



Ricerca di Sistema elettrico

1.

Sviluppo di processi di separazione dei materiali attivi dai supporti tramite processi di solvatazione e sonicazione

Maria Rita Mancini, Stefano Frangini

SVILUPPO DI PROCESSI DI SEPARAZIONE DEI MATERIALI ATTIVI DAI SUPPORTI TRAMITE PROCESSI DI SOLVATAZIONE E SONICAZIONE

Maria Rita Mancini, Stefano Frangini (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Sviluppo di processi di separazione dei materiali attivi dai supporti tramite processi di solvatazione e sonicazione

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Si ringraziano i colleghi: Donatella Ferri per il supporto scientifico relativo all'utilizzo della CO₂ supercritica e Amedeo Masci per i suggerimenti sempre puntuali.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELL'ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	8
2.1 APPROCCIO E DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI RECUPERO NON DISTRUTTIVO DI MATERIALI DA BATTERIE AL LITIO SECONDARIE	8
2.1.1 <i>Green Chemistry</i>	8
2.1.2 <i>Flow sheet del processo</i>	9
2.1.3 <i>Solvatazione dei polimeri</i>	11
2.1.4 <i>Operazione di sonicazione</i>	12
2.2 MATERIALI E REAGENTI: CARATTERIZZAZIONI.....	12
2.2.1 <i>Il Legante polimerico PVDF</i>	12
2.2.2 <i>Grafite e Carbon Super P</i>	14
2.2.3 <i>Solventi organici eco-sostenibili</i>	15
2.2.4 <i>Propilene Carbonato (PC)</i>	15
2.2.5 <i>Formulazione di miscele di solventi organici eco-sostenibili</i>	16
2.3 SEPARAZIONE E RECUPERO DI MATERIALI DA BATTERIE COMMERCIALE (LIBS) MEDIANTE PROCESSO DI SOLVATAZIONE E DI SONICAZIONE.....	16
2.3.1 <i>Solvatazione del PVDF puro in miscele di solventi organici da noi formulate</i>	16
2.3.2 <i>Recupero del collettore di alluminio: processo di solvatazione del PVDF</i>	18
2.3.3 <i>Separazione e recupero del materiale catodico e del PVDF: operazione di filtrazione</i>	21
2.3.4 <i>Purificazione del materiale catodico</i>	23
2.3.5 <i>Recupero del collettore di rame: processo di solvatazione PVDF</i>	24
2.3.6 <i>Recupero materiale attivo anodico: operazione di filtrazione</i>	26
2.3.7 <i>Separazione e recupero di collettori metallici mediante processo di sonicazione</i>	26
3 CONCLUSIONI.....	28
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	29
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	30

Sommario

Questo report descrive il lavoro di ricerca svolto in un anno di attività che ha riguardato lo sviluppo di un processo eco-sostenibile di recupero non distruttivo dei materiali da batteria al litio secondarie (LIBs). Va detto che il recupero dei materiali da batterie LIBs esauste può dare al paese che lo attua vantaggi quali la riduzione dei problemi ambientali dello smaltimento e dello stoccaggio dei dispositivi e inoltre limita le importazioni delle materie prime.

Con l'obiettivo di promuovere un processo di recupero in cui le singole operazioni sono rispettose delle linee guida della Green Chemistry, abbiamo sviluppato un *Flow Sheet* di processo in cui i componenti principali delle batterie LIBs (materiale catodico e anodico, legante, elettrolita, supporti metallici e polimerici) sono separati e recuperati. È importante rilevare che in quest'anno non tutte le operazioni descritte nel flow sheet sono state ugualmente sviluppate.

Abbiamo focalizzato l'attività di ricerca sull'operazione di *separazione* dei componenti di batterie al litio commerciale tipo 18650 disassemblate manualmente nei nostri laboratori poiché tale operazione è una parte importante del processo eco-sostenibile per il recupero non distruttivo dei materiali; da essa può dipendere la quantità, la purezza e la struttura del materiale recuperato.

Per l'operazione di separazione dei componenti dei nastri catodici e anodici, mediante il processo di solvatazione del legante polimerico PVDF, abbiamo progettato secondo i principi della "Green Chemistry" due miscela di solventi organici eco-sostenibili (*QE e QB*).

Inoltre, abbiamo ottimizzato i parametri della reazione di solvatazione del legante PVDF utilizzando, nei nostri esperimenti di laboratorio come solvente le miscele da noi formulate QE/QB ottenendo buoni risultati se confrontati con i dati di letteratura.

Dopo il processo di solvatazione e il recupero dei collettori metallici, abbiamo indagato la possibilità di separare e recuperare le polveri (anodica e/o catodica) della miscela di solventi organici contenente il PVDF solubilizzato mediante l'*operazione di filtrazione*.

Pertanto, la polvere attiva recuperata dopo l'operazione di filtrazione è stata caratterizzata mediante l'analisi termica TG/DTA e poi purificata dal residuo di PVDF presente mediante processi di lavaggi (con la miscela QE fresca) e filtrazioni a caldo ottenendo nel caso del materiale catodico un prodotto di recupero puro. Il risultato raggiunto è importante poiché, i dati di letteratura, riguardanti il recupero di materiale attivo mediante processo di solvatazione con solventi organici tradizionali, presentano sempre impurezza di PVDF. Tuttavia, i nostri risultati sono ottenuti su una quantità di qualche decina di milligrammi di materiale e per questo uno scale-up del processo è necessario.

L'altro metodo di separazione affrontato in quest'anno di attività è stato *la separazione via fisica*, dei componenti dei nastri catodici e anodici, mediante l'operazione di sonicazione. In questo caso, le prove per valutare la capacità degli ultrasuoni di realizzare il distacco della polvere dai collettori, sono state condotte con tre differenti mezzi liquidi di propagazione delle onde acustiche (acqua, acqua con un tensioattivo e miscela di solventi organici QE). Dai risultati preliminari ottenuti è stata fatta una scala di efficienza del processo di sonicazione nei tre mezzi liquidi analizzati.

I risultati presentati anche se incoraggianti, necessitano di ulteriori approfondimenti e dovranno essere ottimizzati in previsione di uno scale-up industriale.

1 Introduzione

Il continuo e sempre crescente numero di batterie al litio secondarie (LIBs), in uso in una vasta gamma di prodotti tecnologici rende lo smaltimento e il riciclaggio di tali dispositivi una necessità legata sia agli aspetti ambientali sia a quelli economici assumendo così un ruolo sempre più strategico ed urgente nel mondo produttivo [1-5]. Inoltre la direttiva Europea 2006/66/CE, entrata in vigore il 26 settembre 2006 in tutti gli stati membri UE, sancisce che tutte le pile e accumulatori, indipendentemente dalla loro classificazione elettrochimica, devono essere raccolte per poi essere successivamente riciclate. In particolare 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 [6-8].

L'ampia diffusione di batterie LIBs è dovuta alle loro caratteristiche di alta densità energetica, leggerezza, lunga durata di utilizzo e al continuo sviluppo con il raggiungimento degli obiettivi tecnici richiesti dal mercato[9-11]. Per queste ragioni le LIBs stanno sostituendo le batterie Ni-Cd e Ni-MH come fonte di energia rapidamente ricaricabili per mezzo della rete elettrica[12,13].

Un'idea dell'incremento esponenziale della diffusione di batterie LIBs è data dalla Portable Rechargeable Battery Association, secondo cui nel 2012 sono stati prodotti 4.4 miliardi di apparecchi elettronici funzionanti con le batterie (LIBs), rispetto agli 800 milioni di soli dieci anni prima [14]. Nell'UE si stima che siano state raccolte circa 1600 tonnellate di batterie LIBs esauste nel 2010, che rappresentano circa il 5 % del mercato totale europeo [15].

Le batterie LIBs più prodotte sono quelle di tipo 18650, un formato a stilo leggermente più grande del formato standardizzato AA, con capacità nominale di circa 2,2 Ah corrispondenti a un contenuto di litio di 0,6-0,8 grammi. Tale formato è impiegato in maniera sempre crescente anche per la mobilità elettrica Ad esempio, la vettura elettrica Tesla Model S, l'auto elettrica più venduta al mondo, utilizza circa 7000 batterie formato 18650. Nel 2013 ne sono state vendute 25 mila esemplari che hanno richiesto più di centosettanta milioni di batterie 18650 corrispondenti a circa il 10 % della capacità produttiva mondiale di questo tipo di dispositivo.

Negli ultimi dieci anni si è assistito a un numero sempre maggiore di pubblicazioni scientifiche e brevetti dedicati al recupero e riciclo di materiale da batterie al litio secondarie esauste [16-18] che rivelano la possibilità di trattare efficacemente le batterie per recuperarne soprattutto i metalli di transizione (Ni e Co) e il litio, basati principalmente su tecnologie di fusione ad alta temperatura: processi pirometallurgici [19-21] e sull'estrazione dei metalli mediante lisciviazione e processi idrometallurgici [22-25].

Il processo pirometallurgico utilizza alte temperature (800-1250°C), non consentendo quindi il recupero delle materie plastiche, né delle sostanze organiche come la grafite o il carbone, normalmente presenti nelle batterie a Litio ione. Tuttavia, l'interesse per lo sviluppo di processi pirometallurgici rimane alto per via della loro versatilità che li rende facilmente adattabili (con piccole modifiche) al trattamento di diverse tipologie e chimiche di batteria.

La tecnologia idrometallurgica (trattamento con metodi chimici acquosi), relativamente più nuova, sta anch'essa riscuotendo un crescente interesse industriale perché più adatta a ridurre i costi di recupero dei metalli (in genere, recuperati sotto forma di sali) per via delle basse temperature operative in gioco. Tuttavia, nel processo idrometallurgico sono necessarie operazioni aggiuntive e costose prima del trattamento chimico vero e proprio e inoltre, non è facile evitare la contaminazione chimica durante le fasi di recupero il che può essere determinante ai fini della redditività del processo stesso. Un elenco aggiornato delle aziende che hanno sviluppato un processo di riciclo (pirometallurgico o idrometallurgico) per batterie al litio può essere consultato in [26].

L'esperienza acquisita con i processi di recupero pirometallurgici e idrometallurgici ha rilevato l'esistenza di diverse criticità dovute ad esempio alle complesse e costose linee di raccolta e smistamento e ai diversi pre-trattamenti a cui i dispositivi devono essere sottoposti prima dei processi. Inoltre la criticità è anche dovuta

alla mancanza di un flusso continuo di batterie da inserire nel ciclo di lavorazione (discontinuità del processo) che aumenta ulteriormente la complessità e il costo del processo di recupero [26].

Anche per questi motivi, il riciclo delle batterie al litio LIBs con i metodi tradizionali della metallurgia estrattiva (sia piro- che idrometallurgia) rimane un problema tecnologico non del tutto risolto. In questo contesto, lo studio di nuovi metodi e tecniche di recupero mediante approcci non convenzionali dei componenti delle batterie, può essere uno stimolo e una sfida per aprire nuovi ambiti di ricerca in questo settore.

L'analisi della letteratura mostra che non esistono al momento programmi di ricerca dedicati esclusivamente al recupero dei componenti di una batteria al litio. Tuttavia, si osserva una crescente attenzione della ricerca verso lo sviluppo di metodi di riciclo che includano anche operazioni di recupero di alcuni componenti, soprattutto dei nastri elettrodici di rame e alluminio. Diversi metodi chimici di solvatazione, meccanici e fisici sono stati studiati, seppure in scala di laboratorio, per separare i nastri dalle polveri di materiale elettrodico attivo (catodico o anodico).

Su questa linea, D. Kim et al. [14] riportano un metodo utilizzabile per recuperare sia nastri di alluminio integri sia polveri catodiche di cobaltite di litio mediante trattamento in autoclave in soluzione 5M di LiOH, a 200°C per 20h. Tuttavia, il lavoro non riporta la funzionalità elettrochimica del materiale rigenerato e inoltre, il metodo di rigenerazione idrotermale non sembra facilmente estensibile ad altri materiali catodici comunemente impiegati nelle batterie 18650 come il $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$.

Gli autori L. Sun et al. [15] dimostrano che un trattamento di pirolisi sotto vuoto a 600°C è molto efficace per staccare polveri elettrodiche dai nastri di supporto. L'alta temperatura favorisce la distruzione del legante organico PVDF permettendo il distacco facile delle polveri e il recupero dei nastri integri. Tuttavia, l'alta temperatura e l'acido fluoridrico prodotto durante la decomposizione del PVDF deteriorano chimicamente le polveri che non possono essere recuperate come tali, e quindi sono sottoposte a metodi distruttivi convenzionali per il recupero dei metalli e del litio contenuti. Uno studio recente del 2013 [27] impiega invece un metodo di estrazione con solvente a base di N,N-Dimetilformammide per recuperare le polveri di un materiale catodico chimicamente complesso come il $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ partendo da rottami di batteria. Il trattamento è effettuato in recipiente sotto agitazione, a 70°C per circa 2 ore. Un post-trattamento a 350°C è applicato per l'eliminazione completa del legante organico PVDF dalle polveri. I risultati mostrati indicano che il trattamento non è comunque sufficientemente drastico da staccare tutta la polvere dal nastro. La tecnica di estrazione con solvente (n-methyl-pyrrolidone, NMP) è stata usata da C. Hanisch et al. [28] per il recupero dei nastri di alluminio e polveri catodiche, partendo da ritagli di nastro. Il trattamento è effettuato a circa 90°C in quattro cicli di 20 minuti ciascuno. Le polveri attive separate e recuperate contenenti ancora del PVDF e alluminio, sono state direttamente riutilizzate per la produzione di nuovi catodi con risultati descritti come soddisfacenti. Mentre un esempio di recupero con metodi fisici è il lavoro di J. Li et al [28] che mostra come la combinazione di trattamenti con agitazione meccanica ed ultrasuoni sia un mezzo semplice ed efficace per staccare le polveri catodiche e permettere il facile recupero dei nastri di alluminio, partendo da ritagli di nastro quadrati (4x4 cm).

L'attività di ricerca proposta si pone quindi l'obiettivo di progettare e sviluppare, seguendo le linee della Green Chemistry [29-37], metodi di trattamento eco-sostenibili e non distruttivi per il recupero diretto dei componenti mediante l'operazione di separazione dei materiali attivi dai relativi supporti metallici e/o plastici utilizzando processi chimici di solvatazione del legante Polivinildifluoruro (PVDF) con miscele di solventi organici eco-sostenibili da noi formulate e mediante processi di separazione meccanica della polvere attiva dai supporti con l'utilizzo di ultrasuoni.

Un tale approccio al problema del recupero dei componenti delle batterie LIBs anche se richiede una progettazione con processi e tecnologie più complessa delle tecnologie già consolidate quali quelle pirometallurgiche e idrometallurgiche, ha in prospettiva indubbi vantaggi come la finalità di operare con basse temperature di processo (<150°C) al fine di non compromettere l'integrità funzionale dei componenti. Inoltre l'utilizzo nelle operazioni di processo di temperature non elevate significa anche la

concreta possibilità di impiegare, per le singole operazioni, fonti di energie rinnovabili con prevedibili vantaggi sia energetici sia economici.

Comunque il recupero non distruttivo dei materiali da batterie al litio secondarie a fine vite comporta delle sfide:

- La tecnologia è ancora in evoluzione.
- Hanno chimiche diverse.
- Alcuni materiali recuperati possono avere un basso valore di mercato.
- Il prodotto recuperato potrebbe non avere le stesse caratteristiche del materiale di partenza.

In quest'anno di ricerca le attività hanno riguardato:

- Lo sviluppo di un flow sheet di processo per il recupero diretto di materiali da LiBs.
- La formulazione di miscele di solventi organici eco-sostenibili: (miscela QE e miscela QB).
- L'ottimizzazione dei parametri di reazione di solvatazione del legante PVDF per il processo di separazione dei componenti dei nastri catodici e anodici di batterie commerciali LIBs tipo 18650.
- Il recupero dei collettori metallici.
- Il recupero del materiale catodico e anodico.
- La separazione della polvere attiva (catodica/anodica) dai collettori metallici mediante l'utilizzo di ultrasuoni.

2 Descrizione dell'attività svolte e risultati

2.1 Approccio e descrizione del processo di recupero non distruttivo di materiali da batterie al litio secondarie

2.1.1 Green Chemistry

Negli ultimi anni, la necessità di ridurre l'inquinamento e quindi i rischi per la salute umana e per l'ambiente sta indirizzando la ricerca tecnologica all'applicazione dei principi innovativi della Green Chemistry [29-37]. Il termine "Green Chemistry" (GC) è stato introdotto nei primi anni del 1990, da Anastas [31] della US Environmental. La "chimica verde" promuove uno sviluppo industriale eco-sostenibile attraverso l'utilizzo in modo efficiente e rinnovabile di materie prime evitando l'uso di reagenti tossici e pericolosi nella produzione e nelle applicazioni dei prodotti chimici.

Per un nuovo e più sicuro approccio alla chimica dei processi e dei composti, i concetti della green chemistry sono stati racchiusi nelle dodici linee guida riportate in Tabella 1 [29,32].

Tabella 1. Elenco delle linee guida della Green Chemistry

1) Prevenzione:	<i>Meglio prevenire l'inquinamento piuttosto che intervenire per ridurlo dopo che lo si è prodotto.</i>
2) Economia di atomi:	<i>I metodi di sintesi dovrebbero essere progettati in modo da avere all'interno del prodotto finale tutti gli atomi usati nel processo.</i>
3) Sintesi chimiche meno pericolose:	<i>Per quanto possibile, i metodi di sintesi dovrebbero essere progettati per utilizzare e generare sostanze che abbiano una tossicità nulla o bassa per la salute umana e/o per l'ambiente.</i>
4) Progettazione di sostanze chimiche più sicure.	<i>I nuovi prodotti chimici devono essere progettati in maniera da mantenere la propria funzione desiderata e l'efficacia e riducendo al minimo la tossicità.</i>
5) Solventi e prodotti ausiliari più sicuri	<i>L'uso di sostanze quali, solventi, agenti di separazione, ecc. deve essere nullo dove è possibile e se ciò è impossibile queste sostanze devono essere non pericolose.</i>
6) Efficienza energetica:	<i>Il consumo energetico dei processi chimici deve essere minimizzato per ragioni economiche ed ambientali. Se possibile le sintesi devono essere realizzate a temperatura e pressione ambiente.</i>
7) Uso di materie prime rinnovabili:	<i>Ogni volta che sia tecnicamente ed economicamente possibile, le materie prime e le risorse naturali devono provenire da fonti rinnovabili.</i>
8) Riduzione dei derivati:	<i>Le derivatizzazioni non necessarie devono essere evitate o ridotte al minimo, perché tali passaggi richiedono reagenti aggiuntivi e generano residui.</i>
9) Catalisi:	<i>I catalizzatori (il più possibile selettivi) sono preferibili ai reagenti stechiometrici. .</i>
10) Progettare per la degradazione:	<i>I prodotti chimici devono essere progettati in modo che al termine della loro vita utile si trasformano in prodotti di degradazione innocui.</i>
11) Analisi in tempo reale dei processi chimici:	<i>Devono essere sviluppate metodologie analitiche che consentano il controllo e il monitoraggio dei processi in tempo reale, prima della formazione di sostanze pericolose.</i>
12) Chimica più sicura per la prevenzione degli incidenti:	<i>Le sostanze e il loro stato fisico utilizzate in un processo chimico dovrebbero essere scelte in modo da minimizzare il rischio di incidenti chimici.</i>

Una significativa porzione della ricerca attuale della chimica verde di sintesi è impegnata nello sviluppo e progettazione di nuovi solventi a ridotta pericolosità, (tossicità, infiammabilità) e a basso impatto

ambientale fra i quali rientrano tra l'altro i liquidi ionici, i solventi eutettici, i biosolventi, e i solventi organici non volatili. Nella categoria dei solventi organici non volatili, è importante osservare che la classe dei carbonati alchilici (esempi notevoli sono il dimetilcarbonato e il propilencarbonato) sta trovando impegni sempre più frequenti nella moderna chimica industriale poiché rappresentano una valida alternativa ecologica e economica ai tradizionali solventi organici.

Oltre all'utilizzo di miscele organiche progettate da solventi eco-sostenibili, i sostenitori di una chimica verde ormai da un decennio si stanno concentrando sullo studio dei fluidi supercritici come strumento per risolvere problemi ambientali. L'anidride carbonica liquida supercritica ($scCO_2$) a differenza dei solventi organici convenzionali non è tossica, non è infiammabile e con un basso impatto ambientale inoltre ha il vantaggio di essere facilmente disponibile in natura. Il basso calore di vaporizzazione del biossido di carbonio riduce i costi energetici assegnati ad esempio alla rimozione dei solventi nei prodotti.

La CO_2 in fase super critica ha le caratteristiche di un solvente non polare paragonabile al n-esano. Per questa sua natura solubilizza sostanze che sono scarsamente solubili in acqua. Tuttavia, se si vuole estrarre sostanze polari è possibile aggiungere alla CO_2 altri solventi come ad esempio l'etanolo.

Questa tecnica ha il vantaggio di rimuovere facilmente e senza residui pericolosi per l'uomo il solvente CO_2 dai prodotti sotto forma di gas. Inoltre, nei processi industriali la CO_2 può essere riciclata. I risultati scientifici affascinanti ottenuti su l'utilizzo dei fluidi supercritici come solventi sono comunque ancora in parte limitati dai costi.

2.1.2 *Flow sheet del processo*

Il flow sheet del processo eco-sostenibile da noi proposto per il recupero dei materiali da batterie al litio secondarie è mostrato in Figura 1. Le singole operazioni comprendono le due classi principali di processi di recupero: processi fisici e processi chimici.

La sequenza delle operazioni prevede, dopo la verifica e la scarica elettrica completa della batteria, l'apertura della stessa con strumenti meccanici quali cacciavite pinze e mezzi taglienti.

Lo schema del processo prevede quindi una prima operazione di separazione fisica in cui il materiale plastico e metallico dell'involucro e gli eventuali circuiti e valvole di protezione sono divisi manualmente dal resto del materiale (nastro catodico, nastro anodico e del separatore).

L'operazione successiva consiste nell'allontanamento di eventuali sostanze nocive volatili, presenti nei dispositivi mediante un'operazione di degassaggio del materiale in temperatura effettuato sotto vuoto o in flusso CO_2 .

Dopo la fase di stabilizzazione del materiale, il flow sheet del processo prevede il recupero dell'elettrolita mediante un'operazione di estrazione con l'anidride carbonica liquida supercritica ($scCO_2$). Per quest'operazione di processo, in quest'anno di attività, sono stati fatti solo alcuni test preliminari.

Come riportato in Figura 1, l'operazione successiva consiste nella separazione fisica dei tre nastri e lo schema del processo prevede quindi tre sequenze di operazioni distinte per ogni tipo di nastro ma simili tra di loro.

Considerando ad esempio la sequenza delle operazioni riguardanti il solo nastro catodico, come riportato nel flow sheet, l'operazione successiva è la separazione dei materiali attivi dai relativi supporti per il recupero del collettore di alluminio.

Per l'operazione di separazione noi proponiamo due metodi che sono stati oggetti principali di studi. Nel primo metodo (A), la separazione dei materiali avviene tramite un processo chimico di solvatazione del legante PVDF con una miscela di solventi organici da noi formulata che tiene conto di quelle che sono le direttive della green chemistry.

Nel secondo metodo, la separazione dei materiali dal supporto è indotta da un trattamento con ultrasuoni in mezzi liquidi diversi.

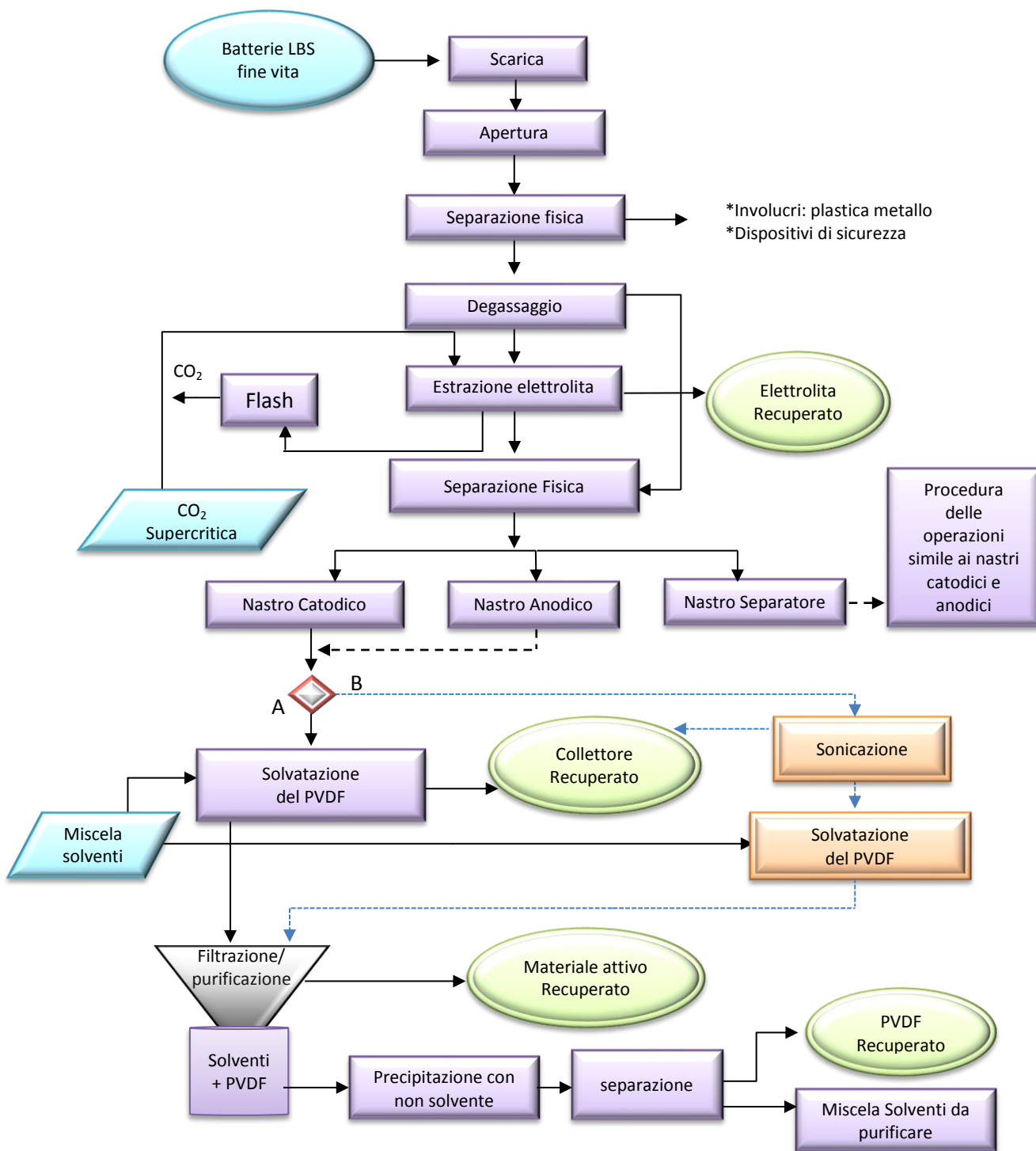


Figura 1. Flow sheet del processo eco-sostenibile di recupero diretto di materiale dalle batterie LIBs proposto per l'attività di ricerca

Dopo il recupero del collettore effettuato con il primo metodo (solvatazione), il flow sheet del processo prevede per la soluzione eterogenea contenente il materiale attivo, il PVDF e la miscela di solvente,

un'operazione di filtrazione sotto vuoto che separa il materiale attivo solido dalla fase liquida costituita dal PVDF solvatato e la miscela di solventi.

Lo schema del processo prevede poi il recupero del PVDF dalla miscela di solventi organici mediante la precipitazione del legante con un non-solvente e la sua separazione dalla soluzione attraverso un processo di centrifugazione o filtrazione.

Lo schema (B) relativo al secondo metodo prevede, nell'operazione di distacco e separazione dei materiali attivi dai supporti per il recupero di questi ultimi, un trattamento di sonicazione dei nastri in mezzi Liquidi. In seguito, dopo il recupero del collettore, la soluzione eterogenea costituita dal mezzo disperdente usato nel trattamento con gli ultrasuoni e dalla polvere attiva è analizzata e trattata per poi procedere se necessario all'operazione di solvatazione del PVDF con la miscela di solventi organici com'è descritta per lo schema A.

2.1.3 Solvatazione dei polimeri

La solvatazione o dissoluzione dei polimeri in solventi e miscele di solventi si rivela un processo importante per molte applicazioni che vanno dalla produzione di membrane, al riciclaggio delle materie plastiche. Nell'attività di ricerca proposta, il recupero dei materiali da batterie al litio ione passa attraverso il processo di solvatazione o dissoluzione in solventi organici del legante polimerico PVDF.

La dissoluzione di un materiale polimerico in solvente a differenza dei materiali non-polimerici che si dissolvono istantaneamente mediante un solo processo di trasporto di materia nell'interfaccia solido-liquido è un processo più complesso e lento e dipende dalla struttura e dal peso molecolare del polimero e può richiedere anche settimane. Il processo di solvatazione di un polimero quindi coinvolge due meccanismi di trasporto con formazione di due interfacce distinte: la prima tra polimero e gel, la seconda tra gel e solvente, il passo successivo è la solvatazione (dissoluzione, disgregazione) della catena polimerica. Quando il materiale polimerico è a contatto con un solvente e se le interazioni polimero-solvente sono superiori alle forze di attrazione polimero-polimero, le catene di polimero iniziano ad assorbire le molecole di solvente aumentando il volume della matrice polimerica.

La diffusione del solvente nel polimero da luogo al rigonfiamento del polimero (swelling) con formazione di gel generando così le due interfacce distinte. Dopo un certo tempo d'induzione si ha la solvatazione del polimero nel solvente favorita dall'agitazione della soluzione e in questa fase, le catene polimeriche sono solvate. Lo schema del processo di solvatazione del polimero è mostrato in Figura 2.



Figura 2. Schema di solvatazione di un polimero

Può succedere che se l'interazione polimero-polimero è forte, il processo di solvatazione si fermi alla fase di gel. La formazione di gel per reticolazione delle molecole può avvenire in due modi: attraverso interazioni secondarie e in questo caso si parla di gel di valenza secondaria o per mezzo di legami covalenti e si parla di

gel covalente. Nel primo caso, le interazioni intra- e inter- molecolare tra le molecole sono reversibili e possono rompersi ad esempio se il gel è riscaldato mentre nel secondo caso le interazioni sono irreversibili.

2.1.4 Operazione di sonicazione

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

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

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

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

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

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

2.2 Materiali e reagenti: caratterizzazioni

2.2.1 Il Legante polimerico PVDF

Il polivinilidene fluoruro (PVDF) è un polimero semi cristallino di formula $-(C_2H_2F_2)_n$ -con punto di fusione di 177°C e densità 1.78g/cm³ e può cristallizzare in almeno cinque fasi cristalline note [38-39].

Il polimero ha una buona stabilità termica a temperature inferiori ai 300°C mentre si decompone in acido fluoridrico tossico e fluorocarburo a temperature superiori. Nelle batterie agli ioni litio, il PVDF è usato come legante, per assicurare una buona conducibilità ionica ed elettronica, tra il materiale attivo e i conduttori nella preparazione degli elettrodi catodici e anodici.

In letteratura sono indicati svariati metodi per la preparazione degli elettrodi poiché la procedura per realizzarli dipende da diversi fattori derivanti dalle caratteristiche chimico-fisiche dei materiali attivi, dal

binder e dal solvente utilizzati. Il PVDF è usato come binder nelle batterie agli ioni litio poiché nel range di potenziale impiegato, è chimicamente inerte verso il litio e l'elettrolita LiPF_6 più usato.

Per meglio valutare e sviluppare i dati dell'attività di ricerca, inizialmente il polimero PVDF puro è stato caratterizzato tramite spettroscopia FT-IR e analisi termica simultanea TG/DTA nelle condizioni descritte.

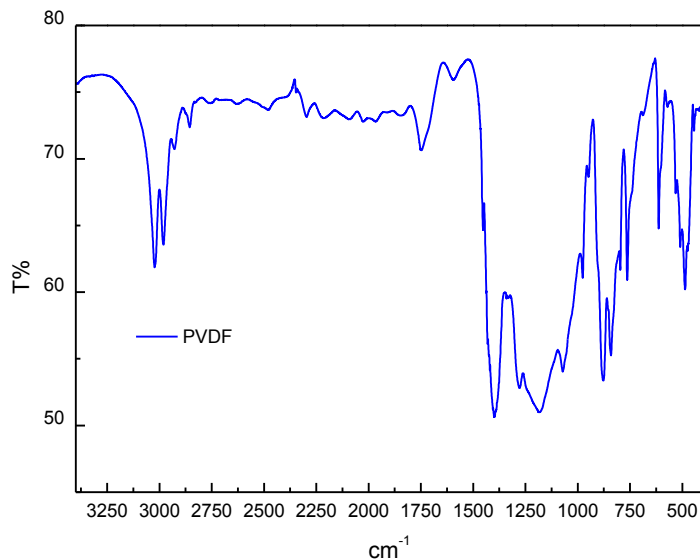


Figura 3. Spettro FT-IR del polimero commerciale Polivinilidene fluoruro (PVDF)

La Figura 3 riporta lo spettro FT-IR ottenuto tramite la tecnica DRIF sul PVDF puro. Il campione mostra i picchi principali del polimero PVDF a: 487, 613, 763, 840.6, 877.6, 976, 1071.37, 1183, 1277, e 1400 1746, 2980, 3023 cm^{-1} .

I picchi a 613, 763 e 976 cm^{-1} sono attribuiti alla fase α del PVDF mentre le bande a 840 e 1277 cm^{-1} alla fase β [3]. I picchi a 613 e 763 cm^{-1} sono assegnati al bending CF_2 e C(F)-CH-CF rispettivamente mentre il picco a 976 cm^{-1} è relativo al CH_2 bending.

Il picco a 840 cm^{-1} è assegnato al CH_2 e al CF_2 stretching asimmetrico in fase β .

La banda a 1400 cm^{-1} riguarda il CH_2 in fase β mentre il picco a 1746 cm^{-1} è assegnato al legame $\text{FC}=\text{CF}_2$. Le due bande a 3023 cm^{-1} e 2980 cm^{-1} sono e del legame CH stretching mentre il picco riguardante il legame CF-CF_2 è a 1182.9 cm^{-1} .

La stabilità termica in aria del polimero è stata valutata sia sulle palline del materiale commerciale, sia sui filamenti ottenuti macinando con un mulino a lame le palline di PVDF. L'andamento delle curve TG/DTA ottenute su circa 10 mg dei due campioni di PVDF con una velocità di riscaldamento di 10°C/min sono riportate in Figura 4 le curve DTA presentano un primo picco esotermico di fusione a 163°C in accordo con la letteratura [40]. A temperatura maggiore, la reazione di decomposizione esotermica delle palline ha un range di temperature più ampio di quello dei filamenti. Nel primo caso i picchi esotermici sono centrati a 463 e 557°C mentre per i filamenti il picco massimo è a 541°C con una spalla a 480°C.

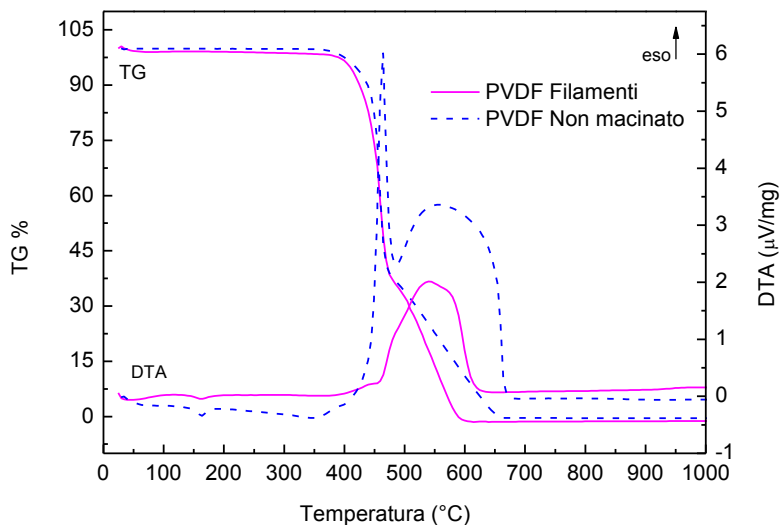


Figura 4. Termogrammi TG/DTA del campione commerciale PVDF non macinato (linea a tratti) e macinato (linea continua) ottenuti in aria a 100cc/min con velocità di riscaldamento di 10°C/min.

2.2.2 Grafite e Carbon Super P.

Sui prodotti commerciali di Grafite e Carbone Super-P è stata fatta l’analisi termica i cui risultati sono mostrati in Figura 5. Nelle nostre condizioni sperimentali, i picchi esotermici di combustione dei due materiali presentano un profilo leggermente diverso, il carbone Super – P brucia in un range di temperatura 520-930°C più largo rispetto alla grafite che presenta una temperatura on-set d’inizio decomposizione a 550°C e il picco esotermico a 799°C.

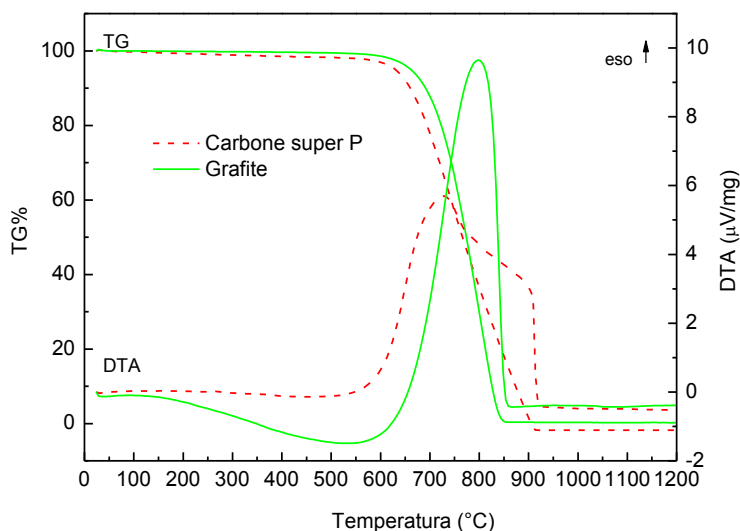


Figura 5. Curve TG/DTA della grafite (linea continua) e del Carbone Super P (linea a tratti) ottenute in aria a 100cc/min con velocità di riscaldamento di 10°C/min.

2.2.3 Solventi organici eco-sostenibili

I solventi organici sono una parte importante in molti processi chimici, sono utilizzati tra l'altro nelle fasi di sintesi, di estrazione, di separazioni e di purificazioni dei prodotti chimici e sono impiegati in diverse tecniche analitiche di caratterizzazione.

Sfortunatamente però molti dei solventi organici in uso nei processi chimici hanno un alto potenziale di tossicità e cancerogenicità come i solventi aromatici (benzene e toluene), solventi clorurati e policlorurati e altri solventi organici come, DMF (Dimetilformammide), etere e l'acetone [41-42]. Attualmente, NMP (N-metil-2-pirrolidone) è il solvente più usato per la dissoluzione del legante PVDF. Tale solvente infatti unisce la solubilità in acqua ad una buona capacità solubilizzante nei confronti dei materiali organici, combinazione che lo rende molto valido nel ridurre la viscosità del pre-polimero durante la sua sintesi. L'utilizzo del NMP però, a discapito di tanti vantaggi tecnici, comporta un impatto negativo sull'ambiente e sulla salute tanto da renderne l'utilizzo oggetto di attenzione crescente dagli organi internazionali di controllo sulla sicurezza chimica. Oltre infatti, ad essere un VOC (composti organici volatili), la sua pesante ripercussione sulla sicurezza dei lavoratori e dei consumatori sembra ormai comprovata tanto che l'agenzia europea ECHA (European Chemicals Agency) ha recentemente sottoposto l'NMP ad osservazione come sostanza chimica pericolosa e probabilmente sono attesi a breve degli obblighi di autorizzazione con restrizioni di uso in previsione di un graduale abbandono e divieto totale di questa sostanza sull'esempio di quanto si sta già facendo negli Stati Uniti.

Per queste ragioni, e per lo sviluppo di nuove miscele di solventi con caratteristiche dettate dalla GC, da utilizzare nei processi chimici industriali del recupero di materiali da batterie al litio, abbiamo concentrato la nostra ricerca sulla formulazione di miscele di solventi i cui componenti hanno una caratteristica di essere solventi green. In accordo con i principi riportati in Tabella 1, un solvente "verde" deve rispondere a numerose criticità quali; avere una bassa tossicità per l'uomo e per l'ambiente, avere un elevato punto di ebollizione per ridurre al minimo le sostanze volatili sia nell'ambiente di lavoro sia in atmosfera e non essere facilmente infiammabile. Inoltre i solventi verdi devono essere poco costosi e facilmente recuperabili dopo l'uso [43].

Definita la formulazione della miscela di solventi organici eco-sostenibili tramite l'ausilio di modelli empirici previsionali della solubilità, il principale componente della miscela è stato caratterizzato tramite analisi termica simultanea TG/DTA e analisi spettroscopica FT-IR.

2.2.4 Propilene Carbonato (PC)

Sulla base dei test effettuati, sono stati definiti i parametri ottimali per l'analisi termica dei componenti e della miscela di solventi organici. In Figura 6 è mostrato il termogramma eseguito sul Propilene carbonato PC in flusso di 100cc/min di aria e alla velocità di 10°C/min in crogiuolo di Platino aperto. La curva DTA nel range di temperatura 170-250°C presenta un picco endotermico centrato a 230°C dovuto all'ebollizione del campione. Nello stesso range di temperatura, la curva TG presenta una diminuzione di peso fino alla trasformazione totale del PC da fase solida a fase gassosa a circa 240°C. La temperatura di ebollizione in letteratura è di 242°C. La piccola perdita in peso di circa 1.40% a temperature più basse sotto i 120°C è dovuta alla rimozione dell'acqua adsorbita.

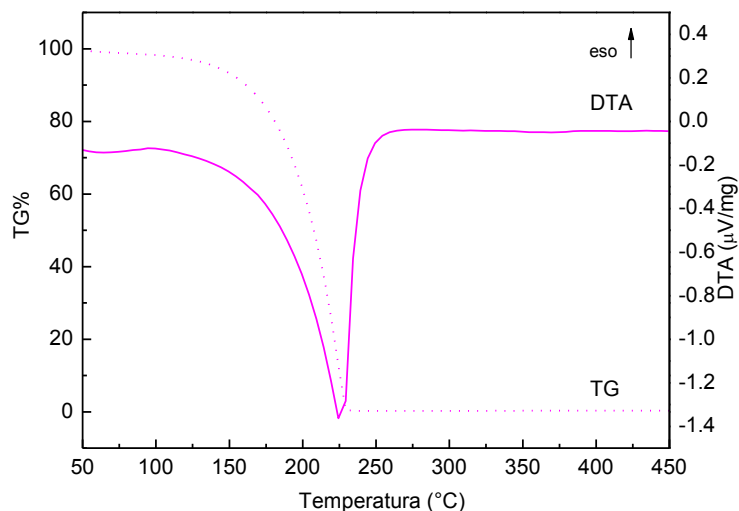


Figura 6. Termogramma TG/DTA del Propilen Carbonato (PC) ottenuto in flusso d'aria a 100cc/min con velocità di scansione di 10°C/min.

2.2.5 Formulazione di miscele di solventi organici eco-sostenibili

Studi preliminari sulla formulazione di miscele di solventi organici eco-sostenibili per l'operazione di solvatazione del legante polimerico PVDF hanno portato alla formulazione della miscela S com'è riportato nel rapporto [44].

In quest'anno di attività, lo scale-up di laboratorio del processo di solvatazione con la miscela S per la separazione delle polveri dai supporti, ha evidenziato la non riproducibilità dei risultati. Inoltre a causa della densità della soluzione eterogenea contenente la miscela S, l'operazione di filtrazione è risultata critica.

Con lo scopo di migliorare il potere solvente dalla miscela S e le sue caratteristiche di densità, ad essa sono state aggiunte piccole percentuali di tensioattivo. La nuova miscela in seguito chiamata "QE" è oggetto di studio principale in questa ricerca. Inoltre prove preliminari sono state eseguite su un'altra miscela di solventi organici in seguito chiamata "QB".

2.3 Separazione e recupero di materiali da batterie commerciale (LIBs) mediante processo di solvatazione e di sonicazione

2.3.1 Solvatazione del PVDF puro in miscele di solventi organici da noi formulate

Lo studio del processo di solvatazione del legante PVDF puro si è reso indispensabile per meglio comprendere il processo di separazione dei materiali attivi dai relativi supporti.

Il polimero PVDF puro sotto forma di palline è stato macinato con un mulino a lame e i filamenti ottenuti utilizzati per le prove di solubilità.

Le prove di solubilità del PVDF, nelle diverse miscele di solventi organici preparate (QE e QB), sono state effettuate inizialmente a 70°C (tale temperatura è quella di letteratura riportata per altri solventi convenzionali quali NMP). In una boccetta di vetro Duran con tappo è stata messa una quantità nota di PVDF e di solvente tale da ottenere tre campioni con le percentuali in PVDF di: 1.12%, 2.07% e 3.02%. I campioni posti nell'incubatore a 70°C alla velocità di agitazione di 200 rpm sono stati seguiti nel tempo per registrarne il comportamento.

Dopo 10 ore a 70°C e sotto agitazione, su tutti e tre i campioni non si è registrata la dissoluzione completa del polimero mentre, in tutti e tre i casi, in tempi diversi si è registrata la formazione di un gel; processo di swelling.

Si è scelto quindi di aumentare la temperatura, ponendo il suo limite massimo a 120°C per motivi di stabilità termica dei materiali e dei costi legati all'operazione di dissoluzione.

I tre campioni dopo un trattamento di sonicazione effettuata a 70°C per 10 min sono stati posti in stufa e dopo solo 15 min di permanenza a 110°C (effettivi 108°C), si è registrata la dissoluzione del polimero sui campioni con concentrazioni più basse mentre la soluzione al 3.02% di PVDF presentava ancora tracce di gel. Un tempo più lungo di trattamento termico (3 ore) ha poi portato anche in questo caso a una soluzione limpida.

Durante il raffreddamento da circa 80°C in tutte e tre le soluzioni contenenti PVDF si è osservata la formazione di gel vedi Figura 7. Il gel costituito ha le caratteristiche di reversibilità (gel di valenza), vale a dire che riscaldando a 110°C nuovamente il campione, il gel si rompe e la soluzione riappare limpida.



Figura 7. Formazione di gel di PVDF in miscela di solventi QE.

Per evitare la riprecipitazione del polimero in forma di gel a basse temperature stabilizzando quindi la soluzione sono state eseguite diverse prove su un campione al 2% di PVDF con la miscela QE variando la temperatura, la durata e la potenza del processo di sonicazione.

In breve per la miscela QE e QB il fenomeno di reversibilità della formazione del gel a bassa temperatura si è interrotto in molti casi, quando il campione con soluzione limpida ancora calda è stato sonicato a 80°C alla frequenza di 37kHz e potenza di 100W.

È stato inoltre calcolato il potere gonfiante "swelling" a temperatura ambiente della miscela QE e della nuova miscela QB sui filamenti di PVDF. In questo caso si è proceduto mettendo in un pesafiltro una quantità nota di filamenti di polimero e un eccesso di solvente. I due campioni sono stati messi in un incubatore a 25°C e nel tempo è stata registrata la variazione in peso del groviglio-gel che si andava formando. In Figura 8, è riportata la percentuale di rigonfiamento del PVDF in funzione del tempo per i due campioni con le miscele QE e QB calcolata secondo la formula:

$$\% \text{ di rigonfiamento} = 100 * (P_b - P_s / P_s)$$

dove P_s e P_b sono rispettivamente i pesi del polimero secco e bagnato.

Nel caso della miscela di solventi QB, l'inizio della formazione di gel a temperatura ambiente è quasi istantaneo e il % di rigonfiamento massimo a circa 20% e si registra dopo 8 min di incubazione. La miscela QE invece ha il massimo grado di rigonfiamento dopo circa un'ora ed è inferiore rispetto alla nuova miscela QB (14-16%). In tutti i casi, il gel che si forma è un gel di valenza (le interazioni intra- e inter-molecolari tra le molecole sono reversibili) in quanto si sono disfatti, producendo una soluzione limpida, quando i campioni sono stati riscaldati a circa 100°C.

Questo risultato ci fa ben sperare sul potere solvente della nuova miscela QB nei confronti del legante PVDF per l'operazione di separazione dei materiali attivi dai relativi supporti.

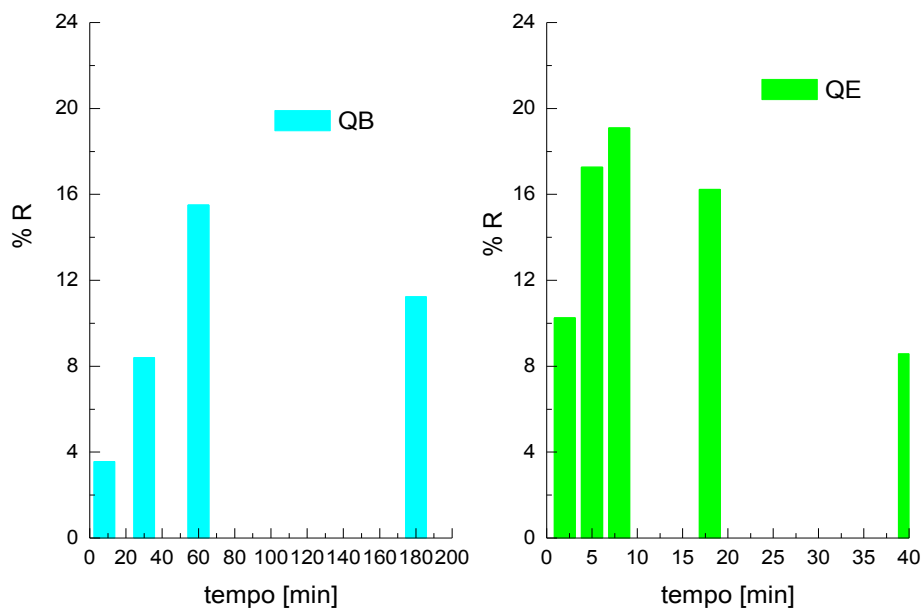


Figura 8. % di rigonfiamento del PVDF: miscela QE (sinistra) e miscela QB (destra).

2.3.2 *Recupero del collettore di alluminio: processo di solvatazione del PVDF*

Il recupero del collettore metallico di alluminio è ottenuto mediante il processo di solvatazione del legante PVDF presente nella polvere attiva catodica. Il ruolo del PVDF è di garantire l'adesione della polvere catodica al collettore. Per lo studio del processo si è utilizzata, come solvente principalmente, la miscela QE da noi formulata. In Figura 9 lo schema dell'operazione di solvatazione:

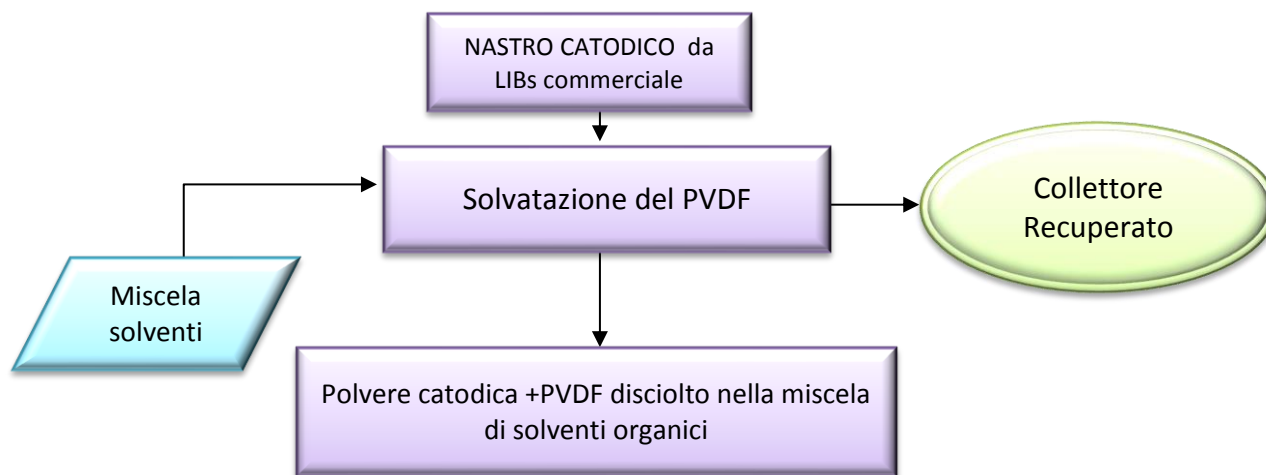


Figura 9. Schema di solvatazione e recupero del collettore metallico dai materiali attivi

Il processo di solvatazione o di dissoluzione di un polimero come già detto è un processo complesso dove sono diversi i fattori che intervengono. Durante l'attività sperimentale sono stati individuati svariati parametri che influenzano l'operazione di solvatazione del legante PVDF i principali:

- Le dimensioni dei nastri.
- Il rapporto in peso tra nastro catodico/solvente.
- Il rapporto volumetrico tra il solvente e la camera di reazione.
- La potenza e il tempo di sonicazione.
- La temperatura e il tempo di reazione di solvatazione.
- L'influenza della solvatazione sotto agitazione.
- Le diverse formulazioni della miscela di solventi organici eco-sostenibili

Numerose prove sono state eseguite per ottimizzare alcuni di questi parametri. L'operazione di dissoluzione è stata studiata inizialmente sul nastro catodico in quanto all'apertura della batteria, l'adesione del materiale catodico al collettore di alluminio è stata più omogenea rispetto a quella del materiale anodico al collettore di rame.

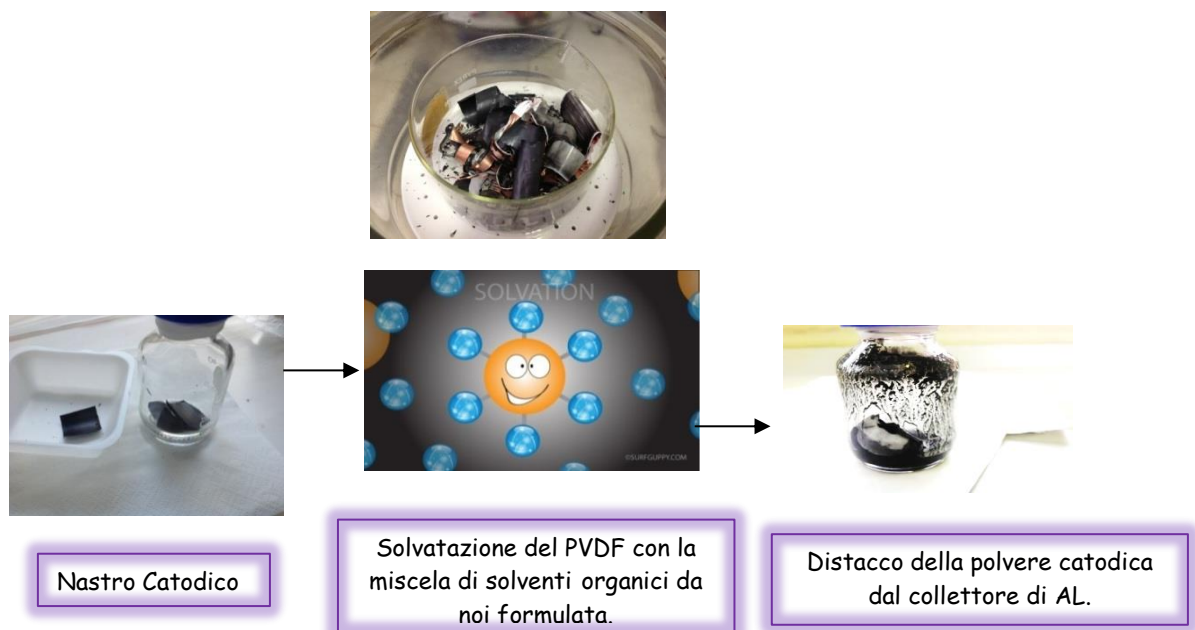


Figura 10. In alto, immagine dei componenti di una batteria commerciale 18650 aperta.

In basso, il nastro catodico e il reattore con il materiale prima e dopo il processo di solvatazione con la miscela di solventi organici QE

Di seguito sono riportati le procedure e i risultati più significativi ottenuti in laboratorio dall'operazione di separazione del materiale catodico dal collettore metallico di alluminio mediante il processo di solvatazione del legante PVDF con la miscela di solventi organici QE /QB

Dal nastro catodico ricavato all'apertura della batteria LIBs commerciale Sony 18650, (Figura 10) sono stati ritagliati dei pezzetti di circa 2x2 cm e introdotti in una camera di reazione consistente in una boccetta di vetro Duran con tappo a vite resistente alle alte temperature a cui è stata aggiunta la miscela di solventi organici in quantità circa il triplo del peso del campione.

Il reattore è quindi posto in stufa a 115°C per 3 ore. Trascorso questo tempo il campione è stato sonicato in un bagno ad ultrasuoni a 70°C per 15min nelle condizioni di 37kHz e 100W.

In Figura 10 è mostrato il nastro catodico prima e dopo l'operazione di solvatazione. L'operazione di sonicazione è stata prevista per aumentare la cinetica di solvatazione del legante PVDF facilitando così il distacco del materiale dal collettore.

Dopo un'analisi visiva, che ha rilevato un distacco del materiale dal collettore del 50%, il campione è stato rimesso in stufa a 115°C per altre 2 ore. Con questa procedura abbiamo ottenuto un distacco della polvere dai collettori pari a circa 80-90%.

Influenza degli ultrasuoni: Il recupero del collettore effettuato dopo il raffreddamento del campione ha evidenziato la formazione di buchi sul collettore metallico e ritenendo che la causa fosse il prolungato trattamento con gli ultrasuoni, abbiamo introdotto un trattamento con gli ultrasuoni sempre a 70°C prima del processo di solvatazione di 8 minuti e poi uno successivo al primo step di reazione ridotto a 5 minuti.

In questo secondo esperimento abbiamo ottenuto gli stessi risultati di distacco della polvere raggiunti con i tempi e la modalità di sonicazione precedenti, mentre i collettori sono risultati più integri.

Influenza dell'agitazione: la valutazione della percentuale di distacco della polvere dai collettori è soggetta comunque a errori poiché non si è ancora definita una metodologia riproducibile per determinarla, inoltre abbiamo notato che molte volte il materiale che a prima vista sembrava ancora attaccato al collettore è in parte solo appoggiato. Per valutare anche solo visivamente l'influenza dell'agitazione sulla percentuale di distacco della polvere attiva, si è ideato un apparato (Figura 11), in cui il reattore è fatto ruotare in un bagno d'olio a 115°C. In questo caso, la reazione di solvatazione condotta sotto agitazione nelle stesse condizioni di temperatura, sonicazione e tempo del caso precedente ha prodotto un distacco della polvere dai collettori maggiore: visivamente i collettori sono stati più puliti rispetto alla reazione condotta senza agitazione.



Figura 11. Sistema per la reazione di solvatazione sotto agitazione.

Influenza della temperatura di reazione: è stato fatto una nuova prova abbassando di circa 10°C la temperatura di reazione, il risultato è stato che, operando nelle stesse condizioni descritte sopra ma con un tempo di sonicazione di 8 min, il tempo complessivo per l'ottenimento di un collettore pulito al 90% è aumentato di due ore.

Nel tentativo di ridurre la temperatura di reazione, sono state eseguite diverse prove nel range 80-100°C aumentando il tempo di reazione fino a 24 ore e introducendo l'agitazione ma i risultati non sono stati soddisfacenti.

La nuova miscela di solventi organici QB da noi formulata è stata anch'essa testata sempre sul campione di nastro catodico ottenuto dalla batteria commerciale Sony 18650.

In questo caso, per il processo di solvatazione mantenendo la temperatura di 115°C con tempi di sonicazione di 5 minuti, abbiamo ottenuto il risultato di riduzione dei tempi di reazione infatti, sono bastate 4 ore per ottenere 80-90% del distacco della polvere dai collettori.

2.3.3 Separazione e recupero del materiale catodico e del PVDF: operazione di filtrazione

Dopo l'operazione di solvatazione e il recupero del collettore, il reattore con la soluzione eterogenea contenente la fase solida costituita dalla polvere catodica e la fase liquida costituita da PVDF disciolto nella miscela di solventi organica è riscaldato per procedere alla separazione delle due fasi mediante filtrazione Figura 12.

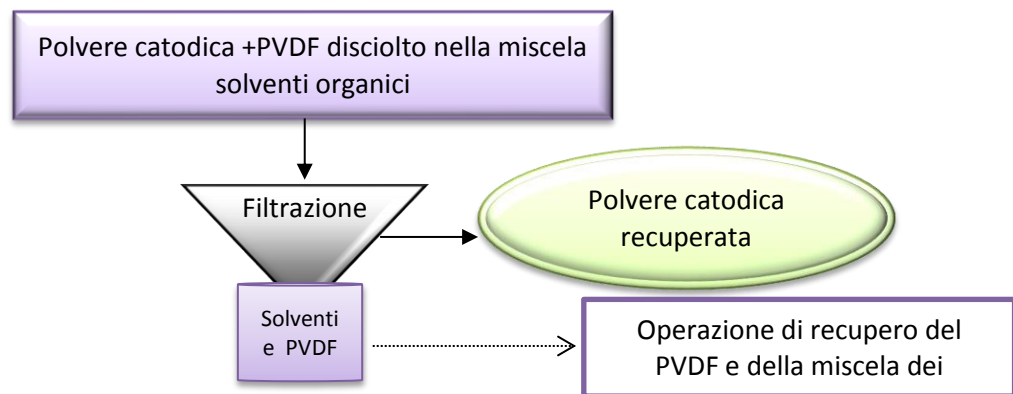


Figura 12. Schema di filtrazione della polvere catodica dalla soluzione di solventi, contenente PVDF.

La filtrazione è condotta a temperatura ambiente utilizzando un imbuto filtrante tipo buchner ricoperto di una carta da filtro e una beuta di raccolta collegata a una pompa da vuoto (Figura 13). Prima della filtrazione, il reattore in vetro è stato riscaldato a 50°C per ottenere una maggiore fluidità del solvente e aumentare la velocità di filtrazione.



Figura 13. Sistema di filtrazione sotto vuoto e filtro con polvere attiva recuperata

Dopo la filtrazione, la soluzione così come la polvere catodica sono recuperati e caratterizzati mediante analisi termica.

In Figura 14 sono riportati gli andamenti delle curve TG/DTA del materiale catodico recuperato. La curva DTA presenta, nel range di temperatura tra 50-400°C, due picchi endotermici a 115°C e 247°C e un picco esotermico a circa 303°C riguardanti i processi di ebollizione e decomposizione della miscela di solventi QE residua nella polvere recuperata.

A temperature più alte, nel range tra i 400-600°C, la curva DTA mostra un picco esotermico allargato con due massimi a 468°C e 496°C e nello stesso range di temperatura, la curva TG mostra una diminuzione di peso dovuta alla decomposizione del polimero PVDF. Esattamente, in questo range di temperatura, la curva DTA di riferimento del PVDF puro mostra un picco esotermico allargato di decomposizione com'è mostrato in Figura 4.

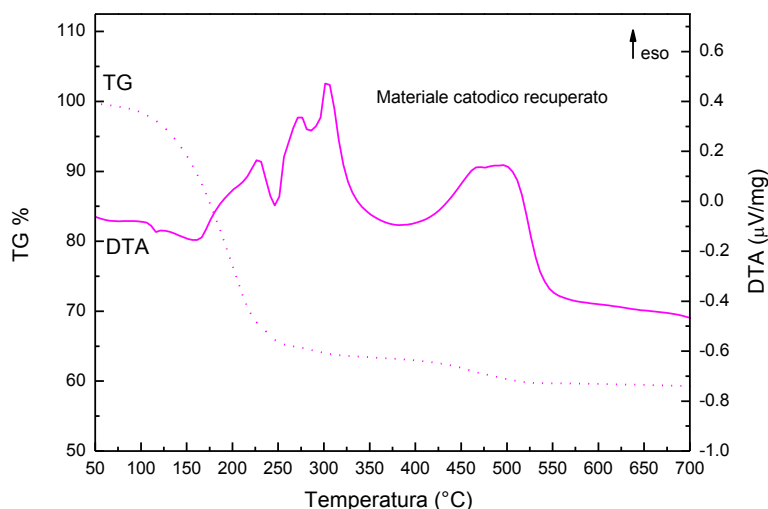


Figura 14. Curve TG/DTA del materiale catodico recuperato dopo filtrazione effettuate a 10°C/min in flusso d'aria a 100cc/min

L'analisi termica effettuata sul materiale catodico ha rilevato che la polvere contiene ancora del solvente QE come previsto e una percentuale elevata di PVDF (3.04%).

Purificazione dal PVDF a temperatura di 50°C: per purificare il materiale recuperato, dal PVDF sono stati eseguiti lavaggi con la miscela QE fresca e per la separazione della fase solida da quella liquida è stata utilizzata sia la filtrazione sotto vuoto sia la centrifugazione.

I lavaggi sono eseguiti ponendo in un reattore di vetro il materiale recuperato, con un volume circa doppio di miscela QE fresca. Il campione è posto sotto agitazione a 50°C per circa 10min e sonicato per 2 min sempre a 50°C prima di procedere alla filtrazione.

In Figura 15, è riportato il termogramma ottenuto sul materiale catodico dopo tre lavaggi e relative filtrazioni.

La curva DTA presenta due picchi esotermici il primo associato alla perdita in peso circa 48% dovuto alla decomposizione della miscela di solventi e il secondo a più alta temperatura riconducibile alla decomposizione del PVDF con associato una perdita in peso pari a circa il 3%.

Il risultato ottenuto, mostra che il lavaggio a 50°C non è sufficiente a ottenere la purificazione del materiale catodico dal PVDF.

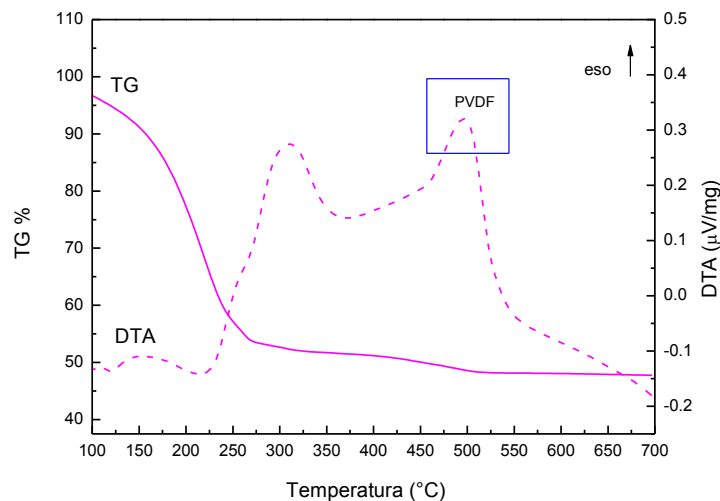


Figura 15. Curve TG/DTA del materiale catodico recuperato dopo 3 lavaggi a 50°C con la miscela di solventi QE ottenute a 10°C/min in flusso d'aria a 100cc/min

2.3.4 Purificazione del materiale catodico

L'alta percentuale di polimero nel residuo solido è stata giustificata dal fatto che il PVDF puro è solubile nella miscela di solventi organici QE a caldo ma quando la soluzione si raffredda, il polimero riprecipita sul materiale attivo sotto forma di gel di valenza come già descritto.

Per valutare la possibilità di ottenere un materiale di recupero con purezza maggiore, si è realizzato un apparato per la filtrazione sotto vuoto a caldo 110°C in cui la temperatura dell'imbutto è garantita da un getto d'aria calda. La Figura 16 mostra l'apparato di filtrazione con la termocoppia per la determinazione della potenza del fon necessaria ad ottenere la temperatura di 110°C all'interno dell'imbutto filtrante.

Per la purificazione del materiale catodico dal residuo di PVDF, in questo caso, i lavaggi sono effettuati ponendo il reattore con la soluzione eterogenea, in un bagno agli ultrasuoni a 80°C per 5 min. Trascorso questo tempo, il reattore è inserito in stufa a 110°C per 15 min. In totale sono stati eseguiti tre lavaggi e rispettive filtrazioni a caldo.



Figura 16. Sistema per la filtrazione a caldo e termocoppia per il controllo della temperatura

In Figura 17 sono riportate le curve TG/DTA nel range di temperatura 400-600° della soluzione eterogenea ottenuta dopo 3 lavaggi confrontate con le curve TG/DTA del materiale prima dei lavaggi a caldo. Com'è mostrato, nel range di temperatura di decomposizione del PVDF, sia la curva DTA che la TG del materiale sottoposto a lavaggi a 110°C non mostrano segnali di decomposizione del polimero presente invece nel materiale non sottoposto a purificazione.

La procedura di filtrazione e lavaggi con la miscela di solventi a caldo, almeno in questo caso e con piccole quantità, è stata sufficiente ad ottenere un materiale catodico in cui il PVDF non è rilevabile con i mezzi analitici utilizzati.

Questo risultato è molto importante poiché la letteratura mostra come non sia facile recuperare materiale attivo privo del legante polimerico PVDF tramite processi di solvatazione.[27].

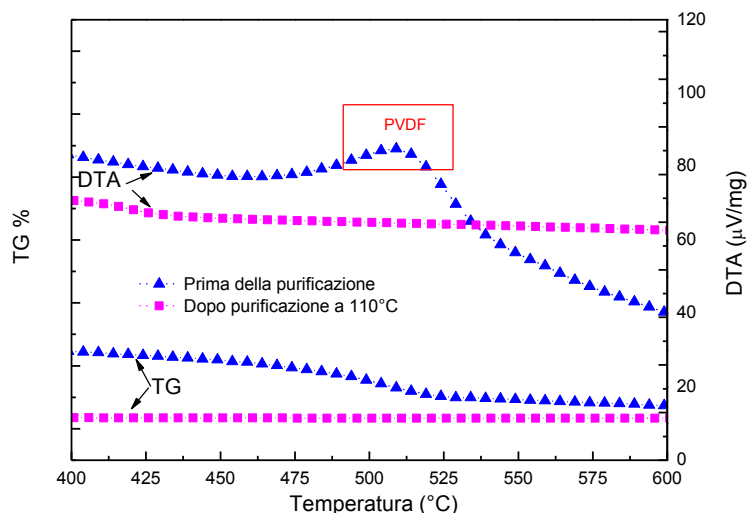


Figura 17. Curve TG/DTA di materiale catodico recuperato prima della purificazione (triangolo) e dopo la purificazione a caldo con la miscela QE (quadrati) ottenute a 10°C/min in flusso d'aria a 100cc/min

2.3.5 Recupero del collettore di rame: processo di solvatazione PVDF.

Il recupero del collettore di rame dal nastro anodico ottenuto della batteria commerciale Sony 18650 mediante il processo di solvatazione del legante polimerico PVDF con la miscela di solventi organici QE è realizzato applicando al nastro anodico le condizioni di operazioni ottimizzate in laboratorio sul nastro catodico.

In Figura 18 è riportata la stabilità termica del nastro anodico prima di procedere alle operazioni di recupero ottenuta in flusso d'aria alla velocità di 10°C/min.

La curva TG nel range 130-450°C presenta una perdita di peso di circa 2.6 % e nello stesso range di temperatura la curva DTA mostra due picchi esotermici allargati centrati a circa 260 e 382°C. In questo intervallo di temperatura, riteniamo che la variazione di peso e lo sviluppo di calore siano dovuti alla decomposizione in aria e all'evaporazione dell'elettrolita presente sul nastro catodico.

Nell'intervallo di temperature 450-750°C, la curva DTA presenta un ampio picco esotermico centrato a 685.1°C con una spalla a temperatura a circa 580°C. L'analisi della curva TG in questo range di temperature individua una prima perdita di peso del 5 % fino a 580°C dovuta alla decomposizione del legante PVDF, mentre la successiva perdita di peso di circa il 40 % è la combustione della grafite; materiale attivo anodico. A temperatura sopra i 900°C, si osserva un aumento di peso dovuto a una parziale ossidazione del collettore di rame e poi la fusione del rame a circa 1066°C.

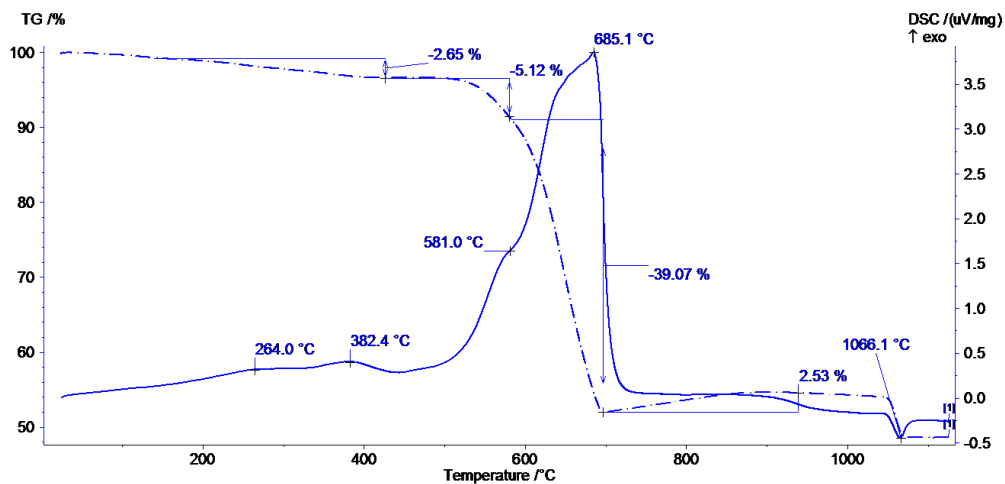


Figura 18. Curve TG/DTA di un nastro anodico di una batteria commerciale Sony 18650.

Procedura per l'operazione di solvatazione: come per il nastro catodico, anche in questo caso, sono stati ritagliati dal nastro anodico della batteria commerciale Sony 18650 dei pezzetti di circa 2x2 cm, e introdotti in una boccetta di vetro resistenti alle temperature insieme ad una quantità di miscela di solventi QE che ci garantiva immersione totale del nastro anodico (circa il doppio del peso del materiale). Il campione è stato introdotto in stufa a 108°C per 3 h.

Trascorso questo tempo il campione è stato sonicato in un bagno ad ultrasuoni a 70°C per 5 min nelle condizioni di 37 kHz e 100 W e rimesso in stufa alla stessa temperatura per altre 2 ore. Con questa procedura abbiamo raggiunto un distacco della polvere al collettore di rame pari a circa il 90%.

Influenza della temperatura sul processo di solvatazione: è stata fatta una dissoluzione con la stessa miscela di solvente QE utilizzata nell'esperienza precedente a temperatura maggiore, 117°C, e i tempi per l'ottenimento di un buon collettore pulito si sono ridotti a 4 ore.

In Figura 19 è mostrato il collettore anodico dopo la reazione di solvatazione.



Figura 19. Soluzione eterogenea anodica dopo la reazione di solvatazione del legante PVDF.

2.3.6 Recupero materiale attivo anodico: operazione di filtrazione

La soluzione eterogenea, dopo il recupero manuale del collettore metallico dal reattore, è stata filtrata a temperatura ambiente (la filtrazione a caldo non era stata ancora pensata) con la stessa procedura usata per il nastro catodico.

Dopo l'operazione di filtrazione sotto vuoto, il residuo solido recuperato, è stato analizzato mediante analisi termica. In Figura 20 sono riportate le curve TG/DTA della polvere anodica recuperata e per confronto le curve relative al nastro anodico intero non trattato.

La curva DTA del materiale recuperato, presenta nel range di temperatura tra 450-750°C un picco esotermico allargato con una spalla a circa 468°C a cui corrisponde, sulla curva TG una diminuzione di peso pari al 3.5% attribuibile alla decomposizione del polimero PVDF (vedi Figura 4). Alla stessa temperatura, la TG del nastro anodico non trattato, presenta una perdita di peso maggiore pari al 5%. Il massimo del picco esotermico a 492°C è dovuto alla combustione della grafite anodica.

Il confronto tra i due campioni, indica che il processo di solvatazione effettuato con la miscela di solventi QE promuove il distacco della polvere attiva dal collettore di rame ma la sola operazione non è sufficiente per ottenere un materiale puro. Questo risultato, in accordo con quanto sperimentato sul materiale catodico stabilisce la necessità di dovere compiere altre operazioni di lavaggi, con la miscela di solventi fresca, per ottenere un materiale di recupero puro.

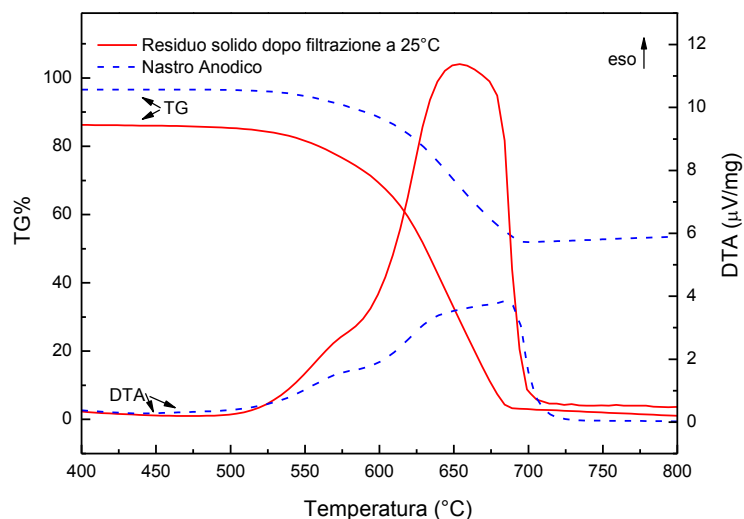


Figura 20. Curve TG/DTA del nastro anodico (linea tratteggiata) e del materiale anodico recuperato (linea continua)

2.3.7 Separazione e recupero di collettori metallici mediante processo di sonicazione

In questa parte di report, sono riportati gli esperimenti più rilevanti compiuti in laboratorio sulla separazione fisica, dei componenti dei nastri catodici e anodici ottenuti della batteria LIBS commerciale Sony 18650 mediante il processo di sonicazione.

Inizialmente la capacità degli ultrasuoni di provocare il distacco della polvere attiva dai nastri elettrodici è stata verificata operando con un sonicatore da 500 Watts, il cui convertitore trasforma l'energia elettrica ad alta frequenza proveniente dal generatore in vibrazione meccanica alla frequenza di 20 kHz, correlato di una sonda da 13 cm per l'amplificazione delle vibrazioni longitudinali in titanio.

Pertanto, la sonda di titanio del sonicatore, è stata immersa in un bacher di acqua distillata contenente del nastro elettrodico e diverse prove sono state eseguite variando l'ampiezza degli ultrasuoni (che può essere

regolata dal 20 al 100%) e lo stop dello strumento che può essere definito a intervalli regolari in modo da evitare i problemi di riscaldamento eccessivo del campione. Inoltre è stato variato il tempo totale del processo. Il risultato di queste prime prove non è stato però incoraggiante in quanto, i parametri di tempo e ampiezza degli ultrasuoni che sono stati efficaci nel distacco della polvere dai collettori metallici hanno prodotto sempre anche una frantumazione fine dei collettori.

In Figura 21 è mostrata una foto di un nastro anodico dopo trattamento di sonicazione avvenuto con 60% di ampiezza degli ultrasuoni per 20 minuti in discontinuo per non aumentare troppo la temperatura che è rimasta durante il processo sotto i 100°C.



Figura 21. Immagine del nastro anodico dopo sonicazione (60% di ampiezza) in mezzo acquoso per 20min.

Dopo i risultati ottenuti con il Sonicatore a sonda, si è stabilito di operare con una vasca a ultrasuoni che permette di studiare l'effetto della sonicazione sui campioni potendo variare la frequenza (37 o 80 kHz), la potenza da 10 a 100 W, la temperatura (valore massimo 80°C) e il tempo di sonicazione.

L'effetto del mezzo di propagazione delle onde acustiche sul processo di separazione delle polveri dai relativi supporti è stato studiato utilizzando la vasca ad ultrasuoni che ha permesso di testare contemporaneamente campioni con mezzi liquidi differenti. In quest'attività di ricerca, i mezzi liquidi utilizzati sono stati: *l'acqua distillata, l'acqua con l'aggiunta di un tensioattivo e la miscela di solventi QE.*

Diverse prove sono state fatte variando la frequenza e la potenza per tempi non superiori a 60 minuti. I migliori risultati sono stati ottenuti utilizzando la frequenza di 37 kHz e la potenza di 100 W.

In Figura 22 sono mostrati i tre campioni durante il processo di sonicazione.

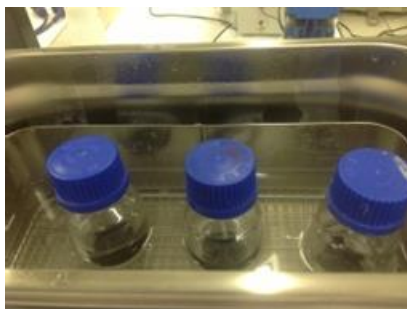


Figura 22. Immagine dei tre campioni nella vasca ad ultrasuoni.

Nelle condizioni ottimali (37 kHz e 100 W), i risultati ottenuti sui tre campioni contenenti i diversi mezzi liquidi analizzati, sono stati differenti. Dopo dieci minuti di sonicazione pulsata, le soluzioni inizialmente limpide, dei campioni contenenti acqua e acqua con tensioattivo presentano un'evidente quantità di polvere staccata, infatti, le due soluzioni sono molto torbide invece, la soluzione del campione con la miscela QE è variata poco. Dopo 25min totali di sonicazione, le boccette sono state aperte e i campioni esaminati.

Nell'analizzare lo stato dei collettori dei tre campioni abbiamo rilevato che il collettore di rame anodico ha meno polvere attiva incollata rispetto al collettore di alluminio catodico.

L'altro risultato importante è stato verificare che l'effetto degli ultrasuoni sul distacco delle polveri dai collettori metallici è differente nei tre mezzi liquidi usati. I collettori di alluminio dei campioni sonicati in acqua sono stati i più puliti, mentre il distacco della polvere è minore sui collettori del campione contenente la miscela QE.

Inoltre, è stato verificato che il materiale attivo ancora incollato sui collettori metallici dopo 25 min di sonicazione effettuato a 37 kHz e 100 W è in parte facilmente eliminato se si esercita una piccola azione meccanica di strofinamento (in laboratorio è stato fatto con una spatolina).

Dai risultati preliminari ottenuti è stata fatta una scala di efficienza del processo di sonicazione nei tre mezzi liquidi analizzati e nelle nostre condizioni d'esercizio è stata:



Le caratterizzazioni chimico-fisiche del materiale attivo dopo il distacco nei tre mezzi liquidi analizzati sono ancora da interpretare ed elaborare.

3 Conclusioni

Il lavoro di ricerca svolto ha riguardato la progettazione e lo studio di un flow sheet di processo non distruttivo di recupero eco-sostenibile di materiali da batteria al litio secondaria esausta nel rispetto dei principi della Green Chemistry.

Particolare attenzione è stata posta all'operazione di processo di separazione dei materiali che compongono i nastri elettrodici mediante un processo chimico di solvatazione e fisico di sonicazione. Lo studio è stato condotto sul materiale ottenuto dall'apertura di una batteria al litio commerciale tipo Sony 18650.

Nel corso di quest'anno di attività, sono state formulate due nuove miscele di solventi organici eco-sostenibili per la solvatazione del legante polimerico PVDF.

Sono stati inoltre ottimizzati i parametri di processo (temperatura, tempo, etc.) della reazione di solvatazione, per l'ottenimento di una separazione efficace dei componenti dei nastri elettrodici costituiti dal collettore metallico, la polvere catodica e/o anodica e il legante polimerico PVDF.

I risultati ottenuti sono buoni se confrontati con i dati di letteratura, soprattutto considerando che essi si riferiscono a processi di solvatazioni che utilizzano solventi organici tradizionali.

Il recupero dei collettori mediante il distacco della polvere attiva, è stato anche verificato con processi di sonicazione effettuati in laboratorio con differenti mezzi liquidi. Nelle condizioni di prova utilizzate, i migliori risultati di distacco della polvere elettrodica sono stati ottenuti con l'utilizzo di acqua distillata come mezzo di propagazione dell'onda sonora.

I risultati, se pur incoraggianti riguardanti quest'anno di attività, richiedono nuovi approfondimenti anche in previsione di uno scale-up delle attività.

4 Riferimenti bibliografici

- [1]. D. Ra, K. Hana, J. Power Sources 163 (2006) 284–288.
- [2]. J. Nan, D. Han, X. Zuo, J. Power Sources 152 (2005) 278–284.
- [3]. D.P. Mantuano, G. Dorella, R.C.A. Elias, M.B. Mansur, J. Power Sources 159 (2006) 1510–1518.
- [4]. E. Plichta, M. Salomon, J. Power Sources 21 (1987) 25–31.
- [5]. J. Dewulf, G. V. Vorst, K. Denturck, H. V. Langenhove, W. Ghyoot, J. Tytgat, K. Vandeputte, Resources, Conservation and Recycling, 54 (2010) 229.
- [6]. EC Directive 2006/66/EC: Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC.
- [7]. EC Directive 2008/103/EC: Directive 2008/103/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 amending Directive 2006/66/EC on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators as regards placing batteries and accumulators on the market.
- [8]. EC Directive 91/157/EEC: Council Directive of 18 March 1991 on batteries and accumulators containing certain dangerous substances (91/157/EEC).
- [9]. A. Lundblad, B. Bergman, Solid State Ionics 96 (1997) 183–193.
- [10]. A. Lundblad, B. Bergman, Solid State Ionics 96 (1997) 183–193.
- [11]. C.M. Sabin, Battery paste recycling process, US Patent 5,690,718. (1997).
- [12]. Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., Aurbach, D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. Energy Environ. Sci. 4, (2011) 3243–3262.
- [13]. Scrosati, B. Hassoun, J., Sun, Y.K., Lithium-ion batteries. A look into the future. (2011) Energy Environ. Sci. 4, 3287–3295.
- [14]. D. Kim, et al., Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium ion rechargeable batteries, Journal of Power Sources, 132 (2004), 145-149;
- [15]. L. Sun, K. Qiu, Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, Journal of Hazardous Materials, 194 (2011), 378-384;
- [16]. L.Li, J. Lu. Y. Ren. X.X. Zhang. R. J. Chen. F. Wu. K. Amine. J Power Sources, 218 (2012) 21–27
- [17]. D. Mishra, D.J. Kim, D.E. Ralph, J.G. Ahn, Y.H. Rhee, Waste Manage. 28 (2008) 333–338.
- [18]. R. Shackle, M.H. Calif, Method for recycling metal containing electrical component, US Patent 5 (1994) 352,270.
- [19]. Fouad O A, Farghaly F I, Bahgat M. A novel approach for synthesis of nanocrystalline γ -LiAlO₂ from spent lithium-ion batteries. J Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 78, Issue 1, January 2007, 65–69
- [20]. D.C. Espinosa, A.M. Bernardes, J.A. Tenório, Journal of Power Sources 135 (1–2) (2004) 311–319.
- [21]. Liu Y J, Hu Q Y, Li X H, et al. Synthesis and electrochemical behaviour of LiCoO₂ recycled from incisors bound of Li-ion batteries. Trans Nonferrous Met Soc Chin, 17 (2007), 902–906; ppl Pyrolysis, 78 (2007) 65–69
- [22]. Dorella G, Mansur M B. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. J Power Sources, 170 (2007) 210–215
- [23]. Contestabile M, Panero S, Scrosati B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. J Power Sources, 92 (2001) 65–69
- [24]. Lee C K, Rhee K I. Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. J Power Sources, 109 2002,; 17–21
- [25]. Bahgat M, Farghaly F E, Abdel Basir S M, et al. Synthesis, characterization and magnetic properties of microcrystalline lithium cobalt ferrite from spent lithium-ion batteries. J Mater Process Technol, 183 2007,; 117–121
- [26]. J. G. Aguirre, Il riciclo delle batterie al litio: un problema aperto, pubblicazione della Fondazione Telios, luglio 2014; Web: <http://www.fondazionetelios.it/documents/riciclobatterie.pdf>;
- [27]. D. Song, et al., Recovery and heat treatment of the Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ cathode scrap material for lithium ion battery, Journal of Power Sources, 232 (2013) 348-352;

- [28]. J. Li, et al., A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries, *Chemosphere*, 77 (2009) 1132-1136. I riferimenti bibliografici devono essere richiamati nel testo con numeri progressivi tra parentesi quadre e riportati a fine testo con il seguente formato:
- [29]. P. Anastas, J. C. Warner (Eds.), *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [30]. P.T. Anastas, T. C. Williamson (Eds.), *Green Chemistry: Frontiers in Chemical Synthesis and Processes*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [31]. P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, *Acc.Chem. Res.* 35 2002, 686-693.
- [32]. P.T. Anastas, L.G. Heine, T. C. Williamson (Eds.), *Green Chemical Syntheses and Processes*, American Chemical Society, Washington DC, 2000.
- [33]. P.T. Anastas, C. A. Farris (Eds.), *Benign by Design: Alternative Synthetic Design for Pollution Prevention*, ACS Symp. Ser. nr.577, American Chemical Society, Washington DC, 1994.
- [34]. J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Blackwell, Abingdon, 2002.
- [35]. A. S. Matlack, *Introduction to Green Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [36]. M. Lancaster, *Green Chemistry: An Introductory Text*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002.
- [37]. J.H. Clark (Ed.), *The Chemistry of Waste Minimization*, Blackie, London, 1995.
- [38]. E. Giannetti, Semi-crystalline fluorinated polymers, *Polymer International*, 50, (2000), 10-26, ISSN 1097-0126., (2001)
- [39]. A. Lovinger, Annealing of poly(vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase, *Macromolecules*, 15, (1982) 40-44, ISSN 0024-9297
- [40]. Gregorio R Jr, Cestari M Effect of the crystalline temperature on crystalline phase content and morphology of poly (vinylidene fluoride). *J Polym Sci* 32 (1994) 859-870
- [41]. Bretherick L, ed. *Hazards in the Chemical Laboratory*, 6th edition. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1994.
- [42]. Valavavanidis A. *Basic Principles of Health and Safety in Chemical and Biochemical Laboratories. Information for toxic substances.* Dpt of Chemistry, University of Athens, Athens, 2006
- [43]. C. Capello, U. Fisher and K. Kungerb" uhler, *Green Chem.*, 2007, 9,927-934.
- [44]. M. R. Mancini, S. Frangini, C. Alvani, M. L. Grilli, M. Falconieri *Recupero eco-sostenibile di materiali da batterie litio-ione esauste: studi preliminari Report RdS/2013/256.*

5 Abbreviazioni ed acronimi

DMF	DiMetil Formammide
DMSO	, DiMetil Solfossido
DTA	Analisi Termica Differenziale
FT-IR	Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier
GC	Green Chemistry
LIBs	Batteria al Litio seconarie
Ni-MH	Nickel Metallo Idruro
NMP	N-metil-2-Pirrolidone
PC	Propilene Carbonato
PVDF	Polivinilidenfluoruro
QE	Miscela di solventi organici
QB	Miscela di solventi organici
S	Miscela di solventi organici
scCO ₂	Anidride Carbonica liquida Supercritica
TG	Termogravimetrica
VOC	Composto Organici Volatili