

Scheda dell' Insegnante



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

Indice

Introduzione Generale.....	2
Informazioni di Background Estese.....	2
Obiettivi Formativi.....	3
Competenze Chiave del Quadro Europeo.....	3
Obiettivi di Sviluppo Sostenibile delle Nazioni Unite.....	4
Contenuti - Principi Teorici.....	5
Procedura di Laboratorio/Attività.....	6
Percorso di Apprendimento.....	6
Valutazione.....	7
Descrizione della Scheda dello Studente.....	8
Fonti.....	8

Scheda dell' Insegnante

Introduzione Generale

Attualmente, le Batterie agli Ioni di Litio (LIB) costituiscono la gran parte dei sistemi di accumulo di energia su bassa e media scala. Questo è dovuto alle straordinarie proprietà di accumulo di energia e di densità di potenza garantite dalla massa e dalla dimensione del litio [1]. Le componenti fondamentali delle LIB sono: un elettrodo negativo, principalmente composto da grafite; un elettrolita costituito da un liquido organico in cui è dissolto un sale di litio; un elettrodo positivo composto da LiCoO_2 (LCO – ossido di litio-cobalto) o composti simili (in cui il cobalto Co è parzialmente sostituito dal nichel Ni e dal manganese Mn, generalmente detti NMC).

L'attività proposta è rivolta a studenti da 14 anni in su, i quali ricicleranno il materiale costituente l'elettrodo positivo di una batteria agli ioni di litio a partire da polveri commerciali al posto che dal materiale attivo. Questo poiché il materiale attivo è difficile da separare meccanicamente dalle altre componenti della batteria in condizioni di sicurezza. Gli studenti prepareranno e utilizzeranno soluzioni di acidi organici deboli o di acidi inorganici forti per dissolvere il materiale dell'elettrodo. Successivamente, gli ioni di litio e di cobalto verranno separati per precipitazione con diversi reagenti.

Parole Chiave:

Riciclo, Batterie, Rifiuti, Litio, Economia Circolare, Sostenibilità

Informazioni di Background Estese

Una Batteria agli Ioni di Litio (Lithium-Ion Batterie, LIB) è una cella elettrochimica secondaria (caratterizzata da una reazione che può essere invertita fornendo energia elettrica) costituita da tre componenti: due elettrodi in cui si verificano alternativamente ossidazione e riduzione e un conduttore di ioni chiamato elettrolita. Il circuito viene quindi chiuso collegando insieme i due elettrodi tramite un conduttore di elettroni (un cavo) collegato a una fonte di alimentazione (quindi per caricare la batteria) o ad un dispositivo che richiede energia. La prima definizione ufficiale di una batteria agli ioni di litio è quella proposta da Yoshino nel suo brevetto (1985) dove è definita come una *"batteria secondaria non acquosa che utilizza ossidi di metalli di transizione contenenti ioni di litio come LiCoO_2 come elettrodo positivo e materiali carboniosi come elettrodo negativo"* [2][3]. Le eccezionali proprietà del litio (basso potenziale di riduzione standard, basso peso atomico e dimensioni ridotte) rendono le LIB difficili da sostituire con tecnologie simili che non includono gli ioni di litio. Inoltre, l'uso del cobalto, che è tossico e raro, rende il solo concetto di smaltimento delle LIB un problema ambientale. Con l'aggiunta delle auto elettriche ai dispositivi

Scheda dell' Insegnante

dependenti dalle LIB, la produzione di rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE), di cui fanno parte le LIB, dovrebbe crescere fino a valori di circa 45 milioni di tonnellate all'anno [4]. Per tutti i motivi sopra esposti, l'inserimento delle LIB nei processi di riciclo è da considerare un passo obbligatorio nel percorso verso un futuro più green e sostenibile. A causa della presenza di metalli strategici come il cobalto (5-20% in peso) e il litio (5-7% in peso), le LIB esaurite possono, infatti, essere viste come preziose fonti di molte delle sostanze chimiche necessarie per produrre nuove batterie agli ioni di litio [5].

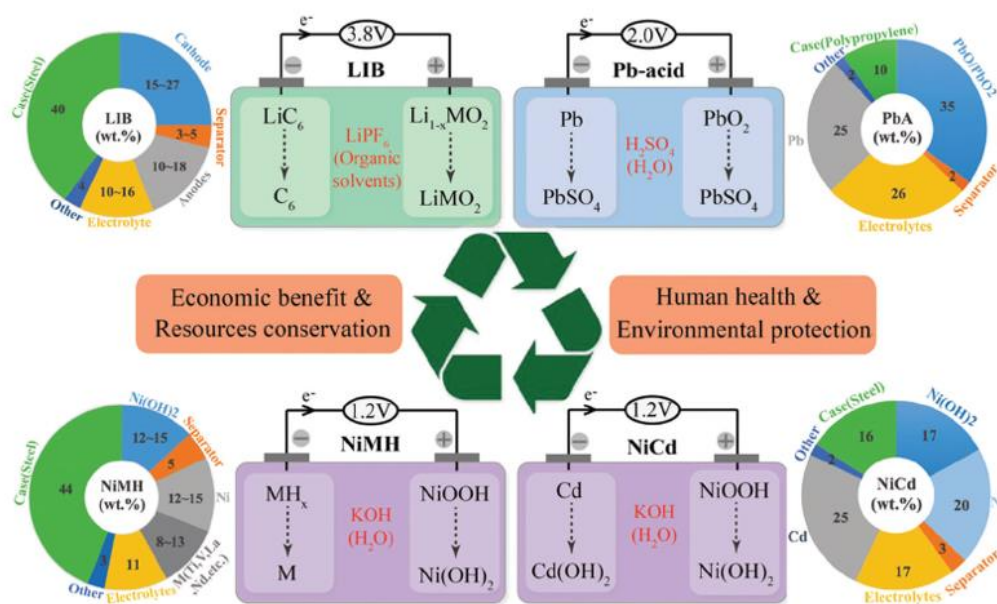


Figura 1: Struttura e composizione dei quattro tipi principali di batterie riciclabili.

Obiettivi Formativi

Entro la fine della lezione gli studenti saranno in grado di:

- Utilizzare una parte della vetreria convenzionale presente nei laboratori chimici (beute, pipette, ecc.)
- Applicare i metodi e verificarne l'efficienza attraverso sistemi
- Essere critici nella valutazione dei risultati di laboratorio

Competenze Chiave del Quadro Europeo

Competenze educative

S1. Capacità di comprendere e interpretare concetti, sensazioni, fatti o opinioni in forma orale e scritta.

S3. Capacità di interpretare il mondo e relazionarsi con gli altri.

Scheda dell' Insegnante










Competenze multilinguistiche
S7. Capacità di utilizzare un linguaggio tecnico adeguato al settore di lavoro.
Competenze matematiche e competenze in scienze, tecnologia e ingegneria
S5. Capacità di pensiero quantitativo.
S6. Capacità di estrarre informazioni qualitative da dati quantitativi.
S8. Capacità di progettare studi sperimentali e osservazionali e di analizzare i dati che ne derivano.
S9. Capacità di formulare complessi problemi di ottimizzazione e di decisione e di interpretare le soluzioni nei contesti originari dei problemi.
Competenze civili
S3. Capacità di lavorare in modo efficace e collaborare con altri membri del gruppo.
Consapevolezza culturale e competenza espressiva
S2. Creatività/innovazione

Obiettivi di Sviluppo Sostenibile delle Nazioni Unite








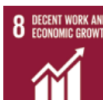



Gli Obiettivi di Sviluppo Sostenibile sono il modello per raggiungere un futuro migliore e più sostenibile per tutti. Affrontano le sfide globali che ci troviamo di fronte, comprese quelle legate alla povertà, alla disuguaglianza, al cambiamento climatico, al degrado ambientale, alla pace e alla giustizia.

Si prega di indicare quali obiettivi possono essere collegati a questa attività



		Enable access to basic services		Equal access to global expertise
		Safe medical devices		Sustainable urbanization
		Access to education		Responsible consumption and production
		Less hardship, more opportunities		Strengthen resilience, reduce disaster impact

Scheda dell' Insegnante

	 6 CLEAN WATER AND SANITATION Safe and affordable water		 14 LIFE BELOW WATER Reduce marine pollution
	 7 AFFORDABLE AND CLEAN ENERGY Energy – the golden thread		 15 LIFE ON LAND Sustainable use of terrestrial ecosystems
	 8 DECENT WORK AND ECONOMIC GROWTH Safety of workers and economic growth		 16 PEACE, JUSTICE AND STRONG INSTITUTIONS Promote peaceful and inclusive societies
	 9 INDUSTRY, INNOVATION AND INFRASTRUCTURE Resilient infrastructure and sustainable industrialization		 17 PARTNERSHIPS FOR THE GOALS Better access to technology and innovation

Contenuti - Principi Teorici

I processi di riciclo di una LIB iniziano tutti con alcuni pretrattamenti necessari per separare ogni componente della batteria stessa, quindi tali componenti vengono trattati per recuperare le principali sostanze chimiche in una forma che possa essere riutilizzata. Tali processi differiscono leggermente dalla scala di laboratorio a quella industriale (figura 2). In questo documento, verrà esplorato solo un percorso su scala di laboratorio: quello del processo idrometallurgico con lisciviazione acida [6], in quanto è quello proposto da eseguire per gli studenti in questo toolkit.

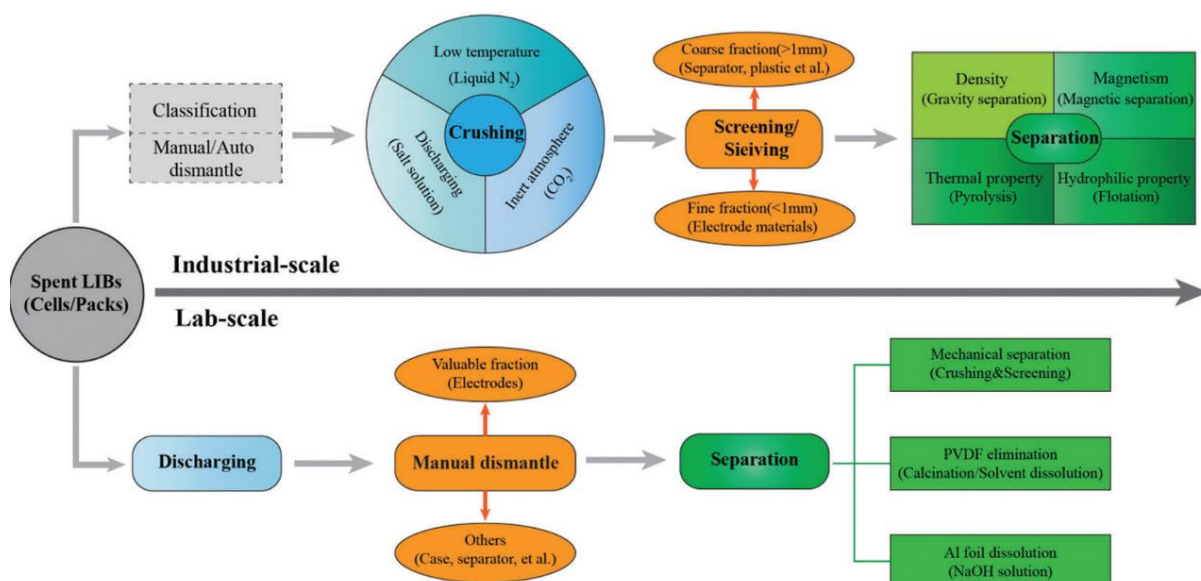
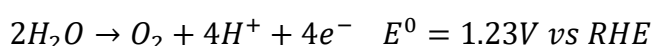


Figura 2: Processi di pretrattamento e tecnologie delle LIB dalle prospettive della scala industriale e di quella di laboratorio

Scheda dell' Insegnante

Generalmente il processo di riciclo inizia con la scarica della batteria in soluzione salina. Questo viene fatto per rimuovere l'energia residua che la batteria potrebbe trattenere. Se i potenziali dell'elettrodo positivo e negativo superano quelli a cui l'acqua si ossida e si riduce:



L'ossigeno e l'idrogeno si svilupperanno ai due poli elettrici della batteria, riducendo così l'energia ancora immagazzinata nel dispositivo [7]. Quindi, la batteria viene smontata manualmente utilizzando coltelli e seghetti e le componenti (custodia esterna, separatore, elettrodo positivo e negativo) vengono raccolti. Il materiale attivo sull'elettrodo positivo (LCO o NMC) viene poi separato dal foglio di alluminio su cui è depositato mediante frantumazione con mulini a lame (per scopi di laboratorio, è sufficiente un semplice mixer utilizzato in cucina). Questo passaggio consente una separazione grossolana del materiale attivo dall'alluminio, che è sufficiente per le fasi successive. Infine, il materiale attivo dell'elettrodo positivo viene trattato con soluzioni acide ad alta temperatura (generalmente da 80° a 150° C). Con questo processo, sia il litio che il cobalto (e anche nichel e manganese se presenti) rimangono disciolti in soluzione, permettendone la separazione (maggiori dettagli nella Scheda dello Studente 1). Sebbene più efficienti in termini di energia necessaria per completare il processo di lisciviazione, gli acidi inorganici tendono ad essere molto più pericolosi, sia per l'ambiente che per gli operatori che devono utilizzarli. Pertanto, sono preferibili acidi organici deboli (ad esempio acido citrico, acido ossalico). Questi infatti possono essere efficienti quanto quelli inorganici in termini di dissoluzione del materiale attivo a costo di un aumento del dispendio energetico (ovvero temperatura più elevata per tempi più lunghi) [6].

Procedura di Laboratorio/Attività

L'attività è composta da un modulo in cui gli studenti valuteranno uno dei percorsi più promettenti per riciclare il componente più critico della batteria agli ioni di litio scarica (il materiale catodico). Capiranno anche in che modo le diverse sostanze chimiche influiscono sul risultato del processo di lisciviazione.

Modulo 1 – Riciclo del Litio – Rifiuti di Batterie agli Ioni

Scheda dell' Insegnante

Percorso di Apprendimento

Step 1- Durata & Attività: 45 min – Gli insegnanti faranno una piccola introduzione con una presentazione PowerPoint (presente tra il materiale di supporto).

Step 2 – Durata & Attività: 1h – Gli studenti verranno divisi in due gruppi (preferibilmente di 3-4 studenti per gruppo) e inizierà la prima parte dell'esperienza, che consiste nel preparare le soluzioni acide, preparare la strumentazione e avviare il processo di lisciviazione.

Step 3 – Durata & Attività: 1h – Attendere il completamento del processo di lisciviazione.

Step 4 – Durata & Attività: 30 min – Gli studenti proseguiranno con la seconda parte dell'attività, che consiste nel filtrare e lavare il precipitato, che verrà poi essiccato.

Step 4 – Durata & Attività: 30 min – Gli studenti concluderanno la procedura pesando la polvere essiccata in modo da valutare la resa del processo di lisciviazione.

Step 5 – Durata & Attività: in seguito: gli studenti verranno invitati a studiare aspetti chimici e nuovi processi per il riciclaggio delle LIB.



Valutazione

- Perché è importante trovare nuovi solventi 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.
- 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.

Scheda dell' Insegnante

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 $\text{LiCoO}_2=97.87\text{g/mol}$; PM $\text{CoC}_2\text{O}_4=146.95\text{g/mol}$; PM $\text{Li}_2\text{CO}_3=73.89\text{g/mol}$; PM $\text{Co}=58.93\text{g/mol}$; PM $\text{Li}=6.94\text{g/mol}$).

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 e contro dei diversi acidi

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

Descrizione della Scheda dello Studente

La Scheda dello Studente associata a questo toolkit contiene la spiegazione dell'attività su misura per gli studenti.

Scheda dello Studente 1 - Riciclo del Litio – Rifiuti di Batterie agli Ioni

Scheda dell' Insegnante

Fonti

- [1] J.M. Tarascon, Is lithium the new gold?, *Nat. Chem.* 2 (2010) 510. doi.org/10.1038/nchem.680.
- [2] A. Yoshino, Secondary battery, US patent 4668595A, United States Pat. (1987) 9. doi/10.1021/acsnano.7b04646.
- [3] A. Yoshino, The birth of the lithium-ion battery, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 5798–5800. doi.org/10.1002/anie.201105006.
- [4] M. Roshanfar, R. Golmohammadzadeh, F. Rashchi, An environmentally friendly method for recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using gluconic and lactic acids, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 102794. doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.039.
- [5] R. Golmohammadzadeh, F. Faraji, F. Rashchi, Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review, *Resour. Conserv. Recycl.* 136 (2018) 418–435. doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024.
- [6] X. Zhang, L. Li, E. Fan, Q. Xue, Y. Bian, F. Wu, R. Chen, Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 7239–7302. doi.org/10.1039/c8cs00297e.
- [7] J. Li, G. Wang, Z. Xu, Generation and detection of metal ions and volatile organic compounds (VOCs) emissions from the pretreatment processes for recycling spent lithium-ion batteries, *Waste Manag.* 52 (2016) 221–227. doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.011.