

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 988**

21 Número de solicitud: 202390137

51 Int. Cl.:

H01M 10/54

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

28.09.2023

30 Prioridad:

24.06.2022 CN 202210737779

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.02.2025

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (50.00%)**

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

528137 Foshan, Guangdong CN y

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (50.00%)**

72 Inventor/es:

YU, Haijun;

XIE, Yinghao;

LI, Aixia y

LI, Changdong

74 Agente/Representante:

MANRESA MEDINA, José Manuel

54 Título: **Método de reciclado de baterías usadas de litio hierro fosfato**

57 Resumen:

La invención da a conocer un método para reciclar una batería usada de litio hierro fosfato, y pertenece al campo técnico del reciclado de baterías. En el método para reciclar la batería usada de litio hierro fosfato de acuerdo con la invención, se toma un material de cátodo de la batería usada de litio hierro fosfato como un cuerpo principal, utiliza una fuente de litio, una fuente férrica y una fuente de fósforo para complementar litio al material de cátodo para la reparación, y mientras tanto, reconstruye una nueva capa de recubrimiento de litio hierro fosfato que contiene una estructura reticulada capa de carbono en una superficie del material de cátodo para realizar la regeneración del litio hierro fosfato. La capa de revestimiento construida comprende un material de grafito en una placa de ánodo de fosfato de hierro y litio usada, y la gelatina y el PEG se emparejan para ser utilizados como precursores para preparar un material de grafito modificado, de modo que el material de grafito modificado tiene una excelente estructura reticulada porosa, lo que permite que el material regenerado finalmente preparado tenga una alta dispersabilidad, una forma uniforme y un excelente rendimiento electroquímico. El método tiene una alta tasa de utilización de las materias primas de la batería usada y una alta relación económica rendimiento-precio. La invención también proporciona un material regenerado de cátodo de fosfato/C de hierro y litio preparado por el método de reciclado.

ES 2 997 988 A2

DESCRIPCIÓN

Método de reciclado de baterías usadas de litio hierro fosfato

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención pertenece al campo técnico del reciclado de baterías, y en particular se refiere a un método para reciclar una batería usadas de fosfato, hierro y litio.

10 ANTECEDENTES

La batería de litio hierro fosfato, también llamadas baterías de litio ferrofosfato, tiene las características de alta tensión de trabajo, alta densidad de energía, larga vida de ciclo y alto rendimiento de seguridad. Un material catódico de la batería de litio hierro fosfato es el litio
15 hierro fosfato, y un ánodo de la batería de litio hierro fosfato generalmente se empareja con grafito de alto rendimiento, de modo que la batería de litio hierro fosfato puede cargarse y descargarse por desintercalación de ida y vuelta de iones de litio. En la actualidad, la batería de litio hierro fosfato se ha utilizado ampliamente en campos como las baterías de potencia, las fuentes de energía de arranque y los dispositivos de almacenamiento de energía.

20

En términos generales, la densidad de energía residual de la batería de litio fosfato de hierro usada puede alcanzar de 60 Wh/kg a 90 Wh/kg, y la vida útil de reciclado de la batería de litio fosfato de hierro usada también puede alcanzar de 400 ciclos a 1.000 ciclos. El coste de la materia prima de los residuos de fosfato de hierro y litio suele ser inferior a 10.000
25 RMB/tonelada. Por otra parte, la batería de litio fosfato de hierro contiene más sustancias nocivas, lo que es fácil de causar la contaminación del medio ambiente. Por lo tanto, el rendimiento de costes y la protección medioambiental de la industria del reciclaje efectivo de la batería usada de fosfato de hierro y litio son muy elevados. Sin embargo, en el estado de la técnica, sólo se recicla el material catódico de la pila de litio hierro fosfato, y el material
30 catódico se recicla principalmente y se regenera posteriormente mediante un método húmedo. Este método introduce muchos tipos de reactivos de producción y pasos de proceso de alta demanda, y la eficiencia de reciclado no es alta, lo que conduce al aumento del coste del producto reciclado final. Al mismo tiempo, el rendimiento del producto reciclado no es ideal, el rendimiento entre lotes no puede igualarse, lo que hace que los campos disponibles del
35 producto reciclado sean pocos.

RESUMEN

Basándose en las deficiencias de la técnica anterior, el objeto de la presente invención es proporcionar un método para reciclar una batería usada de litio hierro fosfato. Mediante el presente método se puede simultáneamente reciclarse un material de cátodo y un material de ánodo de la batería usada de litio hierro fosfato, y puede prepararse un material de cátodo de litio hierro fosfato/C regenerado de alta capacidad con el cátodo reciclado y los materiales del ánodo.

Para lograr el objeto anterior, las soluciones técnicas utilizadas por la presente invención son las siguientes:

Un método para reciclar una batería usada de litio hierro fosfato comprende los siguientes pasos de:

(1) preprocesamiento de un material de cátodo: someter una placa de cátodo de la batería usada de fosfato de hierro y litio a lavado, eliminación de impurezas por calentamiento y tamizado para obtener un polvo A de fosfato de hierro y litio;

(2) preprocesamiento de un material de ánodo: después de lavar y secar una placa de grafito de ánodo de la batería usada de fosfato de hierro y litio, añadir el polvo de grafito obtenido a una solución ácida mezclada, agitar y hacer reaccionar durante 5 horas a 10 horas para obtener una solución mezclada B; en la que la solución ácida mezclada es una solución mezclada de ácido clorhídrico y ácido nítrico, y la relación entre la masa del polvo de grafito y el volumen de la solución ácida mezclada es de (100 a 300) g: 1 L; y

a continuación, añadir un oxidante en la solución mezclada B, y calentar hasta que se complete la reacción, añadiendo después un reductor para una reacción de reducción, y obteniendo un polvo de grafito modificado C después de calentar y conservar el calor;

(3) preparar un precursor: dispersar el polvo A de fosfato de hierro y litio y el polvo de grafito modificado C en agua desionizada, introducir una sal férrica soluble, PEG, un fosfato soluble y gelatina, mezclar uniformemente, añadir a continuación una sal de litio y secar para obtener un gel precursor D; en el que una proporción de masa del polvo A de fosfato de hierro y litio con respecto al polvo de grafito modificado C y la gelatina es 1: (0,1 a 0,5): (0,01 a 0,5); y

(4) preparar un material de cátodo de fosfato de hierro y litio regenerado: calcinar el gel precursor D a 600°C a 800°C en atmósfera inerte durante 5 horas a 10 horas, lavar y secar para obtener el material de cátodo de fosfato de hierro y litio regenerado.

- 5 En el método para reciclar la batería usada de fosfato de hierro y litio según la presente invención, se toma el fosfato de hierro y litio usada contenido en la placa catódica como cuerpo principal, se utiliza una fuente de litio, una fuente férrica y una fuente de fósforo para suplementar litio al material catódico para su reparación y, mientras tanto, se reconstruye una nueva capa de revestimiento de fosfato de hierro y litio que contiene una estructura reticulada
- 10 de capa de carbono en una superficie del material catódico para realizar la regeneración del fosfato de hierro y litio. La capa de revestimiento construida puede acelerar eficazmente la rápida transmisión de iones de litio y, mientras tanto, puede aliviar el daño estructural del fosfato de hierro y litio regenerado en el proceso de carga y descarga hasta cierto punto, de modo que el material regenerado tiene una capacidad de carga y descarga y una estabilidad
- 15 comparables a las de un material de cátodo de fosfato de hierro y litio recién fabricado. En segundo lugar, el material de grafito de la placa del ánodo se utiliza como matriz, y el material de grafito tiene más defectos diminutos porque el material de grafito sufre una interpenetración múltiple de iones de litio durante el proceso de carga de la batería. Después de utilizar el método de oxidación-reducción química para procesar y tratar el material de grafito, la capa
- 20 microscópica de carbono genera fenómenos obvios de expansión y diferenciación, y el material de grafito modificado obtenido tiene una excelente estructura reticulada porosa. La gelatina se utiliza como agente reticulante para combinar completamente el material de grafito modificado y las materias primas fosfato de hierro y litio de cada capa de revestimiento (la gelatina también puede formar una estructura de red de carbono reticulado después de la
- 25 carbonización), y se hace coincidir un tensioactivo específico PEG (polietilenglicol), de modo que el material precursor se encuentre en un estado de gel relativamente disperso antes de la calcinación, y no pueda precipitarse al fondo, el material regenerado finalmente preparado tenga alta dispersabilidad y forma uniforme, y el material activo de fosfato de hierro y litio contenido no pueda aglomerarse o no pueda ser suplementado con litio, y el rendimiento
- 30 electroquímico sea mucho mejor que el de un material de fosfato de hierro y litio dopado preparado adoptando otras fuentes de carbono. Utilizando el método, el material de cátodo y el material de ánodo en la batería usada de litio hierro fosfato se pueden utilizar simultáneamente, de modo que la tasa de utilización de materias primas es alta, el rendimiento de costes es alto, y el material regenerado obtenido tiene un excelente rendimiento, que es
- 35 muy adecuado para el reciclaje de grandes cantidades de baterías usada de litio hierro fosfato. Además, el contenido de material de carbono en el material reciclado es relativamente bajo,

por lo que el material regenerado de cátodo de litio hierro fosfato/C preparado tiene una alta capacidad unitaria y una gran perspectiva de aplicación.

Preferiblemente, en el paso (1), la placa catódica se lava con un disolvente orgánico.

5

Preferiblemente, el disolvente orgánico es al menos uno seleccionado del grupo formado por etanol, metanol y NMP.

Preferiblemente, en el paso (1), una condición de la eliminación de impurezas por calentamiento es: calentar la placa catódica lavada a 100°C a 200°C en una atmósfera inerte y mantener la temperatura durante 1 hora a 2 horas.

En el proceso de reciclado, el material catódico de fosfato de hierro y litio de la pila usada no sólo contiene impurezas del interior de la pila, como electrolito, aglutinante de la placa del electrodo, sino que también introduce otros tipos de sustancias, como agente separador, detergente, etc. Por lo tanto, es necesario lavar con un disolvente orgánico y calcinar a baja temperatura para eliminar las impurezas.

Preferiblemente, en el paso (2), una concentración de ácido clorhídrico en la solución mezclada es de 6 mol/L a 8 mol/L, y una concentración de ácido nítrico es de 1 mol/L a 2 mol/L.

A diferencia del grafito convencional o del grafeno reducido preparado por el método HUMMER simple, el espaciado entre capas de grafito de ánodo en la batería de litio hierro fosfato después de decenas de miles de desintercalaciones de litio suele ser grande. La oxidación con disolvente mediante la solución mixta de ácido clorhídrico y ácido nítrico con una concentración elevada puede aumentar aún más el espaciado entre capas entre las capas de grafito, de modo que el fosfato de hierro y litio puede insertarse eficazmente entre las capas para formar posteriormente un material compuesto con una estructura tridimensional, y las impurezas de polímeros orgánicos contenidas en el grafito también pueden eliminarse eficazmente. Mientras tanto, el inventor descubrió que cuando un grado de oxidación del disolvente es demasiado grande, la capa de grafito se gelatinizará seriamente, lo que reducirá un grado de modificación del método de oxidación-reducción posterior. Además, no es propicio para la dispersión completa del fosfato de hierro y litio en el proceso posterior de preparación del precursor mediante la mezcla con la gelatina, y el rendimiento del producto final no es ideal.

Preferiblemente, en el paso (2), el oxidante es al menos uno seleccionado del grupo formado por hipoclorito sódico e hipoclorito potásico, y el reductor es peróxido de hidrógeno.

5 Preferiblemente, en el paso (2), una condición del calentamiento y conservación del calor es: calentar el reactivo a 450°C a 600°C en una atmósfera inerte y mantener la temperatura de 1 hora a 3 horas.

Preferiblemente, en el paso (3), la sal férrica soluble comprende al menos una seleccionada del grupo que consiste en sulfato férrico, nitrato férrico y cloruro férrico.

10

Preferiblemente, en el paso (3), el fosfato soluble es dihidrogenofosfato de amonio.

Preferiblemente, en el paso (3), la sal de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en carbonato de litio, oxalato de litio, acetato de litio y bromuro de litio.

15

Preferiblemente, una relación molar de Fe^{3+} en la sal férrica soluble, PO_4^{3-} en el fosfato soluble y Li^+ en la sal de litio es de (0,8 a 1): (0,8 a 1): (1 a 1,2).

20 Más preferiblemente, una relación molar de Fe^{3+} en la sal férrica soluble, PO_4^{3-} en el fosfato soluble y Li^+ en la sal de litio es 1: 1: 1,2.

Más preferiblemente, una relación molar de Li^+ en la sal de litio con respecto al fosfato de hierro y litio en polvo A es de (0,05 a 0,1): 1.

25 En el proceso de la presente invención, sobre la base del polvo A de fosfato de hierro y litio original, es necesario regenerar una nueva capa compuesta de recubrimiento de fosfato de hierro y litio sobre una capa superficial del polvo A de fosfato de hierro y litio, y mientras tanto, también es necesario complementar adecuadamente el litio para parte del polvo A de fosfato de hierro y litio original que carece de litio. El inventor ha confirmado mediante experimentos
30 que el efecto de suplemento de litio del fosfato de hierro y litio en el producto final es el mejor cuando las materias primas se mezclan con la proporción anterior, y los ingredientes activos de fosfato de hierro y litio nuevos y antiguos tienen el mejor rendimiento.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un material de cátodo de hierro litio
35 fosfato/C regenerado preparado por el método para reciclar la batería usada de fosfato de hierro y litio.

Según el método de reciclado de la presente invención, el material de cátodo y el material de ánodo de carbono de la batería usada se reprocesan al mismo tiempo, y el material de cátodo de hierro litio fosfato/C regenerado preparado tiene una excelente estabilidad de ciclo y una alta capacidad de carga y descarga mediante un proceso de recubrimiento adecuado. La semibatería de iones de litio preparada utilizando el material de cátodo tiene una capacidad de descarga específica de 140 mAh/g después de 200 ciclos a un factor multiplicador de 0,5 C, y tiene una alta eficiencia de coulombio, que puede ser completamente comparable a un material de cátodo de fosfato de hierro y litio de nueva fabricación.

La presente invención tiene los siguientes efectos beneficiosos. La presente invención proporciona el método para reciclar la batería usada de fosfato de hierro y litio, que toma el fosfato de hierro y litio contenido en la placa de cátodo de la batería usada de fosfato de hierro y litio como cuerpo principal, utiliza una fuente de litio, una fuente férrica y una fuente de fósforo para suplementar litio al material de cátodo para reparar, y mientras tanto, reconstruye una nueva capa de revestimiento de fosfato de hierro y litio que contiene una estructura reticulada de capa de carbono en una superficie del material de cátodo para realizar la regeneración del fosfato de hierro y litio. La capa de revestimiento construida comprende el material de grafito de la placa de ánodo de fosfato de hierro y litio residual, y la gelatina y el PEG se emparejan para utilizarse como precursores para preparar el material de grafito modificado, de modo que el material de grafito modificado tiene una excelente estructura reticulada porosa, que permite que el material regenerado finalmente preparado tenga una alta dispersabilidad y una forma uniforme. El material activo de fosfato de hierro y litio contenido no puede aglomerarse ni suplementarse con litio, y el rendimiento electroquímico es mucho mejor que el de un material de fosfato de hierro y litio dopado preparado adoptando otras fuentes de carbono. En el método, el material del cátodo y el material del ánodo de la batería usada de litio hierro fosfato se utilizan simultáneamente, de modo que la tasa de utilización de la materia prima es alta, el rendimiento de costes es alto y el material regenerado obtenido tiene un rendimiento excelente, lo que resulta muy adecuado para reciclar grandes cantidades de baterías usada de litio hierro fosfato. Además, el contenido de material de carbono en el material reciclado es relativamente bajo, por lo que el material regenerado de cátodo de litio hierro fosfato/C preparado tiene una alta capacidad unitaria y una gran perspectiva de aplicación. La presente invención también proporciona el material de cátodo de fosfato/C hierro litio regenerado preparado por el método de reciclado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Con el fin de explicar mejor los objetos, soluciones técnicas y ventajas de la presente invención, la presente invención se explicará con más detalle con referencia a realizaciones específicas y ejemplos comparativos, con el objetivo de comprender el contenido de la presente invención en detalle, pero sin limitar la presente invención. Todas las demás realizaciones obtenidas por quienes tengan conocimientos ordinarios en la materia sin pagar trabajo creativo pertenecen al ámbito de protección de la presente invención. A menos que se especifique lo contrario, los reactivos experimentales, materias primas e instrumentos diseñados en las realizaciones y ejemplos comparativos de la presente invención son todos reactivos, materias primas e instrumentos comunes de uso común, especialmente la batería usada de fosfato de hierro y litio utilizada. El material del cátodo y el material de grafito del ánodo de la batería son materias primas adquiridas de forma convencional, y también se pueden utilizar materias primas recicladas de fabricación propia.

Ejemplo 1

Un método para reciclar una batería usada de litio hierro fosfato según un ejemplo de la presente invención comprendía los siguientes pasos de:

(1) preprocesamiento de un material de cátodo: lavar una placa de cátodo de la batería usada de fosfato de hierro y litio utilizando una solución mixta de etanol y NMP (relación de volumen de 1: 1), calentar a 150°C en una atmósfera de argón de manera sellada, preservar el calor durante 2 horas, eliminar las impurezas y tamizar para obtener un polvo A de fosfato de hierro y litio;

(2) preprocesamiento de un material de ánodo: después de lavar con etanol y secar una placa de grafito de ánodo de la batería usada de fosfato de hierro y litio, añadir el polvo de grafito obtenido a una solución ácida mezclada, agitar y hacer reaccionar durante 8 horas para obtener una solución ácida mezclada B; en la que la solución ácida mezclada era una solución mezclada de ácido clorhídrico (6 mol/L) y ácido nítrico (2 mol/L), y la relación entre la masa del polvo de grafito y el volumen de la solución ácida mezclada era de 200 g: 1 L; y

a continuación, la adición de un oxidante hipoclorito de sodio en la solución mezclada B, y el calentamiento hasta que se complete la reacción, a continuación, la adición de un reductor peróxido de hidrógeno para una reacción de reducción (una relación de masa del polvo de grafito al oxidante al peróxido de hidrógeno fue de 1:0,5: 1), y la obtención de un polvo de

grafito modificado C después de calentar y preservar el calor durante 2 horas a 500°C bajo una atmósfera de argón;

(3) preparar un precursor: dispersar el polvo A de fosfato de hierro y litio y el polvo de grafito modificado C en agua desionizada, introducir una sal férrica soluble cloruro férrico, PEG, un fosfato soluble dihidrogenofosfato de amonio y gelatina, mezclar uniformemente, añadir a continuación una sal de litio carbonato de litio, y secar para obtener un gel precursor D; en el que una relación de masa del polvo A de fosfato de hierro y litio con respecto al polvo de grafito modificado C y la gelatina era de 1: 0.2: 0,04; una relación molar de Li^+ en la sal de litio y el polvo A de fosfato de hierro y litio era de 0,1: 1; y una relación molar de Fe^{3+} en la sal férrica soluble, PO_4^{3-} en el fosfato soluble y Li^+ en la sal de litio era de 1: 1,1: 1,2; y

(4) preparación de un material de cátodo de fosfato de hierro y litio regenerado: calcinación del gel precursor D a 700 °C en atmósfera de argón durante 8 horas, lavado y secado para obtener el material de cátodo de fosfato de hierro y litio regenerado.

Ejemplo 2

Un método para reciclar una batería usada de litio hierro fosfato según un ejemplo de la presente invención comprendía los siguientes pasos de:

(1) preprocesamiento de un material de cátodo: lavar una placa de cátodo de la batería usada de fosfato de hierro y litio utilizando una solución mezclada de etanol y NMP (relación de volumen de 1: 1), calentar a 200°C en una atmósfera de argón de manera sellada, preservar el calor durante 1,5 horas, eliminar las impurezas y tamizar para obtener un polvo A de fosfato de hierro y litio;

(2) preprocesamiento de un material de ánodo: después de lavar con etanol y secar una placa de grafito de ánodo de la batería usada de fosfato de hierro y litio, añadir el polvo de grafito obtenido a una solución ácida mezclada, agitar y hacer reaccionar durante 8 horas para obtener una solución ácida mezclada B; en la que la solución ácida mezclada era una solución mezclada de ácido clorhídrico (6 mol/L) y ácido nítrico (2 mol/L), y la relación entre la masa del polvo de grafito y el volumen de la solución ácida mezclada era de 200 g: 1 L; y

a continuación, la adición de un oxidante hipoclorito de potasio en la solución mezclada B, y el calentamiento hasta que se complete la reacción, a continuación, la adición de un reductor

peróxido de hidrógeno para una reacción de reducción (una relación de masa del polvo de grafito al oxidante al peróxido de hidrógeno fue de 1:0,5: 1), y la obtención de un polvo de grafito modificado C después de calentar y preservar el calor durante 2 horas a 500°C bajo una atmósfera de argón;

5

(3) preparar un precursor: dispersar el polvo A de fosfato de hierro y litio y el polvo de grafito modificado C en agua desionizada, introducir una sal férrica soluble nitrato férrico, PEG, un fosfato soluble dihidrogenofosfato de amonio y gelatina, mezclar uniformemente, añadir a continuación una sal de litio acetato de litio y secar para obtener un gel precursor D; en el que una proporción en masa del polvo A de fosfato de hierro y litio con respecto al polvo de grafito modificado C y la gelatina era de 1: 0.2: 0,04; una relación molar de Li^+ en la sal de litio y en el polvo A de fosfato de hierro y litio era de 0,1: 1; y una relación molar de Fe^{3+} en la sal férrica soluble, PO_4^{3-} en el fosfato soluble y Li^+ en la sal de litio era de 1: 1,1: 1,2; y

10

15

(4) preparación de un material de cátodo de fosfato de hierro y litio regenerado: calcinación del gel precursor D a 650 °C en atmósfera de argón durante 10 horas, lavado y secado para obtener el material de cátodo de fosfato/C de hierro y litio regenerado.

Ejemplo 3

20

Un método para reciclar una batería usada de litio hierro fosfato según un ejemplo de la presente invención comprendía los siguientes pasos de:

(1) preprocesamiento de un material de cátodo: lavar una placa de cátodo de la batería usada de fosfato de hierro y litio utilizando una solución mixta de etanol y NMP (relación de volumen de 1: 1), calentar a 150°C en una atmósfera de argón de manera sellada, preservar el calor durante 2 horas, eliminar las impurezas y tamizar para obtener un polvo A de fosfato de hierro y litio;

25

(2) preprocesamiento de un material de ánodo: después de lavar con etanol y secar una placa de grafito de ánodo de la batería usada de fosfato de hierro y litio, añadir el polvo de grafito obtenido a una solución ácida mezclada, agitar y hacer reaccionar durante 8 horas para obtener una solución ácida mezclada B; en la que la solución ácida mezclada era una solución mezclada de ácido clorhídrico (8 mol/L) y ácido nítrico (1 mol/L), y la relación entre la masa del polvo de grafito y el volumen de la solución ácida mezclada era de 300 g: 1 L; y

30

35

a continuación, la adición de un oxidante hipoclorito de sodio en la solución mezclada B, y el calentamiento hasta que se complete la reacción, a continuación, la adición de un reductor peróxido de hidrógeno para una reacción de reducción (una relación de masa del polvo de grafito al oxidante al peróxido de hidrógeno fue de 1:0,5: 1), y la obtención de un polvo de grafito modificado C después de calentar y preservar el calor durante 2 horas a 500°C bajo una atmósfera de argón;

(3) preparar un precursor: dispersar el polvo A de fosfato de hierro y litio y el polvo de grafito modificado C en agua desionizada, introducir una sal férrica soluble nitrato férrico, PEG, un fosfato soluble dihidrogenofosfato de amonio y gelatina, mezclar uniformemente, añadir a continuación una sal de litio carbonato de litio, y secar para obtener un gel precursor D; en el que una relación de masa del polvo A de fosfato de hierro y litio con respecto al polvo de grafito modificado C y la gelatina era de 1: 0,2: 0,04; una relación molar de Li^+ en la sal de litio y el polvo A de fosfato de hierro y litio era de 0,1: 1; y una relación molar de Fe^{3+} en la sal férrica soluble, PO_4^{3-} en el fosfato soluble y Li^+ en la sal de litio era de 1: 1,1: 1,2; y

(4) preparar un material de cátodo de fosfato/C de hierro y litio regenerado: calcinar el gel precursor D a 750°C en atmósfera de argón durante 6 horas, lavar y secar para obtener el material de cátodo de fosfato/C de hierro y litio regenerado.

Ejemplo 4

La única diferencia entre este ejemplo comparativo y el Ejemplo 1 era que la proporción de masa del polvo A de fosfato de hierro y litio con respecto al polvo de grafito modificado C y la gelatina en el paso (3) era de 1: 0,5: 0,05.

Ejemplo 5

La única diferencia entre este ejemplo comparativo y el Ejemplo 1 era que la proporción de masa del polvo A de fosfato de hierro y litio con respecto al polvo de grafito modificado C y la gelatina en el paso (3) era de 1: 0,1: 0,01.

Ejemplo comparativo 1

La única diferencia entre este ejemplo comparativo y el Ejemplo 1 era que la sal férrica soluble, el fosfato soluble y la sal de litio no se introducían en el paso (3).

Ejemplo comparativo 2

La única diferencia entre este ejemplo comparativo y el Ejemplo 1 fue que el polvo de grafito modificado C en el paso (3) se sustituyó por grafito disponible comercialmente.

Ejemplo comparativo 3

La única diferencia entre este ejemplo comparativo y el Ejemplo 1 fue que el polvo de grafito modificado C en el paso (3) se sustituyó por grafeno autopreparado mediante el método HUMMER.

Los pasos específicos del método HUMMER eran los siguientes adición de 5 g de grafito en polvo, 1 g de nitrato sódico y 6 g de permanganato potásico en una cantidad adecuada (unos 200 mL) de una solución mezclada de solución de ácido sulfúrico concentrado de alta concentración y solución de ácido fosfórico a 0°C en un baño de hielo, agitación y mezcla, adición de 6 g de permanganato potásico de nuevo, calentamiento a una temperatura normal, reacción durante 12 horas, añadir una cantidad adecuada de peróxido de hidrógeno para reaccionar completamente, secar el producto resultante hasta que sea viscoso, dispersar una parte del producto viscoso en agua, añadir una cantidad adecuada de hidrato de hidracina en condiciones ultrasónicas, reaccionar durante 24 horas completamente, lavar el producto obtenido con etanol y agua, y secar para obtener el grafeno autopreparado.

Ejemplo comparativo 4

La única diferencia entre este ejemplo comparativo y el Ejemplo 1 era que en el paso (2), el polvo de grafito se añadía a la solución ácida mixta y se agitaba para reaccionar durante 15 horas para obtener la solución mixta B; y una relación de una masa del polvo de grafito a un volumen de la solución ácida mixta era de 50 g: 1 L.

Ejemplo comparativo 5

La única diferencia entre este ejemplo comparativo y el Ejemplo 1 era que la gelatina en el paso (3) se sustituía por glucosa.

Ejemplo comparativo 6

La única diferencia entre este ejemplo comparativo y el Ejemplo 1 era que la gelatina en el paso (3) se sustituía por sacarosa.

5 Ejemplo comparativo 7

La única diferencia entre este ejemplo comparativo y el Ejemplo 1 fue que el PEG en el paso (3) se sustituyó por CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio).

10 Ejemplo comparativo 8

La única diferencia entre este ejemplo comparativo y el Ejemplo 1 fue que la proporción de masa del polvo A de fosfato de hierro y litio con respecto al polvo de grafito modificado C y la gelatina en el paso (3) fue de 1: 0,2: 0,005.

15 Ejemplo comparativo 9

La única diferencia entre este ejemplo comparativo y el Ejemplo 1 era que la proporción de masa del polvo A de fosfato de hierro y litio con respecto al polvo de grafito modificado C y la gelatina en el paso (3) era de 1: 0,1: 0,1.

Efecto Ejemplo 1

Con el fin de verificar el rendimiento de los materiales de cátodo de fosfato/C de hierro y litio regenerados preparados por el método para reciclar la batería usada de fosfato de hierro y litio según la presente invención, los productos de cada ejemplo y ejemplo comparativo se prepararon en medias baterías de iones de litio para la prueba de rendimiento, en la que las medias baterías de iones de litio se ensamblaron utilizando placas de litio metálicas como electrodos de ánodo y electrolito comercial. La prueba se llevó a cabo a un voltaje de trabajo de 2,5 V a 4,3 V. Cada grupo de baterías ensambladas se sometió a pruebas de ciclo largo durante 200 ciclos con un factor multiplicador de 0,5 C, y los resultados se mostraron en la Tabla 1.

Cuadro 1

Rendimiento	Capacidad específica de	Capacidad específica de
-------------	-------------------------	-------------------------

comprobado	descarga inicial a (mAh/g)	descarga tras 200 ciclos (mAh/g)
Ejemplo 1	152.5	142.7
Ejemplo 2	150.1	139
Ejemplo 3	155.6	140.5
Ejemplo 4	143	136.1
Ejemplo 5	158.4	137
Ejemplo comparativo 1	121.5	98.6
Ejemplo comparativo 2	154.7	126
Ejemplo comparativo 3	153.9	131
Ejemplo comparativo 4	145.3	118.4
Ejemplo comparativo 5	148	115.9
Ejemplo comparativo 6	150.5	106
Ejemplo comparativo 7	146.7	121.8
Ejemplo comparativo 8	156	125.5
Ejemplo comparativo 9	141.2	113.7

Como puede observarse en la Tabla 1, la capacidad inicial de todo el material de cátodo de fosfato /C de hierro y litio regenerado preparado por el método para reciclar la batería usada de fosfato de hierro y litio según la presente invención es alta, y la capacidad de descarga específica se sigue manteniendo por encima de 135 mAh/g después de 200 ciclos a un factor multiplicador bajo de 0,5 C. Después del cálculo, las tasas de retención de la capacidad de los Ejemplos 1 a 5 son 93,57%, 92,6%, 90,29%, 95,17% y 86,48% respectivamente. Por el contrario, las capacidades específicas de descarga de ciclo largo o los índices de retención de la capacidad de los productos de los ejemplos comparativos son difíciles de alcanzar, y los productos del ejemplo comparativo 1 preparados sin construir una nueva capa de fosfato de hierro y litio y sin suplementar con litio la capa original de fosfato de hierro y litio tienen una

capacidad específica de descarga inicial o un índice de retención de la capacidad bajos. Sin embargo, en los Ejemplos comparativos 2 y 3, el grafito comercial o el grafeno que son comunes en la técnica anterior se utilizan como las capas de grafito en el proceso, ya que el espaciado entre las capas entre el grafito comercial y el grafeno es pequeño, es difícil conseguir un efecto ideal de carga de fosfato de hierro y litio, y la estabilidad del ciclo no es tan buena como la del producto del Ejemplo 1. El grado de acidificación y oxidación del polvo de grafito en el producto del ejemplo comparativo 4 es demasiado alto, por lo que se destruye en cierta medida la estructura entre capas del polvo de grafito. Las partículas originales de fosfato de hierro y litio de la batería usada son difíciles de cargar uniformemente en la superficie de la capa de grafito, y el fosfato de hierro y litio recién generado no puede dispersarse uniformemente, por lo que la estabilidad de ciclo del producto no es alta. Una fuente de carbono amorfo y un tensioactivo utilizados en los métodos de proceso de los Ejemplos comparativos 5 a 7 no son los tipos preferidos de la presente invención. En comparación con la gelatina, la fuente de carbono soluble es difícil de formar un buen sistema de dispersión en gel en el proceso de preparación del precursor, y el producto presenta desniveles evidentes en el proceso de sinterización posterior. Incluso si se utiliza la gelatina como fuente de carbono amorfo que coincide con la capa de grafito, la selección de otros tipos de tensioactivos también provocará la dificultad de alcanzar el grado ideal de uniformidad de cada componente, por lo que la capacidad de descarga específica y la estabilidad de ciclo del producto no son elevadas. La proporción entre el polvo de grafito y el carbono amorfo en los Ejemplos comparativos 8 y 9 es inadecuada, y las capacidades específicas de descarga o las estabilidades de ciclo de los productos no son tan buenas como las de los Ejemplos 1, 4 y 5.

Efecto Ejemplo 2

Se utilizó el mismo método que en el Ejemplo de Efecto 1. Al probar el rendimiento electroquímico, cada producto se sometió primero a 20 ciclos a una tasa de factor multiplicador de 0,5 C, después a 200 ciclos a un factor multiplicador de 1C y, por último, se redujo de nuevo a un factor multiplicador de 0,5 C. Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 2.

Cuadro 2

Rendimiento comprobado	Capacidad específica de descarga inicial a 0,5 C (mAh/g)	Capacidad específica de descarga a 1 C (mAh/g)	Capacidad específica de descarga tras volver a 0,5 C (mAh/g)
------------------------	--	--	--

Ejemplo 1	150.6	132.5	139.5
Ejemplo 2	151.3	126.1	137
Ejemplo 3	157.2	128	135.8
Ejemplo 4	139.5	118.5	129.5
Ejemplo 5	152.6	119.6	126
Ejemplo comparativo 1	125.4	76.8	92.2
Ejemplo comparativo 2	150	115	124
Ejemplo comparativo 3	152.7	120.7	125.7
Ejemplo comparativo 4	148.1	108.5	120.5
Ejemplo comparativo 5	145.2	105.2	116.7
Ejemplo comparativo 6	151	96.5	109
Ejemplo comparativo 7	148.9	115.9	122.6
Ejemplo comparativo 8	152.5	104.6	119.2
Ejemplo comparativo 9	145.7	98.5	108

De la Tabla 2 se desprende que el material de cátodo de fosfato de hierro y litio regenerado preparado por el método de reciclado de la batería usada de fosfato de hierro y litio según la presente invención también tiene un rendimiento de tasa ideal, y aún puede mantener una capacidad de descarga específica superior a 115 mAh/g a un factor de multiplicación de 1 C. Al mismo tiempo, la capacidad del producto que vuelve al ciclo de factor multiplicador después de un ciclo de factor multiplicador alto es equivalente a la del ciclo de factor multiplicador bajo en la Tabla 1, lo que indica que el producto tiene una alta estabilidad estructural y no se destruirá por un ciclo de factor multiplicador alto.

Por último, cabe señalar que las realizaciones anteriores se utilizan simplemente para ilustrar las soluciones técnicas de la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la protección de la presente invención. Aunque la presente invención se ha descrito en detalle

con referencia a las realizaciones preferidas, los expertos en la materia deben entender que las soluciones técnicas de la presente invención pueden modificarse o sustituirse de forma equivalente sin apartarse de la esencia y el alcance de las soluciones técnicas de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para reciclar una batería usada de litio hierro fosfato, que comprende los siguientes pasos de:

5

(1) preprocesamiento de un material de cátodo: someter una placa de cátodo de la batería usada de fosfato de hierro y litio a lavado, eliminación de impurezas por calentamiento y tamizado para obtener un polvo A de fosfato de hierro y litio;

10

(2) preprocesado de un material anódico: tras lavar y secar una placa de grafito anódica de la batería usada de fosfato de hierro y litio, añadir el polvo de grafito obtenido a una solución ácida mezclada, agitar y hacer reaccionar durante 5 horas a 10 horas para obtener una solución ácida mezclada B; en la que la solución ácida mezclada es una solución mezclada de ácido clorhídrico y ácido nítrico, y la relación entre la masa del polvo de grafito y el volumen de la solución ácida mezclada es de (100 a 300) g: 1 L; y

15

a continuación, añadir un oxidante en la solución mezclada B, y calentar hasta que se complete la reacción, añadiendo después un reductor para una reacción de reducción, y obteniendo un polvo de grafito modificado C después de calentar y conservar el calor;

20

(3) preparar un precursor: dispersar el polvo A de fosfato de hierro y litio y el polvo de grafito modificado C en agua desionizada, introducir una sal férrica soluble, PEG, un fosfato soluble y gelatina, mezclar uniformemente, añadir a continuación una sal de litio y secar para obtener un gel precursor D; en el que una proporción de masa del polvo A de fosfato de hierro y litio con respecto al polvo de grafito modificado C y la gelatina es 1: (0,1 a 0,5): (0,01 a 0,5); y

25

(4) preparar un material de cátodo de fosfato de hierro y litio regenerado: calcinar el gel precursor D a 600°C a 800°C en atmósfera inerte durante 5 horas a 10 horas, lavar y secar para obtener el material de cátodo de fosfato de hierro y litio regenerado.

30

2. El método para reciclar la batería usada de litio hierro fosfato según la reivindicación 1, en el que en el paso (1), la placa catódica se lava con un disolvente orgánico; y

preferiblemente, el disolvente orgánico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en etanol, metanol y NMP.

35

3. El método para reciclar la batería usada de litio hierro fosfato según la reivindicación 1, en el que en el paso (1), la eliminación de impurezas por calentamiento consiste en calentar la placa de cátodo lavada a 100°C a 200°C en una atmósfera inerte y mantener la temperatura durante 1 hora a 2 horas.

5

4. El método para reciclar la batería usada de fosfato de hierro y litio según la reivindicación 1, en el que en el paso (2), una concentración del ácido clorhídrico en la solución mezclada es de 6 mol/L a 8 mol/L, y una concentración del ácido nítrico es de 1 mol/L a 2 mol/L.

10 5. El método para reciclar la batería usada de fosfato de hierro y litio según la reivindicación 1, en el que en el paso (2), el oxidante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hipoclorito de sodio e hipoclorito de potasio, y el reductor es peróxido de hidrógeno.

15 6. El método para reciclar la batería usada de fosfato de hierro y litio según la reivindicación 1, en el que en el paso (2), el calentamiento y la conservación del calor consiste en calentar el reactivo de 450°C a 600°C en una atmósfera inerte y mantener la temperatura de 1 hora a 3 horas.

20 7. El método para reciclar la batería usada de fosfato de hierro y litio según la reivindicación 1, en el que en el paso (3), la sal férrica soluble comprende al menos una seleccionada del grupo que consiste en sulfato férrico, nitrato férrico y cloruro férrico; el fosfato soluble es fosfato dihidrógeno de amonio; y la sal de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en carbonato de litio, oxalato de litio, acetato de litio y bromuro de litio.

25 8. El método para reciclar la pila usada de fosfato de hierro y litio según la reivindicación 7, en el que una relación molar de Fe^{3+} en la sal férrica soluble, PO_4^{3-} en el fosfato soluble y Li^+ en la sal de litio es (0,8 a 1): (0,8 a 1): (1 a 1,2).

30 9. El método para reciclar la batería usada de fosfato de hierro y litio según la reivindicación 8, en el que una relación molar de Li^+ en la sal de litio y el polvo A de fosfato de hierro y litio es de (0,05 a 0,1): 1.

10. Un material de cátodo de litio hierro fosfato/C regenerado preparado por el método para reciclar la batería usada de litio hierro fosfato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.