

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 021 932**

51 Int. Cl.:

C01B 32/20 (2007.01)

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2021** **PCT/CN2021/090331**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.12.2021** **WO21244189**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2021** **E 21818444 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2025** **EP 4151593**

54 Título: **Método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en batería de energía**

30 Prioridad:

01.06.2020 CN 202010485582

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.05.2025

73 Titular/es:

GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%)
No. 6 Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui District
Foshan, Guangdong 528137, CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%) y
HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD. (33.33%)

72 Inventor/es:

YU, HAIJUN;
PENG, TING;
XIE, YINGHAO;
ZHANG, XUEMEI;
YANG, YUNGUANG y
WANG, YINGNAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 021 932 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en batería de energía

5 **Campo**

La descripción se refiere al campo del grafito de las baterías y, en particular, se refiere a un método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en una batería de energía.

10 **Antecedentes**

Impulsadas por las políticas, la nueva industria energética está en auge. Al mismo tiempo, el número de baterías de energía retiradas ha aumentado año tras año. Las baterías de energía instaladas previamente han entrado o entrarán en el periodo de retirada de 2018 a 2025. Según el hecho de que se estima que la vida útil de la batería es de 8 años para un vehículo eléctrico de pasajeros y de 5 años para un vehículo eléctrico comercial, se estima que las baterías de energía retiradas alcanzarán 32,94 GWh en 2022, y se espera que la escala de mercado alcance 11 mil millones de yuanes en 2020 y 38 mil millones de yuanes en 2025. Por lo tanto, reciclar las baterías de energía retiradas tiene beneficios económicos y valor social extremadamente altos.

En los últimos años, el pico de descarte de baterías de litio ha llevado a un gran número de baterías usadas. Ante tal enorme cantidad de grafito en las baterías usadas, si se usa a ciegas el vertedero o la incineración a alta temperatura, aunque el dilema inmediato puede resolverse preliminarmente, a largo plazo, tales enfoques no solo exacerban la contaminación por polvo en la atmósfera y el efecto invernadero, sino que también afectan al desarrollo sostenible de la industria del grafito. Las tecnologías de reciclaje y tratamiento inocuo de las baterías usadas se han convertido en el foco de atención.

El método tradicional para recuperar y regenerar grafito usa acetato de celulosa como modificador de superficie para recubrimiento, y realiza la modificación de superficie en una atmósfera de nitrógeno a 300-900°C, tal como el método descrito en "Método para recuperar y restaurar el grafito del material del ánodo de batería de iones de litio usada" (CN101710632A). Sin embargo, dicho método de recuperación tradicional no puede eliminar eficazmente las impurezas metálicas y las impurezas orgánicas en el material del ánodo de grafito, y el grafito recuperado tiene un bajo grado de grafitización, rendimiento eléctrico e inestabilidad pobres, y la tecnología está atrasada. Además, aunque el tratamiento de lixiviación anterior existente para la purificación de metales puede recuperar eficazmente los metales, es difícil asegurar la pureza del grafito. Especialmente, cuando se realiza la reparación de la red en materiales de grafito residuales, se introducirán impurezas en la red de grafito y es difícil garantizar su pureza.

Chunwei Liu et al. discuten el estado de la técnica sobre el reciclaje de LIB gastadas con énfasis en la recuperación de litio. Además de entender los mecanismos subyacentes y las características fisicoquímicas de varios métodos de reciclaje, también se evalúa la posibilidad de realización industrial de cada método. Las etapas de procesamiento complejas limitan la implementación industrial de métodos principales en hidrometalurgia, que normalmente recuperan litio en la última etapa, dando como resultado una pobre eficiencia de recuperación de litio. El enfoque principal en pirometalurgia se puede aumentar de escala fácilmente pero se pierde litio en la fase de escoria. Por lo tanto, se recomiendan los métodos de reciclaje suave (producción más limpia) para un futuro estudio ya que aprovechan las ventajas de la pirometalurgia e hidrometalurgia tradicionales, y podrían disminuir la temperatura de tratamiento así como el uso ácido/alcalino.

El documento CN111072023A describe un método para recuperar grafito de una batería de iones de litio desechada, que comprende las siguientes etapas: llevar a cabo una lixiviación alcalina y lixiviación ácida en residuos de batería totales de iones de litio triturados mecánicamente para obtener un producto bruto de grafito y un filtrado que contiene metales Co, Fe, Ni y Mn; tamizar el producto bruto de grafito, y eliminar las partículas grandes de Cu generadas en la trituración mecánica de la batería de iones de litio usada, un limitador residual después del cribado y las partículas grandes de Al sin reaccionar, para obtener grafito de purificación primaria; llevar a cabo un tratamiento de lixiviación ácida secundario en el grafito de purificación primaria para eliminar las impurezas metálicas de Fe y Cu en partículas pequeñas en el grafito; agitar y lavar el producto de reacción para que sea neutro, realizar filtración por succión y secado para obtener grafito de purificación secundaria, y devolver un filtrado ácido después de filtración por succión a la etapa 3 para su reutilización; y llevar a cabo un tratamiento térmico en el grafito de purificación secundaria obtenido en una atmósfera de aire para eliminar un agente conductor y un aglutinante en el grafito de purificación secundaria para obtener así el grafito con una pureza final relativamente alta.

El documento CN110690519A describe un método de reciclaje de material del electrodo negativo de baterías de iones de litio que comprende las siguientes etapas: desmontar una batería de iones de litio y separar un material del electrodo negativo; cortar el material del electrodo negativo en fragmentos y poner los fragmentos en un horno tubular para calentarlos dos veces para obtener polvo; mezclar el polvo con agua desionizada, realizar un tratamiento de vibración ultrasónica y filtrar y secar la solución sometida a tratamiento de vibración

para obtener polvo residual; y tamizar el polvo restante a través de tamices con diferentes mallas, para obtener partículas de cobre y grafito de alta pureza. El grafito de alta pureza puede someterse posteriormente a un cribado fino, y se obtiene grafito con mejor rendimiento electroquímico.

- 5 El documento CN111204757A describe un método para purificar, reparar y regenerar grafito en una batería de energía retirada, en donde el método comprende las siguientes etapas: descargar, triturar gruesamente, pirolizar, triturar finamente y clasificar secuencialmente la batería de energía retirada para obtener polvo de material de electrodo; mezclar, agitar y filtrar el polvo de material de electrodo y la solución de lixiviación ácida para obtener residuos de filtración; mezclar los residuos de filtración con un líquido purificado ácido, agitar y
10 filtrar para obtener grafito grueso; añadir el grafito grueso al líquido purificado ácido, llevar a cabo reacción hidrotérmica y filtrar para obtener grafito purificado; mezclar y agitar el grafito purificado y una solución de activación, introducir ozono para aireación y filtrar para obtener residuos de filtración; lavar los residuos de filtración con agua, filtrar y secar para obtener grafito activado; añadir tinta activada a un agente de reparación en estado fundido y reparar para obtener un líquido turbio; y llevar a cabo pirólisis por pulverización en el líquido
15 turbio, enfriar y tamizar para obtener el grafito de calidad batería.

Por lo tanto, existe una necesidad urgente de desarrollar un método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en una batería de energía con bajo coste de materias primas y alta eficiencia.

20 Sumario

Un objetivo de la descripción es proporcionar un método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en una batería de energía, que sea bajo en coste de materias primas y alto en eficiencia, y que las baterías ensambladas mediante el material de ánodo de grafito obtenido todavía tengan buen rendimiento
25 electroquímico después de 1600 ciclos, que es superior a productos similares en el mercado.

Con el fin de lograr el objeto anterior, la descripción usa las siguientes soluciones técnicas.

30 En un aspecto de la descripción, se proporciona un método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en una batería de energía que incluye las siguientes etapas:

(1) obtener polvo de material de electrodo, polvo de cobre, polvo de aluminio y polvo de hierro respectivamente sometiendo secuencialmente una batería de energía usada a descarga, trituración gruesa, pirólisis, trituración fina y clasificación;

35 (2) obtener un residuo de filtración A realizando las siguientes operaciones: mezclar el polvo de material de electrodo con un agente de extracción de metales, dejar en reposo, luego lavar con un agente de purificación A, y filtrar; obtener un grafito bruto realizando las siguientes operaciones: mezclar el residuo de filtración A con el agente de extracción de metales, dejar en reposo, luego lavar con un agente de purificación B, y filtrar;

40 (3) obtener un grafito purificado primario sometiendo el grafito bruto a un tratamiento de eliminación de componentes orgánicos, enfriamiento, molienda con bolas y sustitución de ventilación; y

45 (4) reparar la red de grafito introduciendo un gas raro en el grafito purificado primario; en donde en la etapa (2), el agente de purificación A es una solución mezcla de ácido clorhídrico, etanol y acetona, y el agente de purificación B es una solución mezcla de agua desionizada, etanol y acetona;

50 en donde la reparación de la red de grafito en la etapa (4) comprende: introducir un gas raro con un caudal de 5-30 ml/min en 40-80 min, cerrar una válvula de entrada y una válvula de salida, y calentar a una temperatura de 2400°C-2600°C a una velocidad de calentamiento de 10-20°C/min, mantener la temperatura durante 10-30 min, luego calentar a 2600°C-3200°C a una velocidad de calentamiento de 3-10°C/min, y reparar el grafito que tiene redes dañadas en 6-10 h;

55 en donde el tratamiento de eliminación de componentes orgánicos en la etapa (3) comprende poner el grafito bruto en un horno de vacío a una velocidad de calentamiento de 1-5°C/min para calentarlo a 200°C-250°C para el tratamiento de eliminación de componentes orgánicos durante 2-4 h;

60 en donde la sustitución en la etapa (3) comprende introducir un gas de sustitución con un caudal de 5-30 ml/min, y luego calentar a 250°C-450°C a una velocidad de calentamiento de 1-5°C/min para la sustitución durante 20-40 min;

el gas raro en la etapa (4) es He con una pureza volumétrica de 99,999%.

65 Preferiblemente, la pirólisis en la etapa (1) se lleva a cabo en un entorno exento de oxígeno a una temperatura de 350°C-800°C durante 1-20 h.

Preferiblemente, el agente de extracción de metales en la etapa (2) es uno de una solución mezcla de agua regia y un oxidante, y agua regia.

Además preferiblemente, el oxidante es al menos uno de peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de potasio, hipoclorito de sodio o hipoclorito de potasio.

Más preferiblemente, el oxidante tiene una concentración de 0,05-1 mol/l.

Más preferiblemente, el agua regia tiene una concentración de 10%-50%.

Preferiblemente, la relación en masa de ácido clorhídrico, etanol y acetona es 1:(1-5):(1-5).

Preferiblemente, la relación en masa de agua desionizada, etanol y acetona es 1:(1-5):(1-5).

Preferiblemente, en la etapa (3), el grafito se hace girar a una velocidad de 100-3000 r/min durante 20-60 min.

Más preferiblemente, el gas de sustitución es una mezcla gaseosa de H_2 y N_2 .

Efectos beneficiosos

1. La descripción usa un método similar a la evaporación al vacío para eliminar los componentes orgánicos en el grafito. Según la descripción, las impurezas orgánicas se evaporan o subliman en partículas gaseosas en condiciones de alta temperatura y vacío, y las partículas gaseosas se separan completamente del grafito bajo presión negativa, por lo que las impurezas orgánicas pueden eliminarse. Después del tratamiento de eliminación de componentes orgánicos, no se producirá unión secundaria entre el grafito y las impurezas orgánicas de nuevo, obteniendo de este modo el grafito de alta pureza.

2. La descripción usa gas de sustitución para limpiar profundamente el grafito, de modo que las especies adsorbidas sobre la superficie del grafito se desorben completamente antes del tratamiento de grafitización, asegurando que no haya átomos de impurezas dispuestos en la red de grafito antes de la grafitización, y se logra la eliminación de impurezas a nivel atómico, de modo que se logra eficazmente la eliminación de impurezas, y se evita que la actividad superficial del grafito cambie por los grupos funcionales activos en la superficie del grafito, formando así grafito con forma cristalina intacta.

3. La descripción usa una reparación sin fuente de carbono, los átomos en la red se reorganizan en condiciones de atmósfera de He y alta temperatura, produciendo así la autorreparación del material de ánodo de grafito, formando una forma de cristal de grafito relativamente intacta y logrando el efecto de autorreparación de los defectos de grafito. Por lo tanto, las baterías ensambladas mediante el material de ánodo de grafito obtenido tienen un buen rendimiento electroquímico después de 1600 ciclos, lo que es superior a productos similares en el mercado.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una imagen de SEM del grafito preparado en la realización 1;

La figura 2 es un diagrama de flujo de un método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en una batería de energía según las realizaciones 1-3 de la descripción;

La figura 3 es un patrón de XRD de grafito preparado en la realización 1; y

La figura 4 es un gráfico que muestra el rendimiento de ciclos del grafito preparado en la realización 1 y la realización comparativa 1.

Descripción detallada de las realizaciones

Con el fin de que los expertos en la técnica entiendan más claramente las soluciones técnicas de la descripción, se exponen las siguientes realizaciones para su descripción. Debe observarse que las siguientes realizaciones no constituyen una limitación en el alcance de protección de la descripción.

A menos que se indique particularmente, las materias primas, reactivos o dispositivos usados en las siguientes realizaciones pueden obtenerse todos de fuentes comerciales convencionales, o pueden obtenerse mediante métodos conocidos existentes.

Realización 1

Un método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en una batería de energía de esta realización incluye las siguientes etapas específicas:

- 5 (1) someter una batería de energía usada a descarga, trituración gruesa, pirólisis, trituración fina y clasificación secuencialmente para obtener polvo de material de electrodo, lámina de cobre, lámina de aluminio y polvo de hierro, respectivamente;
- 10 (2) mezclar el polvo de material de electrodo con agua regia que tiene una concentración de 20% y peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de 0,1 mol/l en una relación de sólido-líquido de 1:1 en un tanque de extracción de metales y dejar en reposo durante 4 horas para extraer elementos metálicos en el ánodo de grafito, luego lavar con ácido clorhídrico que tiene una concentración de 2%, etanol y acetona en una relación de 1:1:1, filtrar para obtener un residuo de filtración A y mezclar el residuo de filtración A con agua regia que
- 15 tiene una concentración de 10% y peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de 0,05 mol/l en una relación de sólido-líquido de 1:1 en un tanque de extracción de metales, y dejar en reposo durante 4 horas, extraer los elementos metálicos en el ánodo de grafito de nuevo, lavarlo con agua desionizada, etanol y acetona en una relación de 1:1:1, y filtrar para obtener un grafito bruto;
- 20 (3) someter el grafito bruto a tratamiento de eliminación de componentes orgánicos en un horno de vacío a 200°C (con una velocidad de calentamiento de 1°C/min) durante 2 h, molienda con bolas a 100 r/min durante 20 min después de enfriamiento natural, y luego poner el grafito bruto desorganizado en un horno de alta temperatura, e introducir un gas de sustitución (H₂ con una concentración de 2%) con un caudal de 5 ml/min, realizando entonces la sustitución a una temperatura de 250°C (con una velocidad de calentamiento de 1°C/min) durante 20 min para eliminar especies adsorbidas en la superficie; y
- 25 (4) después de completar la sustitución, introducir He con una pureza volumétrica de 99,999% con un caudal de 5 ml/min a 250°C en 40 min, cerrar una válvula de entrada y una válvula de salida, y calentar a una temperatura de 2400°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, mantener la temperatura durante 10 min, luego calentar a 2600°C a una velocidad de calentamiento de 3°C/min, y reparar el grafito que tiene redes dañadas en 6 h para obtener un grafito de calidad de batería.
- 30

Realización 2

- 35 Un método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en una batería de energía de esta realización incluye las siguientes etapas específicas:
- (1) someter una batería de energía usada a descarga, trituración gruesa, pirólisis, trituración fina y clasificación secuencialmente para obtener polvo de material de electrodo, lámina de cobre, lámina de aluminio y polvo de
- 40 hierro, respectivamente;
- (2) mezclar el polvo de material de electrodo con agua regia que tiene una concentración de 35% e hipoclorito de sodio que tiene una concentración de 0,5 mol/l en una relación de sólido-líquido de 1:3 en un tanque de extracción de metales y dejar en reposo durante 8 horas a 25°C para extraer elementos metálicos en el ánodo de grafito, luego lavar con ácido clorhídrico que tiene una concentración de 15%, etanol y acetona en una
- 45 relación de 1:3:3, filtrar para obtener un residuo de filtración A y mezclar el residuo de filtración A con agua regia que tiene una concentración de 20% e hipoclorito de sodio que tiene una concentración de 0,15 mol/l en una relación de sólido-líquido de 1:3 en el tanque de extracción de metales, y dejar en reposo durante 8 horas, extraer los elementos metálicos en el ánodo de grafito de nuevo, lavarlo con agua desionizada, etanol y acetona en una relación de 1:3:3, y filtrar para obtener un grafito bruto;
- 50 (3) someter el grafito bruto a tratamiento de eliminación de componentes orgánicos en un horno de vacío a 230°C (con una velocidad de calentamiento de 3°C/min) durante 3 h, molienda con bolas del mismo a 2000 r/min durante 40 min después de enfriamiento natural, y luego poner el grafito bruto desorganizado en un horno de alta temperatura, e introducir un gas de sustitución (H₂ con una concentración de 15%) con un caudal de 5 ml/min, realizando entonces la sustitución a una temperatura de 300°C (con una velocidad de calentamiento de 3°C/min) durante 30 min para eliminar las especies adsorbidas en la superficie; y
- 55 (4) después de completar la sustitución, introducir He con una pureza de 99,999% con un caudal de 20 ml/min a 300°C en 60 min, cerrar una válvula de entrada y una válvula de salida, y calentar a una temperatura de 2500°C a una velocidad de calentamiento de 15°C/min, mantener la temperatura durante 20 min, luego calentar a 3000°C a una velocidad de calentamiento de 7°C/min, y reparar el grafito que tiene redes dañadas en 8 h para obtener un grafito de calidad de batería.
- 60

65

Realización 3

Un método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en una batería de energía de esta realización incluye las siguientes etapas específicas:

- 5 (1) someter una batería de energía usada a descarga, trituración gruesa, pirólisis, trituración fina y clasificación secuencialmente para obtener polvo de material de electrodo, lámina de cobre, lámina de aluminio y polvo de hierro, respectivamente;
- 10 (2) mezclar el polvo de material de electrodo con agua regia que tiene una concentración del 50% e hipoclorito de potasio que tiene una concentración de 1 mol/l en una relación de sólido-líquido de 1:5 en un tanque de extracción de metales y dejar en reposo durante 12 horas para extraer elementos metálicos en el ánodo de grafito, luego lavar con ácido clorhídrico que tiene una concentración de 30%, etanol y acetona en una relación
- 15 en masa de 1:5:5, filtrar para obtener un residuo de filtración A y mezclar el residuo de filtración A con agua regia que tiene una concentración de 30% e hipoclorito de potasio que tiene una concentración de 0,3 mol/l en una relación de sólido-líquido de 1:5 en el tanque de extracción de metales, y dejar en reposo durante 12 horas, extraer los elementos metálicos en el ánodo de grafito de nuevo, lavarlo con agua desionizada, etanol y acetona en una relación en masa de 1:5:5, y filtrar para obtener un grafito bruto;
- 20 (3) someter el grafito bruto a tratamiento de eliminación de componentes orgánicos en un horno de vacío a 250°C (con una velocidad de calentamiento de 5°C/min) durante 4 h, molienda con bolas a 3000 r/min durante 60 min después de enfriamiento natural, y luego poner el grafito bruto desorganizado en un horno de alta temperatura, e introducir un gas de sustitución (H₂ con una concentración de 30%) con un caudal de 30 ml/min, realizando entonces el reemplazo a una temperatura de 450°C (con una velocidad de calentamiento de
- 25 5°C/min) durante 40 min para eliminar especies adsorbidas en la superficie; y
- (4) después de completar la sustitución, introducir He con una pureza volumétrica del 99,999% con un caudal de 20 ml/min a 450°C en 40 min, cerrar una válvula de entrada y una válvula de salida, y calentar a una
- 30 temperatura de 2600°C a una velocidad de calentamiento de 15°C/min, mantener la temperatura durante 30 min, luego calentar a 3200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, y reparar el grafito que tiene redes dañadas en 10 h para obtener un grafito de calidad batería.

Realización comparativa 1

- 35 Un método para preparar material de ánodo de grafito artificial incluye las siguientes etapas:
- (1) recoger y someter una batería usada a descarga, desmontaje y trituración, someter una lámina de cobre recubierta con el ánodo de grafito a tratamiento hidrotérmico y centrifugación para la separación sólido-líquido, secado en horno para obtener el material mezclado de grafito y polvo de agente conductor; y
- 40 (2) añadir asfalto de petróleo y carburo de silicio para mezclar y moldear por compresión, tratándolo bajo la protección de N₂ y a 800°C durante 8 h para obtener un material de ánodo de grafito artificial reparado y regenerado.

45 Realización comparativa 2

Un método para preparar grafito incluye las siguientes etapas:

- 50 (1) someter una batería de energía usada a descarga, trituración gruesa, pirólisis, trituración fina y clasificación secuencialmente, recoger y lixiviar un polvo de material de electrodo y 0,1 mol/l de ácido sulfúrico en una relación en volumen de sólido-líquido de 1:5 durante 6 horas, luego lavar con ácido clorhídrico al 2%, y filtrar para obtener grafito.

Ensayo de rendimiento:

- 55 El grafito obtenido respectivamente en las realizaciones 1-3 y la realización comparativa 1 anteriores se usó como ánodo, y se usó una lámina de litio como cátodo. El grafito y la lámina de litio se ensamblaron en una batería de botón, y el ensayo de descarga inicial se llevó a cabo a una velocidad de 1C. Los resultados se muestran en la tabla 2 y la tabla 3. Puede verse en la tabla 1 que el grafito regenerado en la realización 2 tiene
- 60 bajo contenido de impurezas, y el grado de grafitización alcanza 96%, mientras que el grado de grafitización en la realización comparativa 1 es solo de 92%. Se puede observar según la tabla 2 que, a una velocidad de 1C, la capacidad específica de descarga inicial del material de ánodo de grafito regenerado de la descripción es mayor que la del grafito recuperado mediante un método ordinario, y la capacidad específica de descarga
- 65 inicial de la realización 2 es 362,3 mAh/g, mientras que la capacidad específica de descarga inicial de la realización comparativa es solo 333,1 mAh/g. Se puede observar según la tabla 3 que, a una velocidad de 1C, la vida útil por ciclo del material de ánodo de grafito regenerado de la descripción es mayor que la del grafito

recuperado mediante un método ordinario, y la tasa de retención de capacidad de la realización 2 después de 1600 ciclos a 1C es de 96,6%, mientras que la tasa de retención de capacidad de la realización comparativa 1 es solo de 92,8%. La tabla 4 muestra la concentración y el contenido de cenizas de los elementos impurezas obtenidos en la realización 2 y la realización comparativa 2 después de extraer los elementos metálicos mediante la solución ácida. Puede verse a partir de la tabla 4 que después de dos extracciones con ácido en la realización 2, el contenido de impurezas metálicas en el grafito es significativamente menor que el de impurezas metálicas en la realización comparativa 2 después de una extracción con ácido.

Los resultados son como se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1 Análisis de composición y propiedades físicas del grafito

Ítem	Realización 1	Realización 2	Realización 3	Realización comparativa 1
% de contenido de cenizas	0,046	0,043	0,041	0,088
% de humedad	0,0331	0,0335	0,0329	0,0656
% de compuestos volátiles	0,0193	0,0198	0,0211	0,0466
D50 μm	18,59	18,61	18,56	18,63
Grado de % de grafitización	95	96	94	92
% de contenido de carbono fijado	99,96	99,98	99,95	99,70

Tabla 2 Rendimiento de la batería de botón de grafito

Ítem	Realización 1	Realización 2	Realización 3	Realización comparativa 1
Capacidad específica de descarga inicial mAh/g	361,9	362,3	362,1	333,1
% de eficiencia de carga-descarga inicial	93,8	93,9	93,9	91,2

Tabla 3 Rendimiento de ciclo de batería completo del grafito

Ítem	Realización 1	Realización 2	Realización 3	Realización comparativa 1
% de tasa de retención de capacidad de descarga después de 1600 ciclos a 1C	95,9	96,6	96,3	92,8

Tabla 4 Contenido de impurezas del grafito después de la extracción de metales

Impurezas	Ni (%)	Co (%)	Mn (%)	Li (%)	Fe (%)	Al (%)	Cu (%)	Total (%)	Cenizas (%)
Realización 2	0,001	0,003	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,01	0,019
Realización comparativa 2	0,01	0,008	0,005	0,02	0,05	0,01	0,004	0,107	0,183

A partir del patrón de XRD del grafito preparado en la realización 1 (Figura 3), se encuentra que en comparación con PDF#65-6212, el pico a aproximadamente 26,5° corresponde al plano cristalino (002) del grafito regenerado en la realización 1, lo que muestra que la forma cristalina de la muestra de grafito regenerado de la realización 1 es mejor. A partir de los gráficos del rendimiento de ciclo del grafito preparado en la realización 1 y la realización comparativa 1 (Figura 4), se encuentra que la capacidad y la estabilidad de ciclo del grafito regenerado de la realización 1 son mejores que las de la realización comparativa 1.

Anteriormente se proporciona una introducción detallada de un método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en una batería de energía según la descripción. Los principios e implementaciones de la descripción se explican por medio de realizaciones específicas en el presente documento. Las realizaciones anteriores solo se proporcionan para facilitar la comprensión del método de la descripción y los conceptos centrales del mismo, incluyendo el mejor modo, y también permite que cualquier experto en la técnica practique la descripción, incluyendo la fabricación y el uso de cualquier dispositivo o sistema, e implementar cualquier método combinado.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en una batería de energía, que comprende las etapas siguientes:
5
(1) obtener polvo de material de electrodo, polvo de cobre, polvo de aluminio y polvo de hierro respectivamente sometiendo secuencialmente una batería de energía usada a descarga, trituración gruesa, pirólisis, trituración fina y clasificación;
10
(2) obtener un residuo de filtración A realizando las siguientes operaciones: mezclar el polvo de material de electrodo con un agente de extracción de metales, dejar en reposo, luego lavar con un agente de purificación A, y filtrar; obtener un grafito bruto realizando las siguientes operaciones: mezclar el residuo de filtración A con el agente de extracción de metales, dejar en reposo, luego lavar con un agente de purificación B, y filtrar;
15
(3) obtener un grafito purificado primario sometiendo el grafito bruto a un tratamiento de eliminación de componentes orgánicos, enfriamiento, molienda con bolas y sustitución de ventilación; y
(4) reparar la red de grafito introduciendo un gas raro en el grafito purificado primario; en donde en la etapa (2), el agente de purificación A es una solución mezcla de ácido clorhídrico, etanol y acetona, y el agente de purificación B es una solución mezcla de agua desionizada, etanol y acetona;
20
en donde la reparación de la red de grafito en la etapa (4) comprende: introducir un gas raro con un caudal de 5-30 ml/min en 40-80 min, cerrar una válvula de entrada y una válvula de salida, y calentar a una temperatura de 2400°C-2600°C a una velocidad de calentamiento de 10-20°C/min, mantener la temperatura durante 10-30 min, luego calentar a 2600°C-3200°C a una velocidad de calentamiento de 3-10°C/min, y reparar el grafito que tiene redes dañadas en 6-10 h;
25
en donde el tratamiento de eliminación de componentes orgánicos en la etapa (3) comprende poner el grafito bruto en un horno de vacío a una velocidad de calentamiento de 1-5°C/min para calentarlo a 200°C-250°C para el tratamiento de eliminación de componentes orgánicos durante 2-4 h;
30
en donde la sustitución en la etapa (3) comprende introducir un gas de sustitución con un caudal de 5-30 ml/min, y luego calentar a 250°C-450°C a una velocidad de calentamiento de 1-5°C/min para la sustitución durante 20-40 min;
35
en donde el gas raro en la etapa (4) es He con una pureza volumétrica de 99,999%.
2. El método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en una batería de energía de la reivindicación 1, en donde la pirólisis en la etapa (1) se lleva a cabo en un entorno exento de oxígeno a una temperatura de 350°C-800°C durante 1-20 h.
40
3. El método para purificar y reconstruir la red de grafito en una batería de energía de la reivindicación 1, en donde el agente de extracción de metales en la etapa (2) es uno de una solución mezcla de agua regia y un oxidante, y agua regia.
45
4. El método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en una batería de energía de la reivindicación 3, en donde el oxidante es al menos uno de peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de potasio, hipoclorito de sodio o hipoclorito de potasio.
50
5. El método para la purificación y reconstrucción de la red de grafito en una batería de energía de la reivindicación 1, en donde el gas de sustitución es una mezcla gaseosa de H₂ y N₂.

DIBUJOS

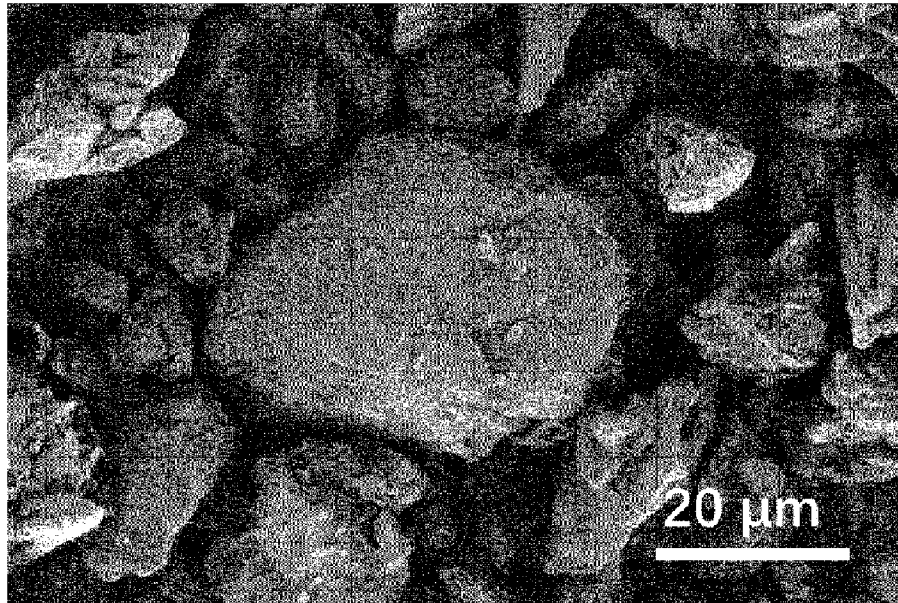


Fig.1

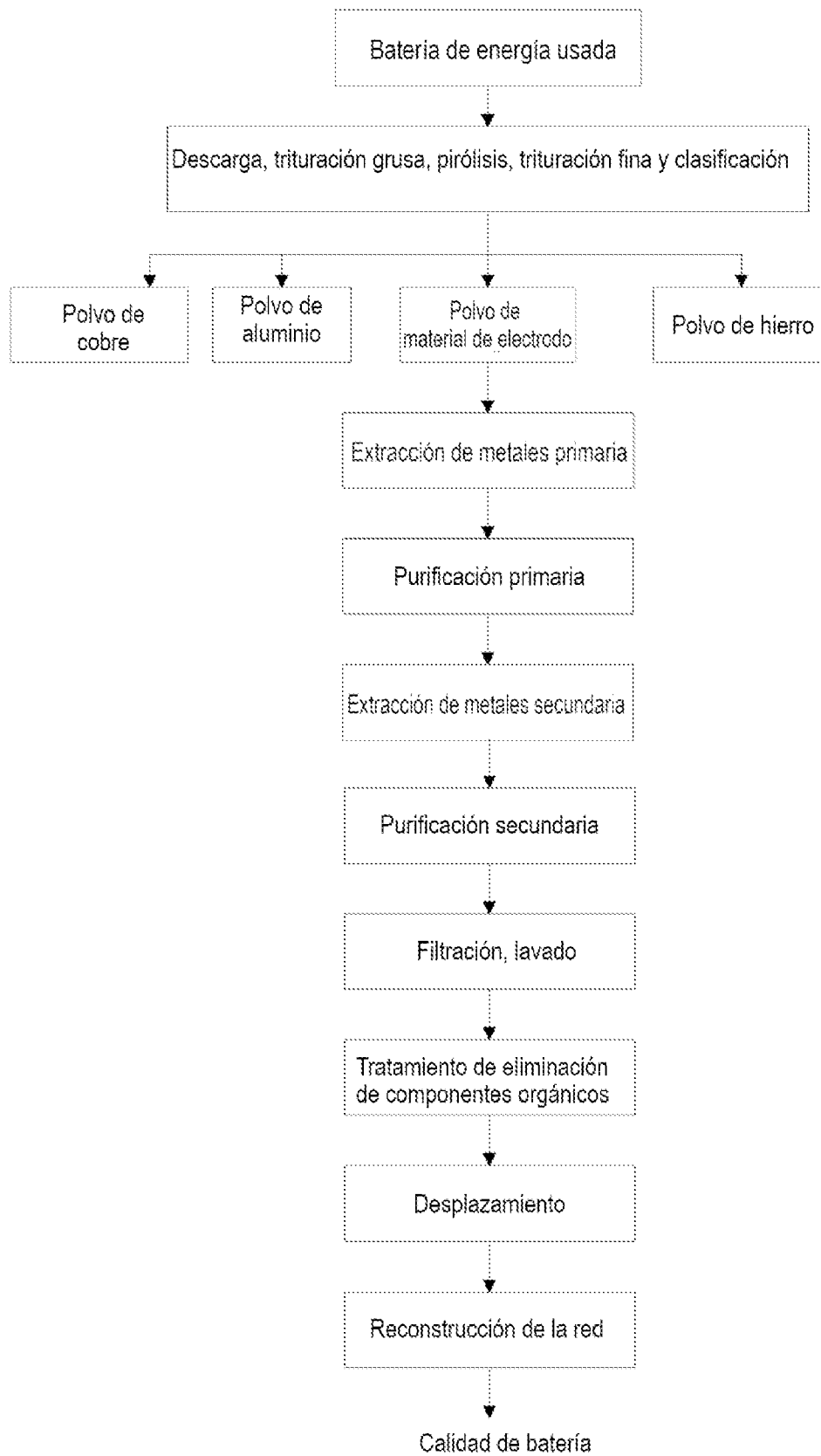


Fig.2

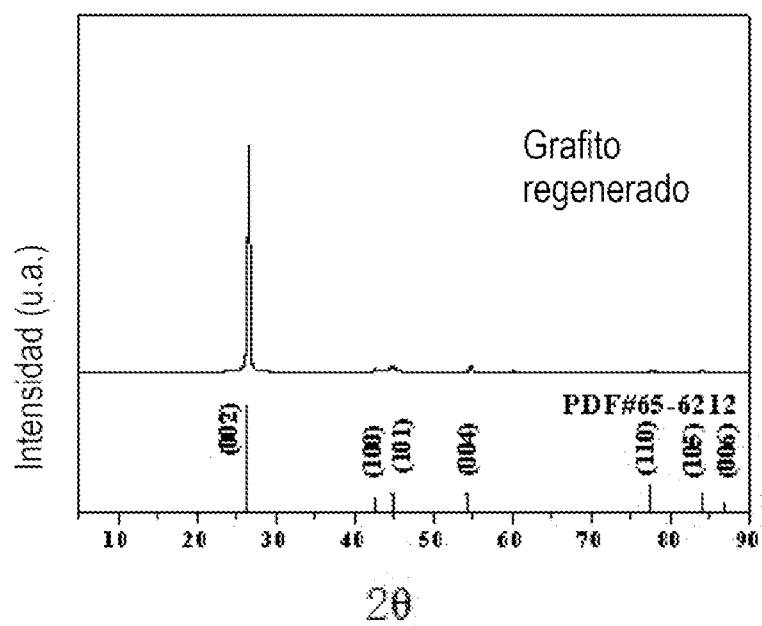


Fig.3

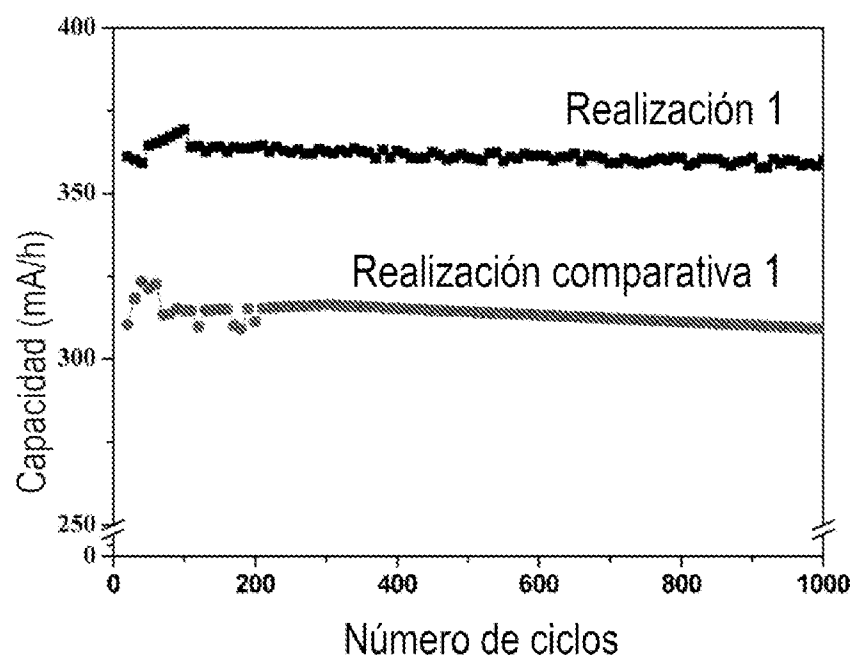


Fig.4