



Ricerca di Sistema elettrico

Recupero di componenti da batterie al litio-ione esauste: processo eco-sostenibile e innovativo

Maria Rita Mancini, Stefano Frangini

RECUPERO DI COMPONENTI DA BATTERIE AL LITIO-IONE ESAUSTE: PROCESSO ECO-SOSTENIBILE E INNOVATIVO

Maria Rita Mancini, Stefano Frangini (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Recupero di componenti da batterie al litio-ione esauste: processo eco-sostenibile e innovativo

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI RECUPERO ECO-SOSTENIBILE DI MATERIALI TAL QUALI DA BATTERIE AL LITIO A FINE VITA.	8
2.2 ANALISI TECNICA DELLE OPERAZIONI UNITARIE DEL PROCESSO.....	9
2.2.1 <i>Operazioni di smontaggio delle batterie.....</i>	9
2.2.2 <i>Operazione di separazione e recupero dei componenti delle LIBs mediante il processo di solvatazione. ...</i>	12
2.2.3 <i>Operazione di recupero del separatore polimerico.....</i>	14
2.2.4 <i>Operazione di separazione e recupero di componenti mediante processo di sonicazione</i>	17
3 CONCLUSIONI.....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	20
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	21

Sommario

Il presente report descrive la ricerca svolta in un anno di attività. Tale lavoro ha riguardato la progettazione e lo sviluppo di un processo eco-sostenibile di recupero diretto di materiali da batterie al litio ione esauste.

Con l'obiettivo di promuovere un tale processo, nel corso della ricerca effettuata nei due anni precedenti, è stato proposto uno schema di processo in cui i principali componenti delle batterie litio-ione (materiale catodico e anodico, legante, elettrolita, supporti metallici e polimerici) sono separati e direttamente recuperati. Il cuore del processo di recupero diretto è l'operazione di separazione di tutti i componenti principali dei nastri catodici e anodici che sono costituiti da: materiale catodico/anodico, del legante e dai collettori metallici Al/Cu e dal separatore polimerico. L'operazione di separazione è stata sviluppata utilizzando sia un processo chimico di solvatazione del legante PVDF con una miscela di solventi eco-sostenibili innovativa da noi formulata sia un processo fisico con l'utilizzo di ultrasuoni.

Tutte le attività sperimentali riportate nel report sono state compiute operando su batterie commerciali tipo Sony 18650.

L'operazione di separazione è la parte più rilevante e consistente del processo eco-sostenibile per il recupero non distruttivo dei materiali; da essa può dipendere la quantità, la purezza e la struttura del materiale recuperato.

A tale proposito sono state ottimizzate le procedure per lo smantellamento delle batterie verificando e analizzando sperimentalmente in laboratorio le seguenti fasi unitarie: a) *scarica* completa della batteria commerciale tipo Sony 18650, b) *apertura* della batteria in sicurezza, c) *smontaggio* della batteria per la separazione meccanica dei nastri catodici/anodici e del separatore polimerico.

Inoltre, in quest'anno di attività sono state affrontate le problematiche legate al distacco del materiale elettrodico dal separatore polimerico per il loro recupero poiché non analizzate e sviluppate nel corso degli anni precedenti. L'applicazione delle metodiche chimiche e fisiche già utilizzate, per il recupero dei collettori metallici Al/Cu e delle polveri elettrodiche dai nastri catodici e anodici negli anni precedenti, ha dato scarsi risultati. Diversamente, un ottimo risultato è stato ottenuto mediante l'immersione del nastro polimerico in acqua distillata a temperatura ambiente.

L'attività di ricerca si è quindi focalizzata sull'analisi tecnica e sull'ottimizzazione, per il trattamento di una quantità maggiore di campione rispetto agli anni precedenti, dei parametri operativi del processo di separazione per via chimica.

La ricerca sull'operazione di separazione, per via fisica condotta mediante gli ultrasuoni, per il recupero del materiale elettrodico e dei supporti metallici è proseguita con lo scopo di minimizzare l'inquinamento dovuto alla presenza di particelle metalliche dei collettori Al/Cu nel materiale recuperato, osservate negli esperimenti condotti negli anni precedenti. Ottimi risultati sono stati ottenuti utilizzando come mezzo di propagazione delle onde acustiche l'acqua distillata.

1 Introduzione

Le batterie agli ioni litio, (LIBs, acronimo dell'inglese Li-Ion Battery) sono degli efficienti sistemi per l'accumulo di energia. Il loro utilizzo è in forte espansione in molti campi tecnologici come ad esempio nella gestione della rete elettrica con le funzioni di Load levelling (riduzione della disomogenea distribuzione del carico su una rete elettrica nelle varie ore del giorno) o di peak-shaving (possibilità di dimensionare un impianto ad un valore di potenza più basso del picco di potenza con vantaggi economici) così come nei sistemi di alimentazione per la mobilità sostenibile o come dispositivi per lo stoccaggio elettrochimico in impianti di energia rinnovabile.

L'amministrazione Obama ha recentemente approvato le nuove normative sui consumi dei carburanti (Corporate Average Fuel Economy standard (CAFE)) per il 2017-2025. Il documento impone, per le autovetture e autocarri leggeri, che il consumo del carburante raggiunga il valore di 23.17 Km con un litro entro il 2025. Inevitabilmente il conseguimento di questi valori porterà verso una maggiore elettrificazione dei veicoli aumentando così la produzione dei veicoli elettrici (EV) e dei veicoli ibridi (PHEVs).

In questo contesto, le batterie agli ioni litio, già oggi in uso in una vasta gamma di applicazioni elettroniche, sembrano essere in grado di svolgere un ruolo chiave nel settore dei trasporti e nelle reti elettriche, grazie alla loro elevata densità energetica, un eccellente ciclo di vita, una scarsa manutenzione e una bassa velocità di autoscarica [1-3]. Per queste ragioni le LIBs stanno sostituendo le batterie Ni-MH in molte applicazioni.

Una previsione sulla disponibilità di batterie post-veicolo è difficile da fare poiché non è ben nota la loro durata e tra queste, quale percentuale, ogni anno potrà essere **rigenerata, riutilizzata o riciclata**.

La **rigenerazione** prevede il loro riutilizzo nei veicoli dopo la sostituzione di celle danneggiate all'interno delle batterie. **Il riutilizzo** invece prevede il riuso della batteria, dopo eventuali riparazioni dei danni, in altri apparati. Mentre l'operazione di **riciclo** prevede che ogni cella della batteria sia smontata per il recupero dei materiali.

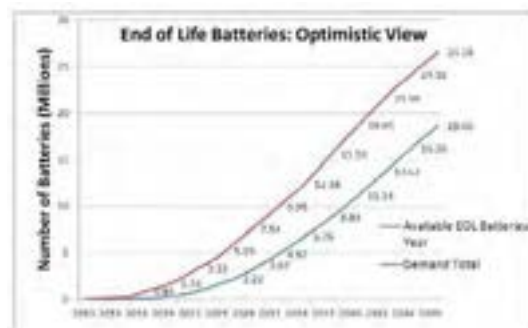


Figura 1. Previsione media del numero di batterie esauste disponibili entro il 2050 [4]

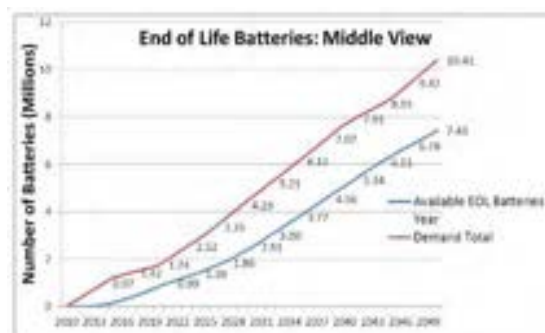


Figura 2. Previsione media del numero di batterie esauste disponibili entro il 2050 [4]

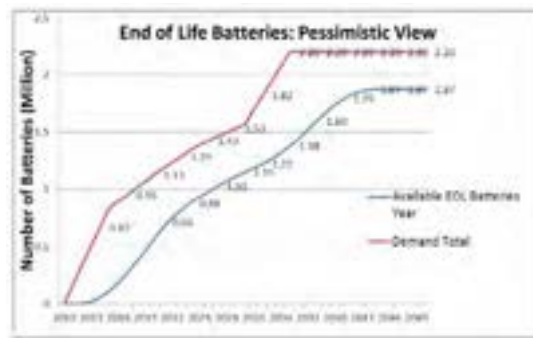


Figura 3. Previsione del numero di batterie esauste disponibili entro il 2050 [4]

Nelle Figure 1,2 e 3 sono riportati i risultati di uno studio effettuato da M. Foster et al (2014) [4] sul numero di batterie a fine vita disponibili sul mercato. Essi stimano che nel 2035 il numero di batterie post-uso disponibile andrà da 1376 milioni in una previsione pessimistica a 6759 milioni in una previsione ottimistica, mentre sono 3773 milioni i dispositivi disponibili nel 2035 per una previsione media.

Con queste prospettive, il potenziale aumento della produzione di LIBs insieme alle direttive sui rifiuti emanati dai vari stati, rende il riciclo delle LIBs una necessità legata sia agli aspetti ambientali sia a quelli economici assumendo così un ruolo sempre più strategico e urgente nel mondo produttivo [5-9]. Inoltre la direttiva Europea 2006/66/CE, entrata in vigore il 26 settembre 2006 in tutti gli stati membri UE, sancisce che tutte le pile e accumulatori, indipendentemente dalla loro classificazione elettrochimica, devono essere raccolte per poi essere 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 [10-13].

In letteratura, negli ultimi anni un numero sempre maggiore di pubblicazioni scientifiche e brevetti sono riservati ai processi di recupero e riciclo di materiale da batterie al litio secondarie a fine vita [14-16] che rivelano la possibilità di trattare efficacemente le batterie per recuperarne soprattutto i metalli di transizione (Ni e Co) basati principalmente su tecnologie di fusione ad alta temperatura: processi pirometallurgici [17-19] e sull’estrazione dei metalli mediante lisciviazione: processi idrometallurgici [20-22].

Il processo pirometallurgico è caratterizzato dall’utilizzo delle alte temperature 800-1250°C ed è quindi idoneo al recupero dei materiali metallici, ma non di grafite, carbone o materiale plastico.

La fusione dei metalli produce una lega di rame, cobalto, nichel, e ferro. I singoli metalli sono successivamente recuperati per lisciviazione. La scoria invece include litio, alluminio, silicio, calcio, , manganese e il riciclo di alluminio o litio dalle scorie non è né economico, né ad alta efficienza energetica. Inoltre, devono essere previste operazioni di filtraggio del gas per evitare il rilascio di prodotti-potenzialmente tossici. Tuttavia, l’interesse per lo sviluppo di processi pirometallurgici rimane alto per le batterie con materiali catodici contenenti metalli preziosi come cobalto e nichel.

Il processo idrometallurgico (trattamento con metodi chimici acquosi) recupera i metalli presenti nelle batterie al litio ione mediante il processo chimico di lisciviazione con acidi o basi. L’operazione è normalmente eseguita con acido solforico, cloridrico o nitrico, a basse temperature. Il recupero successivo dei metalli dalla soluzione è effettuato mediante precipitazione con una soluzione alcalina (come idrossido di sodio) o per elettrolisi [23].

Sebbene l’operazione di lisciviazione abbia un basso consumo energetico, possono essere necessarie operazioni aggiuntive per trattare i gas tossici e le acque reflue prodotte. I processi idrometallurgici possono anche essere utilizzati per estrarre materiali dalle scorie prodotte nei processi pirometallurgici.

Il riciclo delle batterie al litio ione sia con i metodi della piro-metallurgia sia con quelli estrattivi dell’idrometallurgia, è tutt’ora un problema tecnologico non del tutto risolto. In questo contesto, lo studio

di nuovi metodi e tecniche di recupero dei componenti delle batterie mediante approcci non convenzionali, può essere uno stimolo ed una sfida per aprire nuovi ambiti di ricerca in questo settore.

L'analisi della letteratura mostra una crescente attenzione della ricerca e delle industrie verso lo sviluppo di metodi che recuperano anche componenti come i nastri elettrodici di rame e alluminio oltre ai metalli presenti nei materiali attivi.

Questi processi hanno il vantaggio di recuperare i diversi materiali applicando operazioni di separazione fisica sfruttando le differenti proprietà di densità e di conduttività dei materiali di una batteria.

L'elettrolita delle batterie può essere recuperato mediante un processo di estrazione con la CO_2 supercritica dopo la loro apertura. In letteratura, sono presenti diversi studi sui metodi chimici di solvatazione e fisici di separazione meccanica, seppure in scala di laboratorio, per separare i supporti dal materiale elettrodico attivo (catodico o anodico).

Un metodo utilizzabile per recuperare sia nastri di alluminio integri sia polveri catodiche di cobaltite di litio mediante trattamento in autoclave con soluzione 5M di LiOH , a 200°C per 20 h., è riportato da D. Kim et al [24]. Gli autori, L. Sun et al. [25], mostrano che un trattamento di pirolisi sotto vuoto a 600°C è molto efficace per rimuovere polveri elettrodiche dai nastri di supporto. L'alta temperatura favorisce la distruzione del legante organico PVDF permettendo il distacco facile delle polveri e il recupero dei nastri integri. Tuttavia, l'alta temperatura e l'acido fluoridrico prodotto durante la decomposizione del PVDF possono degradare chimicamente le polveri che non possono essere recuperate come tali, e quindi sono sottoposte a metodi distruttivi convenzionali per il recupero dei metalli e del litio contenuti.

Uno studio recente [27] impiega invece un metodo di estrazione con solvente a base di N,N-Dimetilformammide per recuperare le polveri di un materiale catodico chimicamente complesso come il $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ partendo da rottami di batteria.

Il trattamento è effettuato in recipiente sotto agitazione, a 70°C per circa 2 ore. Un post-trattamento a 350°C è applicato per l'eliminazione completa del legante organico PVDF dalle polveri. I risultati mostrati indicano che il trattamento non è comunque sufficientemente rilevante da staccare tutto il materiale dal nastro. La tecnica di estrazione con solvente (n-methyl-pyrrolidone, NMP) è stata usata da C. Hanisch et al. [28] per il recupero dei nastri di alluminio e polveri catodiche, partendo da ritagli di nastro. Il trattamento è effettuato a circa 90°C in quattro cicli di 20 minuti ciascuno. Le polveri attive separate e recuperate contenenti ancora dell'impurezza di PVDF e alluminio sono state direttamente riutilizzate per la produzione di nuovi catodi con risultati descritti come soddisfacenti.

Un esempio di processo di recupero diretto con metodi fisici è descritto da J. Li et al [28] che mostrano come la combinazione di trattamenti con agitazione meccanica ed ultrasuoni sia un mezzo semplice ed efficace per staccare le polveri catodiche e permettere il facile recupero dei nastri di alluminio, partendo da ritagli di nastro quadrati (4x4 cm).

In sinergia con quanto detto, l'attività di ricerca proposta si pone l'obiettivo di sviluppare un progetto per il recupero diretto di tutti i materiali da batterie a litio ione seguendo le linee guida della Green Chemistry [29-37]

Un tale approccio al problema del recupero dei componenti delle batterie LIBs anche se richiede una progettazione con processi e tecnologie più complesse di quelle già consolidate come le pirometallurgiche e idrometallurgiche, ha in prospettiva indubbi vantaggi. Innanzitutto, la possibilità di operare con basse temperature di processo ($<150^\circ\text{C}$) al fine di non compromettere l'integrità funzionale dei componenti. Inoltre l'utilizzo nelle operazioni di processo di temperature non elevate significa anche la concreta possibilità di impiegare per le singole operazioni, fonti di energie rinnovabili con prevedibili vantaggi sia energetici sia economici.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati.

2.1 Descrizione del processo di recupero eco-sostenibile di materiali tal quali da batterie al litio a fine vita.

Con l'obiettivo di promuovere un processo di recupero di materiali tal quale da batterie al litio a fine vita, in cui le singole operazioni sono rispettose delle linee guida della Green Chemistry, nel corso della ricerca effettuata nei due anni precedenti è stato proposto uno schema di processo in cui i principali componenti delle batterie (materiale catodico e anodico, legante, elettrolita, supporti metallici e polimerici) sono separati e direttamente recuperati. In Figura 4, è riportato lo schema a blocchi del processo.

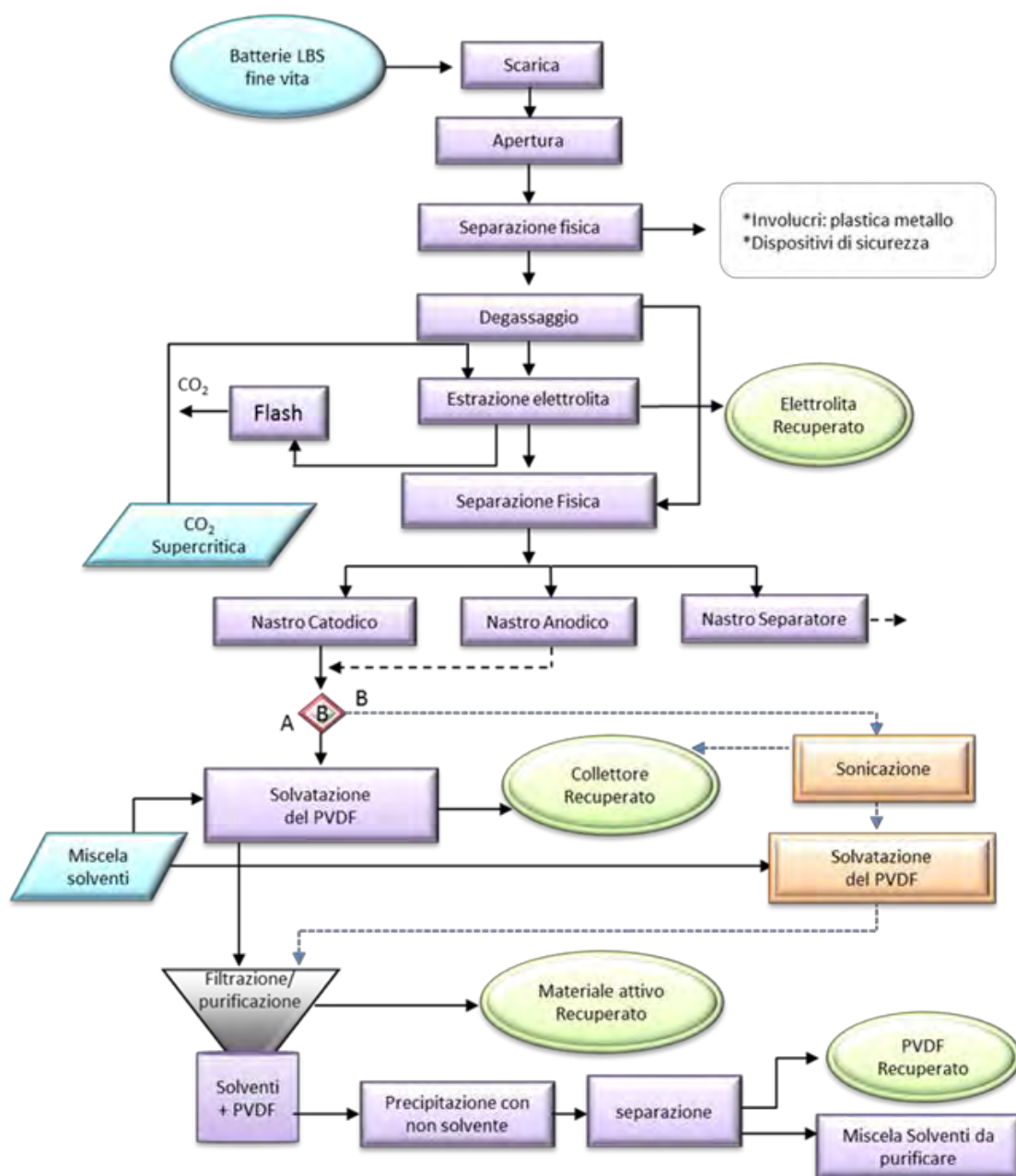


Figura 4. Schema del processo di recupero eco-sostenibile diretto di materiali da batterie agli ioni litio esauste

Le diverse operazioni unitarie saranno sviluppate e analizzate nei prossimi paragrafi, qui diamo la sequenza delle operazioni.

Lo schema del processo di recupero proposto prevede:

- Una prima operazione di scarica completa della batteria.
- L'apertura della batteria che comporta una prima separazione fisica del materiale plastico e metallico dell'involucro esterno dal resto della batteria.
- Il degassaggio di eventuali sostanze nocive volatili.
- Il recupero dell'elettrolita mediante un'operazione di estrazione con l'anidride carbonica liquida supercritica (ScCO₂).
- La suddivisione dei nastri (Catodico, Anodico e Separatore polimerico) contenuti all'interno della batteria.
- L'operazione di separazione per il recupero dei materiali utilizzando:
 1. Operazione di sonicazione
 2. Operazione di solvatazione.

In quest'anno di attività le procedure di molte operazioni descritte sono state sviluppate e ottimizzate. Di seguito sono riportate le operazioni effettuate sperimentalmente in laboratorio.

2.2 *Analisi tecnica delle operazioni unitarie del processo.*

2.2.1 *Operazioni di smontaggio delle batterie*

Lo smontaggio di una batteria agli ioni litio è specifico del tipo di batteria a causa della loro differenza di packaging, struttura e chimica dei materiali. Tuttavia, vi è una serie di operazioni preliminari che sono comuni a molti processi di recupero proposti in letteratura o in fase di sviluppo industriale. In questo paragrafo sono riportati le procedure ottimizzate e gli studi effettuati sulle diverse operazioni unitarie che costituiscono il processo.

Scarica

La prima operazione per lo smontaggio di una batteria LIBs in sicurezza è la verifica del suo stato di carica elettrica residua. Tutte le celle che presentano una potenza residua devono essere scaricate a valori prossimi allo zero.



Figura 5. Scarica elettrochimica completa di una batteria commerciale Sony 18650

Quest'operazione iniziale è fondamentale per la sicurezza dell'uomo e dell'ambiente, in quanto una carica residua nella cella potrebbe, dar luogo tra l'altro a scintille nel caso in cui i poli fossero incautamente

cortocircuitati, con la conseguente possibilità d'incendi. In letteratura la stabilizzazione dei dispositivi è fatta ponendo le batterie esauste in una soluzione salina.

Il metodo elettrochimico per l'azzeramento della carica residua utilizzata in laboratorio sulle nostre batterie prevede l'utilizzo di una resistenza di valore appropriato alla batteria in esame, di un tester e di un lettore di termocoppia per valutare la temperatura del processo.

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

Apertura

Diversi studi sono stati esaminati per determinare il modo ottimale con cui smontare le celle in un ambiente di laboratorio. Le indicazioni di frantumazione e triturazione iniziali dei dispositivi attuate in molti processi industriali [] sono state scartate perché tale metodo non consente il recupero di tutti i componenti delle batterie. Sono stati invece considerati metodi che prevedono una separazione fisica dei diversi componenti che sono lasciati interi.

In questa ricerca, le batterie analizzate sono state tutte del tipo cilindriche 18650 e i principali attrezzi utilizzati per il loro smontaggio sono stati:

- una morsa,
- un taglierino,
- una sega,
- un taglia tubi,
- una pinza,
- cappa chimica

Inoltre l'operatore ha indossato indumenti e mezzi protettivi quali guanti anti fuoco, mascherina per gas, occhiali protettivi e camice.

Di seguito sono mostrate le foto delle operazioni effettuate in laboratorio.

La procedura di smontaggio prevede una prima rimozione dell'involucro di plastica con un taglio longitudinale effettuato con un taglierino. In seguito, la batteria è immersa in azoto liquido Figura 5 per 5 min. le operazioni sono mostrate in Figura 6.



Figura 6. Foto di una batteria commerciale utilizzata: A) separazione dell' involucro di plastica . B) condizionamento in azoto liquido

La batteria è stata poi fissata ad una morsa e si è fatto un taglio delle sue estremità con un taglia-tubi. Dopo aver rimosso le due estremità, per l'estrazione della parte interna della batteria, è stato fatto un taglio longitudinale sul guscio metallico con una sega. In Figura 5, è mostrata la sequenza delle operazioni effettuate in laboratorio per l'apertura di una batteria commerciale tipo 18650.



Figura 7. Le foto mostrano la sequenza delle operazioni di laboratorio per l'apertura di una batteria commerciali tipo 18650

In fine, le batterie aperte sono state poste in una stufa da vuoto per solventi organici e lasciati per una notte a 50°C sotto vuoto a degassare.

Separazione manuale dei nastri

In Figura 8, è mostrato l'interno della batteria costituito da un tubicino di acciaio su cui sono avvolti i tre nastri: Nastro Catodico (NC), Nastro Anodico (NA) e Nastro Separatore polimerico (NS) con la sequenza: NA/NS/NC.

Il cuore della batteria formato quindi dal nastro catodico, anodico e dal separatore è stato srotolato manualmente e i nastri suddivisi per essere poi processati individualmente.

In questa fase, durante la separazione in tutti i casi si sono prodotti frammenti di materiale attivo in genere proveniente dal nastro anodico e dal separatore, mentre il nastro catodico si presentava integro.

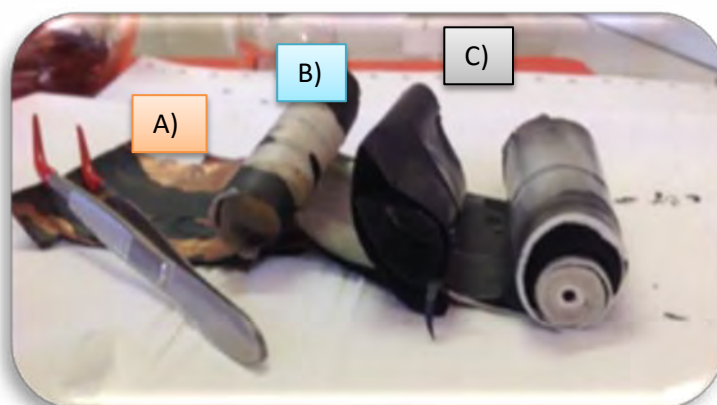


Figura 8. Foto dei tre nastri: A) Anodico, B) Separatore e C) Catodico

In Tabella 1, sono riportati i valori in peso e le percentuali relative dei singoli componenti dopo l'apertura delle batterie commerciali Sony tipo 18650.

Tabella 1. Contenuto di una batterie tipo 18650 dopo lo smontaggio

Contenuto medio di una batteria commerciale 18650	Peso gr	%
Peso iniziale	45.83	
Guarnizione	0.034	0.075
Involucro di plastica	0.297	0.649
Involucro metallico	3.510	7.657
Estremità 1	1.169	2.55
Estremità 2	1.548	3.377
Tubicino metallico interno	0.732	1.598
Scarti	2.00	3.314
Parte volatile	2.105	4.593
Nastri	34.92	76.19

2.2.2 Operazione di separazione e recupero dei componenti delle LIBs mediante il processo di solvatazione.

In due anni di attività abbiamo proposto e sviluppato in laboratorio un progetto per il recupero tal quale dei materiali, in cui l'attività di ricerca è stata focalizzata sull'operazione di separazione.

Tale operazione è critica per il processo di recupero da noi proposto perché da essa dipenderà il tipo, la quantità, la qualità, e la struttura del materiale recuperato. Inoltre, l'operazione influirà sul risultato dell'analisi costi/benefici.



Figura 9. Schema dei flussi di un'operazione di solvatazione e filtrazione

La separazione del materiale attivo dal relativo supporto, con questo metodo, è promossa dal processo chimico di solvatazione del legante PVDF. Il solvente utilizzato QB, è stato progettato secondo i principi della "Green Chemistry durante l'attività di ricerca negli anni precedenti [27,28]. In letteratura, il solvente più usato è l'NMP (N-metil-2-pirrolidone), il suo utilizzo tuttavia, nonostante i tanti vantaggi tecnici, è oggetto di attenzione crescente da parte dagli organi internazionali di controllo sulla sicurezza chimica. Infatti, oltre ad essere un VOC (composti organici volatili), la sua pesante ripercussione sulla sicurezza dei lavoratori e dei consumatori sembra ormai comprovata tanto che l'agenzia europea ECHA (European Chemicals Agency) ha recentemente sottoposto l'NMP ad osservazione come sostanza chimica pericolosa sull'esempio di quanto si sta già facendo negli Stati Uniti.

L'attività di ricerca si è quindi focalizzata sull'analisi tecnica e sull'ottimizzazione, per il trattamento di una quantità maggiore di materiale rispetto agli anni precedenti. In Figura 10, è riportato l'apparato con cui è stata eseguita l'operazione di solvatazione.

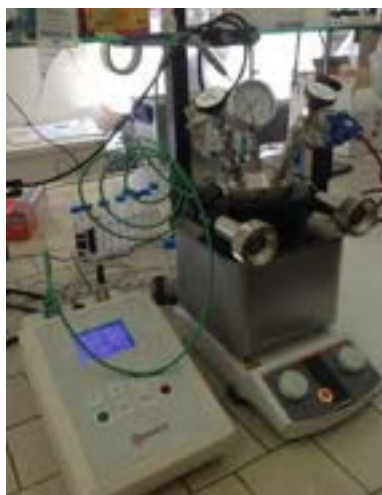


Figura 10. Foto dell'apparato utilizzato per la reazione di solvatazione

Per l'operazione di solvatazione ci siamo serviti di:

- una soluzione di miscela di solvente QB.
- un nastro catodico o Nastro Anodico.
- un agitatore magnetico.
- solvente
- parti di nastri.
- un reattore collegato a una centralina di monitoraggio e controllo della temperatura e della pressione.

Sperimentalmente, la reazione di solvatazione è stata fatta avvenire in un reattore di acciaio munito di un contenitore estraibile in teflon e di connessioni per il controllo della temperatura e della pressione interna durante la reazione di solvatazione condotta a 112°C.

L'esperienza precedente aveva mostrato l'importanza dell'agitazione sul tempo per il distacco del materiale dai supporti metallici. Prove effettuate inserendo un'ancoretta magnetica hanno evidenziato la rottura dei nastri con conseguente contaminazione del materiale recuperato di pezzi metallici di Al.

Dopo diversi tentativi, il problema dell'agitazione della soluzione, è stato risolto facendo costruire, nelle nostre officine, un separatore forato in teflon.

Di seguito è riportata la procedura sperimentale, per l'operazione di solvatazione del PVDF mediante la miscela di solventi QB, eseguita nel reattore di acciaio sul nastro catodico ricavato dall'apertura della batteria commerciale.

La procedura adottata per gli esperimenti è stata quindi quella di inserire per prima l'ancoretta magnetica sul fondo del contenitore di teflon, e in seguito è stato inserito il separatore di teflon e il nastro Catodico/Anodico e quindi la miscela di solventi QB nel rapporto in peso campione solvente pari a 1:10. Per il nostro apparato, questo è stato il rapporto minimo utilizzabile.

In questo modo, il separatore ha permesso la trasmissione dell'agitazione alla soluzione ma ha evitato il contatto diretto dell'ancoretta magnetica con il nastro campione evitando così la sua rottura.

Prima di iniziare l'operazione di solvatazione, sono state fatte le prove per valutare la qualità dell'agitazione mediante il valore del rpm (round per minute) che in quasi tutti i casi è stato fissato a 150rpm. Stabilito il valore, si è fatto partire il programmatore per portare la temperatura interna a 112°C.

Diverse prove sono state eseguite per trovare con questa configurazione il tempo per l'ottenimento del distacco. Il risultato migliore di distacco del materiale attivo dal collettore metallico di Al, si è avuto dopo 6 ore di reazione a 112-115°C.

Il tempo più elevato è forse imputabile al fatto che è stata processata una quantità di nastri maggiore rispetto a quanto effettuato negli esperimenti precedenti e in oltre, si è variato il tipo di agitazione[.]

2.2.3 Operazione di recupero del separatore polimerico

Come abbiamo più volte detto, oltre ai nastri catodici e anodici, la batteria contiene anche un nastro separatore.

Il separatore è una membrana polimerica microporosa di spessore generalmente di 20 micron (si possono trovare in uso separatori sottili di 10 o più spessi di circa 40 micron) costituita da polipropilene (PP) o anche da strati di PP e polietilene (PE) nel rapporto 80% e 20% rispettivamente. La funzione del separatore all'interno della batteria è di permettere, attraverso la sua porosità piena di elettrolita, il trasferimento per diffusione degli ioni litio tra gli elettrodi della cella durante il processo di carica e scarica e di isolare elettricamente gli elettrodi, costringendo gli elettroni a muoversi nel circuito elettrico esterno.

Il separatore a membrana polimerica svolge anche un'azione di sicurezza. Le membrane sono progettate per chiudere i loro pori quando la temperatura all'interno della cella raggiunge valori intorno ai 130°C impedendo così lo svilupparsi di reazioni run-away (le reazioni fuggitive possono avvenire quando l'accumulo accidentale di calore, generato da reazioni secondarie esotermiche, induce un aumento di temperatura e pressione innescando così delle reazioni esplosive. Temperature maggiori di 150°C fondono totalmente il separatore permettendo il contatto tra catodo e anodo.



Figura 11. Foto del separatore polimerico ricavato dalla batteria commerciale Sony 18650

La Figura 11, mostra come si presenta il nastro di materiale polimerico dopo la sua separazione manuale dal nastro catodico e anodico.

IL recupero del separatore e del materiale attivo è stato oggetto di ricerca in quest'anno di attività.

Inizialmente l'operazione di distacco del materiale attivo costituita principalmente da materiale anodico dal supporto polimerico con il metodo della solvatazione, è stata condotta seguendo la procedura adottata per i nastri catodici e anodici.

Le prime prove di solvatazione sono state condotte a 112-1155°C in un reattore di vetro chiuso sotto agitazione per 2 ore. L'osservazione dell'esperimento durante i primi venti minuti ha evidenziato l'accartocciarsi del nastro separatore su se stesso limitando così il distacco del materiale. Si è quindi passati ad analizzare la stabilità termica del separatore. Figura 12, è riportato il termogramma del separatore recuperato dalla batteria Sony 18650, ottenuto operando in flusso d'aria alla velocità di riscaldamento di 10°C/min.

Nel range di temperatura 50-200°C, la curva DTA mostra un unico picco di fusione endotermico a circa 142°C. Questo risultato, mostra che il separatore commerciale Sony in esame è costituito dal solo polietilene (PE). Nello stesso range di temperatura, l'analisi della curva TG, evidenzia una diminuzione di peso totale pari a circa 3%. Tale diminuzione di peso potrebbe essere dovuta all'allontanamento dei solventi adsorbiti sul separatore, mentre non sono evidenti tracce di decomposizione dell'elettrolita LiFeP6.

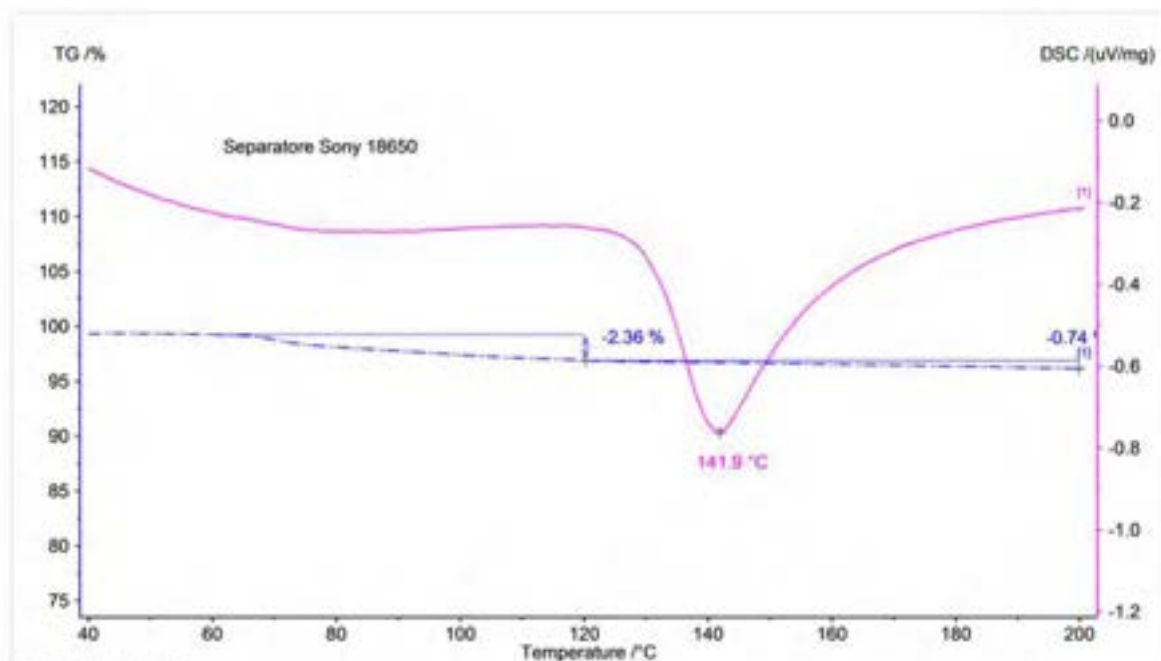


Figura 12. Termogramma TG/DTA del separatore recuperato da una batteria commerciale Sony 18650 ottenuto in flusso d'aria a 100cc/min con velocità di scansione di 10°C

Il risultato ottenuto di stabilità termica del separatore polimerico, ci ha indotto a testare il distacco del materiale attivo dal separatore in condizioni di temperatura più bassa rispetto al processo di separazione dei materiali attivi dai collettori metallici. In questa fase oltre alla miscela QB, sono state testate anche le miscele di solventi di composizione diversa prodotte in laboratorio durante il primo anno d'attività chiamate in seguito TB, QE [27,28]. I tre campioni sono stati quindi testati alle temperature di: 50, 60 e 70°C. la procedura utilizzata è stata quella di porre le tre boccette chiuse contenenti pezzi di separatore e la relativa miscela in un incubatore e scuoterli alla velocità di 200rpm per un tempo variabile. Il primo test è stato fatto lasciando in agitazione i campioni per 3 ore a 50°C. Trascorso tale tempo, l'analisi visiva non ha rivelato un distacco del materiale attivo dal supporto. Considerando il risultato, gli stessi campioni sono stati portati e mantenuti sotto agitazione per tre ore a 60°C ottenendo un distacco non totale del materiale attivo. I tre campioni hanno mostrato un comportamento diverso e la scala d'efficienza del distacco per le tre miscele in esame è stata: TB>QE>QB.

Il successivo aumento della temperatura a 70°C non si è tradotto in un aumentato dell'efficienza del distacco, ma ha procurato un raggrinzimento del polimero. Il successivo trattamento con gli ultrasuoni per 5 min a 70°C non ha mostrato evidenti cambiamenti sui tre campioni

Dato i risultati non incoraggianti, è stato testato come solvente l'acqua distillata. Un primo test effettuato semplicemente aggiungendo in una provetta contenente un pezzetto di nastro separatore con il materiale attivo attaccato, dell'acqua distillata a temperatura ambiente ha dato ottimi risultati: con un semplice scuotimento il materiale attivo si è distaccato dal separatore lasciando il polimero pulito. Prove successive hanno dimostrato la riproducibilità del processo. Il risultato di un test è mostrato in Figura 13, dove è riprodotta una foto del separatore dopo il distacco del materiale attivo ottenuto mediante immersione del nastro polimerico in acqua distillata e successiva agitazione per alcuni minuti.



Figura 13. Foto del separatore recuperato dopo il trattamento in acqua distillata

2.2.4 Operazione di separazione e recupero di componenti mediante processo di sonicazione

L'altro processo di distacco delle polveri proposto è quello mediante l'utilizzo di ultrasuoni.

Gli ultrasuoni sono onde sonore caratterizzate da frequenze comprese tra 20 kHz e 10 MHz superiori a quelle udibile all'orecchio umano (16 kHz ÷ 20 KHz). Come ogni altro fenomeno ondulatorio gli ultrasuoni sono soggetti a fenomeni di riflessione, rifrazione e diffrazione e possono essere definiti mediante la frequenza, la lunghezza d'onda, la velocità di propagazione, l'intensità (misurata in decibel), l'attenuazione (dovuta all'impedenza acustica del mezzo attraversato).

Le principali sorgenti che oggi si utilizzano per avere onde ultrasonore sono quelle che sfruttano i fenomeni piezoelettrici, della magnetostrizione e quelle meccaniche come il fischio di Galton e il pulsatore di Hartmann. Le onde sonore sono prodotte da dispositivi (trasduttori) contenenti cristalli di materiale piezoelettrico che sono in grado di trasformare la corrente elettrica alternata in onde meccaniche ultrasonore a frequenza voluta. Gli ultrasuoni si propagano attraverso un mezzo che può essere un liquido, un solido o un gas. Le vibrazioni della sorgente, sono trasmesse alle molecole del mezzo, ognuna delle quali trasmette il movimento alla molecola adiacente prima di tornare nella posizione iniziale. Il movimento vibratorio delle molecole induce una variazione di pressione, la loro struttura è alternativamente compressa quando il valore della pressione aumenta ed è rarefatta quando la pressione raggiunge un valore minimo. L'interazione tra le molecole e gli ultrasuoni provoca i seguenti effetti:

Effetto Meccanico: è dovuto al movimento delle molecole quando sono attraversate dalle onde ultrasonore generando, in funzione della loro forza, spostamenti, rotture e variazioni di forma delle molecole.

Effetto Termico: è dovuto "all'Effetto Joule". Gli ultrasuoni determinano movimenti molecolari che aumentano l'energia cinetica delle molecole e secondo la legge di Joule, l'energia potenziale di cariche elettriche (P, potenza) in movimento viene in parte ceduta sotto forma di calore.

Effetto Cavitazionale: accade quando le vibrazioni della sorgente, sono trasmesse alle molecole del mezzo, ognuna delle quali trasmette il movimento alla molecola adiacente prima di tornare nella posizione iniziale e il movimento vibratorio delle molecole induce una variazione di pressione, la loro struttura è alternativamente compressa quando il valore della pressione aumenta e rarefatta quando la pressione raggiunge un valore minimo. Tale fluttuazione di pressione dà origine al fenomeno della "Cavitazione", durante il periodo di pressione negativa, si ha la formazione di micro-bolle (cavità) mentre durante la fase di pressione positiva, le bolle di cavitazione sono schiacciate e implodono violentemente rilasciando una grande quantità di energia producendo incrementi di temperatura e pressione.

I parametri fisici che caratterizzano tali moti sono la frequenza, la lunghezza d'onda, la velocità di propagazione, l'impedenza acustica, l'intensità e la pressione. Analogamente alle onde luminose, quelle ultrasonore sono soggette a riflessione e rifrazione sulla superficie di separazione dei due mezzi con differente impedenza acustica, mentre all'interno del materiale subiscono fenomeni di diffrazione e diffusione.

In questa parte del rapporto tecnico sono riportati gli esperimenti più indicativi eseguiti in laboratorio sulla possibilità di separare i componenti dei nastri catodici e anodici ottenuti dalla batteria LIBS commerciale Sony 18650 mediante gli ultrasuoni.

Risultati incoraggianti sono stati ottenuti già nello scorso anno d'attività. In quel caso, i test più efficaci erano stati ottenuti utilizzando una vasca a ultrasuoni e come liquido di trasmissione all'interno dei reattori chiusi, sia le diverse miscele di solventi da noi formulate confidando nell'effetto sinergico dato dagli ultrasuoni e dal potere solvente della miscela sia l'acqua distillata. I risultati se pur buoni, in particolare quelli ottenuti sui campioni sonicati in acqua distillata avevano però evidenziato il problema importante dei frammenti di collettore metallico che si formavano dopo circa 30 minuti di sonicazione con conseguente inquinamento del materiale attivo recuperato.

La ricerca in quest'anno di attività è proseguita, tra diversi tentativi ed errori, utilizzando come fonte di onde sonore, sia un sonicatore da 500Watt con frequenza di 20kHz correlato di una sonda da 13 cm in titanio, sia un sonicatore a vasca con un microprocessore per il controllo della potenza erogata (10-100W), della frequenza (37/80 kHz) e della temperatura.

I test condotti sui nastri anodici e catodici sono stati fatti utilizzando acqua distillata come mezzo liquido di propagazione degli ultrasuoni. Tale scelta è stata motivata dai risultati in precedenza ottenuti sul distacco del materiale dai collettori metallici e dal vantaggio tecnologico ed economico che si può avere nell'utilizzare l'acqua rispetto a un altro liquido.

Numerose prove sono state eseguite con il sonicatore a sonda variando l'energia applicata, il tipo di ciclo (pulsato o meno), il tempo di sonicazione e il parametro di distanza della sonda dal campione. I risultati non sono stati ancora soddisfacenti, il distacco del materiale attivo dai collettori metallici ha implicato sempre una frantumazione dei collettori metallici.

La ricerca è proseguita, utilizzando una vasca a ultrasuoni come strumento per l'operazione di separazione. Rispetto alle prove effettuate in precedenza, data la scelta di utilizzare come mezzo di reazione l'acqua distillata, si è deciso di utilizzare un contenitore per il campione di vetro aperto e non è stato previsto un pre-riscaldamento del campione in acqua.

Le prime prove di separazione sono state eseguite aggiungendo parti di nastro in un bacher da 250 ml contenente l'acqua distillata fino a circa 150 ml.

Il campione è posto nel cestello della vasca a ultrasuoni e con questa configurazione sono state fatte diverse prove variando la frequenza, la potenza, la temperatura e il tempo di sonicazione. I risultati ottenuti sono stati non sempre riproducibili, la percentuale di distacco a parità di parametri di sonicazione, sullo stesso tipo di nastro variava di molto.

Tuttavia, i test hanno mostrato che con l'aumentare della temperatura di processo di sonicazione, non aumenta l'efficienza della separazione.

Ottimi risultati e con una buona riproducibilità sono stati invece ottenuti, sempre in acqua distillata, appoggiando il campione a diretto contatto con la vasca a ultrasuoni.

In Figura 14 e in Figura 15, sono mostrate le sequenze registrate di un esperimento effettuato sul nastro catodico e anodico. Nel primo caso, ci sono voluti solo pochi minuti per produrre tramite gli ultrasuoni il distacco meccanico del materiale attivo dal collettore di alluminio. Nel secondo caso invece, il tempo necessario per l'ottenimento di un buon distacco è quasi raddoppiato nonostante il nastro anodico presentasse una parte di materiale già distaccato.

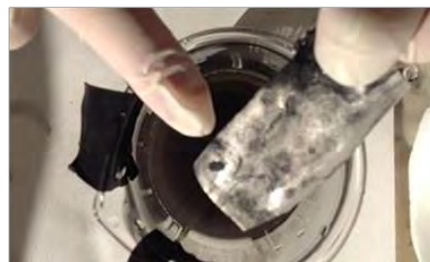
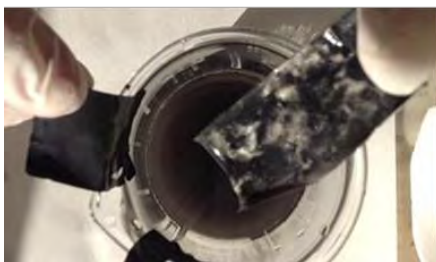
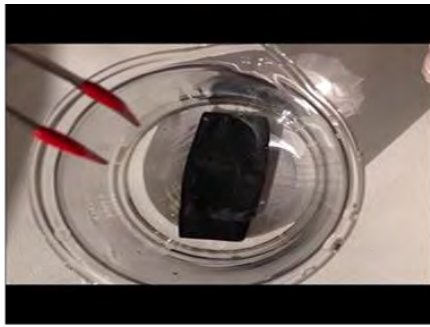


Figura 14. Sequenza di foto ottenute su un nastro catodico sonicato in acqua: operazione di separazione del materiale attivo dal collettore metallico Al

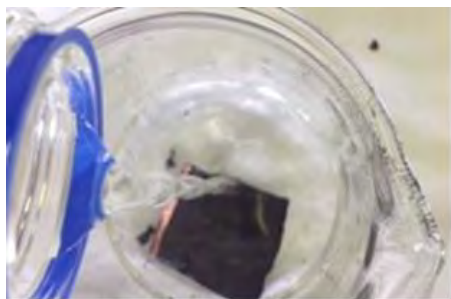


Figura 15. Sequenza di foto ottenute su un nastro anodico sonicato in acqua: operazione di separazione del materiale attivo dal collettore metallico Cu

3 Conclusioni

Il lavoro di ricerca svolto ha riguardato lo studio e l'analisi delle operazioni unitarie del processo non distruttivo di recupero eco sostenibile di materiali da batteria al litio secondaria esausta nel rispetto dei principi della Green Chemistry.

A tale proposito sono state ottimizzate le procedure per lo smantellamento delle batterie verificando e analizzando sperimentalmente in laboratorio le seguenti fasi unitarie: a) scarica completa della batteria commerciale tipo Sony 18650, b) apertura della batteria in sicurezza, c) smontaggio della batteria per la separazione meccanica dei nastri catodici/anodici e del separatore polimerico

È stato eseguito lo scale-up di laboratorio del processo di solvatazione.

Inoltre, in quest'anno di attività sono state affrontate le problematiche legate al distacco del materiale elettrodico dal separatore polimerico per il loro recupero poiché non analizzate e sviluppate nel corso degli anni precedenti. L'applicazione delle metodiche chimiche e fisiche già utilizzate, per il recupero dei collettori metallici Al/Cu e delle polveri elettrodiche dai nastri catodici e anodici negli anni precedenti, ha dato scarsi risultati. Diversamente, un ottimo risultato è stato ottenuto mediante l'immersione del nastro polimerico in acqua distillata a temperatura ambiente.

Un ottimo risultato è stato ottenuto sull'attività di separazione del materiale attivo dai collettori metallici, via fisica con gli ultrasuoni, utilizzando come mezzo di propagazione delle onde acustiche l'acqua distillata per pochi minuti ottenendo così il superamento di alcune criticità emerse nei precedenti studi. Infatti, il distacco del materiale dai collettori metallici con il metodo fisico degli ultrasuoni ha sempre implicato un diverso grado di frantumazione anche del collettore metallico Al/Cu con conseguente inquinamento di del materiale attivo recuperato.

4 Riferimenti bibliografici

1. A. Lundblad, B. Bergman, *Solid State Ionics* 96 (1997) 183–193.
2. E. Plichta, M. Salomon, *J. Power Sources* 21 (1987) 25–31.
3. C.M. Sabin, *Battery paste recycling process*, US Patent 5,690,718. (1997).
4. M. Foster, P. Isely, C. R. Standridge, M. M. Hasan, "Feasibility assessment of remanufacturing, repurposing, and recycling of end of vehicle application lithium-ion batteries", *Journal of Industrial Engineering and Management*, 7(3), 698-715, 2014.
5. D. Ra, K. Hana, *J. Power Sources* 163 (2006) 284–288.
6. J. Nan, D. Han, X. Zuo, *J. Power Sources* 152 (2005) 278–284.
7. D.P. Mantuano, G. Dorella, R.C.A. Elias, M.B. Mansur, *J. Power Sources* 159 (2006) 1510–1518.
8. E. Plichta, M. Salomon, *J. Power Sources* 21 (1987) 25–31. Plichta, M. Salomon, *J. Power Sources* 21 (1987) 25–31.
9. J. Dewulf, G. V. Vorst, K. Denturck, H. V. Langenhove, W. Ghyoot, J. Tytgat, K. Vandeputte, *Resources, Conservation and Recycling*, 54 (2010) 229.
10. 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.
11. 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.
12. EC Directive 91/157/EEC: Council Directive of 18 March 1991 on batteries and accumulators containing certain dangerous substances (91/157/EEC).
13. 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

14. L.Li, J. Lu. Y. Ren. X.X. Zhang. R. J. Chen. F. Wu. K. Amine. J Power Sources, 218 (2012) 21–27
15. D. Mishra, D.J. Kim, D.E. Ralph, J.G. Ahn, Y.H. Rhee, Waste Manage. 28 (2008) 333–338.
16. R. Shackle, M.H. Calif, Method for recycling metal containing electrical component, US Patent 5 (1994) 352,270.
17. O. A. Fouad, F. I. Farghaly, M. A. Bahgat, “Novel approach for synthesis of nanocrystalline γ -LiAlO₂ from spent lithium-ion batteries”, J Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 78, Issue 1, January 2007, 65–69.
18. Y. J. Liu, Q. Y. Hu, X. H. Li, et al, “Synthesis and electrochemical behaviour of LiCoO₂ recycled from incisors bound of Li-ion batteries”, Trans Nonferrous Met Soc Chin, 17 (2007), 902–906ppl Pyrolysis, 78 (2007) 65–69.
19. G. Dorella, M. B. Mansur, “A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues”, J Power Sources, 170 (2007) 210–215.
20. M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati, “A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process”, J Power Sources, 92 (2001) 65–69.
21. C. K. Lee, K. I. Rhee, “Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries”, J Power Sources, 109 2002,; 17–21.
22. M. Bahgat, F. E. Farghaly, S. M. Abdel Basir, et al., “Synthesis, characterization and magnetic properties of microcrystalline lithium cobalt ferrite from spent lithium-ion batteries”, J Mater Process Technol, 183 2007,; 117–121.
23. J. Xua, H.R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang, B. Liang, “A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries”, Journal of Power Sources 177 (2008) 512–527.
24. D. Kim, et al., Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium ion rechargeable batteries, Journal of Power Sources, 132 (2004), 145-149.
25. L. Sun, K. Qiu, Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, Journal of Hazardous Materials, 194 (2011), 378-384;
26. P.A. Nelson, K.G. Gallagher, I. Bloom, D.W. Dees, “Modeling the Performance and Cost of Lithium-Ion Batteries for Electric-Drive Vehicles”, Report ANL-11/32, Argonne National Laboratory, Argonne, 2011.
27. M.R. Mancini, S. Frangini, “Sviluppo di processi di separazione dei materiali attivi dai supporti tramite processi di solvatazione e sonicazione” Report di ricerca di sistema Elettrico, Report RdS/2013/256.
28. M. R. Mancini, S. Frangini, C. Alvani, M. L. Grilli, M. Falconieri Recupero eco-sostenibile di materiali da batterie litio-ione esauste: studi preliminari Report RdS/2013/256.

5 Abbreviazioni ed acronimi

CAFE	Corporate Average Fuel Economy standard
DTA	Analisi Termica Differenziale
EV	Veicoli elettrici
FT-IR	Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier
GC	Green Chemistry
LIBs	Batteria al Litio seconarie
Ni-MH	Nickel Metallo Idruro
NMP	N-metil-2-Pirrolidone
PHEVs	veicoli ibridi
PVDF	Polivinilidenfluoruro
QB	miscele di solventi organici
QE	miscela di solventi organici
TE	miscela di solventi organici
TG	Termogravimetria

VOC Composto Organici Volatili

LIBs Batteria al Litio-ione

scCO₂ Anidride Carbonica liquida Supercritica