

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 876 436**

51 Int. Cl.:

H01M 10/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2017 PCT/CA2017/050880**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2018 WO18014136**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2017 E 17830159 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.03.2021 EP 3488486**

54 Título: **Procedimiento para reciclado de grafeno de un material de electrodo**

30 Prioridad:

22.07.2016 US 201662365441 P

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

12.11.2021

73 Titular/es:

**HYDRO-QUÉBEC (50.0%)
75 René-Lévesque Ouest
Montréal, Québec H2Z 1A4, CA y
TRANSFERT PLUS, S.E.C. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DELAPORTE, NICOLAS;
OSSONON, DIBY BENJAMIN;
ZAGHIB, KARIM y
BELANGER, DANIEL**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 876 436 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

Procedimiento para reciclado de grafeno de un material de electrodo

5 **Solicitud de prioridad**

La presente solicitud reivindica la prioridad, en virtud de la ley aplicable, de la solicitud provisional estadounidense n.º 62/365.441 presentada el 22 de julio de 2016.

10 **Campo técnico**

El campo técnico se refiere, de manera general, a los procedimientos de reciclado del grafeno de materiales de electrodos, por ejemplo, un procedimiento de reciclado del grafeno de un electrodo que comprende grafeno y un material electroquímicamente activo utilizado en las baterías de iones de litio. La presente tecnología también se refiere al uso de grafeno reciclado de ese modo para la preparación de electrodos utilizados en células electroquímicas.

15 **Estado de la técnica**

El grafeno es conocido por ser un material costoso, y los métodos convencionales para reciclar grafeno a partir de baterías de iones de litio utilizan disolventes tales como N-metil-2-pirrolidona (NMP) para solubilizar el aglutinante (por ejemplo, PVDF) y separar la película de grafeno del colector de corriente. Esta etapa de solubilización suele ir seguida de un tratamiento térmico (véase Contestabile *et al.*, *J. Power Sources*, 2001, 92, págs 65-69). También pueden utilizarse disolventes nocivos o ácidos o bases fuertes en estos métodos convencionales. Asimismo, los métodos industriales para el reciclado de materiales de colectores de corriente, tales como el aluminio, no son ni económica ni energéticamente eficaces (Gaines L., *Sustainable Material and Technologies*, 2001, 1-2, págs. 2-7).

Por tanto, se necesitan nuevos métodos para el reciclado de grafeno del material de electrodo que comprende grafeno y un material electroquímicamente activo, evitando al menos una de las desventajas de los procedimientos utilizados en la actualidad. Por ejemplo, un método nuevo de este tipo incluiría etapas simplificadas, utilizaría disolventes respetuosos con el medio ambiente y/o implicaría un menor consumo de energía.

30 **Sumario**

La presente tecnología se refiere a un procedimiento para el reciclado de un material de electrodo que comprende grafeno y un material electroquímicamente activo, comprendiendo el proceso las siguientes etapas:

- (i) adición, en cualquier orden, de agua y un disolvente no miscible al material de electrodo, formando de ese modo un sistema bifásico que comprende una fase orgánica y una fase acuosa;
- (ii) separación de las fases orgánica y acuosa; y
- (iii) filtración de la fase orgánica para recuperar el grafeno.

En una realización, el procedimiento comprende, además, antes de la etapa (i), una etapa de lavado del material de electrodo con la ayuda de un disolvente para obtener una suspensión de grafeno y de material electroquímicamente activo, y una etapa de filtración de la suspensión. Por ejemplo, la etapa de lavado comprende, además, el tratamiento de la suspensión en un baño ultrasónico. Además, el filtrado obtenido durante la filtración de la suspensión puede comprender, además, una etapa adicional de lavado con un disolvente, por ejemplo, el mismo disolvente que el utilizado para la etapa de lavado.

En una realización, el procedimiento comprende, además, antes de la etapa (i), una etapa de tratamiento térmico realizada a una temperatura comprendida entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 550 °C durante al menos 20 minutos, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 500 °C y durante un periodo de tiempo comprendido entre 20 y 60 minutos. En otra realización, el procedimiento incluye, además, una etapa de secado previo antes de la etapa de tratamiento térmico.

En otra realización, el disolvente no miscible utilizado en el sistema bifásico del procedimiento definido en este caso es un éster de carbonato, por ejemplo, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo o carbonato de etilo y de metilo. En el sistema bifásico, la relación agua/disolvente no miscible puede encontrarse entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:2, o entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 1:1. Después de la separación de las dos fases del sistema bifásico, la fase orgánica finalmente se lava con agua desionizada con el fin de retirar los restos residuales del material electroquímicamente activo. El procedimiento también comprende una etapa opcional de recuperación de la fase acuosa y de regeneración del material electroquímicamente activo.

En otra realización, el material electroquímicamente activo presente en el material de electrodo se elige de TiO₂, Li₂TiO₃, Li₄Ti₅O₁₂, H₂Ti₅O₁₁, H₂Ti₄O₉, o una de sus combinaciones, LiM'PO₄ en el que M' es Fe, Ni, Mn, Co, o una de

sus combinaciones, LiV_3O_8 , V_2O_5 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}''\text{O}_2$, en el que M'' es Mn, Co, Ni, o una de sus combinaciones, $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$, en el que M''' es Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, o Zr, y una de sus combinaciones. Según un ejemplo, el material electroquímicamente activo presente en el material de electrodo es titanato de litio o fosfato de litio y de metal, por ejemplo, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiFePO_4 o LiFePO_4 recubierto de carbono.

5 **Breve descripción de las figuras**

La figura 1 es una ilustración esquemática del método de reciclado de electrodos a base grafeno según un modo de realización de la presente tecnología.

10 La figura 2 es una fotografía que muestra la separación del grafeno de un polvo de LTO según una realización.

La figura 3 muestra las curvas termogravimétricas de un polvo LiFePO_4/C (LFP) y de un polvo de grafeno (EG).

15 La figura 4 muestra las curvas termogravimétricas de un polvo de grafeno antes (EG) y después (EG reciclado) de la aplicación del método de reciclado según un modo de realización.

La figura 5 muestra los diagramas de difracción de rayos X: a) de una capa de grafeno autoportante, b) de una capa de grafeno reciclado según una realización en un separador Celgard[®], c) de una capa de óxido en un separador Celgard[®], y d) de un separador Celgard[®] solo. Los picos atribuidos a las partículas de óxido se identifican mediante círculos (●).

20

La figura 6 muestra imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la capa de grafeno reciclado según un modo de realización y obtenidas a: a) 250X, b) 1000X, c) 5000 y d) 10000X. Los círculos pueden indicar partículas de óxido residual.

25

La figura 7 muestra imágenes por MEB de la película de óxido depositada en un separador Celgard[®], obtenidas a: a) 250X, b) 1000X, c) 5000 y d) 10000X. También se presenta una fotografía óptica de la película de óxido.

30 La figura 8 muestra las capacidades específicas de cargas (cuadrados) y descargas (círculos) de un electrodo de grafeno autoportante ciclado a velocidades que oscilan entre 50 y 1000 mA/g.

La figura 9 muestra las capacidades específicas de cargas (cuadrados) y descargas (círculos) de un ánodo de grafeno reciclado, estando el ánodo que se cicla a velocidades que oscilan entre 50 y 1000 mA/g.

35

La figura 10 muestra imágenes por MEB de una capa de grafeno autoportante obtenidas en a) 250X, b) 1000X y c) 5000X.

La figura 11 muestra los perfiles de carga/descarga a velocidades que oscilan entre 50 y 1000 mA/g para un electrodo de grafeno autoportante, en donde el segundo ciclo se representa para cada densidad de corriente.

40

Descripción detallada

En el presente documento, el término “aproximadamente”, cuando viene seguido por una medida o valor notificado, significa que se encuentra dentro de los límites aceptables del error experimental determinado por el experto en la técnica, que dependerá en parte de cómo se mida o se calcule el valor, es decir, según los límites del equipo de medición. Este valor también tendrá en cuenta el número de cifras significativas expresadas y el redondeo de los valores. Como alternativa, a menos que se indique lo contrario, cuando se utiliza el término “aproximadamente” en la presente descripción o en las reivindicaciones, esto significa que debe suponerse un margen de error, por ejemplo, más o menos del 10 %, o más o menos del 5 %, o más o menos del 1 %, del valor descrito.

45

50

El uso más extendido del grafeno todavía está actualmente limitado por su alto coste. Por consiguiente, se ha desarrollado un proceso de reciclado para recuperar el grafeno contenido en una batería desgastada. Este procedimiento, cuya realización se ilustra en la figura 1, es sencillo, utiliza disolventes naturales, evitando el uso de una gran cantidad de NMP para solubilizar el aglutinante y separar los diferentes componentes y materiales de una batería. Además, puede requerirse un solo tratamiento térmico corto en aire ambiente para las partículas de material electroquímicamente activo recubiertas de carbono.

55

Según un primer aspecto, esta tecnología se refiere a un procedimiento de reciclado de un material de electrodo que comprende grafeno y, en última instancia, un material electroquímicamente activo. El presente procedimiento puede aplicarse, por ejemplo, cuando el material de electrodo no comprende un aglutinante de polímero tal como el PVDF.

60

En una realización, el procedimiento comprende una etapa que consiste en añadir agua y un disolvente no miscible al material de electrodo, en cualquier orden. Por “disolvente no miscible” se entiende, en este caso, un disolvente orgánico que no es miscible en agua en las proporciones y condiciones de uso (por ejemplo, a temperatura ambiente). La adición de agua y de disolvente no miscible conlleva la formación de un sistema bifásico que comprende una fase

65

orgánica y una fase acuosa. Entonces, el grafeno está presente en la fase orgánica, mientras que el material electroquímicamente activo se encuentra en la fase acuosa.

El disolvente no miscible puede ser un éster de carbonato tal como el carbonato de dietilo, el carbonato de dimetilo o el carbonato de etilo y de metilo. El disolvente se usa en proporciones que permiten la producción de un sistema bifásico. Por ejemplo, el sistema bifásico puede contener agua y disolvente no miscible en una relación que presenta de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:2, límites incluidos. En una realización preferida, el disolvente es carbonato de dimetilo y la relación agua/disolvente es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:1, o de aproximadamente 2:1.

En un modo de realización, el material electroquímicamente activo comprende un material seleccionado del grupo compuesto por titanatos, titanatos de litio, fosfatos de litio y de metal, óxidos de vanadio, óxidos de litio y de metal, y sus combinaciones cuando corresponda. Por ejemplo, el material electroquímicamente activo puede elegirse de TiO_2 , Li_2TiO_3 , $Li_4Ti_5O_{12}$, $H_2Ti_4O_9$, o una de sus combinaciones, $LiM'PO_4$ en el que M' es Fe, Ni, Mn, Co, o una de sus combinaciones, LiV_3O_8 , V_2O_5 , $LiMn_2O_4$, $LiM''O_2$, en el que M'' es Mn, Co, Ni, o una de sus combinaciones, $Li(NiM''')O_2$, en el que M''' es Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti o Zr, y sus combinaciones. Según un ejemplo, el material electroquímicamente activo se elige de titanatos de litio y fosfatos de litio y de metal, por ejemplo, $Li_4Ti_5O_{12}$ o $LiFePO_4$.

El procedimiento de reciclado puede comprender una etapa de separación de la fase orgánica de la fase acuosa. Por tanto, el grafeno se recupera del material de electrodo utilizando una extracción líquido-líquido. La fase orgánica que comprende el grafeno también puede lavarse con agua desionizada con el fin de retirar los restos del material electroquímicamente activo. Entonces, la fase orgánica obtenida de ese modo se filtra para recuperar el grafeno. El grafeno recuperado mediante el presente método de reciclado puede utilizarse a continuación para la fabricación de materiales de electrodos. La fase acuosa también puede recuperarse y el material electroquímicamente activo puede regenerarse para su posible uso en la fabricación de materiales de electrodos.

Las partículas de material electroquímicamente activo presentes en el material de electrodo que va a reciclarse también pueden recubrirse con carbono. Por ejemplo, el material electroquímicamente activo puede ser fosfato de litio y de metal ($LiM'PO_4$ tal como se describe en este caso), recubierto de carbono, tal como $LiFePO_4$ recubierto de carbono (denominado en adelante en el presente documento $LiFePO_4/C$). En caso de que el material electroquímicamente activo esté recubierto de carbono, el procedimiento de reciclado del grafeno a partir del material de electrodo puede comprender etapas adicionales antes de la adición de agua y de un disolvente no miscible (tratamiento bifásico).

En un modo de realización, el procedimiento comprende una etapa de lavado del material de electrodo con un disolvente, recuperando de ese modo una mezcla de grafeno y de material electroquímicamente activo. El disolvente puede ser un éster de carbonato tal como carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo o carbonato de etilo y de metilo. Por ejemplo, el material de electrodo puede mezclarse con el disolvente y tratarse en un baño ultrasónico.

En un modo de realización, la mezcla que comprende el grafeno y el material electroquímicamente activo resultante de la etapa de lavado anterior se filtra con el fin de retirar el disolvente y recuperar un polvo que comprende el grafeno y el material electroquímicamente activo. El polvo filtrado también puede lavarse con un disolvente con el fin de retirar el exceso de sal o cualquier otra impureza soluble. El disolvente puede ser el mismo disolvente que el utilizado en la etapa de lavado anterior, o cualquier otro disolvente adecuado conocido por el experto en la técnica.

Según una realización, a continuación, el polvo se trata térmicamente. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 550 °C, incluidos los límites, y durar al menos 20 minutos. Por ejemplo, la temperatura del tratamiento térmico es de aproximadamente 500 °C. El tratamiento térmico puede durar entre 20 y 60 min. Un tratamiento térmico de este tipo permite retirar el recubrimiento de partículas de material electroquímicamente activo recubiertas de carbono y/o permite la oxidación del material electroquímicamente activo.

En un modo de realización, puede realizarse una etapa de secado previo antes de tratar térmicamente el polvo. Por ejemplo, el polvo de grafeno y el material electroquímicamente activo pueden secarse previamente mediante chorro de aire o mediante cualquier otra técnica actual.

En una realización, la etapa de añadir agua y disolvente no miscible al polvo de grafeno y material electroquímicamente activo, y la etapa de separación y filtración de la fase orgánica, tal como se describió anteriormente, se completan después de la etapa de tratamiento térmico.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitativos son realizaciones con fines ilustrativos y no debe interpretarse que limitan el alcance de la presente invención. Estos ejemplos se entenderán mejor con referencia a las figuras adjuntas.

Ejemplo 1 - Preparación de electrodo y célula electroquímica a base de grafeno

a) Exfoliación electroquímica de una lámina de grafito

El polvo de grafeno se obtuvo por exfoliación electroquímica de una lámina de grafito (Alfa Aesar, 7,5 cm x 2 cm x 0,05 cm) (véase la solicitud de patente canadiense n.º 2.803.772). Por ejemplo, la lámina de grafito se usa como un ánodo (conectada al terminal positivo de una fuente de alimentación de corriente continua). El contraelectrodo está compuesto entonces por una malla de platino (4 cm²). La lámina de grafito y el contraelectrodo se sumergen en una disolución electrolítica de H₂SO₄ 0,1 M y están separados por una distancia constante de 4 cm. La exfoliación electroquímica se realizó mediante la aplicación de una tensión CC de 6, 8 o 10 V entre los dos electrodos. Después de aproximadamente 1 h de electrólisis, la disolución que contenía el grafeno exfoliado se filtró a vacío con un conjunto de tipo Büchner y un filtro de membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) con un tamaño de poro de 0,47 µm. El polvo de grafeno exfoliado resultante, llamado EG en las figuras de la presente descripción, se lavó varias veces con agua Nanopure® con el fin de retirar el ácido residual antes de dispersarse en dimetilformamida (DMF) por ultrasonificación durante 10 min. Se recolectó la dispersión y el material resultante se trató durante 1 hora a 1000 °C bajo argón hidrogenado al 5 % y a continuación se utilizó para la fabricación del ánodo y el cátodo tal como se describe a continuación.

b) Preparación de electrodos de grafeno autoportantes

Para la preparación de electrodos de grafeno autoportantes, se dispersó una cantidad medida del polvo de grafeno exfoliado de la etapa a), seleccionado para lograr una concentración comprendida entre 100 y 400 mg/l, en 50 ml de DMF y se colocó en un baño ultrasónico durante 30 min. Se utilizaron tanto el grafeno habitual (o "fresco") como el reciclado. La mezcla resultante se filtró a continuación sobre un filtro de Nylon® durante varias horas. Cuando estuvo suficientemente seca la capa de grafeno se retiró del filtro y se secó de nuevo a 80 °C a vacío durante 24 h. A continuación, se trató térmicamente la capa de grafeno en un horno tubular a 1000 °C durante 2 h bajo argón hidrogenado al 5 % y se utilizó como electrodo, sin aditivo, aglutinante o colector de corriente.

c) Preparación de células electroquímicas

Los diferentes electrodos de grafeno se caracterizaron en células de tipo botón con dos electrodos con litio de metal como electrodo negativo, un separador Celgard®-2320 impregnado con un electrolito de LipF₆ 1M en una mezcla de carbonato de etileno (EC)/carbonato de dietilo (DEC)/carbonato de dimetilo (DMC) (1:1:1 por vol.) y grafeno exfoliado o grafeno exfoliado reciclado al 100 % como electrodo positivo. Las celdas se ensamblaron en una caja de guantes llena de argón seco. Las células se controlaron con un potencióstato VMP3™ y el procedimiento de carga/descarga de ciclo se realizó en modo galvanostático entre 0,01 y 1,5 V contra Li/Li⁺ a diferentes densidades de corriente, después de 1 hora de reposo bajo tensión en circuito abierto (OCV). Para cada densidad de corriente que oscilaba entre 50 mA/g y 1 A/g, se registraron 10 ciclos.

Ejemplo 2 - Reciclado de baterías de iones de litio y recuperación de grafeno

a) Reciclado de electrodos de grafeno/LFP

Tal como se ilustra en la figura 1, los electrodos de LFP que comprenden grafeno y un material electroquímicamente activo (*LFPcelgard*) se fabricaron según el método del ejemplo 1, en donde no se utilizaron aglutinantes ni colectores de corriente, y en donde los materiales de electrodos que comprendían grafeno y material electroquímicamente activo se filtraron en un separador de polímero para formar una capa de material de electrodo que actuaba como electrodo. El grafeno y el material electroquímicamente activo (LiFePO₄/C), utilizados en una relación grafeno/LiFePO₄ de 20:80, se recuperaron mediante el lavado de los diferentes componentes con carbonato de dimetilo (DMC) en un baño ultrasónico. La mezcla se filtró y se lavó de nuevo con DMC para retirar el exceso de sal. Después de un breve secado previo, el polvo resultante, compuesto por LiFePO₄/C y grafeno, se trató térmicamente a 500 °C durante 30 min para retirar el recubrimiento de carbono y para oxidar las partículas de LiFePO₄. Después de esta etapa, el grafeno se separó de los productos de oxidación y degradación de LiFePO₄/C mediante dispersión en una mezcla de agua/DMC (relación en volumen 2:1). La fase orgánica contenía la mayoría del grafeno. La fase acuosa (en la parte superior) era de color naranja, lo que confirma la presencia de muestras oxidadas tales como Li₃Fe₂(PO₄)₃ y Fe₂O₃. A continuación, la fase orgánica se separó y se lavó dos veces con agua desionizada para retirar los restos residuales de productos oxidados. Finalmente, se filtró la fase DMC y se obtuvo el polvo de grafeno reciclado con un rendimiento de aproximadamente el 80 %.

b) Reciclado de electrodos de grafeno/LTO

Las partículas de material activo de LTO presentes en el material de electrodo no se recubrieron previamente con una capa de carbono. Por consiguiente, tal como se ilustra en la imagen de la figura 2, no fue necesario ningún tratamiento térmico. El material electroquímicamente activo (Li₄Ti₅O₁₂ y grafeno) se dispersó, por tanto, en DMC, se filtró y se lavó con DMC con el fin de retirar las sales de litio restantes. A continuación, se suspendió el polvo obtenido en agua desionizada y DMC. Más específicamente, el LTO (presente en la fase acuosa) se separó del grafeno (presente en la fase orgánica). La fase orgánica se lavó dos veces con agua desionizada, para obtener una fase orgánica rica en grafeno y una fase acuosa que contenía LTO. Las fases se separaron y el polvo de grafeno se aisló por filtración.

Ejemplo 3 - Caracterización de electrodos y material de grafeno

a) Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica de polvos de grafeno normal y de grafeno reciclado se evaluó mediante análisis termogravimétrico (TGA) realizado a un caudal de aire constante de 90 ml/min a una temperatura entre 30 y 1000 °C y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, utilizando instrumentos TGA (Q500™)/Discovery MS™.

Las curvas termogravimétricas de los polvos de LiFePO₄/C y de grafeno se presentan en la figura 3. Se observan determinadas diferencias notables entre los dos materiales por encima de 300 °C. En primer lugar, el grafeno permaneció estable hasta aproximadamente 550 °C, temperatura a la que se observó el inicio de la combustión. Por otro lado, se observó un aumento de peso de aproximadamente el 2,3 % entre 300 y 400 °C para el polvo LiFePO₄/C. Es posible que este aumento de peso fuera el resultado de la oxidación de LiFePO₄/C para formar Li₃Fe₂(PO₄)₃ y Fe₂O₃, estando esta oxidación también acompañada por la degradación del recubrimiento de carbono (Belharouak *et al.*, *Electrochem. Commun.*, 2005, 7, 983-988; Hamelet *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 3979-3991). Por tanto, se seleccionó una temperatura de 500 °C para el tratamiento térmico en el ejemplo 2 de la mezcla de grafeno y LiFePO₄/C recuperada tras una primera etapa de lavado. Los productos de oxidación de LiFePO₄/C se separaron de las láminas de grafeno en una etapa posterior. Se obtuvo un rendimiento de aproximadamente el 80 % dependiendo del peso de grafeno utilizado en las diferentes baterías y del peso de grafeno recuperado al final del procedimiento.

Para validar la eficacia del procedimiento de reciclado, el polvo de grafeno reciclado también se caracterizó por un análisis termogravimétrico. La figura 4 presenta las curvas termogravimétricas para el polvo de grafeno antes (curva identificada como "EG" en la figura 4) y después del reciclado (curva identificada como "EG reciclado" en la figura 4). Parece que las dos curvas son similares y la única diferencia observada es que el comienzo de la combustión del polvo de grafeno reciclado se produjo a una temperatura ligeramente inferior (aproximadamente 25 °C inferior) en comparación con el grafeno fresco. Este comportamiento podría explicarse como una diferencia en el tamaño de las láminas de grafeno. En efecto, los tratamientos adicionales mediante calor y ultrasonido pueden haber dado lugar a un polvo compuesto por partículas más pequeñas de grafeno reciclado.

b) Análisis de difracción de rayos X

El grafeno de los electrodos de LFP se recuperó mediante el presente proceso de reciclado, y también se obtuvo una película de óxido delgada. Las películas de óxido, de grafeno normal y de grafeno reciclado se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Philips X'Pert™ θ -2 θ con radiación Cu K $\alpha_{1,2}$ ($\lambda_1 = 1,5405\text{\AA}$, $\lambda_2 = 1,5443\text{\AA}$) y un monocromatador para evitar la presencia de radiación K β . Ambas películas se depositaron en una placa Si (400) monocristalina (pico sencillo a $2\theta = 69$). Los datos se recolectaron entre 5° y 60° utilizando incrementos de 0,02° y un tiempo de integración de 1,3 s por incremento con un detector X'Celerator™.

Se formó una capa de grafeno reciclado al 100 % sobre un separador Celgard®. También se preparó una capa de óxido sobre un separador Celgard® mediante filtración de la disolución acuosa que contenía las muestras oxidadas. Estas capas de grafeno y de óxido se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), tal como se muestra en la figura 5.

Los diagramas XRD de una capa de grafeno autoportante y de un separador Celgard® por sí solo se presentan en la figura 5. La figura 5a muestra un pico neto asimétrico alrededor de $2\theta = 27^\circ$ para la capa de grafeno autoportante, que fue asignado al plano (002) de un material grafitico. Además, también está presente un pico de baja intensidad de aproximadamente $2\theta = 55^\circ$, generalmente observado para polvos de grafeno (Yuqin *et al.*, *J. Power Sources*, 1997, 68, 187-190). Finalmente, el pico acampanado de aproximadamente $2\theta = 10-15^\circ$ se asigna a un material de óxido de grafito generado durante la exfoliación electroquímica de una lámina de grafito (Vargas *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2015, 165, 365-371; Wang *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 8192-8195; Guo *et al.*, *ACS nano*, 2009, 3, 2653-2659).

En la figura 5d, el diagrama XRD del separador Celgard® solo muestra cinco picos entre 12 y 27°. Para la película de óxido, además de los cinco picos del soporte Celgard®, se observaron varios picos pequeños entre 20 y 27° e identificados por círculos en la figura 5c. Para la capa de grafeno reciclado (figura 5b), el diagrama XRD es consistente con la presencia de Celgard® y de grafeno y la ausencia de óxidos. Estos resultados confirman la eficacia del proceso de reciclado tal como se describe en este caso.

c) Microscopía electrónica de barrido

Se realizaron estudios morfológicos de diferentes películas de electrodos con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F™ equipado con un detector EDS Oxford Instruments X-Max 80™.

La capa de grafeno reciclado también se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes MEB se presentan en la figura 6 con diferentes ampliaciones. Con fines de comparación, las imágenes MEB de una

capa autoprotectora con grafeno fresco también se presentan en la figura 10, y muestran un conjunto de láminas de grafeno varios micrómetros. La textura y el tamaño de las láminas de grafeno reciclado son diferentes de lo que se observó para una película de grafeno fresco autoprotectora presentada en la figura 10. Este resultado también es coherente con el análisis termogravimétrico que demostró una temperatura de combustión ligeramente inferior para el polvo de grafeno reciclado. Este resultado corrobora la hipótesis de que este efecto puede deberse a una diferencia en el tamaño de las láminas de grafeno como resultado de tratamientos adicionales de calor y ultrasonidos. Además, no hay evidencia clara de la presencia de partículas de óxido residuales en la película. Se observaron partículas minúsculas e irregulares identificadas mediante círculos en la figura 6, pero no pudieron atribuirse a la presencia de óxido.

La capa de óxido también se caracterizó por microscopía electrónica de barrido. La figura 7 presenta imágenes MEB a diferentes ampliaciones. Aunque en este caso no aparece en versión blanco y negro, la imagen del separador representado en la figura 7a muestra un color naranja para el polvo filtrado, lo que sugiere que el material LiFePO_4/C se oxidó completamente durante el tratamiento térmico a 500 °C. Estas observaciones muestran que las etapas de separación y de lavado con agua desionizada, descritas en la figura 1, permitieron una separación eficaz del grafeno del polvo de óxido.

Ejemplo 4 - Rendimiento electroquímico de electrodos que comprenden grafeno exfoliado y grafeno exfoliado reciclado

Se evaluó el rendimiento electroquímico de electrodos autoprotectores de grafeno en pilas de botón con litio de metal como contraelectrodo. El polvo de grafeno habitual (fresco) también se utilizó para preparar una película de grafeno autoprotectora, que se utilizó como electrodo en una batería de iones de litio sin la adición de un colector de corriente, aglutinante o aditivo de carbono. Las capacidades específicas de carga y descarga de un electrodo de grafeno autoprotectora se presentan en la figura 8. Se obtuvo una capacidad de descarga de aproximadamente 250-275 mAh/g para corrientes aplicadas entre 50 y 200 mA/g. La capacidad disminuyó de manera continuada a medida que aumentaba la velocidad de ciclación. A velocidades elevadas, la capacidad de descarga pareció estabilizarse y se obtuvo una capacidad media de 85 mAh/g a 1A/g.

La figura 11 ilustra los perfiles de carga y descarga del electrodo autoprotectora de grafeno ciclado a diferentes densidades de corriente que oscilan entre 50 y 1000 mA/g. Las curvas muestran los perfiles de tensión normalmente observados para electrodos de grafito (Endo *et al.*, Carbon, 2000, 38, 183-197). A densidades de corriente bajas (entre 50 y 200 mA/g), las curvas fueron muy similares, sin aumento significativo de la polarización. La tensión de carga aumentó considerablemente con el aumento de la velocidad de ciclación debido a la mayor resistencia y polarización. Por consiguiente, las capacidades específicas recuperadas para corrientes elevadas de carga y descarga fueron menores.

Un electrodo preparado con grafeno reciclado obtenido mediante el procedimiento de reciclado tal como se define en este caso también se sometió a prueba en una pila de botón. Las capacidades específicas de carga y descarga de la película de electrodo de grafeno reciclado aparecen en la figura 9. El rendimiento electroquímico fue similar al obtenido para el electrodo de grafeno autoprotectora presentado en la figura 8. Curiosamente, la capacidad irreversible durante el primer ciclo de carga/descarga fue menor después del reciclado, presumiblemente debido a los tratamientos térmicos adicionales y también a la morfología diferente de las partículas (Zheng *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1999, 146, 4014-4018). Además, las densidades de corriente superiores a 200 mA/g dieron capacidades específicas ligeramente superiores después del reciclado. Esta mejora podría explicarse por las láminas de grafeno más pequeñas después del reciclado, lo que facilitaría el almacenamiento de litio a densidades de corriente elevadas.

Cuando se prepararon mediante el procedimiento del ejemplo 1, los electrodos que comprendían el grafeno para su uso en baterías de iones de litio se produjeron sin colector de corriente, aglutinante o disolventes nocivos normalmente utilizados para preparar composiciones de electrodos. Un polvo de grafeno, obtenido mediante exfoliación electroquímica de una lámina de grafito, se utilizó como aditivo a un material activo (LiFePO_4/C o $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) para la fabricación de electrodos de baterías de iones de litio.

El material de electrodo que comprendía grafeno y un material electroquímicamente activo se recicló a continuación para recuperar el grafeno mediante el procedimiento descrito en este caso. Una de las principales ventajas de este procedimiento natural y rápido es el hecho de que no se requieren tratamientos de NMP y/o con fuertes ácidos/bases para recuperar los metales de transición o el grafeno. Solo puede utilizarse un disolvente de éster de carbonato (tal como el carbonato de dimetilo) y agua para las etapas de lavado y de separación. Se obtienen una fase acuosa que contiene el material electroquímicamente activo o su versión oxidada y pueden tratarse para regenerar el material electroquímicamente activo para su posterior uso en la fabricación de baterías. Además, el polvo de grafeno reciclado está aislado con un rendimiento de al menos el 80 %. Este rendimiento podría optimizarse aún más. El grafeno recuperado también puede utilizarse posteriormente para la fabricación de nuevas baterías. Por tanto, se ha desarrollado un método de reciclado sencillo y de bajo consumo de energía con el fin de reutilizar el grafeno presente en las baterías de litio o de iones de litio usadas.

Cuando el material electroquímicamente activo no está recubierto con carbono, se evita el tratamiento térmico,

reduciendo significativamente los costes del procedimiento. Finalmente, con el presente procedimiento sencillo y respetuoso con el medio ambiente, puede recuperarse un polvo de grafeno, así como el material activo del electrodo, y, en última instancia, reutilizarse en la fabricación de electrodos compuestos.

5 También se ha demostrado que el rendimiento del electrodo de grafeno reciclado es al menos similar al de la película realizada con grafeno exfoliado a través de procesos electroquímicos. Estos resultados también demostraron que el reciclado del grafeno mediante el presente procedimiento permite la recuperación de la mayoría del grafeno del electrodo, así como la conservación de las propiedades electroquímicas del grafeno. Esto podría promover el uso de grafeno en baterías de iones de litio.

10 Pueden realizarse numerosas modificaciones a cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente sin alejarse del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el reciclado de un material de electrodo que comprende grafeno y un material electroquímicamente activo, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
 - (i) adición, en cualquier orden, de agua y un disolvente no miscible al material de electrodo, formando de ese modo un sistema bifásico que comprende una fase orgánica y una fase acuosa; y
 - (ii) separación de la fase orgánica y de la fase acuosa; y
 - (iii) filtración de la fase orgánica para recuperar el grafeno.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el disolvente no miscible es un éster de carbonato.
3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el éster de carbonato es carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etilo y de metilo o una mezcla de al menos dos de los anteriores.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sistema bifásico tiene una relación agua/disolvente comprendida entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:2.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa (ii) comprende además un lavado de la fase orgánica con agua desionizada antes de la etapa (iii) de filtración con el fin de retirar los restos residuales de material electroquímicamente activo.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo el procedimiento además antes de la etapa (i), etapas de lavado del material de electrodo con un disolvente para obtener una suspensión de grafeno y de material electroquímicamente activo, y de filtración de dicha suspensión.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que la etapa de lavado comprende además un tratamiento de la suspensión en un baño ultrasónico.
8. El procedimiento según la reivindicación 6 o 7, que comprende además una etapa adicional de lavado con un disolvente después de la etapa de filtración.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además antes de la etapa (i), una etapa de tratamiento térmico llevada a cabo a una temperatura comprendida entre 400 °C y aproximadamente 550 °C durante al menos 20 minutos.
10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 500 °C y durante un periodo de tiempo comprendido entre 20 y 60 minutos.
11. El procedimiento según la reivindicación 9 o 10, que comprende además una etapa de secado previo antes de la etapa de tratamiento térmico.
12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el material electroquímicamente activo se elige de TiO_2 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ y $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, o una de sus combinaciones, $\text{LiM}'\text{PO}_4$ en el que M' es Fe, Ni, Mn, Co, o una de sus combinaciones, LiV_3O_8 , V_2O_5 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}''\text{O}_2$, en el que M'' es Mn, Co, Ni, o una de sus combinaciones, $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$, en el que M''' es Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti o Zr, y sus combinaciones.
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el material electroquímicamente activo es un titanato de litio o un fosfato de litio y de metal.
14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que el material electroquímicamente activo es $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiFePO_4 o LiFePO_4 recubierto de carbono.
15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende además las etapas de separación de la fase acuosa y de regeneración del material electroquímicamente activo.

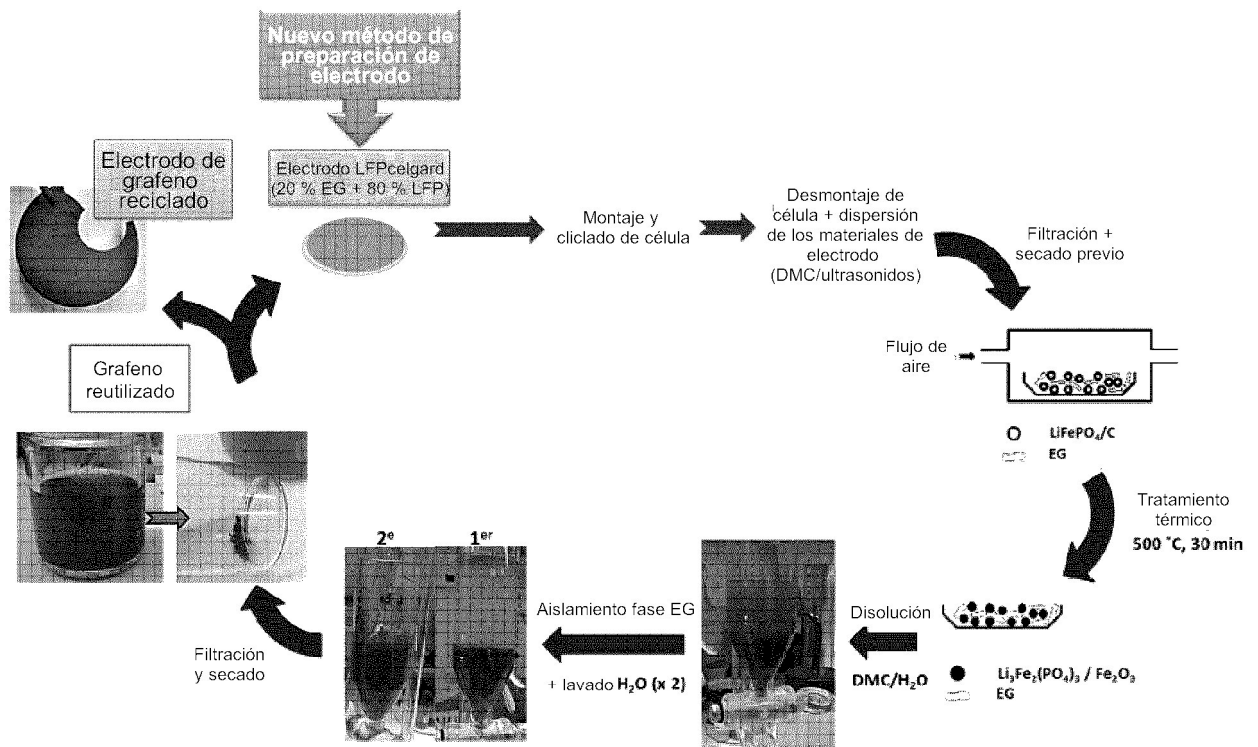


FIGURA 1

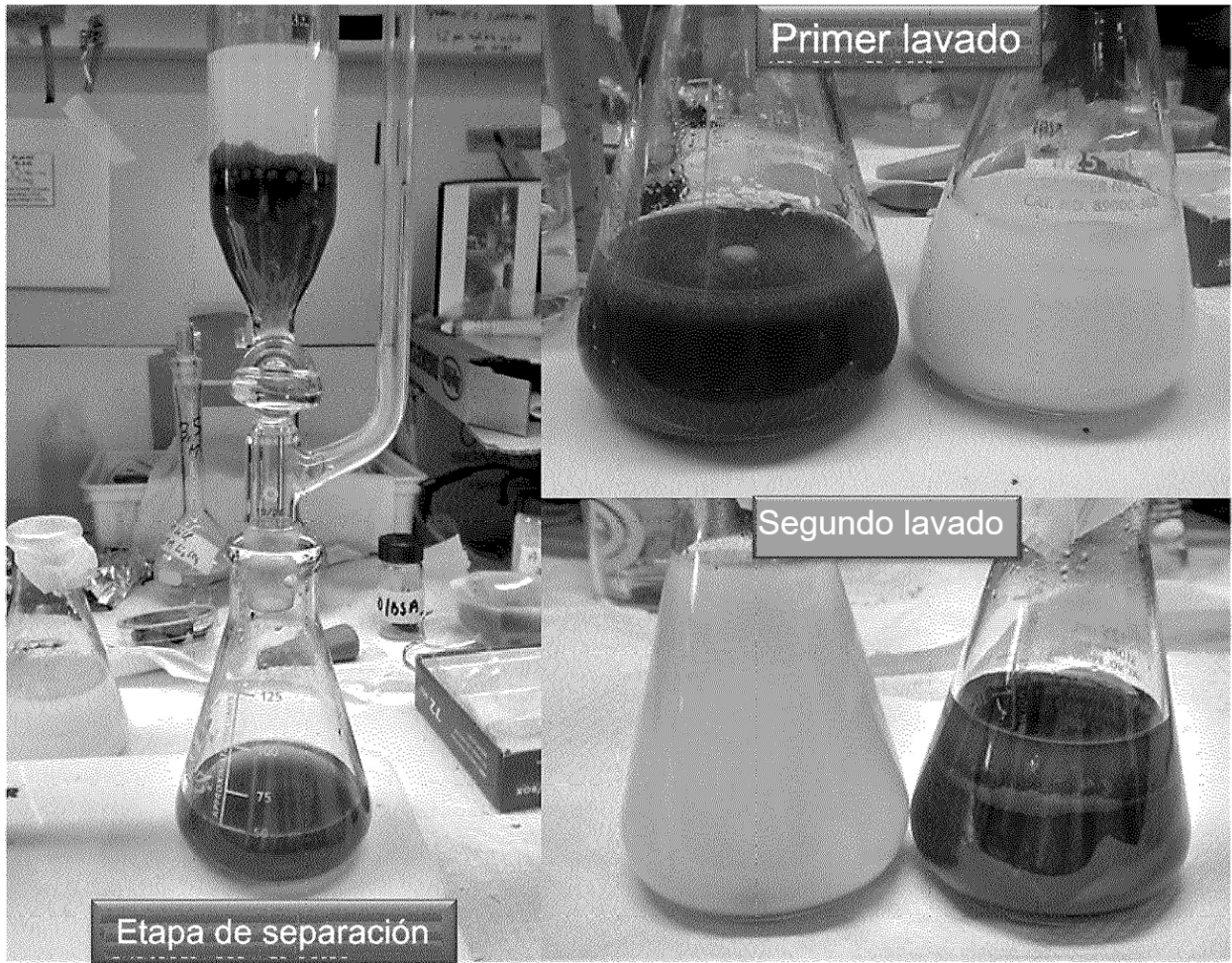


FIGURA 2

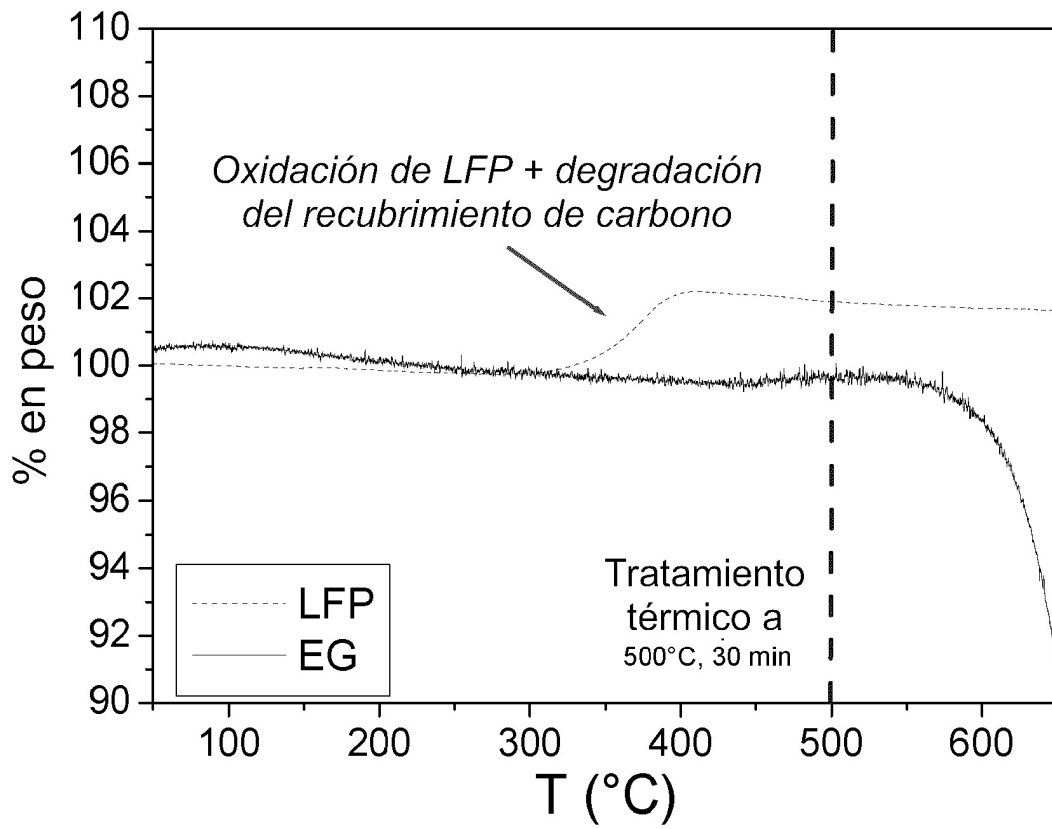


FIGURA 3

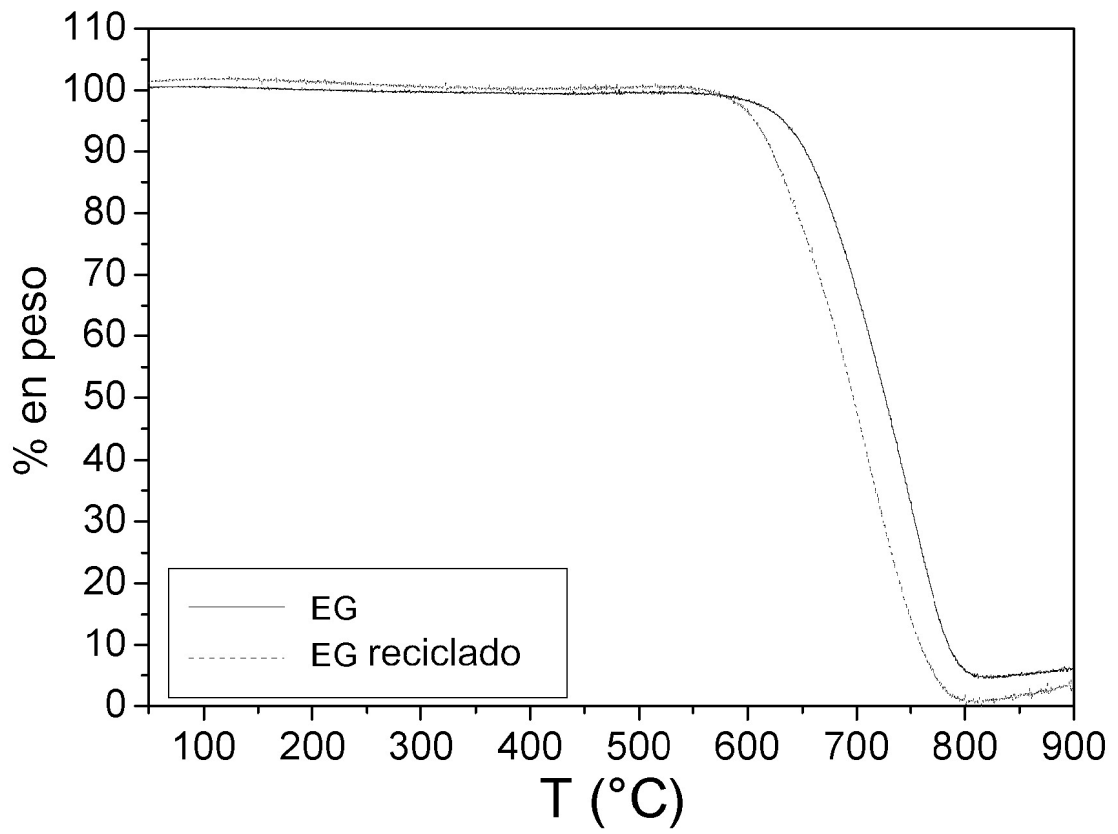


FIGURA 4

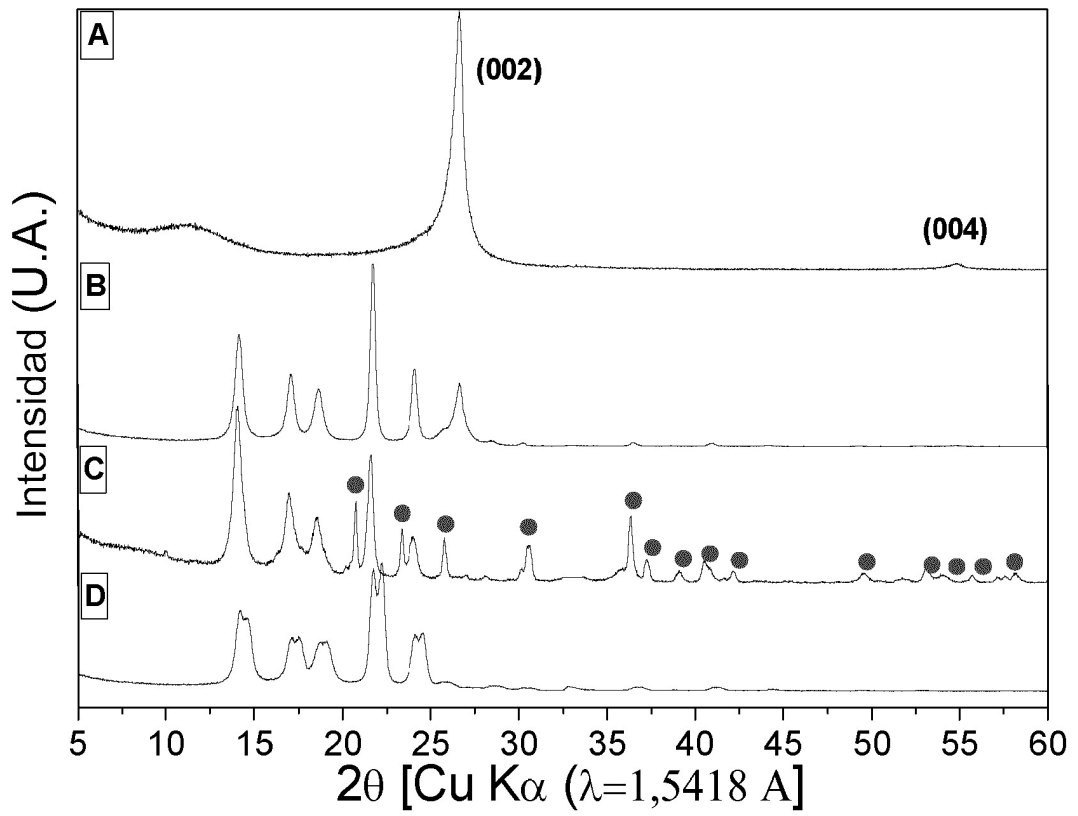


FIGURA 5

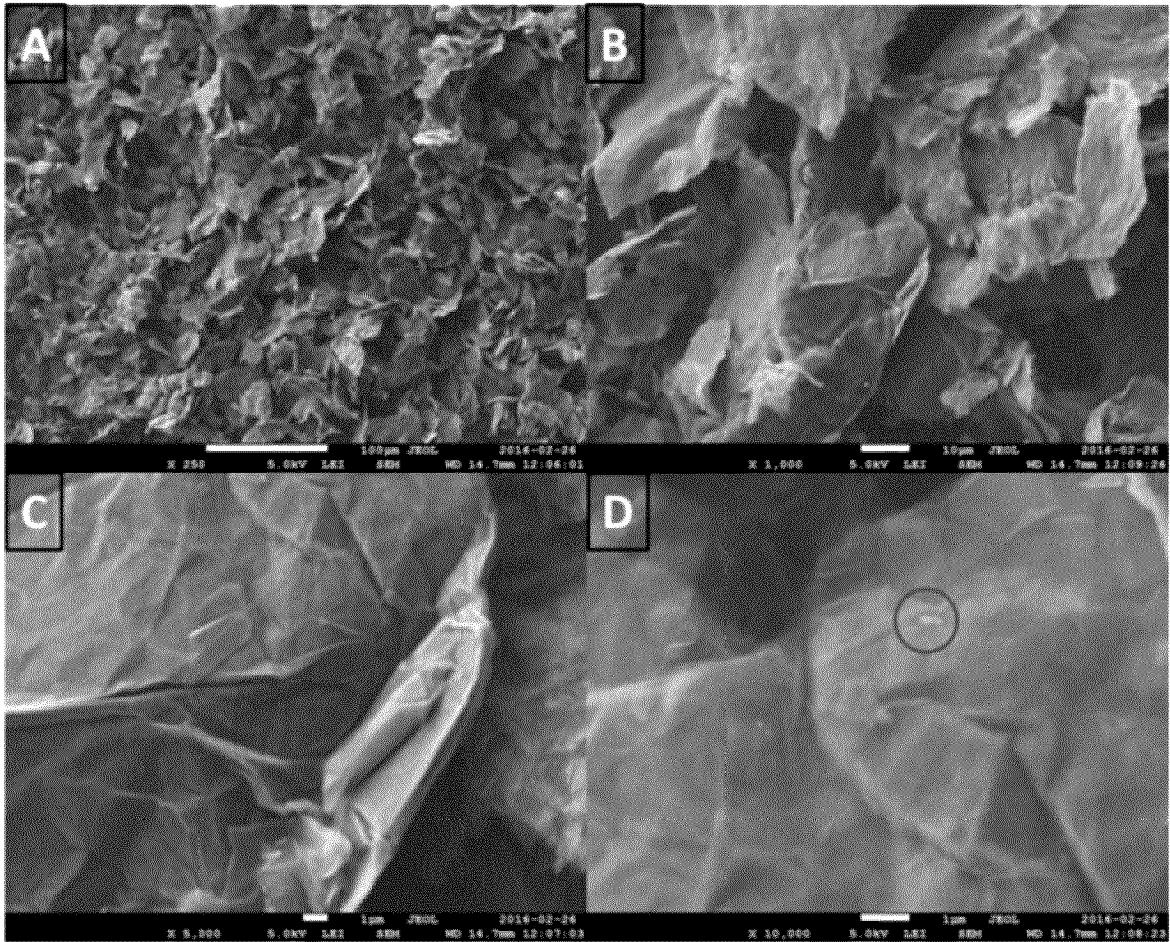


FIGURA 6

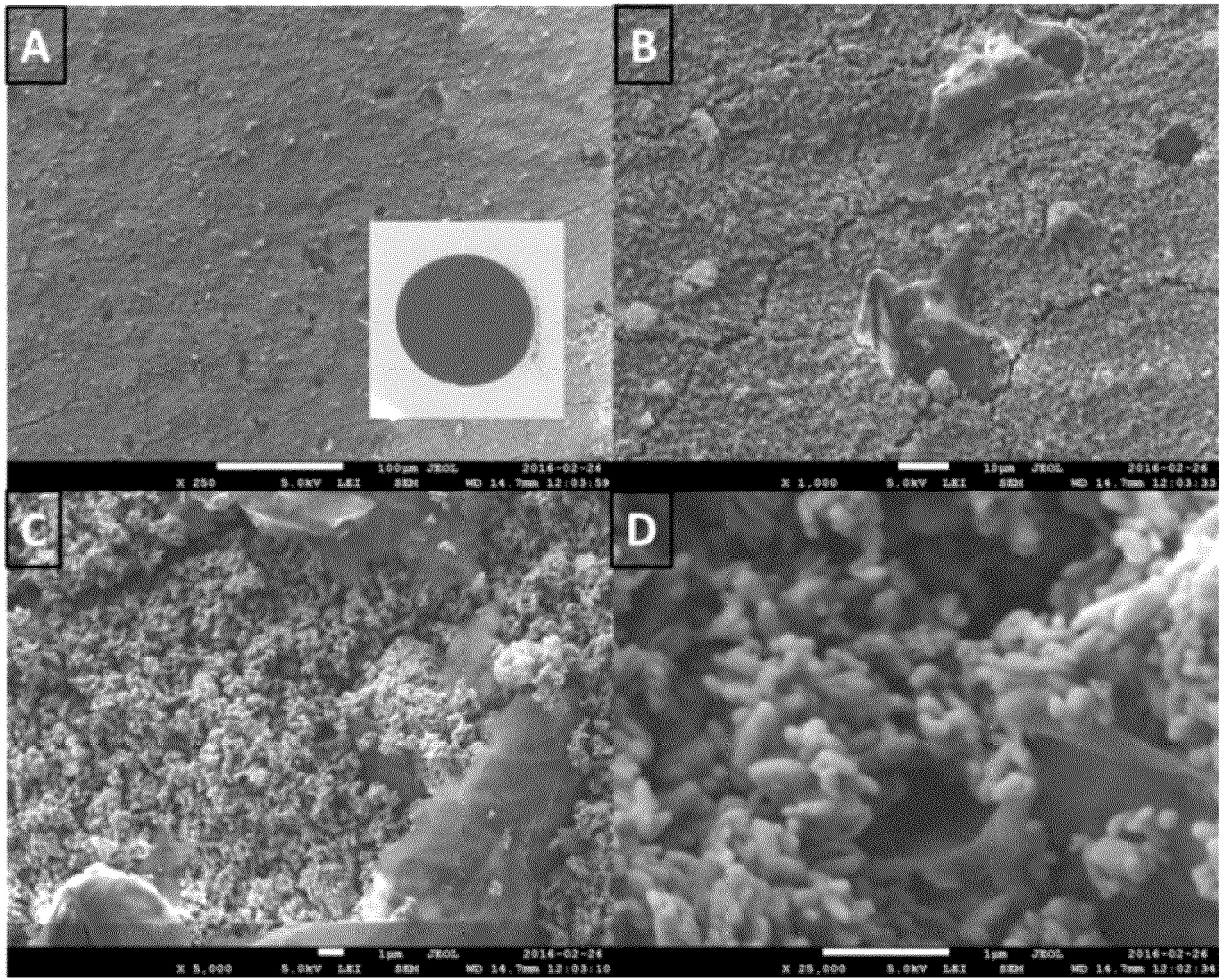


FIGURA 7

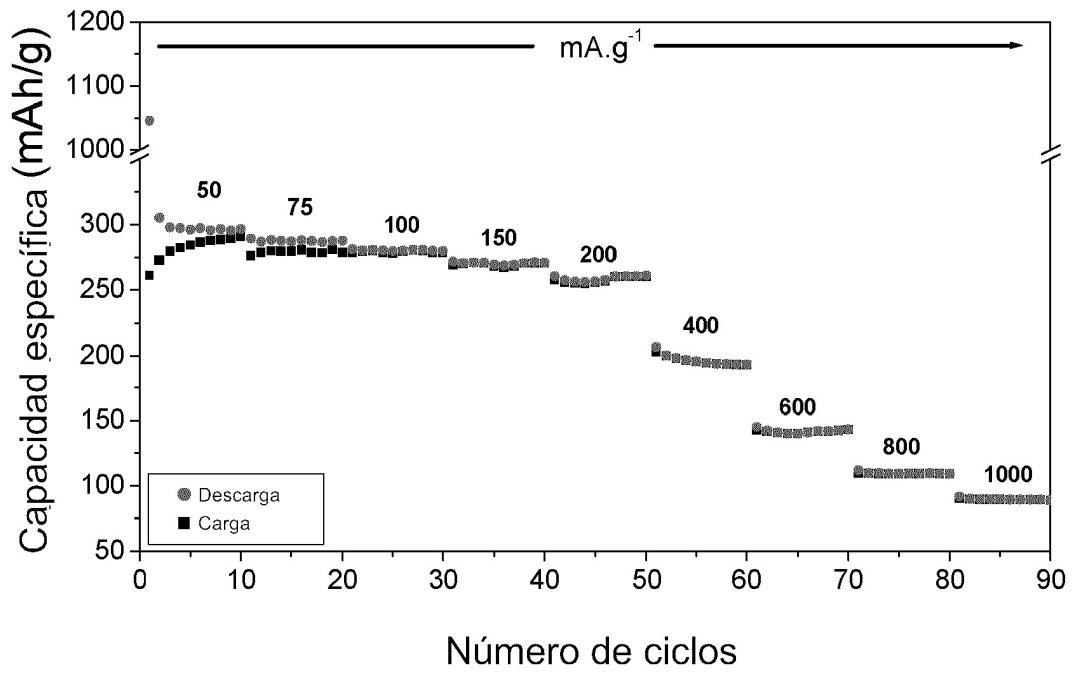


FIGURA 8

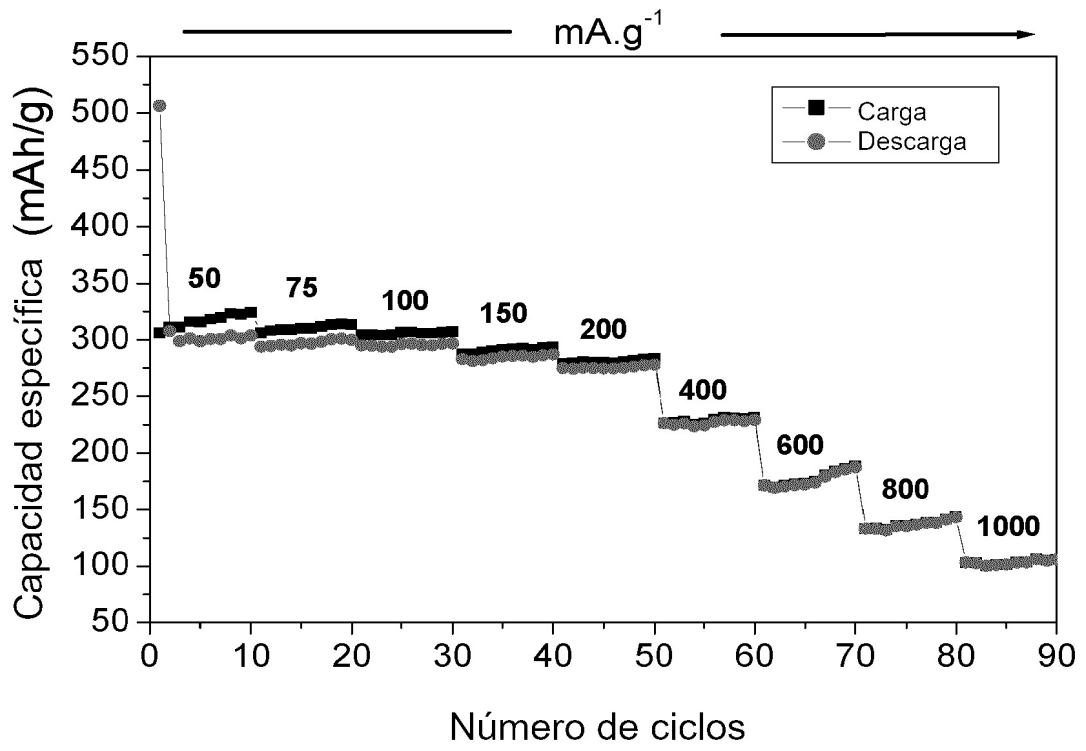


FIGURA 9

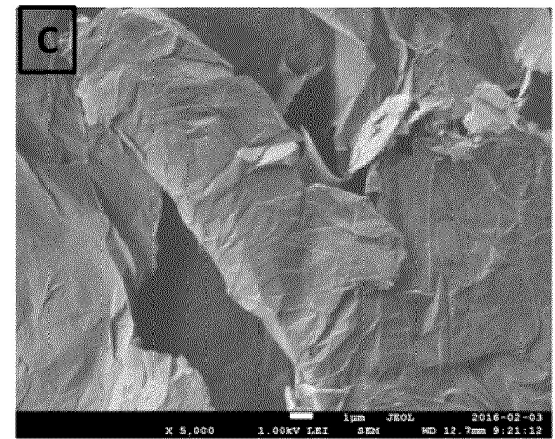
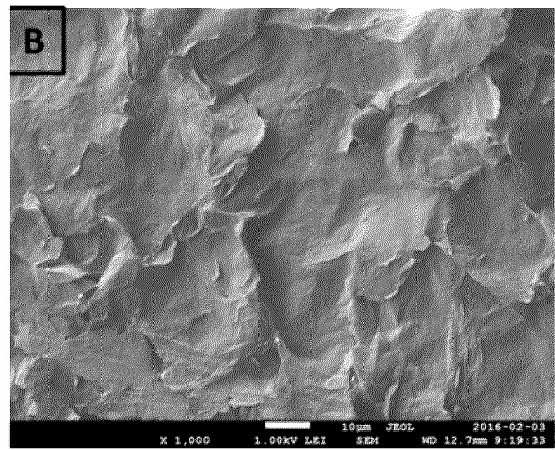
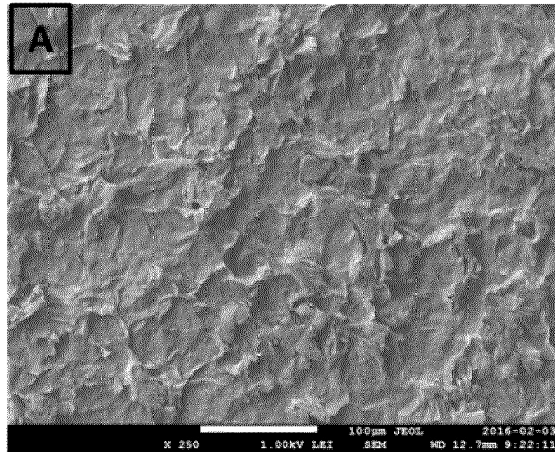


FIGURA 10

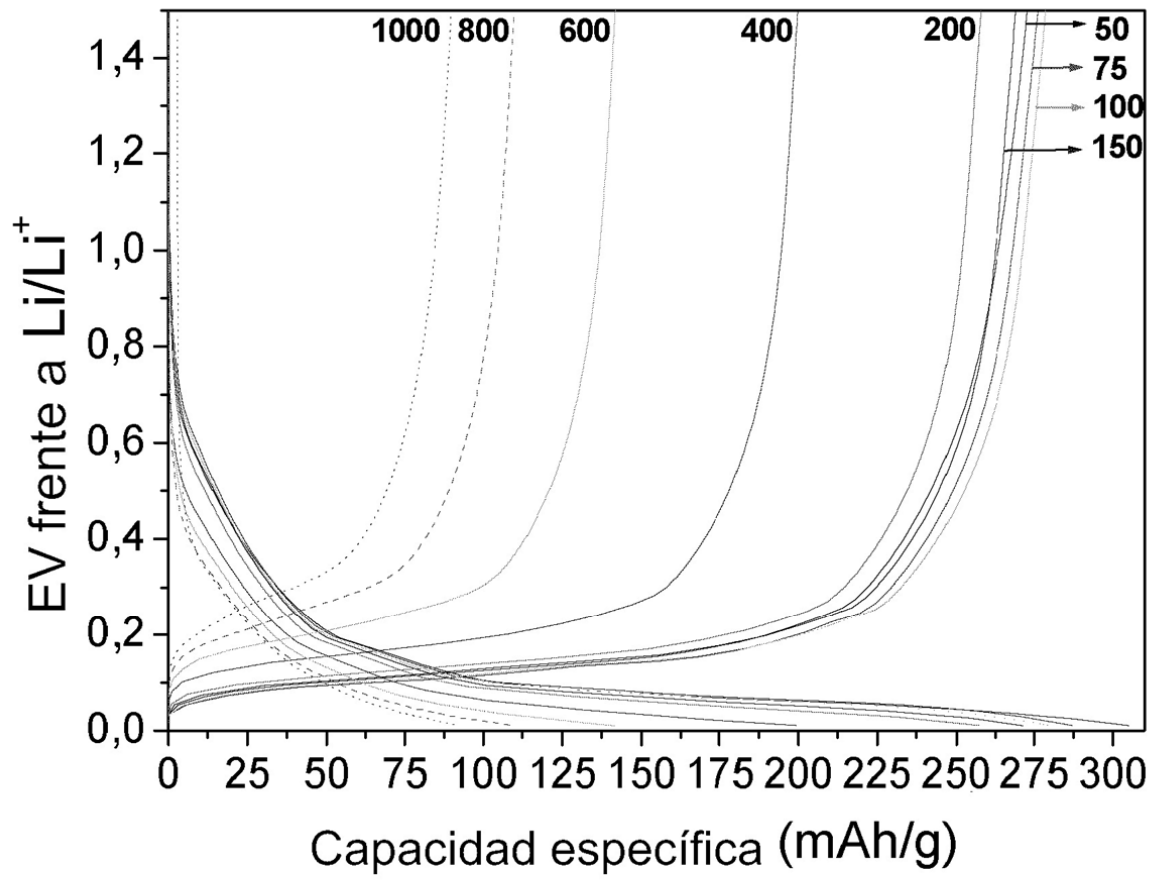


FIGURA 11