductor oscila entre 50 g y 250 g por cada kg de segunda masa negra.

En estas condiciones, se forman dos fases, una de carácter magnético y otra no magnética, donde los metales valiosos de interés se encuentran en la fase magnética.

En la presente invención la etapa (c) se lleva a cabo en “atmósfera inerte”, es decir, en presencia de una corriente de nitrógeno o argón.

En la etapa (d) del procedimiento de la presente invención se lava con agua el producto frío obtenido en la etapa (c) para obtener

- un sólido magnético insoluble en agua que comprende grafito, níquel Ni y cobalto Co,
- y una solución acuosa que comprende litio Li.

Preferiblemente la proporción de agua en la etapa (d) oscila entre 10 litros y 50 litros por cada kg de producto frío obtenido en la etapa (c).

En la etapa (e) se elimina el agua de la solución acuosa obtenida en la etapa (d) mediante evaporación en un rotavapor preferiblemente a una temperatura de entre 40 °C y 50 °C y una presión de entre 35 mmHg (4666,28 Pa) y 45 mmHg (5999,51 Pa) para obtener carbonato de litio Li_2CO_3 .

5

En la última etapa del procedimiento, en la etapa (f) se elimina el grafito y otras impurezas no magnéticas del sólido magnético insoluble obtenido en la etapa (e) mediante separación magnética, para obtener una mezcla magnética de níquel Ni y cobalto Co.

10 Esta etapa (f) de separación magnética supone una ventaja puesto que únicamente los compuestos o fases magnéticas tales como la mezcla de níquel Ni y cobalto Co se separan del grafito y de otras impurezas no magnéticas como es el manganeso Mn (antiferromagnético) de forma eficaz, resultando en altas purezas (mayor del 98 %) y altos rendimientos (hasta un 98 % para el níquel Ni, de hasta un 92 % para el cobalto Co y mayor
15 del 99 % para el litio Li.).

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se
20 desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

25

Figura 1. Esquema del procedimiento seguido para la recuperación de metales.

Figura 2. Perfil de difracción de rayos X del residuo sólido obtenido tras la eliminación del agua de lavado del residuo.

30

Figura 3. Imagen de SEM del sólido obtenido tras la eliminación del agua de lavado del residuo.

Figura 4. Perfil de difracción del producto insoluble resultante tras la lixiviación acuosa.

35

Figura 5. Imagen de SEM del producto insoluble resultante tras la lixiviación acuosa.

Figura 6. Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de la mezcla de metales obtenida a partir de MN-1.

5

Figura 7. Perfil de difracción de rayos X del residuo sólido obtenido tras la eliminación del agua de lavado del residuo.

Figura 8. Imagen de SEM del sólido obtenido tras la eliminación del agua de lavado del residuo.

10

Figura 9. Perfil de difracción del producto insoluble resultante tras la lixiviación acuosa.

Figura 10. Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de la mezcla de metales obtenida a partir de MN-1.

15

EJEMPLOS

Se ha estudiado la recuperación de metales en baterías de ión-litio mediante un proceso de reducción carbotérmica utilizando diferentes masas negras de partida.

20

Se llevó a cabo la reacción de reducción carbotérmica en una mezcla homogénea de masa negra de distinta procedencia y composición, y negro de humo (*carbon black*) o coque como agentes reductores, utilizando diferentes proporciones de estos bajo una atmósfera inerte (corriente de nitrógeno o argón)

25

La temperatura del proceso de reducción carbotérmica estuvo comprendida entre 650 °C y 750 °C durante un periodo de tiempo de entre 1 h y 2 h, donde la proporción del agente reductor oscila entre 50 g y 250 g por cada kg de masa negra. El proceso se llevó a cabo en un horno tubular horizontal con control de temperatura y tiempo de reacción.

30

El producto frío obtenido en la etapa de reducción carbotérmica se lixivia con agua donde la proporción de agua oscila entre 10-50 litros por cada kg de producto. La mezcla final, se filtra para separar la fase líquida del sólido insoluble.

Tras la lixiviación, se elimina el agua de la solución obtenida para obtener carbonato de litio.

35

El proceso se realizó mediante evaporación en un rotavapor a 40 °C y 35 mmHg de presión negativa (4666,28 Pa).

El residuo insoluble en agua obtenido se seca en estufa a una temperatura de 80 °C durante 12 horas. En la Figura 1 se presenta un esquema del procedimiento llevado a cabo para la recuperación de metales.

A continuación, se describen los resultados obtenidos en el tratamiento de dos masas negras de partida obtenidas de distintas baterías de ion litio con distintas composiciones.

Ejemplo 1

La composición de la masa negra de partida se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición elemental de la masa negra inicial (MN-1):

Elemento	% en peso
Ni	34
Co	5
Mn	0
Cu	2
Li	4
C*	33

La Figura 2 muestra un patrón de difracción de rayos X para el producto final obtenido después del proceso de reducción carbotérmica y lixiviación acuosa. Todos los máximos de difracción pueden indexarse a una fase de Li_2CO_3 (JCPDS 83-1454), demostrando la pureza del producto obtenido.

La Figura 3 muestra la micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido para la muestra de Li_2CO_3 , donde se observan aglomerados de partículas con una morfología aproximadamente redondeada. Por tanto, el litio de la masa negra se recuperó y separó como Li_2CO_3 empleando reducción carbotérmica, y la subsiguiente lixiviación con agua de los materiales obtenidos después de la reducción carbotérmica.

La Figura 4 muestra el patrón de difracción de rayos X del producto insoluble resultante tras la lixiviación acuosa. Se registraron varias reflexiones atribuibles a carbono-grafito, metales (en su forma elemental, Ni (JCPDS 89-7128) y Co (JCPDS 89-4307) y óxidos metálicos de níquel (NiO (JCPDS 78-423)) y de cobalto (CoO (JCPDS 78-431)). No se detectaron máximos de difracción relacionados con la fase inicial.

La imagen de microscopia electrónica de barrido (en inglés scanning electron microscopy SEM) de la mezcla de metales obtenida se muestra en la Figura 5. Se pueden observar partículas esféricas, que se pueden atribuir a la fase de carbono-grafito. Además, también se puede apreciar partículas con morfología no regular, que corresponde a la mezcla de metales.

El carácter magnético del sólido obtenido se analizó mediante las correspondientes medidas de la magnetización del material frente al campo magnético aplicado. La Figura 6 muestra el ciclo de histéresis obtenido para la mezcla de metales. La curva de magnetización presenta forma de S, correspondiente a un material blando ferromagnéticos. La magnetización a la saturación para la mezcla de metales procedente de la masa negra 1 estudiada (MN-1_RI) es 36,2 emu/g, demostrando el fuerte carácter magnético del sólido.

La Tabla 2 resume las recuperaciones de los distintos metales expresados en %.

Tabla 2. Porcentajes de recuperación de metales:

Metal recuperado	% recuperación
Ni	98
Co	74
Li	>99

Ejemplo 2

La composición de la masa negra de partida se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición elemental de la masa negra inicial (MN-2):

Elemento	% en peso
Ni	27
Co	4
Mn	0
Cu	1
Li	5

La Figura 7 muestra un patrón de difracción de rayos X para el producto final obtenido. Se puede observar que todos los máximos de difracción pueden indexarse a una fase de Li_2CO_3 (JCPDS 83-1454), demostrando la pureza del producto obtenido.

5

La Figura 8 muestra la micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido para la muestra de Li_2CO_3 , donde se observan aglomerados de partículas con una morfología aproximadamente redondeada. Por tanto, el litio de las masas negras se recuperó y separó como Li_2CO_3 empleando reducción carbotérmica, y la subsiguiente lixiviación con agua de los

10

La Figura 9 muestra el patrón de difracción de rayos X para el sólido resultante de la lixiviación acuosa. Se registraron varias reflexiones atribuibles a carbono-grafito, metales (en su forma elemental, Ni (JCPDS 89-7128) y Co (JCPDS 89-4307) y óxidos metálicos de níquel (NiO (JCPDS 78-423)) y de cobalto (CoO (JCPDS 78-431)). No se detectaron máximos de difracción relacionados con la fase inicial.

15

El carácter magnético del sólido obtenido se analizó mediante las correspondientes medidas de la magnetización del material frente al campo magnético aplicado. La Figura 10 muestra el ciclo de histéresis obtenido para la mezcla de metales. La curva de magnetización presenta forma de S, correspondiente a un material blando ferromagnéticos. La magnetización a la saturación para la mezcla de metales procedente de la masa negra 2 estudiada (MN-2_RI) es 18,7 emu/g, demostrando el fuerte carácter magnético del sólido.

20

La Tabla 4 resume las recuperaciones de los distintos metales expresados en %.

25

Tabla 4. Porcentajes de recuperación de metales:

Metal recuperado	% recuperación
Ni	98
Co	92
Li	>99

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de litio Li, níquel Ni y cobalto Co a partir de baterías de ion litio desechadas caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) desmantelar una batería de ion litio desechada separando la mezcla del ánodo y del cátodo de la envolvente de aluminio Al y los conectores de cobre Cu, y triturando la mezcla del ánodo y del cátodo para obtener una primera masa negra que comprende níquel Ni, cobalto Co, litio Li y grafito;
- b) lavar con agua la primera masa negra obtenida en la etapa (a) para eliminar el
10 electrolito, y secar, para obtener una segunda masa negra;
- c) reducir la segunda masa negra obtenida en la etapa (b) con un agente reductor seleccionado de entre coque y negro de carbono, donde dicha reducción se lleva a cabo a una temperatura de entre 650 °C y 750 °C durante un periodo de tiempo de entre 1 h y 2 h y bajo atmosfera inerte;
- 15 d) lavar con agua el producto frío obtenido en la etapa (c) para obtener
 - un sólido magnético insoluble en agua que comprende grafito, níquel Ni y cobalto Co, y
 - una solución acuosa que comprende Li;
- e) eliminar el agua de la solución acuosa obtenida en la etapa (d) mediante
20 evaporación en un rotavapor a una temperatura de entre 40 °C y 50 °C y una presión de entre 4666,28 Pa y 5999,51 Pa para obtener carbonato de litio LiCO_3 ; y f) eliminar el grafito y otras impurezas no magnéticas del sólido magnético insoluble obtenido en la etapa (e) mediante separación magnética para obtener una mezcla magnética de níquel Ni y cobalto Co.

25 2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el cátodo de la batería de ion litio comprende un material activo seleccionado de entre LiCoO_2 , LiFePO_4 y $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$.

30 3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la proporción de primera masa negra en la etapa (b) oscila entre 10 g y 30 g por cada litro de agua.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la proporción del agente reductor en la etapa (c) oscila entre 50 g y 250 g por cada kg de segunda masa negra.

35 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la proporción de

agua en la etapa (d) oscila entre 10 litros y 50 litros por cada kg de producto frío obtenido en la etapa (c).

Figura 1

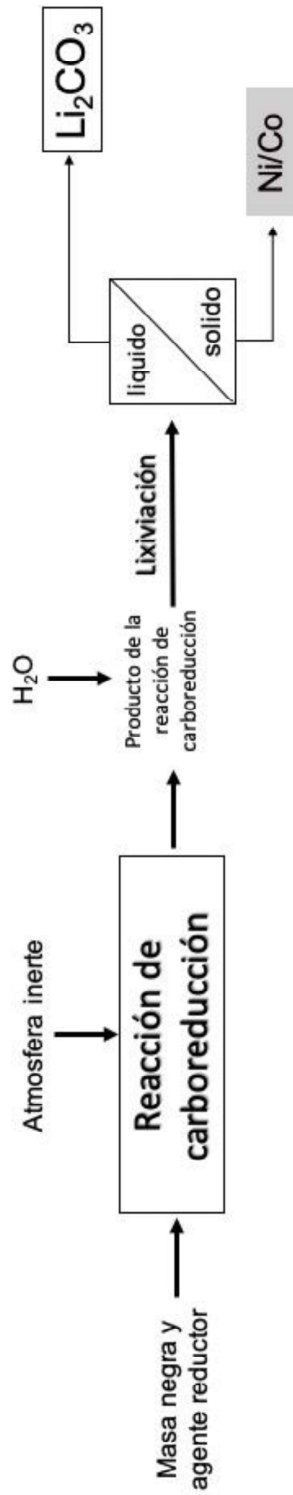


Figura 2

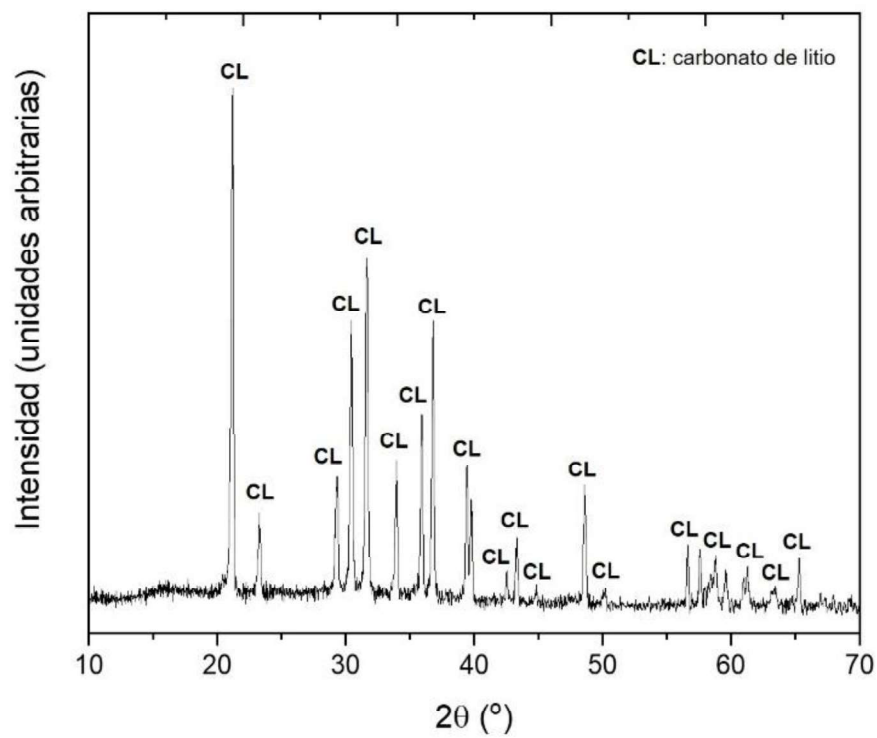


Figura 3

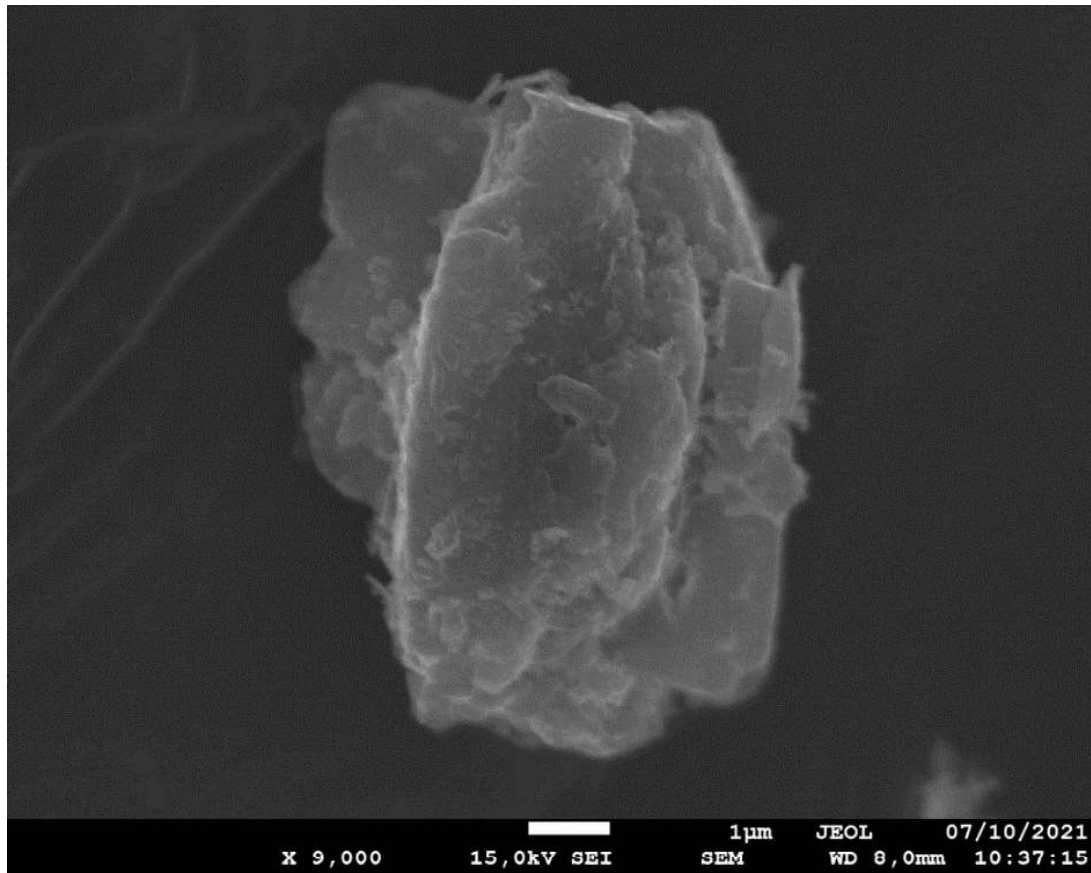


Figura 4

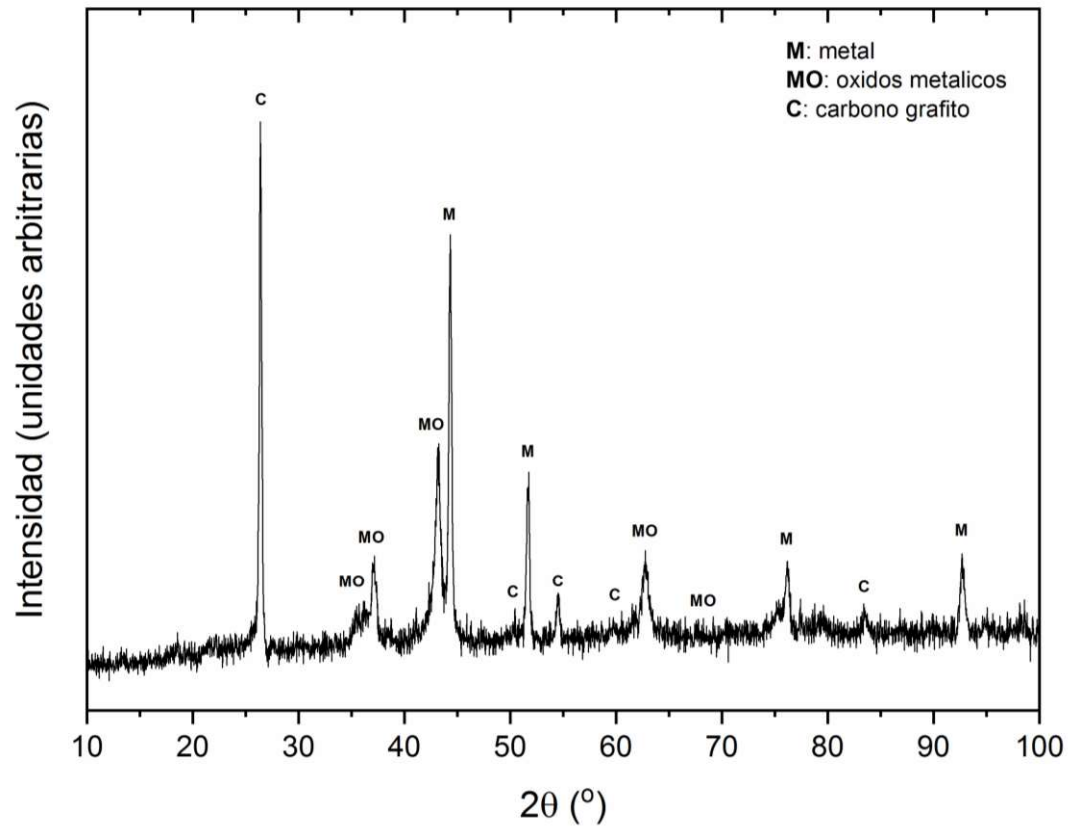


Figura 5

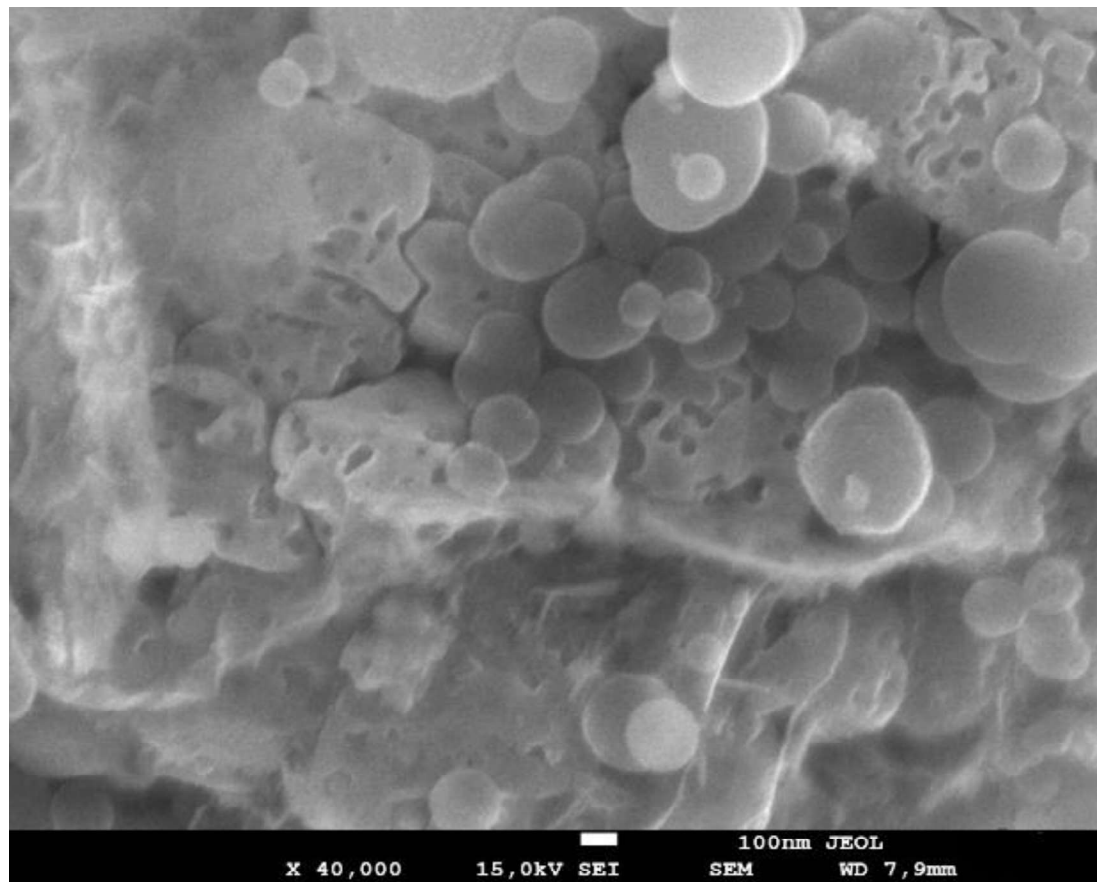


Figura 6

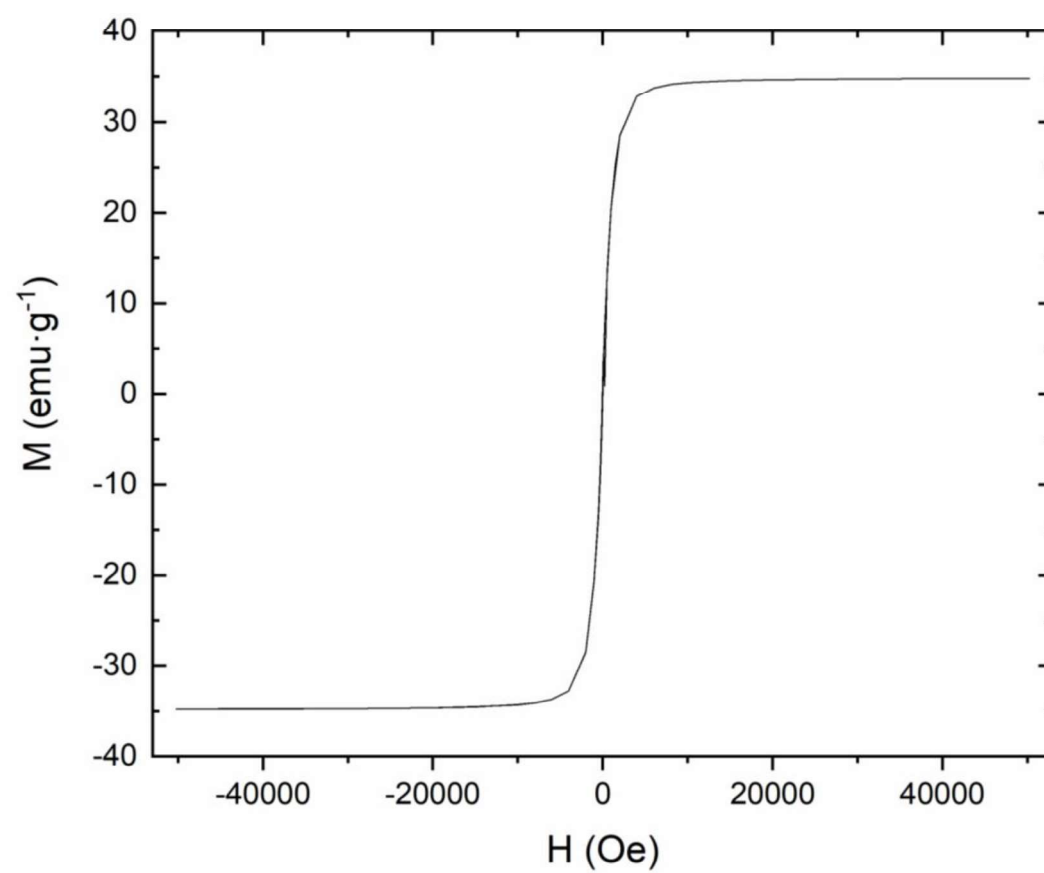


Figura 7

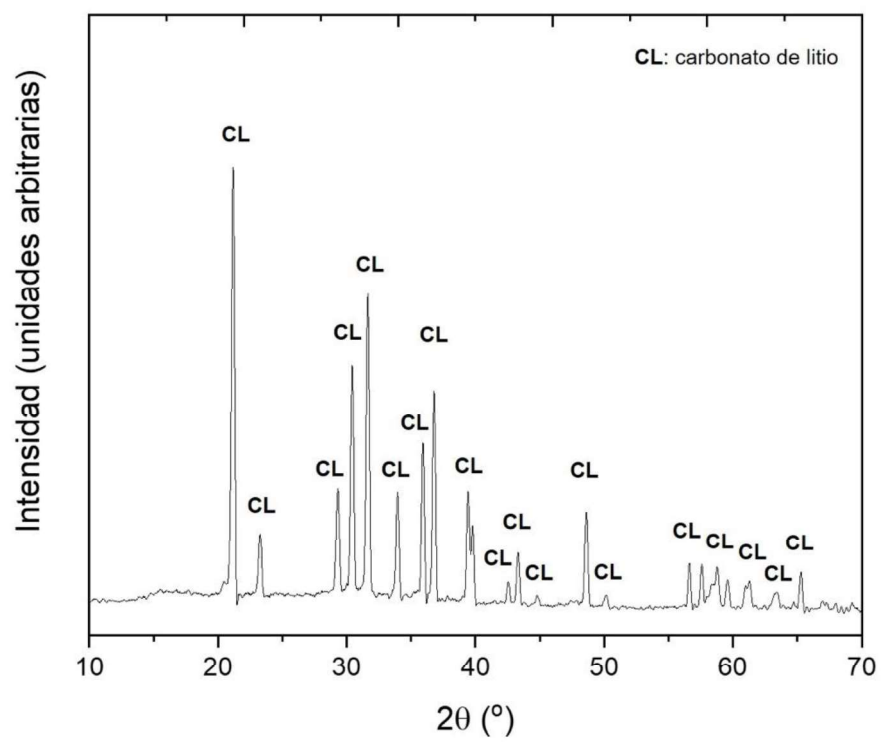


Figura 8

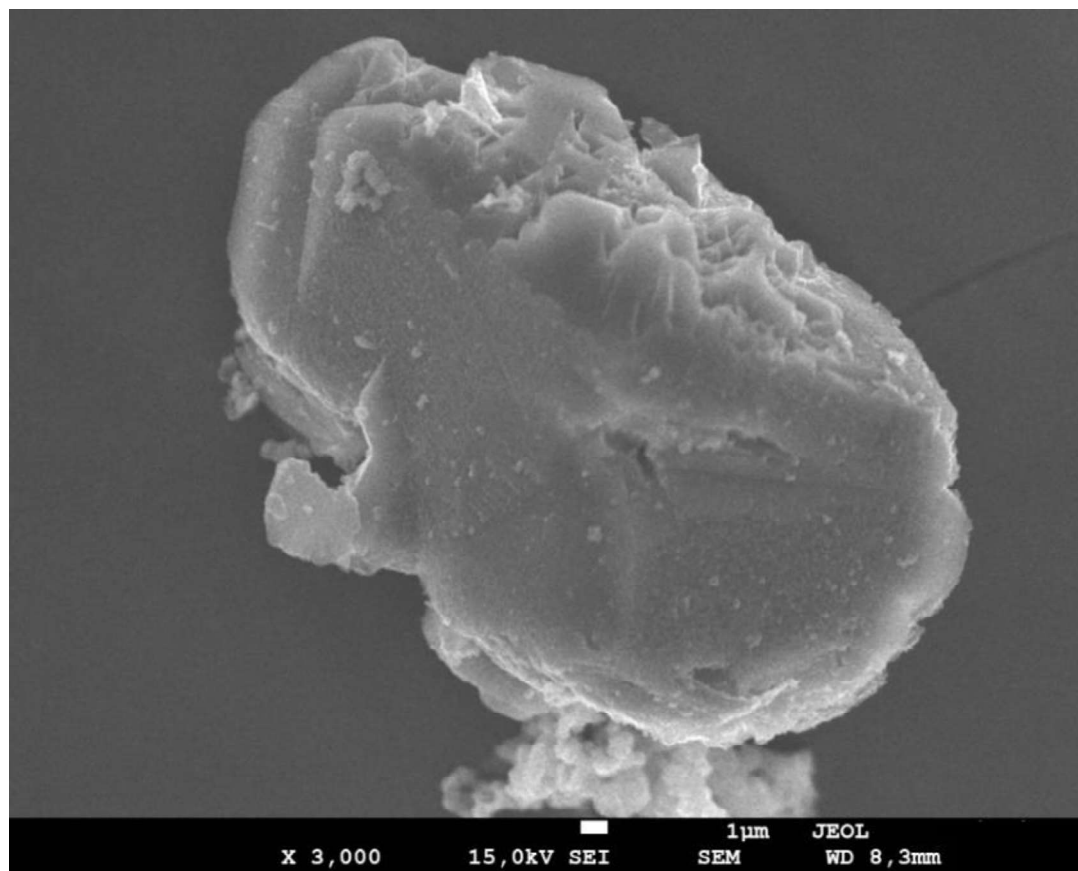


Figura 9

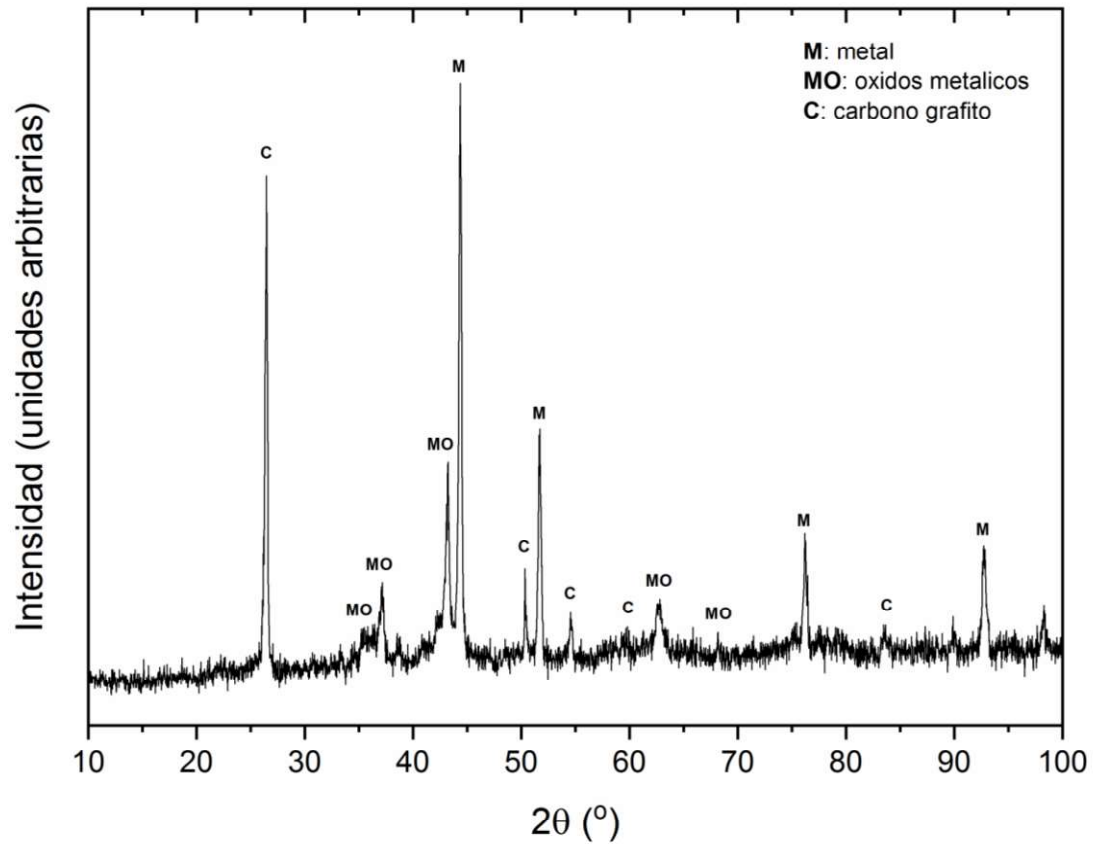
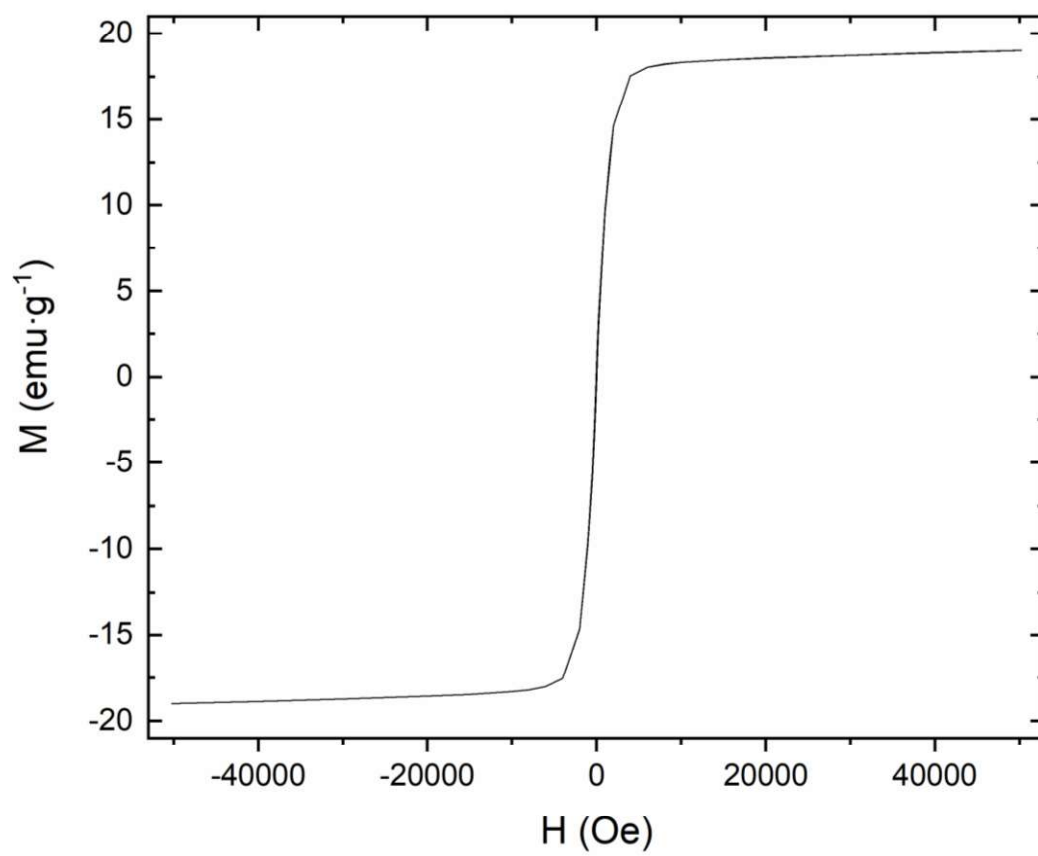


Figura 10





- ②① N.º solicitud: 202131237
②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.12.2021
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CN 112680598 A (UNIV CENTRAL SOUTH) 20/04/2021 Párrafos [0010 - 0015]; párrafos [0019 - 0020]; ejemplo 2.	1-5
X	WO 2021186445 A1 (YEDA RES & DEV) 23/09/2021 Párrafo [001]; párrafo [006]; párrafos [0012 - 0013]; párrafo [0021]; párrafos [0024 - 0028]; párrafo [0034]; párrafo [0046].	1-5
A	CN 113549765 A (UNIV CHONGQING) 26/10/2021 Párrafos [0007 - 0010]; párrafo [0020]; párrafos [0026 - 0028]; ejemplos 1-3.	1-5
A	CN 111118294 A (BGRIMM TECH GROUP CO LTD) 08/05/2020 Párrafos [0027 - 0037]; párrafo [0042]; ejemplo 1.	1-5
A	CN 110165324 A (QINGHAI INST SALT LAKES CAS) 23/08/2019 Párrafo [0075]; ejemplo 1.	1
A	CN 113582153 A (UNIV CENTRAL SOUTH) 02/11/2021 Párrafos [0007 - 0009].	1
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
El presente informe ha sido realizado ☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:		
Fecha de realización del informe 03.01.2023	Examinador M. d. Taboada Rivas	Página 1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C22B7/00 (2006.01)
C22B23/00 (2006.01)
C22B26/12 (2006.01)
H01M10/54 (2006.01)
H01M10/0525 (2010.01)
H01M4/131 (2010.01)
C22B5/10 (2006.01)
C22B3/22 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22B, H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI