

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 962 915**

21 Número de solicitud: 202390064

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/54 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

30.12.2021

30 Prioridad:

17.03.2021 CN 202110286144

43 Fecha de publicación de la solicitud:

21.03.2024

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)**

**No.6 Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui
District**

528137 Foshan, Guangdong CN;

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.3%) y**

**HUNAN BRUNP VEHICLES RECYCLING CO.,
LTD. (33.3%)**

72 Inventor/es:

NING, Peichao;

LI, Changdong;

LI, Qiang;

CHEN, Ruokui;

RUAN, Dingshan y

CHEN, Song

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

54 Título: **Método de regeneración de material de cátodo ternario de desecho y aplicación del mismo**

ES 2 962 915 A1

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 962 915**

21 Número de solicitud: 202390064

57 Resumen:

Método de regeneración de material de cátodo ternario de desecho y aplicación del mismo.

La invención pertenece al campo técnico del reciclaje de material de baterías y desvela un método de regeneración de materiales de cátodo ternarios de desecho y la aplicación del mismo. El método de regeneración comprende las siguientes etapas: secar, triturar y tamizar un material de cátodo ternario de desecho para obtener un polvo de cátodo; añadir el polvo de cátodo a un líquido alcalino, hacer reaccionar, agitar, lavar y filtrar para obtener un residuo de filtro; secar el residuo de filtro, después mezclar con brea carbonizada y realizar una calcinación reductora para obtener una mezcla; después de someter a ensayo el contenido de níquel, cobalto, manganeso, aluminio y litio en la mezcla, añadir una fuente de níquel, una fuente de cobalto, una fuente de litio, una fuente de manganeso, polietilenglicol, moler por bolas con agua para obtener una suspensión; granular por pulverización la suspensión para obtener un precursor ternario; someter el precursor a calcinación en dos fases para obtener un material de cátodo ternario regenerado. La invención realiza la conversión de materiales ternarios de desecho en óxidos a través de reducción débil, superando la limitación de los métodos de regeneración físicos para baterías de desecho.

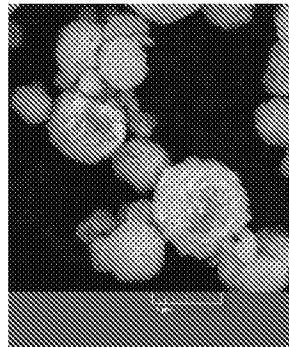


FIG.1

DESCRIPCIÓN

Método de regeneración de material de cátodo ternario de desecho y aplicación del mismo

5 **Campo técnico**

La invención pertenece al campo técnico del reciclaje de material de baterías, y específicamente se refiere a un método de regeneración y aplicación de materiales de cátodo ternarios de desecho.

10 **Antecedentes**

Desde la comercialización de las baterías de iones de litio a finales del siglo XX, se han utilizado ampliamente en el suministro de energía, el almacenamiento de energía y campos 3C debido a sus ventajas de densidad de energía elevada, peso ligero, vida larga y que no se memorizan, etc. Y la tasa de crecimiento de la demanda de baterías de litio en los campos de suministro de energía y almacenamiento de energía se está acelerando. Después de cientos de ciclos de carga y descarga de las baterías de iones de litio (LIB, por sus siglas en inglés), los materiales positivos y negativos experimentarán fallos estructurales, espesamiento de la película de SEI (interfaz de electrolito sólido, por sus siglas en inglés) y cambios físicos y químicos irreversibles tales como la lixiviación de metales de transición, lo que dificultará la intercalación/desintercalación de Li^+ entre los electrodos positivo y negativo y provocará un fuerte aumento en la resistencia interna de la batería, y por último provocará una inactivación de las LIB. Como resultado, la vida promedio de las baterías de iones de litio es de sólo 2-3 años. Las baterías de iones de litio de energía ternaria contienen una gran cantidad de metales valiosos, generalmente en los que Co representa aproximadamente el 5 %-20 %, Ni representa aproximadamente el 5 %-12 %, Mn representa aproximadamente el 7 %-10 % y Li representa aproximadamente el 2 %-5 %. Si estos metales pueden convertirse en recursos reutilizables, se generarán enormes beneficios económicos.

En la actualidad, los principales métodos de regeneración y recuperación de cátodos de baterías de iones de litio usadas son: método de separación por precipitación, método de coprecipitación y método físico de reparación y regeneración. El método de separación por precipitación y el método de coprecipitación se refieren a los procesos de disolver un material de cátodo $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ de desecho con ácido inorgánico o ácido orgánico para obtener una solución que contenga iones tales como Li^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn y así sucesivamente, y después añadir un agente de precipitación correspondiente. Los iones mencionados anteriormente pueden precipitar selectivamente en sus sales metálicas correspondientes, o precipitar como $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{CO}_3$, $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ a la misma velocidad. Y las sales metálicas pueden usarse como materia prima para preparar un precursor nuevamente, mientras que $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{CO}_3$ y $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ pueden calcinarse directamente con suplemento de litio a temperatura elevada para obtener materiales de cátodo ternarios. En resumen, el método de separación por precipitación y el método de coprecipitación recuperan productos con pureza elevada, pero los flujos de proceso son relativamente complicados, con muchos parámetros de control, y se generarán diversos líquidos y gases de desecho peligrosos, lo que provocará una contaminación secundaria. El método físico de reparación y regeneración rara vez adopta ácidos inorgánicos u orgánicos y produce menos gases de desecho y agua de desecho, por lo tanto, puede evitar estos problemas mientras realiza un reciclaje inocuo de los recursos. El método comprende principalmente las etapas de calcar y regenerar directamente materiales ternarios cuya capacidad se desvaneció ligeramente después de mezclarlos con litio. En primer lugar, el litio se suplementa con sales hidrotermales y fundidas, y después se realiza la suplementación de litio inversa *in situ* de sinterización a temperatura elevada para la reparación y regeneración. Este método puede realizar

rápidamente el reciclaje y la reutilización de materiales de cátodo de batería de iones de litio de desecho, pero tiene mayores requisitos para el rendimiento electroquímico de los materiales ternarios de desecho. Además, con más microfisuras, etc.), será imposible mezclar directamente la regeneración por calcinación de litio a través de métodos físicos. Al mismo tiempo, para la regeneración en fase sólida, la regeneración hidrotermal de litio y la regeneración de sal fundida de litio actuales, los requisitos de calidad de los materiales de cátodo ternarios de desecho son relativamente altos. Si es posible reciclar y regenerar directamente materiales de cátodo ternarios de desecho sin clasificación de calidad, entonces pueden ahorrarse muchos costes.

Sumario de la invención

La presente invención tiene por objeto solucionar al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior mencionados anteriormente. Para este fin, la presente invención propone un método y aplicación para la regeneración de materiales de cátodo ternarios de desecho. El método de regeneración puede simplificar el proceso de clasificación de calidad, reducir la dificultad del tratamiento de líquidos de desecho y obtener enormes beneficios económicos. El material ternario desechado se convierte en los óxidos mediante una reacción de reducción débil, resolviendo de este modo las limitaciones de los métodos físicos de reparación de las baterías usadas.

Para lograr el objetivo mencionado anteriormente, en la invención se adopta la siguiente solución técnica.

Un método de regeneración de materiales de cátodo ternarios de desecho comprende las siguientes etapas:

(1) Secar, triturar y tamizar un material de cátodo ternario de desecho para obtener un polvo de cátodo;

(2) Añadir el polvo de cátodo a un líquido alcalino, hacer reaccionar, agitar, lavar y filtrar para obtener un residuo de filtro;

(3) Secar el residuo de filtro, mezclarlo con brea carbonizada y realizar una calcinación reductora para obtener una mezcla de óxido de níquel, óxido de manganeso, óxido de cobalto y carbonato de litio;

(4) Someter a ensayo el contenido de níquel, cobalto, manganeso, aluminio y litio en la mezcla, añadir una fuente de níquel, una fuente de cobalto, una fuente de manganeso, una fuente de litio y polietilenglicol, moler con bolas una mezcla resultante y añadir agua para obtener una suspensión;

(5) Granular por pulverización la suspensión para obtener un precursor ternario;

(6) Realizar una calcinación en dos fases del precursor ternario para obtener un material de cátodo ternario regenerado.

Preferentemente, en la etapa (1), el secado se realiza a una temperatura de 150 °C-200 °C durante 1-3 h.

Preferentemente, en la etapa (1), el tamizado se realiza con una criba que tiene un tamaño de malla de malla 200-300.

Preferentemente, en la etapa (2), la reacción se realiza a una temperatura de 60 °C-90 °C durante 10-60 min.

Preferentemente, en la etapa (2), el líquido alcalino es una solución de hidróxido de sodio, y la temperatura de la solución de hidróxido de sodio es de 50 °C-70 °C. La temperatura elevada puede acelerar la reacción de NaOH con aluminio en el polvo de cátodo, reduciendo de este modo el contenido de impurezas de aluminio.

- 5 Más preferentemente, la concentración de la solución de hidróxido de sodio es de 1-5 mol/l.

Preferentemente, en la etapa (3), la relación de masa entre el polvo de cátodo y la brea carbonizada es de 1: (0,3-1,0); la calcinación reductora se realiza a una temperatura de 450 °C-750 °C durante 3-5 h.

- 10 Preferentemente, en la etapa (3), la brea carbonizada se obtiene calcinando una brea en una atmósfera inerte a 1000 °C-1300 °C durante 1-3 h.

Más preferentemente, la atmósfera inerte es una de nitrógeno, helio o argón.

- 15 Preferentemente, en la etapa (4), la relación de masa entre el polietilenglicol y el polvo de cátodo es de 1: (0,1-0,30); la relación masa-volumen entre la mezcla resultante y el agua es de (0,1-0,5): 1 g/ml.

Preferentemente, en la etapa (4), la fuente de níquel, la fuente de manganeso y la fuente de cobalto se añaden de acuerdo con una relación molar Ni:Co:Mn de 6:2:2, 1:1:1, 5:2:3 u 8:1:1.

- 20 Preferentemente, en la etapa (4), la fuente de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiOH, acetato de litio y Li_2CO_3 .

- 25 Preferentemente, en la etapa (4), la fuente de níquel es al menos una seleccionada del grupo que consiste en $\text{NiC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Preferentemente, en la etapa (4), la fuente de cobalto es al menos una seleccionada del grupo que consiste en $\text{CoC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- 30 Preferentemente, en la etapa (4), la fuente de manganeso es al menos una seleccionada del grupo que consiste en $\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Preferentemente, en la etapa (4), la molienda por bolas se realiza con un molino de bolas extrafinas; la velocidad de rotación del molino de bolas es de 600-1000 r/min y el tiempo de molienda por bolas es de 3-10 h.

- 35 Preferentemente, en la etapa (5), la granulación por pulverización se realiza con un secador por pulverización con las siguientes condiciones: la temperatura de pulverización es de 170-190 °C, la tasa de alimentación es de 300-650 ml/h, la presión de entrada es de 0,1-0,5 MPa, y la temperatura de salida es de 120-150 °C.

- 40 Preferentemente, en la etapa (6), las etapas específicas de la calcinación en dos fases son: someter el precursor ternario a una primera fase de calcinación, elevar la temperatura y después realizar una segunda fase de calcinación; la primera fase de calcinación se realiza a una temperatura de 400 °C-500 °C durante 5-8 h; la segunda fase de calcinación se realiza a una temperatura de 700 °C-900 °C durante 10-20 h.

El principio de reacción de la etapa (3) es el siguiente:



- 5 La presente invención también proporciona la aplicación del método de regeneración mencionado anteriormente en el procesamiento de un material de cátodo de baterías ternarias.

En comparación con la técnica anterior, los efectos beneficiosos de la presente invención son los siguientes:

- 10 1. En vista de las desventajas de la técnica anterior de que los métodos de regeneración físicos tienen un requisito elevado en el rendimiento electroquímico de las baterías de desecho, la presente invención usa principalmente una reacción de reducción débil para convertir materiales ternarios de desecho en los óxidos, superando de este modo las limitaciones del método de regeneración físico de baterías de desecho. En donde la brea carbonizada tiene una reducibilidad débil, lo que puede evitar la conversión de materiales ternarios de desecho en Ni, Co, Mn elementales,
- 15 pero en NiO, MnO, CoO, Li₂CO₃ que después sintetizan un nuevo material de cátodo *in situ* nuevamente. Pero el área de reacción en fase sólida entre los óxidos es pequeña, mezclando los óxidos a nivel molecular a través de molienda por bolas ultrafinas, los óxidos reaccionan de manera más completa y después puede sintetizarse un material de cátodo con un mejor rendimiento. Este proceso no requiere condiciones de control complicadas y puede lograr un grado máximo de recuperación de los elementos.
- 20 2. El material de cátodo ternario regenerado de la presente invención tiene una mejor estructura en capas de α-NaFeO₂, la estructura cristalina es buena sin la presencia de fases impuras.
3. Controlando la relación de la brea carbonizada y el polvo de cátodo de batería de litio ternario de desecho, así como
- 25 los parámetros de molienda por bolas, la presente invención puede satisfacer los requisitos de producción de diferentes series de productos de material ternario a través de secado por pulverización. El método es fácil de operar, está exento de contaminación y tiene beneficios económicos evidentes. El método proporciona una nueva idea para el reciclaje y la regeneración de materiales de cátodo ternario de batería de litio y tiene enormes perspectivas de aplicación industrial.

30 Breve descripción de los dibujos

La presente invención se describirá adicionalmente a continuación junto con los dibujos y realizaciones adjuntos, en los que:

35 la Figura 1 es una imagen de MEB del precursor de NCM preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención;

la Figura 2 es un diagrama de EDE de distribución de elementos del material de cátodo ternario regenerado NCM523 preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención;

40 la Figura 3 es un gráfico de rendimiento electroquímico del material de cátodo ternario regenerado NCM523 preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención;

la Figura 4 es un diagrama de DRX de distribución de elementos del material de cátodo ternario regenerado NCM111

preparado en el Ejemplo 2 de la presente invención;

la Figura 5 es un diagrama de comparación del rendimiento electroquímico del material ternario regenerado después de la reducción y la molienda por bolas con el material ternario regenerado después de la calcinación directa y la molienda por bolas.

La Figura 6 es una imagen de MEB del material de cátodo ternario regenerado NCM811 preparado en el Ejemplo 3 de la presente invención.

10 Descripción detallada de los ejemplos ilustrados

En lo sucesivo en el presente documento, el concepto de la presente invención y los efectos técnicos producidos por ella se describirán clara y completamente con referencia a las realizaciones, para comprender totalmente el fin, las características y los efectos de la presente invención. Evidentemente, las realizaciones descritas son sólo una parte de las realizaciones de la presente invención, en lugar de todas ellas. Basándose en las realizaciones de la presente invención, otras realizaciones obtenidas por los expertos en la materia sin trabajo creativo pertenecen al alcance de protección de la presente invención.

Ejemplo 1

Las etapas específicas del método de regeneración del material de cátodo ternario de desecho de esta realización son las siguientes:

(1) Colocar un paquete de baterías de litio NCM523 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) de desecho con degradación grave de la capacidad de la batería en solución de Na_2SO_4 3 mol/l durante 10 h para un tratamiento de descarga, y cortar y retirar de la carcasa de aluminio para obtener una célula y una carcasa exterior respectivamente;

(2) Desensamblar la célula obtenida en la etapa (1) para obtener una lámina de electrodo positivo, una lámina de electrodo negativo, un separador y lengüetas, y después secar la lámina de electrodo positivo a 200 °C durante 1 h;

(3) Triturar la lámina de electrodo positivo obtenida en la etapa (2) y tamizar con una criba de malla 200 para obtener un polvo de cátodo;

(4) Colocar el polvo de cátodo obtenido en la etapa (3) en solución de NaOH 3 mol/l, calentar a 75 °C y agitar durante 50 min, después retirar el aluminio del polvo de batería, repetir las etapas anteriores más de tres veces y después aclarar con agua desionizada más de tres veces para retirar los iones de sodio en el polvo de batería y filtrar para obtener un residuo de filtro;

(5) Secar el residuo de filtro obtenido en la etapa (4) en una caja de secado a 100 °C durante 10 h para retirar la humedad del residuo de filtro;

(6) Mezclar el residuo de filtro obtenido en la etapa (5) con brea carbonizada (el proceso de carbonización consiste en calcinar la brea a 1150 °C en una atmósfera inerte durante 2 h) en una relación de masa de 1:0,7, y calcinar en una atmósfera inerte a 600 °C durante 4 h para obtener una mezcla de NiO, MnO, CoO y Li_2CO_3 ;

(7) Someter a ensayo el contenido de níquel, cobalto, manganeso y litio en la mezcla obtenida en la etapa (6), añadir $\text{NiC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$ en proporción, y añadir polietilenglicol (la relación de masa entre el polietilenglicol y el polvo de material de cátodo de desecho es de 0,2), seguido de añadir agua y la relación masa-volumen entre la mezcla y el agua es de 0,3:1 g/ml, y después moler por bolas una mezcla resultante en un molino de bolas a una velocidad de rotación de 750 r/min durante 7 h para obtener una suspensión con composición homogénea.

(8) Añadir la suspensión obtenida en la etapa (7) a un secador por pulverización y granular por pulverización en condiciones en que la temperatura se controla a 180 °C, la velocidad de alimentación es de 450 ml/h, la presión de entrada es de 0,5 MPa, y la temperatura de salida es de 150 °C, para obtener un precursor de NCM523 esférico después de realizar el proceso de forma continua;

(9) Colocar el precursor de NCM preparado en la etapa (8) en un horno de mufla y realizar una calcinación en dos fases con adición de oxígeno industrial. La primera fase de calcinación comprende las etapas de: calentar hasta una temperatura de 500 °C y mantener la temperatura durante 5 h mientras que la segunda fase de calcinación se realiza calentando hasta 850 °C y manteniendo durante 15 h. Se obtiene el material de cátodo ternario regenerado NCM523.

La Figura 1 es una imagen de MEB del precursor de NCM preparado en el Ejemplo 1. Puede observarse en la figura que el precursor tiene una forma casi esférica con un diámetro de 1-7 μm . La Figura 2 es un diagrama de EDE del material de cátodo ternario preparado en el Ejemplo 1. Puede observarse que los elementos de Ni, Co, Mn y O están distribuidos uniformemente, indicando que la segregación de elementos es baja y el material es uniforme.

Ejemplo 2

Las etapas específicas del método de regeneración del material de cátodo ternario de desecho de esta realización son las siguientes:

(1) Colocar un paquete de baterías de litio NCM111 ($\text{LiNi}_{0,3}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$) de desecho con degradación grave de la capacidad de la batería en solución de Na_2SO_4 3 mol/l durante 10 h para un tratamiento de descarga, y cortar y retirar de la carcasa de aluminio para obtener una célula y una carcasa exterior respectivamente;

(2) Desensamblar la célula obtenida en la etapa (1) para obtener una lámina de electrodo positivo, una lámina de electrodo negativo, un separador y lengüetas, y después secar la lámina de electrodo positivo a 150 °C durante 3 h;

(3) Triturar la lámina de electrodo positivo obtenida en la etapa (2) y tamizar con una criba de malla 200 para obtener un polvo de cátodo;

(4) Colocar el polvo de cátodo obtenido en la etapa (3) en solución de NaOH 1 mol/L, calentar a 90 °C y agitar durante 10 min, después retirar el aluminio del polvo de batería, repetir las etapas anteriores más de tres veces y después aclarar con agua desionizada más de tres veces para retirar los iones de sodio en el polvo de batería y filtrar para obtener un residuo de filtro;

(5) Secar el residuo de filtro obtenido en la etapa (4) en una caja de secado a 100 °C durante 10 h para retirar la

humedad del residuo de filtro;

(6) Mezclar el residuo de filtro obtenido en la etapa (5) con brea carbonizada (el proceso de carbonización consiste en calcar la brea a 1150 °C en una atmósfera inerte durante 2 h) en una relación de masa de 1:0,7, y calcar en una atmósfera inerte a 600 °C durante 4 h para obtener una mezcla de NiO, MnO, CoO y Li₂CO₃;

(7) Someter a ensayo el contenido de níquel, cobalto, manganeso y litio en la mezcla obtenida en la etapa (6), añadir NiC₄H₆O₄ · 4H₂O, CoC₄H₆O₄ · 4H₂O, MnC₄H₆O₄ · 4H₂O, C₂H₃O₂Li en proporción, y añadir polietilenglicol (la relación de masa entre el polietilenglicol y el polvo de material de cátodo de desecho es de 0,1), seguido de añadir agua y la relación masa-volumen entre la mezcla y el agua es de 0,5:1 g/ml, y después moler por bolas una mezcla resultante en un molino de bolas a una velocidad de rotación de 1000 r/min durante 3 h para obtener una suspensión con composición homogénea.

(8) Añadir la suspensión obtenida en la etapa (7) a un secador por pulverización y granular por pulverización en condiciones en que la temperatura se controla a 170 °C, la velocidad de alimentación es de 650 ml/h, la presión de entrada es de 0,1 MPa, y la temperatura de salida es de 120 °C, para obtener un precursor de NCM111 esférico después de realizar el proceso de forma continua;

(9) Colocar el precursor de NCM preparado en la etapa (8) en un horno de mufla y realizar una calcinación en dos fases con adición de oxígeno industrial. La primera fase de calcinación comprende las etapas de calentar hasta una temperatura de 450 °C y mantener la temperatura durante 6 h mientras que la segunda fase de calcinación se realiza calentando hasta 900 °C y manteniendo durante 12 h. Se obtiene el material de cátodo ternario regenerado NCM111.

Ejemplo 3

Las etapas específicas del método de regeneración del material de cátodo ternario de desecho de esta realización son las siguientes:

(1) Colocar un paquete de baterías de litio NCM811 (LiNi_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1}O₂) de desecho con capacidad de batería en solución de Na₂SO₄ 3 mol/l durante 10 h para un tratamiento de descarga, y cortar y retirar de la carcasa de aluminio para obtener una célula y una carcasa exterior respectivamente;

(2) Desensamblar la célula obtenida en la etapa (1) para obtener una lámina de electrodo positivo, una lámina de electrodo negativo, un separador y lengüetas, y después secar la lámina de electrodo positivo a 170 °C durante 2 h;

(3) Triturar la lámina de electrodo positivo obtenida en la etapa (2) y tamizar con una criba de malla 250 para obtener un polvo de cátodo;

(4) Colocar el polvo de cátodo obtenido en la etapa (3) en solución de NaOH 5 mol/L, calentar a 60 °C y agitar durante 60 min, después retirar el aluminio del polvo de batería, repetir las etapas anteriores más de tres veces y después aclarar con agua desionizada más de tres veces para retirar los iones de sodio en el polvo de batería y filtrar para obtener un residuo de filtro;

(5) Secar el residuo de filtro obtenido en la etapa (4) en una caja de secado a 100 °C durante 10 h para retirar la

humedad del residuo de filtro;

(6) Mezclar el residuo de filtro obtenido en la etapa (5) con brea carbonizada (el proceso de carbonización consiste en calcar la brea a 1000 °C en una atmósfera inerte durante 3 h) en una relación de masa de 1:1,0, y calcar en una atmósfera inerte a 450 °C durante 5 h para obtener una mezcla de NiO, MnO, CoO y Li₂CO₃;

(7) Someter a ensayo el contenido de níquel, cobalto, manganeso y litio en la mezcla obtenida en la etapa (6), añadir NiC₄H₆O₄·4H₂O, CoC₄H₆O₄·4H₂O, MnC₄H₆O₄·4H₂O, C₂H₃O₂Li en proporción, y añadir polietilenglicol (la relación de masa entre el polietilenglicol y el polvo de material de cátodo de desecho es de 0,3), seguido de añadir agua y la relación masa-volumen entre la mezcla y el agua es de 0,1:1 g/ml, y después moler por bolas una mezcla resultante en un molino de bolas a una velocidad de rotación de 600 r/min durante 10 h para obtener una suspensión con composición homogénea.

(8) Añadir la suspensión obtenida en la etapa (7) a un secador por pulverización y granular por pulverización en condiciones en que la temperatura se controla a 190 °C, la velocidad de alimentación es de 450 ml/h, la presión de entrada es de 0,3 MPa, y la temperatura de salida es de 130 °C, para obtener un precursor de NCM111 esférico después de realizar el proceso de forma continua;

(9) Colocar el precursor de NCM preparado en la etapa (8) en un horno de mufla y realizar una calcinación en dos fases con adición de oxígeno industrial. La primera fase de calcinación comprende las etapas de calentar hasta una temperatura de 400 °C y mantener la temperatura durante 8 h mientras que la segunda fase de calcinación se realiza calentando hasta 700 °C y manteniendo durante 20 h. Se obtiene el material de cátodo ternario regenerado.

La Figura 6 es una imagen de SEM del material de cátodo ternario preparado en el Ejemplo 3. Puede observarse en la figura que la mayor parte de las partículas del material de cátodo ternario regenerado son partículas secundarias esféricas compuestas por partículas primarias pequeñas y que tienen una superficie densa. Es útil para evitar que el electrolito corra el interior de las partículas.

Ejemplo comparativo 1

30

El ejemplo comparativo es la solicitud de patente CN112186287A.

Ejemplo comparativo 2

35 Las etapas específicas del método de regeneración del material de cátodo ternario de desecho de esta realización son las siguientes:

(1) Colocar un paquete de baterías de litio NCM523 (LiNi_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}O₂) de desecho en solución de Na₂SO₄ 3 mol/l durante 10 h para un tratamiento de descarga, y cortar y retirar de la carcasa de aluminio para obtener una célula y una carcasa exterior respectivamente;

40

(2) Desensamblar la célula obtenida en la etapa (1) para obtener una lámina de electrodo positivo, una lámina de electrodo negativo, un separador y lengüetas, y después secar la lámina de electrodo positivo a 200 °C durante 1 h;

(3) Triturar la lámina de electrodo positivo obtenida en la etapa (2) y tamizar con una criba de malla 200 para obtener un polvo de cátodo;

5 (4) Colocar el polvo de cátodo obtenido en la etapa (3) en solución de NaOH 3 mol/l, calentar a 75 °C y agitar durante 50 min, después retirar el aluminio del polvo de batería, repetir las etapas anteriores más de tres veces y después aclarar con agua desionizada más de tres veces para retirar los iones de sodio en el polvo de batería y filtrar para obtener un residuo de filtro;

10 (5) Secar el residuo de filtro obtenido en la etapa (4) en una caja de secado a 100 °C durante 10 h para retirar la humedad del residuo de filtro;

15 (6) Mezclar el residuo de filtro obtenido en la etapa (5) con un agente de reducción débil (glucosa y ácido cítrico) en una relación de masa de 1:0,7, y calcinar en una atmósfera inerte a 600 °C durante 4 h para obtener una mezcla de NiO, MnO, CoO y Li₂CO₃;

20 (7) Someter a ensayo el contenido de níquel, cobalto, manganeso y litio en la mezcla obtenida en la etapa (6), añadir NiC₄H₆O₄·4H₂O, CoC₄H₆O₄·4H₂O, MnC₄H₆O₄·4H₂O, C₂H₃O₂Li en proporción, y añadir polietilenglicol (la relación de masa entre el polietilenglicol y el polvo de material de cátodo de desecho es de 0,2), seguido de añadir agua y la relación masa-volumen entre la mezcla y el agua es de 0,3:1 g/ml, y después moler por bolas una mezcla resultante en un molino de bolas a una velocidad de rotación de 750 r/min durante 7 h para obtener una suspensión con composición homogénea.

25 (8) Añadir la suspensión obtenida en la etapa (7) a un secador por pulverización y granular por pulverización en condiciones en que la temperatura se controla a 180 °C, la velocidad de alimentación es de 450 ml/h, la presión de entrada es de 0,5 MPa, y la temperatura de salida es de 150 °C, para obtener un precursor de NCM523 esférico después de realizar el proceso de forma continua;

30 (9) Colocar el precursor de NCM preparado en la etapa (8) en un horno de mufla y realizar una calcinación en dos fases con adición de oxígeno industrial. La primera fase de calcinación comprende las etapas de: calentar hasta una temperatura de 500 °C y mantener la temperatura durante 5 h mientras que la segunda fase de calcinación se realiza calentando hasta 850 °C y manteniendo durante 15 h. Se obtiene el material de cátodo ternario regenerado NCM523.

35 En comparación con el Ejemplo Comparativo 1, la Figura 3 es un gráfico que muestra el rendimiento electroquímico del material de cátodo ternario regenerado NCM523 preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención. La batería con el material de cátodo ternario de desecho tiene una capacidad específica de descarga de sólo aproximadamente 100 mAh/g a 1C que se descompone rápidamente, indicando que el rendimiento electroquímico del material de cátodo ternario de desecho es deficiente. La batería de desecho adoptada en el Ejemplo Comparativo 1 tiene una capacidad específica de descarga de aproximadamente 130 mAh/g a 1C, teniendo un rendimiento de ciclos mejor. En vista del rendimiento electroquímico del material de cátodo ternario regenerado, la capacidad específica de descarga del primer ciclo a 0,1 C es de 165,4 mA h/g, la capacidad específica del primer ciclo a 1 C es de 161,6 mAh/g y después de 100 ciclos de carga y descarga, la tasa de retención de capacidad es del 94,8 %, indicando que el material de electrodo positivo preparado mediante regeneración tiene un buen rendimiento electroquímico. La Figura 4 es un patrón de DRX del material de cátodo ternario preparado en el Ejemplo 2. Puede observarse que el material de cátodo ternario regenerado tiene una mejor estructura en capas de α-NaFeO₂ sin la presencia de fases misceláneas y una buena

40

estructura cristalina.

- La Figura 5 es un diagrama de comparación del rendimiento electroquímico del material ternario regenerado obtenido por reducción seguida de molienda por bolas con calcinación directa seguida de molienda por bolas. Puede observarse en la Figura 5 que obtenido por calcinación directa seguida de molienda por bolas, la capacidad específica es de sólo 94,2 mAh/g a 0,1 C, la capacidad específica es de sólo 37,4 mAh/g a 1 C y la capacidad específica de 200 ciclos es de 19 mAh/g. Obtenido por reducción y molienda por bolas, la capacidad específica del material ha cambiado mucho. La capacidad específica del primer ciclo a 1 C es de 156,9 mAh/g y la tasa de retención de la capacidad de 200 ciclos es del 94,0 %. Se indica que el rendimiento electroquímico de la batería de desecho ha sufrido un daño irreversible grave y no es aplicable la suplementación directa de litio a través de métodos físicos. La única forma es convertir el material ternario en los óxidos correspondientes a través de reducción débil y calcinación, y después se sintetiza nuevamente *in situ* un nuevo material de cátodo. De hecho, la presente invención puede reparar baterías que no pueden regenerarse mediante métodos físicos.
- Las realizaciones específicas de la presente invención se han descrito en detalle anteriormente con referencia a los dibujos adjuntos. Sin embargo, la presente invención no se limita a las realizaciones mencionadas anteriormente. Dentro del alcance del conocimiento que poseen los expertos habituales en la materia, pueden realizarse diversos cambios sin apartarse del fin de la presente invención. Además, en el caso de que no haya conflicto, las realizaciones de la presente invención y las características de las realizaciones pueden combinarse entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un método de regeneración de un material de cátodo ternario de desecho, que comprende las siguientes etapas:
(1) Secar, triturar y tamizar un material de cátodo ternario de desecho para obtener un polvo de cátodo;
5 (2) Añadir el polvo de cátodo a un líquido alcalino, hacer reaccionar, agitar, lavar y filtrar para obtener un residuo de filtro;
(3) Secar el residuo de filtro, mezclarlo con brea carbonizada y realizar una calcinación reductora para obtener una mezcla de óxido de níquel, óxido de manganeso, óxido de cobalto y carbonato de litio;
(4) Someter a ensayo el contenido de níquel, cobalto, manganeso, aluminio y litio en la mezcla, añadir una fuente de
10 níquel, una fuente de cobalto, una fuente de manganeso, una fuente de litio y polietilenglicol, moler con bolas una mezcla resultante y añadir agua para obtener una suspensión;
(5) Granular por pulverización la suspensión para obtener un precursor ternario;
(6) Realizar una calcinación en dos fases del precursor ternario para obtener un material de cátodo ternario regenerado.
- 15 2. El método de regeneración de la reivindicación 1, en donde en la etapa (1), el secado se realiza a una temperatura de 150 °C-200 °C durante 1-3 h.
3. El método de regeneración de la reivindicación 1, en donde en la etapa (2), el líquido alcalino es una solución de hidróxido de sodio, y la temperatura de la solución de hidróxido de sodio es de 50 °C-70 °C; la concentración de la
20 solución de hidróxido de sodio es de 1-5 mol/l.
4. El método de regeneración de la reivindicación 1, en donde en la etapa (3), la relación de masa entre el polvo de cátodo y la brea carbonizada es de 1: (0,3-1,0); la calcinación reductora se realiza a una temperatura de 450 °C-750 °C durante 3-5 h.
- 25 5. El método de regeneración de la reivindicación 1, en donde en la etapa (4), la fuente de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiOH, acetato de litio y Li_2CO_3 .
6. El método de regeneración de la reivindicación 1, en donde en la etapa (4), la fuente de níquel es al menos una
30 seleccionada del grupo que consiste en $\text{NiC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; la fuente de cobalto es al menos una seleccionada del grupo que consiste en $\text{CoC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; la fuente de manganeso es al menos una seleccionada del grupo que consiste en $\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
7. El método de regeneración de la reivindicación 1, en donde en la etapa (4), la molienda por bolas se realiza con un
35 molino de bolas extrafinas; la velocidad de rotación del molino de bolas es de 600-1000 r/min y el tiempo de molienda por bolas es de 3-10 h.
8. El método de regeneración de la reivindicación 1, en donde en la etapa (5), la granulación por pulverización se realiza con un secador por pulverización con las siguientes condiciones: la temperatura de pulverización es de 170-
40 190 °C, la tasa de alimentación es de 300-650 ml/h, la presión de entrada es de 0,1-0,5 MPa, y la temperatura de salida es de 120-150 °C.
9. El método de regeneración de la reivindicación 1, en donde en la etapa (6), las etapas específicas de la calcinación en dos fases son: someter el precursor ternario a una primera fase de calcinación, elevar la temperatura y después

realizar una segunda fase de calcinación; la primera fase de calcinación se realiza a una temperatura de 400 °C-500 °C durante 5-8 h; la segunda fase de calcinación se realiza a una temperatura de 700 °C-900 °C durante 10-20 h.

10. Aplicación del método de regeneración de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en el tratamiento de
5 materiales de cátodo ternarios.

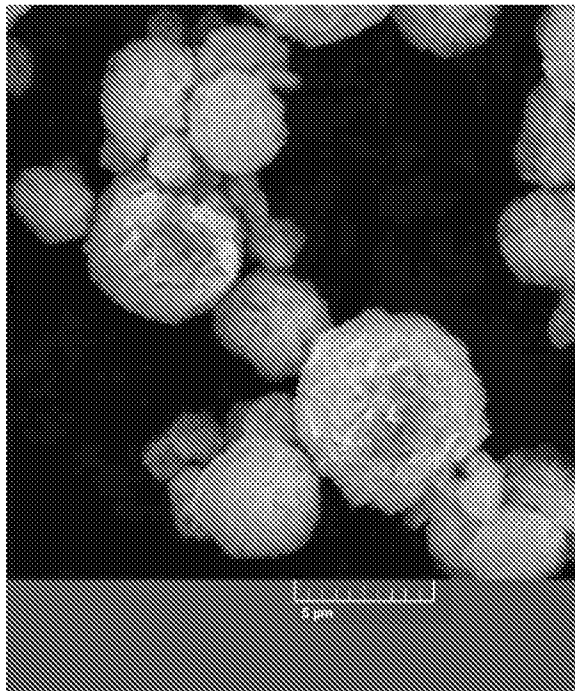


FIG.1

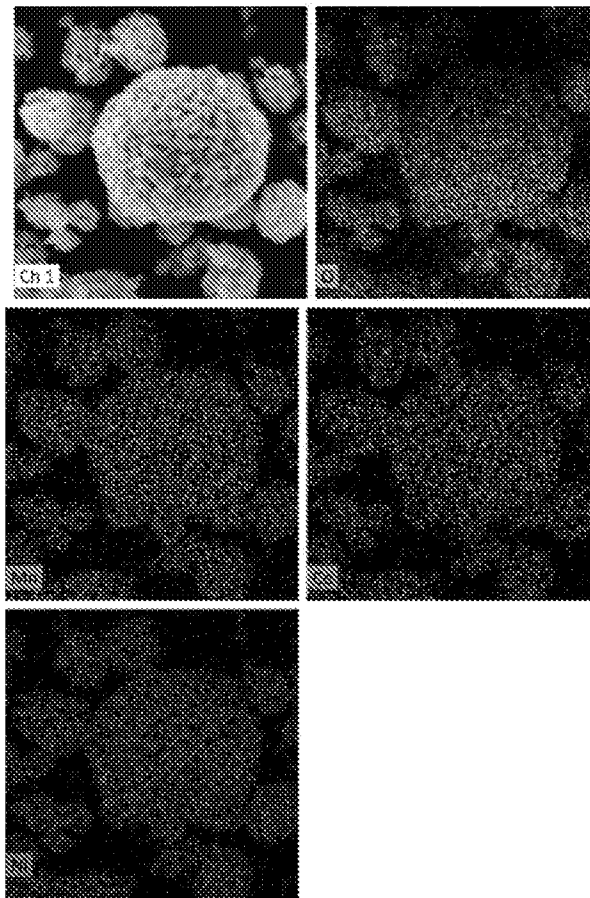


FIG.2

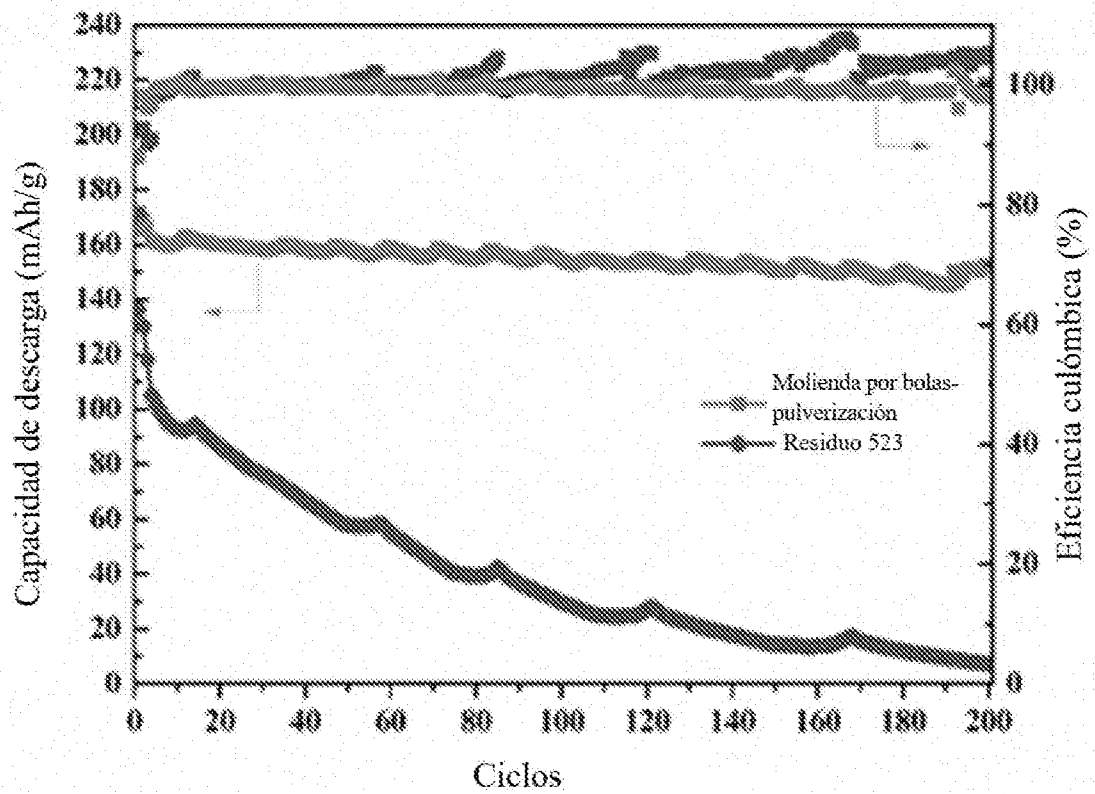


FIG.3

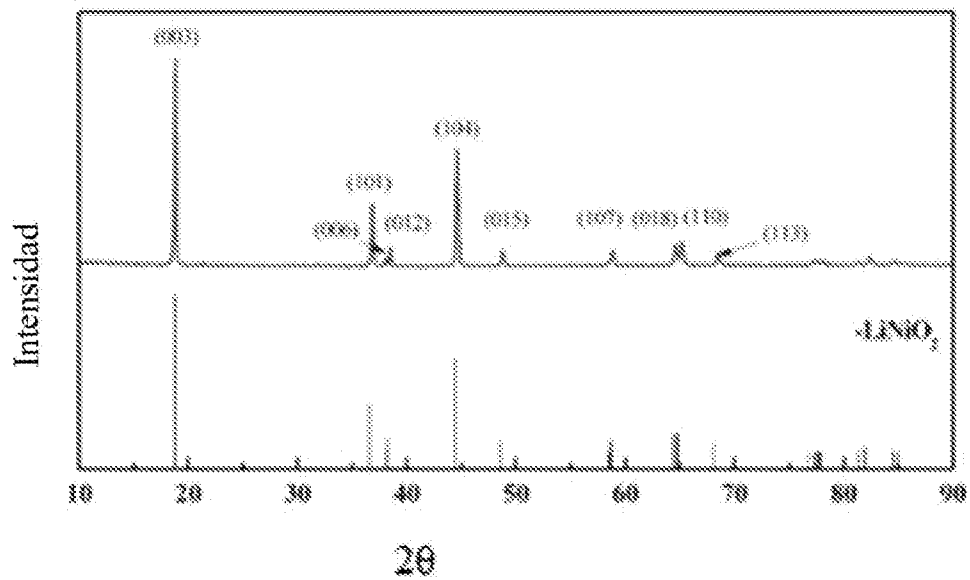


FIG.4

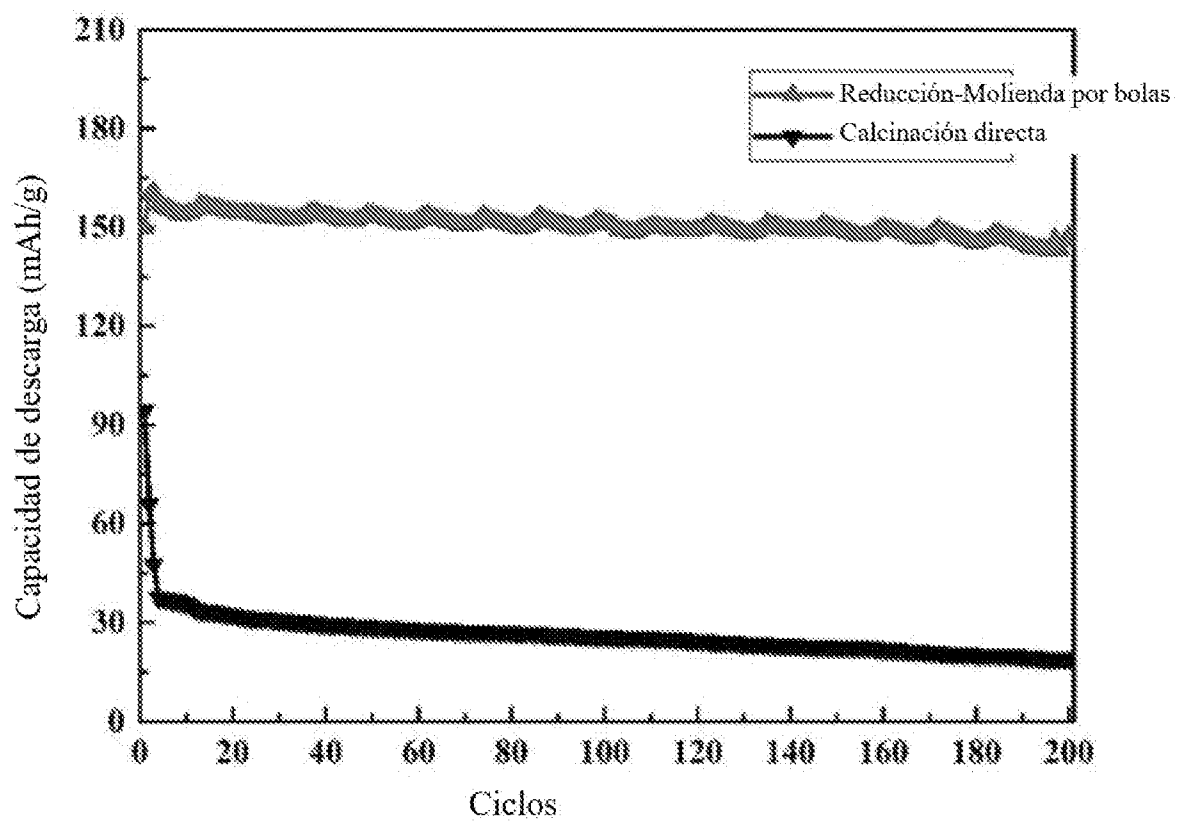


FIG.5

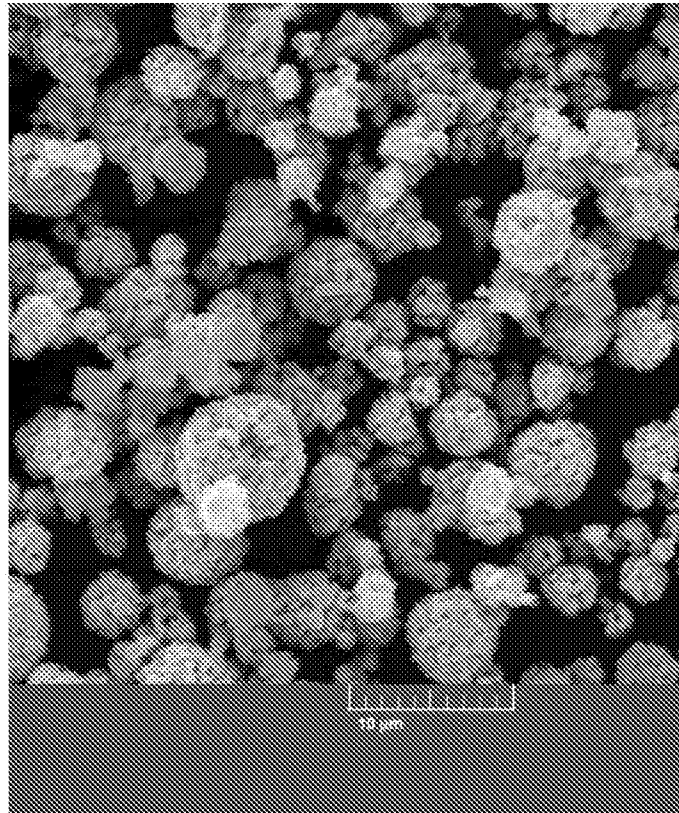


FIG.6



- ②1 N.º solicitud: 202390064
②2 Fecha de presentación de la solicitud: 30.12.2021
③2 Fecha de prioridad: 17-03-2021

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	CN 112186287 A (UNIV KUNMING SCIENCE & TECHNOLOGY et al.) 05/01/2021, párrafos [0006 - 0014] y [0021];	1-10
Y	CN 107666022 A (UNIV HUNAN TECHNOLOGY) 06/02/2018, párrafos [0014 - 0022];	1-10
A	CN 110240207 A (UNIV KUNMING SCIENCE & TECHNOLOGY) 17/09/2019, párrafos [0005 - 0018];	1-10
A	CN 107994288 A (MEISHAN SHUNYING POWER BATTERY MAT CO LTD) 04/05/2018, párrafos [0008 - 0015];	1-10
A	CN 109881008 A (GUANGXI YINYI ADVANCED MAT CO LTD) 14/06/2019, párrafo [0027];	1-10
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 15.02.2024	Examinador A. Catalá Llorente	Página 1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01G53/00 (2006.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M10/54 (2006.01)

C22B7/00 (2006.01)

C22B26/12 (2006.01)

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

C01G, H01M, C22B

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

INVENES, EPODOC, XPESP, COMPDX, INSPEC, INTERNET