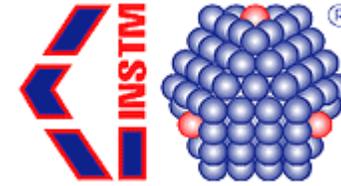




UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI BRESCIA



Sant'Anna
School of Advanced Studies – Pisa

Tech4Lib: Nuove tecnologie per il recupero delle batterie agli ioni di litio esauste basate sull'utilizzo delle microonde

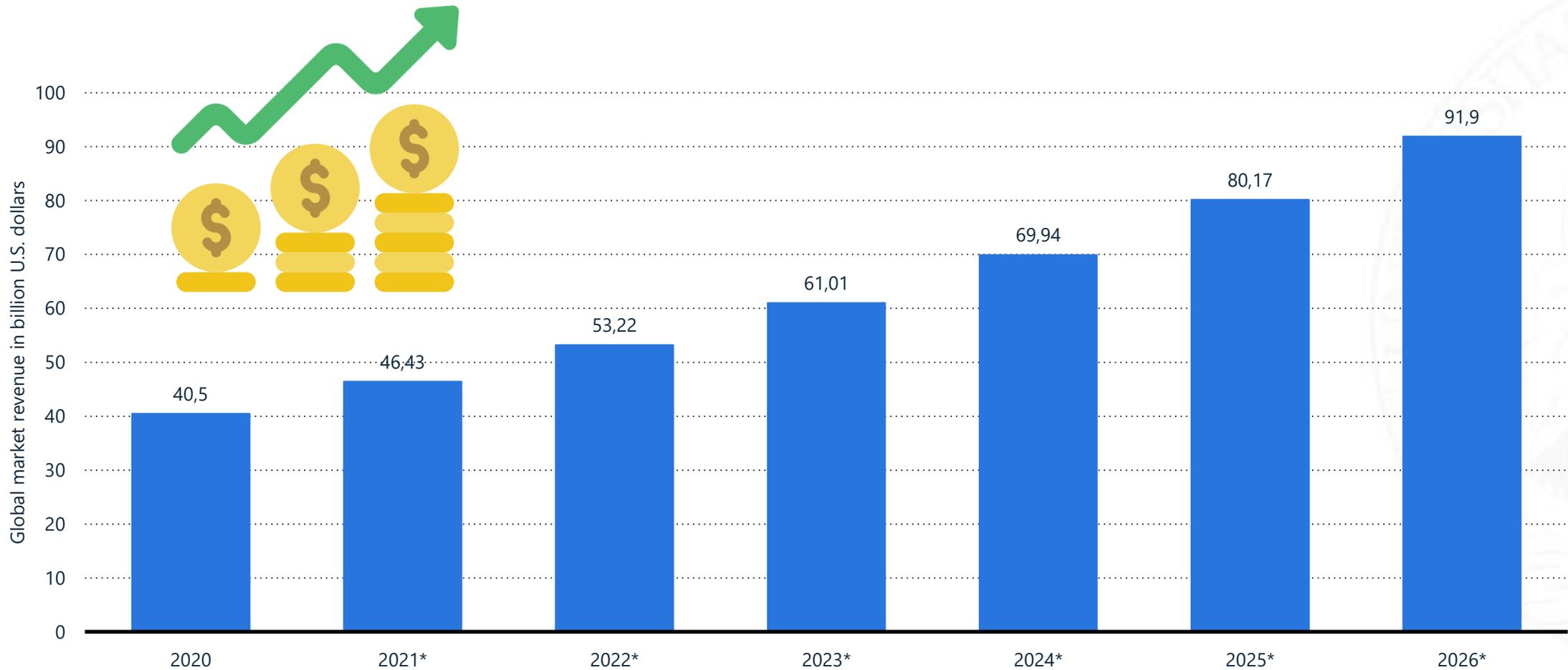
Alessandra Zanoletti, Antonella Cornelio, Matteo Scaglia, Elisa Galli, Ivano Alessandri, Elza Bontempi

alessandra.zanoletti@unibs.it

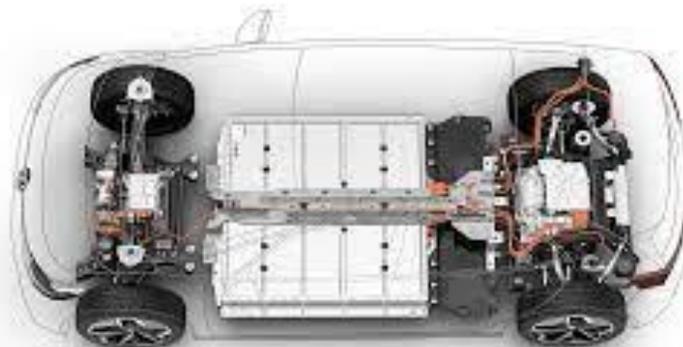
Economia Circolare: Innovazione e ricerca per un future sostenibile

19 ottobre 2023

Mercato globale LIBs 2020-2026



Urban mining: batterie auto elettriche



kg
400 kg
Peso campione

32%

Alluminio (126 kg)

*Foglio collettore catodo e
Imballaggio batteria*

18%

Grafite (71 kg)

Anodo

10%

Nichel (41 kg)

Composti di idrossido

9%

Elettrolita (37 kg)

Sostanza di trasporto

6%

Rame (22 kg)

Foglio collettore anodo

5%

Plastica (21 kg)

Usato in varie applicazioni

3%

Manganese (12 kg)

Catodo

2%

Cobalto (9 kg)

Catodo

2%

Elettronica (9 kg)

Sistema gestione batteria

2%

Litio (8 kg)

Catodo

1%

Acciaio (3 kg)

Imballaggio batterie

10%

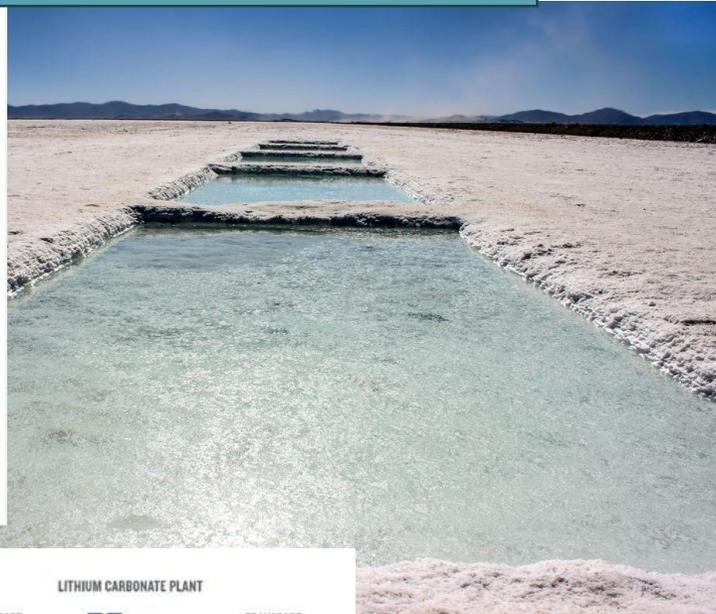
Residuo (41 kg)

Materiali catodici

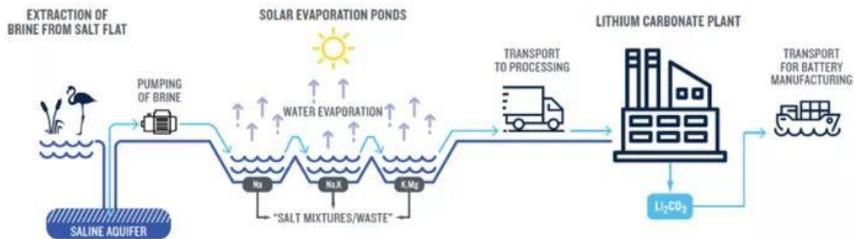
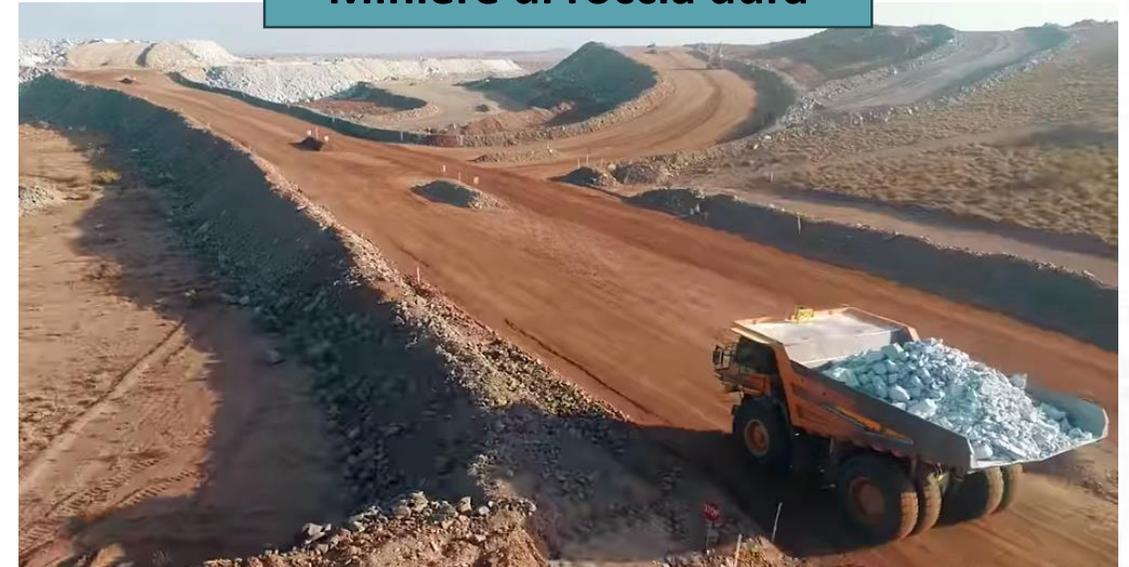
Estrazione Litio



Depositi di salamoia



Miniere di roccia dura



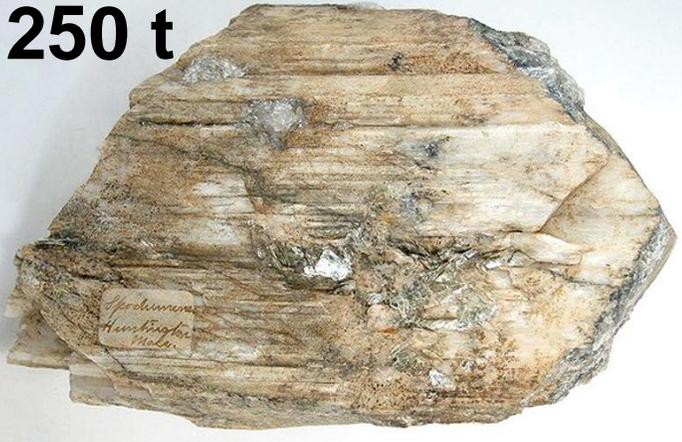
Minerali: **spodumene**, lepidolite, petalite, amblygonite, e eucryptite

— Alto consumo di acqua

— Processo complesso e ad alta intensità energetica

Estrazione Litio

250 t



256 batterie da EVs

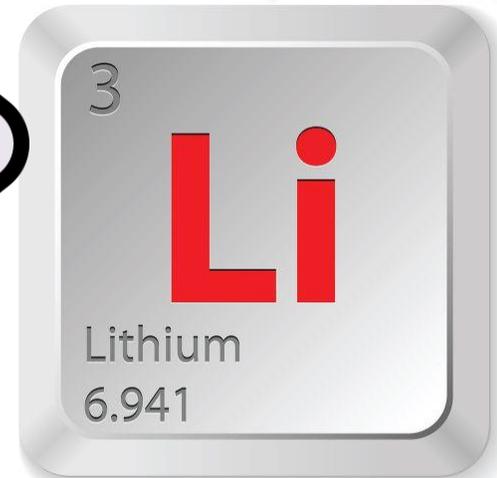


Considerando la crescita di EVs, le **riserve di Li** (~81Mt) che potrebbero durare alcuni secoli, dureranno solo **pochi decenni (40-50)**



750 t

1 t

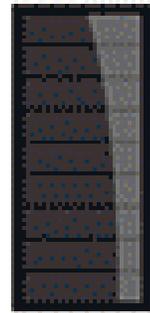
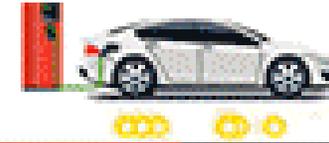


Struttura LIBs?

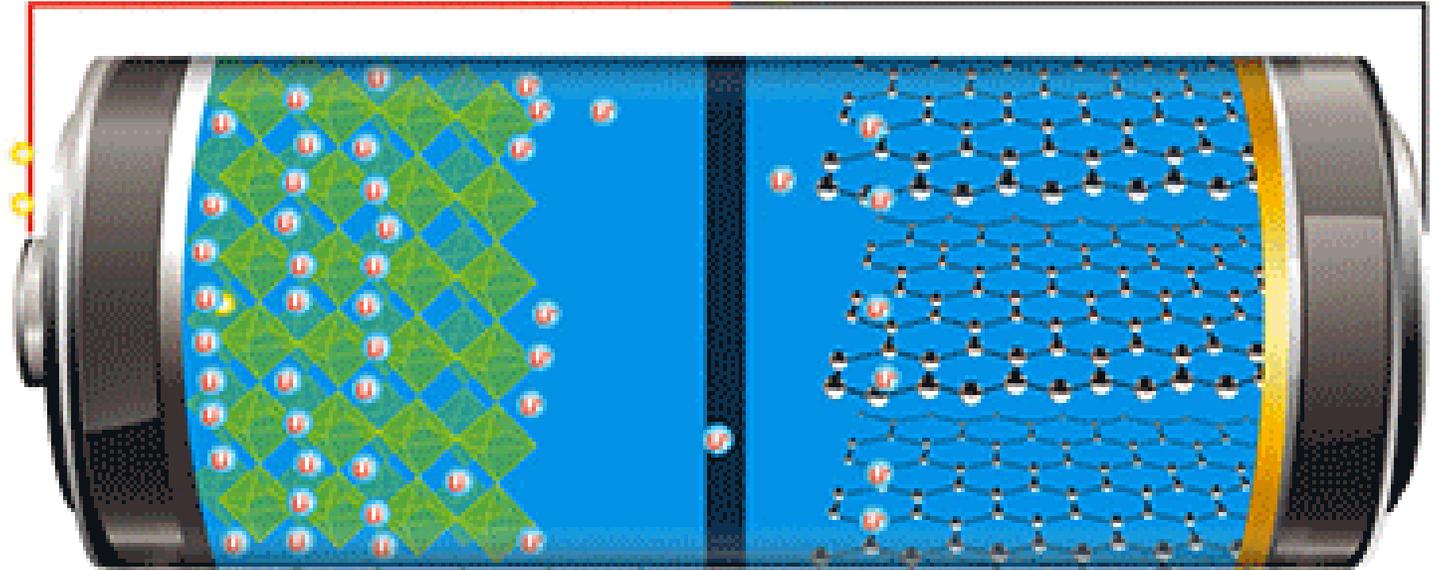


Materiali catodici provenienti dalle LIBs
commerciali più comunemente utilizzate

Charge



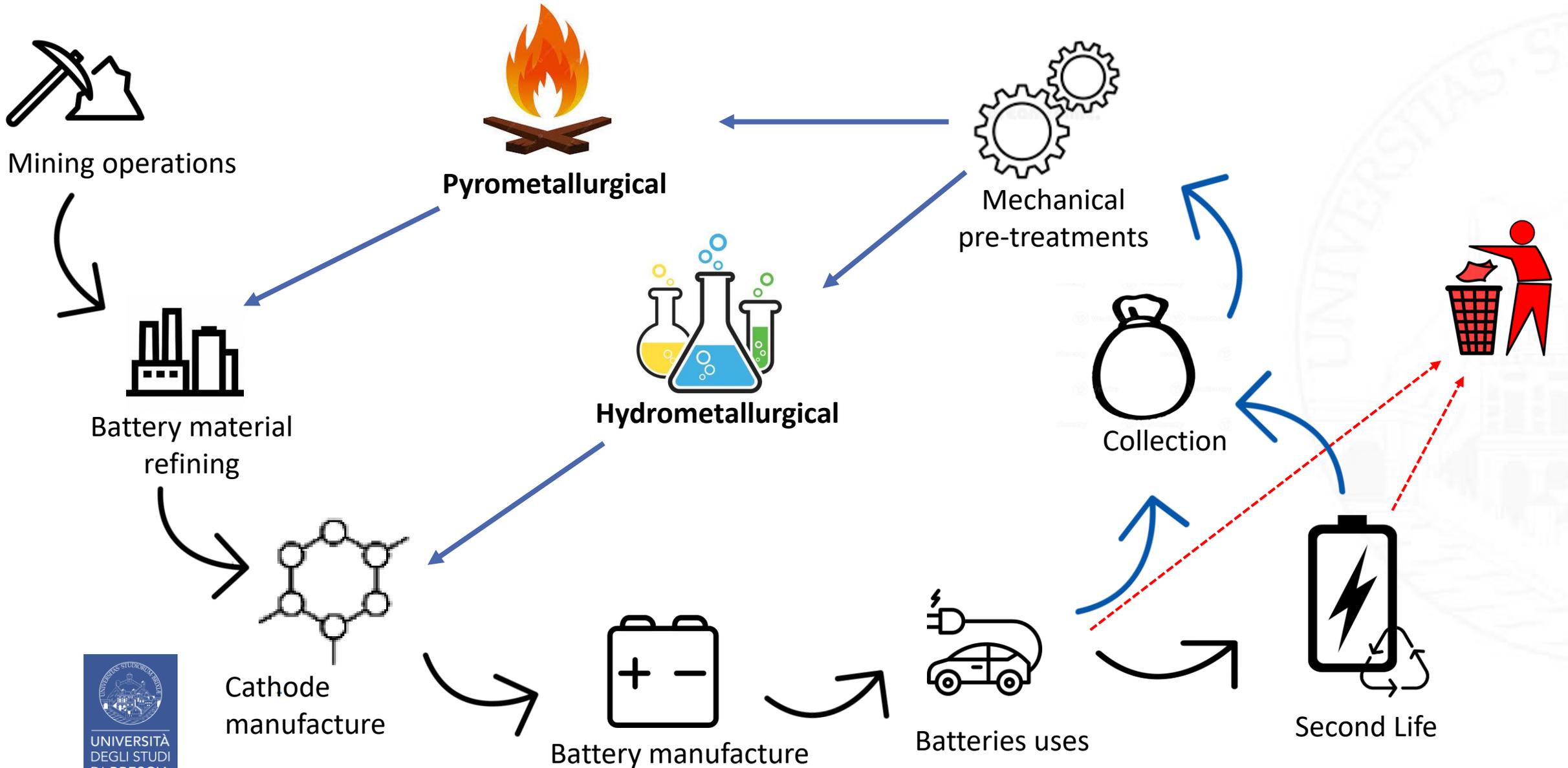
Charge
Meter



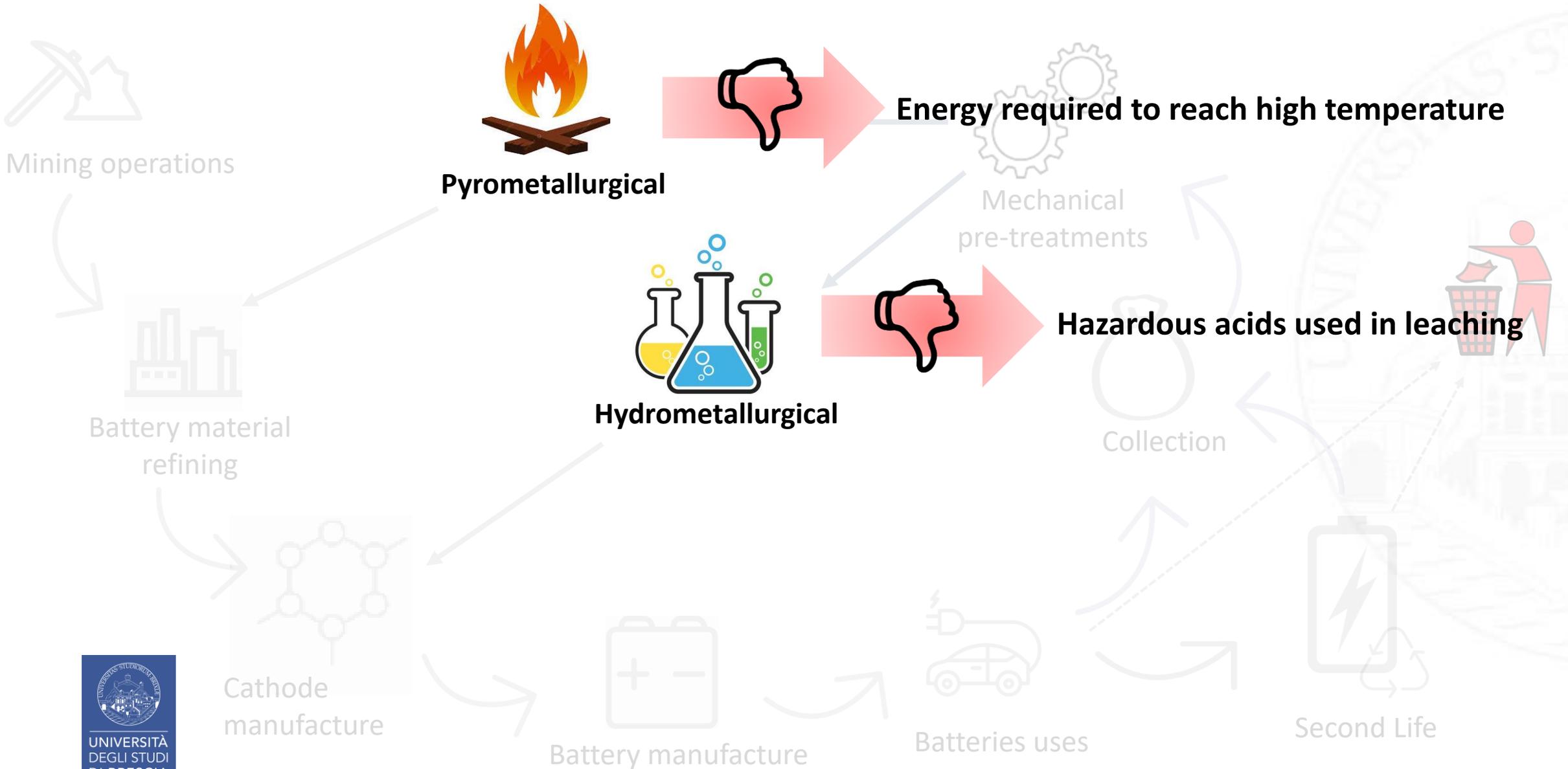
Catodo

Anodo

Panoramica sul riciclaggio delle LIBs



Panoramica sul riciclaggio delle LIBs



Progetto Tech4Lib



**-Tecnologia brevettata
-Premio EIT Raw Material**

2022

Fondazione
CARIPOLO



1/03/2023 - 1/09/2025

2021

**Microonde
commerciale**



2023

**Microonde da
laboratorio**



2025

-Fondo MITO

**-Premio 2031 (percorso messo in
palio da Paradigma Exponential Hub)**



Progetto Tech4Lib

WPs and TASKS

WP1: FROM WASTE to intermediate products

- TASK 1.1 - Waste collection and characterization
- TASK 1.2 - MW treatments

WP2: from food waste TO VALUABLE PRODUCTS

- TASK 2.1 - Food-based green extraction/production of organic acids for metal leaching
- TASK 2.2 - Recovery of metals from MW-treated Black mass

WP3 - Impact assesement

- TASK 3.1 - Key performance indicators (KPIs) optimisation
- TASK 3.2 - Sustainability Assessment: technology state of art and evaluation of DNSH principles
- TASK 3.3 - Comparative LCA analysis
- Task 3.4 - Market analysis for an industrial scale up

WP4: Project management

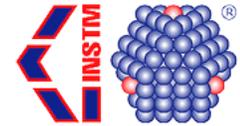
- TASK 4.1 - Project start /Kick-off meeting
- TASK 4.2 - Coordination and monitoring of the activities
- TASK 4.3 - Expenses monitoring

WP5: Project dissemination

- TASK 5.1 - Project website and logo
- TASK 5.2 - Management of social platforms, e-newsletter
- TASK 5.3 - Promotional materials
- TASK 5.4 - Scientific publications



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI BRESCIA



Sant'Anna
School of Advanced Studies - Pisa

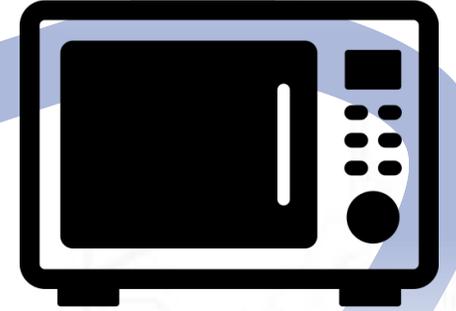


UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI BRESCIA

Trattamento microonde



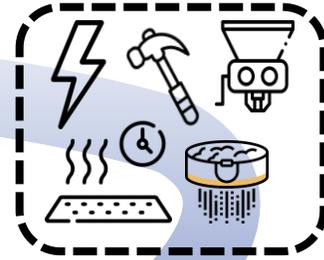
Forno microonde



Recupero metalli



Mn, Co, Ni



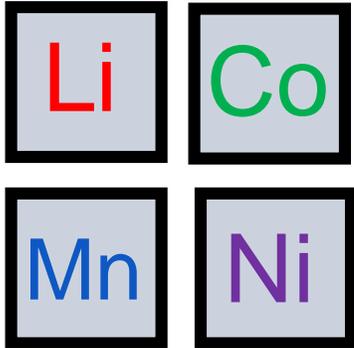
Pre-trattamento



Black mass



Batterie esauste



Pre-trattamento

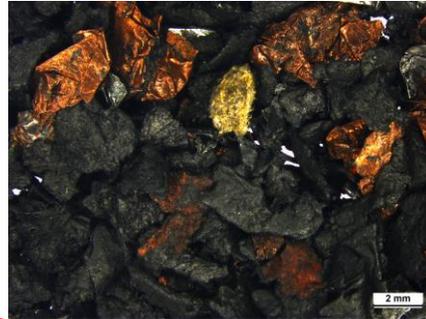
Batterie NMC



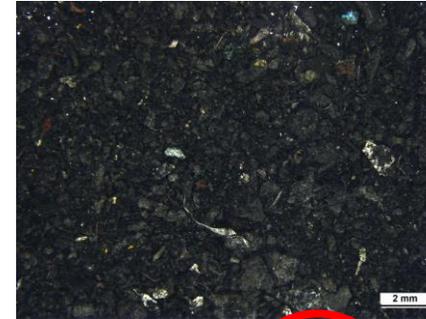
BM tal quale



$\varnothing > 1 \text{ mm}$



$\varnothing < 0.5 \text{ mm}$

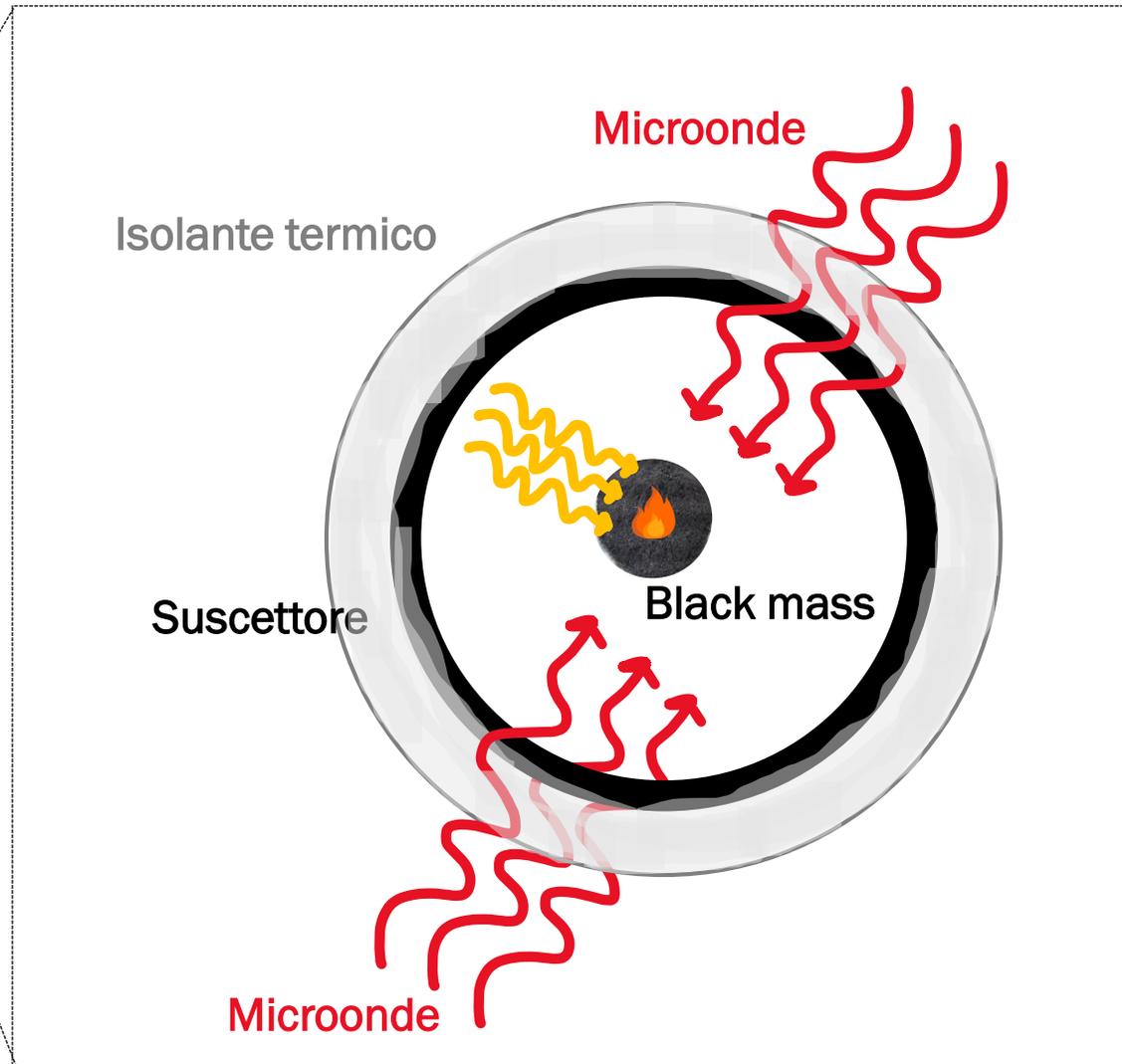
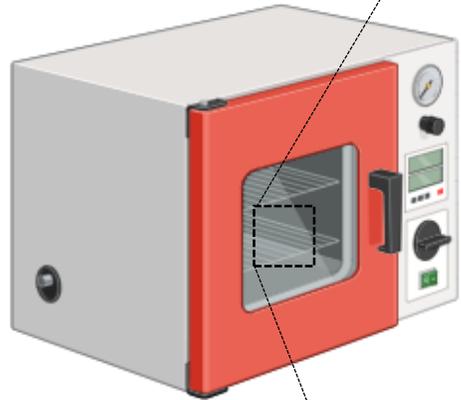


| wt (%) | Al | Co | Cu | Fe | Mn | Ni | Li |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| BM | 5.4±0.1 | 5.2±0.2 | 5.3±0.1 | 0.7±0.1 | 5.1±0.1 | 8.5±0.2 | 2.2±0.1 |
| BM < 0.5 mm | 2.9±0.1 | 5.7±0.2 | 2.7±0.1 | 0.8±0.1 | 6.1±0.1 | 9.9±0.2 | 2.6±0.1 |

Analisi elementare della black mass prima e dopo la setacciatura (ICP-OES)

- Co, Mn, Ni e Li → principali metalli
- Rimozione di Cu e Al → sicurezza del trattamento a microonde
- Fe → contaminazione dell'involucro della batteria

Trattamento microonde



Potenza e tempo:

- 1000W 4 min;
- 600W 8 min;
- 440W 12 min.



- ✓ Rapida;
- ✓ Risparmio energetico;
- ✓ Facile da usare su scala di laboratorio;
- ✓ Aumenta l'efficacia di lisciviazione.



Trattamento microonde



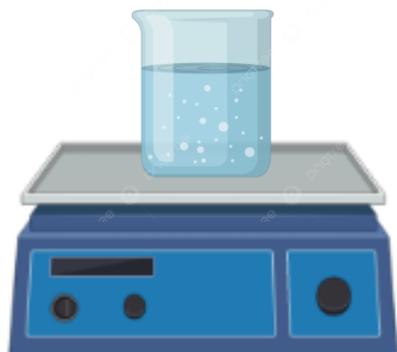
Porta campione in grafite
(T_{amb} è nero)

Dopo il trattamento MW di pochi minuti, porta campione appare brillante → alta temperatura



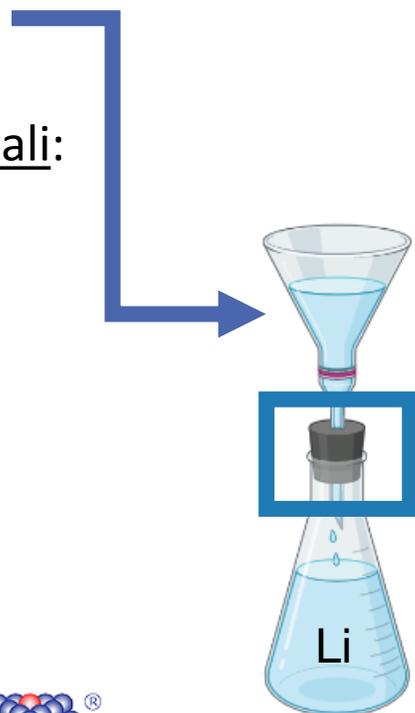
Recupero metalli

Recupero Li



Condizioni sperimentali:

40 g/L
80°C
30 min
300 rpm



Recupero Co, Mn, Ni

acido Malico



Condizioni sperimentali:

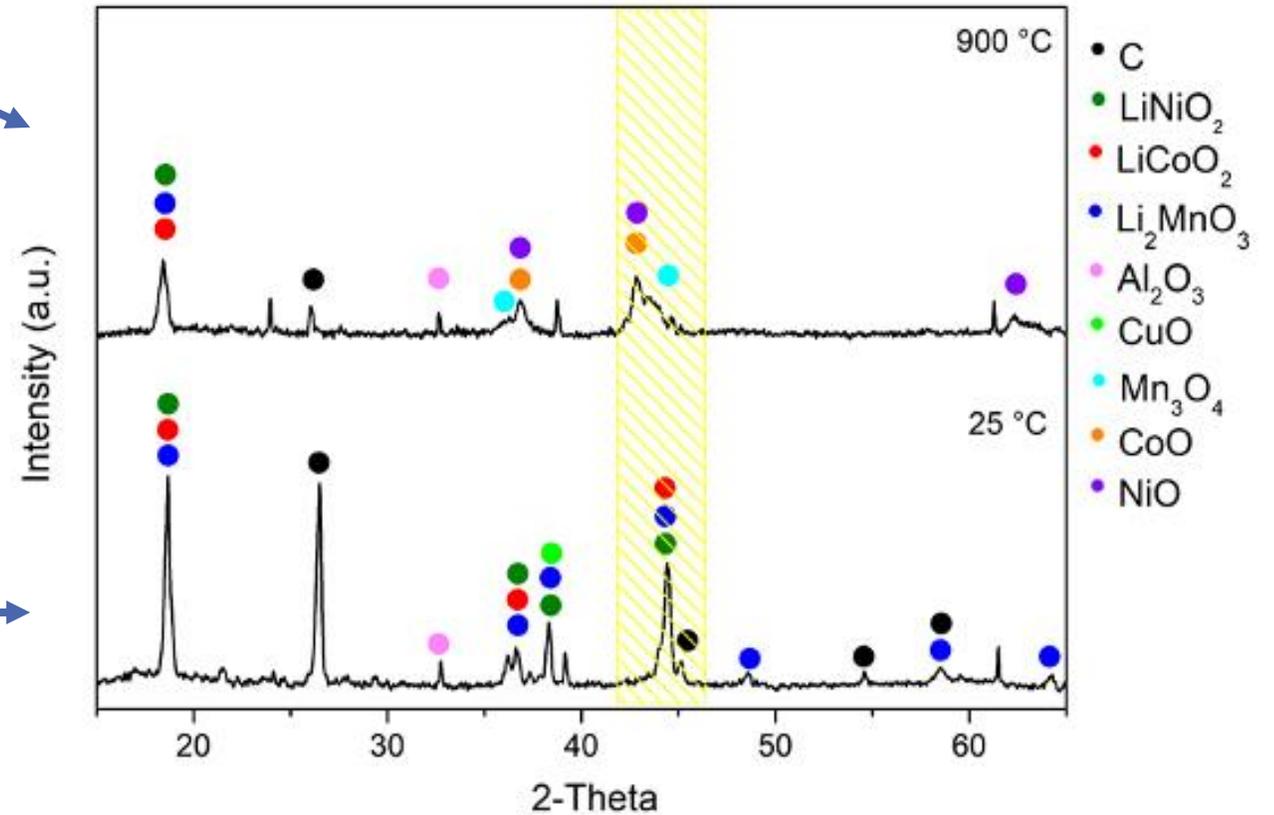
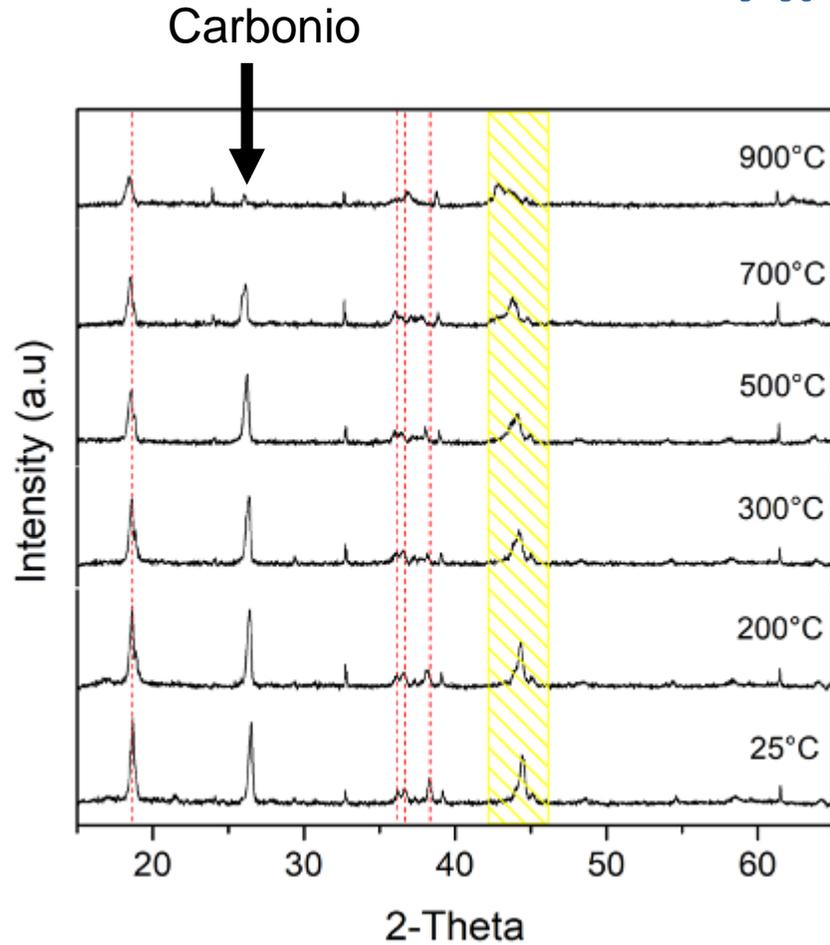
1.2 M acido Malico (*Sun et al., 2018*)
H₂O₂ (1.5%)
40 g/L
80°C
30 min
300 rpm

Perché acido Malico?

- ✓ *Environmental friendly*
- ✓ Riutilizzabile
- ✓ Economico
- ✓ Estrazione simultanea favorevole di metalli critici
- ✓ Buona alternativa agli acidi inorganici



XRD in temperatura

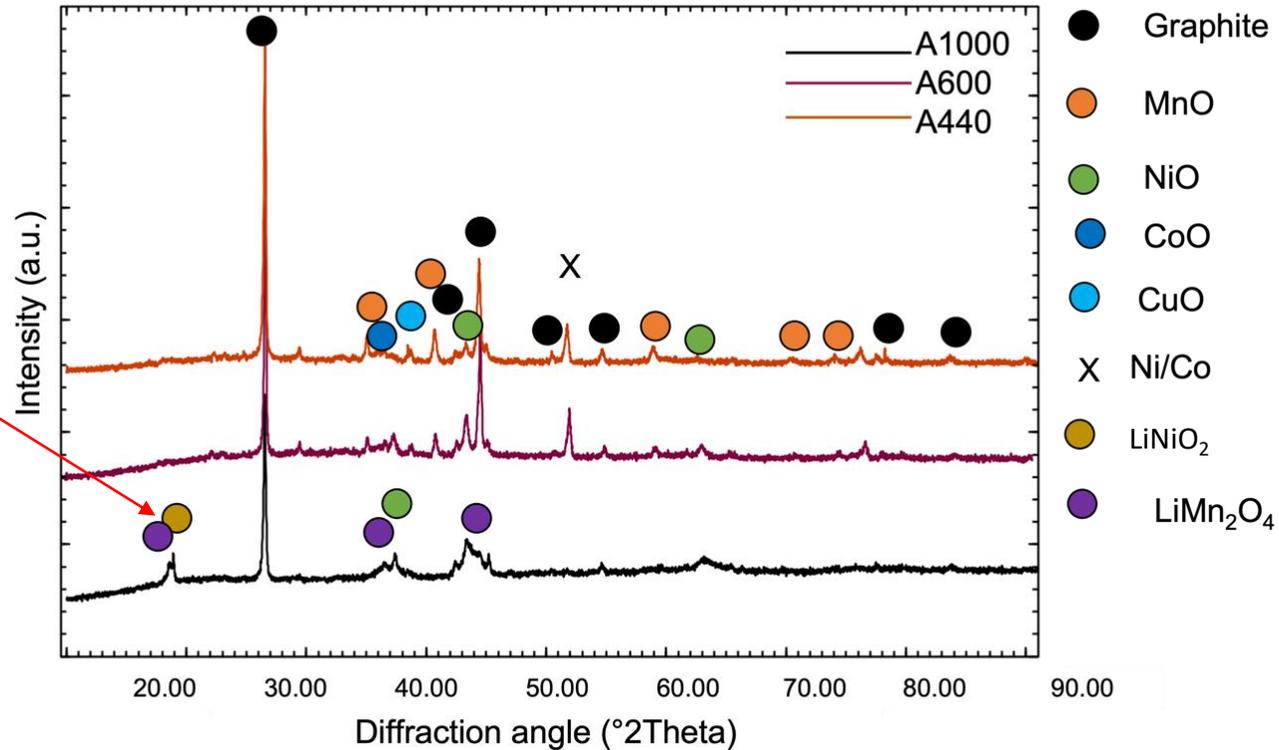


Diffattogrammi acquisiti in temperatura con un tempo di 80 minuti!

- BM inizia a decomporsi ad una temperatura superiore a 500 °C e forma il corrispondente ossido metallico.

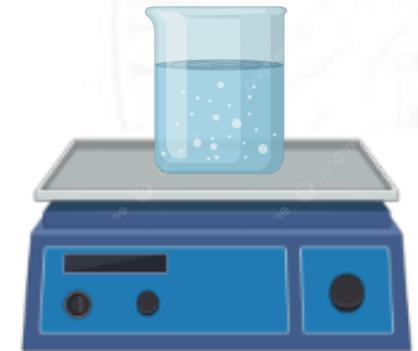
XRD dopo trattamento microonde e lisciviazione

Gli ossidi Li misti sono ancora presenti solo in questo campione



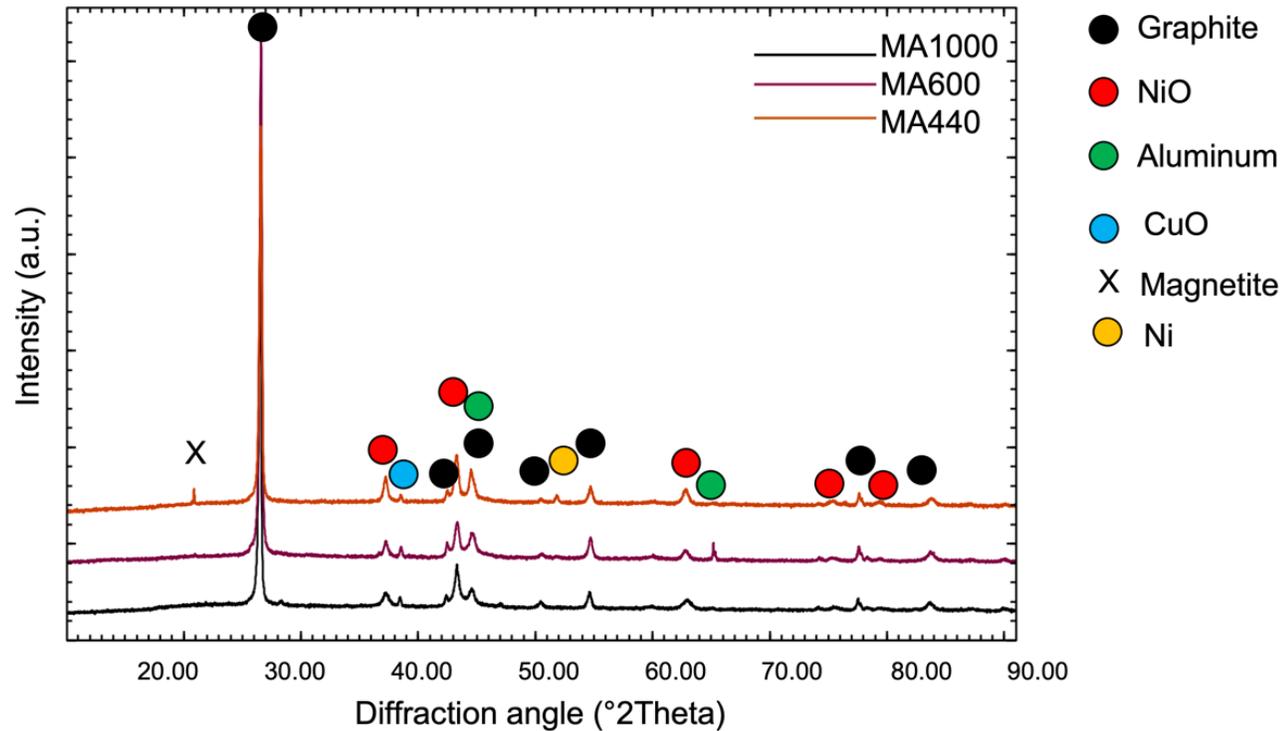
A440: 440 W _ 12 minuti
A600: 600 W _ 8 minuti
A1000: 1000 W _ 4 minuti

↓
Lisciviazione acqua



- Ossidi di materiale catodico Li(Ni-Co-Mn), proprietà ossidanti e grafite, proprietà riducenti, sono entrambi presenti nella BM → reazione carbotermica;
- Le reazioni carbotermiche si sono verificate in pochi minuti.

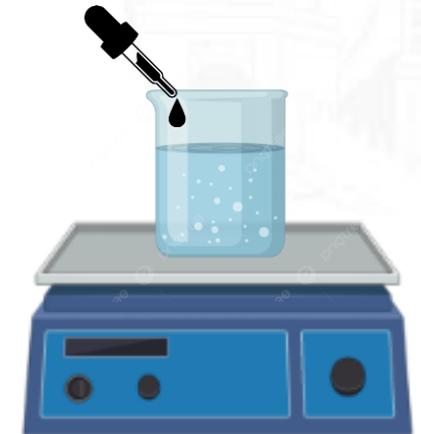
XRD dopo trattamento microonde, lisciviazione in acqua e acido



MA440: 440 W _12 minuti
MA600: 600 W _8 minuti
MA1000: 1000 W _4 minuti

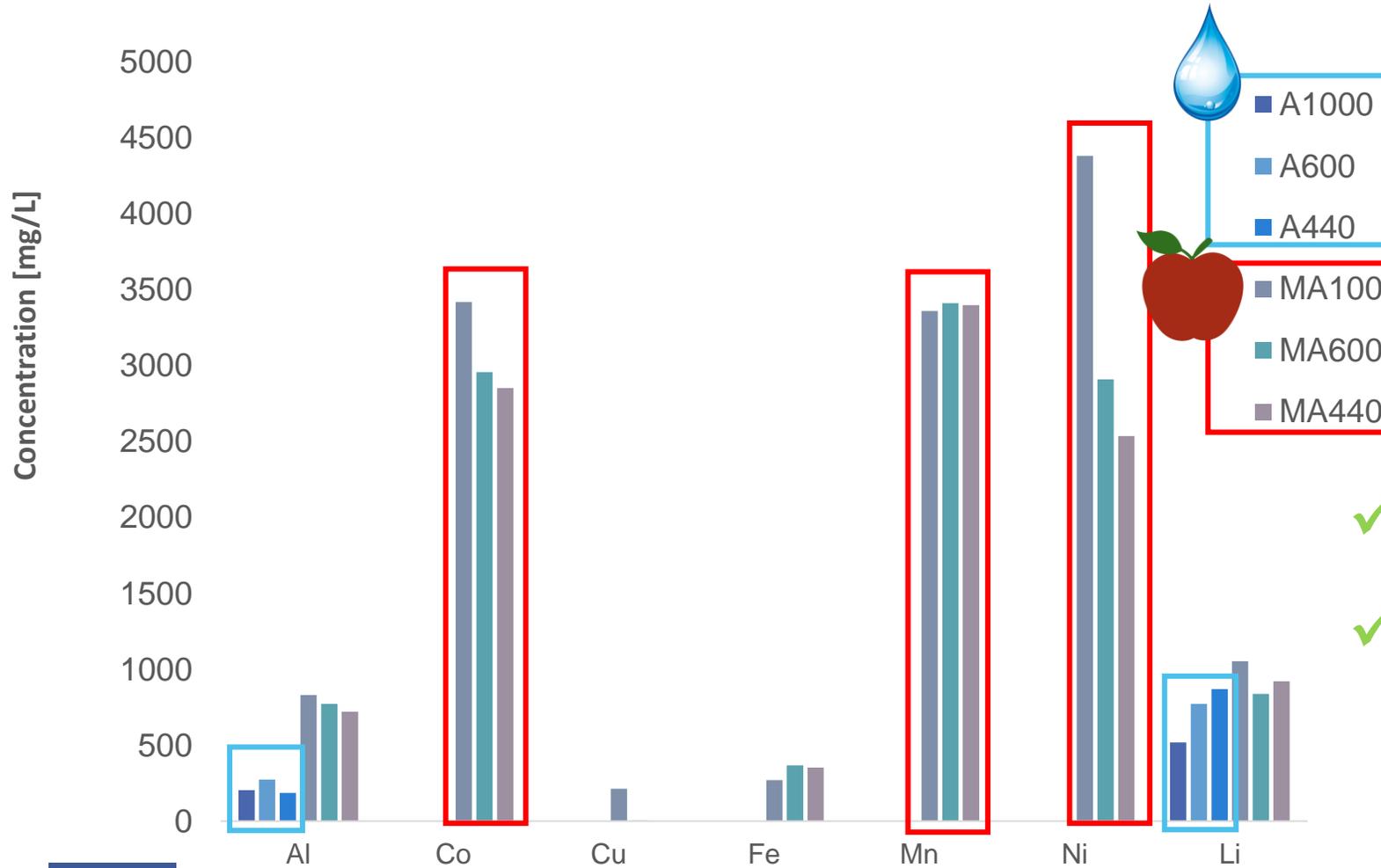
↓
Lisciviazione in acqua

↓
Lisciviazione Acido Malico



- Scomparsa delle fasi cristalline legate a Li, Co e Mn;
- Presenza di fasi Ni, Cu, Al → processo da ottimizzare.

Lisciviazione

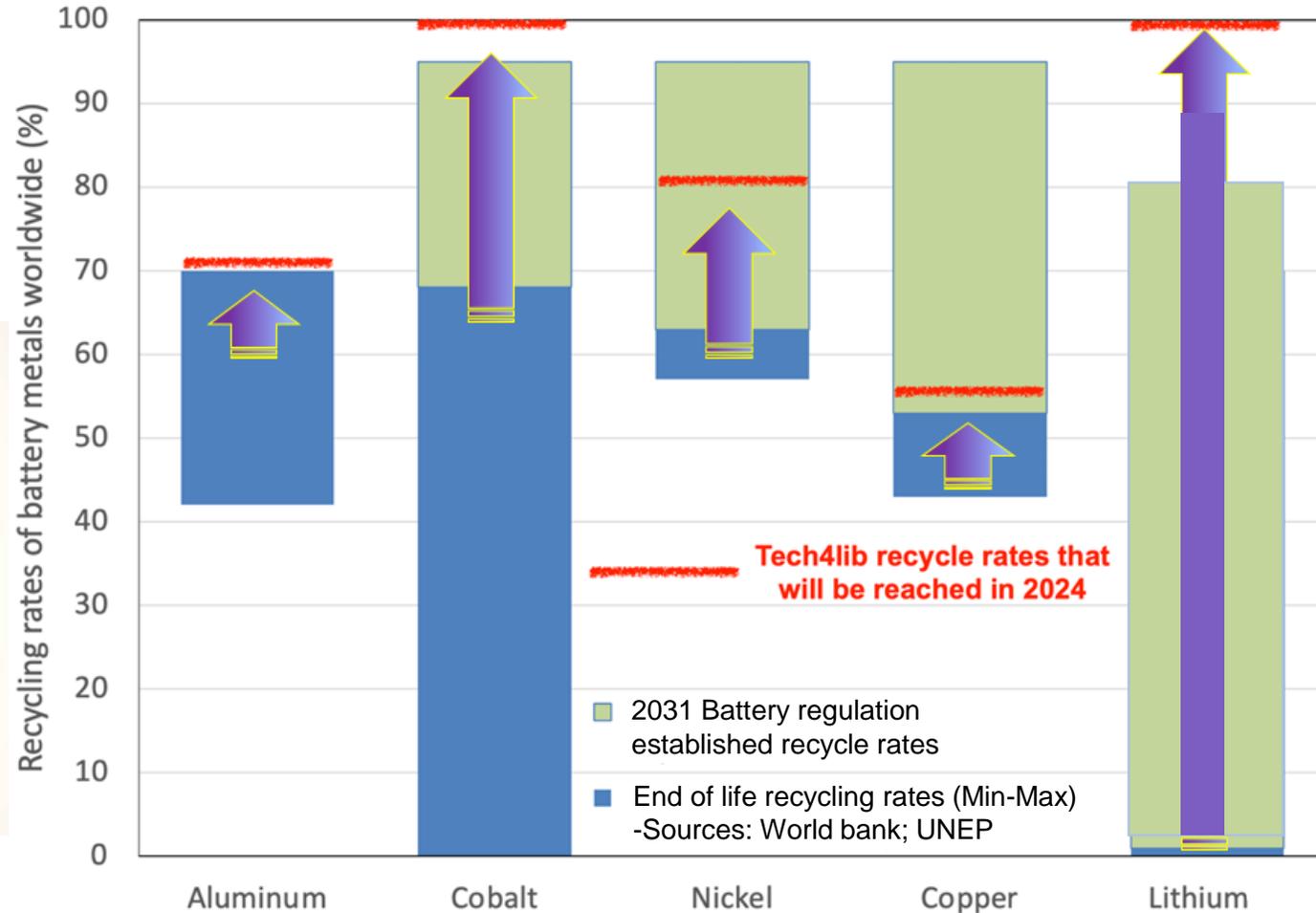
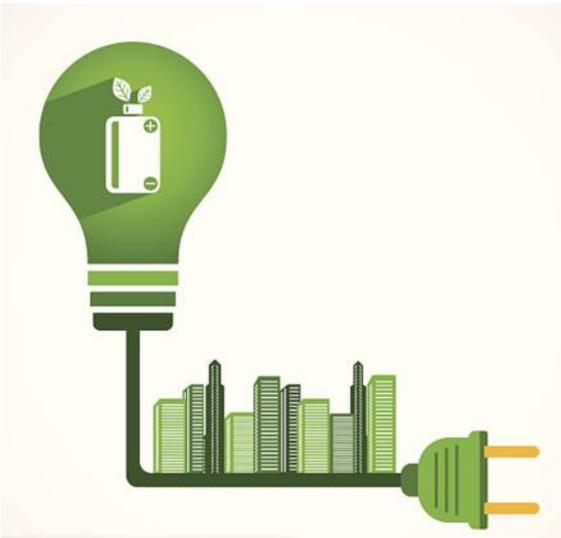


- ✓ Li separato in modo *environmentally friendly*;
- ✓ Acido Malico permette simultanea estrazione di Al, Co, Mn e Ni.

Regolamento batterie

Nel 2023 la Commissione Europea ha pubblicato il Regolamento sulle Batterie e i Rifiuti

Target di recupero 2031
Dati sul riciclaggio



Risultati ottenuti:

- Litio > 95%
- Cobalto > 95%
- Manganese > 95%
- Nichel > 80%
- Alluminio > 70%



Conclusioni

- La tecnologia proposta permette trattamenti minimi e quantità ridotte (vicino allo zero) di prodotti chimici commerciali;
- Il trattamento, basato su reazioni carbotermiche, avviene in tempi brevi rispetto ai metodi convenzionali;
- Li viene estratto in acqua;
- Il metodo è flessibile, quindi può essere adattato al trattamento di future batterie di diversa composizione chimica.

Sviluppi Futuri

- Recupero parziale della grafite, ad esempio mediante flottazione;
- Valutazione delle emissioni durante trattamento termico a microonde.



Disseminazione



Conferenze:

- Waste Management Europe «Technological innovations in lithium-ion batteries waste management», Bergamo, 18 Aprile 2023;
- E-TECH EUROPE , Bologna 19-20 aprile 2023;
- HES-23, «New technology for spent Lithium ion batteries recovery, based on microwave, Padova, 9-12 maggio;
- Innovation Village: «Il progetto Cariplo Tech4Lib: nuove tecnologie basate sull'utilizzo di microonde per il recupero di metalli in batterie al litio esauste», 10 maggio 2023, Napoli;
- Global Circular Economy Forum, Circular economy in the frame of lithium-ion batteries recovery, 13 maggio 2023;
- Hack the waste, Reggio Emilia, 19 maggio 2023;

Eventi:

- Kickoff progetto Tech4Lib, 30 Marzo 2023;
- Presentazione progetto Tech4Lib presso Associazione Ingegneri Camuni in Darfo Boario terme, 25 marzo 2023;
- Presentazione progetto alle scuole superiori «La transizione energetica e la sfida delle materie prime», 19 aprile 2023;
- UNIBS DAYS, 5- 6 maggio 2023, Brescia;
- Notte ricercatori, 29 ottobre, Brescia;
- FUTURA EXPO, 8-10 ottobre 2023, Brixia forum Brescia.



<https://tech4lib.unibs.it/>

GRAZIE PER L'ATTENZIONE



Ente Finanziatore: **Fondazione CARIPLO**



E.mail: alessandra.zanoletti@unibs.it

