

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 435**

21 Número de solicitud: 202390163

51 Int. Cl.:

C01B 32/225 (2007.01)

H01M 10/54 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

31.08.2022

30 Prioridad:

16.12.2021 CN 202111540314

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.09.2024

71 Solicitantes:

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

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

528137 Foshan, Guangdong CN;

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

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

72 Inventor/es:

ZHANG, Linshao;

LI, Changdong;

RUAN, Dingshan;

ZHOU, You;

LI, Qiang y

CAI, Yong

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

54 Título: **GRAFITO EXPANDIDO Y MÉTODO DE PREPARACIÓN PARA EL MISMO**

57 Resumen:

Se proporcionan un grafito expandido y un método de preparación para el mismo. El método de preparación comprende las siguientes etapas: (1) en una atmósfera protectora, mezclar un polvo de grafito con un peróxido metálico y/o superóxido de metal alcalino, y dejar reposar el mismo para obtener un material compuesto mixto de grafito-peróxido metálico y/o grafito-superóxido de metal alcalino; (2) poner el material compuesto preparado en la etapa (1) en un medio líquido, que puede reaccionar con el peróxido metálico y/o el superóxido de metal alcalino, para una reacción para obtener grafito intercalado; y (3) calentar el grafito intercalado preparado en la etapa (2) para preparar el grafito expandido. El método de preparación puede evitar de manera eficaz la generación de impurezas nocivas, tales como azufre y sulfuros durante el procedimiento de preparación del grafito expandido, reduciendo de ese modo la contaminación ambiental.

ES 2 978 435 A2

DESCRIPCIÓN

Grafito expandido y método de preparación para el mismo

5 **Campo de la invención**

La presente invención pertenece al campo técnico de materiales de carbono, y más particularmente, se refiere a un grafito expandido y a un método de preparación para el mismo.

10 **Estado de la técnica**

Un grafito expandido (GE) es un material de carbono funcional nuevo, que presenta una característica de alta conductividad térmica, y puede utilizarse como material de conducción de calor y un material conductor. El grafito expandido es resistente a alta temperatura, alta presión y corrosión, y puede utilizarse para preparar un material de sellado avanzado. El grafito expandido puede adsorber fácilmente aceites, moléculas orgánicas y sustancias hidrófobas, y puede utilizarse como material de adsorción con un excelente rendimiento. En la actualidad, el grafito expandido se utiliza ampliamente en más de 20 campos, tales como la industria química, los materiales de construcción y la protección medioambiental, con una gran demanda, y es un punto activo de investigación en el campo de los materiales.

Un método de preparación de un grafito expandido existente consiste en que: un grafito natural en escamas se procesa con un intercalador y a continuación, se expande a una alta temperatura para obtener el grafito expandido, en el que el intercalador se selecciona principalmente de entre ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y persulfato de amonio, lo que conduce a que el grafito expandido preparado contenga elementos y sustancias nocivos residuales, tales como azufre y sulfuro.

Descripción de la invención

30

La presente invención tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos en la técnica anterior. Por tanto, la presente invención proporciona un grafito expandido y un

método de preparación del mismo, pudiendo el método de preparación evitar de manera eficaz elementos y sustancias nocivos, tales como azufre y sulfuro generados durante la preparación del grafito expandido, y reduciendo así la contaminación ambiental.

- 5 El objetivo técnico de la presente invención anterior se logra mediante las siguientes soluciones técnicas.

Un método de preparación de un grafito expandido comprende las siguientes etapas siguientes: (1) mezclar un polvo de grafito con un peróxido metálico y/o un superóxido de metal alcalino para dejarlo en reposo en una atmósfera protectora para obtener un material compuesto mixto de grafito-peróxido metálico y/o grafito-superóxido de metal alcalino; (2) poner el material compuesto preparado en la etapa (1) en un medio líquido capaz de reaccionar con el peróxido metálico y/o el superóxido de metal alcalino para su reacción con el fin de obtener un grafito intercalado; y (3) calentar el grafito intercalado preparado en la etapa (2) para preparar el grafito expandido.

Preferentemente, el peróxido metálico es por lo menos uno de entre CaO_2 , K_2O_2 , Na_2O_2 o Li_2O_2 .

- 20 Preferentemente, el superóxido de metal alcalino es por lo menos uno de entre KO_2 o NaO_2 .

Preferentemente, una razón en masa del polvo de grafito con respecto al peróxido metálico y/o el superóxido de metal alcalino en la etapa (1) es de (de 1 a 20):1.

- 25 Preferentemente, dejar en reposo en la etapa (1) dura de 12 horas a 24 horas.

Preferentemente, el calentamiento en la etapa (3) se lleva a cabo a entre 1.000°C y 1.500°C , y dura de 15 segundos a 30 segundos.

- 30 Preferentemente, el medio líquido es por lo menos uno de entre agua, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido clorhídrico, ácido carbónico, ácido cítrico, ácido fluorhídrico,

ácido málico, ácido glucónico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido acrílico, ácido esteárico, ácido sulfhídrico, ácido hipocloroso o ácido bórico.

5 Preferentemente, el tamaño de partícula del polvo de grafito está comprendido entre 80 de malla y 100 de malla.

Preferentemente, el polvo de grafito se obtiene mediante lavado, secado y tamizado de residuos lixiviados de una batería de iones de litio de desecho. Los residuos lixiviados de la batería de iones de litio de desecho son los residuos lixiviados restantes después de disolver y lixiviar un material de electrodo preprocesado para permitir que un metal valioso en un
10 componente activo entre en una disolución en forma de ion, y filtrar la disolución.

Preferentemente, el lavado se refiere un lavado para que sea neutro.

15 Preferentemente, el secado se lleva a cabo a entre 50°C y 60°C.

Un grafito expandido, preparado mediante el método de preparación anterior.

La presente invención presenta los efectos beneficiosos siguientes:

20

(1) en comparación con un método de preparación existente de un grafito expandido, el grafito expandido obtenido del método de preparación del grafito expandido de la presente invención no presenta elementos y sustancias nocivos residuales, tales como azufre y sulfuro, reduciendo así la contaminación ambiental;

25

(2) según el método de preparación del grafito expandido de la presente invención, el grafito se utiliza como materia prima, otro peróxido metálico y/o superóxido de metal alcalino muy activo se utiliza como material de intercalación, se genera peróxido de hidrógeno basándose en la reacción del peróxido metálico y/o el superóxido de metal alcalino con el medio líquido para oxidar el grafito, se generan cargas positivas entre las láminas de grafito, y bajo la
30 interacción de repulsión de las cargas positivas, se aumenta gradualmente un espaciado

entre las láminas de grafito, y mientras tanto, se genera una gran cantidad de oxígeno y se libera cuando el peróxido metálico y/o el superóxido de metal alcalino reacciona con el medio líquido para aumentar adicionalmente la expansión de las láminas de grafito, de modo que el grafito expandido finalmente preparado presenta un gran volumen de expansión; y

5

(3) según el método de preparación del grafito expandido de la presente invención, el grafito en los residuos lixiviados de la batería de iones de litio de desecho se utiliza como materia prima, y se recicla para preparar el grafito expandido, con un proceso sencillo y una producción industrial fácil, y mientras tanto, un grafito del ánodo en una batería de iones de litio de desecho se recicla con alta adscripción, lo que no solo resuelve un problema de contaminación de los residuos lixiviados, sino que también extrae el grafito de los residuos lixiviados como materia prima para preparar el grafito expandido, realizando así una reutilización de recursos de los residuos lixiviados de la batería de iones de litio de desecho.

15 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es un gráfico de SEM de un grafito expandido preparado en la Forma de realización uno de la presente divulgación.

20 **Descripción detallada de unas formas de realización de la invención**

La presente invención se describe adicionalmente a continuación en la presente memoria con referencia a las formas de realización específicas.

25 **Forma de realización uno:**

Un método de preparación de un grafito expandido comprendía las siguientes etapas siguientes:

(1) lavar residuos lixiviados de una batería de iones de litio de desecho, secar los residuos lixiviados en un horno a 60 °C, y tamizar los residuos lixiviados con un tamiz de 80 de malla para obtener un polvo de grafito;

5 (2) agitar y mezclar el polvo de grafito con CaO_2 según una razón en masa de 10:1, agitar y a continuación, plegar y laminar de manera repetida la mezcla hasta que se mezcla de manera uniforme la mezcla, y a continuación, colocar la mezcla en argón durante 12 horas para obtener un material compuesto de grafito- CaO_2 mezclado de manera uniforme;

10 (3) sacar el material mixto anterior del argón, y poner el material mixto en una disolución de ácido propiónico, en la que el CaO_2 y el ácido propiónico reaccionan rápidamente para generar gas, y el material compuesto se expande rápidamente, dispersar en el ácido propiónico, procesar con ultrasonidos la disolución durante 1 hora después de terminar la reacción, a continuación, lavar de manera repetida el material compuesto, y someter el
15 material compuesto a filtración y separación de extractos para obtener un grafito intercalado;
y

(4) transferir el grafito intercalado a un horno de resistencia a 1.200 °C para su calentamiento durante 20 segundos para preparar el grafito expandido.

20

Se preparó un grafito expandido mediante el método de preparación anterior. Se midió que el volumen de expansión del grafito expandido era de 250 ml/g.

Un gráfico de SEM del grafito expandido se muestra en la figura 1, y puede observarse en la
25 figura 1 que el grafito expandido preparado mediante el método de preparación del grafito expandido de la presente invención presenta una estructura suelta.

Forma de realización dos:

30 Un método de preparación de un grafito expandido comprendía las siguientes etapas siguientes:

(1) lavar residuos lixiviados de una batería de iones de litio de desecho, secar los residuos lixiviados en un horno a 60 °C, y tamizar los residuos lixiviados con un tamiz de 100 de malla para obtener un polvo de grafito;

5

(2) agitar y mezclar el polvo de grafito con Na_2O_2 según una razón en masa de 12:1, agitar y a continuación, plegar y laminar de manera repetida la mezcla hasta que se mezcla de manera uniforme la mezcla, y a continuación, colocar la mezcla en argón durante 15 horas para obtener un material compuesto de grafito- Na_2O_2 mezclado de manera uniforme;

10

(3) sacar el material mixto anterior del argón, y poner el material mixto en agua, en el que el Na_2O_2 y el agua reaccionan rápidamente para generar gas, y el material compuesto se expande rápidamente, dispersar en el agua, procesar con ultrasonidos la disolución durante 1 hora después de terminar la reacción, a continuación, lavar de manera repetida el material compuesto, y someter el material compuesto a filtración y separación de extractos para obtener un grafito intercalado; y

15

(4) transferir el grafito intercalado a un horno de resistencia a 1.200 °C para su calentamiento durante 20 segundos para preparar el grafito expandido.

20

Se preparó un grafito expandido mediante el método de preparación anterior. Se midió que el volumen de expansión del grafito expandido era de 270 ml/g.

Forma de realización tres:

25

Un método de preparación de un grafito expandido comprendía las siguientes etapas siguientes:

(1) lavar residuos lixiviados de una batería de iones de litio de desecho, secar los residuos lixiviados en un horno a 60 °C, y tamizar los residuos lixiviados con un tamiz de 80 de malla para obtener un polvo de grafito;

30

(2) agitar y mezclar el polvo de grafito con K_2O_2 según una razón en masa de 15:1, agitar y a continuación, plegar y laminar de manera repetida la mezcla hasta que se mezcló de manera uniforme la mezcla, y a continuación, colocar la mezcla en argón durante 20 horas para obtener un material compuesto de grafito- K_2O_2 mezclado de manera uniforme;

(3) sacar el material mixto anterior del argón, y poner el material mixto en una disolución de ácido clorhídrico 0.1 mol/L, en el que el K_2O_2 y el ácido clorhídrico reaccionan rápidamente para generar gas, y el material compuesto se expande rápidamente, dispersar en el ácido clorhídrico, procesar con ultrasonidos la disolución durante 1 hora después de terminar la reacción, a continuación, lavar de manera repetida el material compuesto, y someter el material compuesto a filtración y separación de extractos para obtener un grafito intercalado; y

(4) transferir el grafito intercalado a un horno de resistencia a 1.200 °C para su calentamiento durante 20 segundos para preparar el grafito expandido.

Se preparó un grafito expandido mediante el método de preparación anterior. Se midió que el volumen de expansión del grafito expandido era de 260 ml/g.

Forma de realización cuatro:

Un método de preparación de un grafito expandido comprendía las siguientes etapas siguientes:

(1) lavar residuos lixiviados de una batería de iones de litio de desecho, secar los residuos lixiviados en un horno a 60 °C, y tamizar los residuos lixiviados con un tamiz de 80 de malla para obtener un polvo de grafito;

(2) agitar y mezclar el polvo de grafito con KO_2 según una razón en masa de 20:1, agitar y a continuación, plegar y laminar de manera repetida la mezcla hasta que se mezcló de

manera uniforme la mezcla, y luego colocar la mezcla en argón durante 24 horas para obtener un material compuesto de grafito-KO₂ mezclado de manera uniforme;

5 (3) sacar el material mixto anterior del argón, y poner el material mixto en una disolución saturada de ácido carbónico, en el que el KO₂ y el ácido carbónico reaccionan rápidamente para generar gas, y el material compuesto se expande rápidamente, dispersar en la disolución de ácido carbónico, procesar con ultrasonidos la disolución durante 1 hora después de terminar la reacción, a continuación, lavar de manera repetida el material compuesto, y someter el material compuesto a filtración y separación de extractos para
10 obtener un grafito intercalado; y

(4) transferir el grafito intercalado a un horno de resistencia a 1.200 °C para su calentamiento durante 20 segundos para preparar el grafito expandido.

15 Se preparó un grafito expandido mediante el método de preparación anterior. Se midió que el volumen de expansión del grafito expandido era de 320 ml/g.

Forma de realización cinco:

20 Un método de preparación de un grafito expandido comprendía las siguientes etapas siguientes:

(1) lavar residuos lixiviados de una batería de iones de litio de desecho, secar los residuos lixiviados en un horno a 60 °C, y tamizar los residuos lixiviados con un tamiz de 80 de malla
25 para obtener un polvo de grafito;

(2) agitar y mezclar el polvo de grafito con NaO₂ según una razón en masa de 20:1, agitar y a continuación, plegar y laminar de manera repetida la mezcla hasta que se mezcló de manera uniforme la mezcla, y a continuación, colocar la mezcla en argón durante 24 horas
30 para obtener un material compuesto de grafito-NaO₂ mezclado de manera uniforme;

(3) sacar el material mixto anterior del argón, y poner el material mixto en un agua, en el que el NaO_2 y el agua reaccionan rápidamente para generar gas, y el material compuesto se expande rápidamente, dispersar en el agua, procesar con ultrasonidos la disolución durante 1 hora después de terminar la reacción, luego lavar de manera repetida el material compuesto, y someter el material compuesto a filtración y separación de extractos para obtener un grafito intercalado; y

(4) transferir el grafito intercalado a un horno de resistencia a $1.200\text{ }^\circ\text{C}$ para su calentamiento durante 20 segundos para preparar el grafito expandido.

Se preparó un grafito expandido mediante el método de preparación anterior. Se midió que el volumen de expansión del grafito expandido era de 335 ml/g .

Forma de realización seis:

Un método de preparación de un grafito expandido comprendía las siguientes etapas siguientes:

(1) lavar residuos lixiviados de una batería de iones de litio de desecho, secar los residuos lixiviados en un horno a $60\text{ }^\circ\text{C}$, y tamizar los residuos lixiviados con un tamiz de 80 de malla para obtener un polvo de grafito;

2) agitar y mezclar el polvo de grafito con Li_2O_2 según una razón en masa de 20:1, agitar y a continuación, plegar y laminar de manera repetida la mezcla hasta que se mezcló de manera uniforme la mezcla, y a continuación, colocar la mezcla en argón durante 24 horas para obtener un material compuesto de grafito- Li_2O_2 mezclado de manera uniforme;

(3) sacar el material mixto anterior del argón, y poner el material mixto en una disolución de ácido cítrico al 2 %, en el que el Li_2O_2 y el ácido cítrico reaccionan rápidamente para generar gas, y el material compuesto se expande rápidamente, dispersar en la disolución de ácido cítrico, procesar con ultrasonidos la disolución durante 1 hora después de terminar la reacción, a continuación, lavar de manera repetida el material compuesto, y someter el

material compuesto a filtración y separación de extractos para obtener un grafito intercalado;
y

- 5 (4) transferir el grafito intercalado a un horno de resistencia a 1.200 °C para su calentamiento durante 20 segundos para preparar el grafito expandido.

Se preparó un grafito expandido mediante el método de preparación anterior. Se midió que el volumen de expansión del grafito expandido era de 320 ml/g.

10 Ejemplo comparativo uno:

Un método de preparación de un grafito expandido comprendía las siguientes etapas siguientes:

- 15 (1) lavar residuos lixiviados de una batería de iones de litio de desecho, secar los residuos lixiviados en un horno a 60 °C, y tamizar los residuos lixiviados con un tamiz de 80 de malla para obtener un polvo de grafito;

- 20 (2) poner el polvo de grafito en una disolución mixta de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico concentrado según una razón sólido-líquido de 1 g:150 ml, en el que una razón del ácido sulfúrico concentrado con respecto al ácido nítrico concentrado en la disolución mixta era de 3:1, añadir persulfato de amonio como intercalador para hacer reaccionar durante 10 horas con agitación, filtrar la disolución después de terminar la reacción, y ajustar el pH para que sea igual a 7 mediante lavado con agua durante varias veces para obtener un grafito
25 intercalado; y

- (3) colocar el grafito intercalado en argón, y tostar el grafito intercalado a 900 °C durante 0.5 horas para obtener el grafito expandido.

- 30 Se preparó un grafito expandido mediante el método de preparación anterior. Se midió que el volumen de expansión del grafito expandido era de 220 ml/g.

En el ejemplo comparativo uno, el ácido sulfúrico se utiliza como intercalador y un oxidante, que se somete a intercalación oxidativa con una disolución mixta del ácido nítrico como oxidante, asistido por el persulfato de amonio como intercalador, para obtener el grafito
5 expandido. En el ejemplo comparativo uno, es necesario añadir adicionalmente el persulfato de amonio como intercalador, y el volumen de expansión del grafito expandido obtenido es de sólo 220 ml/g. En la presente invención, un producto alcalino de la reacción del peróxido metálico y/o el superóxido de metal alcalino con el medio líquido se utiliza como intercalador, sin añadir otros intercaladores. En comparación con el ejemplo comparativo uno, el grafito
10 expandido preparado mediante la presente invención está por encima de 250 ml/g, de modo que se obtiene un mayor volumen de expansión, y se reducen las cantidades de adición de otras impurezas o contaminantes, presentando así un procedimiento sencillo y una perspectiva de industrialización.

15 Las formas de realización anteriores son las formas de realización preferidas de la presente invención, pero las formas de realización de la presente invención no se limitan a las formas de realización anteriores. Cualesquiera otros cambios, modificaciones, sustituciones, combinaciones y simplificaciones hechos sin apartarse del espíritu y el principio de la presente invención serán modos sustitutos equivalentes, y se incluirán en el
20 alcance de protección de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un grafito expandido, caracterizado por que comprende las siguientes etapas siguientes:

(1) mezclar un polvo de grafito con un peróxido metálico y/o un superóxido de metal alcalino para dejarlo en reposo en una atmósfera protectora para obtener un material compuesto mixto de grafito-peróxido metálico y/o grafito-superóxido de metal alcalino;

(2) poner el material compuesto preparado en la etapa (1) en un medio líquido capaz de reaccionar con el peróxido metálico y/o el superóxido de metal alcalino para su reacción con el fin de obtener un grafito intercalado; y

(3) calentar el grafito intercalado preparado en la etapa (2) para preparar el grafito expandido.

2. Método de preparación del grafito expandido según la reivindicación 1, caracterizado por que el peróxido metálico es por lo menos uno de entre CaO_2 , K_2O_2 , Na_2O_2 o Li_2O_2 .

3. Método de preparación del grafito expandido según la reivindicación 1, caracterizado por que el superóxido de metal alcalino es por lo menos uno de entre KO_2 o NaO_2 .

4. Método de preparación del grafito expandido según la reivindicación 1, caracterizado por que una razón en masa del polvo de grafito con respecto al peróxido metálico y/o el superóxido de metal alcalino en la etapa (1) es de (de 1 a 20):1.

5. Método de preparación del grafito expandido según la reivindicación 1, caracterizado por que dejar en reposo en la etapa (1) dura de 12 horas a 24 horas.

6. Método de preparación del grafito expandido según la reivindicación 1, caracterizado por que el calentamiento en la etapa (3) se lleva a cabo a entre 1.000 °C y 1.500 °C, y dura de 15 segundos a 30 segundos.

7. Método de preparación del grafito expandido según la reivindicación 1, caracterizado por que el medio líquido es por lo menos uno de entre agua, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido clorhídrico, ácido carbónico, ácido cítrico, ácido fluorhídrico, ácido málico, ácido glucónico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido acrílico, ácido esteárico, ácido sulfhídrico, ácido hipocloroso o ácido bórico.

8. Método de preparación del grafito expandido según la reivindicación 1, caracterizado por que un tamaño de partícula del polvo de grafito está comprendido entre 80 de malla y 100 de malla.

9. Método de preparación del grafito expandido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el polvo de grafito se obtiene mediante lavado, secado y tamizado de residuos lixiviados de una batería de iones de litio de desecho.

10. Grafito expandido, preparado mediante el método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

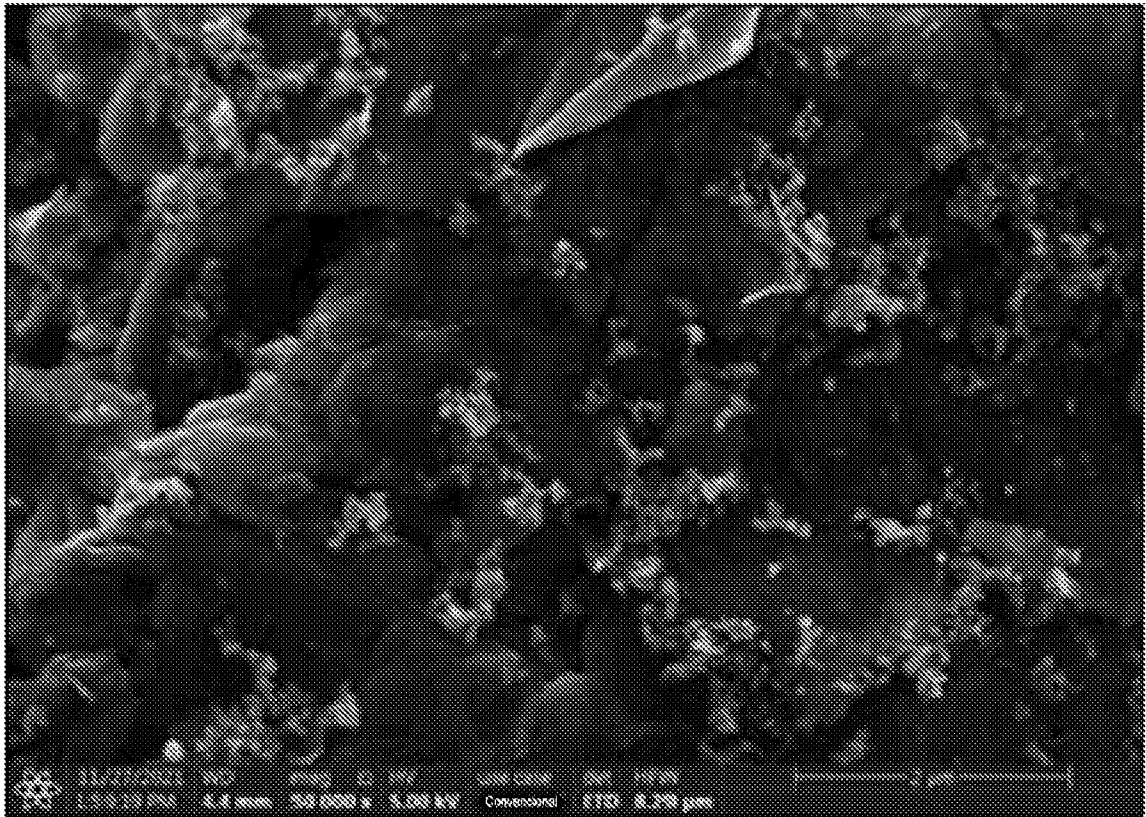


FIG. 1