



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione dei materiali di celle litio-ione da trattare e opzioni tecnologiche attualmente esistenti per il loro recupero

Doina De Angelis

CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI DA TRATTARE E OPZIONI TECNOLOGICHE ATTUALMENTE ESISTENTI
PER IL LORO RECUPERO

Doina De Angelis (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 un processo per il recupero di materiali di elevato valore aggiunto da batterie al Litio esauste tramite processi idrometallurgici

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 BATTERIE AL LITIO	5
2.1 CARATTERISTICHE GENERALI.....	5
2.2 BATTERIE LiMPO ₄	8
2.3 CARATTERIZZAZIONE MATERIALE CATODICO	9
2.4 RECUPERO E SMALTIMENTO DELLE BATTERIE AL LITIO	10
2.5 PRETRATTAMENTO.....	12
2.6 TRATTAMENTO SECONDARIO.....	13
2.6.1 "Hydrothermal Method"	13
2.6.2 Lisciviazione acida	14
2.7 RECUPERO E PURIFICAZIONE DEI MATERIALI CATODICI	15
2.8 RIGENERAZIONE E RI-SINTESI DEL MATERIALE CATODICO	18
3 CONCLUSIONI.....	19
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	20
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	21

Sommario

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

Oltre a costituire una significativa fonte di rifiuti, queste batterie contribuiscono al consumo di importanti risorse e metalli. Per conservare tali risorse e ridurre al minimo il degrado ambientale, l'UE ha introdotto la nuova direttiva sulle batterie 2006/66/CE, entrata in vigore il 26 settembre 2006 in tutti gli stati membri UE, la quale sancisce che tutte le pile ed accumulatori, indipendentemente dalla loro classificazione elettrochimica, devono essere raccolte per poi essere successivamente riciclate. In particolare entro il 2016 si deve raggiungere il 45% di raccolta dell'immesso sul mercato con un target di efficienza del 50% del processo di recupero. In particolare, il riciclo delle batterie esauste permette di affrontare problemi quali la scarsa reperibilità del litio come materia prima e la necessità di smaltire rifiuti inquinanti, mettendo in sicurezza quelli pericolosi, tossici o infiammabili; inoltre, eventuali processi di recupero sono in grado di apportare benefici economici a causa del recupero di materiali con alto valore intrinseco (Co, Li, Mn, Ni, V). Lo scopo di questo lavoro è quello di esaminare lo stato attuale delle tecnologie di riciclaggio di batterie esauste agli ioni di litio. Quindi, dopo aver introdotto la struttura e i componenti delle batterie al litio secondarie, segue una panoramica dei più diffusi processi di recupero presi singolarmente (batch mode operation) includendo pretrattamento, trattamento secondario e purificazione; infine vengono presentati una serie di esempi di processo combinato evidenziandone i maggiori problemi e eventuali strategie di miglioramento.

1 Introduzione

In virtù della loro elevata efficienza energetica, densità di energia e potenza, nonché vita utile (in anni e cicli), le batterie al litio (LIBs), l'ultima e più promettente generazione di accumulatori, è tra i principali candidati per applicazioni di notevole importanza quali: lo sfruttamento energetico di fonti rinnovabili e la mobilità sostenibile. Infatti, lo sfruttamento di fonti energetiche rinnovabili, con particolare attenzione alle tecnologie più mature quali lo sviluppo di impianti fotovoltaici ed eolici, vede investimenti in continuo aumento in tutto il mondo; l'intermittenza di queste risorse richiede sistemi di accumulo di energia ad alta efficienza, sistemi elettrochimici quali batterie e super-condensatori, che possono efficacemente immagazzinare e trasportare l'energia su richiesta in impianti stand-alone, oltre a fornire qualità di potenza e livellamento del carico elettrico di rete in sistemi integrati. Altro campo aperto per tali batterie è il trasporto sostenibile che prevede la diffusione di veicoli elettrici ad emissioni zero, o veicoli a emissione controllata, quali hybrid electric vehicles (HEV) e / o plug-in electric vehicles (PHEV), in grado di sostituire veicoli a motore a combustione interna, con conseguente sollievo delle emissioni di CO₂ e dell'inquinamento atmosferico nelle grandi aree urbane.

Considerando anche l'utilizzo corrente più comune, per l'elettronica di consumo in dispositivi elettrici quali telefoni cellulari, personal computer, telecamere etc., dove si attribuisce loro un mercato di 11 miliardi di dollari in tutto il mondo [1], si capisce come gli attuali livelli di consumo delle batterie al Li siano piuttosto elevati; si stima infatti che l'Unione Europea (UE) produca annualmente circa 160.000 tonnellate di batterie esauste (2010).

Oltre a costituire una significativa fonte di rifiuti, queste batterie contribuiscono al consumo di importanti risorse e metalli. Per conservare tali risorse e ridurre al minimo il degrado ambientale, la Commissione Europea ha introdotto la nuova direttiva sulle batterie 2006/66/CE, entrata in vigore il 26 settembre 2006 in tutti gli stati membri UE, la quale sancisce che tutte le pile ed accumulatori, indipendentemente dalla loro classificazione elettrochimica, devono essere raccolte per poi essere successivamente riciclati. 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.

2 Batterie al Litio

2.1 Caratteristiche generali

Gli accumulatori a base di litio offrono prestazioni notevolmente superiori rispetto a tutte le altre tecnologie di costruzione attualmente diffuse (Pb, NiCd, NiMH), come dimostrato dal loro vasto e ormai esclusivo utilizzo in dispositivi elettronici portatili. Le batterie al litio hanno infatti queste caratteristiche:

- Elevata densità di energia ($> 150 \text{ Wh/l}$)
- Peso contenuto ($< 10 \text{ kg/kWh}$)
- Lunga durata nel tempo (> 3000 cicli)
- Nessun effetto memoria – elevata flessibilità di utilizzo

E' quindi evidente che nonostante il maggior costo iniziale, questo risulta comunque conveniente se rapportato alla durata della vita utile di tali batterie.

I vantaggi illustrati rendono le batterie al litio particolarmente vantaggiose anche per applicazioni di potenza, per la trazione dei veicoli o per l'accumulo statico di energia elettrica, dove però fino ad oggi sono state scarsamente utilizzate a causa della maggior complessità del sistema di controllo e di ricarica, di cui necessitano. Nelle batterie di potenza, con tensioni che vanno da poche decine ad alcune centinaia di Volt a seconda dell'applicazione, vengono connesse in serie numerose celle (ciascuna con tensione nominale tipica di 3,2V o 3,7V) che devono essere controllate e gestite singolarmente per assicurare che nessuna lavori al di fuori dei limiti di funzionamento, evitando così il degrado prematuro che inficia le prestazioni di tutto il pacco.

Vi è un'importante differenza tra le batterie al litio primarie e litio-ione secondarie, infatti quelle primarie

usano litio metallico come catodo e non contengono metalli tossici; tuttavia, vista la reattività del litio e relativa possibilità di incendio quando tale elemento nel suo stato metallico viene esposto all'umidità, tali batterie sono meno diffuse.

I principali costituenti di una batteria al litio, che prendono parte alle reazioni elettrochimiche sono l'anodo, il catodo e l'elettrolita (fig. 1). Sia l'anodo che il catodo sono materiali in cui e da cui il litio può migrare. Il meccanismo di funzionamento delle batterie al litio si basa sulla migrazione di ioni di Li che vengono ciclicamente estratti da e introdotti in una matrice ospite (elettrodo), durante i processi di ricarica ed utilizzo. Parallelamente alla migrazione degli ioni avviene la riduzione/ossidazione della matrice ospite, che provoca il flusso esterno degli elettroni.

Inizialmente, furono prodotte batterie con catodi composti da un materiale accettore di ioni Li e da un anodo di litio metallico (batterie a litio metallico). In un secondo momento sono stati sviluppati dispositivi in cui gli elettrodi sono costituiti da materiali con struttura aperta da cui gli ioni potevano esser estratti ed inseriti.

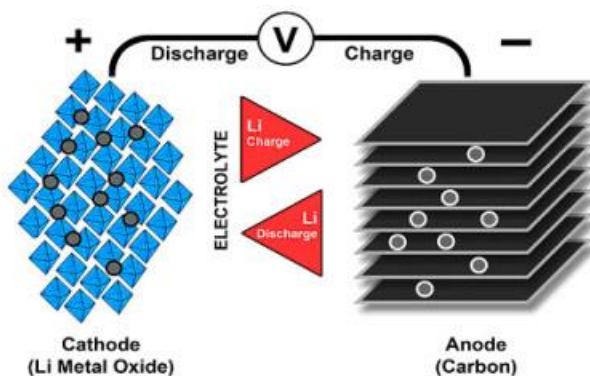


Fig.1- Processo di carica e scarica delle batterie al Litio

Attualmente sul mercato sono presenti varie tipologie di accumulatori al litio [2]. Ognuno di essi presenta gli stessi principi di funzionamento, ma differisce nel materiale con cui il catodo è realizzato. I materiali catodici più comuni presentano una struttura cristallina piuttosto aperta con canali e spazi all'interno dei quali si inseriscono facilmente gli ioni di litio, in particolare: ossido di litio cobaltato (LiCoO_2), diossido manganese del litio (LiMnO_2), fosfato ferroso di litio (LiFePO_4), litio nichel manganese diossido di cobalto (LiNiMnCoO_2) e litio nichel cobalto diossido di alluminio (LiNiCoAlO_2), tali materiali sono adesi su supporto di alluminio. Tra i materiali anodici il più comune è la grafite insieme ai titanati di litio, depositati su lamina di rame; la grafite presenta la ben nota struttura a strati, con piani di atomi disposti in strutture esagonali fortemente legati tra loro, mentre i vari piani sono tenuti assieme da legami deboli. Il litio si intercala tra i piani grafenici e poiché gli ioni di litio si legano più debolmente alla grafite che agli ossidi metallici, il loro spostamento verso il catodo è energeticamente favorito. Durante la ricarica questa tendenza è invertita. Ognuno di questi materiali rende gli accumulatori al litio unici per quanto concerne la loro densità energetica e i loro cicli di carica e scarica, oltre che per quanto riguarda le loro varie configurazioni evidenziate in fig. 2 [3].

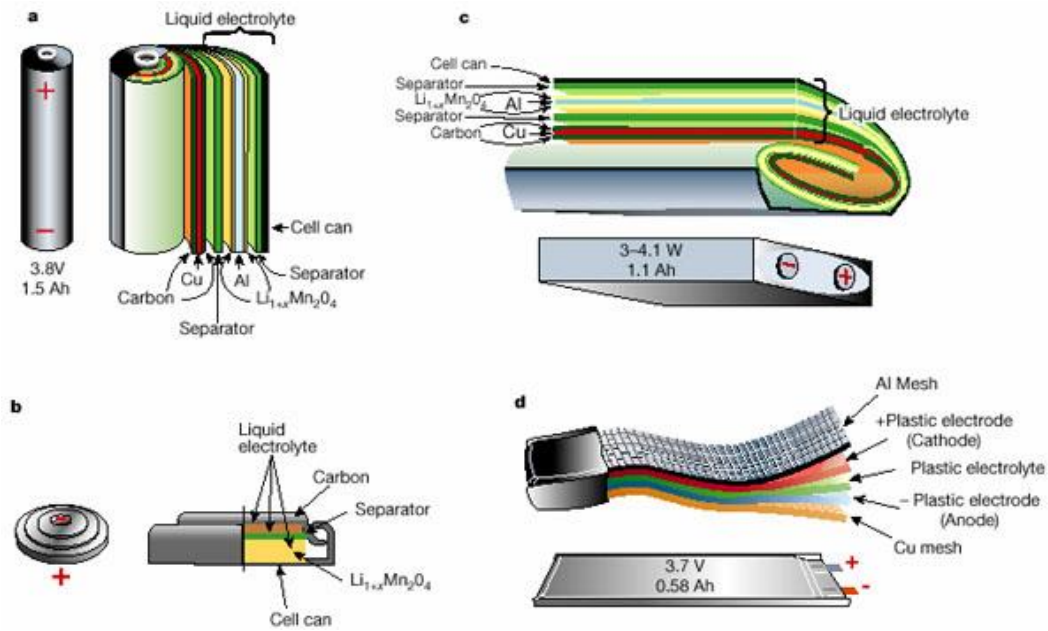


Fig.2- Varie configurazioni dei LIBs, forme e componenti: a-cilindrica, b-bottone, c-a prisma, d-piatta e sottile [3]

Relativamente ai materiali attivi agli elettrodi, si ricorda anche la presenza del legante che permette alla pasta catodica e anodica di aderire al collettore di corrente metallico. Il polivinilidene fluoruro (PVDF) disciolto in N-metil-2-pirrolidone (NMP) è il legante più usato nelle LIBs per le sue caratteristiche di inerzia chimica verso l'elettrolita (LiPF_6) e il litio, nonché per la sua stabilità termica e la lavorabilità meccanica.

L'elettrolita, che permette il trasporto ionico tra gli elettrodi, è usualmente una soluzione di sale di litio, solitamente l'esfluoruro di fosforo (LiPF_6), scelto per la sua elevata conducibilità ionica e stabilità elettrochimica, ma anche il tetrafluoroborato (LiBF_4) o il perclorato di litio (LiClO_4), in presenza di un solvente organico aprotico o in una miscela di solventi, capace di sciogliere il sale e trasportare corrente mediante ioni di litio. Ogni produttore di batterie LIBs ha sviluppato un elettrolita specifico, con o senza additivi, per migliorare le prestazioni e la sicurezza delle proprie batterie. I solventi organici più comuni utilizzati sono: Propilene Carbonato, Etilene Carbonato, DiEtil Carbonato, DiMetil Carbonato, DiMetossietano, EtilMetil Carbonato.

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

A causa della bassa conducibilità degli elettroliti organici, un'adeguata potenza della cella o della batteria può essere ottenuta solamente con elettrodi e separatori che sono molto più sottili di quelli usati nelle batterie con elettroliti acquosi. La necessità di elettrodi sottili ha determinato che l'avvolgimento a spirale dell'elettrodo positivo, il separatore e l'elettrodo negativo, sia divenuto il metodo preferito per la fabbricazione delle celle ioni litio, ma stanno recentemente ricevendo consensi configurazioni di cella piatta impacchettata in involucri in plastica (spesso metallizzata).

2.2 Batterie LiMePO₄

È attualmente valutato con estremo interesse il possibile impiego, come materiale catodici in celle elettrochimiche al litio e al litio-ione, di sistemi a struttura olivina dalla formula generale LiMePO₄ quali: LiMnPO₄, LiFePO₄, LiCoPO₄.

Questa classe di composti offre una elevata capacità teorica specifica, associata ad un elevato potenziale di lavoro [5-6], dovuto principalmente alla presenza dei polianioni (PO₄)³⁻, che si mantiene costante durante l'intero processo elettrochimico di ossido-riduzione. Durante la prima reazione di ossidazione di questi composti (carica del dispositivo), uno ione litio per unità di formula viene trasferito all'anodo e l'ossidazione di LiMePO₄ a MePO₄ induce una riduzione di volume che compensa l'espansione volumetrica dell'anodo a base di carbone, contribuendo ad un impiego efficiente del volume di cella all'interno di un dispositivo pratico.

La struttura cristallina della cella elementare di tali materiali giustifica le loro densità, più piccole di quelle dei materiali comunemente impiegati come catodi, lasciando dedurre la possibilità di realizzare dispositivi dotati d'elevata energia per unità di peso e di volume.

Per la scelta di uno degli LiMePO₄ proposti, oltre alle caratteristiche elencate, va ricordato che il ferro è, sotto diversi punti di vista, un materiale estremamente attraente da impiegare in moderni dispositivi elettrochimici, a partire da considerazioni pratiche riguardanti la sua bassa tossicità ed economicità.

Per quanto riguarda il LiMnPO₄ occorre menzionare la possibilità di deformazioni locali (tipo Jahn-Teller) del reticolo attorno Mn³⁺ durante il funzionamento. Solo recentemente è stato possibile ottenere delle prestazioni interessanti (limitate a pochi cicli), con particolari accortezze di sintesi o comunque in condizioni di bassissime correnti circolanti nel dispositivo.

L'elevato potenziale di lavoro (picco di ossidazione a 5.1V e picco di riduzione a 4.8V) del LiCoPO₄, lo rende applicabile per batterie a litio-ione che operano ad alto potenziale. Le sue prestazioni non sono però di grande rilievo: esso mostra una capacità in carica di 86 mAhg⁻¹ ed in scarica di 70 mAhg⁻¹, corrispondenti all'estrazione 0.42 litio per unità di formula, condizioni in cui il materiale mantiene la sua integrità strutturale.

Il LiFePO₄ non è tossico, è chimicamente stabile nella maggior parte dei solventi organici impiegati usualmente nel campo delle batterie al litio ed è in grado di operare in un ampio intervallo di temperature [7]. Esibisce alte capacità (169.9 mAhg⁻¹) ed energia (≈580 WhKg⁻¹) specifiche teoriche ed un potenziale costante durante il processo carica-scarica (3.45 V vs Li⁺/Li⁰). L'attività elettrochimica della coppia Fe³⁺/Fe²⁺ si basa sulla reazione bifasica: LiFePO₄ ↔ FePO₄ + Li⁺ + e⁻, alla quale è associata una transizione di fase del primo ordine.

La struttura cristallina (figura 3) è di tipo olivino, con una cella unitaria ortorombica, in grado di accomodare 4 unità LiFePO₄. L'olivina contiene un impacchettamento d'anioni esagonale compatto leggermente distorto, con metà dei siti ottaedrici e un ottavo dei tetraedrici occupato da cationi. Sono energeticamente distinguibili due tipi di siti ottaedrici, in genere occupati da cationi diversi. Gli atomi di litio occupano catene di ottaedri che condividono gli spigoli e corrono parallele all'asse c, mentre gli atomi di ferro sono disposti a zigzag lungo catene di ottaedri che condividono angoli e sono parallele all'asse c, lungo gli altri piani a-c. I piani a-c contenenti gli atomi di litio sono collegati ai tetraedri PO₄, che formano una struttura con forti legami tridimensionali e che diminuiscono il volume libero disponibile per gli ioni litio. Tutto ciò rende possibile la diffusione del litio lungo cammini bidimensionali. L'estrazione elettrochimica di litio da tale materiale consente di ottenere FePO₄ con la medesima struttura, con solo una piccola variazione nei parametri reticolari.

La stabilità in condizioni d'esercizio a temperature medio-alte ed i bassi costi concludono il quadro delle apprezzabili caratteristiche del materiale proposto. Da un punto di vista pratico non si può trascurare il fattore sicurezza per poter commercializzare un sistema ricaricabile. Un problema importante nel contesto delle batterie risiede infatti nella possibilità di corto-circuiti nei sistemi al litio, che provocano un locale aumento di temperatura ed inducono rilascio di ossigeno da parte del materiale catodico. Come risultato l'ossigeno reagisce con l'elettrolita organico, portando allo sviluppo di prodotti gassosi. Un tale evento è estremamente pericoloso e può essere accompagnato da piccole esplosioni. Nel LiFePO₄ l'ossigeno forma

forti legami covalenti con il fosforo (P^{5+}), per realizzare i tetraedri $(PO_4)^{3-}$, dai quali l'estrazione dell'ossigeno è estremamente difficoltosa. È la stabilità termica che consente la realizzazione di dispositivi con alta tolleranza alle temperature estreme.

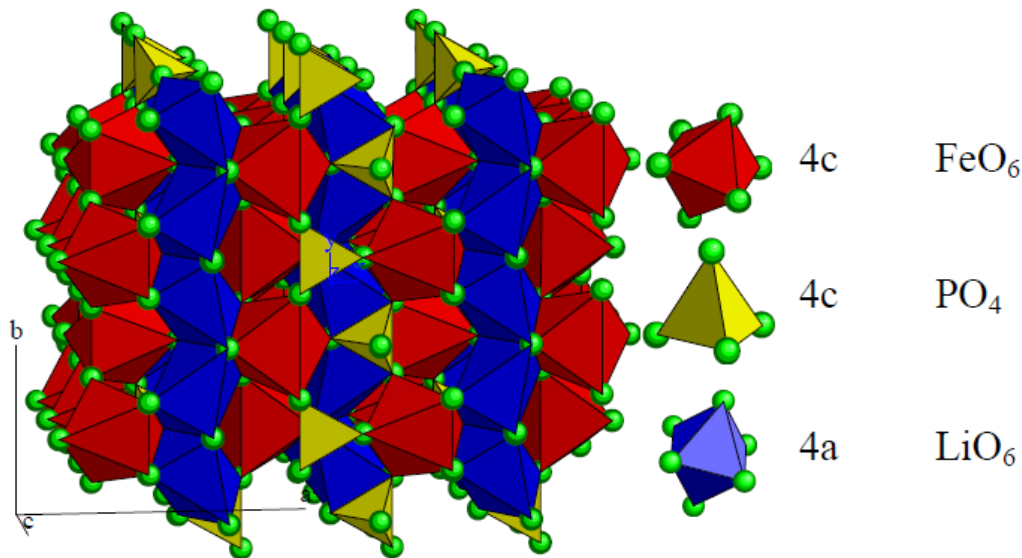


Figura 3. La struttura cristallina del LiFePO₄

Attualmente le uniche possibili limitazioni ad un impiego pratico del composto LiFePO₄ sono dovute al fatto che la sua preparazione deve essere realizzata in condizioni volte all'ottenimento di un prodotto finale in cui il Fe si trova unicamente nel suo stato di ossidazione +2 (sintesi in atmosfera inerte o riducente) e, principalmente, alla sua bassa conducibilità elettronica (10^{-9} ÷ 10^{-10} Scm⁻¹ a temperatura ambiente). Un basso valore di conducibilità elettronica riduce notevolmente la frazione di ioni litio che può essere estratta ed inserita in modo reversibile durante il funzionamento, riflettendosi direttamente sul valore della capacità specifica pratica ottenibile. Infatti, un materiale con bassa conducibilità a temperatura ambiente può approssimare il valore di capacità teorica solo in condizioni di piccole correnti circolanti nella cella o ad elevate temperature.

Le ridotte possibilità di utilizzo del materiale attivo al crescere della densità di corrente suggeriscono che vi siano anche delle limitazioni nelle proprietà di trasporto. Infatti la capacità esibita appare molto dipendente dalla densità di corrente circolante nel dispositivo. L'osservazione sperimentale che la capacità viene ripristinata riducendo la corrente di scarica indica che la diminuzione delle prestazioni è collegata al processo diffusivo all'interno di un singolo grano. Un primo approccio volto all'ottenimento di un campione dalle migliori prestazioni consiste nella ottimizzazione delle condizioni di sintesi, indirizzate a ridurre la dimensione delle particelle senza comprometterne la purezza. A tale scopo si è dimostrata efficace anche l'aggiunta di metalli [8] o la copertura delle particelle con uno strato di carbone, ottenuta mediante l'uso di additivi organici o polimerici [9, 10], in modo da aumentare la conducibilità del materiale. Le prestazioni di un catodo, in particolare se a base di materiali isolanti, sono infatti influenzate da una serie di fattori, fra i quali la dimensione delle particelle ed altri parametri tecnologici riguardanti la quantità e la struttura di additivo conduttore elettronico aggiunto, lo spessore degli elettrodi e la configurazione di cella.

Di recente si è tentato anche l'approccio di introduzione di ioni dopanti all'interno della struttura cristallina per aumentare la conducibilità intrinseca [11].

2.3 Caratterizzazione materiale catodico

Generalmente per la caratterizzazione chimico-fisica del materiale catodico si ricorre alle classiche tecniche strumentali analitiche relative ai metalli quali: ICP-OES/MS, assorbimento atomico, affiancate da spettrofotometria IR per i loro composti, o cromatografia ionica nel caso di soluzioni ioniche; i composti

organici quali il binder, l'NMP e additivi vari, potranno essere caratterizzati e determinati attraverso l'applicazione di tecniche quali la gas-cromatografia, l'HPLC e la spettrofotometria UV.

Per quanto concerne l'analisi strutturale, la morfologia del campione viene studiata tramite microscopia elettronica, analisi termogravimetrica, analisi granulometrica e porosimetrica. La caratterizzazione elettrochimica si avvale invece di metodi voltammetrici e cronopotenziometrici quali la ciclazione galvanostatica. Dalle misure di voltammetria ciclica è possibile ricavare i potenziali di ossidazione e riduzione del materiale, che si trovano in corrispondenza dei picchi, mentre dalla differenza fra i potenziali di picco osservata e dal profilo della curva si possono fare considerazioni sulla reversibilità del processo elettrochimico.

2.4 Recupero e smaltimento delle batterie al litio

Nel periodo tra il 2000 e il 2010, la produzione annuale delle batterie al litio è aumentata dell'800% a causa dell'aumento del consumo di dispositivi elettronici quali telefoni cellulari, computers e videocamere; si prevede inoltre che a causa dello sviluppo dell'industria dei veicoli elettrici ci sarà un ulteriore aumento che porterà nel 2020 ad una quantità e peso di LIBs esauste globali che potrà superare le 25 miliardi di unità e 500 migliaia di tonnellate. E' evidente quindi come il recupero dei LIBs sia diventato un problema di urgente risoluzione considerando anche il diffondersi di una maggiore coscienza ambientale.

I LIBs necessitano di uno smaltimento sicuro in virtù della presenza di elementi o composti infiammabili e tossici; in particolare tali batterie sono costituite da metalli pesanti, composti organici e plastica nelle proporzioni: 5-30% Co, 5-10% Ni, 2-15% Li, 7-25% Cu, 3-14% Al, 15% composti organici, 7% plastiche con piccole variazioni a seconda dei produttori; ad esempio delle 4.000 tonnellate di batterie agli ioni di litio scadute raccolte nel 2005 in Europa, 1.100 erano costituite da metalli pesanti, mentre altre 200 erano costituite da elettroliti tossici. Oltre alla presenza di sostanze nocive, che vanno dalla presenza di metalli a potenziale attività cancerogena, alla presenza di vapori tossici (ad esempio acido fluoridrico), la presenza di litio metallico anche in forma libera, può essere causa d'incendi ed esplosioni ove non adeguatamente gestito [12].

Considerando che i tassi di recupero globali di Fe, Mn, Cu, Al, Co and Ni sono di circa il 50% mentre quello del Li è di solo l'1%, si capisce come i tassi di recupero attuali dei LIBs esausti sono ancora troppo bassi ed è necessario sviluppare processi di recupero efficienti nel futuro prossimo; a questo scopo, negli ultimi 10 anni sono stati pubblicati, oltre 200 papers e 100 brevetti riguardanti lo sviluppo di processi e tecnologie in scala laboratorio; questi hanno come obiettivo primario il recupero di cobalto e litio; infatti il cobalto è un metallo critico e dunque prezioso, ed è relativamente costoso rispetto agli altri costituenti dei LIBs, come pure il litio di vitale importanza in molte applicazioni industriali.

E' importante anche notare che, poiché la chimica dei materiali catodici è soggetta a continue modifiche volte al miglioramento delle prestazioni, è importante per chi ricicla essere consapevole del fatto che i flussi di batterie obiettivo del trattamento in arrivo oggi, sono almeno 3-4 anni in ritardo rispetto a quelle prodotte attualmente; ad esempio i maggiori sforzi di riciclaggio delle batterie si sono concentrati sul recupero di cobalto dal LiCoO_2 (materiale catodico), poiché sono le batterie più presenti nei flussi dei rifiuti. Questo sebbene LiCoO_2 non è l'unico materiale catodico al momento utilizzato nel mondo commerciale, infatti attualmente LiCoO_2 è usato al 37.2% nelle batterie Li-ion; altri materiali catodici usati sono ossidi di metalli di transizione del tipo LTMO (Layered transition metal oxides) con formula generale LiMCoO_2 (M=Ni, Mn, Al, etc.) al 29.0%, LiMn_2O_4 21.4%, LiNiO_2 7,2% e infine LiFePO_4 con un 5.2% (Lithium-ion Battery Market: Cell & Components, Yano Research Institute, 2011).

Generalmente, i processi di recupero sviluppati, al momento presenti in letteratura prevedono 3 fasi principali (fig.4):

1. Pretrattamento: prima separazione delle componenti e rimozione delle fonti di pericolo
2. Trattamento secondario: separazione avanzata e dissoluzione dei componenti
3. Recupero e purificazione: resa di elementi/composti di valore aggiunto vario, quali: Cu, Al, Fe, Co, Li, Ni, Mn, C e plastica; in particolare solo Fe, Cu e Al sono recuperati nel loro stato elementare, mentre gli altri in forma combinata.

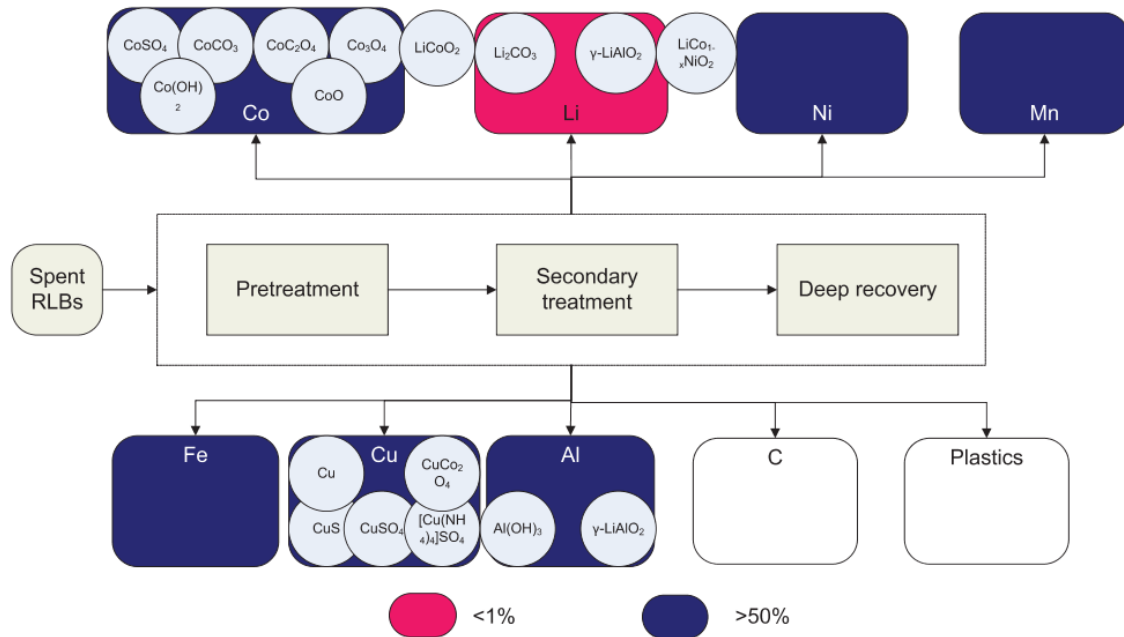


Fig.4- Processo completo di riciclo dei LIBs

Dall'analisi della letteratura emerge anche che l'approccio tecnologico al trattamento delle batterie vede principalmente sviluppata l'idrometallurgia (57%), mentre la pirometallurgia si mantiene intorno al 17%, molto sviluppati anche i trattamenti meccanici, soprattutto per la prima fase del processo; notevolmente diffusi anche i processi che prevedono l'uso combinato di diverse tipologie di tecnologie.

2.5 Pretrattamento

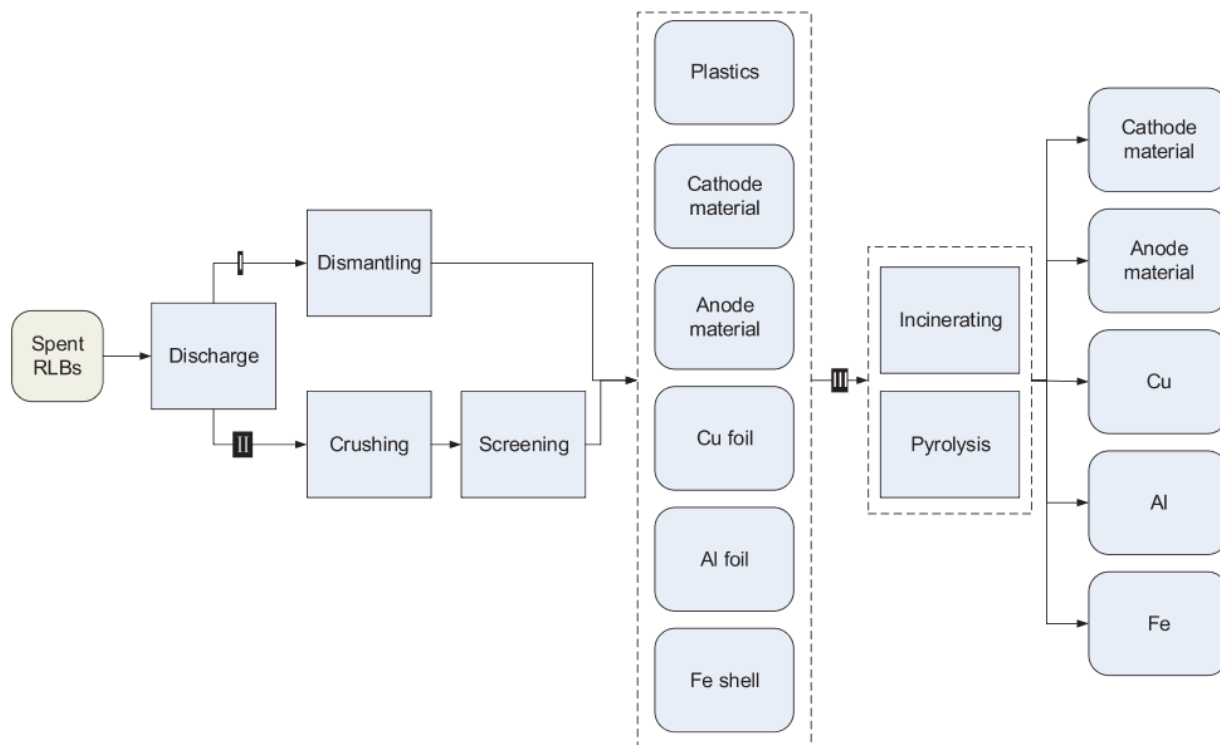


Fig.5- Processo di pretrattamento completo.

Come prima operazione, per prevenire corto-circuito e auto-combustione, le batterie vengono scaricate, come mostrato in fig.5; generalmente questo si compie ponendo le batterie esauste in soluzione salina.

Successivamente, come per altri rifiuti elettronici le batterie devono essere sottoposte a disassemblaggio e separazione delle componenti, sia in maniera meccanica che manuale in quanto le stesse sono coperte o incapsulate da un guscio metallico o in plastica che generalmente viene rimosso usando un coltello e un opportuno giravite. Quindi per rimuovere il guscio metallico in sicurezza, un esempio in letteratura [13] prevede che la batteria venga prima immersa in azoto liquido per 4 minuti e fissata in un tornio, poi con l'aiuto di una sega per tagliare le estremità e fare un taglio longitudinale, si riesce ad accedere all'interno attraverso l'uso di pinze. Una volta estratti, anodo e catodo vengono srotolati manualmente, separati e lasciati asciugare per 24h a 60°C.

A causa del debole legame che si instaura tra il foglio di Cu e le particelle di grafite dell'anodo, i due elementi si distaccano facilmente quando l'elettrodo viene trattato; ciò facilita il processo di separazione tramite *shredding and sieving* (triturazione e setacciamento) dei due elementi, per cui si riesce a concentrare il Cu in particelle di diametro maggiore di 0.59mm al 93% [14].

Il processo di *crushing and screening* (frantumazione e vagliatura) è usato per migliorare l'efficienza, del pretrattamento, un esempio in letteratura [15] prevede lo stesso in due step: un crushing primario con setacci da 20mm e un crushing fine con setacci da 10mm, seguito da trattamento idrometallurgico per il recupero di Co e Li. In particolare, gli elettrodi vengono seccati a 80°C per 24h e lavati con acqua distillata a 40°C per 1h, in agitazione per eliminare i solventi organici, quali propilene carbonato e etilene carbonato, e per facilitare il distacco del materiale attivo dai rispettivi supporti; tale materiale viene poi filtrato e lavato con acqua distillata a 40°C per rimuovere i sali di Li e quindi asciugato all'aria per 24 ore.

Facendo riferimento alla fig.5, i trattamenti termici quali pirolisi e incinerazione possono essere utilizzati per rimuovere materiale indesiderato ai fini del recupero; ad esempio le parti separate del catodo tramite shredding possono essere scaldate a T 150-500°C per 1 ora per eliminare il legante e sostanze organiche presenti, quindi trattate a 700-900°C per rimuovere il carbonio e additivi organici residui ancora presenti.

Un altro esempio [16] vede un processo two step di vacuum pyrolysis per la successiva applicazione di un processo idrometallurgico per il recupero di Co e Li; la pirolisi sottovuoto infatti assicura il peeling totale dei materiali attivi dall'alluminio alle condizioni: T 600°C, tempo di evaporazione 30 min., e pressione residua del gas di 1.0 kPa.

2.6 Trattamento secondario

Il pretrattamento degli elettrodi dei LIBs non riesce da solo a realizzare lo stripping completo del materiale anodico e catodico dai supporti di Cu e Al, e poiché tali materiali sono matrici complesse che contengono oltre al metallo attivo, anche il carbone, il binder organico e additivi vari, il processo che segue, qui definito trattamento secondario, potrà conseguentemente presentare un certo grado di complessità.

In fig. 6 sono indicate 5 possibili metodi alternativi che hanno lo scopo di isolare i vari componenti quali: Li, Co, Al, Cu and C. Gli stessi vengono di sotto brevemente illustrati con alcuni esempi in letteratura.

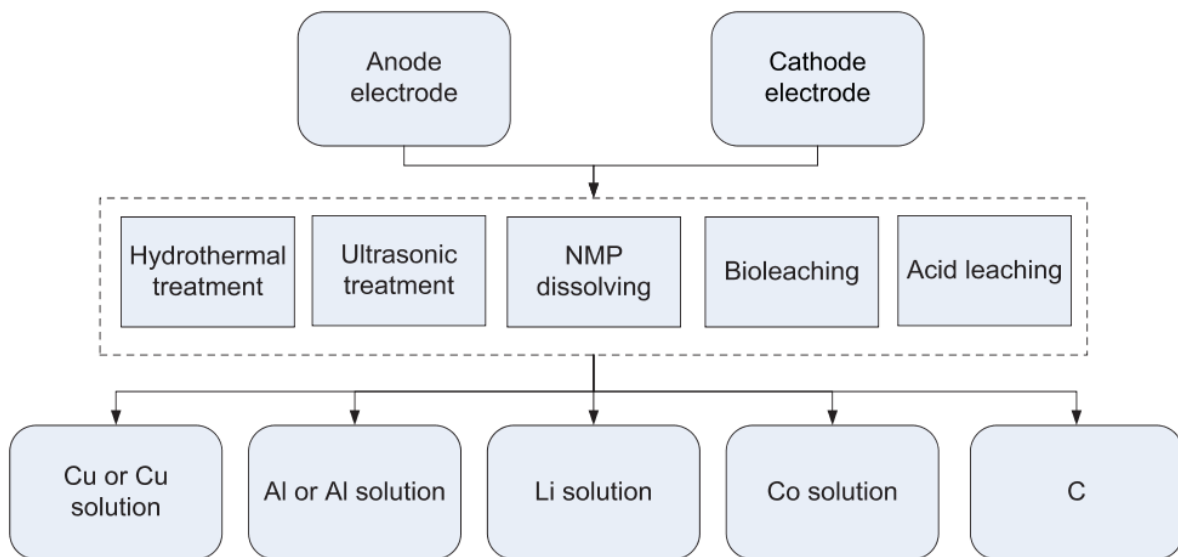


Fig.6- Trattamenti secondari su materiale catodico e anodico

2.6.1 “Hydrothermal Method”

Questo metodo si basa sul meccanismo di dissoluzione-precipitazione e permette sia la separazione del materiale catodico LiCoO_2 che la sua simultanea rigenerazione (renovation), questo qualora le condizioni “idrotermiche” della dissoluzione selettiva dell’ossido esausto e la ottimale precipitazione del LiCoO_2 rigenerato, siano controllate; in particolare Kim et al. [17] operano in autoclave, ove in vessel d’acciaio vengono posti i catodi esausti immersi in soluzione concentrata di LiOH (5M), le condizioni di riscaldamento vedono una T finale di 200 °C raggiunta con velocità di riscaldamento pari a 3.0°C/min, tale T viene mantenuta per 20h. Nessuna pressione o gas è stata aggiunta dall’esterno, la pressione nell’autoclave è solo da ascrivere all’evaporazione dell’acqua a 200°C. Il precipitato grigio di LiCoO_2 viene quindi lavato in acqua bidistillata con bagnetto a ultrasuoni per eliminare il residuo di idrossido di Li, LiOH e quindi seccato a 80°C per 10h.

Trattamento con ultrasuoni

Il trattamento con ultrasuoni in virtù delle elevate P e T che si originano dal fenomeno della cavitazione, ha dato prova di buona efficacia nella separazione del materiale catodico dal supporto in Al, soprattutto quando si combina agitazione e washing contemporaneamente; per questo spesso tale tecnica è anche usata come coadiuvante per altri processi, quali ad esempio il leaching [18].

Dissoluzione in N-Methyl-2-pyrrolidone

L’N-metil-2-pirrolidone è un solvente aprotico polare usato per la dissoluzione del polivinilidene fluoruro (PVDF) il legante più usato nella preparazione delle batterie al litio. Lo stesso può essere usato per la

separazione del materiale catodico negli elettrodi esausti, poiché attaccando il PVDF, può ridurre i tempi e la T del processo di separazione. Infatti, l'utilizzo di tale solvente a caldo permette di separare il materiale catodico dal resto per semplice filtrazione e tale processo risulta conveniente perché dopo adeguata pulizia il materiale catodico può essere direttamente riutilizzato. Alcuni esempi di trattamento prevedono:

- NMP a 100°C per 1h, effettivo distacco del LiCoO₂ dal supporto e recupero di Cu e Al metallico [19];
- NMP a 40°C assistito da trattamento a US per 15 min [20];
- NMP a 120°C e in agitazione a 300 rpm per 1 h [21];

Il metodo illustrato è poco adatto per una sua applicazione industriale a causa degli elevati costi, nonché impatto ambientale del solvente, nonostante lo stesso possa essere riciclato più volte. E' necessario quindi ulteriore lavoro di ricerca per l'identificazione o sintesi di solventi alternativi, poco costosi ed eco-compatibili.

2.6.2 Lisciviazione acida

Se confrontato con gli altri, è questo il metodo più diffuso per ottenere la separazione completa del materiale attivo dai supporti catodici e anodici in idrometallurgia, secondo lo schema di processo riportato in fig.7, dove si evidenzia la necessità di un preliminare pre-trattamento fisico [22]. In particolare, la polvere ottenuta separando la plastica, residui ferrosi etc., nello step preliminare, viene sottoposta ad attacco acido concentrato al fine di trasferire i metalli di interesse in soluzione. L'efficacia del processo e dunque il tasso di leaching del Co e Li ad esempio, dipende da molti fattori quali: la conc. dell'acido, T, tempo di reazione e rapporto solido liquido. I liscivianti possono suddividersi in acidi convenzionali : HCl, HNO₃, H₂SO₄ e acidi organici quali l'acido citrico e ossalico, che assume più il ruolo di reattivo precipitante per il Co.

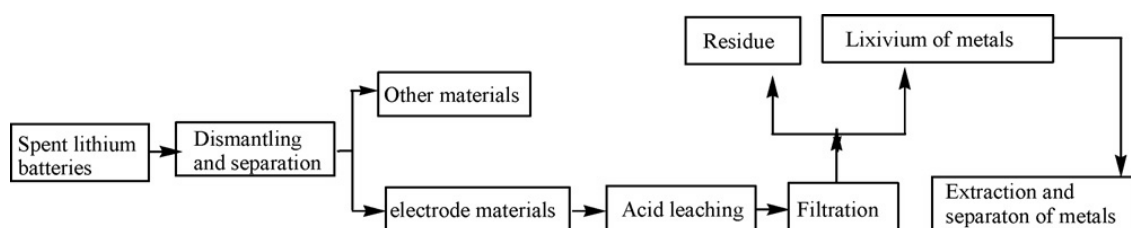


Fig.7- Flow-sheet del processo di recupero tipo idrometallurgico per lisciviazione acida.

Per quanto concerne gli acidi minerali, alcuni esempi di applicazione riportati in letteratura sono:

- HNO₃, alta T (evaporazione dell'acido), pH mantenuto costante a 2.6 con ottenimento della completa dissoluzione del materiale catodico [23]
- H₂SO₄+H₂O₂, preceduto da leaching basico con NaOH per eliminare l'Al; l'effetto principale sulla dissoluzione dei metalli è dovuto alla concentrazione della soda e quindi dell'H₂O₂, T e concentrazione dell'acido influiscono meno [24]
- HCl confrontato con altri agenti di lisciviazione ha dato i risultati migliori in termini di resa di Li e Co, con efficienza del 99% quando le condizioni sono: HCl 4M, T 80°C e tempo di reazione 1h [25]

Per quanto concerne gli acidi organici, si riportano due esempi di applicazione:

- Acido ossalico può essere usato come agente lisciviante e precipitante insieme in un processo eco-friendly che vede la combinazione della pirolisi sottovuoto (P inferiore a 1.0 kPa) con la lisciviazione/precipitazione con ossalato del materiale catodico; il Co viene recuperato dalla dissoluzione del LiCoO₂ direttamente come ossalato, condizioni di reazione: ossalato 1M, T 80°C, rapporto S/L 50g/L, tempo di reazione 120 min. L'efficienza di recupero del Co è del 98%, in questo modo si ottiene pure la separazione dal Li [26]
- Acido citrico può essere usato in combinazione con H₂O₂ per il recupero di Li e Co come citrati; la procedura prevede una preliminare separazione delle particelle metalliche, seguita da attacco acido; le condizioni migliori che portano al recupero del 90% di Co e 100% di Li, sono: 1.25 M acido citrico, 1.0 vol% H₂O₂, rapporto S/L 20 g/L, agitazione a 300 rpm, T 90°C e tempo di reazione 30 min [27].

2.7 Recupero e purificazione dei materiali catodici

L'ultimo step del processo di recupero prevede la separazione finale e purificazione dei metalli di interesse; tra le tecniche più utilizzate si possono annoverare: estrazione con solvente (Cyanex 272, PC-88A, Ionquest 801, Acorga M5640, DEHPA), precipitazione selettiva (ossalato, carbonato), electrowinning, cristallizzazione e calcinazione, ed eventuali loro combinazioni.

Per quanto riguarda l'estrazione con solvente, in fig. 8 è mostrato un esempio di applicazione di estrazione liquido-liquido su materiale catodico [21], con Cyanex 272 che viene condotta in due step: la prima a pH 2.5-3.0 per rimuovere l'Al, la seconda a pH 4.5 per rimuovere il Co, lasciando quindi il Li in soluzione, e quindi separando i due metalli. Processi di questo tipo hanno il vantaggio di condizioni operative relativamente semplici, bassi consumi energetici, e grande efficacia di separazione per cui si possono ottenere grosse rese di recupero per metalli quali Li, Co, Ni and Cu, ad elevato grado di purezza. Lo svantaggio principale è quello economico, in quanto gli estraenti sono molto costosi e ciò può rendere il costo del trattamento a livello industriale proibitivo; è importante quindi scegliere estraenti economici e a basso impatto ambientale.

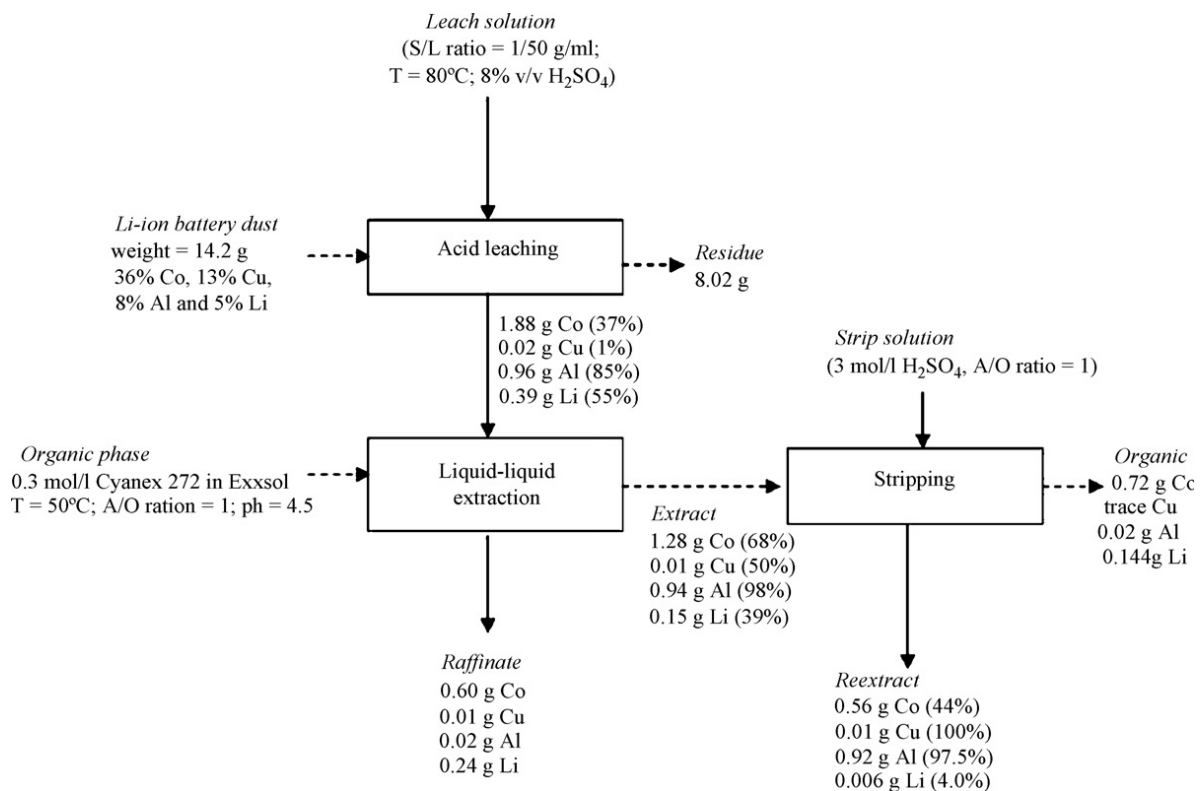


Fig.8- Applicazione illustrativa dell'estrazione con solvente alle batterie ioni Li

La precipitazione selettiva nel trattamento di LIBs esausti consiste nell'usare un agente precipitante per il recupero di metalli ad elevato valore aggiunto quali il Co; un esempio di applicazione [28] è mostrato in fig. 9, dove a seguire il trattamento meccanico preliminare e quindi solubilizzazione del binder tramite NMP a caldo (vedi para. 2.3), per la separazione del materiale catodico ($\text{LiCoO}_2 + \text{C}$), lo stesso viene disciolto in HCl 4M a caldo e quindi il Co viene recuperato per filtrazione come idrossido $\text{Co}(\text{OH})_2$ per aggiunta di una soluzione 4M di NaOH, lo stesso verrà poi riciclato come materiale attivo; tale precipitazione comincia a valori di pH pari a 6 e può considerarsi completa a pH 8; da notare come l'ammoniaca, che forma un tampone a pH 9 e quindi sarebbe reattivo ideale, non può essere usata poiché forma complessi insolubili con il Co; a livello industriale comunque, questo processo può essere controllato usando un adeguato

senso on-line di pH. Il processo descritto, in generale, se confrontato con l'estrazione con solvente prevede operazioni più semplici ed elevate rese e purezza dei metalli ottenuti, se usato come step finale di purificazione; è ovviamente fondamentale la scelta dei reattivi precipitanti più appropriati.

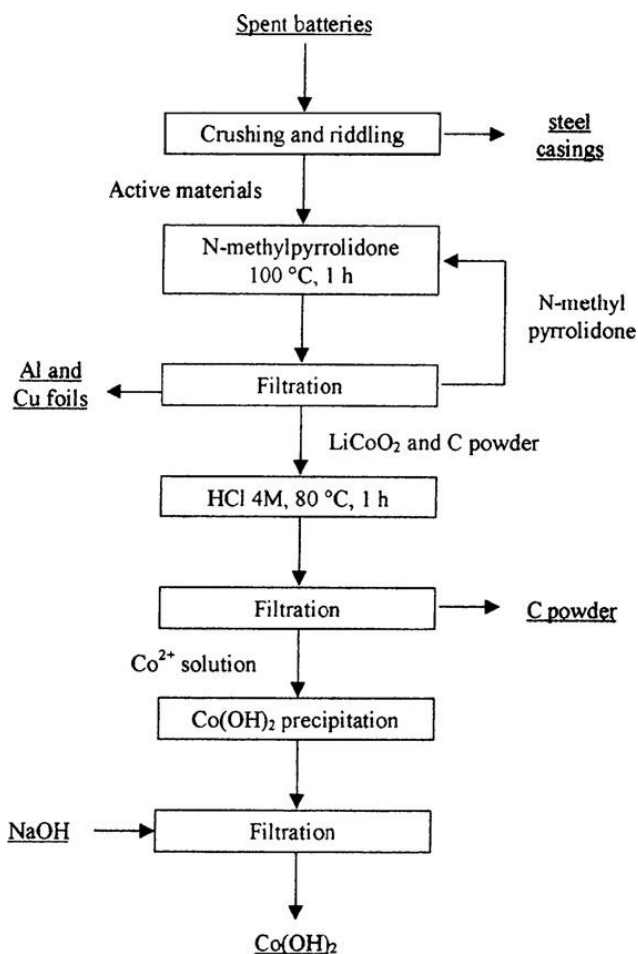


Fig.9- Flow-sheet di un processo di recupero di Co con precipitazione selettiva

Di seguito viene mostrato (fig. 10) un esempio di processo combinato di idrometallurgia su batterie Li-Co [29] che dopo un pretrattamento di tipo manuale, vede uno step di leaching acido (HCl 4M, 80 °C, rapporto S:L 1:10, tempo di reazione 1 h), e quindi dopo aver allontanato il residuo solido tramite filtrazione, segue separazione del Co dal Li per estrazione con solvente in singolo stadio, usando PC-88 A in kerosene a pH 6.7, tempo di contatto 30 min., e T ambiente; il Co così recuperato ha una purezza pari al 99.99% ed è possibile migliorarla; infine il Li viene recuperato per precipitazione, aggiungendo una soluzione satura di sodio carbonato al raffinato proveniente dallo step di estrazione, il tutto a T prossima a 100°C; si recupera così circa l'80% di Li, il precipitato mostra elevata purezza, il suo contenuto di Co è inferiore allo 0.07%.

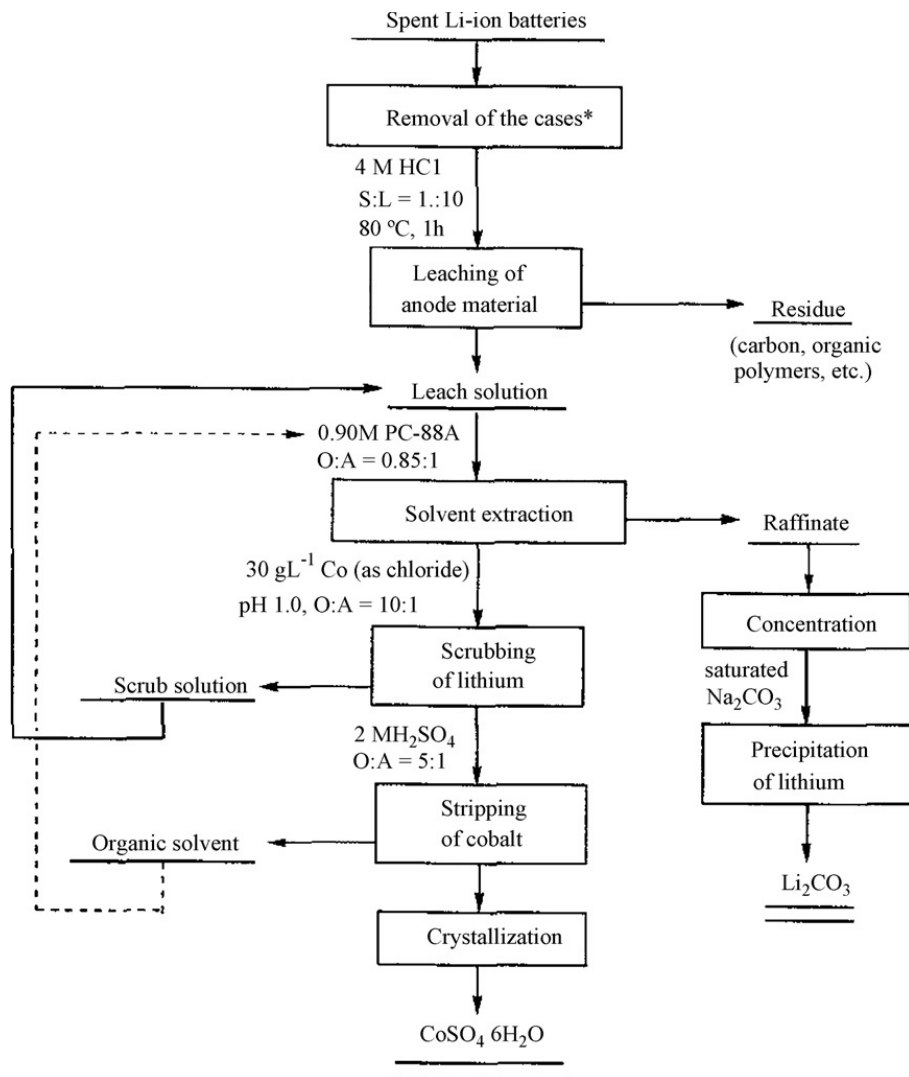


Fig.10- Flow-sheet del processo idrometallurgico combinato per il recupero di Li e Co (la linea tratteggiata indica che la fase organica viene riciclata per il suo riutilizzo).

(*) l'involucro prevede due strati: esterno in plastica, interno in metallo

Un altro esempio di processo combinato [30] che prevede uno step di precipitazione è riportato in fig. 11; la sua particolarità è che può trattare materiale eterogeneo e dunque LIBs di vario tipo. Il primo step, dopo pretrattamento meccanico, vede la dissoluzione selettiva con HNO_3 2M per 2h, che lascia nel filtrato il Li e Mn; i due metalli vengono separati tramite precipitazione selettiva dell'idrossido di Mn a pH 10 con NaOH. Il residuo solido del primo step che consiste di Fe, Co, Ni e tracce di Mn viene trattato in muffola a 500°C per 2h per eliminare il C e tracce di composti organici; la lega ottenuta può essere sfruttata per utilizzi metallurgici vari; è possibile anche considerare la termovalorizzazione recuperando i gas di combustione nello step di calcinazione. Questo metodo che coinvolge apparecchiature non complesse, può essere sfruttato a livello industriale per produzione commerciale, poiché è sicuro ed economico e permette di recuperare il massimo dai LIBs esausti.

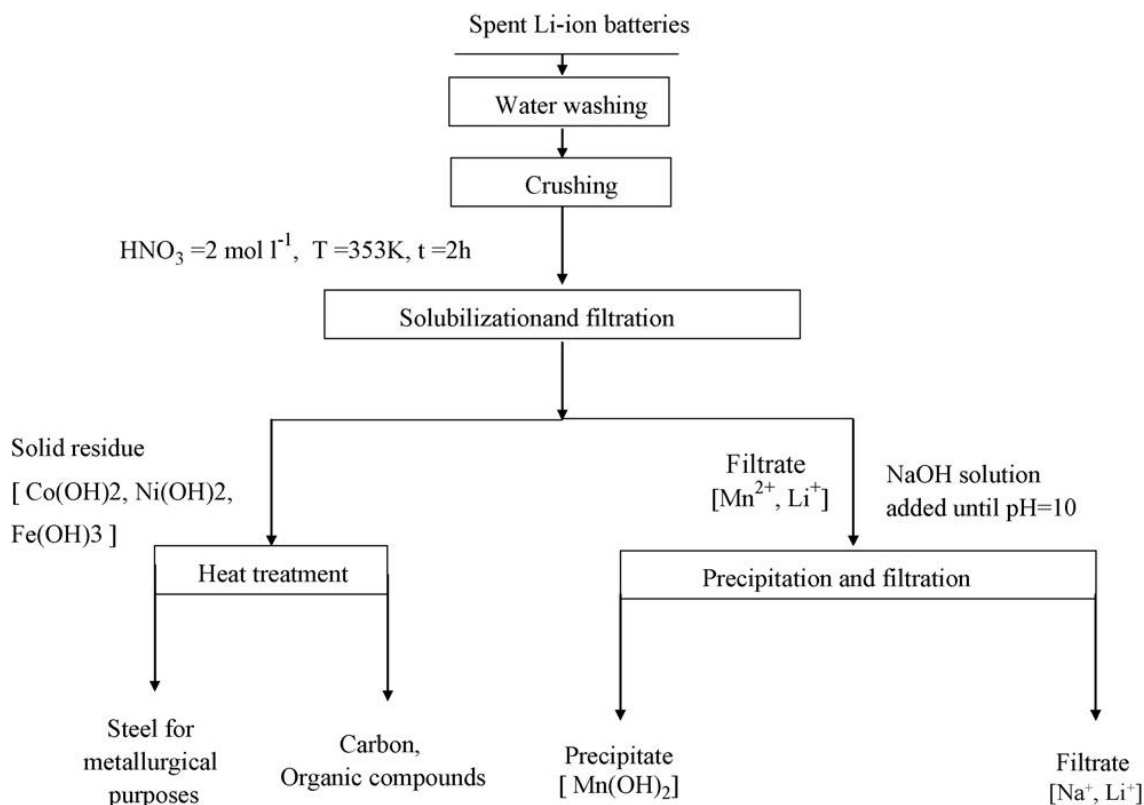


Fig.11- Flow-sheet del processo di recupero totale di materiali da LIBs esausti

Riguardo ai metodi elettrochimici di recupero e purificazione, la loro applicazione è dedicata soprattutto al recupero del Co, come è possibile verificare in questi due esempi presenti in letteratura:

- elettrodeposizione del Co tramite voltammetria lineare (linear sweep voltammetry) su elettrodo di Ti sottoforma di idrossido, dopo solubilizzazione del materiale catodico in HNO_3 a caldo; un opportuno trattamento termico porta alla formazione dell'ossido di Co [22];
- electrowinning (estrazione per via elettrolitica) del Co nelle condizioni: densità di corrente 235A/m^2 , 90°C , pH 2-3, recupero pari al 93%; la deposizione si conduce dopo leaching acido con H_2SO_4 10M a 70°C [31].

I processi di recupero elettrochimico hanno numerosi vantaggi rispetto ai precedenti, la purezza dei metalli ottenuti è molto elevata visto che non vi è aggiunta di alcun reagente in soluzione, il problema è il consumo elevato di elettricità che è necessario per l'elettrodeposizione.

2.8 Rigenerazione e ri-sintesi del materiale catodico

Al momento poichè il target principale del recupero dei LIBs esausti è concentrato sul Co, anche per quanto concerne la rigenerazione si punta principalmente sulla separazione e renovation dell'ossido di Li e Co che viene in questo caso recuperato in forma utile per il suo utilizzo come materiale catodico, il che permette di risparmiare numerosi step di separazione e purificazione, come si è visto in alcuni esempi riportati sopra.

Lo stesso processo è possibile anche per batterie al Li alternative, quali le LiFePO_4 per le quali si riportano due esempi in letteratura di rigenerazione e sintesi del materiale catodico:

- brevetto cinese che descrive un metodo di rigenerazione riparativa del materiale attivo, tramite una serie di step: ball milling del LiFePO_4 esausto per 10-20 h al fine di ottenere particelle di dimensioni minori di 5 micron, essiccamento per 8-12h a $100\text{-}110^\circ\text{C}$ per ripristinare l'elettroconducibilità e capacità specifica del materiale; infine il materiale viene calcinato per 1-3h a $300\text{-}400^\circ\text{C}$ in atmosfera inerte e quindi per 5-7h a $550\text{-}650^\circ\text{C}$. Il materiale ottenuto, usato in una nuova batteria ha mostrato buone performance di capacità e durata [32].

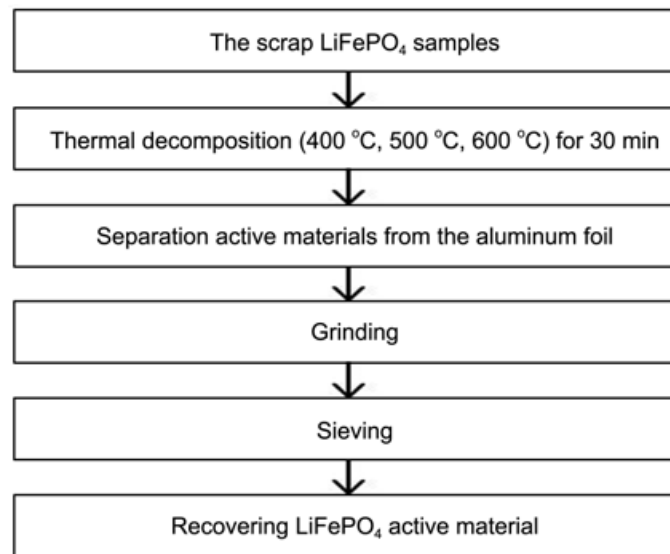


Fig.12- Flow diagram del processo di recupero di material catodico LiFePO

- processo termico per il recupero del materiale catodico (fig. 10); il materiale esausto viene inizialmente trattato termicamente a differenti T (400 °C, 500 °C, 600 °C) per 30 min. in atmosfera inerte e quindi lasciato raffreddare per consentire il distacco dal foglio di Al; quindi allo scopo di allontanare l'Al in polvere residuo, il materiale viene macinato e setacciato; il materiale è così pronto per la sintesi di nuovo materiale catodico che, sottoposto a riuso, ha mostrato buone performances di capacità e durata [33].

3 Conclusioni

Lo studio della letteratura al momento presente sul recupero da batterie al Li esauste, oltre a rinnovare la necessità dello sviluppo di processi utili sia per mitigare l'impatto sulle risorse che quello ambientale, porta alle seguenti considerazioni:

- la maggior parte degli studi sviluppati riguardano processi idrometallurgici in scala laboratorio; inoltre tali studi si focalizzano maggiormente su riciclo e recupero dei metalli preziosi/critici, piuttosto che sul riuso e smontaggio/disassemblaggio delle batterie;
- sulla base della struttura e dei componenti della batteria, il processo di recupero generalmente prevede 3 step:
 - o 1. pretrattamento manuale/meccanico,
 - o 2. trattamento secondario per separare il materiale attivo dai supporti degli elettrodi (principalmente leaching acido),
 - o 3. recupero e purificazione, generalmente realizzato come processo;
- i processi studiati sono generalmente molto complessi, lunghi e poco economici, quindi poco adatti per il loro scale-up a livello industriale;
- il rapido sviluppo delle batterie al Li verso nuovi materiali alternativi al Co, che ha anche numerosi svantaggi (elevato costo, disponibilità limitata del Co (materiale critico), tossicità), pongono continuamente nuovi problemi e cambiano la direzione del lavoro di ricerca; la tendenza futura vede un'attenzione maggiore verso tutti i costituenti la batteria, non solo i metalli preziosi/critici; di questi dovrà occuparsi la ricerca sia per il loro smaltimento sicuro, che eventuale loro recupero.

4 Riferimenti bibliografici

1. <http://marketresearch.com/David-Company-v3832/Lithium-Ion-Batteries-Outlook-Alternative-6842261/>
2. Zeng, X., Li, J., Singh, N. "Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review" , *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, (2014), 44, 10, 1129-1165
3. Tarascon, J-M., Armand, M. "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature* (2001). 414, 359-367
4. Settini L., "Studio di materiali elettrodi ed elettrolitici per sistemi elettrochimici ad alta densità di energia" Dottorato di ricerca in scienza dei materiali, Università La Sapienza, Roma, Relatore: Prof. Bruno Scrosati
5. A. Yamada, S. C. Chung, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (8) (2001) A960-A967
6. A. Yamada, M. Hosoya, S. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K. Liu, Y. Nishi, *Journal of Power Sources* 119-121 (2003) 232-238
7. S. Franger, C. Bourbon and F. Le Cras *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (7) (2004) A1024-A1027
8. F. Croce, A. D'Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, and B. Scrosati *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (3) (2002) A47-A50
9. N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001) 503-507
10. Y. Hu, M. M. Doeff, R. Kostecky and R. Finones *Journal of The Electrochemical Society* 151 (8) (2004) A1279-A1285
11. S. Y. Chung, J. T. Blocking, and Y. M. Chiang, *Nat. Mater.* 1 (2002) 123
12. http://ec.europa.eu/environment/ecoap/about-eco-innovation/good-practices/france/504_it.htm
13. Dorella, G., Mansur M. B. (2007) "A study of the separation of Co from spent LIB residues", *Journal of Power Sources* 170,210-215
14. Zhu S., He W., Li G., Zhou X., Huang J., Zhang X., "Recovering copper from spent lithium ion battery by a mechanical separation process", (2011). *CORD Conference proceedings* 1008-1012
15. Shin, S.M., Kim, N.H., Sohn, J.S., Yang, D.H., Kim, Y.M., "Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes", (2005), *Hydrometallurgy* 79, 172-181.
16. Sun L., Qiu K., (2011) Vacuum, pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from LIBs. *Journal of Hazardous Materials* 194, 378-384
17. Kim D., Sohn J., Lee C., Lee J., Han K., Lee Y. "Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium rechargeable batteries", (2004), *Journal of Power Sources* 132, 145-149
18. Li I., Longyu Z., Xiaoxiao Z., Jun L., Renjie C., Feng W., Khalil A."Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process", (2014), *Journal of Power Sources* 262, 380-385
19. Lee C., Rhee K., "Preparation of LiCoO₂ from spent lithium ion batteries", (2002), *Journal of Power Sources* 109. 17-21
20. Li I., Chen R., Sun F., Wu F., Liu J., "Preparation of LiCoO₂ films from spent lithium ion batteries by a combined recycling process", (2011) *Hydrometallurgy* 108, 220-225
21. Lu X., Lei L., Yu X., Han J., "A separate method for components of spent Li-ion battery", (2007). *Battery Bimonthly* 37, 79-80
22. Xu J., H.R. Thomas, Rob W. Francis , Ken R. Lum, Jingwei Wang , Bo Liang. "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries", *Journal of Power Sources* 177 (2008) 512-527
23. Myoung J., Jung Y., Lee J., Tak Y., "Cobalt oxide preparation from waste LiCoO₂ by electrochemical-hydrothermal method", (2002), *Journal of Power Sources* 112 639-643
24. Ferreira D., Prados L., Majuste D., Mansur M. "Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries", (2009) *Journal of Power Sources* 187, 238-246

25. Zhang P., Yokoyama T., Itabashi O., Suzuki T., Inoue K., “Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries”, (1998) *Hydrometallurgy* 47, 259-271
26. Sun L., Qiu K., “Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries”, (2012) *Waste Management* 32, 1575-1582
27. Li L., Ge J., Wu F., Chen R., Wu B., “Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant”, (2010) *Journal of Hazardous Materials* 176, 288-293
28. M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati, “A laboratory-scale lithium battery recycling process”, *J. Power Sources* 92 (2001) 65–69.
29. Zhang P., T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, K. Inoue, “Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent secondary lithium ion batteries”, *Hydrometallurgy* 47 (1998) 259–271.
30. S. Castillo, F. Ansart, C. Laberty-Robert, J. Portal, “Advances in the recovering of spent lithium battery compounds”, *J. Power Sources* 112 (2002) 247–254.
31. Shen Y., *Chinese Nonferr. Metals* 54 (2002) 69–71 (in Chinese).
32. Wang W. “A repairing and regeneration of cathode material from non-active lithium iron phosphate battery”, (2009). Chinese patent no. CN 101,582,526 A
33. Hyung Sun Kim, Eun Jung Shin, “Re-synthesis and Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Cathode”, *Bull. Korean Chem. Soc.* (2013), Vol. 34, 851-855

5 Abbreviazioni ed acronimi

LIBs	Lithium Ion batteries
HEV	Hybrid electric vehicles
PHEV	Plug-in electric vehicles
NMP	N-metil-2-pirrolidone
PP	polipropilene
PE	polietilene
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma mass spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical emission spectroscopy
PVDF	Polivinilidene fluoruro
LiFePO	Batterie litio ferro fosfato
LTMO	Layered transition metal oxides