



Ricerca di Sistema elettrico

Definizione di un processo in scala
laboratorio e ipotesi preliminare di
impianto dimostrativo

Doina De Angelis

DEFINIZIONE DI UN PROCESSO IN SCALA LABORATORIO E IPOTESI PRELIMINARE DI IMPIANTO
DIMOSTRATIVO

Doina De Angelis (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: Studio ed analisi del recupero di materiali da batterie a fine vita
Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
1.1 L'APPROCCIO PRODOTTO-CENTRICO.....	6
1.2 SCHEMA GENERALE DI UN PROCESSO IDROMETALLURGICO DI RECUPERO DI MATERIALI DA BATTERIE LITIO-IONE.....	7
1.3 APPLICAZIONE DEGLI ULTRASUONI AL PRETRATTAMENTO DELLE BATTERIE LITIO-IONE.....	8
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	10
2.1 METODO 1: DISTACCO DEL MATERIALE ATTIVO LiFePO_4 DAL COLLETTORE CATODICO TRAMITE METODO FISICO CON ULTRASUONI 10	
2.2 PRECIPITAZIONE DELL'IDROSSIDO FERRICO.....	12
2.3 RECUPERO DEL LITIO COME FOSFATO Li_3PO_4	14
2.4 METODO 2: DISTACCO DEL MATERIALE ATTIVO LiFePO_4 DAL COLLETTORE CATODICO TRAMITE METODO CHIMICO DI LISCIVIAZIONE 16	
2.5 RECUPERO DEL LITIO COME FOSFATO Li_3PO_4	16
2.6 RISULTATI DEL PROCESSO CON PRETRATTAMENTO METODO 1.....	17
2.6.1 <i>Risultati della precipitazione dell'idrossido ferrico</i>	17
2.6.2 <i>Risultati della precipitazione del litio fosfato</i>	18
2.7 RISULTATI DEL PROCESSO CON PRETRATTAMENTO METODO 2.....	18
2.7.1 <i>Risultati della precipitazione del litio fosfato</i>	18
2.8 PROCESSO DI RECUPERO DEL LITIO DA LIBS ESAUSTE.....	19
3 CONCLUSIONI.....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	21

Sommario

Il presente rapporto descrive il lavoro di studio e le attività sperimentali relative alla progettazione e lo sviluppo di processi ecosostenibili per il recupero di materiali da batterie litio-ione.

Nel precedente report "Ottimizzazione e sperimentazione del processo per il recupero di materiali da batterie LFP esauste tramite tecnologie idrometallurgiche", è stato descritto lo sviluppo nelle sue diverse fasi di un processo idrometallurgico di recupero di litio da batterie LFP esauste (che usano cioè LiFePO_4 come materiale catodico), che con pochi semplici passaggi riesce a ottenere rese in litio pari a circa il 96%, partendo in questo caso da una polvere commerciale di materiale attivo catodico LiFePO_4 .

Il processo proposto presenta notevoli caratteristiche di eco-innovazione in quanto segue l'approccio prodotto centrico e non metallo-centrico, e per tale ragione prevede nel caso reale della batteria esausta, un pretrattamento di tipo manuale evitando, la triturazione degli elettrodi con conseguente perdita o diluizione degli elementi e materiali di interesse.

Si tratta inoltre di un processo di tipo idrometallurgico, che tramite la conduzione di diverse prove sperimentali consente l'adozione delle soluzioni a minor impatto ambientale, che presentano quindi: il miglior rapporto tempo concentrazione, la temperatura più bassa, la scelta dei reattivi più eco-friendly; inoltre essendo un processo step by step è selettivo, consentendo il trattamento delle singoli componenti che vengono così valorizzate e nel caso di elevata tossicità, allontanate e messe in opportuna sicurezza.

Nel presente report viene descritto come tale processo, testato e ottimizzato su polvere commerciale di LiFePO_4 , può essere trasferito ad un caso reale di batterie LFP esauste, modello HJTX14H-FP-SI (12 V, 10 A) Prodote da Hangzhou Skyrich Power Co., LTD.

Nell'applicare la procedura già messa a punto si deve tener conto delle operazioni di pretrattamento quali: smantellamento della batteria, apertura delle singole celle, rimozione del materiale attivo dai fogli catodici. Tali operazioni sono state condotte e ottimizzate dal Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza" e descritte nel report "Pre-trattamento delle batterie litio-ione in scala di laboratorio con particolare riferimento alle modalità di apertura delle celle".

In particolare, l'attività relativa all'apertura in sicurezza delle celle è operazione di fondamentale importanza ai fini del recupero, poiché le sue modalità determinano proprio i componenti e quindi i materiali target per il riuso e riciclo; in questo caso l'obiettivo era di separare il nastro anodico e catodico con successivo recupero dei collettori in rame e alluminio, nonché del materiale catodico per l'estrazione del litio.

Partendo quindi dalla soluzione proveniente dal pretrattamento della batteria, ottenuta dalla separazione del materiale attivo catodico dal collettore in alluminio tramite trattamento a umido con ultrasuoni in un caso, e mediante l'utilizzo di $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ nell'altro, la sperimentazione sistematica in scala laboratorio qui descritta, ha puntato alla ottimizzazione delle seguenti operazioni unitarie:

- Separazione per precipitazione del ferro in soluzione come idrossido ferrico
- Recupero per precipitazione del litio come carbonato e fosfato
- Separazione per filtrazione condotta tramite diverse modalità (gravità, pressione ridotta, su carta o membrana filtrante)
- Purificazione del precipitato

La sperimentazione del processo proposto è stata condotta in scala da laboratorio e ha permesso di ottenere rese in litio di circa l'80-85% nel caso di applicazione del metodo di pretrattamento chimico di lisciviazione con persolfato.

1 Introduzione

Le batterie al litio sono caratterizzate da elevata energia specifica, alta efficienza e lunga durata. Queste proprietà uniche hanno reso tali batterie la fonte di energia primaria per il mercato dell'elettronica di consumo con una conseguente produzione dell'ordine di miliardi di unità all'anno. Ci si aspetta inoltre nell'immediato futuro, che queste batterie svolgeranno un ruolo di primo piano come sistemi ideali di stoccaggio elettrochimico in impianti di energia rinnovabile, così come in sistemi di alimentazione per la mobilità sostenibile, come ad esempio veicoli ibridi ed elettrici.

Oltre a costituire una significativa fonte di rifiuti, queste batterie contribuiscono al consumo di importanti risorse e metalli. Per conservare tali risorse e ridurre al minimo il degrado ambientale, la direttiva sulle batterie 2006/66/CE ha stabilito che, entro il 2016, si deve raggiungere il 45% di raccolta dell'immesso sul mercato con un target di efficienza del 50% del processo di recupero.

In particolare, il riciclo delle batterie esauste permette di affrontare problemi quali l'efficienza delle risorse e la necessità di smaltire rifiuti inquinanti, mettendo in sicurezza sostanze pericolose, tossiche e infiammabili che a causa della particolare composizione chimica delle batterie, ne rappresentano una buona percentuale; vi è infatti presenza di metalli pesanti, solventi organici, sali fluorurati e litio anche in forma metallica che può essere causa d'incendi ed esplosioni ove non adeguatamente gestito. Inoltre, eventuali processi di recupero sono in grado di apportare benefici economici considerando il recupero di materiali di varia natura: dai metalli usati come materiali attivi agli elettrodi, alle plastiche, ai metalli usati come collettori elettrodici e per la fabbricazione degli involucri di protezione.

Considerando che, relativamente alle batterie litio-ione, i tassi di recupero globali di Fe, Mn, Cu, Al, Co e Ni sono di circa il 50% mentre quello del Li è di solo l'1% [1], si capisce come i tassi di recupero attuali siano ancora troppo bassi e come sia necessario sviluppare processi di recupero efficienti nel futuro prossimo; a questo scopo, negli ultimi 10 anni sono stati pubblicati, oltre 200 papers e 100 brevetti riguardanti lo sviluppo di processi e tecnologie in scala laboratorio [2,3]; questi hanno come obiettivo primario il recupero di cobalto, un metallo che ricade nella lista dei materiali critici, mentre il litio viene generalmente trascurato nonostante sia di rilevante importanza in molte applicazioni industriali. Infatti, il litio pur non essendo materiale critico propriamente detto, supera la soglia di criticità per quanto riguarda la sua importanza economica, visto l'andamento del mercato negli ultimi anni che ha fatto impennare le quotazioni di questo metallo, i cui prezzi si prevede aumenteranno anche nei prossimi anni. Inoltre l'importanza strategica del litio è anche dovuta al fatto che in Europa come in Italia, non ci sono giacimenti contenenti tale metallo che, a livello mondiale, viene estratto principalmente in Cile ed Australia

Lo studio della letteratura al momento presente sul recupero da batterie al litio esauste, già affrontato in un precedente report tecnico [4], ha messo in luce alcune limitazioni e consente di formulare le seguenti considerazioni:

- Il pretrattamento fisico, manuale o meccanico con apertura e disassemblaggio delle componenti la batteria, è lo step più delicato del processo in quanto determina quali elementi/materiali possono essere recuperati, il loro stato e il tasso di recupero; generalmente tale operazione viene condotta per triturazione meccanica dopo la scarica completa delle batterie;
- La maggior parte degli studi sviluppati riguardano processi idrometallurgici in scala laboratorio che si focalizzano esclusivamente sul riciclo e recupero dei metalli preziosi/critici quali il cobalto; il litio viene generalmente trascurato;
- I processi studiati in scala laboratorio sono generalmente molto complessi, lunghi e poco economici, quindi poco adatti per il loro scale-up a livello industriale;
- Il rapido sviluppo delle batterie litio-ione verso nuovi materiali alternativi al cobalto, pone continuamente nuovi problemi che cambiano la direzione del lavoro di ricerca;
- la tendenza futura vede un'attenzione maggiore verso tutti i costituenti la batteria, non solo i metalli preziosi/critici;

Sulla base di queste considerazioni è stato proposto un processo di recupero del litio da batterie LiFePO₄, che si basano su uno dei materiali catodici più promettenti per l'applicazione futura su larga scala ai veicoli elettrici (EV), veicoli elettrici ibridi plug-in, e allo stoccaggio di energia; tale materiale ha attirato attenzione enorme in tutto il mondo sin da quando è stato presentato per la prima volta in un lavoro del 1997 [5], grazie soprattutto alle sue rilevanti proprietà elettrochimiche unite al basso costo, stabilità termica, non tossicità e basso impatto ambientale rispetto ai materiali catodici attualmente utilizzati nelle batterie litio-ioniche commerciali [6,7].

Il processo proposto presenta notevoli caratteristiche di eco-innovazione in quanto segue l'approccio prodotto centrico e non metallo-centrico, e per tale ragione prevede nel caso reale della batteria esausta, un pretrattamento di tipo manuale evitando la triturazione degli elettrodi con conseguente perdita o diluizione degli elementi e materiali di interesse.

Si tratta inoltre di un processo di tipo idrometallurgico, che tramite la conduzione di diverse prove sperimentali consente l'adozione delle soluzioni a minor impatto ambientale, che presentano quindi: il miglior rapporto tempo concentrazione, la temperatura più bassa, la scelta dei reattivi più eco-friendly; inoltre essendo un processo step by step è selettivo, consentendo il trattamento delle singoli componenti che vengono così valorizzate e nel caso di elevata tossicità allontanate e messe in opportuna sicurezza.

1.1 L'approccio prodotto-centrico

Nello svolgimento delle attività di recupero siamo partiti dal considerare la batteria esausta non come un rifiuto, ma come risorsa che se opportunamente gestita e valorizzata, può garantire un approvvigionamento sostenibile e continuo negli anni di materiali ed energia.

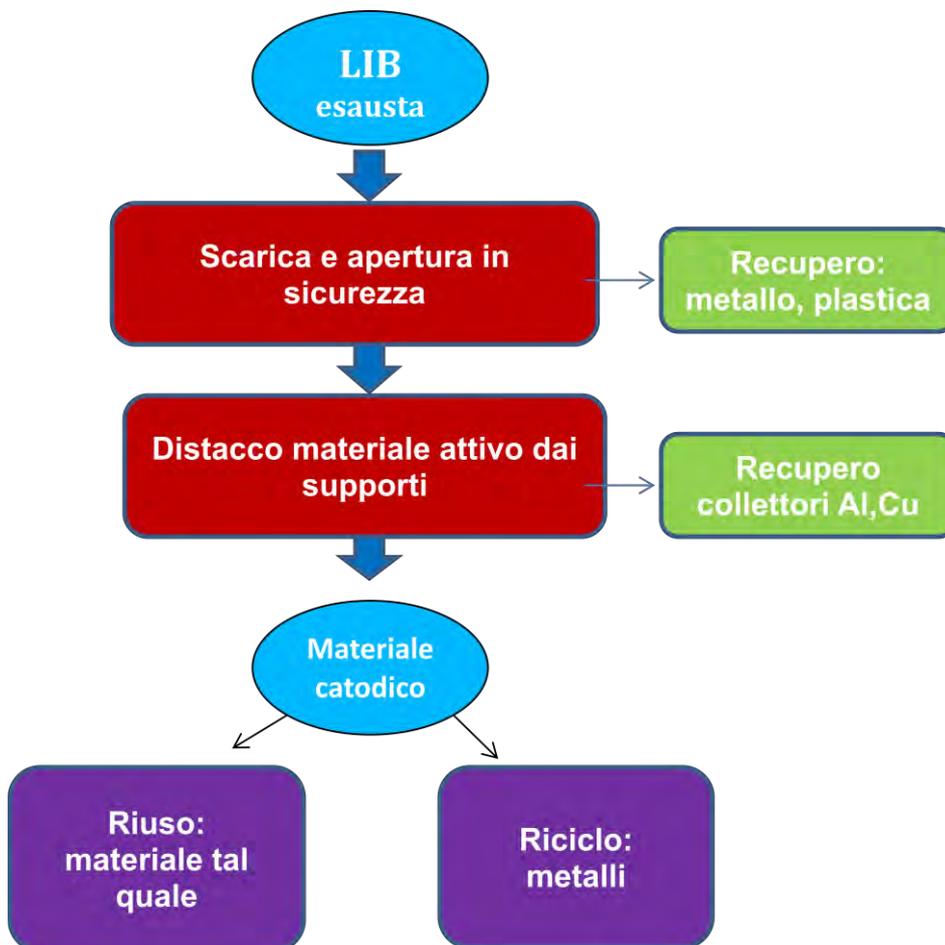


Figura 1. Approccio prodotto-centrico applicato al caso delle batterie litio-ione

Così facendo, il processo di recupero proposto si basa su un approccio prodotto-centrico in cui il rifiuto è considerato nella sua interezza; in generale, in questo modo si garantisce il massimo recupero di metalli, plastiche e altre materie prime dai flussi di rifiuti; l'obiettivo ultimo è quello della chiusura dei cicli e minimizzazione della produzione di rifiuti, cosa che può rendere le soluzioni tecniche di trattamento fattibili non solo dal punto di vista dell'impatto ambientale, ma anche in termini economici.

Tale approccio si contrappone a quello metallo centrico usuale ad esempio, nei processi industriali di tipo pirometallurgico, che mirano invece al solo recupero dei materiali strategici, principalmente metalli, limitando le potenzialità del processo stesso; come nel caso della Umicore, un'azienda sita in Belgio, che lavorando con alte temperature di processo (fino a 1250°C), nel caso delle batterie li-ione punta soltanto al recupero di metalli quali nichel e cobalto trascurando tutto il resto, compreso anche il litio.

In generale, i processi di recupero applicati alle batterie si occupano principalmente del recupero del materiale catodico che rappresenta il prodotto di maggior interesse, poiché litio e metalli strategici si concentrano proprio in esso, ma nel nostro caso seguendo l'approccio su descritto, prenderemo in considerazione anche le altre diverse componenti che saranno oggetto di recupero, quali il metallo e la plastica degli involucri esterni, i collettori in Cu e Al dove sono adese le polveri attive elettrodiche, il materiale anodico e il separatore in PP. Per quanto concerne l'elettrolita, poiché lo stesso è fortemente igroscopico l'eventuale recupero richiede operazioni più complicate e soprattutto costose, in quanto devono essere condotte in assenza di aria e umidità, in atmosfera controllata.

Nella figura 1 è schematicamente rappresentato l'approccio prodotto centrico applicato al caso generale delle batterie litio-ione; si può notare come il materiale attivo catodico, come anche l'anodico, può essere sottoposto sia a riuso che a riciclo, puntando quindi ai metalli che vengono recuperati come materie prime seconde; nel nostro caso si studierà il recupero del litio, senza però trascurare anche gli altri materiali che compongono la batteria.

1.2 Schema generale di un processo idrometallurgico di recupero di materiali da batterie litio-ione

In figura 2 è rappresentato un tipico schema di processo generalmente adottato in idrometallurgia per il recupero di materiali da batterie al litio esauste. Inizialmente le batterie esauste devono essere sottoposte a qualche tipo di trattamento fisico, di tipo meccanico o manuale che attraverso più passaggi di smontaggio e apertura riescano a separare il materiale catodico dal resto; tale materiale, che vede la presenza dei componenti a più alto valore aggiunto, viene quindi avviato al processo di recupero chimico, dove si separano e quindi purificano i metalli di interesse.



Figura 2. Flow-sheet generale di un processo di recupero idrometallurgico applicato alle batterie litio-ione

Per quanto concerne il pretrattamento iniziale, estrema cautela deve essere usata qualora le batterie vengano disassemblate manualmente, per la sicurezza degli operatori; infatti, 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 con fenomeni di corto-circuito e autocombustione.

Una volta scaricata, anche l'apertura della batteria si deve condurre in condizioni di sicurezza, a causa della sua composizione chimica: l'elettrolita, un sale fluorurato, a contatto con aria e umidità forma vapori di acido fluoridrico estremamente tossico; c'è poi la presenza di solventi organici e possibilità quindi di sviluppo di vapori nocivi in fase di apertura.

A questo punto, una volta aperte le singole celle, si può operare lo svolgimento dei nastri anodico e catodico e separare le polveri attive dai relativi supporti metallici e polimerici tramite metodi di tipo fisico e/o chimico. L'approccio prodotto centrato da noi seguito, si evidenzia appunto in questa fase del processo dove si evita la triturazione della batteria una volta aperta e si preferisce invece separare le singole componenti in modo che, ad esempio i due collettori elettrodici in rame e alluminio possano venire recuperati tal quali; in questo modo si evita pure che la frazione metallica di interesse, quella catodica non venga diluita, né contaminata dalla dissoluzione di altri metalli, cosa che renderebbe il successivo processo di separazione più complesso.

Il distacco del materiale attivo dai fogli catodici può essere realizzato con metodi chimico-fisici quali la lisciviazione con acido diluito assistita da ultrasuoni; la sonicazione può essere condotta con successo anche in assenza di acido usando opportuni reattivi o anche tramite solvatazione usando opportuni solventi a basso impatto ambientale.

Una volta ottenute le polveri attive catodiche, si può procedere sottoponendo le stesse ad un processo di recupero idrometallurgico che permette di ottenere una resa di elementi/composti di valore aggiunto vario, nella stechiometria e grado di purezza desiderato, è inoltre caratterizzato da impatti ambientali di bassa entità poiché lavorando a temperature inferiori limita i costi energetici e le emissioni in atmosfera. A seconda delle diverse condizioni e della complessità delle soluzioni da trattare si può optare per tecniche diverse quali: la precipitazione, estrazione con solvente; estrazione con fluidi supercritici; osmosi inversa/nanofiltrazione/ultrafiltrazione; scambio ionico; adsorbimento, elettrodeposizione, etc, etc

Nel nostro caso si è adottata una tecnica a basso impatto ambientale quale la precipitazione, se confrontata con l'estrazione con solvente, ad esempio; infatti, la precipitazione prevede operazioni più semplici, reattivi meno costosi e meno persistenti ed inoltre può dare elevate rese e purezza dei metalli ottenuti, se usato come step finale di purificazione.

1.3 Applicazione degli Ultrasuoni al pretrattamento delle batterie litio-ione

Per consentire il recupero del materiale catodico LiFePO_4 adeso sul collettore e quindi realizzare l'estrazione del litio presente, si è adottato come primo metodo, un trattamento a umido coadiuvato da ultrasuoni.

Gli ultrasuoni sono perturbazioni di tipo ondulatorio la cui frequenza è superiore al limite massimo di udibilità da parte dell'essere umano. Il valore soglia è di circa 16 kHz anche se alcune persone al di sotto dei 20 anni riescono a percepire suoni fino ad una frequenza di 20 kHz. Gli ultrasuoni hanno trovato applicazione in diversi settori, da quello medico-sanitario, alla cosmesi per trattamenti emulsionanti, all'industria chimica ad esempio per la saldatura della plastica, fino alla industria alimentare [8].

Il sistema più comunemente usato per la produzione di ultrasuoni è costituito da un generatore di corrente che fornisce elettricità alla frequenza desiderata al trasduttore, da un trasduttore o convertitore, che converte l'energia elettrica in vibrazioni meccaniche, onde di pressione, che vengono convogliate in una sonda e da un reattore o sonda vera e propria che amplifica la vibrazione prodotta e rappresenta la sede della sonicazione, che può essere continua o discontinua

Principale responsabile dei processi coinvolti nella sonicazione è il fenomeno della cavitazione (fig. 3), un fenomeno fisico che porta alla formazione di microcavità all'interno di un liquido irradiato da ultrasuoni. La formazione, crescita ed implosione di microbolle causa elevate pressioni (2000 bar) e temperature (5000

°C) che svolgono un ruolo fondamentale nei processi di lisi cellulare, di sanitizzazione, estrazione di componenti, miscelazione di liquidi immiscibili, ecc..

La formazione delle cavità avviene quando la pressione dell'onda di espansione supera la tensione superficiale del liquido. L'assorbimento di energia provoca un aumento del diametro delle bolle fino al raggiungimento di un punto critico (170 μm ; 20 kHz), situazione in cui non sono più in grado di autosostenersi ed il liquido che le circonda si insinua nella cavità provocando l'implosione. Tale fenomeno comporta l'aumento di pressione e temperatura precedentemente accennato. La cavitazione crea delle turbolenze che condizionano fortemente le condizioni fisiche e chimiche del mezzo soprattutto per quanto riguarda gli urti fra particelle che possono andare incontro a fusione. A differenza del processo appena descritto caratterizzato dalla formazione di microbolle conseguentemente ad una irradiazione caratterizzata da intensità acustiche alte, nel caso opposto, ovvero per intensità acustiche basse, è possibile notare come la formazione di microcavità si manifesti in maniera ciclica attraverso un susseguirsi di espansioni e contrazioni. Durante queste fasi la quantità di gas o di vapore che può diffondere all'interno delle cavità è proporzionale alla superficie delle stesse e sarà maggiore nel processo di espansione piuttosto che in quello di contrazione. Dopo una serie di cicli si raggiunge un momento critico in cui c'è assorbimento di energia ultrasonica. Con entrambi i metodi si introducono elevate quantità di energia in tempi molto brevi e ciò permette di aumentare notevolmente le cinetiche di reazione. La cavitazione ultrasonora ha effetti meccanici per frequenze di 20 kHz o chimici per lunghezze d'onda $10\text{-}10^3$ cm [9].

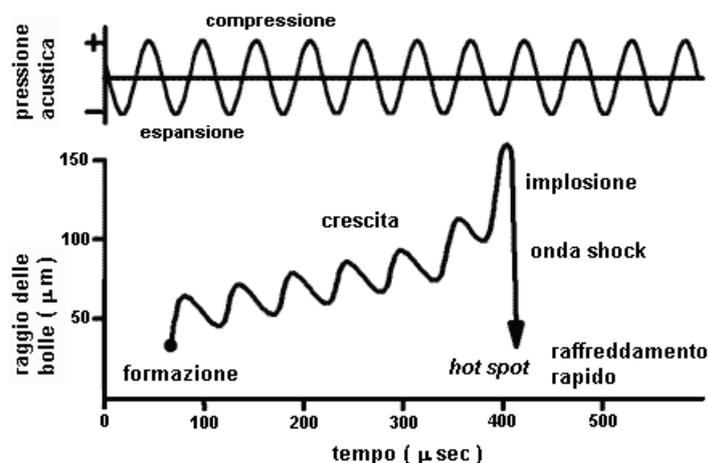


Figura 3. Fenomeno delle cavitazione : gli ultrasuoni generano bolle che si espandono e si contraggono nella fase di crescita fino al collasso (implosione) in cui si sviluppano pressioni e temperature elevatissime.

In definitiva quindi gli ultrasuoni impartiscono alle soluzioni proprietà tali da potersi sfruttare con vantaggio sulle tecniche a umido adottate nei processi di recupero di materiali da rifiuti elettronici e batterie [10,11]; infatti, gli ultrasuoni determinano una migliore dispersione dei solidi in soluzione, migliore diffusione dei reagenti all'interno del solido stesso, degassamento e intensa agitazione della soluzione; queste caratteristiche a loro volta permettono l'ottimizzazione in termini di fattibilità tecnico-economica e di impatto ambientale del processo poiché causano:

- maggiore resa per una migliore cinetica di reazione
- condizioni di reazione più blande (minore temperatura e concentrazione dei reagenti)
- minor tempo di reazione
- scalabilità lineare nel caso di eventuali applicazioni industriali

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Vengono qui di seguito descritte le varie operazioni unitarie necessarie per il trattamento delle batterie esauste litio-ione e che portano alla definizione di un processo di recupero del litio; si considera come punto di partenza della sperimentazione e quindi feed del processo idrometallurgico di recupero, le soluzioni provenienti dal pretrattamento delle batterie curato dalla Università La Sapienza e descritto nel report "Pre-trattamento delle batterie litio-ione in scala di laboratorio con particolare riferimento alle modalità di apertura delle celle".

Tale studio ha evidenziato due possibili metodi distacco del materiale attivo dagli elettrodi che segue l'apertura e separazione degli elementi di una cella litio-ione (fig.4), uno di tipo fisico tramite ultrasuoni e l'altro chimico mediante lisciviazione con perossidissolfato di potassio (potassio persolfato, $K_2S_2O_8$). Ad entrambe le soluzioni provenienti dai due metodi è stato applicato il metodo di recupero del litio già ottimizzato su soluzioni simulate e descritto nel report precedente: "Ottimizzazione e sperimentazione del processo per il recupero di materiali da batterie LFP esauste tramite tecnologie idrometallurgiche".



Figura 4. Apertura e separazione degli elementi di una cella litio-ione a cura di DICMA

2.1 Metodo 1: Distacco del materiale attivo $LiFePO_4$ dal collettore catodico tramite metodo fisico con ultrasuoni

In questo caso il pretrattamento della batteria, che consiste in una prima separazione delle componenti e rimozione delle fonti di pericolo, si è condotta con un metodo fisico che vede l'applicazione degli ultrasuoni allo scopo di sfruttarne le proprietà di dispersione e diffusione all'interno della soluzione ed aumentare così l'efficacia della separazione del materiale catodico dal nastro in alluminio e quindi l'estrazione e recupero del litio.

In particolare, una volta separati i due nastri anodico e catodico, come mostrato nella figura 4, al fine di preservare il collettore catodico in alluminio e prevenire la solubilizzazione del metallo, che renderebbe più complessi gli steps successivi di separazione del litio, si è preferito procedere con un trattamento di tipo fisico, che consiste nel posizionare il nastro catodico in una soluzione di TISAB II e sottoporre lo stesso all'azione degli ultrasuoni, che in virtù delle elevate P e T che si originano dal fenomeno della cavitazione, hanno dato prova in letteratura di buona efficacia nella separazione del materiale catodico dal supporto in alluminio. Il processo così descritto è illustrato in figura 5.



Figura 5. Schema del processo di recupero del litio preceduto dal metodo 1 di pretrattamento della batteria Li-ione

Il TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) è una particolare soluzione usata principalmente nella misura delle concentrazioni ioniche con elettrodi ionoselettivi [12]; in questo campo tale soluzione aggiunta al campione incognito e agli standards, in proporzioni controllate, produce una serie di standards e una soluzione incognita che sono fra loro confrontabili. Generalmente, un TISAB è una soluzione concentrata (1-3 M) di un elettrolita forte, che serve a livellare la forza ionica e il coefficiente di attività dello ione target nelle soluzioni incognite e negli standards. Sali come NaCl, KCl, NaClO₄, NaNO₃ sono frequentemente usati per preparare i TISAB. È utile che i sali usati per la preparazione di queste soluzioni siano della massima purezza, poiché, data la loro elevata concentrazione nei TISAB, essi possono facilmente veicolare nella soluzione concentrazioni significative di impurezze che, eventualmente, influiscono sul responso dell'elettrodo. Inoltre, il TISAB contiene, in generale, gli ingredienti di un appropriato tampone di pH, che serve a uniformare il pH di standards e di soluzioni da analizzare.

Spesso il TISAB contiene altre sostanze che svolgono funzioni specifiche in relazione alla natura del campione, dell'analita e dell'elettrodo. Per esempio, durante l'analisi degli anioni è di solito consigliabile che il TISAB contenga un forte agente complessante per mascherare i cationi nella soluzione misurata. Ciò è desiderabile sia per evitare la formazione di precipitati, che di norma disturbano l'elettrodo, sia per decomporre eventuali complessi contenenti l'anione target che non sarebbero rivelati dall'elettrodo.

Tipico esempio è l'aggiunta di un chelante, come EDTA o CDTA (acido etilendiamminotetraacetico e cicloesandinitrilo-tetraacetico), al TISAB usato con l'elettrodo selettivo a fluoruro per decomporre i complessi del fluoruro con eventuali metalli presenti nel campione.

Proprio questa è la variante che è stata utilizzata nel nostro caso in cui, data la presenza di ioni fluoruro, provenienti dalla idrolisi dell'elettrolita, un sale fluorurato (generalmente LiPF₆), si voleva evitare l'eventuale formazione di acido fluoridrico, estremamente tossico, durante il processo di estrazione.

Il TISAB II impiegato contiene un tampone acetato a pH 5,5 e un complessante CDTA, che causa la dissociazione dei complessi dello ione fluoruro con i metalli; più in particolare la sua composizione è qui riportata:

- acqua 83,7 %
- cloruro di sodio 5,8 %
- acido acetico 5,7 %
- sodio idrossido 4,4 %
- CDTA (cyclohexanediaminetetraacetic acid) 0,4 %

La soluzione proveniente dal trattamento del foglio catodico nelle condizioni descritte è stata caratterizzata tramite ICP-OES alla lunghezza d'onda di 670,781 nm (vedi report "Pre-trattamento delle batterie litio-ione in scala di laboratorio con particolare riferimento alle modalità di apertura delle celle"), e quindi sottoposte al successivo step di precipitazione del ferro e suo allontanamento dalla soluzione.

2.2 Precipitazione dell'idrossido ferrico

Una volta ottenuta la separazione della polvere catodica attraverso il pretrattamento descritto in precedenza, si deve passare da un metodo fisico ad uno chimico che deve tenere conto della complessità della matrice, che contiene oltre al metallo attivo oggetto del recupero, anche il carbone, il binder organico e additivi vari; il processo che segue, potrà conseguentemente presentare un certo grado di complessità, soprattutto per la presenza di un chelante molto efficace quale l'EDTA.

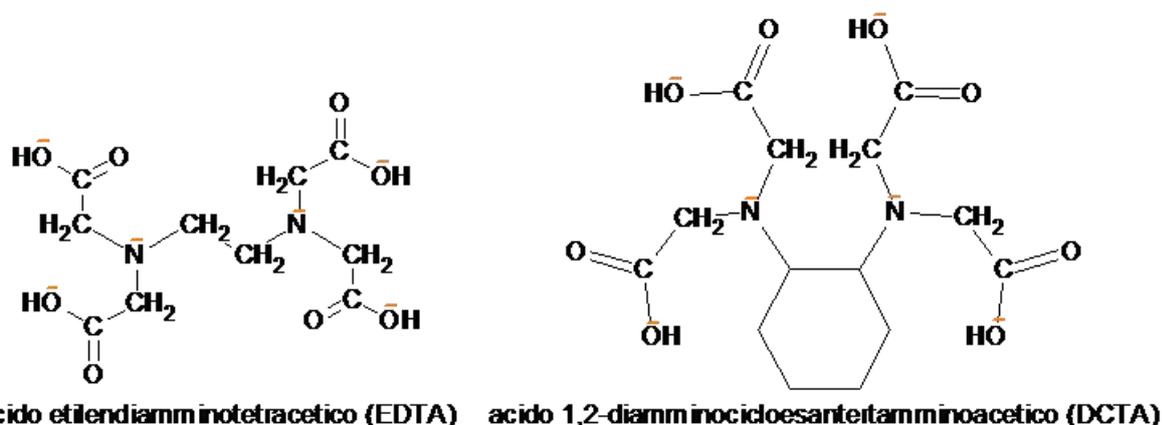
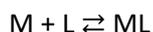


Figura 6. Struttura chimica di EDTA e CDTA

L'EDTA e il suo omologo DCTA rappresentati in figura 6, appartengono alla categoria dei leganti polifunzionali (chelanti) che contengono più gruppi complessanti in una stessa molecola (formazione di chelati), nel nostro caso sono esadentati e sono costituiti da due gruppi imminodiacetici separati da due atomi di carbonio metilenici.

La particolare stabilità, derivata da fattori entropici, dei complessi del legante EDTA o CDTA deriva dal fatto che esso è potenzialmente esadentato; con il ferro, ma non solo, esso forma complessi molto stabili; ciò è evidente dal logaritmo della costante di stabilità dei complessi di alcuni ioni con EDTA: $Mg^{2+} = 8.7$; $Ca^{2+} = 10.7$; $Ba^{2+} = 7.8$; $Mn^{2+} = 13.8$; $Fe^{2+} = 14.3$; $Co^{2+} = 16.3$; $Ni^{2+} = 18.6$; $Cu^{2+} = 18.8$; $Zn^{2+} = 16.7$; $Hg^{2+} = 21.9$; $Pb^{2+} = 18.0$ $Al^{3+} = 16.3$; $Fe^{3+} = 25.3$; $Cr^{3+} = 24.0$

In particolare, l'EDTA così come il CDTA formano complessi 1:1 con la maggior parte degli ioni metallici secondo la reazione:



Nel meccanismo di formazione del complesso metallo legante, gli ossigeni dei quattro gruppi carbossilici si deprotonano, ed una delle coppie elettroniche non condivise rimaste su di essi è disponibile per formare un legame di coordinazione con lo ione metallico. Anche i due atomi di azoto possiedono ciascuno una coppia di elettroni non condivisa, e formano un legame di coordinazione. I complessi che si formano sono molto forti poiché si formano anelli a cinque membri stabili, appunto i chelati.

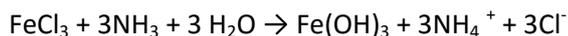
La forza e la stabilità dei complessi con l'EDTA dipendono principalmente dal pH. L'EDTA è un sistema esaprotico con specifiche proprietà acido-base descritte dai valori di pKa; l'acido neutro del tipo YH_4 , è il reagente di uso comune sotto forma di sale bisodico. La forma completamente deprotonata Y^{4-} porta alla formazione del complesso più stabile poiché l'effettiva disponibilità dei doppietti elettronici necessari per i legami di coordinazione dipende dal grado di dissociazione dei gruppi acidi e quindi dal pH.

Ad esempio nelle titolazioni con EDTA si lavora a pH basico per avere il legante nella sua forma completamente ionizzata con un potere legante maggiore.

Nel nostro caso invece, dove per separare il ferro dal litio si sfrutta il basso prodotto di solubilità dell'idrossido ferrico ($k_{ps}=1.1 \times 10^{-36}$) attraverso una reazione di precipitazione, è necessario prima rompere il complesso che il Fe^{2+} forma con il CDTA, e quindi si lavora a pH molto acido.

Rispetto alla procedura vista nel caso della soluzione proveniente dalla polvere commerciale di $LiFePO_4$, descritta nel precedente report, una volta portati in soluzione i due metalli principali costituenti il materiale catodico, la reazione di precipitazione presenta poche varianti, dovute essenzialmente alla presenza del complessante; infatti la soluzione si presenta di colore verde dovuto al complesso Fe/EDTA (fig. 7).

La reazione di precipitazione dell'idrossido ferrico è la seguente:



In questo caso, come reattivo precipitante tra la soda e l'ammoniaca, si è scelta la soda per non aggiungere alla soluzione un ulteriore reattivo con caratteristiche di legante.

Ovviamente si ha anche qui formazione di precipitato di tipo gelatinoso amorfo, che deve essere trattato con estrema cura soprattutto in fase di mescolamento in quanto un'eccessiva turbolenza nella soluzione fa sì che gli aggregati di precipitato che si formano tendono a rompersi in particelle piccolissime che rendono il residuo solido non filtrabile.



Figura 7. Soluzione in TISAB prima e dopo la precipitazione di idrossido ferrico in fase di sedimentazione

Di seguito vengono elencate le modalità di esecuzione della precipitazione:

1) Innanzitutto si deve portare il ferro presente in soluzione da Fe^{2+} a Fe^{3+} , tramite ossidazione con acqua ossigenata: $2 Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2 Fe^{3+} + 2H_2O$

Si procede infatti precipitando l'idrossido ferrico che risulta più insolubile del ferroso ($k_{ps}=1.64 \times 10^{-14}$).

Questa operazione deve essere preceduta da una acidificazione della soluzione con HCl concentrato, fino a pH circa uguale a 0.5; ciò è necessario per rompere il complesso Fe-CDTA.

2) La soluzione viene scaldata fino a incipiente ebollizione. Quindi si aggiunge goccia a goccia soda 20 M al fine di non diluire troppo la soluzione, agitando cautamente con una bacchetta, fino a che la precipitazione dell'idrossido ferrico sia completa. Si fa poi bollire la soluzione per un minuto, e quindi si lascia depositare il solido: il liquido supernatante deve essere incolore. L'aggiunta di qualche goccia di NaOH non deve provocare formazione di nuovo precipitato.

3) A questo punto si lascia digerire il precipitato per circa mezz'ora a temperatura controllata. Questa operazione migliora la purezza e la filtrabilità del precipitato che, essendo colloidale, tende ad inglobare molte impurezze.

4) Segue quindi la separazione del precipitato per filtrazione; questo è un procedimento molto delicato poiché si rischia di non separare tutto il solido dal surnatante.

Per questo abbiamo tentato diversi modi di filtrazione sia a pressione ridotta con membrana filtrante in cellulosa 0.45 μm (fig.8), che per gravità con carta da filtro rapida senza ceneri del tipo Whatman n.41; ovviamente la prima tecnica è riservata ai casi più difficili dove anche ad occhio, era possibile verificare una dimensione molto piccola delle particelle di precipitato che sarebbero sicuramente passate attraverso il filtro in carta.

5) Si procede quindi al lavaggio del precipitato con piccole porzioni di soluzione bollente leggermente basica. E' anche questa una operazione molto importante che deve essere condotta con attenzione e che serve ad eliminare le impurezze presenti nel solido.

6) A questo punto si trasferisce tutto il solido sul filtro che verrà poi eventualmente seccato, inserito in un crogiolo e calcinato in modo da ottenere l'ossido.

7) Il surnatante invece viene recuperato e portato a volume per poter analizzare il contenuto di litio e verificare una eventuale perdita del metallo che potrebbe finire inglobato nell'idrossido.



Figura 8. Dispositivo di filtrazione a pressione ridotta

2.3 Recupero del litio come fosfato Li_3PO_4

Il litio è un metallo sempre monovalente, che forma composti molto solubili in acqua, tranne alcuni quali il fluoruro LiF , il carbonato Li_2CO_3 e il fosfato Li_3PO_4 ; questa caratteristica viene sfruttata per separare da una soluzione acquosa il Li^+ sottoforma di carbonato o fosfato.

Tramite l'esperienza acquisita sulle soluzioni simulate provenienti dalla polvere commerciale di LiFePO_4 , abbiamo verificato che la formazione di carbonato di litio da soluzioni provenienti dalla dissoluzione del materiale catodico avviene con rese del 50-60%, troppo basse dunque per poter essere associate ad un

processo di recupero di litio in scala reale, è più opportuno quindi procedere alla precipitazione del litio come fosfato.

Così facendo una volta ottenuto Li_3PO_4 e purificato al grado di purezza più opportuno, tale composto può essere utilizzato come precursore nella sintesi diretta di nuovo LiFePO_4 attraverso interessanti strategie innovative, quali un metodo idro-termico “one-pot” oppure processi allo stato solido assistiti dalle microonde [13,14].

Il litio fosfato è un solido incolore di struttura cristallina rombica (densità 2,54-m.p. 837°C) che risulta scarsamente solubile in acqua ($k_{ps}=2.37 \times 10^{-4}$); infatti, quando un fosfato solubile è aggiunto ad una soluzione di un sale di litio, questo precipita come sale semiidrato $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Di seguito è riportata la reazione di precipitazione:



Rispetto alla procedura seguita nel precedente report, qui si è fatta maggiore attenzione al pH, infatti per non correre il rischio di precipitare eventuale residuo di ferro tenuto in soluzione dall'EDTA, si è controllato che il pH non divenisse mai troppo basico, sia prima dell'aggiunta del fosfato di sodio, sia dopo la comparsa di torbidità e formazione del precipitato (fig.9).

In particolare, è necessario innanzitutto concentrare la soluzione di partenza proveniente dalla reazione di precipitazione dell'idrossido ferrico; quindi portando il pH a circa 6.5, si aggiunge un sale di litio solubile, preferibilmente Na_2HPO_4 , l'indicazione è quella di aggiungere tale sale in eccesso stechiometrico pari al 25-30%. La reazione si fa avvenire a caldo 70-80°C, e dopo aver aggiunto il sale che già porta ad un aumento di pH, si procede poi aggiungendo soda allo scopo di arrivare intorno a pH=10, ma senza andare oltre; anche qui si usa soda molto concentrata (20 M) allo scopo di non diluire troppo la soluzione. Il fosfato di litio viene recuperato dopo filtrazione a pressione ridotta su membrana in cellulosa 0.45micron e poi lavato con una soluzione diluita di idrogeno fosfato di sodio per rimuovere il liquido residuo; il surnatante viene quindi sottoposto ad analisi quantitativa per determinare il contenuto residuo di ioni litio.



Figura 9. Soluzione proveniente dalla precipitazione di Li_3PO_4 con presenza di corpo di fondo in formazione

2.4 Metodo 2: Distacco del materiale attivo LiFePO_4 dal collettore catodico tramite metodo chimico di lisciviazione

Il metodo più diffuso per ottenere la separazione completa del materiale attivo dai supporti catodici e anodici in idrometallurgia, è la lisciviazione per cui la polvere, ottenuta separando la plastica, residui ferrosi etc., e poi tritutando la frazione di interesse nello step preliminare, viene sottoposta ad attacco acido concentrato al fine di trasferire i metalli di interesse in soluzione.

Nel nostro caso, come visto in precedenza si intendeva evitare l'utilizzo di acido per non solubilizzare il supporto elettrodico in alluminio, tuttavia poiché un metodo chimico di separazione della polvere catodica è generalmente più efficace nella separazione, l'Università La Sapienza ha proposto un pretrattamento chimico tramite lisciviazione con perossidisolfato di potassio (potassio persolfato, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$); alla soluzione proveniente da questo step di pretrattamento, viene quindi applicato il processo già ottimizzato su soluzioni simulate di LiFePO_4 e rappresentato in figura 10.



Figura 10. Schema del processo di recupero del litio preceduto dal metodo 2 di pretrattamento della batteria Li-ione

2.5 Recupero del litio come fosfato Li_3PO_4

Poiché la soluzione proveniente dalla lisciviazione con persolfato presenta concentrazione in ferro e alluminio inferiori ad 1 ppm, (per la caratterizzazione si rimanda al report "Pre-trattamento delle batterie litio-ione in scala di laboratorio con particolare riferimento alle modalità di apertura delle celle" a cura di DICMA), si è potuto procedere direttamente con la precipitazione del litio fosfato, dopo aver tentato quella con carbonato che però non ha dato esito positivo.

La reazione di precipitazione è stata condotta come già descritto in precedenza; il pH iniziale della soluzione è circa 7.5, quindi adatta allo step successivo di aggiunta di Na_2HPO_4 , in eccesso stechiometrico pari al 30%. La reazione si fa avvenire a caldo a 70-80°C, e dopo aver aggiunto il sale che già porta ad un aumento di pH, si procede poi aggiungendo soda allo scopo di arrivare intorno a pH=11; si usa soda molto concentrata (20 M) per non diluire troppo la soluzione. Il fosfato di litio viene recuperato dopo filtrazione a pressione ridotta su membrana in cellulosa 0.45µm e poi lavato con una soluzione diluita di idrogeno fosfato di sodio per rimuovere il liquido residuo (fig. 11); il surnatante viene quindi sottoposto ad analisi quantitativa per determinare il contenuto residuo di ioni litio.



Figura 11. Recupero del precipitato di fosfato di litio dopo filtrazione ed essiccamento

2.6 Risultati del processo con pretrattamento metodo 1

Si riportano di seguito i risultati ottenuti nell'applicazione del processo ottimizzato precedentemente alle soluzioni provenienti dal pretrattamento del nastro catodico con metodo fisico.

2.6.1 Risultati della precipitazione dell'idrossido ferrico

Una volta ottenuta la soluzione contenente litio e proveniente dalla separazione fisica del LiFePO_4 dal supporto catodico, tali soluzioni sono state sottoposte alla reazione di precipitazione dell'idrossido ferrico. Per quanto riguarda le modalità di ossidazione, precipitazione e filtrazione, le condizioni ottimali definite tramite sperimentazione sono:

- Temperatura intorno agli 85°C
- Ossidazione con acqua ossigenata (30%), previa acidificazione della soluzione a $\text{pH}=1$ con HCl concentrato
- Aggiunta di NaOH 20M fino a $\text{pH } 10,5$
- Filtrazione con carta da filtro rapida a pressione ridotta
- Eventuale ulteriore filtrazione con membrana filtrante $0.45 \mu\text{m}$ in acetato di cellulosa.

Tabella 1. Risultati delle prove di precipitazione di idrossido ferrico su 50mL soluzione in TISAB 350mg/L in litio

mg Li soluzione TISAB	mg Li dopo precipit.ne $\text{Fe}(\text{OH})_3$	bilancio (%)	perdita Litio (%)
18,68	17,8	95,3	4,7

Così facendo, si riesce a precipitare quantitativamente il ferro, ma data la natura colloidale del precipitato, non si può comunque evitare del tutto una certa perdita di litio, che rimane inglobato nel precipitato.

I risultati sono riportati nella tabella 1, dove, a titolo di esempio, sono riportati i risultati relativi alle prove condotte su una soluzione in TISAB (50 mL per prova) contenente circa 350mg/L di litio. Si possono verificare le rese della precipitazione, in termini di perdita di litio considerando un bilancio rispetto alla quantità presente in soluzione dopo trattamento con ultrasuoni. In tabella è riportato il bilancio considerando il contenuto di litio in soluzione dopo trattamento con ultrasuoni; le percentuali relative alla perdita di litio sono molto basse e non superano mai il 5%.

2.6.2 Risultati della precipitazione del litio fosfato

La precipitazione del litio come fosfato ha dato risultati illustrati nella tabella 2 che segue; la resa della precipitazione in termini di litio recuperato si è valutata sia considerando la concentrazione residua di Li^+ nel surnatante misurata tramite spettrometria di assorbimento atomico, sia in termini gravimetrici procedendo alla pesata del precipitato ottenuto dopo essiccamento in stufa a 110°C .

Tabella 2. Risultati delle prove di precipitazione sulla soluzione proveniente dallo step precedente di precipitazione idrossido ferrico

mg Li soluzione TISAB	mg Li dopo precipitazione $\text{Fe}(\text{OH})_3$	mg Li dopo precipitazione Li_3PO_4	Resa del recupero di litio, %
18,68	17,8	2,68	85,6

Nonostante le buone rese ottenute, la sperimentazione su questa metodologia di processo non è proseguita oltre a causa delle rese molto basse dello step di pretrattamento con ultrasuoni dove si riusciva ad estrarre solo una piccola quantità di litio dal nastro catodico (vedi report relativo a cura di DICMA).

2.7 Risultati del processo con pretrattamento metodo 2

Si riportano di seguito i risultati ottenuti nell'applicazione del processo ottimizzato precedentemente, alle soluzioni provenienti dal pretrattamento del nastro catodico con metodo chimico di lisciviazione.

2.7.1 Risultati della precipitazione del litio fosfato

Come anticipato la soluzione proveniente dalla lisciviazione con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ viene direttamente sottoposta a precipitazione del litio fosfato; i risultati relativi alle prove condotte su un test di estrazione proveniente dalla sperimentazione in atto all'Università La Sapienza, condotto con un eccesso di persolfato hanno dato rese in Li_3PO_4 comprese tra 80-85% e quindi tutt'ora in fase di ottimizzazione; in figura 12 è riportato lo spettro di assorbimento all'IR del precipitato ottenuto; è ben visibile la banda a $1100\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ relativa allo stretching dei legami P-O.

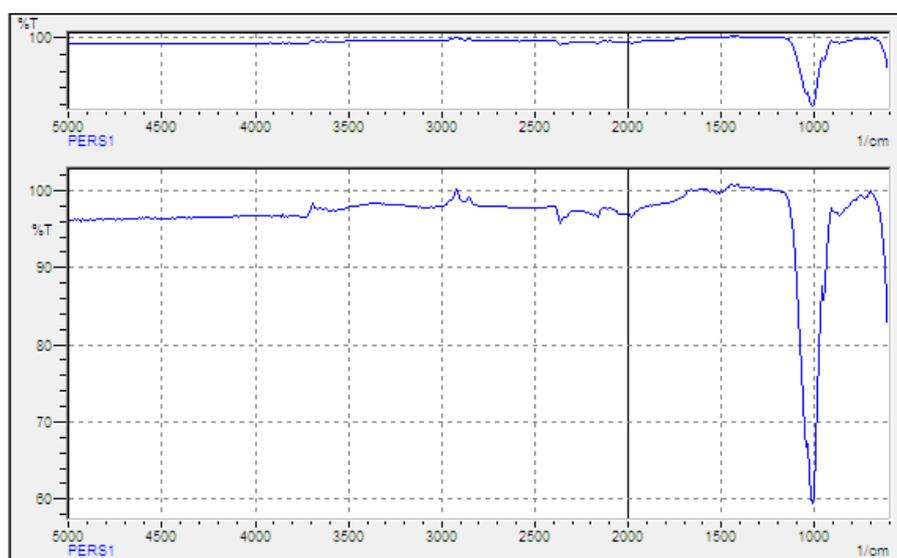


Figura 12. Spettro di assorbimento IR del precipitato ottenuto di Li_3PO_4

2.8 Processo di recupero del litio da LIBs esauste

Il processo proposto per il recupero del materiale catodico di batterie LFP, prevede come illustrato in fig.11, un pretrattamento che necessariamente ha inizio con la scarica in sicurezza delle batterie per prevenire corto-circuito e auto-combustione, quindi, le batterie devono essere sottoposte a smontaggio per ottenere la separazione delle componenti, l'apertura delle singole celle ed infine la separazione dei nastri catodico e anodico seguita dal loro svolgimento per poter accedere alla polvere attiva che viene su di essi adesa.

Tale operazione ottimizzata mediante le attività condotte all'Università La Sapienza ha sviluppato un metodo fisico che prevede l'applicazione al nastro catodico di ultrasuoni in soluzione TISAB; questa ha lo scopo di mantenere in soluzione gli ioni F^- , prevenendo così la formazione di acido fluoridrico. Risultato di tale tecnica è l'ottenimento di una soluzione che contiene il $LiFePO_4$ solubilizzato, che può essere sottoposta al successivo processo di tipo idrometallurgico. Il metodo però non ha dato le rese sperate e si è quindi passati a sviluppare un metodo chimico di pretrattamento.

Come si può verificare dal report relativo, il pretrattamento tramite lisciviazione con persolfato si è rivelato estremamente efficace in quanto non solo riesce ad estrarre tutto il litio presente come materiale catodico, ma non porta in soluzione né il ferro costituente il $LiFePO_4$, né l'alluminio che costituisce il supporto catodico. Ciò rappresenta un notevole vantaggio nel processo di recupero del litio in quanto permette di evitare lo step di precipitazione del ferro e alluminio con notevole risparmio sul consumo di chemicals, energia, tempo e reflui e fanghi da smaltire.

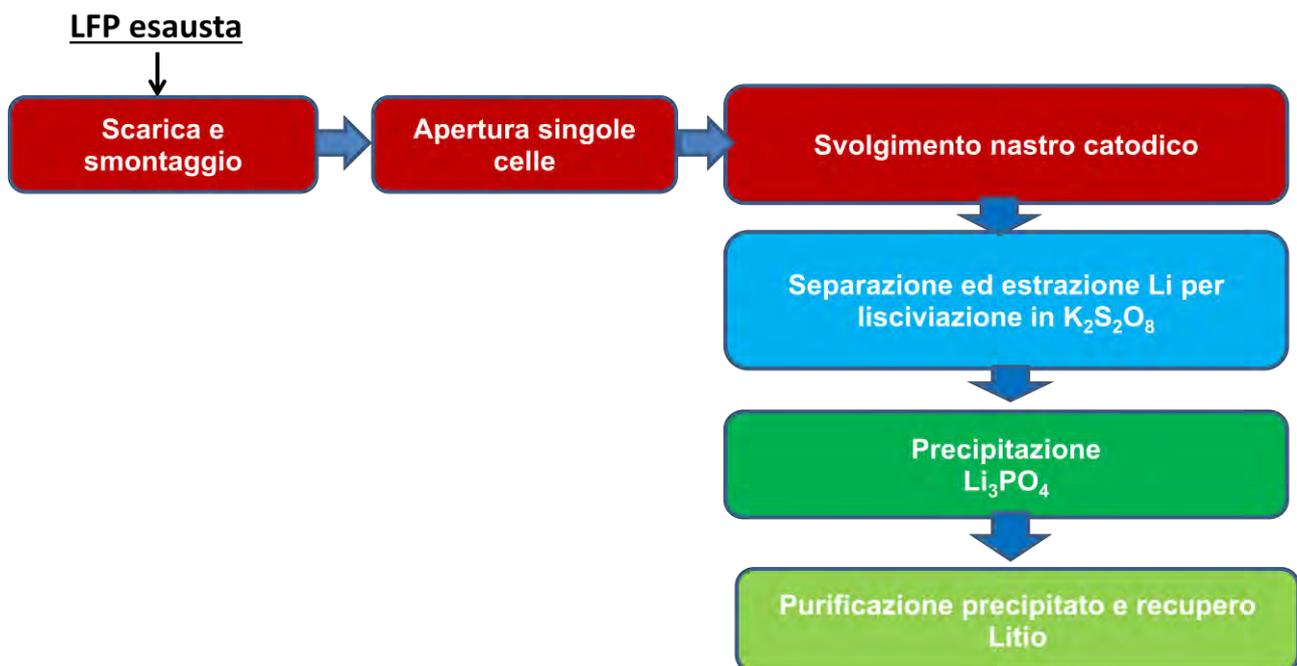


Figura 13. Proposta di processo di recupero del litio da batterie LFP esauste

Il processo proposto è illustrato in figura 13; dopo aver portato in soluzione il litio, non è più necessario allontanare il ferro dalla soluzione precipitandolo come idrossido, ma si procede direttamente alla precipitazione di litio fosfato, aggiungendo un eccesso di Na_2HPO_4 , a T di circa $80^{\circ}C$; si recupera così più dell'80-85% del litio inizialmente presente nella soluzione proveniente dal pretrattamento e quindi dalla batteria; tale precipitato mostra generalmente elevata purezza.

Ulteriori prove sono tutt'ora in corso sulle soluzioni provenienti dal primo step di pretrattamento per poter ottimizzare la resa in litio fosfato.

3 Conclusioni

A completamento delle attività condotte per il recupero di litio da batterie litio-ione e cominciate con lo studio delle rese a partire da una polvere commerciale di LiFePO_4 , si propone qui un processo idrometallurgico di recupero di litio da batterie LFP, che con pochi semplici passaggi riesce a ottenere delle rese in litio pari a circa l'80-85%.

Il processo è stato sviluppato secondo le caratteristiche di maggior eco-innovazione e quindi segue l'approccio product-centric, che si traduce nell'attenzione su tutte le componenti che possono essere oggetto di recupero, e si basa su un pretrattamento di tipo manuale che evita lo step di triturazione che ha come conseguenza principale la diluizione degli elementi di interesse. Si tratta inoltre di un processo di tipo idrometallurgico, che consente l'adozione di soluzioni a minor impatto ambientale, e consente il trattamento delle singoli componenti che vengono così valorizzate e nel caso di elevata tossicità messe in opportuna sicurezza.

Per quanto concerne lo step di pretrattamento, le prove preliminari di estrazione con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ condotte nei laboratori della La Sapienza, mostrano che il litio in forma ionica è facilmente estraibile dalle lamine in alluminio; ulteriori prove dovranno essere realizzate per lo studio delle migliori condizioni di estrazione per ottimizzare le quantità di reattivi da impiegare e per diminuire la concentrazione di lisciviante, usato finora in eccesso, che potrebbe potenzialmente interferire nel successivo processo di recupero del litio dalla soluzione. Infatti, si dovrebbero poter ottenere rese maggiori in Li_3PO_4 di quelle ottenute, che sono comunque in fase di ottimizzazione.

Infine, come ulteriore approfondimento è in via di definizione la sperimentazione del processo in scala pre-pilota e la progettazione di un impianto pilota sulla base del processo sviluppato.

4 Riferimenti bibliografici

1. T.E Graedel, J. Allwood, J.-P. Birat, M. Buchert, C. Hageluen, B.K. Reck, S.F. Sibley, G. Sonnemann, "What do we know about metal recycling rates?", *Journal of Industrial Ecology* 15 (2011), pp. 355–366.
2. Xu J., H.R. Thomas, Rob W. Francis, Ken R. Lum, Jingwei Wang, Bo Liang. "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries", *Journal of Power Sources* 177 (2008) 512–527.
3. Zeng, X., Li, J., Singh, N. "Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, (2014), 44, 10, 1129-1165.
4. D. De Angelis, "Caratterizzazione dei materiali da trattare e opzioni tecnologiche attualmente esistenti per il loro recupero", *Report di Ricerca di Sistema Elettrico*, Report RdS/PAR2013/195.
5. A. K. Padhi, K. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 4, April 1997.
6. J.-M. Tarascon, M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature* 414, 359-367 (15 November 2001).
7. Goodenough, J. B.; Kim, Y., "Challenges for rechargeable batteries" *Chem. Mater.* 2010, 22, 587–603.
8. Kenneth S. Suslick. *The Chemistry of ultrasound*(from *The Yearbook of science and the Future* 1994). *Encyclopedia Britannica:Chicago*,1994 pp 138-155.
9. U. Marchiori, "Studi sulla tecnologia ad ultrasuoni applicata in enologia", *Tesi di laurea magistrale*. Università degli studi di Padova, Udine e Verona, 2005.
10. Li I., Longyu Z., Xiaoxiao Z., Jun L., Renjie C., Feng W., Khalil A."Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process", (2014), *Journal of Power Sources* 262, 380-385.
11. F. Anjum, H. N. Bhatti, M. A. Ghauri, "Enhanced bioleaching of metals from black shale using ultrasonics", *Hydrometallurgy*, 100 (2010) 122–128.
12. A. J. Bard, "ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications", 2001 © John Wiley & Sons.
13. S. Yang, M. Hu, L. Xi, R. Ma, Y. Dong, C. Y. Chung, "Solvothermal Synthesis of Monodisperse LiFePO₄ Micro Hollow Spheres as High Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5 (18), pp 8961–8967.
14. D. Jugovic, D. Uskokovic, "A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders", *Journal of Power Sources* 190 (2009) 538–544.