



Ricerca di Sistema elettrico

Recupero eco-sostenibile di materiali da batterie litio-ione esauste: studi preliminari

*M. R. Mancini, S. Frangini, C. Alvani,
M. L. Grilli, M. Falconieri*

RECUPERO ECO-SOSTENIBILE DI MATERIALI DA BATTERIE LITIO-IONE ESAUSTE: STUDI PRELIMINARI.

M. R. Mancini, S. Frangini, C. Alvani, M. L. Grilli, M. Falconieri (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Studio ed analisi del recupero di materiali da batterie a fine vita

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
2 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 STRUTTURA DI UNA BATTERIA LITIO IONE RICARICABILE.....	7
2.1.1 <i>Materiale catodico</i>	7
2.1.2 <i>Elettrolita</i>	8
2.1.3 <i>Materiale anodico</i>	8
2.1.4 <i>Separatore</i>	9
2.1.5 <i>Legante</i>	9
2.1.6 <i>Cause fine vita batteria</i>	9
2.2 PROCESSI DI RECUPERO E DI RICICLO DI UNA BATTERIA LITIO IONE	10
2.2.1 <i>Processo idrometallurgico</i>	10
2.2.2 <i>Processo pirometallurgico</i>	11
2.3 SVILUPPO DI PROCEDURE ADEGUATE PER IL SMANTELLAMENTO E RECUPERO DELLE BATTERIE AL LITIO A FINE VITA	12
2.3.1 <i>Apertura in sicurezza di una batteria commerciale esausta</i>	12
2.3.2 <i>Separazione e recupero dei componenti attivi della batteria commerciale</i>	13
2.3.3 <i>Progettazione di una Nuova miscela di solventi eco-sostenibile per il processo di recupero</i>	14
2.3.4 <i>Test di separazione fisica del materiale attivo dal legante (polveri commerciali)</i>	15
2.3.5 <i>Tecnica Field Flow Fractionation/ (FFF)</i>	17
2.3.6 <i>Stabilità in acqua dei materiali catodici selezionati</i>	17
2.4 STUDIO DELLE CARATTERISTICHE CHIMICHE E FISICHE DEI MATERIALI DELLE BATTERIE AL LITIO.....	18
2.4.1 <i>LiCoO₂: caratterizzazione XRD, TG/DTA e Raman delle polveri commerciali</i>	19
2.4.2 <i>LiFePO₄: caratterizzazione XRD, TG/DTA, FT-IR e Raman delle polveri commerciali</i>	20
2.4.3 <i>Batteria commerciale: caratterizzazione XRD, TG/DTA del materiale a fine vita</i>	24
3 CONCLUSIONI.....	26
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	28
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	29

Sommario

Il presente rapporto descrive il lavoro di studio e le attività sperimentali connesse con la progettazione e lo sviluppo di processi produttivi ecosostenibili per il riciclo delle batterie litio ione. Lo studio della letteratura e dei processi di riciclo attualmente proposti, ha messo in evidenza la complessità della problematica che deve prevedere una corretta valutazione e gestione di rischi chimici differenti, che vanno dalla presenza di metalli a potenziale attività cancerogena, ai vapori tossici, e al litio metallico, possibile causa di esplosioni se non adeguatamente gestito.

In questo primo anno di attività sono stati portati a termine studi preliminari ed è stata acquisita esperienza sulle fasi di smantellamento batteria e recupero dei materiali, operando su una batteria litio ione commerciale 18650 SONY.

La caratterizzazione chimico-fisica mediante le tecniche XRD, TG/DTA, pH, spettroscopie FT-IR e Raman, è stata eseguita sui materiali di riferimento (polveri commerciali) e sui materiali di recupero ottenuti dalla batteria a fine vita. Il processo di recupero ha previsto una prima fase di valutazione dello stato di carica della batteria, una fase di scarica totale, l'apertura in sicurezza e la separazione e il recupero dei materiali attivi dai relativi supporti. La separazione dei diversi componenti è una fase critica del processo di riciclo: da essa può dipendere la quantità, la purezza e la struttura del materiale recuperato. Un aspetto chiave per lo sviluppo di processi di recupero eco-sostenibili è la possibilità di operare in mezzi di natura acquosa e/o in solventi organici ecologici. Pertanto l'attività in questo primo anno è stata indirizzata all'individuazione di processi ecologici di separazione/distacco delle polveri attive dai relativi supporti solidi (metallici, plastici) mediante solvatazione in opportune miscele di solventi organici eco-sostenibili e/o mediante separazione fisica per sonicazione in acqua. E' stata realizzata una nuova miscela di solventi organici ecosostenibile per la separazione dei materiali attivi dai relativi supporti solidi; la miscela è tuttora in fase di ottimizzazione. Inoltre è stata individuata una tecnica di separazione fisica (FFF), con le caratteristiche di eco-sostenibilità da noi richieste, che a nostra conoscenza non è stata mai applicata al recupero dei materiali da batterie al litio esauste. Sono stati effettuati test preliminari di stabilità in acqua dei materiali selezionati, anche in previsione di una possibile applicazione della tecnica.

1 Introduzione

La necessità di sviluppare un futuro energetico più pulito e sicuro, insieme alla volontà di realizzare una mobilità più sostenibile attraverso l'elettrificazione dei trasporti, con la produzione a larga diffusione di auto elettriche plug-in e a batteria, lascia prevedere la generazione di una grande quantità di batterie esauste nel prossimo futuro con relativi costi ambientali ed economici per il loro smaltimento ancora da definire con precisione [1-3].

Secondo un'opinione diffusa, tra i diversi tipi di accumulatori elettrochimici le batterie ricaricabili agli ioni litio (LIBs, acronimo dell'inglese Li-Ion Battery), già oggi in uso in una vasta gamma di applicazioni elettroniche e di telefonia mobile, sembrano in grado di svolgere un ruolo chiave anche nel settore dei trasporti e nelle reti elettriche, grazie alla loro elevata densità energetica, ad un eccellente ciclo di vita, una bassa manutenzione e una bassa velocità di autoscarica [4-6]. Per queste ragioni le LIBs stanno sostituendo le batterie Ni-MH in molte applicazioni. Il loro crescente utilizzo, insieme alla maggiore capacità energetica immagazzinata, rende il riciclo delle LIBs sempre più necessario poiché il loro smaltimento sicuro è reso critico dalla presenza di elementi e composti tossici e/o infiammabili [7,8].

Tuttavia, anche il riciclo delle batterie litio-ioni è un'attività complessa in cui sono da valutare e gestire molteplici rischi chimici, che vanno dalla presenza di metalli a potenziale attività cancerogena, alla presenza di vapori tossici (ad esempio acido fluoridrico) e di litio metallico anche in forma libera, che può essere causa d'incendi ed esplosioni ove non adeguatamente gestito [9]. Dal riciclaggio delle LIBs si potrebbero, tuttavia, trarre numerosi benefici economici dovuti al recupero di metalli d'importanza strategica permettendo così di ridurre la dipendenza del Paese rispetto alle fonti di approvvigionamento estere [10,11]. A tale proposito, la direttiva Europea 2006/66/CE, entrata in vigore il 26 settembre 2006 in tutti gli stati membri UE, sancisce che tutte le pile ed accumulatori, indipendentemente dalla loro classificazione elettrochimica, devono essere raccolte per poi essere successivamente riciclate. In particolare entro il 2016 si deve raggiungere il 45% di raccolta dell'impresso sul mercato con un target di efficienza del 50% del processo di recupero [12-14].

Con queste prospettive è necessario sviluppare un processo di riciclo delle batterie LIBs che promuova la riduzione dell'impatto ambientale, riduca i problemi di approvvigionamento delle materie prime e crei opportunità di lavoro. Ad oggi non esistono impianti di riciclaggio specifici per le batterie agli ioni litio. La quasi totalità dell'attività industriale di recupero dei materiali è affidata a infrastrutture che già riciclavano altri tipi di batterie come la Umicore in Belgio e la multinazionale Toxco in USA/Canada [15]. I due processi industriali attualmente non sembrano puntare tanto al recupero del litio quanto piuttosto ai soli metalli strategici quali il Ni e Co, presenti in quantità differenti nelle LIBs. Tuttavia, anche il litio è da considerare un metallo ad alto valore aggiunto, anche se la scarsità dei giacimenti di sali di litio è un punto ancora molto controverso ed oggetto di forti dibattiti fra gli esperti. In ogni caso, vi è da osservare la rilevanza geostrategica dei giacimenti di sali o minerali di litio che sono concentrati per circa il 70 % in Sud America e, più precisamente nel cosiddetto "triangolo del litio", che comprende Argentina, Bolivia e Cile. Questa concentrazione geografica potrebbe nel futuro influenzare il costo del litio e creare i presupposti per una nuova dipendenza energetica dei Paesi industrializzati dell'occidente.

Negli ultimi dieci anni sono stati studiati, a livello di ricerca, molteplici processi che prevedono il recupero del litio e degli altri metalli (Co, Mn e Ni) dalle batterie al litio ione esauste, e generalmente in questi processi il recupero del cobalto è un obiettivo primario in quanto il cobalto è un metallo strategico [16-20].

La ricerca in questo settore si è finora occupata solo marginalmente di sviluppare tecnologie e processi di recupero compatibili con l'ambiente secondo linee guida proprie della "Green Chemistry".

Pertanto, lo scopo di quest'attività di ricerca mira a colmare questo vuoto individuando le potenzialità di processi innovativi di recupero le cui molteplici fasi siano le più possibili in linea con i principi di sostenibilità della "Green Chemistry". Saranno quindi sviluppate tecnologie di riciclo dei materiali delle batterie al litio, con particolare attenzione al recupero del litio, nel rispetto dei principi di sostenibilità ambientale ed economica.

Il materiale catodico sarà il prodotto di maggior interesse al recupero, poiché litio e metalli strategici si concentrano proprio in esso. I principali materiali catodici usati nella fabbricazione delle batterie attualmente in commercio sono costituiti da: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, e quelli anodici da grafite (con litio intercalato tra i piani grafenici) e titanati di litio.

A titolo informativo riportiamo nella Tabella 1 i costi degli elementi normalmente presenti in un catodo LIBs e il costo totale della fabbricazione del relativo materiale catodico attivo. La tabella mostra come anche per il materiale catodico LiFePO_4 , i cui elementi costituenti sono i meno pregiati, il recupero del materiale potrebbe comunque essere economicamente conveniente [21-23].

Tabella 1. Costi dei singoli elementi e della fabbricazione dei materiali catodici

Catodo	Costo Elementi (\$/kg)	Costo Materiale (\$/kg)
LiCoO_2	21.80	26.43
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	13.43	19.39
LiMnO_2	2.97	9.916
LiFePO_4	1.652	20.04

Lo studio preliminare e le attività svolte in questo primo anno di ricerca hanno riguardato le seguenti tematiche:

- Scarica completa della batteria.
- Apertura in sicurezza di una batteria commerciale: 18650 Sony.
- Separazione degli involucri dal resto dei materiali.
- Separazione delle polveri attive dai relativi supporti metallici:
 1. Separazione mediante processo chimico.
 2. Separazione mediante processo fisico.
- Caratterizzazione dei materiali catodici: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 polveri commerciali mediante le tecniche: Diffrazione di raggi X (XRD) , Analisi termogravimetrica (TG/DTA), Spettroscopia ad infrarossi (FT-IR) , Spettroscopia Raman, Misure di pH.
- Caratterizzazione mediante le tecniche XRD; TG/DTA,FT-IR, pH del materiale catodico e anodico di una batteria al litio commerciale 18650 della Sony.
- Studio di stabilità in acqua dei materiali selezionati.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Struttura di una batteria litio ione ricaricabile

Il recupero dei materiali dalle batterie Li ione si basa su una serie di operazioni preliminari comuni a tutti i processi di recupero attualmente proposti o in fase di sviluppo industriale.

Prima di entrare nel dettaglio delle diverse fasi dell'attività svolta, è opportuno fornire una breve descrizione della chimica di base della cella agli ioni litio e dei singoli componenti.

Le Batterie litio ione sono composte da una serie di celle che producono elettricità. Ciascuna cella ha tre componenti essenziali: un elettrodo positivo (catodo), un elettrodo negativo (anodo) e l'elettrolita. In Figura 1 è riportata la struttura di una batteria di tipo cilindrico (a), e lo schema di una singola cella durante il processo di carica (b).

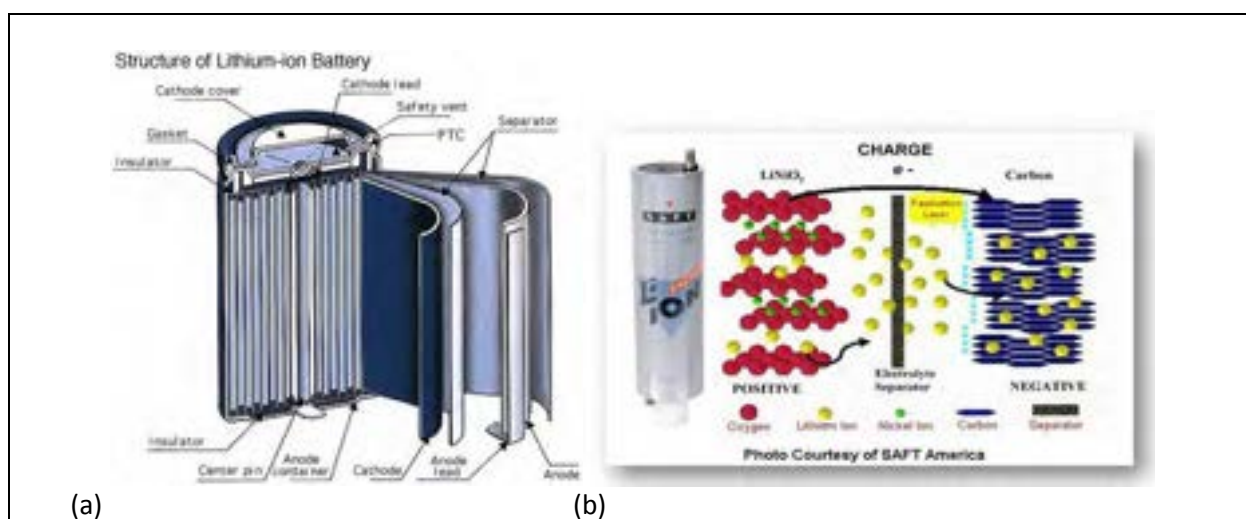


Figura 1. Composizione di una batteria litio ione cilindrica (b) schema cella elettrochimica [Source: Automotive Energy Supply Corporation, 2007].

Durante la carica di una batteria litio ioni, il processo elettrochimico prevede il trasferimento reversibile degli ioni litio dall'ossido di litio (catodo) alla grafite (anodo), e viceversa durante il processo di scarica.

Le reazioni chimiche reversibili di carica e scarica per una tipica cella in cui il materiale catodico è LiCoO_2 e l'anodo è grafite sono:



Attualmente, le principali differenze tra una cella ottimizzata per l'alta densità di energia, per applicazione in un veicolo elettrico puro (EV), e una ottimizzata per l'alta potenza, per applicazione in un veicolo elettrico ibrido (HEV), sono le dimensioni della cella e la quantità dei vari materiali contenuti in essa.

2.1.1 Materiale catodico

Il materiale catodico (elettrodo positivo) è un ossido o un ferro fosfato capace d'intercalare gli ioni litio in modo reversibile all'interno della propria struttura. Il materiale catodico delle batterie commerciali per apparecchiature elettroniche è solitamente LiCoO_2 . Poiché il cobalto è un metallo molto caro, in questi ultimi anni si stanno sviluppando altri tipi di materiali quali LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, per la fabbricazione di batterie LIBs per trazione.

Il materiale catodico oltre ad avere una buona capacità d'intercalazione, deve avere anche una buona conducibilità ionica che permetta agli ioni litio di diffondere attraverso tutto lo spessore dell'elettrodo. Nella maggior parte dei casi, però, i materiali catodici non presentano una conducibilità ionica sufficiente a

garantire la diffusione dello ione litio all'interno dell'elettrodo, e per questo le paste catodiche hanno in aggiunta al legante una percentuale di circa 5% di carbone.

Il LiCoO_2 è il materiale catodico attualmente più studiato per la sua elevata stabilità al processo di carica e scarica. Nonostante il materiale abbia una capacità teorica elevata (275mAh/g), quella reale è più bassa poiché solo il 50% degli ioni litio partecipano alle reazioni elettrochimiche di ciclaggio. Il cobalto è un materiale strategico poiché molto usato in leghe speciali, ma necessita di opportune precauzioni nel maneggiarlo, poiché tossico.

Il LiMn_2O_4 , il manganito di litio (spinello), riveste come catodo nelle batterie litio ione un particolare interesse dovuto all'elevata tensione di scarica (4V), alla buona capacità specifica teorica (148mAh/g), al basso costo e al basso impatto ambientale. Tuttavia, non è stabile termicamente sopra i 50°C a causa delle transizioni di fase che rendono il processo di intercalazione del litio più difficile con riduzione della capacità specifica.

Il LiFePO_4 è uno dei materiali emergenti per applicazione nelle batterie al litio ricaricabili LIBs. L'elevata capacità teorica (170mAh/g), la tensione di scarica elevata (3.5V), l'ottima ciclabilità, dovuta alla scarsa degradazione del materiale, e una buona stabilità chimico fisica anche a temperature superiori ai 100°C, lo rendono un materiale molto interessante per applicazioni nelle batterie litio ione per veicoli elettrici. Inoltre il materiale non è tossico ed i suoi componenti sono a basso costo. Ha una bassa conducibilità ionica che viene incrementata miscelando il materiale catodico con il carbone.

2.1.2 Elettrolita

L'elettrolita liquido è formato da un sale di litio sciolto in un solvente organico aprotico o in una miscela di solventi. I più comuni sono riportati in Tabella 2, insieme ai relativi solventi organici. I sali di litio fluorurati sono dei materiali molto costosi, ma vengono usati in soluzioni non concentrate; di solito 1M. Il LiPF_6 è il sale più usato per la sua elevata conducibilità ionica e stabilità elettrochimica con EC. Ha lo svantaggio di reagire facilmente con acqua formando HF corrosivo e di essere molto sensibile alle temperature. Il LiClO_4 è meno sensibile all'umidità ma può dar luogo ad esplosioni. Il LiBF_4 è particolarmente stabile ed usato per applicazioni ad alta temperatura. Il LiAsF_6 è meno sensibile all'umidità ma può essere usato solo per applicazioni in laboratorio data la sua tossicità. Ogni produttore di batterie LIBs ha sviluppato un elettrolita specifico, con o senza additivi, per migliorare le prestazioni e la sicurezza delle proprie batterie.

Tabella 2. Principali Sali di litio fluorurati e Solventi organici contenuti nelle LIBs.

Sali di litio fluorurati		Solventi organici	
Litio esafluoro arseniato	LiAsF_6	Propilen Carbonato	PC
Litio esafluoro fosfato	LiPF_6	Etilen Carbonato	EC
Litio tetrafluoro borato	LiBF_4	DiEtil Carbonato	DEC
Litio (bis(trifluorometansulfonil)Immide)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$	DiMetil Carbonato	DMC
Litio trifluorometansulfonato	LiCF_3SO_3	DiMetossi Etano	DME
		EtilMetil Carbonato	EMC

2.1.3 Materiale anodico

Il materiale anodico (elettrodo negativo) è costituito in molti casi da grafite o carbone coke depositato su lamina di rame. Gli anodi di grafite sono relativamente sicuri, hanno un basso costo, una buona capacità teorica che supera i 370 mAh/g ed hanno una struttura adatta per intercalare il litio; intercalano un singolo ione litio per ciascun esagono, per una composizione a pieno carico nominale di LiC_6 . Le caratteristiche

cercate per una buona grafite sono la massima porosità con una minima area superficiale per ridurre la decomposizione dell'elettrolita. Altri materiali, inclusi il silicio e lo stagno, sono studiati in letteratura per applicazioni come anodo.

Durante il primo ciclo di carica una batteria LIBs ha una perdita di capacità irreversibile dovuta alla riduzione dell'elettrolita sulla superficie dell'elettrodo di grafite. La prima carica porta quindi alla formazione di un film passivante SEI (Solid Electrolyte Interphase) costituito da prodotti di degradazione dei sali inorganici e di decomposizione del solvente organico dell'elettrolita. Nel caso ideale, questo film stabilizza l'elettrodo proteggendolo da ulteriori degradazioni nei cicli successivi, consentendo comunque il passaggio agli ioni litio. Inoltre protegge l'elettrodo di grafite da eventuali co-intercalazioni del solvente (esfoliazione della grafite), evita la formazione di strutture dendritiche che crescendo possono cortocircuitare gli elettrodi provocando problemi di sicurezza.

2.1.4 Separatore

Il separatore ha la funzione essenziale di mantenere l'elettrodo positivo e negativo separati per evitare che possano venire a contatto con gravi conseguenze per l'uomo e l'ambiente. Inoltre, il separatore serve come dispositivo di sicurezza, essendo costituito da membrane di poliolefine (PP/PE/PP) (PP polipropilene e PE polietilene) basso fondenti con il 50% di porosità. Nel caso in cui una cella diventi troppo calda, il polimero fonde chiudendo i pori attraverso cui gli ioni litio viaggiano ed arrestando così il flusso di corrente.

2.1.5 Legante

Il legante è importante per il funzionamento di una batteria LIBs in quanto permette alla pasta catodica di aderire al collettore di corrente metallico. Il polivinilidene fluoruro (PVDF) disciolto in N-metil-2-pirrolidone (NMP) è il legante più usato nelle LIBs per le sue caratteristiche di inerzia chimica verso l'elettrolita (LiPF_6) e il litio, per la stabilità termica e la lavorabilità meccanica.

2.1.6 Cause fine vita batteria

Le batterie al litio presentano una perdita di capacità nel tempo che ne determinano la fine vita.

La perdita di capacità può essere osservata anche durante il funzionamento, o dopo uno stoccaggio prolungato. Questa perdita può essere attribuita a diversi meccanismi quali:

- 1) Aumento d'impedenza interfacciale risultante dalla precipitazione di specie ridotte e ossidate sulla superficie degli elettrodi con conseguente riduzione di ioni litio disponibili per le reazioni reversibili di carica e scarica.
- 2) Espansione e contrazione della struttura cristallina del catodo durante la reazione di intercalazione, che potrebbero causare la perdita di contatto elettrico con il collettore di corrente.
- 3) Espansione della struttura cristallina della grafite dovuta all'intercalazione tra gli stati di grafite di specie provenienti dalla degradazione dei solventi.
- 4) Effetto della temperatura che svolge un ruolo importante sulla stabilità dei film SEI.
- 5) Condizioni di over carica e scarica.

2.2 Processi di recupero e di riciclo di una batteria litio ione

Le normative e i processi di trasformazione riguardanti il recupero e riciclo di materie prime da rifiuti speciali provenienti da batterie elettrochimiche di larga diffusione (es. piombo, Ni-MH), eventualmente accompagnato anche da recupero energetico, sono in rapida e continua evoluzione industriale. Analogamente, per il recupero dei materiali da batterie al litio, la ricerca attuale si propone il fine di sviluppare processi di recupero con un forte carattere di eco-sostenibilità e ad alta efficienza energetica. Classicamente, si possono distinguere due tipi principali di processo che includono varie operazioni chimiche e fisiche: processi idrometallurgici e pirometallurgici.

2.2.1 Processo idrometallurgico

Il processo idrometallurgico include una prima fase di apertura in sicurezza della batteria, la separazione di alcuni componenti che può avvenire anche manualmente [21], una fase di macinazione e l'estrazione dei metalli attraverso il processo di lisciviazione acida, in cui gli acidi più usati sono HNO_3 , HCl e H_2SO_4 , o basica in cui si utilizza solitamente NH_4OH . Una volta in soluzione, i metalli sono recuperati attraverso processi di precipitazione selettiva e elettrochimica sotto forma di ossidi o sali. Nella Figura 2 è riportato lo schema del processo idrometallurgico proposto da Contestabile et al. [22] per il recupero del solo cobalto. In questo processo, dopo una prima fase di apertura e separazione dei componenti, il materiale catodico attivo è stato distaccato dal collettore mediante un processo di solvatazione con il NMP a 100°C per 1h. Il processo di lisciviazione è condotto in HCl 4M. Alla soluzione dopo filtrazione è stato aggiunto NaOH , il cobalto è stato recuperato sotto forma di idrossido.

I diversi schemi di processo descritti dalla letteratura sono su scala di laboratorio [23-28]. In Tabella 3 ne riportiamo solo alcuni a titolo di esempio.

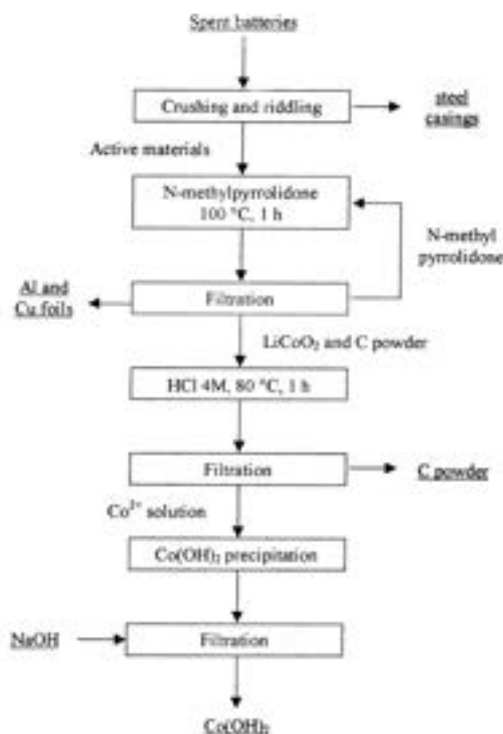


Figura 2. Flow-sheet del processo idrometallurgico di recupero del Co dalle batterie LIBs.

2.2.2 Processo pirometallurgico

Nel metodo pirometallurgico si utilizzano alte temperature di processo, non consentendo quindi il recupero delle materie plastiche, né delle sostanze organiche come la grafite o il carbone, normalmente presenti nelle batterie a Litio ione. E' quindi un tipo di processo idoneo al solo recupero dei materiali metallici. Temperature tipiche di processo sono nell'intervallo 800-1250°C, e il processo viene condotto in assenza di ossigeno. Alcuni esempi di processo pirometallurgico sono riportati in Tabella 3, mentre in Tabella 4 sono evidenziate le differenze principali tra i due tipi di processo.

Tabella 3. Processi di riciclo delle batterie LIBs.

Processo	Separazione catodico	-Lisciviazione,-trattamenti,- Risultati	Svantaggi
Idrometallurgico (Contestabile et al.[22])	Separazione di LiCoO_2 dal collettore Al con NMP.	-HCl per 1h a 80°C/ -Soluzione di NaOH per il recupero di Co come Co(OH)_2 - Co(OH)_2 mescolato con Li_2CO_3 a 700°C per 20 ore produzione di LiCoO_2 .	Il litio non viene recuperato.
Idrometallurgico (Dorella et al.[21])	Disassemblaggio con procedure manuali.	- H_2SO_4 (2%-8%)(1/10 a 1/50gm/l) temperatura (20-80°C)/ -Precipitazione con NH_4OH ; (pH tra 4 e 9) -Studi di estrazione dei metalli con Cyanex 272.	I processi di separazione sono complicati.
Idrometallurgico (Lee et al.[29])	Apertura e macinazione.	- HNO_3 , H_2O_2 a 75°C per 1h/ -Addizione di acido citrico per la formazione di gel, LiNO_3 aggiunto per avere Li:Co 1:1 -Il gel è trattato in aria per 2h nel range 500-1000°C.	Grande quantità di soluzione acida con problemi per l'ambiente .
Idrometallurgia (Bahgat et al [30])	Separazione della polvere LiCoO_2 .	-Dissoluzione a caldo in HNO_3 -Gli ioni Co sono trasformati elettrochimicamente in idrossido su un elettrodo di titanio. -Processo di disidratazione per la trasformazione dell'idrossido in ossido.	Grande quantità di soluzione acida con problemi per l'ambiente.
Pirometallurgia (Fouad et al.[31])	Trattamento termico per la rimozione del binder e additivi organici.	-Formazione di LiAlO_2 , Co_3O_4 e CoO da LiCoO_2 catodo e fogli di alluminio a 800-900°C per 1h.	Co_3O_4 e CoO sono mescolati con LiAlO_2 , il controllo del rapporto Li/Al è problematico.
Pirometallurgia (Liu et al [32])	Separazione di LiCoO_2 dal collettore Al con DMAC e trattamento termico ad alta temperatura per eliminare PVDF e C.	- Li_2CO_3 è aggiunto alla polvere riciclata per ottenere a 850°C per 12 h il giusto rapporto Li:Co.	Co_3O_4 è presente, il rapporto stechiometrico Li/Co è difficile da ottenere.

Tabella 4. Confronto delle caratteristiche dei processi di recupero pirometallurgico e idrometallurgico.

	PIROMETALLURGICO	IDROMETALLURGICO
TEMPERATURA	Alta(800-1200°C)	Bassa(<200°C)
MATERIALI RECUPERATI	Co,Ni	Sali metallici, Li_2CO_3 /LiOH
COMMENTI	Vantaggi: assenza di rifiuti solidi pericolosi Svantaggi : 1) Consumo elevato di energia. 2) Grafite non è recuperata. 3)Produzione di gas corrosivi.	Vantaggi: 1) Basso consumo di energia 2) No emissioni di gas in aria Svantaggi: Rifiuti pericolosi.

2.3 Sviluppo di procedure adeguate per il smantellamento e recupero delle batterie al litio a fine vita

Come accennato in precedenza, lo studio dello smantellamento e del recupero dei materiali dalle batterie Li-ione è iniziato con l'individuazione di una serie di operazioni preliminari che sono risultate comuni a molti processi di recupero attualmente proposti in letteratura o in fase di sviluppo industriale. Queste operazioni possono essere riassunte nei passi seguenti:

- 1) *Scarica completa della batteria*: quest'operazione iniziale è fondamentale per la sicurezza dell'uomo e dell'ambiente. Una carica residua potrebbe, infatti, dar luogo a scintille nel caso in cui i poli vengono incautamente cortocircuitati, con la conseguente possibilità di incendi.
- 2) *Apertura della batteria (smantellamento)*: questa fase deve essere eseguita in condizioni di sicurezza perché all'interno della batteria esausta l'eventuale presenza del litio metallico potrebbe provocare una reazione esplosiva a contatto con l'umidità dell'aria. Inoltre, l'elettrolita (di solito LiPF_6) a contatto con l'umidità forma l'acido fluoridrico, estremamente tossico. Una possibile reazione è:

$$\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiF} + \text{POF}_3 + 2\text{HF(g)}$$
- 3) *Rimozione delle parti metalliche e plastiche facilmente separabili*: il materiale plastico e metallico dell'involucro è separato manualmente dal resto del materiale (nastro catodico, nastro anodico e del separatore).
- 4) *Separazione delle polveri attive dai relativi supporti metallici e polimerici*: l'adesione ai collettori del materiale attivo catodico e anodico durante il funzionamento della batteria è garantito dalla presenza nelle polveri di un legante polimerico, generalmente PVDF. Al fine di separare il legante e permettere così alle polveri attive di staccarsi dal relativo materiale di supporto sono stati testati due metodi, uno di tipo chimico, l'altro di tipo fisico.
 - A) metodo chimico di solvatazione: utilizzo di solventi organici.
 - B) metodo fisico di sonicazione: la separazione del legante polimerico dalla polvere viene attivata sonicando in acqua la dispersione.

2.3.1 Apertura in sicurezza di una batteria commerciale esausta

La prima operazione per l'apertura di una batteria in sicurezza è stata la verifica del suo stato di carica residua. Nei nostri laboratori la scarica totale della batteria in esame è stata fatta collegando i poli ad una resistenza di 10 Ohm-2W. La cella, inizialmente quasi carica (ca. 3.7V), si è scaricata in queste condizioni con una corrente di circa 400 mA dopo circa 5-6 ore, senza eccessivo riscaldamento ($T_{\text{cella}} < 40^\circ\text{C}$).

Tutte le celle che presentano una potenza residua devono essere scaricate a valori prossimi allo zero, perché quando la cella è ancora attiva l'operazione di apertura può indurre un incontrollato rilascio di energia chimica. Ad esempio, il litio metallico eventualmente presente nella grafite è molto reattivo in aria. Quest'operazione è tutt'ora oggetto di ulteriori studi e sviluppi. In letteratura sono riportati alcuni metodi per aprire in sicurezza le celle non pienamente scariche, ad esempio operando sotto un'atmosfera inerte o raffreddando le celle alla temperatura dell'azoto liquido, come propone la Toxco [15].

L'apertura della batteria, una volta completamente scarica, è stata effettuata con un taglia- tubi (figura 3). Sono state provate diverse geometrie di taglio, e due tagli circolari effettuati alle due estremità sono risultati i più adatti in quanto hanno reso l'operazione di recupero dei materiali più agevole. Il materiale recuperato è stato quindi posto inizialmente in un essiccatore sotto cappa e una parte del materiale è stato caratterizzato a bassa temperatura in termobilancia. Questa fase, come d'altronde le altre operazioni necessarie per il recupero dei materiali, sono fortemente dipendenti dal tipo di batteria in esame.

In figura 4 sono riportate le due isoterme ottenute mantenendo il campione SONY per due ore a 80°C e successivamente a 120°C sotto flusso di Ar. Dopo le prime due ore a 80°C , il campione mostra una perdita di peso pari al 1.94% mentre l'ulteriore riscaldamento a 120° ha indotto una ulteriore perdita di peso di 0.64%. La curva DTA invece non presenta segnali evidenti, a conferma che i processi di degassaggio a queste temperature non coinvolgono trasformazioni con apprezzabili variazioni di calore. Probabilmente, la

perdita di peso a più bassa temperatura è in parte attribuibile all'umidità che il campione ha assorbito durante la fase di apertura. A più alta temperatura (isoterma a 120°C), il campione degassa molto probabilmente i solventi.



Figura 3. Apertura della batteria 18650 Sony.

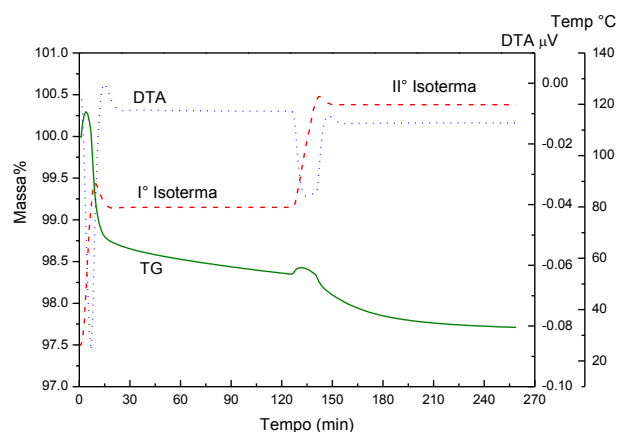


Figura 4. Isoterme a 80°Cx2h e 120°Cx2h effettuate in flusso 100cc/min di Ar.

2.3.2 Separazione e recupero dei componenti attivi della batteria commerciale

Un primo frazionamento delle parti facilmente separabili, quali nastro catodico, nastro anodico e separatore, è stato fatto manualmente. In Figura 5 sono mostrati alcuni dei componenti della batteria litio ione 18650 della Sony separati. La fase successiva, la separazione delle polveri attive dai relativi supporti (processo di solvatazione), è stata effettuata immergendo le singole parti in acetone a temperatura ambiente e sonicando per alcuni minuti. Questo trattamento ha permesso il distacco del materiale dal supporto. La sospensione della polvere così ottenuta è stata filtrata ed essiccata in forno a 80°C sino a peso costante. Tuttavia l'acetone non può essere utilizzato a livello industriale per problemi legati alla sicurezza (basso flash-point) così, in questo primo anno di attività sono stati eseguiti studi preliminari per la progettazione di nuovi solventi a basso impatto ambientale.



Figura 5. Parte dei componenti della batteria Sony 18650 separati.

2.3.3 Progettazione di una Nuova miscela di solventi eco-sostenibile per il processo di recupero

La conoscenza preliminare della formulazione chimica delle paste catodiche (materiale attivo + legante e solvente) è essenziale per una corretta progettazione del processo di solvatazione. Attualmente, le paste elettrodiche preparate con legante PVDF e solvente NMP sono quelle maggiormente impiegate dai produttori di batterie Li ione. Nonostante gli indubbi vantaggi tecnici, l'utilizzo del solvente NMP comporta comunque dei fattori di rischio per la salute e di impatto ambientale che devono essere considerati, anche alla luce delle recenti direttive europee, che ne limitano fortemente l'uso, quali ad esempio, la 2004/42/CE e successive. Pertanto, in linea con il nostro obiettivo di un processo di recupero sostenibile, in un contesto normativo che è sempre più di "chimica verde" ed in previsione di una messa al bando totale dell'NMP nel prossimo futuro, è apparso opportuno progettare "ex-novo" un processo di solvatazione che utilizzi un solvente più verde.

La formulazione di nuovi solventi ecologici al posto dell'NMP è stata realizzata con l'ausilio di modelli empirici previsionali della solubilità, come il modello di Hansen. Il modello di Hansen è un'estensione del modello di Hildebrand, sviluppato negli anni 30 del secolo scorso.

In breve, col modello di Hildebrand si determina il cosiddetto parametro di solubilità, (ovvero la densità di energia coesiva del solvente, che è una misura delle forze intermolecolari che operano all'interno di un solvente) ricavabile sperimentalmente dal calore di evaporazione, e poi si applica la regola empirica che prevede che sostanze, solventi o soluti, che hanno parametri di solubilità simili debbano essere anche solubili fra loro. In definitiva, il modello previsionale di Hildebrand va visto in realtà come un modello misto empirico-termodinamico.

Nel modello di Hansen si fa uso di tre parametri di solubilità invece di uno solo per tener conto delle diverse forze d'interazione che esistono fra le molecole solvente-solvente o soluto-solvente: 1. Forze di dispersione di London (δ_D); 2. Forze dipolo-dipolo (δ_P); 3. Legami ad idrogeno (δ_H). Questi parametri di solubilità vengono però determinati attraverso un gran numero di prove sperimentali e non per via termodinamica, per cui il modello di Hansen è, a differenza di quello di Hildebrand, un modello totalmente empirico. L'analisi comparativa dei tre coefficienti sperimentali di Hansen si è rivelata essere un potente mezzo di valutazione, di gran lunga superiore al parametro di Hildebrand per stabilire la solubilità di molecole complesse come i polimeri. In generale, quanto più sono simili i tre coefficienti tanto più è probabile che un polimero sia solubile in un dato solvente.

Un altro aspetto fondamentale del modello di Hansen riguarda la possibilità di prevedere il comportamento di un soluto in miscele di solventi applicando ai parametri di solubilità la legge additiva pesata ovvero in funzione del peso percentuale di ciascuno dei solventi costituenti la miscela.

Nella tabella 5 i parametri di solubilità della miscela solvente (**Solvente S**) sviluppata in questo progetto sono confrontati con i parametri di solubilità di Hansen tabulati per il PVDF e per alcuni comuni solventi del PVDF. La natura chimica della miscela solvente non viene divulgata in questo rapporto in quanto potrebbe avere un carattere di invenzione e brevettabilità, che deve essere ancora analizzato in dettaglio.

In base a valutazioni preliminari, il Solvente S ha un punto di ebollizione di circa 130°C; la solubilità di PVDF in questa miscela solvente è di circa 0.04g PVDF/g solvente (ovvero 4%), a temperatura ambiente.

Con questa miscela solvente è stata eseguita una prova di solvatazione del materiale catodico della batteria commerciale Sony 18650.

Circa 2.5 grammi di foglio catodico ridotto in quadratini di circa 1 cm di lato sono stati aggiunti a 50 grammi di solvente S e sottoposti a trattamento termico a circa 100°C x 1 ora. Si è potuto osservare un distacco quasi completo della polvere catodica dal supporto di alluminio con efficienza di separazione e recupero stimata di circa il 90 %.

Tabella 5. Confronto dei parametri di solubilità del nuovo Solvente S progettato con quelli di Hansen.

nome	Parametri di solubilità				
	δD	δP	δH	totale	
Solvente S	18.8	15.5	12.2	27.2	A
acetone	15.5	10.4	7.0	19.9	GSA
cicloesanone	17.8	6.3	5.1	19.6	GSA
Carbonato di propilene	20.0	18.0	4.1	27.2	GSA
N-metil pirrolidone	18.0	12.3	7.2	23.0	A
dimetilsolfossido	18.4	16.4	10.2	26.7	A
tetraidrofurano	16.8	5.7	8.0	19.4	A
PVDF	17.1	12.6	10.6	23.7	polimero

GSA= good swelling agent (solvente promotore di rigonfiamento del polimero); A= vero solvente.

E' importante anche sottolineare che la produzione industriale di paste elettrodiche è al momento oggetto di importanti cambiamenti tecnologici, al fine di ridurre l'impatto ambientale del loro ciclo produttivo. Al posto di fluoropolimeri e di solventi nocivi come l'NMP, le paste elettrodiche oggi vengono sempre più preparate mediante processi eco-sostenibili che coinvolgono l'impiego di leganti idrofili (copolimeri modificati stirene-butadiene, SBR) disciolti in solventi a base acquosa. Pertanto, è evidente che la conoscenza preliminare della formulazione chimica delle paste (ovvero del legante + solvente) è imprescindibile per una corretta progettazione del processo di solvatazione (cioè, dell'operazione di distacco delle polveri attive dai relativi materiali di supporto). E' prevedibile che in futuro la mescolanza di batterie contenenti leganti e solventi diversi potrà rappresentare un ostacolo notevole al recupero delle polveri mediante solvatazione, richiedendo forse lo sviluppo di solventi dalle caratteristiche "universali", cioè adatti ad una molteplicità di leganti e solventi dalle varie proprietà chimico-fisiche.

2.3.4 Test di separazione fisica del materiale attivo dal legante (polveri commerciali)

Al fine di studiare la separazione fisica attraverso il processo di sonicazione, sono state condotte prove preliminari su una miscela di polveri commerciali di LiFePO_4 e PVDF. Le analisi sono state eseguite nei laboratori messi a disposizione dalla società ALFATEST [www.alfatest.it], mediante un granulometro Malvern Mastersizer 3000 secondo la procedura seguente:

- 1 grammo di campione è stato disperso in 10ml di acqua e agitato per 2 minuti.
- La dispersione così ottenuta è stata prelevata con una pipetta e iniettata nel sistema di dispersione del Mastersizer 3000, in cui il disperdente era acqua distillata.
- Tramite software sono state acquisite le prime analisi granulometriche che mostravano la presenza di un campione molto aggregato, con dimensioni largamente superiori ai 100 micron.
- Tramite software il campione è stato sonicato per 5 minuti e alla fine di questa procedura sono state eseguite misure granulometriche multiple dello stesso campione come è mostrato in figura 6.

Per il test preliminare sono state preparate, tramite un omogeneizzatore per polveri, due miscele di composizione differenti. La prima miscela A, è composta dal materiale catodico LiFePO_4 95% e dal materiale anodico Grafite 5%. La seconda miscela B, è formata da LiFePO_4 90%, da Grafite 5% e dal legante PVDF 5%. In figura 6 è riportata la curva di distribuzione granulometrica dopo la sonicazione della miscela A. Il confronto tra la miscela tal quale e quella sonicata per 5 minuti non ha mostrato variazione nella distribuzione granulometrica. Lo stesso test, effettuato sulla miscela B contenente anche PVD ha mostrato una netta variazione tra la miscela tal quale e quella sonicata per 5 minuti. Infatti, dopo la sonicazione, la miscela presenta un nuovo picco a circa 300 μm dovuto molto probabilmente all'agglomerazione di particelle polimeriche di PVDF. In Figura 7 è riportata la curva di distribuzione dopo sonicazione della

miscela B. Il test mostra la possibilità di separare il polimero dal materiale catodico attraverso un processo di sonicazione di una sospensione acquosa. Il risultato coglie lo scopo di questa ricerca di messa a punto di fasi di riciclaggio eco-sostenibili ma che dovrà essere oggetto di analisi più approfondite.

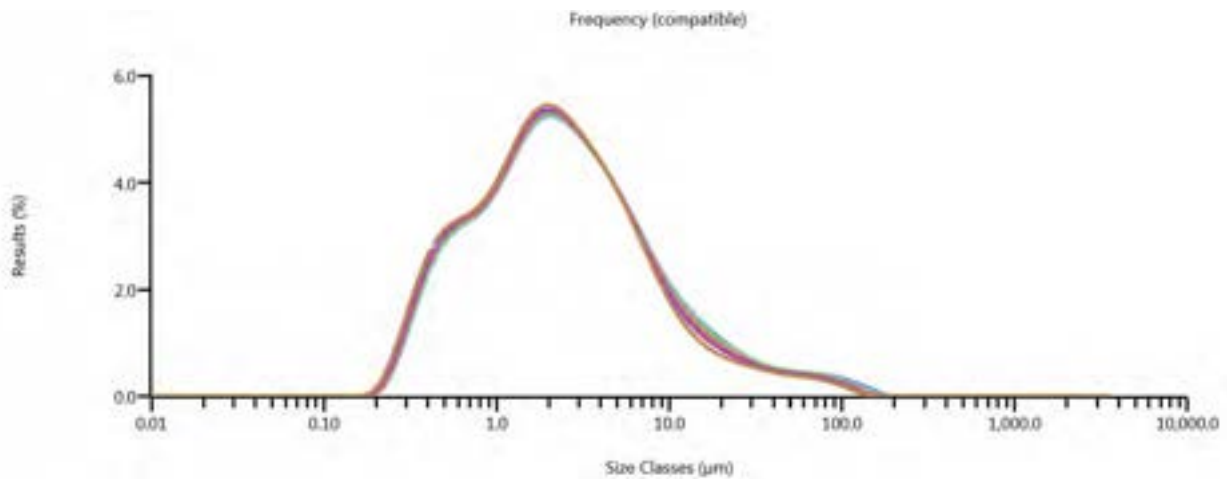


Figura 6. Curva di distribuzione della sospensione acquosa della miscela A: LiFePO_4 95% +5% Grafite dopo 5 minuti di sonicazione.

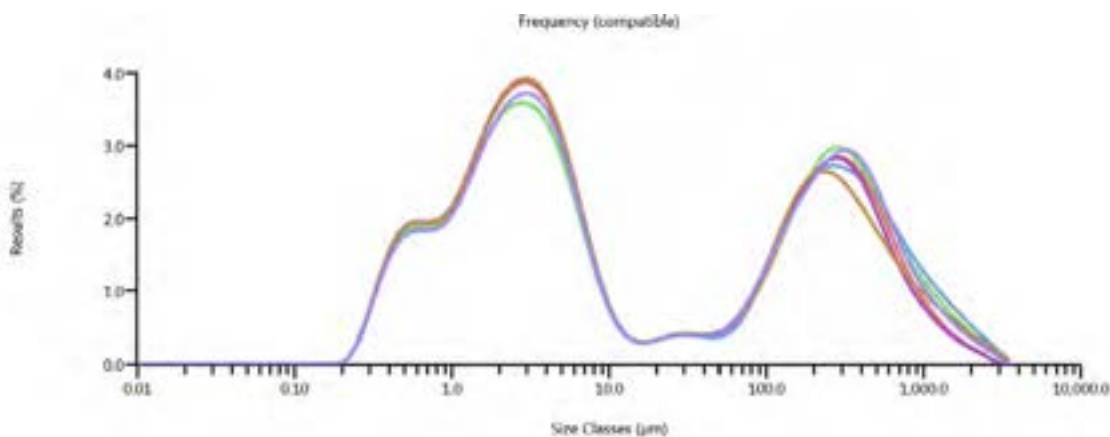


Figura 7. Curva di distribuzione della sospensione acquosa della miscela B: LiFePO_4 95% +5% Grafite + 5%PVDF dopo 5 minuti di sonicazione.

La possibilità di agglomerare il polimero con conseguente distacco del materiale catodico dal collettore attraverso un processo di sonicazione in ambiente acquoso, insieme alla possibilità di separare il polimero dall'ossido per mezzo di un processo di vagliatura o di separazione solido-solido in un mezzo disperdente come l'acqua, ci ha indotti a studiare la stabilità dei materiali catodici in acqua. Inoltre nella tecnica Field Flow fractionation (FFF) messa appunto da Giddings [33], abbiamo individuato la possibilità di effettuare la separazione dei materiali per il riciclaggio delle batterie al litio in modo eco-sostenibile. Questa tecnica, a nostra conoscenza, non è utilizzata attualmente per la separazione dei materiali delle batterie. I nostri laboratori non sono dotati della strumentazione necessaria per l'utilizzo della FFF, e si sta vagliando la possibilità di effettuare test di fattibilità presso altre strutture e/o di acquistare la apparecchiatura necessaria. Pertanto sono state eseguite prove di stabilità in acqua dei materiali catodici selezionati.

2.3.5 Tecnica Field Flow Fractionation/ (FFF)

Breve cenno sulla tecnica: **Field Flow Fractionation (FFF)** è in realtà una famiglia di tecniche per la separazione in fase liquida di particelle da 1 nanometro a 100 micron. La sospensione contenente il campione viene inviata all'interno di un canale a flusso dove avviene la separazione come mostrato in Figura 8.

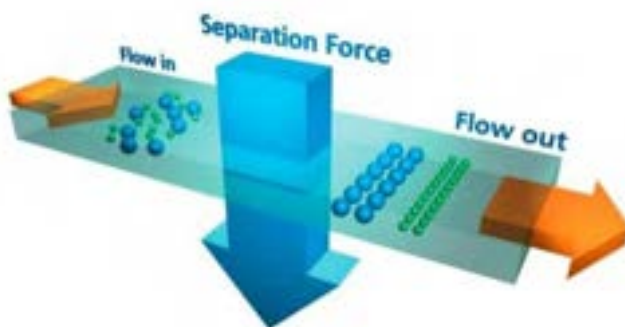


Figura 8. Processo di separazione in fase liquida di particelle.

Le varie tecniche FFF si differenziano per i differenti tipi di forze applicate chiamate forze di separazione. Queste forze vengono applicate perpendicolarmente al canale e si oppongono all'effetto della diffusione delle particelle nel liquido creando diversi strati dove si distribuiscono le particelle del campione: le particelle piccole si dispongono negli strati veloci mentre le particelle grandi negli strati lenti del flusso laminare all'interno del canale. In sintesi le varie tecniche FFF che differiscono dal tipo di forza di separazione sono:

- Flow FFF: flusso di liquido
- Thermal FFF: gradiente di temperatura
- Centrifugal FFF: forza centrifuga
- Splitt FFF: forza di gravità (sedimentazione)
- Elettrical field flow fractionation

2.3.6 Stabilità in acqua dei materiali catodici selezionati

Dispersione in acqua dei materiali

Con le polveri commerciali di LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 sono state preparate delle sospensioni in acqua distillata con concentrazione di 100g/l. La stessa procedura è stata effettuata sulla polvere ottenuta macinando il foglio catodico della batteria commerciale Sony e sulla polvere catodica costituita da LiMn_2O_4 e addizionata con il legante PVDF.

Misure di pH

L'evoluzione nel tempo del valore di pH è stata seguita con un pH-metro. Le sospensioni sono state sonicate per 5min dopo 1h e dopo 24h dalla loro immersione in acqua pura. In Figura 9 sono riportati i valori di pH in funzione del tempo ottenuti su tutte le sospensioni. Il materiale LiMn_2O_4 (risultato dopo l'analisi XRD amorfo), ha il valore di pH iniziale più alto e dopo la prima e seconda sonicazione la soluzione mostra una tendenza ad aumentare il valore del proprio pH nel tempo. Per le sospensioni dei campioni di LiCoO_2 , LiMn_2O_4 +PVDF e il foglio catodico della batteria commerciale Sony, il pH è risultato essenzialmente stabile nel tempo. Un andamento diverso si è registrato per il campione LiFePO_4 : dopo i processi di sonicazione il pH varia nel tempo ed evolve, sia pure lentamente, a valori più bassi. Quest'andamento implica un'evoluzione del materiale in presenza dei protoni e ioni idrossidi.

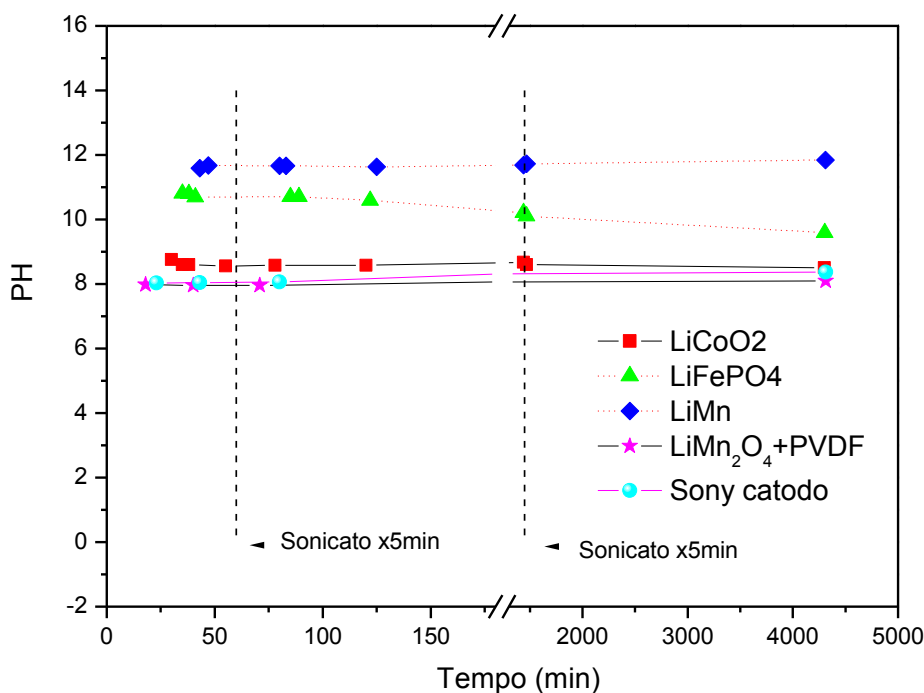


Figura 9. pH in funzione del tempo per le sospensioni acquose 50g/l di: LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiFePO₄, LiMn₂O₄+PVDF e foglio catodico da batteria commerciale 16580 Sony.

Dopo circa 72 ore, le sospensioni sonicate sono state filtrate ed essiccate in stufa a 110 °C e le polveri dei campioni ottenute, che in seguito chiameremo trattate, sono state caratterizzate.

2.4 Studio delle caratteristiche chimiche e fisiche dei materiali delle batterie al litio

Gli spettri di diffrazione a raggi X (XRD) sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro per polveri Rigaku Geigerflex con geometria orizzontale tetha - 2tetha Bragg-Brentano, equipaggiato con un bersaglio di Cu ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) per la generazione dei raggi X e un monocromatore di grafite sul raggio diffratto.

Le analisi termogravimetriche sono state condotte impiegando un analizzatore termico simultaneo STA449C Jupiter (Netzsch), in cui è possibile eseguire analisi termo-gravimetriche (TGA) e termo-differenziali (DTA) in condizioni di atmosfera controllata di aria o Ar con un flusso di 100cc/min e con velocità di riscaldamento di 10°C/min. I materiali sono stati alloggiati in crogioli di allumina per permettere la scansione ad alta temperatura, e la quantità di materiale analizzato in tutti i casi è stata di circa 25mg.

Le misure Raman sono state effettuate con sistema Micro Raman con obiettivo 100x (spot size circa 1 μm sul campione), lunghezza d'onda di eccitazione 532 nm e potenza sul campione minore di 1 mW. E' stata formata una pasticca comprimendo il materiale in forma di polvere e allo scopo di verificare l'omogeneità del campione sono state effettuate misure su diverse zone. Ove non specificato il campione è risultato omogeneo.

2.4.1 LiCoO_2 : caratterizzazione XRD, TG/DTA e Raman delle polveri commerciali

In Figura 10 sono riportati i risultati dei diffrattogrammi ottenuti dalle misure XRD effettuate sulla polvere di LiCoO_2 tal quale (a) e sulla polvere di LiCoO_2 trattata (b). Il confronto tra gli spettri a raggi X evidenzia come il campione di LiCoO_2 trattato non presenta picchi aggiuntivi rispetto al campione LiCoO_2 non trattato e il rapporto tra le intensità dei picchi (I_{003}/I_{104}) in tutti e due i campioni sono confrontabili.

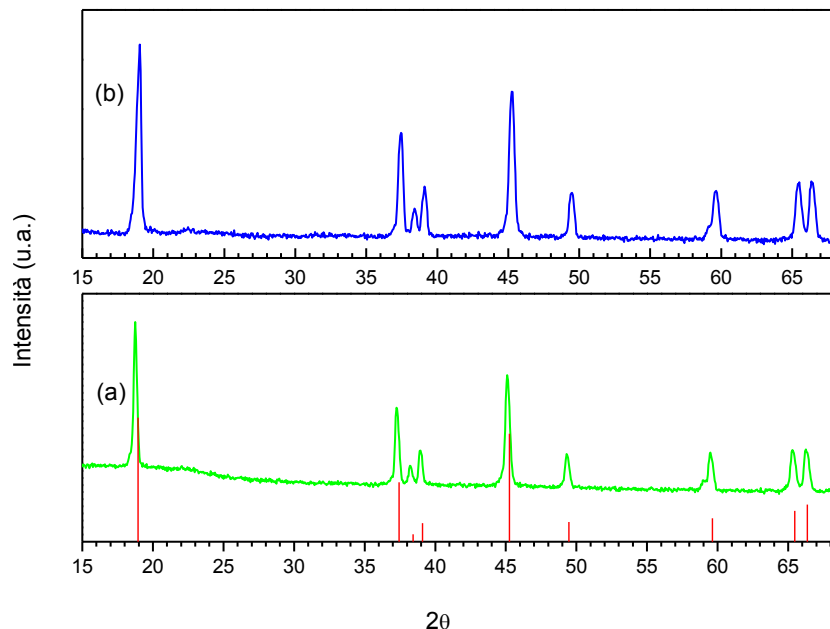


Figura 10. Diffrattogrammi XRD relativi ai materiali: a) LiCoO_2 tal quale e b) LiCoO_2 trattato in H_2O .

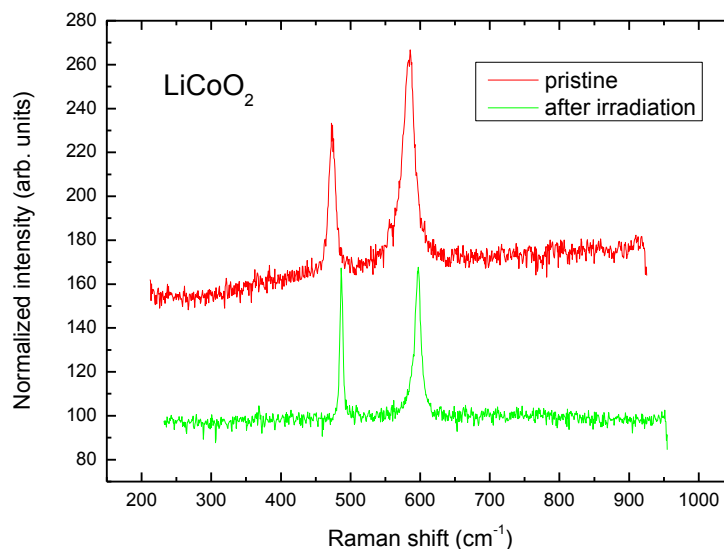


Figura 11. Spettro Raman del campione di LiCoO_2 .

In Figura 11 sono riportate le misure Raman effettuate sul campione tal quale. Si osservano 2 picchi: uno a circa 473 cm^{-1} ed uno a circa 585 cm^{-1} . Con l'irraggiamento laser il materiale si scalda e verosimilmente ricuoce producendo uno spettro leggermente differente (picchi più stretti e leggermente spostati). Si riportano in figura entrambe le situazioni. I risultati ottenuti sono coerenti con quanto riportato in letteratura per questo materiale (struttura tipo rock-salt).

In Figura 12 è riportato il termogramma TG/DTA delle polveri di LiCoO_2 di riferimento e del campione trattato in acqua. Il confronto tra i campioni in tutto l'intervallo di temperatura evidenzia come il trattamento in acqua non modifica la stabilità termica del materiale. La curva TG ad alta temperatura mostra una perdita di peso associata al picco endotermico sulla curva DTA a circa 1160°C , relativa al processo di fusione ed evaporazione dei materiali per tutti e due i campioni in esame.

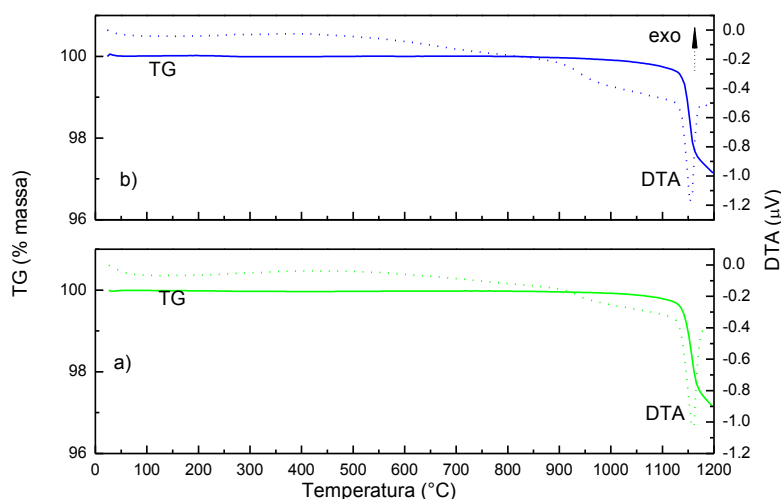


Figura 11. Curve TG/DTA in flusso aria a 100cc/min con velocità di scansione di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ relative ai campioni LiCoO_2 : (a) tal quale e (b) trattato in H_2O .

2.4.2 LiFePO_4 : caratterizzazione XRD, TG/DTA, FT-IR e Raman delle polveri commerciali

Il LiFePO_4 è uno dei più recenti materiali catodici studiati per le batterie al litio ricaricabili. L'elevata capacità specifica teorica (170mA h/g), l'elevata ciclabilità (scarsa degradazione del materiale), le buone prestazioni elettrochimiche, la sua non tossicità e l'elevata abbondanza di ferro in natura insieme a una buona stabilità termica lo rendono un materiale molto interessante per applicazioni nelle batterie ricaricabili per veicoli elettrici.

In Figura 13 sono riportati i risultati dei diffrattogrammi ottenuti dalle misure XRD effettuate sul campione di LiFePO_4 tal quale (a) e sulla polvere di LiFePO_4 essiccata a 110°C dopo l'immissione in acqua pura per circa 72 ore e sonicazione.

Il confronto dei diffrattogrammi XRD tra i due campioni mostra come il materiale catodico LiFePO_4 trattato in acqua non presenta picchi aggiuntivi tali da suggerire la formazione di una nuova fase cristallina. Tutti i picchi di diffrazione corrispondono alla scheda JCPDS (N° 40-1499) di LiFePO_4 ortorombico.

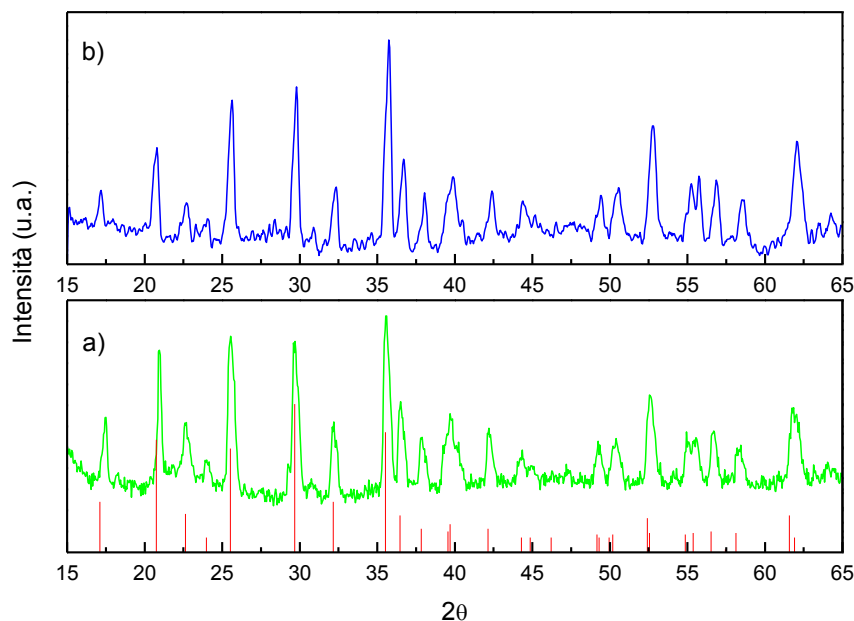
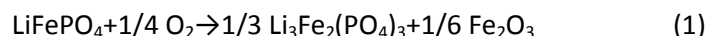


Figura 13. Diffattogrammi XRD relativi al materiale LiFePO_4 : a) tal quale e b) trattato in H_2O .

In figura 14 sono illustrati i termogrammi TG/DTA relativi al trattamento termico effettuato in aria a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sui campioni di LiFePO_4 tal quale (linea continua) e sulla polvere essiccata a 110°C trattata in acqua (linea tratteggiata). Dall'analisi della curva TG tratteggiata della Figura 14, relativa al campione LiFePO_4 trattato in acqua, si osserva una temperatura di inizio decomposizione $T_{\text{on-set}} = 270^\circ\text{C}$ più bassa di 20°C rispetto al campione non trattato. Nell'intervallo tra 270 - 600°C , sui due materiali si osserva un aumento di peso totale paragonabile. Tale incremento di massa è dovuto all'ossidazione del materiale catodico secondo la reazione:



La variazione di peso teorico della reazione di ossidazione (1) è pari a 5.0%. I dati sperimentali di aumento di peso 4.3% e 4.35% ottenuti rispettivamente su LiFePO_4 tal quale e trattato in acqua, risultano lievemente al di sotto del valore teorico. La curva DTA del materiale non trattato (Figura 14 linea continua) nello stesso intervallo di temperatura (270 - 600°C) presenta quattro picchi esotermici (412 , 460.9 , 504.8 e 576°C) a dimostrare la complessità cinetica del processo di ossidazione del materiale in esame. La curva DTA del materiale LiFePO_4 trattato in acqua presenta invece nella stessa regione di temperature, un picco esotermico allargato e centrato a 437°C e un picco confrontabile con il materiale non trattato a 571°C . Il diverso comportamento termico registrato sui due campioni potrebbe essere attribuibile al processo di sonicazione effettuato sulla sospensione di LiFePO_4 . La sonicazione potrebbe aver favorito la disgregazione degli agglomerati inducendo una differente cinetica di ossidazione e riducendo la temperatura d'inizio decomposizione di circa 20°C .

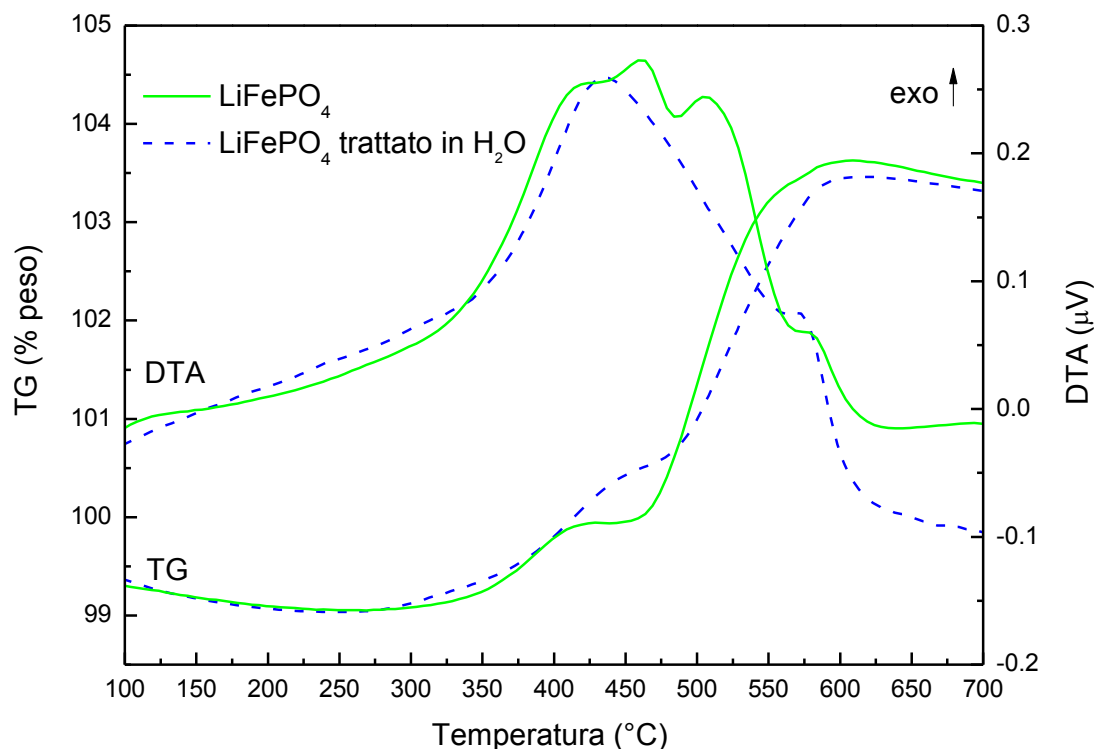


Figura 14. Curve TG/DTA in flusso d'aria a 100cc/min con velocità di scansione di 10°C/min relative ai campioni di LiFePO_4 : tal quale (linea continua) e trattato in H_2O (linea tratteggiata).

In Figura 15 sono riportati gli spettri FT-IR risultati dalle analisi effettuate sulla polvere catodica LiFePO_4 tal quale e sulla polvere essiccata a 110°C di LiFePO_4 dopo la misurazione del pH nella regione 2000-400 cm^{-1} di maggiore interesse. Le bande dello spettro nella regione 900–1150 cm^{-1} corrispondono agli stretching vibrazionali simmetrici e antisimmetrici (ν_1) di PO_4^{3-} , mentre nella regione 400-650 cm^{-1} le bande sono relative ai bending vibrazionali simmetrici e antisimmetrici (ν_2 e ν_4) dei legami O-P-O e del Li. Questa parte dello spettro è la più sensibile ai cambiamenti di legame degli ioni litio e allo stato di ossidazione del ferro. L'analisi degli spettri ha evidenziato come le posizioni delle bande del materiale tal quale sono in accordo con quelle riportate in letteratura [34].

Non sono state trovate bande aggiuntive sul campione trattato rispetto al campione tal quale.

Il campione trattato non mostra uno spostamento delle bande ν_4 , molto sensibili allo stato di ossidazione del ferro. Comunque nella regione a più alta frequenza di assorbimento il campione trattato presenta un debole picco a 3455 cm^{-1} dovuto all'assorbimento degli ioni OH, che potrebbe indicare un'interazione sia pur debole del materiale con l'acqua.

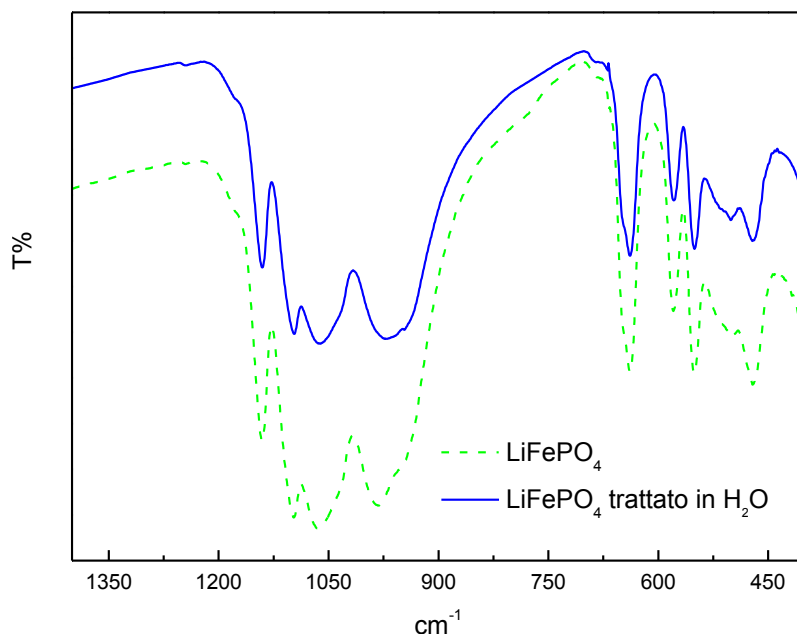


Figura 15. Spettri FT-IR di LiFePO_4 : tal quale (linea tratteggiata) e trattato in acqua (linea continua).

Le misure Raman sono state effettuate sul campione tal quale e sul campione trattato. Come mostrato in Figura 16, si osservano due bande principali a circa 1340 e 1585 cm^{-1} . Queste bande sono tipiche del carbonio (banda D e banda G) e quindi si può dedurre che il materiale in esame è ricoperto di uno strato di carbonio che nasconde il segnale del fosfato. Il segnale del fosfato misto è osservabile come un picco a 937 cm^{-1} , che tuttavia risulta assai rumoroso e debole per la presenza del segnale del carbonio. Questo picco è riportato in letteratura per il LiFePO_4 puro, insieme ad altri più deboli che però non riusciamo ad osservare. Non si osservano cambiamenti significativi nel campione trattato.

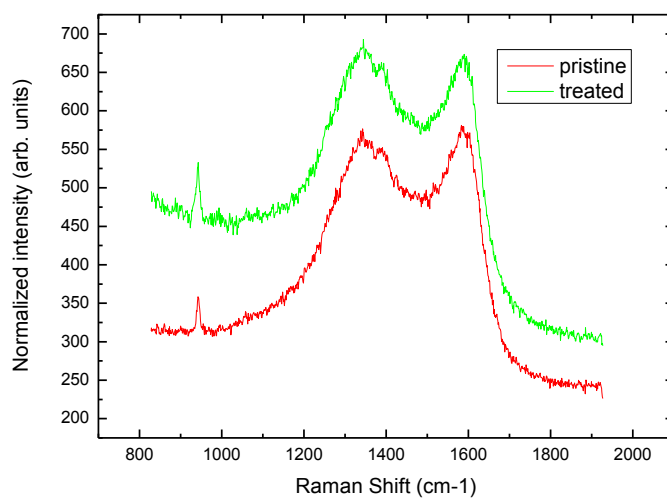


Figura 16. Spettri Raman dei campioni di LiFePO_4 .

2.4.3 Batteria commerciale: caratterizzazione XRD, TG/DTA del materiale a fine vita

I risultati dell'analisi diffrattografica XRD effettuata sulla polvere anodica e sul foglio catodico (un ritaglio di 4cm²) recuperato dalla batteria litio ione commerciale 18650 Sony sono mostrati nelle Figure 17 (a) e (b) rispettivamente. In Figura 16 (a), la fase relativa al materiale catodico ha una struttura cristallina del tipo α -NaFeO₂, corrispondente alla cobaltite di litio LiCoO₂ (scheda JPDG 50-0653). I picchi non indicizzati a circa 36.9 e a 59.16 2 θ potrebbero corrispondere all'ossido di cobalto Co₃O₄, mentre a circa 44.6 2 θ il picco potrebbe essere attribuito all'ossido di alluminio. Sono inoltre presenti i picchi relativi all'alluminio del collettore e alla grafite. In Figura 16 (b) si osservano i picchi relativi alla sola fase cristallina della grafite. Il risultato indica che la batteria commerciale ha come materiale anodico la grafite e il materiale attivo è costituito da cobaltite ed eventuale ossido di cobalto.

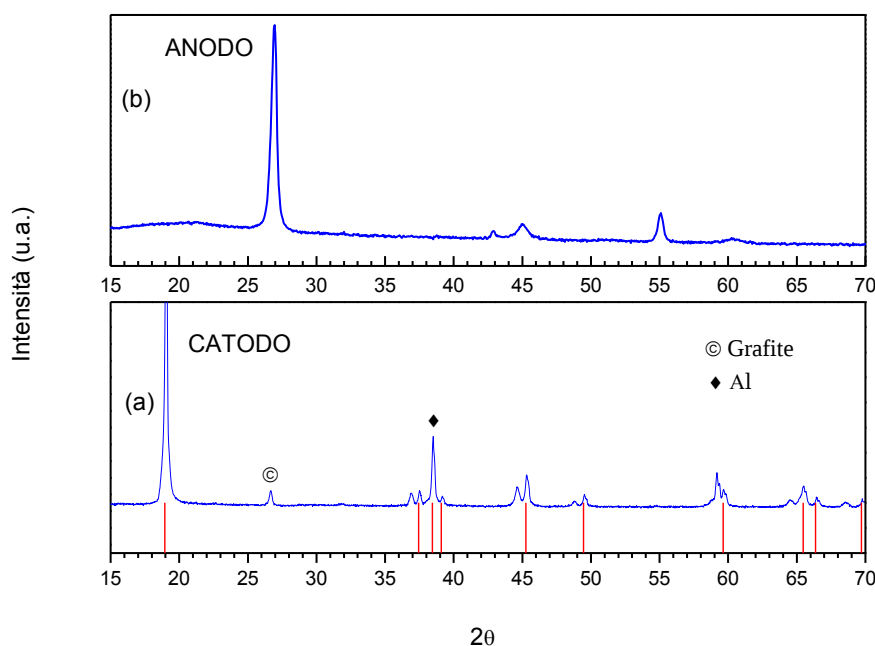


Figura 17. Diffattogrammi XRD relativi ai materiali di recupero da batteria commerciale 18650 Sony: a) foglio catodico, b) polvere anodica.

Nelle Figure 18 (a) e (b) sono riportati i diffattogrammi XRD effettuati sul foglio catodico recuperato dalla batteria commerciale 18650 Sony: tal quale e sulla polvere trattata in acqua rispettivamente. Il confronto non ha evidenziato la crescita di nuove fasi cristalline e non ci sono stati spostamenti di picchi significativi della struttura relativa alla cobaltite, mentre sembrano variati i rapporti della fase metallica e degli ossidi. A tale proposito va ricordato che gli spettri sono stati raccolti su foglio per il campione tal quale e su polvere per il campione trattato. Inoltre è assente il picco relativo alla grafite.

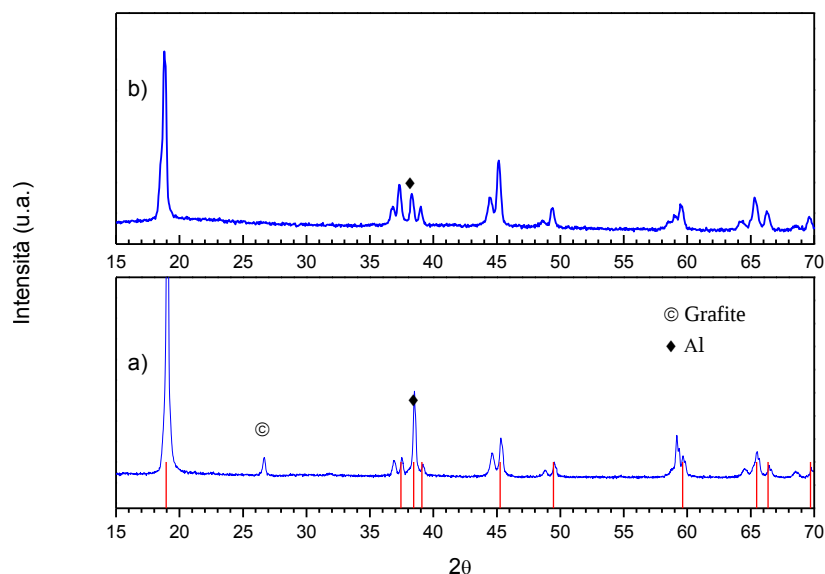
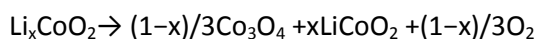


Figura 18. Diffrattogrammi XRD relativi ai materiali di recupero da batteria commerciale 18650 Sony: a) tal quale e b) trattato in H₂O.

La Figura 19 mostra le curve risultanti dall'analisi termica TG/DTA del foglio catodico della batteria relativa al campione tal quale (a) e al campione trattato (b). Le curve TG nell'intervallo di temperatura tra i 100-200°C, mostrano in entrambi i campioni una perdita di peso pari a circa 0.5%. In questo intervallo di temperatura, il film di decomposizione SEI, formatosi dall'ossidazione elettrochimica dei solventi della soluzione elettrolitica (EC,DM,EMC), potrebbe decomporre e la variazione di peso può essere attribuita al rilascio di sostanze organiche gassose. Nell'intervallo 200-700°C i due campioni presentano una diminuzione di peso totale di circa 5% associata ad effetti termici. La curva DTA del materiale tal quale, nello stesso intervallo di temperatura, presenta tre picchi esotermici, uno a 437.1°C con una spalla a temperatura più bassa (347.9°C), e un terzo picco a circa 511°C. il primo picco è associabile alla decomposizione del legante, il secondo all'ossidazione della grafite. L'analisi effettuata sul materiale trattato in acqua presenta sempre tre picchi esotermici ma la temperatura di decomposizione del legante è spostata a temperatura più bassa; il picco principale è a 389.3°C, mentre la massima temperatura di ossidazione della grafite è rimasta invariata. Va notato che in questo intervallo di temperatura se il campione è de-litiato avviene una reazione di decomposizione. Infatti i campioni delitiati Li_xCoO₂ sopra ai 300°C mostrano una perdita di peso associata ad un processo esotermico dovuto alla reazione:



dove la quantità di ossigeno sviluppato dipende dal grado di delitiazione.

A temperatura maggiore le curve DTA dei due materiali presentano un picco endotermico di fusione del collettore di Al a circa 659°C. Il processo endotermico a circa 870°C potrebbe essere rappresentativo della reazione di decomposizione di Co₃O₄ secondo la reazione: $1/3\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} + 0.125\text{O}_2$ a conferma dei risultati del diffrattogrammi XRD, anche se tale temperatura di reazione risulta più bassa rispetto ai valori di letteratura (circa 900°C). Questi risultati preliminari mettono in evidenza come il trattamento in acqua con sonicazione abbia ridotto di circa 50°C la stabilità termica del materiale mentre in atmosfera ossidante, le perdite di peso dei due campioni sono confrontabili.

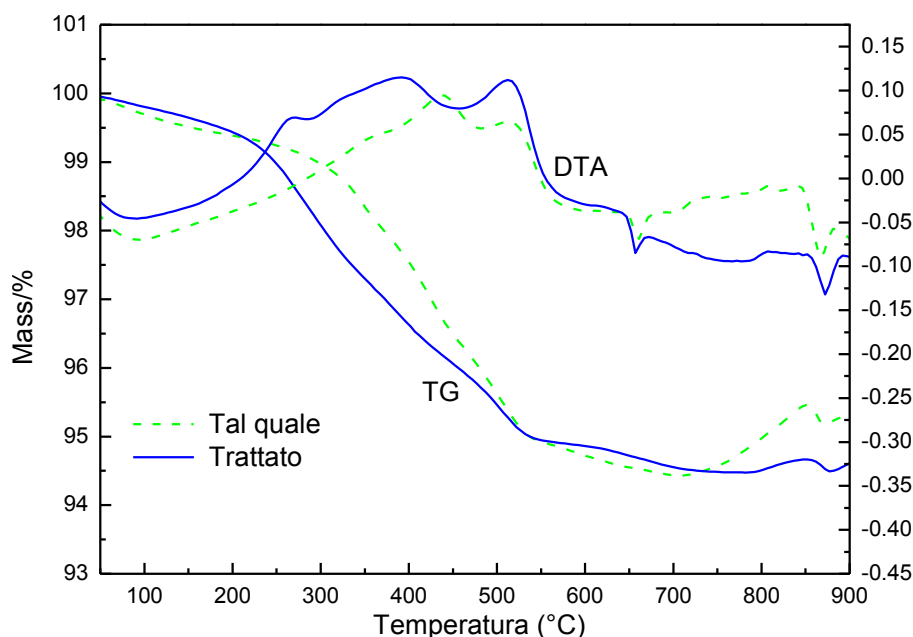


Figura 19. Curve TG/DTA in flusso d'aria a 100cc/min con velocità di scansione di 10°C/min relative al foglio catodico 18650 Sony: tal quale (linea continua) e trattato in H₂O (linea tratteggiata).

La caratterizzazione dei diversi materiali di una batteria a fine vita e la loro interazione con l'acqua è uno studio che coinvolge molti aspetti chimico-fisici e che richiede un lavoro di ricerca più approfondito. Lo studio della reattività dei materiali catodici con l'acqua è giustificato dalla necessità di sviluppare un processo di recupero dei materiali, in particolare del materiale catodico, in cui le singole fasi siano eco-sostenibili. Sono state quindi eseguite anche le misure di caratterizzazione sulle polveri commerciali di LiMn₂O₄ e LiMn₂O₄ + PVDF, che sono tuttora in fase di elaborazione e studio.

3 Conclusioni

Il lavoro svolto ha riguardato lo studio e lo sviluppo di una tecnologia di riciclo delle LIBs che preveda lo smantellamento ed il recupero dei materiali attivi tal quale a fine vita, nel rispetto dei principi di eco-sostenibilità dettati dalla Green Chemistry.

Lo studio da noi effettuato ha evidenziato la complessità del processo di smantellamento e recupero, costituito da numerose operazioni chimico-fisiche. In questo primo anno di attività abbiamo aperto in sicurezza una batteria commerciale (smantellamento) e caratterizzato il materiale anodico e catodico.

Incoraggianti risultati preliminari sono stati raggiunti sull'operazione di separazione, critica per tutti i tipi di processi di recupero, utilizzando un nuovo solvente *da noi appositamente progettato* per il processo di separazione chimica (solvatazione) dei materiali attivi dai supporti solidi.

Inoltre, la fase di separazione dei materiali è stata anche studiata tramite un processo fisico di sonicazione di una miscela di materiale catodico e legante, dispersa in un mezzo acquoso. I risultati dei test hanno dimostrato la fattibilità della separazione dei materiali in un mezzo altamente eco-sostenibile. Per valutare l'applicabilità del metodo fisico sono state eseguite prove di stabilità in acqua sui materiali catodici commerciali di riferimento e sui materiali recuperati dalla batteria commerciale, in previsione anche del possibile utilizzo della tecnica FFF, individuata e attualmente mai utilizzata a nostra conoscenza, per il riciclo delle batterie al litio.

I risultati parziali riguardanti il metodo chimico di solvatazione e quello fisico di sonicazione, seppur molto incoraggianti, necessitano di ulteriori approfondimenti. Inoltre, le diverse fasi del processo di recupero

devono essere ottimizzati, in considerazione anche delle maggiori dimensioni delle batterie per le applicazioni stazionarie nelle reti elettriche, ed in previsione di uno scale-up industriale.

4 Riferimenti bibliografici

- [1]. D. Ra, K. Hana, J. Power Sources 163 (2006) 284–288.
- [2]. J. Nan, D. Han, X. Zuo, J. Power Sources 152 (2005) 278–284.
- [3]. D.P. Mantuano, G. Dorella, R.C.A. Elias, M.B. Mansur, J. Power Sources 159 (2006) 1510–1518.
- [4]. A. Lundblad, B. Bergman, Solid State Ionics 96 (1997) 183–193.
- [5]. E. Plichta, M. Salomon, J. Power Sources 21 (1987) 25–31.
- [6]. C.M. Sabin, Battery paste recycling process, US Patent 5,690,718. (1997).
- [7]. S. Castillo, F. Ansart, C. Laberty-Robert, J. Portal, J. Power Sources 112 (2002) 247–254.
- [8]. J.C. Alfonso, N.G. Busnardo, R.G. Busnardo, in: Gaballah, I., Mishra, B., Solozobal, R., Tanaka, M. (Eds.), Proceedings of REWAS, 2004, vol. III. TMS, Warrendale, Pennsylvania, USA, 2004, pp. 2783–2785.
- [9]. C.K. Lee, K.I. Rhee, J. Power Sources 109 (2002) 17–21.
- [10]. B.R. Conard, Hydrometallurgy 30 (1992) 1–28.
- [11]. H. Zhong, J. Li, L. Chai, Rare Earth Metal Hard Alloy 144 (2001) 1–3.
- [12]. EC Directive 2006/66/EC: Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC.
- [13]. EC Directive 2008/103/EC: Directive 2008/103/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 amending Directive 2006/66/EC on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators as regards placing batteries and accumulators on the market.
- [14]. EC Directive 91/157/EEC: Council Directive of 18 March 1991 on batteries and accumulators containing certain dangerous substances (91/157/EEC).
- [15]. Toxco, 2008 Corporate Overview, processes Performed At Toxco Canada, Secondary Lithium Processes.
- [16]. C.M. Sabin, Battery paste recycling process, US Patent 5,690,718. (1997). [22] J. Kond'as, J. Jandov'a, M. Nemeckova, Hydrometallurgy 84 (2006) 247–249.
- [17]. D. Mishra, D.J. Kim, D.E. Ralph, J.G. Ahn, Y.H. Rhee, Waste Manage. 28 (2008) 333–338.
- [18]. R. Shackle, M.H. Calif, Method for recycling metal containing electrical component, US Patent 5,352,270. (1994).
- [19]. V. William et al., Method and apparatus for neutralizing reactive material such as batteries, US Patent 4,637, 928. (1982).
- [20]. P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, K. Inoue, Hydrometallurgy 47 (1998) 259–271.
- [21]. Dorella G, Mansur M B. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. J Power Sources, 2007, 170: 210–215
- [22]. Contestabile M, Panero S, Scrosati B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. J Power Sources, 2001, 92: 65–69
- [23]. S. M. Shin, N. H. Kim, J. S. Sohn, D. H. Yang, Y. H. Kim, *Hydrometallurgy*, 79 (2005) 172
- [24]. B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G.-H. Lee, J.-S. Sohn, *J. Power Sources*, 167 (2007) 536
- [25]. J. F. Paulino, N. G. Busnardo, J. C. Afonso, *J. Hazardous Materials*, 150 (2008) 843
- [26]. J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, S. M. Shin, *Hydrometallurgy*, 100 (2010) 168
- [27]. L. Chen, X. Tang, Y. Zhang, L. Li, Z. Zeng, Y. Zhang, *Hydrometallurgy*, 108 (2011) 80
- [28]. 11. R.-C. Wang, Y.-C. Lin, S.-H. Wu, *Hydrometallurgy*, 99 (2009) 194
- [29]. Lee C K, Rhee K I. Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. J Power Sources, 2002, 109: 17–21
- [30]. Bahgat M, Farghaly F E, Abdel Basir S M, et al. Synthesis, characterization and magnetic properties of microcrystalline lithium cobalt ferrite from spent lithium-ion batteries. J Mater Process Technol, 2007, 183: 117–121
- [31]. Fouad O A, Farghaly F I, Bahgat M. A novel approach for synthesis of nanocrystalline γ -LiAlO₂ from spent lithium-ion batteries. J Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 78, Issue 1, January 2007, Pages 65–69

- [32]. Liu Y J, Hu Q Y, Li X H, et al. Synthesis and electrochemical behaviour of LiCoO₂ recycled from incisors bound of Li-ion batteries. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2007, 17: 902–906ppl Pyrolysis, 2007, 78: 65–69
- [33]. J.C. Giddings, *Science* **260**, 1445 _1993.
- [34]. C. M. Burma and R. Frech, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1032, 2004.

5 Abbreviazioni ed Acronimi

DEC	DiEtil Carbonato
DMAC	Dimetilacetammide
DMC	DiMetil Carbonato
DME	DiMetossi Etano
DTA	Analisi Termica Differenziale
EC	Etilene Carbonato
EMC	EtilMetil Carbonato
EV	Veicolo Elettrico
FFF	Field Flow Fractionation
FT-IR	Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier
GSA	Good Swalling Agent
HEV	Veicolo Elettrico Ibrido
JCPDS	Centro Internazionale per i Dati di Diffrazione
LIB	Batteria al Litio
Ni-MH	Nickel Metallo Idruro
NMP	N-metil-2-Pirrolidone
PC	Propilene Carbonato
PE	Polietilene
PP	Polipropilene
PVDF	Polivinilidenfluoruro
SBR	Copolimero Stirene-Butadiene
SEI	Solid Electrolyte Interphase
TG	Analisi Termogravimetrica
XRD	Diffrazione di raggi X