

ASSE I – RICERCA, INNOVAZIONE E SVILUPPO
TECNOLOGICO del PO FESR 2014-2020- Azione 1B.1.2.1

PROGETTO MOBAS 4.0

Mobilità sostenibile in Basilicata 4.0

Work Package 6

**“GESTIONE INTEGRATA DELLE BATTERIE DEI VEICOLI
ELETTRICI SECONDO I PARADIGMI DELL’ECONOMIA
CIRCOLARE”**

Deliverable 6.3

**“PROTOCOLLO PER IL RECUPERO DI
METALLI E OSSIDI METALLICI DA CATODI DI
CELLE ESAUSTE”**

Stato di avanzamento n. 2 dal 01/01/2023 al 31/12/2023

Data	Redazione a cura di:	Persona di contatto per il progetto:
28/04/2023	UNIBAS - Università della Basilicata Altri partner: ENEA	Mario Zagaria COM SCPA E-mail: mario.zagaria@com-scpa.it telefono: 0972 460130

INDICE

INTRODUZIONE	3
1. LE BATTERIE Li-ione (LIB)	3
2. SMALTIMENTO DELLE BATTERIE ESAUSTE	4
3. DESTINO DELLE LIB PER AUTOTRAZIONE A FINE VITA	5
3.1 Riutilizzo	6
3.2 Ricondizionamento	6
3.3 Riciclo	6
4. METODI DI RICICLO DI LIB PER VEICOLI ELETTRICI	6
4.1 Scarica	6
4.2 Disassemblaggio	7
4.3 Pretrattamento	7
4.4 Trattamento	8
5. STRATEGIE PER MINIMIZZARE L'IMPATTO ECOLOGICO ED ECONOMICO DEL RECUPERO DI METALLI DA BATTERIE ESAUSTE	10
5.1 Rigenerazione diretta del materiale elettrodico (<i>direct recycling</i>)	10
5.2 Utilizzo di solventi ad eutettico profondo nei processi idrometallurgici	11
6 PROTOCOLLO DI RECUPERO DI METALLI DA CATODI DI CELLE NMC A FINE VITA	14
6.1 Procedura	14
6.2 Descrizione del meccanismo	17
BIBLIOGRAFIA	18

INTRODUZIONE

L'attività di ricerca 6.3 ha riguardato lo studio per l'individuazione di un adeguato protocollo di recupero di materiali da batterie Li-ione (LIB) esauste, che garantisca un'alta percentuale di recupero unitamente a un basso dispendio energetico e ad una minima produzione di prodotti di scarto.

Nel presente documento dopo una breve descrizione del funzionamento e delle composizioni chimiche delle LIB, si approfondisce il tema dello smaltimento delle batterie esauste anche in riferimento al quadro normativo vigente e alle nuove proposte della Commissione Europea in ottica di "Green Deal". Si presenta uno stato dell'arte dei possibili trattamenti delle batterie a fine vita sulla base di uno studio condotto sulla letteratura scientifica e si propone un protocollo per un recupero sostenibile dei materiali.

1. LE BATTERIE Li-ione (LIB)

Le LIB sono tra i più utilizzati accumulatori di energia e sono composte da una serie di celle, ognuna composta da materiale catodico, materiale anodico, collettori, separatore, binder (legante), elettrolita. Durante il processo di carica, si ha un trasferimento reversibile degli ioni Li dal catodo all'anodo, generando un flusso di elettroni nel circuito esterno che si muove nel verso opposto; durante la scarica, al contrario, un flusso di elettroni che si muove dal catodo verso l'anodo promuove la migrazione degli ioni Li^+ dall'anodo verso il catodo.

Solitamente l'anodo è fatto di grafite depositata su un foglio di rame che funge da collettore. Tra i più comuni materiali catodici, invece, si annoverano: LiCoO_2 (LCO), LiFePO_4 (LFP), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) e $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}$ (NCA). Tra questi LCO è il materiale più usato nelle batterie che alimentano i dispositivi portatili, mentre LFP, NCM e NCA sono impiegati nelle batterie che alimentano i veicoli elettrici (EV). I collettori per i catodi sono fogli di alluminio. Un buon materiale catodico è dotato di capacità di intercalazione degli ioni Li^+ e buona conducibilità ionica, necessaria a garantire la diffusione degli ioni in tutto lo spessore del materiale. Poiché ad oggi la conducibilità ionica dei materiali catodici non è sufficiente, è necessario aggiungere una certa quantità di carbonio. Al materiale catodico si aggiunge anche il legante che ne permetta l'adesione al collettore. Il legante, come il polivinilidene fluoruro (PVDF) disciolto in N-metil-2-pirrolidone (NMP), deve presentare inerzia chimica verso il litio e l'elettrolita.

Gli elettroliti più usati nelle LIB commerciali sono allo stato liquido e sono formati da un sale di Li (come il LiPF_6) disciolto in un solvente organico aprotico (come l'etilen carbonato, EC) e sono caratterizzati da elevate conducibilità ionica e stabilità elettrochimica. Infine, il separatore ha lo scopo di prevenire il contatto tra i due elettrodi, permettendo però il passaggio degli ioni.

2. SMALTIMENTO DELLE BATTERIE ESAUSTE

La crescente produzione di batterie Li-ione, trainata dall'ampliamento del mercato dei veicoli elettrici, anche in virtù dell'evoluzione normativa che richiede l'utilizzo di fonti energetiche non fossili, potrebbe portare, nel giro di pochi anni, a dover smaltire enormi quantità di rifiuti. Per alleggerire l'impatto di questi rifiuti sull'ambiente e, allo stesso tempo, alleviare il problema legato alla fornitura di materie prime, occorre sviluppare efficienti metodi di riutilizzo/riciclo delle componenti delle batterie. Per far fronte a questo problema l'UE aveva già normato nel 2006 gli aspetti riguardanti lo smaltimento delle batterie, con la **Direttiva 2006/66/CE**, relativa a Pile e Accumulatori e ai Rifiuti di Pile e Accumulatori, recepita in Italia con il **D.Lgs. 188/2008**. Tuttavia questa normativa faceva riferimento ad un'epoca in cui la grossa parte dei volumi di batterie da smaltire provenivano da piccoli dispositivi elettronici portatili (cellulari, computer portatili ecc..), pertanto si è reso necessario riformularla soprattutto in virtù della crescente elettrificazione dei veicoli. Già nel maggio del 2018 sono state apportate delle modifiche alla **Direttiva 2006/66/CE** mediante l'articolo 2 della **Direttiva Europea 2018/849**, relativamente agli obblighi di informazione, che vengono semplificati, e inserisce disposizioni sugli incentivi all'applicazione della gerarchia dei rifiuti. In particolare, le comunicazioni da parte degli Stati Membri relative ai tassi di raccolta di pile e accumulatori e le informazioni sui livelli di riciclaggio devono essere trasmesse annualmente (non più 3 anni come nella precedente direttiva); per questi ultimi l'allegato 3 fissa i livelli minimi di riciclaggio al 65% in peso per pile e accumulatori al piombo/acido, 65% per quelli al nichel/cadmio e al 50% in peso per tutti gli altri sistemi. Tale direttiva è stata recepita in Italia con il **D.Lgs.118/2020**, che impone a Produttori, Distributori, Importatori ed Esportatori di Pile ed Accumulatori portatili di assumere i seguenti obblighi riguardanti il recupero ed il riciclo dei prodotti che immettono sul territorio italiano:

- adesione a un Sistema Collettivo e iscrizione al Registro Nazionale dei Produttori di Pile ed Accumulatori;
- gestione dell'organizzazione, del finanziamento e della raccolta dei rifiuti di pile e accumulatori (RPA), attraverso un Sistema Collettivo autorevole;
- comunicazione alle autorità competenti delle informazioni necessarie al corretto adempimento.

Altre misure previste dal regolamento sono:

- gli obiettivi di raccolta fissati al 45% entro il 2023, al 63% entro il 2027 e al 73% entro il 2030 per le batterie portatili, e al 51% entro il 2028 e al 61% entro il 2031 per le batterie LMT;
- i livelli minimi di cobalto recuperato (16%), piombo (85%), litio (6%) e nichel (6%) dai rifiuti di produzione e di consumo che devono essere riutilizzati nelle nuove batterie;
- tutti i rifiuti devono essere raccolti gratuitamente per gli utenti finali, indipendentemente dalla loro natura, composizione chimica, condizione, marca o origine.

Tali modifiche, però, non sono sufficienti a regolamentare la produzione e lo smaltimento di batterie esauste in linea con l'ampliamento del loro mercato in un'ottica di sostenibilità ed economia circolare.

Pertanto, col fine di minimizzare l'impatto ambientale di tale crescita esponenziale, migliorare il funzionamento del mercato interno delle batterie e garantire una concorrenza più leale grazie ai requisiti di sicurezza, sostenibilità ed etichettatura, la Commissione Europea ha proposto nel 2020 Progetto Mobas 4.0

D6.3. Protocollo per il recupero di metalli e ossidi metallici da catodi di celle esauste

un una nuovo regolamento riguardante l'intero ciclo di vita, dalla progettazione allo smaltimento, di tutti i tipi di batterie vendute nell'UE. In tal modo ci si propone di realizzare gli obiettivi del Green Deal europeo, ossia si intende promuovere la sostenibilità competitiva in Europa sulla base di requisiti obbligatori per qualsiasi tipo di pila e batteria immesse sul mercato dell'UE: l'obbligo di usare materie ottenute in modo responsabile, le restrizioni all'uso di sostanze pericolose, il contenuto minimo di materiali riciclati, l'impronta di carbonio, l'efficienza, la durabilità e l'etichettatura, nonché il rispetto degli obiettivi di raccolta e riciclaggio. Dunque, l'obiettivo principale è quello di riciclare quanto più possibile i materiali di cui si compone una batteria, specialmente quelli definiti critici, chiudendo il cerchio e mantenendoli nell'economia europea il più a lungo possibile.

Per aumentare in misura significativa la raccolta e il riciclaggio delle pile portatili, l'attuale tasso di raccolta del 45 % dovrebbe salire al 65 % nel 2025 e al 70 % nel 2030, in modo che i materiali delle pile che usiamo in casa non vadano persi per l'economia. Quelle di altro tipo — industriali, per autoveicoli o veicoli elettrici — devono essere raccolte al 100 %. Tutte le pile e batterie raccolte devono essere riciclate ottenendo livelli elevati di recupero, in particolare di materiali preziosi quali Cobalto, Litio, Nichel, Manganese e Alluminio.

Il regolamento introduce anche requisiti di etichettatura e informazione per cui la batteria deve essere fornita con un codice QR e un "passaporto della batteria" (*Battery Passport*) elettronico, contenenti informazioni quali: composizione della batteria, contenuto riciclato, modalità di recupero e riciclaggio dei materiali una volta raggiunto il fine vita. Per permettere al *Battery Passport* di trarre informazioni aggiornate sullo stato di salute delle batterie, si è inoltre proposto di dotare ogni batteria di un BMS (*Battery Management System*): un sistema che, oltre ad eseguire il bilanciamento delle celle, garantendone una vita utile maggiore, può effettuare una stima dello Stato di Carica (SOC) e dello Stato di Salute (SoH), a partire dai valori di tensione e corrente della batteria. In tal modo è possibile programmare non solo la modalità di recupero/riciclo dei materiali che compongono la batteria, ma anche un suo eventuale utilizzo in "second life" cambiandone la destinazione d'uso.

3. DESTINO DELLE LIB PER AUTOTRAZIONE A FINE VITA

Sono diverse le strategie [1], [2] per la gestione delle LIB a fine vita e la scelta di quale adottare dipende principalmente da quale sia il suo SoH. Considerando le batterie per EV, si è dimostrato che il deterioramento annuale è di circa il 2% e dopo 10 anni di utilizzo della batteria nel suo primo ciclo di vita lo SoH peggiora del 10%-35%, valori che dipendono fortemente da come una batteria viene utilizzata.

In base al valore di SoH raggiunto, la batteria può dunque essere sottoposta a destini diversi¹:

- con SoH nell'intervallo 75%-90%: **riutilizzo** in second life;
- con SoH nell'intervallo 65%-70%: **ricondizionamento** mediante sostituzione delle componenti danneggiate,
- con SoH < 65%: **riciclo** della materia prima.

¹ <https://www.strategyand.pwc.com/>

3.1 Riutilizzo

Si tratta di una soluzione che permette di allungare la vita di una batteria per circa 10 anni abbassandone notevolmente l'impronta di carbonio. Il riutilizzo della batteria prevede necessariamente un cambio di destinazione d'uso per cui, quando le sue prestazioni non sono più sufficienti ad alimentare un veicolo elettrico, possono essere utilizzate per altre applicazioni: per la stabilizzazione di rete elettrica e prevenzione di black-out, come accumulatori per lo stoccaggio di energia da fonti rinnovabili (eolico, fotovoltaico) sia per il privato che per il pubblico e per lo stoccaggio di energia in stazioni di ricarica di EV negli orari di bassa domanda, in modo da soddisfare una maggiore utenza negli orari ad alta richiesta. L'impiego di batterie in *second life* in stazioni di ricarica può inoltre servire a garantire correnti di picco elevate accelerando i tempi di ricarica dei veicoli.

3.2 Ricondizionamento

Anche questa soluzione permette di utilizzare una batteria in *second life* previo recupero, almeno parziale, della capacità iniziale della batteria. Pertanto le batterie (o i pacchi di batterie) vengono disassemblati in moduli o in celle in modo da poter riparare e/o sostituire le parti danneggiate (intere celle che saranno destinate a un processo di riciclo) e reimmesse sul mercato.

3.3 Riciclo

Per quanto riguarda il riciclo, si stanno studiando processi sostenibili sia in termini di costi che di impatto ambientale. Attualmente, infatti, i trattamenti utilizzati consistono in processi pirometallurgici o idrometallurgici che sono caratterizzati da una serie di svantaggi, primo tra tutti la produzione di prodotti tossici. Pertanto, affinché il recupero della materia prima sia davvero sostenibile, occorre migliorare le strategie attualmente adoperate o utilizzarne altre che ne abbattano l'impatto ecologico ed economico.

4. METODI DI RICICLO DI LIB PER VEICOLI ELETTRICI

Il processo di recupero di materia prima da una batteria esausta può essere riassunto come di seguito [3]–[6]:

Scarica: una volta isolata la batteria, occorre metterla in sicurezza eliminando l'energia residua

Disassemblaggio: si liberano moduli e celle dalla sovrastruttura

Pretrattamento: meccanico, termico o chimico o una combinazione di questi (a seconda del processo di recupero scelto) applicato per liberare le povere elettrodeiche

Trattamento: pirometallurgico, idrometallurgico per il recupero dei metalli critici

4.1 Scarica

Le LIB non raggiungono mai uno stato di scarica completa, per cui presentano, sebbene apparentemente scariche, dei valori di tensione residua non nulla. Ciò rappresenta un rischio di shock elettrico e/o deriva termica durante le fasi successive. Inoltre, nel caso in cui i poli vengano

inavvertitamente cortocircuitati (anodo e catodo a contatto), la carica residua potrebbe causare scintille con conseguente possibilità di innescare un incendio. Pertanto, prima di procedere con il disassemblaggio della batteria, occorre verificarne lo stato di carica ed eliminare la tensione residua. Per dissiparla si può applicare una resistenza costante mediante resistori.

4.2 Disassemblaggio

Si liberano i moduli dalla sovrastruttura e le celle dai moduli. In questo modo le parti metalliche, le plastiche e i componenti elettronici possono essere separati e indirizzati a processi di riciclo indipendenti (riciclo diretto) aumentando l'efficienza del processo complessivo.

4.3 Pretrattamento

I pretrattamenti possono essere di tipo meccanico, termico, chimico o una combinazione di questi per migliorarne l'efficienza e sono specifici per il tipo di trattamento di recupero che si vuole seguire, come riportato riassunto in **Tabella 1**. Talvolta il pretrattamento è preceduto da una fase di apertura della cella che può indurre un incontrollato rilascio di energia chimica, perciò va condotta in atmosfera controllata.

Tabella 1: Tipi di pretrattamento [4]

PRETRATTAMENTO	Descrizione	Vantaggi	Svantaggi
MECCANICO	Triturazione della cella e separazione del materiale per cernita e setacciature mediante metodi di separazione magnetica.	Basso consumo energetico; semplice scalabilità	Non si decompone il binder (difficile separazione delle polveri elettrodiche)
TERMICO	Si stimola la deriva termica della batteria (fino a 800°C) con conseguente esplosione e liberazione del materiale elettrodico	Semplice liberazione del binder	Alto consumo energetico; possibile degradazione dei materiali da recuperare
CHIMICO	Preceduto da uno step di apertura delle celle per liberare il materiale elettrodico, consiste nel trattamento con solventi organici a temperature controllate	Dissoluzione del binder a basse temperature; possibilità di recupero degli altri componenti della cella	L'efficacia dipende dal tipo di materiale di cui è fatta la batteria
COMBINATO	Tra i più usati vi è la macinazione in umido (in soluzioni acquose)	Processo robusto; separazione del litio	Consumi di grandi quantità di acqua per mantenere bassa la concentrazione di litio

4.4 Trattamento

4.4.1 Pirometallurgico

È attualmente il processo maggiormente adoperato a livello industriale, solitamente per il recupero di Co. Consiste in una serie di trattamenti termici a diverse temperature (preriscaldamento, pirolisi, *smelting reduction*) che permettono il recupero dei metalli contenuti nel materiale catodico sotto forma di leghe (rame, cobalto, nichel e ferro) da raffinare con trattamenti chimici successivi.

Il preriscaldamento avviene a temperature intorno ai 300°C ed è necessario per allontanare l'elettrolita. Durante la pirolisi si mantiene la temperatura al di sopra dei 700°C in modo da rimuovere tutto il materiale plastico. Infine, il trattamento di *smelting reduction* consiste nell'uso combinato di alte temperature e agenti riducenti che consentono di ottenere leghe di Cu, Co, Ni e Fe e allontanare tutto il resto come scarto. Lo scarto contiene principalmente Mn, Al, Li che possono essere recuperati utilizzando processi idrometallurgici. Dunque un processo pirometallurgico convenzionale è semplice, veloce, facilmente scalabile ed applicabile a qualsiasi tipo di LIB. Tuttavia lo svantaggio principale sta nel fatto che non permette il recupero del litio, se non attraverso ulteriori fasi di lavorazione che causano un repentino aumento del costo del processo. Inoltre, il trattamento ad alte temperature causa l'emissione di gas di scarto inquinanti (CO₂, CO, composti organici volatili, particolato) che comporta ulteriori costi in termini di depurazione che, insieme all'alto consumo energetico di tutto il trattamento, fanno sì che il processo sia ad alta intensità di capitale.

4.1.2 Idrometallurgico

Consiste in una lisciviazione e successiva riduzione che portano ad un recupero di ioni metallici >90%, con rese e tempi variabili non solo in base al tipo e alla concentrazione dell'acido utilizzato ma anche ai metalli da recuperare. La lisciviazione è solitamente preceduta da pretrattamenti che permettono di allontanare (ed eventualmente recuperare) gli elettroliti, anche per questioni di sicurezza. Gli ioni metallici ottenuti in soluzione devono poi essere separati mediante: precipitazione chimica, estrazione con solventi, deposizione elettrolitica.

Gli agenti liscivianti possono essere acidi inorganici, acidi organici, soluzioni alcaline; in **Tabella 2** si riportano degli esempi di alcuni dei processi idrometallurgici attualmente utilizzati [[5] e articoli ivi contenuti].

Tabella 2: Esempi di agenti liscivianti

Processo idrometallurgico	Descrizione	Vantaggi	Svantaggi
Lisciviazione con acidi inorganici	<p>0.5–2 M HCl e H₂SO₄, 60–80 °C, tempo di lisciviazione di 90 min.</p> <p>H₃PO₄ (0.5–0.8 m) + H₂O₂ (1–4 vol %); temperatura: 40–70 °C; tempo di reazione: 30–60 min.</p> <p>H₂SO₄ (0.5 mol L⁻¹) + H₂O₂ (30% v/v); temperatura: 80 °C; tempo di reazione: 2 h seguito da neutralizzazione con KOH (1 mol L⁻¹).</p>	<p>Basso costo</p> <p>Alta efficienza</p>	<p>Rifiuti tossici (soluzioni acide, emissione di gas)</p> <p>Bassa selettività</p> <p>Corrosione della strumentazione</p> <p>Necessari step di separazione dopo la lisciviazione</p>
Lisciviazione con acidi organici	<p>1 M acido ossalico; 95 °C, rapporto solido /liquido 15 g/L, agitazione a 400 rpm per 150 min</p> <p>Acido solforico, citrico o malico (2 M) + H₂O₂ (5 wt%); temperatura: 80 °C</p> <p>Acido tartarico (0.1–0.5 M) + acido ascorbico (0.04 M); temperatura 80 °C; tempo: 5 h.</p>	<p>Basso costo</p> <p>Basso rapporto reagenti/material e catodico</p> <p>Riciclabilità</p>	<p>Alti costi</p> <p>Step di lisciviazione più lento</p>
Lisciviazione alcalina	<p>NH₃-(NH₄)₂SO₄- Na₂SO₃; tempo: 0–480 min; agitazione: 200–700 rpm; densità: 10–50 gL⁻¹; temperatura: 323–353 K.</p> <p>4.0 M NH₄OH con rapporto solido/liquido 15/1 a 60 °C per 60 min.</p>	<p>Basso costo</p> <p>Selettività verso metalli preziosi</p>	<p>Bassa efficienza</p>

In generale i processi idrometallurgici, se paragonati a quelli pirometallurgici, sono più sostenibili poiché utilizzano basse quantità di reagenti, producono una limitata quantità di rifiuti, sono molto selettivi e i costi sono contenuti.

Tuttavia sono necessari complessi step di separazione dei metalli dalla soluzione ottenuta che sono costosi e producono ulteriori quantità di acqua di scarto. Inoltre, vi sono costi extra per la bonifica di sostanze inquinanti prodotte.

5. STRATEGIE PER MINIMIZZARE L'IMPATTO ECOLOGICO ED ECONOMICO DEL RECUPERO DI METALLI DA BATTERIE ESAUSTE

5.1 Rigenerazione diretta del materiale elettrodico (*direct recycling*)

Si tratta di un processo innovativo, ad oggi sperimentato su scala di laboratorio e impianti pilota, che permette di riutilizzare il materiale elettrodico, in particolare quello catodico, che viene rigenerato mediante un processo di re-litiazione senza dover quindi separare i metalli dal catodo esausto. In particolare, il catodo recuperato può essere direttamente sottoposto a metodi di co-precipitazione, sintesi allo stato solido, sintesi idrotermali o sol-gel per produrre nuovo materiale catodico.

Al contrario dei metodi di riciclo convenzionali, la rigenerazione diretta ha una serie di vantaggi quali: minor numero di step, nessuna perdita di materiale, alta efficienza di recupero, minori consumi energetici ed economici e maggiore sostenibilità ecologica. Il principale svantaggio di questo metodo sta in una certa incertezza riguardo l'ammontare della perdita di Li e la difficoltà nel rimuovere le impurità che si riflettono sulle proprietà elettrochimiche del materiale rigenerato.

Nel caso in cui si voglia recuperare l'elettrolita, è conveniente dapprima trattare le celle con CO₂ supercritica per estrarlo; una volta abbassate temperatura e pressione, è possibile separare e rigenerare l'elettrolita. A questo punto si procede con l'apertura delle celle e la separazione di anodo e catodo mediante flottazione sfruttandone la diversa idrofilicità. Il materiale catodico può essere riattivato mediante trattamenti termici o, per aumentarne la qualità in termini di performance in batteria, è possibile re-litiarlo con aggiunta di sali di litio mediante un processo idrotermale e/o aggiungendo carbonato di litio direttamente al materiale catodico recuperato e poi sottoponendolo a sinterizzazione.

Seguendo simili procedure si può regolare la composizione elementare del materiale catodico in base alla chimica che si vuole ottenere (Hydro-to-Cathode™, Ascend Elements approach), in **Figura 1** se ne evidenziano i vantaggi [7].

HYDRO-TO-CATHODE™ — most efficient



HYDROMETALLURGY — less efficient



PYROMETALLURGY — least efficient



Figura 1: Vantaggi del processo Hydro-to-Cathode™²

5.2 Utilizzo di solventi ad eutettico profondo nei processi idrometallurgici

I DES (*Deep eutectic solvents*) [8], [9] sono una miscela di solventi acquosi a bassa tossicità quali acidi organici e solventi ionici di nuova generazione. Un DES si forma quando un donatore (HBD, es: glucosio, urea, acidi organici...) e un accettore (HBA, es: sali di ammonio quaternario come il cloruro di colina) di legami a idrogeno si legano tra loro mediante un legame a idrogeno formando un composto allo stato liquido a temperatura ambiente. Ciò conferisce ai DES proprietà quali: bassa volatilità, alta stabilità termica, bassa tensione di vapore, temperatura di fusione molto inferiore di quella dei suoi componenti (difatti si formano solventi liquidi a partire da composti solidi).

La particolarità dei DES è che la maggioranza di loro ha proprietà riducenti e quindi possono comportarsi, in un processo idrometallurgico per il riciclo di LIB [8]–[14], sia da agente lisciviante che riducente. Il compito dell'agente riducente è quello di promuovere la riduzione degli ossidi metallici del catodo, che provoca una riduzione dell'energia reticolare facilitandone la dissoluzione. Di solito, nei processi idrometallurgici convenzionali, l'agente riducente è il perossido di idrogeno; pertanto, usando i DES, è possibile evitare di aggiungere H₂O₂ così da diminuire i costi del processo e aumentarne la sostenibilità ambientale. È chiaro che si tratta di un metodo ancora in fase di sperimentazione, ma in diversi casi sono state dimostrate efficienze di lisciviazione paragonabili a quelle di un convenzionale trattamento idrometallurgico, se non migliori. È stata valutata anche la possibilità di riciclare i DES e si è dimostrato come non vi siano significative perdite di efficienza di lisciviazione quando utilizzati per più cicli di recupero di ossidi metallici.

² <https://ascendelements.com/innovation/>

5.2.1 Il meccanismo [10]

Per disciogliere tutti i metalli di transizione ad alto numero di ossidazione, compresi quelli contenuti nei materiali catodici delle LIB, occorre che i solventi siano acidi, abbiano un'alta capacità di coordinare il metallo e siano forti riducenti.

È stato però dimostrato che anche DES non acidi sono in grado di disciogliere ossidi di metalli di transizione ad alto numero di ossidazione in forma di complessi di coordinazione a valenza minore. Ciò è facilmente spiegabile da un punto di vista termodinamico giacché gli ossidi di metalli di transizione a bassa valenza hanno una maggiore tendenza a formare complessi di coordinazione più stabili di quelli formati con metalli ad alta valenza.

Acidità, coordinazione e riducibilità giocano un ruolo differente nel processo di lisciviazione dell'ossido metallico nel DES scelto. Per quanto riguarda l'acidità, ioni idrogeno formano legami con l'ossigeno portando alla rottura del legame metallo-ossigeno e alla formazione di acqua. D'altra parte, riducendo il metallo l'energia reticolare e dunque la stabilità della struttura cristallina decrescono. A questo punto l'abilità del solvente di coordinare il metallo facilita ulteriormente la sua dissoluzione.

Da un punto di vista cinetico, è stato dimostrato che sono tre gli step [10], [13] che si succedono nel processo di lisciviazione:

- **il trasferimento di massa delle molecole nel liquido (TM),**
- **la diffusione del layer intermedio (DLM),**
- **la reazione chimica sulla superficie delle particelle (RC).**

Si è perciò notato che un'altra proprietà del solvente interveniva nel processo di dissoluzione: la viscosità. Infatti, quando la viscosità del solvente è elevata, è il trasferimento di massa lo step determinante la velocità di reazione; nel caso contrario è la reazione chimica sulla superficie delle particelle a controllare la velocità di reazione. Perciò, quando il solvente è a bassa viscosità, acidità, capacità di coordinazione e riducibilità giocano un ruolo chiave sulla velocità di reazione.

Alla luce di ciò, sono stati provati diversi DES ottenuti con varie combinazioni di HBD e HBA. Quelli più utilizzati sono a base di cloruro di colina (ChCl), che funge da HBA; ChCl, infatti, è economica, facilmente biodegradabile, non pericolosa per l'ambiente, EG (etilen glicole) o urea sono HBD adeguati alla lisciviazione dei materiali catodici.

In **Tabella 3** sono riportati alcuni esempi di DES studiati per il recupero di metalli da batterie esauste.

Tabella 3: Efficienza di lisciviazione [10] e articoli ivi citati

Catodo	DES	Condizioni	Step lento	Efficienza %				Rif.
				Li	Ni	Co	Mn	
LCO	ChCl/Urea	180 °C, 12 h	TM	95	-	98	-	(Wang et al., 2020b)
LCO	ChCl/H ₂ C ₂ O ₄	90 °C, 2 h	DLM	88	-	86	-	Lu et al., 2021
LCO	EG/ sulfosalicylic acid dihydrate (SA)	110 °C, 6 h	RC	98		93		(Tang et al., 2022)
LCO	ChCl/Formic acid	70°C, 12h				99		Chen et al., 2021b

LCO	ChCl/ PTSA•2H ₂ O	90 °C, 15 min		100		10			Roldán-Ruiz et al., 2020
LCO	ChCl/EG	220 °C, 24 h				94			(Tran et al., 2019)
LCO	PEG200/Thiourea	160 °C, 24 h				60			(Chen et al., 2020b)
LCO	ChCl/Citric acid/ H ₂ O (35 wt%)	40 °C, 1 h				98			Peeters et al., 2020)
LCO	ChCl/SA/EG	140 °C, 16 h	RC	100		10			(Huang et al., 2022)
NCM	ChCl/EG	180 °C, 24 h	RC	92	95	93	95		(Wang et al., 2022)
NCM	ChCl/L-ascorbic acid	50°C, 1 h		96	99	98	99		(Hua et al., 2021)
NCM	ChCl/Oxalic acid dihydrate	120°C, 10 h	RC		<1	>9	>97		Chang et al., 2022)
NCM	EG/Citric acid	95 °C, 10 h	RC	99	98	96	98		Zeng et al., 2021
LNCO	ChCl/Lactic acid	105 °C, 5 h		100	10	10			Morina et al., 2022)
Mixed LIBSs	ChCl/EG	180 °C, 24 h		60-80	11	90	60-70		Schiavi et al., 2021)

5.2.2 Estrazione dei metalli e recupero del solvente

Comunemente, per via dei bassi costi e della semplicità del metodo, i metalli lisciviati vengono separati per precipitazione chimica. Pertanto, il litio viene separato per ultimo poiché gran parte dei suoi sali, come LiOH e LiC₂O₄ sono solubili in acqua, mentre i sali di Ni, Mn e Co precipitano in soluzioni acquose. Ciò però comporta grosse perdite di Li. Inoltre l'aggiunta di agenti precipitanti solitamente ha effetto negativo sulla struttura e le proprietà dei DES. Una soluzione potrebbe essere quella di aggiungere reagenti che corrispondono al HBD o al HBA del DES, in modo da non alterare le proprietà del solvente. Ad oggi, non si è ancora trovata una buona combinazione che permetta di non avere ingenti perdite di Li e allo stesso tempo non richieda più step consecutivi, che renderebbero difficilmente scalabile il processo, e che consideri la possibilità di riutilizzare in DES per diversi cicli. Ma è chiaro che, affinché un processo di recupero dei metalli sia veramente sostenibile in un'ottica di economia circolare, è necessario che i DES possano essere riutilizzati per più cicli di lisciviazione. Un altro possibile metodo per separare i metalli dal lisciviato è l'elettrolisi che ovvierebbe ai problemi della precipitazione ma che comporta un grande dispendio energetico.

Ciononostante il recupero del DES risulta fondamentale anche da un punto di vista dei costi, anche per DES che sono in realtà economici come ChCl/EG o ChCl/urea. Infatti se l'agente lisciviante viene recuperato, non occorre eseguire le operazioni di bonifica tipiche dei trattamenti

idrometallurgici che non fanno uso di DES (spreco di acqua per la neutralizzazione di acidi o basi e diluizione dei metalli pesanti non separati dal lisciviato). In più se il DES scelto non è molto economico (per esempio nel caso in cui si utilizzi un acido organico come HBD) il suo recupero abbatterebbe il costo totale del processo.

6 PROTOCOLLO DI RECUPERO DI METALLI DA CATODI DI CELLE NMC A FINE VITA [11]

Alla luce di quanto riportato, l'utilizzo di DES per recuperare e riciclare il materiale catodico di batterie a fine vita è una strategia sostenibile sia dal punto di vista ecologico che economico. In particolare, prendendo in considerazione batterie di tipo NCM ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$), si è scelto di proporre un DES costituito da ChCl-EG (cloruro di colina- etilenglicole) che consente di separare il Li, Co, Ni ed Mn dal catodo esausto. Questi sono recuperati sotto forma di sali e riutilizzati per la sintesi di nuovo materiale catodico.

6.1 Procedura

La procedura può essere schematizzata col diagramma di flusso riportato in **Figura 2**.

6.1.1 Preparazione del DES

ChCl ed EG, in rapporto molare 2:1, sono mescolati sotto agitazione magnetica a 60°C fino ad ottenere una soluzione omogenea. La soluzione deve essere mantenuta a 60°C fino al suo utilizzo per la lisciviazione.

6.1.2 Scarica e disassemblaggio della cella

Prima di essere aperta e disassemblata, la batteria deve essere completamente scaricata immergendola per 24 h in una soluzione di NaCl (6 wt%) e poi lasciata ad asciugare a T amb. A questo punto si può procedere con la sua apertura e distacco delle celle dalla sovrastruttura, separando le varie componenti, ognuna delle quali può essere recuperata separatamente.

6.1.3 Pretrattamento meccanico

Una volta separato, il catodo va lavato con etanolo e con abbondante acqua, poi lasciato ad asciugare a temperatura ambiente (circa 12 h) e infine sminuzzato.

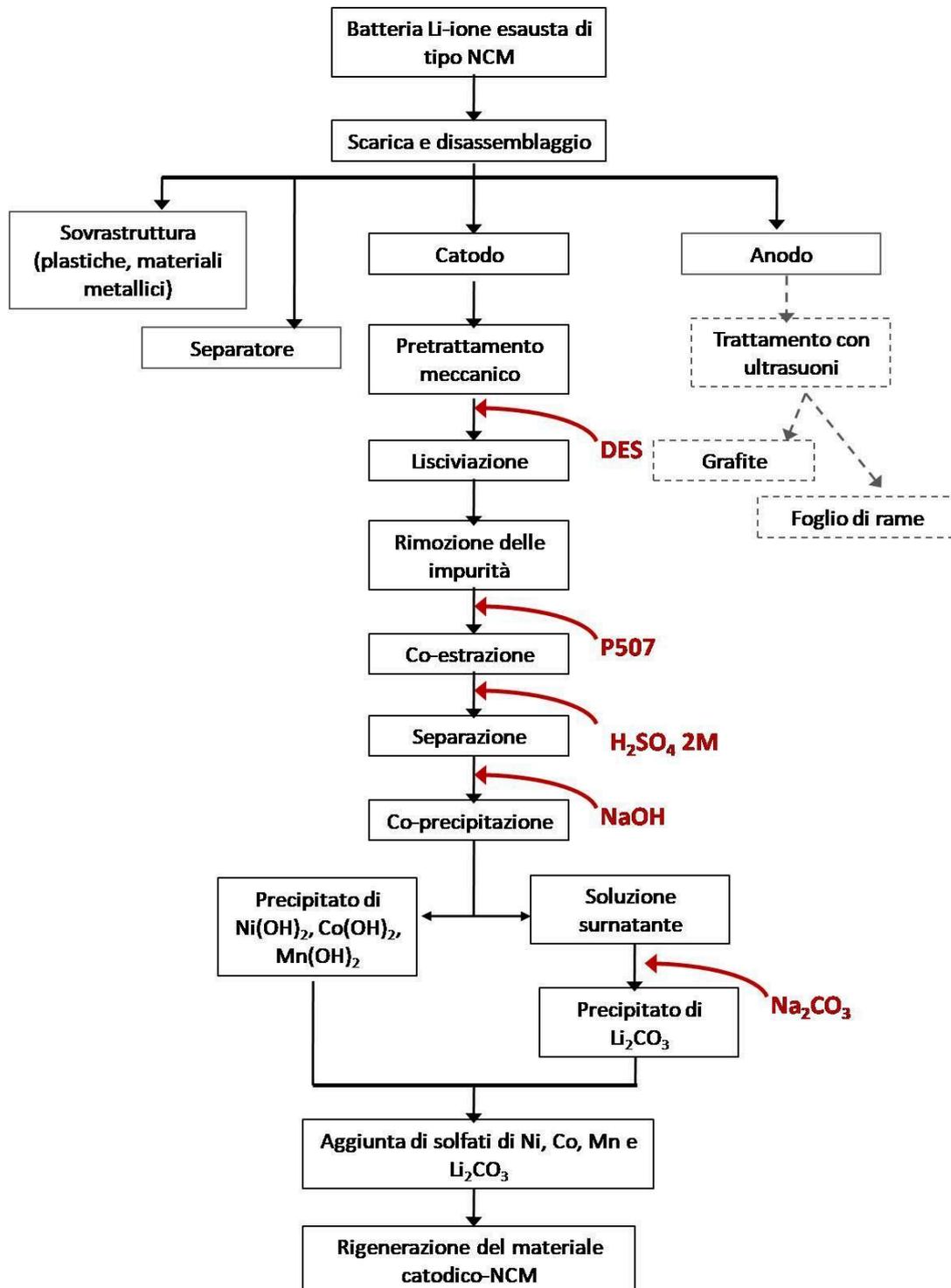


Figura 2: Processo di riciclo di LIB di tipo NCM

6.1.4 Lisciviazione con DES

Il DES e il materiale catodico sono inseriti in un reattore (per sintesi idrotermale), con un rapporto liquido/solido pari a 80 ml/g, e posti in stufa a 180 °C per 24 h (parametri ottimizzati per ottenere massima efficienza di lisciviazione in [11]).

6.1.5 Rimozione delle impurità

Si filtra il lisciviato in modo da separare il foglio di alluminio (collettore) e il carbonio (solitamente aggiunto al materiale catodico), ma anche il materiale catodico eventualmente non lisciviato. Si aggiunge alla soluzione filtrata una soluzione di H₂NO₃ al 5% per garantire la precipitazione di Al eventualmente presente e si effettua una seconda filtrazione.

6.1.6 Estrazione con solventi

Si usa una soluzione estraente preparata con P507 (2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl estere, estraente) al 30% v/v in cherosene sulfonato (diluente). L'ottimizzazione dei parametri suggerisce di utilizzare P507 saponificato al 30% con NaOH e che la soluzione

estraente abbia un pH di 3.5. La soluzione estraente e quella lisciviata, una volta unite in rapporto 2:1, sono tenute in agitazione per 15 min a 650 rpm e poi trasferite in un imbuto separatore.

6.1.7 Separazione

Si attendono 10 min in modo da garantire la completa separazione di fase. Si separano le due fasi - quella contenente il DES e quella organica (estraente) contenente gli ioni metallici (Co-II, Ni-II, Mn-II) legati a P507- e si aggiunge H₂SO₄ 2M per separare i metalli dal P507. Tutti gli ioni metallici dunque sono riportati nella fase acquosa della soluzione di acido solforico.

A questo punto sia il DES, sia la soluzione estraente possono essere riutilizzati per un nuovo processo di recupero.

6.1.8 Co-precipitazione di sali di Co, Mn, Ni

Si aggiunge NaOH alla soluzione fino ad ottenere un pH a cui Co-II, Ni-II, Mn-II precipitano come idrossidi (come suggerito in **Tabella 4**).

Tabella 4: Valori di pH e K_{sp} di precipitazione degli idrossidi [11]

	K _{sp}	C (M)	pH
Co(OH) ₂	5.92 × 10 ⁻¹⁵	1 × 10 ⁻⁵ to 2.667	6.673–9.386
Ni(OH) ₂	5.48 × 10 ⁻¹⁵	1 × 10 ⁻⁵ to 2.667	5.156–8.869
Mn(OH) ₂	2.00 × 10 ⁻¹³	1 × 10 ⁻⁵ to 3.200	7.398–10.151

6.1.9 Precipitazione di sali di Li

Il Li che rimane disciolto in soluzione può essere rimosso con l'aggiunta di Na_2CO_3 [15] che ne consente la precipitazione in forma di carbonato di litio, il quale viene aggiunto agli idrossidi precedentemente precipitati per la sintesi di nuovo NCM.

6.1.10 Rigenerazione del materiale catodico

Dopo averne sistemato i rapporti stechiometrici mediante aggiunta dei corrispondenti solfati, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, vengono mescolati per 2h, si aggiunge NaOH per raggiungere un valore di pH pari a 11 e si lava con acqua distillata. Si aggiunge Li_2CO_3 e si procede con la sintesi di NMC.

6.2 Descrizione del meccanismo

Studiando la cinetica di reazione Wang et al. [11] hanno evidenziato come la velocità del processo di lisciviazione sia determinata dalla reazione chimica e non dalla diffusione.

Durante la reazione Li viene lisciviato più velocemente poiché a più bassa valenza (Li-I) e coordinato da molecole d'acqua, mentre Co-III, Ni-III e Mn-IV vengono ridotti a Co-II, Ni-II e Mn-II, rispettivamente, e poi stabilizzati in cloro-complessi.

Per quanto riguarda l'estrazione, la saponificazione si rende necessaria poiché P507 è un estraente acido che libera ioni idrogeno man mano che si lega ai metalli fino al punto in cui la reazione non potrebbe più procedere, l'aggiunta di NaOH si rende perciò necessaria per aumentare l'efficienza di reazione.

La separazione dei metalli dal DES con P507 e poi da quest'ultimo con H_2SO_4 fanno sì che entrambi possano essere riutilizzati per ulteriori processi di recupero e che non siano prodotti effluenti, rendendo questa strategia sostenibile sia economicamente che ecologicamente.

Infine, riguardo il processo di precipitazione, mentre lo ione Li presenta caratteristiche molto diverse, Co, Mn, Ni hanno caratteristiche simili per cui è difficile separarli tra loro. Pertanto, invece di complicare la procedura aumentando il numero di solventi e step coinvolti, è possibile sottoporre i metalli a co-precipitazione e poi utilizzarli come precursori per la sintesi di nuovo materiale catodico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Y. Zhao *et al.*, “A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling,” *Sustain. Chem.*, vol. 2, no. 1, pp. 167–205, 2021, doi: 10.3390/suschem2010011.
- [2] K. M. Winslow, S. J. Laux, and T. G. Townsend, “A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 129, no. October 2017, pp. 263–277, 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2017.11.001.
- [3] S. Windisch-Kern *et al.*, “Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies,” *Waste Manag.*, vol. 138, pp. 125–139, 2022, doi: 10.1016/j.wasman.2021.11.038.
- [4] E. Mossali, N. Picone, L. Gentilini, O. Rodriguez, J. M. Pérez, and M. Colledani, “Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments,” *J. Environ. Manage.*, vol. 264, 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110500.
- [5] T. Raj *et al.*, “Recycling of cathode material from spent lithium-ion batteries: Challenges and future perspectives,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 429, p. 128312, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128312.
- [6] L. F. Zhou, D. Yang, T. Du, H. Gong, and W. Bin Luo, “The Current Process for the Recycling of Spent Lithium Ion Batteries,” *Front. Chem.*, vol. 8, no. December, pp. 1–7, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.578044.
- [7] R. Lin, “Optimising batteries made from recycled materials,” *Energy*, vol. November, pp. 1–19, 2021.
- [8] Q. Lu *et al.*, “Sustainable and Convenient Recovery of Valuable Metals from Spent Li-Ion Batteries by a One-Pot Extraction Process,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 41, pp. 13851–13861, 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c04717.
- [9] Z. Yuan, H. Liu, W. F. Yong, Q. She, and J. Esteban, “Status and advances of deep eutectic solvents for metal separation and recovery,” *Green Chemistry*, vol. 24, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 1895–1929, Feb. 17, 2022, doi: 10.1039/d1gc03851f.
- [10] A. Zhu *et al.*, “The application of deep eutectic solvents in lithium-ion battery recycling: A comprehensive review,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 188, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.resconrec.2022.106690.
- [11] K. Wang, T. Hu, P. Shi, Y. Min, J. Wu, and Q. Xu, “Efficient Recovery of Value Metals from Spent Lithium-Ion Batteries by Combining Deep Eutectic Solvents and Coextraction,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 3, pp. 1149–1159, Jan. 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c06381.
- [12] M. K. Tran, M. T. F. Rodrigues, K. Kato, G. Babu, and P. M. Ajayan, “Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries,” *Nat. Energy*, vol. 4, no. 4, pp. 339–345, Apr. 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0368-4.
- [13] B. Lu *et al.*, “High-efficiency leaching of valuable metals from waste Li-ion batteries using deep eutectic solvents,” *Environ. Res.*, vol. 212, p. 113286, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.envres.2022.113286.
- [14] L. Yurramendi, J. Hidalgo, and A. Siriwardana, “A Sustainable Process for the Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium Ion Batteries by Deep Eutectic Solvents Leaching,” in *Materials Proceedings*, Jan. 2022, p. 100, doi: 10.3390/materproc2021005100.
- [15] X. Chen, D. Kang, J. Li, T. Zhou, and H. Ma, “Gradient and facile extraction of valuable metals



Unione Europea
Fondo Europeo di Sviluppo Regionale

from spent lithium ion batteries for new cathode materials re-fabrication," *J. Hazard. Mater.*, vol. 389, p. 121887, May 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121887.