

Per l' Insegnante

Miniere Urbane: il riciclo di Batterie agli Ioni di Litio Esaurite per l'estrazione di Materie Prime Critiche

Modulo 1

Degradazione del materiale catodico LiCoO_2 da Batterie agli Ioni di Litio esaurite per il recupero di Li e Co

Introduzione

Una delle principali sfide del presente e del prossimo futuro è la produzione e lo stoccaggio di energia. I dispositivi di accumulo di energia che consentono l'accumulo di energia sono quindi i componenti chiave che oggi consentono la produzione di molti dispositivi portatili, elettrodomestici, e che stanno promuovendo lo sfruttamento delle energie rinnovabili pulite e la diffusione dei veicoli elettrici. Le batterie ricaricabili agli ioni di litio (LIB) sono le più utilizzate per la loro leggerezza, alta densità energetica, scalabilità, durata, numero di cicli di lavoro.

La loro ampia diffusione pone problemi di gestione e reperibilità delle materie prime presenti nel catodo come Litio (Li), Cobalto (Co), Nichel (Ni), Manganese (Mn) non sempre abbondanti, facilmente reperibili ed economici. Una strategia per la fornitura di tali materie prime è il cosiddetto approccio "miniere urbane", ovvero il recupero di materie prime dai rifiuti urbani. Per il caso specifico delle LIB, il riciclo delle batterie esaurite consente di affrontare contemporaneamente due problemi: la corretta gestione di questa tipologia di rifiuti, evitando lo smaltimento in discarica, e il recupero di materie prime preziose.

Uno dei metodi più utilizzati, studiato negli ultimi anni, è il processo idrometallurgico che prevede l'uso di un acido inorganico (acido cloridrico (HCl), acido solforico (H_2SO_4) e/o acido nitrico (HNO_3)) per dissolvere le materie prime solide. La soluzione così ottenuta contiene gli elementi di interesse; attraverso estrazioni e/o fasi di precipitazione selettiva i singoli elementi possono essere recuperati, pronti per essere riutilizzati. Il problema dell'utilizzo di acidi inorganici è la produzione di inquinamento secondario, come l'emissione di gas tossici (Cl_2 , SO_x e NO_x) e le soluzioni acide di scarto, e l'enorme quantità di acque reflue. Per questo motivo, negli ultimi anni, sono apparsi numerosi studi in letteratura che propongono alternative agli acidi inorganici. Molti studi hanno dimostrato che l'uso di acidi organici (come l'acido citrico, ascorbico e ossalico) è fattibile e sostenibile. Infatti, si possono ottenere rese di dissoluzione elevate in condizioni blande, gli acidi considerati sono economici e biodegradabili, non si generano rifiuti tossici.









Questa esperienza di laboratorio è incentrata sul confronto dei risultati della dissoluzione di LiCoO_2 , il materiale catodico più comune, utilizzando acidi inorganici e organici. Gli obiettivi principali sono il recupero di Li e Co attraverso fasi di precipitazione e spingere gli studenti a pensare fuori dagli schemi, considerando non solo le rese chimiche ma confrontando anche altri fattori rilevanti come la sicurezza delle procedure, i costi, la sostenibilità, il tipo di rifiuti prodotti e la procedura di smaltimento dopo la procedura di laboratorio, nell'ottica dell'economia circolare.

Per l' Insegnante

Miniere Urbane: il riciclo di Batterie agli Ioni di Litio Esaurite per l'estrazione di Materie Prime Critiche

Occorrente



Reagents	Formula	
Ossido di Litio-Cobalto	LiCoO_2	
Acido Citrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	
Acido Tartarico	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	
Acido Succinico	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	
Perossido di Idrogeno	H_2O_2	
Acido Nitrico	HNO_3	
Acido Ossalico	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	
Carbonato di Sodio	Na_2CO_3	

Lista dei materiali/strumenti

- Occhiali di protezione e guanti monouso,
- Ossido di Litio-Cobalto (LCO) in polvere 98%, cas. 12190-79-3,
- 1 spatola
- 2 siringhe (5mL),
- 5 becker (100mL),
- 4 agitatori magnetici,
- 1 piastra,
- 1 pallone a fondo rotondo con due colli (50 o 100mL),
- 1 bagno d'olio
- 1 Condensatore Allihn (refrigerante a bolle),
- 2 tubi di gomma
- 1 imbuto
- Carta da filtro

Per l' Insegnante

Miniére Urbane: il riciclo di Batterie agli Ioni di Litio Esaurite per l'estrazione di Materie Prime Critiche

Lista delle sostanze chimiche

- Acido citrico in polvere, Sigma-Aldrich, CAS 77-92-9
- Acido ossalico in polvere, Sigma-Aldrich, CAS 144-62-7
- Acido tartarico in polvere, Sigma-Aldrich, CAS 87-69-4
- Acido succinico in polvere, Sigma-Aldrich, CAS 110-15-6
- Soluzione acquosa di acido nitrico 65%, Sigma-Aldrich, CAS 7697-37-2
- Ossido di litio-cobalto in polvere 97%, Alfa Aesar, CAS 12190-79-3

Procedura di Laboratorio

1. Preparazione delle soluzioni di acidi organici

- <<Per questa parte è necessario 1 spatola, 4 becker (100mL), acido citrico, acido ossalico, acido tartarico, acido succinico, 4 agitatori magnetici, 1 piastra.>>
Pesare l'acido organico in un becker utilizzando una bilancia; aggiungere **20mL di acqua distillata**; inserire un agitatore magnetico nel becker e porlo su una piastra magnetica in modo da sciogliere completamente l'acido organico. Nella tabella seguente sono riportate le concentrazioni delle soluzioni da ottenere ed il peso da prendere per ogni acido:

Acido Organico	Peso (g)	Volume H ₂ O (mL)	Molarità (mol/L)
Acido Citrico	4.8	20	1.25
Acido Ossalico	5.4	20	3
Acido Tartarico	6	20	2
Acido Succinico	3.5	20	1.5

2. Preparazione delle soluzioni di acidi inorganici

- **ATTENZIONE!!** L'acido nitrico è pericoloso: lavorare con l'acido sotto cappa e con attenzione.

Per l' Insegnante

Miniere Urbane: il riciclo di Batterie agli Ioni di Litio Esaurite per l'estrazione di Materie Prime Critiche

<< Per questa parte è necessario 1 spatola, 1 siringa lunga, 1 becker (100mL), acido nitrico (HNO_3), 1 agitatore magnetico, 1 piastra.>>

Prendere un becker e mettere **10mL di acqua distillata**; con una siringa lunga prendere **2mL di HNO_3 65%** e metterli nel becker (quando si lavora con un acido forte è importante **"non dare da bere all'acido"** questo per evitare schizzi causati dal calore sviluppato); aggiungere altri **10mL di acqua** (ora si può perché l'acido è diluito); mettere un agitatore magnetico nel becker e mescolare per qualche minuto. Nella tabella seguente sono riportati i volumi di acqua e di acido da prelevare e la concentrazione finale della soluzione:

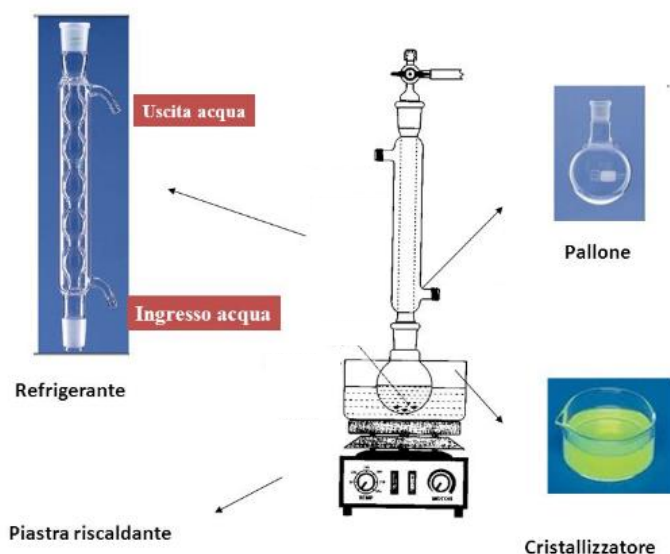
Acido Inorganico	Volume (mL)	Volume H_2O (mL)	Molarità (mol/L)
Acido Nitrico	2	20	1

3. Processo di Lisciviazione

- Preparazione del sistema di riscaldamento

<< Per questo esperimento la classe sarà divisa in 5 gruppi (1 per ogni acido). Ogni Gruppo avrà bisogno di: 1 pallone a fondo rotondo con due colli (50 o 100mL), 1 bagno d'olio, 1 condensatore Allihn (refrigerante a bolle), 2 tubi di gomma, 1 agitatore magnetico, 1 piastra, 1 spatola, 1 siringa (5mL), carta da filtro, 1 becker (100mL), 1 imbuto.>>

Nella figura si può vedere come montare il sistema di riscaldamento. È importante bloccare con una pinza il centro del condensatore ed il collo del pallone. Quando tutto è sistemato correttamente nell'acqua, controllare che il condensatore sia ok.



Per l' Insegnante

Miniére Urbane: il riciclo di Batterie agli Ioni di Litio Esaurite per l'estrazione di Materie Prime Critiche

Se non è possibile utilizzare questo sistema, è possibile sostituirlo con una Vial da 100 ml senza il sistema di condensazione.

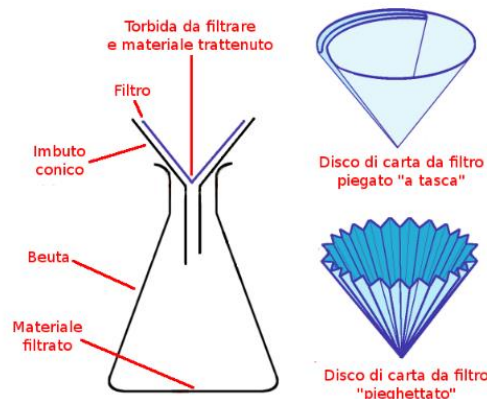
- Lisciviazione dell'ossido di litio metallico

Mettere la soluzione acida e l'agitatore magnetico nel pallone; impostare la temperatura del bagno d'olio a **75°C** e agitare (attendere 10 minuti per essere sicuri che la temperatura sia raggiunta e stabile); aggiungere **400mg di LCO** (l'Ossido di Litio-Cobalto utilizzato è di origine commerciale, **NON PROVARE AD APRIRE UNA BATTERIA SCARICA IN QUANTO PUÒ CAUSARE ESPLOSIONE E INCENDIO**) e con una siringa prelevare un volume di H₂O₂ 30% (il volume è riportato nella tabella seguente). Dopo **1h** arrestare la reazione togliendo il pallone dal bagno e farlo raffreddare naturalmente. Quando la soluzione è fredda, separare la fase solida utilizzando della carta da filtro e mettere la fase liquida in un becker. Recuperare l'eventuale solido non disciolto, asciugarlo e pesarlo. In questo modo è possibile calcolare le rese di dissoluzione come $[(P(\text{LCO iniziale}) - P(\text{LCO non reagito})) / P(\text{LCO iniziale})] * 100$.

Acido	Volume di H ₂ O ₂ 35% (mL)
Acido Citrico	1
Acido Ossalico	/
Acido Tartarico	3
Acido Succinico	3
Acido Nitrico	2

- Precipitazione del Cobalto

Ora si avrà una soluzione colorata, aggiungere **370 mg di acido ossalico** (rapporto equimolare) nella soluzione e agitare. Quando inizia a formarsi un precipitato, contare **15 minuti** e lasciare depositare smettendo di agitare. Usando della carta da filtro, separare la fase solida e mettere la fase liquida in un secondo becker (se non è possibile avere altri becker si può usare il pallone usato per la lisciviazione) per la precipitazione del litio. La fase solida così ottenuta è **[Co(II)(C₂O₄)]**.



Per l' Insegnante

Miniére Urbane: il riciclo di Batterie agli Ioni di Litio Esaurite per l'estrazione di Materie Prime Critiche

Pesare la polvere. Considerando la quantità di LCO pesata all'inizio è possibile calcolare la resa di recupero del Co.

- Precipitazione del Litio

*Ora, nella fase liquida rimanente aggiungere **780 mg di carbonato di sodio** (1 mol LCO: 1.8 mol Na_2CO_3) e agitare fino alla formazione di un precipitato bianco. Filtrare nello stesso modo di prima. La fase solida così ottenuta è Li_2CO_3 . Pesare la polvere. Considerando la quantità di LCO pesata all'inizio è possibile calcolare la resa di recupero del Li.*

Note di Sicurezza Aggiuntive (se necessario)



- Massima attenzione nell'uso dell'acido nitrico (HNO_3)
- Non toccare nulla senza indossare occhiali e guanti protettivi

Conclusioni

L'idea dell'esperienza proposta è quella di confrontare l'efficienza delle diverse soluzioni di degradazione, confrontandole nelle stesse condizioni sperimentali. Ciò consentirà un confronto diretto e spingerà lo studente a notare le somiglianze e le differenze nella velocità di dissoluzione, il colore delle soluzioni, l'eventuale presenza di solidi neri residui e/o di precipitato bianco. Un confronto quantitativo può essere fatto considerando le rese di degradazione, la resa di recupero di Co, e la resa di recupero di Li.

Durante la degradazione dell'LCO (tempo di attesa 1 ora) gli studenti verranno stimolati a ricercare informazioni sul costo aggiornato degli acidi che stanno utilizzando, sulla sicurezza e sul rischio associato alla loro manipolazione e smaltimento, ed infine sulle corrette modalità di smaltimento.

Gli studenti compileranno una tabella sinottica che conterrà le rese di degradazione, la resa di recupero di Co, la resa di recupero di Li, i costi degli acidi e le note sui rischi legati a manipolazione e smaltimento di questi ultimi. Verrà chiesto agli studenti di identificare il miglior agente di degradazione sulla base della valutazione complessiva di tutti questi parametri, motivando la loro scelta.

Per l' Insegnante

Miniere Urbane: il riciclo di Batterie agli Ioni di Litio Esaurite per l'estrazione di Materie Prime Critiche

Questa esperienza può essere svolta in gruppi in due modalità: a) ogni gruppo preparerà tutte le soluzioni e confronterà tutte le degradazioni; b) ogni gruppo preparerà una sola soluzione e ne evidenzierà pro e contro in una discussione finale con gli altri gruppi.

- 1. Perché è importante trovare nuovi agenti di degradazione per sostituire il tradizionale acido inorganico?**

Gli acidi inorganici potrebbero causare un notevole inquinamento secondario, come l'emissione di gas tossici (Cl_2 , SO_x e NO_x) e soluzioni acide di scarto. L'obiettivo degli ultimi anni è trovare nuove proposte per un processo di riciclaggio rispettoso dell'ambiente utilizzando acidi organici per sostituire quelli tipicamente utilizzati senza sacrificare l'efficienza della lisciviazione.

- 2. Qual è la fase solida presente al termine del processo di lisciviazione? E cosa significa la sua presenza?**

La fase solida è l'Ossido di Litio-Cobalto (LCO) che non reagisce con l'acido, ciò significa che l'acido è stato in grado di sciogliere completamente il catodo in determinate condizioni di tempo, temperatura e velocità.

- 3. Usare la formula $\% = \frac{\text{Massa Iniziale Co (g)} - \text{Massa Finale Co (g)}}{\text{Massa Iniziale Co (g)}} * 100$ per determinare la resa di recupero del cobalto dopo la precipitazione con acido ossalico, fare la stessa cosa per il Li. (PM $LiCoO_2=97.87g/mol$; PM $CoC_2O_4=146.95g/mol$; PM $Li_2CO_3=73.89g/mol$; PM $Co=58.93g/mol$; PM $Li=6.94g/mol$).**

- 4. Perché dobbiamo aggiungere H_2O_2 alla soluzione?**

Per consentire la dissoluzione dell'ossido di litio-cobalto occorre cambiare l'ossidazione del cobalto da 3+(III) a 2+(II) perché il $Co(II)$ è più stabile in fase liquida e quindi il passaggio dal solido al liquido è più facile e richiede meno energia. Il perossido di idrogeno viene utilizzato come agente riducente in grado di cedere un elettrone (carica -1) al cobalto.

- 5. Confronta le diverse soluzioni acide compilando la tabella seguente, discuti con i tuoi colleghi i pro ei contro dei diversi acidi**

Per l' Insegnante

Miniere Urbane: il riciclo di Batterie agli Ioni di Litio Esaurite per l'estrazione di Materie Prime Critiche

Acido	Resa di reazione	Resa di recupero del Co	Resa di recupero del Li	Costo dell'acido	Condizioni sicure di gestione	Condizioni di smaltimento