

Reciclarea metalelor din bateriile uzate Li-ion

1. Istoric

Drumul bateriilor începe în anul 1748-1749, când Benjamin Franklin, tată fondator, a folosit pentru prima dată termenul „baterie” pentru a descrie un set de condensatori conectați pe care i-a folosit pentru experimentele sale cu electricitatea. De altfel, bateriile au furnizat principala sursă de energie electrică înainte de dezvoltarea generatoarelor electrice și a rețelelor electrice de la sfârșitul secolului al XIX-lea. Parcurusul istoric al acestei invenții care a reprezentat pilonul mobilității pentru societatea de azi – figura 1 [1].

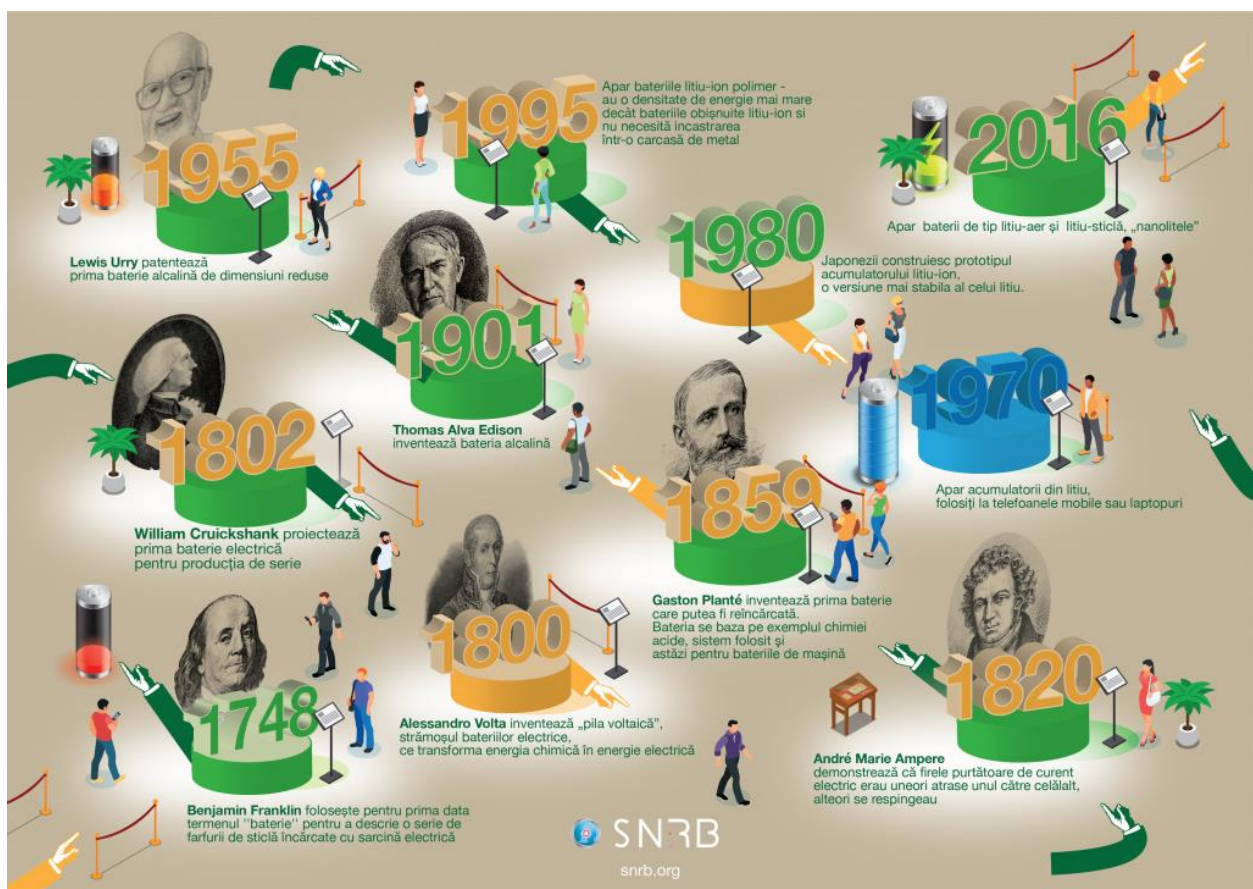


Figura 1

Revoluția acumulatorilor începe cu cei formați din litiu, care sunt utilizați pentru telefoanele mobile, laptopuri și alte dispozitive, începând cu 1970, însă popularitatea lor și folosirea în masă este de abia la începutul anilor 90. Principalul concurent în ultimii ani este modelul de baterie Li-Po (litium ion polimer) care aduce un plus de siguranță și autonomie.

2. Bateria/acumulatorul Li-ion

O baterie Li-ion, prezentată în figura 2, este alcătuită în principal din: anod, catod, electrolit organic și un separator, carcasă, elemente de închidere [2].

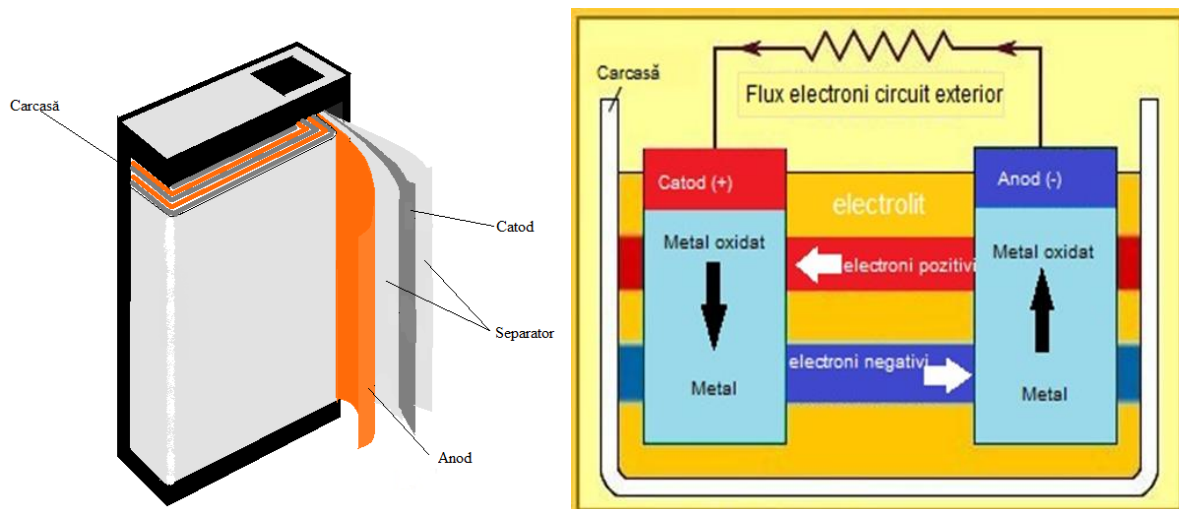


Figura 2 Componentele unei baterii Li-ion

Bateriile Litiu-ion conțin în principal metale (5-20% Co, 5-10% Ni, 5-7% Li), materiale plastice (în proporție de 7%), substanțe chimice organice (15%); compoziția poate varia ușor în funcție de diferiții producători [3].

Bateriile Li-ion se împart în două mari categorii [2,3]:

- baterii primare – bateriile de unică folosință, utilizate îndeosebi în alimentarea dispozitivelor de mici dimensiuni (ex. telecomenzi, ceasuri, lanterne);
- baterii secundare – bateriile reîncărcabile, sau bateriile de stocare a energiei electrice. Acestea prezintă mai multe caracteristici speciale de proiectare, precum și materiale speciale în compoziția electrozilor, ceea ce le permite să fie reîncărcabile și sunt folosite în alimentarea electronicelor de consum (ex: laptop-uri, tablete, telefoane mobile, etc.).

Baterii Li-ion: $\text{LiCoO}_2 / \text{LCO}$, $\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{LMO}$, $\text{LiNiMnCoO}_2 / \text{NMC}$, $\text{LiFePO}_4 / \text{LFP}$, $\text{LiNiCoAlO}_2 / \text{NCA}$ și $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{LTO}$ [2, 3].

Bateriile $\text{LiCoO}_2 / \text{LCO}$, primele introduse pe piață, au o energie specifică mare, o capacitate de încărcare rapidă și pot fi combinate cu alte sisteme de acumulatori pentru a-și îmbunătăți caracteristicile. Bateria este alcătuită dintr-un catod compus din oxid de cobalt și un anod din carbon grafitic. Catodul are o structură stratificată, iar în timpul descărcării ionii de litiu se mișcă de la anod către catod. În timpul încărcării, mișcarea are loc în sens invers.

Dezavantajele folosirii LCO sunt: durata de viață scurtă, stabilitatea termică scăzută și capacitățile de încărcare limitate (puterea specifică); la acestea se adaugă problemele ridicate de costul cobaltului.

Bateria de tip LiMn_2O_4 / LMO este definită de o energie specifică bună, dar cu un nivel scăzut de performanță și un ciclu de viață scurt. Bateriile numai pe bază de Li-Mn nu mai sunt folosite în aplicațiile obișnuite, majoritatea LiMn_2O_4 / LMO se combină cu LiNiMnCoO_2 /NMC pentru a-și crește energia specifică. Aceste baterii au o structură 3D de tip spinel care îmbunătățește fluxul ionilor pe electrod, ceea ce determină o rezistență internă scăzută și o sarcină de lucru mai bună. Avantajele structurii de tip spinel sunt stabilitatea termică ridicată și siguranța sporită, dar ciclul și durata de viață rămân limitate. Rezistența internă mică a acestor baterii permite încărcarea rapidă și descărcarea la o tensiune de curent mare [2,3].

Bateria LiNiMnCoO_2 /NMC are, de asemenea, o energie specifică ridicată, o rată scăzută de auto-încălzire și un ciclu de viață bun. Unul dintre cele mai de succes sisteme Li-ion este o combinație catodică între nichel-mangan-cobalt (NMC). Similar cu Li-Mn, acest sistem poate fi construit pentru a servi drept celulă de energie sau celulă de putere. Secretul LiNiMnCoO_2 /NMC constă în combinarea nichelului și manganului. Nichelul este cunoscut pentru energia sa specifică ridicată, dar are stabilitate redusă; manganul are avantajul de a forma o structură de spinel pentru a dobândi o rezistență internă scăzută, dar oferă o energie specifică scăzută. Combinarea metalelor îmbunătățește fiecare puncte forte [2,3]. Combinația catodică conține în mod tipic o treime nichel, o treime mangan și o treime de cobalt, de asemenea, cunoscut sub numele de 1-1-1. Acest lucru oferă un amestec unic care reduce, de asemenea, costul materiilor prime datorită conținutului redus de cobalt. O altă combinație de succes este LiNiMnCoO_2 /NMC cu 5 părți de nichel, 3 părți de cobalt și 2 părți de mangan. Sunt posibile și alte combinații suplimentare folosind diferite cantități de materiale catodice.

Bateriile LiFePO_4 / LFP sunt celule cu următoarele caracteristici: o energie specifică scăzută, o capacitate ridicată de auto-descărcare și chiar dacă este încărcată complet, bateria este foarte stabilă. Li-fosfat este mai tolerant la condițiile de încărcare completă și este mai puțin stresat decât alte sisteme Li-ion, dacă este menținut la tensiuni mari timp îndelungat. Ca un compromis, tensiunea mică de 3.2V/celulă reduce energia specifică la mai puțin decât cea a Li-mangan. Ca la majoritatea bateriilor, temperaturile scăzute reduc performanța și temperaturile ridicate reduc durata de viață, iar Li-fosfat nu este o excepție. Li-fosfat are o capacitate de auto-descărcare mai mare decât alte baterii Li-ion. Li-fosfat este adesea utilizat pentru înlocuirea bateriei de pornire plumb-acid [2,3].

Bateria LiNiCoAlO_2 / NCA este bateria cu cea mai mare energie specifică în comparație cu alte baterii Li-ion, o putere specifică bună și costuri ridicate.

Bateriile $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LTO se caracterizează printr-un ciclu de viață ridicat, o energie specifică scăzută și cel mai ridicat cost comparativ cu alte sisteme [3]. Li-titanat înlocuiește grafitul în anodul unei baterii tipice Li-ion și formează o structură spinel. Catodul poate fi din oxid de litiu și mangan sau LiNiMnCoO_2 /NMC. Li-titanat este sigur, are caracteristici excelente de descărcare la temperaturi joase și obține o capacitate de 80% la -30°C .

Design-ul bateriilor Li-ion este abordat în trei modele diferite [2,3]:

- **bateriile cilindrice** (figura 3) – sunt rulouri de electrozi strâns înfășurate (rulouri gelatinoase), încapsulate într-o carcasă cilindrică de aluminiu. Înfășurarea strânsă determină o densitate energetică ridicată, bateriile de acest tip diferind ca mărime și încorporând celule care au, de obicei, 18mm în diametru și 65mm în lungime (denumite baterii 1865);

- **bateriile prismatice** (figura 4) – au forme dreptunghiulare, carcasa fiind fabricată din aluminiu (Al), într-o gamă variată de dimensiuni. Acestea conțin rulouri gelatinoase, însă nu sunt la fel de strâns înfășurate precum cele din celulele cilindrice, rezultând astfel o densitate energetică mai mică, fiind utilizate preponderent pe piețele asiatice, în propulsia autobuzelor electrice.

- **bateriile tip pungă** (figura 5) – carcasa este fabricată din folie de aluminiu (Al) acoperită într-un polimer. Deoarece materialul carcasei bateriei este ușor, celulele au o densitate energetică ridicată, deși nu conțin rulouri gelatinoase strânse. Necesită material suplimentar la nivelul ambalajului pentru a oferi suport structural, dar și pentru a aplica presiune. Acest lucru poate reduce unele avantaje conferite de densitatea energetică în comparație cu celulele prismatice.



Figura 3. Baterie Li-ion cilindrică [3]

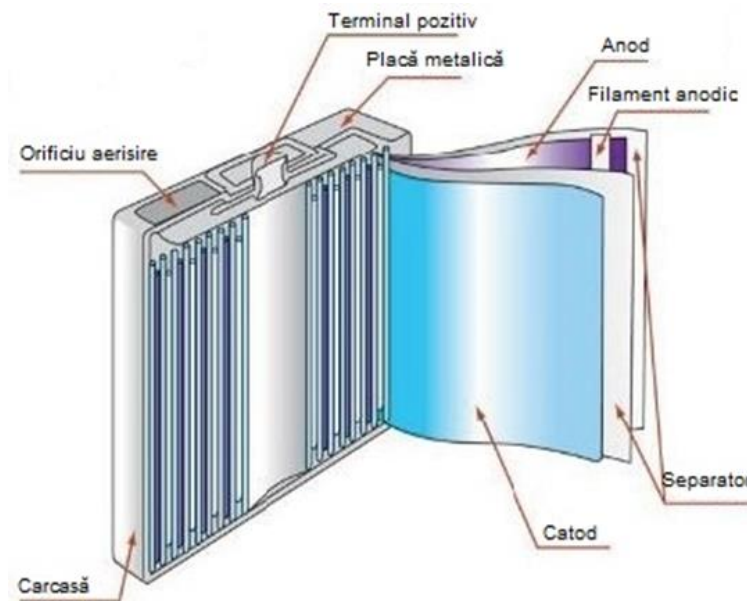


Figura 4. Baterie Li-ion prismatică [3]

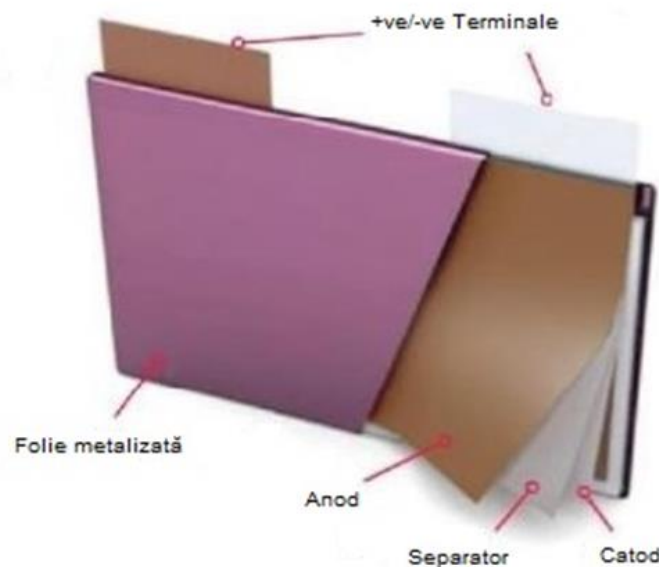


Figura 5. Baterie Li-ion tip pungă [3]

3. Cercetări în fază de laborator privind recuperarea metalelor din bateriile uzate Li-ion

Pentru experimentările în fază de laborator am utilizat fluxul tehnologic prezentat în figura 6 cu scopul recuperării pastei active catodice, iar ca mediu de leșiere s-au utilizat soluții acide organice (acid citric/acetic). Pentru efectuarea lucrărilor de cercetare experimentală în fază de laborator, în vederea recuperării pastei active de pe catodul bateriilor Li-ion uzate și a metalelor din pasta activă recuperată, s-au utilizat echipamentele prezentate în tabelul 3.1.

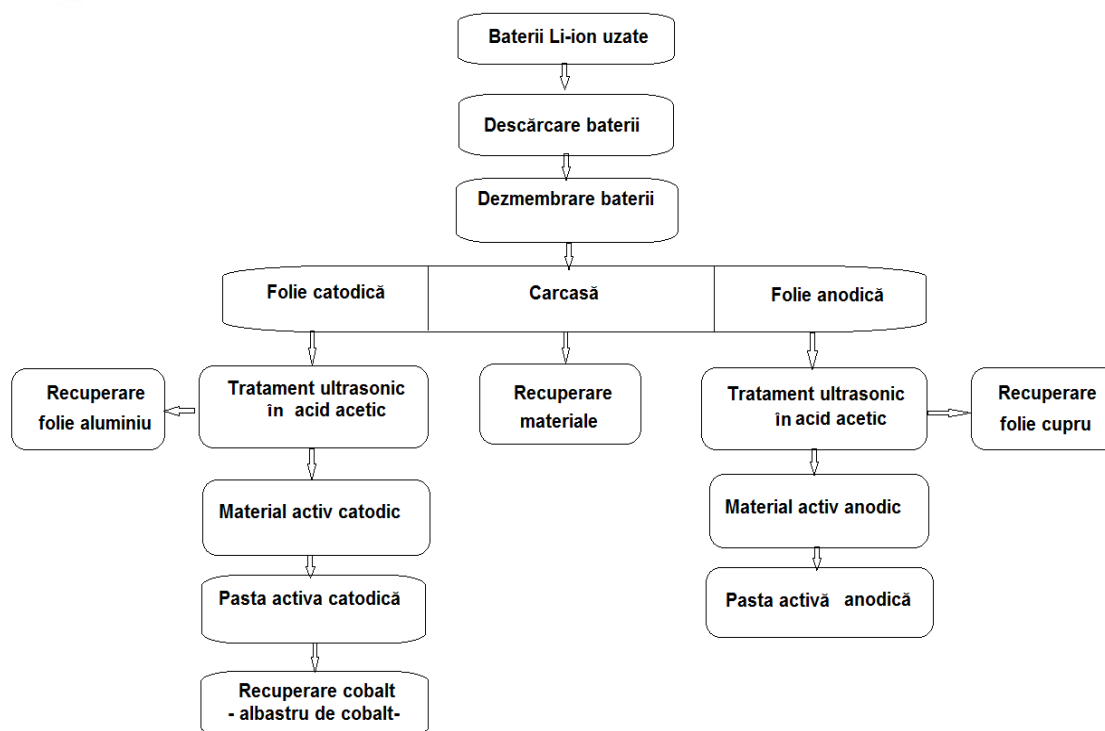


Figura 6. Flux tehnologic de recuperare a pastei active catodice

Tabelul 3.1. Instalații și echipamente utilizate în cadrul experimentărilor în fază de laborator

Nr. crt.	Denumire/caracteristici	Instalații/echipamente
1.	Balanțe analitice - KERN, max 6000g, d-0,1g - KERN, max 3000g, d-0,01g	
2.	Baie de ultrasonare - Frecvență de curățare = 45 kHz; - Timpul de curățare = 1 ÷ 60 min; - Volum = 1,5 l; - Temperatura de încălzire = 20 ÷ 80°C; - Putere ultrasonică maximă = 80 W;	
3.	Instalație de călire superficială	

4. **Cuptor de topire Nabertherm model L15/12/B180**

- putere: 3 kW;
- temperatură maximă 1700°C.



5. **Stereo microscop digital zoom 1.3 Mpixeli, model 520SZM-D**



6. **Piometru optic și termocuple pentru măsurarea temperaturii**



7. **Spectrometru cu fluorescent de raze X**



Pentru dezmembrarea bateriilor, prima etapă a constat în introducerea bateriilor Li-ion într-o soluție salină de NaCl (200 g/l) timp de o oră, cu scopul descărcării complete a acestora. Bateriile Li-ion au fost apoi dezmembrate manual, iar conținutul a fost separat pe componente (anod – folie de cupru acoperită cu grafit, catod – folie de aluminiu acoperită cu pastă activă cu conținut de cobalt, carcasă, contacte, folii). Aspectele din timpul dezmembrării bateriilor uzate și separarea acestora pe componente sunt prezentate în figura 7.

Pasta catodică este compactă și legată de folia suport de aluminiu cu ajutorul PVDF (difluorura de poliviniliden – C₂H₂F₂), un polimer termoplastic foarte nereactiv, obținut prin polimerizarea difluorurii de viniliden.

4. Cercetări în fază de laborator privind obținerea pigmentului albastru de cobalt (CoAl_2O_4) din pasta catodică

Pigmenții sunt prin definiție pulberi insolubile folosite în procesul de colorare. Aceștia se împart în organici și anorganici. Pigmenții anorganici au un conținut scăzut de culoare, o putere de colorare destul de mică, o putere de corecție mare, o rezistență chimică bună și costuri scăzute. Pigmenții de albastru sunt definiți ca oxizi de cobalt combinați cu aluminiu sau siliciu.

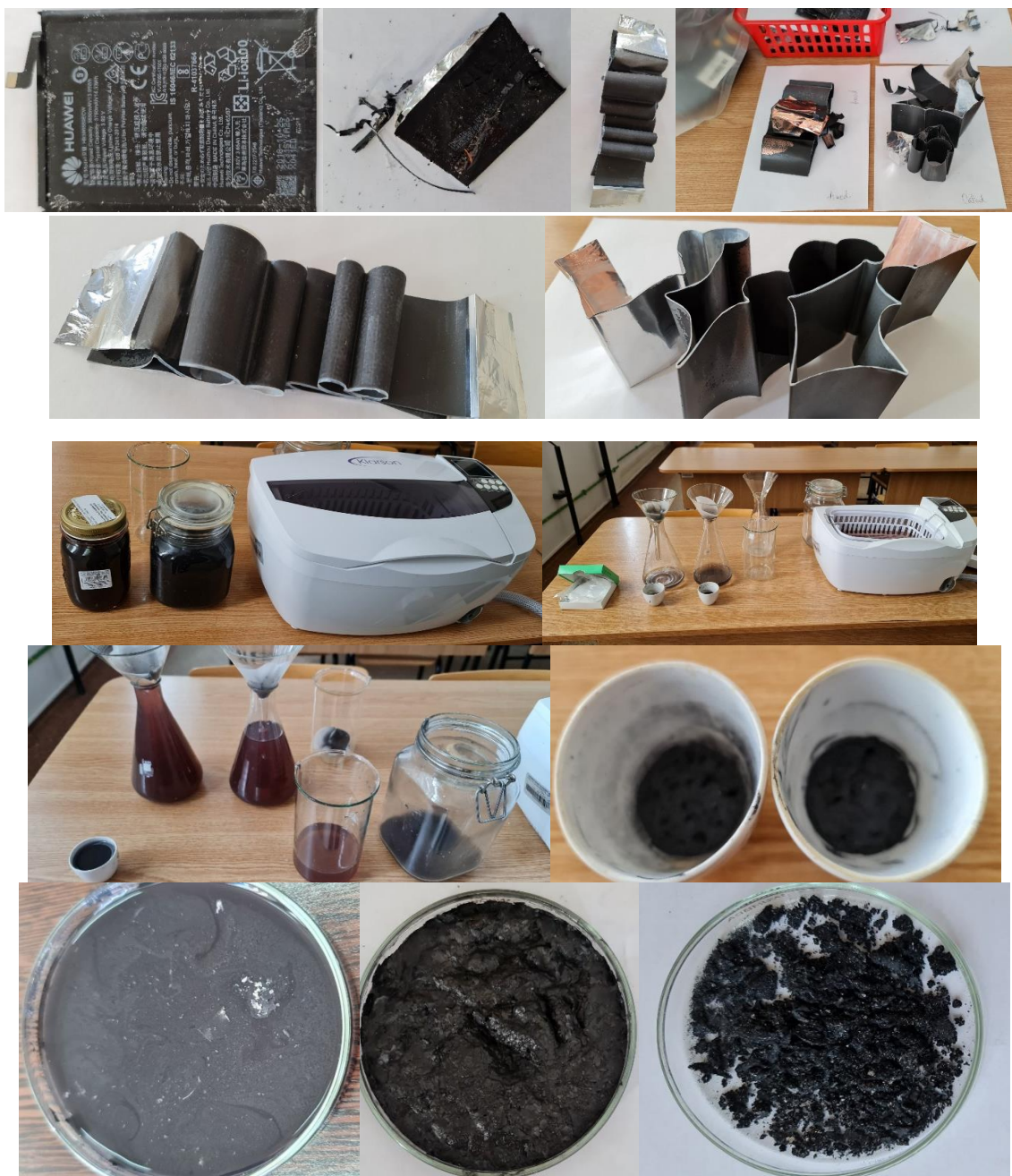


Figura 7. Aspecte din timpul procesului de dezmembrare a bateriilor uzate și de obținere a pastei catodice [5]

Albastrul de cobalt este un pigment anorganic având o culoare albastru intens, fiind compus dintr-un spinel de aluminat de cobalt. Albastrul de cobalt se caracterizează prin stabilitate termică și chimică și este folosit pe scară largă pentru colorarea ceramicelor, plasticului și fibrelor [2-6].

Albastrul de cobalt se poate sintetiza cu ajutorul următoarelor metode: sol-gel, hidrotermală și de combustie cu temperatură scăzută. Reacțiile în stare solidă sunt cele mai utilizate metode folosite în practica industrială cu scopul sintetizării albastrului de cobalt. Acestea prezintă următoarele avantaje: proces simplu de producție și cost al performanței ridicat. Hidroxidul de aluminiu și alumina sunt folosite ca surse de aluminiu în obținerea albastrului de cobalt (figura 8).



albastru de cobalt

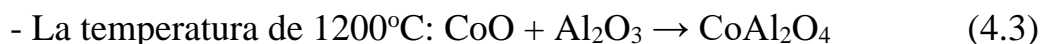
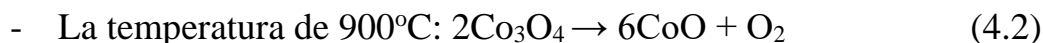
imagine SEM

Figura 8. Albastru de cobalt - CoAl_2O_4 [4]

CoAl_2O_4 , adică aluminatul de cobalt este cel mai cunoscut spinel, are aplicații în domeniul ceramicii, sticlei, picturii, ca pigment albastru intens, stabil, dar și foarte scump (aproximativ 800lei/kg).

Metoda clasică de obținere a pigmentului albastru de cobalt o constituie calcinarea CoO și Al_2O_3 la circa o temperatură de 1200-1300 °C.

În cadrul cercetărilor experimentale, s-a obținut albastru de cobalt plecând de la compusul LiCoO_2 recuperat din bateriile Li-ion uzate, parcurgând următoarele etape [3]:



Schema tehnologiei de obținere a pigmentului albastru de cobalt (CoAl_2O_4) din pasta activă recuperată din bateriile Li-ion uzate este prezentată în fig. 9.


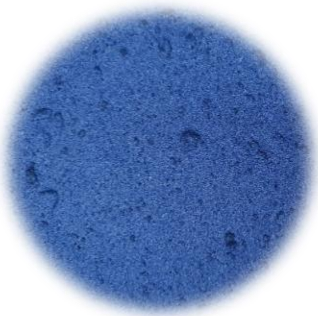





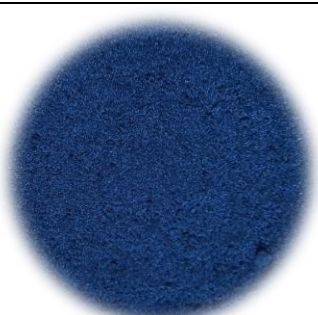


Pasta catodică recuperată (20÷60%) a fost omogenizată cu alumina (40÷80%), încărcată în creuzete din ceramică și tratată termic într-un cuptor.

În funcție de conținutul de Al_2O_3 utilizat în rețelele experimentale s-au obținut diverse nuanțe de albastru de cobalt, probele rezultate fiind prezentate în tabelul 2.



Figura 9. Schema tehnologică de recuperare a pigmentului (albastru de cobalt) din pasta catodică a bateriilor uzate Li-ion

Tabelul 2. Albastru de cobalt obținut din pasta catodică

Rețete	Albastru de cobalt	
	Proba cuptor-creuzet	Proba
R1		
R2		
R3		
R4		
R5		

5. Concluzii

Metoda de recuperare a pastei catodice cu conținut de cobalt din bateriile Li-ion uzate prin ultrasonare în acid citric/acetic este o metodă viabilă; este adevărat că dezmembrarea manuală și separarea pe componente este greoaie, dar trebuie avut în vedere că bateriile uzate de la mașinile electrice care au alte dimensiuni, modalitățile de dezmembrare se vor simplifica.

Albastrul de cobalt se poate sintetiza cu ajutorul reacțiilor în stare solidă (cele mai utilizate metode folosite în practica industrială); acestea prezintă următoarele avantaje: proces simplu de producție și cost al performanței ridicat.

Hidroxidul de aluminiu și alumina sunt folosite ca surse de aluminiu în obținerea albastrului de cobalt.

Rețeta de obținere a albastrului de cobalt folosită pentru valorificarea pastei active cu conținut de cobalt presupune mixarea pastei cu alumina în diferite procente, urmată de calcinarea la o temperatură de 1200°C.

Pigmentul albastru de cobalt poate fi utilizat fie în protecția anticorozivă, fie ca pigment albastru în ateliere de pictură, sticlărie.

Prețul pigmentului albastru de cobalt este de 800-1000Lei/kg.

Bibliografie

1. <https://www.evoliishop.com/blog/acumulatori-baterii-li-ion-2.html>
2. C. Toma, Cercetări teoretice și experimentale privind recuperarea și valorificarea cobaltului din pasta activă a bateriilor Li-ion/LCO uzate, Teza de doctorat, Universitatea Politehnica București, 2021.
3. I. Bratosin, Studii și cercetări experimentale privind recuperarea în scopul valorificării a metalelor conținute în pasta catodică a bateriilor Li-ion uzate, Teza de doctorat, Universitatea Politehnica București, 2022
4. Ouahdi, Noura and Guillemet-Fritsch, Sophie and Durand, Bernard and El Ouatib, Rachida and Er Rakho, Lahcen and Moussa, R. and Samdi, Azzeddine Synthesis of CoAl_2O_4 by double decomposition reaction between LiAlO_2 and molten KCoCl_3 . Journal of the European Ceramic Society, vol.28 (10). 1987-1994, 2008
5. A. Crisan, P Muntean, E Birtok, Posibilități de valorificare a bateriilor Li-ion/LCO uzate, Simpozionul Științific Studentesc HD-51-STUD, Hunedoara, 21 Mai, 2021
6. A. Crisan, P Muntean, R. Rif, Cercetări în fază de laborator privind recuperarea pastei catodice cu conținut de cobalt din bateriile uzate, Simpozionul Științific Studentesc HD-52-STUD, Hunedoara, 20 Mai, 2022

Machetele privind recuperarea metalelor din bateriile uzate Li-ion sunt realizate prin programul educațional “Laboratorului lui DEXTER” al Asociației CorneliuGroup cercetare-inovare

